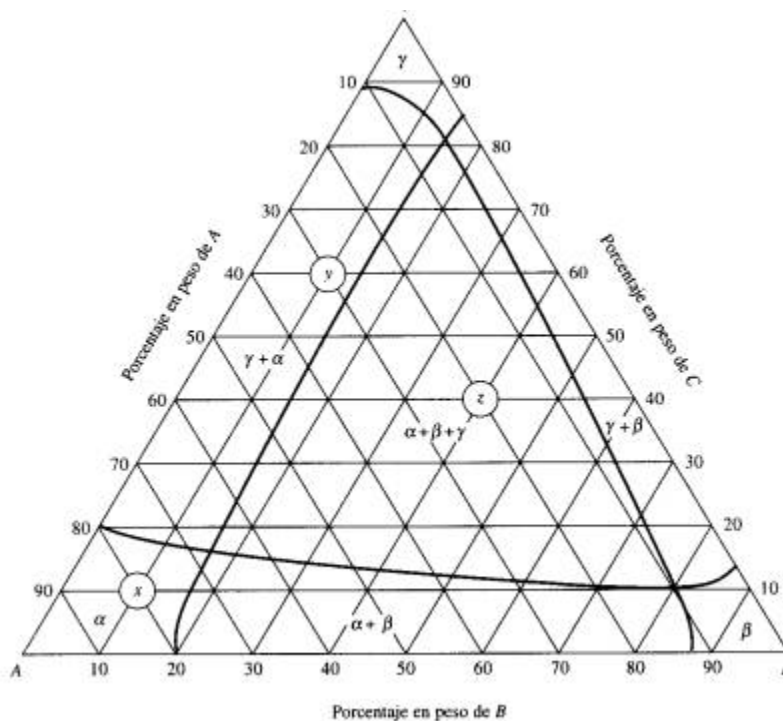




UNIVERSIDAD DE CHILE.
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
Departamento de Química
Fisicoquímica

DIAGRAMAS DE FASE PARA DOS Y TRES COMPONENTES



Asignatura: fisicoquímica

Nombre: Carlos Castillo Caro

Índice

Tema	Página
I Introducción a los diagramas de fase	3
II Regla de las Fases de Gibbs	5
III diagrama de fase binomial o de 2 componentes	8
1.-equilibrio líquido-vapor	8
2.- equilibrio líquido-líquido	16
3.-regla de la palanca	18
4.- lagunas de miscibilidad	21
5.- equilibrio sólido-líquido	22
6_estructura de los diagramas de fase	34
IV. diagrama de fase de 3 componentes o ternario	36
1.-propiedades del triangulo de concentraciones	37
2.- líneas y reglas de Alkemade	40
3.- sistemas ternarios sin solución sólida	41
4.- cursos típicos de cristalización	45
5.- sistemas ternarios con solución sólida.	53
V Bibliografía	57

I INTRODUCCION A LOS DIAGRAMAS DE FASE

El concepto de sistema heterogéneo implica el concepto de **fase**. Fase es toda porción de un sistema con la misma estructura o arreglo atómico, con aproximadamente la misma composición y propiedades en todo el material que la constituye y con una **interfase** definida con toda otra fase vecina. Puede tener uno ó varios componentes. Debe diferenciarse del concepto de **componente**, que se refiere al tipo de material que puede distinguirse de otro por su naturaleza de sustancia química diferente. Por ejemplo, una solución es un sistema homogéneo (una sola fase) pero sin embargo está constituida por al menos dos componentes. Por otro lado, una sustancia pura (un solo componente) puede aparecer en dos de sus estados físicos en determinadas condiciones y así identificarse dos fases con diferente organización atómica y propiedades cada una y con una clara superficie de separación entre ellas (interfase). Los equilibrios entre fases pueden corresponder a los más variados tipos de sistemas heterogéneos: un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto en exceso, dos líquidos parcialmente solubles el uno en el otro, dos sólidos totalmente solubles en equilibrio con su fase fundida, dos sólidos parcialmente solubles en equilibrio con un compuesto formado entre ellos, etc. El objetivo es describir completamente el sistema.

El comportamiento de estos sistemas en equilibrio se estudia por medio de gráficos que se conocen como diagramas de fase : se obtienen graficando en función de variables como presión, temperatura y composición y el sistema en equilibrio queda definido para cada punto (los gráficos de cambio de estado físico ó de presión de vapor de una solución de dos líquidos son ejemplos de diagramas de fases).

La mayoría de los diagramas de fase han sido contruidos según condiciones de equilibrio (condiciones de enfriamiento lento), siendo utilizadas por ingenieros y científicos para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de materiales.

A partir de los diagramas de fase se puede obtener información como:

- 1.- Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de enfriamiento lento(equilibrio).
- 2.- Averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento (o compuesto) en otro

3.- Determinar la temperatura en la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación.

4.- Conocer la temperatura a la cual comienzan a fundirse diferentes fases.

Los equilibrios de fase y sus respectivos diagramas de fase en sistemas multicomponentes tienen aplicaciones importantes en química, geología y ciencia de los materiales. La ciencia de materiales estudia la estructura, propiedades y aplicaciones de los materiales científicos y tecnológicos.

II Regla de las Fases de Gibbs

Los llamados “Diagramas de Fase” representan esencialmente una expresión gráfica de la “Regla de las Fases”, la cual permite calcular el número de fases que pueden coexistir en equilibrio en cualquier sistema, y su expresión matemática está dada por:

$$P+F=C+2$$

Donde:

C = número de componentes del sistema

P = número de fases presentes en el equilibrio

F = número de grados de libertad del sistema (variables: presión, temperatura, composición)

En 1875 J. Willard Gibbs relacionó tres variables: fases(P), componentes(C), y grados de libertad o varianza (F) para sistemas multicomponentes en equilibrio. El número de grados de libertad se determina por la regla de las fases, si y solo si el equilibrio entre las fases no está influenciado por la gravedad, fuerzas eléctricas o magnéticas y solo se afecta por la temperatura, presión y concentración. El número dos en la regla corresponde a las variables de temperatura T y presión P.

Componente (de un sistema): es el menor número de constituyentes químicos independientemente variables necesarios y suficientes para expresar la composición de cada fase presente en cualquier estado de equilibrio

Fase: es cualquier fracción, incluyendo la totalidad, de un sistema que es físicamente homogéneo en si mismo y unido por una superficie que es mecánicamente separable de cualquier otra fracción. Una fracción separable puede no formar un cuerpo continuo, como por ejemplo un líquido dispersado en otro.

- Un sistema compuesto por una fase es **homogéneo**
- Un sistema compuesto por varias fases es **heterogéneo**

Para los efectos de la regla de las fases, cada fase se considera homogénea en los equilibrios heterogéneos.

Grado de libertad (o varianza): es el número de variables intensivas que pueden ser alteradas independientemente y arbitrariamente sin provocar la desaparición o formación de

una nueva fase. Variables intensivas son aquellas independientes de la masa: presión, temperatura y composición. También se define con el número de factores variables.

$F=0$ indica invariante

$F=1$ univariante

$F=2$ bivalente

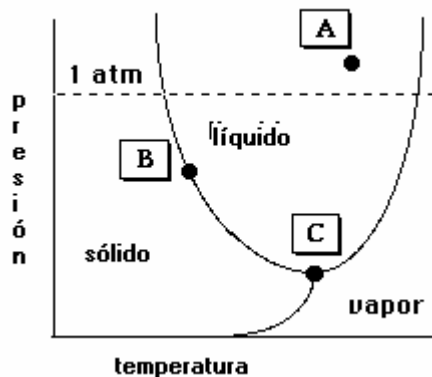
La regla de las fases se aplica sólo a estados de equilibrios de un sistema y requiere:

- 1.- Equilibrio homogéneo en cada fase
- 2.- Equilibrio heterogéneo entre las fases coexistentes

La regla de las fases no depende de la naturaleza y cantidad de componentes o fases presentes, sino que depende sólo del número. Además no da información con respecto a la velocidad de reacción.

El número de componentes más dos ($C+2$), representa el número máximo de fases que pueden coexistir al equilibrio, donde los grados de libertad (F) no pueden ser inferiores a cero (a condiciones invariantes).

Ejemplo: (1 componente)



* Para el punto de triple coexistencia (C en diagrama):

$$3 + F = 1 + 2$$

$F = 0$ (cero grados de libertad)

Como ninguna de las variables (presión, temperatura o composición) se pueden cambiar manteniendo las tres fases de coexistencia, el punto triple es un punto invariante.

- * Un punto de la curva de congelación sólido-líquido(B):

$$2+F=1+2$$

F=1 (un grado de libertad)

Una variable (T o P) se puede cambiar manteniendo aún un sistema con dos fases que coexisten.

Si se especifica una presión determinada, sólo hay una temperatura en la que las fases sólida y líquida coexisten.

- * Un punto dentro de la zona de fase única (A):

$$1+F= 1+2$$

F=2 (dos grados de libertad)

Dos variables (T o P) se pueden cambiar independientemente y el sistema permanece con una única fase.

III DIAGRAMA DE FASE BINOMIAL O DE 2 COMPONENTES

Al existir dos componentes en el sistema en consideración la regla de las fases queda:

$$F + P = 4$$

Luego, para representar gráficamente el campo de estabilidad de una región homogénea (monofásica) se requieren 3 variables, lo que hace necesario el sistema en un diagrama tridimensional.

Por lo tanto, 1 fase: bivariante ($F=2$)

2 fases: univariante ($F=1$)

3 fases: invariante ($F=0$)

Por conveniencia se suelen mantener P o T constantes y se representa gráficamente un sistema de fases bidimensionales, que es un corte transversal de la representación tridimensional.

1.-EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

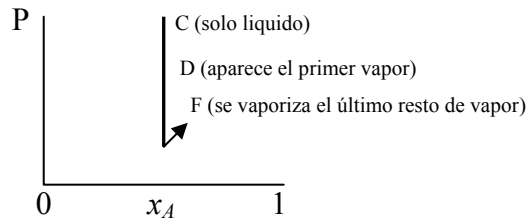
a) Disolución ideal a temperatura constante: Sean dos líquidos A y B que forman una disolución ideal. Se mantiene la temperatura fija en un valor T por encima de los puntos de congelación de A y de B. Se representará la presión P del sistema frente a x_A , la fracción molar de uno de los componentes. x_A es la fracción molar global de A en el sistema, es decir:

$$x_A = \frac{n_{A,l} + n_{A,v}}{n_{A,l} + n_{A,v} + n_{B,l} + n_{B,v}}$$

donde $n_{A,l}$ y $n_{A,v}$ son el número de moles de A en la fase líquida y vapor, respectivamente. Para un sistema cerrado, x_A es constante, aunque $n_{A,l}$ y $n_{A,v}$ pueden variar.

Suponiendo que el sistema se encuentra en el interior de un cilindro cerrado por un pistón, que a su vez está inmerso en un baño termostático. En un instante inicial se supondrá que la presión externa es tan elevado como para que el sistema sea totalmente líquido (punto C). Al disminuir la presión por debajo de ese punto, se alcanza un valor tal que el líquido comienza a evaporarse (punto D). En ese punto el líquido posee una

composición $x_{A,l}$ que es igual a x_A , ya que sólo se ha evaporizado una cantidad infinitesimal de líquido.



La ley de Raoult(**), relaciona las fracciones molares de la fase vapor con la composición del líquido a través de:

$$P \cdot x_{A,v} = P_A^* \cdot x_{A,l} \quad \text{y} \quad P \cdot x_{B,v} = P_B^* \cdot x_{B,l}$$

Donde P_A^* y P_B^* son las presiones de vapor de los líquidos puros A y B a la temperatura T, la presión P del sistema es igual a $P_A + P_B$ y se ha supuesto que el vapor es ideal.

A partir de la relación anterior se llega a:

$$x_{A,v} / x_{B,v} = (x_{A,l} / x_{B,l}) \cdot (P_A^* / P_B^*) \quad (\text{disolución ideal})$$

Sea A el componente más volátil, lo que significa que $P_A^* > P_B^*$. En este caso, la ecuación anterior queda como: $x_{A,v} / x_{B,v} > x_{A,l} / x_{B,l}$.

El vapor en equilibrio con una disolución ideal está más enriquecido en el componente más volátil que el líquido. Las relaciones anteriores son válidas para cualquier presión en la que se produzca el equilibrio líquido-vapor.

Si se va disminuyendo la presión en forma isotérmica por debajo del punto D, haciendo que se evapore más líquido. Finalmente se alcanza el punto F, en el que se evaporiza la última gota de líquido. Para los puntos que están entre los puntos D y F, la fase líquida y gaseosa coexisten en equilibrio.

Notar que como es un sistema cerrado, el valor de x_A permanece constante a lo largo del proceso

Se puede repetir este experimento muchas veces pero a distintas composición. Luego se unen los puntos D y F que se consiguen en cada caso y se obtiene una representación .

Para los puntos D's se obtiene una recta. Esto viene dado porque en esos puntos el líquido de composición $x_{A,l}$ está empezando a evaporarse, entonces la presión del líquido es

$$P = P_A + P_B = P_A^* \cdot x_{A,l} + P_B^* \cdot x_{B,l} = P_A^* \cdot x_{A,l} + P_B^* \cdot (1 - x_{A,l})$$

Por lo tanto, $P = (P_A^* - P_B^*) \cdot x_{A,l} + P_B^*$ (disolución ideal)

La curva de las F's es mas complicada. A lo largo de ella, la última gota del líquido se está evaporando, por lo que x_A global será igual a $x_{A,v}$, la fracción molar de A en el vapor. Por lo tanto la curva de F's es una representación de la presión de vapor total P frente a $x_{A,v}$. De la ley de Raoult y sustituyendo el valor de P de la relación para los puntos D, se obtiene:

$$x_{A,v} = \frac{x_{A,l} \cdot P_{A^*}}{(P_{A^*} - P_{B^*})x_{A,l} + P_{B^*}} \quad \text{despejando } x_{A,l} \text{ se obtiene: } x_{A,l} = \frac{x_{A,v} \cdot P_{B^*}}{(P_{B^*} - P_{A^*})x_{A,v} + P_{A^*}}$$

Sustituyendo esta última expresión en P de la ley de Raoult, se llega a la ecuación de la presión: $P = \frac{P_{B^*} \cdot P_{A^*}}{(P_{B^*} - P_{A^*})x_{A,v} + P_{A^*}}$ (disolución ideal)

Esta es la ecuación de P vs. $x_{A,v}$ y corresponde a la curva para F's.

Entonces la curva superior corresponde a la curva de P frente a $x_{A,l}$ y la inferior corresponde a la curva de P frente a $x_{A,v}$

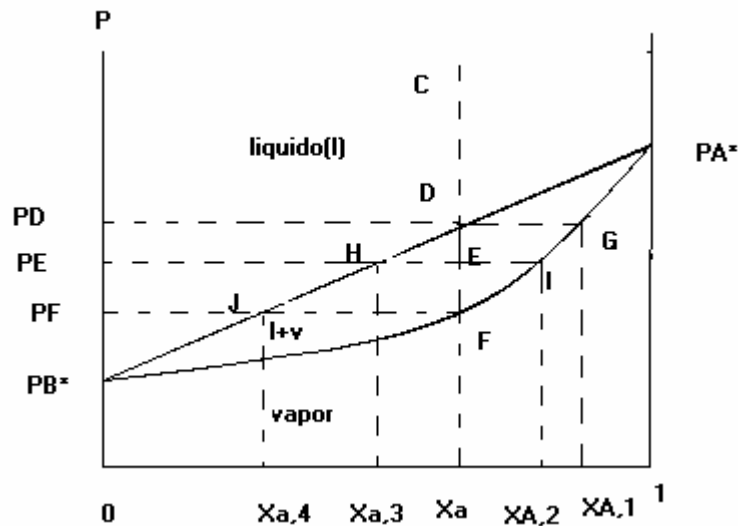


fig: diagrama de fases líquido-vapor de presión frente a composición para una disolución ideal a T constante. La línea inferior representa la curva de P frente a $x_{A,v}$ mientras que la línea superior es la curva de P frente a $x_{A,l}$

Al analizar el gráfico obtenido se puede observar, al reiniciar el proceso que se inicia en el punto C, donde P es lo suficientemente elevado como para que sólo exista líquido. Al ser un sistema cerrado x_A permanece constante. Por lo tanto, viene representado por una línea vertical en el diagrama de P vs. x_A . En el punto D, con una presión igual a P_D , el líquido comienza a evaporarse, lo que se quiere saber en ese punto es la concentración de $x_{A,v}$ para que exista equilibrio entre líquido-vapor cuando la presión es igual a P_D , ya que se sabe que $x_{A,l}$ es igual a x_A . La curva inferior es una representación de la ecuación para los

puntos F's y da P en función de $x_{A,v}$ o si lo veo al revés $x_{A,v}$ esta dado en función de P, por lo tanto para calcular $x_{A,v}$ para la presión P_D debo ver el valor de la curva inferior para el cual P es igual a P_D . Este es el punto G, y da la composición del vapor que aparece en primer lugar.

Cuando la presión sigue disminuyendo, alcanza el punto P_E . En el punto E el sistema está formado por dos fases, una fase líquida y otra fase vapor en equilibrio. Para encontrar las composiciones de esa fase debo observar el valor que toma a esa presión la curva superior y la inferior para obtener los valores de $x_{A,l}$ (punto H) y $x_{A,v}$ (punto I), respectivamente. Por último, el punto F, con presión P_F , el líquido restante se evapora, en ese punto $x_A = x_{A,v}$ y $x_{A,l} = x_{A,4}$. Por debajo de F sólo se tiene vapor de composición x_A . Por lo tanto, mientras la presión disminuye y el líquido se evapora en un sistema cerrado, $x_{A,l}$ se reduce desde D hasta J. Esto es debido a que A es más volátil que B. De la misma forma, mientras el líquido se evapora, $x_{A,v}$ disminuye desde G hasta F. Esto se debe a que el líquido que se evapora más tarde es más rico en el componente B. Para los estados en que las fases líquido y vapor están presentes simultáneamente, la presión P del sistema es igual a la presión de vapor del líquido.

Una línea a lo largo de la cual permanece constante la composición, por ejemplo, la línea CDEF se denomina **isopleta**.

En resumen, el diagrama de fase líquido-vapor de P frente a x_A a temperatura constante para dos líquidos que forman una disolución ideal presentan tres regiones. En cualquier punto por encima de las dos curvas sólo existe líquido. En cualquier punto por debajo de ambas curvas sólo existe vapor. En cualquier punto intermedio E entre las dos curvas existen dos fases: líquida, cuya composición viene dada por el punto H ($x_{A,l} = x_{A,3}$), y otra de vapor, cuya composición viene dada por el punto I ($x_{A,v} = x_{A,2}$). La composición global del sistema bifásico viene dada por el valor de x_A en el punto E.

La línea horizontal HEI se denomina **línea de conjunción**. La región de dos fases comprendidas entre las curvas del líquido y del vapor es una zona del diagrama de fases en la que es imposible la existencia de una fase homogénea única. Un punto de esta zona de dos fases da la composición global, y las composiciones de las dos fases en equilibrio vienen dadas por los puntos situados en los extremos de la línea de conjunción.

(**) no hay una demostración de esto por no considerar que sea necesario, en caso de serlo se puede ver la demostración de la Ley de Raoult en el libro “físico química” de Ira N. Levine en el capítulo 9 págs. 281-283 de la tercera edición

b) disolución ideal a presión constante: Se describirá de una forma análoga al caso anterior, entonces se omitirán algunos detalles. Se representará temperatura frente a x_A , la fracción molar global de uno de los componentes. Si T_A^* y T_B^* son los puntos de ebullición normal de los líquidos A y B puros, suponiendo que la presión es constante e igual a 1 atm. La curva inferior da T en función de $x_{A,l}$ para un sistema con una fase líquida y otra de vapor en equilibrio, y es la curva del punto de ebullición de la disolución ideal. La curva superior da T en función de $x_{A,v}$ para un sistema en el que existe un equilibrio líquido-vapor. La curva del vapor esta por encima de la curva del líquido en el diagrama de T frente a x_A , pero está por debajo de la curva del líquido en el diagrama de P frente a x_A . Esto es debido a que la fase vapor está favorecida por una T elevada y una P baja.

Si se calienta isobáricamente un sistema cerrado de composición x_A , el vapor aparece por primera vez en el punto L. Conforme aumenta la temperatura y se va evaporando más líquido, éste se va enriqueciendo en el componente B, menos volátil y con mayor punto de ebullición. Finalmente, se alcanza el punto N, donde se evapora la última gota de líquido.

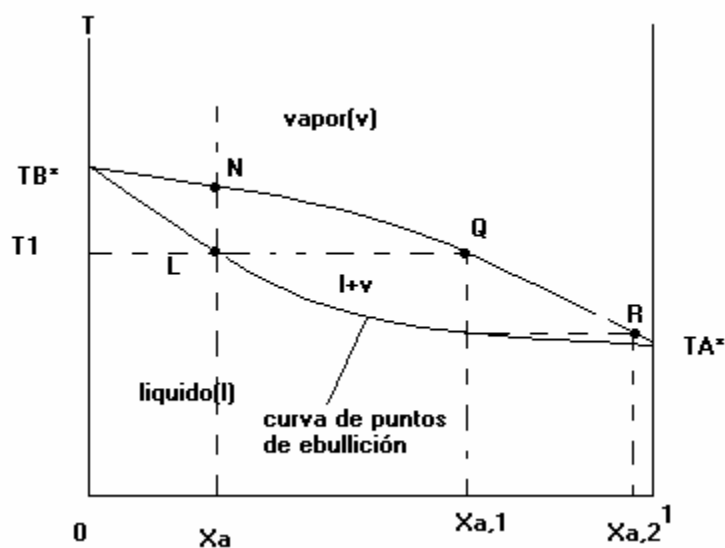


fig: diagrama de fases líquido-vapor de temperatura frente a composición para una disolución ideal a presión constante.

El vapor que aparece en primer lugar cuando se evapora una disolución de composición x_A tiene una fracción molar $x_{A,v}$ dada por el punto Q. Si se saca este vapor del sistema y se condensa, se obtiene un líquido de composición $x_{A,l}$. La evaporación de este líquido da lugar a vapor de composición inicial $x_{A,2}$ (punto R). Por lo tanto, condensando y reevaporando la mezcla de forma sucesiva se puede separar A de B. Este proceso se llama **destilación fraccionada**.

Para dibujar las curvas del diagrama se parte de $P_A^*(T)$ y $P_B^*(T)$, las presiones de vapor de los líquidos A y B puros, que se conocen en función de la temperatura (Diagramas de fase para 1 componente). Sea P^* el valor constante de la presión, entonces $P^* = P_A + P_B$, siendo P_A y P_B las presiones parciales de A y B en el vapor. La ley de Raoult dice

$$P^* = x_{A,l} P_A^*(T) + (1 - x_{A,l}) P_B^*(T), \text{ o bien, } x_{A,l} = \frac{P^* - P_B^*(T)}{P_A^*(T) - P_B^*(T)} \quad (\text{disolución ideal})$$

Como $P_A^*(T)$ y $P_B^*(T)$ son funciones conocidas de la temperatura, se puede utilizar la relación anterior para calcular $x_{A,l}$ a cualquier T dada y de este modo dibujar la curva inferior (la del líquido). Para representar la curva del vapor, se utiliza $x_{A,v} = P_A/P^* = x_{A,l} P_A^*/P^*$ sustituyendo el valor de $x_{A,l}$ dado anteriormente se obtiene:

$$x_{A,v} = \frac{P^* - P_B^*(T)}{P_A^*(T) - P_B^*(T)} \frac{P_A^*(T)}{P^*} \quad \text{disolución ideal}$$

Esta es la ecuación para $x_{A,v}$ en función de T.

c) Disoluciones no ideales: los diagramas de fases en los sistemas no ideales se obtienen midiendo la presión y la composición del vapor en equilibrio con un líquido de composición conocida. Si la disolución es ligeramente no ideal, las curvas se parecen a las de las disoluciones ideales, y no existen cambios significativos. En cambio, si la disolución presenta una desviación considerable del comportamiento ideal como para que exista un máximo o un mínimo en la curva de P frente a $x_{A,l}$ se produce la aparición de un fenómeno nuevo. En el caso de que ocurra un máximo en la curva superior del diagrama de fases de P frente a x_A , (desviación positiva de la ley de Raoult) es decir, un máximo de la curva de P frente a $x_{A,l}$. La curva inferior necesariamente tendrá un máximo también en ese punto. Esto se debe a que si se reduce isotérmicamente la presión, alcanzamos el punto donde el líquido comienza a evaporarse, para conocer la composición del primer vapor que aparece se necesita el valor de $x_{A,v}$ que corresponde a la presión en el punto donde el líquido comienza

a evaporarse, si la curva inferior no presentase también un máximo en ese punto no se podría conocer debido a que no existiría ningún punto donde la curva inferior presentase esa presión, por lo tanto no tendría sentido. Entonces, en el punto donde la curva superior presenta un máximo, la curva inferior también debe tener un máximo. Entonces el diagrama puede ser como:

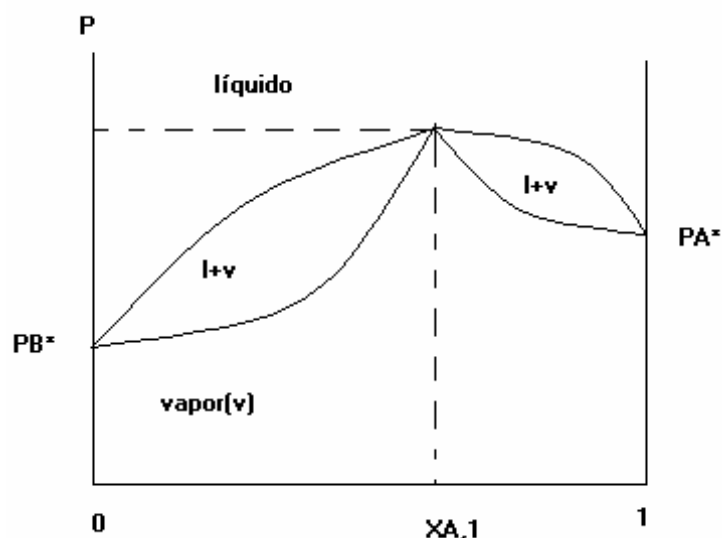


fig: diagrama de fases líquido-vapor de presión frente a composición con un máximo.

¿Cómo sería el diagrama de fase para este caso de T frente a x_A ? Sea T' la temperatura a la que se ha ocurrido el proceso anterior y sea $x_{A,1(uno)}$ el valor de x_A a presión máxima. Si P es constante e igual a esa presión máxima, el líquido con $x_{A,l}$ igual a $x_{A,1(uno)}$ hervirá a la temperatura T' . Pero, el líquido con $x_{A,l}$ menor o mayor que $x_{A,1(uno)}$ no tendrá una presión de vapor lo suficientemente elevada como para hervir a T' , y hervirá a temperaturas superiores. Por lo tanto un máximo en el diagrama de fases de P frente a x_A corresponde a un mínimo en el diagrama T - x_A . La forma que presentará ese diagrama será:

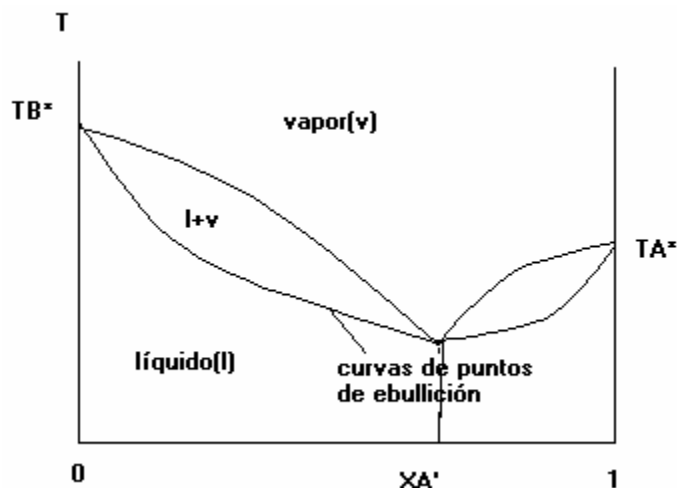


fig: el diagrama de fases líquido-vapor de temperatura frente a composición con un máximo en el diagrama presión vs. Composición.

Suponiendo que el mínimo del diagrama anterior aparece a la composición x'_A . Al hervir un líquido de composición x'_A da lugar a un vapor con la misma composición del líquido. Como la vaporización no modifica la composición del líquido, la muestra completa del líquido hervirá a temperatura constante, esta disolución de punto de ebullición constante se denomina un **azeótropo**, una disolución azeotrópica se comporta en la ebullición semejante a un compuesto puro, a diferencia de la mayoría de las disoluciones de dos líquidos, que hierven a lo largo de un intervalo de temperatura. Pero con la diferencia que la composición de un azeotrópico depende de la presión, por lo que una mezcla que tenga un comportamiento azeotrópico a una presión hervirá a lo largo de un intervalo de temperaturas si la presión cambia. Un azeótropo conocido es el que forman el agua y el etanol, que a presión de 1 atm., la composición azeotrópica es del 96% en peso de C_2H_5OH el punto de ebullición es $78,2^\circ C$ que está por debajo de los puntos de ebullición del agua y del etanol.

Para una desviación negativa de la ley de Raoult tal que provoque un mínimo en la curva de P frente a $x_{A,l}$, se obtiene algo análogo a lo anteriormente descrito, pero en el sentido opuesto, es decir donde era un máximo es un mínimo y donde era un mínimo es un máximo, por lo que se obtiene un azeotrópico con un máximo en el punto de ebullición.

2.- EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Siempre que se agitan cantidades arbitrarias del alcohol y agua en un embudo de separación a temperatura ambiente, se obtiene un sistema con una sola fase líquida. El agua y el etanol son solubles entre si en cualquier proporción, por lo que se dice que son **totalmente miscibles**. Cuando se agitan cantidades similares de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ y agua a temperatura ambiente, se obtiene un sistema formado por dos fases líquidas: una de ellas es agua con una pequeña cantidad de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ disuelto, y la otra es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ con una pequeña cantidad de agua disuelta. Estos dos líquidos son **parcialmente miscibles**, lo que significa que cada uno se disuelve en el otro hasta alcanzar un límite máximo.

Cuando se mantiene la P constante (1 atm.), la forma más común del diagrama de fases líquido-líquido de T frente a x_A para dos líquidos parcialmente miscibles A y B, es como el que se ve en la siguiente figura:

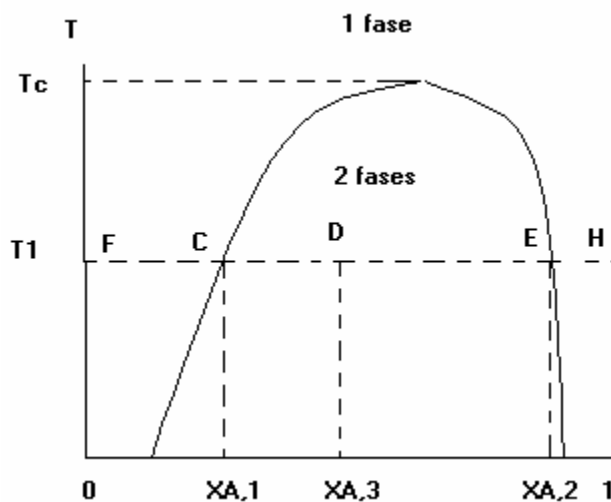


fig: diagrama de fases líquido-líquido de temperatura frente a composición para dos líquidos parcialmente miscibles.

Supongamos que partimos del líquido B puro y se añade líquido A gradualmente, manteniendo constante la temperatura en un valor T_1 . El sistema se encuentra inicialmente en el punto F (B puro) y se desplaza horizontalmente hacia la derecha. A lo largo de FC existe una sola fase, una disolución diluida del soluto A en el disolvente B. En el punto C se alcanza la solubilidad máxima del líquido A en el líquido B a T_1 . Por lo tanto, al

adicionar más A origina un sistema bifásico: la fase 1 es una disolución saturada de A en B, cuya composición es $x_{A,1}$; la fase 2 es una disolución saturada de B en A, y su composición es $x_{A,2}$. La composición global del sistema bifásico en un punto cualquiera D de esta zona es $x_{A,3}$. En el punto D hay más cantidad de la fase 1 que de la fase 2. Si se sigue añadiendo más A, la composición global termina por alcanzar el punto E. En el punto E existe exactamente la cantidad de A necesaria para permitir que todo B se disuelva en A, formando una disolución saturada de B en A. Por lo tanto, a partir de E el sistema vuelve a ser de una sola fase. Desde E hasta H sólo se diluye la disolución de B en A. Para alcanzar el punto H es necesario una cantidad infinita de A.

Con dos componentes y dos fases en equilibrio, el número de grados de libertad es 2. Sin embargo, como tanto P como T son constantes a lo largo de la línea Ce, $F=0$ en CE. Dos puntos que están sobre Ce poseen valores idénticos para P, T, $x_{A,1}$, $x_{A,2}$, $x_{B,1}$ y $x_{B,2}$.

Al aumentar la temperatura, la zona de inmiscibilidad líquido-líquido disminuye hasta que se anula al alcanzar la temperatura crítica de la disolución (T_c). Por sobre T_c , los líquidos son totalmente miscibles.

Para algunos pares de líquidos, como el agua con trietilamina una disminución de la temperatura conduce a una mayor miscibilidad. Algunas veces el sistema muestra una combinación de los comportamientos de los dos casos descritos anteriormente, como ocurre con nicotina-agua y m-toluidina-glicerol.

3.-REGLA DE LA PALANCA

Estas cantidades normalmente se expresan como porcentaje del peso (% peso), es una regla matemática válida para cualquier diagrama binario.

En regiones de una sola fase, la cantidad de la fase simple es 100%. En regiones bifásicas, sin embargo, se deberá calcular la cantidad de cada fase. Una técnica es hacer un balance de materiales.

Para calcular las cantidades de líquido y de sólido, se construye una palanca sobre la isoterma con su punto de apoyo en la composición original de la aleación (punto dado). El brazo de la palanca, opuesto a la composición de la fase cuya cantidad se calcula se divide por la longitud total de la palanca, para obtener la cantidad de dicha fase.

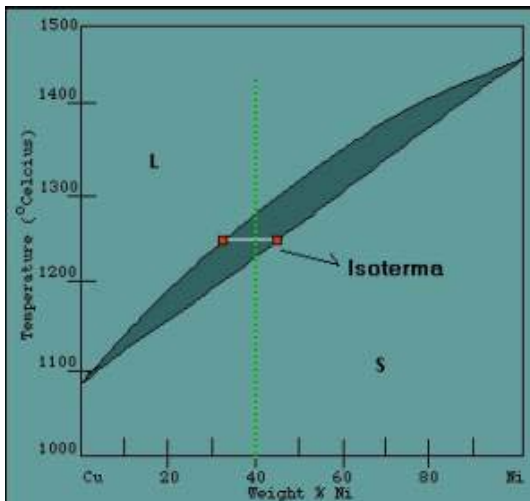
En general la regla de la palanca se puede escribir de la siguiente forma:

$$\text{PORCENTAJE DE FASE} = \frac{\text{brazo opuesto de palanca} \times 100}{\text{Longitud local de la isoterma}}$$

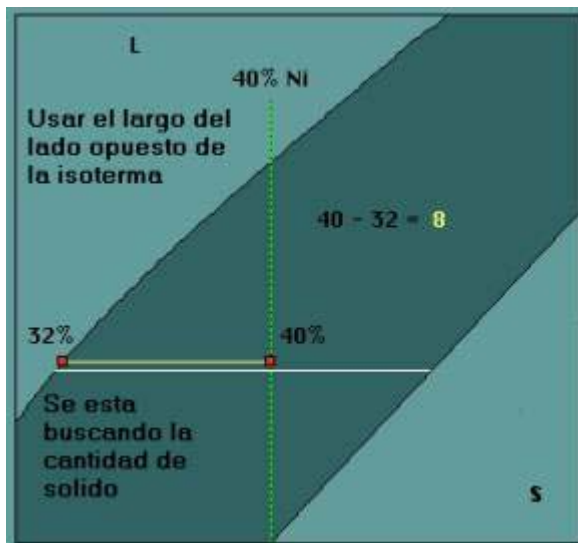
Se puede utilizar la regla de la palanca en cualquier región bifásica de un diagrama de fases binario. En regiones de una fase no se usa el cálculo de la regla de la palanca puesto que la respuesta es obvia (existe un 100% de dicha fase presente).

Pasos para calcular las composiciones:

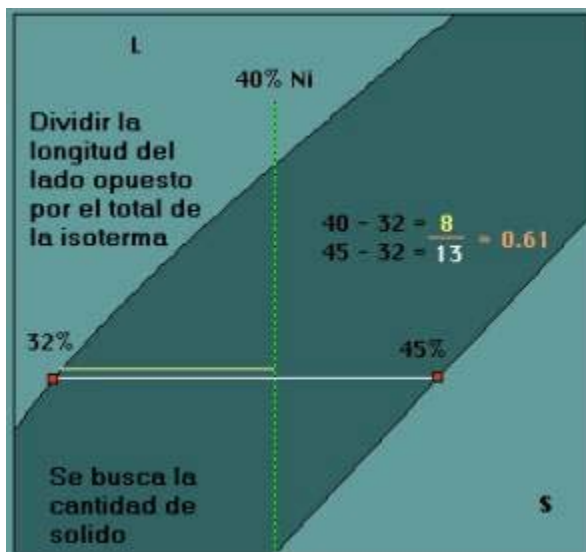
1. Dibujar la isoterma.



2. Encontrar el largo del lado opuesto a la composición deseada.



3. Dividir el largo del opuesto por la isoterma:



4. El resultado se multiplica por 100.

Para dejar esto más claro, se pondrá un ejemplo: Una aleación de cobre - níquel contiene 47% en peso de Cu y 53% de Ni y está a 1.300 °C.

(a)¿Cuál es el porcentaje en peso de cobre en las fases sólida y líquida a esta temperatura?

(b)¿Qué porcentaje en peso de la aleación es líquida, y qué porcentaje es sólida?

Solución:

a) % Cu en fase líquida: 55% Cu

% Cu en fase sólida: 42% Cu

$$X_s = (W_0 - W_l) / (W_s - W_l)$$

b) Para el Níquel: $w_0 = 53\%$, $w_l = 45\%$, $w_s = 58\%$.

$$W_s = (53 - 45) / (58 - 45) = 0,62$$

$$W_l = (W_s - W_0) / (W_s - W_l) = (58 - 53) / (58 - 45) = 0,38$$

4.- LAGUNAS DE MISCIBILIDAD

Uno de los fenómenos interesantes del equilibrio heterogéneo en sistemas condensados dice relación con la formación de lagunas de miscibilidad.

Cuando por razones esencialmente estructurales una fase condensada A no es capaz de retener una determinada concentración de componentes B, puede dar lugar a una coexistencia de 2 fases condensadas de la misma naturaleza (dos líquidos o dos sólidos) las cuales coexisten en una zona que se llama zona o laguna de inmiscibilidad. El equilibrio de dos líquidos L_1 y L_2 concluye a la temperatura del monotécnico M, donde ocurre la disociación: $L_2 \longrightarrow L_1 + B$

Este tipo de equilibrios se puede ilustrar en los sistemas Cu-Cu₂SO, FeO-SiO₂.

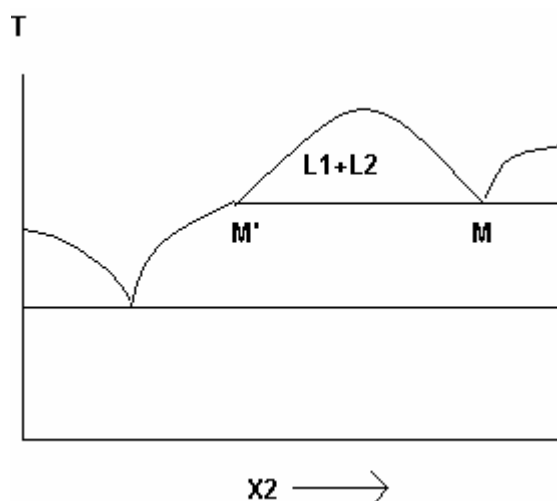


fig. : laguna de miscibilidad en fase líquida (zona $L_1 + L_2$)

Existen varios casos en los que se conocen lagunas de miscibilidad gas-gas. Son ejemplos sistemas como CO₂- H₂O, NH₃-CH₄ y He-Xe. Estas lagunas aparecen a temperaturas superiores a la temperatura crítica de ambos componentes. La mayoría de estas lagunas se encuentran a presiones considerables y a densidades próximas a las de un líquido, sin embargo existen excepciones como el sistema n-butano-helio, que ocurre a presiones muy bajas como 40 atm.

5.- EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

El efecto de la presión sobre los sólidos y los líquidos es pequeño, y a menos que se esté interesado en fenómenos que ocurran a presiones elevadas, se mantiene P constante a 1 atm. y se estudia el diagrama de fases sólido-líquido T - x_A

a) Miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida: Sean A y B dos sustancias miscibles en todas proporciones en la fase líquida y completamente inmiscibles en fase sólida. La mezcla de cantidades arbitrarias de los líquidos A y B origina un sistema monofásico que es una disolución de A y B. Como los sólidos A y B son completamente insolubles entre sí, el enfriamiento de la disolución líquida de A y B ocasiona que A o B se congelen, abandonando la disolución.

Una forma común de este tipo de diagramas es, donde T_A^* y T_B^* son los puntos de congelación de A puro y B puro, el siguiente:

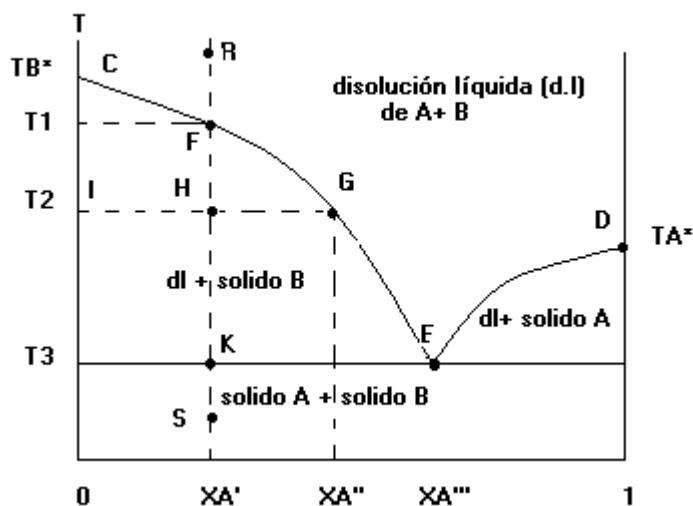


fig: diagrama de fases sólido-líquido cuando existe miscibilidad total en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida.

En el límite de baja temperatura, existe una mezcla bifásica del sólido puro A y el sólido puro B, ya que los sólidos son inmiscibles. En el límite de temperatura elevada existe

una única fase formada por la disolución líquida de A y B, ya que los líquidos son miscibles. Viendo el enfriamiento de una disolución de A y B cuya concentración $x_{A,l}$ sea cercana a 1 (lado derecho del diagrama). Se alcanza una temperatura a la que el disolvente A comienza a congelarse, originando una región de dos fases con A sólido en equilibrio con una disolución líquida de A y B. La curva DE da el descenso del punto de congelación de A por la presencia del soluto B. Similarmente, si se enfría una disolución líquida con $x_{B,l}$ cercano a 1 (lado izquierdo del diagrama) provocará que la sustancia B pura se congele, por lo que CFGE es la curva de descenso del punto de congelación de B por el soluto A. Si se enfría una muestra bifásica formada por la disolución y cualquiera de los sólidos, la disolución se congelará completamente originando una mezcla de sólido A y sólido B. Las dos curvas del punto de congelación se interceptan en el punto E. Para una disolución con $x_{A,l}$ a la izquierda de E, se congelará el sólido B cuando T disminuye; si $x_{A,l}$ está a la derecha de E, será el sólido A el que se congele. El punto E es el **punto eutéctico** (“que funde con facilidad”). Para los valores T y $x_{A,l}$ correspondientes al punto E, los potenciales químicos de A y B en la disolución son iguales a los de A y B puros, y tanto A como B se congelan cuando se enfría una disolución con la composición eutéctica x_A ’’.

La ecuación correspondiente a la zona de la curva DE con x_A casi 1 se puede calcular a partir de la ecuación: $\Delta T_f = -x_B R(T_f^*)^2 / \Delta H_{fus, A}$, que es válida para disoluciones muy diluidas. La mayor parte de la curva CFGE con x_A muy cercano a 0 se puede calcular con esta misma ecuación intercambiando los índices A y B. Lejos de los extremos de estas líneas se usa la ecuación: $\ln(y_A x_A) = \int (\Delta H_{fus, A}(T) / RT^2) dT_f$, P constante.

Para conseguir una idea aproximada de la forma de las curvas DE y CE, se desprecia la dependencia de la temperatura de $\Delta H_{fus, A}$ y $\Delta H_{fus, B}$. Las ecuaciones que incluyen aproximaciones para las curvas DE y CE, son :

$$R \ln(x_B) = \Delta H_{fus, B} (1/T_{B^*} - 1/T) \quad \text{para CE}$$

$$R \ln(x_B) = \Delta H_{fus, B} (1/T_{B^*} - 1/T) \quad \text{para DE}$$

Si se parte del punto R de la figura, y se enfría isobáricamente una disolución de A y B de composición x_A' . El sistema es cerrado, por lo que la composición global permanece constante y se desciende verticalmente desde el punto R. Cuando T alcanza T_1 , empieza a aparecer el sólido B separado de la disolución. Cuando B se congela, el valor de $x_{A,l}$ aumenta y (como A es ahora el soluto) el punto de congelación disminuye aún más. A una temperatura T_2 , existe un equilibrio entre una disolución cuya composición viene dada como x_A'' por el punto G y el sólido B, cuya composición viene dada por el punto I con $x_A=0$. Los extremos de la línea de conjunción (GHI) dan las composiciones de las dos fases en equilibrio.

Si T continúa disminuyendo se alcanza finalmente la **temperatura eutéctica** T_3 en el punto K. En ese punto la disolución tiene una composición x_A''' (punto E), y tanto A como B se congelan, por lo que ambos sólidos aparecen cuando se enfría una disolución de composición eutéctica. El resto de la disolución se congela también a la temperatura T_3 . En el punto K existen tres fases en equilibrio (disolución, sólida A y sólido B), por lo que no se puede aplicar la regla de la palanca. Con tres fases se tiene 1 grado de libertad ($F=2-3+2=1$), este grado de libertad se elimina si se considera P constante e igual a 1 atm. Por lo que no existen grados de libertad para el sistema trifásico, y la temperatura T_3 permanece constante hasta que toda la disolución se haya congelado y el número de fases se reduzca a 2. Por debajo de T_3 se enfría una mezcla de sólido A y sólido B (punto S).

Si se invierte el proceso y se parte desde el punto S con A y B sólidos, el primer líquido que se forma tendrá la composición eutéctica x_A''' . El sistema se mantiene en el punto K hasta que se haya fundido todo A más la cantidad suficiente de B necesaria para formar una disolución de composición eutéctica. Luego, el sólido B restante se funde entre las temperaturas T_3 y T_1 . Una mezcla sólida que posea la composición eutéctica fundirá completamente a una sola temperatura, la T_3 . Una disolución de A y B con la composición eutéctica congela a la temperatura T_3 . Pero, una mezcla eutéctica no es un compuesto, sino una mezcla íntima de cristales de A y cristales de B. Los sistemas que presentan un diagrama de fase como el antes descrito se llaman sistemas **eutéticos simples**. Algunos de ellos son los sistemas Pb-Sb, benceno-naftaleno, Si-Al, KCl-AgCl, Bi-Cd, $C_6H_6-CH_3Cl$ y cloroforma-anilina.

b) Disolución sólidas: algunos pares de sustancias forman disoluciones sólidas. En ella no existen cristales individuales de A o de B. Las moléculas, átomos o iones se mezclan unos con otros a nivel molecular, y la composición de la disolución se puede modificar de forma continua a lo largo de un intervalo. Se pueden preparar las disoluciones sólidas condensando un vapor de A y B. Es posible tener miscibilidad total y parcial, o inmiscibilidad completa de los sólidos A y B. Las disoluciones sólidas se clasifican en intersticiales y sustitucionales. En una disolución sólida **intersticial**, las moléculas o átomos de B (que deben ser pequeños) ocupan los huecos (intersticios) de la estructura cristalina de la sustancia A. Por ejemplo, el acero es una disolución en la cual los átomos de carbono ocupan los intersticios de la estructura cristalina del Fe. En una disolución sólida **sustitucional**, las moléculas átomos o iones de B se sustituyen por otros de A en posiciones aleatorias de la estructura cristalina, esto ocurre en los sistemas Cu-Ni, Cu-Zn, Na_2CO_3 - K_2CO_3 y p-diclorobenceno-p-dibromobenceno. Los sólidos sustitucionales están formados por átomos, moléculas o iones de forma y estructura similares

C) Miscibilidad en fase líquida y en fase sólida: algunos pares de sustancias son completamente miscibles en fase sólida, como por ejemplo los sistemas Cu-Ni, Sb-Bi, Pd-Ni, KNO_3 - NaNO_3 y d-carvoxima-l-carvoxima. Cuando existe miscibilidad completa tanto en la fase líquida como en la sólida, el diagrama de fase binario queda algo como:

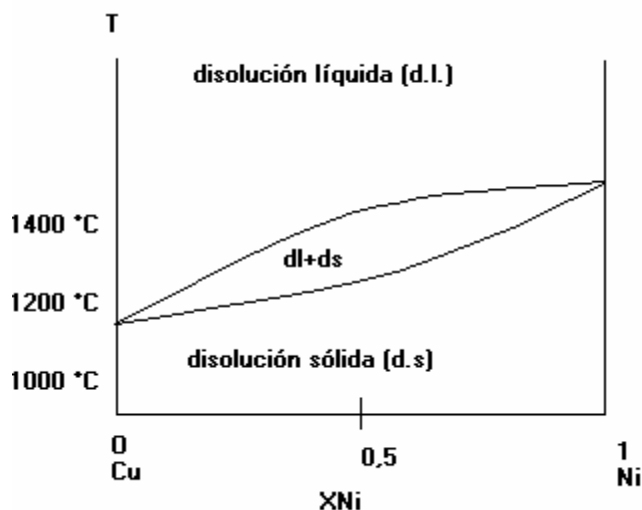
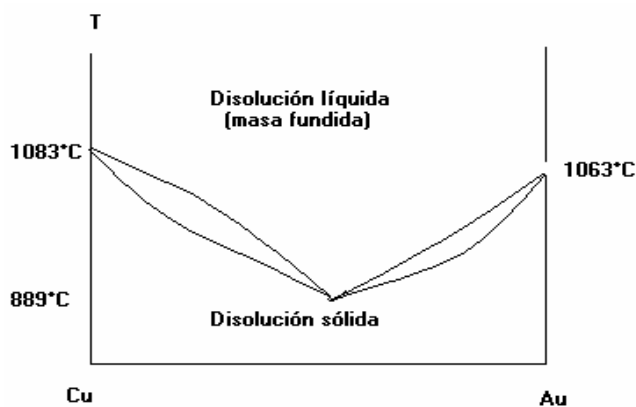


fig: diagrama de fases sólido-líquido del sistema Cu-Ni.

Si se enfría un fundido de Cu y Ni de composición arbitraria , empieza a congelar una disolución sólida que es más rica en Ni que la disolución líquida. Si el sistema bifásico del sólido y el fundido se sigue enfriando, la fracción molar de Ni disminuye tanto en la disolución sólida como en el fundido líquido. Finalmente, se forma una disolución sólida con la misma composición que tenía el fundido líquido de partida. El punto de congelación del Cu *aumenta* debido a la presencia de cantidad pequeñas de Ni. Cuando los sólidos son miscibles , el punto de congelación del componente de menor punto de fusión puede aumentar debido a la presencia del segundo componente. Lo mismo ocurre con el incremento del punto de ebullición. Cuando el soluto es no volátil , el punto de ebullición del disolvente aumenta, pero, si el soluto es más volátil que el disolvente, el punto de ebullición del disolvente puede disminuir. El diagrama anterior es para el caso ideal, pero cuando aparecen desviaciones considerables de la idealidad, el diagrama de fases sólido-líquido puede mostrar un mínimo o un máximo, como se observa en los siguiente



diagramas:

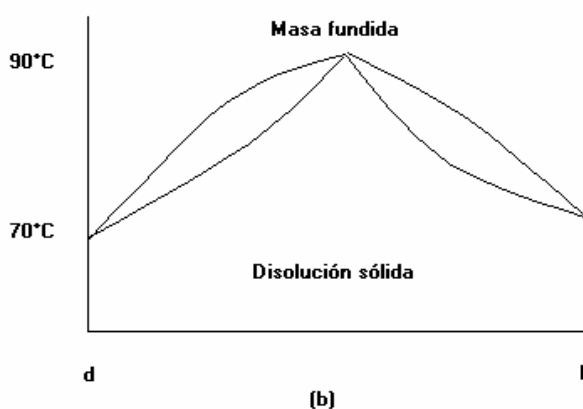


fig: diagrama de fase sólido-líquido $T-x_A$ para los sistemas a) Cu-Au, b) d-carvoxima-l-carvoxima

En esos casos, el punto de fusión de cada componente aumenta debido a la presencia del otro.

D) Miscibilidad en fase líquida y miscibilidad parcial en fase sólida : cuando A y B son totalmente miscibles en fase líquida y parcialmente miscibles en fase sólida, el diagrama T- x_A es algo como:

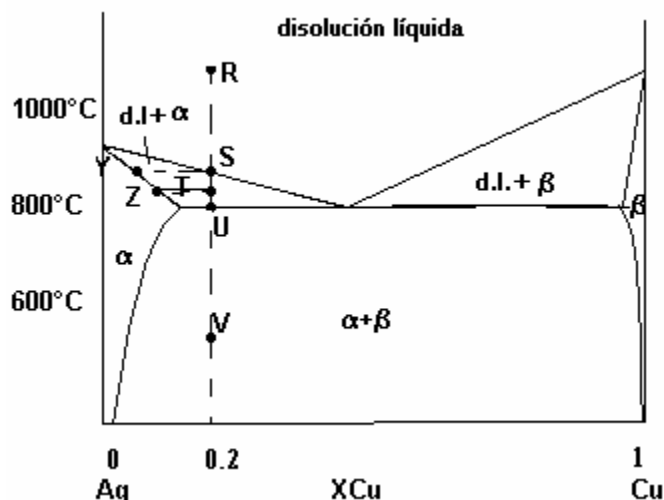


fig: diagrama de fases sólido-líquido para el sistema Cu-Ag.

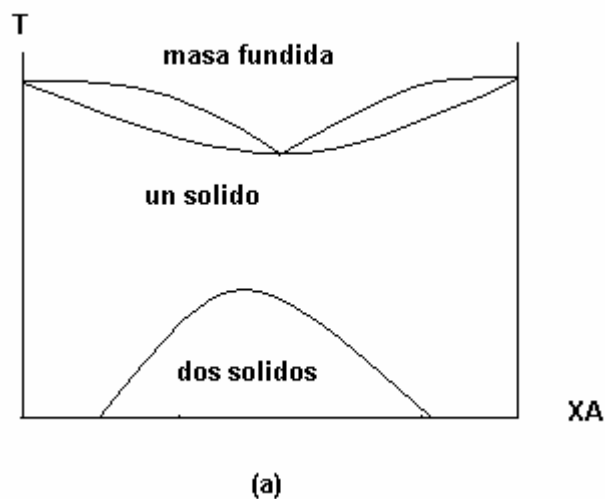
Si se enfría una disolución líquida de Cu y Ag fundidos con $x_{Cu} = 0,2$, al alcanzar el punto S empieza a separarse una fase sólida (denominada fase α), que es una disolución saturada de Cu en Ag. La composición inicial de esta fase sólida viene dada por el punto Y, en el extremo de la línea de conjunción SY. Si la mezcla bifásica de la disolución líquida y la disolución sólida continúan enfriándose, aumenta el porcentaje de Cu en la disolución sólida que está en equilibrio con el fundido. En el punto U, el fundido alcanza la composición eutéctica y aparecen dos fases sólidas –la fase α (Ag sólida saturada con Cu) y la fase β (Cu sólido saturado con Ag)–. El examen del sólido en el punto V muestra cristales grandes de la fase α (que se forman antes de alcanzar el punto U) y cristales diminutos de las fases α y β (que se forman en el punto U).

Un aspecto complicado lo constituye el hecho de que la difusión de las moléculas, átomos e iones a través de los sólidos es bastante lenta, por lo que es necesario que pase un tiempo considerable antes de que se alcance el equilibrio en una fase sólida. En el punto T,

el sólido en equilibrio con el fundido presenta la composición correspondiente al punto Z, mientras que el sólido que aparece en primer lugar tiene una composición dada por el punto Y. Puede ser necesario mantener el sistema en el punto T durante un período prolongado para que la fase sólida sea homogénea, con composición Z en toda su extensión.

La velocidad de difusión en los sólidos depende de la temperatura . A temperaturas elevadas, no muy por debajo de los puntos de fusión de los sólidos , la difusión en el estado sólido normalmente es tan rápida como para que el equilibrio se alcance en pocos días. A temperatura ambiente, la difusión es tan lenta que puede ser necesario que pasen años para que se logre el equilibrio del sólido.

La región bifásica ($\alpha+\beta$) que se observa en la anterior figura constituye un intervalo de inmiscibilidad. Las zonas de dos fases $\alpha +$ disolución líquida y $\beta +$ disolución líquida constituyen **zonas de transición de fases**. Las zonas de dos fases de la siguiente figura ilustra un ejemplo de transición de fase



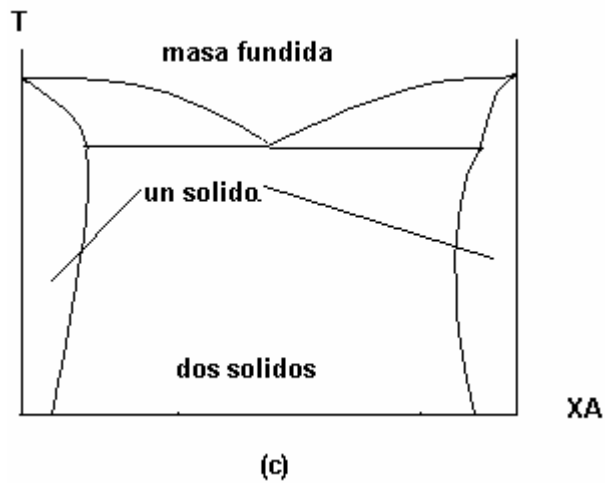
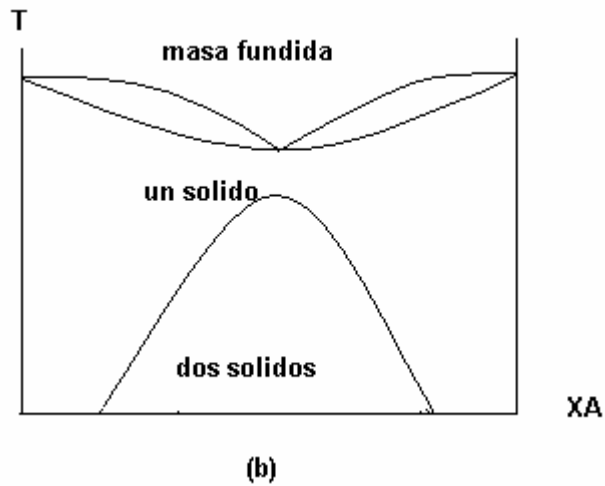


fig: un intervalo de inmiscibilidad en fase sólida se aproxima, y corta en (c) a una zona de transición de fases sólido-líquido.

Algunos diagramas de fase sólido-líquido provienen de la intersección de un intervalo de inmiscibilidad en fase sólida con una zona de transición de fases simple sólido-líquido esto origina diagramas como:

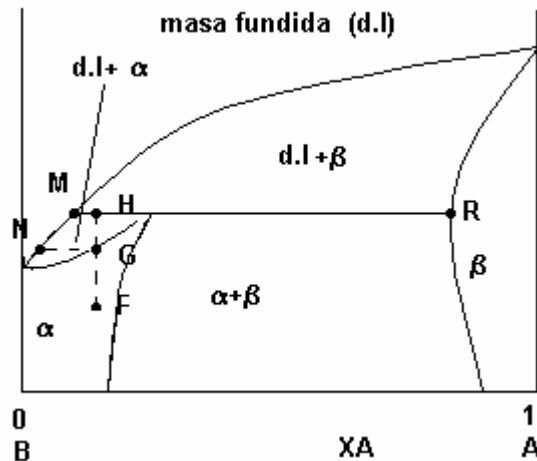


fig: diagrama de fases sólido-líquido con una temperatura peritética

La fase α es una disolución sólida de A en la estructura cristalina de B; la fase β es una disolución sólida de B en A. Si se calienta el sólido α con composición F, empieza a fundirse en el punto G, formando una mezcla bifásica de α y una disolución líquida de composición inicial N. Sin embargo, cuando se alcanza el punto H, el resto de la fase α “funde” para formar un líquido de composición M más una fase β sólida de composición R; $\alpha(s) \rightarrow \beta(s) + \text{disolución líquida}$. Durante esta transición hay tres fases presentes: α , β y el líquido, por lo que el número de grados de libertad es 1 ($f = 2 - 3 + 2 = 1$), pero como P es constante e igual a 1 atm, el sistema posee 0 grados de libertad, y la transición desde α a β +disolución líquida tiene que ocurrir a una temperatura determinada, la **temperatura peritética**. Un calentamiento adicional, posterior a la transición del punto H lleva a una región bifásica de β y la disolución líquida y finalmente a la región de una sola fase de la disolución líquida. Una transición de fase peritética, como la transición del punto H, es aquella en la que el calentamiento transforma una fase sólida en una fase líquida más una segunda fase sólida: $\text{sólido}_1 \rightarrow \text{líquido} + \text{sólido}_2$. Por el contrario, en una transición de fase eutéctica, el esquema es: $\text{sólido}_1 + \text{sólido}_2 \rightarrow \text{líquido}$.

E) Formación de compuestos-miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida: a menudo, las sustancias A y B forman un complejo sólido que puede existir en equilibrio con el líquido. La siguiente figura corresponde al diagrama de fases sólido-líquido para el sistema fenol(F) más anilina(A), que forman el compuesto $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$ (FA).

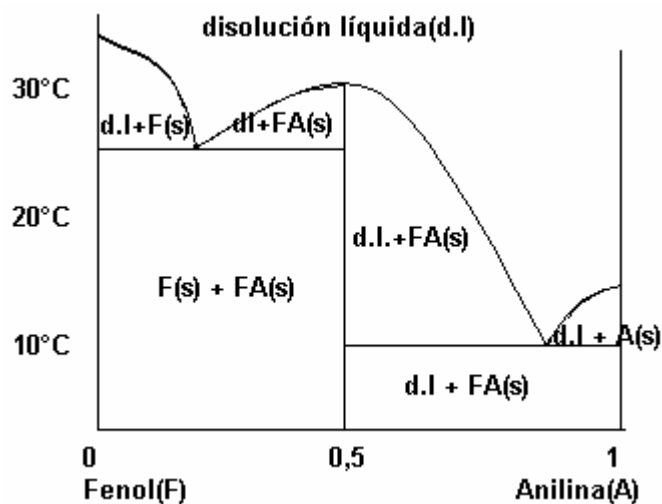


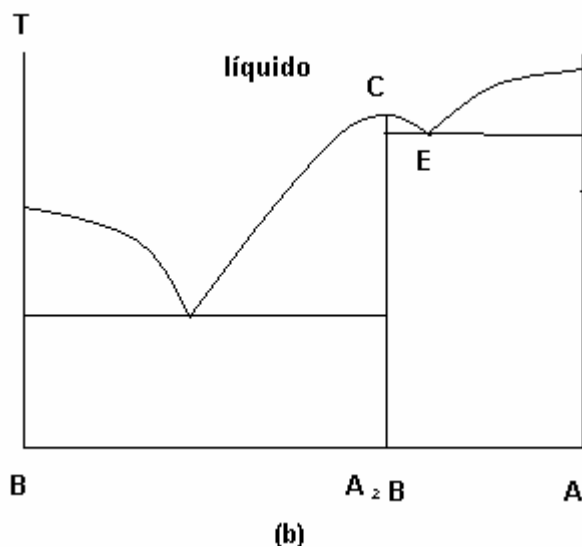
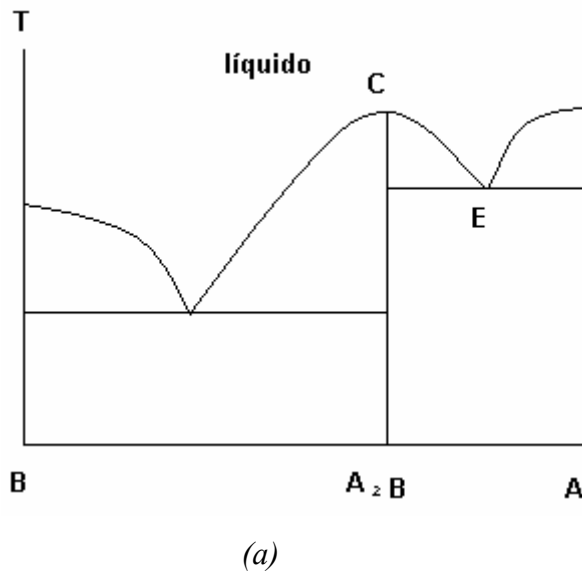
fig: diagrama de fases sólido líquido del sistema fenol-anilina. Los símbolos $F(s)$, $FA(s)$ y $A(s)$ se refiere al fenol sólido, al compuesto de adición sólido y a la anilina sólida, respectivamente

x_A , la fracción molar de anilina del eje de abscisas, se calcula suponiendo que sólo existen anilina y fenol (sin ningún compuesto de adición). Aunque el sistema tiene $c=3$, el número de grados de libertad no cambia por la formación del compuesto.

La figura anterior se puede analizar pensando que está formado por un diagrama eutéctico simple para el fenol-FA junto a otro diagrama eutéctico simple para FA-anilina. La disolución líquida de la parte superior del diagrama es una mezcla en equilibrio de F, A y FA. Dependiendo de la composición de la disolución, se separan fenol sólido, FA sólido o anilina sólida al enfriar, hasta que se llegue a una de las dos temperaturas eutécticas, que es cuando se congela un segundo sólido. Si se enfría una disolución con $x_A=0,5$ sólo el sólido de FA puro se congela completamente en la disolución a una sola temperatura (31°C), el punto de fusión del FA. Las curvas de descenso del punto de congelación de F y de A empiezan con pendiente distinta de cero, y la curva de descenso del punto de congelación de FA tiene pendiente nula en el punto de fusión de FA.

Algunos sistemas presentan la formación de varios compuestos. Si se forman n compuestos, se puede suponer que el diagrama de fase sólido-líquido está constituido por $n+1$ diagrama de fases eutécticos simples adyacentes. (suponiendo que no existen puntos peritéticos)

F) Formación de compuestos con fusión incongruente-miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida: el siguiente diagrama muestra un diagrama de fases con formación del compuesto A_2B .



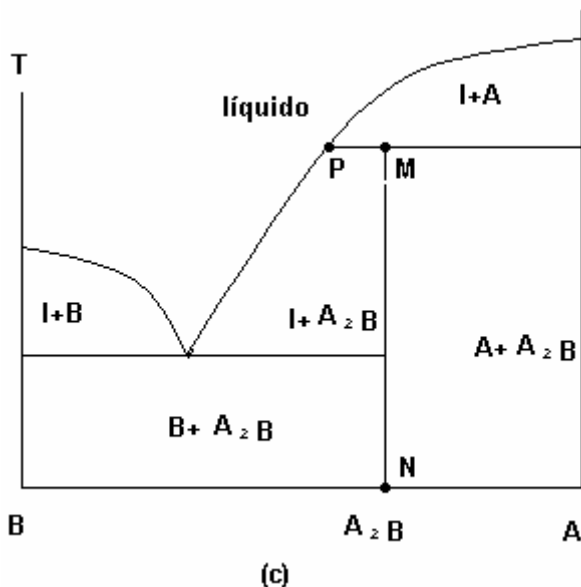


fig: aparición de un punto peritético

Partiendo de (a). Si el punto de fusión de A se eleva, se llega a (b). Un aumento adicional en el punto de fusión de A nos lleva a (c). En (c), la curva de descenso del punto de congelación de A no corta la curva derecha de descenso del punto de congelación de A_2B (curva CE de (a) y (b)), por lo que se elimina el punto eutéctico comprendido entre el compuesto A_2B y A. En su lugar, la intersección que aparece en el punto P origina el diagrama (c).

La línea MN corresponde al sólido A_2B puro. Si el A_2B sólido se calienta, funde instantáneamente a la temperatura T_p para dar una disolución líquida (con la composición dada por el punto P), en equilibrio con el sólido A puro; $A_2B(s) \rightarrow A(s) + \text{disolución}$. Por tanto, en la fusión hay una cierta descomposición del compuesto. Como la disolución líquida tiene un valor de x_A diferente al del compuesto , se dice que el compuesto funde **incongruentemente**. El punto P se llama **punto peritético**. Cuando se forman varios compuestos, pueden aparecer más de un punto peritético. En el sistema Cu-La, los compuestos $LaCu$ y $LaCu_4$ funden incongruentemente, mientras que los compuestos $LaCu_2$ y $LaCu_6$ funden congruentemente.

6 ESTRUCTURA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE

Los diagramas de fase P-T de un solo componente contienen zonas de una fase separados por líneas de dos fases; las líneas de dos fases se cortan en puntos de tres fases (puntos triples). Una transición de fase corresponde al paso desde una zona de una fase hasta otra. A lo largo de la transición, el sistema contiene dos fases en equilibrio, y su estado viene representado por un punto sobre una línea de dos fases. En un punto triple coexisten tres fases en equilibrio.

Los diagramas de fase binaria antes descrito de T- x_A constan de zonas de una fase, zonas de dos fases, líneas verticales de una fase y líneas horizontales de tres fases.

Las zonas de dos fases pueden ser lagunas de miscibilidad o zonas de transición de fase.

Cuando el sistema está constituido por una sola fase, esta fase es una sustancia pura o una disolución. Si la fase es una sustancia pura, tiene un valor constante x_A , por lo que corresponde a una línea vertical en el diagrama T- x_A . Si la fase es una disolución (sólida, líquida o gaseosa), tanto x_A como la temperatura pueden variar de forma continua a lo largo de un intervalo, por lo que resulta una región de una fase. En resumen, una línea vertical de una fase corresponde a una sustancia pura; una zona de una fase corresponde a una disolución.

Cuando en un sistema binario existen tres fases en equilibrio, $F=1$, pero como P es constante, F se reduce a 0. Por lo tanto, T se mantiene fija, y la existencia de tres fases en equilibrio en un sistema binario debe corresponder a una línea horizontal en el diagrama T- x_A .

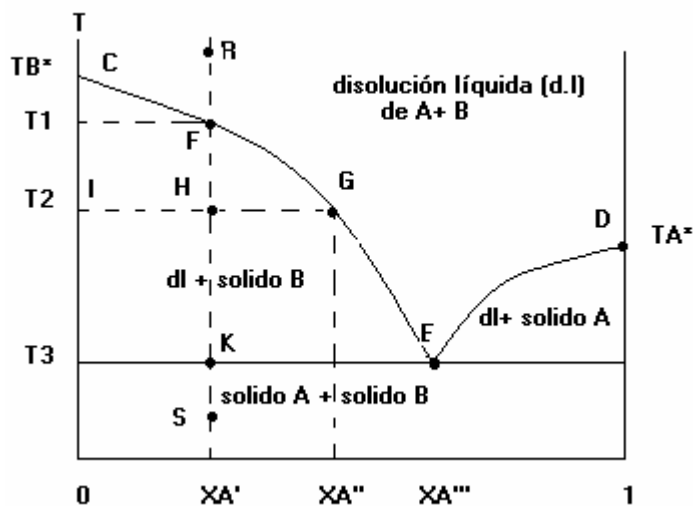


fig: diagrama de fases sólido-líquido cuando existe miscibilidad total en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida.

Las líneas curvas CE y DE de la figura son líneas fronteras que marcan el final de una zona y el comienzo de otra, y no líneas que corresponden a estados del sistema. A lo largo de la isopleta RFHKS, en el instante anterior a la formación del primer cristal de B el sistema se encuentra en la zona de dos fases de B(s)+disolución líquida. Cuando se alcanza el punto K de la línea horizontal, las tres fases, disolución líquida, A(s) y B(s) se encuentran en equilibrio y permanecen así durante un tiempo considerable (la parada eutéctica), mientras el líquido restante se va convirtiendo paulatinamente en A(s)+B(s).

La composición de las tres fases en equilibrio en una línea de tres fases vienen dadas por los dos puntos situados en los extremos de la línea y por un tercer punto que se encuentra en la intersección entre una línea vertical o líneas de frontera entre fases y la línea de tres fases.

Cuando el sistema cruza la frontera entre una zona de una fase y una zona de dos fases, la curva de enfriamiento muestra una ruptura. La curva de enfriamiento presenta una parada en una línea de tres fases y en la transición desde una región de una fase (línea o área) a otra región de una fase.

IV. DIAGRAMAS DE FASE DE 3 COMPONENTES O TERNARIO

En este tipo de sistemas se tienen 4 variables independientes: presión, temperatura y dos concentraciones.

En materiales cerámicos, dada la naturaleza y estabilidad de los compuestos con que habitualmente se trabaja, es posible debido a sus bajas presiones de vapor, despreciar el efecto de la presión en el estudio de diagramas de equilibrio de fases, de tal forma que la relación que da cuenta del fenómeno queda:

$$P+F=C+1 \text{ (sistemas condensados)}$$

Donde: 4 fases: invariante ($F=0$)

3 fases: univariante ($F=1$)

2 fases: bivariante ($F=2$)

1 fase = trivariante ($F=3$)

La existencia de una campo monofásico es lo que define el tipo de diagrama para representar un sistema ternario.

Al requerirse 3 variables para expresar el equilibrio heterogéneo de un sistema ternario, la representación gráfica necesaria debe ser tridimensional. Si se toma el plano x-y para graficar las concentraciones, y la coordenada z para expresar las temperaturas, se tendrá una representación como:

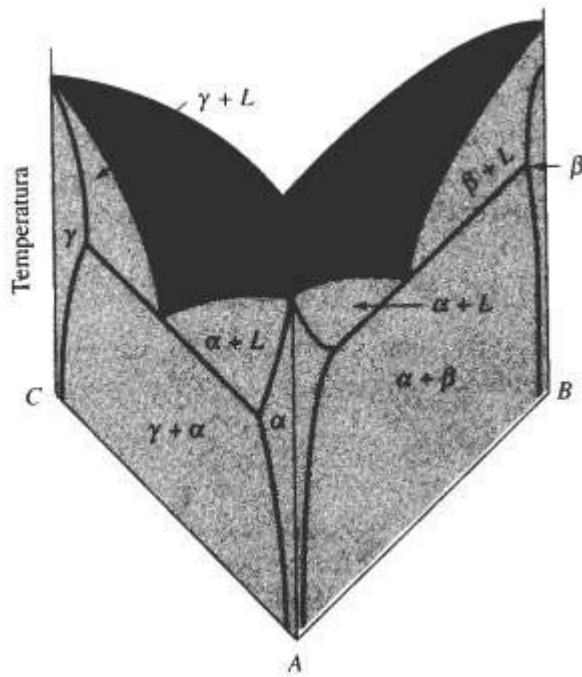


fig: representación prismática tridimensional para el equilibrio heterogéneo de un sistema ternario

Pero por sus propiedades geométricas, un triángulo equilátero es mucho más cómodo para representar concentraciones.

1.-PROPIEDADES DEL TRIANGULO DE CONCENTRACIONES

El triángulo equilátero elegido para representar las concentraciones de un sistema ternario tiene la enorme ventaja de ser una figura muy regular con bastante simetría, y con una geometría muy simple. A continuación se verán las propiedades geométricas que se usan al estudiar el equilibrio heterogéneo en sistemas ternarios.

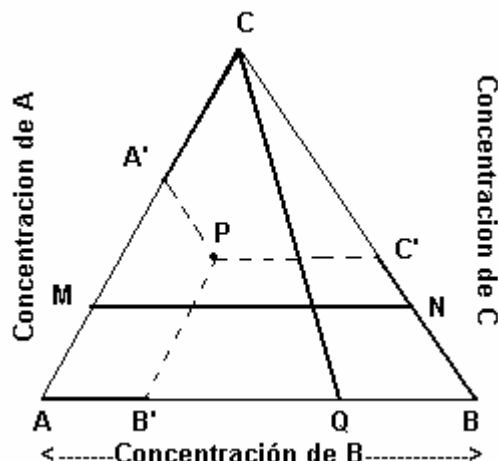


fig: propiedades geométricas en el triángulo de concentraciones

- 1) El triángulo equilátero tiene iguales sus lados, sus ángulos internos y externos, sus alturas, sus transversales de gravedad y sus bisectrices. Cada altura coincide con la transversal de gravedad, con la bisectriz y con la simetral correspondiente de modo que el baricentro es a la vez ortocentro y centro del triángulo.
- 2) Si los lados del triángulo expresan las concentraciones de A, B y C (en fracciones molares o en porcentaje en peso), entonces la concentración de A, B y C de un punto P cualquiera en el interior del triángulo viene dada por:

$$AB' = x_B \text{ (o porcentaje de B);}$$

$$BC' = x_C \text{ (o porcentaje de C);}$$

$$CA' = x_A \text{ (o porcentaje de A);}$$

Si el punto P está expresado en coordenadas dadas en porcentaje en peso, no tiene porqué coincidir con el punto P equivalente, expresado en coordenadas dadas en fracciones molares.

- 3) Una transversal cualquiera, por ejemplo CQ en la figura, es el lugar geométrico de los puntos que cumplen la condición $x_A / x_B = \text{constante}$, o bien $\%A / \%B = \text{constante}$, en el caso que el triángulo esté expresado en porcentaje en peso.
- 4) Una paralela a cualquier lado del triángulo, por ejemplo MN / AB en la figura, debe satisfacer la relación que la suma de las concentraciones de los componentes ubicados en el lado paralelo es constante. Así, para MN se tiene $x_A + x_B = 1 - x_C = \text{constante}$, o bien $(\%A + \%B) = 100 - \%C = \text{constante}$
- 5) Si se elige, por ejemplo el punto P ubicado en el interior del triángulo AQC de la figura, las concentraciones de él pueden quedar expresadas en términos de A, Q y C, pero es imposible expresarlas en términos de Q, B y C porque el triángulo QBC ni siquiera contiene al punto P.

2.- LÍNEAS Y REGLAS DE ALKEMADE

Se entiende por línea de Alkemade dentro o en la periferia de un diagrama ternario, la recta que une las composiciones de 2 fases primarias cuyas áreas son adyacentes y la intersección de las cuales forma una curva límite entre fases. Dicho en otras palabras es la línea que une a un compuesto AB con el tercer componente del sistema ternario.

Esta definición es muy importante para una correcta interpretación de ternarios, y para el trabajo de aplicación de los diagramas.

Las líneas de Alkemade dependen de los datos experimentales, luego son resultados o consecuencia de ello.

Como las líneas de Alkemade son muy importantes en los enfriamientos, se ven dos reglas importantes.

Reglas de Alkemade:

- 1.- La temperatura, a lo largo de una curva límite entre fases, decrece alejándose de la línea de Alkemade.
- 2.- La temperatura máxima en una curva límite entre fases se encuentra en la intersección de ésta con la línea de Alkemade (o en la extrapolación de ésta en el caso que no la corte).

En un diagrama ternario el trazado de una línea de Alkemade , genera inmediatamente 2 nuevos triángulos (A-AB-C y C-AB-B).

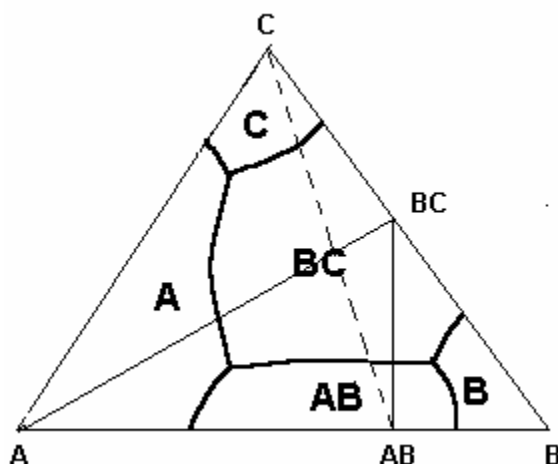
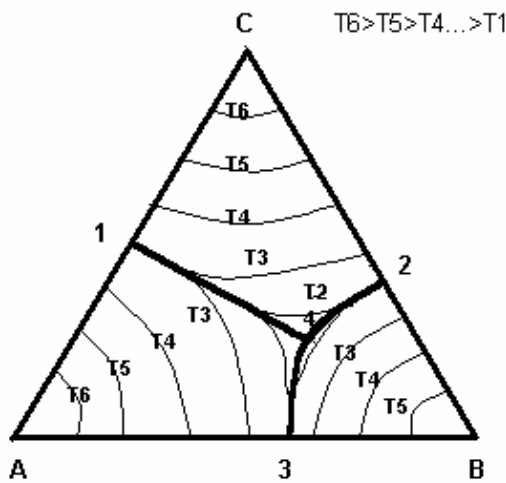


fig: líneas de Alkemade.

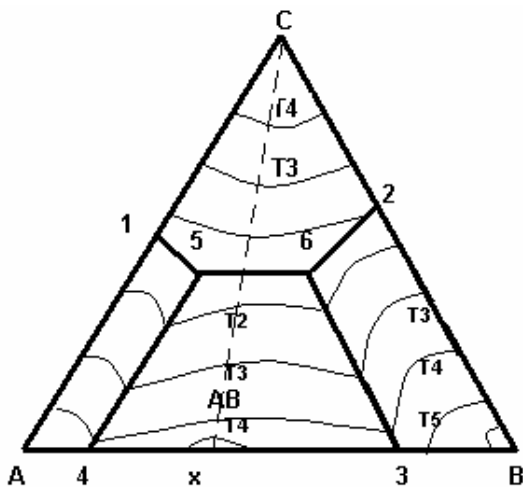
3.- SISTEMAS TERNARIOS SIN SOLUCIÓN SÓLIDA

3.1 Caso sin compuesto binario o ternario:



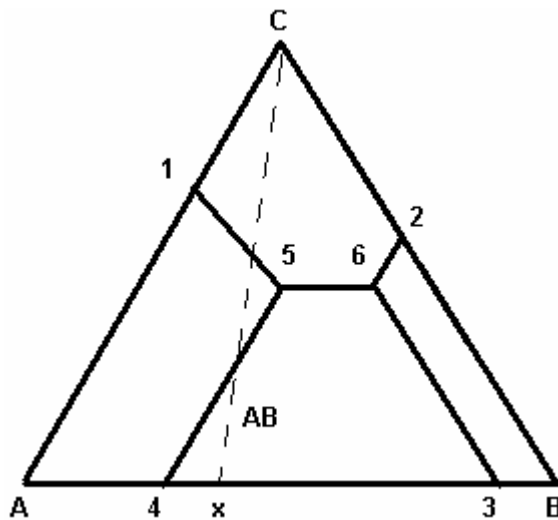
- El campo 1.4.2.C representa el campo de estabilidad de C, o zona de cristalización primaria, en equilibrio con la fase líquida
- El sólido C es la fase primaria en esta área y es el último sólido que desaparece o funde al calentar una masa de dicha composición. De igual forma, el sólido C es el primero que cristaliza en esta área al enfriar el sistema
- Los puntos 1,2,3 son eutécticos binarios (3 fases)
- El punto 4 es eutéctico ternario (4 fases en equilibrio)
- Las líneas 1-4; 3-4 son curvas límites de fases donde coexisten tres fases en equilibrio (2 sólidos y 1 líquido).

3.2 Caso con compuesto binario AB (línea conjugada describe sistema binario)



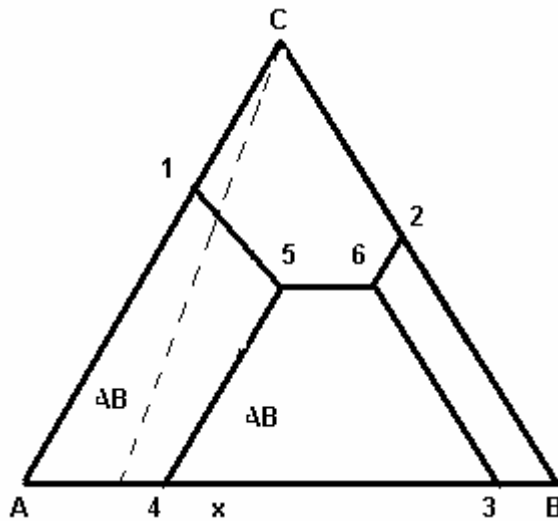
- Fases presentes en el triángulo A-AB-C son : A, AB y C
- El compuesto AB se establece al punto de fusión
- De acuerdo a Alkemade en la curva límite 5-6, la intersección corresponde a un máximo y los puntos 5 y 6 son eutécticos.
- El diagrama ABC puede ser tratado como 2 diagramas independientes A-AB-C y C-AB-B, respectivamente.
- La línea conjugada CX, tiene propiedad de un Alkemade: une dos fases sólidas primarias con campos de cristalización vecinos y límites comunes de fases 5-6

3.3 Caso con compuesto binario AB(línea conjugada no describe sistema binario)



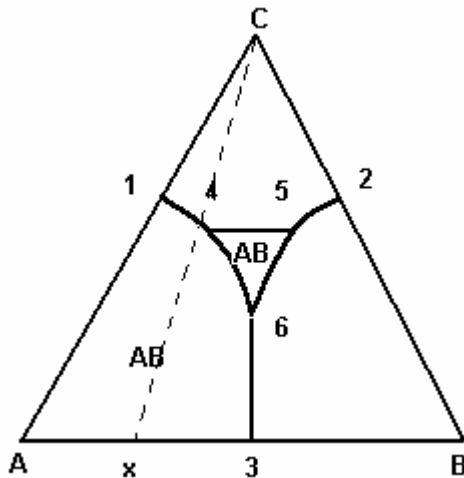
- Fases presentes en el triángulo A-AB-C son : A, AB y C
- En este caso CX no intersecta la línea 5-6, luego sólo hay un eutéctico en 6.
- Línea CX cruza el campo de cristalización primario de otro compuesto A (A-4-5-1), cuya composición no está en la línea, por lo tanto no define un sistema binario.
- AB es inestable en la zona de cristalización de A (A-4-5-1)
- AB es estable en la zona 1-5-6-2-C
- Si se corta la línea conjugada con la prolongación de 5-6 se encuentra el curso de la temperatura según Alkemade.

3.4 Caso con un compuesto binario AB (composición AB fuera campo cristalización)



- En el triángulo AXC existen 3 fases: A-AB-C
- La composición del compuesto AB cae fuera del campo de cristalización primaria de AB, por lo que el compuesto AB tiene un punto de fusión incongruente. En el sistema binario AB, se descompone a la temperatura del punto 4 en sólido A y líquido.
- El compuesto AB es estable en el campo 3-4-5-6

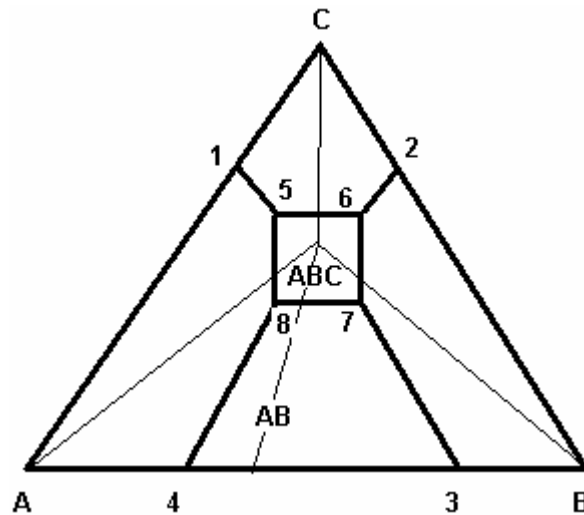
3.5 Caso con un compuesto binario AB (composición AB fuera del campo de cristalización)



- En el triángulo AXC existen 3 fases: A-AB-C

- El compuesto AB, dado que su composición está fuera de la zona de cristalización primaria, es inestable en el sistema binario AB y se descompone en dos sólidos A y B
- El compuesto AB, solo es estable en el triángulo 4-5-6.

3.6 Caso con compuesto ternario ABC y compuesto binario AB



- En este sistema existen compuesto binario AB y compuesto ternario ABC
- Los dos compuestos tienen punto de fusión congruente
- Las composiciones de cada compuesto están en sus respectivos campos de cristalización primarios:

Comp. AB: en 4-8-7-3

Comp. ABC: en 5-6-7-8

4.- CURSOS TÍPICOS DE CRISTALIZACIÓN

Algunos autores dicen que “las curvas de cristalización representan las composiciones de soluciones formadas al enfriar cualquier solución, desde cualquier temperatura, hasta la temperatura a que aparece el sólido, bajo la suposición de que no se retira ninguna fase o fracción de material durante el proceso y que éste a su vez se realiza alcanzando estados de equilibrio”

Las relaciones entre las fases sólidas y líquidas de cualquier sistema pueden ser conocidas, siempre que no exista formación de soluciones sólidas, si se conocen las líneas límites de fases entre líquido-sólido(liquidus) para todo el rango de composiciones.

A continuación se analizan algunos tipos de curvas de cristalización hipotéticos e idealizados, que representan condiciones frecuentes de encontrar en diagramas de equilibrio de fases reales.

4.1 Sistema eutéctico ternario simple.

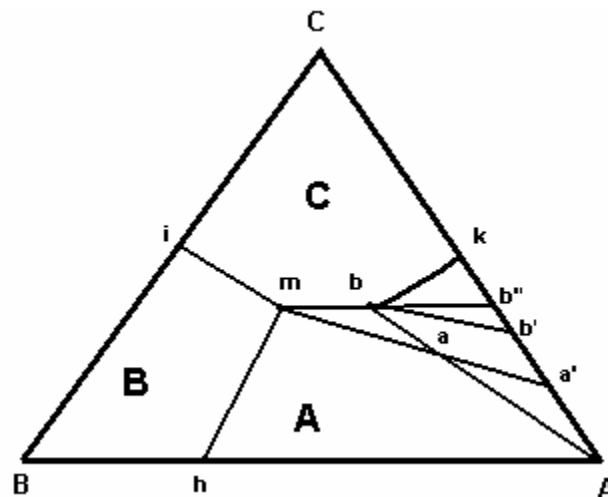


fig: sistema eutéctico simple

En la figura se muestra un sistema con las siguientes características:

- m es un eutéctico ternario
- h,i,k son eutécticos binarios.

Si se elige un líquido de composición a y se deja enfriar, el curso de cristalización irá desde dicho punto hacia la línea límite de fase m k siguiendo la línea recta dibujada a

través de A-a. A medida que el líquido cambia de composición de a a b, cristaliza el sólido A. En b, una segunda fase aparece y la curva de cristalización sigue la línea límite k-m, cristalizando conjuntamente las fases A y C. En el punto m, la temperatura permanece constante con las fases sólidas A, B y C cristalizando juntas hasta que todo el líquido haya desaparecido. El producto final será una mezcla de cristales grandes de A y C y pequeños de mezcla eutéctica de A, B y C.

La composición de los sólidos que cristalizan en cualquier instante a lo largo de b-m está dado por el punto donde la tangente a la curva de cristalización intersecta al lado del triángulo de composición que representa los dos sólidos que coexisten. Por ejemplo, la composición en D aparece indicada en el punto b'' por la intersección de la tangente a la curva m-b-k (en el punto b) con la línea A-C. La razón de A/C está dada por la regla de la palanca b'' C/b'' A.

La composición media de las dos fases sólidas que han cristalizado entre los puntos b y m está representada por la intersección de la línea dibujada entre b y m, y el lado del triángulo de composición en b. En este caso existe una regla de A y C en una proporción b' C/b' A.

La composición media de sólidos totales que se separan entre a y m (antes que B empiece a cristalizar) se determina trazando una línea entre m y a, la que se prolonga al lado del triángulo de composición en a.

Durante la cristalización eutéctica en m, la composición de sólidos totales cambia desde a' hasta a, llegando al último punto cuando desaparece la última gota o traza de líquido, es decir, la cantidad relativa de líquido de composición media a' es igual a a_m/a' m y la cantidad relativa de líquido de composición eutéctica es igual a $a a'/a' m$.

4.2 Sistema con peritético ternario

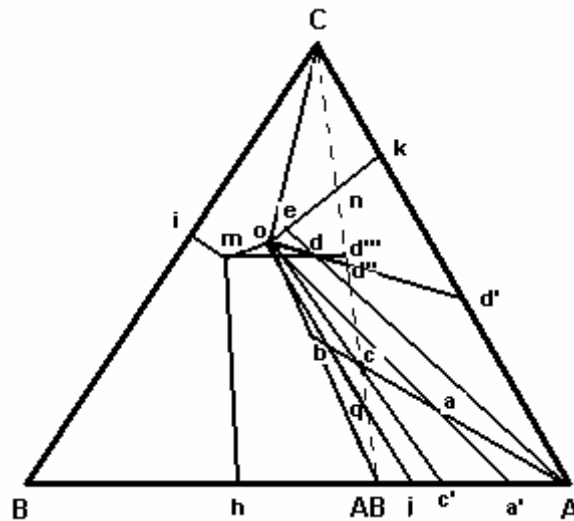


fig: sistema con peritético ternario

En el diagrama anterior se ve que aparecen los siguientes puntos críticos: un eutético ternario en m y un peritético en o, ambos al mismo lado de la línea de conjugación C-AB. Los eutéticos binarios h y j en lados opuestos.

La línea AB-C es límite común entre AB y C. La temperatura disminuye de o a m de acuerdo al teorema de Alkemade

A.- Si se toma una composición a en estado líquido y se deja enfriar se tiene el siguiente curso de cristalización.:

- Se constituye la línea a-A y se prolonga hasta intersectar la línea límite en b.
- A lo largo de a-b cristaliza sólo A
- De b hasta o cristalizan conjuntamente A y AB
- La composición total de las fases sólidas que han cristalizado hasta el punto o se encuentra trazando una recta entre oa y prolongándola hasta cortar un lado del triángulo, en a'. En este punto no existe C, por lo tanto, aún existe fase líquida en el sistema.

$$\% \text{liq} = \frac{aa'}{oa'} \times 100 ; \% \text{sol} = \frac{oa}{oa'} \times 100$$

- Dado que a pertenece al triángulo A-AB-C, el producto final está compuesto por: A-AB-C. En el punto o existen estas tres fases en equilibrio, luego es el término de la cristalización.

- En o al disminuir la temperatura ocurre la reacción peritética donde cristalizan C y AB mientras algo de A se redisuelve..

B.- En el mismo diagrama, se da la composición o en estado líquido:

- la composición queda sobre la línea de conjugación AB-C, lo que implica que los productos finales son AB y C (teorema de Alkemade).
- De c a b cristaliza A
- De b a o cristaliza A y AB conjuntamente
- En o empieza a cristalizar C y se disuelve completamente A, donde el producto final es una mezcla de AB y C
- Debe tenerse presente que las cristalizaciones en puntos invariantes pueden estar involucrados procesos físicos y/o reacciones químicas. Por ejemplo, puede ocurrir una reacción del tipo: $A \text{ (sólido)} + B \text{ (líquido)} \longrightarrow AB \text{ (sólido)}$.

C.- Al enfriar un material fundido de composición d, se obtiene:

- la composición d está a la izquierda de la línea de conjugación C-AB, o sea pertenece al campo de cristalización primario de A, pero dentro del triángulo de composiciones B-AB-C, los que serán productos finalmente de cristalización (B-AB y C)
- Se traza la línea d-A y se intersecta con ok, obteniéndose e.
- De d a e cristaliza solo A.
- Entre e-o cristalizan A y C simultáneamente
- En o (peritético) la temperatura se mantiene constante y se forma AB a la vez que se redisuelve A.
- De o a m cristalizan AB y C conjuntamente
- En m finaliza la cristalización (B-AB y C al mismo tiempo).

Finalmente los componentes del sólido d variarán de la siguiente forma:

- composición media de los sólidos cristalizados entre d y o, está dado por el punto d'.
- Cuando todo el sólido A ha desaparecido en o y ,antes que empiece a cristalizar C a través de om, la composición de sólidos varía de d' a d''
- Durante la cristalización en m varía de d''' a d.

4.3 sistema con peritéticos binario y ternario

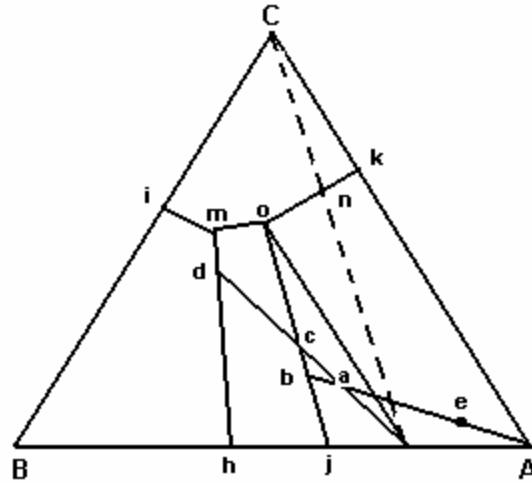


fig: sistema con peritéticos binario y ternario

En la figura se puede ver que: existe un compuesto binario AB. El punto m representa un eutéctico ternario y el punto o representa un peritético ternario; ambos puntos se encuentran al mismo lado (a la izquierda) de la línea de Alkemade o línea de conjugación AB-C. Los puntos h y j se encuentran también a la izquierda de la línea de Alkemade, por esta razón al igual que los puntos m y o se verifica que al no existir un máximo de temperatura entre m y o, entre h y j la variación de temperatura se produce de o a m y de j a h. Lo anterior indica entonces que el punto j es un peritético binario y el punto h es un eutéctico binario.

A.- Un fundido de composición e cristaliza de la siguiente forma:

- de e a b se separa solo A
- en b empieza a cristalizar AB y se redisuelve A, ya que si se traza una tangente a j-b-c y se extiende al lado A-B, ésta cae fuera del campo A-AB, lo que significa que entre b y c A es inestable y por ello se redisuelve.

El proceso continúa hasta o puesto que las líneas que se trazan entre cualquier punto de la línea b-o y e intersectan la línea AB-A

- En o se produce la cristalización definitiva. No se disuelve todo A. Los puntos finales son A-AB y C.

B.- Un fundido de composición a cristalizara de la siguiente forma:

- de a a b se separa A

- entre b y c, se separa AB y se redisuelve A. En este trayecto la composición media de los productos sólidos varía desde la fase pura A (obtenida en b) hasta la fase pura AB (obtenida en c) (varía entre A y AB)
- en c la fase A está totalmente redissuelta . A partir de este punto (c) el fundido abandona la línea límite de fases j-o y cruza el campo de cristalización de AB
- de c a d cristaliza solo AB
- en d se inicia la cristalización de B
- de d a m cristaliza juntos AB y B
- en m empieza a cristalizar C junto con B y AB, compuestos finales del proceso de cristalización.

Como se puede observar todos los fundidos en el campo j-o-AB atraviesan el campo j-o-m-h y la línea j-o en este caso se llama **línea de alteración**.

4.4 cristalización recurrente:

en la siguiente figura se ven casos típicos de cristalización recurrente en sistemas ternarios.

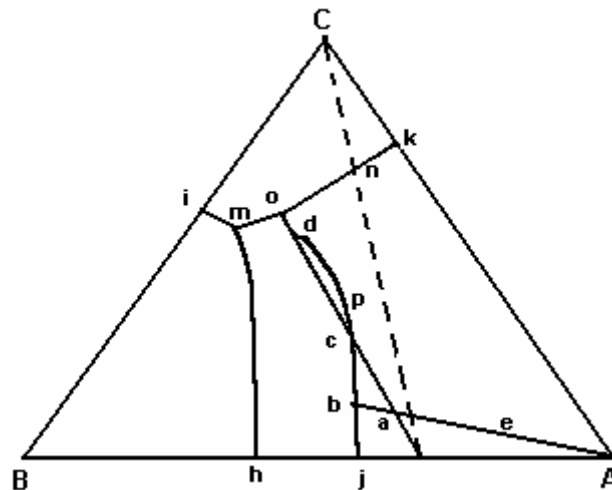


fig: caso típico de cristalización

A.- un fundido de composición a en el diagrama anterior se somete a un enfriamiento y el curso de la cristalización es el siguiente:

Desde a hasta b cristaliza la fase primaria A. Cuando alcanza la línea límite en b, se inicia la separación de AB. En el curso de b a c se separa AB y se redisuelve A. Dado que se trata de una línea de alteración AB cristaliza por la recta c-d y recién en el punto d empieza a separarse nuevamente A, ya que la tangente en ese punto cae en la línea A-AB. Luego de d a o, también ocurre igual, es decir cristaliza A y se redisuelve AB en forma parcial

En el peritético o se disuelve A y cristalizan simultáneamente C y AB, manteniéndose constante la temperatura hasta la disolución total de A. Al continuar enfriando o sea de o a m se separan C y AB simultáneamente, y finalmente en m(eutético) cristaliza B, dando un producto final formado por B-C y AB

B.- Si se tiene un líquido de composición e, situado en el triángulo AB-A-C, cristalizará como sigue: entre e y b se separa sólo A. En el punto b (límite de fase) se inicia la cristalización de AB. Desde b hasta p se separa AB y se disuelve parcialmente A

Entre los puntos p y d la tangente a la curva límite intersecta la línea A-AB, por lo tanto se separan A y AB juntos. De d a o, la tangente cruza la prolongación de A-AB, por lo tanto cristaliza A y se redisuelve AB. En el punto o(peritético) nuevamente se redisuelve en tanto que AB y C cristalizan finalmente.

4.5 Consideraciones generales

1.- Al enfriar una composición fundida, la primera fase que cristaliza es aquella a la cual pertenece, es decir, al campo de cristalización primario

2.- La curva de cristalización que se sigue en un proceso de enfriamiento, es la línea recta que conecta la composición original con la línea límite de fase más próxima, construida a partir del compuesto o componente primario. La composición del líquido en el campo de cristalización primario se representa por puntos en la curva de cristalización

3.- En la línea límite de fase una nueva fase aparece, y es la fase primaria del campo de cristalización adyacente. Las dos fases se separan conjuntamente a través de la curva límite a medida que desciende la temperatura

4.- Dos condiciones pueden ocurrir y que pueden alterar un curso de cristalización a lo largo de una línea límite de fase. En un primer caso, la primera fase puede aumentar, como ocurre cuando la tangente a la línea límite de fase intersecta la línea que conecta las

composiciones de las dos fases que se separan. El otro caso, es aquel en que se produce una disminución o reabsorción de la fase mencionada, si la tangente intersecta la prolongación de dicha línea. En el primero de ellos, la curva de cristalización abandonará la línea límite cuando la primera fase haya sido completamente reabsorbida, dejando solo la segunda fase. Esto puede inferirse del estudio de la composición media del sólido que se separa entre puntos sucesivos en una curva de cristalización.

5.- La curva o curso de cristalización siempre terminará en un punto invariante (eutéctico o peritético), que representa el equilibrio entre el líquido y las tres fases sólidas de los tres componentes que detienen el triángulo de compatibilidad correspondiente a la composición inicial del líquido.

6.- La composición media de un sólido que está cristalizando en cualquier punto en una línea límite de fases, está dada por la intersección de la tangente en el punto, con la línea de composición que une las dos fases sólidas que están cristalizando en el punto señalado.

7.- La composición media del sólido total que ha cristalizado en cualquier punto del curso de cristalización, al encuentro prolongado la línea que conecta el mencionado punto con la composición original del líquido, hasta la línea que conecta las composiciones de las fases que se están separando en ese instante

8.- La composición media del sólido separado entre dos puntos sobre la línea límite de fases se encuentra en la intersección de una línea que pasa a través de estos dos puntos, con la línea que une las composiciones de las dos fases sólidas que se separan en la línea límite de fases.

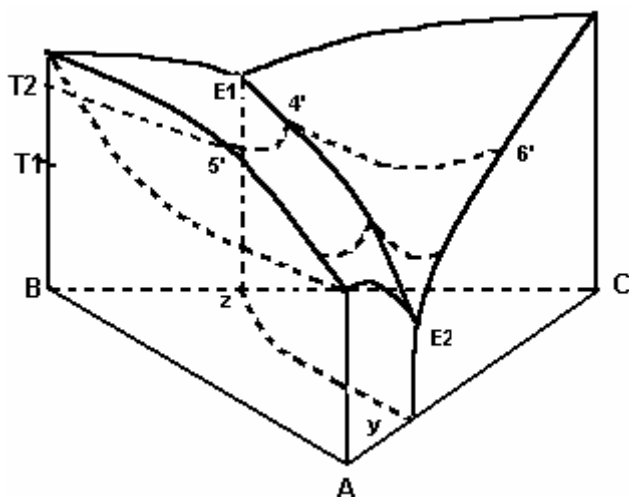
9.- Si el sistema contiene un compuesto binario incongruente(peritético), entonces la línea límite de fases entre este compuesto y la fase adyacente se llama línea de alteración. La línea de alteración es congruente, si la tangente a dicha temperatura corta la línea de unión de las fases que cristalizan; en este caso ambas fases son estables. Por otra parte, una línea de alteración es de tipo incongruente, si la tangente corta una prolongación de la línea límite. En este caso, una de las fases es inestable y se redisuelve o reabsorbe en la fase líquida. La fase inestable será aquella cuya composición está más lejana del punto de corte.

5.- SISTEMAS TERNARIOS CON SOLUCIÓN SÓLIDA.

En sistemas ternarios para determinar los cursos de cristalización es fundamental conocer las isothermas, las líneas límites de fase como también las composiciones de las fases involucradas en el proceso. En los sistemas sin solución sólidas donde las fases son invariantes en composición, la curva de cristalización primario de un compuesto sigue la línea recta que une la composición de la mezcla con la fase primaria, hasta que dicha intersekte la curva límite de fases. Sin embargo, en sistemas ternarios que contienen soluciones sólidas, la curva de cristalización en el campo de fase primario de la solución sólida no corresponde a una línea recta, como en el caso anterior, sino que a una curva, debido a que la composición de la fase primaria está continuamente variando a medida que transcurre el proceso de cristalización.

5.1 Diagrama de solución sólida.

Un caso simple de sistemas ternarios se muestra en las figuras:



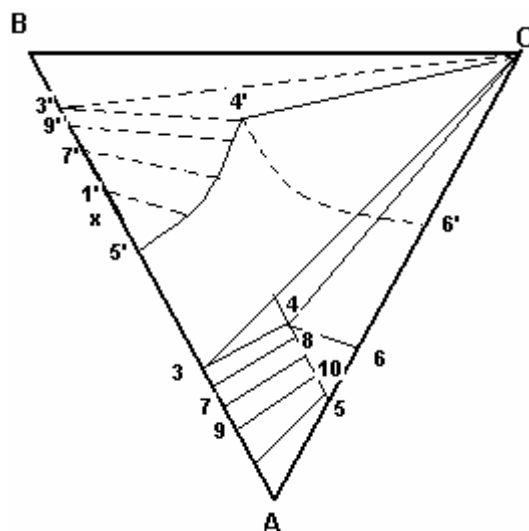


fig: diagramas de solución sólida

En el sistema binario A-B de la figura superior, las líneas de conjugación 1'-5' y otras similares paralelas a la base, dan la composición de la fase sólida en equilibrio con la fase líquida a la temperatura correspondiente. La línea 5-4-6 de la figura inferior es la isoterma para la temperatura T_1 y la línea 5'-4'-6' es la isoterma para la temperatura T_2 .

Las fases presentes a T_1 en la figura inferior son las siguientes:

- (1) Área 5-4-6, todo líquido
- (2) Área A-5-4-3, líquido más solución sólida; composición del líquido en la línea 4-5 y de la solución sólida en línea 3-A
- (3) Área 6-4 C, líquido y sólido C; composición del líquido sobre 4-6
- (4) Área 3-4 C, líquido 4, solución sólida 3 y sólido C
- (5) Área 3-C-B, sólido C y solución sólida, composiciones de la solución sólida en 3-B.

Las fases presentes a T_2 en la figura inferior son:

- (1) área A-5'-4'-6' sólo líquido
- (2) área 5'-4'-3', líquido más solución sólida; composición del líquido en 4'-5' y composición de solución sólida en línea 3'-5'.
- (3) Área 6'-4'-C, líquido y sólido C; composiciones del líquido en la línea 4'-6'
- (4) Área 3'-4'-C; líquido 4, solución sólida 3' y sólido C

(5) Área 3'-C-B, sólido C y solución sólida en 3' – B

El punto 4 representa la composición del líquido en equilibrio a T_2 con el sólido C y la solución sólida 3'. Ambos puntos 4 y 4', yacen sobre la línea límite de fase E_1-E_2 en la figura A. Los extremos de las líneas 3-4 y 3'-4' pertenecen a la línea límite E_1-E_2 y a la línea A-B en el sistema ternario. Estas líneas de conjugación son dos, siendo posible encontrar un número infinito de tales líneas en líneas límites de tres fases. La línea 7-8 es un tipo sencillo de línea de conjugación donde se muestra la composición de la solución sólida 7 en equilibrio con el líquido 8 a la temperatura T_1 .

5.3 Determinación de líneas límites de fases.

Para la determinación de la posición de las líneas límites de fases ternarias que se muestran en la siguiente figura (superior) , es necesario determinar las propiedades físicas de las soluciones sólidas presentes.

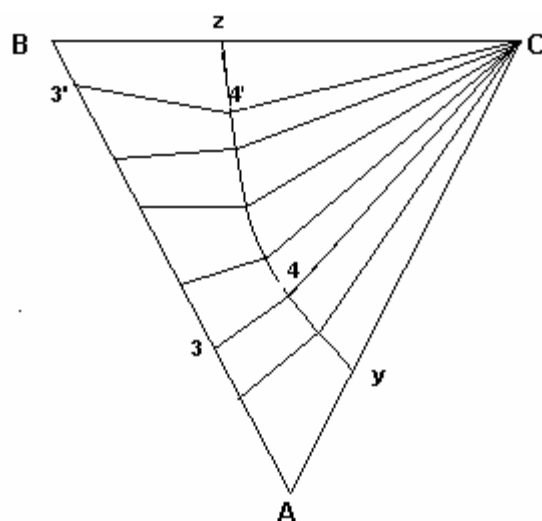


fig: diagrama de solución sólida

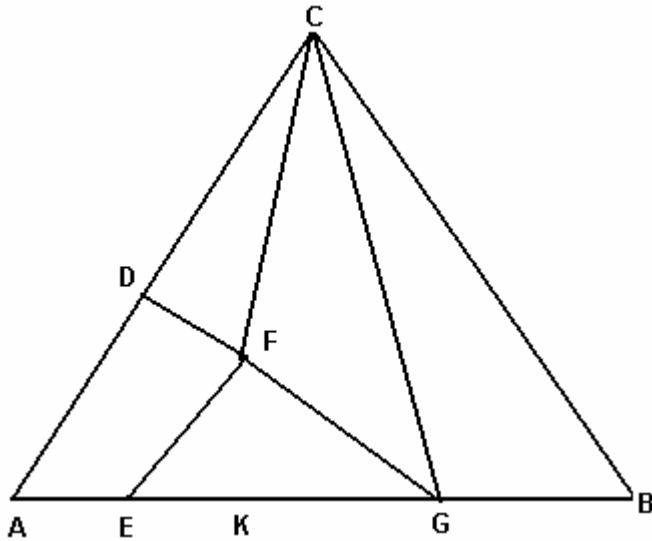


fig: determinación de líneas límites de fases

En la figura inferior, las líneas D-F y F-E son las isotermales, estas líneas pueden ser fijadas determinando sólo el punto G, la composición de la solución sólida a la temperatura dada, debido a que el punto F se conoce de inmediato.

La composición puede determinarse por métodos ópticos midiendo propiedades ópticas como el índice de refracción a series completas de soluciones sólidas en el sistema binario. De igual forma, los métodos de rayos X, a través de la ley de Vegard, son de gran utilidad para conocer los parámetros cristalinos y su relación con la composición de las soluciones sólidas

Las líneas C-F y C-G también unen el campo de fase ternario C-F-G, y son nuevamente líneas rectas que irradian desde C.

Las líneas límites ternarias pueden también determinarse partiendo de una composición conocida y determinar la temperatura a la cual se entra a la zona de tres fases por enfriamiento de la composición fundida desde una temperatura elevada a una temperatura baja o determinar la temperatura a la cual se inicia la fusión partiendo de una mezcla de sólido C y una solución sólida de composición que está comprendida entre A y B.

BIBLIOGRAFÍA

EQUILIBRIO DE FASES, E.CROQUEVIELLE, 1981

DIAGRAMAS DE FASES, NELSON SANTANDER, 1998

FISICOQUÍMICA , IRA N. LEVINE, TERCERA EDICIÓN MCGRAW-HILL

BIBLIOGRAFÍA ELECTRÓNICA

<http://cipres.cec.uchile.cl/~cdolz/>

http://cuhwww.upr.clu.edu/%7Einieves/w_DIGRAMA-manual2.htm

<http://www.unlu.edu.ar/~qui10192/qii06.pdf>