

Equilibrio de fases

Queremos hallar la solubilidad de un sólido en un solvente. Al igual que en todos los casos anteriores, el punto de arranque es la ecuación de igualdad de potenciales químicos,

$$\mu_k^S = \mu_k^L$$

Supongamos que el sólido cristaliza puro de la solución,

$$f_1^S = \hat{f}_1^L = x_1 \gamma_1 f_1^L$$

Si el sistema se encuentra a la temperatura de fusión,

$$f_1^S = f_1^L$$

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1}$$

Estimación de la fugacidad del líquido

En general, el sólido se encuentra por debajo de su temperatura de fusión, por lo cual es necesario estimar la fugacidad que tendría el líquido en ese estado.

$$\Delta g_{LS} = RT \ln \left(\frac{f^L}{f^S} \right)$$

$$\Delta g_{LS} = \Delta g_{S \rightarrow T_t} + \Delta g_f + \Delta g_{T_t \rightarrow L}$$

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T \Delta s_f = \Delta h_f \left(1 - \frac{T}{T_t} \right)$$

$$\Delta h_{S \rightarrow T_t} = \int_T^{T_t} c_p^s dT$$

$$\Delta s_{S \rightarrow T_t} = \int_T^{T_t} \frac{c_p^s}{T} dT$$

$$\Delta h_{T_t \rightarrow L} = \int_{T_t}^T c_p^L dT$$
$$\Delta s_{T_t \rightarrow L} = \int_{T_t}^T \frac{c_p^L}{T} dT$$

Haciendo los reemplazos,

$$f^L = f^S \exp \left(\frac{\Delta h_f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{1}{T} \int_{T_t}^T \frac{\Delta c_p}{R} dT - \int_{T_t}^T \frac{\Delta c_p}{RT} dT \right)$$

Forma simplificada

$$\ln \left(\frac{f^S}{f^L} \right) = -\frac{\Delta h_f}{RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right)$$

Solubilidad de un sólido puro en un solvente

$$\ln(x_2\gamma_2) = -\frac{\Delta h_{f,2}}{RT_{f,2}} \left(\frac{T_{f,2}}{T} - 1 \right)$$

Solubilidad ideal de un sólido puro en un solvente

$$\ln(x_2) = -\frac{\Delta h_{f,2}}{RT_{f,2}} \left(\frac{T_{f,2}}{T} - 1 \right)$$

Notemos que la solubilidad ideal es mayor para un componente si:

- ▶ Aumentamos la temperatura.
- ▶ Δh_f es menor.

Desviaciones de la idealidad

Podemos ver que

$$x_2 = \frac{x_2^{id}}{\gamma_2},$$

con lo cual

1. $x_2 \leq x_2^{id}$ si $\gamma_2 \geq 1$.
2. $x_2 \geq x_2^{id}$ si $\gamma_2 \leq 1$.

La temperatura de formación de cristales es

$$T = \frac{T_{f,2}}{1 - \frac{RT_{f,2}}{\Delta h_{f,2}} \ln(x_2 \gamma_2)}$$

con lo cual podemos ver que

1. $T \leq T^{id}$ si $\gamma_2 \leq 1$.
2. $T \geq T^{id}$ si $\gamma_2 \geq 1$.

Descenso crioscópico

Partiendo de la condición de equilibrio,

$$\ln(a_s) = -\frac{\Delta h_s}{RT_{fs}} \left(\frac{T_{fs}}{T} - 1 \right)$$

Si la solución es muy diluida,

$$\ln(1 - x_2) \approx -\frac{\Delta h_s}{RT_{fs}^2} (T_{fs} - T)$$

Realizando una expansión de Taylor,

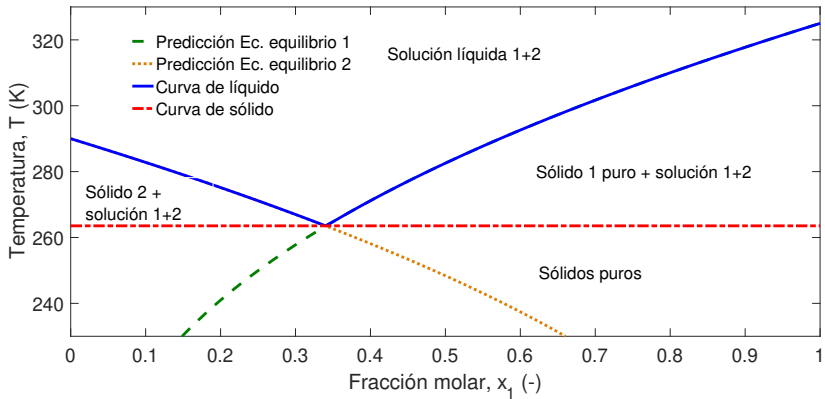
$$x_2 \approx \frac{\Delta h_s}{RT_{fs}^2} \Theta_c$$

Dado que la solución es diluida,

$$\frac{RT_{fs}^2}{\Delta h_s} x_2 \approx \frac{M_{ws} RT_{fs}^2}{\Delta h_s} m_2 = \Theta_c$$

$$K_f = \frac{M_{ws} RT_{fs}^2}{\Delta h_s} = 1,853 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (agua)}$$

Diagrama de equilibrio



Eutético

En el punto que corresponde al eutético se cumplen las siguientes condiciones,

$$\ln(x_1^e \gamma_1) = -\frac{\Delta h_{f1}}{RT_{f1}} \left(\frac{T_{f1}}{T^e} - 1 \right)$$

$$\ln(x_2^e \gamma_2) = -\frac{\Delta h_{f2}}{RT_{f2}} \left(\frac{T_{f2}}{T^e} - 1 \right)$$

$$1 = x_1^e + x_2^e$$

Para $x_1 \leq x_1^e$ precipita el componente 2 puro,

$$T_c = \frac{T_{f,2}}{1 - \frac{RT_{f,2}}{\Delta h_{f,2}} \ln(x_2 \gamma_2)}$$

Para $x_1 \geq x_1^e$ precipita el componente 1 puro,

$$T_c = \frac{T_{f,1}}{1 - \frac{RT_{f,1}}{\Delta h_{f,1}} \ln(x_1 \gamma_1)}$$

Si los sólidos forman soluciones, entonces es necesario resolver las condiciones de equilibrio generales,

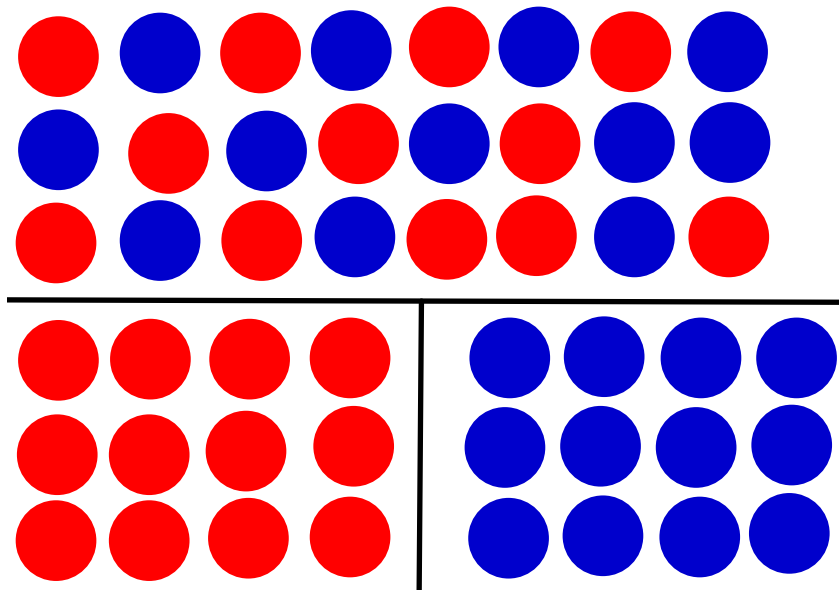
$$x_1^S \gamma_1^S f_1^S = x_1^L \gamma_1^L f_1^L$$
$$x_2^S \gamma_2^S f_2^S = x_2^L \gamma_2^L f_2^L$$

Las relaciones entre las fugacidades del sólido y líquido puros pueden obtenerse a partir de la extrapolación que realizamos, según sea el caso.

Es importante notar que los modelos y/o parámetros de actividad de ambas fases son diferentes.

Adicionalmente, puede ocurrir que los sólidos sean parcialmente miscibles en ese estado, lo que agrega aún más complejidad.

Modelo regular de soluciones



Modelo de red.

Consideraciones:

► $v^E = 0$

► $s^E = 0$

Se trata de un modelo regular. (Distinto de un modelo atómico donde $h^E = 0$).

Podemos ver que

$$g^E = a^E = h^E = u^E$$

Por lo tanto, para poder determinar el g^E debemos determinar la entalpía o energía interna de mezclado.

Modelo regular de soluciones-Deducción

Necesitamos calcular la energía libre de mezclado,

$$\Delta g^{mix} = \Delta h^{mix} - T\Delta s^{mix} = \Delta g^{mix,id} + g^E$$

La entropía es,

$$\Delta s^{mix} = -RT(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2))$$

La energía inicial del sistema, asumiendo aditividad de pares,

$$u_0 = \frac{z}{2}(x_1\varepsilon_{11} + x_2\varepsilon_{22})$$

Luego del mezclado,

$$u_f = \frac{z}{2}(x_1^2\varepsilon_{11} + 2x_1x_2\varepsilon_{12} + x_2^2\varepsilon_{22})$$

Luego,

$$\Delta h^{mix} = \Delta u^{mix} = \frac{z}{2} ((x_1^2 - x_1)\varepsilon_{11} + 2x_1x_2\varepsilon_{12} + (x_2^2 - x_2)\varepsilon_{22})$$

Dado que $x_1 + x_2 = 1$,

$$\Delta h^{mix} = \frac{z}{2} (2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}) x_1x_2$$

Sabiendo que

$$\Delta g^{mix,id} = -RT (x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2))$$

Finalmente,

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{z}{2RT} (2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}) x_1x_2 = \frac{\Omega}{RT} x_1x_2$$