

Tema 4. Disolucións Ideais

Magnitudes molares parciais:

Ata o de agora os nosos sistemas non cambiaban de composición durante o proceso polo que non tiñamos que especificar o número de moles de cada un dos compoñentes do sistema. Pero en xeral se a composición cambia as variables extensivas son tamén funcións dos números de moles de cada compoñente. Para especificar o estado do sistema non só teremos que especificar dúas variables intensivas (escolleremos a T e a P posto que a maioría dos procesos que estudiaremos serán a T e P constantes) senón tamén os números de moles de cada sustancia do sistema. Temos así que para unha propiedade extensiva calquera Y esta é función de T , P e n_i ($i=1, \dots, N$) onde N é o número de compoñentes do sistema. Se definimos a propiedade molar parcial como:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

entón

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{Y}_i dn_i$$

No caso da enerxía de Gibbs:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \sum_i \bar{G}_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \bar{G}_i dn_i$$

Definimos o potencial químico do compoñente i nun sistema de unha soa fase μ_i como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Podemos escribir dG como:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Se o sistema está formado por varias fases: $\alpha, \beta, \dots$

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$dG = \sum_{\alpha}^{n^\circ \text{ fases}} dG^\alpha$$

$$dS = \sum_{\alpha}^{n^\circ \text{ fases}} dS^\alpha$$

$$dV = \sum_{\alpha}^{n^\circ \text{ fases}} dV^\alpha$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha}^{n^\circ \text{ fases}} \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

A condición de equilibrio a T e P constantes implica que $dG=0$ polo tanto

$$\sum_{\alpha}^{n^\circ \text{ fases}} \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0$$

Que é a condición de equilibrio material.

Esta condición é independente das circunstancias polas que se acadou o equilibrio.

Potencial químico dun gas ideal

O potencial químico dunha sustancia pura coincide coa enerxía Gibbs molar da mesma, e se ademais trátase dun gas ideal, tendo en conta a relación:

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T = V_m$$

obtense, para un cambio infinitesimal da súa presión:

$$dG_m = d\mu = V_m dP = \frac{RT}{P} dP \quad (\text{gas ideal, } T=\text{cte})$$

e por integración entre P° y P .

$$\mu - \mu^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (\text{gas ideal, } T=\text{cte})$$

nesta ecuación, μ representa o potencial químico do gas ideal á presión, P , e μ° é o potencial químico estándar, é dicir o potencial químico do gas ideal á presión estándar, $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

A ecuación anterior require expresa-la presión, P , en unidades de bar, para face-la relación de presións, P/P° , adimensional, e serve para compara-lo potencial químico, μ có potencial químico estándar, μ° , á mesma temperatura.

Potencial químico dun compoñente nunha mestura de gases ideais

Considérese unha mestura constituída por gases ideais, a unha temperatura T e unha presión total P . O potencial químico de cada compoñente en dita mestura variará coa presión segundo a ecuación do gas ideal deducida no apartado anterior. Por outra banda, o comportamento da mestura de gases ideais ven rexido tamén pola ecuación

$$P = \frac{RT}{V} \sum_i n_i \quad . \text{ Partindo desta ecuación, despegando o}$$

volume e derivando con respecto a n_i , a T e P constantes, obtense o volume molar parcial do compoñente i na mestura

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P}$$

Sustituindo $\bar{V}_i$ na ecuación

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i$$

resulta:

$$d\mu_i = \frac{RT}{P} dP \quad (\text{gas ideal; } T=\text{cte.})$$

Utilizando a lei de Dalton na forma da ecuación $p_i = y_i P$, pódese facer un cambio de variable na ecuación anterior. Mantendo constante a composición y_i do gas, temos: $P = p_i/y_i$, e $dP = dp_i/y_i$ resultando:

$$d\mu_i = \frac{RT}{p_i} dp_i \quad (\text{gas ideal; } T=\text{cte.})$$

onde p_i é a presión parcial do gas dentro da mestura. Integrando a ecuación entre $p_i^\circ = 1$ bar y p_i , obtemos:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad (\text{gas ideal, } T=\text{cte.})$$

ecuación formalmente idéntica á dun gas ideal puro na que μ° é o potencial químico do compoñente i á presión parcial de 1 bar, e p representa a presión parcial do gas dentro da mestura, presión que tamén se debe expresar en bar. A ecuación anterior pódese expresar, substituíndo p polo seu valor en función da presión total, P , e a composición y_i , na forma:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P + RT \ln y_i = \mu_i^* + RT \ln y_i \quad (\text{gas ideal; } T=\text{cte.})$$

onde μ^* é o potencial químico do compoñente i puro, á mesma T e P da mestura de gases. o potencial químico μ é igual ó potencial químico do compoñente i puro á presión estándar de 1 bar, e que se demostra facendo $y_i = 1$ na ecuación anterior. Obsérvase que esta ecuación permite coñecer tamén o potencial químico dun compoñente dentro da mestura ideal coñecendo unicamente a composición e o potencial químico dese compoñente puro á mesma temperatura e presión da mestura de gases.

Disolucións ideais. Lei de Raoult

Unha *disolución* é unha mestura homoxénea de dous ou mais compoñentes que constitúen unha fase única. Este capítulo adicarase as disolucións líquidas e especialmente ó caso mais sinxelo das mesturas binarias de non electrólitos. Nembargantes, moitos dos resultados do estudio destas mesturas se poden ampliar, sen especiais dificultades, a mesturas mais complexas.

Na mestura líquida, o compoñente maioritario recibe o nome de *disolvente*, mentres que os compoñentes minoritarios son designados como *solutos*. É frecuente mante-lo termo xenérico *mestura* para se referir as disolucións de dous líquidos, como auga e etanol, mesturables en calquera proporción.

A disolución ideal é unha extrapolación da realidade. No estudio das mesturas líquidas reais, as leis correspondentes as disolucións ideais non acostuman ser axeitadas na práctica, pero, en todo caso, as formulacións termodinámicas para as disolucións non ideais veñen a ser

modificacións mais o menos sinxelas das que rexen para as disolucións ideais.

A idealidade dun gas ou unha mestura gasosa implica que as forzas intermoleculares sexan nulas e como consecuencia, $(\partial U / \partial V)_T = 0$, nunha mestura líquida ideal non é admisible ese mesmo suposto, xa que a propia natureza do estado líquido require a existencia dunhas forzas de cohesión que manteñan próximas unhas moléculas a outras. A idealidade dunha disolución establecece, estruturalmente, sobre a base da uniformidade completa entre as forzas intermoleculares. Para o caso de dous compoñentes A e B, as forzas entre os pares de moléculas desiguais A e B teñen que ser idénticas as que hai entre os pares iguais AA o BB. Ademais o tamaño e a forma das moléculas A e B ten que ser suficientemente parecido. En consecuencia, os dous compoñentes deben ser química e estruturalmente moi semellantes.

Cando se dan estas condicións, as propiedades das disolucións líquidas reflíctense nunhas leis formalmente sinxelas que poden servir como base para un tratamento termodinámico tamén sinxelo.

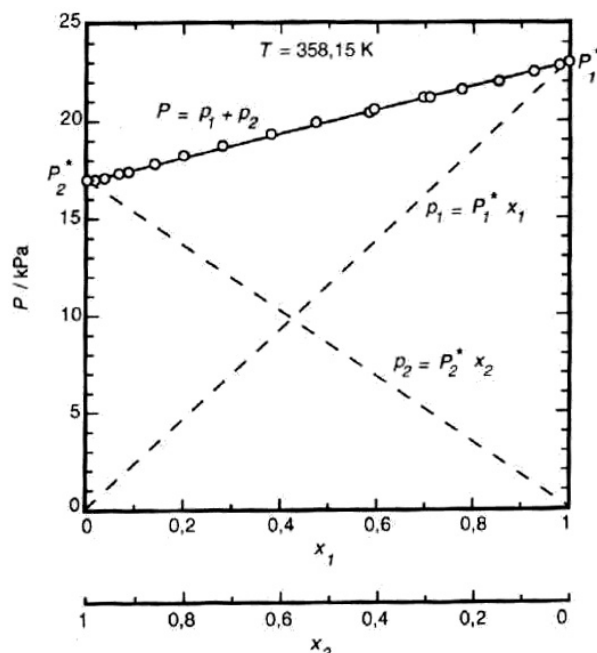


FIGURA 4.1. Presións parciais e presión total da mestura 1,2-dibromoetano + 1,3-dibromopropano a 358,15 K, en función da fracción molar de 1,2-dibromoetano. As liñas de trazo discontinuo representan as presións parciais de cada compoñente. A escala inferior corresponde á fracción molar de 1,3 dibromopropano.

Como unha propiedade moi importante no estudio das disolucións é a presión do vapor de cada compoñente sobre a disolución, resulta que unha forma vantaxosa de definir unha disolución ideal é sobre a base da *lei de Raoult* das presións parciais que establece a relación:

$$p_i = P_i^* x_i \quad (T=\text{cte.})$$

sendo

p_i : a presión parcial do compoñente i ,
 P_i^* : a presión de vapor do compoñente i puro, á temperatura da disolución e á presión de equilibrio

da disolución e

x_i : a súa fracción molar na fase líquida.

Cando $x \rightarrow 1$, o comportamento do compoñente i na disolución tende o previsto pola lei de Raoult. a disolución ideal, defínese como a *disolución que cumpre esta lei en todo o intervalo de concentracións*.

Na figura 4.1 represéntanse a presión total e as presións parciais en función da composición, da mestura 1,2-dibromoetano + 1,3-dibromopropano a unha temperatura de 358,15 K, unha das poucas mesturas que se pode considerar ideal. O compoñente mencionado en primeiro lugar é considerado o compoñente 1. Na figura 5.1 represéntanse no eixo de abscisas as dúas variables, x_1 e x_2 .

A partires da lei de Raoult pódese deduci-la relación do potencial químico de cada compoñente e a composición da disolución diluída ideal. Tendo en conta a condición de equilibrio material os potenciais químicos de cada compoñente na disolución teñen que ser iguais ós dos mesmos compoñentes na fase vapor, e dicir:

$$\mu_i(g) = \mu_i(l) \quad (T=cte)$$

Se a presión de vapor non é moi elevada este pódese considerar un gas ideal. Substituíndo a expresión do potencial químico dun gas nunha mestura de gases ideais:

$$\mu_i(l) = \mu_i(g) = \mu_i^o(g) + RT \ln p_i \quad (T=cte.)$$

onde $\mu_i^o(g)$ é o potencial químico do compoñente i á presión $P^o = 1$ bar e a temperatura da mestura. Se a disolución é ideal cumprese a lei de Raoult e xa que logo:

$$\mu_i(l) = \mu_i(g) = \mu_i^o(g) + RT \ln P_i^* + RT \ln x_i$$

Para o compoñente i en estado puro, e dicir, cando $x_i=1$ temos:

$$\mu_i^*(l) = \mu_i^o(g) + RT \ln P_i^* \quad (\text{compoñente puro, } T=cte)$$

Tendo isto en conta

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln x_i \quad (T=cte.)$$

Equilibrio líquido-vapor en disolucións ideais

Relacións presión-composición

Posto que a disolución é ideal os dous compoñentes cumpren a lei de Raoult para tódalas concentracións, polo que:

$$p_1 = P_1^* x_1 \quad (T=cte.)$$

$$p_2 = P_2^* x_2 \quad (T=cte.)$$

A presión total será:

$$P = p_1 + p_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1$$

que é unha función lineal da fracción molar dun dos compoñentes na fase líquida, como se reflicte na figura 4.1.

Tamén nos pode interesar coñecer-la relación entre a presión de vapor total da mestura a composición da fase vapor (y_1 ou y_2). Aplicando a lei de Dalton ó vapor e a lei de Raoult á disolución temos:

$$y_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{P_1^* x_1}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1}$$

ecuación que nos da a composición do vapor en función da composición do líquido.

Resolvendo x_1 e substituíndo na ecuación da presión total en función da composición do líquido:

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* - (P_1^* - P_2^*) y_1}$$

Ecuación que nos da a presión total da disolución en función da composición do vapor.

Na figura 4.2 amósase o diagrama presión-composición (P-x) para unha mestura tolueno-benceno a 283,15 K. Representando a presión total en función da fracción molar na fase líquida do compoñente 2 (benceno) temos a *liña de burbulla ou vaporización*, e representando a presión total en función da fracción molar do mesmo compoñente na fase vapor temos a *liña de condensación ou orballo*.

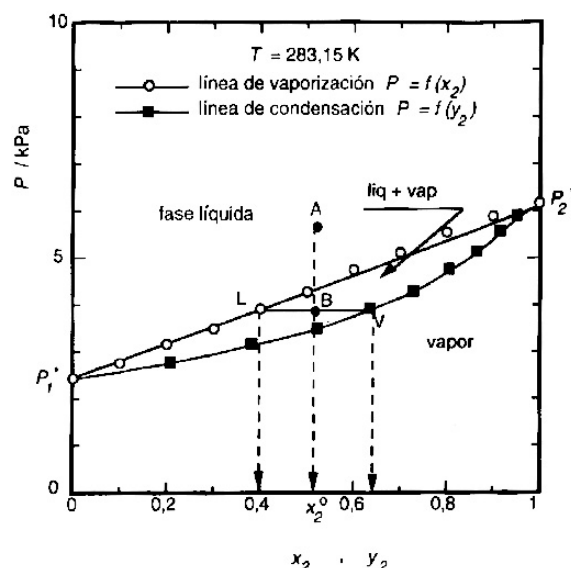


Figura 4.2. Diagrama P-x da mestura tolueno-benceno a 283,15 K.

Nas condicións de P, composición (e T) do punto A a disolución existe só en fase líquida. Se modificamos P ata a presión correspondente o punto B a mestura sepárase nun líquido e un vapor para os que as súas composicións determinanse trazando unha liña horizontal que pasa polo punto B e corta as liñas de vaporización e condensación en dous puntos L e V, as súas abscisas dannos respectivamente a composición da fase líquida (x_2) e vapor y_2 no equilibrio.

Diagramas T-x.

A maioría do traballo experimental realízase a P constante, resulta axeitado polo tanto dispor de datos do equilibrio líquido vapor en condicións isobáricas, representando a temperatura de vaporización da mestura

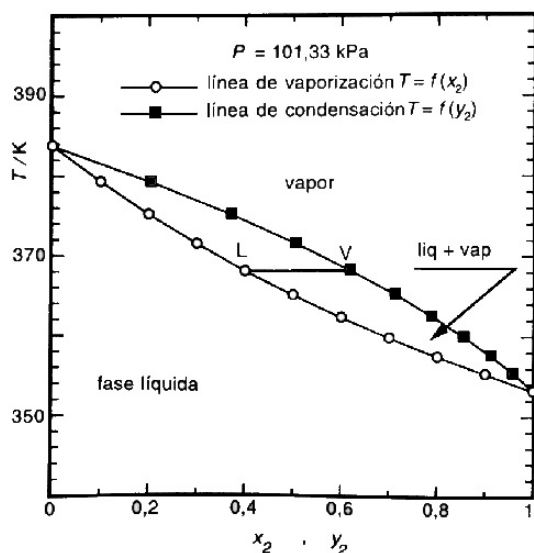


Figura 4.3 Diagrama T-x da mestura tolueno + benceno a 101,33 kPa.

líquida en función da composición a unha presión dada constante temos o diagrama T-x. Para a mestura tolueno-benceno a 101,33 kPa o diagrama se amosa na figura 4.3. Do mesmo xeito que nos diagramas P-x, os diagramas T-x teñen unha liña de condensación e outra de vaporización pero neste caso con curvaturas contrarias posto que si $P_2^* > P_1^*$ entón $T_{\text{vap},2}^* < T_{\text{vap},1}^*$.

A ecuación de Gibbs Duhem

Recordando o teorema de Euler para funcións homoxéneas sabemos que:

$$G = \sum_i^{n^{\circ} \text{comp}} \mu_i n_i$$

diferenciando

$$dG = \sum_i^{n^{\circ} \text{comp}} \mu_i dn_i + \sum_i^{n^{\circ} \text{comp}} n_i d\mu_i$$

Tendo en conta a ecuación de Gibbs para os sistemas dunha fase no que *non* hai equilibrio material

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^{n^{\circ} \text{comp}} \mu_i dn_i$$

que para un proceso a T e P constante é

$$dG = \sum_i^{n^{\circ} \text{comp}} \mu_i dn_i \quad (T \text{ e } P \text{ ctes.})$$

Igualando as dúas expresións temos que para un proceso a T e P constante

$$\sum_i^{n^{\circ} \text{comp}} n_i d\mu_i = 0 \quad (T \text{ e } P \text{ ctes.})$$

Ecuación de Gibbs-Duhem

Aplicando esta ecuación a un sistema binario:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

ecuación que demostra que nun sistema de dous compoñentes só o potencial químico dun deles varía independentemente.

Disolucións diluídas ideais. Lei de Henry.

Son moi poucos os sistemas que cumpren a lei de Raoult en todo o intervalo de concentracións, sen embargo cando a disolución está moi diluída o compoñente maioritario (ou disolvente) si cumpre a lei de Raoult. O soluto, ou compoñente minoritario, incluso a altas dilucións, non cumpre esta lei se non unha semellante denominada lei de Henry que di que a presión parcial do soluto é proporcional a súa fracción molar. Temos entón para o soluto:

$$p_i = k_{H,i} x_i \quad (x_i \rightarrow 0, T = \text{cte})$$

A constante $k_{H,i}$ non é igual a P_i^* (presión de vapor do soluto puro) senón que é unha constante dependente da natureza do soluto, da temperatura e moi lixeiramente da presión. Podemos entón expresa-lo potencial químico do soluto que cumpre a lei de Henry:

$$\mu_i(l) = \mu_i(g) = \mu_i^o(g) + RT \ln k_{H,i}^* + RT \ln x_i \quad (x_i \rightarrow 0, T = \text{cte})$$

Imaxinemos agora que a lei de Henry se cumpre ata $x_i = 1$ (soluto puro), o potencial químico desta hipotética disolución que denotaremos por μ_i^{**} é:

$$\mu_i^{**}(l) = \mu_i^o(g) + RT \ln k_{H,i}^*$$

o que nos permite escribir:

$$\mu_i(l) = \mu_i^{**}(l) + RT \ln x_i \quad (x_i \rightarrow 0, T = \text{cte})$$

ecuación semellante en forma á obtida para a disolución ideal. Posto que nas aplicacións precisase unicamente calcula-las diferenzas de potencial químico, a elección dun estado de referencia é irrelevante, de xeito que se elixe aquel que simplifique mais as ecuacións matemáticas (aínda que non sexa un estado real, como neste caso).

Pódese demostrar que se o soluto cumpre a lei de Henry o disolvente ten que cumpri-la lei de Raoult, e dicir

$$p_1 = P_1^* x_1 \quad (x_1 \rightarrow 1, T = \text{cte})$$

As disolucións que cumpren a lei de Henry para o soluto e a lei de Raoult para o disolvente chámanse *disolucións diluídas ideais*. Todas as disolucións reais poden ser disolucións diluídas ideais se a dilución é suficiente.

Solubilidadade de gases en líquidos

Para os gases pouco solubles en auga faise uso da ecuación de Henry: *A solubilidadade dun gas, expresada*

como fracción molar do gas, é proporcional á súa presión parcial. Xa que logo:

$$x_2 = k' p_2 \quad (T = \text{cte})$$

A constante k' é a inversa da constante da lei de Henry e é unha medida da solubilidade do gas. É moi frecuente tabular a solubilidade dun gas nun líquido para unha presión parcial do gas igual á presión estándar (1 bar), temos entón:

$$x_2(\text{sat}, p_2 = 1 \text{ bar}) = 1/k_{H,2} \quad (T = \text{cte})$$

En oceanografía é común expresar a solubilidade dun gas en auga de mar mediante o coeficiente de Bunsen, que se define como a cantidade de gas, medida en mL a 0°C e 1 atm que se disolven nun litro de líquido se a presión parcial é 1 atm. Xeralmente denótase por α e as súas unidades son mL L⁻¹ atm⁻¹. Deste xeito a lei de Henry pode expresarse:

$$[A] = \alpha \cdot p_2 \quad (T = \text{cte})$$

onde $[A]$ é a concentración do gas no líquido expresada en mL do gas (a 0°C e 1 atm) por litro de líquido e p_2 a presión parcial do gas.

A gráfica 4.4 amosa a variación da solubilidade de distintos gases coa temperatura. A solubilidade dun gas diminúe coa temperatura (a temperaturas moderadas). Son máis solubles os gases de maior peso molecular. A solubilidade diminúe coa salinidade e aumenta coa presión hidrostática.

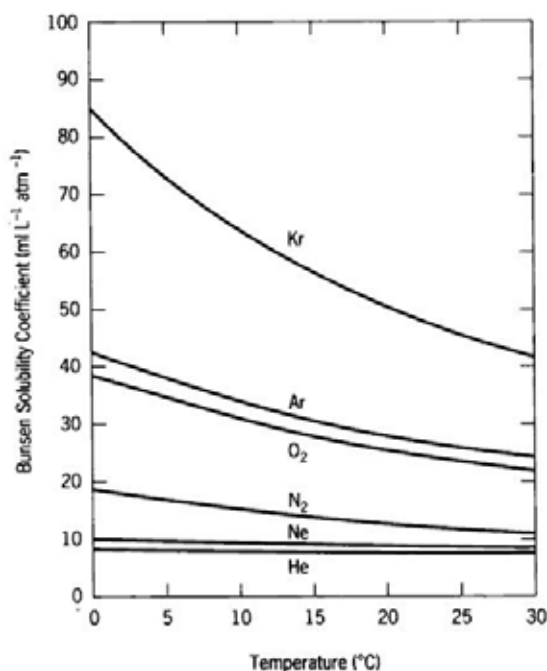


Figura 4.4 Variación da solubilidade de distintos gases en auga de mar ó variar a temperatura.

Propiedades coligativas

Existen varias propiedades das disolucións que non presentan unha dependencia importante das propiedades do soluto e pódese comprobar que o cambio destas

propiedades ó engadir o soluto depende principalmente do número, máis que da natureza, das moléculas de soluto presente. Estas propiedades son chamadas *propiedades coligativas*. No caso de disolucións moi diluídas teñen un tratamento termodinámico moi sinxelo baseado nas ecuacións das disolucións diluídas ideais.

Descenso da presión de vapor

Para as disolucións ideais e diluídas ideais o descenso da presión de vapor do disolvente é proporcional á fracción molar do soluto. Posto que nunha disolución diluída ideal o disolvente segue a lei de Raoult a diferenza entre a súa presión de vapor e a presión de vapor do disolvente puro é:

$$\Delta P = P_1^* - p_1 = P_1^* (1 - x_1) = P_1^* x_2 \quad (T = \text{cte})$$

Descenso crioscópico

Esta diminución da presión de vapor do disolvente ten como resultados tamén unha diminución no punto de conxelación do disolvente (supondo que este non forma disolucións sólidas co soluto, e dicir que se separe puro ó solidificar) e un aumento no punto de ebulición.

Para o caso da conxelación o disolvente se separa por arrefriamento tendo o equilibrio:



que implica a igualdade dos potenciais químicos do disolvente nas dúas fases.

$$\mu_1^*(s) = \mu_1(\text{dis}) = \mu_1^*(l) + RT \ln x_1 \quad (T \text{ e } P = \text{Ctes})$$

Reordenando

$$\ln x_1 = \frac{\mu_1^*(s) - \mu_1^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,1}}{RT}$$

Derivando ambos membros da ecuación respecto a T e tendo en conta a relación de Gibbs-Helmholtz, obtemos:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{RT^2}$$

Onde $\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}$ é a entalpía molar de fusión do disolvente puro. Podemos integrar a ecuación, se supoñemos $\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}$ constante, entre o límite de concentración cero que corresponde a $x_1 = 1$ e $T = T_{\text{fus}}^*$ e o límite x_1 , ó que corresponde a temperatura de conxelación da disolución, T_{fus} . Temos así:

$$\begin{aligned} \ln x_1 &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}^*} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) = \\ &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*}{T_{\text{fus}}^* T_{\text{fus}}} \right) = \\ &= -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{\Delta T_c}{T_{\text{fus}}^* T_{\text{fus}}} \right) \end{aligned}$$

Ecuación que relaciona a composición da disolución ca temperatura de conxelación da mesma, ou o que é o mesmo co descenso crioscópico ΔT_c .

Se a disolución é diluída podemos aproximar $T_{fus}T_{fus}^* \approx (T_{fus}^*)^2$, por outra banda podemos escribir $\ln x_1$ en función das cantidades de soluto, n_2 , e disolvente, n_1 , o de la molalidade do soluto, m e a masa molecular do disolvente, M_1 en kg mol^{-1} :

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 = \frac{-n_2}{n_1 + n_2} \approx$$

$$\approx -\frac{n_2}{n_1} = -M_1 m$$

Substituíndo esta expresión na ecuación anterior temos:

$$\Delta T_c = k_f m$$

onde

$$k_f = \frac{R(T_{fus}^*)^2 M_1}{\Delta_{fus} H_{m,1}}$$

é a denominada *constante crioscópica* que é característica do disolvente. Para a auga, $M_1=0.018016 \text{ kg mol}^{-1}$; $T_{fus}^*=273.15 \text{ K}$ y $\Delta_{fus} H_{m,1} = 6009,4 \text{ J mol}^{-1}$, resulta $k_f=1,860 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Aumento ebuloscópico

Podemos establecer o aumento na temperatura de ebulición dunha disolución dunha forma semellante a seguida para a conxelación. Consideremos o equilibrio existente entre o disolvente na disolución e a fase vapor

Disolvente(dis) $\leftrightarrow$ Disolvente (g)

Supoñendo que o soluto non é volátil:

$$\mu_1^*(g) = \mu_1(dis) = \mu_1^*(l) + RT \ln x_1 \quad (T \text{ e } P = \text{Ctes})$$

e procedendo do mesmo xeito que no caso do descenso crioscópico temos:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{vap} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{ebu}^*} - \frac{1}{T_{ebu}} \right)$$

Tamén se pode obter unha expresión mais sinxela para disolucións diluídas seguindo o mesmo procedemento que para a temperatura de conxelación:

$$\Delta T_b = T_{ebu} - T_{ebu}^* = k_b m$$

onde m é a molalidade do soluto e k_b a *constante ebuloscópica* que ven dada por:

$$k_b = \frac{R(T_{ebu}^*)^2 M_1}{\Delta_{vap} H_{m,1}}$$

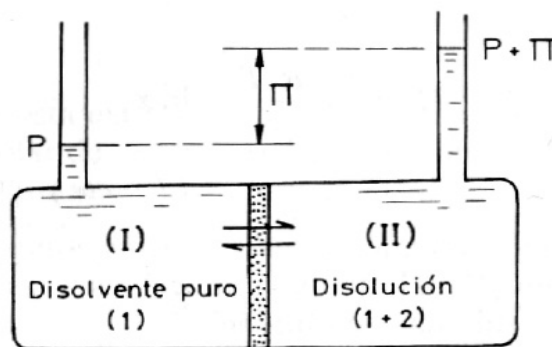
onde $\Delta_{vap} H_{m,1}$ é a entalpía molar de vaporización do disolvente, T_{ebu}^* a temperatura de ebulición do disolvente

e M_1 a masa molecular do disolvente en kg mol^{-1} . Para a auga, $T_{ebu}^* = 373.15 \text{ K}$; $\Delta_{vap} H_{m,1} = 46,656 \text{ kJ mol}^{-1}$, $k_b = 0,512 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Presión osmótica

Cando unha disolución ponse en contacto co disolvente puro a través dunha membrana semipermeable que deixa pasar as moléculas de disolvente pero non ás de soluto, as moléculas de disolvente difunden cara a disolución. Podemos chegar a unha situación de equilibrio contrarrestando esta tendencia aplicando unha presión sobre a disolución. Esta presión é coñecida como *presión osmótica*, Π . A figura mostra un esquema do dispositivo para medila.

Considerando o equilibrio do disolvente a ambos lados



da membrana, sometido a presión P no compartimento I e a presión $P + \Pi$ no compartimento II, a condición de equilibrio é:

$$\mu_1^{II}(dis, P + \Pi) = \mu_1^I(l, P)$$

como

$$\mu_1^{II}(dis, P + \Pi) = \mu_1^*(dis, P + \Pi) + RT \ln x_1$$

resulta

$$RT \ln x_1 = \mu_1^*(l, P) - \mu_1^*(dis, P + \Pi)$$

Por outra banda

$$\mu_1^*(dis, P + \Pi) - \mu_1^*(l, P) =$$

$$= \int_P^{P+\Pi} V_{m,1}^* dP = V_{m,1}^* \Pi$$

e combinando

$$RT \ln x_1 = -V_{m,1}^* \Pi$$

ou:

$$\Pi = -\frac{RT}{V_{m,1}^*} \ln x_1$$

tendo en conta as aproximacións anteriores para disolucións diluídas obtense:

$$\Pi = -\frac{RT n_2}{V_{m,1}^* n_1} \approx RT \frac{n_2}{V_1} = c_2 RT$$