



La formación de pares moleculares en el proceso de mezclado y desmezclado

The formation of molecular pairs in the mixing and de-mixing process

Mario A. Alanís García,¹ Alma M. Novelo Torres¹ y Jesús Gracia Fadrique¹

Recepción: 01/12/2020
Aceptación: 13/10/2021

Resumen

Las combinaciones de n elementos tomados de dos en dos, cuantifican el número total de pares posibles formados a partir de los n elementos. Si a cada uno de estos pares se le asigna un potencial atractivo, entonces se puede calcular la magnitud atractiva total entre pares de una misma especie y la magnitud atractiva entre pares diferentes. Este tratamiento puede extenderse a un número mayor de primeros vecinos y entonces responder a la pregunta sobre la solubilidad total o parcial entre líquidos diferentes a través de la construcción de la función de energía libre de Gibbs de mezclado correspondiente.

Palabras clave

Energía libre de Gibbs de mezclado, Lennard-Jones, miscibilidad, entropía mezclado.

Abstract

Combinations of n elements taken two by two, quantify the total number of possible pairs formed from n elements. If each of these pairs is assigned an attractive potential, then the total attractive magnitude between pairs of the same species and the attractive magnitude between different pairs can be calculated. This treatment can be extended to a greater number of first neighbors and then to answer the question about the total or partial solubility between different liquids through the construction of the corresponding mixing Gibbs free energy function.

Keywords

Gibbs free energy of mixing, Lennard-Jones, miscibility, entropy of mixing.

¹Laboratorio de Superficies, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Química, UNAM.

Introducción

La actualización e incorporación de contenidos bibliográficos didácticos a cursos relacionados con la fisicoquímica de superficies (Novelo-Torres, M., *et al*, 2003; Novelo-Torres, M., *et al*, 2005; Viades-Trejo, *et al*, 2007; Sandoval-Ibarra, *et al*, 2015; Alanis-Garcia, *et al*, 2018), y con la termodinámica de mezclas (Novelo-Torres, M., *et al*, 2010; Duque-Vega, *et al*, 2015) que se han publicado en esta revista, *Educación Química*, a lo largo de los años, producto de nuestra experiencia docente, nos han permitido: i) contar con material en español, actualizado y disponible para nuestros estudiantes de diversas carreras de acuerdo al temario oficial, ii) tener material didáctico de apoyo en caso de requerir un refuerzo a los conocimientos, empleando la nomenclatura convenida, que no siempre se encuentra disponible en la bibliografía convencional de los cursos, iii) inducir a los alumnos a la búsqueda de bibliografía más especializada (libros, artículos de investigación, y tesis de diversos niveles) de acuerdo a cada tema y, iv) tener material de divulgación de temas obligatorios por el temario oficial pero, empleando mecanismos y visiones no tradicionales, con el fin de facilitar su comprensión. En ese sentido, el estudio de la estabilidad termodinámica de mezclas líquidas binarias en los cursos básicos de fisicoquímica a nivel licenciatura no se aborda, a excepción del modelo de mezclas ideales (Castellan, 1983; Levin, 2011; Engel *et al*, 2013), y del caso de mezclas poliméricas, en cursos más avanzados (Denbigh, 1981; Prausnitz *et al*, 2000) empleando modelos como el de Flory-Huggins o haciendo uso de los coeficientes de actividad. Sin embargo, la pregunta sobre en qué circunstancias dos líquidos simples se mezclan y bajo cuáles casos no, prevalece y, responderla, empleando un modelo *no ideal* resultaría ilustrativo, enriquecedor y abriría la discusión sobre otros modelos más refinados, siendo también útil como texto introductorio para asignaturas como Termodinámica estadística. Adicionalmente, en el desarrollo de este modelo, se requieren diversas herramientas conceptuales de cursos de física básica que aquí son integradas y cuyo contenido se ha revisado en otros cursos del mismo nivel, por ejemplo, el empleo de una función de energía potencial, que es un tema estudiado en los primeros cursos de Mecánica Clásica de nivel licenciatura.

En este trabajo se propone el uso de un solo parámetro (A) en la función de energía libre de mezclado (ΔG_{mz}) para un sistema binario líquido-líquido. Empleando: i) el parámetro A , que contiene información sobre la interacción entre dos especies químicas iguales o distintas (A proviene del tipo más simple de interacción supramolecular por pares en la mezcla), ii) la configuración de especies químicas participantes por pares, es decir resultado de las combinaciones de n elementos tomados de dos en dos y, iii) la definición de la entropía propuesta por Boltzmann, es posible llegar a expresiones termodinámicas útiles, que pueden ser empleadas para la interpretación de datos experimentales. El modelo que se presenta en este trabajo considera a las fases condensadas, en este caso a los líquidos, como sistemas formados por partículas distribuidas en una malla. En esta representación se toman en cuenta únicamente contribuciones *configuracionales* en el sistema para el estudio microscópico del proceso de mezclado.

El interés del estudio de la estabilidad termodinámica de mezclas abarca campos como la formulación y manufactura de productos farmacéuticos, productos alimenticios, industriales, cosméticos etc., debido a que, en todos estos casos, la formulación de artículos que se requieran mezclas líquidas estables es imprescindible evitar la segregación en dos

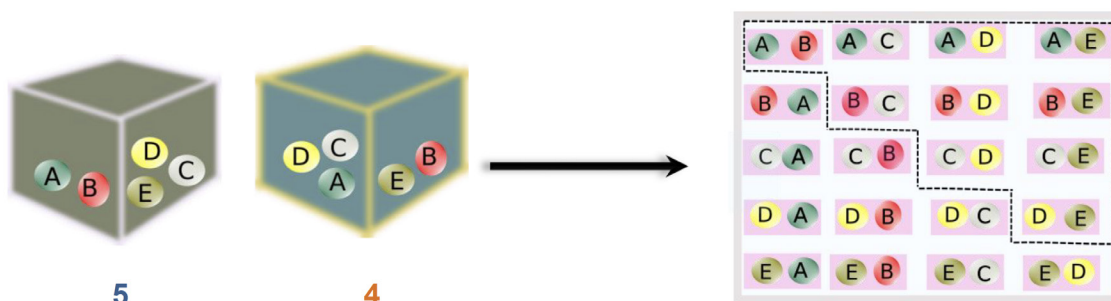
fases, ya que perderían su utilidad o beneficio. También, en procesos de separación por extracción líquido-líquido, común en la industria, cuando terceros componentes migran de forma selectiva de una fase líquida a otra.

Desarrollo

Cuando dos líquidos puros entran en contacto a la misma temperatura y presión, encontramos dos posibles escenarios: los líquidos se mezclan en todas proporciones formando una sola fase líquida homogénea o segregan formando dos fases líquidas; cada una de ellas homogénea o bien, mutuamente saturada. En el caso de la mutua saturación, la fase superior contiene mayoritariamente uno de los componentes mientras que la fase inferior contiene mayoritariamente al otro componente; cada una de las dos fases es homogénea con composición fija o de equilibrio con iguales temperatura y presión. Supongamos que, dadas la temperatura, T y la presión p , un líquido A que contiene N_A moléculas se mezcla con un líquido B, con N_B moléculas. La situación más simple de interacción entre moléculas es la formación de pares entre ellas. Los pares posibles en una mezcla binaria son de tres tipos: los pares de la primera especie consigo misma, los pares de la segunda especie consigo misma y los pares entre especies diferentes. Bajo este modelo, se intuye que el proceso de mezclado está favorecido cuando existen más interacciones y de mayor intensidad entre pares distintos. El proceso de segregación en dos fases implicaría un escenario contrario.

Antes de discutir cómo interactúan estos pares de partículas, primero es necesario establecer el conteo de *número de pares*, dado que se conoce tanto el número total de partículas y así como el número de partículas de cada especie. Con este fin, considérese un número reducido de partículas distinguibles (etiquetables) digamos cinco; marcadas como A, B, C, D, y E. Nos preguntamos sobre el número total de pares posibles a formar, para lo cual tomaremos dos celdas contiguas (Figura 1), donde en una primera celda colocamos cualesquiera de las cinco partículas y una vez seleccionado el primer compartimento, para el segundo sólo tendremos cuatro alternativas.

FIGURA 1. Pares de partículas formados a partir de 5 partículas distinguibles. El cinco debajo del cubo verde indica que de este primer conjunto se puede tomar cualquiera de sus cinco elementos; para el segundo conjunto sólo es posible tomar cuatro.



El número de pares totales, como se aprecia en la Figura 1, es $5 * 4$ pero, como el par (i,j) es el mismo que el par (j,i) , el número total de pares *distintos* será $\frac{(5 \times 4)}{2} = 10$ ¹ (encerrados con líneas punteadas en la Figura 1), es decir, se debe dividir por dos para evitar contar dos veces el mismo par. Nótese que el cálculo anterior corresponde a las combinaciones de cinco elementos tomados por pares.¹

$$\binom{5}{2} = C_2^5 = \frac{5!}{2!3!} \quad (1)$$

¹ La notación para combinaciones C , de n elementos tomando k de ellos: $\binom{n}{k}$.

De esta manera, el número total de pares de la primera especie con N_A partículas es

$$\binom{N_A}{2} = \frac{N_A!}{2!(N_A-2)!} = \frac{N_A(N_A-1)}{2} \quad (2)$$

De la misma forma para las N_B partículas de la segunda especie

$$\binom{N_B}{2} = \frac{N_B!}{2!(N_B-2)!} = \frac{N_B(N_B-1)}{2} \quad (3)$$

Como N_A y N_B son muy grandes, entonces $(N_A - 1) \approx N_A$ y $(N_B - 1) \approx N_B$, por lo que las expresiones (2) y (3) se simplifican a

$$\binom{N_A}{2} \approx \frac{N_A^2}{2}; \quad \binom{N_B}{2} \approx \frac{N_B^2}{2} \quad (4)$$

El número de pares en la mezcla de las dos especies ($N_A + N_B = N$), bajo los mismos argumentos es

$$\binom{N_A+N_B}{2} = \frac{(N_A+N_B)!}{2!(N_A+N_B-2)!} = \frac{(N_A+N_B)(N_A+N_B-1)}{2} \quad (5)$$

$$\approx \frac{(N_A+N_B)^2}{2} = \frac{N_A^2}{2} + N_A N_B + \frac{N_B^2}{2} \quad (5.1)$$

El estado inicial (antes del mezclado) es el de los dos líquidos puros y el número de pares están indicados en las ecuaciones (3) y (4); una vez en contacto, el estado final y los pares correspondientes están dados por la ecuación (5.1). Las diferencias entre estado final e inicial, corresponde a la diferencia de la ec. (5.1) menos la ec. (4).

$$\binom{N_A+N_B}{2} - \binom{N_A}{2} - \binom{N_B}{2} = N_A N_B \quad (6)$$

La ec. (6), es el número de pares (i, j) , donde i es un elemento del conjunto de partículas del líquido A, y j un elemento del conjunto de partículas del líquido B, formados en el proceso de mezclado.

La formación de pares moleculares es el resultado de la interacción entre partículas mediada por la *función de energía potencial* entre ellas; este ordenamiento molecular compete con un mecanismo paralelo: la agitación térmica², que se opone a la formación de estructura. Esta energía termo-cinética es la responsable de la no estructura y el azar molecular, donde ocurren *todos los posibles arreglos* en una mezcla líquida compuesta por N_A partículas de una especie y N_B partículas de una segunda especie.

Entropía de mezclado

Es posible extender el procedimiento de contar los pares posibles a partir de N partículas, para contar el número de subconjuntos posibles de tamaño N_A a formar, partiendo de N partículas disponibles. El problema del cálculo de pares, extendido a N_A partículas, se reduce a N_A posiciones donde se puede instalar N partículas.

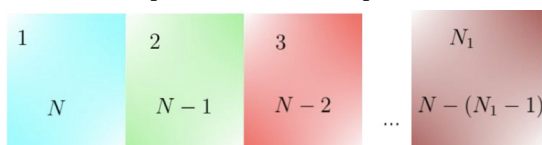


FIGURA 2. Acomodo de N partículas en N_1 arreglos. En este caso, $N_1 = N_A$.

² En este modelo no hay contribución de otra índole que no sea la configuracional (ni estados cuánticos de las partículas, y por tanto, transiciones electrónicas, ni vibracionales, ni rotacionales, ni movilidad etc.).

En la posición 1, podemos instalar una de las N partículas, en la posición dos $N - 1$ partículas y en la posición 3, $N - 2$ partículas, así hasta que en la posición N_A , restan $N - (N_A - 1)$ partículas y entonces el número de arreglos es como

$$N(N - 1)(N - 2)(N - 3) \dots (N - N_A + 1) \quad (7)$$

Sabiendo que $N - N_A = N_B$ entonces al multiplicar y dividir la ec. (7) por $N_B!$ obtenemos que

$$N(N - 1) \dots (N - N_A + 1)(N - N_A)!(N - N_A)! = \frac{N!}{N_B!} \quad (8)$$

Al dividir por $N_A!$ arreglos obtenemos

$$\frac{N!}{N_A!N_B!} \quad (9)$$

al dividir por $N_A!$, se cancela el orden ya que el número de arreglos de N_A partículas en N_A posiciones es $N_A!$, como se ilustra en la Figura 3.

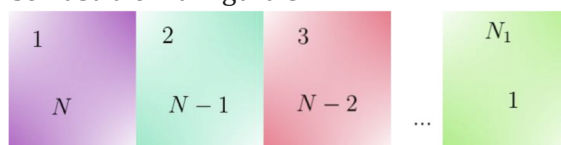


FIGURA 3. Arreglos de N_A partículas en $N_1 = N_A$ posiciones.

La ec (9) representa el número de combinaciones de N partículas formadas de N_A en N_A o de N_B en N_B subconjuntos. De acuerdo con Boltzmann, la ec. (9) está relacionada con la entropía del sistema de acuerdo con

$$S = k \ln \Omega_{total} \quad (10)$$

Donde S es la entropía, k la constante de Boltzmann y Ω_{total} ³ el número de microestados accesibles al sistema consistentes con las restricciones de este mismo. En este caso, Ω es la ec. (9).

Tomando el logaritmo natural de 9 se tiene que

$$\ln \frac{N!}{N_A!N_B!} = \ln N! - \ln N_A! - \ln N_B! \quad (11)$$

Mediante la aproximación de Stirling⁴, se tiene que para la ec. (11)

$$\ln N! = \ln(N_A + N_B)! = (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - (N_A + N_B) \quad (12)$$

$$\ln N_A! = N_A \ln N_A - N_A \quad (13)$$

$$\ln N_B! = N_B \ln N_B - N_B \quad (14)$$

Sustituyendo las ecs. (12, 13, 14) en la ec (10)

$$\begin{aligned} \Delta S_{mz}^{conf} &= \Delta S_{mz} = S_{A+B} - (S_A + S_B) \\ &= k(N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B) \end{aligned} \quad (15)$$

³ La función Ω_{total} debe tomar en cuenta todas las contribuciones incluidas las debidas a los estados cuánticos y sus consecuencias: una contribución es la debida a la configuración del sistema, en este modelo sólo se toma en cuenta dicha contribución.

⁴ La aproximación de Stirling para $N \gg 1$: $\ln N! \approx N \ln N - N$.

Donde, ΔS_{mz}^{conf} representa el cambio en la *entropía configuracional* del sistema. S_1 y S_2 son cero debido a que para el estado formado únicamente por partículas de A ó B, sólo se tiene una única configuración del sistema, entonces

$$\Delta S_{mz} = k \left(N_A \ln \frac{N}{N_A} + N_B \ln \frac{N}{N_B} \right) \quad (16)$$

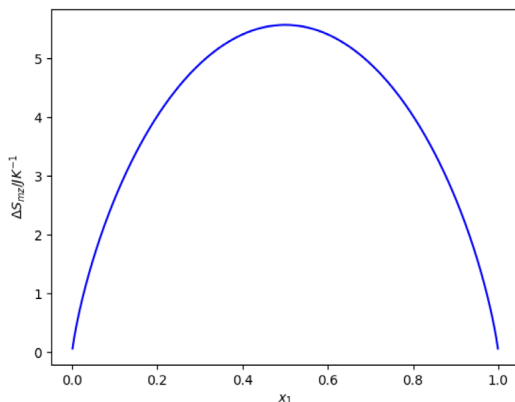
Dado que la fracción mol $x_A = \frac{N_A}{N}$ y $x_B = \frac{N_B}{N}$, se tiene

$$\Delta S_{mz} = -kN(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (17)$$

Nótese que la ΔS_{mz} es independiente de la temperatura, lo cual es consecuencia de haber asumido un modelo puramente configuracional y coincide con el cambio de entropía de una *mezcla ideal*. Para un mol total de mezcla, recordando que $R = kN_A$, la ec. (17), adquiere la forma

$$\Delta S_{mz} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (18)$$

FIGURA 4. Gráfica de la ec. (18) en función de la fracción mol de uno de los componentes. Nótese que tiene un máximo cuando se mezclan al 50% de cada componente en fracción mol.



Energía de interacción

Hasta aquí, sólo se ha cuantificado de número de pares posibles entre moléculas iguales y distintas, así como calculado los arreglos al azar en una mezcla binaria, pero ¿Cuál es la cantidad de energía para que dos o más partículas se reúnan por efectos atractivo-repulsivos, a una distancia tal que adquieran condiciones de equilibrio? Para responder esta pregunta, considérese dos moléculas simples, esféricas y de tamaño similar. La energía

potencial entre esas dos partículas, Γ , es una función de la distancia r que las separa. La fuerza de atracción-repulsión entre estas dos moléculas, F , está relacionada con la energía potencial $\Gamma(r)$ entre ellas, por la ecuación

$$F = -\frac{d\Gamma(r)}{dr} \quad (19)$$

Donde $\Gamma(r)$ es la energía asociada para establecer una configuración espacial determinada del sistema, en este caso, dada una distancia r . También se suele interpretar como la energía necesaria para trasladar una molécula A desde una distancia infinita a una posición r , de otra molécula B.

A distancias de varios diámetros moleculares, la fuerza entre partículas es atractiva ($F < 0$), mientras que a distancias cortas la fuerza de interacción es repulsiva ($F > 0$); a distancias muy grandes entre partículas la fuerza de interacción es nula ($F = 0$)

Es sobre el esquema anterior, que la energía potencial total se expresa como la suma de dos contribuciones

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{rep} + \Gamma_{at} \quad (20)$$

Donde Γ_{rep} se refiere a la energía potencial repulsiva y Γ_{at} a la energía potencial atractiva.

En un primer panorama, en el que las fuerzas operan entre moléculas, éstas dependen únicamente de la posición relativa r , entre ellas, entonces, la energía potencial total se puede escribir de manera simplificada como

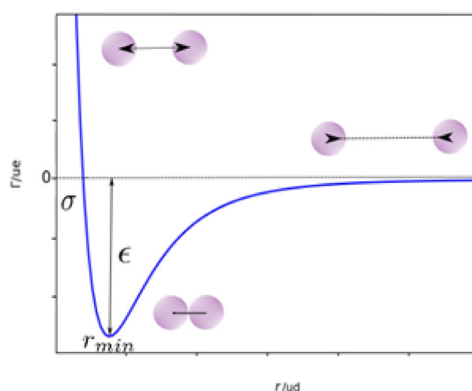
$$\Gamma_{total} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (21)$$

Donde A y B son constantes.

Dentro de la familia de modelos con la estructura matemática de la ec. (21), conocidos como *Potenciales de Mie*, el potencial de Lennard-Jones (LJ) ec. (22), es el más empleado (Figura 5)

$$\Gamma_{total} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (22)$$

FIGURA 5. Gráfica de la ec. (21), representa un potencial típico de LJ. Las esferas de color magenta representan dos partículas; en el mínimo de la función existe un balance atractivo-repulsivo. ue : unidades de energía, ud: unidades de distancia.



La ec. (22) en la gráfica (Figura 5) presenta un mínimo en el punto (r_{min}, ϵ) ; r_{min} es la distancia o posición donde se ubica el mínimo y ϵ la profundidad del pozo del potencial o energía mínima o de equilibrio entre las dos moléculas. Para valores mayores a r_{min} , la derivada es positiva, en r_{min} es cero y para valores menores a r_{min} la derivada es negativa

$$\frac{d\Gamma(r)}{dr} > 0 ; r > r_{min} \quad (23)$$

$$\frac{d\Gamma(r)}{dr} = 0 ; r = r_{min} \quad (24)$$

$$\frac{d\Gamma(r)}{dr} < 0 ; r < r_{min} \quad (25)$$

Así, de acuerdo con la ecs. (23, 24 y 25), cuando $r > r_{min}$, la fuerza es atractiva ($F < 0$) mientras que para $r < r_{min}$, la fuerza de interacción es repulsiva ($F > 0$); en $r = r_{min}$, atracción-repulsión se compensan. Esta ecuación expresa que a distancias grandes se presenta atracción entre moléculas, mientras que a distancias cortas se repelen. Nótese que la distancia σ donde $\Gamma(r)$ es cero, pero la fuerza es distinta de cero.

$$r = \sigma \quad (26)$$

$$\Gamma(\sigma) = 0 ; F(\sigma) \neq F^* \quad (27)$$

Entalpía de mezclado

Del conteo del número de pares posibles entre N_A y N_B moléculas ec. (7) ahora es posible calcular la contribución energética del proceso de mezcla debida a la formación de interacciones entre especies. Para facilitar cálculos posteriores consideremos que los volúmenes molares v_1 y v_2 son similares (esto lleva a que el volumen en exceso de la mezcla sea cero, y $\Delta V_{mz} = 0$), de modo que en términos de la entalpía de la mezcla se tiene que

$$\Delta H_{mz} = \Delta U_{mz} + P\Delta V_{mz} = \Delta U_{mz} \quad (28)$$

Consideremos que la interacción entre moléculas sólo ocurre con los primeros vecinos en una red cuasi cristalina (malla) y, además, la molécula central se encuentra rodeada por z vecinos (Figura 6), entonces se tendrá tantos pares como primeros vecinos (típicamente entre 4 y 6 moléculas).

Pensemos que la energía potencial entre las especies $i, j = A, B$ está dada por la función Γ_{ij} e interactúan con energía ε_{AA} , ε_{AB} y ε_{BB} es decir

$$\Gamma_{ij}(r_{mez}) = \varepsilon_{ij}, i, j = A, B \quad (29)$$

donde r_{mez} es la distancia entre las especies i, j en la mezcla. El cambio de energía potencial de la mezcla es

$$\Delta E = E_{mez} - (E_{A,puro} + E_{B,puro}) \quad (30)$$

E_{mez} corresponde a la energía neta de interacción entre todos los posibles pares formados en la mezcla y $E_{A,puro}$ y $E_{B,puro}$ son las energías de interacción en los líquidos puros.

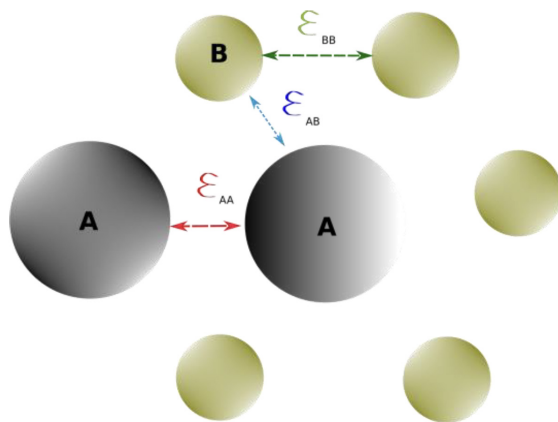


FIGURA 6. Molécula central A rodeada de seis moléculas y sus interacciones ε_{ij} , $i, j = A, B$. En este caso $z = 6$.

Considérese la Figura 6. La energía ε_{mez} tiene tres contribuciones: la energía de los pares A-B, los A-A y B-B, en la mezcla, que corresponden a ε_{AB} , $\varepsilon_{A,mez}$ y $\varepsilon_{B,mez}$, respectivamente. Cada uno de estos términos es proporcional al número de pares correspondiente P_{ij} , $i, j = A, B$.

$$\varepsilon_{A,mez} = P_{AB} \varepsilon_{AB} \quad (31)$$

y análogamente para $\varepsilon_{A,mez}$ y $\varepsilon_{B,mez}$:

$$E_{A,mez} = P_{A,mez} \varepsilon_{AA} \quad (32)$$

$$E_{B,mez} = P_{B,mez} \varepsilon_{BB} \quad (33)$$

Para encontrar la cantidad de pares P_{ij} recuérdese las ecs. (4) y (7). La mezcla ocurre aleatoriamente de modo que, dada una molécula, como la mostrada en la Figura 6, la probabilidad de encontrar una molécula A en el sitio central es $\frac{N_A}{N}$ y la probabilidad de encontrar una molécula B adyacente es $\frac{N_B}{N}$, la probabilidad de hallarlas juntas es la misma probabilidad de encontrar una molécula B central y una A adyacente o viceversa, de modo que la probabilidad total es $\frac{2N_A N_B}{N^2}$. Si se multiplica dicha probabilidad por el total de pares en la mezcla, $\frac{zN}{2}$ se obtiene P_{AB}

$$E_{AB,mez} = \frac{zN}{2} \left(\frac{2N_A N_B}{N^2} \right); E_{AB} = z \frac{N_A N_B}{N} \varepsilon_{AB} \quad (34)$$

Al aplicarse el mismo tratamiento a $E_{A,mez}$, $E_{B,mez}$, $E_{A,puro}$ y $E_{B,puro}$ se llega a las expresiones siguientes

$$E_{A,mez} = z \frac{\varepsilon_{AA} N_A^2}{2N}; E_{B,puro} = z \frac{\varepsilon_{BB} N_B^2}{2N}; E_{A,puro} = z \frac{\varepsilon_{AA} N_A}{2N}; E_{B,puro} = z \frac{\varepsilon_{BB} N_B}{2N} \quad (35)$$

Al sustituir las expresiones (35) en (30), tomando en cuenta las ecs. (31)-(33) se llega a que

$$\Delta E = z\chi \frac{N_A N_B}{N} \quad (36)$$

Donde

$$\chi = \varepsilon_{AB} - \left(\frac{\varepsilon_{AA}}{2} + \frac{\varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (37)$$

El parámetro χ es una cantidad que pone en competencia a dos términos: ε_{AB} asociada a interacciones adhesivas, es decir, entre moléculas de distinta naturaleza química y los

términos ε_{AA} y ε_{BB} , asociadas a interacciones cohesivas, interacciones de las especies químicas consigo mismas. La energía de interacción entre pares en la mezcla ec. (36) es proporcional a $N_A N_B$ de acuerdo con la ec (7). Para estos procesos, $\Delta E = \Delta U_{mz}$ ⁵, entonces

$$\Delta H_{mz} = \Delta U_{mz} = A \frac{N_A N_B}{N} \quad (38)$$

Donde $A = z\chi$.

Nótese que la entalpía de la mezcla ec (38) es independiente de la temperatura.

Si $A > 0$, $\Delta H_{mz} > 0$ y se tiene un proceso endotérmico, lo cual se traduce que, en el estado de mezclado, la formación de interacciones entre especies distintas requiere suministro de energía; no es un fenómeno favorable bajo las condiciones establecidas. El caso contrario, $A < 0$, indica que la formación de interacciones entre especies distintas es favorable.

Energía libre de Gibbs de mezclado

Para el proceso de mezclado, la expresión de la energía libre de Gibbs de la mezcla (EGM) asociada es

$$\Delta G_{mz} = \Delta H_{mz} - T\Delta S_{mz} \quad (39)$$

Sustituyendo las ecs. (17 y 16.1) en la ec. (38) tenemos

$$\Delta G_{mz} = A \frac{N_A N_B}{N} - kT \left(N_A \ln \frac{N}{N_A} + N_B \ln \frac{N}{N_B} \right) \quad (40)$$

o bien

$$\Delta g_{mz} = Ax_A x_B + kT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (41)$$

Donde $\Delta_{mz} g$ es la energía de Gibbs molar de mezclado.

Una *disolución ideal* es aquella donde la ΔG_{mz} sólo tiene la contribución entrópica ($\Delta G_{mz}^{ideal} = -T\Delta S_{mz}$), es decir, el proceso de mezclado ocurre sin intercambio de calor ni cambio de volumen. Recordando que

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{T,p,N_B} \quad (42)$$

Entonces, el potencial químico del componente A, cuyas contribuciones sólo son entrópicas corresponde a

$$\mu_A^{ideal} = -kT \ln \frac{N}{N_A} = kT \ln x_A \quad (43)$$

Por otro lado, el potencial químico del componente A para este modelo es

$$\mu_A = A \frac{N_B^2}{(N_A + N_B)^2} - kT \ln \frac{N}{N_A} = Ax_B^2 + kT \ln x_A \quad (44)$$

Nótese que la ec. (44) tiene un término adicional; $A(1 - x_A)^2$. Sólo cuando $A = 0$, se recupera la ec. (43). Este término toma en cuenta al parámetro χ , así como a los primeros vecinos, z y es proporcional a la fracción mol del segundo componente al cuadrado; de modo que cuando se tiene una solución de B en A diluida, salvo que el término $|A| \gg 0$, se tendría una disolución muy semejante a una disolución ideal.

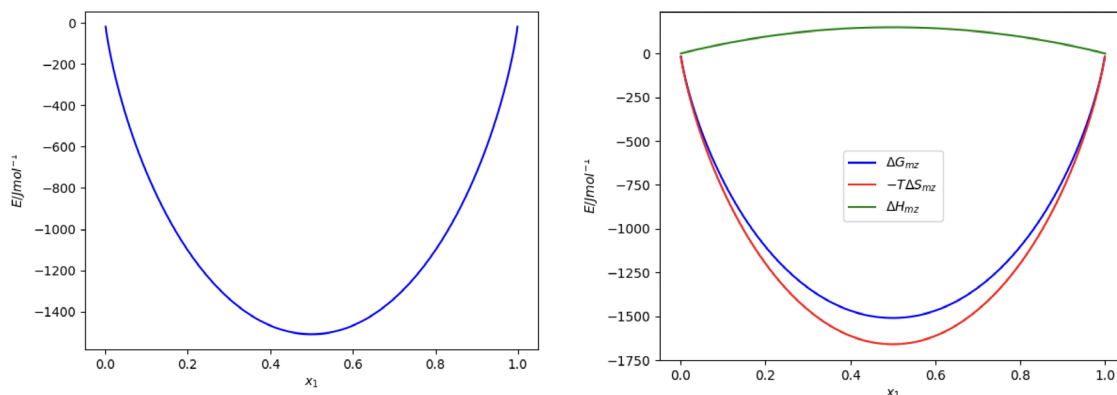
⁵ Este hecho es consecuencia de haber asumido que cada configuración del sistema tiene los mismos *números de estados cuánticos* y lo único que varía es la *configuración geométrica del mismo* (Denbigh, 1984).

FIGURA 7 (izquierda).

Δg_{mz} en función de la fracción mol de alguno de sus componentes, cuando existe miscibilidad total a la temperatura T .

FIGURA 8 (derecha).

Contribuciones entálpica y entrópica a la EGM, en función de la fracción mol de algún componente. La ΔH_{mz} es positiva (con $A > 0$), mientras que la $-T\Delta S_{mz}$ es favorable ($\Delta S_{mz} > 0$).



A continuación, se va a analizar la forma de la función Δg_{mz} , conocida también como *diagrama de estabilidad termodinámica* (DET), a partir de los principios de la termodinámica clásica para estudiar la solubilidad entre dos compuestos, dadas la T y la p .

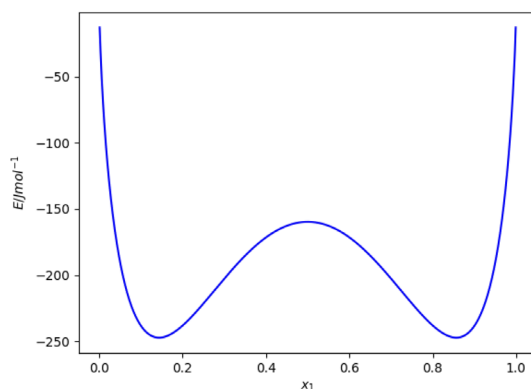
La ec. (41) contiene una contribución entálpica y una contribución entrópica; la primera presenta una forma cóncava, mientras que la segunda convexa. La competencia de estas dos contribuciones genera dos tipos generales de comportamientos:

1. Una función negativa en todo el intervalo de composición y concavidad siempre convexa, lo cual indicaría solubilidad total (Figura 7).

2. Una función negativa en todo el intervalo de composición, pero con un máximo emergiendo en algún punto característico y por lo tanto, acompañada de dos mínimos (Figura 9). Como los mínimos representan valores menores en energía de mezclado, estos son estables y preferentes al máximo de la función. Estos mínimos representan las composiciones al equilibrio entre dos fases líquidas.

De esta manera, la condición de solubilidad demanda no solo valores negativos en EGM, sino además que su segunda derivada sea positiva (convexa).

FIGURA 9. EGM cuando existen dos mínimos y un máximo; el sistema presenta miscibilidad parcial.



Estabilidad termodinámica de la mezcla a partir del análisis de la energía libre de mezclado

La característica del equilibrio estable es tal que el potencial termodinámico empleado para estudiar al sistema de interés se encuentre en un valor extremo, este caso

$$dg = 0 \tag{45}$$

Sin embargo, la ec. (45) es una condición necesaria pero no suficiente de equilibrio estable. Para garantizar que ese extremo sea un mínimo debe cumplirse además que

$$d^2g > 0 \tag{46}$$

para este sistema: $g(T, p, x_j)$ y las condiciones (45) y (46) son entonces

$$\left(\frac{\partial \Delta g_{mez}}{\partial x_i}\right)_{T,p} = 0 \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta g_{mez}}{\partial x_i^2}\right)_{T,p} > 0 \quad (48)$$

Aplicando la condición (47) a la ec. (41) se tiene que

$$\left(\frac{\partial \Delta g_{mez}}{\partial x_A}\right)_{T,p} = A(1 - 2x_A) + kT(\ln x_A - \ln x_B) \quad (49)$$

y obteniendo la segunda derivada de (41)

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta g_{mez}}{\partial x_A^2}\right)_{T,p} = -2A + kT \left(\frac{1}{x_A} + \frac{1}{x_B}\right) > 0 \quad (50)$$

donde se obtiene que

$$-2A > -\frac{kT}{x_A x_B} \quad (51)$$

El sentido contrario de la desigualdad (51), indica la región de inestabilidad. Nótese que, para una disolución ideal, $A=0$, por consiguiente, dado que el lado derecho de la desigualdad (51) siempre es negativo, se concluye que, para ese modelo, no puede existir segregación de fases; una disolución ideal siempre es estable. Cuando $A = 2kT$, el valor más pequeño que satisface a (51), se tiene que la región de inestabilidad será cuando (Prausnitz, 2000)

$$\frac{A}{kT} > 2 \quad (52)$$

En el caso donde $A = 2kT$, la temperatura T se denomina *temperatura crítica de solubilidad* (TCS) o *temperatura consoluta* T_c .

$$T_c = \frac{A}{2k} \quad (53)$$

Por debajo del valor $A/2k$, existirán dos fases líquidas estables, mutuamente saturadas, con determinadas composiciones cada una. Por arriba de $A/2k$, sólo existirá una sola fase líquida.

Cabe señalar que el signo y magnitud de A (determinado por χ), juega un papel importante dentro de este modelo: i. cuando $A \gg 0$, indicativo de fuerzas intermoleculares cohesivas intensas, la temperatura T_c , para lograr una mezcla líquida homogénea es alta. El caso ideal y en el cual las interacciones adhesivas predominen, siempre se tendrá una sola fase líquida.

En la Figura 10 se muestra un sistema binario disolvente ($1 - x_2$) - soluto (x_2), i) diagrama de estabilidad termodinámica (parte superior) y, ii) diagrama de fases composición- temperatura (parte inferior) a dos temperaturas: T_1, T_2 , con $T_1 > T_2$, en el se muestra la curva binoidal, que separa la región de una fase y la región de dos fases. El modelo desarrollado (ecs. (40) ó (41)) muestra la existencia de una temperatura máxima de solubilidad, llamada TCS, en este caso, superior, sin embargo, no es el único comportamiento observado en

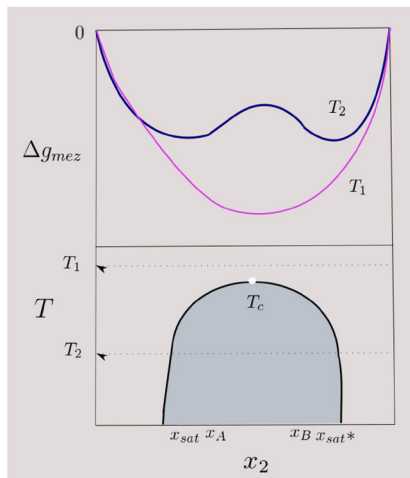


FIGURA 10. Diagramas de fases composición-temperatura y diagrama de estabilidad termodinámica de un sistema que presenta TCS superior.

los sistemas reales pero sí presente en muchos de ellos. Por arriba de este punto crítico, e.g. a T_1 , existe miscibilidad en todas proporciones de soluto y, el DET muestra que la EGM es convexa, es decir con valores de $\Delta g_{mz} < 0$ y con segunda derivada positiva, (ec. (48)), indicando estabilidad termodinámica. Por otro lado, a T_2 , debajo de la TCS superior, se tiene miscibilidad parcial, en el DET se observa un máximo, que indica inestabilidad de la mezcla como un solo líquido. En este caso, no todos los puntos de la curva de Δg_{mz} tienen segunda derivada positiva, mostrando así problemas de estabilidad termodinámica, llevando a la segregación en dos fases líquidas; mutuamente saturadas con composiciones indicadas en el diagrama, x_{sat} y x_{sat}^* , donde, una de ellas es principalmente disolvente con x_{sat} cantidad de soluto y, la otra fase de soluto con x_{sat}^* .

Conclusiones

Se presenta un modelo de la energía libre de mezclado en mezclas binarias, a partir del cambio de la entropía configuracional de un sistema cuasicristalino, cuantificando la formación de pares entre especies distintas, así como un modelo de interacción con energía constante entre los mismos, en condiciones isotérmicas e isométricas. Se muestran los dos tipos de comportamientos posibles para la energía libre de mezclado en términos de sus contribuciones entrópicas-entálpicas así como su representación en un diagrama de fases temperatura-composición.

Bibliografía

- Alanís-García, M. y Gracia-Fadrique, J. (2018) Ecuación de estado superficial de Volmer, *Educación Química*, 29:36-50.
- Castellan, G. (1983) Physical Chemistry. 3a Edición, Addison-Wesley Publishing Company, EE.UU.
- Engel, T. y Reid, P. (2013) Physical Chemistry. 3a edición, Pearson, EE.UU.
- Denbigh, K. (1981) The Principles of Chemical Equilibrium: With Applications in Chemistry and Chemical Engineering, Cambridge University Press.
- Duque-Vega, P. y Gracia-Fadrique, J. (2015) Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado. *Educación Química*, 26:187-194.
- Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B., y Lindamn, B. (2002) Surfactants and polymers in aqueous solutions, 2 ed. Wiley.
- Levelt Sengers, J. (2002) How fluids unmix Discoveries by the School of Van der Waals and Kamerlingh Onnes, Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Amsterdam .
- Levin, I. (2009) Physical Chemistry. 6a edición, Mc Graw Hill, Nueva York.
- Novelo-Torres, M. y Gracia-Fadrique, J. (2003) Idealidad en superficies fluidas. *Educación Química*, 14:220-224.

- Novelo-Torres, M. y Gracia-Fadrique, J. (2005) Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs. *Educación Química*, 16:63-67.
- Novelo-Torres, M. y Gracia-Fadrique, J. (2010) Trayectoria en diagramas ternarios. *Educación Química*, 21:300-305.
- Prausnitz, J.; Lichtenthaler, R.; y Gomes de Azevedo, E. (2000) Termodiámica molecular del equilibrio de fases. 3a Edición, Pearson, Madrid.
- Parzen, E. (1962) Modern Probability Theory and its applications. John Wiley y Sons, Inc., New York.
- Sandoval-Ibarra, F; López-Cervantes, J.; y Gracia-Fadrique, J. (2015) Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química*, 26:307-313.
- Vilenkin, N. (1972) ¿De cuántas formas?, Mir Moscu.
- Viades-Trejo, J, y Gracia-Fadrique, J. (2007) Curvatura y termodinámica. *Educación Química*, 18:128-132.