

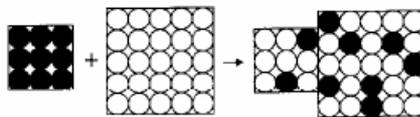
## 17) INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA DE POLÍMEROS EN SOLUCIÓN. ECUACIÓN DE FLORY-HUGGINS

Las características más importantes de las macromoléculas como *sus masas molares, sus grados de ramificación o su rigidez de las cadena* se estudian mejor si estas se encuentran aisladas en soluciones diluidas. Pero en tal caso, es necesario tener en cuenta las interacciones termodinámicas solvente-polímero.

Deseamos saber si un polímero se disolverá espontáneamente en un solvente y también si en el estado fundido formará una solución homogénea con otro polímero.

En el equilibrio que se alcanza con el mezclado, se minimiza la **energía libre de Gibbs**. Y para alcanzar a dicho equilibrio, es necesario que el cambio de energía libre de mezclado sea negativo, es decir:

$$\Delta G_{\text{mezclado}} < 0$$



**Fig. 4.1**  
Mixing two species with no volume change.

Como el mezclado involucra a cambios de entalpía y de entropía, entonces:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

Interpretaremos las contribuciones  $\Delta H_m$  y  $\Delta S_m$  en base a la mecánica estadística de cadenas flexibles. Las ecuaciones resultantes serán aplicables tanto a soluciones poliméricas de sólidos amorfos como a polímeros en solución diluida.

La entropía de mezclado  $\Delta S_m$  es siempre positiva, y también lo es  $T$ . Por ello, el término  $(-T \Delta S_m)$  es negativo, y siempre favorecerá a la disolución. Pero sin embargo la disolución de los polímeros se ve muy limitada porque:

$$\Delta S_m \text{ de un polímero} \ll \Delta S_m \text{ sust. de bajo M.}$$

La entalpía de mezclado  $\Delta H_m$  puede ser positiva, negativa o nula. Si fuera negativa, entonces la solubilidad está asegurada. Es el caso de que aparezcan

fuertes interacciones polímero-solvente (p. ej., por formación de puentes de H).

Sin embargo, lo más común es que tanto el polímero como el solvente “prefieran a su propia compañía más que a la del otro”, por lo que  $\Delta H_m$  resulta normalmente positivo y pequeño. En tal caso, se formará solución sólo si:

$$\Delta H_m < T \Delta S_m$$

Cuando se dispone de una expresión (generalmente algebraica) para  $\Delta G_m$  de una mezcla en equilibrio a  $p$  y  $T$  constantes, entonces es posible calcular la Energía Parcial Molar de Gibbs de cada componente  $i$  en dicha mezcla  $\bar{G}_i^0$  mediante:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

La energía parcial molar de Gibbs es una variable intensiva que coincide con el *potencial químico del componente  $i$  en la mezcla*, es decir:

$$\bar{G}_i = \mu_i$$

Los potenciales químicos son muy importantes porque determinan los equilibrios de reacción y de fases. En un componente puro, la propiedad parcial molar es directamente la correspondiente propiedad molar y además:

$$\bar{G}_i^0 = \mu_i^0$$

Cuando se forma una solución a partir de sustancias puras, el cambio total en energía libre de Gibbs a  $p$  y  $T$  constantes es igual a la diferencia entre la energía libre de la mezcla ( $G$ ) y la energía libre de cada uno de los compuestos puros, es decir:

$$\Delta G_m \equiv G - \sum_i n_i \bar{G}_i^0$$

De las ecuaciones anteriores, se deduce que para cada compuesto de la mezcla, el cambio en su potencial químico:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{\Delta G}_i = \text{cambio de la energía libre parcial molar de } i$$

Todas las funciones termodinámicas pueden expresarse en términos de funciones parciales molares. Así por ejemplo, de  $G = H - T S$ , se obtiene para cada componente:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$$

$$\mu_i - \mu_i^0 = \bar{\Delta G}_i = \bar{\Delta H}_i - T \bar{\Delta S}_i$$

Se definen como soluciones ideales aquellas que se forman con efecto calórico nulo; y en tal caso:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \bar{\Delta G}_i = -T \bar{\Delta S}_i$$

En una mezcla ideal de 2 componentes de baja masa molar y con iguales volúmenes molares, demostraremos que la entropía de mezcla vale:

$$\Delta S_m = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2$$

Y en general, para una mezcla de  $i$  componentes será:

$$\bar{\Delta S}_i = \frac{\partial(\Delta S_m)}{\partial n_i} = -R \ln x_i$$

Reemplazando:

$$\mu_i - \mu_i^0 = R T \ln x_i$$

Es decir, que en una solución ideal a  $p$  y  $T$  constantes, el cambio en el potencial químico del componente  $i$  sólo depende de  $T$  y del  $\ln$  de la fracción molar de ese componente en la solución, pero no de su naturaleza química.

En cambio, en una solución real:

$$\mu_i - \mu_i^0 = R T \ln \frac{p_i}{p_i^0}$$

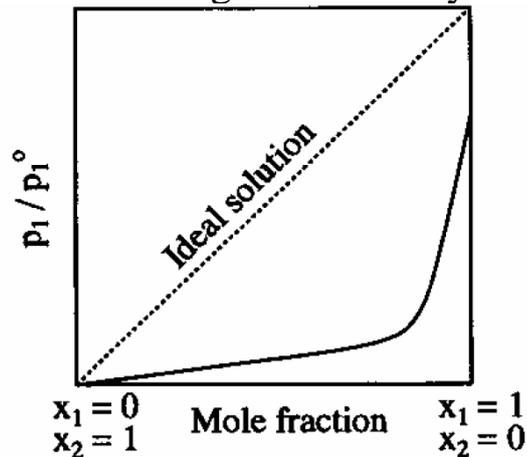
$p_i, p_i^0$ : presiones parciales de vapor del componente  $i$  sobre la solución y sobre el componente puro, respectivamente. (Nótese que los polímeros se degradan antes de evaporarse, y por lo tanto será imposible aplicar la última ecuación.)

Una solución es termodinámicamente estable cuando  $p_i < p_i^0$ . En tal caso,  $\Delta\mu_i < 0$  y  $\mu_i < \mu_i^0$ ; es decir que el potencial químico de un componente en la solución es menor que el potencial químico del componente puro.

Comparando las 2 últimas expresiones, en una solución ideal resulta:

$$p_i/p_i^0 = x_i \quad (\text{ley de Raoult})$$

En realidad, las soluciones poliméricas son no ideales o reales, y generalmente presentan fuertes desviaciones negativas a la ley de Raoult:



Como solución práctica para tener en cuenta las desviaciones de la idealidad, se sustituyen a las fracciones molares por la función *actividad*:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i = R T \ln a_i$$

$$\ln a_1 = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT}$$

$$p_i/p_i^0 = a_i$$

Para calcular la variación del potencial químico de cualquier sustancia (p. ej.: el solvente) cuando pasa desde el líquido puro a la solución, es necesario disponer primero de una expresión para  $\Delta G_m$ .

En lo que sigue, se propone un modelo para  $\Delta G_m$  basado en redes geométricas (o “lattices”) fijas, del tipo de las empleadas para estudiar las configuraciones de cadenas lineales aleatorias.

En la teoría de Flory-Huggins, se analizan separadamente los términos entrópicos y entálpicos de:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

Existen otras teorías más exactas (pero también más complejas), como la teoría del volumen excluido y la teoría de las perturbaciones.

Antes de la teoría de Flory-Huggins, analicemos primero la teoría de mezclas de solventes de baja masa molar.

## ***Energía Libre de Mezcla en una Solución de 2 Moléculas de Iguales Dimensiones (Modelo de van Laar)***

Supongamos una solución ideal de moléculas del tipo A y B, con ambas de idéntica forma y tamaño; y con interacciones energéticas A-A, B-B y A-B todas idénticas entre sí. Esta última condición implica no sólo un mezclado atérmico con  $\Delta H_m = 0$ , sino que también, durante el mezclado, no ocurren cambios en las entropías rotacionales, traslacionales y vibracionales. En estas condiciones, la entropía de mezclado  $\Delta S_m$  es sólo del tipo *conformacional*  $\Delta S_{conf}$ . Como además  $\Delta S_m$  es siempre positiva, entonces  $\Delta G_m < 0$ , y la formación de una solución ideal será siempre termodinámicamente favorable.

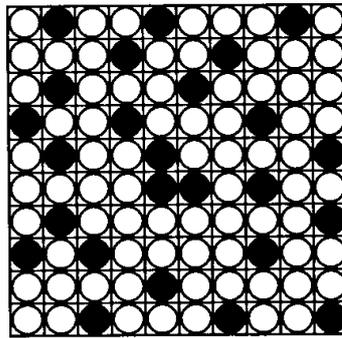


Figure 9.1 Schematic representation of a lattice model for mixing molecules of equal size.

$\Delta S_{conf}$  se estima con herramientas de mecánica estadística que tienen en cuenta el número total de configuraciones distintas ( $\Omega$ ) en una red tridimensional.

Ec. de Boltzmann:

---


$$S = k \ln \Omega$$


---

( $k$ : cte de Boltzmann =  $R/N_{Av}$ )



Entonces, el cambio de entropía que ocurre al mezclar  $N_A$  y  $N_B$  moléculas en  $(N_A + N_B)$  sitios posibles resulta:

$$\Delta S_{conf} = k [\ln \Omega_m - (\ln \Omega_A + \ln \Omega_B)]$$

Pero con sustancias puras, los arreglos espaciales de moléculas individuales (A o B) todos son indistinguibles entre sí. Entonces:  $\Omega_A = \Omega_B = 1$ ; y:

$$\Delta S_{\text{conf.}} = k \ln \Omega_m$$

Si mezclamos  $N_A$  objetos idénticos A con  $N_B$  objetos idénticos B, el número total de arreglos espaciales distinguibles que se pueden generar es igual al número total de permutaciones de los  $(N_A + N_B)$  objetos dividido por el número total de permutaciones posibles en A y en B puros, es decir:

$$\Omega_m = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! + N_B!}$$

Luego:

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! + N_B!}$$

Eliminando los factoriales mediante la aproximación de Stirling:

$$\ln N! = (N \ln N) - N,$$

y teniendo en cuenta que  $(N_A + N_B)$  es un número muy grande, finalmente se obtiene:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k \left[ N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right]$$

Reemplazando  $k = R / N_{Av}$ :

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R [n_A \ln x_A + n_B \ln x_B]$$

Y la ley de Raoult se recupera derivando a  $\Delta G_m (= \Delta S_{\text{conf}})$  con respecto a cada uno de los componentes; con  $x_A = n_A / (n_A + n_B)$  y  $x_B = n_B / (n_A + n_B)$ .

Considerando el caso más general de interacciones intermoleculares homogéneas y heterogéneas no equivalentes (o sea, incluyendo el término entálpico), se obtiene el siguiente *Modelo de van Laar*, que es aplicable a mezclas de solventes de baja masa molar y volúmenes molares semejantes:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = R T (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B + n_A x_B \chi_{AB}) \quad (1)$$

donde  $\chi_{AB}$  es el *parámetro de interacción*, que tiene en cuenta distintas interacciones energéticas A-A, B-B y A-B.

## Variación de la Energía Libre en Mezclas de Polímero-Solvente. Modelo de Flory-Huggins

Sea un modelo de red modificado, donde cada elemento de la red está ocupado por una molécula de solvente o por un segmento de cadena de polímero:

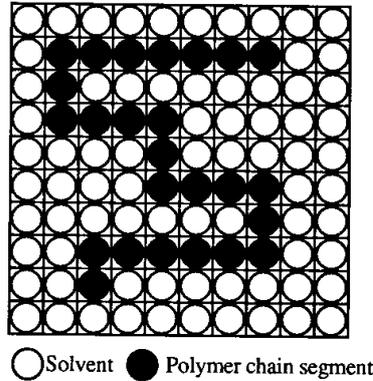


Figure 9.3 Schematic representation of a polymer chain on a lattice.

Claramente, para una dada concentración másica de soluto, el polímero tendrá muchas menos configuraciones posibles que una sustancia de baja masa molar, y esto disminuirá sensiblemente el aumento entropía por mezclado. Llamemos 1 al solvente y 2 al polímero.

Sean  $N_1$  moléculas de solvente y  $N_2$  moléculas de polímero (con  $\sigma$  segmentos cada una). El  $N^\circ$  total de sitios de la red será:  $[N_1 + \sigma N_2]$ . Nótese que si bien  $\sigma$  no representa necesariamente al número de unidades repetitivas de una cadena, se lo calcula normalmente como relación entre los volúmenes molares de los compuestos puros  $V_2/V_1$ .

El modelo teórico para la variación de la entropía configuracional que se genera por mezclado de un polímero en un solvente es complejo, y fue desarrollado en forma independiente por Flory y Huggins en 1942. Luego de una serie de hipótesis simplificadoras, se llega finalmente a:

$$\Delta S_m = -k \left[ N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2} + N_2 \ln \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2} \right]$$

donde los argumentos de los logaritmos son las *fracciones volumétricas* de los compuestos 1 y 2 en la mezcla:

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2}; \quad \phi_2 = \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2}$$

Nótese que la expresión para  $\Delta S_m$  coincide con la desarrollada para moléculas pequeñas, salvo por el hecho de que las fracciones molares son ahora reemplazadas por fracciones volumétricas.

En soluciones poliméricas **reales**  $\Delta H_m \neq 0$ , y en tal caso propone la siguiente *Ecuación de Flory-Huggins para la Energía Libre de Mezclado*:

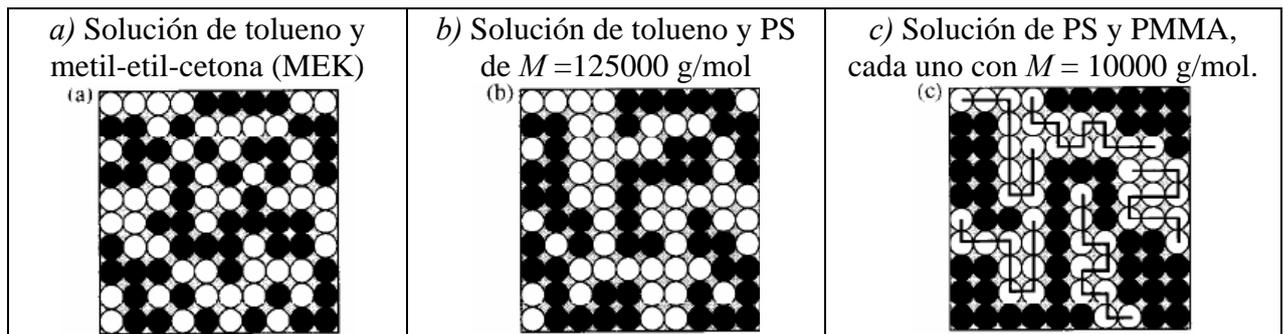
$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}] \quad (2)$$

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2}; \quad \phi_2 = \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2}$$

donde el *parámetro de interacción*  $\chi_{12}$  es un adimensional que representa a la relación entre la energía de interacción polímero-solvente y la energía cinética  $RT$ .

### Ejemplo

Calcular la variación de la entropía configuracional en cada una de las 3 mezclas binarias del dibujo, cuando se mezclan 100 g de cada componente. La densidad de todos los componentes se adopta = 1 g/cm<sup>3</sup>.



Caso a) Usamos:  $\Delta S_{\text{conf}} = -R [n_A \ln x_A + n_B \ln x_B]$ .

Molar masses of A and B:  $M_A$  (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) = 92 g mol<sup>-1</sup>;  $M_B$  (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) = 72 g mol<sup>-1</sup>

Moles of A and B:  $n_A = \frac{(100 \text{ g})}{(92 \text{ g mol}^{-1})} = 1.087 \text{ mol}$ ,  $n_B = \frac{(100 \text{ g})}{(72 \text{ g mol}^{-1})} = 1.389 \text{ mol}$

Mole fractions of A and B:  $x_A = 1.087/(1.087 + 1.389) = 0.439$ ,  $x_B = 1 - 0.439 = 0.561$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})[(1.087 \text{ mol}) \ln 0.439 + (1.389 \text{ mol}) \ln 0.561]$$

$$= 14.11 \text{ J K}^{-1}$$

Caso b) Usamos:  $\Delta S_{\text{conf}} = -R [n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B]$

con:  $\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sigma n_2}$ ;  $\phi_2 = \frac{\sigma n_1}{n_1 + \sigma n_2}$

Para hallar  $\sigma$  usamos:  $\sigma = V_2/V_1$ ; con  $V_i = v_i M_i = M_i/\rho_i$

$$n_1 = n_A = 1.087 \text{ mol}; \quad n_2 = (100 \text{ g}) / (1.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}) = 8.33 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

The polymer consists of  $\sigma$  segments, each of which can displace a single solvent molecule from a lattice site. Thus,  $\sigma = M_2 / (\rho_2 V_1^0)$ , where  $M_2$  is the molecular weight of the polymer that would have density  $\rho_2$  in the corresponding amorphous state at the solution temperature and  $V_1^0$  is the molar volume of the solvent.

Using appropriate data the calculated values are

$$\sigma = \frac{(1.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1})}{(1.0 \text{ g cm}^{-3}) \left[ \frac{(92 \text{ g mol}^{-1})}{(1.0 \text{ g cm}^{-3})} \right]} = 1.30 \times 10^3$$

$$\phi_1 = \frac{(1.087 \text{ mol})}{[(1.087 \text{ mol}) + 1.30 \times 10^3 (8.33 \times 10^{-4} \text{ mol})]} = 0.50$$

$$\phi_2 = 1.0 - 0.50 = 0.50$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}) [(1.087 \text{ mol}) \ln 0.50 + (8.33 \times 10^{-4} \text{ mol}) \ln 0.50] \\ &= 6.27 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

*Caso c):* Extensión de ec. (2) a la mezcla de 2 polímeros)

(c) Eq. (3.43) applies also if two polymers are being mixed. In this case, the number of segments  $\sigma_i$  in the  $i$ th component of the mixture is calculated from  $\sigma_i = M_i / \rho_i V_r$ , where  $V_r$  is now a reference volume equal to the molar volume of the smallest polymer repeating unit in the mixture. The corresponding volume fraction is  $\phi_i = n_i \sigma_i / \sum n_i \sigma_i$

For the given problem,  $n_1 = n_2 = (100 \text{ g}) / (10000 \text{ g mol}^{-1}) = 0.01 \text{ mol}$ . The molar volume of methyl methacrylate repeating unit ( $\equiv \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) is taken as the reference volume ( $V_r$ ). Thus,

$$V_r = \frac{M_{\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2}}{\text{Density}} = \frac{100 \text{ g mol}^{-1}}{1.0 \text{ g cm}^{-3}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \frac{(10000 \text{ g mol}^{-1})}{(1.0 \text{ g cm}^{-3})(100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})} = 100$$

$$\phi_1 = \frac{0.01 \times 100}{0.01 \times 100 + 0.01 \times 100} = 0.5, \quad \phi_2 = 0.5$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}) [(0.01 \text{ mol}) \ln 0.5 + (0.01 \text{ mol}) \ln 0.5] \\ &= 0.12 \text{ J }^\circ\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**Comment:** The entropy of mixing of polymers with solvent is small compared to that of micromolecules because there are fewer possible arrangements of solvent molecules and polymer segments than there would be if the segments were not connected to each other. The entropy gain per unit of mixture is further reduced drastically if two polymers are mixed than if one of the components is a low-molecular-weight solvent, because both  $n_1$  and  $n_2$  are very small in the former case.

## Cambio en el Potencial Químico del Solvente cuando este Disuelve a un Polímero

Tenemos::

$$\Delta G_m = RT \left[ n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + \sigma n_2} + n_2 \ln \frac{n_2 \sigma}{n_1 + \sigma n_2} + n_1 \frac{n_2 \sigma}{n_1 + \sigma n_2} \chi_{12} \right]$$

Calculemos ahora la energía libre parcial molar del solvente mediante:

$$\bar{\Delta G}_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \left[ \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1} \right]_{p,T,n_2}$$

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1} \right]_{p,T,n_2} = RT \left\{ \frac{\partial}{\partial n_1} \left[ n_1 \ln n_1 - n_1 \ln(n_1 + \sigma n_2) \right] + \frac{\partial}{\partial n_1} \left[ n_2 \ln \sigma n_2 - n_2 \ln(n_1 + \sigma n_2) \right] + \left[ \frac{\partial}{\partial n_1} \left[ \chi_{12} n_1 \frac{\sigma n_2}{n_1 + \sigma n_2} \right] \right\}_{p,T,n_2}$$

$$\frac{\bar{\Delta G}_1}{RT} = \left\{ \frac{n_1}{n_1} + \ln n_1 - \ln(n_1 + \sigma n_2) - \frac{n_1}{n_1 + \sigma n_2} + 0 - \frac{n_2}{n_1 + \sigma n_2} + \frac{1}{(n_1 + \sigma n_2)^2} \left[ (n_1 + \sigma n_2) \chi_{12} \sigma n_2 - \chi_{12} \sigma n_2 n_1 (1) \right] + \frac{\sigma n_1 n_2}{n_1 + \sigma n_2} \cdot \frac{d\chi_{12}}{d\phi_2} \cdot \frac{d\phi_2}{dn_1} \right\}_{p,T,n_2}$$

Suponiendo que  $\chi_{12}$  no dependa de la concentración:

$$\frac{\bar{\Delta G}_1}{RT} = \left\{ \frac{n_1}{n_1} + \ln n_1 - \ln(n_1 + \sigma n_2) - \frac{n_1}{n_1 + \sigma n_2} + 0 - \frac{n_2}{n_1 + \sigma n_2} + \left[ \frac{1}{n_1 + \sigma n_2} - \frac{n_1}{(n_1 + \sigma n_2)^2} \right] + 0 \right\}_{p,T,n_2}$$

$$\frac{\bar{\Delta G}_1}{RT} = \left\{ 1 + \ln \phi_1 - \frac{n_1 + n_2}{n_1 + \sigma n_2} + \sigma n_2 \chi_{12} \left[ \frac{n_1 + \sigma n_2 - n_1}{(n_1 + \sigma n_2)^2} \right] \right\}_{p,T,n_2}$$

$$\frac{\bar{\Delta G}_1}{RT} = \left\{ \ln \phi_1 + \frac{n_1 + \sigma n_2 - n_1 - n_2}{n_1 + \sigma n_2} + \chi_{12} \phi_2^2 \right\}_{p,T,n_2}$$

$$\frac{\bar{\Delta G}_1}{RT} = \left\{ \ln \phi_1 + \frac{\sigma n_2}{n_1 + \sigma n_2} \left( 1 - \frac{1}{\sigma} \right) + \chi_{12} \phi_2^2 \right\}_{p,T,n_2}$$

$$\overline{\Delta G}_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[ \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{\sigma}\right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \right]_{p,T,n_2}$$

Con  $\sigma = V_1/V_2$  (cociente de los volúmenes parciales molares):

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[ \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \right]_{p,T,n_2}$$

$$\ln a_1 = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \quad (1)$$

En el límite de las soluciones muy diluidas, puede demostrarse que el miembro de la derecha tiende a  $(\ln x_1)$ ; por lo que las macromoléculas también cumplirían la ley de Raoult, pero en condiciones muy diluidas.

Para los cálculos físico-químicos de soluciones poliméricas diluidas, es conveniente expresar a la actividad del solvente como una serie de potencias en términos de la concentración másica del polímero  $c_2$  (en g/ml).

A tal fin, desarrollamos en serie de Taylor el término  $[\ln(1 - \phi_2)]$  de la ec. (1):

$$\ln a_1 = \left( -\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3} - \dots \right) + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2$$

$$\ln a_1 = -\frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3} - \dots - \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2$$

$$\ln a_1 = -\frac{V_1}{V_2} \phi_2 + \left(\chi_{12} - \frac{1}{2}\right) \phi_2^2 - \frac{\phi_2^3}{3} - \dots$$

Despreciando el cambio de volumen durante la disolución, las fracciones volumétricas se relacionan con las concentraciones másicas mediante:

$$\phi_i = c_i v_i$$

donde  $v_i$  es el volumen específico del componente  $i$  puro. Reemplazando  $\phi_2$  por  $c_2 v_2$ :

$$\ln a_1 = -\left[ \frac{V_1}{V_2} c_2 v_2 + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right) c_2^2 v_2^2 + \frac{c_2^3 v_2^3}{3} + \dots \right]$$

También, el volumen específico  $v_2$  se relaciona con el volumen molar  $V_2$  mediante:

$$V_2 = v_2 M_2$$

Reemplazando se obtiene:

$$\ln a_1 = -c_2 V_1 \left[ \frac{1}{M_2} + \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{c_2 v_2^2}{V_1} + \frac{c_2^2 v_2^3}{3V_1} + \dots \right] \quad (2)$$

O bien:

$$\ln a_1 = -c_2 V_1 [A + B c_2 + C c_2^2 + \dots]; \quad (3)$$

$$A = \frac{1}{M_2}, \quad B = \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{v_2^2}{V_1} \quad \text{y} \quad C = \frac{v_2^3}{3V_1}$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  se denominan respectivamente, *el Primero, Segundo y Tercer Coeficientes del Virial*.

Dado que  $\chi_{12}$  es inversamente proporcional a  $T$ , entonces habrá una  $T$  a la cual  $\chi_{12} = 0,5$  (o  $B = 0$ ).

En tal caso, las ecs (2, 3) se simplifican y las mediciones son más fáciles de interpretar. Esta condición la llamaremos *pseudo-ideal*; ya que hemos reservado la palabra *ideal* para designar a sistemas en los cuales las actividades pueden ser reemplazadas por las fracciones molares.

Puede demostrarse que  $B$  se anula a una cierta  $T = \theta$  (condición pseudo-ideal o **condición  $\theta$** ). Además:

- a)  $B > 0$  y  $\chi_{12} < 0,5$  cuando  $T > \theta$  (caso de un buen solvente); y
- b)  $B < 0$  y  $\chi_{12} > 0,5$  cuando  $T < \theta$  (caso de un solvente pobre).