Tema 5. Disolucións reais

Desviacións da Lei de Raoult.

Nas figuras 6.1 e 6.2 amósanse as presións de vapor e as presións parciais de mesturas benceno+acetona e cloroformo+acetona. As presións de vapor da mestura benceno + acetona presentan valores maiores cós que predí a lei de Raoult (liña de trazo descontinuo), dise entón que a mestura presenta desviacións positivas con respecto a lei de Raoult. As presións de vapor da mestura cloroformo + acetona presentan valores menores cos que predí a lei de Raoult (liña de trazo descontinuo) dise entón que a mestura presenta desviacións negativas con respecto a lei de Raoult. As figuras tamén ilustran que nunha disolución diluída ideal a presión de vapor do disolvente obedece a lei de Raoult mentres co soluto obedece a lei de Henry. As presións parciais dun dos compoñentes aproxímanse asintóticamente a liña da lei de Henry cando este composto e minoritario mentres co outro compoñente aproxímase asintóticamente a lei de Raoult.

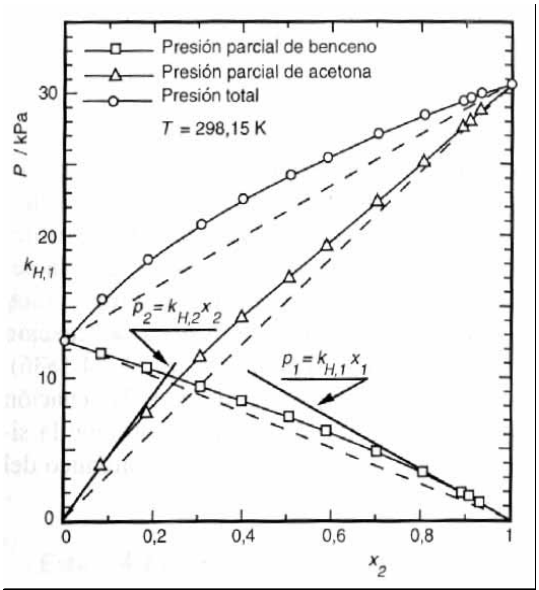


Figura 5.1 Diagrama P-x da mestura benceno + acetona a 298,15 K. As liñas descontinuas representan a lei de Raoult, as rectas continuas a lei de Henry

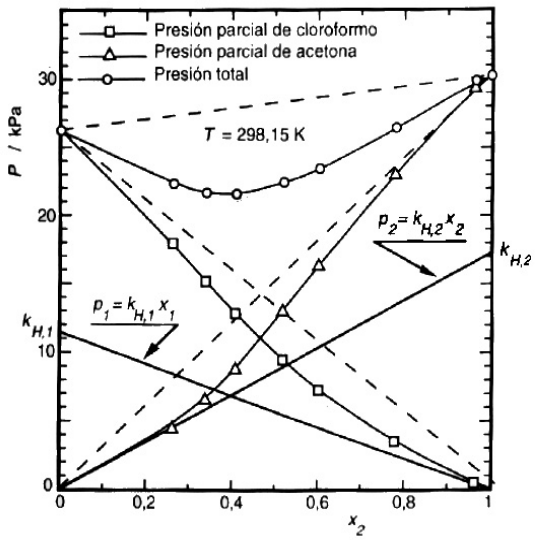


Figura 5.2 Diagrama P-x da mestura cloroformo + acetona a 298,15 K. As liñas descontinuas representan a lei de Raoult, as rectas continuas a Lei de Henry

Actividade e coeficiente de actividade

As relacións entre o potencial químico e a concentración obtidas no tema anterior non son axeitadas na maioría dos casos para o tratamento de disolucións reais, ben porque o comportamento da mestura e moi diferente da disolución ideal (lei de Raoult) ou ben porque a concentración do soluto e elevada e non se pode considerar como disolución diluida ideal (lei de Henry para o soluto e lei de Raoult para o disolvente). Nembargantes e desexable manter unha forma funcional do potencial químico análoga ao caso de disolucións ideais de xeito co tratamento matemático sexa similar. Con este obxectivo defínese a *actividade.* No caso do disolvente definimos a súa actividade a_1 coa seguinte ecuación:

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \ln a_1 \quad (T=cte)$$

e posto que

$$\mu_1(l) = \mu_1^0(g) + RT \ln p_1 \quad (T=cte)$$

$$\mu_1^*(l) = \mu_1^0(g) + RT \ln P_1^* \quad (T=cte)$$

Temos que

$$a_1 = \frac{p_1}{P_1^*}$$

Definimos tamén o *coeficiente de actividade para o disolvente* γ_1 como:

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1}$$

que relaciona a actividade coa fracción molar do disolvente.

A concentracións do soluto suficientemente baixas é de esperar que o disolvente cumpra a lei de Raoult. O coeficiente de actividade do disolvente nestas condicións será a unidade. Temos así as seguintes condicións límites para o coeficiente de actividade e a actividade do disolvente.

$$\lim_{x_1 \to 1} \gamma_1 = 1$$

$$\lim_{x_1 \to 1} a_1 = x_1$$

Actividade e coeficiente de actividade para o soluto

Coa mesma finalidade de simplificar o tratamento matemático definimos para o soluto a actividade de xeito que a expresión do potencial químico do soluto nunha

disolución real teña a mesma forma co potencial químico do soluto nunha disolución diluída ideal:

$$\mu_2(l) = \mu_2^{**}(l) + RT \ln a_2 \quad (T=cte)$$

onde μ_2^{**} representa o potencial químico do soluto no límite x_2=1, e dicir, o potencial químico do soluto puro supoñendo que ata esas condicións a disolución tivese as mesmas propiedades que unha disolución diluída ideal, ou o que é o mesmo, cumpre a lei de Henry.

Posto que:

$$\mu_2(l) = \mu_2^0(g) + RT \ln p_2$$

$$\mu_2^{**}(l) = \mu_2^0(g) + RT \ln k_{H,2}$$

Temos que

$$a_2 = \frac{p_2}{k_{H,2}}$$

Definimos tamén o *coeficiente de actividade para o soluto* γ_2 como:

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2}$$

A concentracións do soluto suficientemente baixas é de esperar que o soluto cumpra a lei de Henry. O coeficiente de actividade do soluto nestas condicións será a unidade. Temos así as seguintes condicións límites para o coeficiente de actividade e a actividade do soluto.

$$\lim_{x_2 \to 0} \gamma_2 = 1$$

$$\lim_{x_2 \to 0} a_2 = x_2$$

As composicións das disolucións exprésanse a cotío como molalidades en lugar de fraccións molares, é axeitado, xa que logo, introducir unha nova definición de actividade para o soluto. Primeiramente e de salientar que en disolucións diluídas a cantidade de soluto e moito maior que a cantidade de disolvente, e en boa aproximación $x_2 \approx n_2/n_1$. Posto que n_2 e proporcional a molalidade m_2 pódese escribir $x_2 = k m_2/m^0$ onde m^0 = 1 mol kg^{-1} e k unha constante adimensional. Para unha disolución diluída ideal temos:

$$\mu_2(l) = \mu_2^{**}(l) + RT \ln k + RT \ln\left(\frac{m_2}{m^0}\right) \quad (T=cte)$$

Para simplifica-la notación podemos substituír m_2/m^0 por m_2.. Definimos un novo potencial químico estándar do soluto do seguinte xeito:

$$\mu_{2,m}^{**}(l) = \mu_2^{**}(g) + RT \ln k \quad (T=cte.)$$

que é o potencial químico dunha disolución diluída ideal cando a concentración do soluto é 1 mol kg^{-1}.

Tendo en conta esta nova definición:

$$\mu_2(l) = \mu_{2,m}^{**}(l) + RT \ln m_2 . \quad (T=cte)$$ para unha disolución diluída ideal

Agora podemos incorporar as desviacións da idealidade definindo unha nova actividade $a_{2,m}$ (actividade do soluto na escala das molalidades) e un novo coeficiente de actividade $\gamma_{2,m}$ de xeito que

$$\mu_2(l) = \mu_{2,m}^{**}(l) + RT \ln a_{2,m}$$

e

$$\gamma_{2,m} = \frac{a_{2,m}}{m_2 / m^0}$$

Coas condicións límite

$$\lim_{m_2 \to 0} \gamma_{2,m} = 1 \quad \lim_{m_2 \to 0} a_{2,m} = m_2$$

Determinación de actividades e coeficientes de actividade.

Existen varios métodos para a determinación das actividades e dos coeficientes de actividade pero veremos unicamente o método das presións de vapor.

Cando a presión de vapor dun compoñente e suficientemente grande como para que poda ser determinada coa suficiente precisión, a súa actividade pode obterse doadamente. Se o soluto presenta unha solubilidade limitada o tratamento resulta distinto para o disolvente e o soluto posto que os estados estándar dos mesmos non coinciden.

Determinación da actividade do disolvente.

Posto que no equilibrio o potencial químico do disolvente na disolución coincide co potencial químico do disolvente na fase vapor temos como xa se demostrou anteriormente:

$$a_1 = \frac{p_1}{P_1^*}$$

e dicir que actividade do disolvente pódese calcular polo cociente entre a presión de vapor do disolvente na disolución e a presión de vapor no estado puro á mesma temperatura.

Determinación da actividade do soluto.

Se a presión de vapor do soluto e suficientemente alta, as súa actividade pode tamén determinarse a través da medida da presión parcial. Para o soluto o cociente p_2/a_2 xa non é a presión de vapor do compoñente puro, senón a constante de Henry para o soluto $k_{H,2}$ disoluto no disolvente 1 que depende da temperatura e da natureza de soluto e disolvente e lixeiramente da presión. Temos así que:

$$a_2 = \frac{p_2}{k_{H,2}}$$