

M. en C.
Juan E. Joffré E.

Universidad Autónoma de San Luis Potosí 1993



TERMODINAMICA
Metalúrgica

TERMODINAMICA METALURGICA

M. en C. Juan E. Joffré E.

ISBN 968-6194-55-X

ISBN-968-6194-55-X
0340-93042-A0049
SEGUNDA REIMPRESION

Editorial Universitaria Potosina

M. en C. Juan E. Joffré E.

Termodinámica Metalúrgica

SEGUNDA REIMPRESION

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

1 9 9 3

P R O L O G O

Nuestro país necesita cada vez más materiales de mejor calidad para apoyar su desarrollo, entre los que se encuentran los metales que necesita la industria nacional. Por esto el Ingeniero Metalurgista, se enfrenta en su ejercicio profesional, con mayores desafíos para poder colaborar con el logro de estos objetivos.

La ingeniería, como una labor intelectual, se basa en el conocimiento de las leyes de la naturaleza para poder utilizarlas en resolver los problemas que plantean las necesidades humanas. Los principios de la Termodinámica son una herramienta indispensable para los Ingenieros Metalurgistas en la comprensión y actualización de los desarrollos tecnológicos.

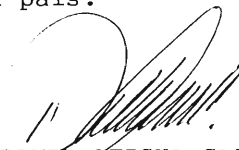
La Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, tratando de garantizar la calidad profesional de sus egresados, promueve la edición de esta obra esperando mejorar la formación de los profesionales que demandan las necesidades del país.

PROLOGO

México necesita cada vez más materiales de mejor calidad - para apoyar su desarrollo, entre los que se encuentran los metales que necesita la industria nacional. Por esto el - Ingeniero Metalurgista, se enfrentará en su ejercicio profesional, con mayores desafíos para poder colaborar con el logro de estos objetivos.

La ingeniería, como una labor intelectual, se basa en el - conocimiento de las leyes de la naturaleza para poder utilizarlas en resolver los problemas que plantean las necesidades humanas. Los principios de la Termodinámica son una herramienta indispensable para los Ingenieros Metalurgistas en la comprensión y actualización de los desarrollos - tecnológicos.

La Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de - San Luis Potosí, tratando de garantizar la calidad profesional de sus egresados, promueve la segunda edición de - esta obra esperando mejorar la información de los profesionales que demandan las necesidades del país.



ING. DAVID ATISHA CASTILLO
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE
INGENIERIA DE LA U.A.S.L.P.

PRESENTACION

Un problema latente en las universidades latinoamericanas especialmente en algunas carreras de Ingeniería, es que la bibliografía especializada, o de referencia no está realmente al alcance de los estudiantes.

La enseñanza contemporánea es dinámica y exige una mayor dedicación del alumno a su formación en bibliotecas y en laboratorios. El profesor ya no es simplemente un transmisor de conocimientos, es mas bien un guía de sus alumnos en el proceso de aprender y buscar.

Este texto de referencia tiene el fin de ayudar a los estudiantes de Ingeniería Metalúrgica en el proceso de su formación profesional.

Termodinámica Metalúrgica está escrita con la intención de llegar a alumnos que ya tengan un sólido conocimiento de físico-químico y de diagramas de fases y que además conozcan los procesos que se utilizan para la extracción, la refinación y la transformación de los metales más comunes.

Es recomendable que el estudiante antes de acudir a este texto, haga una revisión **general de los fundamentos termodinámicos**, recordando las tres leyes de la Termodinámica y los conceptos de energía libre, potencial químico, actividad, entropía, entalpía, etc.

También se recomienda enfáticamente al estudiante a que acuda en lo posible a los libros, artículos y referencias en los cuales se basa este texto, o a otros, para aclarar conceptos, ampliar conocimientos, resolver problemas y elevar constantemente su nivel de formación, teniendo siempre en cuenta que inclusive el más alto nivel del conocimiento actual, constituye tan sólo una etapa en el desarrollo científico y no puede ser considerado como absoluto y definitivo.

Termodinámica Metalúrgica, en su primera edición en 1975 y en su segunda edición ampliada en 1978 fue publicada por la Facultad Nacional de Ingeniería de la Universidad Técnica de Oruro, Bolivia, cuyo H. Consejo Facultativo autorizó mediante oficio no. 00129/84, su publicación como referencia para los estudiantes de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

M. en C. Juan E. Joffré E.

1984

UNIVERSIDAD TECNICA DE ORURO
FACULTAD NACIONAL DE INGENIERIA

Casilla 200 - Teléfono 61870

Avenida Pagador 6548

ORURO - BOLIVIA

UTO.FNI.Of.No.00129/84
Febrero 15, de 1984

Señor
Ing. Juan E. Joffré E.
San Luis de Potosí - México.-

De mi mayor consideración:

Es un grato placer para toda la comunidad universitaria de la U.T.O., y muy particularmente de la F.N.I. tener noticias suyas desde esas tierras lejanas, por ello a nombre de la Facultad Nacional de Ingeniería y mío propio le deseamos éxito en las funciones que viene desarrollando actualmente en la industria, ampliando nuestra congratulación por la actividad docente que realiza en la Universidad Autónoma de San Luis de Potosí, considerando que es un elevado mérito, el prestar servicios en dicha Superior Casa de Estudios del país azteca.

Respecto a su solicitud para publicar el texto de Termodinámica Metalúrgica, me permito comunicarle que en reunión del H. Consejo Facultativo se ha determinado autorizar a su persona para que proceda a la publicación del citado apunte en favor de los universitarios de la Universidad Autónoma de San Luis de Potosí, que beneficiará indudablemente por su contenido académico.

A tiempo de despedirme de Ud., nuevamente le reitero mis congratulaciones y deseos para que siga adelante en los objetivos que se trazó.

Muy Atentamente.



Grover Gutierrez B.
Dr. Ing. Grover Gutierrez B.
DECANO FACULTAD N1. INGENIERIA

c.c.: Arch.

I N D I C E

PAG.

Termodinámica de soluciones	1
Variables termodinámicas	1
Propiedades termodinámicas generales	2
Propiedades molares	3
Cantidades molares parciales	3
Relación entre cantidades molares y cantidades molares parciales	5
Cantidades molares parciales relativas	5
Cantidades molares integrales relativas	8
Relación entre cantidades molares parciales relativas y cantidades molares integrales relativas	9
Determinación de cantidades molares parciales a partir de cantidades molares totales	11
Relación entre energía libre y actividad	14
Definición de actividad en términos del potencial químico	15
Potencial químico de un gas ideal (perfecto)....	16
Soluciones ideales	17
Cantidades molares en exceso	18
Cantidades molares integrales en exceso	19
Actividades de Raoult y de Henry	20
Determinación de la actividad, a_1 de un componente a la temperatura T_2 , cuando se conoce su actividad a otra temperatura, T_1 .	
Clausius-Clapeyron	26
Determinación de la actividad de un componente cuando la del otro es conocida. La ecuación de Gibbs-Duhem	28
La función alfa, α	31
Soluciones regulares	35

	pag.
Termodinámica aplicada a diagramas de fases	37
Derivación de la regla de fases	37
Cálculo de actividades a partir de la línea líquidus de un diagrama de fases	39
Cálculo de la línea líquidus de un sistema binario eutéctico simple	46
Equilibrios de reacción	50
Variación de la constante de equilibrio con la temperatura	50
El principio de Le-Chatelier	52
La ley de acción de masas.....	52
Análisis termodinámico de reacciones metalúrgicas	53
La actividad de Henry y sus estados standard de referencia	56
El estado standard 1%	57
La ley de Sievert	62
Uso de datos termodinámicos tabulados	63
La función de energía libre, F.E.L.	66
Efectos de temperatura y presión sobre equilibrio en procesos metalúrgicos	69
Energía libre standard	69
Descripción general del diagrama de Ellingham ..	70
Propiedades de una línea de ΔG° vs. temperatura	71
Interpretación de dos o más líneas de cambio de energía libre - temperatura, tomadas juntas..	76
Derivación y usos de la escala nomográfica de oxígeno en los diagramas de Richardson - Ellingham	82
Desventajas del diagrama $\Delta G^\circ - T$	89
Sistemas Metal-Oxígeno-Azufre	91
Diagramas de estabilidad	91
Sistemas Metal-Oxígeno-Carbón	102

	pag.
Principios de refinación mediante reacciones escoria-metal	106
Introducción a la termodinámica de vaporización	111
Equilibrio líquido - vapor	112
Equilibrio sólido - vapor	113
Análisis termodinámico de la volatilización de antimonio metálico	114
Ejemplos de volatilización en metalurgia extractiva	120
Problemas típicos	124
Referencias	141

TERMODINAMICA DE SOLUCIONES

Se puede definir una solución como una fase homogénea, compuesta por diferentes sustancias químicas, cuyas concentraciones pueden variar sin que ocurra la precipitación de una nueva fase. Una solución difiere por tanto de una mezcla, por su homogeneidad, y de un compuesto, por tener la facultad de poseer composición variable. Esta definición permite la existencia de soluciones gaseosas, líquidas y sólidas.

Se hacen investigaciones termodinámicas de sistemas metálicos binarios (o múltiples) teniendo en cuenta varios objetivos. En primer lugar, se necesitan datos termodinámicos para poder formular las condiciones de equilibrio entre aleaciones líquidas (y sólidas) y una fase gaseosa o una fase escoria, principalmente para reacciones que se usan mucho en la metalurgia extractiva o de procesos y en tratamientos térmicos. En segundo lugar, los datos termodinámicos dan una base cuantitativa para una mejor comprensión de las características peculiares de los diagramas de fases. En tercer lugar, al combinar los resultados de los estudios termodinámicos, con investigaciones eléctricas, magnéticas y de rayos x, se puede lograr una visión mas profunda de la "constitución" de las fases metálicas.

VARIABLES TERMODINAMICAS. La Termodinámica abarca solo las propiedades macroscópicas de un cuerpo y no sus propiedades atómicas, tales como la distancia entre átomos de un cristal en particular. Estas propiedades macroscópicas incluyen volumen, presión, tensión superficial, viscosidad, etc. y también el "grado de calor". Pueden dividirse en dos grupos:

LAS PROPIEDADES EXTENSIVAS, tales como volumen y masa, son aditivas, en el sentido de que el valor de esa propiedad para todo un cuerpo es la suma de los valores para todas sus partes constituyentes. Volumen (V), entalpía (H), entropía (S), energía libre (G), energía total (E), energía interna (U) son propiedades termodinámicas extensivas.

Las PROPIEDADES INTENSIVAS, tales como presión, densidad, etc., son aquellas cuyos valores pueden ser especificados en cada punto en un sistema, y que pueden variar de punto en punto cuando no exista equilibrio. Estas propiedades no son aditivas y no requieren ninguna especificación de la cantidad de la sustancia a la que se refieren. Temperatura (T), presión (P), número de moles (n_1, n_2, \dots) son propiedades intensivas.

2
 VARIABLES INDEPENDIENTES. Se usarán las siguientes variables independientes, en la definición del estado termodinámico de un sistema:

- Temperatura, T en grados absolutos, °K.
- Presión externa P, que generalmente se toma como constante, igual a 1 atm. En el caso de fases sólidas o líquidas, desviaciones de ± 1 atm no son de significación práctica.
- Número de moles, n_1, n_2, \dots, n_i , de los componentes 1, 2, 3, i. Para los metales se usa la identidad 1 mol = 1 átomo gramo.

La concentración de los componentes individuales se indicará por las fracciones molares X_1, X_2, \dots, X_i donde:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad \text{en general,}$$

$$\text{y } X_1 = 1 - X_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad \text{en un sistema binario.}$$

Puesto que todas las propiedades intensivas son independientes de la cantidad de sustancia y dependen solo de las razones (proporciones), se usarán las siguientes variables independientes: T, P, X_1, X_2, \dots, X_i , n = número total de moles = $n_1 + n_2 + \dots + n_i$.

Los valores que se refieren a los componentes individuales, están marcados con sub-índices, ejemplo n_1, X_1, G_1 ; las fases se indican con super-índices.

Las propiedades molares de las sustancias puras se indican con una letra capital con el signo ° super-índice, ejemplo V_2° , que es el volumen molar del componente puro 2.

PROPIEDADES TERMODINAMICAS GENERALES. Para describir el comportamiento termodinámico de un sistema con varios componentes independientes, se usan las siguientes funciones:

Volumen V, entropía S, energía total E, entalpía $H = E + PV$, energía libre de Helmholtz $A = E - TS$, energía libre de Gibbs $G = E + PV - TS = H - TS$.

La última igualdad; $G = H - TS$, es la más usada en termodinámica química.

Los símbolos indicados se refieren a una cantidad arbitraria de sustancia.

PROPIEDADES MOLARES. Las cantidades molares, se obtienen dividiendo las correspondientes cantidades arbitrarias, entre el número total de moles, n_i :

$$V_m = V / \sum n_i, \text{ cc x mol}^{-1} \quad \text{Volumen molar de la solución.}$$

$$H_m = H / \sum n_i, \text{ cal/mol} \quad \text{Entalpía molar de la solución.}$$

$$S_m = S / \sum n_i, \text{ cal/mol x } ^\circ\text{C} \quad \text{Entropía molar de la solución.}$$

$$G_m = G / \sum n_i, \text{ cal/mol} \quad \text{Energía libre molar de la solución.}$$

$$\therefore G_m = H_m - TS_m.$$

Analicemos por ejemplo la energía libre molar de una solución:

$$G_m = f(T, P, X_1, X_2, \dots X_i)$$

donde

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

y $X_1 + X_2 + \dots + X_i = 1$ (1 mol de solución).

Caso especial. Componente "puro" i

$$G_m = G_i^\circ = G/n_i \text{ energía libre molar de i puro;}$$

en este caso:

$$G_i^\circ = f(T, P)$$

CANTIDADES MOLARES PARCIALES. Casi todas las sustancias de interés metalúrgico se consideran como soluciones gaseosas, líquidas o sólidas - diluídas o concentradas.

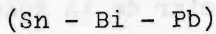
4

Las cantidades molares parciales describen el comportamiento termodinámico de un componente individual en una fase dada (fundida, solución sólida, o fase intermedia);

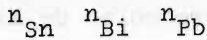
$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,n_2,\dots,n_j} \text{ (excluyendo } n_i) \text{ cc/mol}_i$$

Definición: El volumen molar parcial del componente i, es el cambio diferencial en volumen cuando se añade un mol de i puro a una cantidad infinita de solución, a temperatura y presión constante. Es equivalente a una composición constante.

Ejemplo:



V



$$\therefore \bar{V}_{Sn} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{Sn}} \right)_{T,P,n_{Bi},n_{Pb}}$$

y también

$$\bar{V}_i = f(T,P,n_1,n_2,\dots,n_j)$$

Del mismo modo:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \mu_i = \text{potencial químico de } i.$$

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right) \quad \text{entropía molar parcial del componente } i.$$

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right) \quad \text{entalpía molar parcial del componente } i.$$

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad \text{energía libre molar parcial del componente } i.$$

Caso especial: "Solución" pura i,

$$\bar{G}_i = G_i^\circ$$

$$G_i^\circ = f(T,P) = \mu_i^\circ \quad \text{Potencial químico standard de } i.$$

RELACION ENTRE CANTIDADES MOLARES Y CANTIDADES MOLARES PARCIALES.

VOLUMEN TOTAL.

$$V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j)$$

diferenciando;

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_j} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_j}}_{V_i} dn_i + \dots$$

\swarrow 0 a T constante \swarrow 0 a P constante V_i , volumen molar parcial del componente i.

De modo que:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots$$

integrando;

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \dots$$

dividiendo entre el número total de moles;

$$\boxed{V_m = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 + \dots}$$

(1) Volumen molar total de la solución.

De la misma manera:

$$G_m = X_1 \bar{G}_1 + X_2 \bar{G}_2 + \dots \text{energía libre molar total}$$

$$S_m = X_1 \bar{S}_1 + X_2 \bar{S}_2 + \dots \text{entropía molar total}$$

$$H_m = X_1 \bar{H}_1 + X_2 \bar{H}_2 + \dots \text{entalpía molar total}$$

$$G_m = H_m - TS_m$$

CANTIDADES MOLARES PARCIALES RELATIVAS. Llamadas también Cantidades parciales molares de mezcla.

Para una definición completa de las funciones termodinámicas, es necesario escoger estados de referencia específicos,

tanto para energía como para entropía. Con frecuencia es suficiente averiguar la diferencia entre los valores de la función para un componente en una solución y los correspondientes valores para el componente puro, es decir, usar el estado de la sustancia pura como el estado de referencia.

La diferencia entre la cantidad molar de un componente en solución, y la cantidad molar de la sustancia pura, se designa como una cantidad parcial relativa. La ventaja de este procedimiento es que las cantidades relativas individuales tienen un significado simple y, comparativamente, son fáciles de obtener mediante la experimentación:

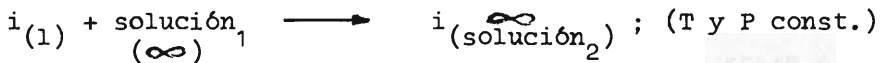
$$\Delta \bar{v}_i = \bar{v}_i - v_i^\circ \quad (T, P \text{ constantes})$$

$$i(1) = i(1, \text{ solución})$$

$$\Delta \bar{v}_i = v_i^M = \bar{v}_i - v_i^\circ \quad (2) \text{ Volumen molar parcial relativo de la sustancia } i,$$

o también: Volumen molar parcial de mezcla de i .

¿ Entonces, qué es una cantidad molar parcial relativa de una sustancia? Es el cambio en volumen (o energía libre, o entalpía, o entropía) experimentado por el sistema total, cuando se mezcla un mol de una sustancia pura i , con la solución de composición definida (cuya cantidad es infinitamente grande con referencia al mol de i) a temperatura y presión constantes;



$$H_i^M = \bar{H}_i - H_i^\circ$$

$$S_i^M = \bar{S}_i - S_i^\circ$$

$$G_i^M = \bar{G}_i - G_i^\circ = H_i^M - TS_i^M = RT \log a_i,$$

donde a_i es la actividad de i en la solución.

y $G_i^M = \Delta G_i$ del proceso, $G_i^M = f(X_1, X_2, \dots)$.

ΔG_i es el cambio de energía libre de 1 mol de $i_{(1)}$ que entra en la solución. Mientras que ΔG° es la energía libre standard, que es el cambio de energía libre relacionado con un cambio particular de la solución.

$$\underline{\Delta G^\circ = 0 \text{ cuando } i_{(1)} = i_{(1)}, \text{ } i \text{ puro,}}$$

pues

$$G_i^M = \bar{G}_i - G_i^\circ$$

y como i es puro, entonces $\bar{G}_i \rightarrow G_i^\circ$, de donde

$$G_i^M = G_i^\circ - G_i^\circ = 0.$$

En este caso no existe energía libre molar de "mezcla".

NOTAS ACLARATORIAS.

La energía libre molar parcial relativa (llamada también energía libre molar parcial de mezcla), G_i^M , puede medirse como el trabajo a ejercerse en el sistema, cuando el proceso de mezcla es reversible e isotérmico; el trabajo de expansión, PV_i^M , es despreciable.

La entalpía molar parcial relativa (llamada también calor molar parcial de mezcla o calor parcial de formación),

H_i^M , se mide directamente en un calorímetro. Representa el calor a añadirse cuando se efectúa irreversiblemente el proceso de mezcla, de manera que no se gana ni se requiere trabajo de expansión.

La entropía molar parcial relativa (llamada también entropía molar de mezcla), S_i^M , se puede determinar indirectamente.

El cambio en entropía se define como el efecto calórico dividido entre la temperatura correspondiente cuando el proceso de mezcla se conduce isotérmicamente ($Q/T = \Delta S$).

8
 CANTIDADES MOLARES INTEGRALES RELATIVAS. O cantidades molares integrales de mezcla. Se refieren al total de la solución;

$$V^M = V_m - \underbrace{(X_1 V_1^\circ + X_2 V_2^\circ)}_{\substack{\uparrow \\ \text{Volumen molar} - \text{Suma de volúmenes de las sustancias puras.}}} \quad (\text{solución binaria 1-2})$$

El volumen molar integral relativo, V^M , es igual a la diferencia entre el volumen (molar) de 1 mol de una solución y la suma de los volúmenes de las sustancias puras presentes en la solución considerada.

$$X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 = (1 - 2) \quad (1)$$

$$V^M = V_m - (X_1 V_1^\circ + X_2 V_2^\circ) \quad (3).$$

Reemplazando (1) en (3):

$$V^M = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 - X_1 V_1^\circ - X_2 V_2^\circ \quad (4),$$

y (2) en (4); ordenando:

$$\boxed{V^M = X_1 \bar{V}_1^M + X_2 \bar{V}_2^M} \quad (5)$$

El volumen molar integral de mezcla es por tanto, el cambio de volumen durante la formación de 1 mol de solución (aleación) a partir de X_1 moles del componente 1 puro y X_2 moles del componente 2 puro.

Del mismo modo:

$$G^M = G_m - (X_1 G_1^\circ + X_2 G_2^\circ) = X_1 G_1^M + X_2 G_2^M$$

$$S^M = S_m - (X_1 S_1^\circ + X_2 S_2^\circ) = X_1 S_1^M + X_2 S_2^M$$

$$H^M = H_m - (X_1 H_1^\circ + X_2 H_2^\circ) = X_1 H_1^M + X_2 H_2^M$$

$$G^M = H^M - TS^M.$$

NOTAS ACLARATORIAS.

La entalpía molar integral relativa, llamada también calor de mezcla o calor de formación de 1 mol de aleación, es de particular importancia. Es el calor que se debe proporcionar cuando se forma 1 mol de aleación a partir de X_1 moles de sustancia pura 1 y X_2 moles de sustancia pura 2; una cantidad que puede ser directamente medida en un calorímetro.

La energía libre molar integral relativa es el trabajo requerido para la formación reversible e isotérmica de 1 mol de aleación a partir de X_1 moles de sustancia pura 1 y X_2 moles de sustancia pura 2.

RELACION ENTRE CANTIDADES MOLARES PARCIALES RELATIVAS Y CANTIDADES MOLARES INTEGRALES RELATIVAS.

Se sabe ahora que:

$$G^M = G_m - (X_1 G_1^\circ + X_2 G_2^\circ) ,$$

y como $G_m = X_1 \bar{G}_1 + X_2 \bar{G}_2 ,$

entonces $G^M = X_1 (\bar{G}_1 - G_1^\circ) + X_2 (\bar{G}_2 - G_2^\circ) ,$

o sea:

$G^M = X_1 G_1^M + X_2 G_2^M + \dots$	en general.
---------------------------------------	-------------

A temperatura y presión constantes, cuando el único trabajo realizado por el sistema es el trabajo de expansión;

$$\Delta H = Q$$

el cambio de entalpía es igual al calor absorbido, y si:

$$\Delta H = H^M > 0 ,$$

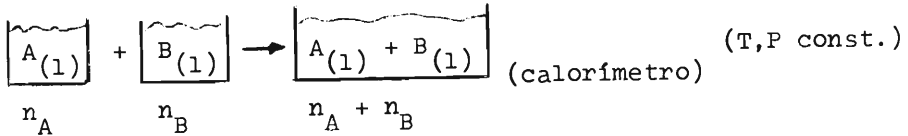
cuando se añade calor al sistema, la REACCION ES ENDOTERMICA.

$$\Delta H = H^M < 0 ,$$

cuando el sistema produce calor, la REACCION ES EXOTERMICA.

Consideremos dos procesos:

PROCESO I



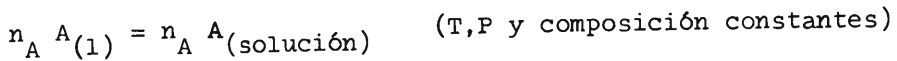
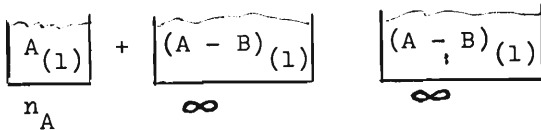
Este es un proceso INTEGRAL,



entonces;

$$\frac{\Delta H}{n_A + n_B} = \frac{Q}{n_A + n_B} = H^M = f(X_A, X_B, \dots) \quad \text{Calor molar integral de mezcla de la solución A-B.}$$

PROCESO II



entonces;

$$\frac{\Delta H}{n_A} = \frac{Q}{n_A} = H_A^M \quad \text{Entalpía molar parcial de mezcla.}$$

Este es un proceso PARCIAL.

Como una cantidad integral es la suma de las cantidades parciales;

$$\boxed{H^M = X_A H_A^M + X_B H_B^M}$$

Graficando H^M en función de composición; a temperatura y presión constantes, se puede observar la variación del calor molar de mezcla (integral) con la composición de una solución binaria. La Fig. 1 muestra las desviaciones de la entalpía integral de mezcla, respecto a la ausencia de calor (solución ideal), $H^M = 0$.

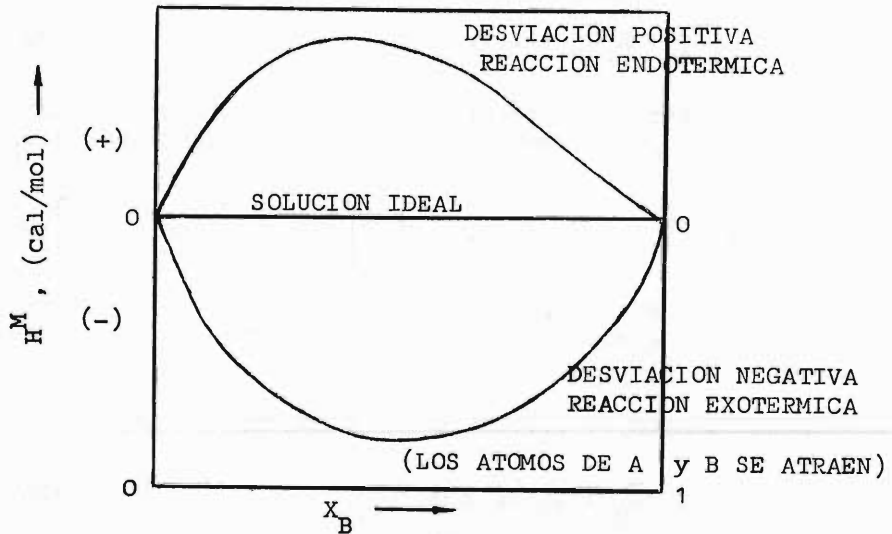


FIG. 1 Entalpía molar integral de mezcla en función de fracción molar. Solución A-B; T, P constantes.

DETERMINACION DE CANTIDADES MOLARES PARCIALES A PARTIR DE CANTIDADES MOLARES TOTALES. Existen relaciones importantes entre las cantidades molares y las cantidades molares parciales. Como ejemplo consideraremos la energía libre molar. De la definición de una cantidad molar parcial ($\bar{G}_i = \partial G / \partial n_i$) se sigue que un cambio de energía libre causado por un cambio en el número de moles de dn_1, dn_2, \dots es igual a:

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots \quad (6)$$

Comenzando con una cantidad pequeña arbitraria de substancia y asumiendo una razón constante de los incrementos diferenciales dn_1, dn_2, \dots , las fracciones molares permanecen constantes dentro del sistema. Las cantidades extensivas $\bar{G}_1, \bar{G}_2, \dots$ permanecerán también constantes a temperatura y presión constantes. Por tanto, se tiene que para un sistema que contiene n_1, n_2, \dots moles, se puede obtener una expresión simple integrando la ecuación (6); como ya se hizo para encontrar la relación (1) (pag. 5);

$$G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots \quad (7)$$

la que dividiendo entre el número total de moles dá:

$$G_m = X_1 \bar{G}_1 + X_2 \bar{G}_2 + \dots \quad (8)$$

Tomando la diferencial total de (7), sin mantener constantes las razones dn_1/dn_2 , etc. se obtiene la siguiente ecuación general:

$$dG = \left[n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \dots \right] + \left[\bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots \right] \quad (9)$$

Comparando las ecuaciones (6) y (9) se observa que para que la primera sea cierta, el primer término en corchetes de la ecuación (9), tiene que ser igual a cero:

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \dots = 0 \quad \text{o mejor;}$$

$$X_1 d\bar{G}_1 + X_2 d\bar{G}_2 + \dots = 0 \quad (10)$$

o también;

$$X_1 \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial X_2} \right) + X_2 \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial X_2} \right) = 0 \quad (11)$$

Diferenciando la ecuación (8) con respecto a X_2 , usando la ecuación (11), y recordando que para un sistema binario $X_1 + X_2 = 1$ y $dX_1 = -dX_2$,

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial X_2} \right) = \bar{G}_2 - \bar{G}_1 \quad (12).$$

Combinando las ecuaciones (8) y (12) se vé que las energías molares parciales \bar{G}_1 y \bar{G}_2 pueden obtenerse si se conoce la energía libre molar (total), G_m , y el cambio de energía molar con la composición,

$$\bar{G}_1 = G_m - X_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_2} \right) \quad (13)$$

$$\bar{G}_2 = G_m + (1-X_2) \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_2} \right) \quad (14),$$

o en una forma más simétrica:

$$\bar{G}_1 = G_m + (1 - X_1) \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_1} \right) \quad (15)$$

$$\bar{G}_2 = G_m + (1 - X_2) \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_2} \right) \quad (16)$$

Lógicamente, en lugar de este enfoque algebraico, se usa más el método gráfico que es una aplicación geométrica de estas ecuaciones.

Se grafica la energía libre molar G_m en función de la fracción molar X_2 y, en el punto correspondiente a la composición deseada, se traza una tangente a la curva.

Como el valor de la derivada en cualquier punto de una curva, es igual a la pendiente de la tangente a la curva en ese punto, las intersecciones de la tangente en el eje de las ordenadas para $X_2 = 0$ y $X_2 = 1$ dan las cantidades molares parciales \bar{G}_1 y \bar{G}_2 (Fig. 2).

Las ecuaciones (6) a (16) son válidas también para la entropía molar parcial, para la entalpía molar parcial y para el volumen molar parcial. Además también para todas las cantidades molares parciales relativas en función de las cantidades molares integrales relativas ($G_i^M, H_i^M, S_i^M, V_i^M$ en función de G^M, H^M, S^M, V^M).

La construcción gráfica de la Fig. 2 es también válida para todas estas cantidades.

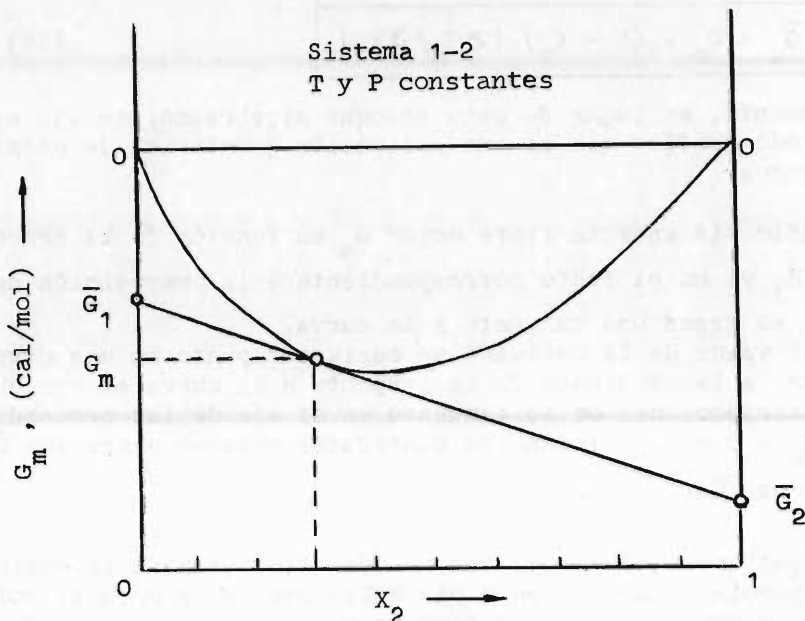


Fig. 2 Energía libre molar, G_m , en función de fracción molar, X_2 .

RELACION ENTRE ENERGIA LIBRE Y ACTIVIDAD.

Actividades y coeficientes de actividad están directamente relacionados a los cambios de energía libre. Para los propósitos metalúrgicos, la actividad a_i de una sustancia i en una solución dada, puede estar definida como la razón de su presión de vapor sobre la solución, p_i , a la presión de vapor del metal puro, p_i^o , a la misma temperatura, asumiendo un comportamiento ideal de la fase gaseosa:

$$a_i = p_i/p_i^o$$

DEFINICION DE ACTIVIDAD EN TERMINOS DEL POTENCIAL QUIMICO .

$$a) \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \log a_i$$

donde μ_i° es el potencial químico de la sustancia pura i líquida o sólida y, μ_i es el potencial químico de la sustancia i en la solución; a_i es la actividad de i en la solución, con respecto al estado correspondiente de μ_i° .

Cuando μ_i° se refiere a la sustancia pura i-sólida o líquida- a_i se refiere a la actividad de RAOULT.

b) La energía libre de la reacción:

$$\text{es: } \Delta G = G_i^M = \bar{G}_i - G_i^\circ = \mu_i - \mu_i^\circ$$

y de a) entonces;

$$\mu_i - \mu_i^\circ = \mu_i^\circ + \underbrace{RT \log a_i}_{\mu_i} - \mu_i^\circ = RT \log a_i$$

luego:

$$\Delta G = G_i^M = RT \log a_i$$

donde $R = 1.987 \times 2.303 = 4.576$, constante de gases.

c) EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE RAOULT, γ .

Siendo la actividad una concentración corregida (o correctiva), el factor que determina esa corrección o desviación de la concentración o fracción molar es el coeficiente de actividad, γ ;

$$\gamma_i = a_i / X_i$$

Entonces:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \log (\gamma_i \times X_i) \quad \text{para cualquier gas.}$$

$$i_{(l)} = i_{(g)},$$

asumiendo que $i_{(g)}$ es un gas ideal,

$$\Delta G = 0 = \mu_i^{\text{GAS}} - \mu_i^{\circ}$$

POTENCIAL QUIMICO DE UN GAS IDEAL (PERFECTO).

En general:

$$\mu_i^{\circ} = \mu_i^* + RT \log (p_i^{\circ}/p_i^*),$$

donde μ_i^* es el potencial químico del gas puro i a 1 atm de presión, así $p_i^* = 1$ atm.

p_i° es la presión parcial de i en la fase gaseosa correspondiente a μ_i° ,

p_i^* es presión parcial de i en la fase gaseosa correspondiente a μ_i^* .

Si consideramos ahora:

d)

$$\frac{i_{(l)} = i_{(g)}}{\therefore \mu_i^{\circ} = \mu_i^* + RT \log p_i^{\circ}}$$

p_i° es la presión parcial de i gas sobre i líquido puro.

Bien, ahora;

e)

$$\frac{i_{(\text{solución})} = i_{(g)}}{\mu_i = \mu_i^* + RT \log p_i}$$

p_i es la presión parcial de i gas sobre la solución líquida.

f) $\underline{i(1)} = i(\text{solución})$ (ver inciso b))

$$\Delta G = G_i^M = RT \log a_i = \cancel{\mu_i} - \cancel{\mu_i^\circ} = \Delta\mu .$$

Entonces, reemplazando los valores de los potenciales químicos de d) y e) en f), se tiene:

$$\cancel{RT} \log a_i = \cancel{\mu_i^*} + RT \log p_i - \cancel{\mu_i^*} - \cancel{RT} \log p_i^\circ$$

$$\log a_i = \log p_i - \log p_i^\circ \quad , \quad \text{o bien:}$$

$$\boxed{a_i = p_i / p_i^\circ}$$

SOLUCIONES IDEALES. Se dice que una solución sólida o líquida es ideal si:

a) el cambio en volumen al mezclar los componentes puros es igual a cero,

$$V^{M(ID)} = 0 \quad , \quad V_i^{M(ID)} = 0$$

b) el calor de mezcla es igual a cero,

$$H^{M(ID)} = 0 \quad , \quad H_i^{M(ID)} = 0$$

c) la presión parcial de cada componente es proporcional a su fracción molar; es decir, la ley de Raoult se cumple en todo el rango de composición siempre que la fase gaseosa obedezca a la ley de gases ideales y en consecuencia las presiones parciales y las fugacidades son iguales.

Ley de Raoult:

$$\boxed{\begin{aligned} a_i^{(ID)} &= X_i \\ \gamma_i^{(ID)} &= 1 \end{aligned}}$$

RELACIONES PARA UNA SOLUCION IDEAL

$$\boxed{G_i^{M(ID)} = RT \log X_i}$$

$$G^{M(ID)} = RT (X_1 \log X_1 + X_2 \log X_2 + \dots)$$

$$G_i^{M(ID)} = H_i^{M(ID)} - TS_i^{M(ID)} = RT \log X_i$$

$$\therefore \boxed{S_i^{M(ID)} = -R \log X_i}$$

$$S^{M(ID)} = -R(X_1 \log X_1 + X_2 \log X_2 + \dots)$$

Comentario. Un sistema A-B, será prácticamente ideal si los volúmenes moleculares de los componentes A y B son casi iguales y las energías de interacción de los pares A-A, A-B y B-B sean virtualmente iguales. Desde el punto de vista de los átomos, o moléculas, de las especies que conforman la solución ideal, ésta es caracterizada porque al formarse no existe ningún reordenamiento. La entropía de formación de una solución ideal es independiente de temperatura y presión, alcanzando a su máximo valor para $X_1 = X_2 = 0.5$ en una solución binaria.

CANTIDADES MOLARES EN EXCESO

La desviación que existe entre las cantidades molares parciales o integrales - y aquellas para una solución ideal, se llaman cantidades molares (parciales, o integrales) en exceso. Así, una cantidad molar parcial en exceso es igual a la cantidad molar parcial relativa, menos la cantidad molar parcial, para una solución ideal.

G_i^{EX} = energía libre molar parcial en exceso.

$$G_i^{EX} = G_i^M - G_i^{M(IDEAL)}$$

o sea:

$$G_i^{EX} = RT \log a_i - RT \log X_i$$

y como

$$a_i/X_i = \gamma_i$$

$$\boxed{G_i^{EX} = RT \log \gamma_i}$$

(Una ecuación muy necesaria y muy usada)

De acuerdo a esta ecuación; la desviación de la solución con respecto a la ideal será:

Positiva, si $\gamma_i > 1$ y

Negativa, si $\gamma_i < 1$.

La entalpía molar parcial relativa en exceso será igual a la entalpía molar parcial relativa.

$$H_i^{EX} = H_i^M - H_i^{M(IDEAL)}$$

↙
0

$$H_i^{EX} = H_i^M$$

y la entropía molar parcial relativa en exceso será:

$$S_i^{EX} = S_i^M + R \log X_i$$

CANTIDADES MOLARES INTEGRALES EN EXCESO

Del mismo modo, las cantidades molares integrales en exceso de una solución, están definidas como las desviaciones de las cantidades molares integrales relativas, de aquellas para una solución ideal:

$$S^{EX} = S^M - S^{M(IDEAL)}$$

En general:

$$G^{EX} = G^M - G^{M(IDEAL)}$$

$$G^{EX} = X_1 G_1^{EX} + X_2 G_2^{EX} + \dots$$

$$G^{EX} = (X_1 \log \gamma_1 + X_2 \log \gamma_2 + \dots) RT$$

$$H^{EX} = X_1 H_1^M + X_2 H_2^M + \dots = H^M$$

$$S^{EX} = X_1 S_1^{EX} + X_2 S_2^{EX} + \dots$$

Igual que en los casos de determinación de cantidades molares parciales y cantidades molares parciales relativas, a partir de sus respectivas cantidades molares (totales) e integrales, por el método gráfico (Fig. 2); las cantidades molares parciales en exceso se pueden obtener si las cantidades molares integrales en exceso son conocidas en función de composición;

$$G_1^{\text{EX}} = G^{\text{EX}} - X_2 \left(\frac{\partial G^{\text{EX}}}{\partial X_2} \right)$$

$$G_2^{\text{EX}} = G^{\text{EX}} + (1-X_2) \left(\frac{\partial G^{\text{EX}}}{\partial X_2} \right)$$

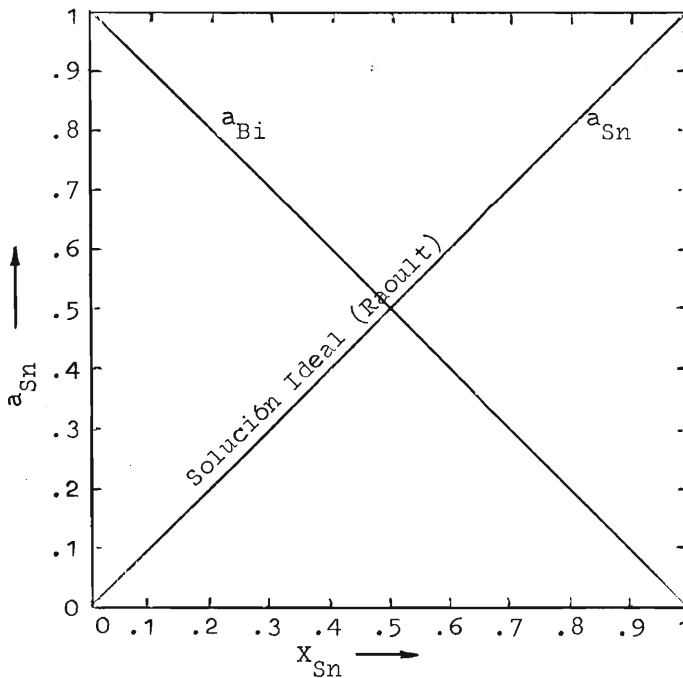
ACTIVIDADES DE RAOULT Y DE HENRY

Yá vimos que para soluciones no-ideales se deben hacer correcciones por sus desviaciones de la ley ideal de Raoult. Por éso se definió una función llamada actividad, que en términos del potencial químico es igual a:

$$\mu_A = RT \log a_A$$

COMPORTAMIENTO IDEAL DE RAOULT. Si en una solución compuesta por las substancias A y B (átomos o moléculas), las fuerzas de atracción entre A y B son las mismas que entre A y A o entre B y B, entonces las actividades de A y B en la solución, en todas sus concentraciones, serán iguales a sus fracciones molares, y la solución será ideal.

Un ejemplo de este tipo de solución es el sistema Bi-Sn, Fig. 3.



FUERZAS DE ATRACCION A - A, A - B, B - B IGUALES

Fig. 3 Sistema Bi-Sn. Solución ideal. $a_i = X_i$

DESVIACIONES NEGATIVAS. La función de actividad en metalurgia ayuda a determinar los cambios de energía libre que ocurren al variar temperatura y/o presión en un sistema. Para cualquier solución no-ideal, el problema de evaluar la energía libre se traduce en evaluar el coeficiente de actividad, es decir la desviación respecto a la ley de Raoult.

Las desviaciones negativas ocurren cuando las fuerzas de atracción entre las dos sustancias A y B son mayores que entre A-A y B-B. Por ejemplo, los sistemas Mg-Bi, Cu-Sn, muestran ese comportamiento, Fig. 4.

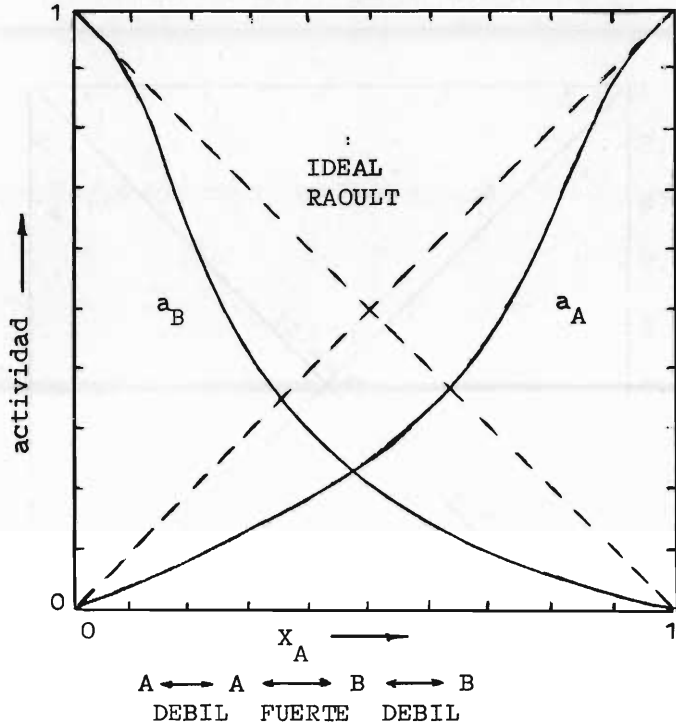


Fig. 4 Desviaciones negativas de la ley de Raoult.
Sistema A-B, $a_i = \gamma_i X_i$

Las desviaciones negativas indican generalmente una tendencia a la formación de compuestos. Los calores de solución para los sistemas que muestran desviaciones negativas son generalmente exotérmicos (Fig. 1).

$$\gamma_A = \frac{a_A}{X_A} = \frac{a_A}{a_A^{\text{IDEAL}}} < 1$$

El coeficiente de actividad de A, en la figura, para cualquier composición, está representado por la separación entre la línea de actividad en solución ideal (diagonal) y la curva de a_A .

DESVIACIONES POSITIVAS. Cuando existe la tendencia de que cada tipo de átomos o moléculas se agrupe entre sí, rechazando a los de diferente clase, las desviaciones serán positivas. Cuando la fuerza neta de atracción entre las sustancias A y B sea menor que entre A-A y B-B, entonces la solución de A y B mostrará desviaciones positivas de la ley de Raoult, Fig. 5.

El calor de solución en sistemas que muestran desviaciones positivas, es endotérmico (Fig. 1). Los sistemas Pb-Zn, Pb-Cd, etc. son ejemplos de estas desviaciones positivas.

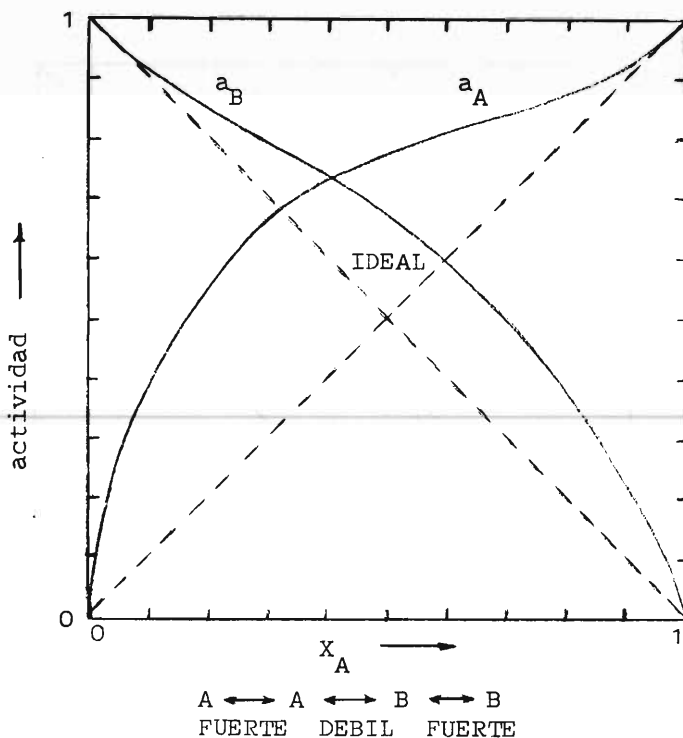


Fig. 5 Desviaciones positivas de la ley de Raoult

ACTIVIDAD DEL SOLUTO EN SOLUCION DILUIDA - ACTIVIDAD DE HENRY.

Se ha encontrado que si la concentración del soluto en cualquier solución binaria, es suficientemente baja, la presión parcial - o la actividad - del soluto a temperatura constante es proporcional a su fracción molar (lineal).

$$p_A = k' X_A$$

$$a_A = k X_A$$

ley de Henry

En muchos cálculos metalúrgicos no es necesario asumir, o tomar, la substancia pura como el estado standard. En las Figs. 4 y 5 se observa claramente que cuando $X_A \rightarrow 0$, es decir a concentraciones bajas de A, existe precisamente una relación lineal entre a_A y X_A ; la razón a_A/X_A es constante.

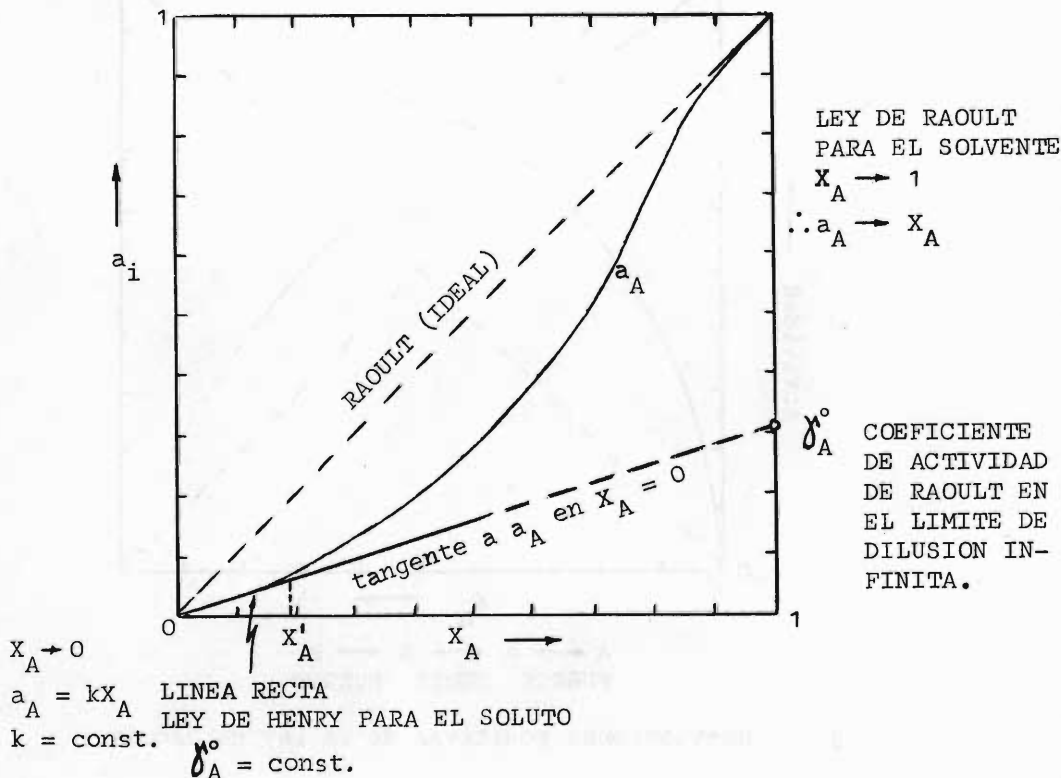


Fig. 6 La ley de Henry.

El coeficiente de actividad, γ_A , varía linealmente en la región de la línea recta, donde $a_A \rightarrow kX_A$, $\gamma_A \rightarrow \gamma_A^\circ = \text{Const.}$

γ_A° será igual a a_A , cuando se extrapola la línea de la ley de Henry (Tangente a la curva en el límite de dilución infinita) hasta $X_A = 1$.

Discutiremos más adelante la aplicación de la actividad de Henry y sus estados standard de referencia.

Ahora bien, las curvas de actividad de las Figs. 4, 5 y 6, siguen ese comportamiento a temperatura, T , constante; si cambia la temperatura, las curvas de actividad también cambiarán. Por lo general, dichas curvas, ya sea si muestran desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult, al aumentar la temperatura, se acercarán más a la diagonal de Raoult para una composición dada; ocurriendo lo contrario, al disminuir la temperatura, Fig. 7.

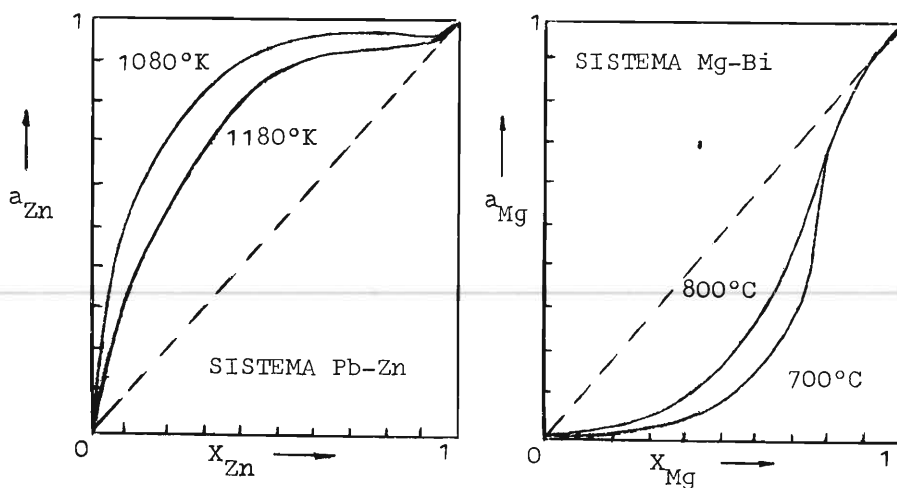


Fig. 7 Variación de la actividad de un componente con la temperatura.

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD, a_i , DE UN COMPONENTE A LA TEMPERATURA T_2 , CUANDO SE CONOCE SU ACTIVIDAD A OTRA TEMPERATURA T_1 .

Para calcular $a_i^{T_2}$ conociendo $a_i^{T_1}$ en una solución cuya composición es conocida, se utiliza la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Partiendo de:

$$G_i^M = RT \ln a_i = H_i^M - TS_i^M$$

$$\ln a_i = \frac{H_i^M}{RT} - \frac{S_i^M}{R}, \text{ a temperatura y composición constantes.}$$

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial 1/T} = \frac{H_i^M}{R}$$

Si consideramos que H_i^M es relativamente insensible a la temperatura, dentro de cierto rango, entonces: a composición constante, pero variando la temperatura:

$$\int_{a_i^{T_1}}^{a_i^{T_2}} d \ln a_i = \frac{H_i^M}{R} \int_{1/T_1}^{1/T_2} d \left(\frac{1}{T} \right)$$

o sea:

$$\ln a_i^{T_2} = \frac{H_i^M}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] + \ln a_i^{T_1}$$

y también;

$$\ln \gamma_i^{T_2} = \frac{H_i^M}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] + \ln \gamma_i^{T_1}$$

Analicemos ahora esta ecuación; suponiendo que $T_2 > T_1$, ocurrirán dos casos:

1. Cuando $H_i^M > 0$, desviación positiva de la ley de Raoult,

$$\text{entonces } \gamma_i^{T_2} < \gamma_i^{T_1},$$

el coeficiente de actividad decrecerá a medida que aumente la temperatura, y por tanto la curva de actividades, se acercará hacia la línea de Raoult, Fig. 8.

2. Cuando $H_i^M < 0$, desviación negativa de la ley de Raoult,

$$\text{entonces } \gamma_i^{T_2} > \gamma_i^{T_1},$$

el coeficiente de actividad crecerá a medida que aumente la temperatura, por tanto la curva de actividades se acercará también hacia la línea de Raoult, Fig. 8.

Lo contrario ocurrirá en ambos casos si suponemos que $T_2 < T_1$.

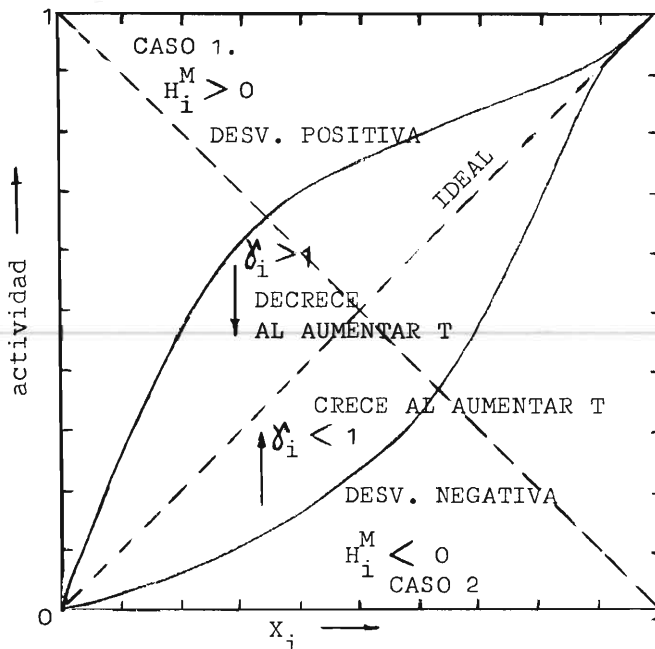


Fig. 8 Variación de la actividad del componente i con la temperatura.

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DE UN COMPONENTE, CUANDO LA DEL OTRO COMPONENTE ES CONOCIDA.

LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM. Una de las relaciones más importantes en el tratamiento termodinámico de soluciones es la ecuación de Gibbs-Duhem.

Partiendo del teorema fundamental de las cantidades molares parciales, la energía libre de solución está dada por:

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 \quad (17), \text{ en una solución binaria.}$$

Integrando; $G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2$.

Si diferenciamos totalmente esta última ecuación, a T y P constantes, tenemos:

$$dG = n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 \quad (18)$$

Observando las relaciones (17) y (18), se puede concluir que para ser cierta la ecuación (17), la suma de los dos primeros términos de la derecha en la relación (18), deberá ser igual a cero; o lo que es lo mismo, restando (17) de (18):

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0$$

dividiendo entre el número total de moles:

$$X_1 d\bar{G}_1 + X_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (19)$$

que es una forma de la ecuación de Gibbs-Duhem, donde G depende de la temperatura, presión y composición, pero no de la cantidad de solución.

Bién, la definición de actividad dá:

$$d\bar{G}_1 = RT d \ln a_1,$$

reemplazando en (19) y dividiendo entre RT:

$$\boxed{X_1 d \ln a_1 + X_2 d \ln a_2 = 0} \quad (20)$$

Si el vapor en equilibrio con la solución es ideal, entonces

$$X_1 d \ln p_1 + X_2 d \ln p_2 = 0 \quad (21).$$

Como puede observarse, la ecuación de Gibbs-Duhem puede ser usada para el cálculo de cualquier cantidad molar parcial, tal como entropía, energía libre, volumen, etc. Además de que p_i en (21) puede ser reemplazada por a_i , δ_i , f_i , etc.

INTEGRACION DE LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM. Es a menudo relativamente fácil determinar la actividad, y por tanto el coeficiente de actividad, de un componente midiendo su presión de vapor, pero la medición directa de la actividad del otro componente es difícil. Esta dificultad puede deberse a la baja volatilidad del otro componente, haciendo difícil la determinación experimental de su presión de vapor.

La integración de cualquiera de las formas de la ecuación de Gibbs-Duhem, permite subsanar las dificultades anotadas.

Consideremos por ejemplo la ecuación (20). En principio ésta permite la evaluación directa de la actividad de un componente a partir de la del otro;

$$\ln a_1 = - \int_{X_1=1}^{X_1=X_1} \frac{X_2}{X_1} d \ln a_2 ,$$

Sin embargo, existe un problema. Cuando $X_1 = 0$, el integrando se aproxima al infinito, $X_2/X_1 \rightarrow \infty$, y $-\ln a_2$ se aproxima al infinito cuando $X_1 = 1$, haciendo así difícil la integración gráfica por carecer de precisión.

Si se grafica X_2/X_1 vs $-\ln a_2$, se obtiene una curva y el area bajo la curva dará $\ln a_2$ entre los límites correspondientes, pero llegando éstos a infinito, la dificultad es notoria, Fig. 9.

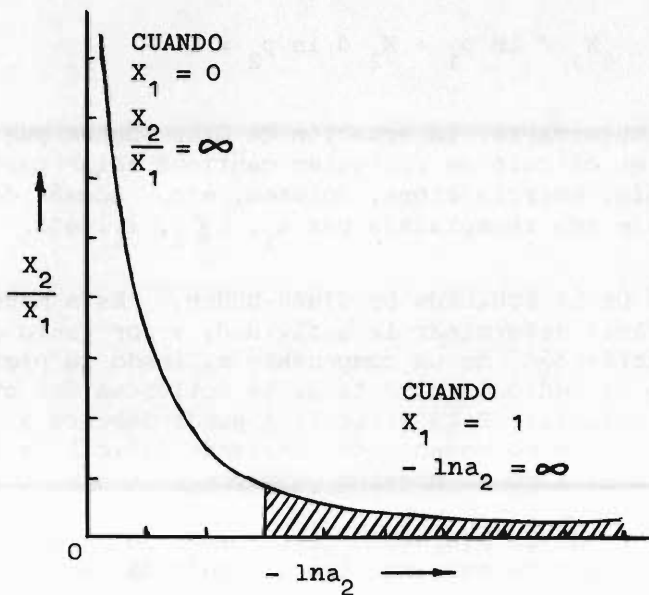


Fig. 9 Integración gráfica de la ecuación de Gibbs-Duhem. La dificultad es notoria.

INTEGRACION POR PARTES.

$$\int U dV = UV - \int V dU$$

Así, tomando esta vez la ecuación:

$$X_1 dG_1^M + X_2 dG_2^M = 0$$

y aplicando la integración por partes;

$$G_1^M = -\frac{X_2}{X_1} G_2^M + \int_{X_2=0}^{X_2=X_2} G_2^M d\left(\frac{X_2}{X_1}\right)$$

$$\text{y como } \frac{X_2}{X_1} = \frac{X_2}{(1-X_2)} \text{ y } d\left(\frac{X_2}{1-X_2}\right) = \frac{dX_2}{(1-X_2)^2},$$

entonces:

$$G_1^M = - \frac{X_2}{(1-X_2)} G_2^M + \int_{X_2=0}^{X_2=X_2} \frac{G_2^M}{(1-X_2)^2} dX_2$$

$(X_1 = X_1)$
 $(X_1 = 1)$

haciendo: $\frac{X_2}{(1-X_2)} = \frac{X_1 X_2}{(1-X_2)^2}$, se tiene:

$$G_1^M = - \frac{X_1 X_2}{(1-X_2)^2} + \int_{X_2=0}^{X_2=X_2} \frac{G_2^M}{(1-X_2)^2} dX_2 \quad (22)$$

y también:

$$G_1^{EX} = - X_1 X_2 \frac{G_2^{EX}}{(1-X_2)^2} + \int_{X_2=0}^{X_2=X_2} \frac{G_2^{EX}}{(1-X_2)^2} dX_2 \quad (23)$$

LA FUNCION ALPHA, α . Para facilitar más la integración de la ecuación (23), definiremos una nueva función.

Reemplazando $G_i^{EX} = RT \log \gamma_i$ en (23), sea entonces:

$$\alpha_i = \frac{RT \log \gamma_i}{(1-X_i)^2}$$

la función alpha, y:

$$RT \log \gamma_1 = - X_1 X_2 \alpha_2 + \int_{X_2=0}^{X_2=X_2} \alpha_2 dX_2 \quad (24)$$

$(X_1 = X_1)$
 $(X_1 = 1)$

la integración se ha simplificado; graficando ahora α_1 contra composición, se observa que los límites son finitos en todo el rango de composiciones; Fig. 10, cuando $X_2 = 0$,

$$\alpha_2 = \frac{RT \log \gamma_2^\circ}{1} .$$

El coeficiente de actividad del componente 1 a dilución infinita está dado en función del otro, por la simple relación:

$$RT \log \gamma_1^\circ = \int_{X_2 = 0}^{X_2 = 1} \alpha_2 dx_2 ,$$

mostrando que $\log \gamma_1^\circ$ es el valor promedio de α_2 sobre todo el rango de composiciones.

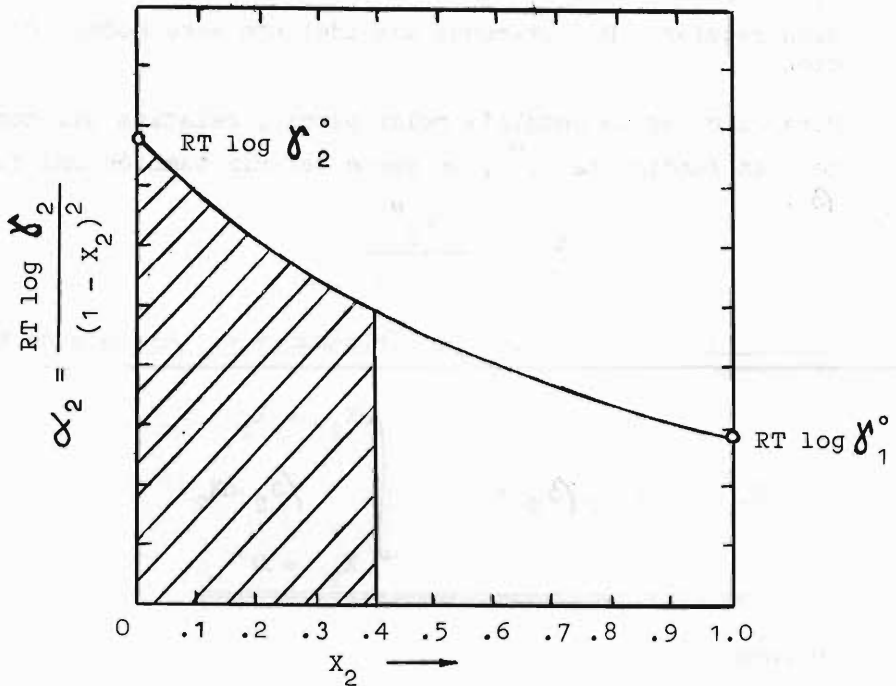


Fig. 10 Determinación de γ_2 conociendo γ_1 , empleando la función α para la integración de la ecuación de Gibbs-Duhem.

Debido a la tendencia de todas las soluciones a aproximarse a la ley de Raoult en la vecindad de $X_i = 1$, la función α siempre será finita, inclusive en $X_i = 1$.

PROPIEDADES PARCIALES EN FUNCION DE ALPHA.

En una solución binaria:

$$\alpha_1 = \frac{RT \log \gamma_1}{(1-X_1)^2} = \frac{RT \log \gamma_1}{X_2^2} ; \log \gamma_1 = \frac{\alpha_1 X_2^2}{RT}$$

$$\alpha_2 = \frac{RT \log \gamma_2}{(1-x_2)^2} = \frac{RT \log \gamma_2}{x_1^2} ; \log \gamma_2 = \frac{\alpha_2 x_1^2}{RT}$$

Por lo general $\alpha_1 \neq \alpha_2$, a no ser que se trate de una solución regular. Discutiremos más adelante este modelo de solución.

Para calcular la entalpía molar parcial relativa del componente 1 en función de H_2^M , se puede definir también una función β ;

$$\beta_2 = \frac{H_2^M}{(1-x_2)^2}$$

e integrando la ecuación de Gibbs-Duhem en términos de H_1^M , se tiene:

$$H_1^M = -x_1 x_2 \beta_2 + \int_{x_2=0}^{x_2=x_2} \beta_2 dx_2$$

=====

entonces

$$T S_1^{EX} = H_1^M - G_1^{EX}.$$

Las propiedades integrales también se pueden obtener de este modo;

$$G^{EX} = x_1 G_1^{EX} + x_2 G_2^{EX}$$

$$G^{EX} = x_1 \left[-x_1 x_2 \alpha_2 + \int_{x_2=0}^{x_2=x_2} \alpha_2 dx_2 \right] + x_2 G_2^{EX}$$

y como $\alpha_2 = \frac{G_2^{EX}}{(1-x_2)^2}$, reemplazando y ordenando:

$$G^{EX} = -X_1^2 X_2 \frac{G_2^{EX}}{(1-X_2)^2} + (1-X_2) \int_{X_2=0}^{X_2=X_2} \alpha_2 dX_2 + X_2 G_2^{EX}$$

finalmente

$$G^{EX} = (1-X_2) \int_{X_2=0}^{X_2=X_2} \alpha_2 dX_2$$

similarmente

$$H^M = (1-X_2) \int_{X_2=0}^{X_2=X_2} \beta_2 dX_2$$

luego:

$$\underline{\underline{T S^{EX} = H^M - G^{EX}}}$$

SOLUCIONES REGULARES. Una solución regular está definida como aquella en la que la entropía de formación y desde luego las entropías molares parciales, son las mismas que para una solución ideal, es decir una solución regular está caracterizada por una mezcla perfecta al azar cuyo calor molar es diferente de cero:

$$H^M \neq 0$$

$$H_A^M \neq 0, H_B^M \neq 0$$

$$S_A^M = -R \log X_A$$

$$S^M = -R (X_A \log X_A + X_B \log X_B)$$

$$S_A^{EX(REG)} = 0$$

Tanto la entalpía de mezcla, como la entropía de mezcla y la energía de mezcla (H^M , S^M , G^M) en una solución regular representarán curvas simétricas respecto a $X_A = X_B = 0.5$ al graficar estas cantidades molares integrales de mezcla en función de composición.

Como:

$$G^{EX} = G^M - G^{M(IDEAL)} = H^M - T S^{EX}$$

siendo $S^{EX} = 0$ en una solución regular,

$$G^{EX} = H^M = RT (X_A \log \gamma_A + X_B \log \gamma_B), \quad (25)$$

de modo que para una solución regular de composición fija, la cantidad $RT \log \gamma_i$ no cambia con temperatura, por tanto la función α será constante:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{RT \log \gamma_1}{(1-X_1)^2} = \frac{RT \log \gamma_2}{(1-X_2)^2} \quad (26)$$

Ejemplos de estas soluciones son los sistemas Tl-Sn, SnS-FeS, las matas de cobre, algunas escorias, el sistema PbS-Cu₂S, etc.

Substituyendo (26) en (25) y ordenando se obtiene:

$$G^{EX} = H^M = \alpha X_A X_B$$

para una solución binaria regular.

TERMODINAMICA APLICADA A DIAGRAMAS DE FASES

La termodinámica es útil al metalurgista en el campo de los diagramas de fases porque le permite predecir el número máximo de fases posibles en un sistema, le permite calcular simples diagramas de fases a partir de datos termodinámicos muy limitados y, finalmente constituye una herramienta conveniente para comprobar los diagramas de fases, o partes de ellos, especialmente cuando los métodos experimentales para la determinación de ciertas condiciones de equilibrio, dan resultados que difieren mucho unos de otros.

DERIVACION DE LA REGLA DE FASES. Cuando se trabaja con diagramas de fases, frecuentemente se habla de términos tales como "fase", "componente" y "grado de libertad". Definiremos y explicaremos su significado:

Una fase es cualquier parte homogénea y físicamente distinta, en un sistema, que está separada de las otras partes del sistema por una superficie límite definida.

En general, cada sólido en un sistema es una fase separada, pero una solución sólida homogénea constituye una fase independiente sin importar el número de componentes químicos que pueda contener. Las soluciones líquidas son fases independientes, pero dos líquidos inmiscibles constituyen dos fases pues existe una frontera entre ellos.

Los gases siempre dan una fase ya sea pura o como mezcla, puesto que sus moléculas están íntimamente mezcladas entre sí y producen una mezcla homogénea.

El número de componentes en un sistema a equilibrio es el número más pequeño de constituyentes variables independientes, por medio del cual, puede expresarse la composición de cada fase en forma directa, o en forma de una ecuación química.

El número de grados de libertad es el número de factores variables, tales como temperatura, presión y concentración, que necesitan ser fijados para que la condición de un sistema a equilibrio pueda estar completamente definida cuando se refiere a su diagrama de equilibrio de fases.

Consideremos un sistema consistente de un cierto número de fases y componentes. Los únicos factores externos que influyen en el equilibrio serán temperatura, presión y las concentraciones internas.

Sean entonces C los componentes y P las fases.

Se conoce completamente la composición de cada fase; si se conoce (C-1) concentraciones en cada fase, puesto que la última puede calcularse por diferencia.

Entonces, para definir completamente todas las fases en términos de sus composiciones, debemos conocer P(C-1) términos de concentración.

Si se desea describir completamente el sistema, entonces, además de la composición, se tienen que definir la temperatura y la presión del sistema. Asumiendo que todas las fases están a la misma temperatura y presión y a equilibrio, entonces el número total de variables que debe conocerse está dado por:

$$\text{No. variables indep.} = P(C-1) + 2$$

La termodinámica ayuda al metalurgista a decidir cuántas variables pueden ser eliminadas en la anterior ecuación.

Condición de equilibrio: los potenciales químicos de cada componente en cada fase, deben ser iguales a temperatura y presión constantes;

$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

Así, en nuestro sistema de C componentes y P fases necesitamos conocer solamente un término de concentración para cada componente, para poder calcular todas las concentraciones de ese componente en las otras fases a partir de su potencial químico. Los potenciales químicos de los componentes A, B, ... I en las fases a equilibrio están dados por:

$$\begin{aligned} \mu_A^1 &= \mu_A^2 = \dots \mu_A^P \\ \mu_B^1 &= \mu_B^2 = \dots \mu_B^P \\ \mu_I^1 &= \mu_I^2 = \dots \mu_I^P \end{aligned} ,$$

entonces, el número de variables (términos de concentración) que están automáticamente fijadas por los potenciales químicos es:

$$C (P - 1)$$

Luego, el número total de variables que deben ser especificadas para definir completamente el sistema, será la diferencia entre $P(C-1)+2$ y $C(P-1)$:

El número de grados de libertad está entonces dado por;

$$F = C - P + 2$$

Regla de Fases

Si el sistema considerado consiste de Fe, FeO y una mezcla gaseosa de H_2 y $H_2O(g)$, el número de componentes será 3 (Fe, H, O), el número de fases es 3, y la regla de fases indica que, a equilibrio, el número de grados de libertad es:

$$F = 3 - 3 + 2 = 2$$

Entonces si se fijan arbitrariamente la temperatura y la presión total, los potenciales químicos (presiones parciales) asumen valores determinados. Esto equivale a decir que, la composición de cada fase, y por tanto su estado, está determinado cuando temperatura y presión están arbitrariamente establecidos.

CALCULO DE ACTIVIDADES A PARTIR DE LA LINEA LIQUIDUS DE UN DIAGRAMA DE FASES.

Sea por ejemplo el diagrama de fases Sn - Al, Fig. 11, en el cual asumimos que no existen zonas de ~~solubilidad sólida.~~

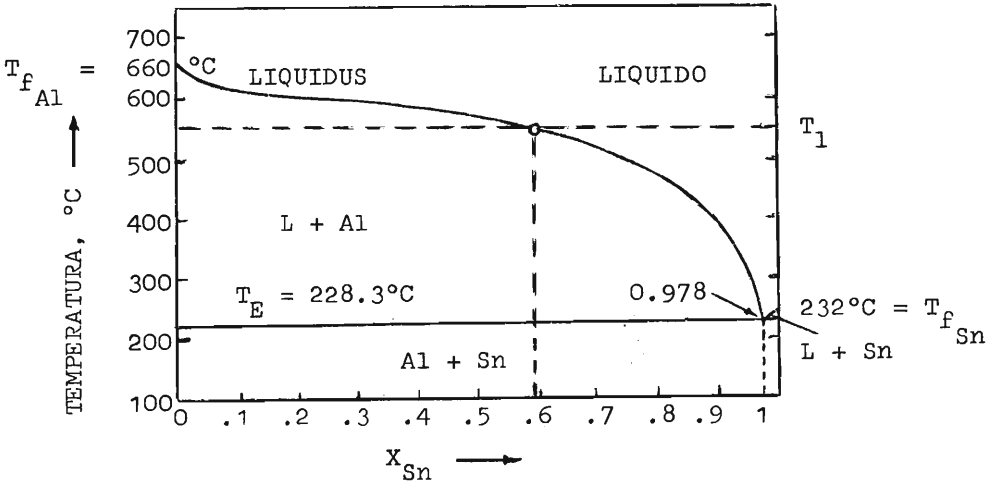


Fig. 11 Sistema Sn - Al. Diagrama de Fases.

Pueden obtenerse muchos datos termodinámicos del sistema Sn - Al, a partir de este diagrama de fases.

Sea T_1 la temperatura a la cual se pretende calcular la actividad de aluminio a_{Al} en el líquido.

Condiciones de equilibrio:

$$\text{presiones, } P_{(s)} = P_{(l)}$$

$$\text{temperaturas, } T_{(s)} = T_{(l)}$$

potenciales químicos,

$$\mu_{Al(s)} = \mu_{Al(l)} \quad \text{a } T_1$$

$$\mu_{Sn(s)} = \mu_{Sn(s)} \quad \text{a } T_1$$

Expandiendo los potenciales químicos:

$$\mu_{Al(1)}^{\circ} + RT_1 \log a_{Al(1)}^{LIQ} = \mu_{Al(s)}^{\square} + RT_1 \log a_{Al(s)}^{SOLIDO}$$

$$\begin{array}{l} \text{Potencial químico de Al} \\ \text{sobre-enfriado a } T_1 \end{array} = \begin{array}{l} \text{Potencial químico de Al} \\ \text{puro sólido a } T_1 \end{array}$$

Como en el último término de la derecha, $a_{Al(s)}^{SOLIDO} = 1$, pues se trata de aluminio puro sólido, entonces:

$$RT_1 \log a_{Al(1)}^{LIQ} = \mu_{Al(s)}^{\square} - \mu_{Al(1)}^{\circ}$$

o bien

$$R \log a_{Al(1)}^{LIQ} = \frac{\mu_{Al(s)}^{\square}}{T_1} - \frac{\mu_{Al(1)}^{\circ}}{T_1}$$

Derivando parcialmente respecto a T_1 :

$$R \frac{\partial \log a_{Al(1)}^{LIQ}}{\partial T_1} = \frac{\partial \left(\frac{\mu_{Al(s)}^{\square}}{T_1} \right)}{\partial T_1} - \frac{\partial \left(\frac{\mu_{Al(1)}^{\circ}}{T_1} \right)}{\partial T_1}$$

y como

$$\mu_{Al(1)}^{\circ} = G_{Al(1)}^{\circ} = H_{Al(1)}^{\circ} - TS_{Al(1)}^{\circ}$$

es el potencial químico (standard) de Al puro líquido.

$$\mu_{Al(s)}^{\square} = G_{Al(s)}^{\square} = H_{Al(s)}^{\square} - TS_{Al(s)}^{\square}$$

es el potencial químico (standard) de Al puro sólido.

$$R \frac{\partial \log a_{Al(1)}^{LIQ}}{\partial T_1} = -\frac{H_{Al}^{\square}}{T_1^2} + \frac{H_{Al}^{\circ}}{T_1^2} = \frac{H_{Al}^{\circ} - H_{Al}^{\square}}{T_1^2}$$

donde $(H_{Al}^{\circ} - H_{Al}^{\square})$ no es otra cosa que el calor de fusión de Aluminio a T_1 , ΔH_{fAl} , entonces:

$$\boxed{\frac{R \partial (\log a_{Al(1)}^{LIQ})}{\partial T_1} = \frac{\Delta H_{fAl}}{T_1^2}} \quad (27)$$

La ecuación (27) muestra la variación de la actividad de Al sobre la línea líquida del diagrama de fases, en función de T_1 , desde T_E hasta $T_{f, Al}$, en el rango de composiciones comprendido entre la composición eutéctica y $X_{Al} = 1$.

Para conocer $\Delta H_{f, Al}$ a T_1 , consideremos T_1 y T_2 , dos temperaturas diferentes. Así, sabemos que:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} (\sum_{PROD.} C_p dT - \sum_{REAC.} C_p dT) \quad \text{a } P = \text{Const.}$$

o sea:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (28)$$

Tomemos el caso de $\Delta C_p = A + BT$, e integremos (28) haciendo $T_2 = T_1$ y $T_1 = T_f$ para el ejemplo de Al:

$$\Delta H_f \Big|_{T_1} = \Delta H_f^{\circ} \Big|_{T_f} + A(T_1 - T_f) + \frac{B}{2}(T_1^2 - T_f^2) ,$$

reemplazando en (27):

$$R \frac{\partial \log a_{Al(1)}^{LIQ}}{\partial T_1} = \frac{\Delta H_f^{\circ} \Big|_{T_f} + A(T_1 - T_f) + \frac{B}{2}(T_1^2 - T_f^2)}{T_1^2}$$

dividiendo entre R e integrando:

$$\log a_{Al(1)}^{LIQ.} = \frac{\Delta H_f^{\circ}}{R} \left|_{T_f}^{T_1} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{A}{R} \log \left(\frac{T_1}{T_f} \right) - \frac{A}{R} T_f \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_1} \right) \right. \\ \left. + \frac{B}{2R} (T_1 - T_f) - \frac{B}{2R} T_f^2 \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_1} \right) \right. \quad (29)$$

Conocida de este modo la actividad de un componente, a_{Al} en el ejemplo, en el líquido a T_1 , se puede obtener la actividad del otro componente, a_{Sn} , en el líquido a T_1 , integrando la ecuación de Gibbs - Duhem.

Luego, para conocer las actividades de ambos componentes a cualquier otra temperatura en la fase líquida, se utiliza la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Si existen solubilidades terminales en los diagramas de fase, como es el caso general, éstas deberán ser consideradas al desarrollar la ecuación (29).

Conociendo el diagrama de fases en un sistema binario, se pueden esquematizar las curvas de actividad de sus componentes a temperaturas dadas. Las figuras 12 y 13 muestran ejemplos típicos de estimación de actividades en la forma indicada.

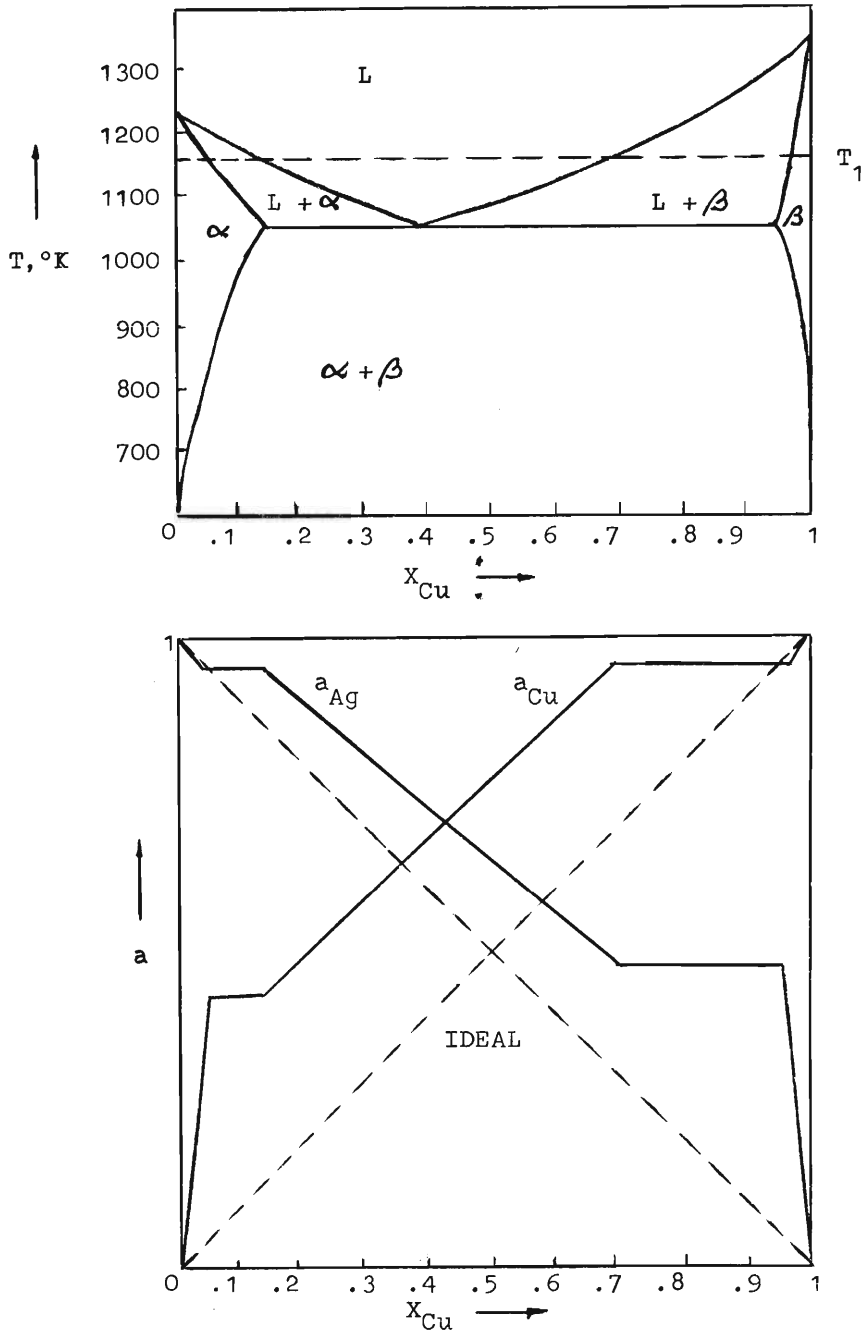


Fig. 12 Esquemización de las líneas de actividad en el sistema Cu-Ag a T_1 , a partir del diagrama de fases, Asumiendo $H^M > 0$.

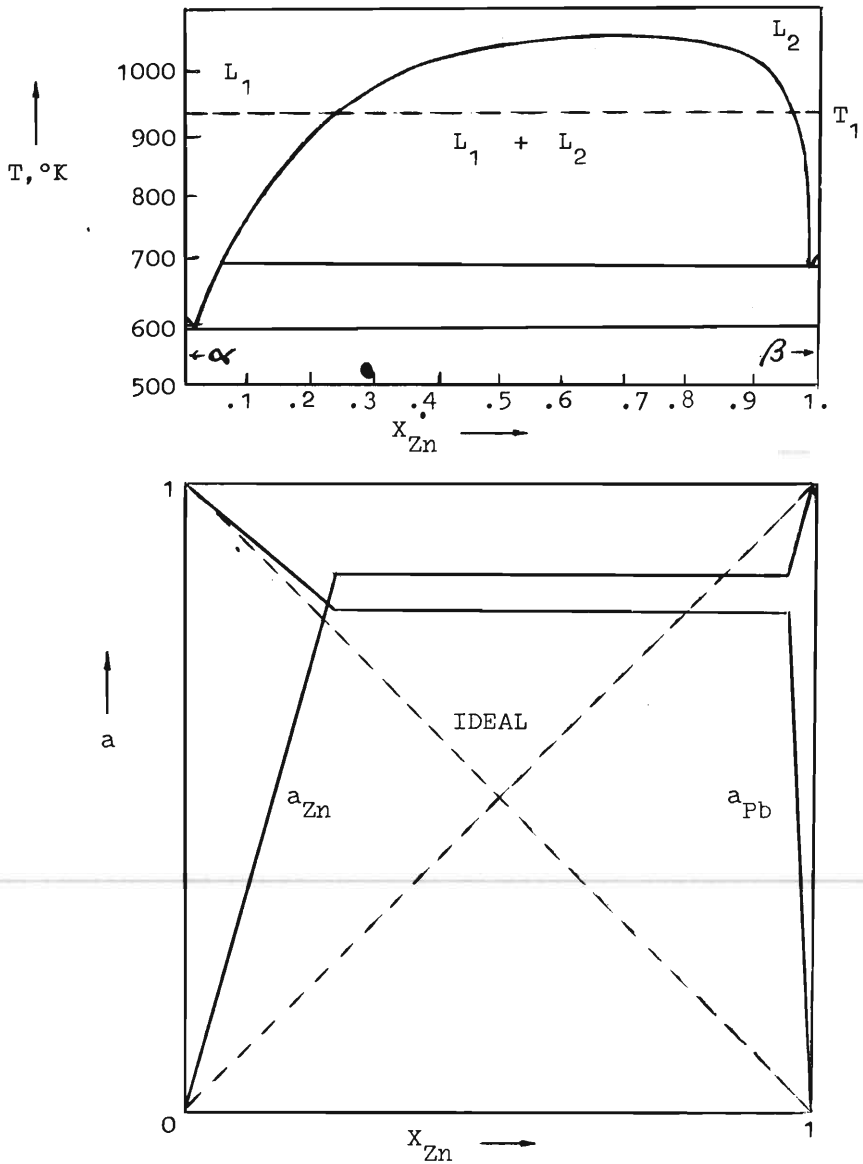


Fig. 13 Esquematzación de las líneas de actividad en el sistema Pb-Zn a T_1 , a partir del diagrama de fases (zona de inmiscibilidad). $H^M > 0$

CALCULO DE LA LINEA LIQUIDUS DE UN SISTEMA BINARIO EUTECTICO SIMPLE. La ecuación de Clausius-Clapeyron es también apropiada para calcular un diagrama de fases para sistemas en los cuales los dos componentes son completamente miscibles en la fase líquida y, virtualmente insolubles entre sí en la fase sólida. Los únicos datos necesarios para el cálculo de la línea líquidus de tal sistema son las temperaturas normales de fusión de los dos componentes y sus entalpías, o calores latentes de fusión, pues las fracciones molares de los componentes son iguales a sus actividades, cuando están en el estado sólido.

Los diferentes modelos de soluciones - ideales, regulares, sub-regulares, semi-regulares y otros - se aplican al cálculo de las líneas líquidus de los diagramas de fases, en base a las restricciones que éstos presentan, es decir cuando no existen solubilidades terminales en las fases sólidas, o cuando por ser éstas pequeñas, las actividades se acercan a sus fracciones molares, etc.

Los diagramas de fases Bi-Cd y Pb-As son ejemplos típicos del cálculo de sus líneas líquidus con el modelo de solución ideal. Al modelo de solución regular obedecen los sistemas Tl-Sn, PbS-Cu₂S, SnS-FeS y otros.

Por ser simple el cálculo de los diagramas de fase con el modelo ideal, tomaremos como ejemplo el cálculo del diagrama de fases SnS-FeS asumiendo solución regular y que no existen solubilidades terminales de SnS en FeS ni de FeS en SnS al estado sólido.

Antes, consideremos la reacción de transformación (fusión) de una substancia *i*;

$$i_{(c)} = i_{(l)}$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_{\text{fusión}}^\circ,$$

a la temperatura de fusión de *i*, T_f , se tiene:

$$\Delta G_f^\circ \Big|_{T_f} = \Delta H_f^\circ \Big|_{T_f} - T_f \Delta S_f^\circ \Big|_{T_f}$$

Y como T_f es una temperatura normal de transformación de i del estado sólido al líquido, es una temperatura de equilibrio y a esa temperatura y solo a ésta:

$$\Delta G_f^\circ \Big|_{T_f} = 0$$

por tanto:

$$\Delta S_f^\circ \Big|_{T_f} = \frac{\Delta H_f^\circ \Big|_{T_f}}{T_f}$$

Ahora, consideremos en general una temperatura $T < T_f$, de modo que:

$$\Delta H_f^\circ \Big|_T = \Delta H_f^\circ \Big|_{T_f} + \int_T^{T_f} \Delta C_p \, dT \quad \text{y por tanto,}$$

$$\Delta S_f^\circ \Big|_T = \Delta S_f^\circ \Big|_{T_f} + \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} \, dT$$

Pero, puesto que en la mayoría de los casos ΔH_f° varía muy poco con la temperatura, ΔG_f° a cualquier otra temperatura, T , menor a T_f puede aproximarse según:

$$\Delta G_f^\circ \Big|_T \simeq \Delta H_f^\circ \Big|_{T_f} - T \left(\frac{\Delta H_f^\circ \Big|_{T_f}}{T_f} \right)$$

o lo que es lo mismo:

$$\Delta G_f^\circ \Big|_T \simeq \Delta S_f^\circ (T_f - T)$$

Esta variación de la energía libre de fusión de i con la temperatura se puede aplicar al cálculo del diagrama de fases por la "depresión" de las temperaturas normales de fusión de cada componente puro, cuando se le añade el otro.

Entonces, la energía libre de fusión a cualquier temperatura T , para el sistema SnS-FeS, está dada por:

$$\Delta G_{f_{\text{SnS}}}^{\circ} = \Delta S_{f_{\text{SnS}}}^{\circ} (T_{f_{\text{SnS}}}^{\circ} - T) = -RT (\log X_{\text{SnS}} + \log \gamma_{\text{SnS}})$$

y,

$$\Delta G_{f_{\text{FeS}}}^{\circ} = \Delta S_{f_{\text{FeS}}}^{\circ} (T_{f_{\text{FeS}}}^{\circ} - T) = -RT (\log X_{\text{FeS}} + \log \gamma_{\text{FeS}})$$

Pero para una solución regular:

$$\log \gamma_i = \frac{\alpha}{R T} (1 - X_i)^2$$

y como α y R son constantes,

$$\Delta S_{f_i}^{\circ} (T_{f_i}^{\circ} - T) = -RT \log X_i - \alpha (1 - X_i)^2$$

Resolviendo esta ecuación por T , resulta la expresión:

$$T = \frac{\Delta S_{f_i}^{\circ} T_{f_i}^{\circ} + \alpha (1 - X_i)^2}{\Delta S_{f_i}^{\circ} - R \log X_i}$$

donde $i = \text{FeS}$ en el lado rico en FeS del diagrama, e $i = \text{SnS}$ en el lado rico en SnS del diagrama; T es la temperatura a una composición particular, X_i , $\Delta S_{f_i}^{\circ}$ es la entropía de fusión del componente i ; $T_{f_i}^{\circ}$ es la temperatura de fusión del componente puro i , α es la constante de regularidad; R es la constante de gases (4.576).

Estos datos para el diagrama SnS-FeS, son:

$$T_{f_{\text{SnS}}} = 870^{\circ}\text{C} , \quad \Delta S_{f_{\text{SnS}}}^{\circ} = 8.35 \text{ u.e.}$$

$$T_{f_{\text{FeS}}} = 1195^{\circ}\text{C} , \quad \Delta S_{f_{\text{FeS}}}^{\circ} = 5.26 \text{ u.e.}$$

$$\alpha_{\text{SnS}} = \alpha_{\text{FeS}} = \alpha = 1294 .$$

La Fig. 14 muestra el diagrama calculado, que está en muy buena concordancia con el diagrama obtenido experimentalmente por Haan, la comprobación del cálculo se deja al estudiante.

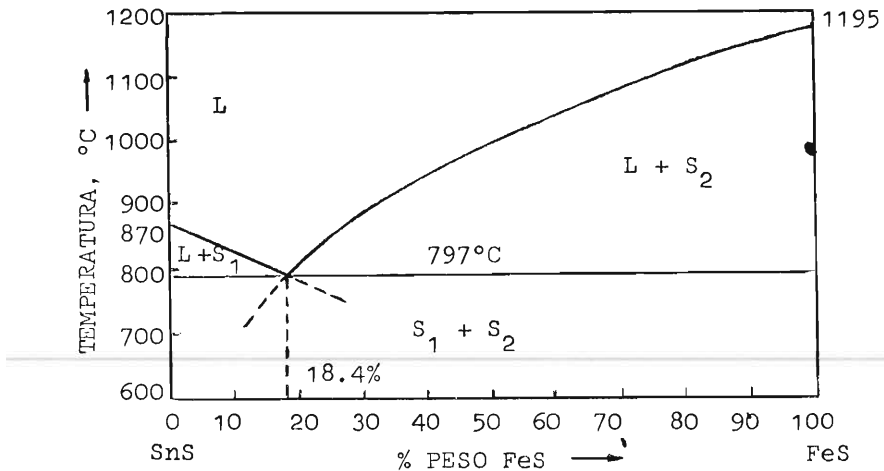


Fig. 14 Diagrama de fases SnS - FeS, calculado termodinámicamente con el modelo de solución regular.
(Ref. Davey, T.R.A., and Joffré, J.E., Trans. I.M.M., Sec. C, no. 79, 1973).

EQUILIBRIOS DE REACCION

Comenzaremos repitiendo ó recordando algunos conceptos que se aclararán más a lo largo de éste y en el próximo capítulo.

El cambio de energía libre de cualquier reacción química, a temperatura y presión constantes, está dado por:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \log K ,$$

a equilibrio $\Delta G = 0$, entonces:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \log K ,$$

donde ΔG° es la energía libre standard de reacción y K la constante de equilibrio. Esta es la relación termodinámica más frecuentemente usada en las consideraciones del equilibrio químico.

Puesto que ΔG° es una función solamente de temperatura, K también lo es.

VARIACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA.

Cuando se considera la relación termodinámica de equilibrio:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \log K ,$$

el problema de expresar K en función de temperatura se reduce a expresar ΔG° como una función de temperatura.

En la ecuación combinada de la primera y segunda ley:

$$d \Delta G^{\circ} = \Delta V^{\circ} dP - \Delta S^{\circ} dT ,$$

se desea considerar solamente una variación con la temperatura, manteniendo la presión constante porque el estado standard está a 1 atm de presión total, entonces $dP = 0$;

$$d \Delta G^{\circ} = - \Delta S^{\circ} dT \quad (30)$$

como
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} ,$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T}$$

substituyendo en (30) :

$$d \Delta G^{\circ} = - \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} dT , \text{ o bien:}$$

$$\underline{\underline{T d \Delta G^{\circ} - \Delta G^{\circ} dT = - \Delta H^{\circ} dT ,}}$$

que es la ecuación de Gibbs-Helmholz, válida a presión constante sin restricción de estados standard.

El factor de integración para esta ecuación es $1/T^2$, pues si dividimos la ecuación entre T^2 , el lado izquierdo se igualará a $d(\Delta G^{\circ}/T)$;

$$d(\Delta G^{\circ}/T) = - \frac{\Delta H^{\circ} dT}{T^2} ,$$

$$\frac{d(\Delta G^{\circ}/T)}{dT} = - \frac{\Delta H^{\circ}}{T^2} \quad (\text{ver ecuación (27)})$$

y como
$$\frac{dT}{T^2} = - d\left(\frac{1}{T}\right) ,$$

$$\frac{d(\Delta G^{\circ}/T)}{d(1/T)} = \Delta H^{\circ} .$$

Puesto que $\Delta G^{\circ} = - RT \log K$

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

6

$$\underline{\underline{\frac{d \log K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R}}}$$

Van't Hoff

Si ΔH° se expresa en función de temperatura, esta ecuación puede integrarse en la misma forma que la de Clausius-Clapeyron.

EL PRINCIPIO DE LE-CHATELIER. La ecuación de Van't Hoff, ó ley de Van't Hoff del equilibrio móvil dice: "Cuando se eleva la temperatura de un sistema en equilibrio, ocurre una reacción dentro del sistema, la que está acompañada por la absorción de calor. Inversamente, cuando se disminuye la temperatura, ocurre una reacción acompañada por la evolución de calor". Este es un caso especial de una ley más general, conocida como el principio de Le Chatelier, que dice:

"Si un sistema en equilibrio se somete a un cambio (adición de calor, aumento de volumen, etc.) que altere el equilibrio, la dirección de la reacción que ocurre es tal, o aquella, que se opone al cambio, es decir, para anular parcialmente el efecto de ese cambio.

Por ejemplo, si el sistema considerado consiste de un líquido y su vapor, la adición de calor a volumen constante estará acompañada por una reacción endotérmica-vaporización.

Si por el contrario el proceso es adiabático, un aumento en el volumen dará origen a la vaporización y por tanto a una disminución de la temperatura y de la presión de vapor.

LA LEY DE ACCION DE MASAS. (Guldberg-Waage). La velocidad de una reacción química es proporcional a las masas activas de las sustancias reaccionantes. Masas activas son las concentraciones de las sustancias reaccionantes, o en el caso de reaccionantes gaseosos, sus presiones parciales donde

$$P_A = P_T X_A .$$

Ejemplo:



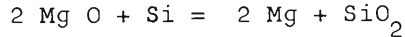
velocidad de reacción a la derecha = $k_1 \times C_A \times C_B$,

velocidad de reacción a la izquierda = $k_2 \times C_C \times C_D$.

Las dos reacciones procederán, hasta que eventualmente la velocidad de reacción a la derecha sea igual a la velocidad de reacción a la izquierda, a T y P constantes. Entonces no ocurre más cambio en la composición del sistema y se dice que el sistema está en equilibrio. Las dos reacciones continúan, pero a velocidades iguales y se tiene un estado de equilibrio dinámico.

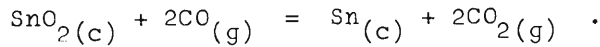
Cuando uno de los productos de una reacción es continuamente removido, la reacción nunca llegará a equilibrio y procederá en efecto hasta completarse.

Ejemplo; Si la reacción:



se lleva a cabo por encima del punto de ebullición del magnesio (1105°C), el vapor magnesio puede ser empujado fuera del reactor hasta que virtualmente todo el óxido de magnesio se haya reducido.

ANÁLISIS TERMODINAMICO DE REACCIONES METALURGICAS. Consideremos la reacción de reducción de casiterita:



$$\Delta G^\circ = -RT \log K \cdot$$

Suponiendo que se conoce un valor numérico de ΔG° a una temperatura T, o que se puede calcular en base a alguna relación de T, sea una atmósfera (1 atm) la presión total en el sistema. El valor numérico de K, la constante de equilibrio, puede encontrarse entonces despejando log K de la expresión de la energía libre standard:

$$\log K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303 RT}$$

$$\log K = -\frac{\Delta G^\circ}{4.576T} \cdot$$

=====

El coeficiente numérico 4.576, es una de las constantes más usadas en los cálculos termodinámicos de los procesos metalúrgicos. Al emplearlo se debe tener en cuenta que las expresiones logarítmicas son decimales (si se usan logaritmos naturales, la constante será, desde luego, igual a 1.987).

La fase condensada en equilibrio con estaño es SnO_2 y la constante de equilibrio termodinámico toma la forma:

$$K = \frac{a_{\text{Sn}} \times a_{\text{CO}_2}^2}{a_{\text{SnO}_2} \times a_{\text{CO}}^2}$$

En la aplicación de la constante de equilibrio a un caso específico, es siempre necesario conocer - o asumir - la naturaleza y extensión de las soluciones involucradas.

En este caso, como se acostumbra, asumiremos que la solución gaseosa (CO y CO_2) se comporta idealmente, de modo que, entonces, las actividades de CO y CO_2 en la fase gaseosa, pueden ser reemplazadas por sus presiones parciales. También a esta temperatura, las solubilidades de CO y CO_2 en el estaño metálico y en casiterita se pueden ignorar. Asumimos asimismo que la composición de casiterita no se desvía de la que implica su fórmula SnO_2 . Entonces, las actividades de SnO_2 y de Sn pueden tomarse como la unidad, puesto que en virtud de la solubilidad restringida, la composición de estas fases se mantiene substancialmente constante bajo todas las condiciones en las cuales sean estables en el rango de temperatura y presión considerado;

$$a_{\text{SnO}_2(\text{c})} = 1, \quad a_{\text{Sn}(\text{c})} = 1.$$

De modo que:

$$K = \left[\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right]^2$$

o bien:

$$K^{\frac{1}{2}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}};$$

es decir, el equilibrio entre casiterita y estaño reducido, a temperatura y presión total constantes, dependerá de la relación existente entre los gases CO y CO_2 .

La segunda ecuación que relacione estas dos incógnitas será:

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm} ,$$

de donde:

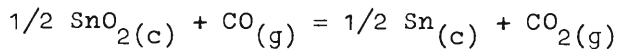
$$P_{\text{CO}} = P_{\text{CO}_2} / K^{\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad P_{\text{CO}_2} = K^{\frac{1}{2}} P_{\text{CO}}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{(1 - P_{\text{CO}_2})}{K^{\frac{1}{2}}} , \quad P_{\text{CO}_2} = K^{\frac{1}{2}} (1 - P_{\text{CO}_2})$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{1}{(K^{\frac{1}{2}} + 1)} , \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{K^{\frac{1}{2}}}{(K^{\frac{1}{2}} + 1)}$$

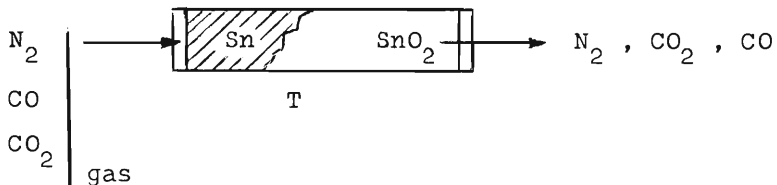
=====

Bien, consideremos ahora que la reducción de casiterita por medio de $\text{CO}_{(g)}$ se efectúa en un reactor horizontal a través del cual pasa una mezcla de gases N_2 , CO_2 y CO en diferentes proporciones. Analicemos qué sucede, y para ésto simplifiquemos la ecuación a:



así K será igual directamente a la razón de presiones parciales de CO y CO_2 .

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$



Nitrógeno es un gas inerte y no actúa químicamente sobre las sustancias.

Pueden ocurrir tres casos:

$$1. \text{ Si } \left[\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right] \text{ corriente de gas} = K; \text{ no ocurre una reacción neta. EQUILIBRIO.}$$

$$2. \text{ Si } \left[\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right] \text{ corriente de gas} > K; \text{ quedará solo SnO}_2, \text{ la reacción irá de derecha a izquierda: SnO}_2 \longleftarrow \text{Sn}$$

OXIDACION .

$$3. \text{ Si } \left[\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right] \text{ corriente de gas} < K; \text{ quedará solo Sn, la reacción irá de izquierda a derecha: SnO}_2 \longrightarrow \text{Sn}$$

REDUCCION .

Bien, más adelante estudiaremos los efectos que la temperatura y la presión tienen sobre los equilibrios en procesos metalúrgicos.

Ahora, sabiendo efectuar un análisis termodinámico de las reacciones, como ya se había anticipado al estudiar las desviaciones de la ley de Raoult y la ley de Henry, analizaremos los estados de referencia de la actividad de Henry.

LA ACTIVIDAD DE HENRY Y SUS ESTADOS STANDARD DE REFERENCIA. Existen varios estados de referencia que pueden tomarse como estados standard para la actividad de Henry igual a la unidad.

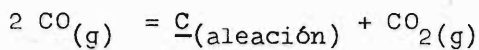
Así, la actividad de Henry puede tomarse como unidad:

- cuando la concentración del soluto es 1% en peso,
- cuando la concentración del soluto es 1% atómico,
- cuando $X_A = 1, \text{ ó}$
- cuando $M_A = 1$ para una solución molar (M).

El primer caso es el más usado en metalurgia de procesos, especialmente en refinación, desgasado, fabricación de aleaciones, etc.

Considerando la aleación Fe-C, en la que el C está disuelto en muy pequeña cantidad en el Fe líquido.

La reacción de intercambio del carbón entre las fases gaseosa y aleación, está representada según;



$$\Delta G^\circ = - RT \log K$$

$$K = \frac{a_{\text{Aleación}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$$

y

$$a_{\underline{\text{C}}}(\text{Grafito}) = K \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

la actividad del carbón disuelto en la aleación se conoce entonces, conociendo K y determinando la razón $P_{\text{CO}}^2/P_{\text{CO}_2}$ de equilibrio. $\underline{\text{C}}$ significa que la concentración de carbón en hierro líquido es muy baja y próxima al 1%.

EL ESTADO STANDARD 1%. Tomemos como ejemplo el sistema Fe-Si. La proporción de Si en el Fe líquido es muy baja, generalmente menor al 1%. En este caso, entonces, se debe aplicar la ley de Henry.

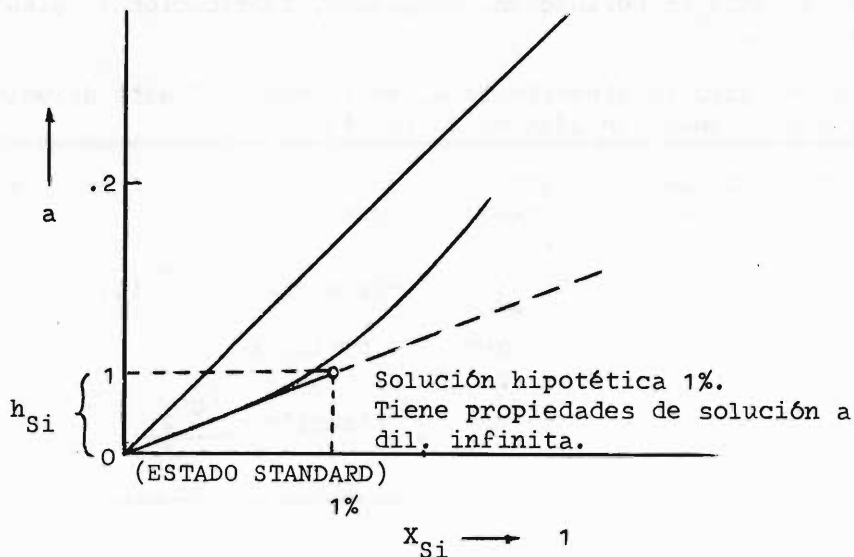


Fig. 15 Si en Fe líquido. Estado Standard 1%.

La actividad de Si en Fe líquido, relativa al estado standard 1%, tal que a_{Si} se aproxima a X_{Si} a dilución infinita, será la actividad de Henry del Si y se denomina por h_{Si} .

Tomando 100 g de aleación Fe-Si,

$$X_{Si} = \frac{\% Si / P.A._{Si}}{\% Si / P.A._{Si} + (100 - \% Si) / P.A._{Fe}}$$

o bien:

$$X_{Si} = \frac{\% Si / P.A._{Si}}{\frac{100}{P.A._{Fe}} + \left(\frac{\% Si}{P.A._{Si}} - \frac{\% Si}{P.A._{Fe}} \right)} \rightarrow \sim 0$$

El término entre paréntesis en el denominador de la derecha, puede ser descartado por ser despreciable comparado con $\frac{100}{\text{P.A.}_{\text{Fe}}}$, puesto que % Si es igual o menor a 1%.

Entonces, la relación puede aproximarse a:

$$X_{\text{Si}} \approx \frac{\% \text{Si} (\text{P.A.}_{\text{Fe}}/100)}{\text{P.A.}_{\text{Si}}} \quad (31)$$

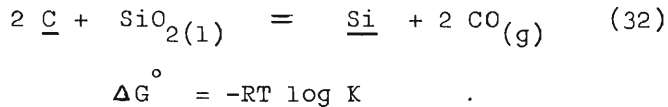
El coeficiente de actividad de Henry del Si está dado por:

$$f_{\text{Si}} \approx h_{\text{Si}} / \% \text{Si}$$

Lo que significa que existe una relación lineal entre X_{Si} y h_{Si} ;

f_{Si} será = 1 en el límite de % Si \rightarrow 0

Ejemplo: La distribución de silicio entre hierro fundido y escoria está representada por la reacción:



El ~~carbón~~ ~~desplaza~~ al Si en hierro fundido y el Si ~~pasa~~ a la escoria.

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2 \times h_{\text{Si}}}{a_{\text{SiO}_2} \times h_{\text{C}}^2} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{SiO}_2}} \times \frac{f_{\text{Si}} \times \% \text{Si}}{(f_{\text{C}} \times \% \text{C})^2}$$

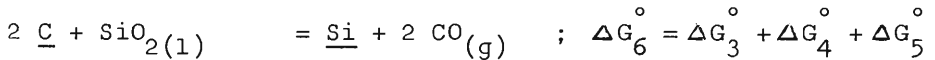
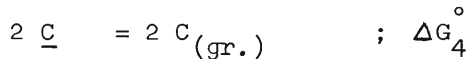
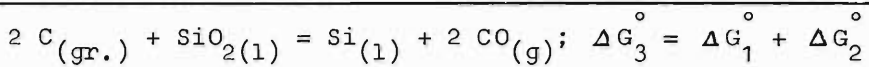
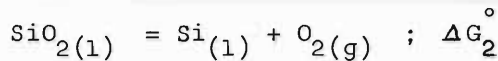
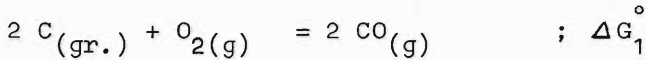
Como las concentraciones de Si y C en Fe líquido son muy diluidas, $f_{\text{Si}} = 1$ y $f_{\text{C}} = 1$, entonces

$$\% \underline{\text{Si}} = \frac{K (\% \underline{\text{C}})^2 a_{\text{SiO}_2}^{\text{ESCORIA}}}{P_{\text{CO}}^2},$$

=====

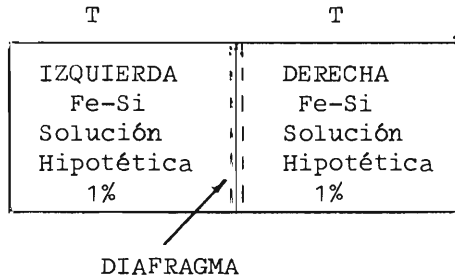
donde K es la constante de equilibrio de la reacción (32).

Para conocer K es necesario conocer ΔG° de la reacción, ó bien las energías libres standard de formación de CO y SiO₂:



ΔG_1° y ΔG_2° se obtienen de las tablas de energías libres de formación de compuestos en función de temperatura, luego es fácil evaluar ΔG_3° . ¿ Pero, cómo se obtienen ΔG_4° y ΔG_5° ?

Consideremos dos estados standard diferentes a la misma temperatura T, para la aleación Fe-Si. Las dos aleaciones standard están en una celda, separadas por un diafragma.



A equilibrio, los potenciales químicos serán iguales a ambos lados del diafragma,

$$\mu_{\text{Si}}^{\text{IZQ.}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{DER.}}$$

Expandiendo el potencial químico de la izquierda tomando como estado standard el del Si líquido puro, y el de la derecha tomando como referencia la propia solución hipotética standard al 1%, se tiene:

$$\mu_{\text{Si}}^{\circ} + RT \log a_{\text{Si}(l)}^{\text{Aleación}} = \mu_{\text{Si}}^{\#} + RT \log h_{\text{Si}}$$

O porque $h_{\text{Si}} = 1$ (Estado Standard 1%)

La actividad de Si en la aleación, está dada por la composición de Si, X_{Si} multiplicada por el coeficiente de actividad en el límite de dilución infinita, $\gamma_{\text{Si}}^{\circ}$, porque $\text{Si} = 1\%$;

y la energía libre ΔG_5° no es otra cosa que la energía libre de solución de Si en Fe.

$$\Delta G_5^{\circ} = \mu_{\text{Si}}^{\#} - \mu_{\text{Si}}^{\circ} = RT \log \left(X_{\text{Si}} \Big|_{1\%} \cdot \gamma_{\text{Si}}^{\circ} \right)$$

Reemplazando la aproximación (31), y $P.A._{Fe} / 100 = 0.5585$, queda:

$$\Delta G_5^\circ = RT \log \left[\frac{0.5585 \times \gamma_{Si}^\circ}{P.A._{Si}} \right]$$

En forma similar, ΔG_4° para el paso de carbón grafito a la solución en Fe, será:

$$\Delta G_4^\circ = -2RT \log \left[\frac{0.5585 \times \gamma_C^\circ}{P.A._C} \right]$$

Finalmente se puede evaluar $\Delta G_6^\circ = \Delta G_3^\circ + \Delta G_4^\circ + \Delta G_5^\circ$.

A esta altura, conviene también hablar acerca de la solubilidad de ciertos gases, particularmente los gases bimoleculares o cuyas moléculas son diatómicas, tales como H_2 , N_2 , O_2 , en metales sólidos o líquidos:

LA LEY DE SIEVERT. La solubilidad de gases diatómicos - H_2 , N_2 , O_2 - en metales líquidos (o sólidos) es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial del gas.

Ejemplo;

$$\frac{1}{2} H_2(g) = \underline{H}$$

$$K = \frac{a_{\underline{H}}}{P_{H_2}^{1/2}} = \frac{(f_{\underline{H}} \times \% \underline{H})}{P_{H_2}^{1/2}} = \frac{\% \underline{H}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

$$\therefore \% \underline{H} = K \sqrt{P_{H_2}} \quad \text{Sievert}$$

El coeficiente de actividad de Henry, f_1 , es 1 para la ley de Sievert.

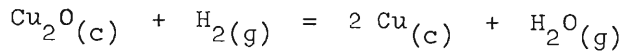
USO DE DATOS TERMODINAMICOS TABULADOS

Es usual representar datos termodinámicos en forma tabular en lugar de hacerlo en forma analítica, ésto se debe a que es con frecuencia inadecuada la representación empírica de ΔC_p .

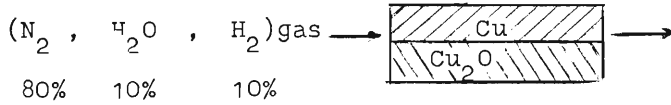
El futuro metalurgista debe familiarizarse con las tablas termodinámicas y su manejo, para aplicar esos datos al cálculo de diagramas de los sistemas metalúrgicos de interés para la extracción y refinación de metales, fabricación de aleaciones, etc.

Las principales fuentes de datos tabulados de interés metalúrgico son: Termoquímica Metalúrgica de Kubaschewski, Evans y Alcock; Tablas Termoquímicas Janaf, editadas por Stull, Prophet et. al.; Valores Seleccionados de Propiedades Termodinámicas de Metales y Aleaciones, de Hultgren, Orr, Anderson y Kelley; Contribuciones a los Datos Sobre Metalurgia Teórica, de K.K. Kelley; Propiedades Termoquímicas de Substancias Inorgánicas, por Barin, I., Knacke, O. y Kubaschewski, O.; Propiedades Termodinámicas de 65 Elementos, sus óxidos, haluros, carburos y nitratos, de C.E. Wicks, y F.E. Block; Varias contribuciones metalúrgicas de Kellogg H.H.; Varias contribuciones metalúrgicas de Ingraham, Elliott, etc.

Consideremos la reacción:



que representa la reducción de cuprita pura mediante gas hidrógeno. Analicemos qué sucede si colocamos cuprita pura en un reactor horizontal y pasamos una mezcla de gas a través de él, a cierta temperatura T.



El esquema es unicamente para fines explicativos.

La constante de equilibrio para la reacción es:

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

Considerando 100 moles de la mezcla de gases, que se introducen al reactor, sea:

$x =$ número de moles de H_2 reaccionado
 $2x =$ número de átomos de Cu producido.

Efectuando un balance simple;

ESPECIES	ENTRAN	SALEN	p_i
N_2	80	80	$(80/100)P_T$
H_2	10	$10-x$	$((10-x)/100) P_T$
H_2O	10	$10+x$	$((10+x)/100) P_T$
	100 moles	100 moles	
	=====	=====	

La presión parcial de una especie gaseosa está dada por su fracción molar multiplicada por la presión total del sistema,

$$p_i = X_i \cdot P_T$$

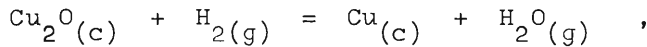
Entonces;

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{\frac{10+x}{100} P_T}{\frac{10-x}{100} P_T} = \frac{10+x}{10-x}$$

de donde;

$$x = \frac{10(K-1)}{K+1}$$

De modo que, para conocer cuánto H_2 se ha consumido en la reacción hasta llegar a equilibrio, es necesario conocer la constante de equilibrio, K , a la temperatura determinada. K , generalmente no está representada en tablas, pero sí las energías libres de formación de los varios compuestos que participan en una reacción metalúrgica, a partir de sus componentes puros, en función de temperatura. Así $\Delta G_{\text{form.}}^{\circ}(H_2O)$ y $\Delta G_{\text{form.}}^{\circ}(Cu_2O)$ se obtienen de las tablas, digamos de Kubaschewski, Evans y Alcock, y la energía libre de la reacción



estará dada por:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\text{form.}}^{\circ}(H_2O(g)) - \Delta G_{\text{form.}}^{\circ}(Cu_2O(c)) \quad ,$$

y

$$\Delta G^{\circ} = -RT \log K.$$

=====

RECOMENDACIONES. Al obtener datos tabulados de energías libres, presiones, etc. se debe tener mucho cuidado con los coeficientes de las reacciones metalúrgicas. Los datos generalmente están dados por mol de la sustancia formada, o por mol del agente gaseoso (de H_2 en el caso del ejemplo).

Todos los ΔG_s° deben estar referidos a un mismo estado de referencia.

Si no se pueden encontrar las energías de formación, posiblemente se tenga a mano datos tabulados de calores de formación y entropías de formación a $298^{\circ}K$ ($25^{\circ}C$), entonces, el estudiante deberá recordar que:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

y

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{(298)}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S_{(298)}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad ,$$

donde;

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{\text{form.}(298)}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{form.}(298)}^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}) \quad \text{y}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2 S_{298}^{\circ}(\text{Cu}) - S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) - S_{298}^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O})$$

$$S_{298}^{\circ} = \text{entropía absoluta.}$$

LA FUNCION DE ENERGIA LIBRE, F.E.L. Una función muy útil por la facilidad de su aplicación, es la Función de Energía Libre, F.E.L., que está dada por:

$$\boxed{(G^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T} \quad \text{a } 298^{\circ}\text{K} \quad \text{6} \quad \boxed{(G^{\circ} - H_{0}^{\circ})/T} \quad \text{a } 0^{\circ}\text{K}$$

Se ha desarrollado el siguiente proceso:

$$d\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{T}\right) = \Delta H^{\circ} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{para cualquier reacción.}$$

Sumando ésta a la identidad:

$$- d\left(\frac{\Delta H_{0}^{\circ}}{T}\right) = - \Delta H_{0}^{\circ} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad ,$$

donde ΔH_{0}° es la entalpía de la reacción a la temperatura del cero absoluto, el $^{\circ}$ del índice denota estados standard para los reaccionantes y productos, y el subíndice 0 denota 0°K .

Se debe distinguir cuidadosamente ΔH_{0}° de ΔH° , que es la entalpía de reacción a cualquier temperatura arbitraria.

La suma de las dos identidades anteriores dá:

$$d\left(\frac{\Delta G^{\circ} - \Delta H_{0}^{\circ}}{T}\right) = (\Delta H^{\circ} - \Delta H_{0}^{\circ}) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad .$$

Integrando ésta desde 0°K hasta cualquier temperatura T,

$$\left(\frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ_0}{T}\right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left[(\Delta G^\circ - \Delta H^\circ_0)/T \right] = \int_0^T (\Delta H^\circ - \Delta H^\circ_0) d\left(\frac{1}{T}\right).$$

Puesto que $\lim_{T \rightarrow 0} \left[(\Delta G^\circ - \Delta H^\circ_0)/T \right] = -\Delta S^\circ_0$,
y como ΔS°_0 (es decir, el cambio de entropía que acompaña a la reacción a 0°K) es cero por la tercera ley, se sigue que:

$$(\Delta G^\circ - \Delta H^\circ_0)/T = \int_0^T (\Delta H^\circ - \Delta H^\circ_0) d\left(\frac{1}{T}\right).$$

Como $(\Delta H^\circ - \Delta H^\circ_0)$ representa la suma de los calores requeridos para calentar los productos de 0°K a T, menos la correspondiente suma para los reaccionantes, la integral se puede evaluar conociendo tan solo las capacidades calóricas.

En las tablas se tiene a disposición el valor de $(G^\circ - H^\circ_{298})/T$, o de $(G^\circ - H^\circ_0)/T$, para cada una de las sustancias involucradas en una reacción química; entonces, $(\Delta G^\circ - \Delta H^\circ_0)/T$ que es $\Delta \left[(G^\circ - H^\circ_0)/T \right]$, se obtendrá con facilidad por sustracción o adición, según la ecuación considerada.

Para cualquier sustancia homogénea de composición fija, podemos escribir entonces una función de energía libre:

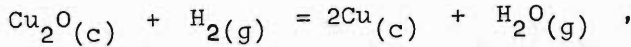
$$\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T} = \int_0^T (H^\circ - H^\circ_0) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

=====

Aplicando los datos de F.E.L. al ejemplo de la reducción de cuprita por hidrógeno, la energía libre standard de reacción:

$$\Delta G^\circ = \left\{ \Delta \left[(G^\circ - H_{298}^\circ)/T \right] \right\}_T + \Delta H_{298}^\circ$$

para:



estará dada por:

$$\Delta G^\circ = \left\{ 2 \left[(G^\circ - H_{298}^\circ)/T \right]_{\text{Cu}} + \left[(G^\circ - H_{298}^\circ)/T \right]_{\text{H}_2\text{O}} - \left[(G^\circ - H_{298}^\circ)/T \right]_{\text{H}_2\text{O}} - \left[(G^\circ - H_{298}^\circ)/T \right]_{\text{Cu}_2\text{O}} \right\}_T + \Delta H_{298}^\circ .$$

En el próximo capítulo discutiremos más sobre la energía libre de una reacción y los efectos que sobre ella tienen tanto la temperatura como la presión. Veremos también que, si graficamos convenientemente los datos tabulados en la literatura metalúrgica, los diagramas resultantes permiten combinar una gran cantidad de información en forma simple.

Comenzaremos también una nueva serie en la numeración de reacciones o relaciones importantes y de figuras.

EFFECTOS DE TEMPERATURA Y PRESION SOBRE EQUILIBRIO EN PROCESOS METALURGICOS

Al considerarse los procesos metalúrgicos, sean éstos de extracción, refinación, fabricación de aleaciones, etc., es necesario plantearse las siguientes cuestiones básicas.

- a. ¿Bajo las condiciones de temperatura y presión propuestas, será posible el proceso? De lo contrario, cómo podría hacerse posible cambiando la temperatura y la presión del sistema?
- b. ¿Con qué rapidéz procederá en la práctica?
- c. ¿Cuales serán las concentraciones de los reaccionantes y de los productos cuando se llegue a equilibrio?

Veremos que en la mayoría de los procesos, la termodinámica permitirá responder a la primera y última preguntas.

La segunda involucra el tema de cinética.

Mostraremos el efecto de temperatura y presión en procesos consistentes en una reacción simple, luego aplicaremos estos conocimientos a sistemas más complicados en los que varias reacciones sean posibles, como cuando varios metales compiten por oxígeno.

En cuanto a la segunda pregunta, es sabido que en muchos procesos a altas temperaturas, las consideraciones cinéticas llegan a ser de menor importancia, puesto que bajo estas condiciones, la mayoría de las reacciones son con frecuencia rápidas.

ENERGIA LIBRE STANDARD. En muchos procesos, el metalurgista enfrenta sistemas muy complicados que relacionan varias reacciones posibles.

La aproximación termodinámica faculta o permite predecir si un proceso propuesto es factible o nó, contribuyendo así a considerables ahorros en su costo.

Ellingham en 1944 compiló diagramas de cambios de energía libre para óxidos y sulfuros en función de temperatura. Este método gráfico resultó ser muy conveniente, puesto que con solo ver estos diagramas se obtienen mayores informaciones que mediante cálculos morosos, o mediante un exámen de largas tablas para eliminar de esa manera reacciones termodinámicamente imposibles.

Desde entonces se han publicado muchos diagramas y cada vez con mayor exactitud.

DESCRIPCION GENERAL DEL DIAGRAMA DE ELLINGHAM. El diagrama de Ellingham muestra un gráfico del cambio negativo de energía libre, $-\Delta G^\circ$ en Kcal., versus temperatura, $T^\circ\text{C}$, para varios óxidos y sulfuros. También incluye una tabla o escala de corrección de presión, dando valores de corrección del cambio de energía libre standard ΔG° , para variaciones en la presión parcial a partir de las condiciones standard, o normales (1 atm), para cualquier gas que participa en las reacciones que se consideren.

Esta parte del diagrama fue calculada a partir de la isoterma de Van't Hoff.

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \log \frac{P_{\text{PRODUCTOS}}}{P_{\text{REACCIONANTES}}}$$

\uparrow
 CONSTANTE
 A T CONST.

\uparrow
 TERMINO DE
 CORRECCION

Richardson añadió las escalas nomográficas, que permiten leer directamente la composición del gas en equilibrio a cualquier temperatura para varias reacciones.

Así, el diagrama Energía Libre-Temperatura para óxidos tiene escalas para el equilibrio de presiones de oxígeno y razones CO/CO_2 y $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; mientras que para el diagrama de sulfuros incluye escalas con presiones de equilibrio de S y $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$.

PROPIEDADES DE UNA LINEA DE ΔG° VS. TEMPERATURA.

a) LINEAS RECTAS Y ERRORES EN ΔG° . Examinemos una línea $\Delta G^\circ - T$ para la formación hipotética de un óxido:

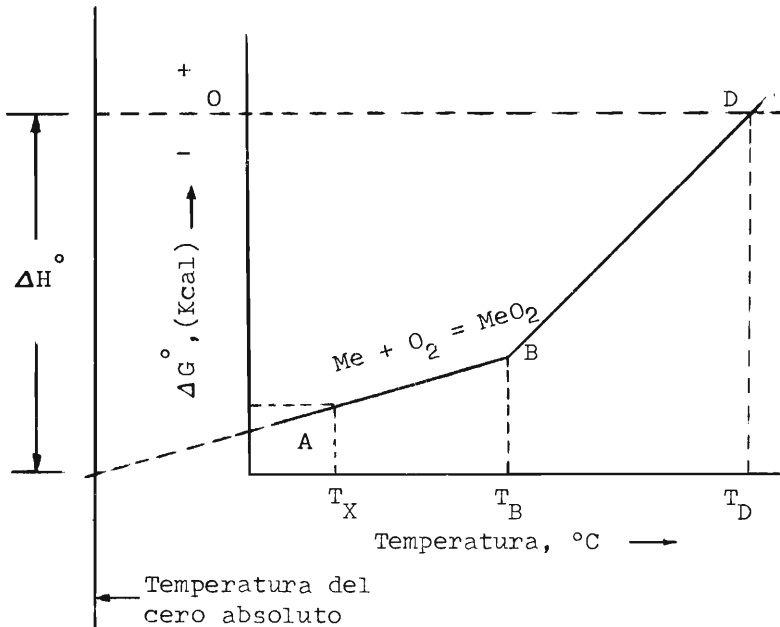
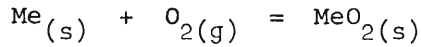


Fig. 1 Cambio de Energía Libre Standard vs. Temperatura

La Fig. 1 muestra el cambio de energía libre standard ΔG° en función de temperatura. Este diagrama permite leer directamente el valor de ΔG° a cualquier temperatura T_X y así tiene la ventaja de combinar una gran cantidad de información en una manera muy simple.

Es de interés hacer notar que la línea A-B es recta, lo que sorprende puesto que

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

y ni ΔH° , ni ΔS° son totalmente independiente de la temperatura. Sin embargo existen dos razones para obtener estas líneas rectas, sin introducir un error de consideración.

PRIMERA, ΔS° y ΔH° no cambian mucho con la temperatura efectivamente, excepto en los puntos de transformación.

SEGUNDA, los cambios que en efecto ocurren en ΔH° y ΔS° afectan a ΔG° de tal manera que aproximadamente llegan a balancearse.

b) LA INCLINACION DE LA RECTA Y EL CAMBIO DE ENTROPIA, ΔS° .

De la ecuación:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_P = - \Delta S^\circ ,$$

se sigue que la pendiente de la línea a una temperatura dada T, da el valor negativo del cambio de entropía para la formación del óxido. En la ecuación se puede ver que una inclinación positiva es equivalente al valor negativo de ΔS° , y vice-versa. De manera que, para varias reacciones, las inclinaciones podrían ser positivas, negativas, o cero; ya que la condición que determina si la reacción es posible o no, es que la entropía total del proceso, $\Delta S_{\text{SISTEMA}}$, deba ser positiva:

$$\Delta S_{\text{SISTEMA}} = \Delta S_{\text{ALREDEDORES}} + \Delta S_{\text{PROCESO}} ,$$

entonces $\Delta S_{\text{PROCESO}}$ puede aún ser positiva, negativa, o cero para el proceso real.

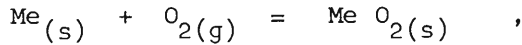
En la Fig. 1 vemos que existe un brusco cambio en la inclinación de la línea en el punto B. Esto denota que en este punto ha debido ocurrir un cambio de fase de cualquiera de los componentes.

En general, la contribución de la entropía de fusión es pequeña, y los cambios en ésta serán muy poco notorios:

$$\Delta S_f^\circ = \frac{L_f}{T_f} = \frac{\Delta H_f^\circ}{T_f}$$

Sin embargo, la contribución de la entropía de evaporación es considerable y es la que influye para el cambio de inclinación por encima de B.

c) LA TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN DE UN OXIDO, T_D . Para la reacción:



la energía libre standard a la temperatura T, está dada por:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \log \frac{a_{\text{MeO}_2}}{a_{\text{Me}} \times p_{\text{O}_2}}$$

Puesto que el punto de partida ha sido de MeO_2 y Me puros sólidos, entonces:

$$a_{\text{MeO}_2}^{\text{PURO}} = 1 \quad \text{y} \quad a_{\text{Me}}^{\text{PURO}} = 1 \quad .$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \log \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = 4.576 T \log p_{\text{O}_2} \quad (1).$$

Cuando $\Delta G_T^\circ = 0$, entonces el término de la derecha de (1) es cero a $T = 0$ ó a $p_{\text{O}_2} = 1$ atm.

La intersección de la línea $\Delta G^\circ - T$ con el eje de temperaturas para $\Delta G^\circ = 0$ da la temperatura a la cual la presión de equilibrio de oxígeno, p_{O_2} , es igual a la presión standard

de 1 atm. Esta temperatura define la "temperatura de descomposición del óxido" y está indicada en la Fig. 1 por T_D .

d) EL CAMBIO DE ENTALPIA STANDARD, ΔH° . De la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

se tiene que a temperatura absoluta cero, 0°K ,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$$

Así, mediante extrapolación de la línea del cambio de energía libre, a la posición de $T = 0^\circ\text{K}$, se puede leer directamente ΔH° (ó ΔH_0°) en el eje de ΔG° ; Fig. 1.

e) RANGO DE ESTABILIDAD DEL OXIDO METALICO. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, cuando el valor de ΔG° es negativo, la formación del óxido es termodinámicamente posible, es decir el óxido es ESTABLE.

Cuando el valor de ΔG° es positivo, el óxido es entonces INESTABLE. Por tanto, en el rango de temperaturas a las que la línea del cambio de energía libre está por debajo de la línea horizontal $\Delta G^\circ = 0$, el óxido puede considerarse ESTABLE; por encima de esta línea, el óxido no es estable (a T_D , MeO_2 es inestable, Fig. 1).

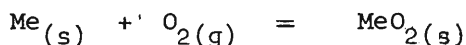
f) EL EFECTO DE LA PRESION EXTERIOR DE OXIGENO EN LA ESTABILIDAD DEL OXIDO.

Este efecto puede calcularse empleando la isoterma de Van't Hoff.

Entonces:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \log \frac{P_{\text{PRODUCTOS}}}{P_{\text{REACCIONANTES}}},$$

puesto que en la reacción:



todas las sustancias están sólidas, excepto el O_2 , entonces:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \log \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = \Delta G_T^\circ - 4.576 T \log p_{\text{O}_2} \quad (2).$$

En esta ecuación, el primer término, ΔG_T° , de la derecha es constante a la temperatura T constante (de ahí el subíndice T), su valor puede hallarse a partir de (1); el segundo término es variable, porque incluye la presión externa de oxígeno, que puede tener cualquier valor razonable.

Luego, para valores de $p_{O_2} > 1$ atm, $\log p_{O_2}$ será positivo y el valor de este término (el segundo) será negativo, lo que significa que el valor total del cambio de energía libre a esta temperatura será más negativo y por tanto, el óxido será más estable.

Usando un argumento similar, cuando el valor de p_{O_2} es menor que 1 atm, $p_{O_2} < 1$ atm, el segundo término de la ecuación (2) ($-4.576 T \log p_{O_2}$) será positivo y el cambio total de energía libre, ΔG_T , será menos negativo, de modo que el óxido será menos estable, como resultado de la disminución de esta presión de oxígeno.

Cuando la presión del oxígeno en contacto con el óxido sólido disminuye por debajo del valor de la presión de oxígeno de EQUILIBRIO del óxido, éste se volverá INESTABLE y podrá descomponerse.

Analícemos dos ejemplos simples. Primero donde p_{O_2} exterior es menor a 1 atm, y luego p_{O_2} es mayor a 1 atm.

EJEMPLO 1.

Calcule en cuánto se altera el cambio de energía libre para la formación de óxido cuando la presión externa de $O_2(g)$ es igual a 10^{-6} atm a $1000^\circ K$.

SOLUCION. Usando la ecuación (2) tenemos:

$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^{\circ} - 4.576 \times 1000 \times \log 10^{-6}$$

$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^{\circ} + 27,450 \text{ cal.}$$

Este cálculo muestra que, cuando el óxido está en contacto con una atmósfera que contenga 10^{-6} atm de oxígeno, su energía libre se vuelve menos negativa por 27450 cal/mol de oxígeno. El resultado indica que un óxido cuyo valor de ΔG_{1000}° sea numéricamente menor que 27450 cal/mol de oxígeno, siempre será inestable a esa presión puesto que su ΔG_{1000} será positivo.

EJEMPLO 2.

Considere el efecto de una presión externa de oxígeno de 10 atm a 1000°K, sobre la estabilidad de un óxido.

SOLUCION. Usando nuevamente la ecuación (2) tenemos:

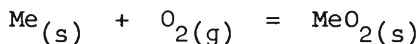
$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^{\circ} - 4.576 \times 1000 \times \log 10$$

$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^{\circ} - 4,576 .$$

De modo que el término de corrección en este caso es igual a -4576 cal/mol de oxígeno, y por tanto el punto en la línea

$\Delta G^{\circ} - T$ (Fig. 1) será disminuido en esa cantidad. El óxido será más estable, puesto que su línea de energía libre versus temperatura será ahora más baja.

En general se puede concluir que: UN AUMENTO EN LA PRESION DE OXIGENO EN ESTE TIPO DE REACCION, DONDE EL TERMINO GASEOSO ESTA A LA IZQUIERDA DE LA ECUACION QUIMICA, FAVORECE LA FORMACION DEL OXIDO, MIENTRAS QUE UNA REDUCCION EN PRESION DISMINUYE LA ESTABILIDAD DEL OXIDO.



$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \log \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = RT \log p_{\text{O}_2} .$$

Esta posibilidad de predecir cuantitativamente el efecto de la presión sobre la estabilidad de óxidos y otros compuestos es de gran importancia industrial y de investigación, puesto que permite calcular las condiciones bajo las que un óxido u otro compuesto se vuelve inestable, o calcular qué presión se requiere para que ciertos compuestos permanezcan estables.

INTERPRETACION DE DOS O MAS LINEAS DE CAMBIO DE ENERGIA LIBRE - TEMPERATURA, TOMADAS JUNTAS.

La Fig. 2 muestra dos líneas de ΔG° vs. T para la formación de dos óxidos hipotéticos, MeO_2 y MO . Los valores de ΔG° están dados POR MOL DE OXIGENO y nó por mol de óxido.

- a) ESTABILIDAD RELATIVA DE LOS OXIDOS. Las pendientes de las líneas en la Fig. 2 son diferentes, y por tanto éstas se cruzan en el punto P a la temperatura T_p .

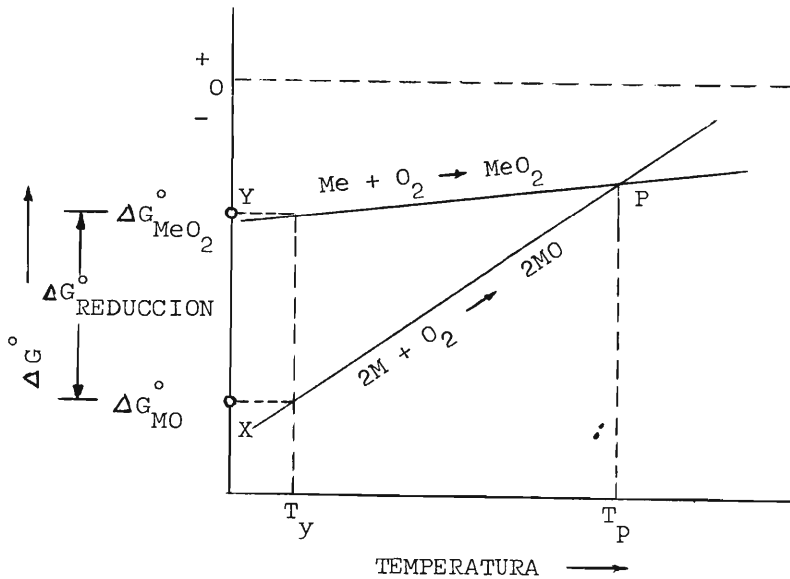


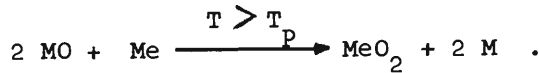
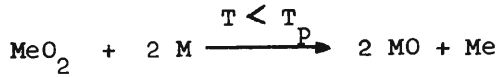
Fig. 2 Estabilidad relativa de los óxidos MeO_2 y MO .

A temperaturas por debajo de T_p , la línea para la formación del óxido $2MO$ está más baja que la línea de MeO_2 . A la temperatura T_p , ambos óxidos tienen la misma presión de equilibrio de oxígeno y por tanto los dos óxidos COEXISTEN.

Por encima de esta temperatura, el óxido MeO_2 es el más estable. Por tanto:

Por debajo de T_p , MeO_2 puede ser reducido por M, siempre que puedan existir las condiciones apropiadas.

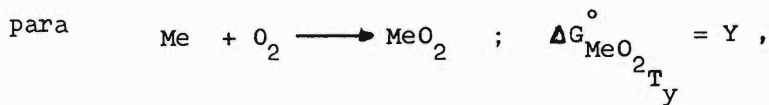
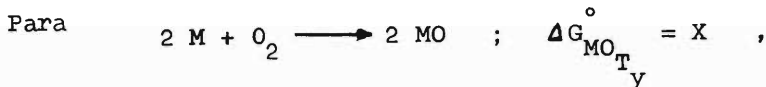
Entonces tenemos:



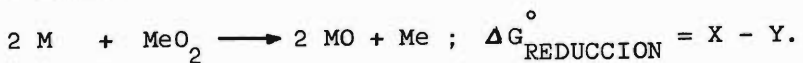
b) EL CAMBIO DE ENERGIA LIBRE STANDARD DE LA REACCION DE REDUCCION.

Las energías libres standard para las reacciones mencionadas, pueden leerse a cualquier temperatura dada, directamente del diagrama.

Por ejemplo, a la temperatura T_y el cambio de la energía libre standard de la reducción de MeO_2 por el metal M, está dado por la distancia entre las dos líneas de ΔG° a esa temperatura (Fig. 2). Esto se puede demostrar como sigue:



substrayendo queda:



Se debe tomar en cuenta que los valores obtenidos para el cambio de energía libre no serán muy exactos si la diferencia de energía libre es muy pequeña.

c) INVERSION (REVERSION) DE ESTABILIDAD. Por encima de la temperatura de equilibrio T_P , MeO_2 se vuelve más estable yá que su línea cae por debajo de la de MO. Una de las más valiosas propiedades de estos diagramas, es la posibilidad de escoger de un vistazo la temperatura apropiada que permite que una reacción reversible tenga lugar en la dirección requerida.

Consideremos por ejemplo la línea de CO en el diagrama $\Delta G^\circ - T$ para la formación de óxidos (Fig. 5). Allí se nota la utilidad que presta al metalurgista, pues se verá que por debajo de 600°C ni el vapor de agua, ni el óxido ferroso pueden ser reducidos por el coque bajo condiciones standard. Sin embargo, por encima de 1500°C se ve claramente en el diagrama, que todos los óxidos de Fe, Cr, Mn y muchos otros pueden ser reducidos por el coque.

Este alto poder de reducción del coque a altas temperaturas viene de la pendiente negativa de la línea $\Delta G^\circ - T$ del CO (Fig. 5).

d) EL EFECTO DE LA PRESION SOBRE LA DIRECCION DE EQUILIBRIO A TEMPERATURA CONSTANTE.

El efecto de la presión en la posición de la línea $\Delta G^\circ - T$ puede calcularse mediante la isoterma de reacción de Van't Hoff.

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + 4.576 T \log K$$

TERMINO
CONSTANTE

TERMINO DE
CORRECCION

donde

$$K = \frac{\begin{array}{c} p \\ a \\ c \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} p \\ a \\ c \end{array}} \right\} \text{PRODUCTOS}}{\begin{array}{c} p \\ a \\ c \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} p \\ a \\ c \end{array}} \right\} \text{REACCIONANTES}}$$

p = presión, a = actividad, c = concentración (cuando es aplicable).

El efecto de la presión en el cambio de energía libre dependerá del tipo de reacción, y en general se pueden considerar tres casos posibles:

1. Donde la ecuación para la formación de óxido tiene el término gaseosa solamente a la izquierda, por ejemplo:



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \log \frac{1}{P_{O_2}}$$

o bien:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - 4.576 T \log P_{O_2}$$

Se ve claramente que, al aumentar la presión externa de oxígeno por encima de 1 atm, la línea de energía libre (Fig: 3) bajará; mientras que para presiones menores a 1 atm esta línea será más elevada. La inclinación de la línea también varía con las diferentes presiones.

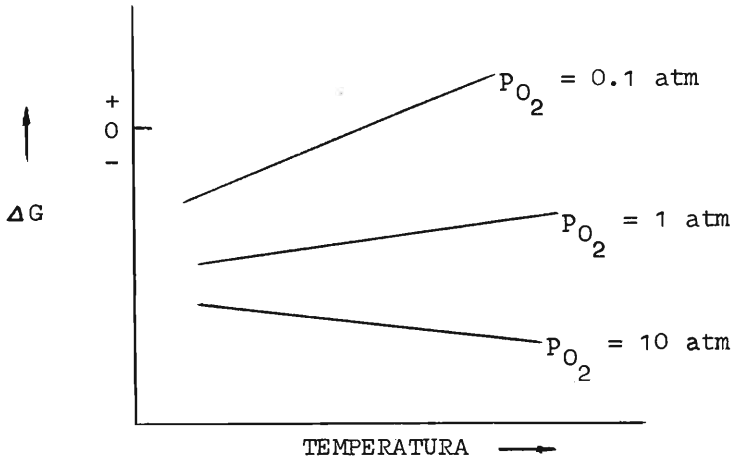


Fig. 3 Energía libre en función de presión y temperatura.

2. Donde la ecuación de formación de óxido tiene el término gaseoso sólo a la derecha, por ejemplo:



Asumiendo que FeO y C son sustancias sólidas puras,

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \log P_{CO_{(g)}}$$

De esta relación se tiene que a p_{CO} mayores a 1 atm,

$\Delta G > \Delta G^\circ$, de modo que la posición de la nueva línea de energía libre estará por encima de la standard, mientras que a presiones p_{CO} menores a 1 atm, lo inverso será cierto.

Esto se muestra en la Fig. 4.

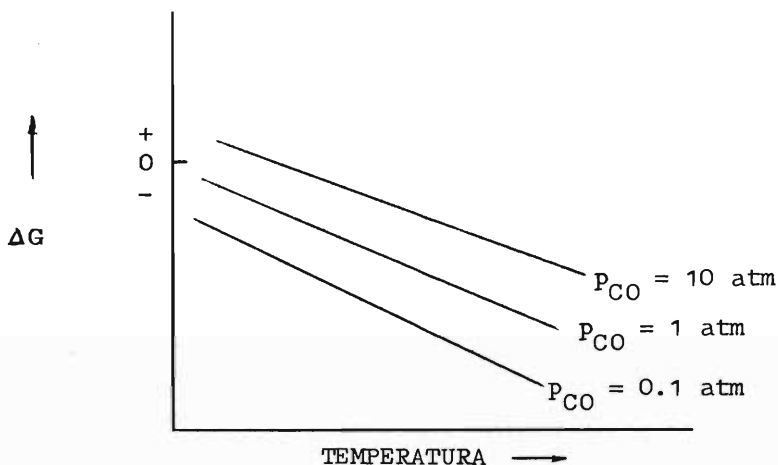


Fig. 4 Energía Libre en función de p_{CO} y temperatura.

3. Donde la ecuación de formación de óxidos tiene los términos gaseosos en ambos lados, por ejemplo:



La energía libre de esta reacción dependerá de la razón:

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \times p_{\text{O}_2}}$$

Cuando el valor del cociente en este término de corrección sea mayor a 1, entonces la posición de la línea será por encima de la de ΔG° , e inversamente cuando este valor sea menor a 1.

DERIVACION Y USOS DE LA ESCALA NOMOGRAFICA DE OXIGENO EN LOS DIAGRAMAS DE RICHARDSON - ELLINGHAM.

Hemos visto que cuando dos líneas se cruzan en los diagramas $\Delta G^\circ - T$, los dos sistemas están en equilibrio, yá que en ese punto sus valores para ΔG_T° son idénticos.

Entonces, cualquier par de líneas de óxidos a la temperatura de su intersección tendrá la misma presión de equilibrio de oxígeno, si sus constantes de equilibrio dependen sólomente de la presión de oxígeno.

Richardson utiliza esta propiedad mediante graficación de una serie de líneas representativas del cambio de energía libre en relación con la expansión del oxígeno. Así, para una expansión de 1 mol de oxígeno desde 1 atm a cualquier presión P_{O_2} , el cambio de energía libre será:

$$\Delta G_{O_2} = RT \log P_{O_2} = \Delta \mu_{O_2} = \text{potencial químico del oxígeno.}$$

El valor a presión constante es por tanto:

$$\boxed{\Delta G_{O_2} = \Delta \mu_{O_2} = RT \log P_{O_2}} \quad (3) .$$

Para cualquier presión constante más baja, la gráfica de ΔG_{O_2} vs T dará una línea recta.

A la temperatura del cero absoluto, el valor de ΔG_{O_2} ó $\Delta \mu_{O_2}$ se vuelve cero para todas las presiones. Entonces todas las líneas para los diferentes valores de P_{O_2} tendrán su origen en ese punto.

Richardson usó esta propiedad demostrando que se podría construir una escala nomográfica apropiada a la ecuación (3) para así leer directamente presiones de equilibrio para los óxidos a diferentes temperaturas.

La Fig. 5 muestra la construcción de este gráfico. Se vé que el punto de intersección de cualquiera de las líneas de oxígeno en las de energía libre standard para cualquier óxido permite leer la presión de equilibrio de oxígeno a la temperatura correspondiente a ese punto, directamente de la escala nomográfica de P_{O_2} .

Entonces, es posible leer directamente la presión de equilibrio de oxígeno para cualquier óxido, mediante el trazado de una línea imaginaria desde el punto "O", pasando por el punto donde su línea de energía libre encuentra la correcta coordenada de temperatura, y leer el valor de P_{O_2} donde la prolongación de esta línea corta la escala nomográfica que está fuera del diagrama.

Notese que para las escalas CO/CO_2 y H_2/H_2O , los puntos correspondientes de referencia son "C" y "H" sobre la ordenada de cero absoluto. Esas escalas dan las razones de presión en lugar de las presiones de equilibrio. Estas razones tienen relaciones fijas con la presión parcial de oxígeno.

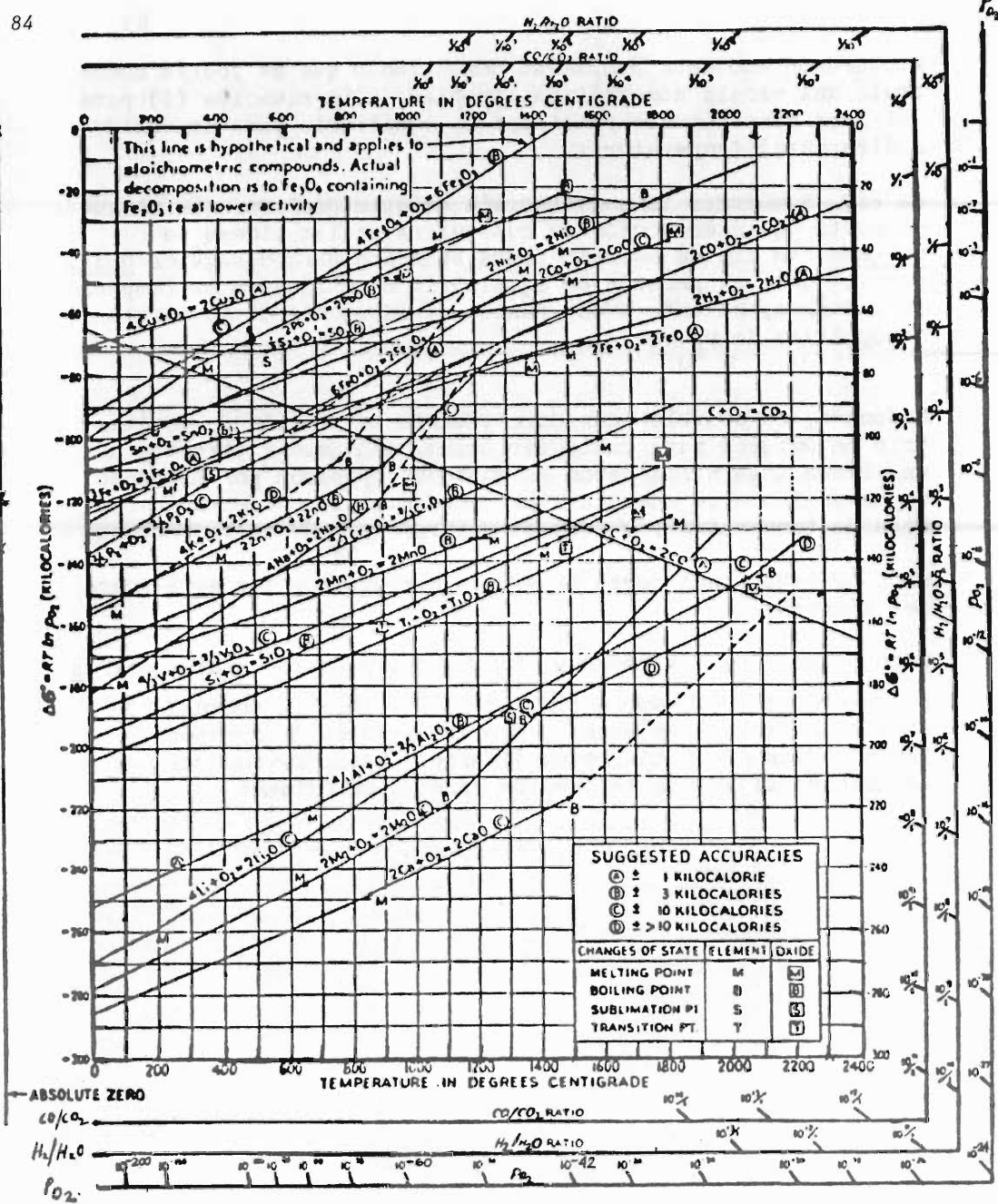
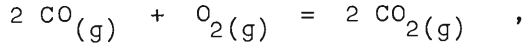


FIG. 5 ENERGIAS LIBRES STANDARD DE FORMACION DE OXIDOS EN FUNCION DE TEMPERATURA. (Ref. 6)

Escribamos la ecuación:



entonces la razón CO/CO_2 se determina por la presión parcial de oxígeno y por el valor de la constante de equilibrio K , o K_p , para esa reacción a la temperatura dada T ,

$$K = K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \times P_{\text{O}_2}}$$

Está claro que a medida que p_{O_2} varía, $P_{\text{CO}_2}^2/P_{\text{CO}}^2$ deberá también variar de manera tal que K se mantenga constante. Este tipo de diagramas puede usarse en muchos campos: calcinación, tostación, reducción, procesos de descomposición, trabajo en vacío, fabricación de aleaciones, soldaduras, etc.

EJEMPLO 1.

Usando el gráfico de energías libres de óxidos, determine la razón CO/CO_2 a 1500°C cuando la presión parcial de oxígeno es:

- a) 1 atm, b) 10^{-6} atm, c) 10^{-20} atm.

Para resolver este problema, nos referimos al punto de referencia "C" (CO/CO_2) y al punto "O" (p_{O_2}).

- a) $p_{\text{O}_2} = 1$ atm. _____

- Unimos "O" con la escala nomográfica p_{O_2} en el punto en que $p_{\text{O}_2} = 1$ atm. En este caso ésta será la línea horizontal.
- En esa línea horizontal encontramos el punto en el que $T = 1500^\circ\text{C}$ y unimos "C" con $T = 1500^\circ\text{C}$.
- Su prolongación da $\text{CO}/\text{CO}_2 \approx 1/10^4$.

$$b) p_{O_2} = 10^{-6} \text{ atm.}$$

Del mismo modo, unimos "O" con la escala nomográfica p_{O_2} donde $p_{O_2} = 10^{-6} \text{ atm.}$

Trazamos una vertical desde $T = 1500^\circ\text{C}$ hasta cortar la anterior recta "O" - ($p_{O_2} = 10^{-6} \text{ atm}$), (sea punto D).

Luego uniendo "C" con este punto de corte a $T = 1500^\circ\text{C}$ (D) y prolongando hasta la escala CO/CO_2 , encontramos allí que para $p_{O_2} = 10^{-6} \text{ atm}$, $CO/CO_2 = 1/10$.

$$c) p_{O_2} = 10^{-20} \text{ atm.}$$

Unión de "O" con $p_{O_2} = 10^{-20} \text{ atm.}$

Vertical desde $T = 1500^\circ\text{C}$ hasta cortar la anterior recta (sea F).

Unión de "C" con este punto de corte F y prolongación hasta CO/CO_2 dá $CO/CO_2 = 10^6/1$.

EJEMPLO 2.

Obtenga la presión de oxígeno en equilibrio para óxido de aluminio a 1620°C y determine la razón de equilibrio CO/CO_2 a esta temperatura.

SOLUCION.

1. Trazamos una vertical imaginaria desde el eje de abscisas a $T = 1620^\circ\text{C}$ que corte la línea $2/3 Al_2O_3$.
2. Unimos "O" con ese punto de corte en $2/3 Al_2O_3$ y prolongamos hasta el eje de p_{O_2} , cortando a esta escala en:

$$p_{O_2} = 10^{-20} \text{ atm.}$$

3. De la misma manera, una línea de "C" a través del mismo punto de corte de T y $2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ intersecta la escala CO/CO_2 en el punto entre $10^6/1$ y $10^7/1$.

Para encontrar el exacto equilibrio CO/CO_2 , se debe interpolar entre $10^6/1$ y $10^7/1$, teniendo en cuenta que la escala es logarítmica. Puesto que en este caso, el punto de intersección está a $1/5$ de la distancia entre estos dos puntos de referencia, es decir 0.2, entonces tomando el antilogaritmo de 0.2 obtenemos 1.22 para la posición de la intersección.

La respuesta es: $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1.22 \times 10^7/1$.

CONCLUSION.

Del valor de la presión de oxígeno a equilibrio, se sigue que el óxido de aluminio puro será estable a 1620°C en atmósferas que contengan muy baja presión de oxígeno, hasta 10^{-20} atm.

Por debajo de esta presión, Al_2O_3 se volverá inestable.

Puesto que no es probable que el sistema contenga menos que esta cantidad de oxígeno, el óxido de aluminio puro, siempre permanecerá estable como óxido bajo esas condiciones.

También vemos que la razón de equilibrio CO/CO_2 es tan grande que inclusive CO "puro" contendrá muy probablemente más CO_2 del que está indicado por la razón de equilibrio y por tanto la alúmina pura no será reducida por lo que normalmente llamamos CO puro, a esa temperatura.

La Fig. 6 muestra las energías libres standard de formación de sulfuros en función de temperatura, presión de azufre gaseoso y razón de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Su manejo es exactamente igual que el del diagrama de óxidos.

EJEMPLO 3.

Analice si a 900°C , PbS (galena pura) podría ser reducida a Pb puro por acción de Fe puro.

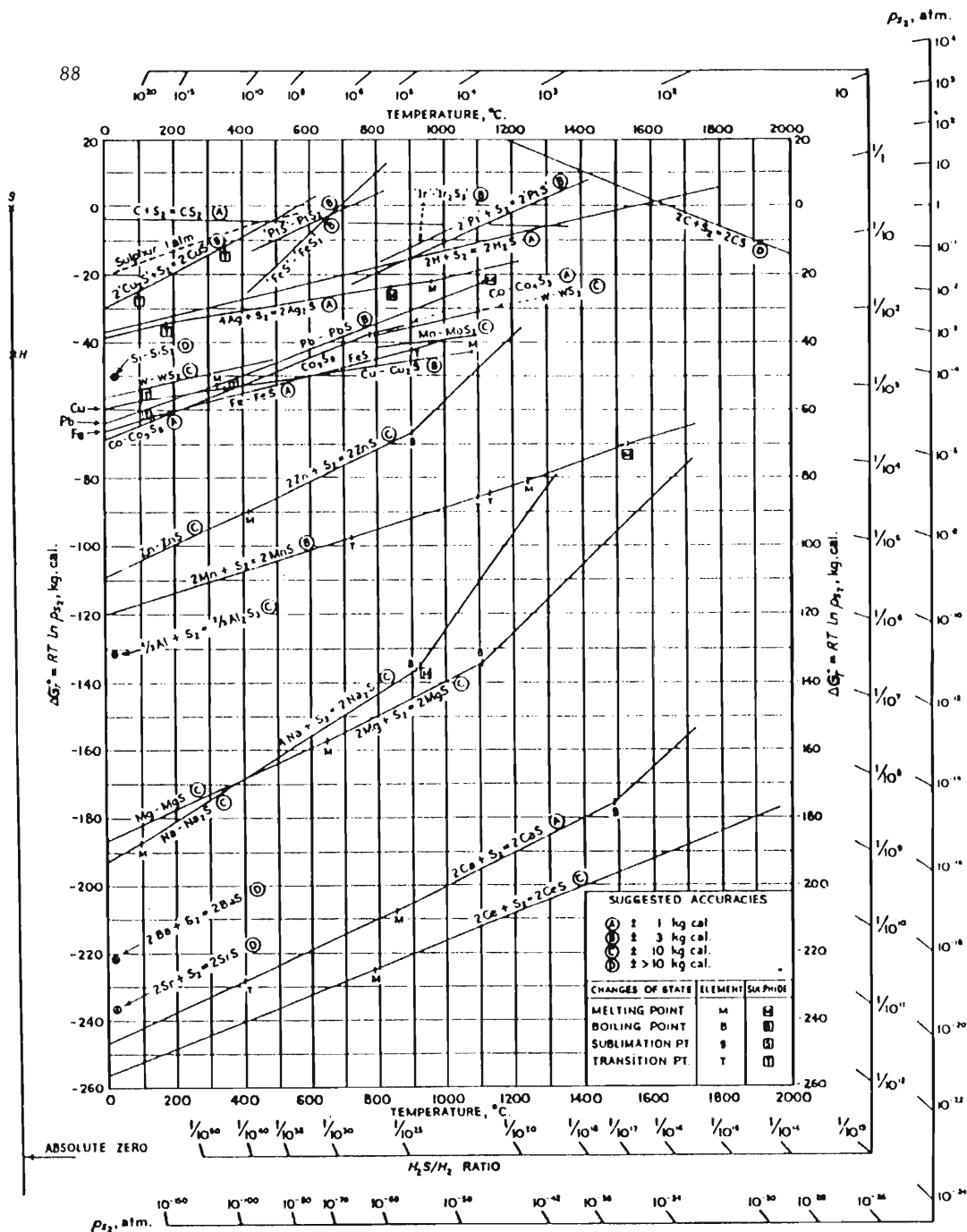
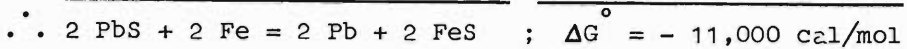


FIG. 6 ENERGIAS LIBRES STANDARD DE FORMACION DE SULFUROS EN FUNCION DE TEMPERATURA. (Ref. 4)

SOLUCION.

De la figura 6, tenemos:



ó bien:



El cambio de energía libre para la reacción de precipitación de plomo a partir de la galena con fierro, es -5.5 Kcal y si se coloca Fe puro con PbS puro, precipitará Pb metálico por la gran avidez del Fe por azufre a esa temperatura.

En otras palabras, FeS es más estable que PbS a 900°C. Observando las líneas Pb-PbS y Fe-FeS en el diagrama de sulfuros, se ve que FeS es efectivamente más estable que PbS en todo el rango de temperaturas del gráfico y esta diferencia crece con la temperatura.

DESVENTAJAS DEL DIAGRAMA $\Delta G^\circ - T$. Aunque muchas son las ventajas de este tipo de gráficos, debe tomarse en cuenta que en estos diagramas:

1. Los cambios de energía libre se refieren sólo a estados STANDARD (normales).
2. Se asume que los óxidos, sulfuros, etc., son "compuestos de composición definida", y aunque en la práctica esto no siempre es así, por lo menos para varios óxidos esto que se asume es valedero.
3. No tomamos en cuenta la posibilidad de la distribución de reaccionantes y productos entre las diferentes fases (ejemplo: soluciones sólidas o líquidas).
4. La posibilidad de formación de compuestos intermetálicos entre los productos y reaccionantes no está tomada en cuenta.

5. Estos gráficos indican SOLO si los procesos son termodinámicamente posibles y no dan ninguna información acerca de la velocidad del proceso bajo consideración.

De todas maneras, apesar de las dificultades y restricciones indicadas, estos diagramas son muy útiles en metalurgia por su simplicidad de uso y rapidez con la que se pueden obtener respuestas a problemas prácticos.

SISTEMAS METAL - OXIGENO - AZUFRE

El comportamiento físico-químico de los sistemas Metal-Oxígeno-Azufre (M-O-S), es de mucha importancia para la comprensión de los procesos de tostación, fusión reductora, matificación, etc.

DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD. Los diagramas de estabilidad se usan para predecir reacciones posibles en sistemas metalúrgicos y para conocer los factores que rigen esas reacciones, tales como ciertas razones entre gases, presiones parciales, temperaturas, etc., como ya se vió en el capítulo anterior.

Hay innumerables tipos de diagramas de estabilidad, por ejemplo los diagramas T - % Peso, T - % Atómico, $\log P_{SO_2} - \log P_{O_2}$, CO_2/CO vs T, $\log P_{O_2} - T$ para $\log P_{SO_2}$ const., $\Delta G^\circ - T$, $\log P_{H_2} - \log P_{HCl} - \log P_{O_2}$, $\log P_{H_2} - \log P_{HCl} - \log P_{O_2}$ a $\log P_{H_2O}$ constante, $\log p_i - 1/T$, etc. Algunos de éstos ya han sido analizados.

Los diagramas de estabilidad de los sistemas M-O-S, llamados también diagramas de predominancia de áreas, muestran zonas o áreas definidas, dentro de las cuales es predominante, es decir estable, cierta especie, en función de presiones parciales y temperatura. Estos diagramas tienen particular importancia en metalurgia extractiva, porque conociéndolos, se puede llegar a establecer el proceso a seguirse con cierto tipo de concentrado.

Las áreas predominantes, en función de presiones y temperatura, darán pautas para determinar si el proceso conveniente será una tostación (sulfatante, oxidante, tostación - reducción, etc.), o una reducción directa, o reducción previa oxidación de sulfuros, o tostación seguida de lixiviación, etc.

Tomemos como ejemplo el sistema Fe-O-S a 700°K, la Fig. 7 muestra el diagrama de predominancia de áreas para ese sistema, en función de las presiones de $SO_2(g)$ y $O_2(g)$.

Las líneas muestran los equilibrios bivariantes y los puntos muestran equilibrios univariantes (equilibrios entre tres fases).

Nótese que a esa temperatura todavía no existe la fase FeO.

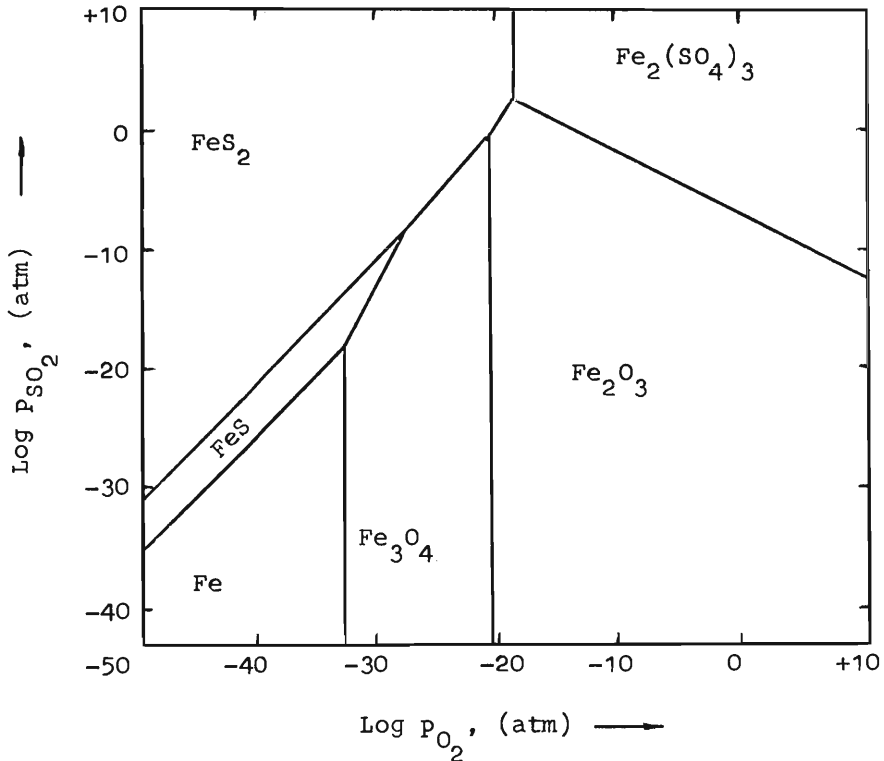
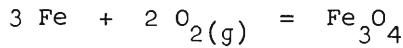


Fig. 7 Sistema Fe-O-S. Diagrama de estabilidad de fases. Temperatura = 700°K.

La construcción de estos diagramas es fácil siempre que se cuente con los datos necesarios. Estos datos se obtienen de las tablas, principalmente de las de formación de compuestos a partir de sus componentes puros y asociando esos datos con los de P_{SO₂} y P_{O₂} para cada equilibrio.

Por ejemplo, para conocer la posición de la línea de equilibrio Fe-Fe₃O₄, se procede de la siguiente manera:

1. Como se trata en este caso del equilibrio entre el metal Fe y la magnetita Fe₃O₄, la línea será independiente de $\log P_{SO_2}$ y dependerá sólo de la presión de oxígeno a la temperatura dada. Será una vertical cuyo punto máximo sea el punto univariante (o monovariante) Fe - Fe₃O₄ - FeS.
2. Entonces la ecuación química que representa este equilibrio será:



Para el cálculo de estos diagramas se asume que se trata de metales, óxidos, sulfuros, sulfatos, etc. puros y que sus solubilidades mutuas son despreciables.

Entonces, la constante de equilibrio a presión constante, K_p , para la reacción dada será:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}^2}$$

y

$$\log K = \log K_{P(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = -2 \log P_{O_2} .$$

$\log K_{P(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$ se obtiene de tablas a la temperatura que se desee.

3. Finalmente

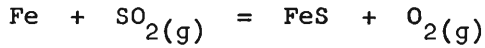
$$\log P_{O_2} = -\frac{1}{2} \log K_{P(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$$

a $T = 700^\circ\text{K}$ $\log P_{O_2} = -32.98$

Equilibrio Fe - FeS.

1. En este caso el equilibrio dependerá tanto de SO_2 como de O_2 y será una línea oblicua.

2. Ecuación química:



$$\log K = \log K_{\text{P}(\text{FeS})} - \log K_{\text{P}(\text{SO}_2)}$$

3. Como $K = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_2}}$, entonces:

$$\log P_{\text{O}_2} - \log P_{\text{SO}_2} = \log K_{\text{P}(\text{FeS})} - \log K_{\text{P}(\text{SO}_2)}$$

4. Finalmente:

$\log P_{\text{O}_2} = \log K_{\text{P}(\text{FeS})} - \log K_{\text{P}(\text{SO}_2)} + \log P_{\text{SO}_2}$
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> DE TABLAS DE TABLAS SE ASUMEN VALORES </div>

o bien:

$\log P_{\text{SO}_2}$	$=$	$\log P_{\text{O}_2}$	$+$	$\log K_{\text{P}(\text{SO}_2)}$	$-$	$\log K_{\text{P}(\text{FeS})}$
SE ASUMEN VALORES		DE TABLAS		DE TABLAS		DE TABLAS

Tomando para $\log P_{\text{O}_2}$ el valor del equilibrio Fe-Fe₃O₄

($\log P_{\text{O}_2} = -32.98$) y reemplazando en la última relación,

se encuentra así el punto de equilibrio univariante Fe-Fe₃O₄-FeS;

$$\text{para } \log P_{\text{O}_2} = -32.98$$

$$\log P_{\text{SO}_2} = -18.26$$

De este punto partirán los equilibrios bivariantes Fe-FeS y FeS-Fe₃O₄.

5. Elegimos luego un valor adecuado para la presión del oxígeno, sea $\log P_{\text{O}_2} = -50$; reemplazando en la última relación

del inciso 4, con los valores conocidos de $\log K_{\text{P}(\text{FeS})}$

y $\log K_{P(\text{SO}_2)}$ a 700°K , se obtiene

$$\log P_{\text{SO}_2} = - 35.27 \quad .$$

6. Uniendo este punto con el univariante se obtiene la línea de equilibrio entre Fe y FeS.

Se sigue en la misma forma con los demás equilibrios hasta completar el gráfico.

Al elevar la temperatura, digamos a 900°K , todas las líneas se desplazarán hacia arriba y hacia la derecha del diagrama, manteniendo (en la mayoría de los casos) sus pendientes.

Superponiendo las líneas de predominancia de áreas a diferentes temperaturas, se logra apreciar el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de las fases para una composición particular de gases.

Al superponer líneas de estabilidad de fases de dos o más sistemas (para una misma temperatura), a una composición particular de gases, se pueden observar las diferencias existentes de un sistema con respecto al otro o a los otros. Por ejemplo si se superponen, a una misma temperatura, los diagramas de estabilidad de los sistemas M-O-S y Me-O-S, y se observa que para una determinada composición de gases, la fase estable para el sistema M-O-S es el óxido MO; mientras que para el sistema Me-O-S, la fase estable es MeSO_4 , entonces existe la posibilidad de separar M de Me.

Esto ocurre al tostar a 950°K un concentrado sulfuroso de Cu y Co. Las fases estables, a la composición usual del gas en el horno de tostación, son CuO insoluble y CoSO_4 soluble.

Esta separación se efectúa industrialmente desde 1953 en hornos de pisos Herreshoff.

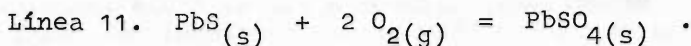
Para analizar las principales características y limitaciones de un diagrama de estabildades del tipo de la Fig. 7, consideremos el sistema Pb-O-S y asumamos que se trata de galena sometida a tostación.

La tostación está generalmente asociada con el calentamiento de minerales sulfurosos y su combinación química con el oxígeno de la atmósfera. El diagrama de estabilidad de fases en el sistema Pb-O-S (Kellogg y Basu), Fig. 8, ha sido obtenido

asumiendo que SO_2 y O_2 serían los únicos gases reaccionantes que toman parte en cualquiera de las reacciones posibles.

SO_2 siempre estará presente desde el primer instante en que se tenga oxígeno reaccionando con el sulfuro, por tanto su concentración es de importancia y debe ser tomada en cuenta.

Las líneas 1 y 11 en la Fig. 8, son verticales porque representan equilibrios en los que no participa el gas SO_2 :



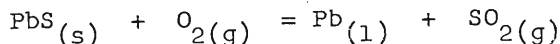
Si $\log p_{\text{SO}_2}$ es mayor a 0.83 (línea 11.) y si el valor de $\log p_{\text{O}_2}$ estuviera a la derecha de la línea 11, el sulfuro de plomo sería tostado a sulfato de plomo.

Las líneas 3, 5, 7 y 9 se refieren a equilibrios que consideran la formación de sulfatos básicos a partir de plomo líquido y de sulfuro de plomo. Las líneas 7 y 9 son las de mayor importancia en tostación.

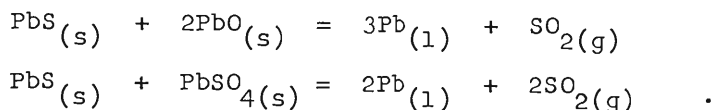
Si introducimos sulfuro de plomo a un horno que contenga gases en los que $\log p_{\text{SO}_2} = -2$ y $\log p_{\text{O}_2} = -8$, el producto de la tostación será el sulfato básico de plomo, $\text{PbSO}_4 \times 2 \text{PbO}$.

Las líneas 2, 4, 8 y 10 se refieren a los equilibrios entre el sulfato, los sulfatos básicos y el óxido. Así si gradualmente se disminuye p_{SO_2} , manteniendo constante p_{O_2} , el PbSO_4 reaccionará para formar los sulfatos básicos y finalmente se transformará en PbO puro al alcanzar valores de p_{SO_2} muy bajos.

Por último, la línea 6 es la llamada reacción de "tostación-reducción":



en la que el sulfuro de plomo podría convertirse a plomo metálico mediante un cuidadoso control de las presiones de SO_2 y O_2 . En efecto, a esta temperatura (1100°K) los valores de P_{SO_2} y P_{O_2} necesarios para producir plomo líquido, serían demasiado bajos para las condiciones que generalmente existen en el horno de tostación. Pero, a mayores temperaturas, el campo de estabilidad del plomo se extiende hacia arriba y hacia la derecha, hasta que la reacción de "tostación-reducción" llegaría a ser posible y aparecería Pb líquido en el horno de tostación. Además cuando se tratan concentrados de plomo de alta ley, también pueden ocurrir las reacciones de "tostación-reacción" a temperaturas mayores a 1100°K en el horno de sinterización:



De modo que ocurre una considerable formación de plomo metálico que fluye hacia las cajas de viento donde solidifica y las atora, causando una serie de dificultades, que se solucionan diluyendo la carga.

Una implicación importante de estos resultados de Kellogg y Basu (que ya se hizo notar con anterioridad) es que, en ningún punto existe una "frontera" común entre PbS y PbO. Esto significa que PbO no puede producirse por tostación de PbS en oxígeno sin la formación previa de sulfatos.

La partícula tostada, Fig. 9, consistirá de PbO en las capas exteriores (donde p_{SO_2} se mantiene muy baja ya que el gas SO_2 es "despejado" por el aire en exceso), luego vendrán capas de sulfatos básicos de plomo, e incluso posiblemente el PbSO_4 cerca a la zona interior del sulfuro no tostado. La difusión se volverá lenta a través de las capas de sulfatos y será difícil obtener una tostación completa.

Las composiciones usuales del gas de tostación en la industria se muestran en la Fig. 8 en un pequeño cuadrado achurado, de manera que, inclusive con un exceso de oxígeno es obvia la dificultad de una tostación "a muerte" a PbO.

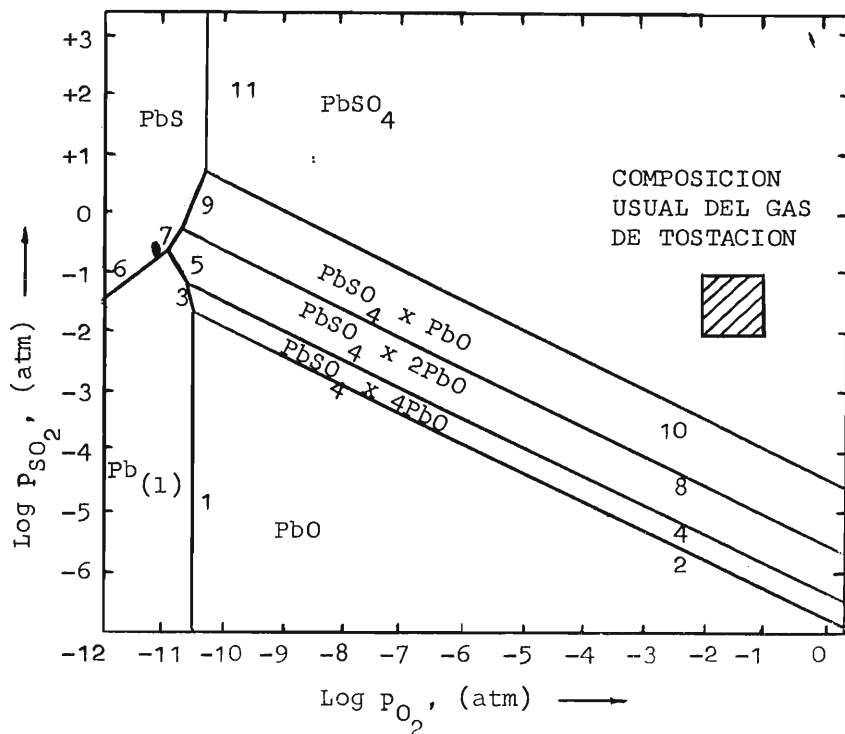


Fig. 8 Predominancia de áreas en el sistema Pb-O-S. Temperatura, 1100°K. (Kellogg y Basu)

Una tostación sulfatante, para producir PbSO₄, se lograría con relativa facilidad, restringiendo la cantidad de oxígeno presente, pero PbSO₄ es insoluble en agua y nó serviría para propósitos de lixiviación.

El efecto que se logra al elevar la temperatura es precisamente el de elevar las líneas 2, 4, 8 y 10 y por tanto aumentar el chance de producir PbO.

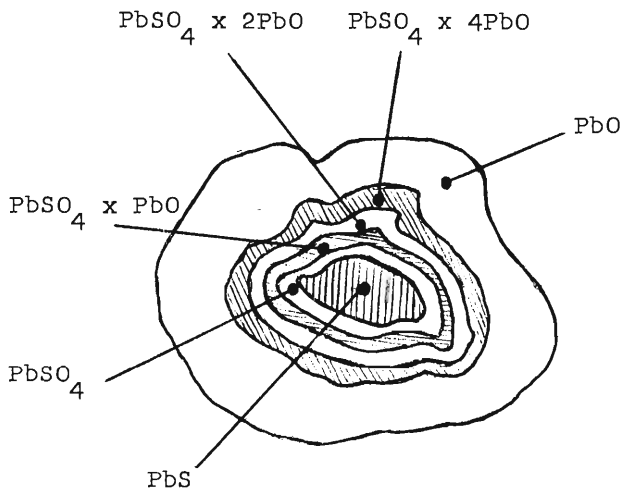


Fig. 9 Constitución de una partícula tostada.

El aparato de sinterización, en el que se absorbe o insufla aire a través de una cama caliente de concentrados sulfurosos, es un método ideal de "alejar" el SO_2 producido, aumentando así la cantidad de PbO formado.

El producto de la máquina de sinterización es una masa aglomerada, porosa, con suficiente resistencia y superficie expuesta para ser una carga ideal del horno de cuba de plomo.

Los desarrollos modernos de reducción directa de plomo (Boliden, Outokumpu, QSL) se basan en las reacciones de tostación-reducción o conversión y tostación-reacción que a elevadas temperaturas proceden simultáneamente en un solo reactor. A $1200^\circ C$ ($1473^\circ K$) y en presencia de considerables concentraciones de gas SO_2 , el plomo metálico es estable y relativamente libre de azufre.

Los diagramas M-O-S también pueden ser representados en la forma triangular de sistemas ternarios, mostrando los equilibrios univariantes estables en función de composición.

Tomemos como ejemplo el sistema Zn-O-S:

El conocimiento del equilibrio químico del sistema Zn-O-S es esencial para un control científico de la tostación de la blenda.

Las propiedades conocidas del sulfato normal de Zinc (ZnSO_4) a temperaturas de tostación estaban basadas en estudios antiguos e inexactos, hasta que en 1963, Ingraham y Kellogg hicieron posible una descripción completa del sistema Zn-S-O a temperaturas de tostación. La Fig. 10 muestra los triángulos de equilibrio univariante estable en función de composición.

A, B, C, D y E en el gráfico, se refieren a las siguientes reacciones de equilibrio:

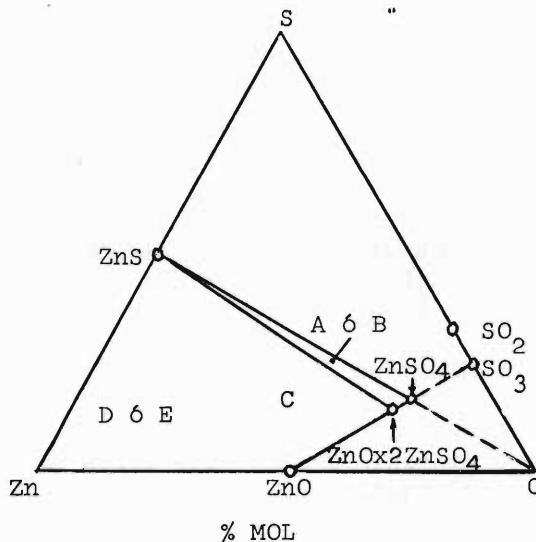
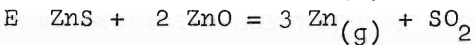
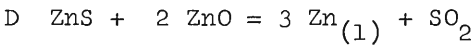
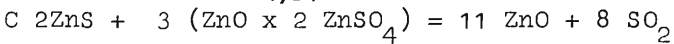
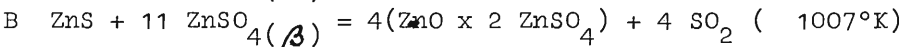
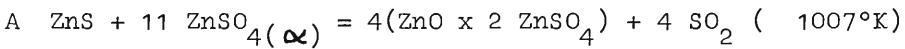
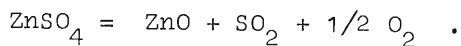


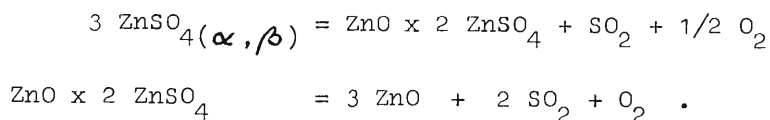
Fig. 10 Equilibrios univariantes estables en el sistema Zn-O-S (Ref. Ingraham, T.R. y Kellogg, H.H. Trans. Met. Soc. AIME, v.227, 1963)

La Fig. 10 ilustra un hecho significativo sobre el sistema Zn-O-S:

El equilibrio de descomposición de ZnSO_4 , frecuentemente ha sido escrito erróneamente como



La existencia del sulfato básico, ahora firmemente establecida por Ingraham y Kellogg, hace que el equilibrio estable entre ZnO y ZnSO_4 sea imposible. El sulfato se descompone en dos etapas;

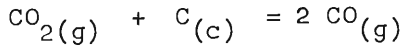


SISTEMAS METAL - OXIGENO - CARBON

Al igual que los sistemas M-O-S, los sistemas M-O-C son de gran importancia en metalurgia, principalmente en procesos de reducción de metales a partir de sus óxidos.

Estos sistemas toman en cuenta las mezclas gaseosas CO/CO₂ (ó CO₂/CO) en equilibrio con las fases escoria (óxidos) y metal.

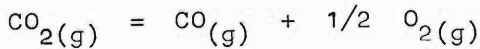
La constante de equilibrio de la reacción de Boudouard:



$$\Delta G^\circ = 40,740 - 41.69 T \quad (\text{cal/mol}) ,$$

$$K_C = \frac{P_{\text{CO}}^2}{a_C P_{\text{CO}_2}} ,$$

sirve para calcular el "potencial de carburización" o el poder de reducción de una mezcla gaseosa CO/CO₂. En cambio, la constante de equilibrio de la reacción:



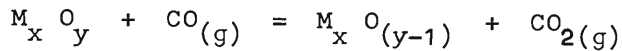
$$\Delta G^\circ = 67,500 - 21.15 T \quad (\text{cal/mol}) ,$$

$$K_O = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2}} ,$$

sirve para calcular el "potencial de oxidación" de una mezcla gaseosa CO/CO₂.

Las energías libres de ambas ecuaciones son válidas para un rango de temperaturas de 298° a 2500° K.

Las razones de equilibrio CO_2/CO para la oxidación o para la reducción de las especies metálicas, de acuerdo a la reacción general:



representadas por las constantes de equilibrio;

$$\log K = \log \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) = \frac{-\Delta G^\circ}{R T} ,$$

muestran con claridad las condiciones de trabajo, aplicables a la pirometalurgia de los óxidos metálicos (ver también Análisis Termodinámico de Reacciones Metalúrgicas en el capítulo de Equilibrios de Reacción y los Diagramas de Ellingham).

La Fig. 11 muestra un ejemplo de la aplicabilidad de los diagramas CO_2/CO - Temperatura. Es una representación gráfica (las ordenadas están en escala logarítmica) de las condiciones de reducción de níquel y fierro con carbón. La región de temperaturas del gráfico es principalmente de interés en la tostación-reducción, aunque pueden extrapolarse las líneas hasta las temperaturas de fusión. La construcción de estos diagramas es muy fácil, basta con conocer las energías libres standard de reacción para cada uno de los equilibrios en función de temperatura.

Luego, despejar el $\log (P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$ de la expresión de la constante de equilibrio, considerando que las actividades de las sustancias condensadas son iguales a la unidad. Las líneas de la Fig. 11 están trazadas para actividades de todas las fases condensadas, iguales a la unidad (óxido y metales puros); pero, asumiendo valores menores a la unidad para las actividades de óxidos y metales (tomando generalmente datos experimentales de laboratorio, de la práctica industrial, o de modelos matemáticos de las soluciones), pueden trazarse otras líneas de equilibrio para comparación, acercándose así muchos casos a lo que ocurre en la práctica, principalmente cuando se trata de la reducción de óxidos disueltos en las escorias líquidas, produciendo metales o aleaciones metálicas.

Se observa en la Fig. 11 que NiO no puede ser reducido a metal hasta que todo el Fe es reducido siquiera a magnetita (Fe_3O_4). También se muestra la línea de equilibrio para la razón CO_2/CO en presencia de C sólido (Boudouard), a manera de ilustración. Se vé que podría reducirse el óxido de níquel sin reducir la magnetita a Fe metálico, a temperaturas más bajas que 650°C aproximadamente, pero ocurre que no puede hacerse un uso práctico de esta selectividad, debido a la lentitud de la reacción. Sin embargo, esta oxidación selectiva de fierro, puede aplicarse al sistema níquel-fierro en el proceso de refinación y de elevación del grado en ferroníquel. También se emplea en la conversión de matas de Fe-Ni-Cu para eliminar el Fe en forma de óxido.

Diagramas del tipo mostrado en la Fig. 11 son muy usados en discusión de las consideraciones termodinámicas de las operaciones de fundición de zinc, plomo, estaño, antimonio, fierro, etc. en cualquier tipo de hornos.

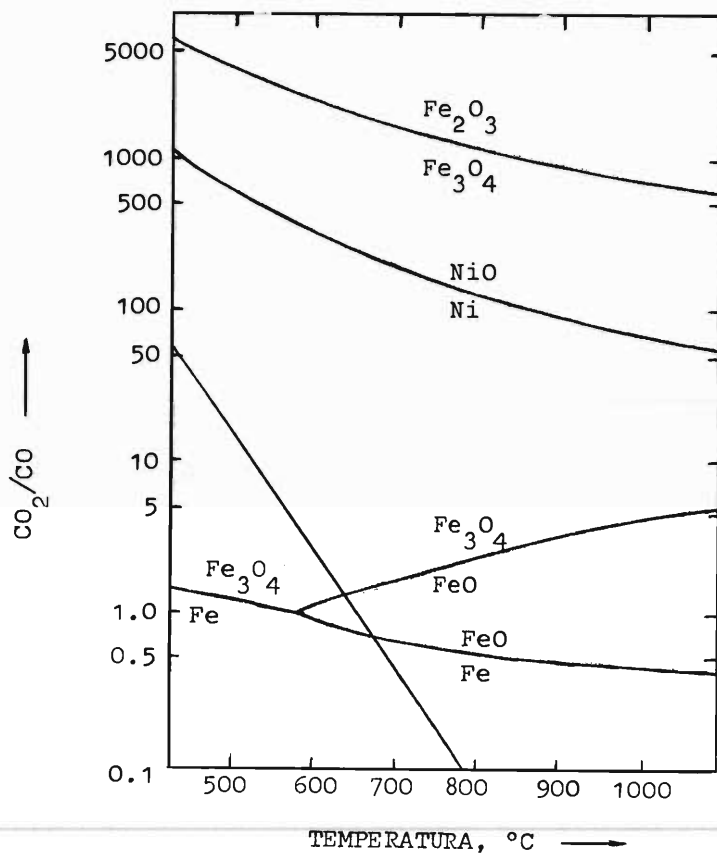


Fig. 11 Equilibrios para la reducción de los óxidos de níquel y hierro con carbón.
(Ref. J.O.M., Nov. 1971)

PRINCIPIOS DE REFINACION MEDIANTE REACCIONES

ESCORIA - METAL

Las relaciones de equilibrio pueden combinarse con balances de materiales para describir las características de procesos simples de refinación. Si las soluciones tienen propiedades termodinámicas simples, generalmente pueden derivarse algunas expresiones para los cambios de composición y para las cantidades de las fases "escoria" y metal, a medida que se vá añadiendo el "agente de separación" (oxígeno, azufre, cloro, etc.) al sistema. Naturalmente, de acuerdo a la naturaleza del agente de separación, la fase de separación será una escoria, o una mata, o dross, o speiss, etc. En esta explicación se usará la fase escoria y el agente de separación será el oxígeno, para simplificación.

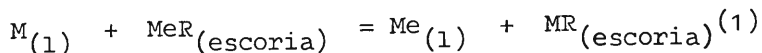
Si se conocen los equilibrios entre escoria y metal, pueden utilizarse métodos gráficos para relaciones más complejas.

Puede obtenerse la cantidad de oxígeno consumido por cada metal, a medida que procede la oxidación; esta cantidad dependerá de la composición inicial del metal, del equilibrio escoria-metal y de la extensión hasta la cual ha ocurrido la oxidación.

Los trabajos de T.R.A. Davey, G. M. Willis, H. Schenck y otros, constituyen valiosas contribuciones para este tipo de estudios.

Es importante conocer los cambios en composición de escoria y metal a medida que proceden las reacciones de oxidación preferencial o selectiva, en las que las impurezas se concentran en una fase (escoria, mata, o sal fundida) diferente a la metálica.

Una de las reacciones más simples que representan el equilibrio escoria-metal, es la siguiente:



donde M y Me son metales que forman una aleación líquida y MR y MeR forman una escoria líquida; R puede ser oxígeno, azufre, cloro, etc.

Considerando (por simplificar la explicación) que M, Me y R tienen la misma valencia, asumiremos que:

- la temperatura es constante,
- solo hay presentes dos metales,
- las fases escoria y metal son líquidos homogéneos,
- se conocen las relaciones de equilibrio,
- la escoria consiste solamente de los óxidos de los dos metales; no se añaden escorificantes.

La Fig. 12 muestra las relaciones de fase del sistema ternario Me-R-M, que ilustran los requerimientos para la remoción de M en una fase diferente a la metálica (refinación de Me). Una aleación de composición C_1 que es tratada con suficiente cantidad de R para que la composición general sea C_2 , consistirá de la aleación C_3 y la fase escoria C_4 , en las proporciones dadas por la regla de palanca:

$$C_2 C_4 / C_2 C_3 = \text{Metal/Escoria} .$$

Una siguiente oxidación con R "bajará" la concentración de M en ambas fases, y si se completa la oxidación, la razón Me/M en la escoria será la misma que en la aleación original. Como regla general se llevará la concentración del metal impureza por debajo de cierto valor, tal que se cumpla cierta especificación comercial. Debe considerarse que también se perderá algo del metal Me por oxidación.

En vez del triángulo de la Fig. 12 pueden utilizarse las coordenadas de Jaenecke, Fig. 13. Las abscisas son:

$I = M / (Me + M)$ para la concentración del metal M en la fase metálica,

$J = M / (Me + M)$ para la concentración del metal M en la fase escoria.

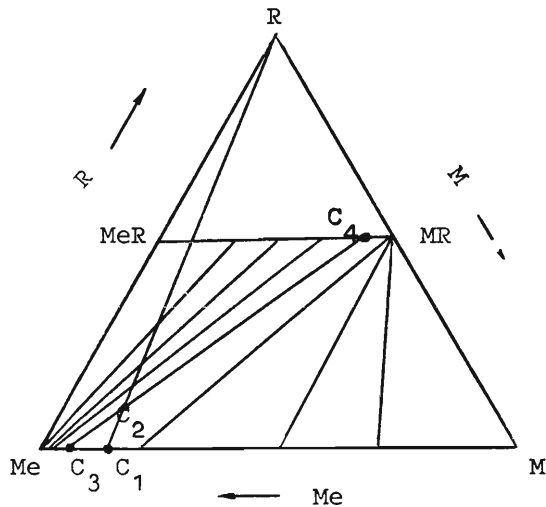


Fig. 12 Equilibrio entre metal y escoria en un sistema ternario, $K = 100$; ambas soluciones ideales; Me, M y R de igual valencia. (G. M. Willis, Ref. 20)

M y Me indican las cantidades de los metales (en masa o en moles), I y J son entonces las fracciones de masa o molares para las fases metal o escoria. La ordenada representa la concentración de oxígeno, $O/(Me + M)$.

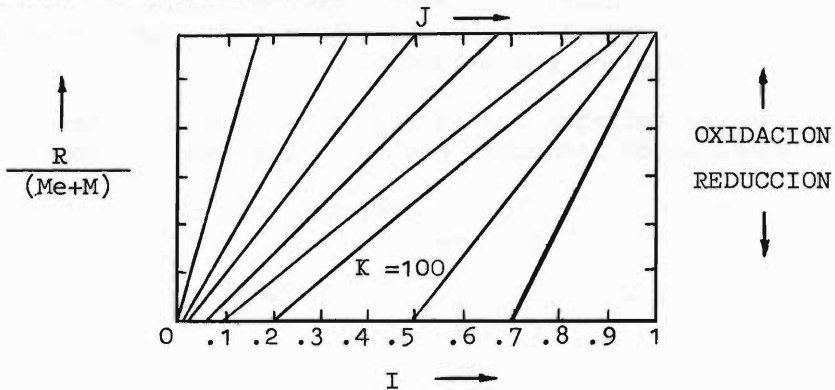


Fig. 13 Igual que Fig. 12 pero en coordenadas de Jaenecke; I, J son $M/(Me+M)$ en el metal y en la escoria, respectivamente. (G. M. Willis, Ref. 20).

De esta forma se utiliza el peso total del metal en las fases metal y escoria, es decir (Me + M). La oxidación, o la reducción, está representada por el movimiento vertical del punto que representa la composición general del sistema, hacia arriba o hacia abajo respectivamente. La pendiente de cualquier línea de enlace, muestra inmediatamente si un metal está o no concentrado en la escoria. Para $I = 0$ e $I = 1$, las fases binarias de los sistemas Me-O y M-O, están representadas en las ordenadas respectivas.

Las ordenadas y abscisas pueden ser de diferentes escalas, lo que es una ventaja cuando se trata de pequeñas cantidades de M (impurezas) en el metal a refinarse (Me).

CONSIDERACIONES DE EQUILIBRIO. En un sistema ternario con las fases metal, escoria y gas a temperatura constante, queda tan solo un grado de libertad, de modo que si la composición del metal o la de la escoria, o p_{O_2} está determinada, lo están

las demás. Por tanto, a temperatura fija existe una relación directa entre la composición y metal y no es posible escoger las composiciones metal y de escoria independientemente.

La constante de equilibrio para la reacción (1) es:

$$K = \frac{a_{Me}^{METAL} \times a_{MO}^{ESCORIA}}{a_M^{METAL} \times a_{MeO}^{ESCORIA}} \quad (2).$$

Si tanto escoria como metal son soluciones ideales, las actividades pueden ser reemplazadas por las fracciones molares:

$$K = \left[\frac{X_{Me}}{X_M} \right]_{METAL} \times \left[\frac{X_{MO}}{X_{MeO}} \right]_{ESCORIA} \quad (3)$$

Usando I y J para representar la "fracción metálica" del metal menos noble (M en este caso) en las fases metal y escoria respectivamente, la ecuación (3) se transforma en:

$$K = \frac{(1 - I) J}{I (1 - J)} \quad (4)$$

$$6 \quad \boxed{J = KI / (1 + I(K - 1))} \quad (5)$$

Las ecuaciones 3 - 5 pueden resolverse por el método gráfico.

Si el metal y la escoria contienen M y su óxido, respectivamente, a concentraciones bajas, tales que:

$$I \ll 1, \quad J \ll 1,$$

Las ecuaciones (4) y (5) se simplifican:

$$\boxed{J = K' I} \quad (6)$$

La ecuación (6) es a menudo una relación empírica muy útil.

Si las soluciones son suficientemente diluidas para aplicar la ley de Henry a la solución de M en el metal y de MeO en la escoria, tomando las otras actividades aproximadamente iguales a la unidad, se podrá también aplicar la ecuación (6).

INTRODUCCION A LA
TERMODINAMICA DE VAPORIZACION

Las reacciones químicas que usa el metalurgista para separar, reducir y refinar metales comprenden compuestos metálicos y metales en los estados sólidos o líquidos por lo general.

Este capítulo se refiere en cambio, al estado gaseoso de los compuestos metálicos y de los metales, y a las posibilidades de empleo del transporte de vapor en metalurgia extractiva.

Consideremos un sistema de un componente, entonces la composición es invariante y las únicas variables independientes son temperatura y presión. Graficando presión versus temperatura, de acuerdo a las fases estables en el sistema, Fig. 14, se observan regiones llamadas "bivariantes", puesto que en cada región el sistema tiene un número de grados de libertad igual a 2.

Las curvas que separan estas regiones se llaman líneas univariantes y corresponden a la existencia simultánea de dos fases.

El número de grados de libertad, a lo largo de esas líneas es 1.

Tres regiones pueden tener en común solamente un punto. Ese punto se denomina "triple" o "punto invariante" y el número de variables independientes es cero.

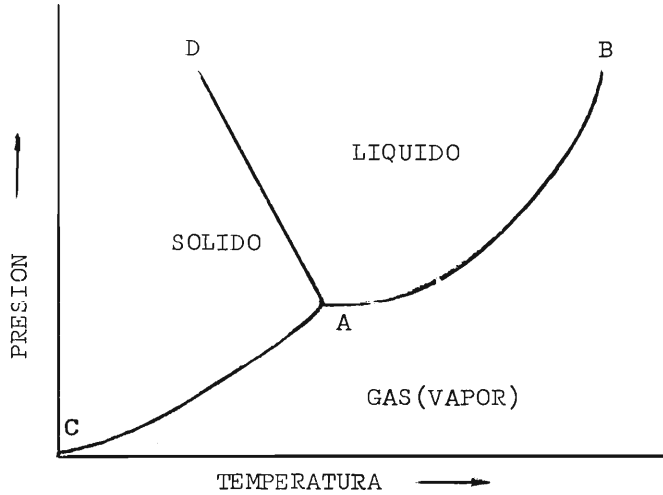


Fig. 14 Diagrama de fases para un sistema simple de un solo componente. Esquemático.

EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR. La reacción que se relaciona con cualquier punto de la línea univariante AB (Fig. 14) está representada por:

$$i_{(\text{líquido})} = i_{(\text{gas})}$$

$$K = \frac{P_{i(\text{gas})}}{a_{i(\text{líquido})}} = P_{i(\text{gas})} \cdot$$

Usando la ecuación de Clausius - Clapeyron:

$$\frac{d \ln p_i}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_v^\circ}{R} \quad ,$$

o bien

$$\ln \left[\frac{P_i^{T_2}}{P_i^{T_1}} \right] = - \frac{\Delta H_v^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

que representa la variación de presión en función de temperatura.

La curva AB es entonces la línea de vaporización y ΔH_v° es la entalpía de vaporización del componente i del sistema.

EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR. La reacción que se relaciona con cualquier punto de la línea AC es:

$$i_{(\text{sólido})} = i_{(\text{gas})}$$

$$K = \frac{P_{i(\text{gas})}}{a_{i(\text{sólido})}} = P_{i(\text{gas})}$$

Usando también Clausius - Clapeyron:

$$\ln \left[\frac{P_i^{T_2}}{P_i^{T_1}} \right] = - \frac{\Delta H_s^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

La curva AC es la línea de sublimación y ΔH_s° es la entalpía de sublimación de la sustancia i.

Para comprender los detalles de cómo varían las presiones de vapor de algunas sustancias con la temperatura, debe reconocerse la existencia de polímeros en la fase gaseosa y deben conocerse las constantes de equilibrio para las diferentes reacciones de polimerización en función de temperatura, con ayuda del espectrómetro de masas. Tomemos como ejemplo el caso del antimonio metálico:

ANALISIS TERMODINAMICO DE LA VOLATILIZACION DE ANTIMONIO METALICO. Experimentalmente se han determinado tres especies gaseosas en los vapores de antimonio puro; $Sb_{(g)}$, $Sb_{2(g)}$ y $Sb_{4(g)}$.

Se trata en este caso de dos sistemas:

Sistema Metal_(s) = Metal_(g) ; Sistema Metal_(l) = Metal_(g).

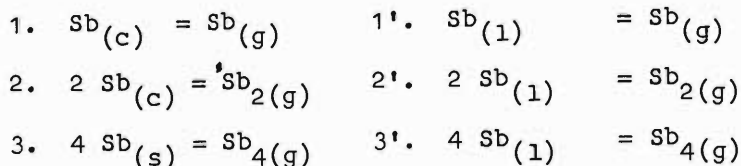
En cada sistema se tienen cuatro especies: $Sb_{(c, 1)}$, $Sb_{(g)}$, $Sb_{2(g)}$ y $Sb_{4(g)}$ y un sólo componente: Sb.

Por tanto el número mínimo de reacciones (ecuaciones) independientes que describa el sistema será:

$$R = E \text{ (especies)} - C \text{ (componentes)}$$

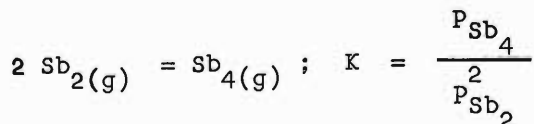
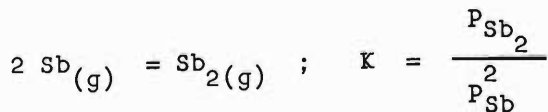
$$R = 4 - 1 = 3 .$$

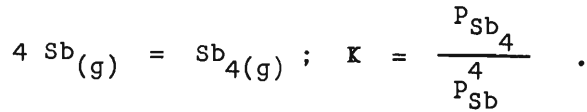
De modo que las reacciones independientes en cada sistema serán:



Ninguna de las 6 ecuaciones puede obtenerse por adición o sustracción de las otras dos en su respectivo sistema, de ahí su denominación de "independientes".

Consideremos otras ecuaciones posibles en estos sistemas:





Estas tres ecuaciones no son independientes porque los valores de las respectivas constantes de equilibrio, pueden ser determinados por la suma o resta de las ecuaciones 1, 2 y 3 ó 1', 2' y 3'.

Analicemos las constantes de equilibrio de las reacciones independientes, tomemos por ejemplo las del sistema Sb sólido; como se trata de Sb puro sólido, entonces:

$$K_1 = P_{\text{Sb}}$$

$$K_2 = P_{\text{Sb}_2}$$

$$K_3 = P_{\text{Sb}_4} ,$$

de la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K ,$$

se tiene;

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} ,$$

Si ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura, entonces:

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} .$$

De modo que, si graficamos $\ln p_i$ (ó $\log p_i$) versus $1/T$, Fig. 15, para los dos sistemas de antimonio (sólido y líquido) y cada una de sus especies gaseosas, la pendiente de las líneas de presión estará dada por:

$$\boxed{\text{Pendiente} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}} \quad (7) .$$

Analizando la Fig. 15 se observa que a partir de 904°K ($10^4/T = 11.06$), las pendientes de las líneas de equilibrio de las especies de antimonio con la fase condensada $\text{Sb}_{(c)}$, cambian de valor en mayor o menor grado. Esto se debe a que 904°K (631°C) es el punto de fusión de antimonio y por encima de esa temperatura, los vapores ya no estarán en equilibrio con $\text{Sb}_{(c)}$, sino con antimonio líquido, $\text{Sb}_{(l)}$.

A 904°K , $\text{Sb}_{(c)}$ y $\text{Sb}_{(l)}$ están en equilibrio y las presiones de vapor de las especies gaseosas en equilibrio con $\text{Sb}_{(l)}$ serán iguales a las presiones de vapor en equilibrio con $\text{Sb}_{(c)}$.

a) $T_{f\text{Sb}}$, $P_{\text{Sb}_{1,2,4}}^{(\text{Sb LIQUIDO})} = P_{\text{Sb}_{1,2,4}}^{(\text{Sb SOLIDO})}$, respectivamente.

a) Para $T < T_{f\text{Sb}}$

$$P_{\text{Sb}_4} > P_{\text{Sb}_2} > P_{\text{Sb}}$$

$$K_3 > K_2 > K_1$$

También $\Delta H_1^{\circ} > \Delta H_2^{\circ} > \Delta H_3^{\circ}$ (según las inclinaciones),

además todas las ΔH_i° son positivas (7), por tanto:

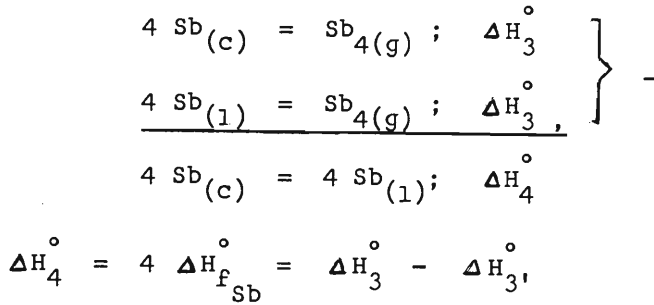
para $\text{Sb}_{(c)} = \text{Sb}_{(g)}$ $\Delta H_i^{\circ} > 0$,

entonces, eventualmente para $\text{Sb}_{(c)}$ sobre-calentado se cumplirá:

$$P_{\text{Sb}} > P_{\text{Sb}_2} > P_{\text{Sb}_4}$$

Las entalpías de las reacciones 1, 2, 3; 1', 2' y 3' están relacionadas con la entalpía de fusión del antimonio, $\Delta H_{f\text{Sb}}^{\circ}$;

por ejemplo:



De modo que; $\Delta H_{3'}^\circ = \Delta H_3^\circ - 4 \Delta H_{f \text{ Sb}}^\circ$

y como $\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{SUBLIMACION}}^\circ - \Delta H_{\text{VAPORIZACION}}^\circ = (+)$,

entonces:

$$\Delta H_{3'}^\circ < \Delta H_3^\circ ; (-4 \Delta H_f^\circ)$$

$$\Delta H_{2'}^\circ < \Delta H_2^\circ ; (-2 \Delta H_f^\circ)$$

$$\Delta H_{1'}^\circ < \Delta H_1^\circ ; (-\Delta H_f^\circ)$$

b) Para $T = T_{f \text{ Sb}}$

$$K_{3'} > K_{2'} > K_{1'}$$

$$P_{\text{Sb}_{4'}} > P_{\text{Sb}_{2'}} > P_{\text{Sb}_{1'}}$$

$$\Delta H_{1'}^\circ > \Delta H_{2'}^\circ > \Delta H_{3'}^\circ$$

c) Para $T > T_{f \text{ Sb}}$

Se observa que la pendiente de la línea correspondiente a $P_{\text{Sb}_{4'}}$ tiende a decrecer en mayor proporción que las de P_{Sb} y

$P_{\text{Sb}_{2'}}$

Por encima del punto normal de ebullición de antimonio encontraremos que:

$$P_{Sb} > P_{Sb_2} > P_{Sb_4}$$

El punto de ebullición de antimonio deberá corresponder a $\log p_i = 0$ (1 atm de presión), y según la Fig. 15, este punto, $1380^\circ C$ ($1653^\circ K$, $10^4/T = 6.05$) es correspondiente a $\log p_i = 0$ para la línea de la presión total efectiva de antimonio, es decir para:

$$P_{T\text{EFECTIVA}} = P_{Sb} + 2 P_{Sb_2} + 4 P_{Sb_4}$$

$P_{T\text{EFECTIVA}}$ refleja el hecho de que la vaporización (volatilización) de una molécula que contenga n átomos de metal, resulta en el transporte de n veces más metal que una molécula que contiene solo un átomo de metal.

Se puede observar por tanto que a cualquier temperatura, $P_{T\text{EFECTIVA}}$ es mayor inclusive que P_T , la "presión total":

$$P_T = P_{Sb} + P_{Sb_2} + P_{Sb_4}$$

$$P_{T\text{EFECTIVA}} > P_{TOTAL}$$

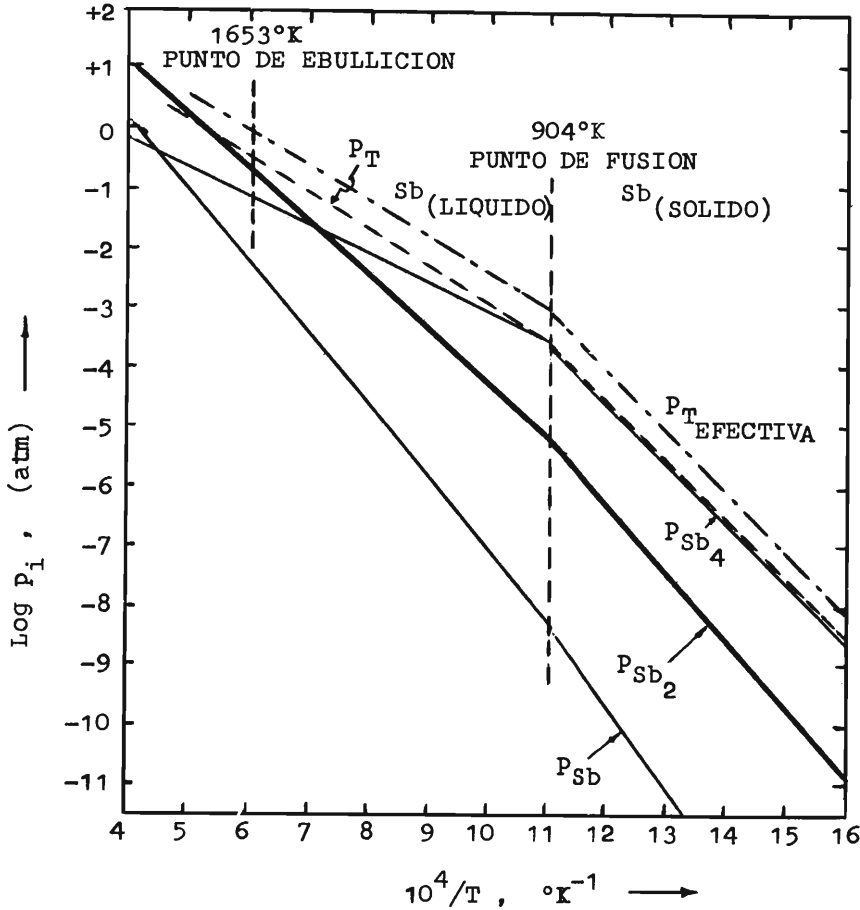


Fig. 15 Presión de vapor de antimonio puro (sólido y líquido) en función inversa de la temperatura.

Es apropiado considerar que se obtendrá una volatilización rápida en una corriente de gas cuando se tenga una presión de vapor igual a 0.1 atm ($\text{log } p_i = -1$). De la misma manera, 0.01 atm de presión de vapor ($\text{log } p_i = -2$) corresponderá a una lenta volatilización y 0.001 atm ($\text{log } p_i = -3$) corresponderá a una volatilización muy lenta. De acuerdo a Kellogg, presiones de vapor por debajo de 0.0001 atm ($\text{log } p_i = -4$) pueden ser consideradas como despreciables en cuanto al transporte de vapor en procesos prácticos se refiere.

EJEMPLOS DE VOLATILIZACION EN METALURGIA EXTRACTIVA.

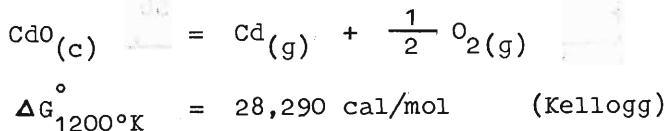
Muchos son en la actualidad los procesos metalúrgicos que hacen uso de la volatilización para concentrar, separar o refinar metales.

Los procesos de volatilización de metales en forma de cloruros, sulfuros y óxidos a partir de minerales de baja ley, matas y escorias; los procesos de segregación, cuya parte crítica es precisamente el transporte del metal en una fase gaseosa para luego separarse de su "extractor" y depositarse en un "nucleo" apropiado; la destilación en vacío, por medio de la que se puede producir metal de alta pureza; el desgasado en aceros y muchos otros, son procesos donde rigen reacciones de vaporización y transporte de la fase gaseosa.

Para analizar termodinámicamente la vaporización en sistemas binarios, tomemos como ejemplo el sistema Cd-O.

El óxido de cadmio que se forma durante la tostación de minerales sulfurosos de Zn, se descompone dando origen a la volatilización de Cd_(g) a 927°C, que luego es condensado como CdO_(c) para su posterior recuperación.

La reacción de volatilización para este sistema es la siguiente:



$$K = \frac{P_{\text{Cd}} \times P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{CdO}}}$$

a 1200°K (927°C), para $a_{\text{CdO}} = 1$

$$K = 7.05 \times 10^{-6} = P_{\text{Cd}} \times P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Kellogg}) .$$

La presión parcial de Cd en la fase gaseosa es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la presión de oxígeno a cualquier temperatura.

Se trata de un sistema binario de dos fases, por tanto se tienen dos grados de libertad. A temperatura constante, P_{Cd} puede tener valores muy grandes si P_{O_2} es correspondientemente pequeña.

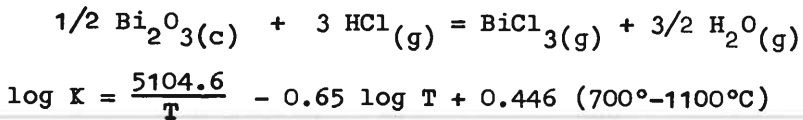
La especie volátil en el sistema Zn-O es $Zn_{(g)}$. Si se trata de un proceso de volatilización de Zn de escorias de plomo, el $Zn_{(g)}$ se oxida al condensar y es recuperado como $ZnO_{(c)}$, si se trata de un proceso de reducción de zinc, el $Zn_{(g)}$ debe ser condensado como $Zn_{(l)}$.

La especie volátil en el sistema Sn-O no es SnO_2 , sino $SnO_{(g)}$ que al condensar se oxida recién a $SnO_{2(c)}$.

Las especies importantes en la fase gaseosa del sistema Sn-S son $SnS_{(g)}$ y el dímero $Sn_2S_2_{(g)}$. El sulfuro de estaño es mucho más volátil que el óxido de estaño.

La cloruración de bismuto a partir de óxidos de bismuto es un ejemplo de volatilización en sistemas ternarios.

Se trata del sistema Bi-O-HCl; el cloruro de bismuto, $BiCl_3$, es volátil en ambiente oxidante y normal:

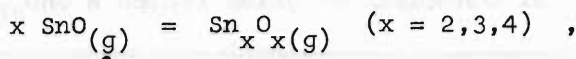
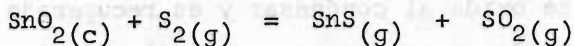


$$K = \frac{P_{BiCl_3} \times P_{H_2O}^{3/2}}{P_{HCl}^3},$$

de modo que la volatilización de bismuto como cloruro está directamente influenciada por la presión de HCl y de vapor de agua. Cuanto menor sea la concentración de vapor de agua en el ambiente y mayor la presión de HCl a determinada temperatura, mayor será la cloruración y volatilización de bismuto a partir de Bi_2O_3 (Padilla, R. y Joffré J., Rev. Met. no. 2, Bolivia).

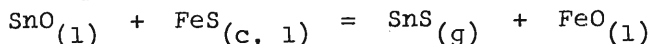
En el sistema Sn-O-S, existen dos posibilidades de volatilización del estaño; como $\text{SnO}_{(g)}$ y como $\text{SnS}_{(g)}$. Cada uno de estos vapores tiene polimerizaciones en la fase gaseosa, pero las más importantes son las indicadas.

Dependiendo de las presiones de $\text{S}_{2(g)}$ y $\text{SO}_{2(g)}$, las reacciones de volatilización de estaño a partir de casiterita son:



$P_{\text{SnS}} \gg P_{\text{SnO}}$. cuanto mayor sea P_{S_2} en el sistema.

Generalmente se emplea pirita en la práctica como agente sulfurizante de la casiterita; también para sulfurizar al estaño de las escorias:



$$P_{\text{SnS}} = K \times a_{\text{FeS}} \times \left[\frac{a_{\text{SnO}}}{a_{\text{FeO}}} \right]_{\text{ESCORIA}}$$

La volatilización de estaño como sulfuro, a partir de escorias será mayor, cuanto mayor sea la actividad de SnO en las escorias y menor sea la actividad de FeO en ellas. Cuando la escoria contiene mucho fierro, la volatilización es retardada. Para incrementar la actividad de SnO en la escoria, y así elevar la presión de vapor de SnS, se puede añadir CaO a aquella.

Se trata de un sistema binario de dos fases, por tanto se tienen dos grados de libertad. A temperatura constante, P_{Cd} puede tener valores muy grandes si P_{O_2} es correspondientemente pequeña.

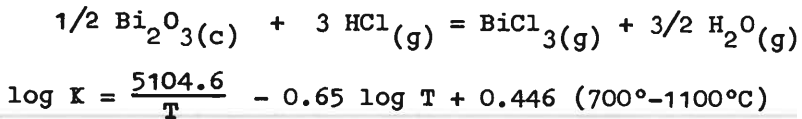
La especie volátil en el sistema Zn-O es $Zn_{(g)}$. Si se trata de un proceso de volatilización de Zn de escorias de plomo, el $Zn_{(g)}$ se oxida al condensar y es recuperado como $ZnO_{(c)}$, si se trata de un proceso de reducción de zinc, el $Zn_{(g)}$ debe ser condensado como $Zn_{(l)}$.

La especie volátil en el sistema Sn-O no es SnO_2 , sino $SnO_{(g)}$ que al condensar se oxida recién a $SnO_{2(c)}$.

Las especies importantes en la fase gaseosa del sistema Sn-S son $SnS_{(g)}$ y el dímero $Sn_2S_2_{(g)}$. El sulfuro de estaño es mucho más volátil que el óxido de estaño.

La cloruración de bismuto a partir de óxidos de bismuto es un ejemplo de volatilización en sistemas ternarios.

Se trata del sistema Bi-O-HCl; el cloruro de bismuto, $BiCl_3$, es volátil en ambiente oxidante y normal:

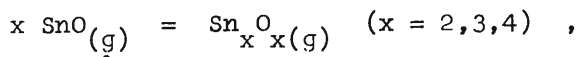
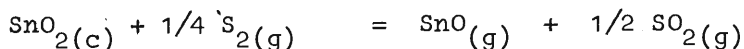
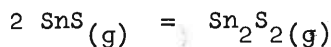
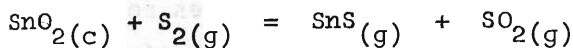


$$K = \frac{P_{BiCl_3} \times P_{H_2O}^{3/2}}{P_{HCl}^3},$$

de modo que la volatilización de bismuto como cloruro está directamente influenciada por la presión de HCl y de vapor de agua. Cuanto menor sea la concentración de vapor de agua en el ambiente y mayor la presión de HCl a determinada temperatura, mayor será la cloruración y volatilización de bismuto a partir de Bi_2O_3 (Padilla, R. y Joffré J., Rev. Met. no. 2, Bolivia).

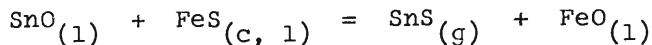
En el sistema Sn-O-S, existen dos posibilidades de volatilización del estaño; como $\text{SnO}_{(g)}$ y como $\text{SnS}_{(g)}$. Cada uno de estos vapores tiene polimerizaciones en la fase gaseosa, pero las más importantes son las indicadas.

Dependiendo de las presiones de $\text{S}_{2(g)}$ y $\text{SO}_{2(g)}$, las reacciones de volatilización de estaño a partir de casiterita son:



$P_{\text{SnS}} \gg P_{\text{SnO}}$. cuanto mayor sea P_{S_2} en el sistema.

Generalmente se emplea piritita en la práctica como agente sulfurizante de la casiterita; también para sulfurizar al estaño de las escorias:



$$P_{\text{SnS}} = K \times a_{\text{FeS}} \times \left[\frac{a_{\text{SnO}}}{a_{\text{FeO}}} \right]_{\text{ESCORIA}}$$

La volatilización de estaño como sulfuro, a partir de escorias será mayor, cuanto mayor sea la actividad de SnO en las escorias y menor sea la actividad de FeO en ellas. Cuando la escoria contiene mucho fierro, la volatilización es retardada. Para incrementar la actividad de SnO en la escoria, y así elevar la presión de vapor de SnS, se puede añadir CaO a aquella.

Los procesos de volatilización son también recomendables, para las pequeñas cantidades de los metales raros que frecuentemente acompañan al metal principal en un mineral, cuando aquellos pueden ser recuperados en alguna etapa del proceso. In, Ga, Ge, y otros son recuperados en los polvos que condensan durante las operaciones de tostación y de reducción en horno de cuba de Zn y Pb principalmente.

PROBLEMAS TÍPICOS

1. Calcule el coeficiente de actividad de Bi en una aleación líquida Bi-Sn a 608.1°K.

Datos:

$$X_{\text{Bi}} = 0.3, \quad H_{\text{Bi}}^{\text{M}} = 40 \text{ cal/atg.}, \quad S_{\text{Bi}}^{\text{M}} = 2.26 \text{ u.e.}$$

Solución.

El conocimiento de las propiedades termodinámicas del sistema Bi-Sn es útil para la fabricación de aleaciones y para la refinación de Sn o de Bi.

$$G_{\text{Bi}}^{\text{M}} = H_{\text{Bi}}^{\text{M}} - T S_{\text{Bi}}^{\text{M}} = RT \log a_{\text{Bi}}$$

$$G_{\text{Bi}}^{\text{M}} = 40 - 608.1 \times 2.26 = -1334.31 \text{ cal/atg.}$$

$$\log a_{\text{Bi}} = \frac{G_{\text{Bi}}^{\text{M}}}{RT} = - \frac{1334.31}{4.576 \times 608.1} = -0.4796$$

$$a_{\text{Bi}} = 0.3314$$

$$\gamma_{\text{Bi}} = a_{\text{Bi}} / X_{\text{Bi}} = 1.105$$

=====

La actividad de Bi en la aleación, es casi igual a la fracción molar de Bi, consecuentemente γ_{Bi} está muy próximo a 1, lo que indica que la aleación está muy próxima a ser una solución ideal, hecho que está corroborado por el bajo valor de la entalpía molar parcial de Bi a esa temperatura.

Efectivamente se puede esperar ese comportamiento de las soluciones Bi-Sn, pues ambos componentes están muy próximos en la Tabla Periódica de Elementos.

Siendo el valor del coeficiente de actividad de Bi en Sn, ligeramente mayor que la unidad, las pequeñas desviaciones de esta solución con respecto a la ley de Raoult, son además positivas, indicando ésto que las pequeñísimas fuerzas de interacción entre Bi y Sn que aún podrían existir, serían más bien de repulsión entre átomos de Bi y átomos de Sn.

2. Calcule G_{Zn}^{EX} en una aleación Zn-Ag a 1200°K.

Datos:

$$X_{Zn} = 0.612$$

$$T = 873^{\circ}K$$

$$a_{Zn} = 0.34$$

$$H_{Zn}^M = -500 \text{ cal/at.g.}$$

Solución.

Considerando que H_{Zn}^M sea independiente de la temperatura, se puede aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron a la solución de este problema:

$$\log \gamma_{Zn}^{1200} = \frac{H_{Zn}^M}{R} \left[\frac{1}{1200} - \frac{1}{873} \right] + \log \gamma_{Zn}^{873}$$

$$\log \gamma_{Zn}^{1200} = \frac{-500}{4.576} \left[\frac{1}{1200} - \frac{1}{873} \right] + (-0.2553) = -0.2212$$

$$G_{Zn}^{EX} = RT \log \gamma_{Zn} = 4.576 \times 1200 \times (-0.2212)$$

$$G_{Zn}^{EX} = -1214.39 \text{ cal/at.g.}$$

=====

Este valor indica que la aleación Zn-Ag está muy lejos de ser una solución ideal. Por el valor negativo de la energía libre molar parcial en exceso de Pb y por el valor de su actividad para $X_{Pb} = 0.612$, se trata de desviaciones negativas de la ley de Raoult, indicando que existe tendencia fuerte a formar soluciones de Zn-Ag a esas temperaturas. Este hecho confirma el uso práctico que se hace de Zn en polvo para extraer a la plata del plomo líquido (bullión), durante su refinación pirometalúrgica.

3. Se produce Co metálico en un horno continuo a 800°C , a partir de una mezcla de CoO y Fe_3O_4 .

El hierro debe ser retenido como Fe_3O_4 .

Para la reducción se dispone de un gas (sub-producto de otra operación) que contiene 5% CO , 45% CO_2 y 50% N_2 .

Este gas es enriquecido en CO pasando en primer lugar por una "cama" de coque caliente a 727°C .

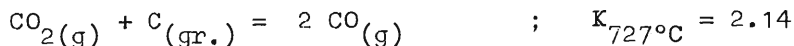
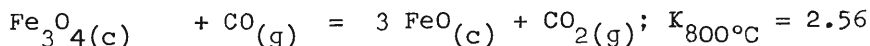
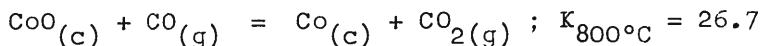
El gas que sale de este reactor es luego disuelto con el gas fresco (de la composición dada) que se tiene a disposición.

El gas de salida del horno continuo está en equilibrio con CoO y Co , mientras que el gas a la salida del reactor con coque está en equilibrio con carbón.

La presión total en todo el sistema es 1 atm.

Cual será la velocidad del consumo de carbón en el reactor "productor" a 727°C , en lb por lb de Co producido en el horno continuo, cuando la velocidad de producción de cobalto es la máxima posible bajo las condiciones indicadas?

Datos:



Pesos atómicos Co = 58.94
 C = 12

Solución.

La Fig. 16 interpreta gráficamente el enunciado del problema.

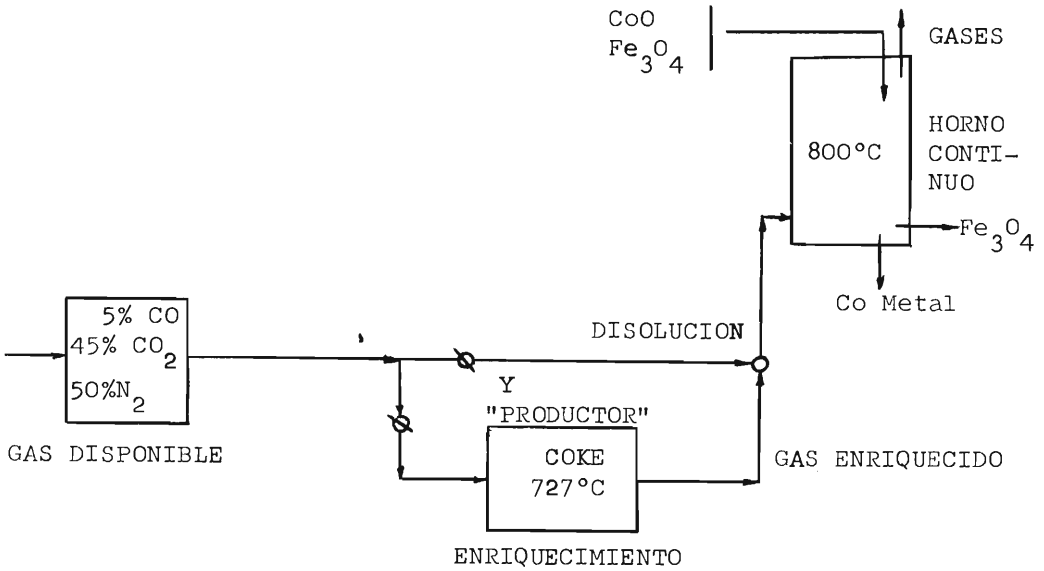
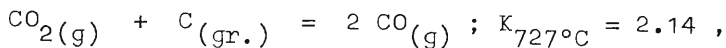


Fig. 16 INTERPRETACION GRAFICA DEL PROBLEMA 3.

En primer lugar, es necesario calcular la composición del gas enriquecido.

Consideremos entonces 100 moles de gas reductor que ingresan a la cámara de coke a 727°C. La reacción que debe considerarse será:



efectuando un balance en este reactor "productor" de CO, se tiene;

ESPECIE GASEOSA	MOLES QUE ENTRAN	MOLES QUE SALEN	PRESION PARCIAL DE LA ESPECIE, atm
CO	5	5 + 2x	$(5+2x)/(100+x) \cdot P_T$
CO ₂	45	45 - x	$(45-x)/(100+x) \cdot P_T$
N ₂	50	50	$50/(100+x) \cdot P_T$
TOTAL MOLES	100	100+x	$P_T = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{N_2}$

Como el gas a la salida de este reactor está en equilibrio con carbón sólido ($a_C = 1$), entonces:

$$K_{727^\circ C} = 2.14 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

reemplazando los valores de las presiones de vapor, de la tabla;

$$2.14 = \frac{(5+2x)^2}{(100+x)(45-x)} = \frac{25 + 20x + 4x^2}{4500 - 55x - x^2}$$

resulta una ecuación de segundo grado:

$$6.14x^2 + 137.7x - 9605 = 0$$

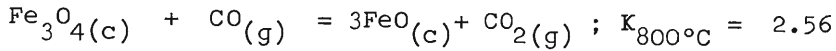
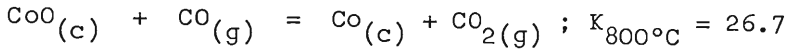
Resolviendo esta ecuación, considerando solamente la raíz positiva, resulta:

$$x = 29.8 \approx 30$$

Entonces, volviendo a la tabla, la composición del gas enriquecido es la siguiente:

CO	=	5 + 2 x 30	=	65 moles ;	50.00 %
CO ₂	=	45 - 30	=	15 "	11.53 %
N ₂	=	50	=	50 "	38.47 %
<hr/>		Total gas enriquecido		=	130 moles ; 100.00 %

Bien, este gas enriquecido en CO (agente reductor) debería ingresar al horno continuo para reducir cobalto, pero por su alta concentración podría también reducir a la magnetita, por tanto es necesario efectuar antes un análisis termodinámico de las reacciones de reducción de CoO y Fe_3O_4 :



Ambas reacciones están influenciadas por el valor respectivo de la razón CO_2/CO a $800^\circ C$:

Para que CoO se reduzca completamente a Co metálico,

$$\left[\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right]_{\text{CORRIENTE DE GAS}} < 26.7 .$$

Para que el Fe sea retenido como Fe_3O_4 ,

$$\left[\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right]_{\text{CORRIENTE DE GAS}} > 2.56 .$$

Entonces, será suficiente que la razón CO_2/CO en la corriente de gas sea mayor que el valor de la constante del equilibrio $Fe_3O_4 - FeO$, para que se logre el objetivo del enunciado.

Por comparación entre ambas constantes de equilibrio, puede asegurarse que la reducción de Co se completará termodinámicamente mientras que no será tan fácil la de Fe_3O_4 (26.7 frente a 2.56).

De modo que, sea:

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 2.57$$

CORRIENTE
DE GAS

Para que el gas enriquecido cumpla esta condición, deberá mezclarse adecuadamente con el gas disponible fresco de composición conocida. Sea y el número de moles de gas fresco (subproducto de otra operación) que por mezcla diluirá al gas enriquecido; entonces,

$$\text{Moles de CO diluidos, CO} = (65 + 0.05y)$$

$$\text{Moles de CO}_2 \text{ diluidos, CO}_2 = (15 + 0.45y)$$

$$\text{Total moles de gas diluido} = (130 + y)$$

$$\text{Como } P_{\text{CO}_2} = \frac{(15 + 0.45y)}{(130+y)} P_T$$

$$\text{y } P_{\text{CO}} = \frac{(65 + 0.05y)}{(130+y)} P_T ,$$

$$2.57 = \frac{(15 + 0.45y)}{(65 + 0.05y)} ,$$

de donde

$$y = 470 .$$

=====

La composición del gas diluido, que ingresará al reactor continuo para reducir solamente al Co, será entonces la siguiente:

$$\text{CO} = (65 + 0.05 \times 470) = 88.5 = 88 \text{ moles } 14.80 \%$$

$$\text{CO}_2 = (15 + 0.45 \times 470) = 226.5 = 227 \text{ moles } 37.80 \%$$

$$\text{N}_2 = (50 + 0.50 \times 470) = 285 = 285 \text{ moles } 47.40 \%$$

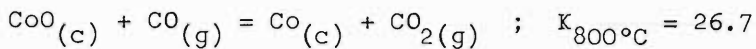
$$\text{Total corriente de gas} = 600 \text{ moles } 100.00\%$$

=====

Corresponde ahora efectuar un balance másico en el reactor continuo a 800°C.

ESPECIE GASEOSA	MOLES QUE ENTRAN	MOLES QUE SALEN	PRESION PARCIAL DE LA ESPECIE, atm.
CO	88	88-z	$((88-z)/600) P_T$
CO ₂	227	227+z	$((227+z)/600) P_T$
N ₂	285	285	$(285/600) P_T$
Total	600	600	P _T

Donde z es el número de moles de CO que se consume en la reacción:



$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 26.7 = \frac{227 + z}{88 - z}$$

$$z \approx 77$$

=====

De modo que, la cantidad de CO empleado en la reducción de cobalto fué de 77 moles y según la reacción se observa también que por cada 77 moles de CO consumidos, se producen 77 moles de cobalto. Por tanto, en el reactor "productor" de gas CO a 727°C, la velocidad de consumo de carbón por libra de cobalto producido se calcula de la siguiente manera:

Son 30 moles de CO₂ que se convierten a CO por acción del C del reactor, entonces; de acuerdo a la reacción serán también 30 moles de coke que se consumieron, Relacionando estos 30 moles de C con los 77 moles de Co producidos, resulta:

$$\frac{30 \times 12}{77 \times 58.94} =$$

Veloc. consumo C = 0.079 lb/lbCo en el reactor "productor"

4. Se fabrican 30 toneladas de hierro para lingotes (acero con muy bajo contenido de carbón) en un horno Siemens Martin ácido. Asuma que, hacia el final de la refinación, el hierro está en equilibrio a 1600°C con la escoria. La escoria está saturada con sílice y la actividad de FeO en ella (con referencia a FeO líquido puro) es 0.3.

Si luego el hierro es colado en un recipiente que contiene 200 lb de ferrosilicio (50% Si); cual será su contenido final de oxígeno, asumiendo que no ocurre ninguna reacción con el aire durante la colada?

No desprecie el contenido inicial de Si en el hierro.

Datos,

$$\text{FeO}_{(l)} = \text{Fe}_{(l)} + \underline{\text{O}} \quad ; \quad K_{1600^{\circ}\text{C}} = 0.22$$

$$\text{SiO}_{2(c)} = \underline{\text{Si}} + 2 \underline{\text{O}} \quad ; \quad K_{1600^{\circ}\text{C}} = 3 \times 10^{-5}$$

Actividades de O y Si en % peso.

Solución.

En primer lugar, se debe conocer el contenido de Si en el hierro cuando éste está todavía en el horno Siemens Martin;

$$K_{1600^{\circ}\text{C}} = 0.22 = \frac{a_{\text{Fe}} \times \% \underline{\text{O}}}{a_{\text{Fe}}}$$

$$\therefore \% \underline{\text{O}} = 0.22 \times 0.3 = 0.066 \quad \text{Antes de la colada.}$$

=====

$$K_{1600^{\circ}\text{C}} = 3 \times 10^{-5} = \frac{(\% \underline{\text{O}})^2 \times \% \underline{\text{Si}}}{a_{\text{SiO}_2}}$$

Como la escoria está saturada con SiO_2 a equilibrio

$$\% \text{ Si} = \frac{3 \times 10^{-5}}{4.36 \times 10^{-3}} = 6.887 \times 10^{-3} \quad \text{Antes de la colada.}$$

=====

Después de la colada, el hierro que contenía $6.887 \times 10^{-3} \%$ Si disuelto, al mezclarse con ferrosilicio en el recipiente, aumentará su contenido de silicio de acuerdo a;

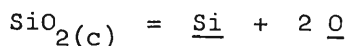
$$30,000 \text{ kg} + 200 \text{ lb} \times 0.454 \text{ kg/lb} = 30,090.8 \text{ Kg}$$

La cantidad total de mezcla de Fe y Si será 30,090.8 kg, y el nuevo % Si en la aleación será:

$$\% \underline{\text{Si}} = \frac{45.4 \times 100}{30,090.8} + 0.006887$$

$$\% \underline{\text{Si}} = 0.15776 \quad \text{Después de la colada.}$$

Entonces;



$$K = 3 \times 10^{-5} = \frac{0.157 \times (\% \underline{\text{O}})^2}{1}$$

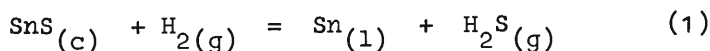
Según la reacción, podría suponerse que después de la colada, una cantidad del Si podría formar más SiO_2 , pero en vista de que la escoria está saturada de SiO_2 , el % Si disuelto en Fe no cambia. Se asume que tampoco ocurre ninguna reacción con el aire durante la colada, entonces;

$$\% \underline{\text{O}} \text{ final en el hierro} = 0.01382$$

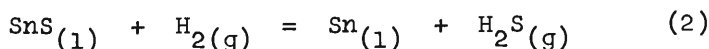
=====

5. En la determinación experimental de actividades (presiones parciales) en el sistema Sn-Fe-S, se utiliza mezclas gaseosas de $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, para controlar el potencial azufre de tal manera que pueda prevenirse cualquier descomposición de las muestras sulfurosas a las temperaturas estudiadas.

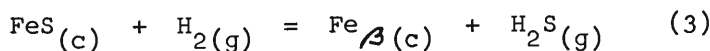
Las principales reacciones posibles en el sistema son las siguientes:



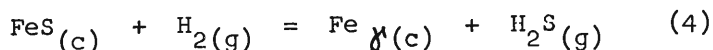
$$\Delta G_1^\circ = 22,124 - 12.99 T \quad (298^\circ - 1143^\circ\text{K})$$



$$\Delta G_2^\circ = 10,460 - 2.80 T \quad (1143^\circ - 1500^\circ\text{K})$$



$$\Delta G_3^\circ = 14,330 - 0.76 T \quad (412^\circ - 1179^\circ\text{K})$$



$$\Delta G_4^\circ = 14,490 - 0.935 T \quad (1179^\circ - 1261^\circ\text{K})$$

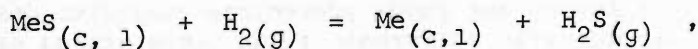
a) ¿Cómo estarán representadas y cuáles serán los valores de las constantes de equilibrio en el sistema a 800°, 1000° y 1200°K?

b) ¿Cómo tendrá que ser la razón $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ en el sistema para prevenir totalmente la descomposición de las muestras sulfurosas a las temperaturas indicadas?

c) ¿Cómo se logrará experimentalmente ese objetivo?

Solución.

a) Las cuatro ecuaciones pueden expresarse en una forma generalizada como:



cuya constante de equilibrio, considerando que el metal y sulfuro respectivo están puros, será:

$$K_i = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} ,$$

entonces;

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \exp \left[- \frac{\Delta G_i^\circ}{RT} \right]$$

donde i corresponde a las ecuaciones (1), (2), (3) y (4).

Reemplazando la expresión respectiva para ΔG_i° en cada caso, se obtienen los siguientes valores:

Temp. °K	ΔG° , cal/mol		P_{H_2S}/P_{H_2}	
	Equil 1,2	Equil 3,4	Equil 1,2 SnS(c,1)	Equil 3,4 FeS(c,1)
800	11,734	13,726	6.23×10^{-4}	1.78×10^{-4}
1000	9,136	13,575	1.01×10^{-2}	1.08×10^{-3}
1200	7,097	13,368	5.10×10^{-2}	3.67×10^{-3}

- b) Para prevenir que las reacciones (1) a (4) procedan a la derecha, los valores experimentales de las razones P_{H_2S}/P_{H_2} deberán ser mayores o iguales que las razones de equilibrio calculadas, es decir:

$$\left[\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right]_{\text{EXPERIM.}} \geq \left[\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right]_{\text{EQUIL.}}$$

De modo que, luego de un análisis de la tabla, las razones que cumplan con la condición requerida para diferentes temperaturas; es decir, para prevenir que tanto el FeS como el SnS se descompongan, serán las que tengan mayor valor entre ambas para cada temperatura:

$$\left[\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right]_{\text{EXPERIM.}} \geq \left[\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right]_{\text{EQUIL. SnS(c,1)}}$$

Para mayor claridad se recomienda graficar H_2S/H_2 en función de temperatura para las cuatro ecuaciones. La interpretación del gráfico será inmediata.

- c) Este objetivo se logra experimentalmente, utilizando dos flujómetros calibrados, uno para $H_2(g)$ y el otro para $H_2S(g)$.

Se requiere saturación del ambiente con la mezcla respectiva para cada temperatura, que se logra en una cámara de reacción con el menor espacio "muerto" posible, a la que ingresa la mezcla de $(H_2S + H_2)$ a velocidades tan bajas como para asegurar la saturación y evitar la difusión de retroceso de los vapores.

Cuando los flujómetros están satisfactoriamente calibrados, las mezclas de H_2S/H_2 se ajustan de la siguiente manera:

Consideremos 1 mol de $H_2S(g)$ y 1 mol de $H_2(g)$ y que éstos obedecen a la ley de gases ideales, entonces:

$$P_{H_2S} \text{ es proporcional a } V_{H_2S(g)}, \text{ y}$$

$$P_{H_2} \text{ es proporcional a } V_{H_2(g)}.$$

Entonces:

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}}, \quad v = \text{volumen.}$$

A un mismo tiempo t , se sigue que:

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \frac{Q_{H_2S}}{Q_{H_2}} = \frac{k_1 h_1}{k_2 h_2} \times \frac{\mu_{H_2}}{\mu_{H_2S}},$$

- donde; Q = caudal (L^3/T)
- $h_{1,2}$ = alturas de la escala de los flujómetros, (L) proporcionales a las caídas de presión.
- $k_{1,2}$ = constantes que dependen de las dimensiones de cada capilar en los flujómetros y de las densidades de los fluidos en los manómetros
- μ_i = viscosidades de los fluidos (M/LT) respectivos.

De modo que $\frac{k_1 \mu_{H_2}}{k_2 \mu_{H_2 S}} = C$, constante

donde $C = 1.955$ para el caso del problema.

Luego;

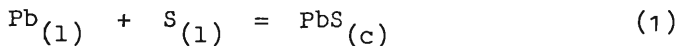
$$\frac{P_{H_2 S}}{P_{H_2}} = 1.955 \frac{h_1}{h_2},$$

=====

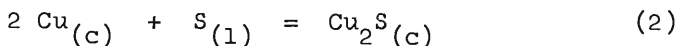
donde h_1 y h_2 , las alturas respectivas de las escalas de los manómetros, están expresadas en cm.

6. ¿Cual será el contenido más bajo de Cu en Pb metálico al que se puede llegar añadiendo azufre por agitación a 326° , 400° y $500^\circ C$?

Datos.



$$\Delta G^\circ = -25,070 + 4.89 T \quad (\text{cal/mol})$$



$$\Delta G^\circ = -17,650 - 8.41 T \quad (\text{cal/mol})$$

$$\Delta H_{f, Cu}^\circ = 3100 \text{ cal/mol a } T_{f, Cu} = 1356^\circ K, f = \text{fusión}$$

Asumir que $\Delta C_{P_{C \rightarrow l}} = 0$ para Cu.

$$\log \gamma_{\text{Cu}} = -0.343 + 1480/T$$

Solución.

La reacción (2) representa la sulfurización de Cu sólido, pero el plomo crudo líquido contiene cobre como impureza en forma de solución, por tanto debe considerarse en primer lugar la transformación de cobre sólido a cobre líquido:



$$a_{\text{Cu}} T_{f_{\text{Cu}}} ; \Delta G_{f_{\text{Cu}}}^{\circ} = \Delta H_{f_{\text{Cu}}}^{\circ} - T_{f_{\text{Cu}}} \Delta S_{f_{\text{Cu}}}^{\circ} = 0 ,$$

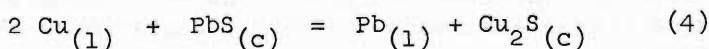
luego

$$\Delta S_{f_{\text{Cu}}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{f_{\text{Cu}}}^{\circ}}{T} = \frac{3100}{1356} = 2.29 \text{ u.e.}$$

De modo que, a cualquier otra temperatura T;

$$\Delta G_{f_{\text{Cu}}}^{\circ} = 3100 - 2.29 T \quad (\text{cal/mol}).$$

Entonces, multiplicando la reacción (3) por 2, restando de (2) y restando también (1) del resultado; queda la expresión de la distribución de Cu y Pb entre las fases dross (sulfuros) y metal:



$$\Delta G^{\circ} = 1220 - 8.72 T \quad (\text{cal/mol}) .$$

La constante de equilibrio para la reacción (4) está dada por:

$$K = \frac{a_{\text{Pb}}}{a_{\text{Cu}}^2} \times \frac{a_{\text{Cu}_2\text{S}}}{a_{\text{PbS}}} , \quad a_{\text{Pb}} \approx 1 .$$

Las actividades de Cu_2S y PbS pueden tomarse iguales a la unidad, puesto que a las temperaturas de operación estarán presentes como sólidos puros, entonces:

$$K = 1/a_{\text{Cu}}^2$$

o sea: $\log K = -2 \log a_{\text{Cu}} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$,

reemplazando valores;

$$\log a_{\text{Cu}} = \frac{133.33}{T} - 0.953$$

$$\log X_{\text{Cu}} + \log \gamma_{\text{Cu}} X_{\text{Cu}} = \frac{133.33}{T} - 0.953$$

finalmente;

$$\log X_{\text{Cu}} = -0.61 - 1347/T$$

=====

Esta es una expresión termodinámica que dá el contenido de Cu en el plomo metálico, cuando se llega a equilibrio al añadir azufre al plomo crudo, en función de temperatura.

Tomando las tres temperaturas del problema, respectivamente se alcanzan los siguientes valores:

TEMPERATURA		CONTENIDO FINAL DE Cu EN Pb	
°C	°K	X_{Cu}	% Cu
326	599	0.00138	0.0423
400	673	0.00245	0.0751
500	773	0.00444	0.1361

A menor temperatura del baño metálico, menor es el contenido residual de Cu en Pb; es decir al bajar la temperatura, disminuye la solubilidad de Cu en Pb (aumenta la actividad de Cu en el dross). La separación del dross sólido que se forma en esta operación es fácil y el arrastre de Pb líquido, es mínimo. Sin embargo, el límite más bajo al que generalmente se puede llegar en el plomo al precipitar Cu con azufre en la práctica, es 0.05% Cu por adición de 0.0005% S a 326°C. La presencia de Sn en el baño promueve la eliminación de cobre hasta niveles menos que 0.001% Cu, cuando se añade suficiente azufre y cuando el tiempo de agitación es prolongado.

La reversión de cobre del dross al plomo metálico ocurre cuando se continúa la agitación después de que ya no se añade más azufre.

$$K = 1/a_{\text{Cu}}^2$$

o sea: $\log K = -2 \log a_{\text{Cu}} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$,

reemplazando valores;

$$\log a_{\text{Cu}} = \frac{133.33}{T} - 0.953.$$

$$\log X_{\text{Cu}} + \log \gamma_{\text{Cu}} = \frac{133.33}{T} - 0.953$$

finalmente;

$$\log X_{\text{Cu}} = -0.61 - 1347/T$$

=====↓=====

Esta es una expresión termodinámica que dá el contenido de Cu en el plomo metálico, cuando se llega a equilibrio al añadir azufre al plomo crudo, en función de temperatura.

Tomando las tres temperaturas del problema, respectivamente se alcanzan los siguientes valores:

TEMPERATURA		CONTENIDO FINAL DE Cu EN Pb	
°C	°K	X_{Cu}	% Cu
326	599	0.00138	0.0423
400	673	0.00245	0.0751
500	773	0.00444	0.1361

A menor temperatura del baño metálico, menor es el contenido residual de Cu en Pb; es decir al bajar la temperatura, disminuye la solubilidad de Cu en Pb (aumenta la actividad de Cu en el dross). La separación del dross sólido que se forma en esta operación es fácil y el arrastre de Pb líquido, es mínimo. Sin embargo, el límite más bajo al que generalmente se puede llegar en el plomo al precipitar Cu con azufre en la práctica, es 0.05% Cu por adición de 0.0005% S a 326°C. La presencia de Sn en el baño promueve la eliminación de cobre hasta niveles menos que 0.001% Cu, cuando se añade suficiente azufre y cuando el tiempo de agitación es prolongado.

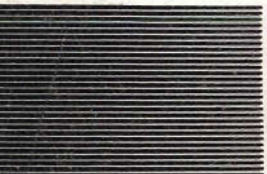
La reversión de cobre del dross al plomo metálico ocurre cuando se continúa la agitación después de que ya no se añade más azufre.

REFERENCIAS

1. Hager, J.P., 1970, Metallurgical thermodynamics: Class notes, Colorado School of Mines, U.S.A.
2. Davey, T.R.A., 1970-1971, Pyrometallurgical processes I & II: Class notes, Colorado School of Mines, U.S.A.
3. Wagner, C., 1962, Thermodynamics of alloys: New York, Addison Wesley, 163 p.
4. Darken, L.S., and Gurry, R.W., 1953, Physical chemistry of metals: New York, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 535 p.
5. Mackowiak, J., 1966, Physical chemistry for metallurgists: London, George Allen & Unwin Ltd., 311 p.
6. Swalin, R.A., 1967, Thermodynamics of solids: New York, John Wiley and Sons, Inc., 343 p.
7. Kubaschewski, O., Evans, E.Ll., and Alcock, C.B., 1967, Metallurgical thermochemistry: London, Pergamon Press, 495 p.
8. Hultgren, R., and others, 1963-1972, Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys: New York, John Wiley and Sons, Inc., 963 p. and Supplements: Berkeley, Univ. of California.
9. JANAF Thermochemical tables, 1972: U.S. Department of Commerce, NSRDS - NBS 37.
10. Kelley, K.K., 1962, Contributions to the data on theoretical metallurgy: Bur. of Mines, U.S.A. Bulletins 383, 384, 393 and 406.
11. Barin, I., Knacke, O., and Kubaschewski, O., Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement 1977, Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf.
12. Wicks, C.E., and Block, F.E., 1963, Thermodynamic properties of 65 elements, their oxides, halides, carbides, and nitrites: Bur. of Mines, U.S.A., Bulletin 605.

13. Parker, R.H., 1967, An introduction to chemical metallurgy: New York, Pergamon Press, 361 p.
14. Denbigh, K., 1968, The principles of chemical equilibrium: Cambridge, 494 p.
15. Elliott, J.F., and Gleiser, M., 1960, Thermochemistry for steelmaking: England, Addison-Wesley Publ. Co., Inc., v. 1, 2.
16. Kellogg, H.H., 1966, Vaporization chemistry in extractive metallurgy: Am. Inst. Mining Metallurgy Trans., v. 236, p. 602 - 615.
17. Hansen, M., 1958, Constitution of binary alloys: New York, Mc Graw-Hill Book Company, 1305 p.
18. U.S. Steel, 1964, The making, shaping and treating of steel, 1300 p.
19. Lumsden, J., 1952, Thermodynamics of alloys: London, The Institute of Metals, 371 p.
20. Willis, G.M., 1970, Principles of refining by slag-metal reactions. Department of Metallurgy, University of Melbourne, Victoria, Australia.

EL SEÑOR LIC. ALFONSO LASTRAS RAMÍREZ,
RECTOR DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ, ORDENÓ LA IMPRE-
SIÓN DE ESTE LIBRO A LA EDITORIAL UNI-
VERSITARIA POTOSINA. LA EDICIÓN FUE
CONCLUIDA EL 31 DE AGOSTO DE 1993 Y
CONSTA DE 500 EJEMPLARES.



*Editorial
Universitaria
Potosina*