

## 5. IKASGAIA: DISOLUZIOAK

### 5.1.- DISOLUZIO MOTAK

Lehenik eta behin, disoluzio bat zer den azaldu behar da. Disoluzioa nahaste homogeen bat da, hau da, gutxienez bi osagai izango ditu, eta, osagai horiek maila mikroskopikoan ongi barreiatuta daudenez, substantzia homogeen eta uniforme bat izango dugu. Gehienetan, disolbatzailea eta solutua bereiztuko ditugu. Nahastea edo disoluzioa osatzen duten osagaien artean, disolbatzailea esaten zaio proportzio handiengan dagoenari, eta, proportzio txikiagoan daudenei, solutuak. Batzuetan terminologiak ez du zentzu handirik, osagai ezberdinak proportzio berdintsuan egon baitaitezke.

TABLE 13.1 Some Common Solutions	
Solution	Components
Gaseous solutions	
Air	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , and several others
Natural gas	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , and several others
Liquid solutions	
Seawater	H <sub>2</sub> O, NaCl, and many others
Vinegar	H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> COOH (acetic acid)
Soda pop	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (sucrose), and several others
Solid solutions	
Yellow brass	Cu, Zn
Palladium–Hydrogen	Pd, H <sub>2</sub>

5.1. taula: Zenbait disoluzio mota

Normalean, proportzio handiengan dagoen osagaiak mugatuko du disoluzioaren egoera fisikoa. Taulan ikus daitekeen moduan, badira era guztietako disoluzioak: gasak likidotan, gasak solidotan, likidoak likidotan...

### 5.2.- DISOLUZIOAREN KONTZENTRAZIOA ADIERAZTEKO MODUAK

Disoluzio batean osagai bakoitzetik zenbat dagoen azaltzea oso garrantzitsua da, disoluzioaren propietateak asko aldatuko baitira proportzio horren arabera. Horri kontzentrazioa esaten zaio, eta modu asko dago kontzentrazioa azaltzeko:

#### 5.2.1.- Portzentajea

Portzentajea zenbait eratakia izan daiteke: masan, bolumenean edo masa-bolumenean. Adibidez, 5 g NaCl 95 g uretan disolbatuz gero, disoluzio horren masa portzentajea % 5 izango litzateke.

Baina, likidoak nahastutakoan, masa erabili beharrean, askotan, errazagoa da bolumena neurtzea.

Adibidez, izotz-kontrako likidoa prestatzeko, metanola uretan disolbatzen da, eta kontzentrazio eraginkor bat % 25 da; horrek esan nahi du 25 mL metanol 100 mL disoluziotan nahastu direla izotz-kontrako nahaste hori prestatzeko.

Adibidez, 1,5 g KCl 100 mL disoluziotan nahastuz gero, esango dugu % 1,5 (masa/bolumen) dela.

### 5.2.2.- **ppm, ppb eta ppt**

Disoluzioak oso diluituak direnean, beste unitate egokiago batzuk erabili ohi dira.

Adibidez, 1 mg solutu disoluzio litro batean baldin badago, 0,001g/L-ko izango litzateke, eta, hain disoluzio diluituetan, onar daiteke dentsitatea urarena dela. Beraz, 0,001 g solutu 1.000 g disoluziotan izango genuke, eta, beste modu batean esanda, 1 g solutu 1.000.000 g disoluziotan. Milioi batean zati bat da hori; beraz, 1 ppm (parts per milion). Disoluzioa diluituagoa baldin bada, ppb erabil daiteke, hots, mila milioitan zati bat ( $10^9$  zatitan, bat bakarra), edo,  $10^{12}$  zatitan zati bakarra izanez gero, 1 ppt esango genuke.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$1 \text{ ppt} = 1 \text{ ng/L}$$

Unitate horiek oso erabiliak dira ingurumen-azterketetan, oso kantitate txikiak erabiltzen baitira.

### 5.2.3.- **Frakzio molarra eta mol-portzentajea**

Zenbait kasutan, nahastearen osagai guztiak moletan adierazten dira, eta osagai bakoitzaren proportzioa frakzio molar moduan ezagutzen da:

$$x_i = \frac{i \text{ osagaiaren mol kopurua}}{\text{nahastearen mol kopuru totala}}$$

Nahastea osatzen duten osagai guztien frakzio molarren baturak 1 eman behar du:

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n = 1$$

Frakzio molarra 100ez biderkatuz gero, molportzentajea izango genuke:

$$i \text{ osagaiaren mol } \% = x_i \times 100$$

### 5.2.4.- **Molartasuna eta molaltasuna**

Laborategi kimikoetan, oso arrunta da disolbatutako solutuaren mol kopurua eta disoluzio osoaren kantitatea elkarrekin erlazionatzea.

Beraz, honela definitzen da disoluzioaren molartasuna:

$$M = \frac{\text{disolbatutako solutuaren mol kopurua}}{\text{disoluzioaren bolumena } L - \text{tan adierazia}}$$

Bada beste unitate bat oso erabilia; adibidez, disoluzioen propietate koligatiboetan, molartasunaren ordez (M) molaltasuna erabili ohi da (m), zeina era honetara definitzen den:

$$m = \frac{\text{disolbatutako solutuaren mol kopurua}}{\text{disolbatzailearen masa kg} - \text{tan adierazia}}$$

Beharbada, laborategian disoluzioak prestatzeko modua hartzen du kontuan lehenengoak, hau da, solutua balantza batean pisatu ondoren, ur pixka batean disolbatu, eta, ondoren, disoluzio horren bolumena matrize aforatuak markatzen duen bolumeneraino berdintzen da. Baina era horretan adierazitako kontzentrazioak baditu desabantailak; adibidez, zer gertatuko da disoluzioaren molartasunarekin, tenperatura aldatutakoan? Disoluzioaren mol kopurua ez da aldatuko, baina disoluzioaren bolumena, bai; beraz, 25 °C-an prestatutako disoluzioaren molartasuna ez da 35 °C-an izango duen berbera. Aldiz, molaltasunaren kasuan, tenperaturak ez du eraginik erabilitako unitatean.

Kontzentrazioa adierazteko modu ezberdinak dira, eta, batetik bestera pasatzeko, disoluzioaren dentsitatea zein den jakin behar da. Azpimarratu behar da, disoluzioaren dentsitatea eta disoluzioaren kontzentrazioa gauza ezberdinak izanik, unitate berdinak izan ditzaketela biek (g/mL), eta horrek, askotan, arazoak dakartza berekin.

Adibidez, demagun etanol/ur disoluzio bat prestatu dela. Horretarako, 10,00 mL etanol ( $d=0,789$  g/mL) nahikoa urarekin nahastu dira, 100 mL-ko disoluzioa lortu arte (disoluzioaren dentsitatea 0,982 g/mL izanik). Adieraz ezazu zein den disoluzio horren kontzentrazioa honako unitate hauetan: a) bolumen-portzentajea, b) masa-portzentajea, c) masa/bolumen portzentajea, d) frakzio molarra, e) mol-portzentajea, f) molartasuna eta g) molaltasuna

### **5.3.- MAGNITUDE MOLAR PARTZIALAK**

Disoluzio bat prestatutakoan, disoluzioaren magnitudeen balioek ez dute zertan izan osagaien magnitudeen baturen berdinak, hau da, adibidez, 70 mL ur eta 30 mL etanol nahastutakoan, disoluzio osoaren bolumena ez da 100 mL izango, baizik eta zertxobait handixeagoa edo txikixeagoa, beharbada. Bolumenaren kasuan esandakoa beste propietate estentsiboetan ere beteko da, hala nola entalpian, entropian, barne-energian, Gibbs-en energian... Beraz, osagai puruetatik nahasteetara pasatutakoan, beste magnitude mota bat azaltzen da; magnitude molar partziala, hain zuzen ere.

Osagai puruetan, edozein magnitude estentsibori bere magnitude molarra dagokio, hau da, bolumena eta bolumen molarra, entalpia eta entalpia molarra, Gibbs-en energia eta Gibbs-en energia molarra, eta abar. Azken finean, bikote bakoitzeko bigarrena osagai horren mol bati dagokion magnitudearen balioa da. Adibidez, erreakzio batean, Gibbs-en

energia-aldaketa 150 kJ baldin bada eta erreakzio horretan 3 mol deskonposatu baldin badira, Gibbs-en energia-aldaketa molarra 50 kJ/mol izango da erreakzio horretan. Nahasteetan, ordea, magnitude molar horiek aldatu egiten dira, edo, hobeto esanda, osagai bakoitzaren mol batek magnitudearen balio osoan duen kontribuzioa ez da osagai puruarena izango.

Beharbada, magnitude molar partzialen esanahia hobeto ikusteko adibide egokia da bolumenarena. Har dezagun berriro ere hasierako adibidea. 70 mL ur eta 30 mL etanol nahastutakoan, zera neurtu da laborategian: disoluzioaren bolumen osoa 97,4 mL dira. Horrek zera esan nahi du: bolumena ez dela batukorra.

Bolumena batukorra balitz, 100 mL nahaste lortu beharko genituzke. Beraz, ekuazio hau ez da betetzen:

$$V_{batukorra} = n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2}$$

$V_{m,i}$  osagai bakoitzaren bolumen molarra eta  $n_i$  mol kopurua izanik.

Formula horren antzera, beste hau idatziko dugu, benetako bolumena kalkulatzeko:

$$V_{benetakoa} = n_1 \bar{V}_{m,1} + n_2 \bar{V}_{m,2}$$

Eta, orain, agertzen diren osagai bien bolumena haietako bakoitzaren bolumen molar partziala izango da, hots, nahastearen bolumen osoan osagai bakoitzaren mol batek duen kontribuzioa. Bolumen molar partzial horiek ezin dira teorikoki kalkulatu; datu esperimentaletatik lor daitezke soilik.

Oro har, bolumena ez da batukorra izango:

$$V_{batukorra} \neq V_{benetakoa}$$

Eta hori zergatik?

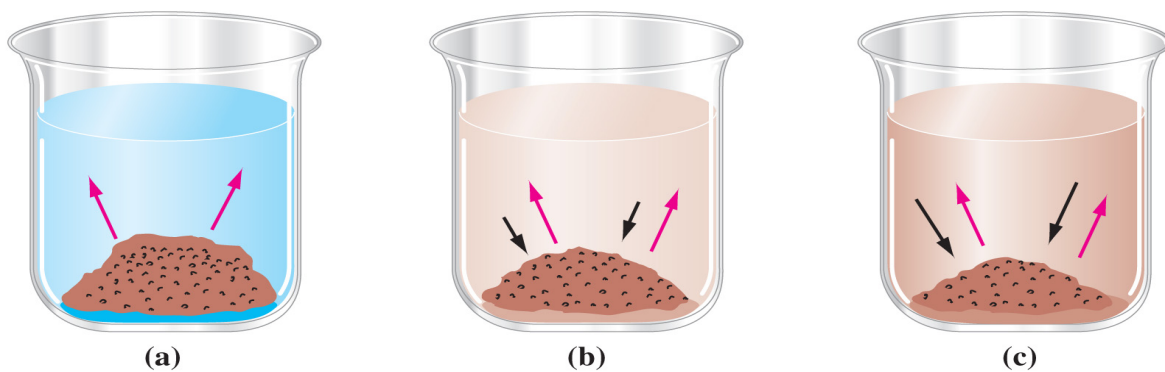
Substantzia batek betetzen duen bolumena ez da soilik haren molekulek okupatzen duten bolumena, zirrikituak edo bete gabeko bolumena egongo baitira beren artean. Bolumen horri bolumen askea esaten zaio. Beste substantzia batekin nahastutakoan molekulek forma edo eite ezberdina dutenez, beren artean geldituko diren zirrikituek ez dute zertan izan osagai puruan zeuden berberak. Imajina dezagun itxura esferikoa duten partikulak itxura kubikoa dutenekin nahastu ditugula. Osagai puruetan egongo den bolumen askeak eta nahastean egongo denak ez dute zergatik berdinak izan.



5.1. irudia: Bi osagai nahastutakoan bolumen askeak duen eragina azaltzeko irudia

#### 5.4.- DISOLBAGARRITASUNA ETA ASETASUNA

Gauza jakina da substantzia guztiak ez direla elkarrekin modu berean nahasten; batzuetan, solutu solido bat uretan gehitutakoan, berehala ikusiko dugu solutua ontziaren hondoan agertzen dela, eta, beste batzuetan, aldiz, ez. Demagun solutu solido bat gehitu diogula disolbatzaile likido bati. Hasieran, egoera solidoan dagoen solutua disolbatzen hasiko da, baina, denbora aurrera joan ahala, disoluziotik ere egoera solidora pasatuko da solutua. Beraz, bi noranzkotan gertatuko da prozesu hori: bata, disolbatzea izango da, eta bestea, kristalizatzea. Bi prozesu horien abiadura berdina denean, gure begiek ez dute aldaketarik ikusiko, hau da, disolbatutako kantitatea iraunkor mantenduko da; solutu horrek likido horretan duen disolbagarritasuna esaten zaio kantitate horri.



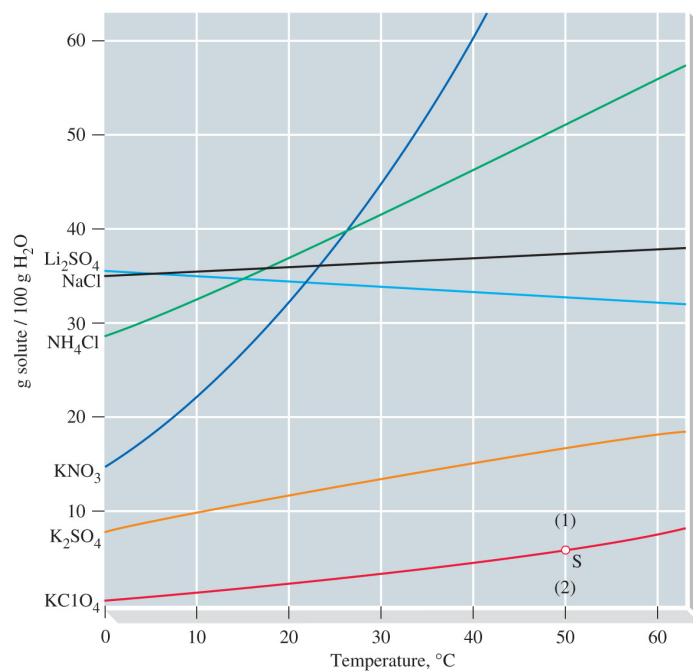
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

#### 5.2. irudia: *Disoluzio baten disolbagarritasuna azaltzeko irudia*

Disolbagarritasuna substantzia bakoitzaren ezaugarri bat da; ez da kantitate berdinean disolbatutako gatz arrunta uretan, edo azukrea edo beste solutu bat. Disolbagarritasuna, esan bezala, bi abiadura berdinak egiten direnean disoluziotan dagoen solutu kantitatea izango da, eta, baldintza horietan, esan ohi da disoluzio ase dugula.

Disolbagarritasuna aldatu egingo da tenperaturarekin. Gehienetan, temperatura igotakoan, disolbagarritasuna ere handiagoa egingo da, baina ez beti.

Grafiko honetan, zenbait substantziaren disolbagarritasuna tenperaturarekin nola aldatzen den agertzen da.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

### 5.3. irudia: Zenbait substantziaren disolbagarritasuna nola aldatzen den temperaturarekin

Gehienetan, disolbatze-prozesuari lotuta doakion entalpia-aldaketa positiboa izaten da, hots, prozesu endotermikoa da, eta kristalizatzea, berriz, exotermikoa. Horrexegatik, tenperatura igotakoan, lagundu egiten da beroa behar duen prozesua, hots, disolbatzea eta disolbagarritasuna handituko da.

Temperaturarekin disolbagarritasunean izaten den aldaketa hori oso baliagarria da substantziak purifikatzeko. Askotan, erreakzio kimiko batean lortutako produktuak ez dira guztiz puruak, eta, ezpurutasunak kentzeko, disolbagarritasunaz dakiguna erabil daiteke. Jo dezagun bai substantzia nagusia bai haren ezpurutasunak ongi disolbatzen direla disolbatzaile jakin batean. Purifikatu nahi den substantzia tenperatura altu batean disolbatuko da disolbatzaile horretan, kontzentrazio altu samarrean. Ondoren, disoluzio bero hori hozten hasiko gara. Tenperatura jakin batean, purifikatu nahi den substantziaz ase egongo da disoluzioa (disolbagarritasuna txikiagoa egingo baita tenperatura jeitsitakoan). Beraz, substantzia hauspeatu egingo da, edo, hobeki esanda, kristalizatu egingo da, eta, ezpurutasunak kantitate urriagoan daudenez, oraindik ere disoluzioan jarraituko dute. Purifikatze-metodo horri zatikako kristalizazioa edo birkristalizazioa esaten zaio.

### 5.5.- GASEN DISOLBAGARRITASUNA

Disoluzioez hitz egiten dugunean, gehienetan, solido bat likido batean disolbatuta datorkigu gogora, baina, lehenengo galderan azaldu genuen bezala, badaude era askotako nahasteak edo disoluzioak, eta haien artean daude gasak likidotan nahastutakoan sortutakoak. Gure egunoroko bizitzan gasek likidotan duten disolbagarritasuna kontuan hartzeko, aplikazio asko dauzkagu; adibidez, freskagarri-botila bat irekitakoan, zergatik ikusten ditugu burbuilak? Errekara ur beroa isuritakoan, zergatik hiltzen dira arrainak?

Gasek likidotan duten disolbagarritasuna ez da aldatzen temperaturarekin, aurreko galderan ikusi dugun moduan, alderantziz baizik. Eta, gainera, disolbagarritasun horretan, temperaturaz gainera bada kontuan hartu beharreko beste faktore garrantzitsu bat; presioa, hain zuzen ere.

Temperaturaren eragina beti berdina ez bada ere, gas askorekin temperatura igotakoan uretan duten disolbagarritasuna txikiagoa egiten da. Adibidez, nitrogenoak eta oxigenoak portaera hori dute, eta aireak ere bai, noski. Horrexegatik, arrain asko ur hotzetan bakarrik bizi daitezke, temperatura igotakoan ez delako oxigeno nahikoa egongo uretan disolbaturik, arnas egin dezaten.

Bestalde, disolbatzaile organikoetan, portaera normalaren aurkakoa izan ohi da, hau da, gas gehiago disolbatuko da temperatura igotakoan.

Ikus dezagun, orain, zer eragin duen presioak gasen disolbagarritasunean. Presioak eragin nabarmenagoa du temperaturak duena baino. William Henry kimikari ingelesak zera ikusi zuen: gasaren presioa handiagoa egin ahala, gas horren disolbagarritasuna handiagoa egiten da, eta, kasu askotan, erlazio zuzena zegoen bi parametro horien artean. Erlazio hori Henry-ren legea izenez ezagutzen da, eta, matematikoki, honela adierazi ohi da:

$$C = k \cdot P_{gas}$$

Eta ekuazio horretan agertzen den konstanteari ( $k$ ), berriz, Henry-ren konstantea deritzo.

Ekuazio horretan ikus daitekeenez, gasaren presioa zenbat eta handiagoa izan, orduan eta gas kantitate handiagoa disolbatuko da ( $C$ , kontzentrazioa). Henry-ren legea adierazteko modu asko dago, disolbatutako gas kantitatea unitate askotan adieraz baitaiteke.

Adib.:

$$x_{gas} = k \cdot P_{gas}$$

Badira beste modu batzuk ere. Edozein modutan, ekuazioa aplikatu ahal izateko, Henry-ren konstantearen unitateak hartu behar dira kontuan, horrek esango baitigu zer ekuazio erabili behar den.

$$P_{gas} = k \cdot x_{gas}$$

Adibidez, nitrogenoaren  $k = 23,54 \text{ mL N}_2/\text{L atm}$ , edo oxigenoaren  $k = 3,94 \cdot 10^{-5} /\text{atm}$  baldin badira, lehenengo kasuan,  $C = k \cdot P_{gas}$  ekuazioa erabiltzen ari gara, eta, bigarreanean,  $x_{gas} = k \cdot P_{gas}$ .

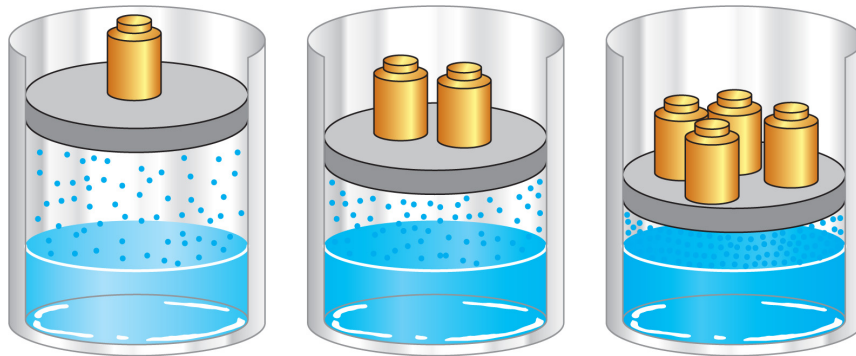
Nitrogenoaren kasuan, adibidez, Henry-ren konstanteak adierazten du  $23,54 \text{ mL}$  nitrogeno disolba daitekeela ur litro batean,  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -an eta  $1 \text{ atm}$ -n. Zer egin uretan nitrogeno gehiago disolbatzea nahi izanez gero? Horretarako, disoluzioaren gaineko nitrogenoaren presioa handituko dugu; adibidez,  $5 \text{ atm}$ -raino. Zenbat  $\text{mL}$  nitrogeno disolbatuko dira orain ur litro bakoitzean?

$$C = k \cdot P_{gas}$$

$$C = 23,54 \frac{\text{mL N}_2}{\text{L atm}} \cdot 5 \text{ atm} = 117,7 \frac{\text{mL N}_2}{\text{L}}$$

Nola azaldu daiteke presioak disolbagarritasunean duen eragina? Gas/likido disoluzio ase batean, disoluziotik lurrunera pasatzen diren gas molekulen lurruntze-abiadura eta disoluzioaren kondentsatzen diren gas molekulen abiadura berdinak dira; orekan egongo dira bi prozesu horiek. Abiadura horiek aldatu egingo dira, bolumen unitateko dagoen gas kantitatea aldatuz gero. Presioa handitutakoan, gas egoeran dauden bolumen unitateko molekula kopurua handiagoa egingo da, eta, oreka berreskuratzeko, disoluzioiko gas molekula kopurua ere handituko da; beraz, disolbatutako kantitatea handiagoa izango da.

Honako irudi honek azaltzen du esandakoa:



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

#### 5.4. irudia: Presioak gasen disolbagarritasunean duen eragina azaltzeko irudia

Henry-ren legeak aplikazio praktiko argia du, adibidez, gasdun freskagarrietan. Halako freskagarrietan disolbatzen den gasa  $\text{CO}_2$ -a da, eta, disoluzioaren gaineko presioa handiagoa baldin bada, gehiago disolbatuko da. Freskagarriaren tapoia irekitakoan, haren gaineko presioa txikituko da (presio atmosferikoa), eta, beraz, disolbatuta dagoen  $\text{CO}_2$  kantitatea kanpoko presioarekin orekan egongo ez denez, gas egoerara pasatuko da, nahiko azkar, eta burbuilak ikusiko ditugu. Antzerako gauza gertatzen da cava edo xanpain motako edariekin: halakoetan, ez zaio kanpotik  $\text{CO}_2$ -rik gehitzen; berez sortzen da botila barruan, hartidura dela eta, eta presiopean mantentzen da botila,  $\text{CO}_2$ -a disolbatuta egon dadin.

Henry-ren legea ez da ongi betetzen presio altuetan, ezta gasa uretan ioinizatuta dagoenean edo urarekin erreakzionatzen duenean ere.

### 5.6.- DISOLUZIOEN LURRUN-PRESIOA

Aurreko ikasgaietan ikusi genuen zer den likido baten lurrun-presioa eta nola aldatzen den tenperaturekin (Clausius-Clapeyron-en ekuazioa). Zer gertatzen da, orduan, osagai puru bat izan beharrean disoluzio bat dugunean? Azterketa errazte aldera, bi osagaiko sistemak aztertuko ditugu soilik.

1880an, F. M. Raoult kimikari frantziarrak zera ikusi zuen: solutu bat disolbatzaile batean nahastutakoan, disolbatzaile horren lurrun-presioa txikiagoa egingo da. Aldaketa hori, askotan, ekuazio honen bitartez kalkula daiteke kuantitatiboki:

$$P_A = x_A P_A^0$$

Ekuazio hori Raoult-en legea da, eta Raoult-ek behatutako portaera azaltzen du. Nahaste batean, osagai baten frakzio molarra ( $x_A$ ) beti izango da 1 baino txikiagoa; beraz,



disolbatzailearen lurrun-presioa nahastean ( $P_A$ ), beti izango da disolbatzaile puruaren lurrun-presioa baino baxuagoa.

Raoult-en legea ongi betetzen da disoluzio idealetan, edo, hobeto esanda, esaten da lege hori betetzen duten disoluzioak idealak direla. Edonola ere, disoluzio ez-idealetan, ongi samar beteko da lege hori, disolbatzailea kantitate handian dagoenean, hots, disoluzioa diluitua denean ( $x_A=0,98$  edo handiagoa).

Baina, osatutako disoluzio bitar horretan bi osagaiak lurrunkorrek baldin badira, Raoult-en legea bi likidoetan erabil daiteke, hots:

$$P_A = x_A P_A^0$$

$$P_B = x_B P_B^0$$

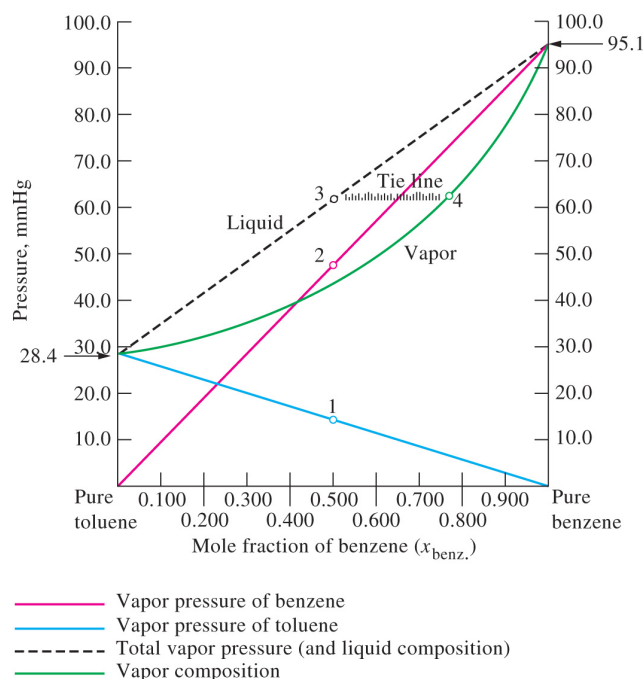
Azter dezagun zer gertatuko den bi likido lurrunkorrez osatutako disoluzio idealetan, nolakoa izango den likido/lurrun oreka.

Adibide gisa, bentzeno/tolueno nahastea aztertuko dugu, 25 °C-an. Tenperatura horretan, bentzeno puruaren lurrun-presioa 95,1 mmHg da, eta toluenoarena, 28,4 mmHg. Datu horiek kontuan izanik, taula hau osa daiteke:

$x_{\text{bentzeno}}$	$P_{\text{bentzeno}}$ (mmHg)	$P_{\text{tolueno}}$ (mmHg)	$p_{\text{totala}}$ (mmHg)	$y_A$
0,0	0	28,4	28,4	
0,2	19,02	22,72	41,92	
0,4	38,04	17,04	55,08	
0,6	57,06	11,36	68,42	
0,8	76,08	5,68	81,76	
1,0	95,1	0	95,1	

*5.2. taula: Bi likido lurrunkorrez osaturiko nahaste bateko presio totala konposizioaren funtzioan*

Balio horiek presio/konposizio diagrama batean azalduko ditugu, likidoaren gaineko presio totala (bi likido lurrunkorrek egiten dutena batuz) likidoaren konposizioaren funtzioan irudikatuz:



5.5. irudia: Aurreko taulako datuen irudikapena bentzeno/tolueno sisteman

Lerro arrosa bentzenoaren lurrun-presioa da (taulako 2. zutabea), lerro urdina toluenoarena (3. zutabea) eta lerro beltz ez-jarraitua bien arteko batura (4. zutabea). Eta zer gertatzen da lurrunaren konposizioarekin? Likidoaren berbera izango al da? Horixe izango da gure taularen azkenengo zutabea.

Adibide gisa, 0,5eko nahastea hartuko dugu kontuan (1, 2, 3 eta 4 puntuak, hain zuzen ere). Nahaste likidoaren frakzio molarra 0,5 denean, bentzenoaren lurrun-presioa 47,55 mmHg izango da (2 puntua), toluenoarena 14,2 mmHg (1 puntua) eta bien arteko batura 61,75 mmHg (3 puntua). Lurrunean, bi osagai egongo dira; beraz, gasen nahasteetan betetzen den Dalton-en legea aplikatu dezakegu (lehenengo ikasgaiaren ikusi genuen):

$$\frac{p_i}{p_{TOT}} = \frac{\frac{n_i RT}{V}}{\frac{n_{TOT} RT}{V}} = x_i \rightarrow p_i = x_i p_{TOT}$$

Ekuazioak dioten bezala, nahaste gaseosoko osagai baten presio partziala ( $p_i$ ) nahasteak duen presio totalarekin ( $P_{tot}$ ) erlaziona daiteke, bere frakzio molarraren bitartez ( $x_i$ ). Ekuazio horretan agertzen den frakzio molarra nahaste gaseosoaren frakzio molarra da, eta ez du zertan izan likidoaren frakzio molarraren berdina; bata eta bestea ez nahasteko, gasaren frakzio molarrari  $y_i$  esango diogu.

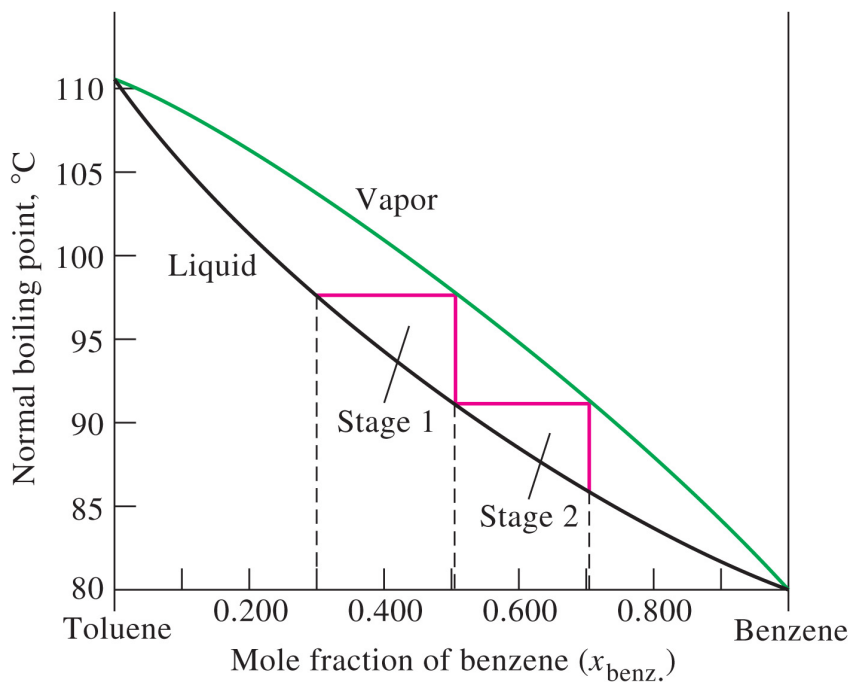
Taulako azkenengo zutabea kalkulatzeko, elkarren artean zatituko ditugu bentzenoaren lurrun-presioa eta nahastearen lurrun-presio totala, eta honelaxe geldituko da taula hori:

$X_{\text{bentzeno}}$	$P_{\text{bentzeno}}$ (mmHg)	$P_{\text{tolueno}}$ (mmHg)	$p_{\text{totala}}$ (mmHg)	$Y_{\text{bentzeno}}$
0,0	0	28,4	28,4	0
0,2	19,02	22,72	41,92	0,45
0,4	38,04	17,04	55,08	0,69
0,6	57,06	11,36	68,42	0,83
0,8	76,08	5,68	81,76	0,93
1,0	95,1	0	95,1	1

5.3. taula: Lurrunaren konposizioa bi likido lurrunkorrez osaturiko nahaste batean, likidoaren konposizioaren funtzioan

Balio horiek presio totalarekin parekatuz gero, irudiko lerro berdea agertzen da ( $X_{\text{bentzeno}}=0,5$  —likidoarena— 4 puntuak agertzen da). Beraz, 0,5eko frakzio molarretik abiatu gara, eta lortzen den lurrunak ez dauka konposizio hori, 0,77 baizik. Eta hori zergatik? Bi osagai horietatik (bentzenoa eta toluenoa) lehenengoa bestea baino lurrunkorragoa da (tenperatura berean lurrun-presio handiagoa baitauka), eta, sortzen den lurrunean, osagai lurrunkorretik gehiago dago proportzioan, hasierako nahastearekin konparatuz gero. 3 eta 4 puntuak lotzen dituen lerro zuzenari oreka-lerroa esaten zaio, eta, 0,5eko konposizioarekin egin dugunaren antzera beste konposizioekin ere gauza bera eginez gero, makur berdea lortuko genuke. Beraz, bi osagai lurrunkorrez osatutako nahaste likidoarekin orekan dagoen lurruna aberatsagoa da jatorrizkoa baino, osagai lurrunkorrenean. Horixe da destilazioaren oinarria edo funtsa.

Destilazioa zertan den hobeto ikusteko, presioa/konposizioa diagramak erabili beharrean, irakite-tenperaturak irudikatuko ditugu, konposizioaren funtzioan. Hori egiteko, konposizio bakoitzari tenperatura jakin bat dagokio, nahastearen presio totala 1 atm izan dadin. Luzea baldin bada ere, kalkulua egitea ez da zaila, eta era honetako irudia lortuko genuke:



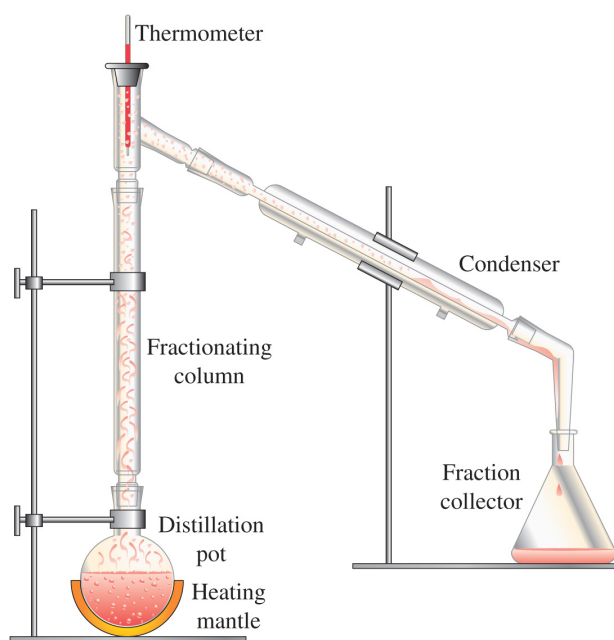
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

5.6. irudia: Nahastearen irakite-tenperatura normala bi likido lurrunkorrez osaturiko nahaste batean, konposizioaren funtzioan

Irudian ikus daitekeenez, bentzeno puruak irakite-puntu normal baxuagoa du toluenoak baino (25 °C-an, lurrun-presioa handiagoa zuen, eta gauza bera gertatuko da tenperatura guztietan). Aipatu beharra dago, bestalde, lurrunaren makurra diagramaren goian dagoela orain eta likidoarena beheko aldean. Irudian, zera irakur daiteke: adibidez, bentzenotan 0,3ko frakzio molarra duen nahaste likido baten irakite-tenperatura 98,6 °C da, eta likido horrekin orekan dagoen lurrunaren konposizioa 0,51 da (bentzenoaren frakzio molarra). Lurrundu denaren zati bat matrazetik atera eta hoztuko bagenu zuzen arrosa bertikalari jarraituz, beste nahaste likido bat izango genuke, hasierakoak baino bentzeno gehiago duena proportzioan. Berriro ere nahaste likido hori berotuz gero, irakite-tenperatura normala 91 °C izango da, eta formatuko den lurrunaren konposizioa 0,71 izango da. Lehen bezala prozesua errepikatuz (hau da, lurrun zati bat ontzitik atera, hoztu eta berriro berotuz), azkenean, ia bentzeno purua lortuko genuke.

Horixe da destilazio zatikatuaren oinarria. Horretarako, zutabe luze bat erabiltzen da, eta, zutabe horretan zehar, irudian ikusi ditugun likido-lurrun orekak ezartzen dira, bakoitza tenperatura batean. Azkenean, zutabearen goiko aldetik likidorik lurrunkorrena aterako da; hura jaso eta hoztuz gero, likido purua lortuko da, eta beste osagaien aberastuz joango da, beheko aldean.

Destilazio zatikatua oso erabilia da industria kimikoan, bi osagai lurrunkor elkarrengandik banatzeko, biak nahastuta daudenean.

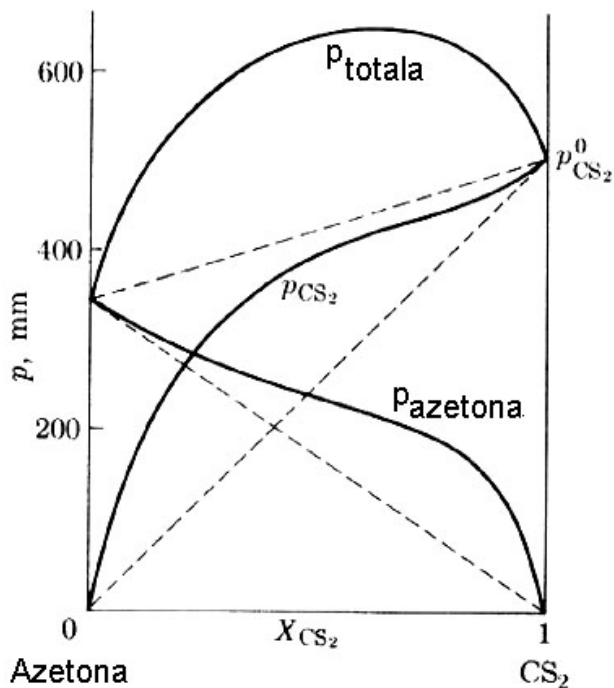


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

5.7. irudia: Destilazio-aparatu bat

Baina esandako guztia ez da hain ongi betetzen idealak ez diren disoluzioetan, eta, errealitatean, halako asko dago. Disoluzio ez-idealetan, lehen marraztutako likido/lurrun diagramak ez dira horrelakoak, eta lerro zuzenak makur bihurtzen dira, askotan.

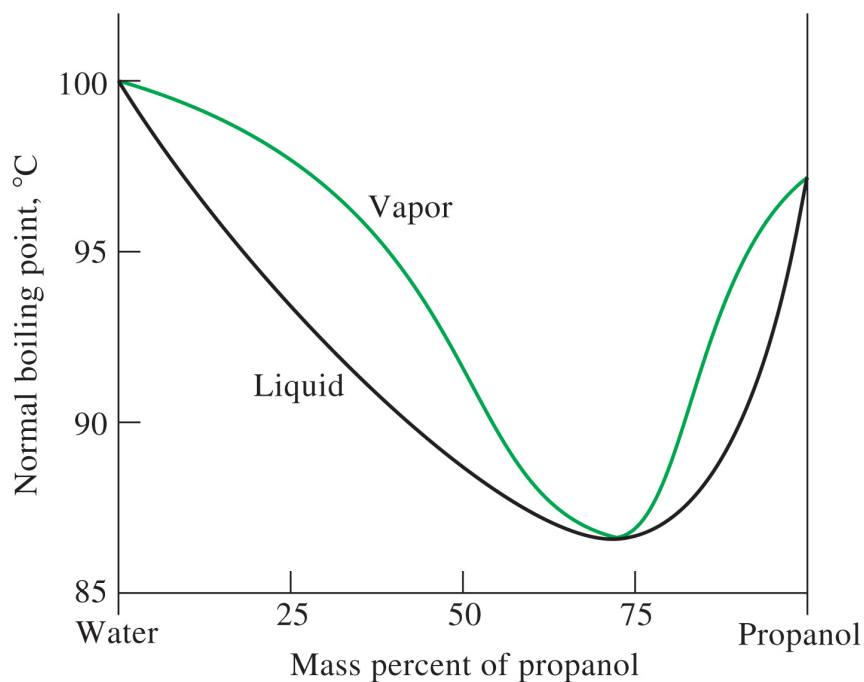
Hona hemen azetona/karbono disulfuro nahastearen kasua:



5.8. irudia: Azetona/kloroformo sistemaren presioa, konposizioaren funtzioan

Irudian ikus daitekeenez, osagai bat proportzio oso handian dagoenean beteko da Raoult-en legea (azetonarentzat, ezker aldean, eta, karbono disulfuroarentzat, eskuinaldean).

Lurrun-presio/konposizio diagramak erabili beharrean, irakite-tenperatura/konposizio diagramak erabiliz gero, portaera ideala ez denean, makurrek oso itxura bitxia har dezakete, ur/propanol sisteman bezala:



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

### 5.9. irudia: Ur/propanol sistemaren irakite-tenperatura, konposizioaren funtzioan

Irudi horretan, ikus daiteke likidoaren eta lurrunaren makurrak nahiko desbideratzen direla portaera idealetik, baina badago puntu bereizgarri edo bitxi bat, % 71,7ko konposizioaren inguruan. Puntu horretan, bi makurrek bat egiten dute. Zer ondorio dakar horrek? Ur/propanol nahaste batetik abiatuz, ezinezkoa izango da zutabearen goiko aldean propanol purua eta beheko aldean ura lortzea destilazio zatikatua erabiliz; izan ere, lehen ikusi ditugun urratsak emanez, % 71,7ko konposizioa duen nahastera iritsiko gara une batean, eta, nahaste hori lurrundutakoan, haren lurrunak likidoaren konposizio berbera izango du. Beraz, berotu-hoztu zikloak askotan egin izanagatik, ez genuke lortuko konposizio hori aldatzea.

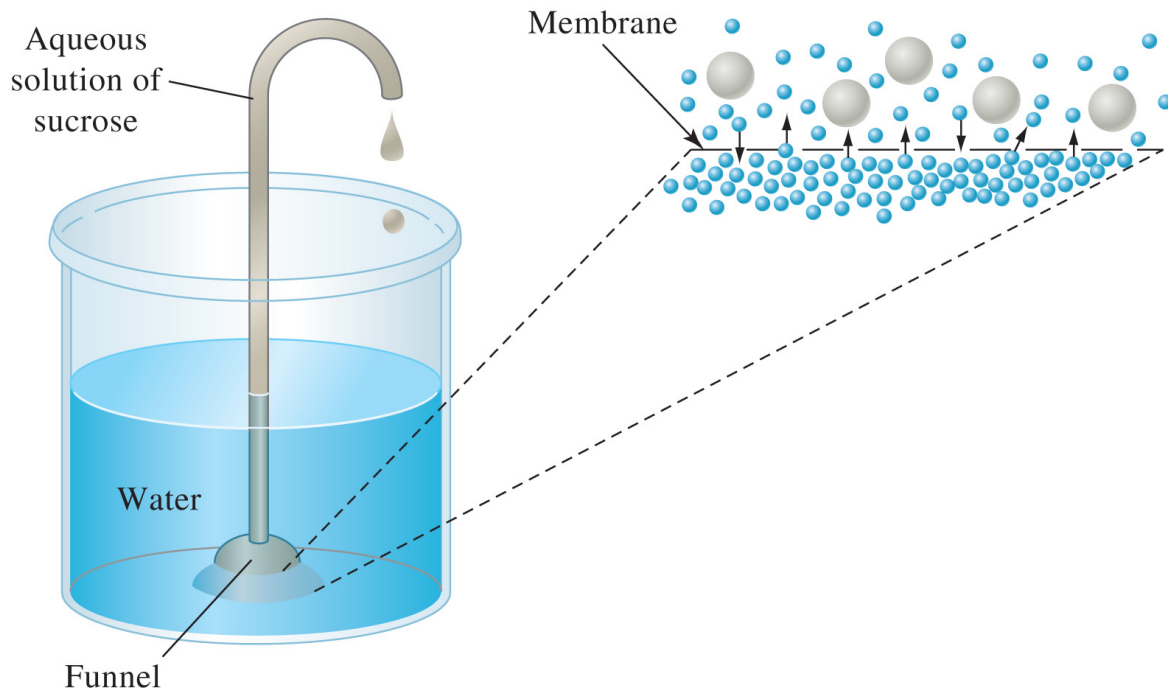
Era horretako diagramak dituzten nahastei azeotropo esaten zaie; nahaste azeotropikoek irakite-tenperatura konstantea dute, ez beste nahasteetan bezala.

Azeotropoetan ezagunenetakoa % 96ko etanol- eta ur-konposizioa da. Horrexegatik, etanolaren disoluzio diluituak destilatuz, % 96ko purutasuna duen etanola lor daiteke, baina ezin da guztiz purifikatu eta gelditzen den ura kendu; purutasun horixe duen etanola da bizitza arruntean edo industrian erabiltzen den etanol gehiena.

### 5.7.- PRESIO OSMOTIKOA

Azkenengo galderan aztertu diren disoluzio edo nahasteetan, bi osagaiak lurrunkorrek dira. Badira beste disoluzio batzuk, oso arruntak, osagaietako bat lurrunkorra (disolbatzailea) eta bestea ez-lurrunkorra (solutua) dutenak. Raoult-en legea disolbatzaileari aplikatu diezaikegu, eta ongi samar beteko da disoluzio diluituetan.

Demagun badugula ura eta azukre-disoluzio urtsu bat. Hasieran, estalki batek bereizten ditu biak, baina, estalkia kendutakoan, mintz erdiragazkorrek ur molekulak pasatzen utziko du, bi noranzkoetan, baina azukre molekulak ez dute mintza zeharkatuko.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

### 5.10. irudia: Osmosiaren fenomenoaz azaltzen duen irudia

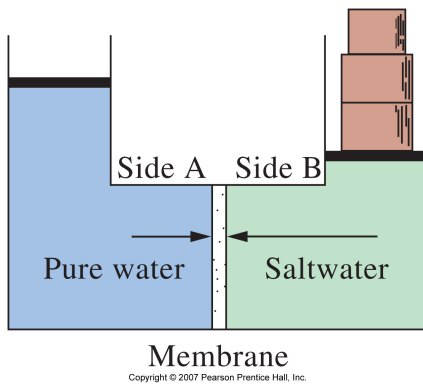
Denborak aurrera egin ahala, hodiko maila igo egingo da, ur molekula gehiago sartzen ari direlako disoluzioan, irten baino. Prozesu horrek horrela jarraituko du sistema orekara heldu arte, eta, une horretan, hodian dagoen mailak presio bat egingo du, uraren gainean dagoena baino handiagoa. Presio horri presio osmotikoa esaten zaio.

Esandako prozesua alderantziz ere azaldu daiteke: sakarosa-disoluzioaren gainean presioa eginez, uraren transferentzia netoa (uretatik disoluziora eta disoluziotik uretara) zero izatera hel daiteke. Hori gertatutakoan, disoluzioaren gainean ezarritako presioa izango da presio osmotikoa. Presio osmotikoan, ez du eraginik zer substantzia disolbatu den, baizik eta zenbat partikula dauden. Era horretako propietateei propietate koligatibo esaten zaie. Presio osmotikoa kalkulatzeko, ekuazio hau baliagarri izan daiteke, disoluzio diluitu ez-ionikoetan:

$$\pi \cdot V = nRT$$

Ekuazio horretan,  $\pi$  presio osmotikoa,  $V$  disoluzioaren bolumena,  $n$  disolbatutako mol kopurua,  $R$  gasen konstante unibertsala eta  $T$  temperatura dira.

Osmosiak baditu aplikazio praktiko garrantzitsuak; adibidez, solutu ezezagunen pisu molekularra lortzeko (aplikazio oso garrantzitsua polimeroetan), gaixoei injektatzen zaizkien zain barneko injekzioen kontzentrazioa kalkulatzeko, itsasoko ura gatzgabetzeko (hori, egiaz, ez da osmosia, alderantzizko osmosia baizik). Itsasoko ura duen aldean disoluzio horren osmotikoa baino handiagoa den presioa ezarriz gero, alderantzizko prozesua gertatuko da, hau da, ura disoluzio gazitik beste ingurunera pasatu, eta ur garbia lortuko dugu.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

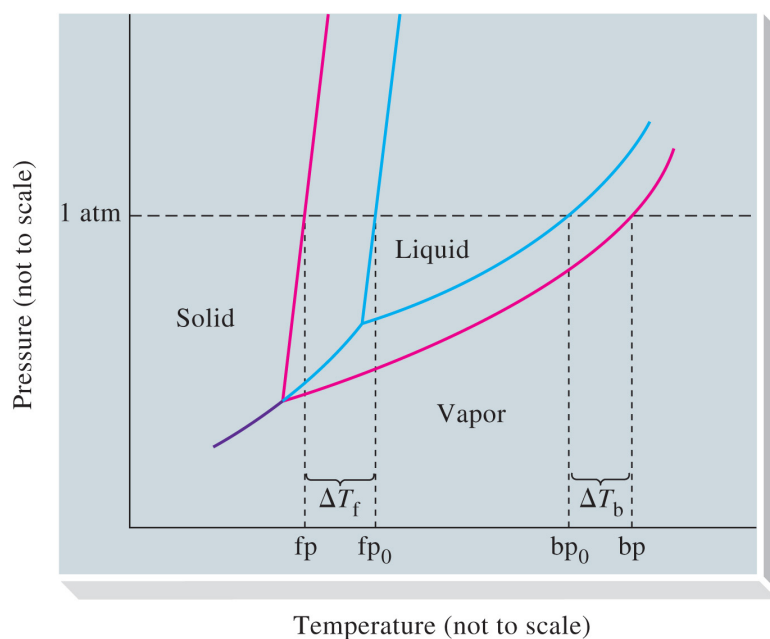
*5.11. irudia: Alderantzizko osmosia*

## **5.8.- DISOLUZIOEN IRAKITE-PUNTUA IGOTZEA ETA IZOZTE-PUNTUA JAISTEA**

Orain baino lehen ikusi dugu zer gertatzen zaion disolbatzaile baten lurrun-presioari solutu bat gehitutakoan. Lurrun-presioa txikitu egiten da, eta, portaera ideala baldin bada, Raoult-en legeak adieraziko du disolbatzailearen lurrun-presioak behera egin duela.

Irudi honetan, substantzia baten fase-diagrama agertzen da; lerro urdinak disolbatzaile puruaren lurrun-presioaren makurra, fusioarena eta sublimatzearena dira, eta lerro gorriak, berriz, disoluzio batenak.





Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

### 5.12. irudia: Disoluzioaren eta disolbatzaile puruaren fase-diagramak

Irudian ikus daitekeenez, disoluzioaren lurrun-presioa azaltzen duen makurrak (makur gorria) sublimatze-makurra ebakitzen du, disolbatzaile puruaren kasuan baino tenperatura baxuagoan. Bestalde, substantzia baten irakite-puntu normala eta fusio-puntu normala zehazteko, ikusi behar da zer balio ematen duten likido/lurrun eta solido/likido makurrek 1 atm-n. Irudiari begiratu, garbi gelditzen da, disolbatzaile purua (urdina) disoluzioarekin (gorria) konparatuz gero, fusio-puntua txikiagoa izango dela disoluzioan, eta irakite-puntua, aldiz, handiagoa.

Zenbat eta solutu gehiago disolbatu, orduan eta handiagoa izango da bi puntu horien aldaketa ere; beraz, propietate koligatiboak dira horiek ere.

Bai irakite-tenperaturaren gorakada, bai fusio-puntuaren beherakada modu honetan erlazioa daitezke disolbatutako solutuaren kantitatearekin:

$$\Delta T_f = -K_f \cdot m$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

Bi ekuazio horietan, fusio-puntua zenbat jaisten den eta irakite-tenperatura zenbat igotzen den azaltzen da, disoluzioaren molaltasunaren funtzioan. Kasu bakoitzean, disolbatzaile bakoitzak bereizgarri duen konstante bat agertzen da, bere unitateak gradu/molaltasuna (gradu.kg/mol) izanik. Askotan, bi ekuazioak minus zeinurik gabe azaltzen dira, tenperatura bat edo bestea zenbat aldatu den kalkulatzeko, kontuan izan gabe jaitsi ala den.

Kimikariek betidanik erabili dituzte propietate koligatibo deiturikoak, hainbat aplikazio eta kalkulutarako; adibidez, solutuaren pisu molekularra lortzeko. Baina beste aplikazio praktiko bitxi batzuk ere badituzte, hala nola hotza egiten duenean errepideetan gatza botatzea, autoetako izoztearen aurkako likidoak prestatzeko...

