

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

¿Fue un Dios quien dibujó esos símbolos
que aplacan mi fiera lucha interior,
colman de alegría al pobre corazón
y, con un secreto impulso, en torno mío,
a las fuerzas de la naturaleza descubren?

J. W. Goethe, Fausto

La base teórica de sustento del método CALPHAD es la Termodinámica. Las leyes y principios de la Termodinámica son completamente generales, lo que los hacen aplicables a cualquier sistema en una amplia gama de disciplinas, como pueden ser: química, geología, ciencia de materiales, ingeniería química, tecnología nuclear, etc.

La Termodinámica es una teoría del equilibrio que se basa fundamentalmente en dos principios. En sus aplicaciones prácticas, estos principios requieren tratamientos específicos ligados al tipo de sistema considerado. Recordaremos algunos conceptos que son útiles para describir el equilibrio en sistemas polifásicos y multicomponentes.

2.1 Variables termodinámicas

A la porción de materia o del espacio que tomaremos bajo estudio lo llamaremos *sistema*. Todo aquello ajeno al sistema, pero que tenga relación directa con su comportamiento lo llamaremos *entorno* o *medio exterior*. El sistema estará separado de su entorno mediante una pared que puede ser real o imaginaria. A través de dicha pared el sistema podrá intercambiar energía, volumen y/o materia.

Un sistema *aislado* es aquel que no tiene ningún tipo de interacción con el medio exterior. El sistema se considera *cerrado* si no se produce intercambio de materia con su entorno, en caso contrario el sistema se llama *abierto*.

Un sistema constituido por una única fase diremos que es *monofásico*. Por *fase* entendemos una parte homogénea del sistema, es decir, que es uniforme en composición y propiedades (físicas y químicas) y que tiene la misma estructura en todas sus partes. Un sistema de más de una fase es un sistema *polifásico*.

Las propiedades macroscópicas del sistema son llamadas *variables termodinámicas*. Son ejemplos de variables termodinámicas el volumen V , la presión P , la temperatura T y la masa del sistema m , entre otras.

Las variables termodinámicas no son todas independientes, sino que al fijar algunas de ellas las otras quedan determinadas y así también el *estado* de equilibrio del sistema. Estas serán las *variables independientes* y cualquier otra propiedad del sistema será, en principio, calculable en términos de las variables independientes y serán consideradas *variables dependientes*.

Las variables termodinámicas pueden dividirse en dos tipos: *variables extensivas* y *variables intensivas*. Las variables extensivas dependen del tamaño del sistema, o más precisamente, de la cantidad de materia que lo conforma. Son ejemplos de variables extensivas la masa m , el volumen V y el número de moles n . Las variables intensivas no dependen del tamaño del sistema y son ejemplos de ellas la temperatura T y la presión P .

2.2 Primera y segunda ley de la Termodinámica

El conjunto de la primera y segunda ley establece relaciones entre las variables macroscópicas de un sistema. En el caso que nos ocupa, sistema polifásico y multicomponente, podemos enunciarlo diciendo que la variación de energía interna, dE^ϕ , de cada una de las fases ϕ en un sistema de c componentes, puede escribirse como:

$$dE^\phi = T^\phi dS^\phi - P^\phi dV^\phi + \sum_i^c \mu_i^\phi dn_i^\phi \quad (2.1)$$

donde S^ϕ , V^ϕ y n_i^ϕ ($i = 1, \dots, c$) son, respectivamente la entropía, el volumen y el número de moles de cada componente i en dicha fase. Esta ecuación refleja que en el equilibrio, $E^\phi = E^\phi(S^\phi, V^\phi, n_1^\phi, \dots, n_c^\phi)$ y, por lo tanto, implica las siguientes definiciones de la temperatura, T^ϕ , la presión, P^ϕ y el potencial de cada componente

μ_i^ϕ en la fase:

$$T^\phi = \frac{\partial E^\phi}{\partial S^\phi}, \quad (2.2)$$

$$P^\phi = -\frac{\partial E^\phi}{\partial V^\phi}, \quad (2.3)$$

$$\mu_i^\phi = \frac{\partial E^\phi}{\partial n_i^\phi}. \quad (2.4)$$

Siendo la energía, la entropía y el volumen magnitudes aditivas tendremos para el sistema total en el que coexisten f fases:

$$E = \sum_{\phi=\alpha}^f E^\phi \quad (2.5)$$

$$S = \sum_{\phi=\alpha}^f S^\phi \quad (2.6)$$

$$V = \sum_{\phi=\alpha}^f V^\phi \quad (2.7)$$

y, además

$$n_i = \sum_{\phi=\alpha}^f n_i^\phi \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, c \quad (2.8)$$

En general podríamos escribir para la variación de energía total del sistema la expresión

$$dE = \sum_j \sum_\phi Y_j^\phi dZ_j^\phi, \quad (2.9)$$

donde Y_j^ϕ es una propiedad intensiva ($T^\phi, -P^\phi, \mu_i^\phi$) y Z_j^ϕ es la propiedad extensiva conjugada correspondiente (S^ϕ, V^ϕ, n_i^ϕ).

Si no existe ninguna barrera al intercambio de energía, volumen o materia entre las diferentes fases que constituyen el sistema, tenemos que en equilibrio debe satisfacerse que

$$dE = 0. \quad (2.10)$$

Se debe tener en cuenta que las variables Z_j^ϕ no son todas independientes, sino que están restringidas por las relaciones (2.6), (2.7) y (2.8), según el caso. Estas relaciones se pueden agrupar en una sola expresión usando la notación general:

$$Z_j = \sum_{\phi} Z_j^\phi \quad (2.11)$$

Si el sistema está aislado del medio exterior tendremos que $dZ_j = 0$, y tenemos entonces que

$$\sum_{\phi} dZ_j^\phi = 0 \quad (2.12)$$

Considerando la situación en la que todos los dZ_j^ϕ son nulos menos los correspondientes a la misma propiedad en un par de fases, como ser dZ_k^α y dZ_k^β , como deben satisfacer (2.12) debe ser $dZ_k^\beta = -dZ_k^\alpha$. La relación (2.9) junto con la (2.10) toman en este caso la forma

$$dE = (Y_k^\alpha - Y_k^\beta)dZ_k^\alpha = 0. \quad (2.13)$$

Como dZ_k^α es arbitrario, la igualdad solamente se cumplirá en caso que $Y_k^\alpha - Y_k^\beta = 0$. La elección del par de fases es completamente arbitrario, por lo tanto, deberá verificarse para todos los pares de fases que se elijan. Esto lleva a que en equilibrio se verifique que

$$Y_j^\alpha = Y_j^\beta = \dots = Y_j^f = Y_j. \quad (2.14)$$

Las igualdades (2.14) se pueden expandir dando a las variables su significado particular

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^f = T \quad (2.15)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^f = P \quad (2.16)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^f = \mu_i \quad (2.17)$$

Las variables intensivas tendrán el mismo valor en todo el sistema en condiciones de equilibrio. Luego, la variación de energía interna se expresa

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

En general, es preferible elegir como variables independientes para la especificación del estado de un sistema, variables que puedan ser controladas experimentalmente con facilidad. En este sentido la elección de la presión, P , y la temperatura, T , resultan una elección más conveniente que la entropía, S , y el volumen, V . Para ello se define la *función de Gibbs* o *energía libre de Gibbs*, G , de la siguiente manera

$$G \equiv E - TS + PV. \quad (2.18)$$

Con esta definición tenemos que

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

La integración de la expresión anterior para un valor fijo de T , P y composición lleva a la expresión

$$G(T, P, n_1, \dots, n_c) = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i \quad (2.20)$$

La diferenciación de (2.20) y posterior comparación con (2.19) lleva a la relación

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i = 0 \quad (2.21)$$

conocida como ecuación de Gibbs-Duhem y que tiene una gran importancia en el cálculo de equilibrio de fases.

2.3 Regla de las fases

El estado de una fase se determina completamente especificando la presión, la temperatura y la composición. Si el número de componentes es c , se necesitarán $c - 1$ variables de composición, que junto con las 2 correspondientes a la presión y la temperatura totalizan $c + 1$. Si el sistema consta de f fases el número total de variables es $f(c + 1)$. Todas estas variables no son independientes si el sistema está en equilibrio. Como hemos visto, en este caso, existen $f - 1$ relaciones para la temperatura (ec. (2.15)), $f - 1$ para la presión (ec. (2.16)) y $c(f - 1)$ para los potenciales químicos (ec. (2.17)), si todas las fases están libres para interaccionar. En total suman $(c + 2)(f - 1)$ relaciones. Las variables independientes serán entonces $f(c + 1) - (c + 2)(f - 1) = c + 2 - f$. El número de variables independientes se denomina *grados de libertad* o *varianza*, l , del sistema

$$l = c + 2 - f \quad (2.22)$$

La ec. (2.22) se conoce como la *regla de las fases* de Gibbs.

Por ejemplo, en un sistema binario ($c = 2$), pueden coexistir tres fases ($f = 3$) a una presión, temperatura y composición fijos, puesto que el grado de libertad es cero ($l = 0$). En este caso se dice que el equilibrio es *invariante*. El grado de libertad será igual a 1 en el caso de tener 2 fases, en este caso, por ejemplo se puede tener en equilibrio las 2 fases aunque se varíe la temperatura. En este caso se habla de un equilibrio *monovariante*. En el caso de tener una única fase el equilibrio será *bivariante*. Notemos que en un sistema binario no se pueden tener más de 3 fases en equilibrio ya que en ese caso l sería negativo.

2.4 Relación entre energía libre molar y molar parcial

Hemos utilizado el número de moles de los componentes para escribir las variables de composición y expresar a la energía libre en función de dichas cantidades. Resulta útil, sin embargo, la utilización de fracciones molares para expresar las variables de composición. La fracción molar del componente i en un sistema de c componentes

se queda expresada por

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^c n_k}, \quad (2.23)$$

donde los x_i verifican la condición

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1. \quad (2.24)$$

La energía libre puede expresarse en función de las variables de composición x_2, \dots, x_c, n ya que las x_i no son todas independientes en virtud de la ecuación (2.24)¹, y n expresa el tamaño del sistema.

Podemos calcular la energía libre molar parcial del componente i a partir de la energía libre expresada en función de las nuevas variables,

$$G_i \equiv \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_k \neq n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{x_k} \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k \neq n_i} + \sum_{j=2}^c \left(\frac{\partial G}{\partial x_j} \right)_{n, x_k} \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right)_{n_k}. \quad (2.25)$$

Si escribimos $G = nG_m$, donde G_m es la energía libre molar, tenemos que $(\partial G / \partial n) = G_m$. Por otra parte $(\partial n / \partial n_i) = 1$. La ecuación (2.25) puede reescribirse

$$G_i \equiv \mu_i = G_m + \sum_{j=2}^c (\delta_{ij} - x_j) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_j} \right)_{x_k \neq x_j} \quad (2.26)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. Esta relación permite obtener los potenciales químicos a partir de la energía libre molar del sistema expresada en función de las variables de composición molares.

2.5 Método de cálculo de los equilibrios de fase: Thermo-Calc

La condición de equilibrio en un sistema polifásico y multicomponente en condiciones de presión y temperaturas constantes estará caracterizada por el mínimo de la energía libre de Gibbs.

¹Elegimos a x_1 como la variable dependiente, pero podríamos haber elegido cualquier otra de las x_i .

En sistemas multicomponentes y polifásicos el cálculo del mínimo de la función de Gibbs presenta cierta complejidad debido a la cantidad de ecuaciones no lineales que hay que resolver simultáneamente, para ello es necesario emplear métodos numéricos de cálculo. Existen una variedad de estrategias y técnicas que permiten, a partir de la expresión analítica de la energía de Gibbs molar, obtener las variables termodinámicas que especifican el equilibrio bajo condiciones específicas [6, 7]. La estrategia utilizada para el cálculo de los equilibrios es la que tiene implementada el programa Thermo-Calc [6] y que describimos a continuación.

Sea G la energía de Gibbs total de un sistema polifásico. Si G^ϕ es la energía de Gibbs de la fase ϕ , que es función de la composición n_i^ϕ , P y T , se tiene

$$dG^\phi = V^\phi dP - S^\phi dT + \sum_{\phi} G_i^\phi dn_i^\phi \quad (2.27)$$

donde $G_i^\phi = \partial G^\phi / \partial n_i^\phi$ es la energía libre molar parcial para el componente i en la fase ϕ .

Si el contenido de cada componente del sistema, n_i , es constante, se tiene la restricción:

$$n_i = \sum_{\phi=1}^f n_i^\phi \quad (2.28)$$

El problema se reduce a minimizar la función

$$G = \sum_{\phi=1}^f G^\phi \quad (2.29)$$

a P y T constante y con la condición (2.28) para cada componente. Introduciendo multiplicadores de Lagrange μ_i para cada componente podemos construir la función

$$\mathcal{L} = \sum_{\phi=1}^f G^\phi + \sum_{i=1}^c \mu_i \left(n_i - \sum_{\phi=1}^f n_i^\phi \right) \quad (2.30)$$

y buscar su mínimo respecto a todas las variables n_i^ϕ . Encontramos

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i^\phi} = \frac{\partial G^\phi}{\partial n_i^\phi} - \mu_i = G_i^\phi - \mu_i = 0 \quad (2.31)$$

La $p \times c$ ecuaciones (2.31) muestran que la energía de Gibbs parcial del elemento i

debe tener el mismo valor, μ_i , para todas las fases. El multiplicador μ_i resulta ser el potencial químico de i en el sistema. Eliminando los multiplicadores se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} G_A^\alpha &= G_A^\beta = \dots = G_A^f \\ G_B^\alpha &= G_B^\beta = \dots = G_B^f \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.32)$$

Las condiciones (2.32) son las mismas que ya habíamos encontrado en (2.17). Cada una de las G_i^ϕ es función de las variables de composición y es posible resolver el sistema y obtener los valores correspondientes al estado de equilibrio. En general las ecuaciones son no lineales y el sistema debe resolverse numéricamente. La forma usual de hacerlo consiste en comenzar proponiendo valores iniciales para los parámetros de composición y buscar mejores valores por iteración utilizando la técnica de Newton-Raphson.

El programa Thermo-Calc hace una aproximación similar al sistema pero con una leve modificación que permite descomponer el cálculo en dos etapas facilitando la rapidez en la convergencia.

Si trabajamos con magnitudes molares, la expresión molar de la ecuación (2.27) se escribe

$$dG_m^\phi = V_m^\phi dP - S_m^\phi dT + \sum_{\phi=1}^f G_i^\phi dx_i^\phi, \quad (2.33)$$

donde $G_m^\phi = G^\phi/n^\phi$, $V_m^\phi = V^\phi/n^\phi$, $S_m^\phi = S^\phi/n^\phi$ y $x_i^\phi = n_i^\phi/n^\phi$.

La función de Gibbs se escribe, en función de las energías molares de las fases como

$$G = \sum_{\phi=1}^f n^\phi G_m^\phi. \quad (2.34)$$

El problema se reduce ahora a encontrar el mínimo G con las condiciones de vínculo

$$\sum_{\phi=1}^f n^\phi x_i^\phi = n_i \quad (2.35)$$

y

$$\sum_{i=1}^c x_i^\phi = 1. \quad (2.36)$$

Introduciendo los multiplicadores μ_i y λ^ϕ la función a minimizar es

$$\mathcal{L} = \sum_{\phi} n^\phi G_m^\phi + \sum_{\phi} \mu_i \left(n_i - \sum_{\phi} n^\phi x_i^\phi \right) + \sum_{\phi} \lambda^\phi \left(\sum_i x_i^\phi - 1 \right), \quad (2.37)$$

donde ahora se pueden considerar a todas las variables n^ϕ y x_i^ϕ como independientes. Se obtienen las p ecuaciones

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n^\phi} = G_m^\phi - \sum_i \mu_i x_i^\phi = 0 \quad (2.38)$$

y las $p \times c$ ecuaciones

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i^\phi} = n^\phi \frac{\partial G_m^\phi}{\partial x_i^\phi} - \mu_i n^\phi + \lambda^\phi = 0, \quad (2.39)$$

que junto con las c ecuaciones 2.35 y la f ecuaciones 2.36 forman un sistema de $(f \times c + 2f + c)$ ecuaciones con las incógnitas x_i^ϕ , n^ϕ , μ_i y λ^ϕ . Si bien el sistema se puede resolver en una sola etapa, la estrategia utilizada por Thermo-Calc es la de descomponer la resolución del sistema en dos etapas aprovechando la existencia de dos tipos de ecuaciones. En una primera etapa se calculan los valores de los potenciales químicos del sistema utilizando las ecuaciones (2.38) y dando valores iniciales a las composiciones de las diferentes fases, y en una segunda etapa se calculan valores mejorados de las composiciones con los potenciales químicos hallados en la primera etapa. El proceso se vuelve a repetir hasta alcanzar una convergencia satisfactoria. Utilizando este sistema el cálculo de la segunda etapa se puede hacer separadamente para cada fase.

2.6 Tratamiento analítico de las fases

En la sección anterior se expuso un método general para el cálculo de las composiciones de cada una de las fases que intervienen en el equilibrio, así como la cantidad de cada una de ellas, para una determinada temperatura y presión. El tratamiento

seguido es completamente general y no depende de la forma funcional que adopte la energía libre de las fases o el potencial químico de las especies. La termodinámica no provee una forma funcional para los potenciales químicos aunque sí impone restricciones a los mismos a través de la ecuación de Gibbs-Duhem (2.21). Por lo tanto, es necesario elaborar modelos que permitan describir el comportamiento de las fases a través de una expresión analítica de la energía libre de cada una de las fases en función de las variables termodinámicas relevantes. En esta sección haremos una exposición de los modelos que adoptaremos para la expresión analítica de las diferentes fases.

2.6.1 Componentes puros

El potencial químico de un componente puro tendrá una dependencia de T y P solamente. De la ecuación (2.19) para un componente se puede obtener que

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = V_m \quad (2.40)$$

donde V_m es el volumen molar. De la integración de esta expresión a T fijo desde una presión de referencia P° hasta P obtenemos

$$\mu(T, P) - \mu(T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^P V_m dP \quad (2.41)$$

2.6.1.1 Gases ideales

Utilizando la ecuación de estado de un gas ideal y tomando como presión de referencia, P° , el valor estándar unidad, la ecuación (2.41) aplicada a un gas ideal toma la expresión

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln P/P^\circ \quad (2.42)$$

donde μ° es el potencial químico estándar y es función de T solamente. En este trabajo tomaremos como presión estándar el valor $P^\circ = 1 \text{ atm}$, en consecuencia escribiremos

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln P \quad (2.43)$$

tomando P como P/atm .

2.6.1.2 Fases condensadas

En el caso de fases condensadas, la variación de μ con P es muy pequeña por lo que la integral de (2.41) se puede despreciar y se puede considerar

$$\mu(T, P) \simeq \mu^\circ(T) \quad (2.44)$$

2.6.2 Modelización de disoluciones

Algunas fases presentan solubilidad entre varios de los componentes que las constituyen. Esto puede suceder tanto en el estado sólido, como líquido o gaseoso. A una fase con estas características se la denomina una disolución. La modelización de las disoluciones resulta de gran importancia en el cálculo de diagramas de fases. La forma más sencilla de describir una disolución resulta de considerar solamente el aumento en la entropía configuracional del sistema debido a la mezcla de los componentes de la disolución respecto a la que tenían los componentes puros en fases separadas. En este caso se considera que los efectos producidos por las interacciones entre los diferentes componentes no modifican la entalpía al formarse la disolución o, dicho de otra manera, se desprecian dichas interacciones. A las disoluciones que pueden describirse de esta manera se las denomina ideales. Las disoluciones reales cuyo comportamiento es próximo al ideal son pocas (en particular lo son las disoluciones gaseosas a presiones moderadas) y generalmente se debe recurrir a descripciones en las cuales se incluyen interacciones específicas entre los componentes que constituyen la fase. Como ejemplo podemos mencionar los modelos de disolución regular y sus extensiones (subregular, subsubregular, etc.), de subredes, disolución asociada, entre otros. A continuación nos detendremos en la descripción de los modelos que resultan relevantes en el presente trabajo.

2.6.2.1 Disoluciones ideales

La entropía configuracional del sistema debida a la mezcla de los componentes de la disolución respecto a la que tenían los componentes puros en fases separadas, cuantifica el grado de desorden de colocación de los componentes en los sitios disponibles para ellos. Para un sistema con c componentes, dicha entropía configuracional molar podrá escribirse

$$\Delta S_{\text{m}}^{\text{M}} = -R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i, \quad (2.45)$$

donde R es la constante de los gases, y x_i es la fracción molar del componente i ($i = 1, \dots, c$) en la disolución.

De la ecuación (2.45) podemos ver que la entropía siempre se incrementa en un proceso de disolución ya que, por ser las fracciones molares siempre menores a la unidad, sus logaritmos son siempre negativos. Dado que en este modelo no se produce ninguna variación de la entalpía en el proceso de mezcla, la variación de la energía de Gibbs molar en el proceso de mezcla estará dada solamente por el término entrópico configuracional

$$\Delta G_m^M = -T\Delta S_m^M = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i. \quad (2.46)$$

Es este término el que, al ser siempre negativo, le da estabilidad a las disoluciones.

La variación de energía libre debido a la mezcla de los componentes se considera en referencia a la mezcla mecánica de los componentes. La energía libre molar de la disolución se escribirá

$$G_m(T, P, x_1, \dots, x_c) = \sum_{i=1}^c x_i \mu_i^*(T, P) + RT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (2.47)$$

donde el primer término corresponde a la energía libre molar correspondiente a la mezcla mecánica de los componentes y el segundo término es la energía libre molar de mezcla ideal. Los potenciales de referencia $\mu_i^*(T, P)$ corresponden a los potenciales químicos de los componentes puros a la temperatura T y presión P .

Un sencillo reagrupamiento en (2.47) permite escribir

$$G_m(T, P, x_1, \dots, x_c) = \sum_{i=1}^c x_i \mu_i \quad (2.48)$$

siendo

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i, \quad (2.49)$$

el potencial químico de la especie i en la disolución, con referencia al potencial químico del componente puro a la misma temperatura y presión.

La definición de una disolución ideal en términos de los potenciales químicos queda completamente determinado con la especificación del estado de referencia.

Mezclas de gases ideales

Para una disolución de gases ideales podemos tomar como referencia los potenciales químicos de los gases puros a la presión P° , obteniéndose

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P \quad (2.50)$$

Fases condensadas: disoluciones muy diluidas

En el caso de las fases condensadas formadas por un disolvente de composición $x_1 \rightarrow 1$ y solutos en composiciones $x_j \ll 1$, un modelo muy conveniente consiste en suponer que la disolución es ideal entre el disolvente y los solutos, siempre y cuando el estado de referencia de los solutos sea el correspondiente al de una disolución infinitamente diluida extrapolada hipotéticamente hasta $x_j = 1$.

Así pues, para el disolvente se utiliza la llamada *convención de Raoult*. En este caso $x_1 \rightarrow 1$, es decir el estado de referencia es el estado puro del componente 1 a T y P del sistema en el mismo estado físico.

Para los solutos se utiliza la llamada *convención de Henry*. En este caso $x_j \rightarrow 0$; es decir, el estado de referencia corresponde a la extrapolación hasta $x_j = 1$ del comportamiento de la dilución infinita del componente j a T y P en el sistema. Entonces

$$\mu_j^*(T, P) = \mu_j^\infty(T, P).$$

Es importante notar que el estado de referencia corresponde a un estado hipotético, no real.

2.6.2.2 Disoluciones reales

En el proceso de mezcla, en general, se produce un desprendimiento o absorción de calor por lo cual se produce una variación de la entalpía. La energía libre de mezcla ya no está dado sólo por el término entrópico configuracional. La descripción ideal no es suficiente en estos casos y lo que se hace es reemplazar la variable de composición de la ecuación (2.49) por la actividad a_i de la especie i y completar la definición de la actividad especificando un estado de referencia. Al igual que en el caso de una disolución ideal utilizaremos dos maneras de hacerlo. Entonces,

$$\mu_i(T, P, x_2, \dots, x_c) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i(T, P, x_2, \dots, x_c), \quad (2.51)$$

con la convención de Raoult, en términos de fracción molar,

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{a_i}{x_i} = 1;$$

o la convención de Henry,

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{x_i} = 1.$$

Una forma alternativa de escribir la actividad es en términos del coeficiente de actividad γ_i del componente i , donde

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (2.52)$$

En este caso tendremos

$$\mu_i(T, P, x_1, \dots, x_c) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln [\gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_c) x_i] \quad (2.53)$$

con

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1,$$

si se usa la convención de Raoult, o

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1,$$

con la convención de Henry.

Expresando la energía libre molar de mezcla en términos de coeficientes de actividad tenemos

$$\begin{aligned} \Delta G_m^M &= RT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i + RT \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i \\ &= \Delta G_m^{\text{id}} + G_m^E \end{aligned} \quad (2.54)$$

siendo el primer término la variación de energía libre ideal y el segundo la energía libre de exceso. La magnitud del término de exceso será un indicativo del apartamiento de la disolución respecto al comportamiento ideal.

Disoluciones regulares

La forma más sencilla de describir una disolución no ideal es considerando un término de exceso que, en el caso de una disolución binaria, es del tipo

$$G_m^E = \Omega x_1 x_2. \quad (2.55)$$

en donde Ω es un coeficiente constante. Al estar multiplicado por las fracciones molares, se garantiza que el exceso sea nulo para los componentes puros. El concepto de solución regular se debe a Hildebrand [8] y se puede generalizar a disoluciones de c componentes:

$$G_m^E = \sum_{j>i}^c \Omega_{ij} x_i x_j. \quad (2.56)$$

El modelo regular de disolución permite la introducción de términos energéticos de mezcla, lo que lo convierte en un modelo muy útil para describir situaciones reales. En general los parámetros de interacción energéticos se establecen atendiendo al comportamiento real observado, sin embargo, puede también visualizarse su significado mediante una descripción modélica de los mismos.

Un modelo sencillo permite obtener la expresión del modelo regular. Si escribimos la energía interna de un componente puro o de una disolución como la suma de las energías de interacción (limitándonos a los pares de componentes más próximos vecinos); resulta,

$$E = \sum_{i=1}^c P_{ii} \varepsilon_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} P_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad (2.57)$$

donde P_{ij} ($i, j = 1, \dots, c$) es el número de pares i - j más próximos vecinos y ε_{ij} es la energía de interacción del par i - j que, se supone, no depende de la temperatura. El número de enlaces que involucran átomos del tipo i en un mol de disolución está dado por

$$\sum_{j=1}^c (1 + \delta_{ij}) P_{ij} = z N_{Av} x_i, \quad (2.58)$$

donde N_{Av} es el número de Avogadro ya que este caso la disolución contiene 1 mol de átomos, z es el el número de coordinación medio y δ_{ij} es la delta de Kronecker.

De esta manera el número de enlaces de primeros vecinos del mismo tipo se podrá escribir

$$P_{ii} = \frac{1}{2}zN_{Av}x_i - \frac{1}{2}\sum_{j \neq i} P_{ij}. \quad (2.59)$$

Introduciendo la expresión (2.59) en la (2.57) obtenemos para la energía molar la expresión

$$E_m = \sum_{i=1}^c \frac{1}{2}N_{Av}zx_i\varepsilon_{ii} + \sum_{j>i}^c P_{ij}[\varepsilon_{ij} - (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj})/2]. \quad (2.60)$$

El primer término corresponde a la suma de las energías de interacción entre próximos vecinos de la mezcla mecánica de los componentes puros y el segundo es la energía molar de mezcla.

Si el proceso de mezcla se produce a presión constante y no se produce cambio de volumen, la entalpía de mezcla será igual a la energía de mezcla. Por otra parte, el número de pares del tipo i - j se puede escribir como el número de átomos, $N_{Av}z/2$, por la probabilidad de que ocurra un par i - j , $2x_i x_j$ (si $i \neq j$),

$$P_{ij} = N_{Av}zx_i x_j. \quad (2.61)$$

La entalpía molar de mezcla se escribirá entonces

$$\Delta H_m^M = \sum_{j>i}^c \Omega_{ij}x_i x_j, \quad (2.62)$$

con

$$\Omega_{ij} = N_{Av}z[\varepsilon_{ij} - (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj})/2]. \quad (2.63)$$

En el modelo regular se considera que la entropía de exceso es nula y sólo hay una contribución entálpica al exceso. Entonces la energía de libre de mezcla estará formada por el término entrópico ideal (configuracional) y un término de exceso formado por la entalpía de mezcla,

$$\Delta G_m^M = \Delta G_m^{\text{id}} + \Delta G_m^E = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i + \sum_{j>i}^c \Omega_{ij}x_i x_j \quad (2.64)$$

y la energía libre molar de la disolución regular se expresa

$$G_m = \sum_{i=1}^c x_i \mu_i^* + RT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i + \sum_{j>i}^c \Omega_{ij} x_i x_j. \quad (2.65)$$

Aplicando la ecuación (2.26) a (2.65) podemos hallar la expresión de los potenciales químicos para el modelo regular,

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i - \sum_{k>j}^c \Omega_{jk} (\delta_{ij} - x_j)(\delta_{ik} - x_k). \quad (2.66)$$

El modelo regular descrito arriba está basado en la suposición de que, debido a la interacción entre los componentes, existe una entalpía de mezcla. Sin embargo se sigue suponiendo que la entropía de mezcla sigue siendo la ideal, es decir los átomos se siguen distribuyendo al azar. Normalmente el concepto se extiende introduciendo un modelo fenomenológico en el que los parámetros regulares pueden variar con la temperatura. De la dependencia de G^E con la temperatura se infiere que la entropía de exceso,

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, n_i}, \quad (2.67)$$

no es nula, lo que está de acuerdo con la suposición de que existen interacciones entre los componentes.

Inmiscibilidad

El modelo regular permite dar explicación a fenómenos de inmiscibilidad imposibles de describir con el modelo ideal. El término de exceso en la energía libre puede ser positivo, negativo o nulo; a diferencia del término entrópico ideal, que sólo puede tomar valores negativos.

La disolución será más estable si la interacción atractiva entre átomos de diferente tipo es más fuerte que la de átomos del mismo tipo.

Si la energía libre de exceso es positiva la disolución es menos estable que la correspondiente en el caso ideal. Pueden existir múltiples factores para un comportamiento de este tipo, entre los que podemos mencionar una gran diferencia en el tamaño de los componentes que puede ocasionar un incremento en la energía de la red cristalina en el caso de una disolución sólida, o debido a diferencias en la

estructura electrónica, u otros factores.

En la Figura 2.1 puede verse el efecto de la temperatura y del parámetro Ω (considerado constante) de una disolución binaria hipotética A-B. El gráfico 2.1.a muestra la situación en la que el parámetro regular Ω es negativo y la temperatura es alta. La alta temperatura produce que la parte entrópica configuracional sea muy negativa. En este caso ambas contribuciones ayudan a la estabilidad de la disolución disminuyendo la energía libre de mezcla. En el gráfico 2.1.b se observa que la parte entrópica se hace menos negativa como producto de la disminución de la temperatura, mientras que la contribución del exceso se mantiene en el mismo valor debido a que, como se supuso, Ω no depende de la temperatura. En el gráfico 2.1.c la contribución del exceso es positiva haciendo que la disolución sea más inestable que en el caso ideal. En gráfico 2.1.d se muestra un caso en el que resulta más estable la separación en dos disoluciones inmiscibles de composiciones $x_B(1)$ y $x_B(2)$. Esto se produce a bajas temperaturas y a medida que la temperatura aumenta los puntos $x_B(1)$ y $x_B(2)$ serán más próximos hasta que coincidan en un mismo valor. Este punto es llamado *punto crítico*. A temperaturas superiores la disolución es homogénea para todo el rango de composición (Figura 2.1.c).

2.6.2.3 Disoluciones asociadas

Las disoluciones reales incorporan aspectos que pueden tratarse utilizando modelos regulares, siempre y cuando se elijan adecuadamente los componentes de la disolución. Ahora bien, dichos componentes no siempre se corresponden con lo que se denomina moléculas, es decir, estados de agrupación estable de átomos. En general, la agrupación atómica (llamada entonces pseudo-molécula, complejo asociado o simplemente asociado), es sólo parcialmente estable, es decir, los átomos que la constituyen tienen una probabilidad no nula de hallarse en estado libre (no asociado). Este es el motivo de que se considere un modelo que incorpore estas características en lo que recibe el nombre de disolución asociada.[9],[10]

La conservación de materia establece la relación entre el número de moles de los elementos componentes, n_k , y el número de moles de especies, \tilde{n}_i , en la disolución

$$\sum_{i=1}^s b_{ki} \tilde{n}_i = n_k \quad k = 1, 2, \dots, s \quad (2.68)$$

donde s es la cantidad de especies en la disolución y las b_{ki} son los elementos de la matriz fórmula. Como ejemplo podemos considerar el caso de una disolución binaria

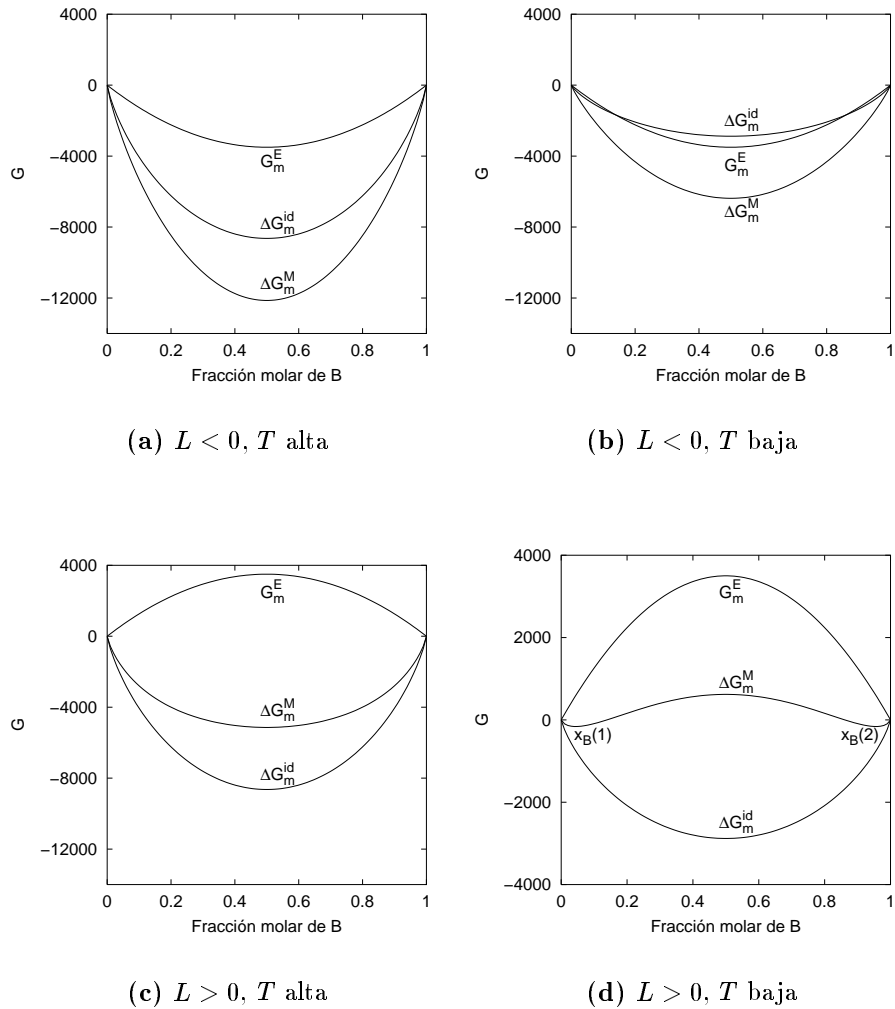


Figura 2.1: Efecto del parámetro L y la temperatura T en G_m^E , ΔG_m^{id} y ΔG_m^M para una disolución binaria A-B hipotética. En el gráfico (d), que aparece ampliado con respecto a los otros, pueden observarse los dos mínimos de ΔG_m^M , indicados como $x_B(1)$ y $x_B(2)$, correspondientes a las dos composiciones de las fases inmiscibles.

de componentes A y B en la que coexisten las especies A, B, A_p , B_q , A_rB_t . En este caso las ecuaciones de conservación son:

$$\tilde{n}_A + p\tilde{n}_{A_p} + r\tilde{n}_{A_rB_t} = n_A, \quad (2.69a)$$

$$\tilde{n}_B + q\tilde{n}_{B_q} + t\tilde{n}_{A_rB_t} = n_B. \quad (2.69b)$$

La cantidad de especies en solución será, en general, mayor o igual al número de elementos componentes. En el caso en que la cantidad de especies sea igual al número de elementos, las relaciones (2.68) establecen una relación biunívoca entre las variables de composición \tilde{n}_i y n_k . En el caso en que la cantidad de especies sea mayor que el de elementos, las relaciones (2.68) no establecen valores únicos de las \tilde{n}_i . Los valores de \tilde{n}_i de equilibrio estarán fijados por el mínimo de la energía libre con las relaciones (2.68) como condiciones de vínculo.

Para buscar el mínimo de la función

$$G = \sum_{i=1}^s \tilde{n}_i \mu_i \quad (2.70)$$

condicionado por las relaciones de ligadura (2.68), utilizaremos el método de los multiplicadores de Lagrange. Para ello construiremos la función lagrangiana

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^s \tilde{n}_i \mu_i + \sum_{k=1}^c \eta_k \left(n_k - \sum_{i=1}^s b_{ki} \tilde{n}_i \right), \quad (2.71)$$

donde los η_k son los multiplicadores de Lagrange. La condición de mínimo de la función \mathcal{L} viene dada por el sistema de $c + s$ ecuaciones

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \tilde{n}_i} \right)_{\tilde{n}_j, \eta_k} = \mu_i - \sum_{k=1}^c b_{ki} \eta_k = 0 \quad (\tilde{n}_i > 0), \quad (2.72)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta_k} \right)_{\tilde{n}_j, \eta_l} = n_k - \sum_{i=1}^s b_{ki} \tilde{n}_i = 0. \quad (2.73)$$

La aplicación de la ecuación (2.72) a nuestro ejemplo de disolución binaria nos lleva a las relaciones

$$\mu_A - \eta_A = 0 \quad (2.74)$$

$$\mu_B - \eta_B = 0 \quad (2.75)$$

$$\mu_{A_p} - p\eta_A = 0 \quad (2.76)$$

$$\mu_{B_q} - q\eta_B = 0 \quad (2.77)$$

$$\mu_{A_r B_t} - r\eta_A - t\eta_B = 0 \quad (2.78)$$

con las cuales, eliminando los multiplicadores podemos establecer las relaciones entre los potenciales químicos de las especies

$$\mu_{A_p} = p\mu_A, \quad (2.79)$$

$$\mu_{B_q} = q\mu_B, \quad (2.80)$$

$$\mu_{A_r B_t} = r\mu_A + t\mu_B, \quad (2.81)$$

Disolución asociada ideal

Cuando existen interacciones entre los átomos de una disolución, no es posible describir la misma con un modelo de disolución ideal, a menos que dichas interacciones se compensen de alguna manera. El modelo de disolución asociada permite tener en cuenta las interacciones entre átomos que producen la formación de asociaciones entre átomos formando complejos. Si visualizamos la disolución como constituida por estas nuevas entidades que llamamos complejos, puede suceder que la disolución descrita en base a dichos complejos presente un comportamiento ideal. Entendiéndose por ideal que la energía libre de mezcla estará dada sólo por un término entrópico configuracional. Este término entrópico será el resultado de la consideración de una mezcla aleatoria de los complejos. Es importante destacar que en este caso las entidades a partir de las cuales se considera que se produce la mezcla son los complejos de asociación por lo que la energía libre estará referida a dichos complejos. En otras palabras, los estados de referencia serán los correspondientes a dichas especies.

Si tomamos el caso de la disolución binaria que hemos considerado hasta ahora

como ejemplo tenemos que la expresión de los potenciales químicos, en caso de tener una disolución asociada ideal, se expresarán como

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln y_i, \quad i = A, B, A_p, B_q, A_r B_t; \quad (2.82)$$

donde y_i es la fracción molar de la especie i , definida como

$$y_i = \frac{\tilde{n}_i}{\sum_j \tilde{n}_j}, \quad i, j = A, B, A_p, B_q, A_r B_t. \quad (2.83)$$

Así definidas, las fracciones molares de especies, al igual que en el caso de los átomos, verifican la relación de cierre,

$$\sum_i y_i = 1. \quad (2.84)$$

Las fracciones molares de especies están relacionadas con las fracciones molares de átomos a través de las relaciones

$$x_A = \frac{y_A + p y_{A_p} + r y_{A_r B_t}}{y_A + y_B + p y_{A_p} + q y_{B_q} + (r + t) y_{A_r B_t}} \quad (2.85a)$$

$$x_B = \frac{y_B + q y_{B_q} + t y_{A_r B_t}}{y_A + y_B + p y_{A_p} + q y_{B_q} + (r + t) y_{A_r B_t}} \quad (2.85b)$$

que se obtienen a partir de las ecuaciones (2.69) y (2.23). Como es lógico, aquí tampoco hay una relación biunívoca entre las x_i y las y_j guardando una relación similar a la que tienen las n_i y \tilde{n}_j , de manera que se puede trasladar, *mutatis mutandis*, la discusión hecha para las mismas.

Disolución asociada regular

El concepto de disolución regular ideal se puede extender de forma natural al de disolución asociada regular (también llamada disolución regular asociada) para el caso en que resultan aplicables los conceptos discutidos en la sección 2.6.2.2 pero en el caso en que tenemos especies asociadas en disolución. De esta manera los potenciales químicos quedan expresados de una forma similar a la dada en la ecuación (2.66) en

la que las fracciones de especies, y_j , toman el lugar de las fracciones de átomos, x_i ,

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln y_j - \sum_{l>k}^s \Omega_{kl} (\delta_{jk} - y_k) (\delta_{jl} - y_l). \quad (2.86)$$

En este caso los coeficientes regulares, Ω_{kl} , tienen en cuenta las interacciones entre las diferentes especies asociadas.