

Dissolucions ideals, regulars i reals. Solubilitat en fase líquida

En una mescla o dissolució binària ideal, l'entropia de la mescla és $\Delta S_M = -R(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$ mentre que l'entalpia de mescla és zero $\Delta H_M = 0$.

Per tant, l'entalpia lliure de mescla resulta:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$$

Per a una dissolució regular, l'entropia de la mescla és la mateixa que per a la solució ideal, però l'entalpia ara depèn de la composició: $\Delta H_M = \beta x_a x_b$ on β és un paràmetre que descriu la diferència entre l'energia interacció A-B i la mitjana de les interaccions A-A i B-B. Per tant, l'entalpia lliure de mescla resulta:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) + \beta x_a x_b$$

Si $\beta > 0$, pot haver-hi algunes composicions que són immiscibles a algunes temperatures.

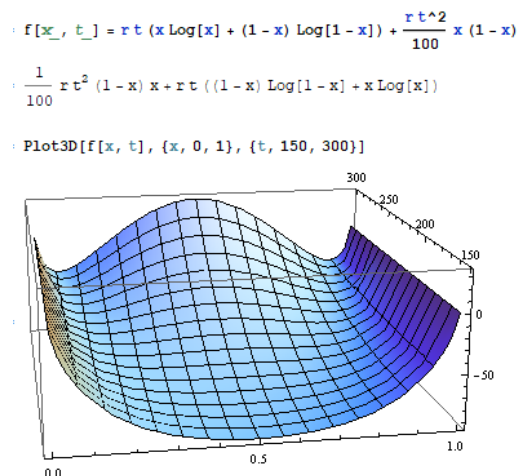
Per veure-ho, calculem en una mescla binària ($x_a = x$; $x_b = 1 - x$) la composició que fa crítica ΔG_M :

$$\frac{d(\Delta G_M)}{dx} = 0 = RT \ln \frac{x}{1-x} + \beta(1-2x) \rightarrow x = 1/2$$

Calculem la segon derivada (si aquesta és positiva se tracta d'un mínim i si és negativa un màxim. Si és zero és un punt crític de transició):

$$\frac{d^2(\Delta G_M)}{dx^2} = RT \frac{1}{x(1-x)} - 2\beta$$

Per al valor $x = 1/2$, la segon derivada se fa zero si $T = \frac{\beta}{2R}$. Si $\beta < 0$, aquesta temperatura absoluta negativa no té sentit i per tant no s'entravessa cap punt crític. Però si és positiva hi ha una temperatura crítica $T_c = \frac{\beta}{2R}$, a partir de la qual se separen dues fases. Vegem-ho en un exemple. Imaginem que β és una funció de la temperatura. Per exemple $\beta = \frac{RT^2}{100}$ amb $R=1.98$ cal/mol K.



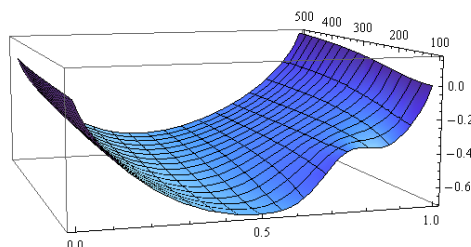
La simulació amb Mathematica mostra que a $T_c = 200K$ l'entalpia lliure de mescla presenta una segon derivada zero en el punt de composició $x = 1/2$, de manera que allò que era un mínim a aquesta composició una temperatura determinada passa a ser un màxim en variar lleument la temperatura i, per tant, el sistema separa dues fases, d'acord amb la regla de la palanca, situació que representa una menor entalpia lliure.

En dissolucions reals al immiscibilitat pot no ser simètrica. Per exemple, considerem una mescla binària per a la qual el potencial de Gibbs en fase homogènia, en lloc del terme $g(x, T) = \beta(T)x(1-x)$ que caracteritza les dissolucions regulars, vinga descrit per la funció $g(x, T) = a \exp(-\frac{(x-x_0)^2}{(T/T_0)^2})$. Si representem l'entalpia lliure de mescla,

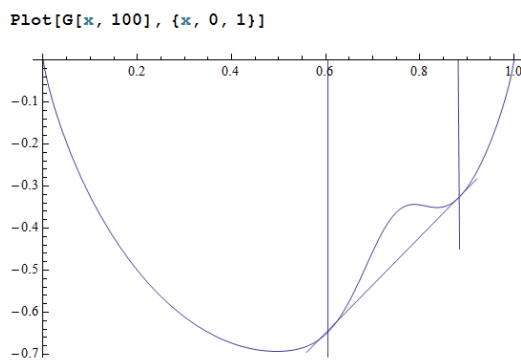
$$\Delta G_M = RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) + a \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{(T/T_0)^2}\right),$$

particularitzem el cas ($a = 0.2$, $x_0 = \frac{3}{4}$, $T_0 = 1000$) i representem entre 100 i 500K trobem:

```
a = 0.2; x0 = 0.75; T0 = 1000;
gid[x_] = (x Log[x] + (1 - x) Log[1 - x]);
f[x_, T_] = a * Exp[-((x - x0)^2 / (T/T0)^2)];
G[x_, T_] = f[x, T] + gid[x];
Plot3D[G[x, T], {x, 0, 1}, {T, 100, 500}]
```



Concretament, a una temperatura $T = 100K$ el perfil de la funció de Gibbs o entalpia lliure de mescla és:



Sobre el gràfic hem afegit una línia tangent que és la mateixa en dos punts de la funció i que representa els límits de la fase homogènia. En efecte, entre aproximadament $x = 0.60$ i $x = 0.88$ la funció G té un valor major que la tangent comuna, cosa que vol dir que, per a qualsevol fracció molar entre aquests dos valors extrems, si en lloc d'una fase homogènia separem dues fases L_1 de composició $x = 0.6$ i nombre de mols n_1 més una fase L_2 de composició $x = 0.88$ i nombre de mols n_2 , d'acord amb la regla de la palanca, l'entalpia lliure de la fase homogènia és major que la de la suma $L_1 + L_2$ de les dues fases. Concretament, els valors exactes de composició el podem calcular igualant les rectes tangents en dos punts de la funció G , és a dir, igualar tant el valor de les derivades com de les ordenades en l'origen:

```
FindRoot[{G[x1, 100] - der[x1] x1 = G[x2, 100] - der[x2] x2,
der[x1] = der[x2]},
{{x1, 0.6}, {x2, 0.85}}]
{x1 -> 0.60576, x2 -> 0.884333}
```

Finalment, per donar concreció, podem plantejar el càlcul també el nombre de mols de cada fase. Per exemple, imaginem que, a una determinada temperatura, tenim un mol de fase homogènia de composició $x = 0.7$ i variem la temperatura fins a $T=100K$. Tenim que: $n = 1 = n_1 + n_2$, i la regla de la palanca ens diu que $n_1(0.7 - 0.60576) = n_2(0.884333 - 0.7)$. Per tant, $n_1 = 0.6617$, $n_2 = 0.3383$.

En efecte, l'entalpia lliure de mescla en fase homogènia d'un mol és: $G[0.7, 100] = -0.455104$, i la de les dues fases resulta: $0.6617 * G[0.60576, 100] + 0.338296 * G[0.884333, 100] = -0.537261$, que és un valor menor.