

ACERCA DE LA ENERGÍA, LA ENTROPÍA Y LA ESTABILIDAD DE LOS MATERIALES

Dr. José Pablo Abriata
Académico de Número

Keywords: *Materiales, Energía, Entropía, Estabilidad.*

Resumen

Después de una introducción general, esta presentación se centra en la aplicación de la Tercera Ley de la Termodinámica al análisis de la estabilidad de fases de aleaciones a bajas temperaturas. El tratamiento está basado en un trabajo previo de Abriata, J. y Laughlin, D. (2004). La evaluación de la estabilidad de fases de aleaciones a bajas temperaturas – nos estamos refiriendo esencialmente a temperaturas por debajo de 0°C – no es sólo de interés académico, sino también de considerable importancia práctica. Sin embargo, son relativamente escasos los intentos de evaluar la estructura y forma de los diagramas de fases a bajas temperaturas, analizando cómo las mismas se continúan y alcanzan 0°K. Motivado por el ejemplo concreto de una interesante discrepancia existente en los resultados experimentales obtenidos a bajas temperaturas para el sistema Plutonio-Galio, en esta presentación se muestra el uso de la Tercera Ley para resolver esta discrepancia. A ese fin, dicha Ley debe ser previamente reformulada en un marco estrictamente fenomenológico. Dicho marco es necesario a fin de evitar introducir en la discusión aspectos microscópicos que resultan intratables para un material tan complejo como es la aleación Pu-Ga. De esta manera, el problema de la coexistencia de fases, límites de estabilidad de las mismas y los correspondientes diagramas y bordes de fase de un material complejo, pueden ser considerados a la luz de las restricciones impuestas por la Tercera Ley. En esta reformulación fenomenológica de la Tercera Ley se concluye que, para materiales ordinarios, el estado de equilibrio a 0°K satisface que tanto su energía como su entropía toman los valores más bajos posibles compatibles con los vínculos a los cuales el material está sujeto. Por otro lado, las variables internas que evolucionan libremente -tales como las composiciones de fases coexistentes- verifican que el cambio con la temperatura de sus valores de equilibrio tienden y resultan exactamente nulos a 0°K. Los datos experimentales disponibles confirman que esto último se verifica sin excepciones, lo cual constituye información experimental clave para la reformulación adecuada de la Tercera Ley [Abriata, J. y Laughlin, D. (2004)]. En el marco de este enfoque, se concluye que mediante el uso de la Tercera Ley es posible descartar un conjunto de resultados experimentales que han sido propuestos para el equilibrio a bajas temperaturas del sistema Pu-Ga, por resultar ellos inaceptables desde el punto de vista de dicha Ley. De esta manera, se arriba a la resolución de la discrepancia existente en el sistema Pu-Ga, obteniéndose al mismo tiempo información certera sobre propiedades significativas de la aleación al cabo de su envejecimiento a muy largos tiempos.

1. INTRODUCCIÓN

Ante todo, quiero agradecer a la Academia Nacional de Ingeniería por el honor que me dispensa al haberme designado Miembro de la misma. Asimismo, quiero aprovechar

esta ocasión para manifestar también mi profundo agradecimiento a la Comisión Nacional de Energía Atómica, Institución en la cual me eduqué y desarrollé profesionalmente.

En mi visión, no existe una línea divisoria entre Ingeniería y Ciencias Duras. Por el contrario, son los problemas de la Ingeniería los que en muchos casos impulsan el desarrollo de la investigación científica. La solución de muchos problemas de Ingeniería obliga a integrar en un todo e interdisciplinariamente a la Física, la Química y las Matemáticas, siendo precisamente ésta una de las bases del enorme desarrollo tecnológico que ha ocurrido en el mundo en los últimos 50 años.

También durante estos últimos 50 años se ha generado progresivamente una intensa y creciente demanda de la población mundial por un mayor nivel de vida lo cual, sumado al aumento demográfico global, genera un nuevo y formidable desafío a la ingeniería y a las ciencias básicas que la respaldan.

Esta presentación pretende honrar a la Termodinámica como una de las áreas del conocimiento humano que son y seguirán siendo pilares fundamentales de la Ingeniería.

En realidad, Termodinámica e Ingeniería están estrechamente entrelazadas, y la historia de sus respectivos desarrollos así lo confirma, dado que han ido de la mano desde la época en que Sadi Carnot (1824) realizó el primer análisis termodinámico del funcionamiento de una máquina térmica. En la actualidad, se puede contabilizar un gran número de importantes avances en las más diversas ramas de la Ingeniería logrados en base a la Termodinámica.

Apellidos como Clapeyron (1834), Joule (1853), Gibbs (1876), Clausius (1867), Helmholtz (1882), Le Chatelier (1888), Poincaré (1892), Einstein (1905), Nernst (1907), Born (1921), Planck (1927), Keenan (1941), Prigogine (1951), Hultgren (1973), Pitzer (1995), figuran en la lista de los que validaron la aplicación práctica y concreta de los conceptos termodinámicos fundamentales.

A modo de ejemplo, en lo que sigue me referiré a la solución termodinámica de un problema práctico relacionado con el manejo y almacenamiento de un material nuclear importante y delicado, el Plutonio. Sin duda, la adecuada ingeniería de este almacenamiento es de significativo valor económico y estratégico. Así, veremos que el uso de la Tercera Ley de la Termodinámica –reformulada adecuadamente a los fines del problema en cuestión– permite determinar las características y propiedades del sistema Plutonio-Galio en equilibrio a bajas temperaturas, que es en definitiva el dato tecnológico importante que se necesita.

Las tres palabras incluidas en el título: energía, entropía y estabilidad, son de gran relevancia en la descripción del mundo físico, y son también centrales a la solución del problema que nos ocupa. Precisamente, el mismo se relaciona con el análisis termodinámico de la estabilidad de fases de aleaciones –o sea, sus diagramas de fases– a bajas temperaturas.

El problema específico que motivó el análisis que aquí se presenta fue una discrepancia que surgió recientemente en la literatura referida a las propiedades del diagrama de fases del sistema Plutonio-Galio a bajas temperaturas, siendo esta discrepancia fuente de dificultades importantes en la ingeniería de diseño asociada con el almacenamiento y manejo del elemento Plutonio.

El problema atrajo mucha atención en su momento (año 2000) y fue fuente de largas discusiones entre expertos a nivel mundial. El mismo se hizo evidente cuando se facilitó el intercambio de información científica ya elaborada y que había sido guardada con carácter de secreta a lo largo de la Guerra Fría. En particular, nos referimos a lo relacionado con los problemas ligados al almacenamiento del Plutonio y sus aleaciones. El tema está conectado con el diseño de adecuados contenedores de Plutonio que, entre otras cosas, deben mantenerse aptos por tiempo indefinido por simples razones de seguridad. En vista de la proyección que tiene el problema energético mundial, hoy es esencial mantener y almacenar adecuadamente el Plutonio producido en los reactores nucleares para su eventual extracción y uso como material fisionable por las generaciones venideras.

La importancia de la discrepancia que nos ocupa está relacionada con el comportamiento anormal del coeficiente de expansión térmica del Plutonio en función de la temperatura (Figura 1). La fase que nos interesa tecnológicamente es la cúbica de caras centradas, por ser ésta de propiedades mecánicas aceptables, similares a las de un material amigable como es el Cobre, pero con el inconveniente serio de presentar un cambio de volumen superior al 20% respecto de las fase monoclinica de Pu estable a bajas temperaturas. Esta fase monoclinica es un material de muy difícil manejo termomecánico.

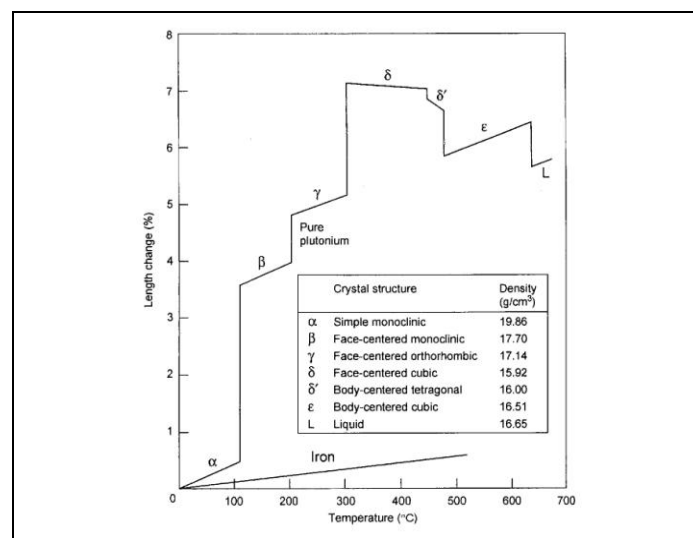


Fig. 1 – Expansión térmica del Pu en función de T.

El cambio volumétrico mencionado es crucial en términos de seguridad para el diseño de dichos contenedores. Es entonces un problema esencial conocer y controlar el volumen que ocupará el Plutonio, o bien la aleación Plutonio-Galio. Esta aleación es comúnmente usada por tener la propiedad de estabilizar la fase cúbica de caras centradas a bajas temperaturas y en rangos amplios de concentración (Figura 2).

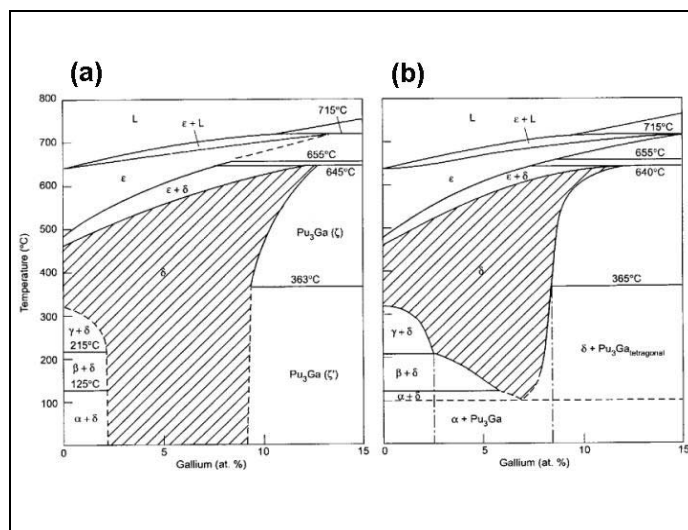


Fig. 2 – Diagramas de fases del sistema Pu-Ga propuestos por diferentes autores.

La Figura 2 muestra claramente la discrepancia mencionada: el diagrama (a) es el aceptado por un grupo de autores e indica que a temperatura ambiente el material tendría un volumen 20% superior a lo indicado por el diagrama de fases (b) que es el aceptado por otros autores. Se tienen así dos resultados e interpretaciones esencialmente diferentes, cada uno respaldado por décadas de investigación y difíciles pruebas de laboratorio.

En definitiva, la ingeniería del problema necesita predecir cuantitativamente los cambios de las propiedades de la aleación Plutonio-Galio durante su envejecimiento a muy largos tiempos y a bajas temperaturas. En particular, se necesita saber si la fase cúbica de caras centradas se descompone -Figura 2(b)- o no -Figura 2(a)- a bajas temperaturas, lo cual, como se explicó, es de vital importancia práctica en el diseño de los contenedores de alta seguridad tomando en cuenta tiempos indefinidamente largos de almacenamiento.

Por otro lado, la aceleración de las cinéticas de transformación por efectos de la autoirradiación (daño y calentamiento) hace también imprescindible determinar cuál de los dos diagramas Figuras 2(a) y 2(b)- corresponde al verdadero equilibrio termodinámico a largos tiempos de envejecimiento. Los métodos cuantitativos disponibles para resolver este problema son experimentales (que resultan difíciles o impracticables por los largos tiempos involucrados) o teóricos (de resultados muy inciertos), ambos imposibilitados de contribuir realmente a la solución del problema. Una alternativa consiste en recurrir a las propiedades constitutivas generales de la materia en situaciones marginales, en nuestro caso, bajas temperaturas. En otras palabras, recurrir al uso de la Tercera Ley de la Termodinámica, pero adecuadamente reformulada desde el punto de vista fenomenológico como para que resulte aplicable a nuestro problema.

En realidad, el mismo tipo de problema se encuentra en el estudio de muchas otras aleaciones, similares desde este punto de vista al Pu-Ga, tales como los sistemas Metal-Hidrógeno. El problema termodinámico general asociado al análisis de estos casos ha sido tratado recientemente por Abriata, J. y Laughlin, D. (2004).

Para cerrar esta Introducción mencionaremos que la mayoría de los materiales de interés tecnológico se utilizan en estados fuera de equilibrio –estados inestables o metaestables–, los cuales indefectiblemente evolucionan con el tiempo tendiendo al estado final estable, de equilibrio, que corresponda. Es decir, que envejecen. Y lo hacen sujetos a los vínculos que actúen sobre el sistema particular considerado. El problema del sistema Pu-Ga que nos ocupa no escapa de esta observación. En su envejecimiento y la caracterización del estado final intervienen la microestructura, las fases dispersas, las segregaciones y precipitados metaestables o inestables, las nanoestructuras que se formen, supersaturación, interfases de distintos tipos estables o no, gradientes de potencial químico o tensiones internas que se generen, descomposiciones y homogeneizaciones, como así también el efecto de la irradiación sobre la cinética del sistema. Sin embargo, en función de los largos tiempos de evolución en los cuales aquí estamos interesados, nuestro interés se centra sobre el diagrama de fases de equilibrio final, verdadero, parametrizado a través de la especificación de los vínculos actuantes. Todas las etapas y estados intermedios de la evolución no interesan a los fines del presente análisis.

2. HERRAMIENTAS DE LA TERMODINÁMICA

Albert Einstein dijo de la Termodinámica: *“Thermodynamics is the only physical theory of a universal nature of which I am convinced that it will never be overthrown”*. En otras palabras, la Termodinámica es una disciplina “robusta” y sus conclusiones son seguras.

La Termodinámica no depende de, ni condiciona, modelo microscópico alguno para la descripción de los sistemas materiales. La discusión que sigue está ubicada en ese marco, y la reformulación buscada de la Tercera Ley debe ser expresada dentro del mismo.

La definición de la posición de la Tercera Ley en relación al carácter abstracto y general de la Termodinámica pasa por apreciar que dicha Ley describe propiedades constitutivas generales de los materiales a bajas temperaturas, y resulta ser, en realidad, un capítulo de la Ciencia de los Materiales.

Para analizar el comportamiento general de los materiales a bajas temperaturas es necesario y suficiente establecer la energía y la entropía como funciones de estado a bajas temperaturas, incluido 0°K, describiendo específicamente el comportamiento común a todo tipo de material y por lo tanto válido también para la aleación Plutonio–Galio.

La Figura 3 resume la información necesaria y suficiente para resolver el problema termodinámico, una vez especificados los estados del sistema material de interés a través de la energía interna U , volumen V , composición \mathbf{N} (N_1, N_2, N_3, \dots) y variables internas $\boldsymbol{\eta}$ ($\eta_1, \eta_2, \eta_3, \dots$). Las variables internas incluyen cualquier otro parámetro que sea necesario para identificar el estado del sistema en cuestión. A su vez, los vínculos identifican las condiciones particulares de evolución del sistema. La definición de los estados permite entonces especificar la entropía absoluta – magnitud definida no negativa - del sistema como función de los mismos y describir así, en forma completa, las evoluciones que dicho sistema puede realizar. En otras palabras, se puede

responder cualquier pregunta que se realice en términos de evolución entre los estados especificados.

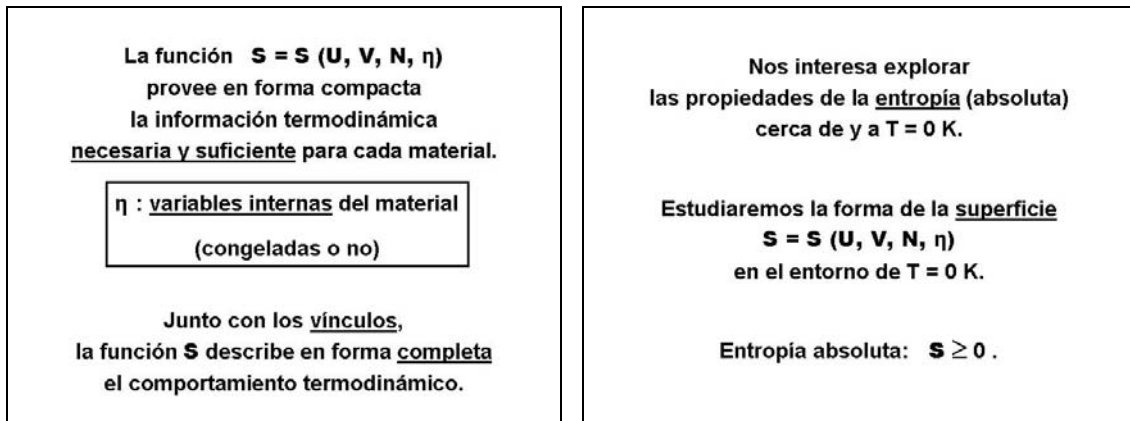


Fig. 3 – Información requerida para describir el comportamiento termodinámico de una aleación.

Cabe comentar que el concepto de variable interna η es importante y apropiado para nuestro objetivo. Estas variables son particularmente útiles al trabajar con materiales complejos o sujetos a condiciones complejas, tales como, por ejemplo, cuando existen deformaciones severas en el material, microestructuras complicadas, o se quiere incluir en la descripción de su comportamiento la existencia de distintos compuestos y reacciones químicas. Sin embargo, aún variables simples, comunes, son calificables como internas cuando se las considera fuera de equilibrio y evolucionando hacia el estado final -de equilibrio- que corresponde a la fuerza externa (conjugada) aplicada. Volumen y Presión, Composición y Potencial Químico, Polarización y Campo, representan ejemplos de casos simples.

Asimismo, las variables geométricas que definen un cristal, o una celda cristalina, son también variables internas interesantes, ya que se puede transformar de forma continua una estructura cristalina en otra a través de un adecuado manejo de estas variables internas.

Desde el punto de vista teórico, se puede estabilizar cada una de esas estructuras aplicando adecuadas presiones y tensiones. En la Figura 4 se listan variables internas de uso común. En cuanto a su naturaleza, las variables internas pueden ser escalares o tensores, o bien funciones cuando la adecuada descripción de inhomogeneidades así lo requiere.

<u>Variable interna</u>	<u>Fuerza Conjugada</u>		
volumen	presión	deformación cristalina	tensiones
momento magnético	campo magnético	inhomogeneidad	campo
momento eléctrico	campo eléctrico	microestructura	-----
composición	potencial químico	grado de reacción	-----
		orden atómico	-----

Fig. 4 - Variables internas y fuerzas conjugadas.

En cuanto al par “Composición y Potencial Químico” como variable interna y fuerza conjugada, respectivamente, su aplicación permite realizar transformaciones entre estados de diferente composición. De esta manera es posible relacionar y comparar estados de diferente composición a través de un dado diagrama de fases, cuestión que en particular nos interesa para el caso de la aleación Plutonio-Galio.

A fin de simplificar, consideremos ahora la entropía S como función de la energía U y de una variable interna η arbitraria. El equilibrio corresponde a un máximo de la entropía o bien a mínimos de la energía o de la energía libre, respectivamente (Figura 5). La Figura 6 muestra la superficie S en función de U y η para un material general hipotético. Este gráfico es totalmente compatible con el Primer y Segundo Principio de la Termodinámica.

f : energía libre $f = u - Ts$	$f = f(T, \eta)$
$\left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_{T, \eta_{eq}} = 0$	$\eta_{eq}(T)$
$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right)_{T, \eta_{eq}} > 0$	

Fig. 5 – Condiciones de equilibrio en términos de energía libre.

esto se expresa como se indica en la Figura 8. Esta propiedad constitutiva condiciona fuertemente la forma de la superficie que representa la entropía en el entorno del estado de equilibrio a 0°K. Es claro que ésta es una propiedad muy importante de los materiales ordinarios, que por supuesto no está incluida en la Figura 6 por corresponder ésta a un material general hipotético. Esta propiedad constitutiva de los materiales ordinarios a 0°K no está relacionada con la Primera ni la Segunda Ley de la Termodinámica.

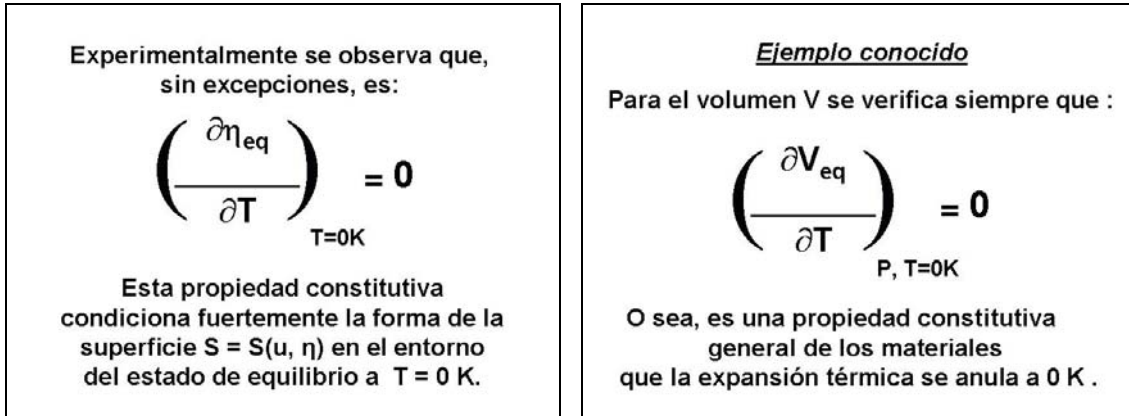


Fig. 8 – Equilibrio en función de la temperatura para una variable interna, en el entorno de 0°K.

La Figura 9 señala la región de temperaturas de interés, cercanas a 0°K, en el caso de que el volumen bajo presión aplicada constante sea la variable interna considerada. Idéntica situación se obtiene si la variable interna es la composición con el potencial químico como fuerza aplicada [ver Abriata, J. y Laughlin, D. (2004)].

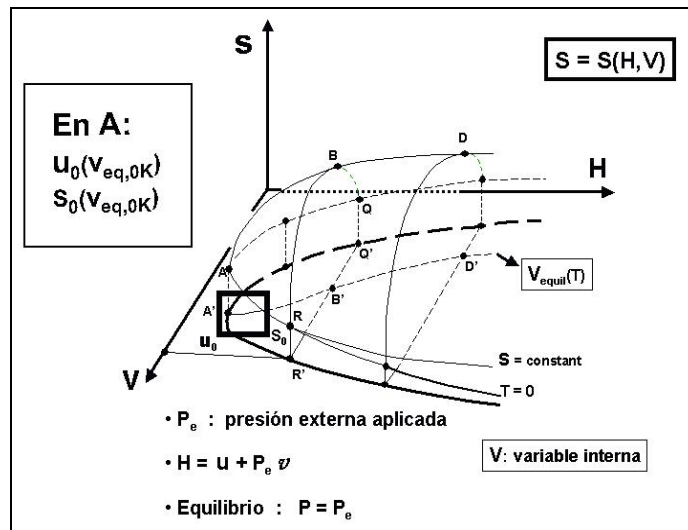


Fig. 9 - Región de interés, cercana a 0°K, para el caso del volumen como variable interna.

En resumen, el comportamiento y las propiedades termodinámicas de los materiales ordinarios en el entorno de 0°K deben ser considerados como muy particulares. Así, la reestructuración de la superficie S para los materiales ordinarios a partir de la Figura 6 resulta drástica, y responde matemáticamente a lo que se indica en la Figura 10.

Obtenemos de esta manera una propiedad constitutiva universal de los materiales ordinarios a 0°K. Esta es, esencialmente, la reformulación buscada de la Tercera Ley, de manera que resulte aplicable al problema concreto de la aleación Pu-Ga.

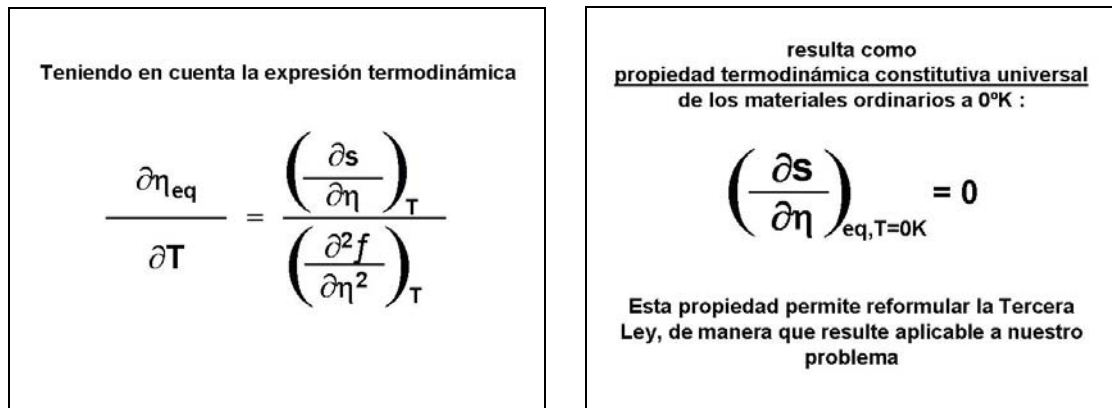


Fig. 10 – Condición constitutiva de los materiales ordinarios con referencia a la superficie S de la figura 6.

Es interesante – aunque no será desarrollado en esta presentación – analizar las implicancias de las expresiones dadas en la Figura 10 para cada una de las variables particulares especificadas en la Figura 4.

La Figura 11 recapitula los resultados y conclusiones alcanzados, y explicita el caso del volumen tomado como variable interna, de manera de hacer contacto con resultados ya conocidos en el tratamiento de los materiales ordinarios. Resulta claro que la entropía se mantiene constante en función de V a 0°K para estos materiales.

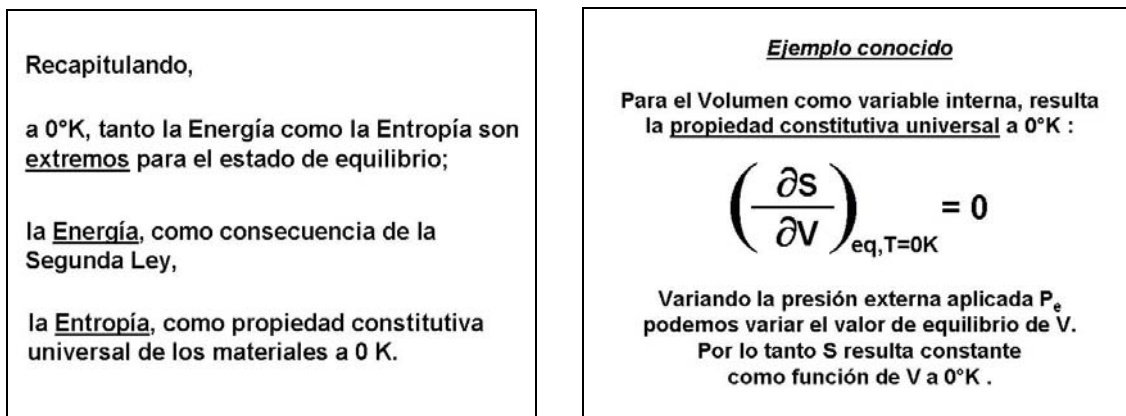


Fig. 11 – Recapitulación e implicancias de las conclusiones alcanzadas.

Lo mismo ocurre para otras variables internas tales como composición, polarización o deformación cristalina, controladas cada una por su correspondiente fuerza conjugada. En conclusión, para aquellas variables internas que son controlables mediante su acoplamiento reversible a fuerzas conjugadas externas, la entropía a 0°K resulta independiente de los valores de equilibrio que se obtengan para dichas variables

[Abriata, J. y Laughlin, D. (2004)]. La entropía en estos casos es una función constante de la variable interna a 0°K, como se representa en la Figura 12.

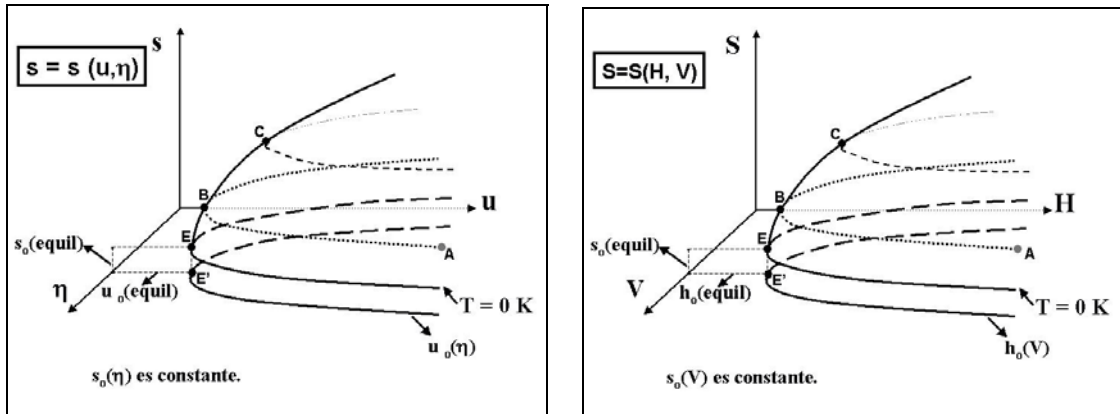


Fig. 12 – Entropía de un material ordinario en función de la variable interna controlable η .

El resultado alcanzado es muy importante y de aplicación general, deducido a partir de la observación experimental descrita en la Figura 8, totalmente fenomenológico, y aplicable a cualquier material independientemente de su complejidad - como es el caso de la aleación Pu-Ga. No intervienen en su uso o aplicación consideraciones de mecánica estadística ni cálculos o modelos microscópicos.

Cuando las variables internas no son controlables, o sea, no son acoplables reversiblemente a fuerzas conjugadas de tal manera que pueda controlarse su valor de equilibrio, el comportamiento de la superficie S será en general como se muestra en la Figura 13. Sin embargo, puede demostrarse [Abriata, J. y Laughlin, D. (2004)] que en el caso particular de que la variable interna no controlable esté acoplada a variables internas que sí son controlables, se recupera el comportamiento de S indicado en la Figura 12.

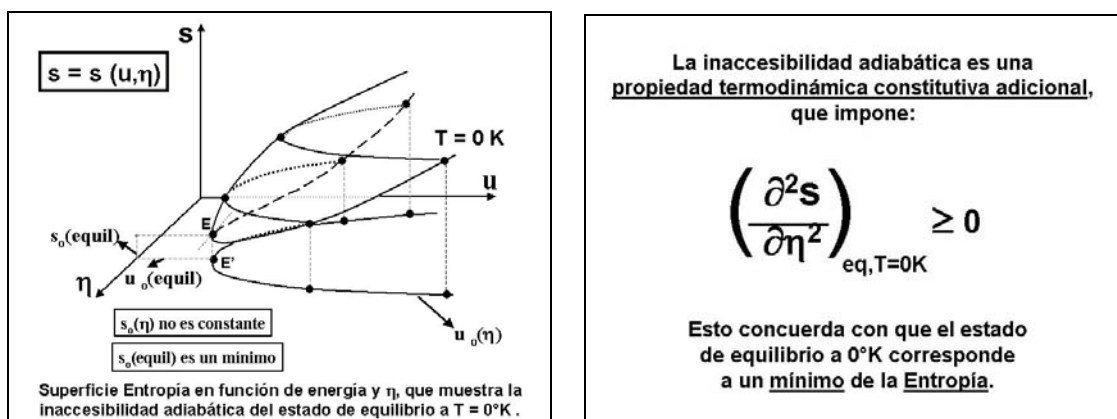


Fig. 13 - Comportamiento general de la superficie S en función de una variable interna no controlable η .

A partir de la Figura 13, es evidente que el estado de equilibrio a 0°K es inaccesible adiabáticamente. Esta inaccesibilidad es también una propiedad constitutiva de los materiales ordinarios ligada a que no sólo la entropía sino también la energía son mínimas en el equilibrio a 0°K .

Lo anterior completa nuestra reformulación estrictamente fenomenológica de la Tercera Ley, construida rigurosamente sin recurrir a conceptos microscópicos, y por ello útil a los fines de aplicarla al problema de los diagramas de fases de materiales de alta complejidad a bajas temperaturas.

En conclusión, la Tercera Ley alude a propiedades constitutivas de la materia a temperaturas cercanas a 0°K , resultando que, para todo material ordinario, los valores de la energía y la entropía del estado de equilibrio a 0°K son mínimos. Esto condiciona fuertemente la forma de la superficie que representa la entropía en el entorno de 0°K , y también deja claro que la Tercera Ley no tiene relación conceptual con la Primera ni con la Segunda Ley, sino que en realidad constituye un capítulo particular de la Ciencia de los Materiales.

A continuación analizaremos casos concretos de aplicación de lo tratado, en particular el caso del sistema Pu-Ga a bajas temperaturas.

3. ALGUNAS ALEACIONES DE INTERÉS PARTICULAR

Volviendo al problema del diagrama de fases del sistema Plutonio-Galio que es motivo principal de esta presentación, recordemos que debíamos analizar cuál de los dos diagramas en la Figura 2 es el que corresponde al diagrama de equilibrio final, verdadero.

De la aplicación de la Tercera Ley reformulada, surge que el estado de equilibrio de un material ordinario a 0°K , el cual se basa en una red cristalina y no está sujeto a vínculos con respecto a rearrreglos atómicos, involucrará siempre fases puras, o eventualmente compuestos totalmente ordenados. Esto equivale a hablar de mínima entropía configuracional.

Asimismo, está claro que el modelo de desorden atómico para el equilibrio no aplica a 0°K , ya que en ese caso la entropía configuracional es máxima y no mínima como lo requiere la Tercera Ley.

Considerando la variable interna composición, la entropía de cada uno de los dos elementos puros involucrados en el diagrama de fases, Pu y Ga, debe tener necesariamente idéntico valor numérico para sus respectivos equilibrios a 0°K , ello aún cuando constituyen elementos químicos puros y diferentes. Esto acuerda con la conclusión anterior basada en la Tercera Ley de que la entropía de los estados de equilibrio a 0°K es rigurosamente independiente del valor de equilibrio de la variable interna, en este caso, la composición.

Consecuentemente, el equilibrio [$\alpha + \delta$ (desordenada)] en Pu-Ga no puede existir a bajas temperaturas. Esto descalifica inmediatamente el diagrama correspondiente a la Figura 2(a). Simplemente, el diagrama (a) de Pu-Ga no es posible.

Según el diagrama de la Figura 2(a), al aumentar el contenido de Ga se produce la transición de la fase α monoclinica del Pu puro, a una aleación cúbica δ de caras centradas y desordenada. Esta transición viola la Tercera Ley.

En cambio, el diagrama (b) de la Figura 2 es compatible con la Tercera Ley y puede efectivamente ser el diagrama correcto. En realidad, no se puede descartar que el verdadero equilibrio sea de la forma [$\alpha + \text{PuGa}$] en analogía con el diagrama del sistema Pu-Al. Pero a los fines del problema tecnológico que nos interesa en esta presentación, es suficiente con haber descartado el diagrama (a).

En definitiva, el diagrama (a) de Pu-Ga propuesto por un grupo de autores no es posible, no es un diagrama de equilibrio, mientras que el diagrama (b) propuesto por otro grupo de autores, puede ser el correcto al no violar la Tercera Ley.

Ante la presunción de que el diagrama (b) es el correcto, cabe preguntarse cuál es el factor experimental causante de la discrepancia entre los resultados de los dos grupos de trabajo, (a) y (b), por otro lado firmemente sostenidos por sus respectivos autores.

En breves palabras, el diagrama (a) se obtuvo después de muy largos tiempos de recocido, lo que es una condición experimental correcta e imprescindible. Sin embargo, sumado a esta condición, para el diagrama (b) la muestra de Pu-Ga fue –siguiendo el tradicional protocolo metalúrgico- previamente laminada, siendo sometida de esta manera a altas presiones. Dado que en esta aleación particular la diferencia de volumen entre δ y ($\alpha + \text{Pu}_3\text{Ga}$) es de + 21 % según el “teorema de moderación” (Le Chatelier), la presión favorecerá la nucleación anticipada de ($\alpha + \text{Pu}_3\text{Ga}$) en δ . Así, las muestras preparadas para los estudios del diagrama (b) tendrían facilitada su evolución al equilibrio. Esta es en breve la razón por la cual, aunque tal vez obtenidos en forma casual, los resultados del diagrama (b) corresponderían a los del equilibrio verdadero y consecuentemente satisfacen la Tercera Ley.

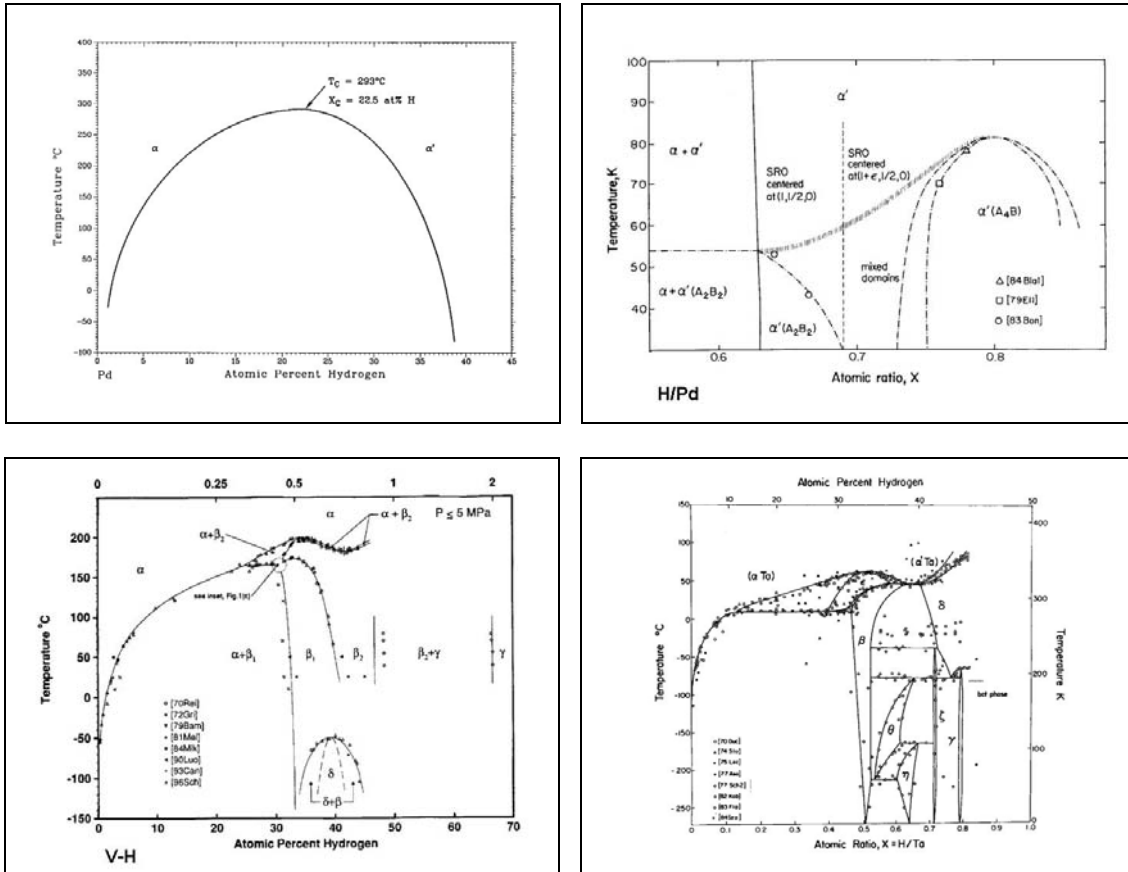
Alternativamente, y por la misma razón, la presión favorece la nucleación de la fase α' (α -sobresaturada en Ga) en δ , la cual posteriormente segregará Ga en la misma δ , tendiendo a la formación de Pu_3Ga , sea ésta última estable o no.

En definitiva, la reformulación adecuada de la Tercera Ley permite dilucidar con certeza la discrepancia evidenciada en la Figura 2, siendo éste un dato significativo en términos de la ingeniería de diseño y seguridad de los contenedores de Pu. Con ello cerramos el caso de la discrepancia encontrada en el diagrama de fases experimental de Pu-Ga, con conclusiones que son precisas y relevantes tanto desde el punto de vista científico como de ingeniería.

Igualmente interesantes son los problemas de similar naturaleza que se encuentran en los diagramas Metal-Hidrógeno [Manchester, F. (2000)]. Estos diagramas han sido considerados desde el punto de vista de la Tercera Ley por Abriata, J. y Laughlin, D. (2004) y por Abriata, J. (2005), referencias a las cuales remitimos al lector en caso de mayor interés.

Cabe mencionar que los sistemas Metal-Hidrógeno son paradigmáticos con respecto al problema del equilibrio entre fases a bajas temperaturas, por debajo de 0°C. Esto, debido a la inusual movilidad de los átomos de Hidrógeno que, por causa de su pequeño tamaño atómico, tienen cinéticas inusualmente rápidas aún a temperaturas

cercanas a 0°K. Asimismo, ninguno de los diagramas de equilibrio Metal-Hidrógeno conocidos se apartan de las consideraciones hechas y conclusiones alcanzadas vía la Tercera Ley en esta presentación. Por el contrario, las confirman ampliamente. En la Figura 14 se muestran algunos diagramas típicos Metal-Hidrógeno. Para aplicaciones de la Tercera Ley a otros sistemas binarios (Cu-Zn, Cu-Ni y otros) ver Abriata, J. y Laughlin, D. (2004).



En un sistema binario A-B, dos fases, α y β , coexisten en equilibrio a una temperatura dada con composiciones definidas del elemento B, C_α y C_β .

La composición global C de la aleación es intermedia entre C_α y C_β .

C_α y C_β son variables internas del material y en el equilibrio maximizan la entropía (minimizan la energía libre).

C_α y C_β dependen de la temperatura tal que, en equilibrio, sus respectivas derivadas a 0°K son nulas (ver Figura 6).

Fig. 14 - Diagramas típicos Metal-Hidrógeno.

4. CONCLUSIONES

La discrepancia existente y consolidada entre dos grupos de autores sobre la estructura del diagrama de fases del sistema binario Pu-Ga a bajas temperaturas, ha sido razonablemente resuelta. El uso de la Tercera Ley de la Termodinámica, adecuadamente reformulada, nos permitió eludir en la resolución del problema las limitaciones características de los métodos usuales (experimentales y teóricos). Usando como base sólo cierta información parcial pero segura (la dependencia de los valores de equilibrio de las variables internas con la temperatura cerca de 0°K), fue posible construir vía la Termodinámica una respuesta final, certera y significativa desde el punto de vista de la aplicación práctica.

Nota: En caso de un mayor interés del lector en problemas relativos a la fisicoquímica del elemento Pu y sus aleaciones, se recomienda la publicación abajo referenciada, realizada por Los Alamos National Laboratory, USA (2000).

REFERENCIAS

- Abriata J. P. *Acerca de la Energía, la Entropía y la Estabilidad de los Materiales*. Presentación realizada en ocasión del nombramiento del autor como Académico de Número de la Academia Nacional de Ingeniería. Página web de la ANI <http://www.acadning.org.ar> (2005).
- Abriata J. P. y Laughlin D., *The Third Law of Thermodynamics and Low Temperature Phase Stability*. Progress in Materials Science Vol. 49, 367-387 (2004).
- Los Alamos National Laboratory, *Challenges in Plutonium Science*, Los Alamos Science, Number 26 (2000).
- Manchester F. D., *Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys*. ASM International (2000).