

ESTUDIO DE SOLUCIONES METALICAS. (I): APLICABILIDAD Y LIMITACIONES DE ALGUNOS MODELOS TERMODINAMICOS*

JAIME VALDERRAMA N., ERNESTO COMBARIZA
RODOLFO MORENO F. **

RESUMEN

Se presentan y analizan las características centrales de los modelos termodinámicos energéticos basados en la interacción por pares entre un átomo y sus próximos vecinos.

Se discute la aplicabilidad de estos modelos a sistemas metálicos binarios.

Se concluye sugiriendo posibles alternativas para el refinamiento de estos modelos.

ABSTRACT

The pair-wise interaction energy models are presented. The applicability, limitations and possible refinements of the models is discussed.

INTRODUCCION

Las características termodinámicas de los diferentes sistemas metálicos poseen una importancia doble. De una parte, permiten un análisis de las condiciones de equilibrio —información básica en metalurgia extractiva; de otra, constituyen una guía en el estudio de las características internas de un sistema, la cual es generalmente utilizada para enriquecer y estimular estudios teóricos tendientes a racionalizar el comportamiento físico-químico de estos sistemas.

* (Trabajo financiado por la Decanatura de Investigaciones de la Universidad del Valle).

** Facultad de Ciencias Departamentos de Física y Química de la Universidad del Valle.

A pesar del creciente aumento de las medidas experimentales en esta área, existe sin embargo un apreciable vacío en la información termodinámica de interés tecnológico. En la actualidad se dispone de valores termodinámicos para cerca de una tercera parte de los 3160 sistemas binarios formados entre elementos metálicos. En muchos casos la información se aplica exclusivamente a composiciones específicas de las fases líquidas o sólidas. Para aleaciones ternarias y de ordenes superiores la información es aún más escasa. La necesidad frecuente de estimar valores termodinámicos para condiciones bajo las cuales no existen medidas experimentales o cuando se precisa extrapolar valores medidos a regiones no exploradas experimentalmente, ha estimulado los esfuerzos en el desarrollo y perfeccionamiento de modelos termodinámicos.

La naturaleza de estos modelos permite clasificarlos en dos grupos: teóricos fundamentales y fenomenológicos.

Los modelos teóricos (1, 2, 3, 4) se basan esencialmente en la evaluación de las interacciones iónicas y electrónicas entre los componentes del sistema y la obtención de relaciones que permitan calcular la energía interna del mismo. Estos modelos implican una representación clara de los aspectos mecánico-cuánticos de las fuerzas de unión en metales puros y aleaciones. En este campo la físico-química no ha logrado resultados cuantitativos contundentes y por ende el desarrollo y aplicabilidad de estos modelos son muy limitados.

Los modelos teóricos fracasan en la representación de valores termodinámicos de sistemas metálicos, aún en los casos más sencillos, de forma que el análisis de su potencialidad práctica reviste en general poco interés.

Los modelos fenomenológicos o energéticos constituyen aproximaciones sencillas basadas en consideraciones generales sobre la energía, rango de interacción y distribución configuracional del conjunto de átomos que forman el sistema metálico. La simpleza y éxito relativo de estos modelos han despertado particular interés en su estudio.

El propósito de esta publicación es examinar algunos de los modelos energéticos más importantes, contrastarlos frente a información experimental de diversos sistemas metálicos binarios y dilucidar su aplicabilidad y limitaciones más importantes.

El estudio anterior permitirá analizar en qué medida la generalización de un determinado modelo es recomendable y bajo qué forma sus desviaciones brindan información sobre las características internas de los sistemas, que puedan contribuir al refinamiento de los modelos y sean de utilidad a investigadores teóricos.

I. TEORIA GENERAL DE LOS MODELOS ENERGETICOS

Los modelos energéticos han sido desarrollados, bajo aproximaciones similares, por diversos autores (5, 6, 7, 8, 9, 10). Un análisis de los diferentes modelos, aplicados a sistemas metálicos binarios, permite resumir sus características generales bajo las siguientes aproximaciones:

- Los metales poseen volúmenes molares iguales en su estado puro y estos no son afectados por el proceso de formación de la aleación, $\Delta V^M = 0$.
- Las fuerzas entre los átomos son significativas únicamente en el rango de corto alcance. Sólo los próximos vecinos son considerados.
- La energía interna de la solución se expresa como una combinación lineal de los diferentes tipos de uniones entre próximos vecinos.

$$E = P_{AA} E_{AA} + P_{BB} E_{BB} + P_{AB} E_{AB} \quad (1)$$

donde E = energía interna del sistema binario formado por átomos de especies A y B.

P_{AA} , P_{BB} , P_{AB} , número de pares posibles creado por las uniones A-A, B-B y A-B en el sistema.

E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} energías correspondientes a los diferentes pares A-A, B-B, A-B.

- Las energías E_{AA} , E_{BB} , entre pares de átomos similares es la misma para uniones de los átomos en los metales puros o en la solución.

Las consideraciones anteriores implican que la entalpía de una solución metálica binaria está dada por una relación semejante a (1), ya que $\Delta V^M = 0$ (aproximación A).

Si se define Z como el número de coordinación de la solución, entonces $P_{AA} = ZN_A/2 - P_{AB}/2$ y $P_{BB} = ZN_B/2 - P_{AB}/2$, donde N_A , N_B son el número de átomos de los metales A y B presentes en la solución y si junto con la aproximación (D) se asume que Z tiene un valor semejante para ambos metales, la entalpía de mezcla ΔH^M de la solución se puede escribir como:

$$\Delta H^M = P_{AB} \left[E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) \right] \quad (2)$$

La ecuación (2) constituye la expresión general de estudio para diferentes modelos energéticos, de los cuales analizaremos los más importantes, de acuerdo al resultado de revisión bibliográfica de los últimos diez años. Dichos modelos son: Regular, cuasiquímico y Subregular. Inicialmente, para definir un marco comparativo de referencia y discusión, se presenta el modelo de solución ideal, derivado de la expresión (2).

1A. Solución Ideal

La solución ideal se define como aquella en la cual cada elemento de la solución cumple con la ley de Raoult independientemente de la concentración, temperatura y presión. Esta consideración implica que $\Delta H_{ideal}^M = 0$ y $\Delta V_{ideal}^M = 0$. La entropía de mezcla de esta solución se define entonces como $\Delta S_{ideal}^M = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$, siendo X_A , X_B las fracciones molares de las especies A y B en la solución.

La condición $\Delta H_{ideal}^M = 0$ en términos de la ecuación (2) implica que en esta solución no existe un tipo de unión preferencial ($P_{AB} \neq 0$). La distribución de sus átomos es por tanto aleatoria, lo que se expresa directamente en la forma de ΔS_{ideal}^M que corresponde a una distribución desordenada de átomos A, B. Tan solo la parte configuracional de la entropía contribuye al valor de ΔS_{ideal}^M .

La mayor parte de soluciones metálicas ofrecen desviaciones de idealidad. En general el comportamiento ideal es más la excepción que la regla. Sin embargo, como modelo o comportamiento limitativo de un sistema la solución ideal y sus desviaciones contribuyen a un mejor entendimiento del cuadro físico que representa una solución no ideal.

1B. Modelo Regular

En el modelo regular⁽⁵⁾ la entalpía de mezcla se asume diferente de cero. Junto con las aproximaciones A) + D) a este tipo de solución la caracteriza una entalpía de mezcla definida por la ecuación (2).

ΔH^M depende por tanto del término P_{AB} , número posible de pares en la solución creado por los próximos vecinos A, B.

Es muy difícil calcular el término P_{AB} sin entrar en aproximaciones adicionales. Se puede considerar por ejemplo, que las desviaciones de idealidad ($\Delta H_{ideal}^M = 0$) no son grandes y que a pesar de que $\Delta H^M \neq 0$, los átomos están distribuidos al azar. Estas dos consideraciones complementarias caracterizan en particular el modelo regular.

El modelo regular se puede considerar como una primera desviación del comportamiento ideal, $|\Delta H^M| \lesssim RT$.

El término P_{AB} se calcula, para un mol de mezcla desordenada de átomos, como $P_{AB} = ZN_0 X_A X_B$, donde N_0 es el número de Avogadro. La entalpía de mezcla correspondiente es definida a partir de (2) como

$$\Delta H^M = \Omega X_A X_B$$

donde $\Omega = ZN_0 W$, siendo $W = [E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB})]$ (3)

Los valores molares parciales de la entalpía se calculan a partir de (3) por los métodos convencionales de la termodinámica,

$$\Delta H_A^M = \Omega(1 - X_A)^2,$$

$$\Delta H_B^M = \Omega(1 - X_B)^2.$$

Como las desviaciones de idealidad son pequeñas, $\Delta S^M \sim \Delta S_{ideal}^M$ la energía Gibbs de mezcla está automáticamente definida: $\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$.

Como $\Delta H^M = 0$ para la solución ideal, las energías Gibbs de exceso integrales y parciales para la mezcla están definidas por las expresiones (3) y (4) respectivamente. De estas expresiones se puede calcular fácilmente los coeficientes de actividad para los componentes de una solución regular.

$$\ln \gamma_A = \Omega(1 - X_A)^2/RT,$$

$$\ln \gamma_B = \Omega(1 - X_B)^2/RT$$

Las expresiones (3), (4) y (5) muestran que las propiedades termodinámicas de una solución regular dependen esencialmente del parámetro W , que es una medida del balance energético entre los diferentes tipos de uniones. Desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult (solución ideal) pueden por tanto interpretarse a través de valores de W . No es de esperar en una solución regular el predominio de ninguno de los valores $|E_{AB}|$ o $1/2 |E_{AA} + E_{BB}|$.

Un predominio fuerte de cualquiera de estos dos factores producirá valores apreciables de ΔH^M y por tanto algún tipo de unión preferencial en la solución o una distribución no aleatoria.

Una consecuencia importante de la solución regular es que en ella el comportamiento de sus componentes debe ser simétrico; para el caso de soluciones diluídas se tendrá $\overline{\Delta H}_A^\infty = \overline{\Delta H}_B^\infty$. El análisis de valores ex-

perimentales muestra que la simetría en el comportamiento es la tendencia general en las soluciones metálicas líquidas. $\overline{\Delta H}_\infty^A$ es la entalpía de A en una solución infinitamente diluída de A en B.

La dependencia $\Delta H^M / X_A X_B$ o $\ln \gamma_A / (1 - X_A)^2$ vs fracción molar deben ser lineales en el modelo regular. Esta dependencia es comúnmente usada para analizar la regularidad de un sistema dado.

El modelo regular no es autoconsistente ya que una entalpía de mezcla diferente de cero implica algún tipo de unión preferencial y por tanto desviaciones de una distribución aleatoria.

1C. Modelo Cuasiquímico

El paso más inmediato en el desarrollo de los modelos energéticos es levantar la inconsistencia interna del modelo regular. Esto se obtiene manteniendo un valor para $\Delta H^M \neq 0$ y asumiendo que la solución no es completamente aleatoria. Las anteriores características determinan el modelo cuasiquímico(6).

Guggenheim(11) asume que las desviaciones de aleatoriedad en la solución se pueden evaluar haciendo depender el producto $X_A X_B$ del parámetro Ω y temperatura absoluta T, de lo cual resulta la relación(11).

$$X_A X_B = (N_A - X_A X_B) (N_B - X_A X_B) \exp \left(\frac{2\Omega}{ZRT} \right) \quad (6)$$

R constante universal de gases.

Con esta relación se obtiene una nueva forma para el término P_{AB} , número de uniones entre los próximos vecinos A y B, calculado anteriormente para una solución desordenada. La expresión anterior permite un cálculo de $X_A X_B$ bajo una expresión analítica compleja que únicamente permite su contrastación frente a valores experimentales en la aproximación $2\Omega \lesssim RT$, o sea cuando el valor de Ω no es grande y por lo tanto las desviaciones de aleatoriedad no pueden ser considerables.

En la aproximación anterior ($2\Omega \lesssim RT$) la expresión (6) combinada con (2) permite calcular las entalpías y energía de Gibbs de mezcla en el modelo cuasiquímico de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Delta H^M &= X_A X_B \left(1 - X_A X_B \frac{2\Omega}{ZRT} \right) \\ \Delta G^{XS} &= X_A X_B \left(1 - X_A X_B \frac{\Omega}{ZRT} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Los respectivos valores parciales son calculables utilizando las relaciones generales de la termodinámica. Ellos reflejan un comportamiento simétrico de los componentes en la solución.

Las ecuaciones (7) permiten una contrastación sencilla del modelo cuasiquímico frente a valores experimentales.

La dependencia $\Delta H^M/X_A X_B$ o $\Delta G^{XS}/X_A X_B$ vs $X_A X_B$, para medidas calorimétricas o de actividades, debe ser lineal si la solución observa el comportamiento cuasiquímico.

1D. Modelo Subregular

El modelo subregular(7) incluye las mismas consideraciones del modelo regular junto con una variación lineal de Ω con la composición. Si se asume que $\Omega = A_1 X_A + A_2 X_B$, siendo A_1, A_2 constantes, a partir de la ecuación (3), la entalpía de mezcla del modelo subregular se define como:

$$\Delta H^M = A_1 X_A^2 (1 - X_A) + A_2 X_A (1 - X_A)^2 \quad (8)$$

La expresión (8) es obviamente un mejoramiento del modelo regular pues implica un cambio de la energía de interacción (W) y número de coordinación Z con la concentración.

En el límite de soluciones diluidas $X_A \rightarrow 0, X_B \rightarrow 1$ y $X_B \rightarrow 0, X_A \rightarrow 1$ las constantes A_1 y A_2 se convierten en las entalpías parciales a concentraciones infinitamente diluidas, $A_1 = \overline{\Delta H}_B^\infty, A_2 = \overline{\Delta H}_A^\infty$, siendo $A_1 \neq A_2$, entonces $\overline{\Delta H}_A^\infty \neq \overline{\Delta H}_B^\infty$. La expresión (8) se puede reescribir como:

$$\Delta H^M = \overline{\Delta H}_A^\infty X_A + (\overline{\Delta H}_B^\infty - 2\overline{\Delta H}_A^\infty) X_A^2 + (\overline{\Delta H}_A^\infty - \overline{\Delta H}_B^\infty) X_A^3 \quad (9)$$

Cuando $\overline{\Delta H}_A^\infty = \overline{\Delta H}_B^\infty$, la expresión (9) se transforma en la expresión (3).

La interpretación de A_1 y A_2 puede también efectuarse en términos de las energías libres(7), sin embargo, la gran abundancia de información calorimétrica facilita el empleo de la expresión (9) y de los respectivos valores parciales,

$$\overline{\Delta H}_A = \overline{\Delta H}_A^\infty + 2(\overline{\Delta H}_B^\infty - 2\overline{\Delta H}_A^\infty)X_A + (5\overline{\Delta H}_A^\infty - \overline{\Delta H}_B^\infty)X_A^2 - 2(\overline{\Delta H}_A^\infty - \overline{\Delta H}_B^\infty)X_A^3 \quad (10)$$

y la correspondiente $\overline{\Delta H}_B$, obtenidos directamente de la entalpía de mezcla definida por (9).

Determinando $\overline{\Delta H}_A^\infty$, $\overline{\Delta H}_B^\infty$ a partir de valores experimentales, extrapolando la dependencia ΔH_i vs X_i , cuando $X_i \rightarrow 0$, es posible contrastar los valores experimentales vs el comportamiento teórico que predicen las relaciones (8), (10).

La dependencia $\Delta H^M / X_A^2 (1 - X_A)$ vs $1/X_A$ debe ser lineal para una solución que observe el modelo regular.

Una discusión sobre las características intrínsecas y aproximaciones matemáticas para cada uno de los modelos (principalmente el modelo cuasiquímico) se encuentra en la literatura citada. En el presente artículo nos limitaremos a analizar la aplicabilidad de los modelos contrastándolos frente a valores termodinámicos confiables reportados en la literatura. La no aplicabilidad de estos modelos nos permitirá analizar a fondo la validez de sus diferentes aproximaciones y sugerir alternativas para la introducción de correcciones en los mismos.

II. APLICABILIDAD DE LOS MODELOS

El estudio sobre la validez y universalidad de un determinado modelo se logra mediante una contrastación sistemática frente a valores experimentales confiables del mayor número de sistemas posibles.

La información termodinámica sobre soluciones metálicas líquidas se origina en medidas calorimétricas que proveen valores sobre ΔH^M y la determinación de actividades que arrojan valores sobre ΔG^M . La información calorimétrica es más abundante y es por lo tanto la más utilizada para este tipo de contrastación.

En el presente trabajo se han seleccionado valores termodinámicos de entalpías para soluciones líquidas binarias reportadas en trabajos ampliamente conocidos de Kleppa que cubren los sistemas: Bi, Ga, In, Pb, Sn, Tl disueltos en Cd⁽¹²⁾ y Cd, Ga, In y Sn disueltos en Zn⁽¹³⁾.

Se incluyen también los sistemas Mg-Bi, Mg-Cd, Mg-Pb basados en la información reportada por Hueltgreen⁽¹⁴⁾, los sistemas In-Au, In-Cu, In-Sn estudiados por uno de los autores del presente trabajo⁽¹⁵⁾ y el sistema Fe-Si⁽¹⁶⁾.

La selección de los sistemas se hizo fundamentalmente en base a la disponibilidad y confiabilidad de la información. Los 17 sistemas analizados son representativos del tipo de aleación que pretenden describir los modelos presentados en I. En la sección de discusión se analizará el comportamiento de estos sistemas junto con sistemas binarios formados por las aleaciones de Cu-Au con diversos metales, cuyo

estudio de regularidad aparece en la literatura^(17, 18). En la gráfica 1 se presenta el análisis de la regularidad de los diferentes sistemas.

La dependencia $\Delta H^M / X_A^2 X_B$ vs $1/X_A$ para el modelo sub-regular ofrece dificultades de escala, ya que para el intervalo $X_A = 0.5$, $X_A = 0.9$ todos los puntos se incluyen en el intervalo 1.1 y 2 en la escala $1/X_A$, lo cual dificulta el análisis del comportamiento del sistema en ese rango de concentraciones. Por esta razón, se decidió analizar $\Delta H^M / X_A X_B$ vs X_A que de acuerdo a la ecuación del modelo sub-regular, ecuación 8, debe ser lineal si el sistema es sub-regular. El análisis de sub-regularidad se incluye por tanto en la gráfica 1.

El modelo cuasiquímico se presenta en las curvas de la gráfica 2. Dado el predominio que se observa en las gráficas 1, 2 del modelo sub-regular sobre el regular y cuasiquímico, en la gráfica 3 se presentan curvas para entalpías de mezcla derivada del modelo sub-regular (ecuación 9) con base en valores de $\bar{\Delta}H_A^\infty$ y $\bar{\Delta}H_B^\infty$ obtenidos de expresiones analíticas para $\bar{\Delta}H_A^\infty$, $\bar{\Delta}H_B^\infty$ derivadas de estudios calorimétricos de ΔH^M y se comparan con valores experimentales de ΔH^M para algunos de los sistemas considerados.

III. DISCUSION

El análisis de las figuras 1, 2, permite concluir fácilmente que la mayoría de los sistemas obedecen al modelo sub-regular o están cercanos a él.

El modelo regular es observado aproximadamente por el sistema In-Sn. Este sistema debería "a priori" considerarse regular, ya que su entalpía de mezcla es bastante simétrica con un valor máximo en $X_{In} = 0.5$ de tan sólo 40 cal/mol⁽¹⁸⁾ (167,25 J/mol) o sea prácticamente despreciable. El análisis de sus actividades⁽¹⁵⁾ lo muestran como un sistema próximo a la idealidad.

El concepto de pequeñas entalpías de mezcla como criterio de regularidad no es sin embargo aplicable a otros sistemas. El binario Cd-Bi⁽¹²⁾ presenta una entalpía máxima de 224 cal/mol (936 J/mol) sin embargo su comportamiento aparece completamente irregular.

El modelo sub-regular describe con buena aproximación los sistemas Cd-Tl, Ga-Zn, Cd-In, Cd-Pb, Mg-Pb, Mg-Bi, In-Au, Fe-Si, Sn-Zn.

Los sistemas Cd-Zn, Cd-Bi, Cd-Ga, Sn-Cd, Zn-In, Mg-Cd e In-Au no parecen ser representados por ninguno de los modelos pero se observa en ellos tendencia al comportamiento sub-regular.

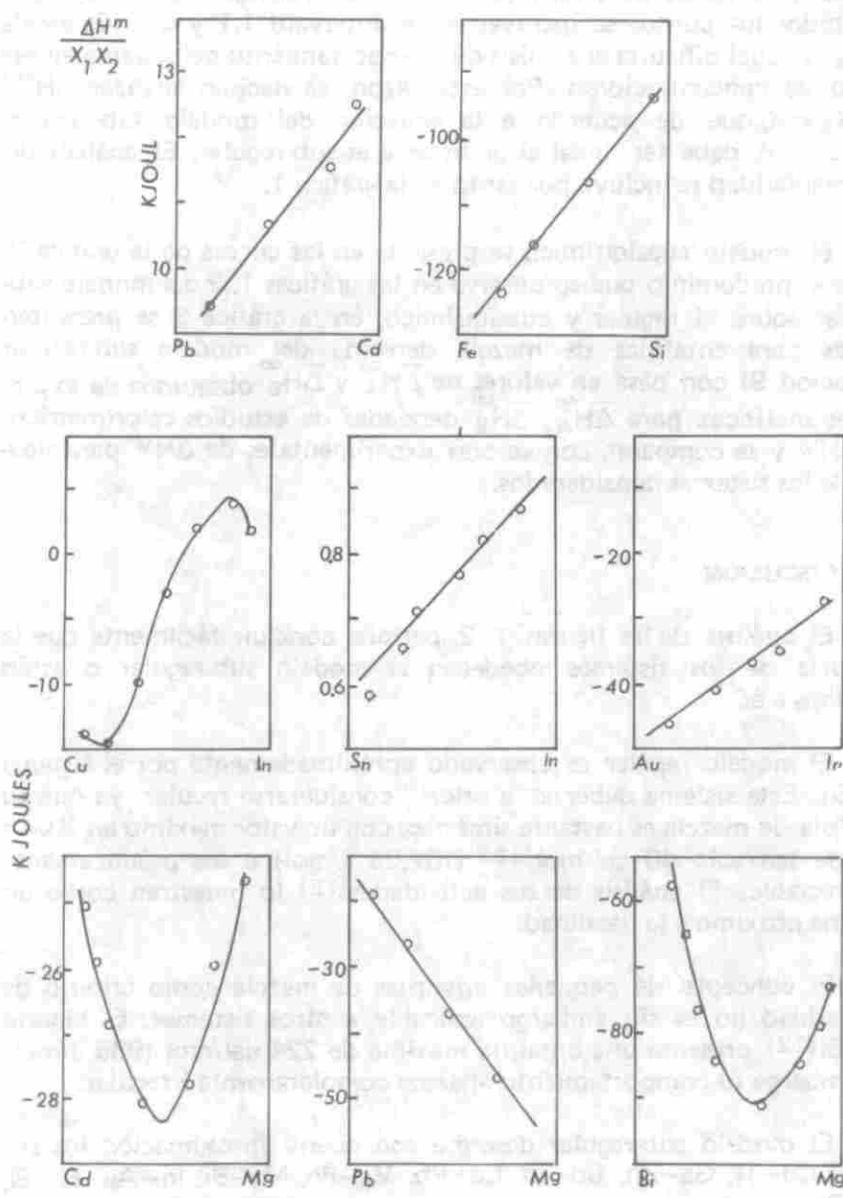


Figura No. 1. Modelo Regular, Modelo subregular

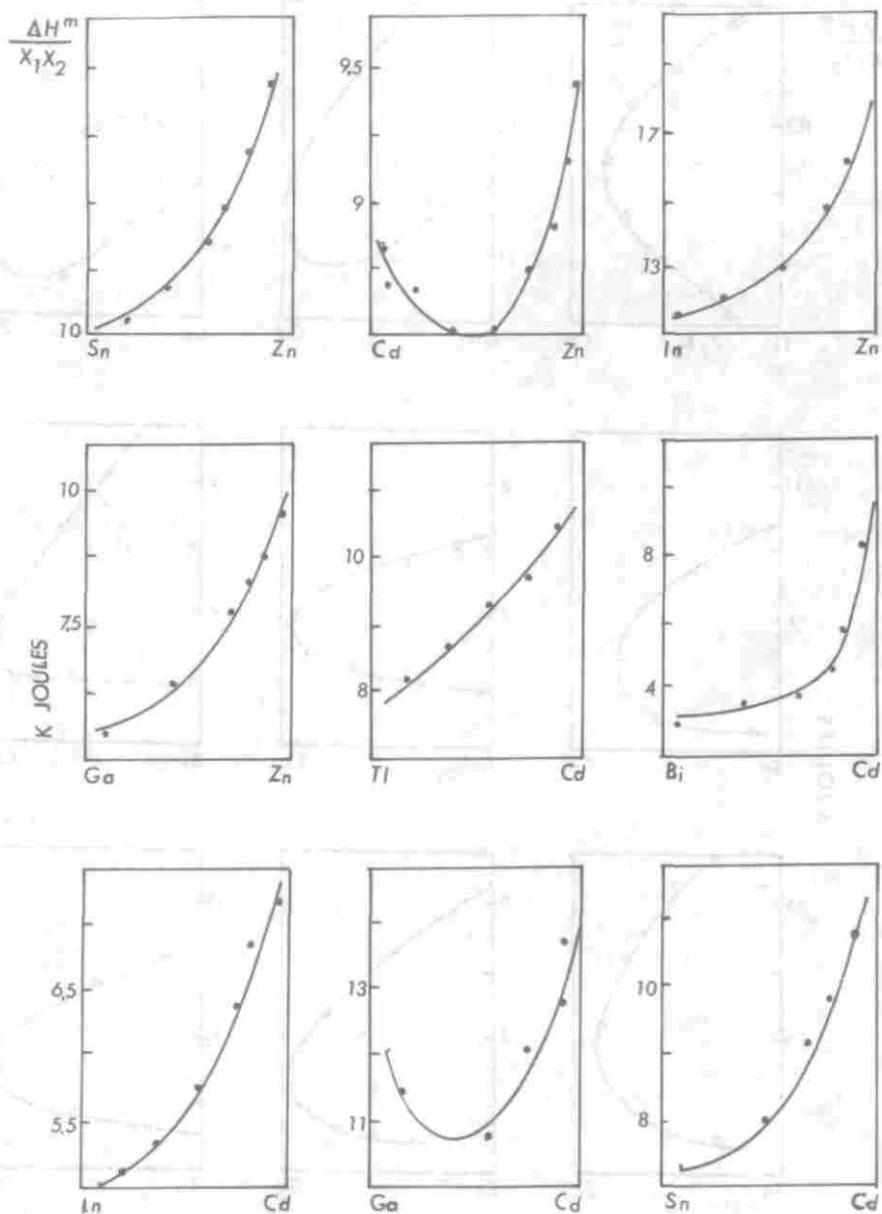


Figura No. 1. Modelo Regular, Modelo subregular (Cont.)

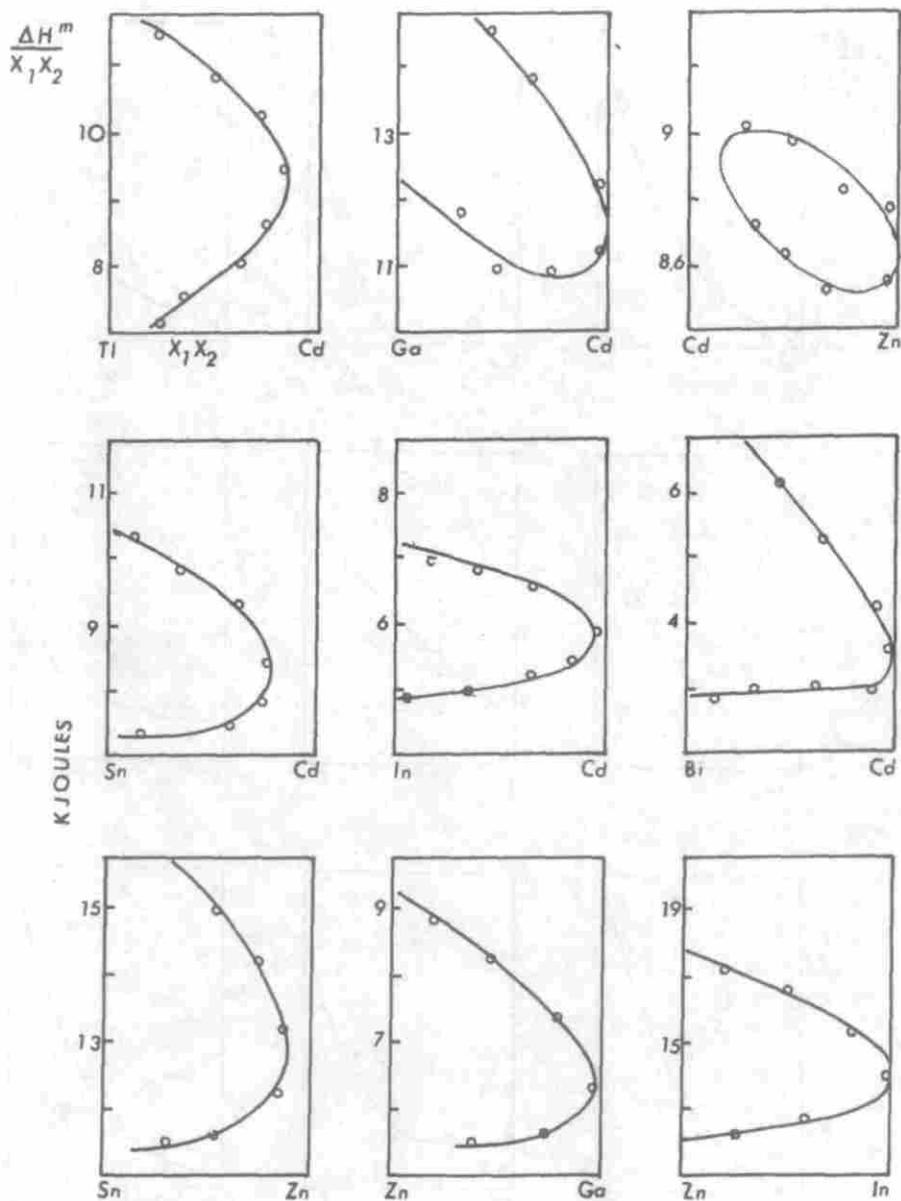


Figura No. 2. Modelo cuasiquímico

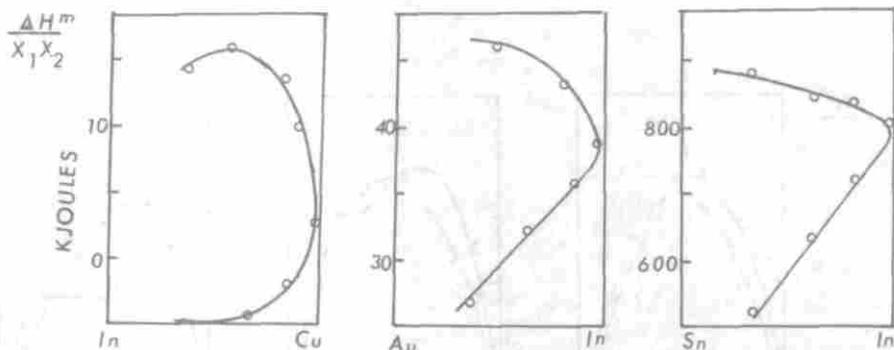


Figura No. 2 (continuación) Modelo cuasiquímico

El modelo cuasiquímico, figura 2, no representa, ni siquiera en la más cruda de las aproximaciones a ninguno de los sistemas propuestos en forma completa.

En la literatura⁽¹⁷⁾ se reportan medidas calorimétricas de soluciones líquidas de Au, Al, Ga y Sn con Cu y Ag, Al, Ga, In, Ge, Sn, con Au y se reproducen las dependencias $\Delta H^M/X_A X_B$ vs X_A . Un análisis de estos sistemas muestra que todas las aleaciones basadas en Au observan el modelo subregular, en tanto que las aleaciones basadas en Cu no son descritas por este modelo (ni son tampoco regulares), con excepción de los sistemas Cu-Au, Cu-Ag. El éxito del modelo sub-regular es para los anteriores sistemas, como para los presentados en este estudio, de carácter parcial.

Un análisis de la figura 3 muestra que el modelo sub-regular a pesar de no describir estrictamente a muchos de los sistemas, figura 1, permite calcular valores de ΔH^M ligeramente superiores a los experimentales, en la mayoría de los sistemas, conservando la simetría de las medidas experimentales y dentro de una primera aproximación podría utilizarse para representar estos sistemas.

La modesta aplicabilidad de los modelos energéticos, en la representación de los sistemas propuestos en este trabajo y las citadas en la literatura, debe analizarse examinando en detalle las restricciones físicas impuestas sobre un sistema real por las aproximaciones A, B, C, D descritas en la sección I y las consideraciones particulares de cada modelo.

El cálculo de la energía interna del sistema, basado en la aditividad de la energía de los diferentes pares en la solución, ecuación 1, es conceptualmente una buena primera aproximación para incorporar en el cálculo de la energía la interacción mutua entre los componentes

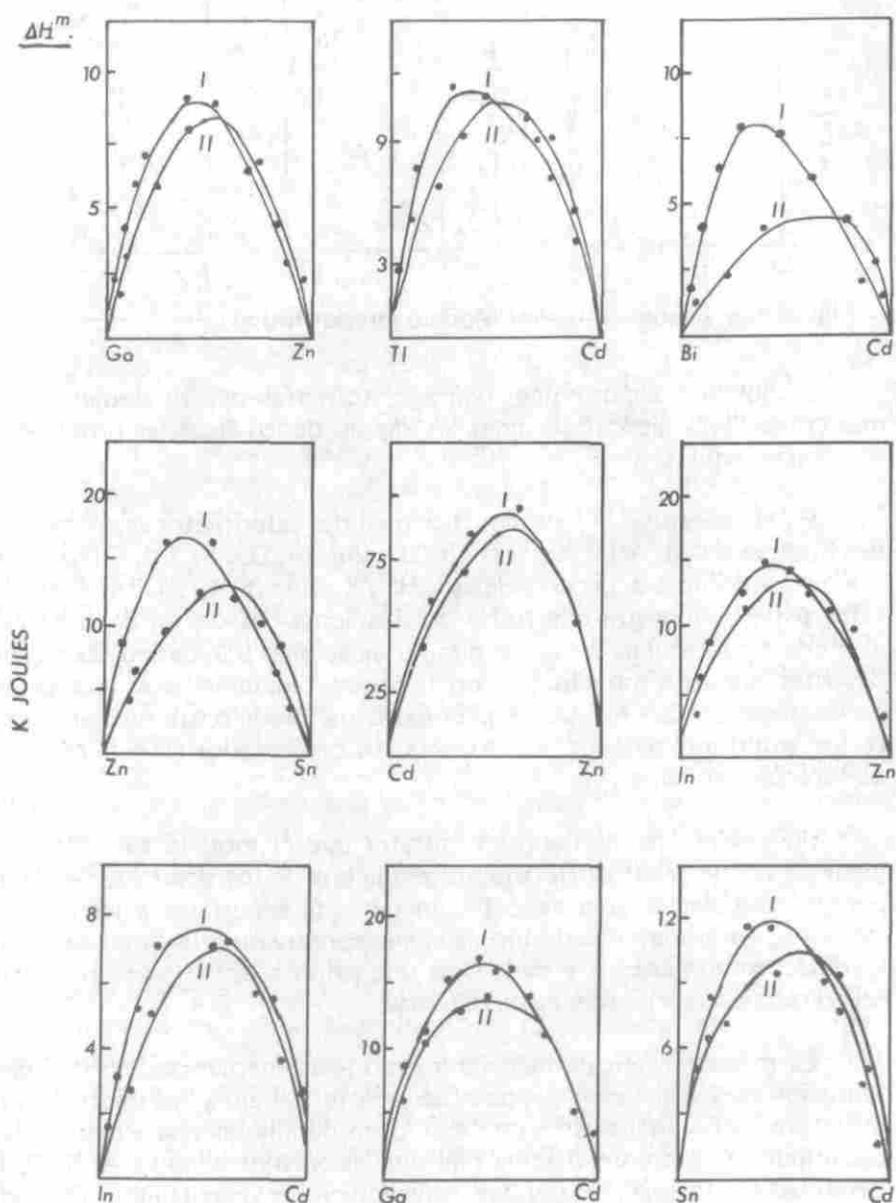


Figura 3. Entalpias de Mezcla
 Curva 1. Modelo Sub-regular
 Curva 2. Valores experimentales

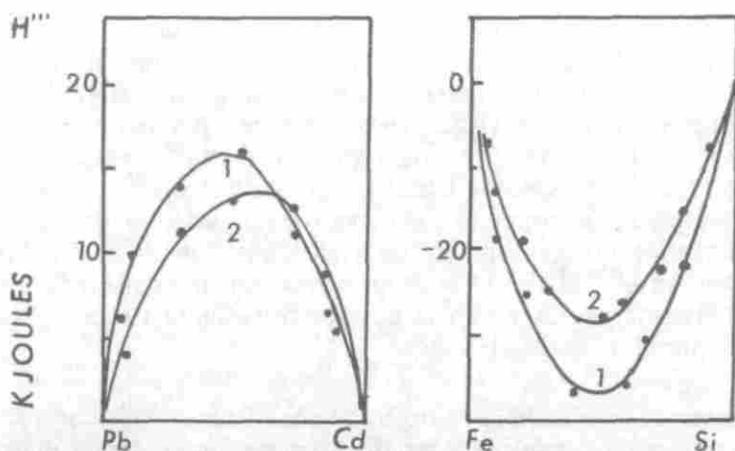


Figura 3. Entalpias de Mezcla
(Cont.) Curva 1. Modelo Sub-regular
Curva 2. Valores Experimentales

de la solución. Sin embargo, la energía de un par de átomos en la solución E_{AA} no puede ser la misma que en el componente puro E_{AA} , aproximación D. Es claro que un átomo dado está alterado eléctricamente, por el medio que lo rodea en la solución. De esta forma una unión con otro átomo de su misma especie resulta diferente de la interacción en el estado puro.

La aproximación A), $\Delta V^M = 0$, tiene varias implicaciones. Si los volúmenes atómicos de los metales en un sistema difieren considerablemente, entonces su miscibilidad en la fase sólida es pequeña y ΔH^M fuertemente positiva(19). La misma consideración puede extenderse a la fase líquida ya que su estructura en muchos aspectos es cercana a la de un cristal.

Una diferencia en volúmenes, de las especies en la solución, debe estar también asociado a un cambio en el número de coordinación Z con la concentración. Si los átomos de la especie A son substancialmente mayores que los de la especie B, el número de próximos vecinos en una solución diluida de A en B debe ser mayor que el número de próximos vecinos de una solución diluida de B en A. El número de próximos vecinos debe por tanto cambiar gradualmente a través del rango completo de composición. Este hecho puede explicar en parte las ventajas del modelo subregular. Un aumento de volumen/mol como producto de la mezcla ($\Delta V^M > 0$) debe dar origen a valores positivos para ΔS^{XS} . Puede interpretarse $\Delta V^M > 0$ en términos de enlaces débiles que permitan un aumento en la capacidad calorífica vibracional. Los modelos regular y sub-regular asumen $\Delta S^{XS} = 0$ en tanto que el cuasiquímico $\Delta S^{XS} \gtrsim 0$.

Los modelos energéticos solo incluyen efectos configuracionales. Las desviaciones de estos modelos pueden explicarse en parte considerando factores no configuracionales, como propiedades electrónicas (magnetismo) o características vibracionales. Existen en la literatura(20,21) valores sobre ΔS^{XS} para soluciones metálicas que señalan la importancia de los efectos vibracionales y electrónicos, subestimados por los modelos energéticos. Se concluye que estos efectos en general son pequeños con excepción de aleaciones que involucran metales de transición(20,21). En lo anterior parece existir alguna inconsistencia pues el sistema Fe-Si, como se observa en la figura 1 es perfectamente descrito por el modelo sub-regular.

Sistemas que incluyan uno o los dos componentes con propiedades ferro o paramagnéticas seguramente presentarán efectos magnéticos de orden-desorden, no incluidos en los modelos energéticos, con contribuciones positivas o negativas a ΔS^{XS} de magnitudes tan grandes como ΔS_{ideal}^{SM} . Lo anterior se observa en soluciones sólidas de algunos metales de transición (20, 22, 23) y su argumentación puede extrapolarse a soluciones líquidas.

La no aplicabilidad del modelo cuasi-químico indica que las desviaciones de idealidad de la entropía configuracional no son considerables y que los valores negativos de ΔS^{XS} constituyen un pequeño porcentaje de ΔS_{ideal}^{SM} . El modelo cuasi-químico es no obstante conceptualmente atractivo. La relación (6) introduce una característica cinético-química al proceso de aleación. Sin embargo, las sucesivas aproximaciones en el desarrollo del modelo le quitan rigor a las consideraciones físicas y el modelo resulta inadecuado.

El modelo sub-regular aparece generalmente en la literatura como una simple relación empírica. Sin embargo este modelo puede derivarse de la teoría molecular (surrounded atom model) desarrollada por Mathieu, Bonnier,(24) aunque este no fue el sentido original de su presentación(7). El modelo sub-regular, a pesar de su simpleza, describe con diversos grados de aproximación la mayoría de los sistemas propuestos, lo cual sugiere que este modelo pueda utilizarse como una primera aproximación en la descripción de ΔH^M . La descripción de ΔG^M no es analizada en este trabajo y dado que ΔS^{XS} puede ser considerable para muchos sistemas, es probable que el modelo no reproduzca valores aproximados de ΔG^M .

Las desviaciones del modelo sub-regular se pueden explicar inicialmente en términos de la no observación de la restricción A).

Sistemas que poseen un factor dimensional (f. d) —medida de las diferencias de diámetro atómico entre los átomos de la solución—

grande, no observan este modelo. Es el caso por ejemplo de Cd—Bi, In—Cu, que poseen factores dimensionales apreciables (18% y 20%). Cuando el factor dimensional (f. d) disminuye (f. d) $\leq 11\%$, el sistema puede ser o no sub-regular, por ejemplo el Cd—Zn (f. d 10%) no es sub-regular pero Cd—Tl (f. d 12%) es bastante sub-regular. La mayoría de los sistemas analizados en la gráfica 1 poseen factores dimensionales inferiores a un 10% y sus diferencias en electronegatividades son pequeñas. Lo anterior podría sugerir que estos sistemas tendrían un comportamiento con desviaciones no muy marcadas de la idealidad, si aplicamos los criterios de Hume-Rothery a la fase líquida. La fuerte irregularidad de algunos de ellos indica que estos criterios no son de inmediata aplicación a la fase líquida. Un ejemplo claro de esta situación lo constituye el sistema Cd—Zn, que posee un factor dimensional del 10%, una diferencia de electronegatividad de 0.1 y cuyos componentes pertenecen al mismo grupo (IIB) de la tabla periódica, sin embargo su comportamiento es claramente lejano de la idealidad o regularidad. Dado el comportamiento termodinámico inesperado de algunos de los sistemas, es prácticamente imposible extraer de su estudio tendencias claras en términos, por ejemplo, de factor tamaño, electronegatividad y estructura electrónica que permitan sugerir una modificación específica de los modelos energéticos.

Una interpretación de las características termodinámicas asociada a factores de tamaño, electronegatividad y valencia, que sea de utilidad para la teoría de modelos, requiere del análisis de un mayor número de sistemas, en donde se puedan seleccionar grandes grupos que por sus características físico-químicas presenten comportamientos similares. La tendencia en literatura(25, 26, 27) es discutir estos factores para un número reducido (5 ÷ 10) de sistemas preseleccionados y de allí extrapolar conclusiones.

Si se contempla un refinamiento de estos modelos con miras a su generalización, la restricción menos fuerte para tal efecto es la 1A). R. Wilson(28) concluye que para la gran mayoría de aleaciones metálicas $\Delta VM \approx \pm 0.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y por tanto el tomar $\Delta VM \approx 0$ contempla una característica presente en un gran número de aleaciones.

La inclusión de átomos diferentes a los próximos vecinos (próximos — próximos vecinos) en el análisis de la energía (o entalpía si $\Delta VM \approx 0$) de las diferentes soluciones requiere de una exhaustiva información experimental de difracción de rayos X y neutrónica sobre un amplio rango de concentraciones, así como estimativos del potencial de interacción para un segundo grupo de coordinación.

La información de difracción es muy limitada en la literatura y el estudio de potenciales de interacción está apenas produciendo informa-

ción cualitativa, de forma que posibles refinamientos de los modelos, en términos de una revisión de las restricciones B), D) resultaría muy incierta.

Un refinamiento más realista de estos modelos podría hacerse revisando la restricción. C).

Análisis del comportamiento de actividades de sistemas que presentan desviaciones positivas y negativas de la ley de Raoult sugiere la existencia en la aleación de grupos del tipo $A_i B_j$ ($i, j = 1, 2, \dots$).

La presencia de estos grupos origina la formación de "pseudomoléculas" que entrarían a definir el comportamiento termodinámico del sistema. Sistemas con desviaciones de la ley de Raoult, únicamente positivas o negativas en general tienden a ser sub-regulares.

La presencia de estos grupos permite redefinir la ecuación (1) como:

$$H = P_{AA} E_{AA} + P_{BB} E_{BB} + P_{AB} E_{AB} + P_{A_i B_j} E_{A_i B_j} \quad (1)$$

Para la aleación Cu-In, por ejemplo, existe evidencia de la existencia del grupo Cu_3In . Asumiendo un comportamiento (ideal, sub-regular, etc) de las pseudomoléculas se puede incorporar su existencia a los modelos.

La presencia y naturaleza de estos pseudomoléculas puede respaldarse con análisis de medidas de actividad, diagramas de fase (la existencia de un intermetálico fuerte en la fase sólida normalmente se extiende a la fase líquida), valores experimentales sobre procesos de transporte, medidas de viscosidad, comportamiento magnético, etc, de las aleaciones. Esta información es abundante en la literatura, por consiguiente la exploración de la ecuación (1)' tendría un respaldo experimental aceptable.

IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo:

1. Se analizan y discuten las principales características de los modelos energéticos.
2. La contrastación de los modelos frente a valores experimentales presenta al modelo sub-regular como el más importante y de aplicabilidad más generalizada.

3. Se sugiere la utilización del modelo sub-regular como una primera aproximación para estimar valores ΔH^M .
4. Se sugiere una posible alternativa en el refinamiento de los modelos a través de la inclusión de grupos de átomos (pseudomoléculas), cuya presencia y naturaleza aparece implicada en muchas de las características físico-químicas de los sistemas.

REFERENCIAS

1. J.H.O. VARLEY. *Phil. Mag.*, **45**, 887, (1954).
2. J.H.O. VARLEY. N.P.L. Symposium. *Physical Chem of met. solut.* **2H**, (1959)
3. J. FRIEDEL. *Adv. in Physics.*, **3**, 446, (1954).
4. M. SHIMOJI, *J. Phys. Soc. Japan.*, **14**, 1925, (1959).
5. J.H. HILDEBRAND. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 66, (1929).
6. E.A. GUGGENHEIM. "Mixtures". Clarendon Press, Oxford, (1952).
7. H.K. HARDY., *Act. Met.*, **1**, 202, (1953).
8. J. LUMSDEN. "Thermodynamics of Alloys". Inst. of metals, London. Monograph and Report Series No. 11, (1952).
9. J.C. MATHIEU et al. *J. Chem. Phys.* **62**, 1289 and 1297, (1965).
10. P. HICTER et al. *J. Chem Phys.* **64**, (1965).
11. E.A. GUGGENHEIM. *Proc. Roy. Soc. A.* **148**, 304, (1935).
12. O.J. KLEPPA. *Acta Met.* **6**, 233, (1958).
13. O.J. KLEPPA. *Acta Met.* **6**, 225, (1958).
14. R. HULTGREEN et al. Selected Values for Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. Minerals Research Laboratory. U. of California. Berkeley.
15. J. VALDERRAMA N. "Thermodynamic Properties of Liquid In. and In-Au, In-Cu, In-Sn liquid Alloys" University of Toronto. M.A.S. Thesis (1978).
16. R.J. FRAUEHAN. *Met. Trans.* **1**, 865 (1970).
17. K. ITAGAKI and YAZAWA. *Jap. Trans. Inst.* **35**, 383, (1971).
18. J.B. BROS and M. LAFFITTE, *J.Chem. Thermod.* **2**, 151, (1970).

19. C. WAGNER. "Thermodynamics of Alloys". Cambridge Mass, Addison-Wesley, (1952).
20. R.A. ORIANI and C.B. ALCOCK. Trans. Met. Soc. AIME, **244**, 1104, (1962).
21. R.A. ORIANI. Adv. in Chem. Phys, **2**, 119, (1959).
22. R.A. ORIANI. J. Chem. Phys. **29**, 679 (1958).
23. R.A. ORIANI and N.K. MURPHY. Acta Met., **10**, 879, (1962).
24. J. MATHIEU, E. BONNIER. Rev. Chim. Miner. **9**, 245, (1972).
25. W. BROSTOW. High Temperature Science **6**, 190-204, (1974).
26. J.N. PRATT. Rev. Int. Hautes Temper. et Refract. **4**, 97, (1967).
27. (Ver referencia 20).
28. J.R. WILSON. Met. Reviews. **10**, 40, (1965).