

Sistemas Binarios Parcialmente miscibles:

En soluciones líquidas o sólidas (¿saben que es una solución sólida?) puede observarse una región de inmiscibilidad y en consecuencia coexistencia de fases, que pueden diferir en la composición y/o en la estructura cristalina. Analicemos el caso de un sistema que presenta una $g(x_B)$ con dos mínimos:

La región $x'_B < x_B < x''_B$ es inestable.

Las regiones $x_B < x^I_B$ y $x_B > x^{II}_B$ son estables.

Las regiones $x^I_B < x_B < x'_B$ y $x''_B < x_B < x^{II}_B$ son metastables ¿Qué implica?

Entre x^I_B y x^{II}_B el sistema presenta dos fases en coexistencia. En los puntos x^I_B y x^{II}_B , $g(x_B)$ tiene una tangente común y los potenciales químicos de las fases I y II cumplen:

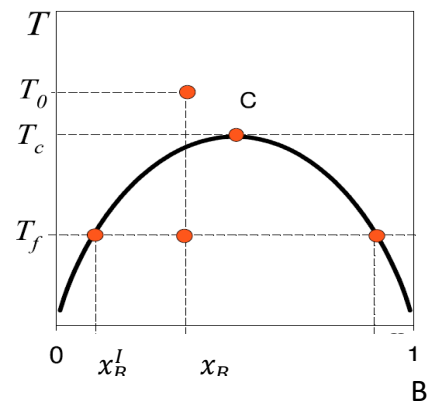
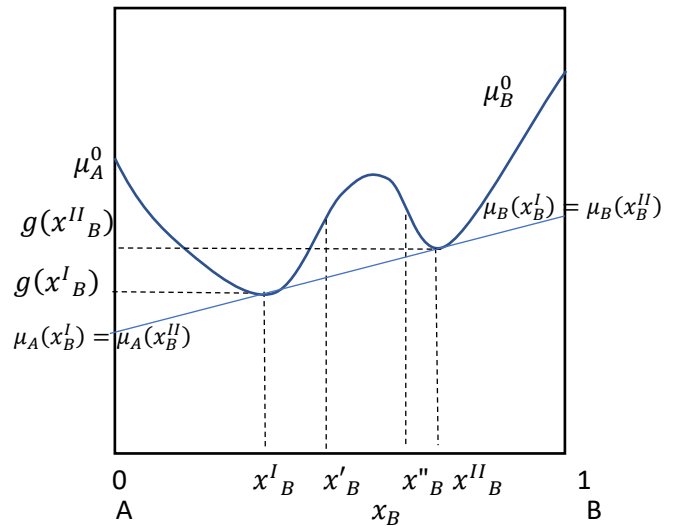
$$\mu_A(x^I_B) = \mu_A(x^{II}_B); \quad \mu_B(x^I_B) = \mu_B(x^{II}_B)$$

La tangente común asegura la igualdad de los potenciales químicos de las componentes en cada fase, por lo tanto, determina las composiciones de las fases coexistentes ¿Cuál es la composición de cada una de las fases en coexistencia?

x^I_B y $x^{II}_B \Rightarrow \Delta x_B = x^{II}_B - x^I_B$, esta discontinuidad juega el mismo rol que la del volumen o la entropía en las transiciones tipo sólido-líquido o líquido-gas, transición de primer orden.

El intervalo de inmiscibilidad se reduce al aumentar la temperatura. Así, se puede presentar un punto en el cual se anula la discontinuidad, llamado punto crítico. La figura muestra el diagrama $T-x_B$ a presión constante. Si partimos de $T > T_c$ el sistema será homogéneo y soluble en todo el intervalo de composiciones. Para $T < T_c$ se separa en dos fases (líquidas) con composiciones dependientes de la temperatura. Este comportamiento no puede ser observado en gases, ¿por qué? Ejercicio graficar la energía libre de Gibbs para las temperaturas T_0 , T_c y T_f .

¿Cómo es el gráfico de energía libre de Gibbs versus x_B en el caso de una solución donde los líquidos son inmiscibles en todas las proporciones. Debe ser cóncavo, es decir, presentar un único máximo. Cabe aclarar que hay otros diagramas que presentan distintos estados, por ejemplo, soluciones que pueden estar en estado gaseoso o líquido.



¿Cuál es el valor de $g(x_B)$ en una mezcla?

-En las regiones de homogeneidad: $g(T, P, x_B) = (1 - x_B)\mu_A(x_B) + x_B\mu_B(x_B)$

-En la región de coexistencia la energía libre debe ser la suma de las energías libres de las fases calculadas en la fracción molar correspondiente pesadas por la fracción molar de cada fase.

Las fracciones de cada fase son $C^I = \frac{N^I}{N} = \frac{N^I_A + N^I_B}{N}$, $C^{II} = \frac{N^{II}}{N} = \frac{N^{II}_A + N^{II}_B}{N}$ y cumplen $C^I + C^{II} = 1$.

$$g^I(T, P, x^I_B) = (1 - x^I_B)\mu_A(x^I_B) + x^I_B\mu_B(x^I_B) \quad \text{y} \quad g^{II}(T, P, x^{II}_B) = (1 - x^{II}_B)\mu_A(x^{II}_B) + x^{II}_B\mu_B(x^{II}_B)$$

Con: $\frac{N^I_B}{N^I} + \frac{N^I_A}{N^I} = x^I_B + x^I_A = 1$ e idem para la fase II: $x^{II}_B + x^{II}_A = 1$.

$$g^{coex}(T, P, x_B) = C^I g^I(x^I_B) + C^{II} g^{II}(x^{II}_B),$$

Por otra parte, en forma global el sistema tiene una fracción molar de la componente B x_B :

$$x_B = \frac{N^I_B + N^{II}_B}{N} = \frac{N^I_B}{N^I} \frac{N^I}{N} + \frac{N^{II}_B}{N^{II}} \frac{N^{II}}{N}$$

$$x_B = x^I_B C^I + x^{II}_B C^{II}$$

$$x_B = x^I_B C^I + x^{II}_B (1 - C^I) = (x^I_B - x^{II}_B) C^I + x^{II}_B$$

Desde donde obtenemos la regla de la palanca: $C^I = \frac{x_B^I - x_B}{x_B^I - x_B^I}$; $C^{II} = \frac{x_B - x_B^I}{x_B^I - x_B^I}$

Modelos para sistemas binarios: Solución Ideal

Modela un sistema de partículas no interactuantes, tipo gas ideal, de modo que al mezclar las componentes solo tenemos efectos entrópicos. Supongamos que inicialmente tenemos n componentes en n compartimientos separados de volumen V_i , a la misma P y T. Cuando abrimos los compartimientos para que las partículas ocupen todo el espacio tenemos para todo el sistema:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V \begin{cases} \Delta U = 0 \\ \Delta V = 0 \text{ con } V = \sum_{i=1}^n V_i \\ \Delta S = \Delta S^m \text{ cambio de entropía por la mezcla} \end{cases}$$

Si usamos la entropía de un gas ideal: $S = [cte.N + NR \ln \left(\frac{U}{N}\right)^c + NR \ln \left(\frac{V}{N}\right)] = Nf(T) + NR \ln \left(\frac{V}{N}\right)$

$$S^0 = \sum_{i=1}^n N_i f_i(T) + N_i R \ln \left(\frac{V_i}{N_i}\right), \quad S^m = \sum_{i=1}^n N_i f_i(T) + N_i R \ln \left(\frac{V}{N_i}\right) \quad \text{y} \quad \Delta S^m = \sum_{i=1}^n N_i R \ln \left(\frac{V}{V_i}\right)$$

Para mantener P y T: $PV_i = N_i RT \quad \text{y} \quad PV = NRT \Rightarrow \frac{V_i}{V} = \frac{N_i}{N}$

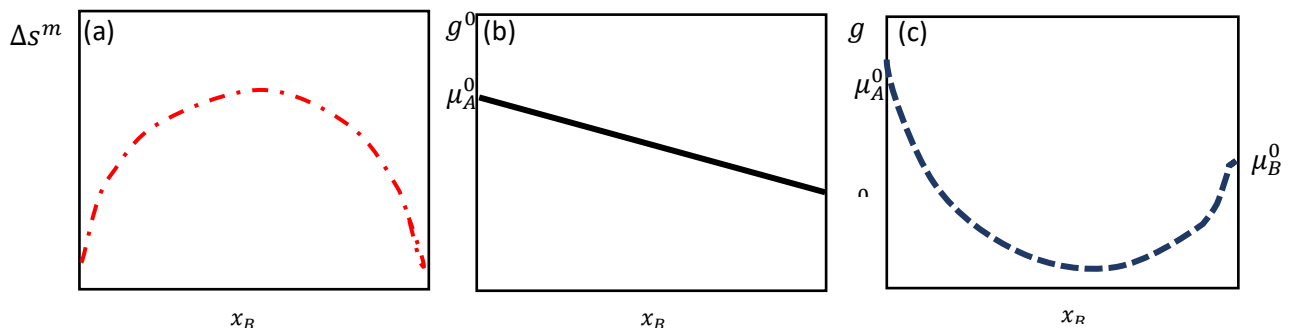
$$\Delta S^m = \sum_{i=1}^n N_i R \ln \left(\frac{N}{N_i}\right) = -NR \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i)$$

Para un sistema binario A-B, n=2:

$$\Delta S^m = -NR(x_B \ln(x_B) + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)), \quad \Delta G^m = NTR(x_B \ln(x_B) + (1 - x_B) \ln(1 - x_B))$$

$$\Delta S^m = -R(x_B \ln(x_B) + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)) \quad \Delta g^m = TR(x_B \ln(x_B) + (1 - x_B) \ln(1 - x_B))$$

Dado que las fracciones molares son menores a 1, $\Delta S^m > 0$, ver figura (a); toma valor máximo $\Delta S^m = R \ln 2$ en $x_B = 0.5$ y es nula en los extremos del intervalo $x_B = 0$ y $x_B = 1$. Además, en los extremos la derivada diverge debido al rápido aumento de la entropía para soluciones diluidas.



Si consideramos que, para los componentes puros, en los compartimientos separados, la energía libre de Gibbs está dada por (ver figura b):

$$g^0 = x_B \mu_B^0 + (1 - x_B) \mu_A^0$$

De modo que la energía libre del sistema mezclado está dada por:

$$g = g^0 - T\Delta S^m = g^0 + TR(x_B \ln(x_B) + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)) \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial x_B} \right|_{T,P} = \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{x_B}{1-x_B}\right) \quad \left. \frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2} \right|_{T,P} = \frac{RT}{(1-x_B)x_B} > 0$$

Como muestra la figura (c), la energía libre de Gibbs, es siempre convexa indicando la ausencia de transiciones de fase, así la entropía favorece la mezcla.

Solución Regular: En este caso, incluimos efectos energéticos debido a la mezcla. Consideremos que las partículas interaccionan con energías u_{AA} , u_{BB} y u_{AB} y que cada átomo o molécula interacciona con z vecinos en promedio independientemente del tipo.

La energía del sistema no mezclado será: $U^0 = \frac{1}{2}z[N_A u_{AA} + N_B u_{BB}]$

$$\text{Si } N = N_A + N_B \quad u^0 = \frac{U^0}{N} \quad u^0 = \frac{1}{2}z[(1 - x_B)u_{AA} + x_B u_{BB}]$$

En la mezcla, cada partícula, independiente de su tipo, tendrá una probabilidad x_B de tener vecinas B y $(1 - x_B)$ de tener vecinas A. De esta forma, la energía de la mezcla será:

$$u^m = \frac{1}{2}z[x_B^2 u_{BB} + 2x_B(1 - x_B)u_{AB} + (1 - x_B)^2 u_{AA}]$$

$$\Delta u^m = u^m - u^0 = \frac{1}{2}z x_B(1 - x_B)[2u_{AB} - u_{BB} - u_{AA}] \begin{cases} \Delta u^m > 0 \text{ si } u_{AB} > \frac{u_{BB} + u_{AA}}{2} & (2) \\ \Delta u^m < 0 \text{ si } u_{AB} < \frac{u_{BB} + u_{AA}}{2} & (3) \end{cases}$$

$$g = g^0 + \Delta u^m - T\Delta s^m$$

Recordando (1) $g = g^0 + \Delta u^m + TR(x_B \ln(x_B) + (1 - x_B) \ln(1 - x_B))$

En el caso (2), el termino energético no favorece la mezcla y compite con el entrópico.

Para suficientemente bajas T la mezcla no será favorable en un intervalo de concentraciones, mientras que en las proximidades de los extremos ($x_B = 0$ o 1) el rápido crecimiento de la entropía de mezcla asegura la estabilidad de la mezcla. En el caso (3) el termino favorece la mezcla aumentando la concavidad de g .

Volviendo al caso (2), los cambios de concavidad permiten determinar los límites de estabilidad de las fases homogéneas, puntos espinodales. La separación de los puntos espinodales decrece con la temperatura, anulándose en la temperatura crítica. Para encontrarlos analicemos el comportamiento de las derivadas de g . Definamos:

$$\lambda = \frac{1}{2}z[2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}]$$

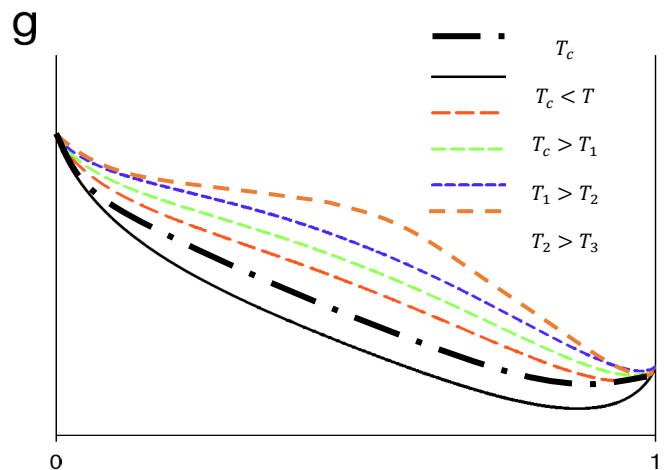
$$g = x_B \mu_B^0 + (1 - x_B) \mu_A^0 + TR(x_B \ln(x_B) + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)) + x_B(1 - x_B) \lambda \quad (4)$$

$$\frac{\partial g}{\partial x_B} = \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{x_B}{1 - x_B}\right) + \lambda(1 - 2x_B)$$

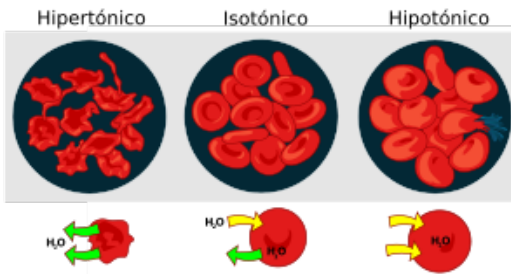
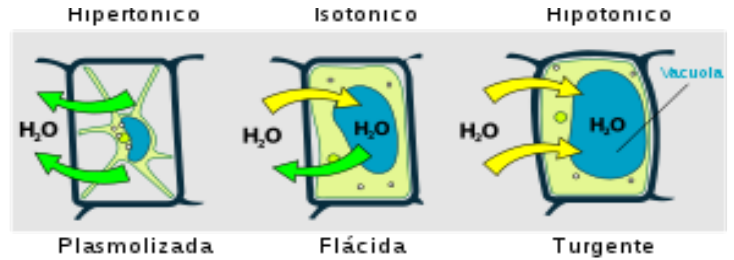
$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2} = \frac{RT}{x_B(1 - x_B)} - 2\lambda$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2} = 0, x_B = \frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{1 - 2RT/\lambda}}{2} \Rightarrow \begin{cases} \lambda > 2RT \text{ dos espinodales} \\ \lambda = 2RT \text{ una solución} \Rightarrow T_c = \frac{\lambda}{2R} \\ \lambda < 2RT \text{ sin espinodales} \end{cases}$$

A $T < \frac{\lambda}{2R}$, las dos soluciones son simétricas respecto de $x_B = \frac{1}{2}$, dentro de esta región $\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2} < 0$, indicando que la región comprendida entre estas soluciones es inestable, no hay solución homogénea. A $T_c = \frac{\lambda}{2R}$, las soluciones coalescen, indica la desaparición de la diferencia de las fases en coexistencia.



Osmosis: Las membranas celulares permiten el paso de moléculas de agua y de todos los solutos permeables hasta que se igualen sus potenciales químicos a ambos lados de la membrana. No obstante, un gran número de especies, tanto en el fluido que rodea la célula como en el citoplasma, no pueden atravesarla. Si la concentración total de soluto es más grande en el fluido que rodea la célula, esta perderá agua, y se dice que el fluido circundante es hipertónico respecto al fluido celular. En caso contrario, cuando la concentración del soluto que no puede atravesar la membrana es mayor en el fluido de la célula, esta ganará agua del líquido hipotónico circundante. Cuando no se produce transferencia neta de agua entre el fluido celular y el que rodea la célula, se dice que los dos fluidos son isotónicos. La sangre es aproximadamente isotónica respecto de las células de un organismo.



Los líquidos de las inyecciones contienen una disolución salina isotónica con la sangre, porque si se inyectara agua directamente, los eritrocitos de la sangre la absorberían por ósmosis hasta estallar. La figura muestra el efecto en los eritrocitos en plasma con distintas concentraciones.

Veamos cómo aplicar los aprendido de soluciones para obtener una expresión que describa este fenómeno. Consideremos una membrana semipermeable, que permite paso de uno de los componentes de la mezcla, el soluto B,

pero no del otro. Si se colocan soluciones de distinta concentración, separadas por la membrana, las moléculas de disolvente, ejemplo agua, pasan desde la solución con menor concentración de B a la de mayor concentración de modo de alcanzar el equilibrio químico. Sin embargo, esta condición no implica que las soluciones ambos lados de la membrana lleguen a la misma composición, sino que se establecerá una diferencia de presión llamada presión osmótica. Consideremos que un lado esta puro, en el equilibrio:

$$\mu_A^0(T, P_0) = \mu_A(T, P, x_B) \quad (5)$$

$$\mu_A(T, P, x_B) = \left. \frac{\partial G(P, T, N_A, N_B)}{\partial N_A} \right|_{TPN_B} = g(T, P, x_B) - x_B \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B}$$

donde $g(T, P, x_B)$ es dado por la ecuación (4), derivando y simplificando obtenemos:

$$\mu_A(T, P, x_B) = \mu_A^0(T, P) + RT \ln(1 - x_B) + \lambda x_B^2$$

Si la solución es diluida $x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \approx \frac{N_B}{N_A} \approx 0$, haciendo un desarrollo en serie alrededor de $x_B \approx 0$ del logaritmo: $\ln(1 - x_B) \approx -x_B - \frac{1}{2}x_B^2$

$$\mu_A(T, P, x_B) = \mu_A^0(T, P) - x_B RT + \left(\lambda - \frac{1}{2}RT\right) x_B^2$$

Usando $x_B \approx 0$ despreciamos el término cuadrático: $\mu_A(T, P, x_B) = \mu_A^0(T, P) - x_B RT$ (6)

Consideremos la relación de Maxwell $\left. \frac{\partial \mu_A^0}{\partial P} \right|_{TN_A} = \left. \frac{\partial v^0}{\partial N_A} \right|_{TP}$ y $V^0 = N_A v_A^0 \Rightarrow \left. \frac{\partial \mu_A^0}{\partial P} \right|_{TN_A} = v_A^0$

$$d\mu_A^0 = \left. \frac{\partial \mu_A^0}{\partial P} \right|_{TN_A} dP = v_A^0 dP$$

y asumiendo que el líquido es incompresible v_A^0 no depende de P: $\int d\mu_A^0 = \int_{P_0}^P v_A^0 dP$

$$\mu_A^0(T, P) - \mu_A^0(T, P_0) = v_A^0 (P - P_0) \quad (7)$$

Reemplazando 7 y 6 en 5: $v_A^0 (P - P_0) = \mu_A^0(T, P) - \mu_A^0(T, P_0) = \mu_A^0(T, P) - \mu_A^0(T, P) + x_B RT$

Usando que es una solución diluida $v_A^0 = \frac{V^0}{N_A} \approx \frac{V}{N_A}$ y $x_B \approx \frac{N_B}{N_A}$ llegamos a la ecuación de Van't Hoff para la presión osmótica:

$$\Delta P = \frac{x_B RT}{v_A^0} = \frac{N_B RT}{V}$$