

## 12. Transiciones de fase en sistemas multicomponente

Fluidos compuestos por diferentes tipos de partículas interactuantes pueden exhibir una transición de fase con segregación, esto es, en la cual aparece una separación del fluido en regiones compuestas mayoritariamente por partículas de una única componente química. El ejemplo más simple de este tipo de transición ocurren las mezclas binarias.

### 12.1. Mezclas binarias

Antes de analizar el fenómeno vamos a derivar un conjunto de relaciones termodinámicas particulares para este tipo de sistema que nos serán útiles. El potencial de Gibbs para una mezcla binaria compuesta por  $N_1$  moles de tipo 1 y  $N_2$  moles de tipo 2 es

$$G = G(T, P, N_1, N_2) = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2$$

y un cambio diferencial en el potencial de Gibbs viene dado por

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

El potencial de Gibbs molar  $g = G/N$  es

$$g = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2$$

A  $T$  y  $P$  constantes la energía libre de Gibbs es una función homogénea de primer orden de los números de moles (propiedad que se deriva de la homogeneidad de la relación fundamental energética), esto es,  $G(T, P, \lambda N_1, \lambda N_2) = \lambda G(T, P, N_1, N_2)$ . Eligiendo  $\lambda = 1/N$  tenemos que  $g = g(T, P, x_1)$ , donde hemos usado que  $x_1 + x_2 = 1$ .

El potencial químico de la componente 1 viene dado por

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_2} = g + N \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T, P} \left( \frac{\partial x_1}{\partial N_1} \right)_{N_2} = g + (1 - x_1) \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T, P} \quad (340)$$

En forma semejante

$$\mu_2 = \left( \frac{\partial G}{\partial N_2} \right)_{T, P, N_1} = g - x_1 \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T, P} \quad (341)$$

donde hemos usado que

$$\left( \frac{\partial x_1}{\partial N_1} \right)_{N_2} = \frac{x_2}{N} \quad \left( \frac{\partial x_1}{\partial N_2} \right)_{N_1} = -\frac{x_1}{N}$$

Vemos así que, al igual que  $g$ , los potenciales químicos dependen de los números molares solamente a través de la fracción molar de una de sus componentes. A partir de las expresiones anteriores es fácil demostrar también que

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T, P} = (1 - x_1) \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T, P} \quad (342)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{T, P} = -x_1 \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T, P} \quad (343)$$

Las condiciones de estabilidad termodinámica establecen que  $G$  debe ser una función convexa de los números molares (parámetros extensivos). Si llamamos  $\mu_{i,j} \equiv (\partial \mu_i / \partial N_j)_{P, T}$ , tenemos entonces que

$$\mu_{1,1} > 0 \quad \mu_{2,2} > 0 \quad (344)$$

y para variaciones conjuntas de  $N_1$  y  $N_2$

$$\mu_{1,1} \mu_{2,2} - \mu_{1,2} \mu_{2,1} \geq 0 \quad (\mu_{1,2} = \mu_{2,1}) \quad (345)$$

A partir de la ecuación de Gibbs-Duhem para  $T$  y  $P$  constantes

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0$$

es posible demostrar que

$$N_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} + N_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} = 0$$

y

$$N_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{T,P,N_1} + N_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} \right)_{T,P,N_1} = 0$$

A partir de estas ecuaciones y usando las ecuaciones (343) y (342) es posible demostrar que las condiciones (344) y (345) se reducen a

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (346)$$

(la demostración queda como ejercicio para el lector). Esto es, la estabilidad química en una mezcla binaria requiere que el potencial de Gibbs molar sea una función convexa de la fracción molar. Una violación de esta condición de estabilidad implica una transición de fase en la cual coexistirán dos fases con diferentes fracciones molares, esto es, fases con diferentes fracciones molares de cada una de las componentes. Para entender como puede ocurrir esto debemos analizar la dependencia de  $g$  con  $x_1$ .

Consideremos una mezcla con fracción molar  $x_1$  y supongamos que inicialmente tenemos las dos componentes puras en dos cámaras separadas por una pared impermeable, ambas a la misma temperatura y presión. El potencial de Gibbs molar será entonces

$$g^0 = x_1 \mu_1^0 + (1 - x_1) \mu_2^0$$

donde  $\mu_j^0$  son los potenciales químicos de las componentes puras. Si retiramos la pared restrictiva se producirá la mezcla y tendremos un cambio en el potencial  $g = u - T s + P v$  dado por

$$\Delta g = \Delta u - T \Delta s$$

(el volumen molar de la mezcla no cambia). Dado que el estado mezclado es más desordenado que el estado separado, la entropía necesariamente aumenta. Vamos asumir que el cambio en la entropía es el mismo que ocurre en una mezcla de gases ideales, esto es

$$\Delta s = -R [x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)]$$

Mezclas cuya entropía de mezcla satisface esta ecuación se conocen como *soluciones regulares*. Un análisis simple muestra que  $\Delta s$  es una función positiva, simétrica de  $x_1$  en torno a  $x_1 = 1/2$ , punto en el cual presenta un máximo y se anula para  $x_1 \rightarrow 0$  y  $x_1 \rightarrow 1$ , como se muestra en la figura 30b. Notemos también que  $\Delta s$  tiene pendiente infinita en dichos puntos. El cambio en la entropía por

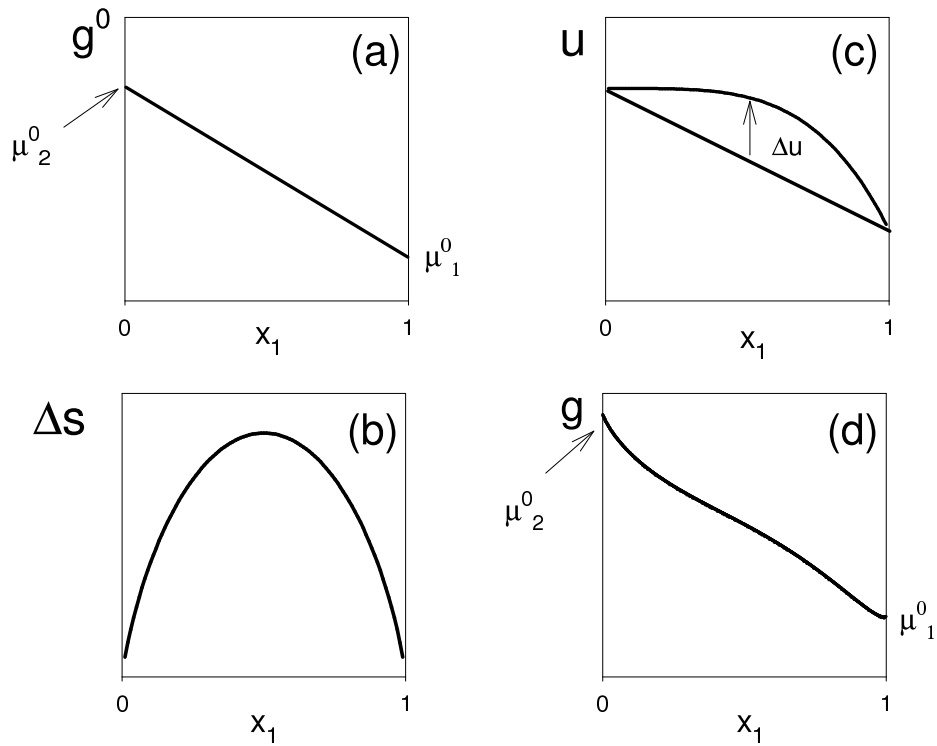


Figura 30: Contribuciones al potencial de Gibbs molar de una mezcla binaria. (a) Potencial de componentes aisladas. (b) Entropía de mezcla. (c) Energía de la mezcla. (d) Forma típica del potencial de Gibbs molar.

lo tanto da una contribución negativa  $-T\Delta s$  al potencial de Gibbs molar que es independiente de la naturaleza de las componentes químicas.

El cambio en la energía asociado con la mezcla depende de la energía de interacción entre las moléculas disímiles  $V_{12}$ , comparado con la energía de interacción entre moléculas de una misma sustancia  $V_{11}$  y  $V_{22}$ . Podemos tener una idea acerca de la contribución de la mezcla a la energía mediante un modelo basado en algunas suposiciones simples. Supongamos que cada molécula interactúa en promedio con  $z$  otras moléculas y supongamos que  $z$  es independiente del tipo de moléculas. La energía molar inicial será<sup>3</sup>

$$U^0 = \frac{1}{2}z [N_1 V_{11} + N_2 V_{22}]$$

y por lo tanto

$$u^0 = \frac{1}{2}z [x_1 V_{11} + (1 - x_1) V_{22}]$$

Si la mezcla es completamente aleatoria, una partícula cualquiera tendrá una probabilidad  $x_1$  de que en su entorno cercano de  $z$  partículas haya una partícula de tipo 1 y una probabilidad  $1 - x_1$  de que haya una partícula de tipo 2. La energía final es por lo tanto

$$u = \frac{1}{2}z [x_1^2 V_{11} + (1 - x_1)^2 V_{22} + 2x_1(1 - x_1) V_{12}]$$

y la energía de mezcla

$$\Delta u = \frac{1}{2}z x_1(1 - x_1) [2V_{12} - V_{11} - V_{22}]$$

Si la energía de interacción entre moléculas disímiles es mayor que el promedio de las energías de interacción entre moléculas del mismo tipo, la energía de mezcla es positiva y por lo tanto la mezcla es energéticamente desfavorable. Las contribuciones a  $\Delta g$  se muestran en la figura 30. Vemos que la entropía de mezcla siempre contribuye a la convexidad de  $g$  (la mezcla es siempre entrópicamente favorable). Este término compite con la energía de mezcla que es una función cóncava de  $x_1$ . El parámetro que regula esta competencia es la temperatura. A temperaturas suficientemente altas el término entrópico siempre domina y el sistema homogéneo es estable para cualquier valor de  $x_1$ . Por debajo de cierta temperatura crítica, el término energético compensa la entropía y produce una región de inestabilidad, como se ilustra en la figura 31. Notemos que el gradiente de  $\Delta u$  es siempre finito, mientras que  $\Delta s$  tiene pendiente infinita en los bordes  $x_1 = 0, 1$ . Así, para toda temperatura  $T > 0$  existen siempre regiones de estabilidad global, ya que el término entrópico siempre domina suficientemente cerca de  $x_1 = 0$  y  $x_1 = 1$ .

El análisis de las condiciones de equilibrio es enteramente análogo al de una transición en un sistema simple. Supongamos que tenemos dos fases  $I$  y  $II$  coexistiendo en equilibrio con fracciones molares  $x_1^I$  y  $x_1^{II}$  y potenciales  $g^I$  y  $g^{II}$  respectivamente. Supongamos además  $x_1^I < x_1^{II}$ , esto es, la fase  $I$  está predominantemente compuesta por partículas de tipo 2 y la fase  $II$  está predominantemente compuesta por partículas de tipo 1. En equilibrio tendremos

$$\mu_1^I = \mu_1^{II}$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II}$$

Usando las Ecs.(340) y (341) tenemos

<sup>3</sup>No estamos considerando la contribución a la energía interna de la energía cinética de las partículas, ya que esta es independiente de la mezcla y por lo tanto no contribuye al cambio  $\Delta u$ .

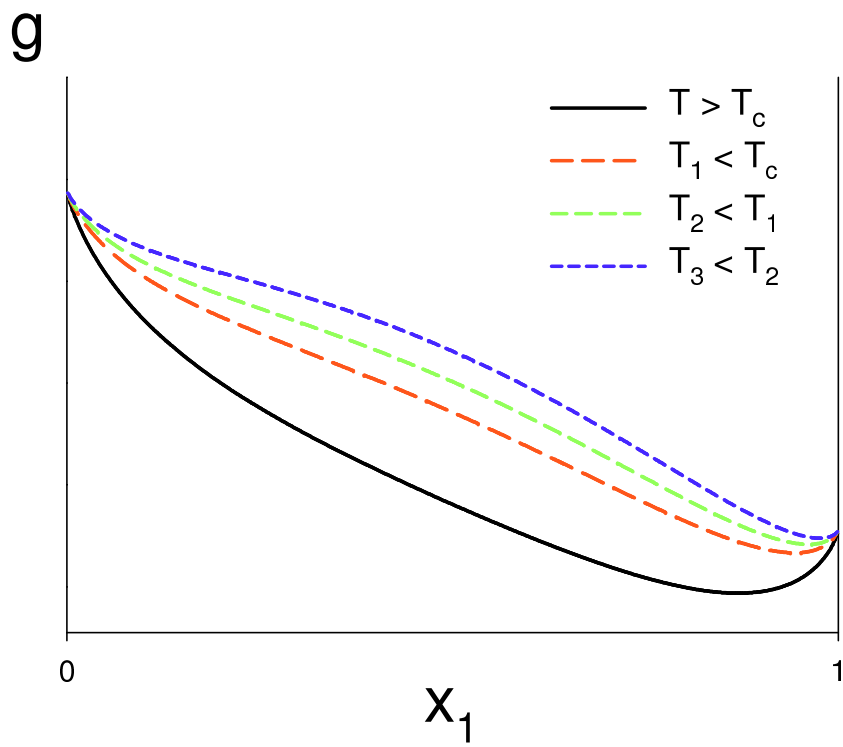


Figura 31: Potencial de Gibbs molar de una mezcla binaria con energía de mezcla positiva para diferentes temperaturas.

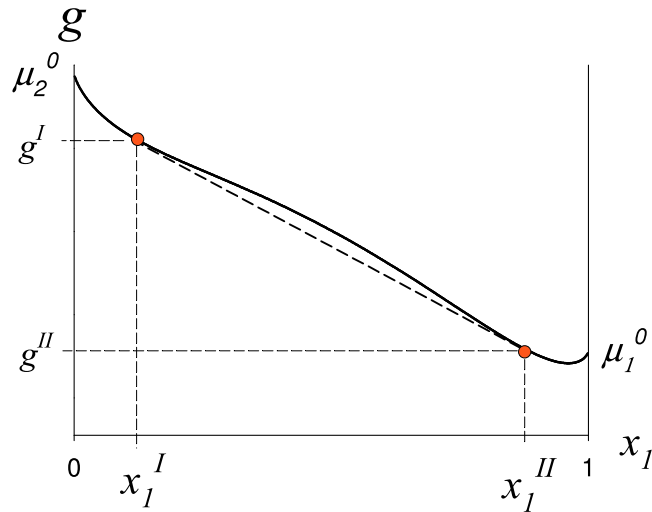


Figura 32: Potencial de Gibbs molar esquemático de una mezcla binaria con separación de fases. Los puntos con tangente común son los valores de equilibrio en la coexistencia de fases.

$$g^I + (1 - x_1^I) \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P}^I = g^{II} + (1 - x_1^{II}) \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P}^{II}$$

$$g^I - x_1^I \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P}^I = g^{II} - x_1^{II} \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P}^{II}$$

Combinando estas ecuaciones obtenemos

$$\left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P}^I = \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P}^{II}$$

y

$$(x_1^I - x_1^{II}) \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P}^I = g^I - g^{II}$$

Estas expresiones nos dicen que los puntos  $x_1^I$  y  $x_1^{II}$  poseen una tangente común, la cual corresponde por lo tanto a la relación fundamental termodinámica que restaura la convexidad de  $g$  (ver Fig.32).

Supongamos ahora que tenemos la mezcla inicialmente en equilibrio a una temperatura  $T > T_c$  con una fracción molar  $x_1$  y bajamos a temperatura a un valor final  $T < T_c$  y dejamos equilibrar. La mezcla se separará en dos fases con fracciones molares  $x_1^I$  y  $x_1^{II}$ , cuyos valores estarán determinados por la temperatura final. Podemos preguntarnos que fracción de la mezcla se encuentra en cada fase, esto es, nos preguntamos acerca de las *concentraciones*, definidas como

$$c_I \equiv \frac{N^I}{N} \quad c_{II} \equiv \frac{N^{II}}{N}$$

donde  $N^I = N_1^I + N_2^I$  y  $N^{II} = N_1^{II} + N_2^{II}$ . Dado que

$$x_1^I = \frac{N_1^I}{N^I} \quad x_1^{II} = \frac{N_1^{II}}{N^{II}}$$

tenemos

$$x_1 = \frac{N_1}{N} = \frac{N_1^I + N_1^{II}}{N} = \frac{x_1^I N^I + x_1^{II} N^{II}}{N} = x_1^I c_I + x_1^{II} c_{II}$$

junto con la condición

$$c_I + c_{II} = 1$$

De estas dos últimas ecuaciones podemos despejar las concentraciones:

$$c_I = \frac{x_1^{II} - x_1}{x_1^{II} - x_1^I}$$

$$c_{II} = \frac{x_1 - x_1^I}{x_1^{II} - x_1^I}$$

Las concentraciones siguen la regla de la palanca.

La ausencia de una solución estable homogénea a bajas temperaturas se conoce como **gap de solubilidad**. A medida que la temperatura aumenta el gap de solubilidad se estrecha, esto es, los valores de  $x_1^I$  y  $x_1^{II}$  se aproximan a  $x_1$ , convergiendo a dicho valor para  $T = T_c$ . La determinación del punto crítico resulta más fácil en términos de las ecuaciones de estado, esto es, de los potenciales químicos. Tomemos por ejemplo  $\mu_2 = \mu_2(T, P, x_1)$ . De la Ec.(343) vemos que en las regiones estables termodinámicamente (esto es, las regiones en que  $g$  tiene curvatura positiva)  $(\partial\mu_2/\partial x_1)_{P,T} < 0$ , mientras que en la región inestable tendremos  $(\partial\mu_2/\partial x_1)_{P,T} > 0$ . En los puntos de cambio de curvatura de  $g$  la derivada de  $\mu_2$  se anula y por lo tanto  $\mu_2$  tendrá un máximo y un mínimo. De esta manera, un gráfico cualitativo de  $\mu_2$  en función de  $x_1$  tendrá la misma apariencia que las isotermas de Van der Waals  $P$  vs.  $v$ . En el punto crítico se produce el colapso de las dos soluciones  $x_1^I$  y  $x_1^{II}$  y por lo tanto la curva  $\mu_2(x_1)$  presenta un punto de inflexión horizontal. Así, las condiciones en el punto crítico son

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,P}^c = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_2}{\partial x_1^2}\right)_{T,P}^c = 0$$

El diagrama de fases esquemático en el espacio  $(x_1, T)$  se muestra en la Fig.33.

## 12.2. Equilibrio entre mezclas sólidas y líquidas

Daremos a continuación una descripción breve del equilibrio entre fases sólidas y líquidas en mezclas binarias.

Un aspecto esencial de la solidificación de una mezcla líquida es que el sólido tendrá en general una composición diferente al líquido, como veremos en seguida. Como resultado, a medida que avanza la solidificación, la composición tanto del líquido como del sólido que se está formando cambia. La mezcla líquida por supuesto se mantiene homogénea debido a que las moléculas en la misma tienen alta movilidad; el sólido, por el contrario, acabará con una composición inhomogénea

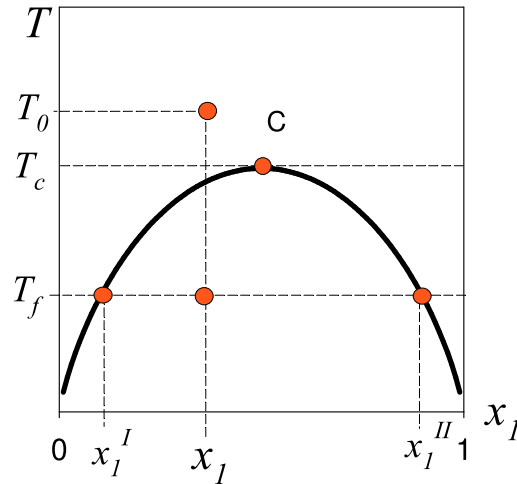


Figura 33: Diagrama de fases para una mezcla binaria.  $C$  es el punto crítico. Si una mezcla homogénea, inicialmente a  $T_0 > T_c$  se enfría por debajo de  $T_c$ , la misma se separará en dos fases segregadas con fracciones molares  $x_1^I$  y  $x_1^{II}$ , cuyas concentraciones respectivas se encuentran determinadas por la regla de la palanca.

como resultado del cambio de composición a medida que la solidificación avanza. Para una mezcla, el proceso de solidificación se extiende sobre un intervalo de temperaturas, en lugar de tener lugar a una temperatura única como en el caso de una sustancia pura.

La Fig.34 ilustra este comportamiento. Consideremos una mezcla binaria que presenta una fase sólida y una líquida, sin gap de solubilidad en ninguno de los dos casos. El potencial de Gibbs tanto de la fase líquida como de la fase sólida será una función convexa de  $x_1$  para cualquier valor de este parámetro. No obstante, las curvas de potencial en cada una de las fases a la misma temperatura en general serán diferentes, como se muestra en la Fig.34a. En particular, esto ocurrirá si las sustancias puras 1 y 2 presentan diferentes temperaturas de fusión  $T_{f2} < T_{f1}$ . En este caso existe un cruce de las curvas cuando  $T_{f2} < T < T_{f1}$ . El cruce de ambos potenciales que se muestra en la Fig.34a implica una pérdida de convexidad global (no local) entre los puntos de igual tangente, correspondientes a las fracciones molares  $x_1^L$  y  $x_1^S$  del líquido y el sólido respectivamente. Para temperaturas  $T > T_{f1}$  ambas sustancias puras serán líquidas, y por lo tanto la curva del potencial del líquido para cualquier fracción molar debe estar por debajo de la del sólido. Conversamente, para temperaturas  $T < T_{f2}$  la curva del líquido para cualquier fracción molar debe estar por encima de la del sólido. Así, al aumentar la temperatura de  $T_{f2}$  a  $T_{f1}$ , la curva del potencial de líquido debe desplazarse hacia arriba relativa a la del sólido. Si se grafican las fracciones molares  $x_1^L$  y  $x_1^S$  en función de la temperatura se obtiene un diagrama de fases como el que se muestra en la Fig.34b. Las curvas que limitan la región de coexistencia en este diagrama son llamadas de *liquidus* y *solidus* respectivamente.

Es claro que un diagrama de fases semejante se obtiene para el caso de una transición gas-líquido en una mezcla binaria sin gap de solubilidad. Sin embargo, existe una diferencia fundamental entre ambos casos que se puede apreciar como sigue. Supongamos una mezcla con transición líquido-sólido del tipo antes explicada con una composición inicial  $x_1^L$  a una temperatura inicial  $T_0$  por encima de la línea del liquidus (ver Fig.35). Si se enfría la mezcla, cuando la temperatura alcanza el valor  $T_1$  sobre el liquidus, el sólido se comienza a formar con composición  $x_1^S$ . Esta fase es rica en la componente 1 y por lo tanto el líquido ve reducida su fracción molar de la misma. Si se continúa disminuyendo la temperatura, a medida que procede la solidificación tanto la fracción molar del



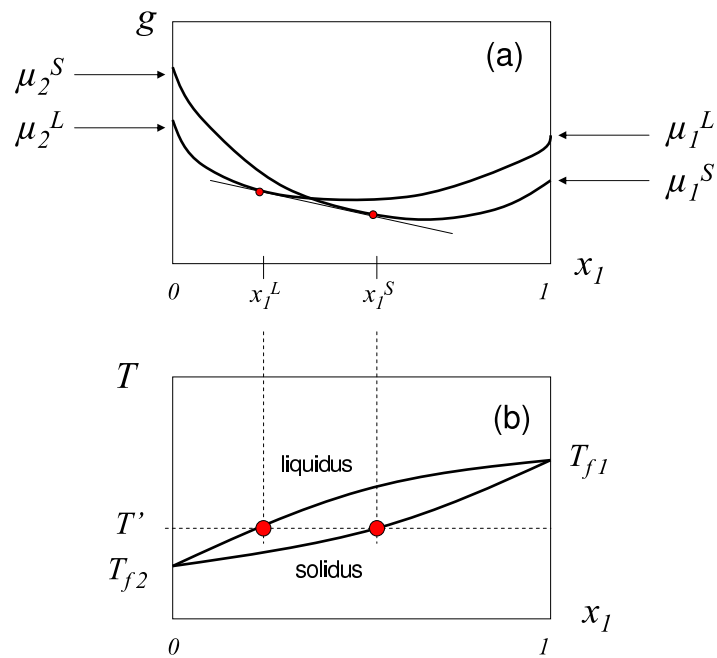


Figura 34: Equilibrio entre fases sólida y líquida de una mezcla binaria, de las cuales ninguna presenta gap de solubilidad. (a) Potencial de Gibbs molar de las fases sólida y líquida para una temperatura  $T'$  entre las temperaturas de fusión de las componentes puras  $T_{f2} < T' < T_{f1}$ . (b) Diagrama de fases correspondiente.

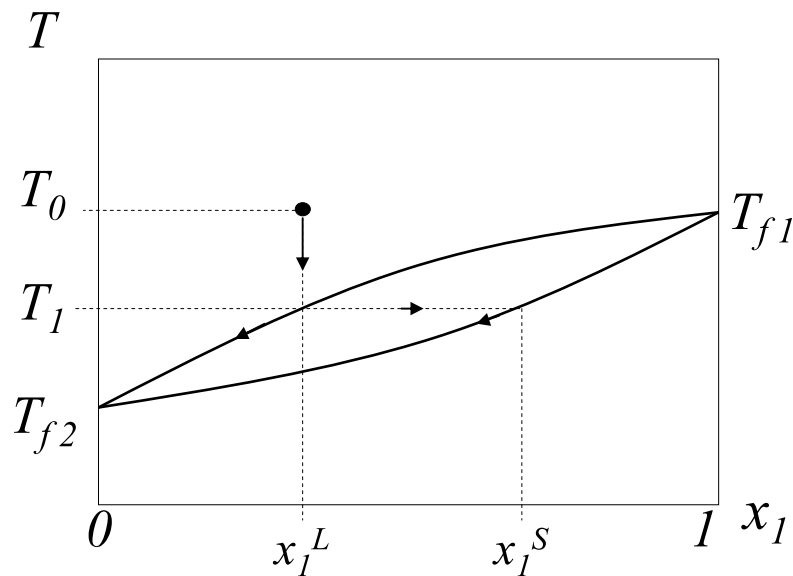


Figura 35: Cambio en la composición durante la solidificación de una mezcla binaria.

líquido como la del sólido disminuyen, moviéndose a lo largo de las líneas del liquidus y el solidus como se indica en la Fig.35. Dado que las moléculas en el sólido no tienen movilidad, el mismo presentará una composición inhomogénea. Esto no ocurre en el caso de una transición gas-líquido: una vez que todo el gas ha licuado, la composición final es la misma que la inicial.

Los diagramas de fase reales pueden ser extremadamente complicados. Puede haber gap de solubilidad tanto en la fase sólida como líquida. También pueden existir diversas fases sólidas con diferentes estructuras cristalinas, las cuales pueden coexistir con el líquido.

En la Fig.36 se ilustra el comportamiento típico para el caso en que existen dos fases sólidas de diferentes estructuras cristalinas (denominadas  $\alpha$  y  $\beta$ ), asociadas a cada una de las componentes de una mezcla binaria. Suponemos que el líquido no presenta gap de solubilidad para el intervalo de temperaturas de interés. Las energías libres molares de las formas cristalinas puras decaen inicialmente al incorporar la segunda componente, debido al gradiente infinito de la entropía de mezcla para<sup>4</sup>  $x = 0$  y  $x = 1$ . A medida que se incorpora más sustancia de una de las dos componentes, la estructura cristalina comienza a ser energéticamente desfavorable para la segunda componente, lo cual lleva finalmente a un incremento de la energía libre. Así, cada una de estas curvas presenta un mínimo como función de  $x$ .

Por otra parte, la energía libre molar del líquido presenta un mínimo ancho, como resultado de la predominancia de la entropía de mezcla para todo valor de  $x$  (recordemos que el líquido no presenta gap de solubilidad). Para cualquier composición, el líquido es siempre más desordenado que el sólido. Así, la energía libre del líquido es inferior a las de ambas fases sólidas a altas temperaturas. A medida que la temperatura disminuye, el efecto entrópico pierde peso frente a las diferencias de

<sup>4</sup>De aquí en más vamos a omitir el subíndice 1 de la fracción molar para simplificar la notación

energía y la curva del líquido sube respecto de las de las fases sólidas. La Fig.36 ilustra las diferentes etapas del proceso de fusión. A altas temperaturas (a) el líquido tiene menor energía libre que ambas fases sólidas para cualquier composición. Al disminuir la temperatura la curva del líquido cruza primero la de la fase sólida con mayor temperatura de fusión (en este ejemplo la sustancia 1) y surge una región de equilibrio heterogeneo, consistente en líquido coexistiendo con sólido  $\beta$  con alta concentración de la sustancia 1 (Fig.36b). Al continuar disminuyendo la temperatura, la curva del líquido cruza la del sólido  $\alpha$  en  $x = 0$  y surge una segunda región de coexistencia entre el líquido y una fase  $\alpha$  compuesta en su mayoría por la sustancia 2 (Fig.36c). El potencial del líquido continúa aumentando a medida que disminuye la temperatura y el rango de composiciones para las cuales el líquido es estable se estrecha, hasta que desaparece cuando las dos tangentes coinciden (Fig.36d). Esta condición define una temperatura mínima única a la cual el líquido puede existir. Esta se denomina **temperatura eutéctica** y la correspondiente fracción molar **composición eutéctica**. A temperaturas inferiores a la eutéctica (e) el sistema presenta un gap de solubilidad simple entre las dos fases sólidas.

En la (Fig.36f) se muestra el diagrama de fases temperatura-composición a presión constante de este sistema.

Un líquido con la composición  $x_{eu}$  se conoce como *solución eutéctica*. Una solución eutéctica solidifica rápidamente y de manera homogénea, lo que le confiere propiedades mecánicas importantes en metalurgia. El sólido eutéctico, presenta una macroestructura heterogénea, generalmente compuesta de láminas alternadas de ambas fases de unos pocos micrones de espesor.

Notemos que el punto eutéctico  $(x_{eu}, T_{eu})$  es un punto triple en el que coexisten las dos fases sólidas y el líquido. Los valores de composición y temperatura en este punto dependen de la presión. Así, al variar la presión tendremos una línea de puntos triples, en acuerdo con la regla de las fases de Gibbs.

