

1. Equilibrio de Fases : Sistemas Unitarios

Regla de las Fases de Gibbs para $C = 1$:

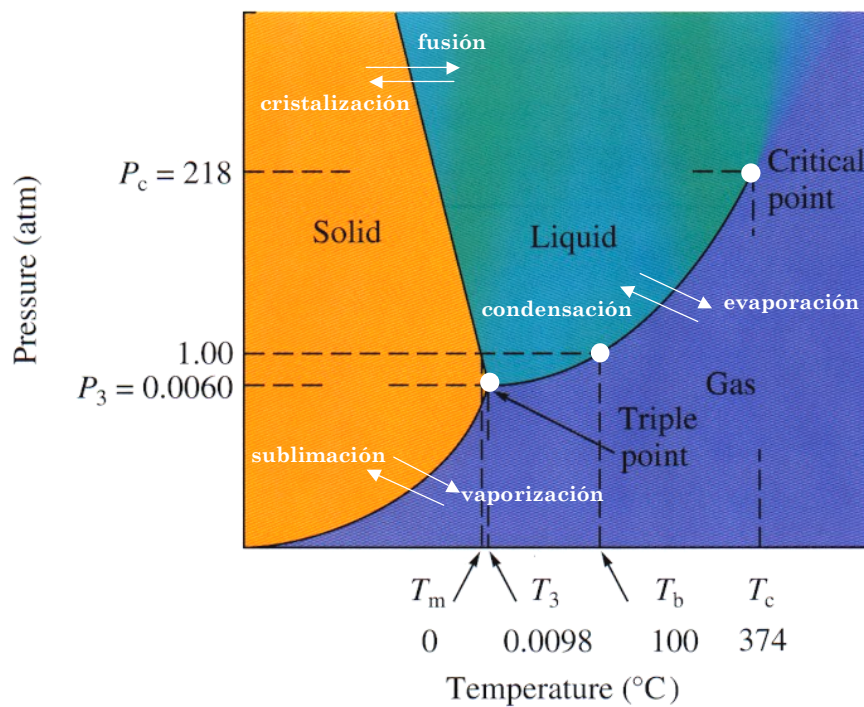
$$F + P = C + 2$$

$$P = 3 - F$$

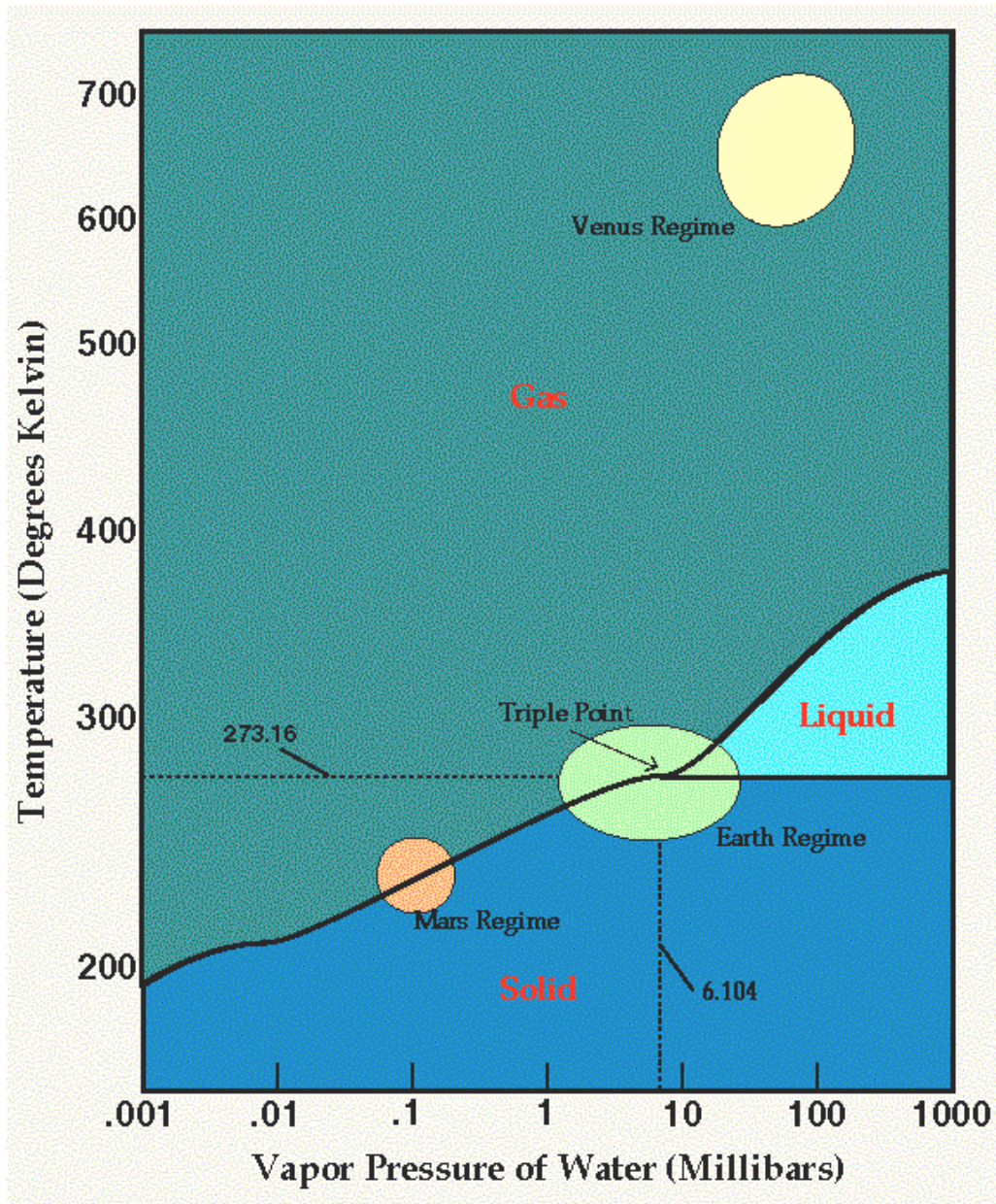
Recordemos que para $C = 1$:

- los campos de estabilidad son bivariantes
- las líneas de equilibrio son univariantes
- los puntos de equilibrio son invariantes

Sistema H_2O



El sistema H_2O y el estado del agua en el Sistema Solar



Cálculo de Líneas de Equilibrio

Recordemos que en sistemas de 1 componente, a lo largo de una línea univariante coexisten 2 fases en equilibrio. Para el caso del sistema CaCO_3 , la calcita y aragonito coexisten en el equilibrio, de tal forma que:

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

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

Recordando una de las Ecuaciones Fundamentales de la Termodinámica:

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

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

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

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

Ecuación de Clapeyron

Recordando la definición de Energía Libre de Gibbs, para T y p constantes (sobre la línea de equilibrio):

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H - T\Delta S$$

Y como sabemos que sobre la línea los potenciales químicos se igualan, por lo que:

$$\Delta G_{p,T} = 0$$

$$\Delta H = T\Delta S$$

Y reemplazando en la Ecuación de Clapeyron tenemos la forma alternativa de esta ecuación:

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

Calcularemos ahora la **línea de equilibrio** para la transformación calcita-aragonito.

Formula	Forma	ΔH_f° kJmol ⁻¹	ΔG_f° kJmol ⁻¹	S° Jmol ⁻¹ K ⁻¹	V° cm ³ mol ⁻¹
CaCO ₃	calcita	-1206,92	-1128,79	92,9	36,934
CaCO ₃	aragonito	-1207,13	-1127,75	88,7	34,150

Sólo mirando la tabla, podemos deducir que la calcita es **estable** y el aragonito es **metaestable** en condiciones estándar (25°C, 1 atm), ya que:

$$\Delta G_f^\circ [\text{calcita}] < \Delta G_f^\circ [\text{aragonito}]$$

Debemos considerar primero el efecto de la presión en el $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$:

$$(\partial G / \partial p)_T = V$$

$$(\partial \Delta G / \partial p)_T = \Delta V$$

Integrando:

$$\Delta G_p^\circ - \Delta G_{1 \text{ bar}}^\circ = \int_{1 \text{ bar}}^{p_{\text{equil.}}} \Delta V^\circ dp = \Delta V^\circ (p_{\text{equil}} - 1)$$

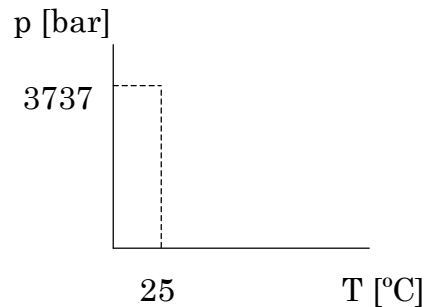
Utilizando los datos: $\Delta G_{1 \text{ bar}}^\circ = \Delta G_f^\circ [\text{calcita}] - \Delta G_f^\circ [\text{aragonito}] = 1,04 \text{ [kJ/mol]}$
 $\Delta V_{1 \text{ bar}}^\circ = V^\circ [\text{calcita}] - V^\circ [\text{aragonito}] = -2,784 \text{ [cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{]}$

$$1 \text{ [cm}^3\text{]} = 0.10 \text{ [J/bar]}$$

Ahora podemos calcular la presión de equilibrio a 25[°C]:

$$\begin{aligned} \cancel{\Delta G_p^\circ} - \Delta G_{1 \text{ bar}}^\circ &= \Delta V^\circ (p_{\text{equil}} - 1) \\ -1040 \text{ [J/mol]} &= -2.784 \times 0.10 \text{ [J/mol/bar]} (p - 1) \\ p_{\text{eq}} &= 3737 \text{ [bar]} \end{aligned}$$

Ahora tenemos un punto de referencia dentro del sistema p-T, donde sabemos que la calcita está en equilibrio con el aragonito:



Para poder dibujar la línea de equilibrio entre la calcita y aragonito, debemos calcular la pendiente mediante la Ecuación de Clapeyron:

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

$$\Delta S^{\circ} = 88,7 - 92,9 = -4,2 \text{ [J/mol/K]}$$

$$\Delta V^{\circ} = -2,784 \text{ [cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

$$dp/dT = -4,2 \text{ [J/mol.K]} / -2,784 \times 10^{-6} \text{ [J/bar.mol]}$$

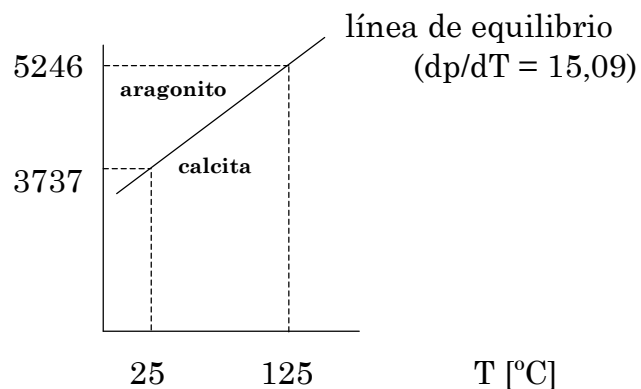
$$dp/dT = 15,09 \text{ [bar/°C]}$$

Y si nos damos un rango arbitrario de 100[°C], calculamos por regla de tres simple el incremento en bares:

$$15,09 \text{ [bar]} \rightarrow 1 \text{ [°C]}$$

$$x \text{ [bar]} \rightarrow 100 \text{ [°C]}$$

$$x = 1509 \text{ [bar]}$$



2. Equilibrio de Fases : Sistemas Binarios

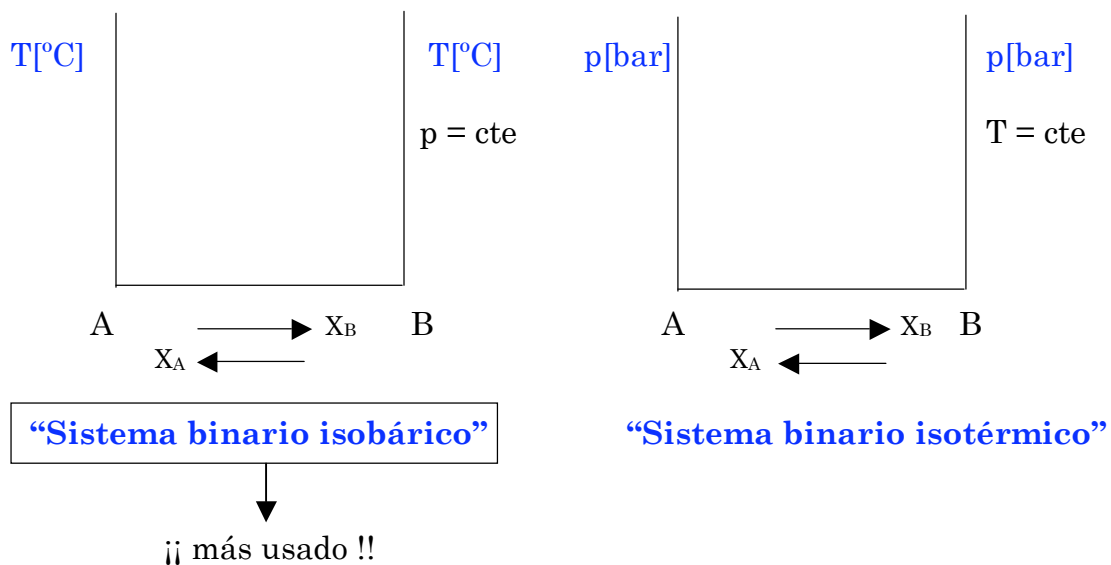
Introducción

Los **sistemas binarios** son aquellos que están compuestos de 2 componentes ($C = 2$). En Geología, estos sistemas son los más pedagógicos y diagnósticos para expresar el comportamiento de:

- sistemas fundidos sometidos a cristalización (**solidificación de un magma**)
- sistemas sólidos sometidos a fusión (**fusión de rocas ígneas**)

Debido a la presencia de 1 componente más, el sistema se transforma en una mezcla de dos entidades mínimas e independientes, que expresan la composición química total del sistema.

Ya que la composición de la mezcla varía entre 2 extremos (2 componentes), debemos expresar gráficamente el sistema de la siguiente forma:



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)

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**:

$$F + P = C + 1$$

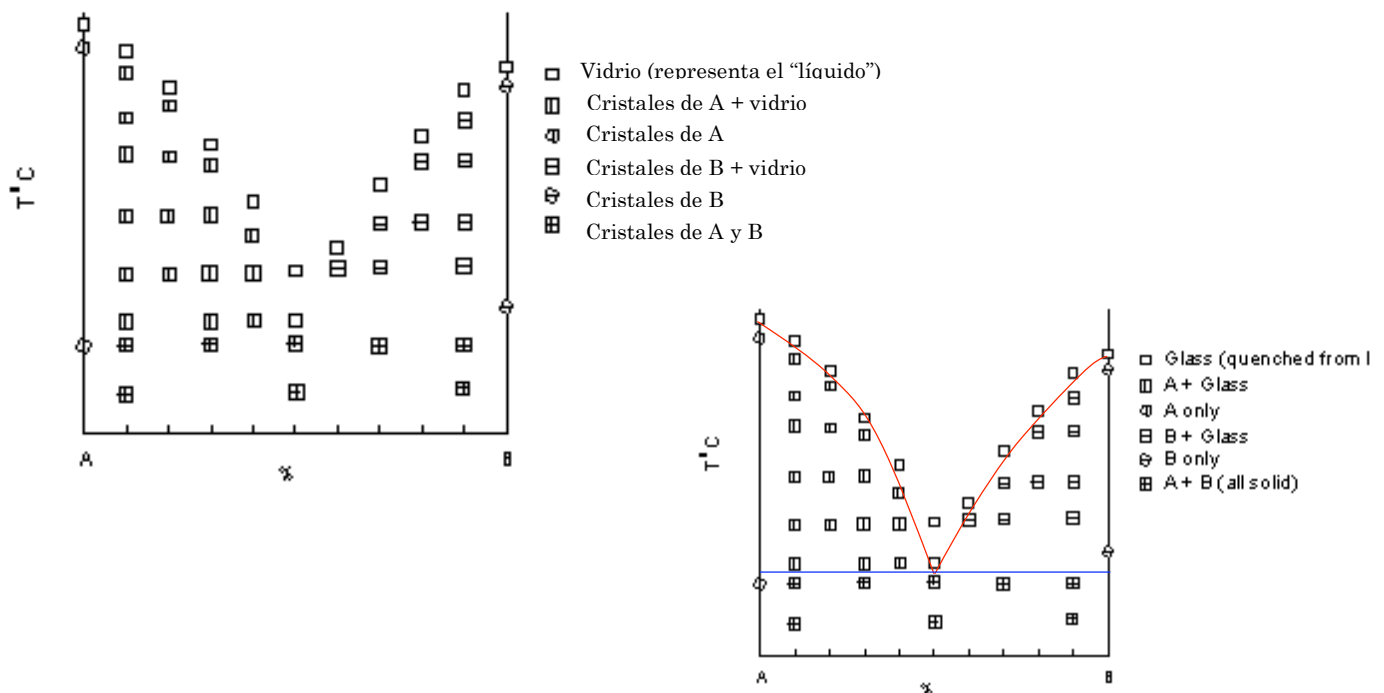
En consecuencia, para sistemas binarios isobáricos el número de fases presentes será:

$$P = 3 - F$$

Construcción Experimental

Los diagramas de fase binarios son el resultado de estudios experimentales de enfriamiento de fundidos silicatados artificiales de composición conocida. La técnica se denomina “quenching”, y corresponde al enfriamiento controlado del sistema a presión constante.. Consideremos el enfriamiento de once muestras de fundido de composición de diferentes composiciones.

Enfriamiento rápido controlado (quenching) de la muestras en un horno (furnace)



Sistemas Binarios Isobáricos

Tipos de Sistemas

1. Sistemas Binarios sin solución sólida (Diagrama Eutéctico Simple)

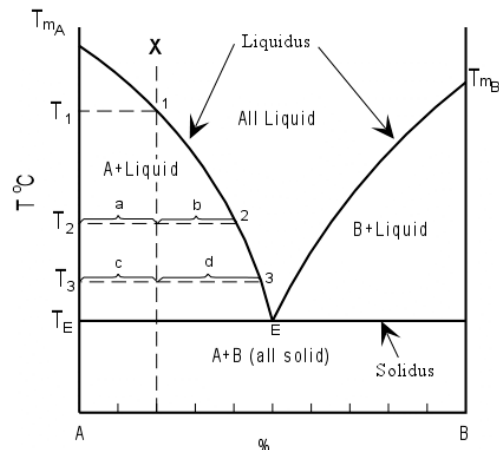


Figure 1

2. Sistemas Binarios (SB) con solución sólida

SB con solución sólida **completa**

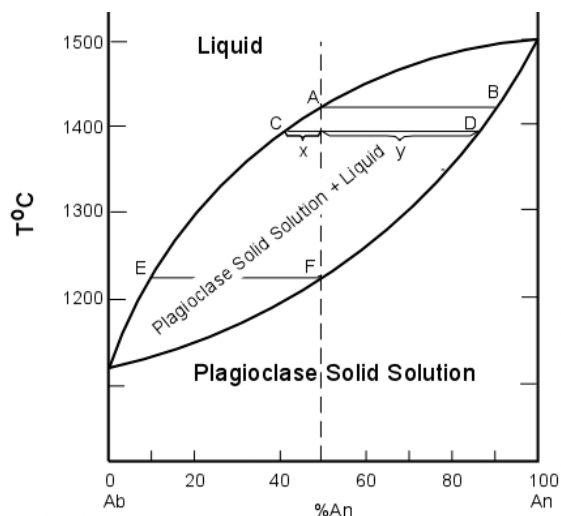


Figure 3

SB con solución sólida **parcial**

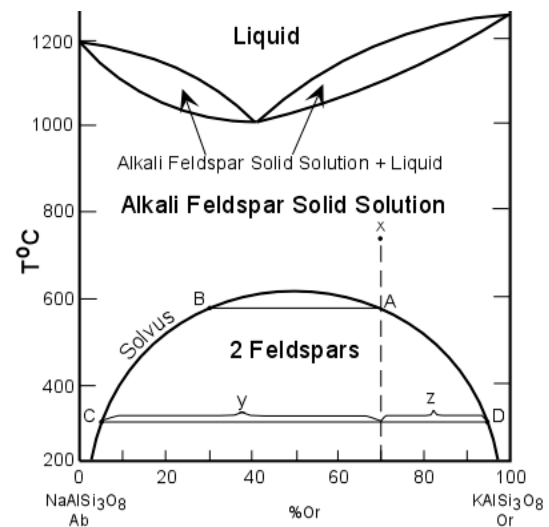
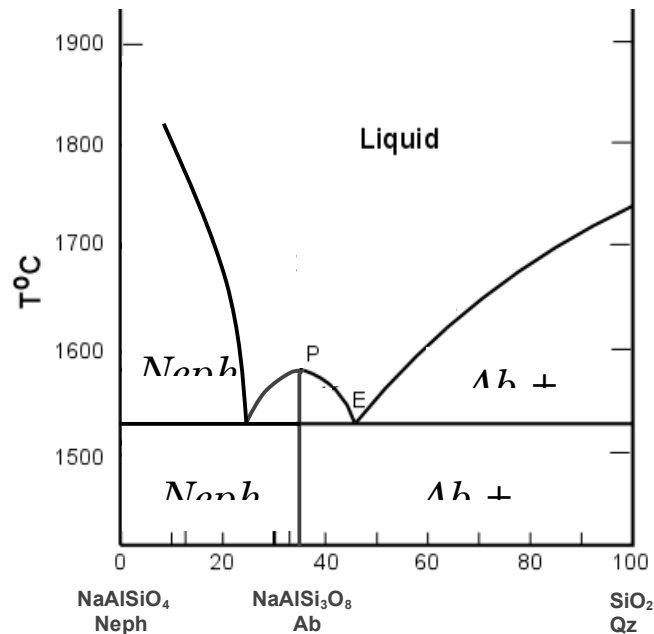


Figure 4

3. Sistemas Binarios **con reacción** (SBR) (o formación de compuesto intermedio)

- SBR con punto de **fusión congruente**



- SBR con punto de **fusión incongruente**: el Diagrama Peritético

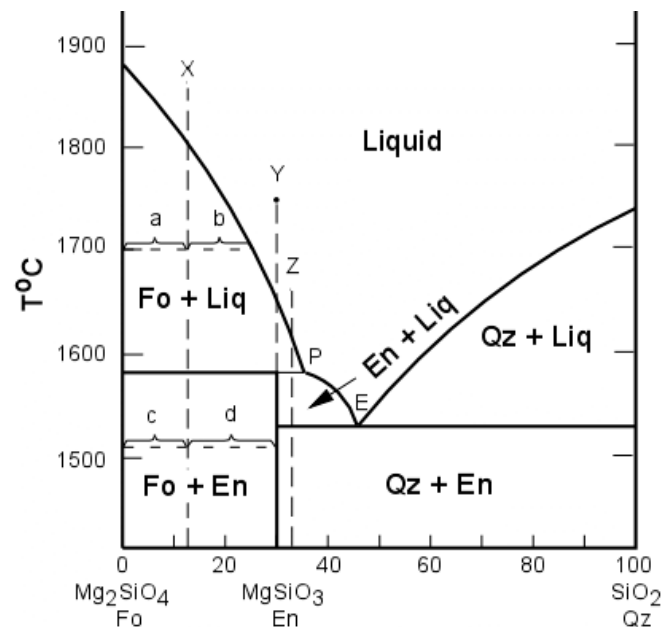
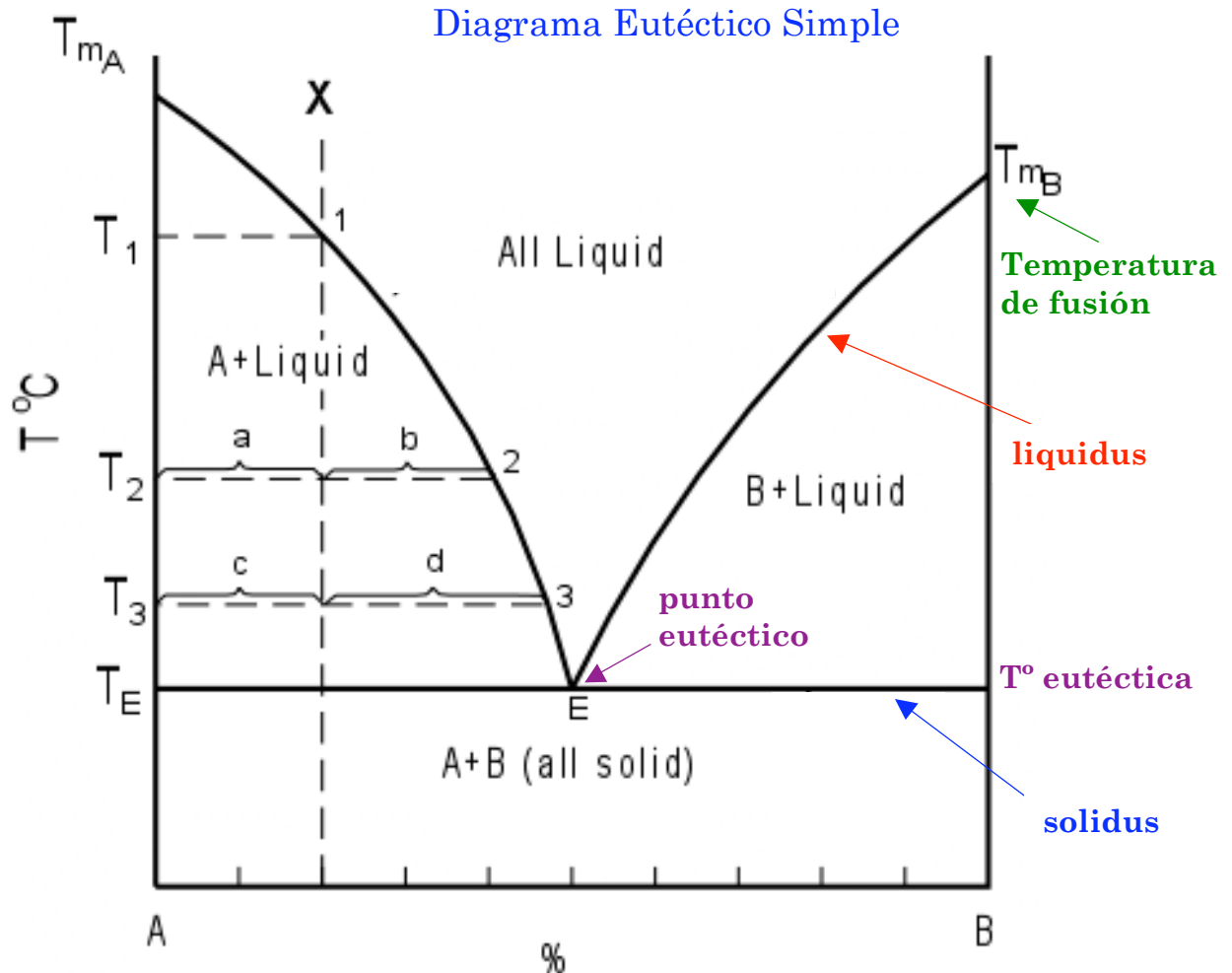


Figure 2

1. Sistemas Binarios isobáricos sin solución sólida

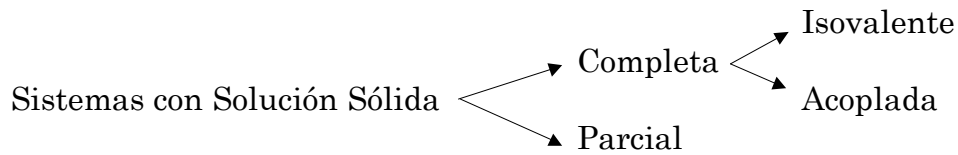


Utilizando la Regla de las Fases:

$$F = 3 - P$$

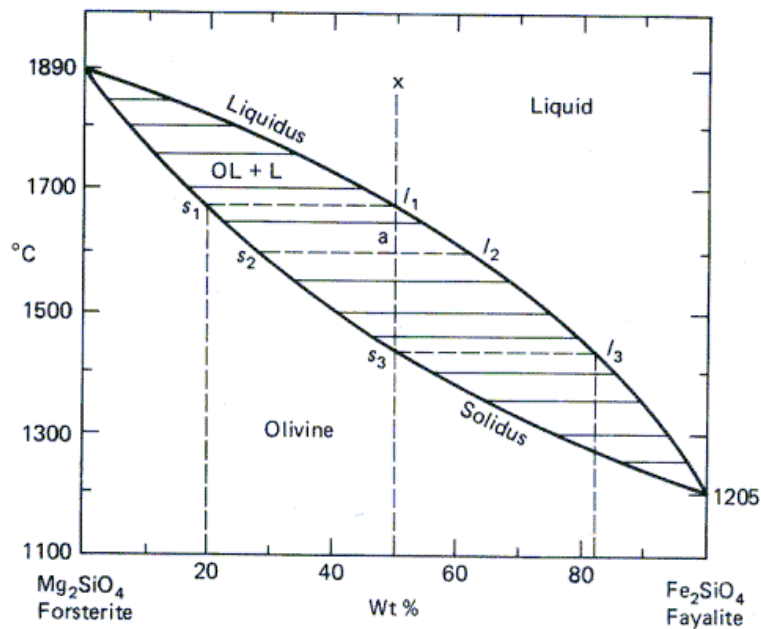
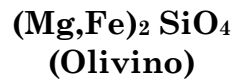
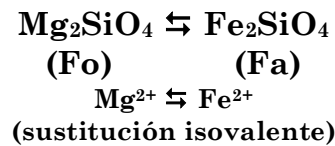
- **campo del líquido:** 1 sola fase, por ende es un **campo bivariante**
- **liquidus:** al aparecer una fase sólida ($P=2$) tenemos $F=1$ **línea univariante**
- **campo de líquido más sólido:** tenemos 2 fases, $F=1$ **campo univariante**
- **eutético:** están en equilibrio 2 fases sólidas y la última gota de líquido, tenemos 3 fases y $F=0$ **punto Invariante**
- **solidus:** están en equilibrio 2 fases sólidas y la última gota de líquido, tenemos 3 fases y $F=0$ **línea invariante** (temperatura eutética).
- **campo de sólidos:** 2 sólidos ($P=2$), $F=1$, **campo univariante**

2. Sistemas Binarios isobáricos con solución sólida



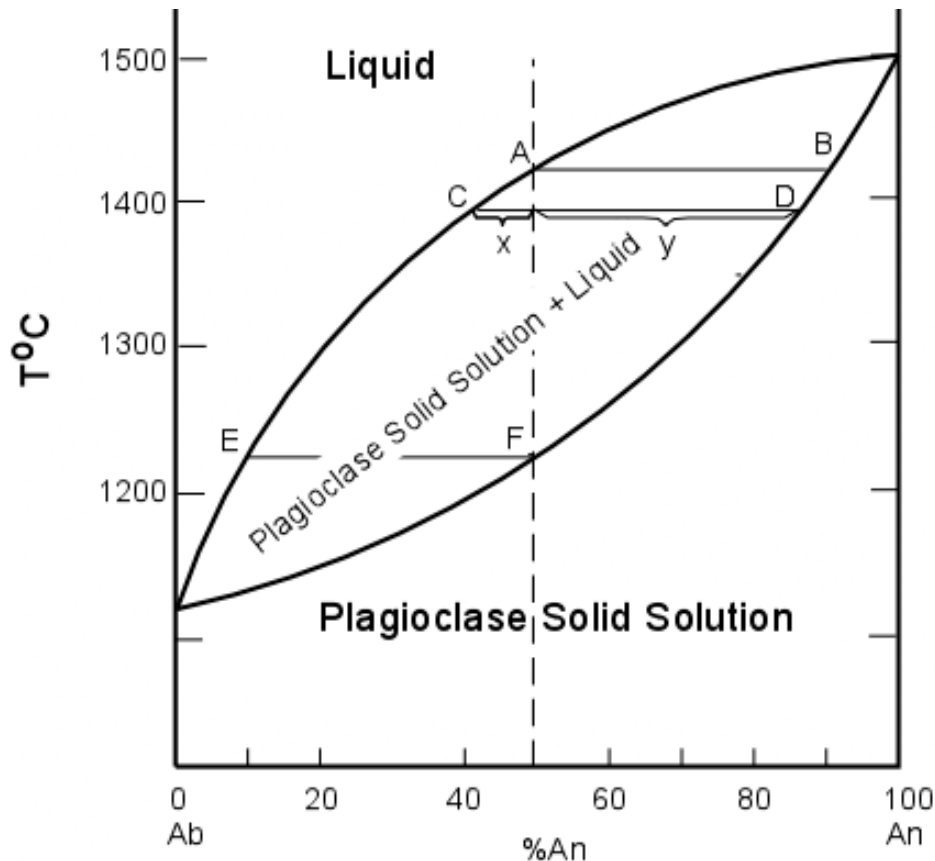
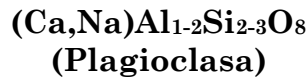
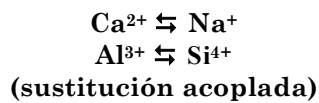
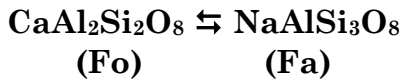
2.1 Solución Sólida Completa con Sustitución Isovalente

Tomemos como ejemplo el sistema Forsterita-Fayalita, que describe el comportamiento del olivino en procesos de cristalización magmática. El olivino forma una **solución sólida completa con sustitución isovalente**, es decir, una aleación natural en la cual el Mg y el Fe bivalentes se sustituyen:



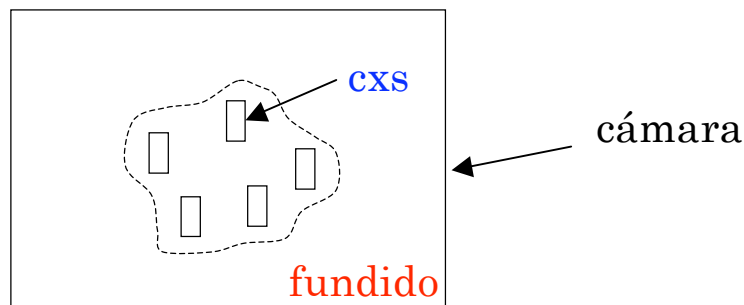
2.2 Solución Sólida Completa con Sustitución Acoplada

Tomemos como ejemplo el sistema Albita-Anortita, que describe el comportamiento de las plagioclasas en procesos de cristalización magmática (por ejemplo la serie continua de Bowen). La plagioclase forma una **solución sólida completa con sustitución acoplada**, es decir, una aleación natural en la cual el Ca y el Na, de distinta valencia, se sustituyen entre sí junto con el reemplazo acoplado de Si y Al, con el fin de mantener la neutralidad de la estructura.



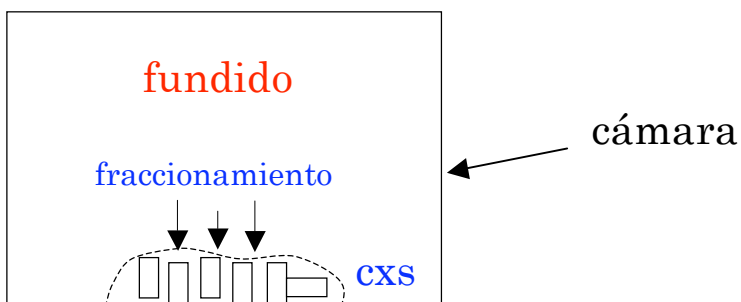
- **Cristalización/Fusión en Equilibrio**

- La composición final de los cristales (sólido) **es idéntica** a la composición inicial del fundido (líquido), independiente del camino de cristalización.
- Los cristales se mantienen en contacto o equilibrio con el líquido durante toda la evolución de la cristalización.



- **Cristalización/Fusión Fraccionada**

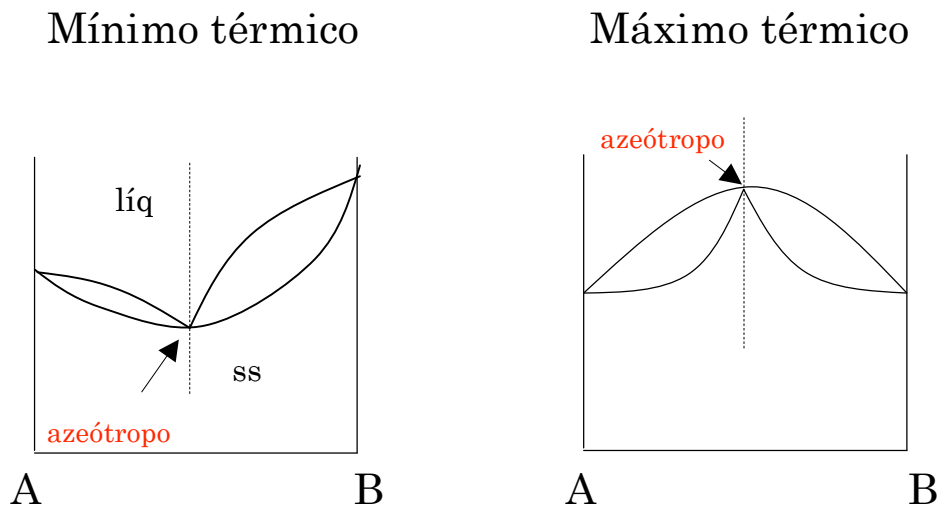
- La composición final de los cristales (sólido) **es diferente** a la composición inicial del fundido (líquido).
- Los cristales son separados o fraccionados del líquido por procesos físicos en la cámara magmática, por lo que pierden el equilibrio con el líquido.



Solución sólida completa con máximo o mínimo térmico

Corresponden a variaciones del sistema binario con solución sólida completa. La diferencia radica en la presencia de un **punto azeótropo**, que puede corresponder a un mínimo o máximo térmico según sea el caso:

Azeótropos



Los **azeótropos** (sean mínimo o máximos térmicos) no son puntos **eutécticos**

Al cristalizar, pasamos de un líquido de composición “x” directamente a un sólido de composición “x”, sin pasar por pasos intermedios de “cxs + líq”.

En el azeótropo, la composición del líquido es igual a la del sólido.

2.2 Solución Sólida Parcial

Tomemos como ejemplo el sistema Albíta-Ortoclasa. A altas temperaturas, estos dos componentes forman una **solución sólida completa isovalente**. Sin embargo, bajo determinadas condiciones de temperatura y composición (“gap de miscibilidad”), la estructura cristalina de solución sólida homogénea Ab-Or se hace inestable. Este proceso se conoce como **exsolución** o **desmezcla** o **separación**, y corresponde a la separación de una solución sólida homogénea en dos soluciones sólidas inmiscibles, bajo la línea del “solvus”.

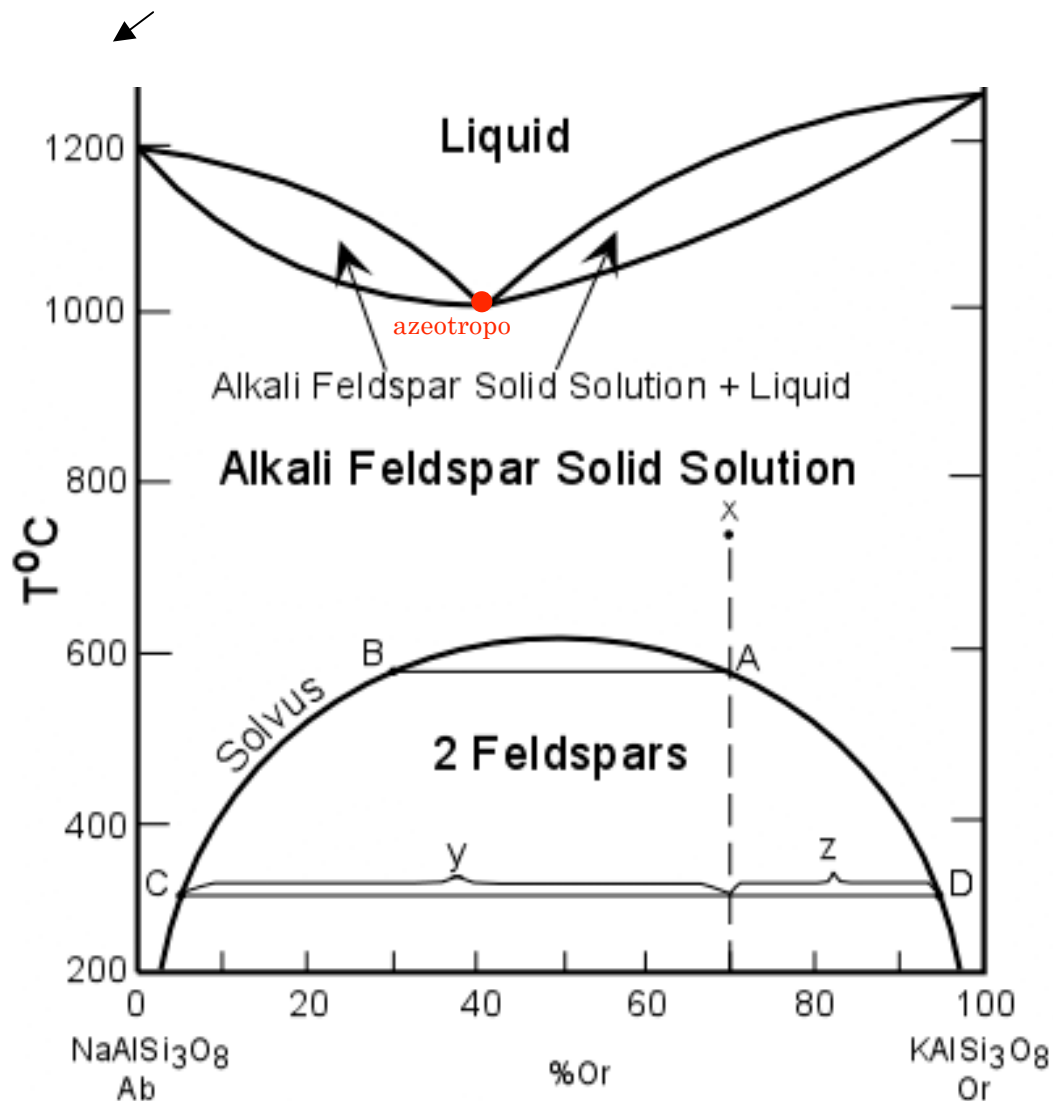
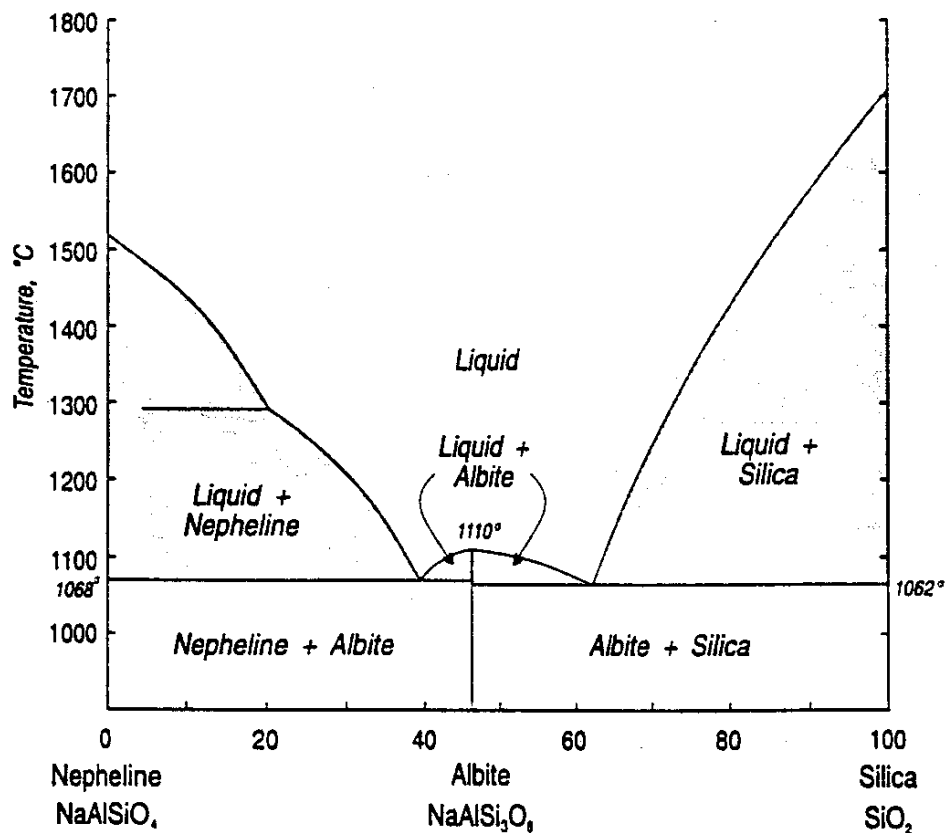
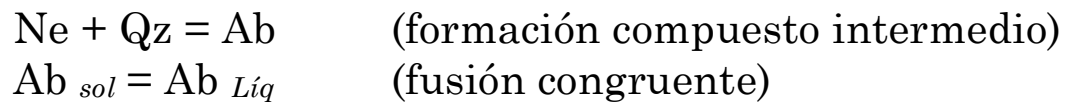


Figure 4

2. Sistemas Binarios isobáricos con reacción

2.2 Sistemas con reacción:

formación de compuesto con punto de fusión congruente



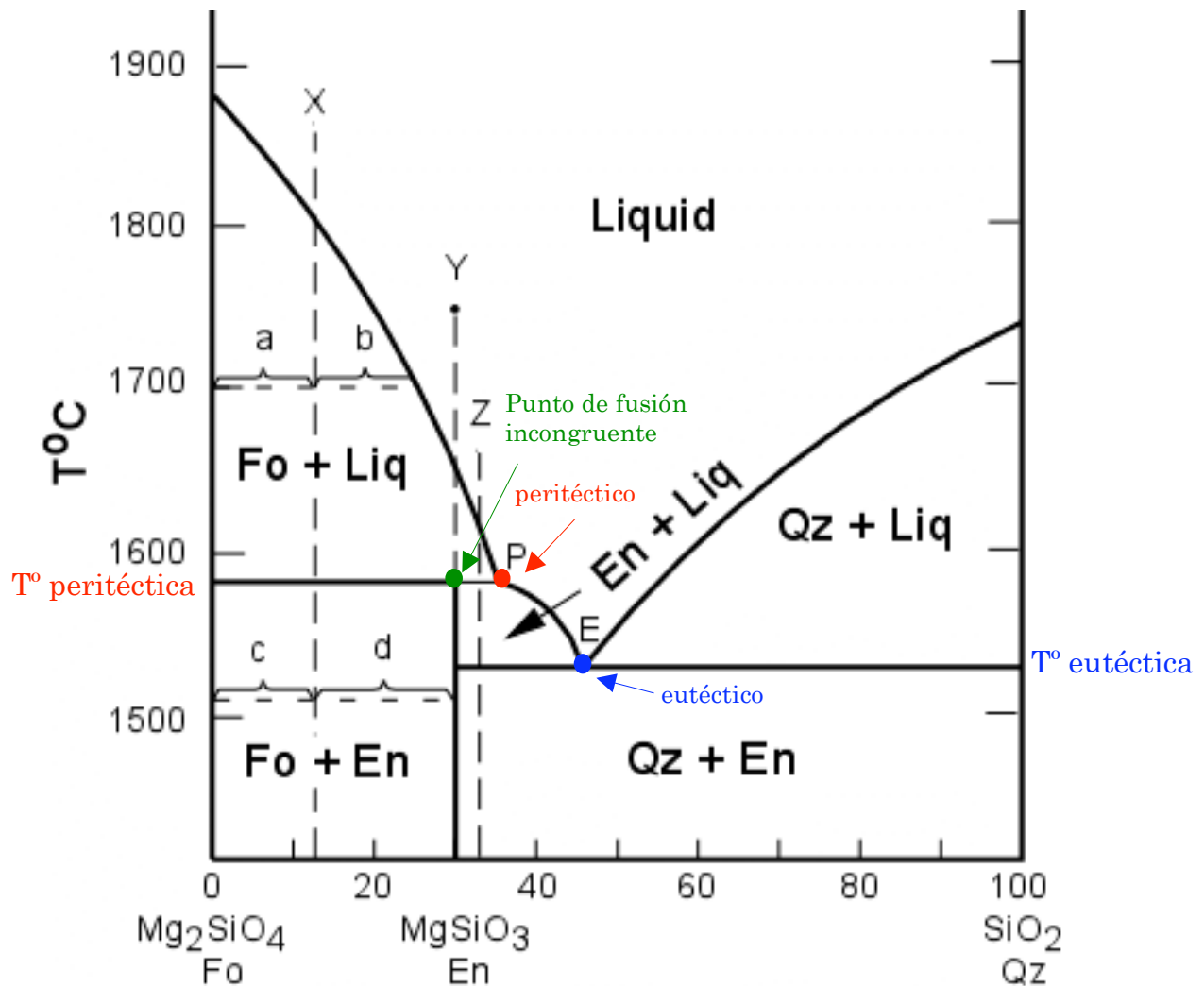
Fusión congruente: el líquido resultante de la fusión tiene la misma composición del sólido (azeótropo).

2.3 Sistemas con reacción:

formación de compuesto con punto de fusión incongruente

$\text{Fo} + \text{Qz} = \text{En}$ (formación compuesto intermedio)

$\text{En} = \text{Fo} + \text{Liq}_P$ (fusión incongruente)



Fusión incongruente: el líquido resultante de la fusión NO tiene la misma composición del sólido (reacción peritética). En estos sistemas no existe máximo térmico.

3. Equilibrio de Fases : Sistemas Ternarios

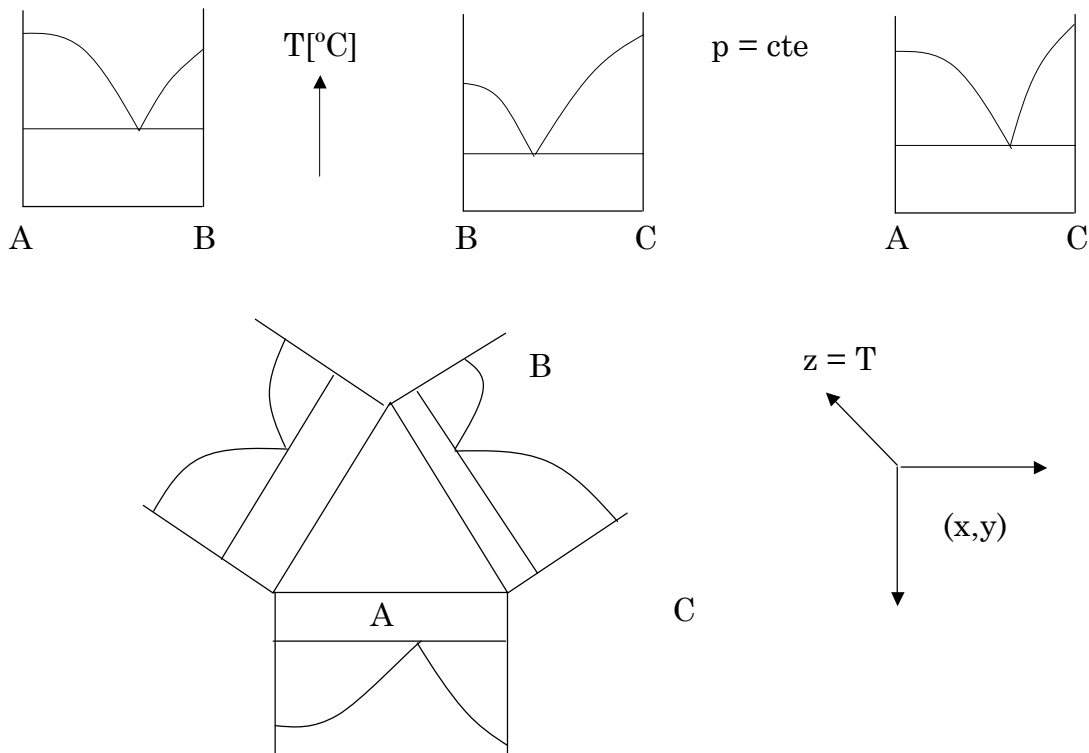
Introducción

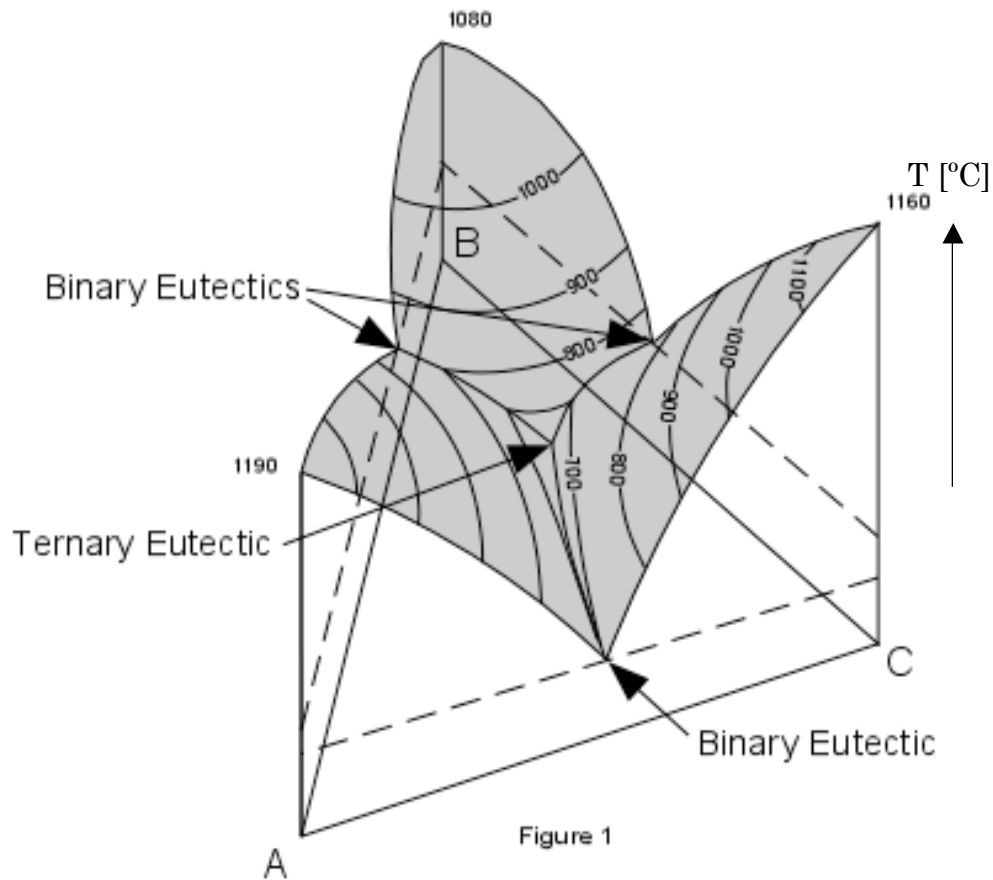
Los **sistemas ternarios** son aquellos que están formados de 3 componentes ($C = 3$). En Petrología Ígnea, estos sistemas permiten modelar en forma mas realista los fenómenos de cristalización y fusión, como por ejemplo:

- Cristalización de fundidos silicáticos ácidos (sistemas graníticos)
- Fusión de rocas ultrabásicas lherzolíticas (fusión del manto)

La construcción de un **diagrama ternario** requiere del conocimiento de tres sistemas binarios isobáricos. Al integrar dichos sistemas por sus extremos, cada componente define el vértice de un triángulo en el plano (x,y), y la variable temperatura queda ubicada en el eje vertical (z). De esta forma, el sistema ternario representa un volumen prismático.

Ejemplo: sistema A-B-C

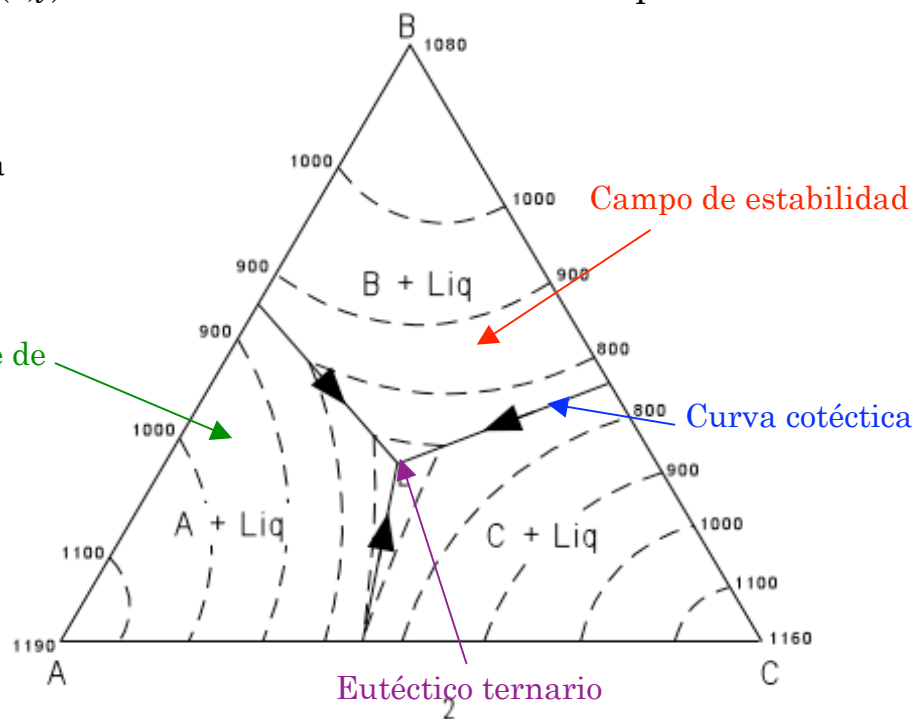




Proyección en (x,y)

Diagrama ternario

Isotermas (superficie de liquidus)

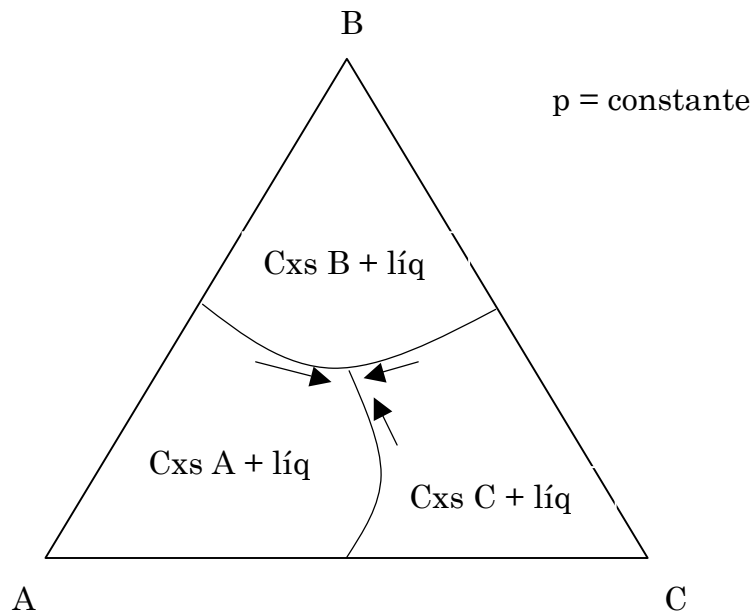


La superficie del diagrama (x,y) representa la superficie de liquidus

Para sistemas ternarios ($C = 3$), utilizamos la **Regla Condensada de la Fases de Gibbs**:

$$F + P = C + 1$$

$$F + P = 4$$

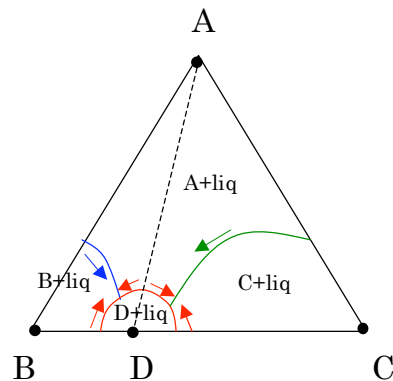


En consecuencia:

- campos de estabilidad (2 fases: cxsA + líq) son **bivariantes**.
- líneas de equilibrio cotéticas (3 fases: cxsA+cxsB+líq) son **univariantes**
- el eutéctico ternario (4 fases: cxsA+cxsB+cxsC+líq) es **invariante**

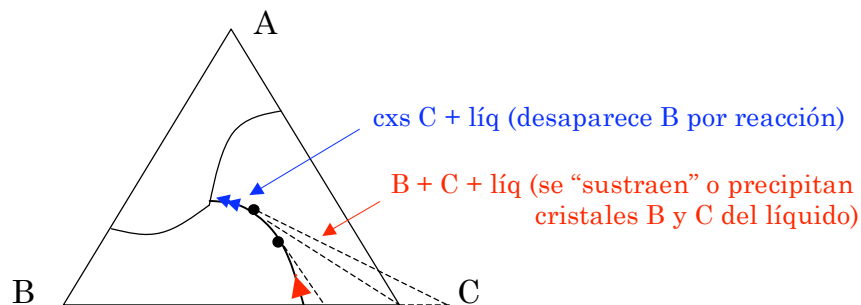
Teorema de Alkemade

1. Una **línea de Alkemade** corresponde a una línea recta que conecta las composiciones de dos fases cuyos campos de estabilidad (campos de fase primarios) comparten una curva cotéctica común.



¿Cuántas líneas de Alkemade?

2. Las líneas de Alkemade dividen un diagrama ternario en una serie de triángulos menores. Para sistemas sin formación de compuestos intermedios, las aristas del triángulo corresponden a las líneas de Alkemade del sistema.
3. La intersección de una línea de Alkemade con su correspondiente cotéctica representa el **máximo de temperatura** a lo largo de dicha curva.
4. Si una curva cotéctica o su tangente **intersecta** a la correspondiente línea de Alkemade, esta porción de la cotéctica será una **curva de sustracción**, simbolizada por una flecha en el sentido del descenso de temperatura. A lo largo de la curva, precipitan cristales de B y C, más un líquido.



5. Si una curva cotéctica, o su tangente, **no intersecta** su correspondiente línea de Alkemade (sino su extensión), entonces esa porción de la cotéctica se denomina **curva de reacción**. A lo largo de esa curva, los cristales de B formados previamente desaparecen por reacción con el líquido (ganamos un grado de libertad), mientras que C cristaliza normalmente en forma única.