Equilibrio estable y metaestable, Gibbs y Ostwald. (Aquiles Sepúlveda)

Josiah William Gibbs (1839-1903), para algunos entendidos el científico más importante nacido en los Estados Unidos, profesor de la Universidad de Yale, dirigió su atención hacia 1870 a los fundamentos de la termodinámica. Gibbs se interesó en el primer y en el segundo principio de la termodinámica, enfocándose particularmente en la entropía S y su maximización al evolucionar un sistema cerrado en forma espontánea. Si bien comenzó por el análisis de la termodinámica de los fluidos, pronto abordó el caso en que hay presentes diferentes estados de la materia. Los aportes de Gibbs a la definición de fases, regla de la fases y equilibrio fueron cruciales en química, física, metalurgia y materiales, particularmente para la sistematización de la presentación y el análisis de los diagramas de fases al equilibrio, la determinación de la concentración de defectos cristalinos al equilibrio, etc.

Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando está en equilibrio mecánico, térmico y químico. En materiales es particularmente relevante el aspecto del equilibrio químico, que desarrollaremos a continuación, suponiendo que las otras condiciones de equilibrio se cumplen. En el marco de los desarrollos de Gibbs, se considerará un sólido, libre para dilatarse o contraerse, que tiene una composición dada, y está a temperatura T y presión p constantes. Impondremos además que el material no esté sometido a ningún tipo de campo externo.

Al analizar el equilibrio químico no sólo se debe tener en cuenta el efecto de los enlaces, sino que también la tendencia entrópica de los átomos a mezclarse (no sólo entre sí, sino que también con los defectos cristalinos). Cada efecto anterior puede expresarse como una energía: la energía interna E y la energía de mezcla TS, respectivamente. Al equilibrio, por una parte, la energía interna tiende a alcanzar un valor mínimo, correspondiente a mantener el orden que los enlaces presentes procuren imponer, en tanto que, por otra, el correspondiente término de energía de mezcla TS tiende a un valor máximo, correspondiente a procurar maximizar el desorden. Por ejemplo, al ir aumentando la temperatura de un sólido como el cobre, el término de desorden se va imponiendo sobre el efecto de los enlaces y así es como podemos pasar, bajo condiciones de equilibrio, desde, idealmente, un cristal perfecto (T = 0 K) a uno más imperfecto, y luego a un líquido y después a un vapor. Cabe señalar que para un sólido de enlace fuerte, su energía interna E es aproximadamente igual a su entalpía H; esto se debe a que por la elevada intensidad de sus enlaces, estos materiales presentan un bajo volumen molar y sólo moderados cambios de volumen al variar p y T (dentro de ciertos rangos).

Considerando los dos términos energéticos anteriores, se define la función energía libre (de Gibbs) como G= H- TS. Nótese que el signo menos que aquí precede al término TS, transforma maximizar TS en minimizar -TS. Así, la condición de equilibrio químico para un sistema a composición, temperatura y presión constante, corresponde a un estado en que tal sistema presenta un mínimo de la energía G; esto es válido para todo tipo de fases, no sólo sólidas. Los aportes de Gibbs al desarrollo de los diagramas de equilibrio, así como la importancia de estos últimos, son bien conocidos por los especialistas.

El énfasis del trabajo de Gibbs fue para el estado que denominamos de equilibrio estable. Por otra parte, el estudio de los aceros endurecido por temple en agua y el descubrimiento en el año 1906 del endurecimiento por envejecimiento de las aleaciones de aluminio (p.e. Al-4,5%p. Cu), mostraron que numerosos sistemas importantes no están estrictamente al equilibrio, en el sentido de corresponder a un mínimo absoluto de la energía libre de Gibbs. Este estado se debe a que, a temperaturas suficientemente bajas, el movimiento atómico (difusión) en un sólido se hace tan lento que los átomos están congelados en sus posiciones y el sistema queda impedido de evolucionar. Esta especie de instantánea fotográfica es actualmente considerada como un estado de enorme importancia en ingeniería y ciencia de los materiales. Wilhelm Ostwald (1853-1932), un profesor de la Universidad de Leipzig, premio Nobel de Química (1909), fue el primero en reconocer claramente este tema, introduciendo el concepto de metaestabilidad.

La Figura 1 ilustra los conceptos de estado a) estable, b) inestable y c) metaestable. En un estado inestable el sistema evoluciona espontáneamente con apenas una pequeña perturbación. La determinación de los estados de equilibrio metaestable y estable concierne al criterio de equilibrio (valores mínimos de la función G). Describamos ahora la transformación de un material evolucionando desde un estado metaestable a uno estable, ver Figura 1. Inicialmente, el sistema debe ser sacado de un pozo de potencial inicial Ga, elevando su energía en ΔG^*, por una acción externa, para alcanzar el estado intermedio inestable de energía Gb; y sólo después de superada tal barrera, el sistema podrá llegar, finalmente, al estado de equilibrio estable asociado al pozo de energía Gc. El resultado neto es que la energía del sistema ha disminuido en ΔG= Gc-Ga. En química y materiales, frecuentemente la barrera ΔG^* = Gb-Ga es superada por las vibraciones atómicas asociadas a una temperatura T suficientemente elevada (activación térmica). A esta barrera se le llama energía de activación de la transformación (o reacción) y su valor está relacionado con la intensidad de los enlaces y con el mecanismo atómico de la transformación involucrada. La velocidad a la cual se produce esta transformación activada térmicamente, ya no es un asunto del criterio de equilibrio sino que de la “cinética para alcanzar el equilibrio”, la cual es fuertemente

dependiente de los valores de ΔG^* y de T. En este marco, para un sólido dado se habla de temperaturas altas, intermedias y bajas, dependiendo de si la velocidad de la transformación es alta, moderada o prácticamente nula; ésta es una simplificación de una cinética que varía continuamente, en forma exponencial, con la temperatura. También existe la transformación en que desde un estado metaestable se pasa a otro estado también metaestable, pero de menor energía G que el primero.

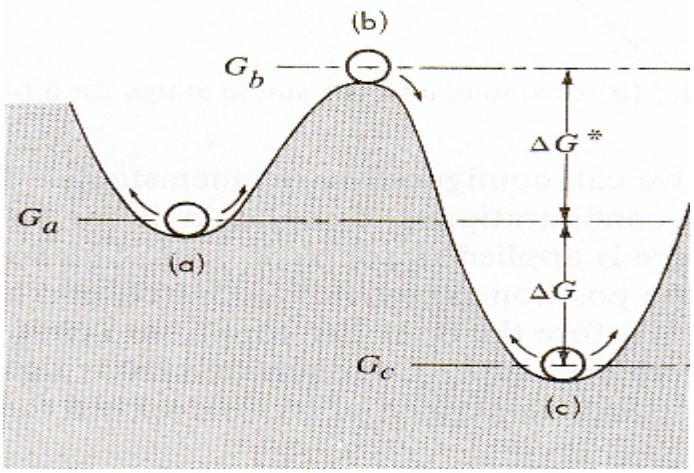

Figura 1. Estados a) metaestable, b) inestable y c) estable, en un grafico energía libre de Gibbs versus una variable que caracteriza el avance del proceso. Los estados de equilibrio estable y metaestable(s) corresponden a mínimos de la función G. El estado de equilibrio estable es el mínimo absoluto.

Otro ejemplo notable de materiales clásicos de estructura metaestable corresponde al vidrio de ventanas (SiO_2), un material amorfo (esto es, con la estructura de un líquido sobreenfriado). Algunos ejemplos de materiales modernos metálicos de estructura metaestable son: materiales fabricados por aleado mecánico (incluso incorporando cerámicas) a temperaturas nominales próximas a la ambiente; aleaciones con memoria de forma (relacionados con la transformación martensítica); y aleaciones amorfas macizas, hoy obtenidas a velocidades de enfriamiento tan bajas como 1 K/s.

Así, los aportes de Gibbs y Ostwald han sido fundamentales para el desarrollo de herramientas esenciales de la ingeniería y ciencia de los materiales, como lo son los diagramas de fases al equilibrio y la consideración de los estados metaestables.

Referencias

R.W. Cahn, “The Coming of Materials Science”, Pergamon Materials Series, Vol 5, Pergamon, Amsterdam, 2001.
C.R. Barret et al., “The Principles of Engineering Materials”, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1973.