

Equilibrio de fases: Sistemas de 2 componentes (pt. I)

GL42A, Jueves 21 de Abril, 2011
Prof. Martin Reich

Equilibrio multicomponente

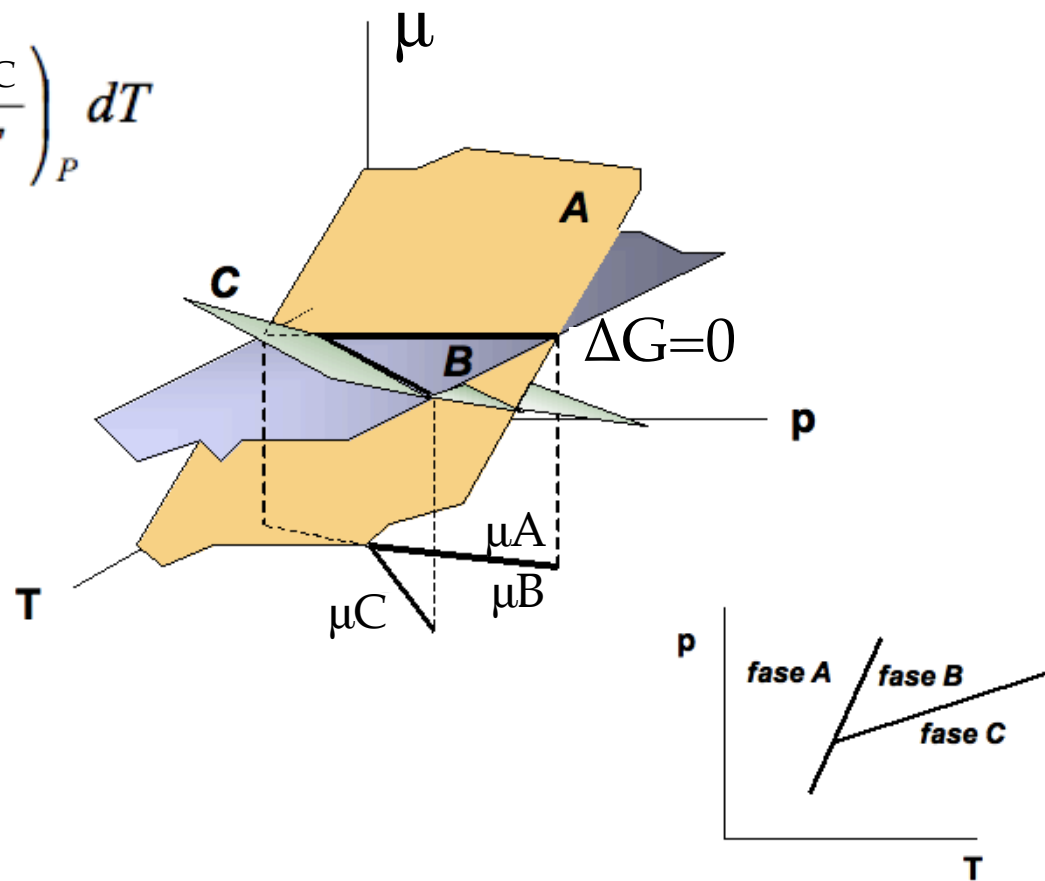
$$d\mu_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_P dT$$

$$d\mu_B = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_P dT$$

$$d\mu_C = \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial T} \right)_P dT$$

en el
equilibrio

$$d\mu_A = d\mu_B = d\mu_C$$



Regla de las fases de Gibbs

Gibbs-Duhem nos permite expresar los sistemas multicomponentes en función de su varianza (#variables que deben ser fijadas o determinadas independientemente para determinar el resto).

El # de variables independientes que deben ser especificadas para describir un sistema de c componentes y P fases es:

$$f = c + 2 - P$$

regla de las fases de Gibbs

$$f = 0$$

invariante

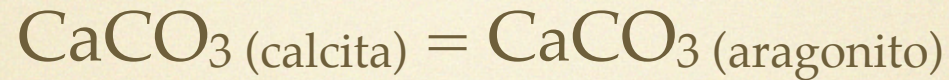
$$f = 1$$

univariante

$$f = 2$$

bivariante

Ecuación de Clapeyron



$$\mu_{\text{calcita}} = \mu_{\text{aragonito}}$$

$$dG_{\text{calcita}} = dG_{\text{aragonito}}$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$-S_{\text{calcita}} dT + V_{\text{calcita}} dp = -S_{\text{aragonito}} dT + V_{\text{aragonito}} dp$$

$$(V_{\text{calcita}} - V_{\text{aragonito}}) dp = - (S_{\text{aragonito}} - S_{\text{calcita}}) dT$$

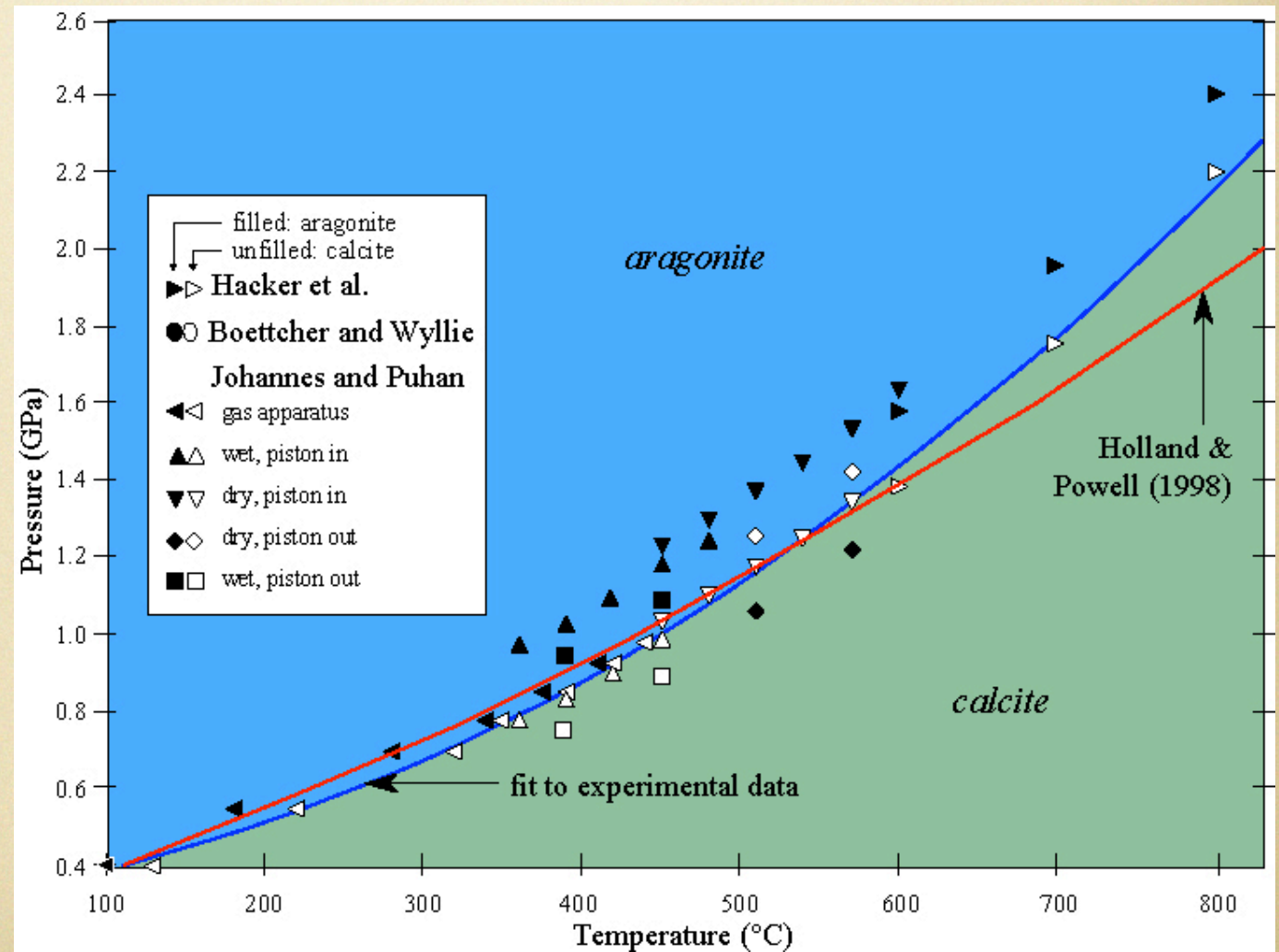
$$(V_{\text{calcita}} - V_{\text{aragonito}}) dp = (S_{\text{calcita}} - S_{\text{aragonito}}) dT$$

$$dp/dT = \Delta S_{\text{reac}} / \Delta V_{\text{reac}}$$

$$dp/dT = \Delta H_{\text{reac}} / T \Delta V_{\text{reac}}$$

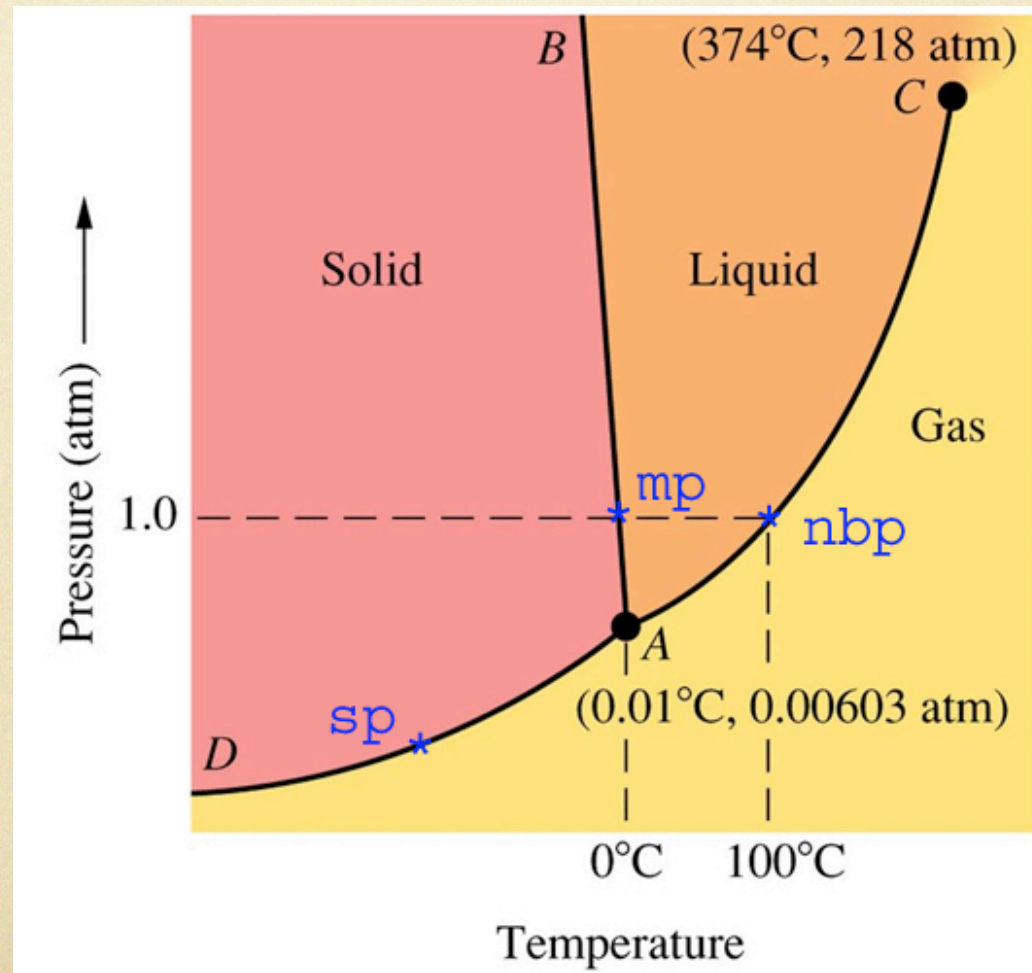
Sistemas unitarios (C=1)

sistema?



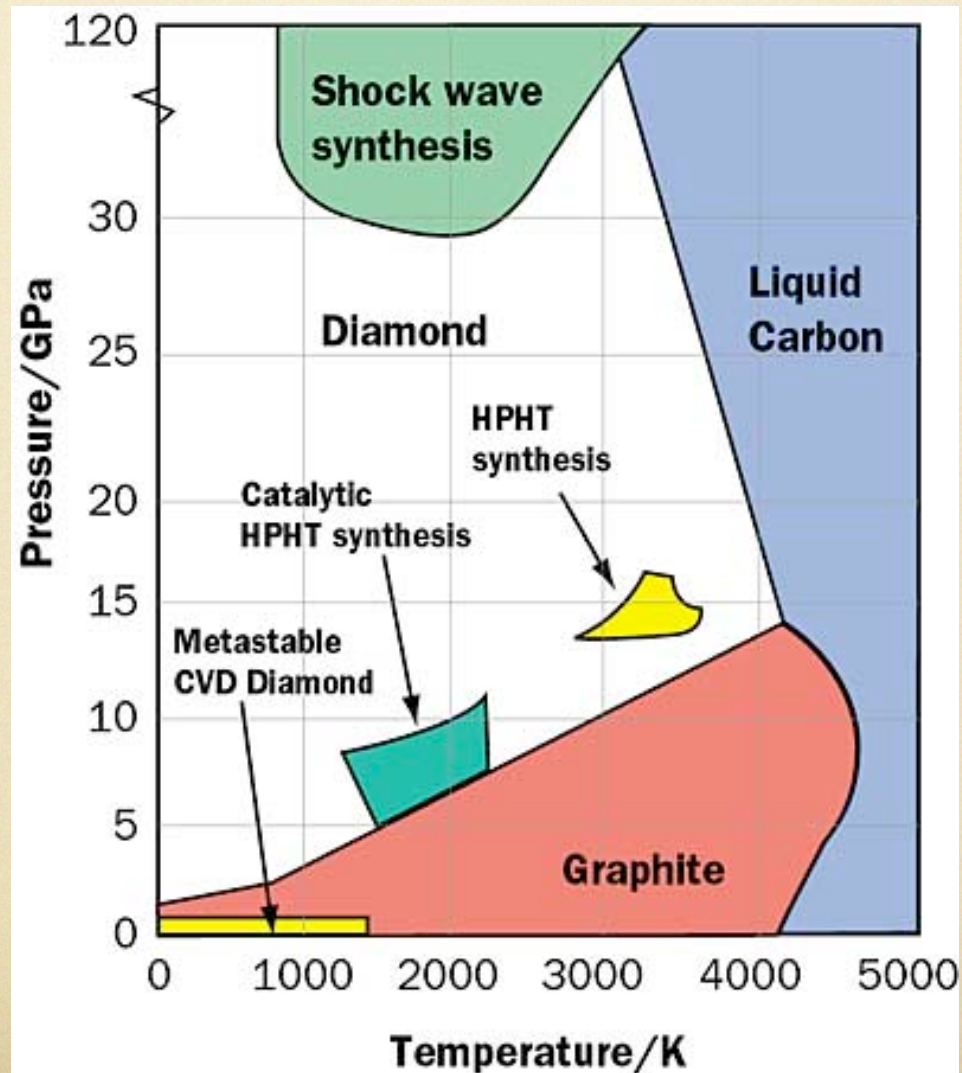
Sistemas unitarios (C=1)

sistema?

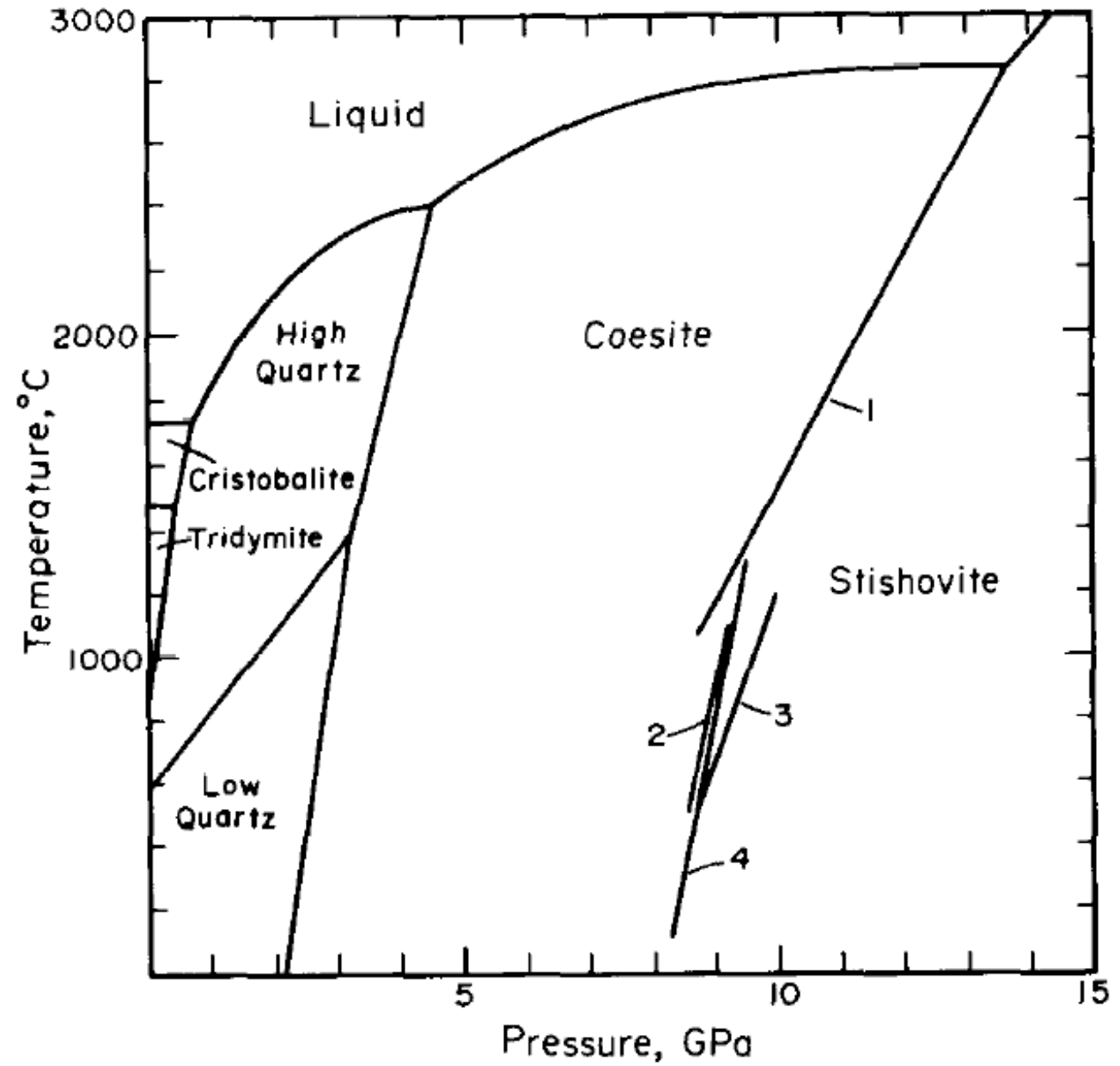


Sistemas unitarios (C=1)

sistema?

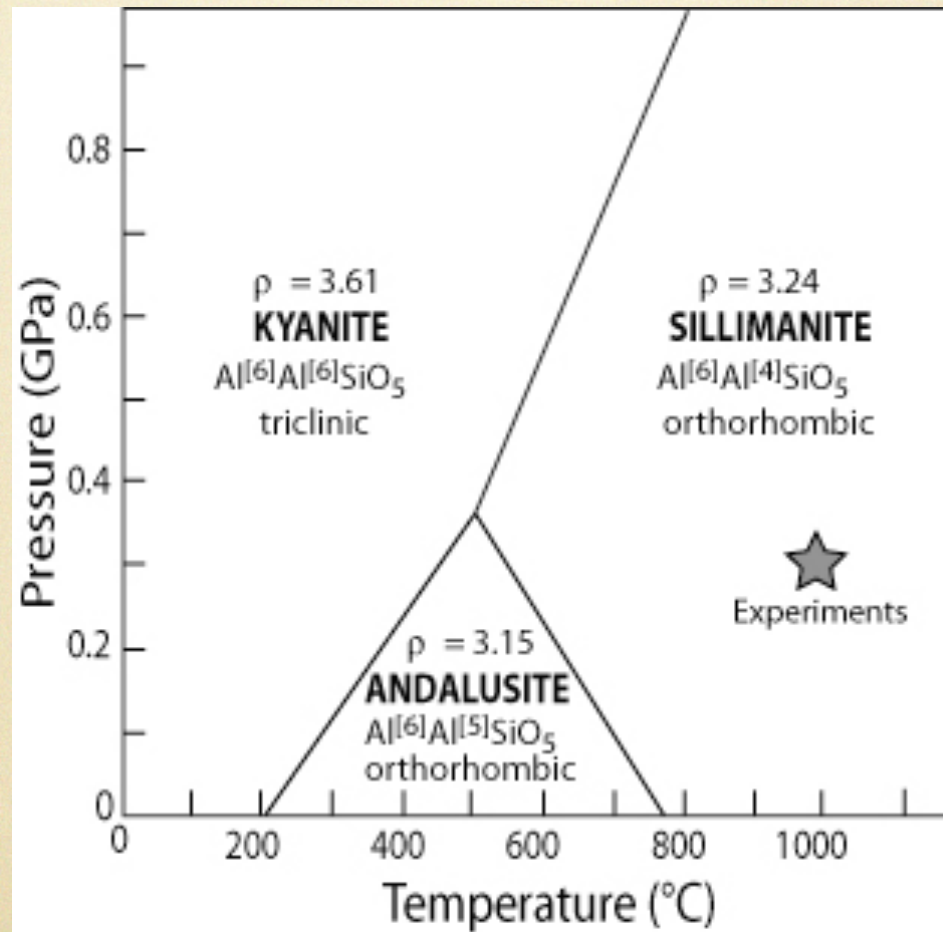


sistema?



Sistemas unitarios (C=1)

sistema
 Al_2SiO_5



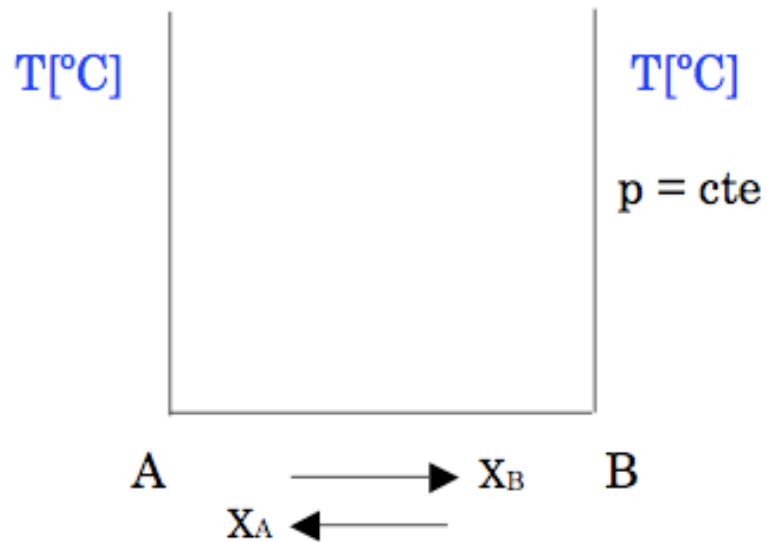
Objetivos

- Aplicar la regla de las fases para sistemas de más de un componente
- Entender los diagramas binarios y sus lugares geométricos, aplicar la “regla de la palanca”

Sistemas Binarios

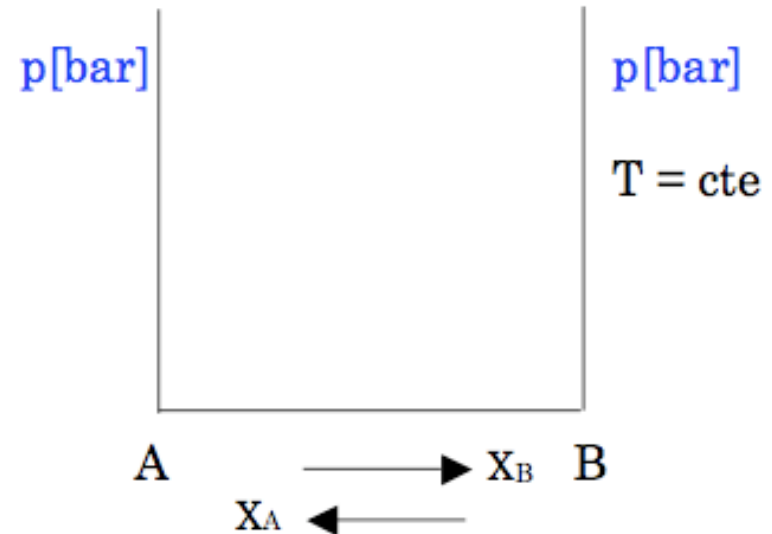
- Tienen gran aplicación en mineralogía, petrología y geoquímica de la corteza y manto
- Muchos minerales (silicatos) forman solución sólida entre 2 componentes

Sistemas Binarios



“Sistema binario isobárico”

↓
¡¡ más usado !!



“Sistema binario isotérmico”

Podemos apreciar que en ambos casos hemos sacrificado una **variable intensiva** (la presión o temperatura dejada constante) en pro de una **variable extensiva** (la composición o fracción molar del nuevo componente)

Regla de las Fases de Gibbs, $C=2$

Recordando la Regla de las Fases de Gibbs:

$$F + P = C + 2$$

Sin embargo, debemos restar 1 grado de libertad al sistema debido a la pérdida de la variable intensiva “presión”, con lo cual obtenemos la **Regla Condensada de la Fases de Gibbs**:

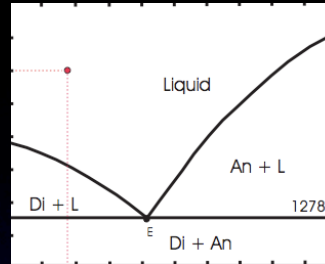
$$F + P = C + 1$$

En consecuencia, para sistemas binarios isobáricos el número de fases presentes será:

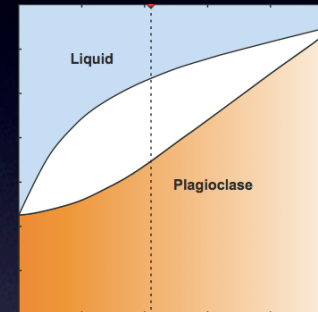
$$P = 3 - F$$

Tipos de sistemas binarios

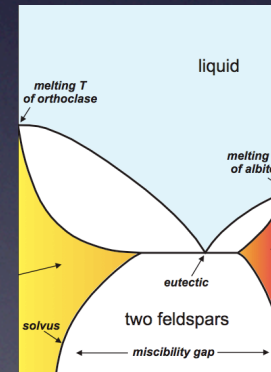
- Sin solución sólida



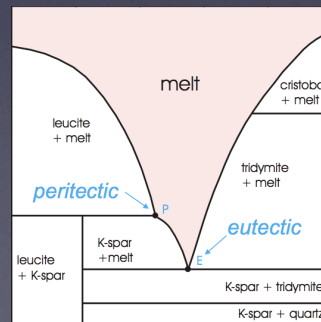
- Con solución sólida completa



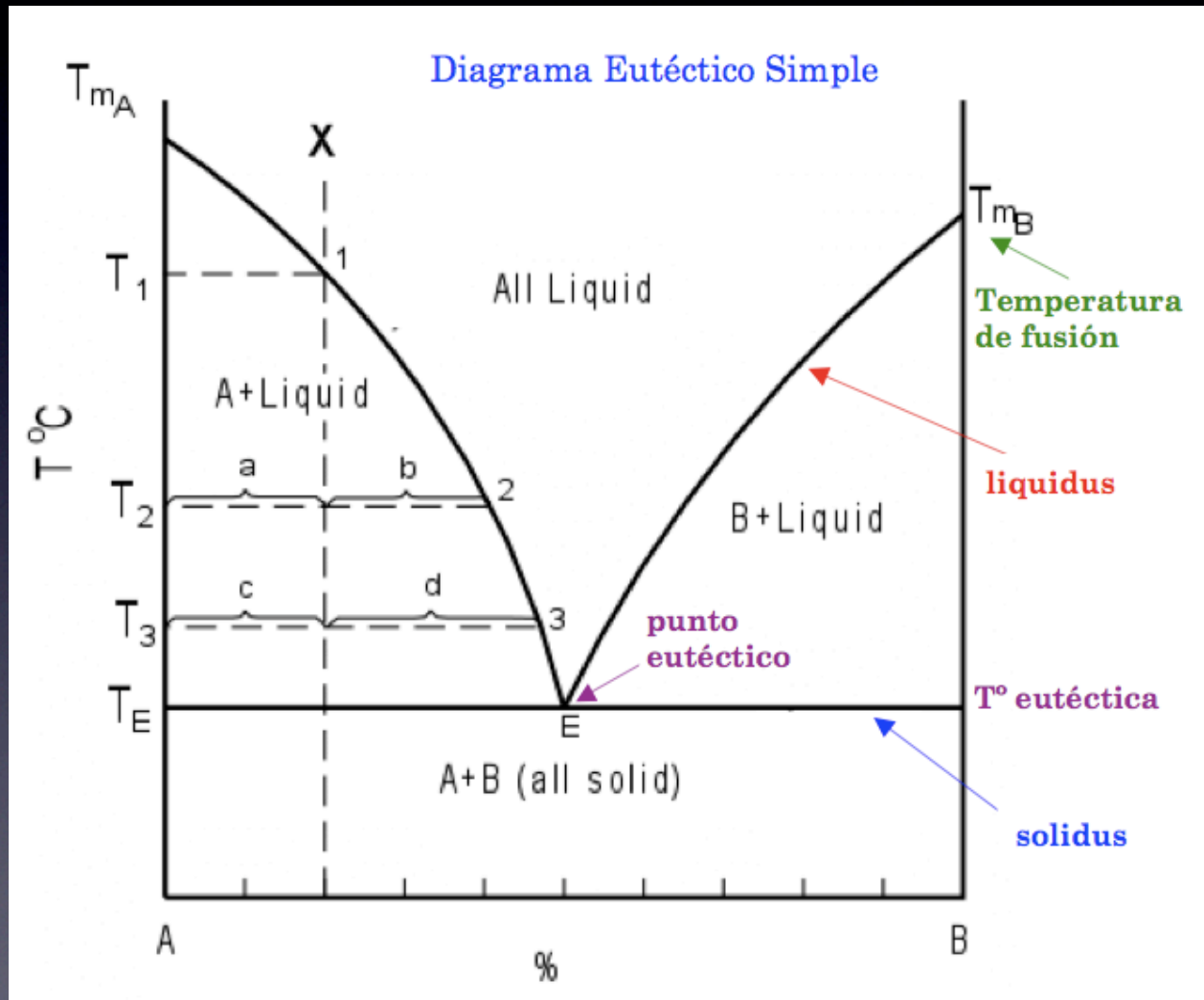
- Con solución sólida parcial



- Con reacción



I. Sistemas sin solución sólida: diagrama eutéctico simple



Fases?

100% líquido

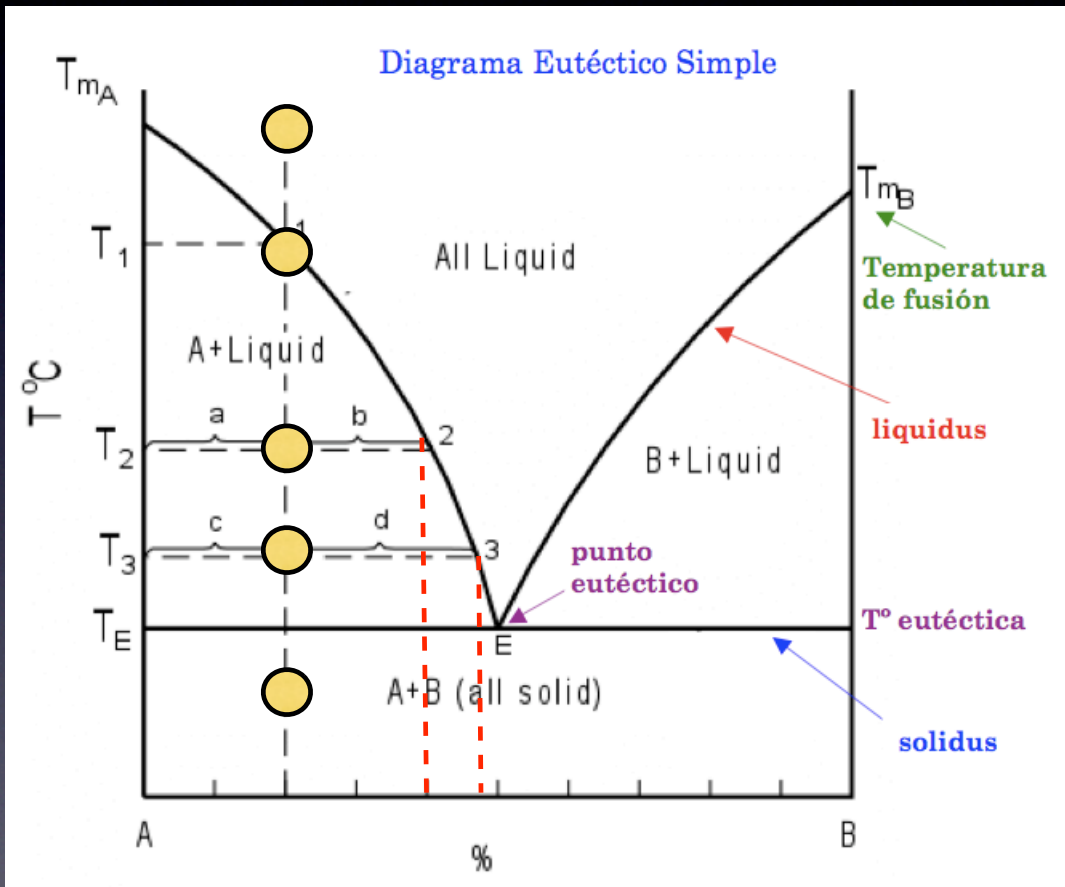
100% líquido + primer cristal

X% sólido + Y% líquido

100% sólido

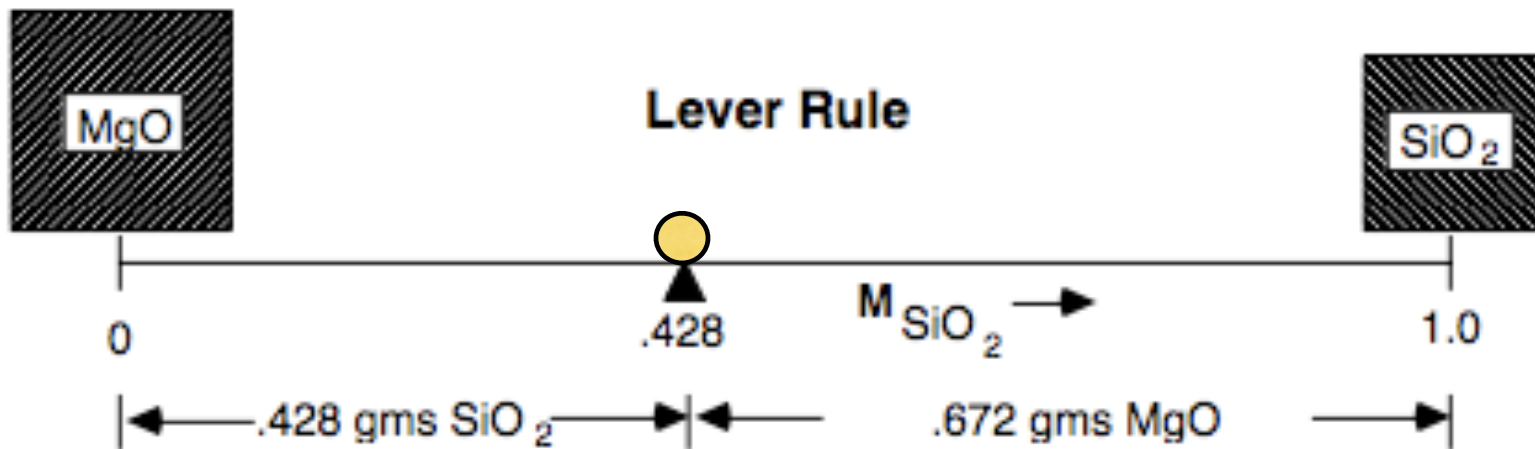
E=eutéctico

varianza?
fases en equilibrio?
composición?



Cómo calculamos las proporciones de sólido y líquido?

Regla de la Palanca (Lever Rule)

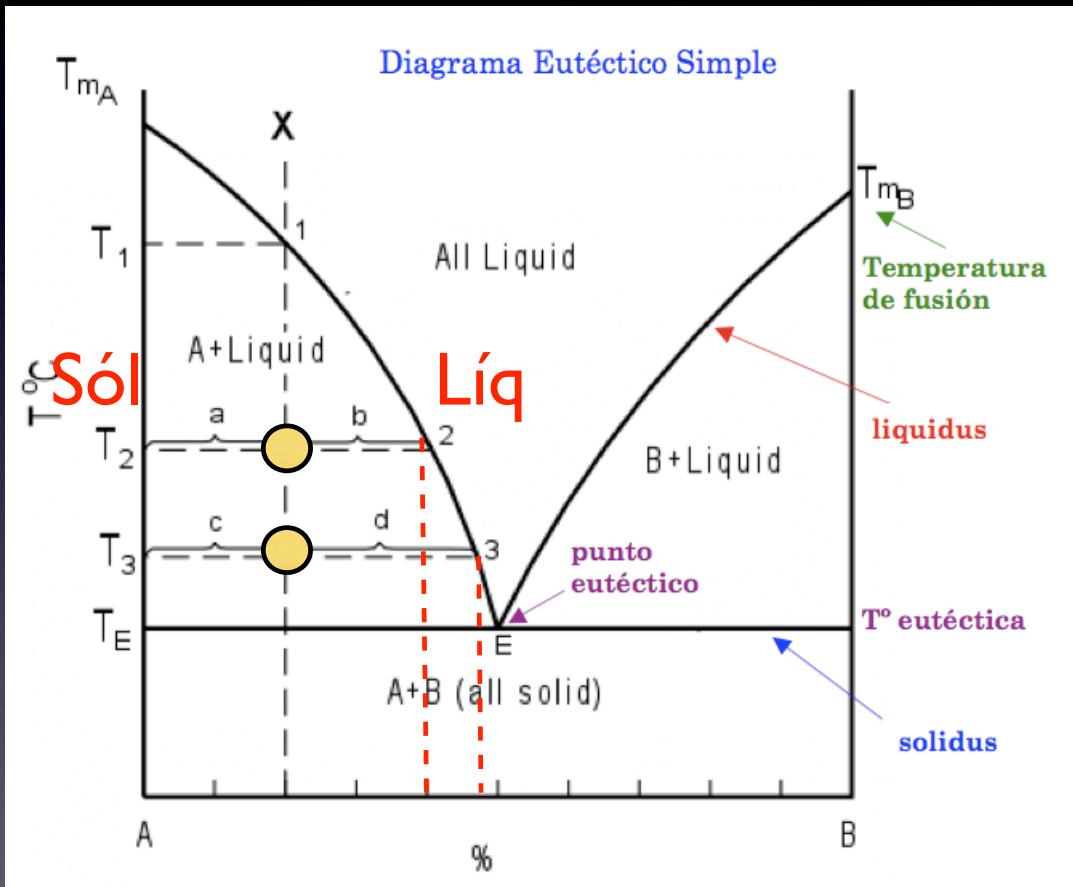


$$\%wt \text{ de SiO}_2? = 0.428/1$$

$$\%wt \text{ de MgO?} = (1 - 0.428)/1$$

Regla de la palanca

Permite calcular las proporciones de líquido y sólido

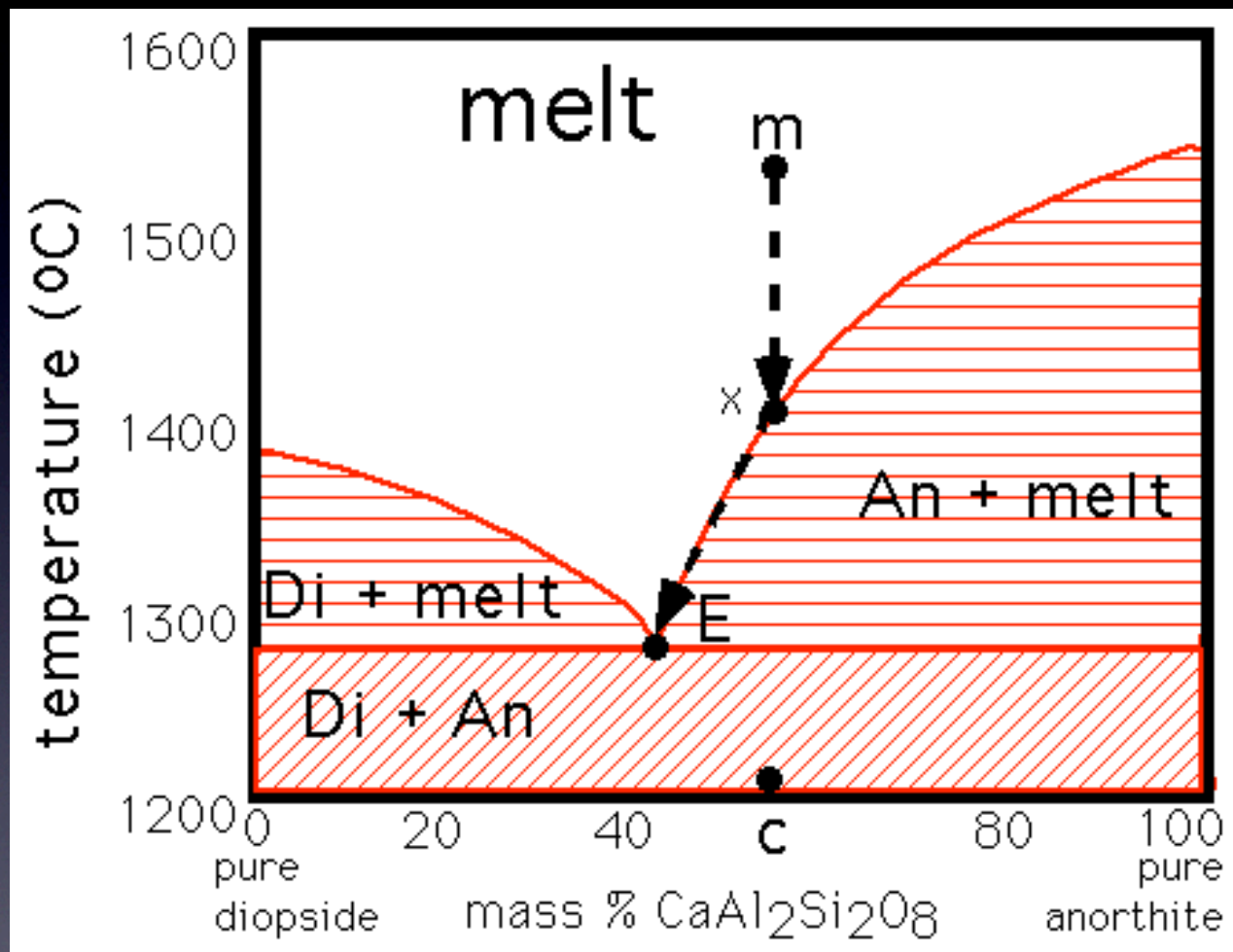


$$\begin{aligned} \% \text{ líquido} &=? \\ &=a/ab \end{aligned}$$

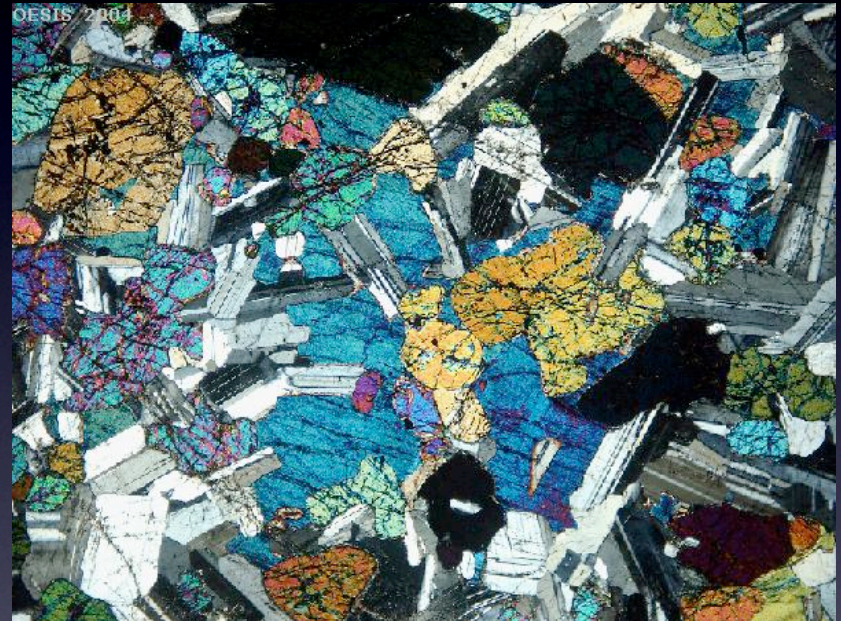
$$\begin{aligned} \% \text{ cristales} &=? \\ &=b/ab \end{aligned}$$

Composición del líquido? Composición del sólido?

Sistema dióxido-anortita

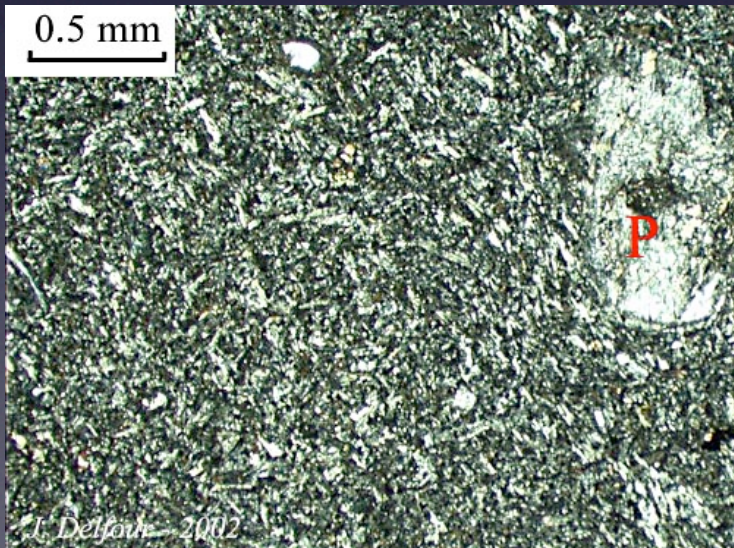


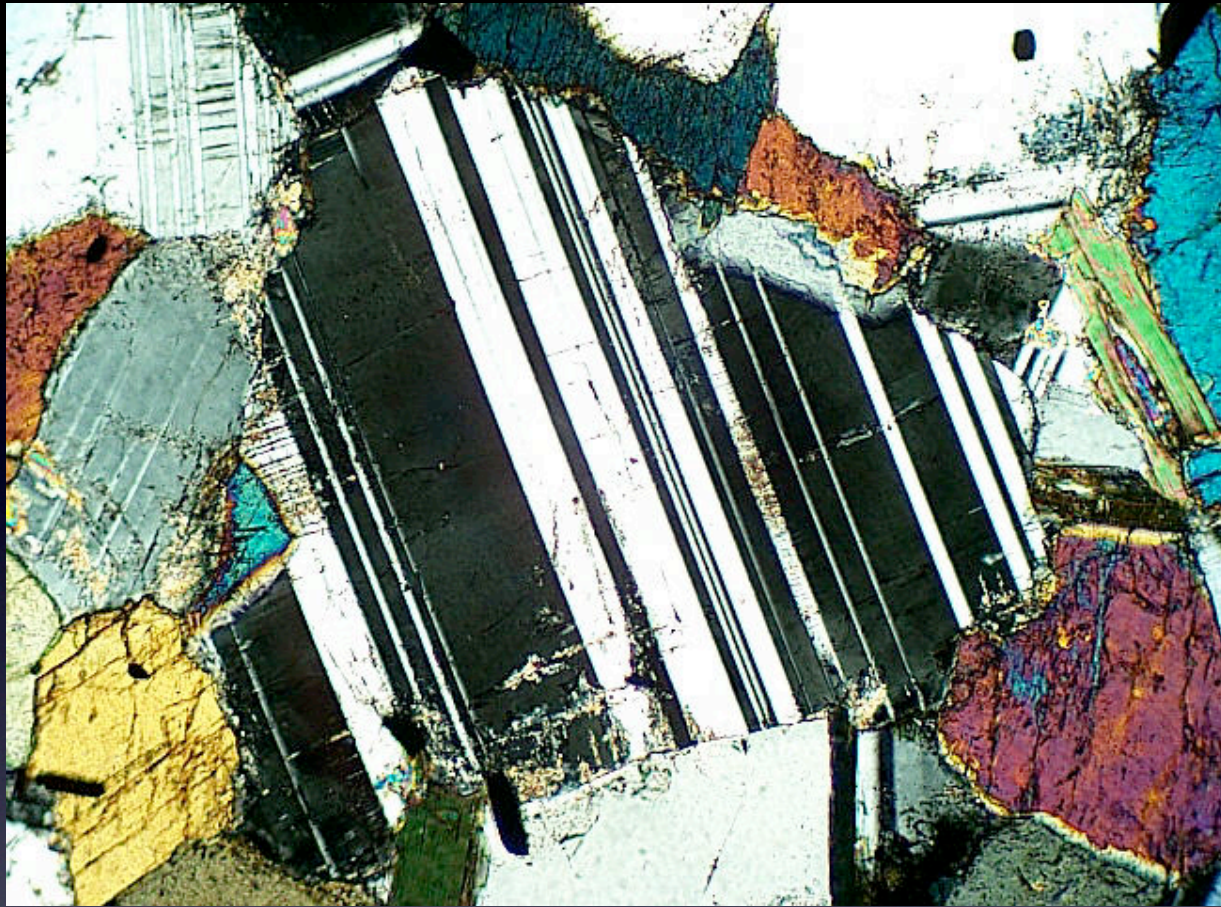
Anortita-Diopsido (pdf animado)



roca?

2. Sistemas con solución sólida completa





Albita: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

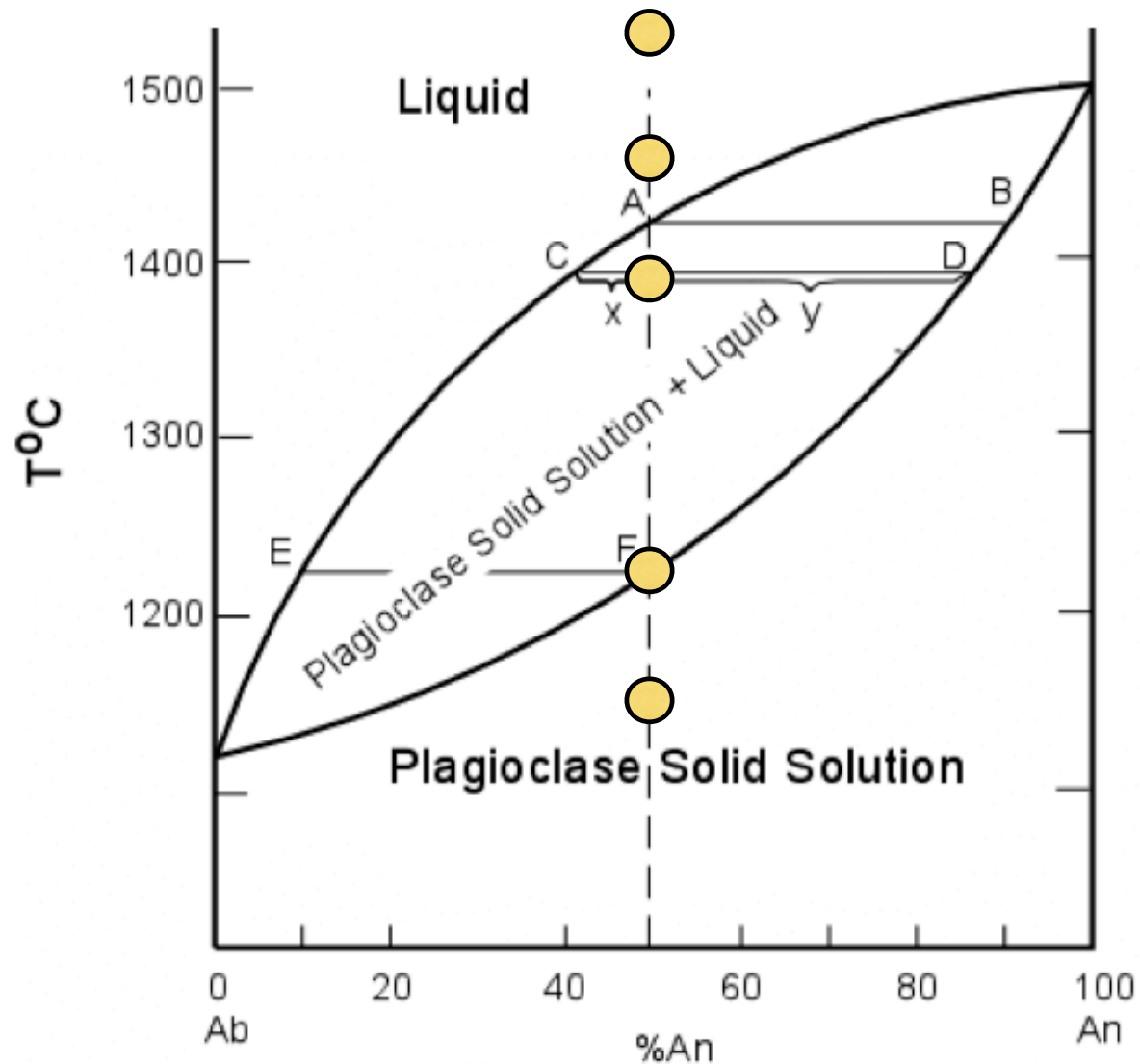
Anortita: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Plagioclasa (solución sólida): $(\text{Na,Ca})\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{2-3}\text{O}_8$

Cristalización (o fusión) en equilibrio:

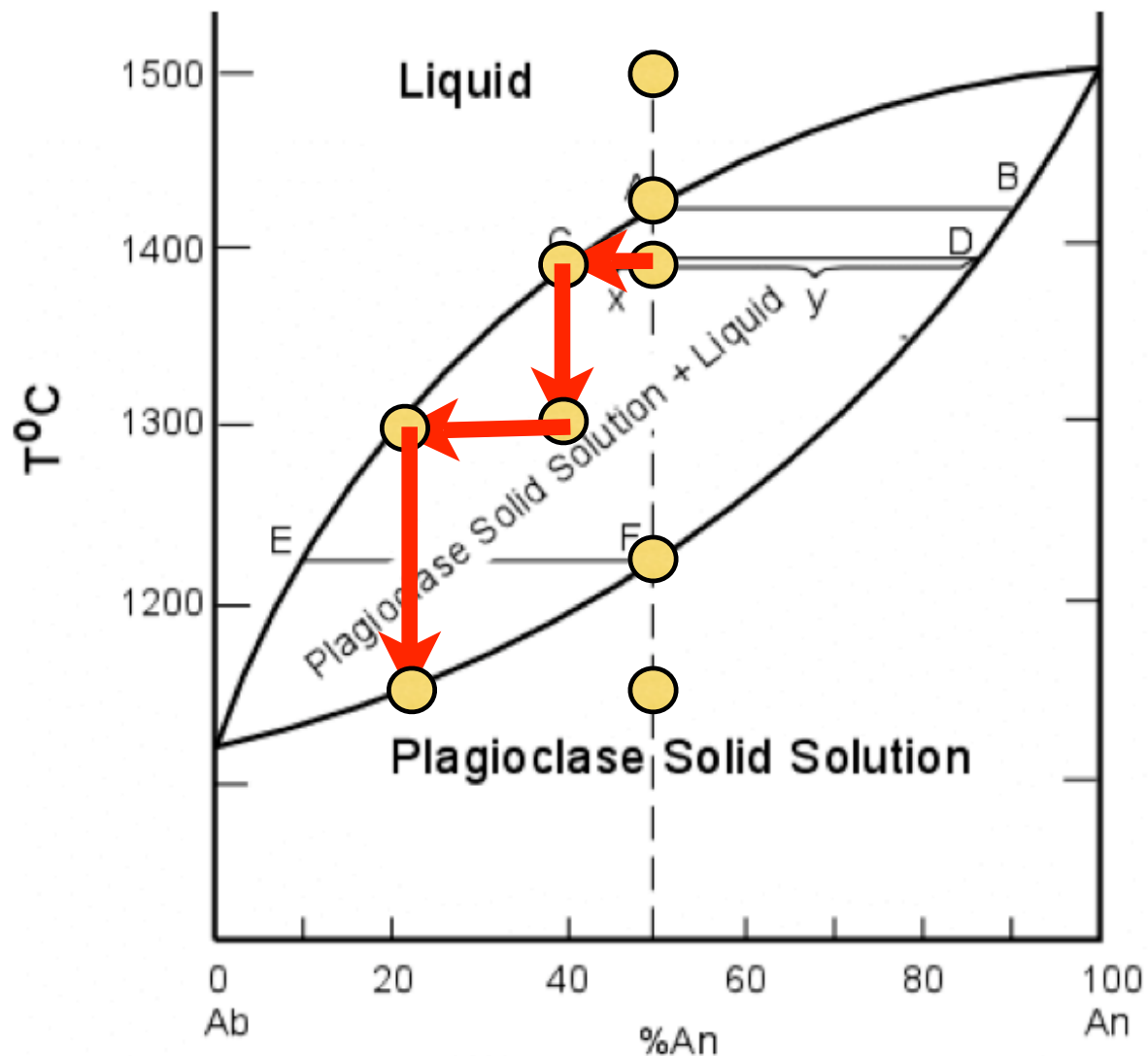
- la composición inicial (del sólido o fundido) es idéntica a la composición final (del sólido o fundido resultante)

Cristalización (fusión) en equilibrio: sistema cerrado



$P = \text{cte}$

Cristalización (fusión) fraccionada:
removemos el sólido del sistema (sistema abierto)



Albita-anortita (pdf animado)

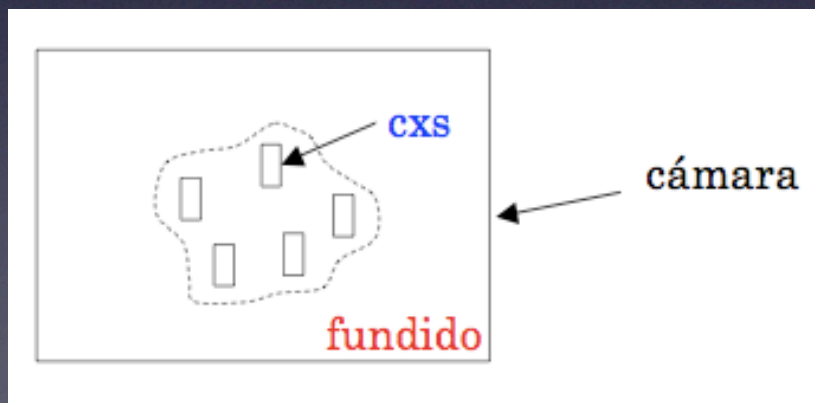


roca?

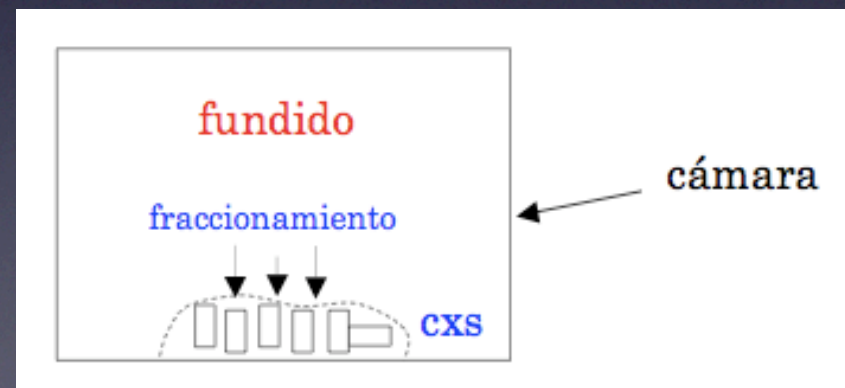
Conclusión?

- En condiciones de cristalización fraccionada (no-equilibrio), la composición del sólido (o líquido) original es distinta a la la composición del sólido (o líquido) resultante

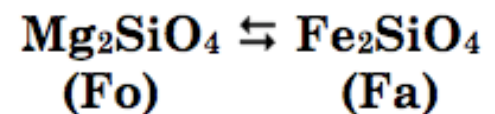
equilibrio



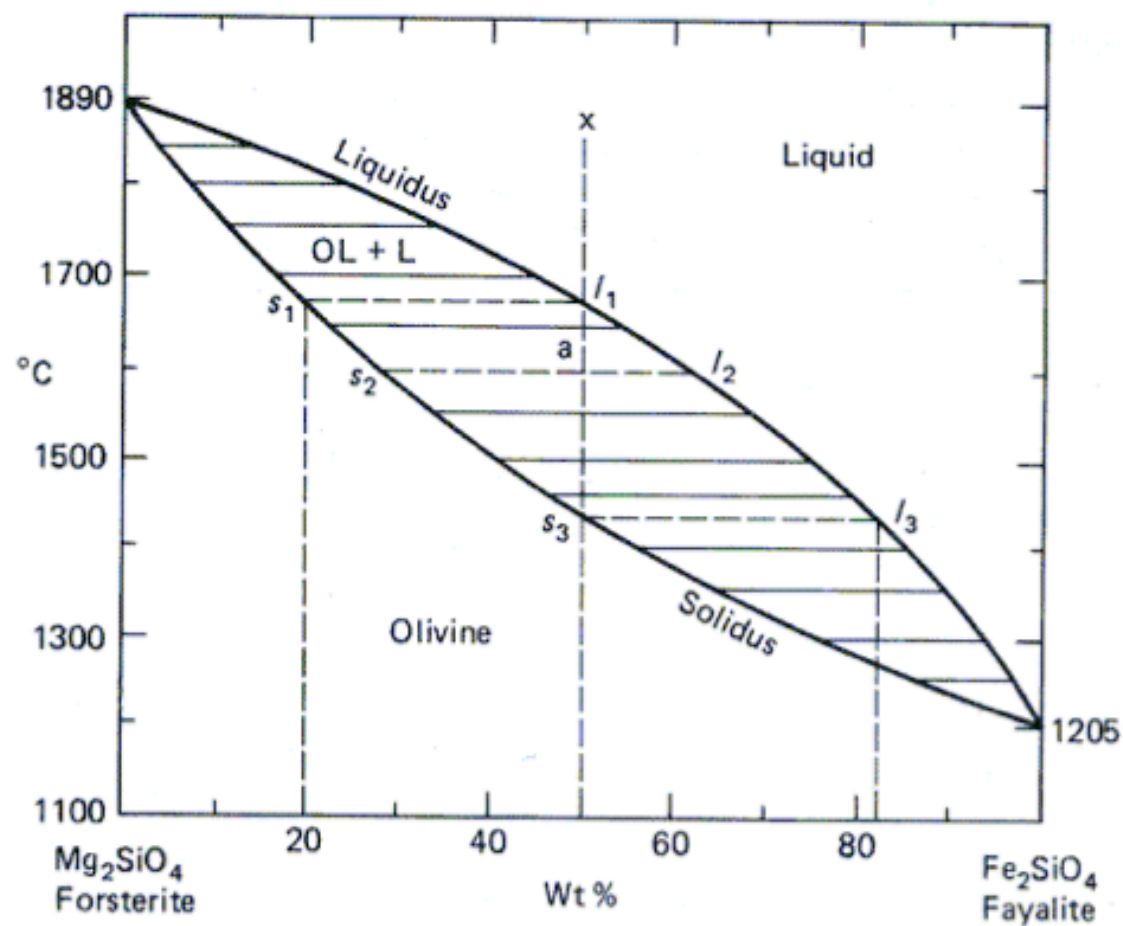
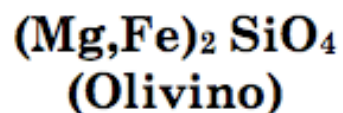
fraccionada



Sistema Forsterita-Fayalita



$\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
(sustitución isovalente)



P=cte