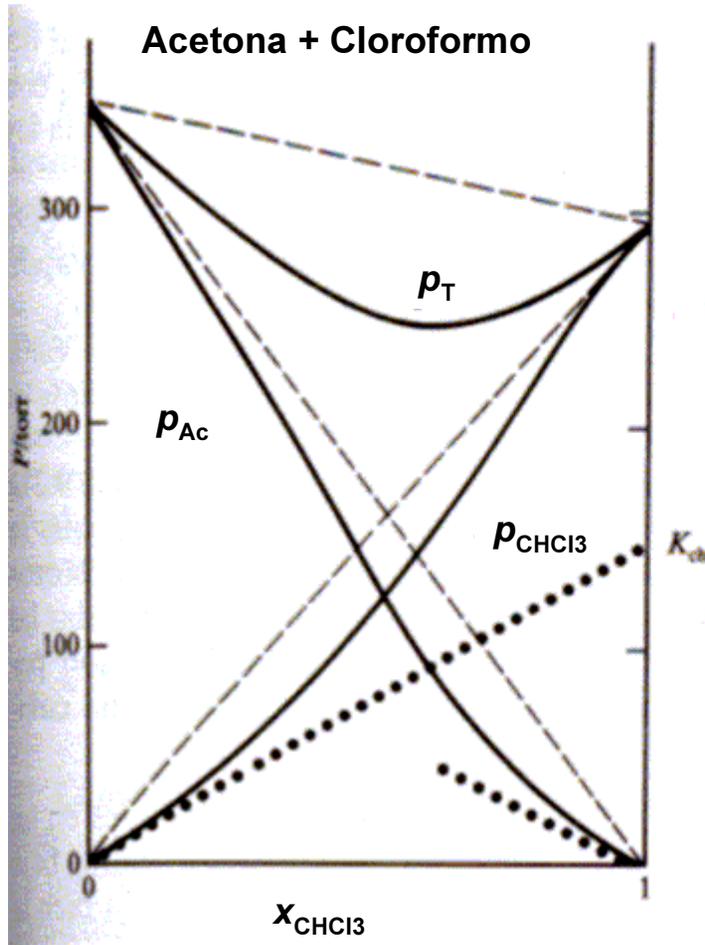
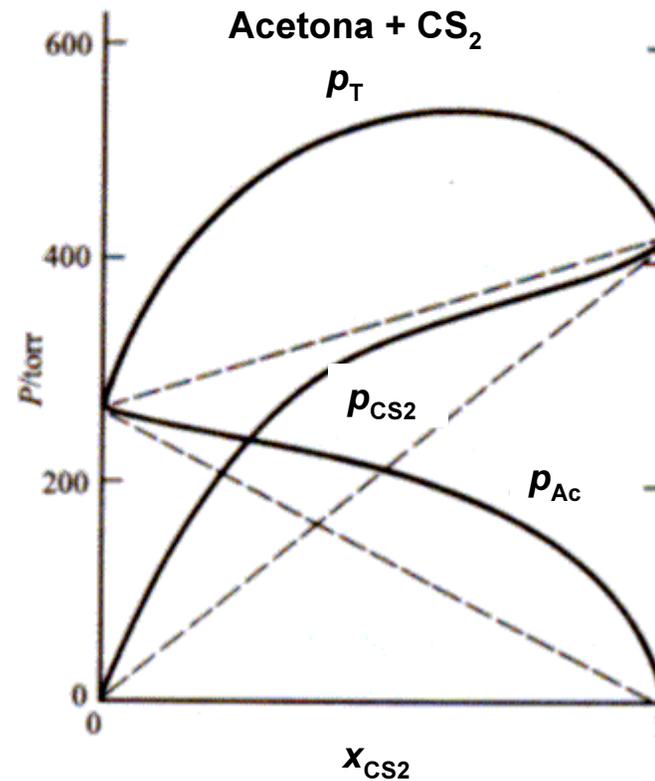


Desviaciones de la ley de Raoult

Muchas mezclas volátiles no cumplen con la ley de Raoult:



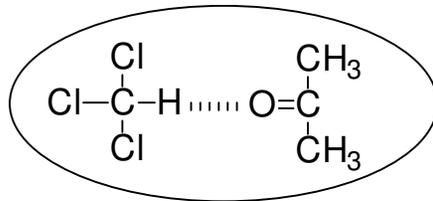
Desviación **negativa**



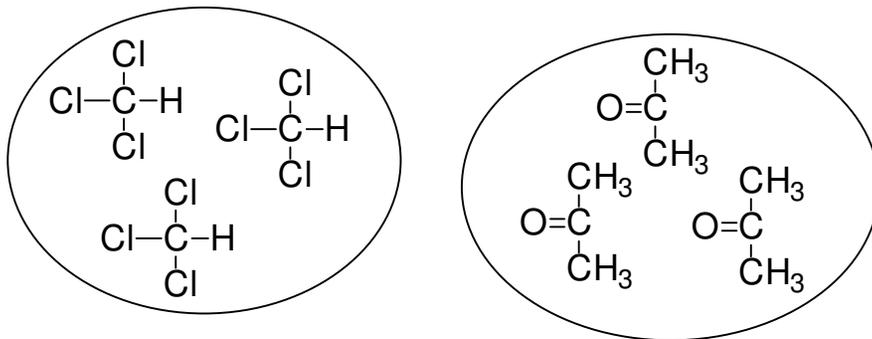
Desviación **positiva**

Desviaciones de la ley de Raoult

Las desviaciones surgen por **interacciones específicas** entre las moléculas de los componentes de la mezcla. Por ejemplo:

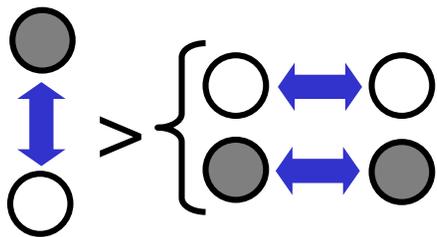


Unión puente hidrógeno

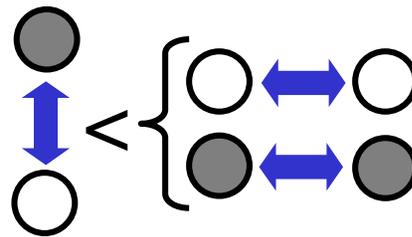


Interacciones dipolo-dipolo

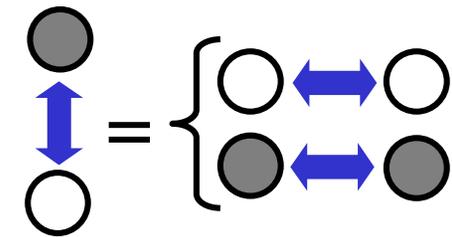
En el caso de las mezclas Acetona – Cloroformo las desviaciones son negativas ya que la **interacción pte H** entre las moléculas de Acetona y Cloroformo es más intensa que las **interacciones dipolo-dipolo** que hay entre las moléculas de cada solvente. En general puede esperarse que:



Desviación **NEGATIVA**



Desviación **POSITIVA**

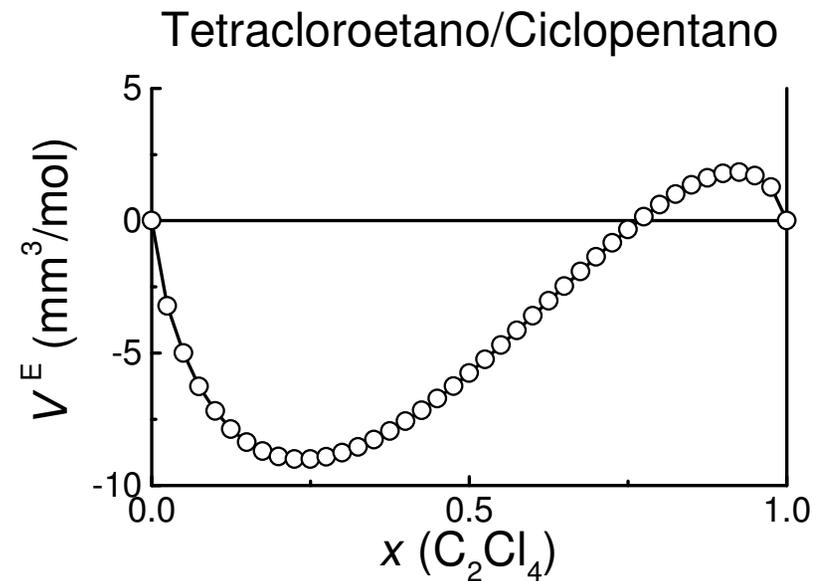
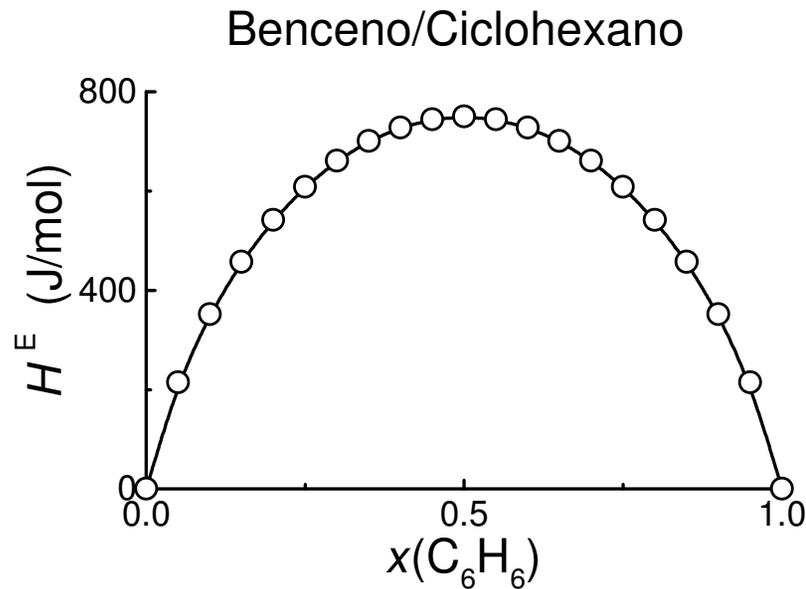


Comportamiento **IDEAL**

En soluciones **reales** se producen desviaciones del comportamiento ideal. Por lo tanto las funciones de estado de la mezcla real difiere de los valores ideales. Se define este tipo de desviación como **función de exceso**:

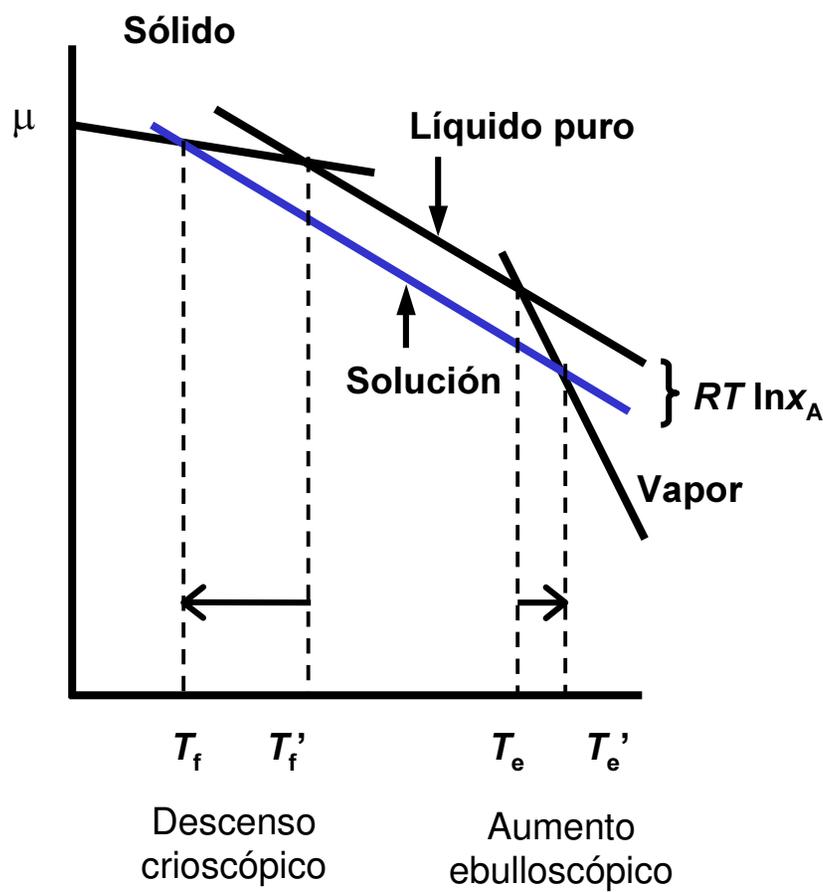
$$Y^E = \Delta Y_{mez}^{real} - \Delta Y_{mez}^{ideal}$$

con $Y = G, H, S, U, V$, etc.

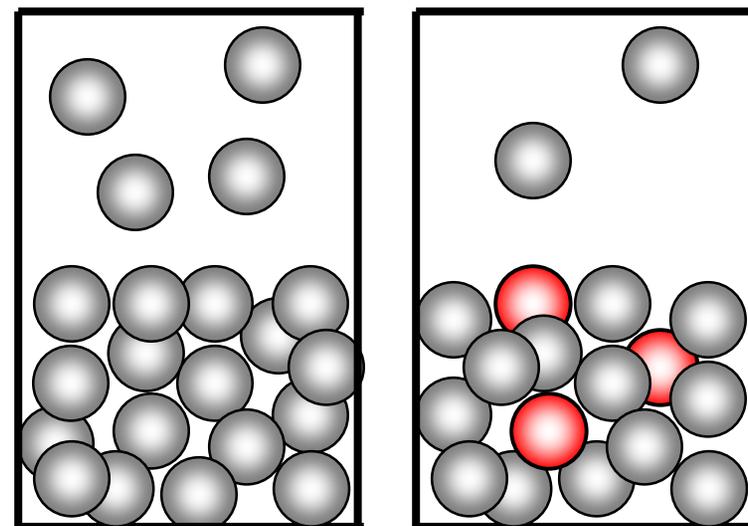


Las propiedades coligativas surgen de la reducción del potencial químico de un solvente, $\mu_A(l)$, por la presencia de soluto:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$



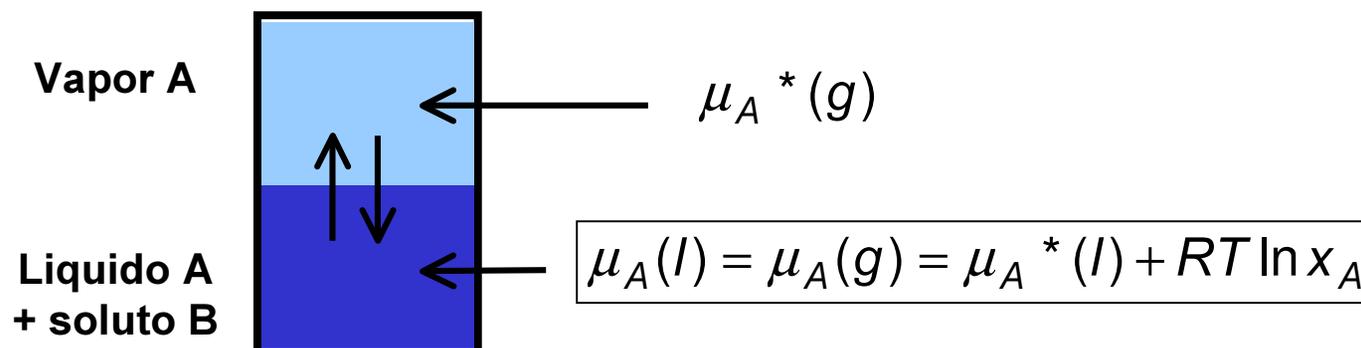
La disminución de μ es debido a efecto entrópico más que entálpico:



La presencia de soluto incrementa la entropía en la solución, resultando en una disminución a la tendencia de escape de las moléculas de solvente.

Ascenso ebulloscópico

Para una solución formada por un solvente volátil y un soluto no volátil, el equilibrio de fases se alcanza cuando:



La última ec. se puede re-escribir como:

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta G_{vap}}{RT}$$

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta G_{vap}}{RT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \frac{\Delta S_{vap}}{R}$$

Suponiendo $x_B = 0$, el punto de ebullición es T^* (la temperatura para el solvente puro):

$$\ln(1) = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^*} - \frac{\Delta S_{vap}}{R}$$

La diferencia entre ambas ecuaciones da:

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Para soluciones diluidas, $x_B \ll 1$.
Luego $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$, entonces:

$$x_B = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

Como $T \approx T^*$ se obtiene que:

$$\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

Finalmente:

$$x_B = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

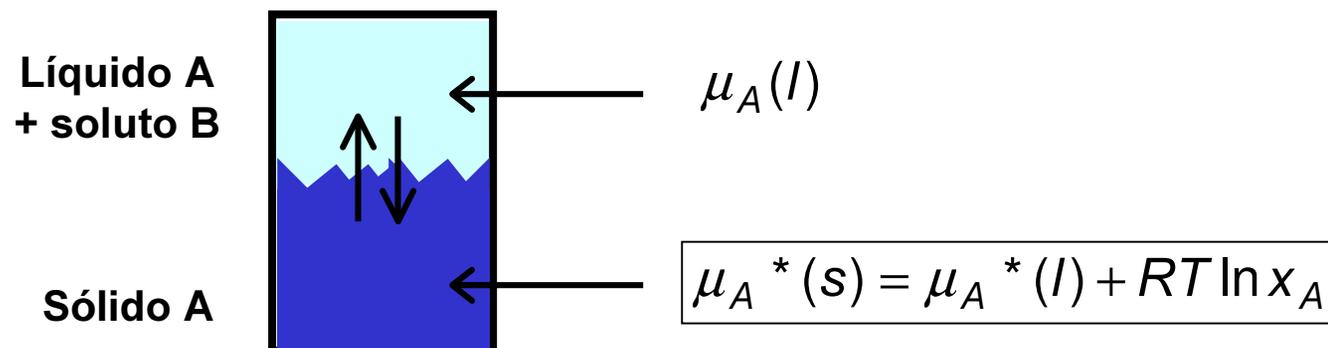
Reordenando:

$$\Delta T = K_{eb} x_B = \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta H_{vap}} \right) x_B$$

Solventes con alto T_{eb}^* y baja ΔH_{vap} tienen un importante ΔT . El ΔT **no depende** de la naturaleza del solvente sino de su fracción molar \Rightarrow prop. **coligativa**.

Descenso crioscópico

El equilibrio que se considera es entre un sólido puro A y una solución en la presencia de un soluto no volátil:



En forma similar al ascenso ebulloscópico, se obtiene:

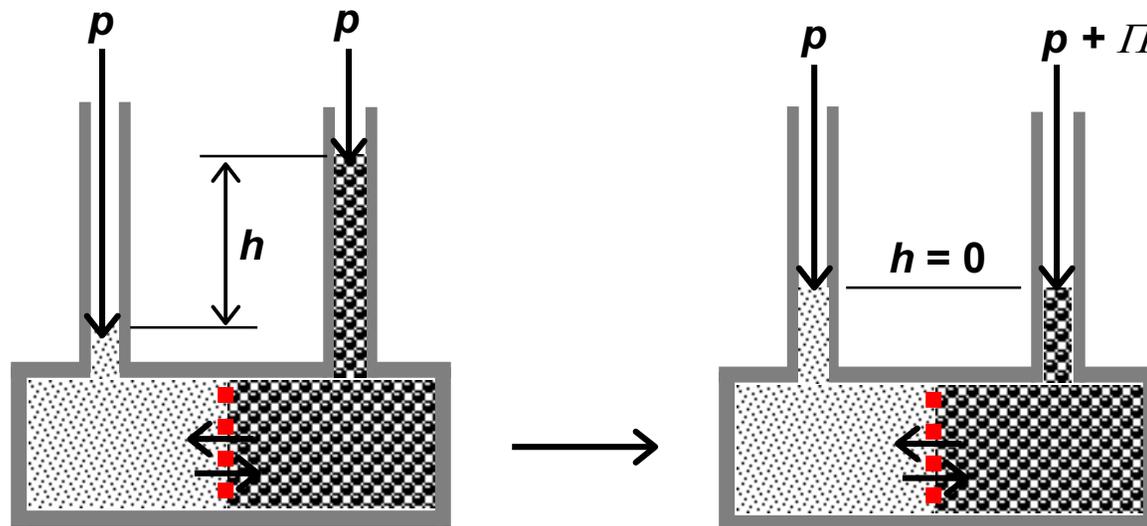
$$\Delta T = -K_{cr} x_B = -\left(\frac{RT^{*2}}{\Delta H_{fus}}\right) x_B$$

En soluciones diluidas $n_B \ll n_A$ y por tanto se obtiene: $x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$

La molalidad del soluto es: $m_B = \frac{n_B}{n_A PM_A}$, luego $x_B \approx PM_A m_B$

$$\Delta T = -\left(\frac{PM_A RT^{*2}}{\Delta H_{fus}}\right) m_B = -K'_{cr} m_B$$

Considere el equilibrio entre una solución y el solvente puro, separados por una **membrana semipermeable** por donde **solo las moléculas de solvente la pueden atravesar libremente**.



$$\mu_A^*(p) > \mu_A(x_A, p)$$

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

Recordando que: $\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp$

Comparando de obtiene: $-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m dp$

Para soluciones diluidas $x_B \rightarrow 0$, y si el volumen molar del solvente es aproximadamente constante:

$$-RT \ln(1 - x_B) = V_m \int_p^{p+\Pi} dp \quad \rightarrow \quad RTx_B \approx V_m \Pi \quad \rightarrow \quad RT \frac{n_B}{n_A} \approx V_m \Pi$$

$$RT \frac{n_B}{n_A V_m} \approx \Pi \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Pi = RT[B]}$$

Ecuación de Van't Hoff

La medición de la presión osmótica se utiliza para la determinación del peso molecular de proteínas y de polímeros sintéticos y naturales, los cuales no son permeables en la membrana.

Actividad del solvente

El potencial químico de un solvente ideal o real esta dado por:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

IDEAL (cumple Ley de Raoult)

REAL ($a_A = \text{ACTIVIDAD de A}$)
 $a_A \equiv$ fracción molar efectiva

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad a_A \rightarrow x_A \quad \text{cuando } x_A \rightarrow 1$$

Es más conveniente expresar a_A como: $a_A = \gamma_A x_A$ donde $\gamma_A \rightarrow 1$ si $x_A \rightarrow 1$

Finalmente el potencial químico de un solvente se expresa:

$$\mu_A = \underbrace{\mu_A^* + RT \ln x_A}_{\text{IDEAL}} + \underbrace{RT \ln \gamma_A}_{\text{DESVIACIÓN}}$$

El estado estándar es el liquido puro ($x_A=1$) a 1 bar

IDEAL

DESVIACIÓN

Actividad del soluto: soluciones diluidas

Para un soluto B que satisface la ley de Henry tiene una presión de vapor dada por: $p_B = K_B x_B$. Entonces el potencial químico de B es:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \left(\frac{p_B}{p_B^*} \right) = \mu_B^* + RT \ln \left(\frac{K_B}{p_B^*} \right) + RT \ln x_B$$

Como K_B y p_B^* son característicos del soluto se puede re-definir un nuevo estándar:

$$\mu_B^\perp = \mu_B^* + RT \ln \left(\frac{K_B}{p_B^*} \right)$$

Finalmente el potencial químico del soluto se expresa:

$$\mu_B = \mu_B^\perp + RT \ln x_B$$

Actividad del soluto: soluciones reales

Considerando la actividad del solvente: $a_B = \gamma_B x_B$. Entonces el potencial químico de B es:

$$\mu_B = \mu_B^\perp + RT \ln a_B$$

$$\mu_B = \underbrace{\mu_B^\perp + RT \ln x_B}_{\text{IDEAL}} + \underbrace{RT \ln \gamma_B}_{\text{DESVIACIÓN}}$$

IDEAL

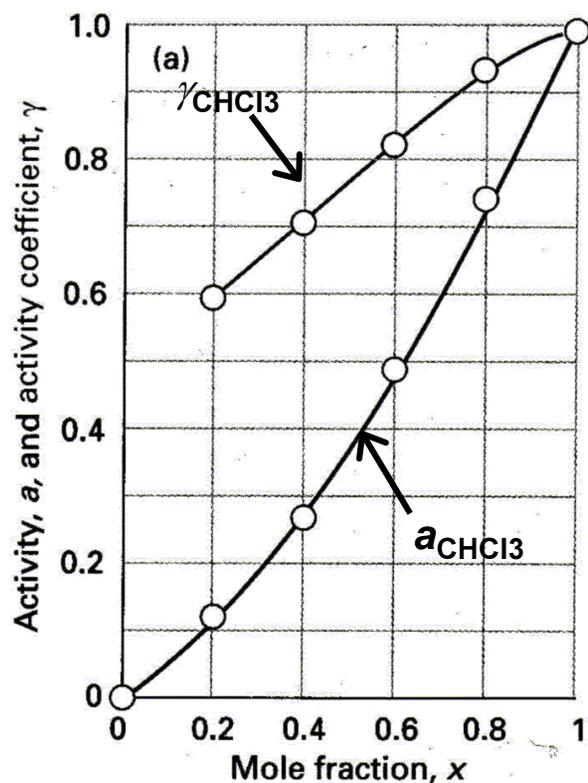
DESVIACIÓN

si $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 1$ y $a_B \rightarrow x_B$

Condiciones de la ley de Henry

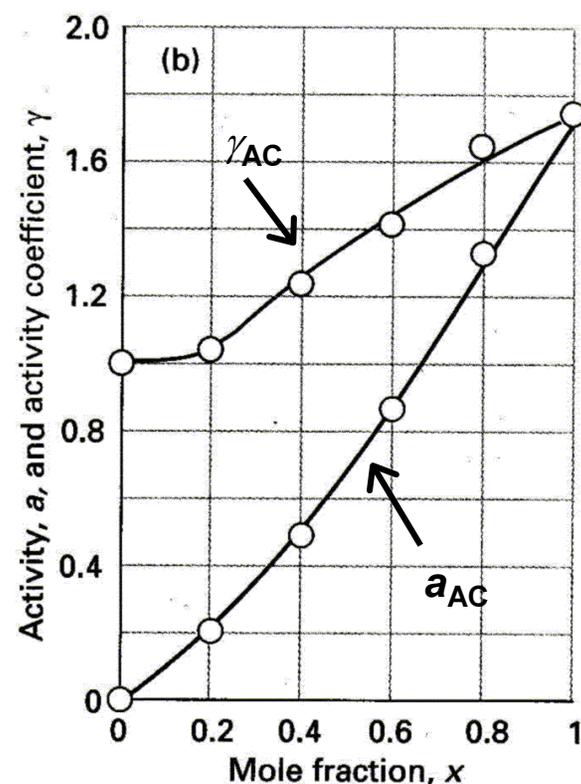
Ejemplo: sistema cloroformo-acetona

LEY DE RAOULT
CHCl₃ como solvente



si $x_A \rightarrow 1$, $\gamma_A \rightarrow 1$
Ley de Raoult

LEY DE HENRY
(CH₃)₂CO como soluto



si $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 1$
Ley de Henry