

CAPÍTULO IX: ENERGÍA LIBRE DE GIBBS-COMPOSICIÓN Y DIAGRAMA DE FASES DE SISTEMAS BINARIOS

9.1. INTRODUCCIÓN

Se ha visto que a presión y temperatura constante, el estado estable de existencia de un sistema es aquel que tiene la mínima energía libre de Gibbs. Por lo tanto, la estabilidad de fases en un sistema, como se presenta normalmente en un diagrama de fases isobárico, puede determinarse conociendo la variación de la energía libre de Gibbs de las fases posibles con la composición y temperatura. Cuando una solución líquida es enfriada, eventualmente se alcanza una temperatura de líquidus, en ese punto una fase sólida comienza a separarse desde la solución líquida. Esta fase sólida puede ser un componente puro, una solución sólida de igual o diferente composición química que el líquido o un compuesto químico formado por la reacción de 2 o más componentes. En todos los casos la composición de la fase sólida en equilibrio con el líquido es aquella que minimiza la energía libre de Gibbs.

Si en todo el rango de composición la solución líquida es estable, las G de todos los estados líquidos serán menores que las de los posibles estados sólidos.

A distintas temperaturas la relación G -composición mostrará rangos de composición en los cuales los estados líquidos son estables, rangos de composición en los cuales los estados sólidos son los estables y rangos en los cuales fases sólida y líquida coexisten en equilibrio.

1- El estado de menor G es el estado estable.

2- Cuando fases coexisten en equilibrio, la \bar{G}_i tiene el mismo valor para las fases que coexisten en equilibrio.

9.2. ENERGÍA LIBRE Y ACTIVIDAD

La energía libre de mezcla de los componentes A y B, para formar 1 mol de solución es:

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

Si la solución es ideal $a_i = x_i$ y

$$\Delta G^{M,id} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

A la temperatura T , $\Delta G^{M,id}$ tendrá la forma característica de la curva I en la figura 9.1 y $\Delta G^{M,id} = -T\Delta S^{M,id}$ y la forma sólo depende de T .

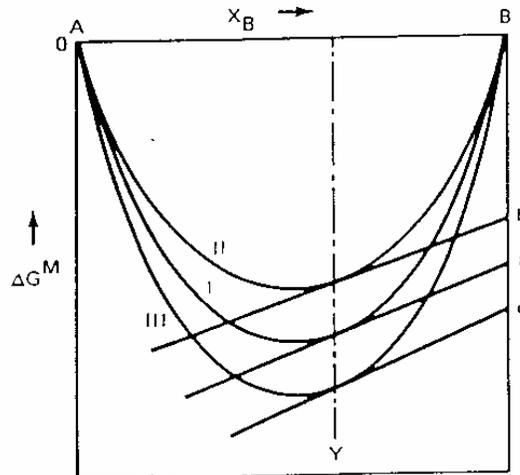


Figura 9.1

Si $\gamma_i > 1 \Rightarrow a_i > x_i$ a T curva II desviación +

Si $\gamma_i < 1 \Rightarrow a_i < x_i$ a T curva II desviación -

La tangente a la curva ΔG^M a cualquier composición interfecta a los ejes $X_A=1$ y $x_B=1$ en $\Delta \ddot{G}_A^M$ y $\Delta \ddot{G}_B^M$ respectivamente y como $\Delta \ddot{G}_i^M = RT \ln a_i$ se pueden obtener los valores de actividad para cada composición.

En la figura 9.1, a la composición Y la tangente a las curvas I, II y III interfecta a $X_B=1$ en a, b y c respectivamente.

$$\left| Bb = \Delta \bar{G}_B^M = RT \ln a_B(II) \right| < \left| Ba = \Delta \bar{G}_B^M = RT \ln x_B \right| < \left| Bc = \Delta \bar{G}_B^M = RT \ln a_B(III) \right|$$

de lo cual γ_B en II $> 1 > \gamma_B$ en III

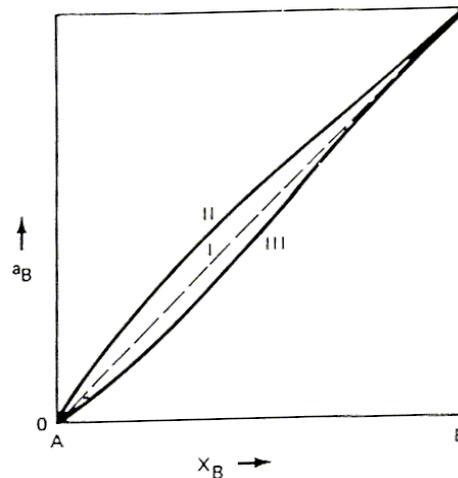


Figura 9.2

La variación con la composición de las intersecciones generan las curvas a_i vs. X_i . (figura 9.2)

Cuando $x_i \rightarrow 0$, $a_i \rightarrow 0$ y por lo tanto la intersección tangencial $\Delta\ddot{G}_i^M = RT \ln a_i \rightarrow -\infty$, esto indica que todas las curvas ΔG^M vs. Composición tienen tangentes verticales en sus extremos.

9.3. ENERGÍA LIBRE DE UNA SOLUCIÓN REGULAR

Si las curvas II y III de la figura 9.1 son de soluciones regulares, la desviación de ΔG^M de la idealidad $\Delta G^{M, id}$ es sólo debido a que el calor de mezcla no es igual a cero y la diferencia entre las curvas $\Delta G^{M, id} - \Delta G^M = -G^{XS} = -RT \alpha x_A x_B = -\Delta H^M$.

Curva II: $|\Delta G^M| < |\Delta G^{M, id}| \Rightarrow \Delta H^M +$

Curva III: $|\Delta G^M| > |\Delta G^{M, id}| \Rightarrow \Delta H^M -$

En la figura 9.3 la curva está dibujada como $-\Delta S^{M, id} / R = (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$. Esta curva representa $\Delta G^{M, id} / RT$. Las curvas $\Delta H^M / RT = \alpha x_A x_B$ están dibujadas para $\alpha = 0; +0.5; +1.0; +1.5; +2.0; +2.5$ y $+3.0$ y las correspondientes curvas $\Delta G^M / RT$ se dibujaron sumando $\Delta H^M / RT$ y $-\Delta S^{M, id} / R$.

Se aprecia que a medida que α aumenta su magnitud la forma de curvas $\Delta G^M / RT$ cambia de la forma típica para $\alpha=0$.

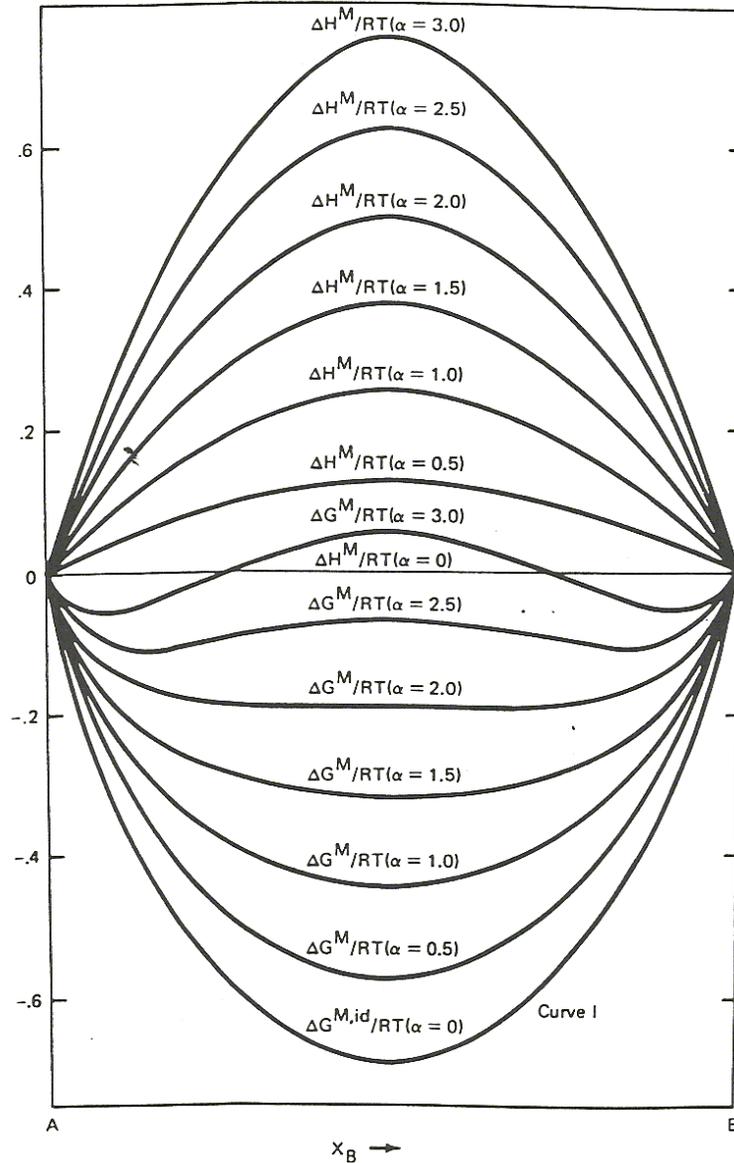


Figura 9.3

9.4. SIGNIFICADO DE LA FORMA DE LA CURVA ΔG^M vs. COMPOSICIÓN

En la figura 9.4(a) la configuración más estable de A y B, mezclados en cualquier proporción, es una solución homogénea. Consideremos ahora dos soluciones separadas a y b, antes de mezclarlas la energía libre de esas dos soluciones, con respecto a A y B puros, cae en la línea recta que une a y b. La posición exacta se determinará por la regla de la palanca de acuerdo a las proporciones relativas de cada solución. Si se encuentran en cantidades iguales, entonces la G del sistema estará dada por el punto c. Cuando las dos soluciones se mezclan se forma

una única solución homogénea y la G del sistema disminuye de c a d, que es la mínima energía que el sistema puede tener. En 9.4(b) tenemos la curva $\Delta G^M/RT$ para $\alpha = +3.0$, esta curva es convexa sólo entre A y n y p y B y cóncava entre n y p. La G de un sistema con una composición entre m y q se minimiza cuando el sistema se separa en dos soluciones, una con composición m y otra con composición q.

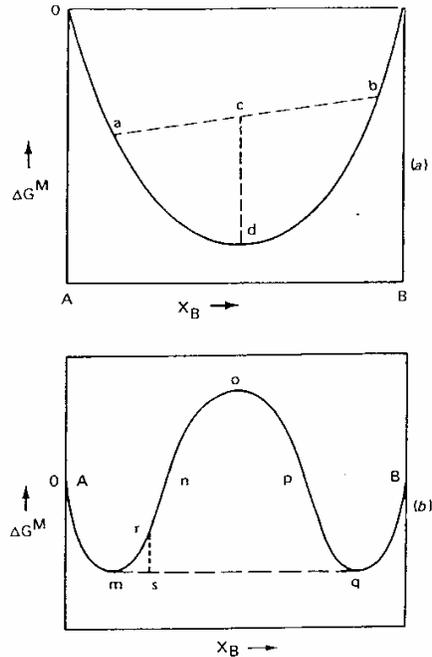


Figura 9.4

Si la solución homogénea, se separa en dos soluciones m y q, la G del sistema disminuye de r a s. Para que esas dos soluciones separadas coexistan en equilibrio a T y P es necesario que:

$$\bar{G}_A(\text{en la solución } m) = \bar{G}_A(\text{en la solución } q) \quad (a)$$

$$\bar{G}_B(\text{en la solución } m) = \bar{G}_B(\text{en la solución } q) \quad (b)$$

Restando G_A° en ambos lados de la ecuación (a)

$$RT \ln a_A (\text{en solución } m) = RT \ln a_A (\text{en solución } q)$$

$$a_A (\text{en solución } m) = a_A (\text{en solución } q) \quad (c)$$

Similarmente

$$a_B (\text{en solución } m) = a_B (\text{en solución } q) \quad (d)$$

Las ecuaciones (c) y (d) son el criterio para la coexistencia en equilibrio de 2 soluciones o fases a T y P = cte.

Como $\Delta \bar{G}_A^M(\text{en } m) = \Delta \bar{G}_A^M(\text{en } q)$ y $\Delta \bar{G}_B^M(\text{en } m) = \Delta \bar{G}_B^M(\text{en } q)$ se aprecia que la tangente a la curva en el punto m es también la tangente a la curva en el punto q. La ubicación de esta doble tangente define las posiciones de los puntos m y q en la curva de energía libre de la mezcla. En el sistema A-B de la curva (b), a la temperatura T, α es lo suficientemente grande y positivo como para producir la separación de fases. Inicialmente se añade B a A y se forma una solución homogénea (fase I), hasta $x_B=m$, allí se produce la saturación. Posteriores adiciones de B al sistema provocan la aparición de la fase II de composición q (la cual es B saturado con A a la temperatura dada). Más adiciones de B aumentan la relación fase II a fase I, hasta que se alcanza la composición q, punto en el cual la fase I desaparece. La curva mn representa la energía libre de A sobresaturado con B y qp la energía libre de B sobresaturado con A. Como la línea AmqB representa los estados de equilibrio del sistema, sólo esa línea tiene sentido físico.

9.5. CRITERIO DE ESTABILIDAD DE FASES EN SISTEMAS REGULARES

Para una T dada, es obvio que existe un valor de α crítico, por debajo el cual la solución homogénea es estable en todo el rango de composición y por encima del cual se produce separación de fases.

La figura 9.5 muestra el criterio usado en la determinación de este valor crítico. Las curvas representan ΔG^M , $\partial \Delta G^M / \partial x_B$, $\partial^2 \Delta G^M / \partial x_B^2$ y $\partial^3 \Delta G^M / \partial x_B^3$ vs. composición para $\alpha < \alpha_{\text{crítico}}$ (a), $\alpha = \alpha_{\text{cr}}$ (b) y $\alpha > \alpha_{\text{crítico}}$ (c). El $\alpha_{\text{crítico}}$ es aquel que hace $\partial^2 \Delta G^M / \partial x_B^2$ y $\partial^3 \Delta G^M / \partial x_B^3$ simultáneamente igual a cero a la composición a la cual la inmiscibilidad se hace inminente.

Para una solución regular

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT\alpha x_A x_B \Rightarrow \frac{\partial \Delta G^M}{\partial x_B} = RT \left[\ln \frac{x_B}{x_A} + \alpha(x_A - x_B) \right] \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_B^2} = RT \left[\frac{1}{x_A} + \frac{1}{x_B} - 2\alpha \right] \quad (1) \Rightarrow \frac{\partial^3 \Delta G^M}{\partial x_B^3} = RT \left[\frac{1}{x_A^2} - \frac{1}{x_B^2} \right] \quad (2)$$

(2) es cero cuando $x_A=x_B=0.5$ y entonces (1) es cero cuando $\alpha = 2 = \alpha_{\text{cr}}$, $\alpha = \frac{\alpha'}{RT}$ función de $1/T$;

$$\alpha = \frac{\Omega}{RT} \Rightarrow \text{que para } \alpha = 2 \text{ existe una temperatura crítica } T_{\text{cr}} = \frac{\Omega}{2R} \quad (9.1).$$

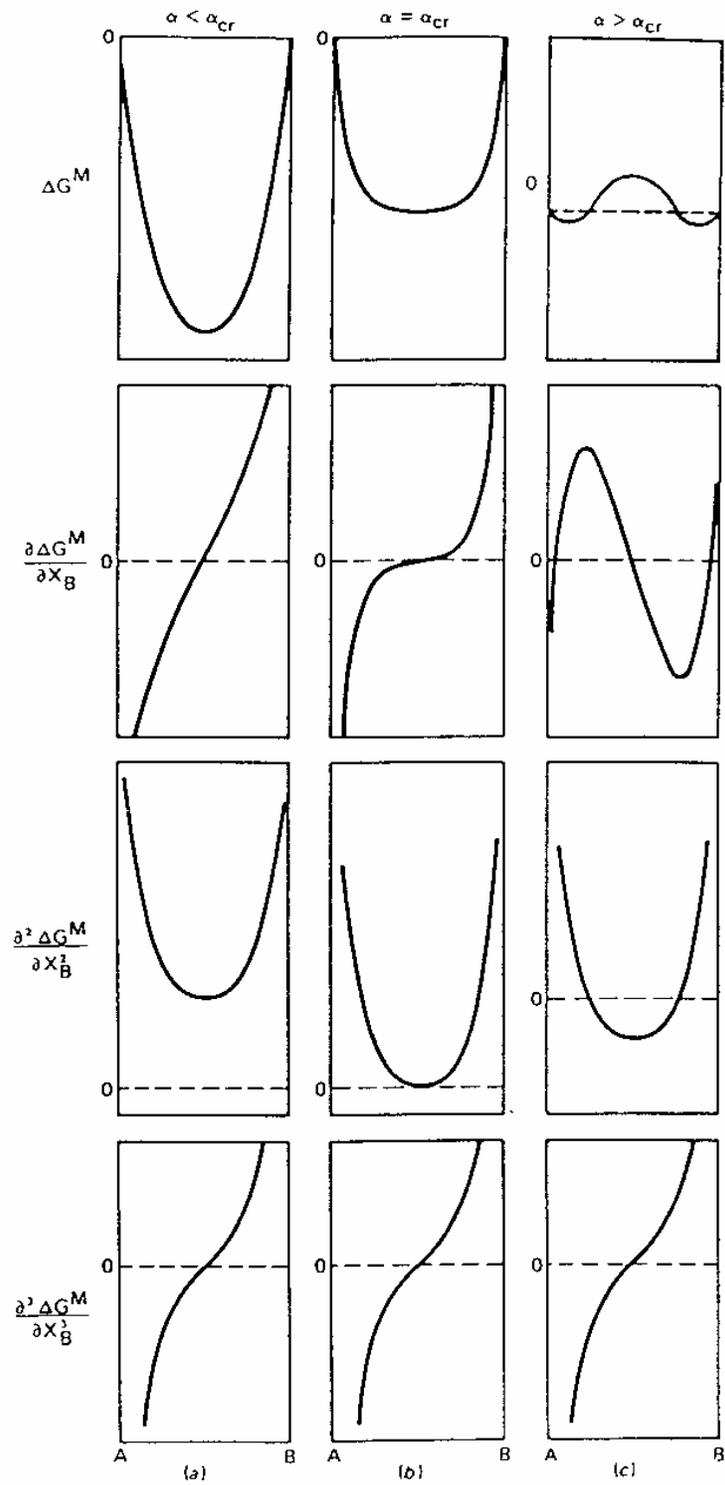
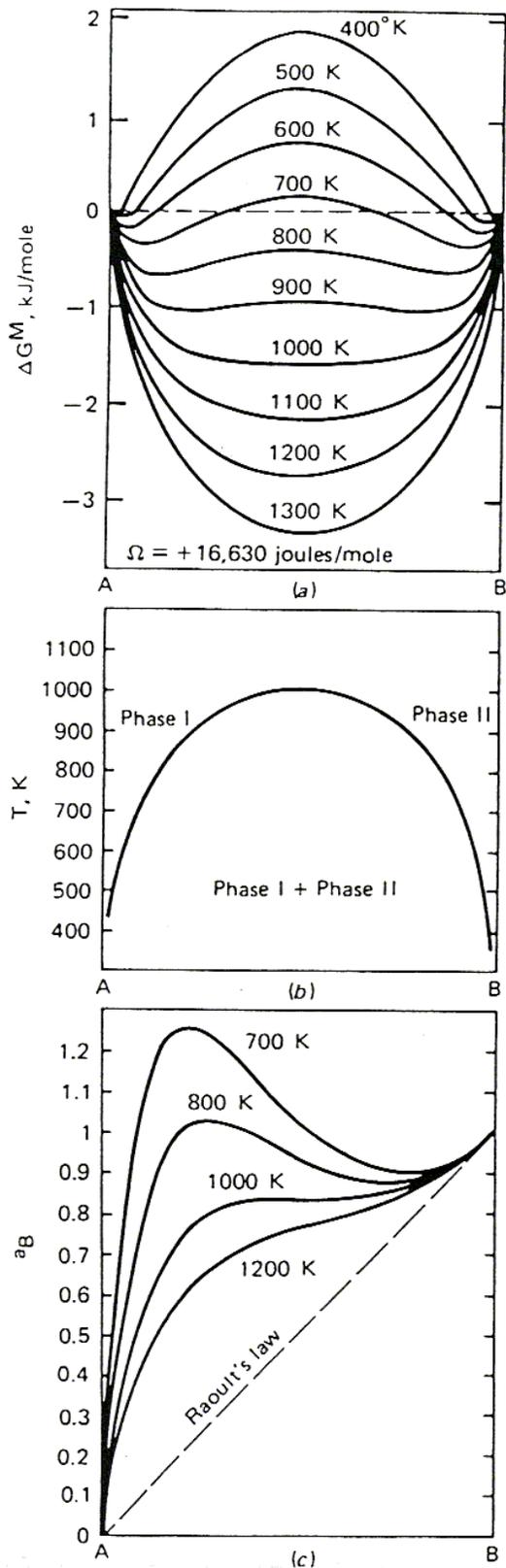


Figura 9.5



ΔG^M - composición para una solución regular que tiene $\Omega = +16630$ J/mol. En este sistema $T_{cr} = 16630/2R = 1000$ K. (figura 9.6a)

Diagrama de fases de este sistema (figura 9.6b)

Variación con la T de la relación actividad-composición para el componente B. A T_{cr} esta curva presenta una inflexión horizontal a $x_B=0.5$. (figura 9.6c)

Figura 9.6

$$\Delta \bar{G}_B^M = \Delta G^M + x_A \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial x_B} \right) = RT \ln a_B$$

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_B^M}{\partial x_B} = x_A \frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_B^2} = \frac{RT}{a_B} \frac{\partial a_B}{\partial x_B} \quad (9.2)$$

$$y \frac{\partial^2 \Delta \bar{G}_B^M}{\partial x_B^2} = x_A \left(\frac{\partial^3 \Delta G^M}{\partial x_B^3} \right) - \left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_B^2} \right) = \frac{RT}{a_B} \frac{\partial^2 a_B}{\partial x_B^2} - \frac{RT}{a_B^2} \left(\frac{\partial a_B}{\partial x_B} \right)^2 \quad (9.3)$$

Como $a_{T_{cr}}$ y $x_B=0.5$, la 2º y 3º derivada de ΔG^M con respecto a x_B son cero \Rightarrow que la 1º y 2º derivada de a_B con respecto a x_B también son cero, indicando por lo tanto una inflexión horizontal en la curva $a_B - x_B$. A $T < T_{cr}$ las curvas presentan un máximo y un mínimo. (figura 9.7)

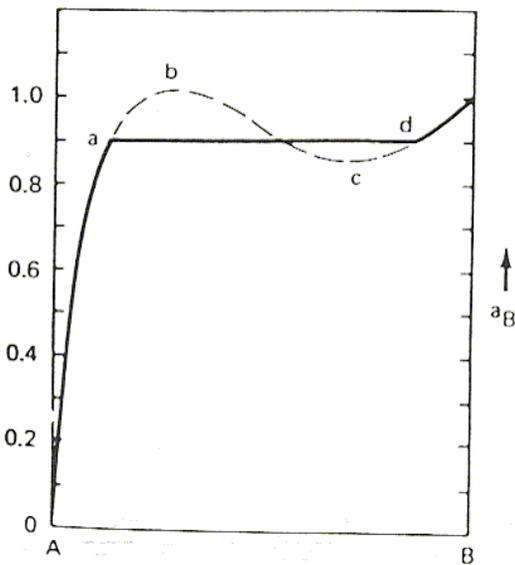


Figura 9.7

Curva correspondiente a $a_B - x_B$ para 800 K. La curva ab representa a_B en la fase II, sobresaturada con A. Entre b y c $\frac{\partial a_B}{\partial x_B}$ es negativa, lo que viola los criterios de estabilidad que dicen que $\frac{\partial a_i}{\partial x_i}$ siempre debe ser positiva, por lo tanto esa curva no tiene significado físico. La línea ad es a_B en la región bifásica y a y d son los puntos de doble tangencia en la curva ΔG^M .

9.6. ESTADOS ESTÁNDAR EN LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

El estado estándar de un sistema condensado se eligió como los componentes puros en su estado estable a una determinada T y P (generalmente 1 atm). La figura 9.8 muestra inmiscibilidad, esta puede referirse a líquidos en cuyo caso los estados estándar corresponden a líquidos puros, o a sólidos inmiscibles y en ese caso los estados estándar son los sólidos puros.

Como el estado estándar de un componente es simplemente un estado de referencia contra el cual se compara el componente en cualquier otro estado, queda claro que el criterio para elegir ese estado estándar es sólo cuestión de conveniencia.

Consideremos el sistema binario A-B a la temperatura T, que está por debajo de $T_{m(B)}$ y por encima de $T_{m(A)}$. Además consideremos que este sistema forma una solución líquida y una solución sólida ideales.

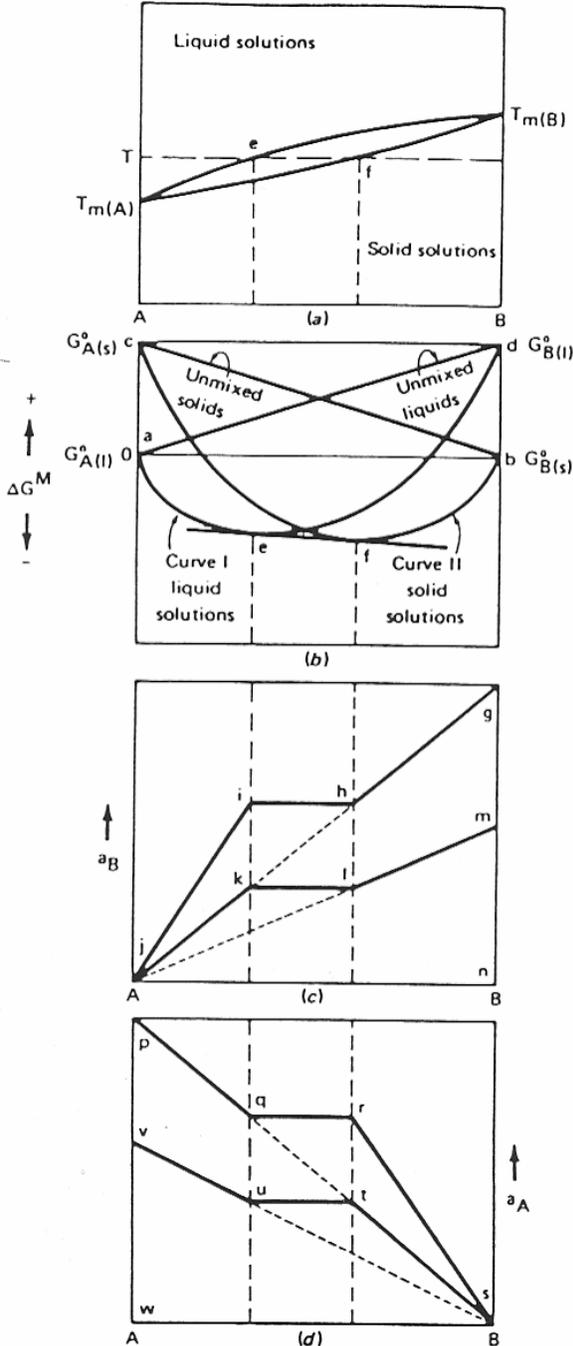


Diagrama de fases del sistema binario A-B. (figura 9.8a)

Curvas ΔG^M - composición a T. La curva I es para soluciones líquidas y la curva II para soluciones sólidas. A T, los estados estables de A y B puros están ubicados a $\Delta G^M=0$, con A líquido a $x_A=1$ punto a y B sólido a $x_B=1$ punto b. El punto c representa la energía libre molar de A sólido con respecto a A líquido a la temperatura T y como $T > T_{m(A)}$, $G_{A(s)}^\circ - G_{A(l)}^\circ = \oplus$ y es igual a $-\Delta G_{m(A)}^\circ$.

$$G_{A(s)}^\circ - G_{A(l)}^\circ = -\Delta G_{m(A)}^\circ = -(\Delta H_{m(A)}^\circ - T\Delta S_{m(A)}^\circ)$$

si $c_{p,A(l)} = c_{p,A(s)}$, $\Delta H_{m(A)}^\circ$ y $\Delta S_{m(A)}^\circ$ son independientes de la temperatura.

$$\Delta G_{m(A)}^\circ = \Delta H_{m(A)}^\circ \left[\frac{T_{m(A)} - T}{T_{m(A)}} \right] \quad (9.4)$$

De manera similar el punto d representa la energía libre molar de B líquido con respecto a B sólido a la temperatura T y como $T < T_{m(A)} \Rightarrow$

$$G_{B(s)}^\circ - G_{B(l)}^\circ = \oplus \text{ e igual a } \Delta G_{m(B)}^\circ.$$

La línea recta que une a y d representa la energía libre de los líquidos A y B sin mezclarse, con respecto al líquido A y sólido B sin mezclarse.

La línea c-b representa la energía libre del sólido A y el sólido B sin mezclarse, con respecto al líquido A y sólido B sin mezclarse.

La ecuación para c-b es: $\Delta G = -x_A \Delta G_{m(A)}^{\circ}$ y para a-d es $\Delta G = x_B \Delta G_{m(B)}^{\circ}$.

A cualquier composición, la formación de una solución líquida homogénea a partir de $A_{(l)}$ puro y $B_{(s)}$ puro puede considerarse que involucra dos etapas:

1.- La fusión de x_B moles de $B_{(s)}$ con $\Delta G = -x_B \Delta G_{m(B)}^{\circ}$.

2.- La mezcla de x_B moles de $B_{(l)}$ y x_A moles de $A_{(l)}$ para formar una solución ideal con

$$\Delta G^M = \Delta G^{M,id} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Por lo tanto la energía libre molar para la formación de una solución líquida ideal $\Delta G_{(l)}^M$ a partir de $A_{(l)}$ y $B_{(s)}$ se obtiene como

$$\Delta G_{(l)}^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_B \Delta G_{m(B)}^{\circ} \quad (9.5)$$

esta ecuación corresponde a la curva I de la figura 9.7b. De igual forma, la energía libre molar para la formación de una solución sólida ideal a partir de $A_{(l)}$ y $B_{(s)}$ será:

$$\Delta G_{(s)}^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - x_A \Delta G_{m(A)}^{\circ} \quad (9.6)$$

que es la curva II de la figura 9.7.

A la composición e, la tangente a la curva de la solución líquida es también la tangente a la curva de la solución sólida en el punto f. Por lo tanto, a T el líquido e está en equilibrio con el sólido f.

e: composición del líquido

f: composición del sólido

Si T disminuye la magnitud de ca disminuye y la magnitud de db aumenta.

Las curvas I y II se mueven y esto ocasiona que la doble tangente se desplace hacia la izquierda. Si T aumenta, el movimiento de las curvas de energía libre es tal que e y f se desplazan hacia la derecha. La ubicación de e y f con los cambios de temperatura dan lugar al trazo de las líneas líquidos y sólidos, respectivamente.

Para el equilibrio entre las fases sólida y líquida

$$\Delta \bar{G}_A^M(\text{en la solución sólida}) = \Delta \bar{G}_A^M(\text{en la solución líquida}) \quad (9.7)$$

$$\Delta \bar{G}_B^M(\text{en la solución sólida}) = \Delta \bar{G}_B^M(\text{en la solución líquida}) \quad (9.8)$$

A cualquier temperatura T, esas dos condiciones fijan las composiciones sólidos y líquidos, es decir los puntos de doble tangencia. De la ecuación (9.5)

$$\frac{\partial \Delta G_{(l)}^M}{\partial x_{A(l)}} = RT(\ln x_{A(l)} - \ln x_{B(l)}) - \Delta G_{m(B)}^\circ$$

por lo tanto

$$x_{B(l)} \frac{\partial \Delta G_{(l)}^M}{\partial x_{A(l)}} = RT(x_{B(l)} \ln x_{A(l)} - x_{B(l)} \ln x_{B(l)}) - x_{B(l)} \Delta G_{m(B)}^\circ \quad (9.9)$$

$$\Delta \bar{G}_A^M(\text{en la solución líquida}) = \Delta G_{(l)}^M + x_{B(l)} \frac{\partial \Delta G_{(l)}^M}{\partial x_{A(l)}}$$

Sumando (9.5) y (9.9)

$$\Delta \bar{G}_A^M(\text{en la solución líquida}) = RT \ln x_{A(l)} \quad (9.10)$$

De la ecuación (9.6)

$$\frac{\partial \Delta G_{(s)}^M}{\partial x_{A(s)}} = RT(\ln x_{A(s)} - \ln x_{B(s)}) - \Delta G_{m(A)}^\circ$$

y por tanto

$$x_{B(s)} \frac{\partial \Delta G_{(s)}^M}{\partial x_{A(s)}} = RT(x_{B(s)} \ln x_{A(s)} - x_{B(s)} \ln x_{B(s)}) - x_{B(s)} \Delta G_{m(A)}^\circ \quad (9.11)$$

Sumando (9.6) y (9.11)

$$\Delta \bar{G}_A^M(\text{en la solución sólida}) = \Delta G_{(s)}^M + x_{B(s)} \frac{\partial \Delta G_{(s)}^M}{\partial x_{A(s)}} = RT \ln x_{A(s)} - \Delta G_{m(A)}^\circ \quad (9.12)$$

De las ecuaciones (9.7), (9.10) y (9.12)

$$RT \ln x_{A(l)} = RT \ln x_{A(s)} - \Delta G_{m(A)}^\circ \quad (9.13)$$

Similarmente

$$\Delta \bar{G}_B^M(\text{en la solución líquida}) = \Delta G_{(l)}^M + x_{A(l)} \frac{\partial \Delta G_{(l)}^M}{\partial x_{B(l)}} = RT \ln x_{B(l)} + \Delta G_{m(B)}^\circ \quad (9.14)$$

$$\Delta \bar{G}_B^M(\text{en la solución sólida}) = \Delta G_{(s)}^M + x_{A(s)} \frac{\partial \Delta G_{(s)}^M}{\partial x_{B(s)}} = RT \ln x_{B(s)} \quad (9.15)$$

De las ecuaciones (9.8), (9.14) y (9.15)

$$RT \ln x_{B(l)} + \Delta G_{m(B)}^\circ = RT \ln x_{B(s)} \quad (9.16)$$

Las composiciones de sólidos y líquidos se determinan por medio de las ecuaciones (9.13) y (9.16).

La ecuación (9.13) se puede escribir de la siguiente manera:

$$x_{A(l)} = x_{A(s)} \exp\left(\frac{-\Delta G_{m(A)}^{\circ}}{RT}\right) \quad (9.17)$$

y como $x_B = 1 - x_A$

$$(1 - x_{A(l)}) = (1 - x_{A(s)}) \exp\left(\frac{-\Delta G_{m(B)}^{\circ}}{RT}\right) \quad (9.18)$$

Combinando (9.17) y (9.18)

$$x_{A(s)} = \frac{1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_{m(B)}^{\circ}}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{-\Delta G_{m(A)}^{\circ}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta G_{m(B)}^{\circ}}{RT}\right)} \quad (9.19)$$

$$x_{A(l)} = \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_{m(B)}^{\circ}}{RT}\right)\right] \exp\left(\frac{-\Delta G_{m(A)}^{\circ}}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{-\Delta G_{m(A)}^{\circ}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta G_{m(B)}^{\circ}}{RT}\right)} \quad (9.20)$$

Si $C_{p,i(l)} = C_{p,i(s)}$

$$\Delta G_{m(i)}^{\circ} = \Delta H_{m(i)}^{\circ} \left[\frac{T_{m(i)} - T}{T_{m(i)}} \right] \quad (9.4)$$

Se puede apreciar que el diagrama de fases para un sistema que forma soluciones sólidas y líquidas ideales puede determinarse sólo por medio de las temperaturas de fusión y el calor de fusión molar de los componentes.

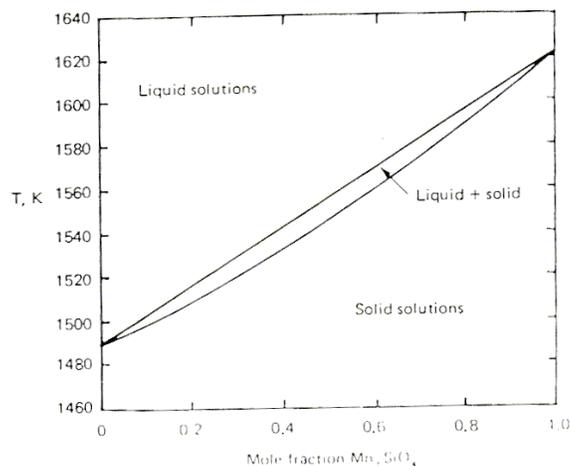


Figura 9.9

El sistema $Mn_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ forma ambas soluciones ideales y por lo tanto su diagrama de fases se puede calcular con $T_{m, Mn_2SiO_4} = 1620$ K, $T_{m, Fe_2SiO_4} = 1490$ K, $\Delta H_{m, Mn_2SiO_4}^\circ = 89.66$ KJ y $\Delta H_{m, Fe_2SiO_4}^\circ = 92.17$ KJ

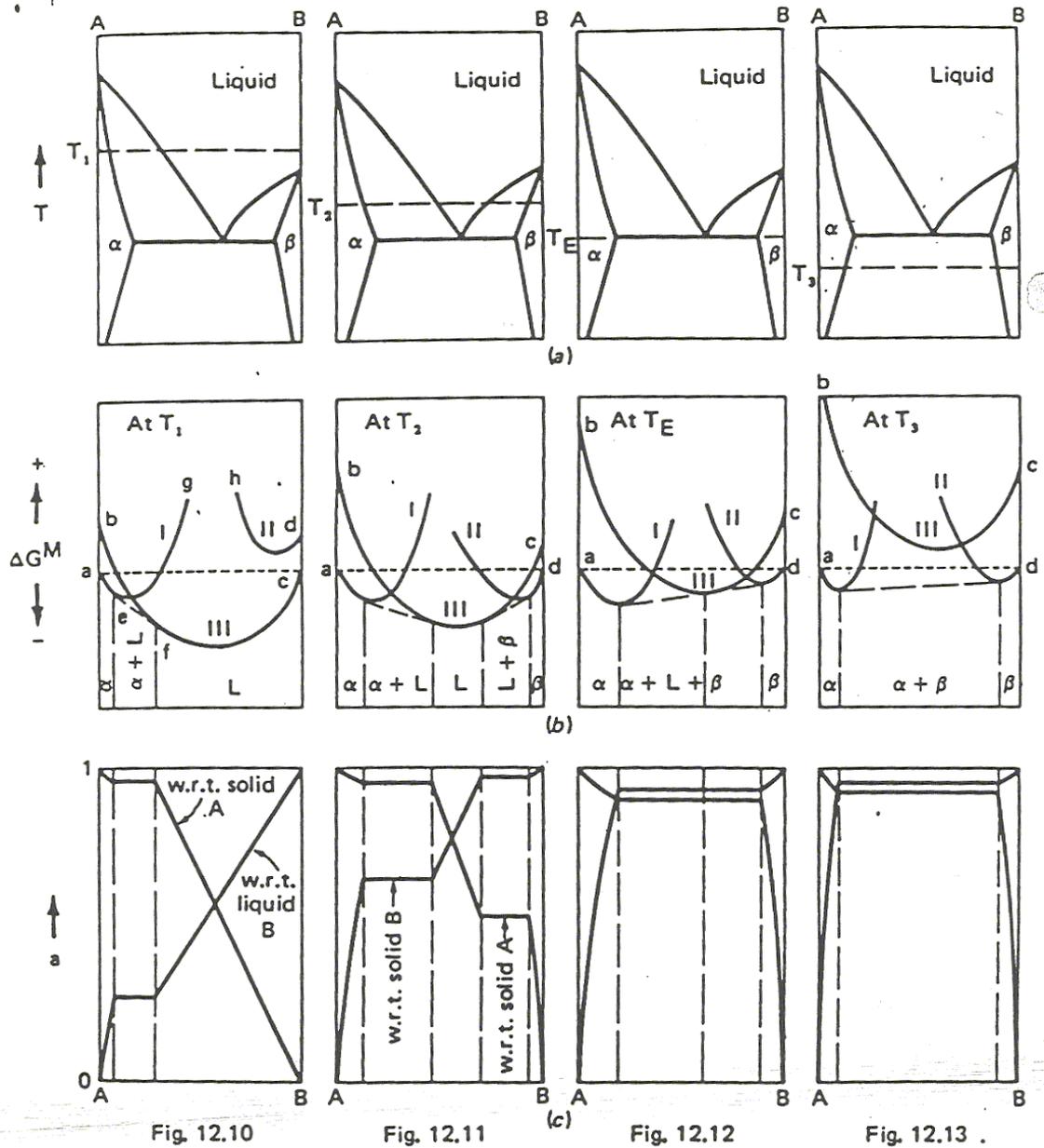


Figura 9.10