Diagramas de fases

Símbolos

$\boldsymbol{G}$	**Energía libre**
$\boldsymbol{H}$	Entalpía
$\boldsymbol{S}$	Entropía
$\boldsymbol{T}$	Temperatura
$\boldsymbol{P}$	Presión
$\boldsymbol{E}$	Energía interna
$\boldsymbol{V}$	Volumen
$\Delta\boldsymbol{G}$	Fuerza impulsora
$\boldsymbol{C_p}$	Calor especifico
$\boldsymbol{q}$	Calor
$\boldsymbol{W}$	Trabajo
$\boldsymbol{L \approx H_T}$	Calor latente
$\boldsymbol{\alpha}$	Fase
$\boldsymbol{\beta}$	Fase
$\boldsymbol{T_{eq}}$	Temperatura de equilibrio
$\Delta\boldsymbol{H_T}$	Entalpía de transformación
$\Delta\boldsymbol{V_L}$	Cambio molar de fases
$\boldsymbol{x_A, x_B}$	Porcentaje de átomo A y B
$\boldsymbol{k}$	Constante de Boltzman
$\boldsymbol{\omega}$	Medida de aleatoriedad
$\Delta\boldsymbol{H_{mix}}$	Entalpía de la mezcla
$\Delta\boldsymbol{S_{mix}}$	Entropía de la mezcla
$\boldsymbol{R}$	Constante de los gases ideales
$\boldsymbol{N_{Av}}$	Numero de Avogadro
$\boldsymbol{T_m}$	Temperatura de fusión
$\boldsymbol{\mu_A, \mu_B}$	Potencial químico
$\boldsymbol{\eta_A, \eta_b}$	Incremento o decremento de A o B
$\boldsymbol{\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}}$	Enlace AA y BB
$\boldsymbol{\varepsilon_{AB}}$	Enlace AB (Mezcla)
$\boldsymbol{P_{AB}}$	Numero de enlaces
$\boldsymbol{Z}$	Número de enlaces por átomo o número de coordinación
$\boldsymbol{\varepsilon}$	Energía asociada a la totalidad de los enlaces
$\boldsymbol{G_{In}}$	Fase intermedia

Definiciones

Fase: Una fase es una parte homogénea de un sistema, que, aunque está en contacto con otras partes del sistema, está separado por un límite bien definido. Es una región del material con propiedades físicas y químicas homogéneas. Es una región que difiere en su microestructura y/o composición, de otra región.

Sistema Aislado y Cerrado: Los sistemas termodinámicos pueden ser aislados, cerrados o abiertos. Sistema aislado: es aquél que no intercambia ni materia ni energía con los alrededores. Sistema cerrado: es aquél que intercambia energía (calor y trabajo) pero no materia con los alrededores (su masa permanece constante).

Propiedades Intensivas: Son aquellas que no dependen de la cantidad de materia presente, por este motivo no son propiedades aditivas por ejemplo la (T) temperatura, la (P) presión, velocidad, volumen especifico, entre otras.

Propiedades Extensivas: Se suelen definir como magnitudes físicas que cambian con la cantidad de materia, pero de forma más exacta, las propiedades extensivas son magnitudes cuyo valor es aditivo para subsistemas. Es decir, el valor de una propiedad extensiva es proporcional al tamaño o cantidad de materia en el sistema, por ejemplo, la (H) entalpia, (S) entropía, (G) energía de Gibbs, masa, volumen, entre otras.

Solución sólida: Es un sólido que consta de dos o más elementos que están dispersos atómicamente y forman una estructura de una sola fase, es decir, es un sistema homogéneo de un soluto (sustancia en menor proporción) en un solvente (sustancia de mayor proporción) en estado sólido.

Solución sólida sustitucional: En este caso se conserva la estructura cristalina de uno de los componentes (solvente) y los átomos del otro componente (soluto) remplazan algún átomo de la propia red.

Solución sólida intersticial: Los átomos del soluto se sitúan en los espacios que hay entre los átomos de disolvente o átomos de la celda. Estos espacios o huecos se denominan intersticiales.

Tamaño de un sistema: El tamaño de un sistema calculado en moles se puede obtener con la siguiente expresión.

$$\boldsymbol{Tamaño\ del\ Sitema = \frac{masa}{\#moles} Na} \qquad 1$$

Conceptos iniciales

Primera ley de la termodinámica

Cuando un sistema pasa de un estado de equilibrio a otro, el cambio de la energía interna ΔE está dado por:

$$\boldsymbol{\Delta E = E_2 - E_1 = \delta q - \delta W} \qquad 2$$

donde se entiende que δq es el calor entrante mientras que δW es trabajo realizado por el sistema durante el cambio de estado. El incremento diferencial del proceso, el cambio está dado por:

$$\boldsymbol{dE = dq - dW} \qquad 3$$

Las ecuaciones 2 y 3 se conocen como Primera Ley de la Termodinámica. Por convención, el calor entrante al sistema y el trabajo realizado por el sistema son cantidades positivas. Es remarcable que en la ecuación 3, a pesar de que los valores dq y $dq - dW$ dependen del camino de integración definidos por los estados inicial y final, su suma algebraica depende solamente de dichos extremos de

integración, y por lo tanto la integral se convierte en la diferencia mostrada en esa ecuación.

Segunda ley de la termodinámica

La Segunda ley de la Termodinámica establece que (en una de sus formas) para un cambio de estado reversible, la integral de d $\delta q/T$ es independiente del camino de integración, constituyéndose en una variable de estado que denominamos entropía, S, definida por lo tanto como

$$\Delta \boldsymbol{S} = \frac{\Delta \boldsymbol{H}}{\boldsymbol{T_{eq.}}} \qquad 4$$

Si el trabajo se produce como consecuencia de un cambio de volumen desarrollado en forma reversible resulta en una única ecuación

$$\boldsymbol{dE = TdS - PdV} \qquad 5$$

La ecuación anterior 5 es una combinación de la Primera y la Segunda ley de la Termodinámica. En esta ecuación la variación de U (variable de estado dependiente) queda expresada en función de S y V (variables independientes).

Considerando la diferencia entre procesos reversibles e irreversibles y la ecuación 5 correspondiente a la Segunda Ley, tenemos que, para sistemas de composición fija, al alcanzar el equilibrio.

- S es máxima a U y V constantes
- U es mínima a S y V constantes.

Cuando la energía del sistema es mínima, esto se puede dar cuando se tiene alta entropía y baja entalpia o viceversa. Cuando se tiene bajas temperaturas en un estado sólido, se tiene un sistema con mayor equilibrio

$$\boldsymbol{\partial G = 0} \qquad 6$$

Existen tres tipos de estados de equilibrio:

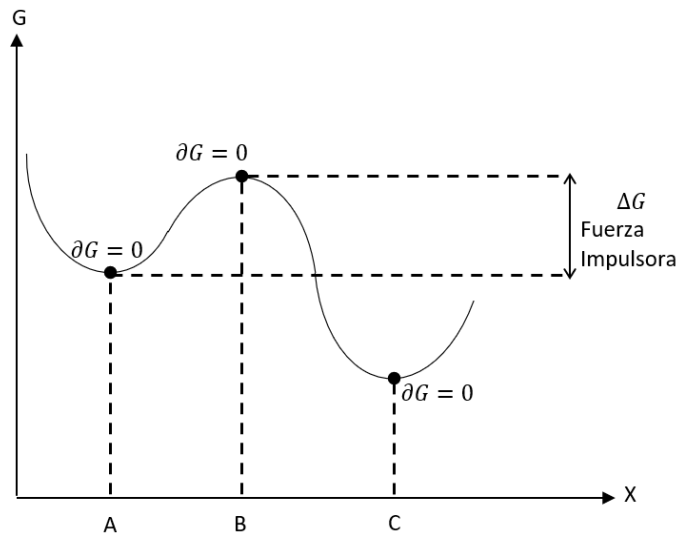


Figura 1. Estados de equilibrio.

- **Equilibrio Metaestable (1):** Es un estado que es un mínimo local de energía, que no es totalmente estable bajo perturbaciones del sistema por encima de cierta magnitud.
- **Equilibrio Inestable (2):** En un estado inestable el sistema evoluciona espontáneamente con apenas una pequeña perturbación.
- **Equilibrio Estable (3).**

Potenciales termodinámicos

Es posible generar una nueva función de estado a partir de una transformación de Legendre de la función E. Por ejemplo, la ecuación 5 puede ser escrita como:

$$\boldsymbol{E = E(S, V)} \qquad 7$$

En un punto dado, la función E tiene un valor dado y una pendiente, dada por

$$\boldsymbol{-P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s = \frac{E - H}{V - 0}} \qquad 8$$

Donde:

H es la transformación de Legendre de E.

A valor de S constante, la tangente de la curva de variación de E respecto de V corta la ordenada en un nuevo punto H.

$$\boldsymbol{H = E + PV} \qquad 9$$

lo que en notación diferencial

$$\boldsymbol{dH = dE + PdV + VdP} \qquad 10$$

La sustitución en 5 nos entrega

$$\boldsymbol{dH \leq TdS + VdP} \qquad 11$$

La igualdad rige para procesos reversibles y la desigualdad para procesos irreversibles. En la ecuación anterior la variable extensiva V ha sido reemplazada por la intensiva P. La transformada H es llamada entalpía y puede ser escrita como: 12

$$\boldsymbol{H = H(S, P)}$$

Y por lo tanto se puede escribir:

$$\boldsymbol{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T;\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_S = V;\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} \qquad 13$$

Energía libre de Gibbs

Una segunda transformación de Legendre, aplicada a H que denominaremos G se obtiene si

$$\boldsymbol{T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = \frac{H - G}{S - 0}} \qquad 14$$

O bien

$$\boldsymbol{G = H - TS} \qquad 15$$

De donde

$$d\boldsymbol{G = VdP - TdS - SdT} \qquad 16$$

en la que la variable extensiva S ha sido reemplazada por la variable intensiva T. Esta transformación se denomina energía libre de Gibbs, y es un de las más útiles de las funciones termodinámicas ya que nos provee de el criterio de que esta función G es minimizada en condiciones de equilibrio.

La estabilidad de fases en un sistema, como se presenta normalmente en un diagrama de fases isobárico, puede determinarse conociendo la variación de la energía libre de Gibbs de las fases posibles con la composición y temperatura.

Una tercer transformada nos conduce a la denominada energía libre de Helmholtz, también conocida como función trabajo, ΔG, definida como:

$$\Delta \boldsymbol{G} = \Delta \boldsymbol{H} - \boldsymbol{T}\Delta \boldsymbol{S} \qquad 17$$

Sustancias puras. Medida de los cambios de entalpia.

De acuerdo con la ecuación 4, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{eq.}}$ para un proceso reversible que ocurra a presión constante, donde ΔH es el cambio finito de entalpía molar, de tal manera que durante un proceso desarrollado reversiblemente a presión constante P puede ser medido como el calor entrante o saliente del sistema durante tal proceso.

En el caso de calor entrante, el proceso involucra un aumento de temperatura del sistema. En estas condiciones, se define la capacidad calorífica molar a presión constante como:

$$\boldsymbol{C_p} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_{\boldsymbol{p}} \qquad 18$$

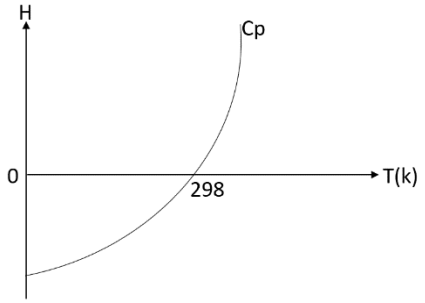


Figura 2. Curva de calor entalpía VS temperatura.

Es convencional establecer un valor estándar de referencia en donde la entalpía sea nula; Este estado de referencia es el estado en el cual la sustancia se encuentra en su estado natural a T =298 K y P=1 atm.

$$\boldsymbol{H = \int_{298}^{T} Cp\, dt} \qquad 19$$

La curva de Entropía-Temperatura depende del número de elementos y lo que aporta cada uno al sistema:

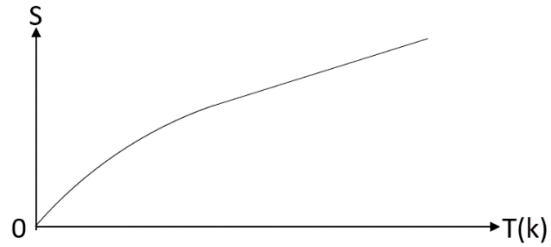


Figura 3. Curva de calor entropía VS temperatura.

Entropía como variable de estado

De acuerdo con las ecuaciones 4, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{eq.}}$ y 18, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, la variación de la entropía con la temperatura a presión constante se obtiene a través de la medición de la capacidad calorífica haciendo:

$$\boldsymbol{S = S_0 + \int_{0}^{T} \frac{Cp}{T}\, dt} \qquad 20$$

El Teorema de Nernst, también conocido como Tercera Ley de la Termodinámica, establece que todas las sustancias en equilibrio interno total tienen entropía nula en el cero absoluto de temperatura; por lo tanto, S_0= 0. Al contrario de lo que sucedía para la entalpía, la entropía posee un valor absoluto.

De acuerdo con Gibbs, la entropía es la medida del grado de desorden de un sistema. Así, la entropía del estado gaseoso es mayor que la del estado líquido que es a su vez mayor que la del estado sólido. La transformación de un sólido a su

estado líquido a la temperatura normal de fusión $T_{eq.}$ involucra un calor asociado cuyo valor es de ΔH por mol y por lo tanto la entropía molar del líquido es mayor a la del sólido en la cantidad ΔS que está dada por

$$\Delta \boldsymbol{S} = \frac{\Delta \boldsymbol{H}}{\boldsymbol{T_{eq.}}} \qquad 21$$

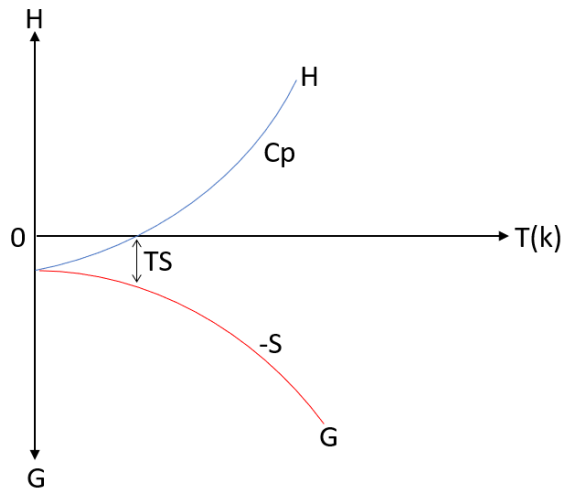


Figura 4. Curva de calor entropía VS temperatura.

Equilibrio de fases en sistemas de un solo componente

A temperatura y presión constantes, el estado de equilibrio será aquel en el cual la energía libre tenga el menor valor posible. En un sistema de un componente lo estados de existencia disponibles serán el gaseoso, líquido y las diversas formas alotrópicas o polimórficas posibles del estado sólido.

Para la transformación de sólido a líquido

$$\Delta \boldsymbol{G_{eq.}}(\boldsymbol{P},\boldsymbol{T}) = \Delta \boldsymbol{H_{eq}} - \boldsymbol{T}\Delta \boldsymbol{S_{eq.}})(\boldsymbol{P},\boldsymbol{T}) \qquad 22$$

Si $\Delta G_{eq.}$ es negativa, la transformación hace disminuir la energía libre, lo que significa que el líquido es más estable que el sólido. Inversamente, $\Delta G_{eq.}$ positiva implica que el sólido es más estable que el líquido.

- $\Delta G_{eq.} < 0$, Fase liquida estable.

- $\Delta G_{eq.} > 0$, Fase sólida estable.

Las fases sólida y líquida estarán en equilibrio cuando se igualen los valores para cada fase, o sea cuando $G_{L.}$ = G_S.

Como la energía libre de la transformación es

$$\Delta \boldsymbol{G} = \Delta \boldsymbol{H} - \boldsymbol{T}\Delta \boldsymbol{S}$$

Entonces la temperatura de equilibrio es:

$$\boldsymbol{T_{eq.}} = \frac{\Delta \boldsymbol{H_{eq.}}}{\Delta \boldsymbol{S_{eq.}}} \qquad 23$$

Donde:

$T_{eq.}$ es la temperatura de fusión de la sustancia a la presión P.

Como la energía interna disminuye con la disminución de H y el incremento de S, la naturaleza tiende (prefiere) los estados de menor entalpía y mayor entropía. Como ΔH_L >ΔH_s, y ΔS_L >ΔS_s, la contribución de entalpía favorece al sólido, mientras que la de entropía favorece al líquido como estado más estable. Sin embargo, el término de entropía se hace más importante a mayores temperaturas que el de la entalpía, lo que implica que a menor temperatura domina el término entálpico y a mayor lo hace el entrópico, existiendo una temperatura Tm en la que se cancelan para hacer que $dG_{eq.}$ = 0. Esta condición también implica que dG_S = dG_L, por lo tanto:

$$\boldsymbol{G^L} = \boldsymbol{G^S} \text{ y } \boldsymbol{dG^L} = \boldsymbol{dG^S} \qquad 24$$

$$-\boldsymbol{S^L dT} + \boldsymbol{V^L dP} = -\boldsymbol{S^S dT} + \boldsymbol{V^S dP} \qquad 25$$

$$\frac{\boldsymbol{dP}}{\boldsymbol{dT}} = \frac{\boldsymbol{S^L - S^S}}{\boldsymbol{V^L - V^{\beta S}}} = \frac{\Delta \boldsymbol{S}}{\Delta \boldsymbol{V}} \qquad 26$$

como $\Delta H_{eq.} = T\Delta S_{eq.}$ se puede obtener la ecuación de la entalpia de transformación o también conocida como ecuación de Clapeyron:

$$\left(\frac{\boldsymbol{dP}}{\boldsymbol{dT}}\right)_{\boldsymbol{eq}} = \frac{\Delta \boldsymbol{H}_{\boldsymbol{eq.}}}{\boldsymbol{T}_{\boldsymbol{eq}}\Delta \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{eq.}}} \qquad 27$$

Donde:

$\Delta H_{eq.}$es la entalpia de transformación

$\Delta V_{eq.}$es el cambio molar de fases.

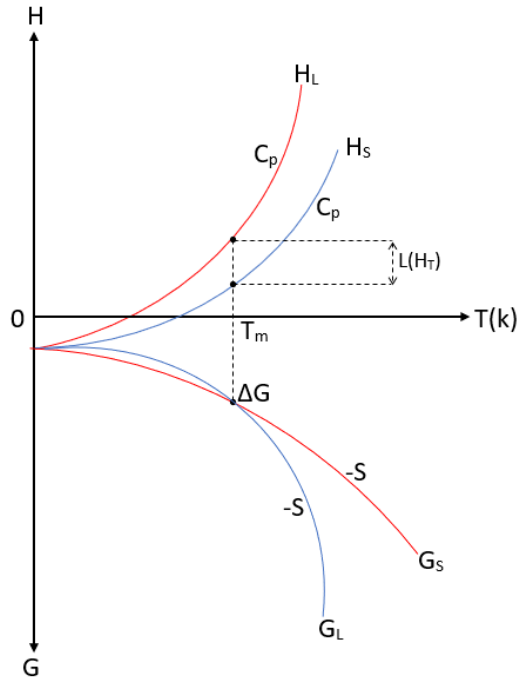


Figura 5. Curva de entropía VS temperatura; temperatura de equilibrio.

Soluciones binarias

Las mezclas de dos componentes con la consideración de que esta mezcla se da en forma homogénea, es decir formando una fase simple o solución. Se considera una situación esquemática como en la Figura 6 y Figura 7, donde dos fases homogéneas compuestas originalmente por componentes A y B respectivamente son puestas en contacto.

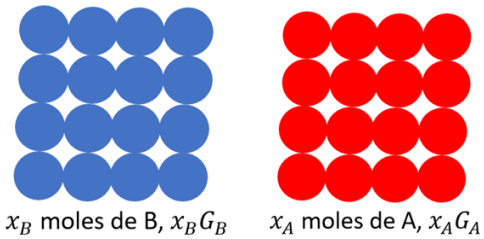


Figura 6. Componentes antes de la mezcla.

Figura 7. Componentes después de la mezcla.

Cuando se tiene menor cantidad de átomos o moléculas, se denomina soluto, mientras que al de menor se le denomina solvente. Además de las variables termodinámicas, el sistema estará completamente descripto por la composición. El sistema contiene η_A moles de A y η_B moles de B. El número total de moles es $\eta_A + \eta_B$. Se puede utilizar la fracción molar de cada componente:

$$\boldsymbol{X_A = \frac{\eta_A}{\eta_A + \eta_B}, X_B = \frac{\eta_b}{\eta_A + \eta_B},} \qquad 28$$

Se puede ver que

$$\boldsymbol{X_A + X_B = 1} \qquad 29$$

Soluciones

De las Figura 6 y 7, se puede ver que antes de la mezcla, solo existen átomos ligados con un vecino del mismo tipo (A-A ó B-B). Después de la mezcla, algunos de estos enlaces cambian y pueden ser del tipo A-B. Debido a esta interacción, la energía libre de Gibbs será también una función de la composición. Como $G = G(T; P;\ \eta_A;\ \eta_B)$, su diferencial:

$$\boldsymbol{dG = -SdT + VdP + \mu_A d\eta_A + \mu_B d\eta_B \ldots\ldots\ldots + \#total\ de\ elementos} \qquad 30$$

Donde μ es el potencial químico.

Potencial químico

Es el cambio de energía que experimentaría el sistema si fuera introducida en éste una partícula adicional, con la entropía y el volumen mantenidos constantes. Si un sistema contiene más de una especie de partículas, hay un potencial químico diferente asociado a cada especie, definido como el cambio en energía cuando el número de partículas de esa especie se incrementa en una unidad. El potencial químico es un parámetro fundamental en termodinámica y se asocia a la cantidad de materia.

El potencial químico, es el cambio de energía, pero no de la proporción.

A presión y temperatura constantes, la energía libre de Gibbs solo varía con la composición. En estas condiciones

$$\boldsymbol{G = \eta_A \mu_A + \eta_B \mu_B}\ (\mathrm{T\ y\ P, constantes}) \qquad 31$$

De la diferencial se obtiene:

$$\boldsymbol{dG = \eta_A d\mu_A + \eta_B d\mu_B + \mu_A d\eta_A + \mu_B d\eta_B} \qquad 32$$

Considerando T y P constantes, comparando con la ecuación diferencial de Gibbs,

$$\boldsymbol{\eta_A d\mu_A + \eta_B d\mu_B = 0} \qquad 33$$

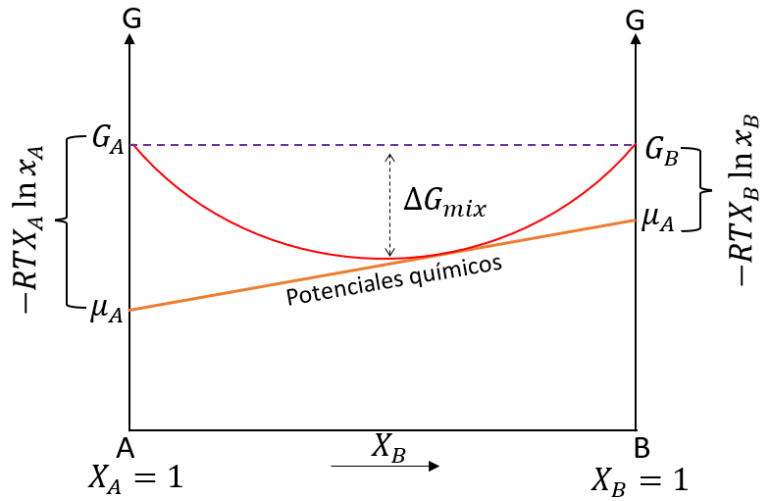


Figura 8. Energía libre molar de una solución binaria en función de la composición X_B.

De la Figura 8. Se puede obtener la siguiente expresión.

$$\boldsymbol{G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)} \qquad 34$$

Por lo tanto, la energía libre antes de la mezcla se puede escribir en términos del potencial químico:

$$\boldsymbol{G = \mu_A X_A + \mu_B X_B} \qquad 35$$

Donde:

$$\boldsymbol{\mu_A = G_A + RTX_A \ln X_A} \qquad 36$$

$$\boldsymbol{\mu_B = G_B + RTX_B \ln X_B} \qquad 37$$

G_A y G_b: Energía libre del elemento molar.

$RTX_B \ln X_B$: Cambio de entropía.

Para que tenga lugar una reacción química espontánea, debe haber una disminución de la energía libre, es decir, ΔG debe tener valor negativo. Los factores tanto entálpicos como entrópicos dependen de la temperatura, pero es el factor antrópico el que se multiplica directamente por la temperatura en Kelvin**.**

Una reacción con cambios positivos de entalpía y de entropía siempre será espontánea por encima de cierta temperatura. Por consiguiente, un incremento en

la entropía es la fuerza impulsora que da como resultado la descomposición de los compuestos por calentamiento.

Para un líquido por debajo de la temperatura de fusión T_m.

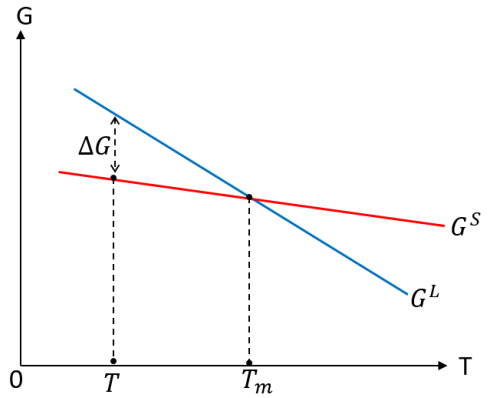


Figura 9. Curva de energía libre VS temperatura para líquido y sólido.

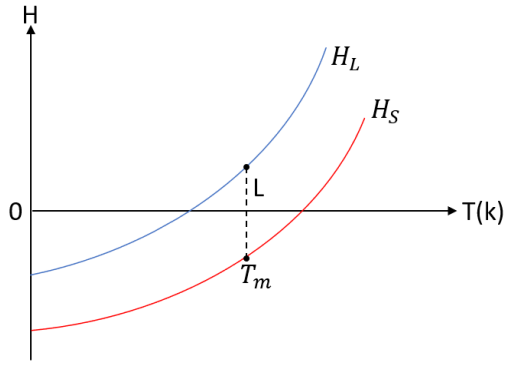


Figura 10. Curva de entalpía VS temperatura para líquido y sólido.

Para un sistema en equilibrio:

$$\Delta \boldsymbol{H} - \boldsymbol{T_{eq.}} \Delta \boldsymbol{S} = \mathbf{0} \qquad 38$$

Ley de Richards:

$$\Delta \boldsymbol{S} = \frac{\Delta \boldsymbol{H}}{\boldsymbol{T_{eq,}}} \approx \mathbf{8.3} \frac{\boldsymbol{J}}{\boldsymbol{mol\ K}} \qquad 39$$

Para presión constante (1 atm):

$$C_P^S - C_P^L \approx 0 \qquad 40$$

Tienen casi la misma pendiente, además H y S son independientes a la temperatura.

$$\Delta H - Tm\Delta S = L - Tm\Delta S = 0 \qquad 41$$

$$\Delta G = L - T_m \Delta S \;\rightarrow\; \Delta G = L - T\,\frac{L}{T_m} \qquad 42$$

$$\Delta G = L\left(1 - \frac{T}{T_m}\right) = L\left(\frac{T_m - T}{T_m}\right) \qquad 43$$

Por tanto,

$$\Delta G = L\left(\frac{\Delta T}{T_m}\right) \qquad 44$$

Cuando se tiene mayor temperatura, es más fácil llevar la reacción a una solución sólida (menor energía libre).

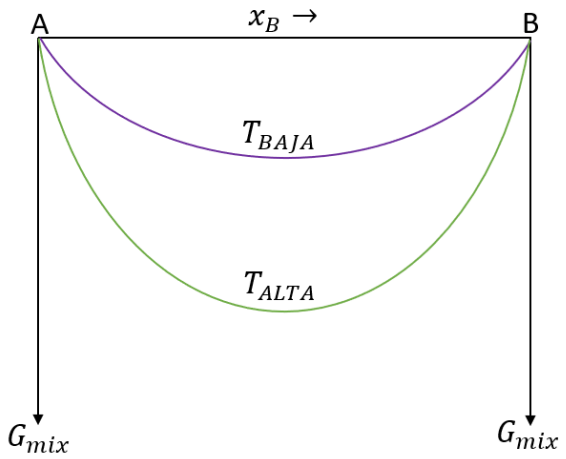


Figura 11. Influencia en temperatura en una reacción.

Soluciones ideales

Para entender el efecto de las variables termodinámicas sobre la energía libre de la solución, necesitamos introducir algún modelo. En este punto se utilizarán los dos modelos más comúnmente utilizados, los de solución ideal y regular.

De la definición.

$$\boldsymbol{S = k \ln \omega} \qquad 45$$

Es la relación que define la entropía y el grado de mezclado o si se quiere de desorden de la mezcla. Esta ecuación es conocida como ecuación de Boltzmann. En esta ecuación ω es la cantidad de estados distinguibles de los átomos o moléculas que componen el sistema. Considerar la mezcla de η_A átomos A y η_B de B. En el estado sin mezclar, el intercambio de átomos A entre sí, o de B entre sí, no produce nuevos estados distinguibles, por lo tanto $\omega_{CONF} = 1$.

Cuando la mezcla se produce, los η_A átomos de A y los η_B de B pueden ocupar $\eta_A + \eta_B$ sitios posibles del volumen final en $(\eta_A + \eta_B)!$ modos posibles, de los cuales son distinguibles:

$$\frac{(\boldsymbol{\eta_A + \eta_B})!}{\boldsymbol{\eta_A}!\,\boldsymbol{\eta_B}!}$$

Por lo tanto:

$$\boldsymbol{\omega_{CONF}} = \frac{(\boldsymbol{\eta_A + \eta_B})!}{\boldsymbol{\eta_A}!\,\boldsymbol{\eta_B}!} \qquad 46$$

Durante el proceso se tiene entonces:

$$\boldsymbol{\ln \frac{(\eta_A + \eta_B)!}{\eta_A!\,\eta_B!} = (\eta_A + \eta_B) \ln(\eta_A + \eta_B) - \eta_A \ln \eta_A - \eta_B \ln \eta_B} \qquad 47$$

$$\boldsymbol{= -\eta_A \ln \frac{\eta_A}{\eta_A + \eta_B} - \eta_B \ln \frac{\eta_B}{\eta_A + \eta_B} = -\eta_A \ln X_A - \eta_B \ln X_B}$$

Por lo tanto, la entropía molar debida a la mezcla es:

$$\boldsymbol{\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)} \qquad 48$$

El aumento de la entropía está originado en el incremento del número de configuraciones espaciales disponibles en el sistema y por lo tanto se trata de un cambio configuracional. Si no existe cambio de entalpía durante la mezcla, el cambio de la energía libre estará dado por:

$$\Delta \boldsymbol{G_{mix}} = -\boldsymbol{T}\Delta \boldsymbol{S_{mix}} = \boldsymbol{RT}(\boldsymbol{X_A} \ln \boldsymbol{X_A} + \boldsymbol{X_B} \ln \boldsymbol{X_B})$$

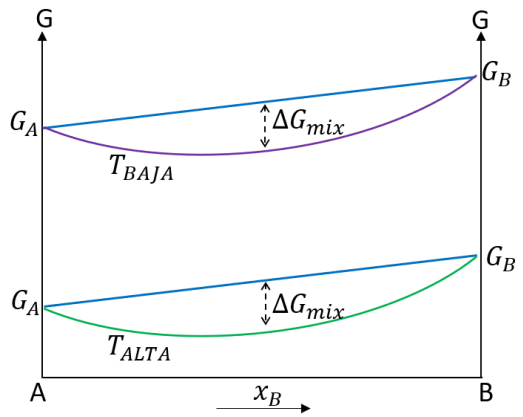


Figura 12. Influencia en temperatura en una reacción con diferente energía libre.

Soluciones regulares

Una solución regular es aquella que tiene una entropía de mezcla ideal y una entalpía de mezcla distinta de cero. Las propiedades de tal solución se examinan mejor mediante un modelo estadístico simple de la mezcla de átomos de N_A de los átomos de A y $N_A$de B.

Las consideraciones (idealizaciones) que se deben de tomar en cuenta son:

1. Existe intercambio de calor $\Delta H_{mix} \neq 0$.
2. El intercambio de calor se debe a la energía interna (energía de los enlaces).
3. Presión constante (1 atm.)

Existen diferentes tipos de enlaces:

1. Enlaces *A*-*A*, ε_{AA}, (existen antes de la mezcla).
2. Enlaces *B*-*B*, ε_{BB}, (existen antes de la mezcla).
3. Enlaces *A*-*B*, ε_{AB}, (existen debido a la mezcla).

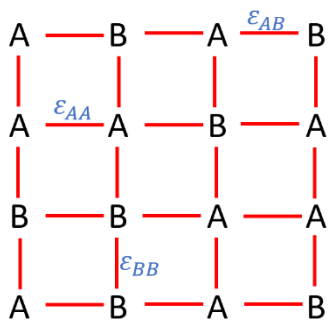


Figura 13. Probabilidad de enlaces.

Las soluciones regulares tienen una entropía de mezcla ideal, pero entalpía no nula. Utilizando un modelo simple de mezcla de $N_A$átomos tipo A y N_A átomos tipo B, la energía interna de la solución es igual a la energía de enlace

$$\boldsymbol{E = P_{AA}\varepsilon_{AA} + P_{BB}\varepsilon_{BB} + P_{AB}\varepsilon_{AB}} \qquad 50$$

donde P_{ij} y ε_{ij}es el número de enlaces y la energía de cada tipo. Si el número total de átomos es Z, por lo tanto

$$\boldsymbol{P_{AB} = N_{Av}\, Z\, X_A X_B} \left(\frac{\boldsymbol{\#enlaces} \times \text{á}\mathbf{tomo}}{\boldsymbol{mol}}\right) = \left(\frac{\boldsymbol{enlaces}}{\boldsymbol{mol}}\right) \qquad 51$$

Z: número de enlaces por átomo, el cual depende de la estructura cristalina,

$Z \approx \#\ de\ coordinacion.$

ε: Energía asociada a la totalidad de los enlaces.

$$\boldsymbol{\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})} \qquad 52$$

Los dos primeros términos corresponden a la energía interna de los átomos A y B antes del mezclado, por lo tanto, el cambio de energía interna es el último término

$$\boldsymbol{\Delta E = P_{AB}\left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right)} \qquad 53$$

El número de enlaces AB en una mezcla al azar puede ser calculado como el producto de la probabilidad de ocurrencia de pares AB y el número de pares de átomos

$$\Delta \boldsymbol{H} = \left[\boldsymbol{2}.\frac{\boldsymbol{\eta_A}}{\boldsymbol{\eta_A}+\boldsymbol{\eta_B}}.\frac{\boldsymbol{\eta_B}}{\boldsymbol{\eta_A}+\boldsymbol{\eta_B}}\right]\left[\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2}}(\boldsymbol{N_A}+\boldsymbol{N_B})\boldsymbol{Z}\right] = \frac{\boldsymbol{N_A N_B}}{\boldsymbol{N_A}+\mathbf{N_B}}\boldsymbol{Z} \qquad 54$$

Por lo que el cambio de entalpía debido al la mezcla de η_A moles de A y η_B moles de B ($\eta_A = N_A N_{Av}$)

$$\Delta \boldsymbol{H_{mix}} = \frac{\boldsymbol{\eta_A \eta_B}}{\boldsymbol{\eta_A}+\boldsymbol{\eta_B}}\boldsymbol{N_{Av} Z}\left[\boldsymbol{\varepsilon_{AB}} - \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2}}(\boldsymbol{\varepsilon_{AA}}+\boldsymbol{\varepsilon_{BB}})\right] \qquad 55$$

O en cantidades molares:

$$\Delta \boldsymbol{H_{mix}} = \boldsymbol{X_A X_B N_{Av} Z}\left[\boldsymbol{\varepsilon_{AB}} - \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2}}(\boldsymbol{\varepsilon_{AA}}+\boldsymbol{\varepsilon_{BB}})\right] \qquad 56$$

Si se tiene que

- $|\boldsymbol{\varepsilon_{AA}}| > \left|\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2}}(\boldsymbol{\varepsilon_{AA}}+\boldsymbol{\varepsilon_{BB}})\right| \rightarrow \Delta\boldsymbol{H}$ es positivo, lo que implica una mezcla exotérmica.
- $|\boldsymbol{\varepsilon_{AA}}| < \left|\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2}}(\boldsymbol{\varepsilon_{AA}}+\boldsymbol{\varepsilon_{BB}})\right| \rightarrow \Delta\boldsymbol{H}$ es negativo, lo que implica una mezcla endotérmica.
- $|\boldsymbol{\varepsilon_{AA}}| = \left|\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2}}(\boldsymbol{\varepsilon_{AA}}+\boldsymbol{\varepsilon_{BB}})\right| \rightarrow \Delta\boldsymbol{H} = \boldsymbol{0}$, lo tanto se está en una mezcla ideal.

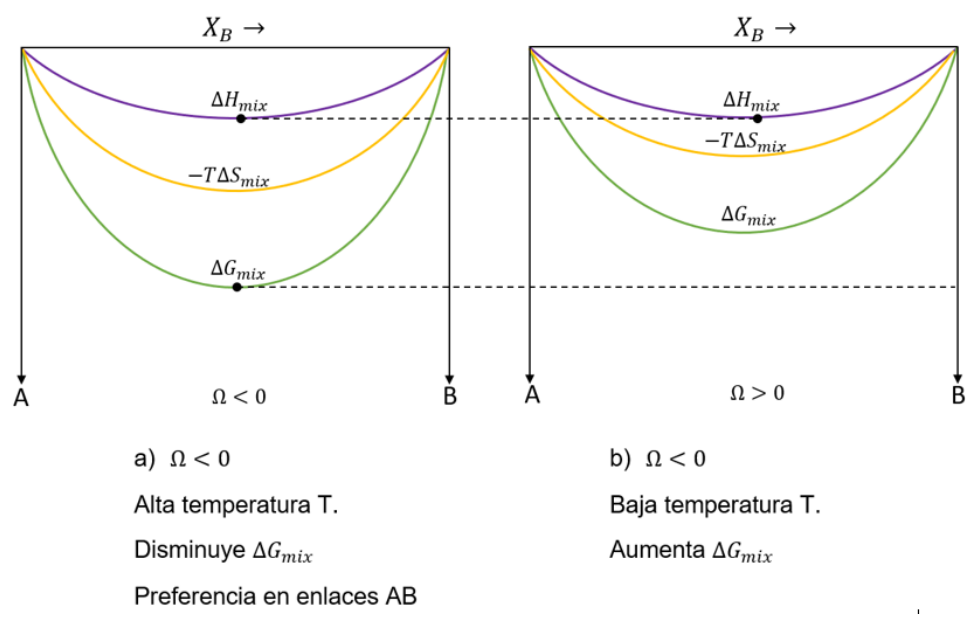


Figura 14. Curvas de energía libre de Gibbs, diferencia de entalpia y diferencia de entropía.

Si se define

$$\boldsymbol{\Omega = N_{Av}\, Z \left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right] \Omega = N_{Av}\, Z\, \varepsilon} \qquad 57$$

que es constante para un dado sistema, por lo que ΔH es una función parabólica de la composición

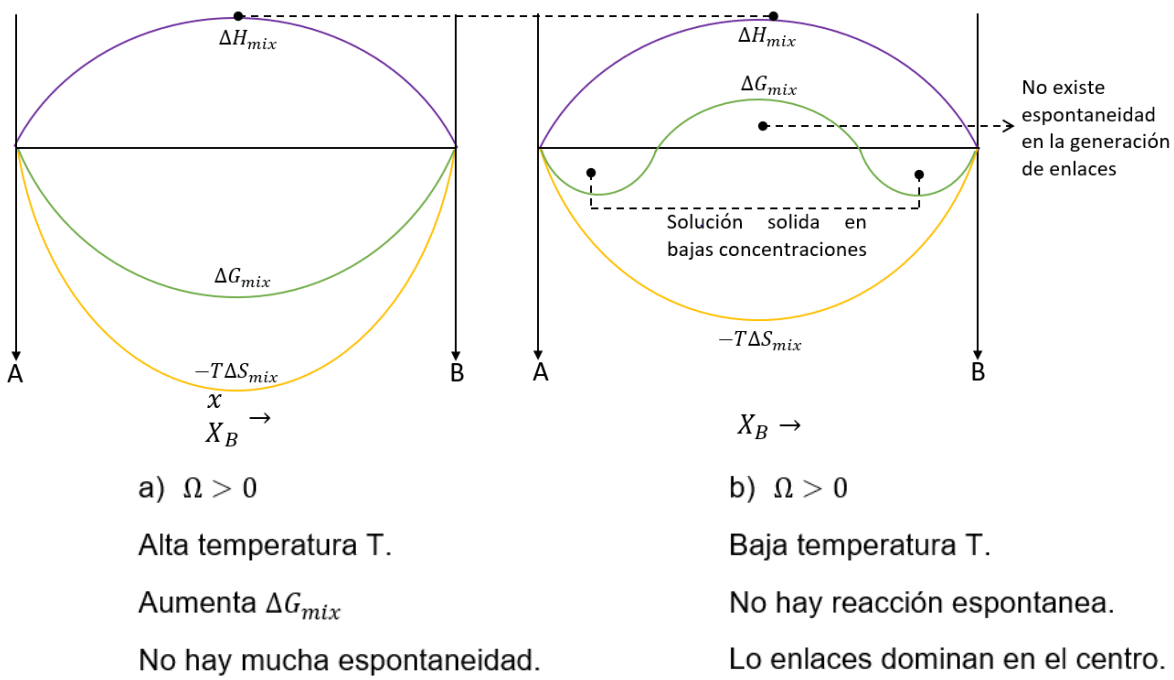
$$\boldsymbol{\Delta H_{mix} = \Omega X_A X_B} \qquad 58$$

$$\boldsymbol{\Delta S_{mix} = -RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)} \qquad 59$$

$$\boldsymbol{G = X_A G_A + X_B G_B + \Omega X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)} \qquad 60$$

Donde:

$X_A G_A + X_B G_B$: Energía que se aporta individualmente a la mezcla.



a) $\Omega > 0$

Alta temperatura T.

Aumenta ΔG_{mix}

No hay mucha espontaneidad.

b) $\Omega > 0$

Baja temperatura T.

No hay reacción espontanea.

Lo enlaces dominan en el centro.

Figura 15. Curvas de energía libre de Gibbs, diferencia de entalpia y diferencia de entropía.

Diagramas de fases binario

Si existen varias fases en equilibrio en un sistema, la temperatura y presión en todas las fases deben ser iguales. Para el análisis del equilibrio químico, se toma en cuenta una solubilidad total tanto en el líquido como en el sólido. Los sistemas de

más de un componente permiten la mezcla parcial o total de dos o más componentes.

El diagrama de fases es el resultado de la aplicación de la regla de las tangentes, aplicadas sobre las curvas de energía libre de Gibbs de las diversas fases presentes. Se puede considerar que el líquido sea aproximado como una solución regular. El sólido puede resultar más complejo, pero en principio puede ser aproximado por el mismo modelo físico y brindar cualitativamente una serie de diagramas con distintas características.

A partir de las curvas de energía libre para una fase sólida y una liquida se tiene:

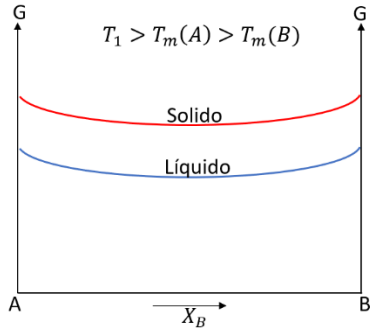


Figura 16. Curvas de fase sólida y líquida a una temperatura mayor a las temperaturas de los componentes A y B.

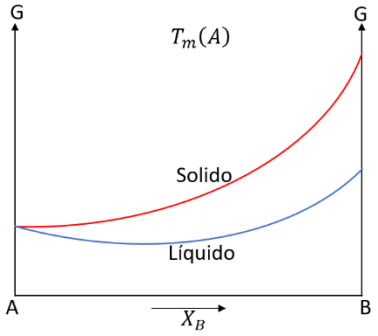


Figura 17. Curvas de fase sólida y líquida a una temperatura de fusión del componente A.

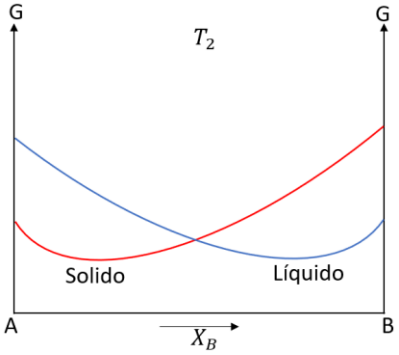


Figura 18. Curvas de fase sólida y líquida a una temperatura de estabilidad de ambos componentes.

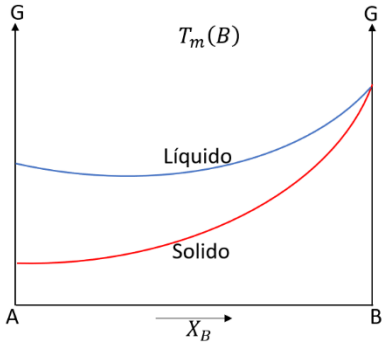


Figura 19. Curvas de fase sólida y líquida a una temperatura de fusión del componente B.

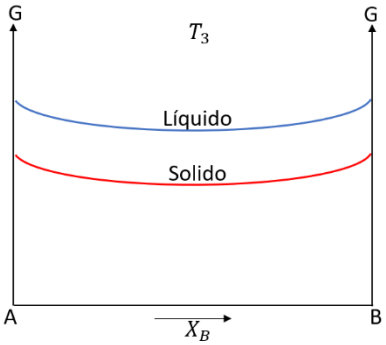


Figura 20. Curvas de fase sólida y líquida a una temperatura T3.

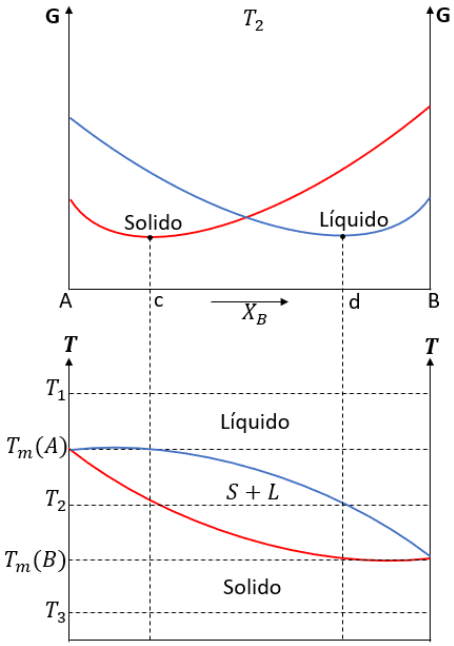


Figura 21. Construcción de diagrama de fase binario.

Equilibrio de sistemas peritécticos

Las curvas de energía de una fase sólida y una líquida para un sistema hipotético A-B se muestra esquemáticamente en la Figura 37 a una temperatura constante por debajo de los puntos de fusión de A y B puros, de manera que el estado sólido es el estado estable para ambos componentes puros.

$$\Delta H_{mix} > 0, \qquad \Omega > 0, \qquad \varepsilon > 0$$

- Fase liquida ---------- Solución sólida
- Fase sólida ---------- $\Delta H_{mix} > 0$ (Solución regular).

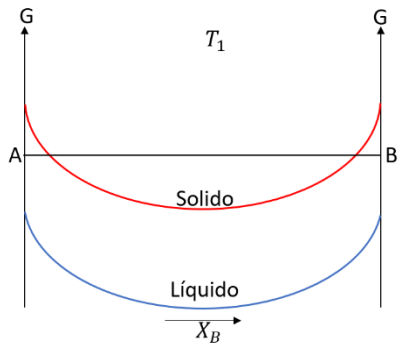


Figura 22. Curvas de fase sólida y líquida a temperatura de mayor estabilidad en ambas fases.

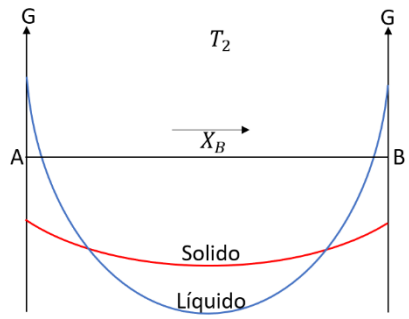


Figura 23. Curvas de composición de energía de Gibbs isotérmica para fases sólidas y líquidas en un sistema A-B en el que $G^L < G^S$.

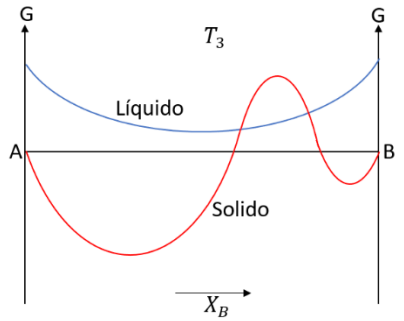


Figura 24. Curvas de fase sólida y líquida a temperatura con menor estabilidad en ambas fases.

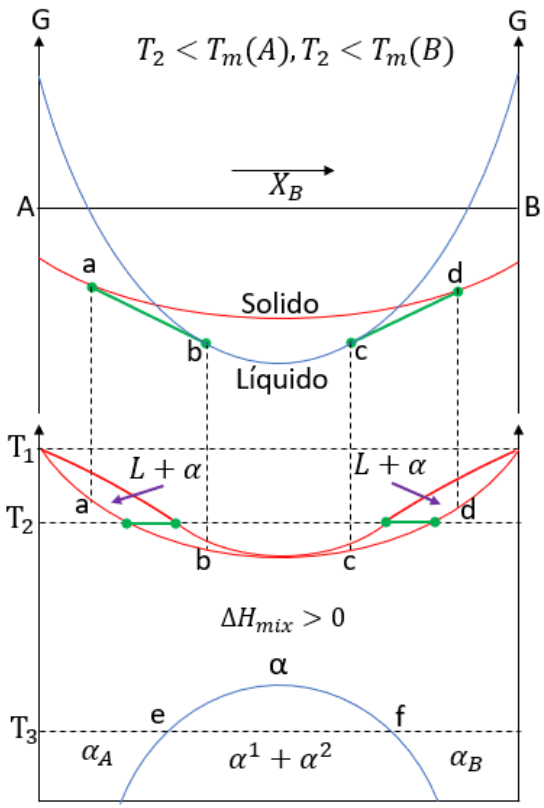


Figura 25. Curvas de composición de energía de Gibbs isotérmica para fases sólidas y líquidas en un sistema A-B en el que $G^L < G^S$ a partir de soluciones regulares.

En α_A y α_B son la misma fase, pero de diferente composición.

$\Delta H > 0$, por lo que AB no son los mas estables ya que a mayor temperatura tienden a romperse.

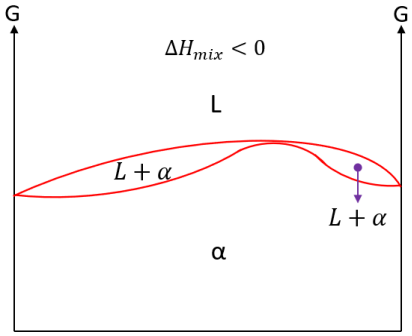


Figura 26. Diagrama de fases y curvas de energía de Gibbs de una solución sólida.

Diagramas de fases para un eutéctico simple

Eutéctico es una mezcla de dos componentes con punto de fusión o punto de vaporización mínimo, inferior al correspondiente a cada uno de los compuestos en estado puro. Esto ocurre en mezclas que poseen alta estabilidad en estado líquido, cuyos componentes son insolubles en estado sólido.

A partir de las curvas de energía de Gibbs se puede graficar las fases sólida y líquida para distintas temperaturas para a partir de estas obtener el diagrama de fases de un eutéctico simple:

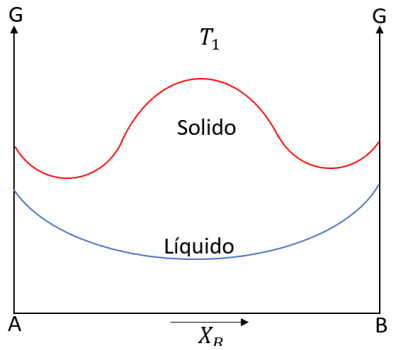


Figura 27. Curvas de fase sólida y líquida a una temperatura en la que la fase líquida es más estable.

Cuando se tiene una temperatura (T_2) en la que las dos fases tienen cierta estabilidad, la zona por debajo de la tangente que se forma en los puntos mas estables de las fases (líquida- sólida), se crea una nueva fase $\alpha_1 + L$ (Figura 28).

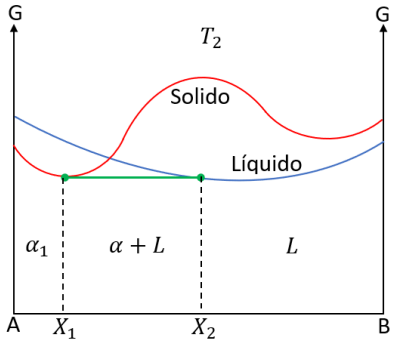


Figura 28. Curvas de fase sólida estable y fase sólida con dos partes estables, lo cual genera una nueva fase.

Cuando se tiene una temperatura (T_3) en la que las dos fases tienen cierta estabilidad, siendo que la fase sólida tiene dos puntos estables.

La zona por debajo de las tangentes que se forma en los puntos más estables de las fases (líquida- sólida), se crea dos nuevas fases $\alpha_1 + L$, α y $\alpha_2 + L$ (Figura 29).

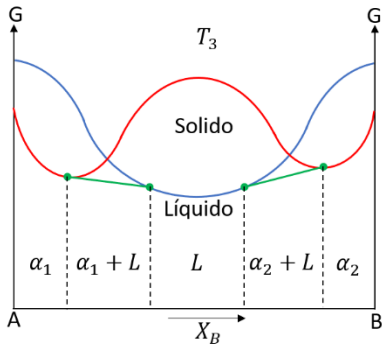


Figura 29. Curvas de fase sólida estable y fase sólida con dos partes estables, lo cual genera dos nuevas fases.

Cuando se tiene una temperatura (T_4) en la que las dos fases tienen la misma estabilidad, siendo que la fase sólida tiene dos puntos estables; la zona por debajo de las tangentes que se forma en los puntos mas estables de las fases (líquida-sólida), se crea dos nuevas fases $\alpha_1 + L$, α y $\alpha_2 + L$, solubilidad total (Figura 30).

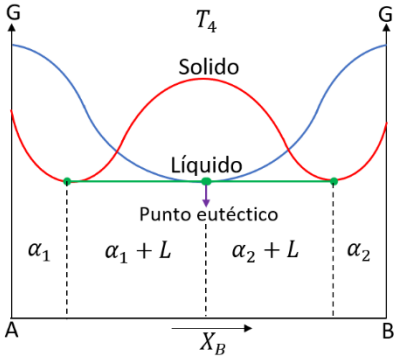


Figura 30. Curvas de fase líquida con misma estabilidad que fase sólida con dos partes estables; punto eutéctico.

Cuando se tiene una temperatura (T_5) en la que las dos fases tienen diferentes puntos de estabilidad, siendo que la fase sólida tiene dos puntos más estables que la fase líquida; la zona por debajo de las tangentes que se forma en los puntos más estables de la fase sólida genera una nueva fase $\alpha_1 + \alpha_2$ (Figura 31).

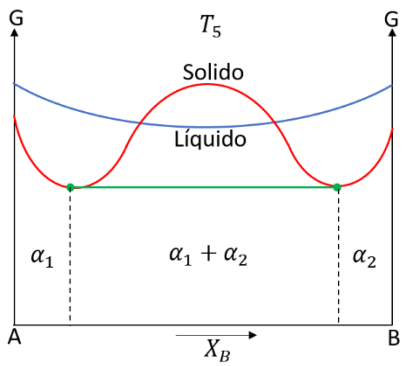


Figura 31. Curvas de fase sólida y líquida a una temperatura en la que la fase sólida es más estable.

En mezclas que presentan solubilidad total en estado sólido, la temperatura de solidificación de la mezcla estará comprendida entre las correspondientes a cada uno de los componentes en estado puro. De manera que, al aumentar la concentración del componente de temperatura de solidificación más baja, disminuirá la temperatura de solidificación de la mezcla (Figura 32).

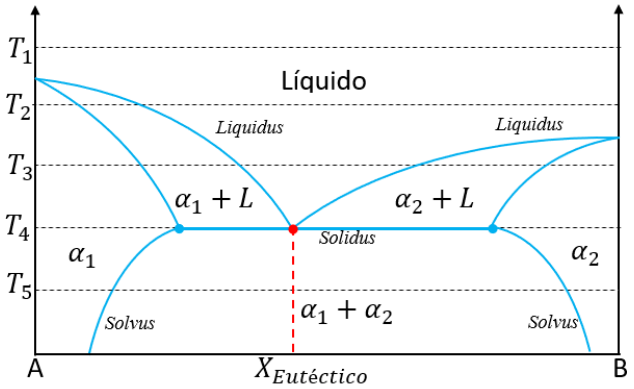


Figura 32. Diagrama de fases y curva de energía de Gibbs para una mezcla eutéctica.

Diagrama de fases para un eutéctico con diferentes estructuras cristalinas

A partir del supuesto de un sistema eutéctico de componentes A-B donde el elemento puro A tiene una estructura diferente a la del elemento B. En este caso no es posible encontrar una única energía libre que pueda describir la transición de composición entre una cristalografía y otra. De hecho, esto está prohibido por

cuestiones de simetría, ya que pertenecen a distintos grupos geométricos, o bien no es posible describir una estructura desde la otra.

Por lo tanto, cada fase sólida debe tener su propia energía libre, como se muestra esquemáticamente en las Figuras 48 y 49.

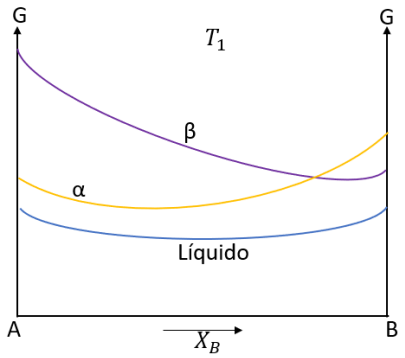


Figura 47. Curvas de fase líquida y dos fases sólida s (α y β) de diferente estructura cristalina a temperatura de mayor estabilidad en fase líquida.

La zona entre la tangente formada de los puntos más estables de la fase líquida y de una fase sólida, genera una nueva fase $\alpha + L$, (Figura 48).

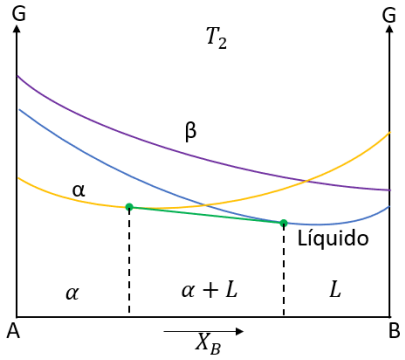


Figura 48. Curvas de fase líquida y dos fases sólida s (α y β) de diferente estructura cristalina a temperatura de mayor estabilidad en fase líquida y una fase sólida.

La zona entre la tangente formada en los puntos más estables de la fase liquida y de las dos fases sólidas se genera una las dos siguientes fases en equilibrio con la fase líquida, $\alpha + L$ y $\beta + L$, (Figura 49).

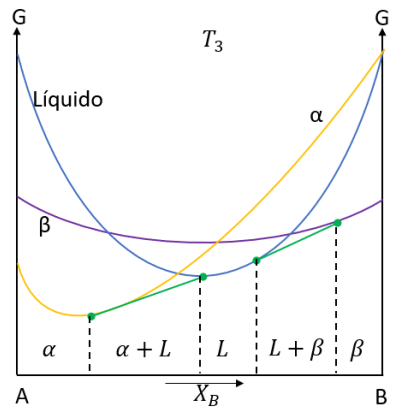


Figura 49. Curvas de fase líquida y dos fases sólida s (α y β) de diferente estructura cristalina a temperatura con mayor estabilidad.

Cuando se tiene mayor estabilidad en los componentes en fase sólida con distinta estructura cristalina la zona de la tangente que se forma en los puntos más estables de las dos fases sólidas genera una nueva fase sólida, $\alpha + \beta$, (Figura 50).

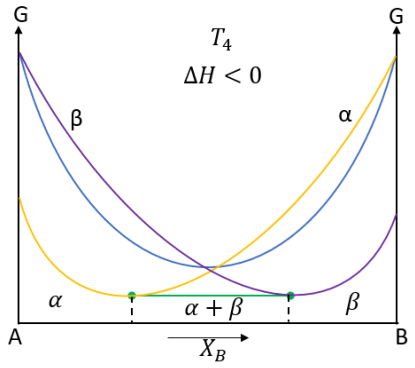


Figura 50. Curvas de fase líquida y dos fases sólida s (α y β) de diferente estructura cristalina a temperatura con mayor estabilidad en las fases sólidas.

A partir de las curvas de energía libre a diferentes temperaturas ilustradas antas, se puede generar el diagrama de fases eutéctico con componentes de distintas estructuras cristalinas (Figura 51).

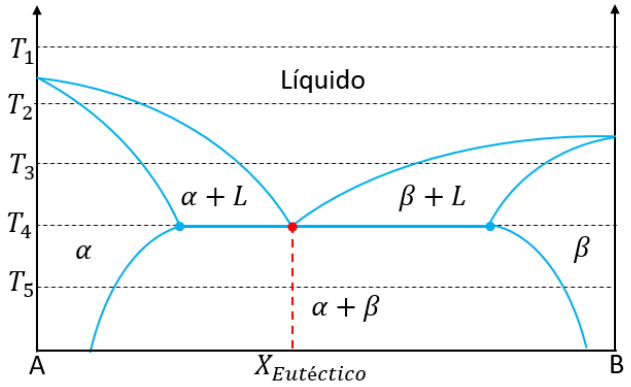


Figura 51. Diagrama de fases y curva de energía de Gibbs para una mezcla eutéctica con componentes de diferente estructura cristalina.

Diagrama de fases con fases intermedias

El diagrama de fases con fases intermedias se da cuando se tiene compuesto intermetálico el cual es la combinación que resulta de mezclas homogéneas de dos o más metales fundidos. En el caso de una aleación binaria, por ejemplo, un compuesto intermetálico es una fase intermedia entre sus dos elementos constituyentes, con diferente estructura a la de ellos, por lo que también posee diferentes características, a la vez que mantiene propiedades de simetría o de orden.

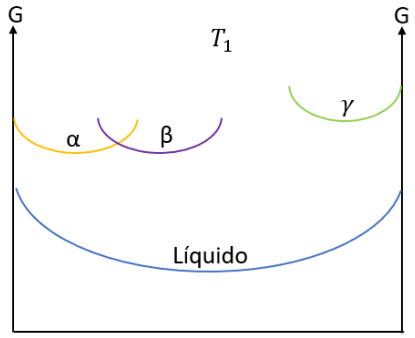


Figura 52. Curvas de fase líquida, dos fases sólida s (α y β) y una fase sólida intermedia γ a una temperatura donde la fase líquida es la más estable.

Cuando se tiene mayor estabilidad en los componentes en fase sólida con distinta estructura cristalina la tangente que se forma en las partes estable de las dos fases sólidas genera una nueva fase sólida-líquida, $\alpha + \beta + L$, (Figura 53).

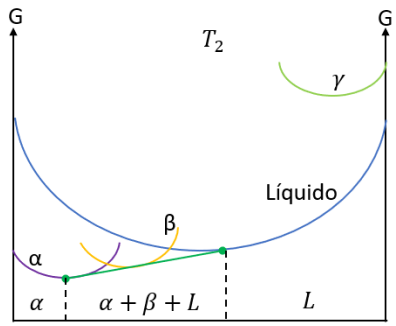


Figura 53. Curvas de fase líquida y dos fases sólida s (α y β) y una fase sólida intermedia γ a una temperatura donde dos fases líquidas son las más estables.

Cuando se tiene mayor estabilidad en los componentes en fase sólida con distinta estructura cristalina las tangentes que se forma en la parte estable de la β fase sólida, genera dos nuevas fases sólida-sólida y sólida-líquida, $\alpha+\beta$ y $\beta+L$, (Figura 54).

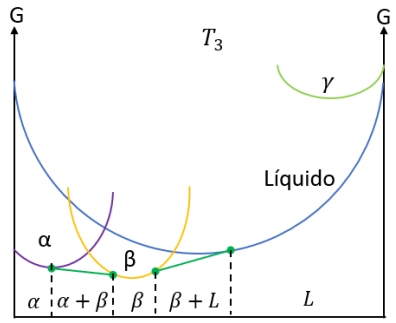


Figura 54. Curvas de fase líquida y dos fases sólidas (α y β) y una fase sólida intermedia γ a una temperatura donde la fase sólida β es las más estable.

Cuando se tiene mayor estabilidad en los componentes en fase sólida con distinta estructura una fase sólida intermedia y una líquida se tiene mayor estabilidad, se generan nuevas fases sólida-sólida, sólida-líquida y sólida-sólida intermedia, $\alpha+\beta$, $\beta+L$ y $\alpha+\gamma$, (Figura 55).

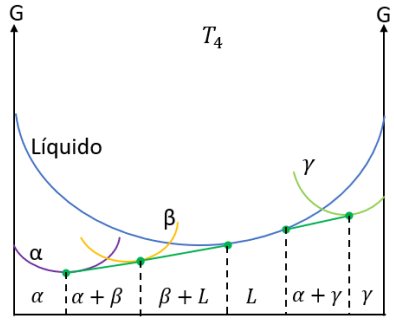


Figura 55. Curvas de fase líquida y dos fases sólidas (α y β) y una fase sólida intermedia γ a una temperatura donde la fase sólida β es las más estable

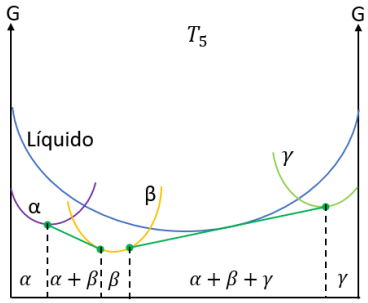


Figura 56. Curvas de fase líquida y dos fases sólidas (α y β) y una fase sólida intermedia γ a una temperatura donde las fases son estables.

A partir de las curvas de energía libre a diferentes temperaturas con una fase intermedia ilustradas anteriormente, se puede generar el diagrama de fases eutéctico con componentes dos fases distintas y una intermedia (Figura 57).

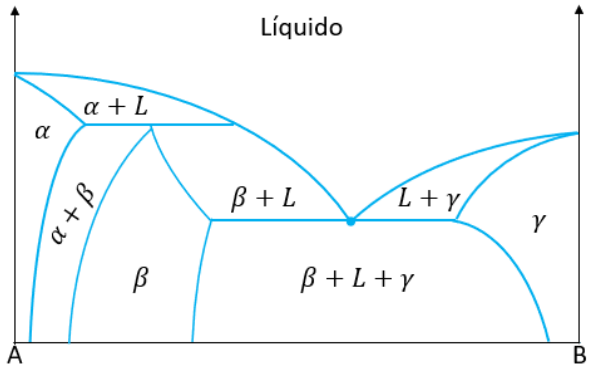


Figura 57. Diagrama de fases y curva de energía de Gibbs para una mezcla con componentes de diferente estructura cristalina y fase intermedia.

Resumen

Un diagrama de fases representa las relaciones que existen entre la temperatura y la composición correspondiente a la mínima energía libre de todas las posibles fases que forman parte del sistema.

La energía libre de Gibbs puede utilizarse para determinar las fases estables que existen en un sistema de composición y temperatura específicas, la fase o combinación de fases más estables será aquella que posea la más baja energía libre de Gibbs. Por lo tanto, si en un sistema se pueden calcular, a una temperatura dada (presión constante), la energía libre de Gibbs de todas las posibles fases como una función de la composición, será posible determinar los límites de composición en los cuales una fase o combinación de fases es estable.

Los diagramas de fase son una de las herramientas más poderosas en el estudio del desarrollo de la microestructura. Un diagrama de fases está constituido por la información derivada de los principios termodinámicos, particularmente destacado a determinado rango de composición, y presentado de una forma que facilita su interpretación. El diagrama muestra las fases que están presentes en condiciones de equilibrio, la composición de las fases sobre un rango de temperaturas y presiones.

Referencias

- Fornaro, O. (s.f.). Termodinámica de los Diagramas de Fase. Tandil - Argentina: UNCPBA.
- Hillert, M. (2008). Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations (Second Edition ed.). Cambridge.
- Lujan, U. N. (2012). Diagrama de Fases. Buenos Aires, Argentina.
- Ordoñez, D. (s.f.). Introducción a la Termodinámica de los Materiales. Chile: Universidad de Santiago.

- Pelton, A. D. (2014). Thermodynamics and Phase Diagrams. Montréal, Canada.
- Verliden, B., Driver, J., Samajdar, I., & Doherty, R. (s.f.). Termo-Mechanical Processing of Metallic Materials. Elsevier.
- W Cahn, R., & Hassen, P. (s.f.). Phisical Metallurgy. North-Holand.