

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI  
FACULTAD DE INGENIERIA  
AREA DE METALURGIA Y MATERIALES**

# **TERMODINAMICA METALURGICA**

**ISBN-968-6194-55-X**

**Juan Eduardo Joffré Encinas**

**Original para Tercera Reimpresión  
Agosto, 2011.**

## INDICE

	Página
TERMODINAMICA DE SOLUCIONES.....	1
Variables termodinámicas.....	1
Propiedades termodinámicas generales.....	2
Propiedades molares.....	2
Cantidades molares parciales.....	3
Relación entre cantidades molares y cantidades molares parciales	4
Cantidades molares parciales relativas.....	4
Cantidades molares integrales relativas.....	6
Relación entre cantidades molares parciales relativas y cantidades	
molares integrales relativas.....	7
Determinación de cantidades molares parciales a partir de cantidades	
molares totales.....	9
RELACION ENTRE ENERGIA LIBRE Y ACTIVIDAD.....	12
Definición de actividad en términos del potencial químico.....	12
Potencial químico de un gas ideal (perfecto).....	13
Soluciones ideales.....	14
Cantidades molares parciales en exceso.....	15
Cantidades molares integrales en exceso.....	16
Actividades de Raoult y de Henry.....	16
Determinación de la actividad, $a_i$ , de un componente a la temperatura $T_2$ ,	
cuando se conoce su actividad a otra temperatura, $T_1$ . La ecuación de	
Clausius – Clapeyron.....	21
Determinación de la actividad de un componente cuando la del otro es	
conocida. La ecuación de Gibbs – Duhem.....	23
La función alfa, $\alpha$ .....	25
Soluciones regulares.....	28
TERMODINAMICA APLICADA A DIAGRAMAS DE FASES.....	29
Derivación de la regla de fases.....	29
Cálculo de actividades a partir de la línea líquidus de un diagrama de	
fases.....	31
Cálculo de la línea líquidus de un sistema binario eutéctico simple	36
EQUILIBRIOS DE REACCION.....	39
Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.....	39
El principio de Le-Chatelier.....	40
La ley de acción de masas.....	41
Análisis termodinámico de reacciones metalúrgicas.....	41

	<b>Página</b>
La actividad de Henry y sus estados estándar de referencia.....	44
El estado estándar 1%.....	45
La ley de Sievert.....	48
<b>USO DE DATOS TERMODINAMICOS TABULADOS.....</b>	<b>49</b>
La función de energía libre, F.E.L.....	51
<b>EFFECTOS DE TEMPERATURA Y PRESION SOBRE EQUILIBRIO EN PROCESOS METALURGICOS.....</b>	<b>53</b>
Energía libre estándar.....	53
Descripción general del diagrama de Ellingham.....	53
Propiedades de una línea de $\Delta G^\circ$ vs. Temperatura.....	54
Interpretación de dos o más líneas de cambio de energía libre – temperatura, tomadas juntas.....	59
Derivación y uso de la escala nomográfica de oxígeno en los diagramas de Richardson – Ellingham.....	63
Desventajas del diagrama $\Delta G^\circ - T$ .....	68
<b>SISTEMAS METAL – OXIGENO – AZUFRE.....</b>	<b>71</b>
Diagramas de estabilidad.....	71
<b>SISTEMAS METAL – OXIGENO – CARBON.....</b>	<b>80</b>
<b>PRINCIPIOS DE REFINACION MEDIANTE REACCIONES ESCORIA – METAL.....</b>	<b>83</b>
<b>INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA DE VAPORIZACION.....</b>	<b>87</b>
Equilibrio líquido – vapor.....	87
Equilibrio sólido – vapor.....	88
Análisis termodinámico de la volatilización de antimonio metálico .	89
Ejemplos de volatilización en metalurgia extractiva.....	94
<b>PROBLEMAS TIPICOS.....</b>	<b>97</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>110</b>

## 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 temperatura, 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.

**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  $\pm 1$  atm no son de significación práctica.

- Número de moles,  $n_1, n_2, \dots, n_i$ , de los componentes 1, 2, ..., 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:

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

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

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 subíndices, ejemplo  $n_1, X_2, \bar{G}_1$ ; las fases se indican con superíndices.

Las propiedades molares de las sustancias puras se indican con una letra mayúscula con el signo ° superíndice, ejemplo  $V_2^\circ$  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 (sin subíndices) 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,  $n$ :

$$V_m = \frac{V}{n}, \text{ cc x mol}^{-1} \text{ volumen molar de la solución.}$$

$$H_m = \frac{H}{n}, \text{ cal / mol } \text{ entalpía molar de la solución.}$$

$$S_m = \frac{S}{n}, \text{ cal/(mol}^\circ\text{K)} \text{ entropía molar de la solución.}$$

$$G_m = \frac{G}{n}, \text{ cal / mol } \text{ energía libre molar de la solución.}$$

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

Analicemos por ejemplo la energía libre molar de una solución:

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

$$\text{donde } X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \text{ y } X_1 + X_2 + \dots + X_i = 1 \text{ (Un mol de solución).}$$

Caso especial. Componente puro i,  $G_m = G_1^\circ = G / n_i$  energía libre molar de i puro.

En este caso:  $G_m = G_1^\circ = f(T, P)$  .

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

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

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

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 constantes. Es equivalente a una composición constante.

Ejemplo: Aleación (Sn – Bi – Pb) con  $n_{Sn}$ ,  $n_{Bi}$ ,  $n_{Pb}$

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

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

Del mismo modo:

$$\bar{G}_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_j} = \mu_i = \text{potencial químico de i.}$$

$$\bar{S}_i = (\partial S / \partial n_i)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_j} \text{ entropía molar parcial del componente i en la solución.}$$

$\bar{H}_i = (\partial H / \partial n_i)_{T,P,n_1,n_2,\dots,n_j}$  entalpía molar parcial del componente i en la solución.

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

Caso especial: "Solución" pura i,  $\bar{G}_i = G_i^\circ = f(T, P) = \mu_i^\circ$  potencial químico estándar de i.

## RELACION ENTRE CANTIDADES MOLARES Y CANTIDADES MOLARES PARCIALES.

VOLUMEN TOTAL.

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

Diferenciando;

$$dV = (\partial V / \partial T)_{P,n_1,n_2,\dots,n_j} dT + (\partial V / \partial P)_{T,n_1,n_2,\dots,n_j} dP + (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_1,n_2,\dots,n_j} dn_i + \dots$$

$\swarrow$                        $\swarrow$                        $\downarrow$   
 0 a T constante    0 a P constante     $\bar{V}_i$ , volumen molar parcial del componente i

De modo que:  $dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots$

dividiendo entre el número total de moles:

$$\boxed{V_m = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 + \dots} \quad (1) \quad \text{Volumen molar total de la solución.}$$

De la misma manera;

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

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

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

$$\text{y} \quad G_m = H_m - TS_m \quad .$$

**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.

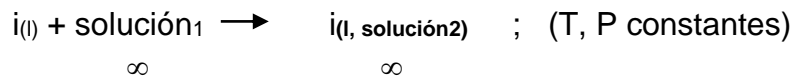
La diferencia entre la cantidad molar de un componente en solución, y la cantidad molar de la sustancia pura, se designa como una cantidad molar parcial relativa. La ventaja de este procedimiento es que las cantidades relativas individuales tienen un significado simple y, comparativamente, son fáciles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

$$\Delta \bar{V}_i = V_i^M = \bar{V}_i - V_i^\circ \quad (T, P \text{ constantes})$$

$$i_{(l)} = i_{(l, \text{ en solución})}$$

$$\boxed{\Delta \bar{V}_i = V_i^M = \bar{V}_i - V_i^\circ} \quad (2) \text{ Volumen molar parcial relativo de la sustancia } i \text{ en solución, o también volumen molar parcial de mezcla de } i.$$

¿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 1 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;



De igual manera:

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

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

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

donde  $a_i$  es la actividad de  $i$  en la solución y

$$G_i^M = \Delta G_i \text{ del proceso,} \quad G_i^M = f(X_1, X_2, \dots)$$

$\Delta G_i$  es el cambio de energía libre de 1 mol de  $i_{(l)}$  que entra en la solución. Mientras que  $\Delta G^\circ$  es la energía libre estándar, que es el cambio de energía libre relacionado con un cambio particular de la solución.

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

pues  $G_i^M = \bar{G}_i - G_i^\circ$  y como  $i$  es puro, entonces  $\bar{G}_i = G_i^\circ$  de donde,



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

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,  $P V_i^M$ , es despreciable.

La entalpía molar parcial relativa (llamada también calor molar parcial de mezcla o calor molar parcial de formación),  $H_i^M$ , se mide directamente en un calorímetro. Representa el calor a añadirse, o que se produce, cuando se efectúa irreversiblemente el proceso de mezcla, de manera que no se gana ni se requiere trabajo, aparte del trabajo de expansión.

La entropía molar parcial relativa (llamada también entropía molar parcial 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 isotéricamente ( $Q/T = \Delta S$ ).

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

$$V^M = V_m - (X_1 V_1^\circ + X_2 V_2^\circ) \quad (\text{Solución binaria 1 - 2})$$

$\downarrow \qquad \qquad \downarrow$   
 Volumen molar – Suma de volúmenes de las sustancias puras.

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

$$X_1 1_{(l)} + X_2 2_{(l)} = \text{solución}_{(1-2)}_{(l)}$$

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

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:

$$\boxed{V^M = X_1 V_1^M + X_2 V_2^M} \quad (5)$$

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:

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

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

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

$$G^M = H_1^M - TS_2^M \quad .$$

#### NOTAS ACLARATORIAS.

La entalpía molar integral relativa, llamada también calor molar de mezcla o calor de formación de 1 mol de solución (aleación), es de particular importancia. Es el calor que se debe proporcionar, o producir, 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 solución 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:

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

y como

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

entonces;

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

o sea:

$$\boxed{G^M = X_1 G_1^M + X_2 G_2^M + \dots} \quad \text{en general.}$$

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:

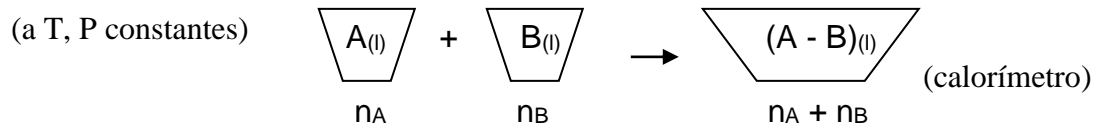
$$\Delta H = H^M > 0 \quad , \quad \text{cuando se añade calor al sistema,}$$

la REACCION ES ENDOTERMICA.

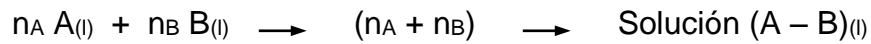
$\Delta H = H^M < 0$  , cuando el sistema produce calor,  
la REACCION ES EXOTERMICA.

Consideremos dos procesos:

PROCESO I



Este es un proceso INTEGRAL,

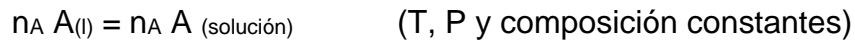
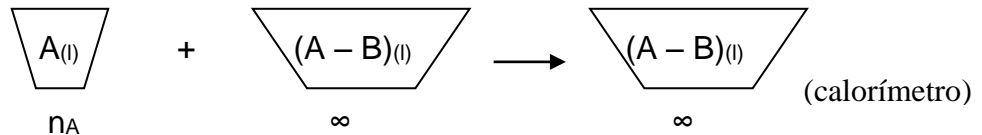


entonces:

$$\frac{\Delta H}{n_A + n_B} = \frac{Q}{n_A + n_B} = H^M = f(X_A, X_B, \dots)$$

Calor molar integral de mezcla de la  
solución A - B.

PROCESO II



entonces:

$$\frac{\Delta H}{n_A} = \frac{Q}{n_A} = H_A^M$$

entalpía molar parcial de A en la solución.

Este es un proceso PARCIAL.

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

$$H^M = X_A H_A^M + X_B H_B^M$$

Graficando  $H^M = X_A H_A^M + X_B H_B^M$  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),  $H^M = 0$ .

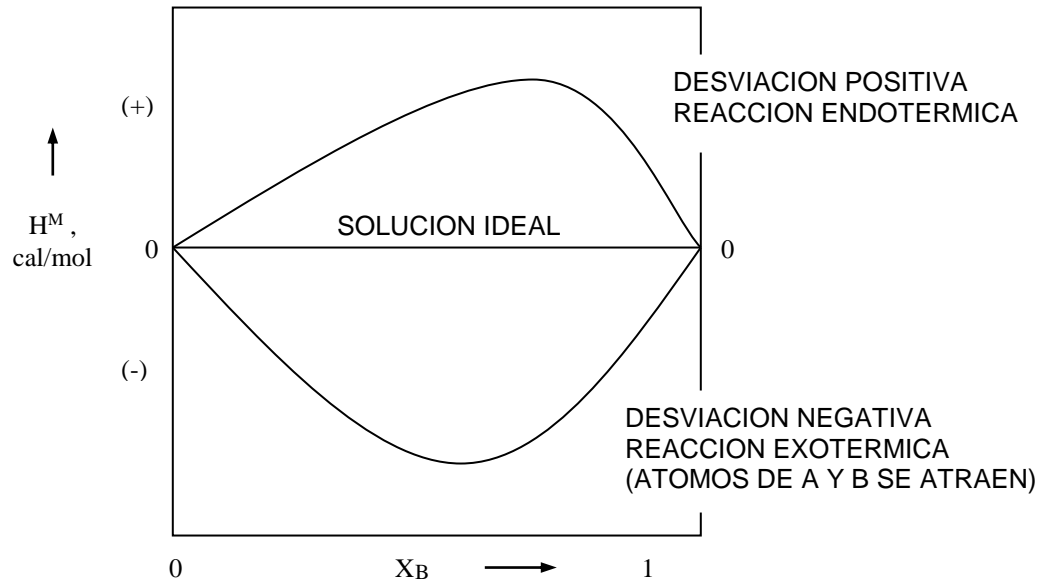


FIG. 1 Entalpía molar integral de mezcla en función de fracción molar. Solución A – B; T, P constantes.

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 sustancia 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) (página 5);

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

la que dividiendo entre el número total de moles da:

$$G_m = X_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots \quad (8)$$

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:

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

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

ó también,

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

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  $dX_1 = -dX_2$ ,

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

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

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

$$\bar{G}_2 = G_m + (1 - X_2) (\partial G_m / \partial X_2) \quad (14) .$$

O en una forma más simétrica:

$$\boxed{\bar{G}_1 = G_m + (1 - X_1) (\partial G_m / \partial X_1)} \quad (15)$$

$$\boxed{\bar{G}_2 = G_m + (1 - X_2) (\partial G_m / \partial X_2)} \quad (16)$$

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

Se grafica la energía libre molar de la solución,  $G_m$  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 y en exceso, en función de las cantidades molares integrales relativas y en exceso. La construcción gráfica de la Fig. 2 es también válida para todas esas cantidades.

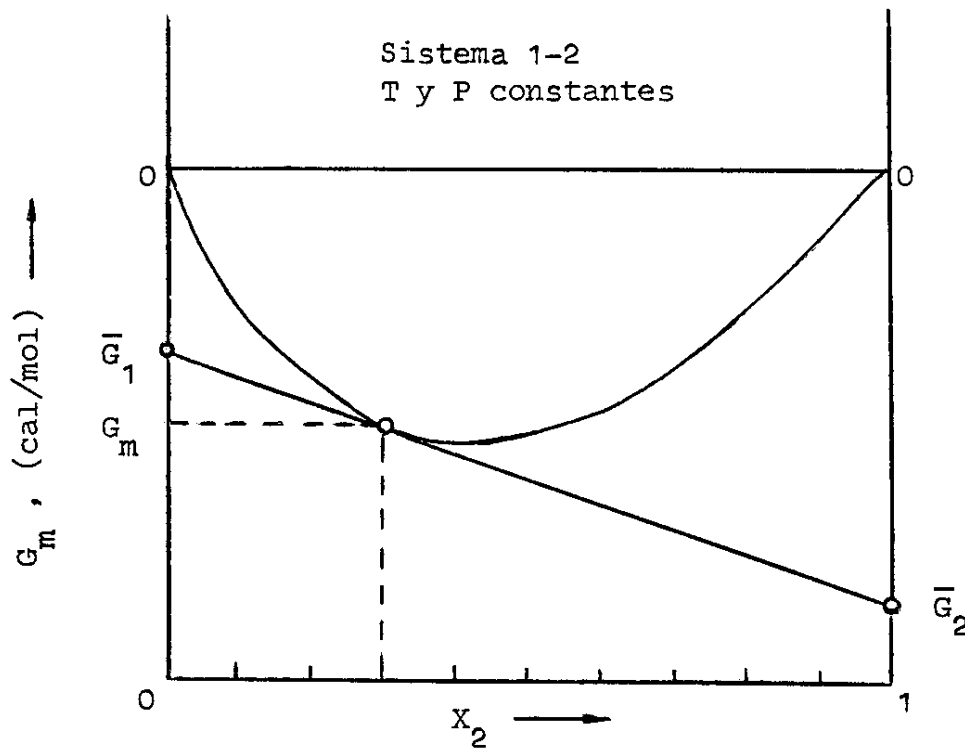


Fig. 2 Energía libre molar,  $G_m$ , en función de fracción molar,  $X_2$ .

## 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,  $p_i^\circ$ , a la misma temperatura, asumiendo un comportamiento ideal de la fase gaseosa:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}$$

### DEFINICION DE ACTIVIDAD EN TERMINOS DEL POTENCIAL QUIMICO.

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

donde  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico de la sustancia pura  $i$  líquida o sólida y  $\mu_i$  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  $\mu_i^\circ$ .

Cuando  $\mu_i^\circ$  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:  $i_{(l)} = i_{(solución)}$  es:

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

y de a) entonces;

$$\mu_i - \mu_i^\circ = \mu_i^\circ + RT \log a_i - \mu_i^\circ = RT \log a_i$$

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,  $\gamma_i$ .

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,  $\gamma_i$ ,

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i}$$

Entonces:

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

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

Asumiendo que  $i_{(g)}$  es una solución ideal,

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

POTENCIAL QUIMICO DE UN GAS IDEAL (PERFECTO).

En general: 
$$\mu_i^\circ = \mu_i^* + RT \log(p_i^\circ / p_i^*) \quad ,$$

donde  $\mu_i^*$  es el potencial químico del gas puro i a 1 atm de presión, así  $p_i^* = 1 \text{ atm}$

$p_i^\circ$  es la presión parcial de i en la fase gaseosa correspondiente a  $\mu_i^\circ$  ,

$p_i^*$  es la presión parcial de i en la fase gaseosa correspondiente a  $\mu_i^*$  .

Si consideramos ahora:

d) 
$$\underline{i_{(l)} = i_{(g)}}$$

$$\therefore \mu_i^\circ = \mu_i^* + RT \log p_i^\circ$$

$p_i^\circ$  es la presión parcial de i gas sobre i líquido puro.

Bien, ahora consideramos:

e) 
$$\underline{i_{(solución)} = i_{(gas)}}$$

$$\therefore \mu_i = \mu_i^* + RT \log p_i$$

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

f) 
$$\underline{i_{(l)} = i_{(l,solución)}} \quad \text{ver inciso b)}$$

$$\Delta G = G_i^M = RT \log a_i = \mu_i - \mu_i^\circ = \Delta\mu_i \quad .$$

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

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



$$\log a_i = \log p_i - \log p_i^\circ$$

o bien:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}$$

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

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

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

b) El calor molar de mezcla es igual a cero,

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

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 composiciones, siempre que la fase gaseosa obedezca a la ley de los gases ideales y en consecuencia, las presiones parciales y las fugacidades son iguales.

Ley de Raoult:

$$a_i^{(ID)} = X_i \quad ; \quad \gamma_i^{(ID)} = 1$$

RELACIONES TERMODINAMICAS PARA UNA SOLUCION IDEAL.

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

Y por tanto, también:

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

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

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

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

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 PARCIALES EN EXCESO.

Las desviaciones que existen 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, de i en la solución.

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

ó sea;  $G_i^{EX} = RT \log a_i - RT \log X_i$  ,

y como  $a_i / X_i = \gamma_i$

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

Una ecuación muy necesaria y muy utilizada para evaluar las desviaciones con respecto al comportamiento ideal.

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

Positiva, si  $\gamma_i > 1$

Negativa, si  $\gamma_i < 1$

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

$$H_i^{EX} = H_i^M - H_i^{M(IDEAL)} \quad \swarrow \quad 0$$

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

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;

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

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

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

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

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

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); pueden obtenerse las cantidades molares parciales en exceso, si las cantidades molares integrales en exceso son conocidas en función de composición;

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

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

## ACTIVIDADES DE RAOULT Y DE HENRY.

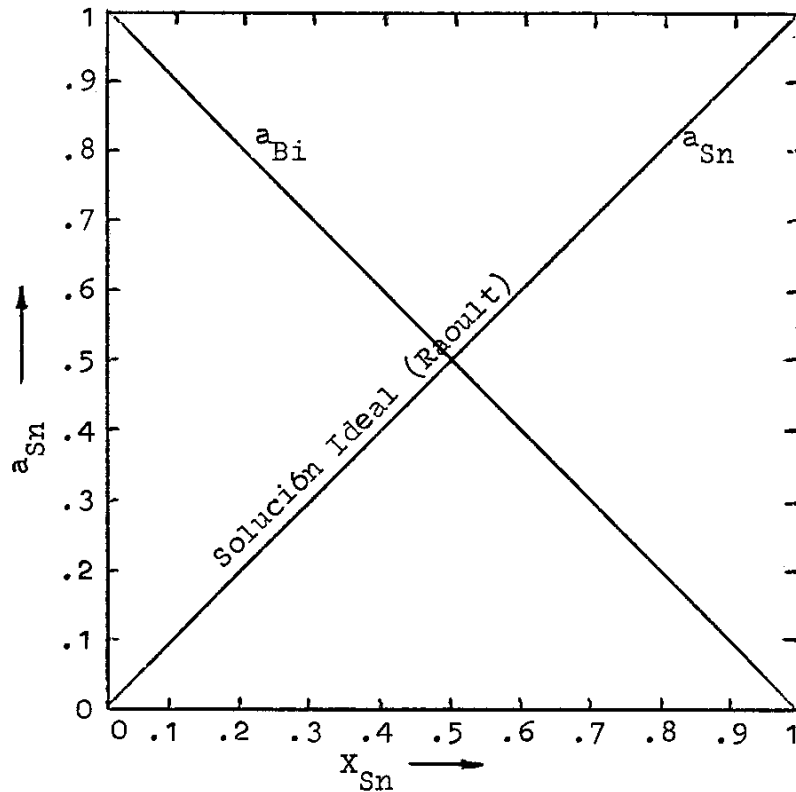
Ya vimos que para soluciones no ideales, se deben hacer correcciones por sus desviaciones de la ley ideal de Raoult. Por eso se definió una función llamada actividad, que en términos del potencial químico es igual a:

$$\mu_A = RT \log a_A .$$

## COMPORTAMIENTO IDEAL DE RAOULT.

Si en una solución compuesta por las sustancias 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 de 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.



ENERGIAS DE INTERACCION (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 ayuda en metalurgia a determinar los cambios en 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 entre B – B. Por ejemplo los sistemas Mg – Bi, Cu – Sn, muestran ese comportamiento, Fig. 4.

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

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

El coeficiente de actividad de A, en la Fig. 4, para cualquier composición, está representado por la separación entre la línea de actividad en solución ideal (diagonal) y la curva de  $a_A$ .

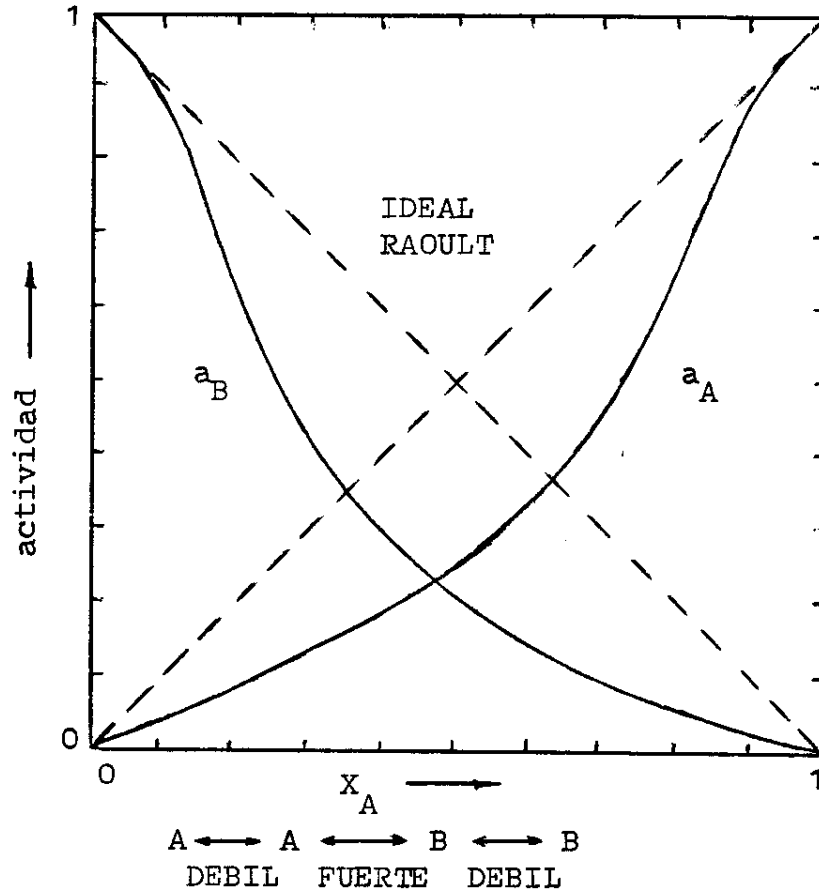


Fig. 4 Desviaciones negativas de la ley de Raoult. Sistema A – B.  $a_i = \gamma_i X_i$

**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 menos 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 son ejemplos de estas desviaciones positivas.

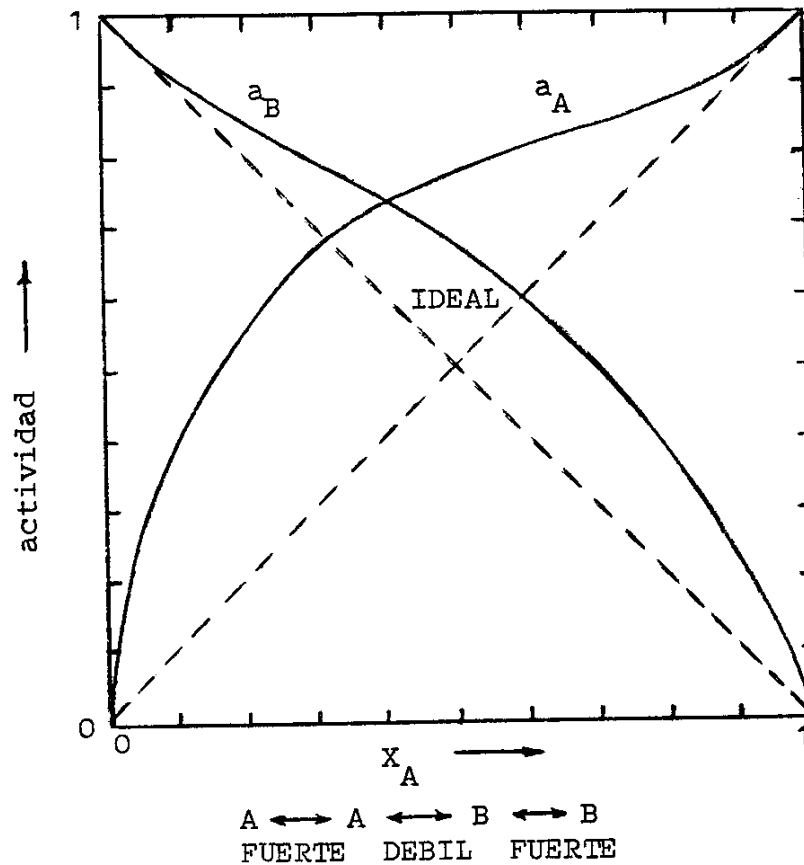


Fig. 5 Desviaciones positivas de la ley de Raoult.  
Sistema A – B.  $a_i = \gamma_i X_i$

#### 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 directamente proporcional a su fracción molar (proporción lineal).

$$\begin{array}{l} p_A = k' X_A \\ a_A = k X_A \end{array}$$

Ley de Henry.

En muchos cálculos metalúrgicos no es necesario asumir, o tomar a la sustancia pura como el estado estándar. 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.

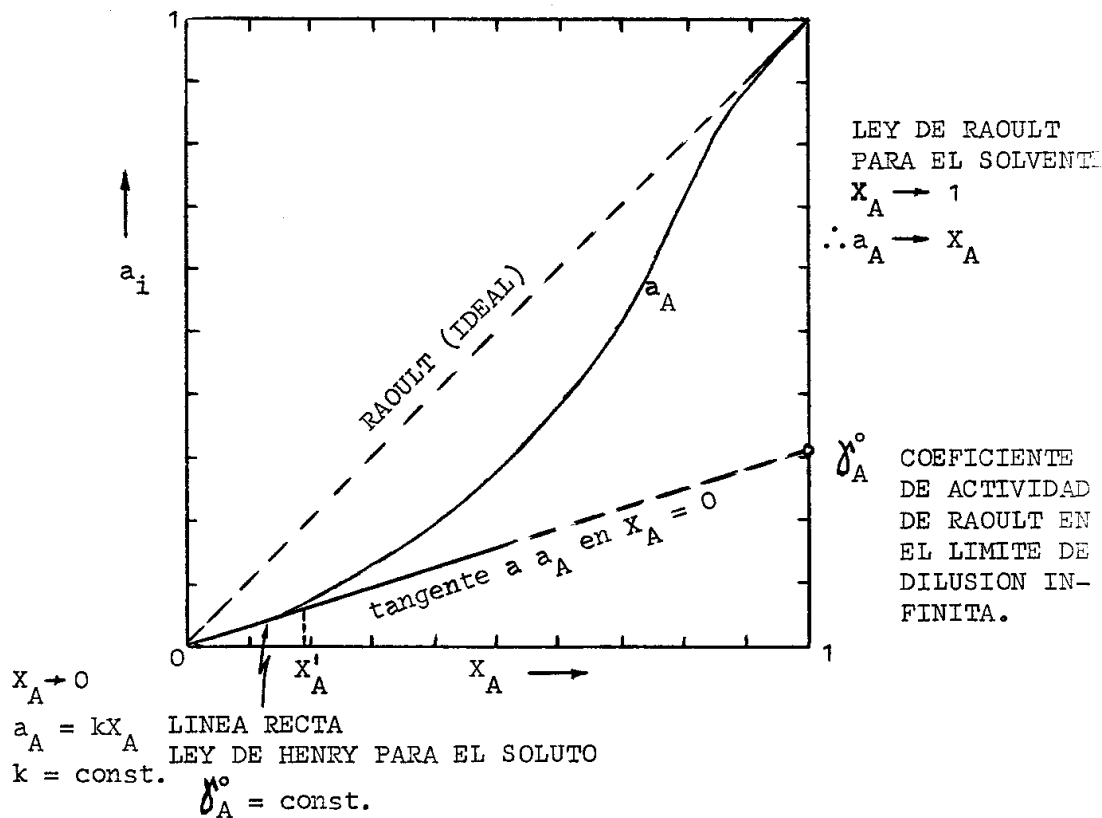


Fig. 6 La ley de Henry para comportamiento del soluto en el límite de dilución infinita.

El coeficiente de actividad,  $\gamma_A$ , es constante en la región de la línea recta donde  $X_A \rightarrow 0$ , porque allí  $a_A = kX_A$ , entonces  $\gamma_A \rightarrow \gamma_A^\circ = \text{Const.}$

$\gamma_A^\circ$  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 mas adelante la aplicación de la actividad de Henry y sus estados estándar 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.

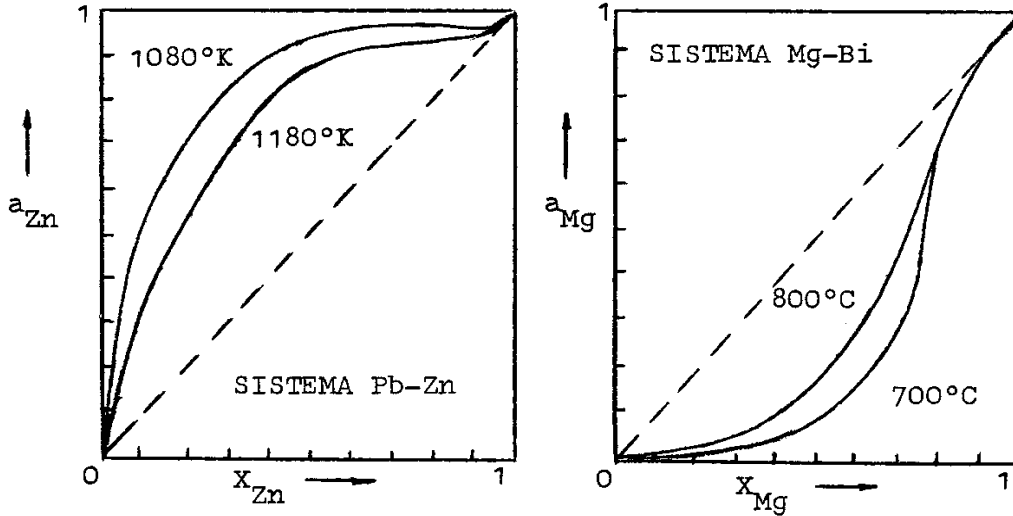


Fig. 7 Variación de la actividad de un componente con la temperatura.

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

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

Pero si varía T, también variará  $a_i$ , según:

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

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

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



o sea:

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

entonces:

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

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, 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.

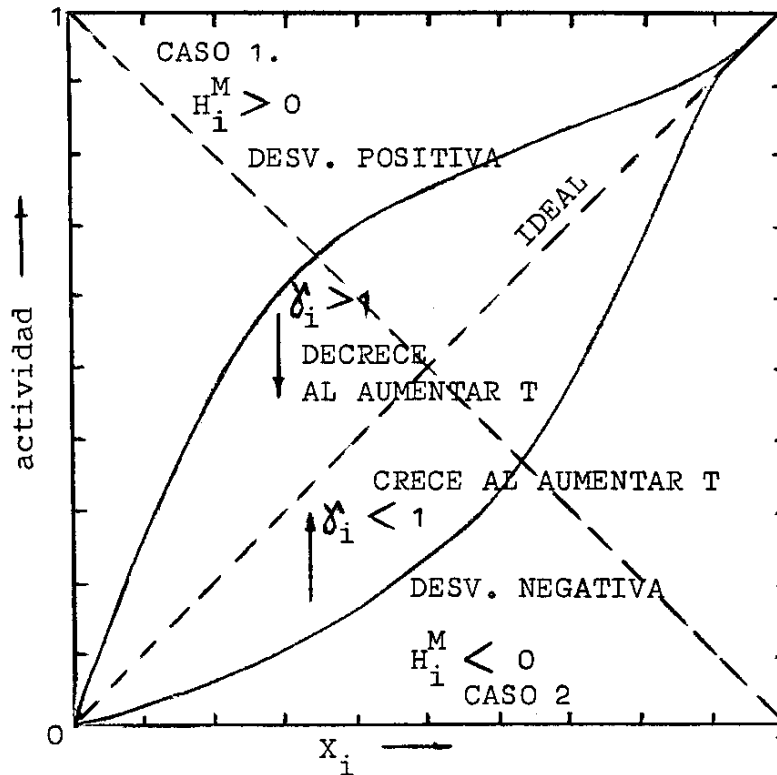


Fig. 8 Variación de la actividad del componente  $i$  con la temperatura.

2. Cuando  $H_i^M < 0$ , desviación negativa de la ley de Raoult, entonces  $\gamma_i^{T_2} > \gamma_i^{T_1}$ , el coeficiente de actividad crecerá a medida que aumente la temperatura, y la curva de actividades se acercará también hacia la línea de Raoult, Fig. 8

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

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 mezcla en una solución binaria está dada por:

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 \quad (17)$$

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), queda:

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

dividiendo entre el número total de moles:

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

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

Bien, la definición de actividad dá:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln a_i \quad ,$$

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 también:

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

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  $a_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $f_i$ , 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 puede ser 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 podemos asumir que ésta permite la evaluación directa de la actividad de un componente a partir de la del otro:

$$\ln a_1 = - \int_{X_1=1}^{X_1=X_1} \left( \frac{X_2}{X_1} d \ln a_2 \right) \quad .$$

Sin embargo existe un problema; cuando  $X_1=0$ , el integrando se aproxima al infinito,  $X_2/X_1 = \infty$  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 área bajo la curva dará  $\ln a_2$  entre los límites correspondientes, pero llegando estos a infinito, la dificultad es notoria, Fig. 9.

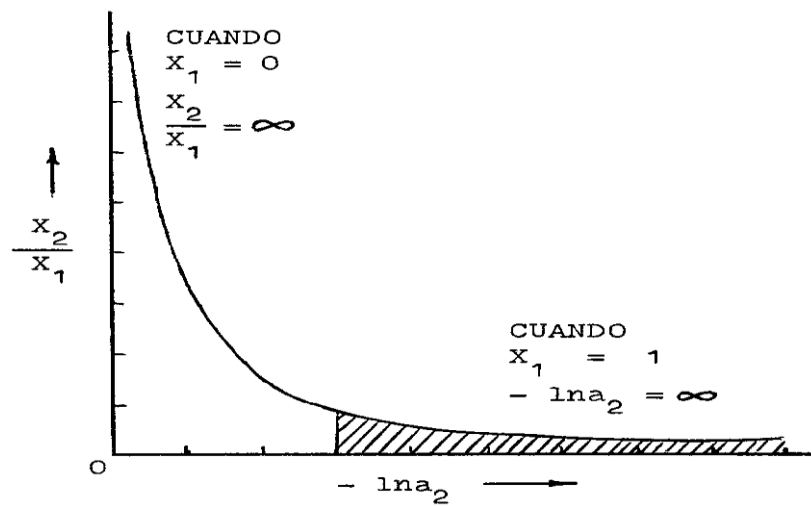


Fig. 9 Integración gráfica de la ecuación de Gibbs – Duhem. La dificultad es notoria.

INTEGRACION POR PARTES.

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

Así, tomando esta vez la ecuación:

$$X_1 dG_1^M + X_2 dG_2^M = 0 \quad ,$$

y aplicando la integración por partes;

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

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

entonces:

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

haciendo:

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

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

y también:

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

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

Como  $G_2^{EX} = RT \log \gamma_2$  en (23), sea entonces:

$$\alpha_i = \frac{RT \log \gamma_i}{(1-X_i)^2} \quad , \quad \text{la función alpha.}$$

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

la integración se ha simplificado; graficando ahora  $\alpha_i$  contra composición, se observa que los límites son finitos en todo el rango de composiciones; Fig. 10.

Cuando  $X_2 = 0$ , en el límite de dilución infinita;

$$\alpha_2 = RT \log \gamma_2^\circ.$$

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

$$RT \log \gamma_1^\circ = \int_{X_2=0 (X_1=1)}^{X_2=X_2 (X_1=X_1)} \alpha_2 dX_2$$

mostrando que  $\log \gamma_i^\circ$  es el valor promedio de  $\alpha_2$  sobre todo el rango de composiciones.

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

PROPIEDADES PARCIALES EN FUNCION DE ALPHA.

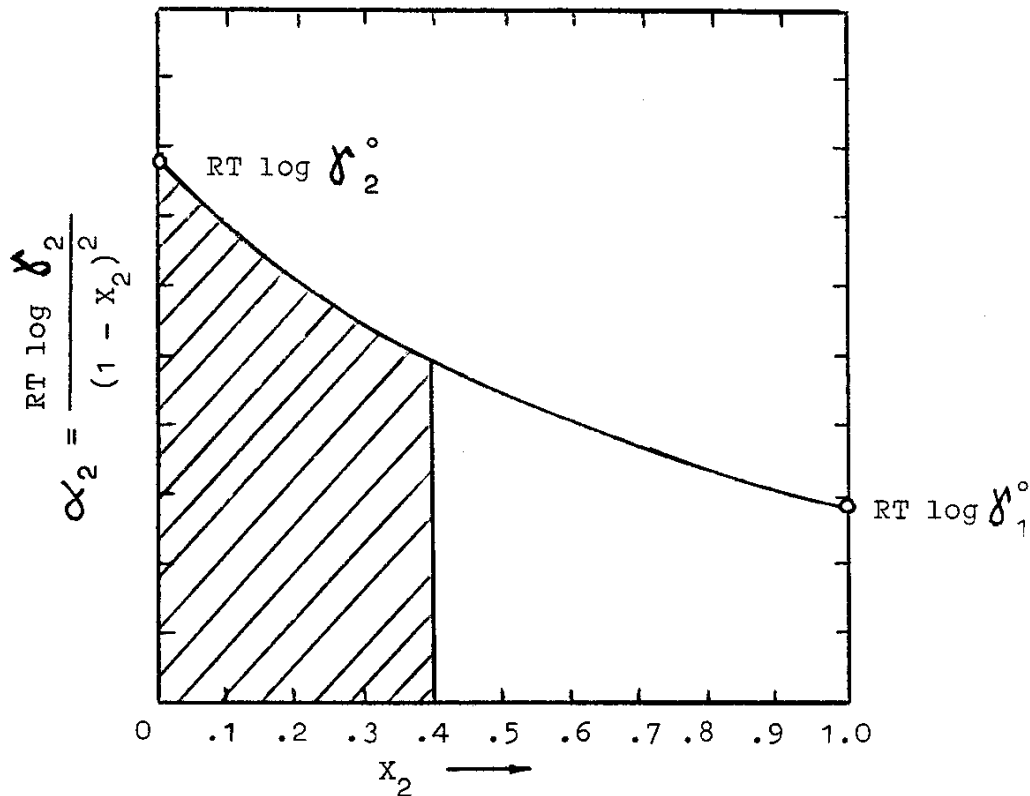


Fig. 10 Determinación de  $\gamma_2$  conociendo  $\gamma_1$ , empleando la función  $\alpha_i$

para la integración de la ecuación de Gibbs – Duhem.

En una solución binaria:

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

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

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  $\beta_i$ :

$$\beta_2 = \frac{H_2^M}{(1 - X_2)^2}$$

e integrando la ecuación de Gibbs – Duhem en términos de  $H_i^M$ , se tiene:

$$H_1^M = -X_1 X_2 \beta_2 + \int_{X_2=0}^{X_2=X_2} \beta_2 dX_2 \quad ,$$

entonces,

$$TS_1^{EX} = H_1^M - G_1^{EX} \quad .$$

Las propiedades integrales también pueden obtenerse 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;

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

similarmente,

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

luego,

$$TS^{EX} = H^M - G^{EX} .$$

**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:

$$\begin{aligned} H^M &\neq 0 \\ H_A^M &\neq 0 , H_B^M &\neq 0 \\ S_A^M &= -R \log X_A \\ S^M &= -R(X_A \log X_A + X_B \log X_B) \\ S_A^{EX(REG)} &= 0 \end{aligned}$$

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

Como: 
$$G^{EX} = G^M - G^{M(IDEAL)} = H^M - TS^{EX} ,$$

Siendo  $S^{EX} = 0$  para 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 alpha 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 TI – Sn, SnS – FeS, las matas de cobre, algunas escorias, el sistema PbS – Cu<sub>2</sub>S, etc.

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

$$\boxed{G^{EX} = H^M = \alpha X_A X_B} \quad \text{para una solución binaria regular.}$$

## 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 limitrofe 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 conocen  $(C - 1)$  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, el número total de variables que debe conocerse está dado por:

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

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, a temperatura y presión constantes, deben ser iguales:

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

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, ... N en las fases a equilibrio, están dados por:

$$\mu_A^1 = \mu_A^2 = \dots = \mu_A^P$$

$$\mu_B^1 = \mu_B^2 = \dots = \mu_B^P$$

$$\mu_N^1 = \mu_N^2 = \dots = \mu_N^P$$

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  $H_2O$ , el número de componentes será 3 (Fe, O, H), 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, están determinados 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.

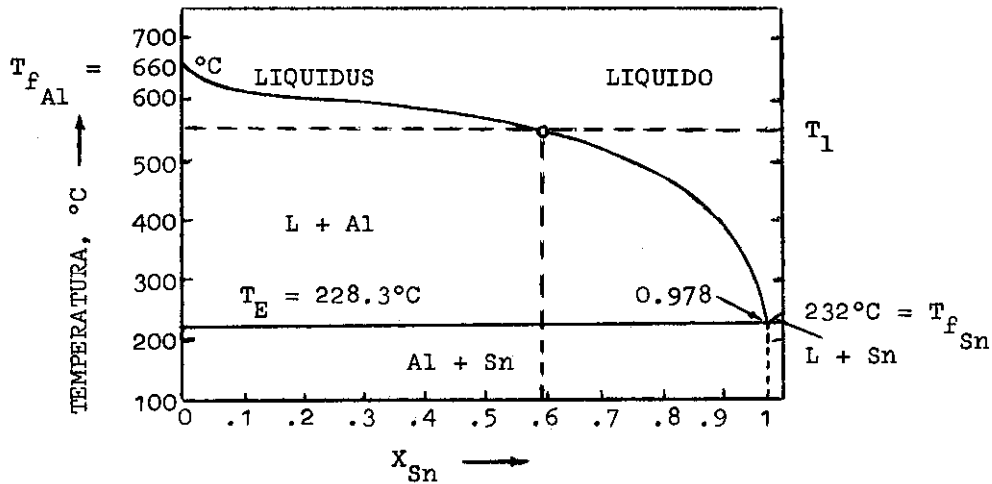


Fig. 11 Sistema Sn – Al. Diagrama de fases.

A partir de este diagrama de fases, pueden obtenerse muchos datos termodinámicos del sistema Sn – Al. Sea T<sub>L</sub> la temperatura a la cual se pretende calcular la actividad de aluminio, a<sub>Al</sub>, en la fase líquida sobre la línea liquidus.

Condiciones de equilibrio:

$$\begin{aligned} \text{Presiones,} & \quad P_{(s)} = P_{(l)} \\ \text{Temperaturas,} & \quad T_{(s)} = T_{(l)} \\ \text{Potenciales químicos,} & \\ & \quad \mu_{Al(s)} = \mu_{Al(l)} \quad \text{a } T_L \\ & \quad \mu_{Sn(s)} = \mu_{Sn(l)} \quad \text{a } T_L \end{aligned}$$

Expandiendo los potenciales químicos:

$$\mu_{Al(l)}^\circ + RT \ln a_{Al(l)}^{LIQ} = \mu_{Al(s)}^\circ + RT \ln a_{Al(s)}^{SOLIDO}$$

Potencial químico de Al sobre enfriado a  $T_L$  = Potencial químico de Al puro sólido a  $T_L$ .

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

$$RT_L \ln a_{Al(liq)}^{LIQ.} = \mu_{Al(s)}^{\bullet} - \mu_{Al(l)}^{\circ}$$

ó bien,

$$R \ln a_{Al(liq)}^{LIQ.} = \frac{\mu_{Al(s)}^{\bullet}}{T_L} - \frac{\mu_{Al(l)}^{\circ}}{T_L} .$$

Derivando parcialmente respecto a  $T_L$  :

$$R \frac{\partial \ln a_{Al(l)}^{LIQ.}}{\partial T_L} = \frac{\partial \left( \frac{\mu_{Al(s)}^{\bullet}}{T_L} \right)}{\partial T_L} - \frac{\partial \left( \frac{\mu_{Al(l)}^{\circ}}{T_L} \right)}{\partial T_L}$$

Y como el potencial químico (estándar) de aluminio puro líquido es:

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

y el potencial químico (estándar) de aluminio puro sólidos es:

$$\mu_{Al(l)}^{\bullet} = G_{Al(l)}^{\bullet} = H_{Al(l)}^{\bullet} - TS_{Al(l)}^{\bullet} ,$$

entonces:

$$R \frac{\partial \ln a_{Al(l)}^{LIQ.}}{\partial T_L} = -\frac{H_{Al(s)}^{\bullet}}{T_L^2} + \frac{H_{Al(l)}^{\circ}}{T_L^2} = \frac{H_{Al(l)}^{\circ} - H_{Al(s)}^{\bullet}}{T_L^2}$$

donde  $H_{Al(l)}^{\circ} - H_{Al(s)}^{\bullet}$  es el calor de fusión de aluminio a  $T_L$ ,  $\Delta H_{fAl}$ , de modo que:

$$\boxed{R \frac{\partial \ln a_{Al(l)}^{LIQ.}}{\partial T_L} = \frac{\Delta H_{fAl} |_{T_L}}{T_L^2}} \quad (27)$$

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

Para conocer  $\Delta H_{fAl}$  a  $T_L$ , consideremos como estándar a la entalpía de fusión de Al puro y realicemos la siguiente integración:

$$\Delta H_{f_{AI}} \Big|_{T_L} = \Delta H_{f_{AI}}^\circ + \int_{T_{f_{AI}}}^{T_L} (C_{p_{AI(l)}} - C_{p_{AI(s)}}) dT$$

ó sea:

$$\boxed{\Delta H_{f_{AI}} \Big|_{T_L} = \Delta H_{f_{AI}}^\circ + \int_{T_{f_{AI}}}^{T_L} \Delta C_{p_{AI}} dT} \quad (28)$$

Tomemos el caso en el que  $\Delta C_{p_{AI}} = A + BT$  e integrando (28), resulta:

$$\Delta H_{f_{AI}} \Big|_{T_L} = \Delta H_{f_{AI}}^\circ \Big|_{T_{f_{AI}}} + A(T_L - T_{f_{AI}}) + \frac{B}{2}(T_L^2 - T_{f_{AI}}^2) \quad , \quad \text{y reemplazando en (27) ,}$$

$$R \frac{\partial \ln a_{A(l)}^{LIQ.}}{\partial T_L} = \frac{\Delta H_{f_{AI}} \Big|_{T_L} + A(T_L - T_{f_{AI}}) + \frac{B}{2}(T_L^2 - T_{f_{AI}}^2)}{T_L^2}$$

Como la única variable independiente es  $T_L$  , esta expresión se escribe como:

$$R d \ln a_{A(l)}^{LIQ.} = \frac{\Delta H_{f_{AI}} \Big|_{T_L} + A(T_L - T_{f_{AI}}) + \frac{B}{2}(T_L^2 - T_{f_{AI}}^2)}{T_L^2} dT_L$$

Dividiendo entre R e integrando, obtenemos abajo la ecuación (29) :

$$\ln a_{A(l)}^{LIQ.} = \frac{\Delta H_{f_{AI}}^\circ \Big|_{T_{f_{AI}}}}{R} \left( \frac{1}{T_{f_{AI}}} - \frac{1}{T_L} \right) + \frac{A}{R} \ln \left( \frac{T_L}{T_{f_{AI}}} \right) - \frac{A}{R} T_{f_{AI}} \left( \frac{1}{T_{f_{AI}}} - \frac{1}{T_L} \right) + \frac{B}{2R} (T_L - T_{f_{AI}}) - \frac{B}{2R} T_{f_{AI}}^2 \left( \frac{1}{T_{f_{AI}}} - \frac{1}{T_L} \right) \quad (29)$$

Conocida de este modo la actividad de un componente,  $a_{AI}$  en el ejemplo, en la línea líquidus a  $T_L$  , se puede obtener la actividad del otro componente,  $a_{Sn}$  , en el líquidus a  $T_L$  , 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 fases, 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 Figs. 12 y 13 muestran ejemplos típicos de estimación de actividades en la forma indicada.

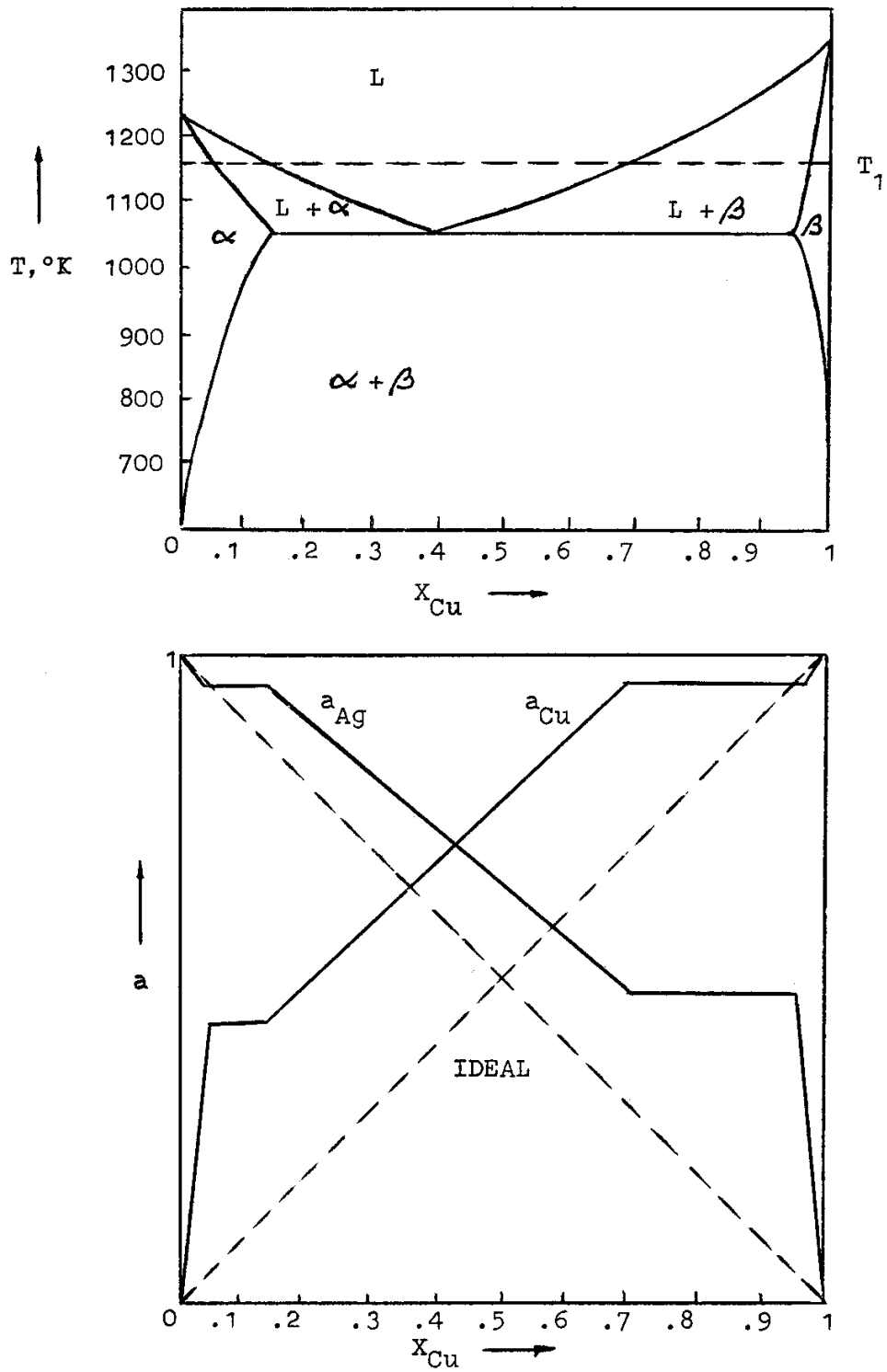


Fig. 12 Esquemización de las líneas de actividad en el sistema Cu – Ag a  $T_1$  a partir del diagrama de fases, asumiendo  $H^M > 0$ .

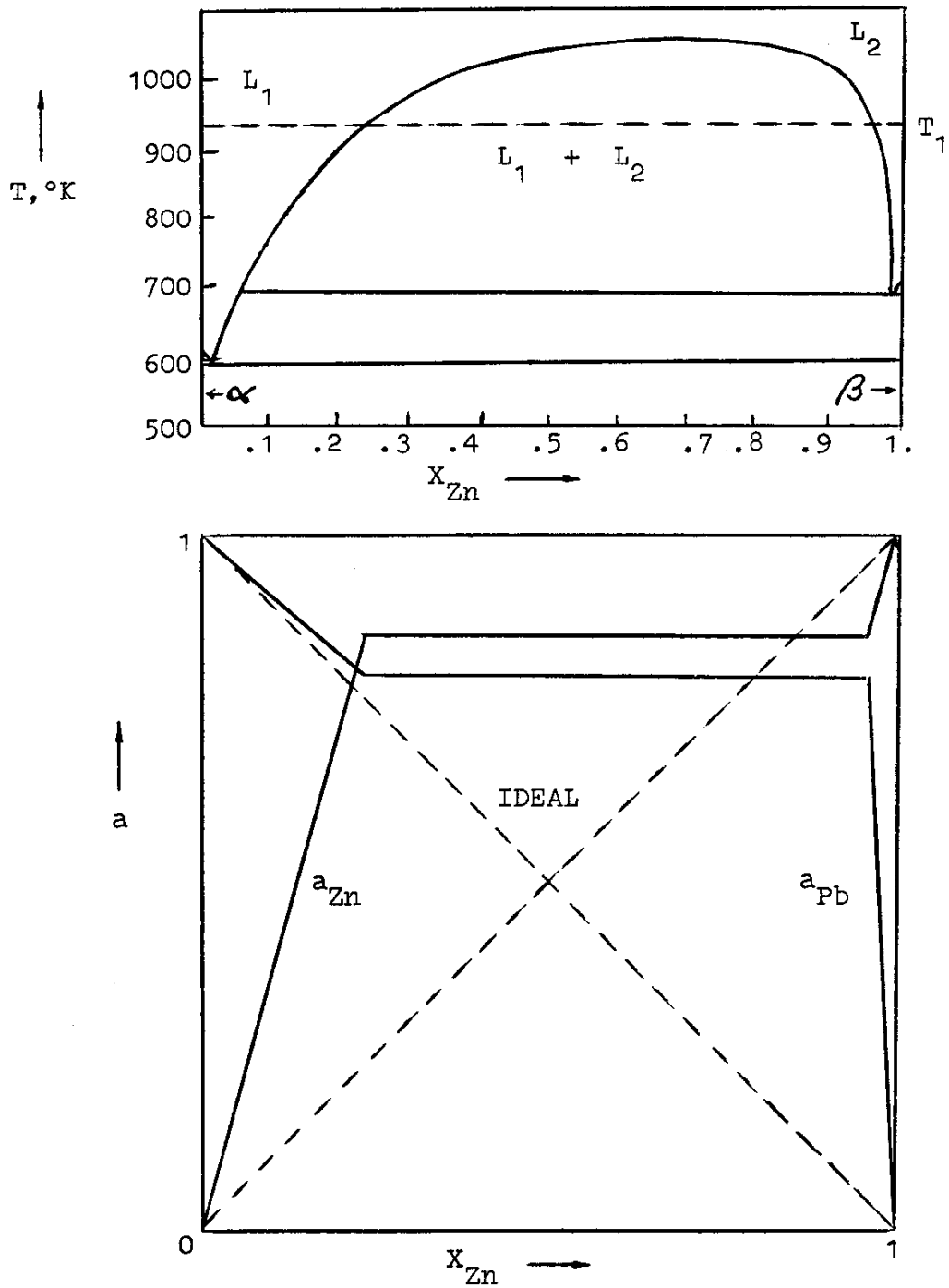


Fig. 13 Esquemización de las líneas de actividad en el sistema Pb – Zn a  $T_1$  a partir del diagrama de fases (zona de inmiscibilidad).  $H^M > 0$ .

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 sus 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 estos presentan, es decir, cuando no existen solubilidades terminales en las fases sólidas, o cuando por ser estas 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 TI – Sn, PbS – Cu<sub>2</sub>S, SnS – FeS y otros.

Por ser simple el cálculo de los diagramas de fases 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 sustancia *i* ;

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

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

a la temperatura de fusión de *i* ,  $T_{fi}$  , se tiene:

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

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:

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

por tanto;

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

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

$$\Delta H_f^\circ|_T = \Delta H_f^\circ|_{T_f} + \int_{T_f}^T \Delta C_p dT$$

y por tanto

$$\Delta S_f^\circ|_T = \Delta S_f^\circ|_{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT .$$

Pero, puesto que en la mayoría de los casos  $\Delta H_f^\circ$  varía muy poco con la temperatura,  $\Delta G_f^\circ$  a cualquier otra temperatura  $T$ , menor a  $T_f$  puede aproximarse según:

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

o lo que es lo mismo:

$$\Delta G_f^\circ|_T \approx \Delta S_f^\circ|_{T_f} (T_f - T)$$

Esta variación de la energía libre de fusión de  $i$  con la temperatura se puede aplicar al cálculo del diagrama de fases de 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:

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

y

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

Pero para una solución regular:

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

y como  $\alpha$  y  $R$  son constantes,

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

Resolviendo esta ecuación por  $T$ , resulta la expresión:

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



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

Estos datos para el diagrama SnS – FeS, son:

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

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

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

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.

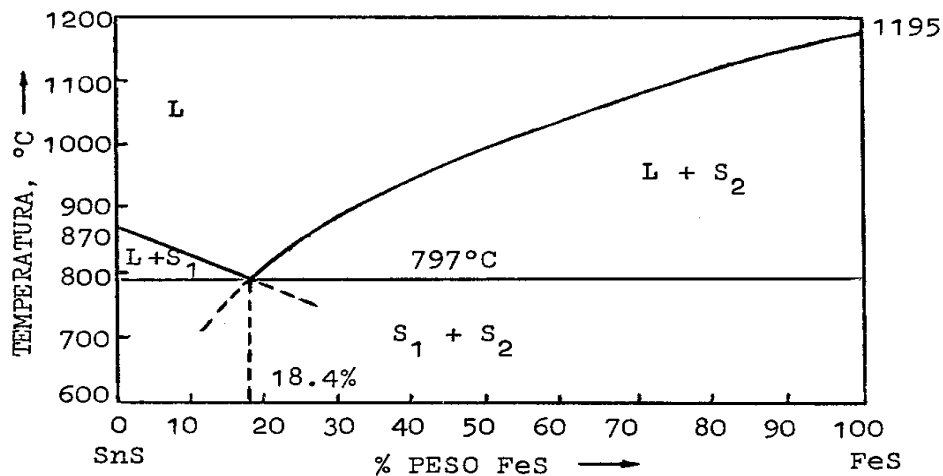


Fig. 14 Diagrama de fases SnS – FeS, calculado termodinámicamente con el modelo de solución regular.

(Ref. Davey, T.R.A., and Joffré, J.E., Trans. I.M.M., Sec. C, no. 79, 1973).

## EQUILIBRIOS DE REACCION

Comenzaremos repitiendo o recordando algunos conceptos que se aclararán más a lo largo de éste y del 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  $\Delta G^\circ$  es la energía libre estándar de reacción y K la constante de equilibrio. Esta es la relación termodinámica más frecuentemente usada en las consideraciones del equilibrio químico.

Puesto que  $\Delta G^\circ$  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  $\Delta G^\circ$  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 estándar está a 1 atm de presión total, entonces  $dP = 0$  y

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

como

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

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

sustituyendo en (30):

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

$$T d\Delta G^\circ - \Delta G^\circ dT = -\Delta H^\circ dT$$

que es la ecuación de Gibbs – Helmholtz, válida a presión constante, sin restricción de estados estándar.

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  $d(\Delta G^\circ / T)$ :

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

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

y como

$$\frac{dT}{T^2} = -d(1/T) \quad ,$$

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

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

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

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

Ecuación de Van't Hoff

Si  $\Delta H^\circ$  se expresa en función de temperatura, esta ecuación puede integrarse en la misma forma que la de Clausius – Clapeyron.

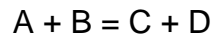
**EL PRINCIPIO DE LE-CHATELIER.** La ecuación de Van't Hoff, o ley de Vant Hoff del equilibrio móvil dice: "Cuando se eleva la temperatura de un sistema en equilibrio, ocurre una reacción dentro del sistema, que está acompañada por la absorción de calor. Inversamente, cuando se disminuye la temperatura, 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 la 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:



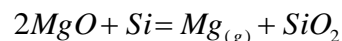
$$\text{Velocidad de reacción a la derecha} = k_1 \times C_A \times C_B ,$$

$$\text{Velocidad de reacción a la izquierda} = k_2 \times C_C \times C_D .$$

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 mas 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 sacado del sistema, la reacción nunca llegará a equilibrio y procederá en efecto hasta completarse.

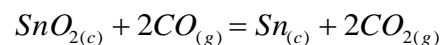
Ejemplo; si la reacción:



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

#### ANALISIS TERMODINAMICO DE REACCIONES METALURGICAS.

Consideremos la reacción de reducción de casiterita:



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

Suponiendo que se conoce un valor numérico de  $\Delta G^\circ$  a una temperatura 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 estándar:

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

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

El coeficiente numérico 4.576, es una de las constantes más usadas en 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;

$$K = \frac{a_{Sn} \times a_{CO_2}^2}{a_{SnO_2} \times a_{CO}^2} .$$

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<sub>2</sub>) se comporta idealmente, de modo que entonces las actividades de CO y CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa, pueden ser reemplazadas por sus presiones parciales. También a esta temperatura, las solubilidades de CO y CO<sub>2</sub> en estaño metálico y en casiterita, se pueden ignorar. Asumimos así mismo 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 los rangos de temperatura y presión considerados;

$$a_{SnO_2(c)} = 1 \quad , \quad a_{Sn} = 1 \quad .$$

De modo que;

$$K = \left[ \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right]^2$$

o bien:

$$K^{1/2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad ,$$

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<sub>2</sub>.

La segunda ecuación que relacione estas dos incógnitas será:

$$p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm} \quad ,$$

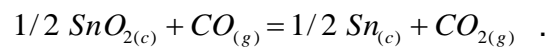
de donde:

$$p_{CO} = p_{CO_2} / K^{1/2} \quad \text{y} \quad p_{CO_2} = K^{1/2} \times p_{CO}$$

$$p_{CO} = \frac{(1 - p_{CO_2})}{K^{1/2}} \quad , \quad p_{CO_2} = K^{1/2}(1 - p_{CO_2})$$

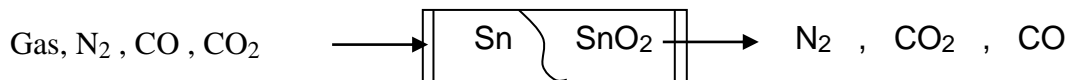
$$\boxed{p_{CO} = \frac{1}{(K^{1/2} + 1)} \quad , \quad p_{CO_2} = \frac{K^{1/2}}{(K^{1/2} + 1)}}$$

Bien, consideremos ahora que la reducción de casiterita por medio de CO gas se efectúa en un reactor horizontal a través del cual pasa una mezcla de gases N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> en diferentes proporciones. Analicemos qué sucede, y para esto simplifiquemos la ecuación a:



Así K será igual directamente a la razón de presiones parciales de CO y CO<sub>2</sub> ,

$$K = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$



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

Pueden ocurrir tres casos:

1. Si  $\left[ \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right]_{\text{Corriente de gas}} = K$  ; no ocurre una reacción neta. EQUILIBRIO.

2. Si  $\left[ \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right]_{\text{Corriente de gas}} > K$  ; quedará solo SnO<sub>2</sub>, la reacción irá de derecha a izquierda: SnO<sub>2</sub>  $\longleftarrow$  Sn , OXIDACION.

3. Si  $\left[ \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right]_{\text{Corriente de gas}} < K$  ; quedará solo Sn, la reacción irá de izquierda a derecha:  $\text{SnO}_2 \longrightarrow \text{Sn}$  , 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.

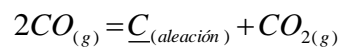
LA ACTIVIDAD DE HENRY Y SUS ESTADOS DE REFERENCIA. Existen varios estados de referencia que pueden tomarse como estados estándar para la actividad de Henry igual a la unidad.

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  $X_A = 1$ ,
- cuando  $M_A = 1$ , para una solución molar (M).

El primer caso es el más usado en procesos de metalurgia, 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 carbono entre las fases gaseosa y aleación está representada según:



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

$$K = a_{\text{C}(aleación)} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2}$$

y

$$a_{\text{C}(aleación)} = K \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$$

la actividad del carbono disuelto en la aleación se conoce entonces, conociendo J y determinando la razón  $p_{CO}^2 / p_{CO_2}$  de equilibrio.  $\underline{\text{C}}$  significa que la concentración de carbono en hierro líquido es muy baja y próxima al 1%.

EL ESTADO ESTANDAR 1%. Tomemos como ejemplo el sistema Fe – Si. La proporción de Si en el Fe líquido es muy baja, generalmente menor al 1% (a no ser que se trate de ferrosilicio), en este caso entonces, se debe aplicar la ley de Henry.

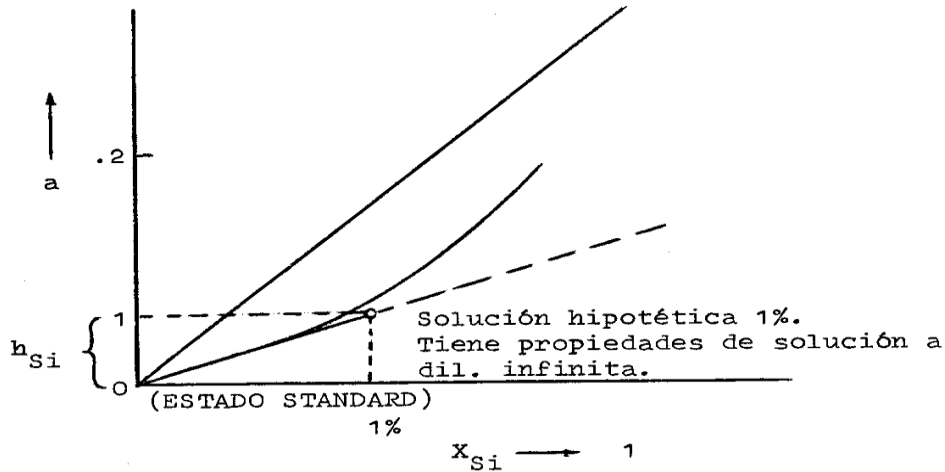


Fig. 15 Si en Fe líquido. Estado estándar 1%.

La actividad de Si en Fe líquido, relativa al estado estándar 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,

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

o bien:

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

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

Entonces la relación puede aproximarse a:



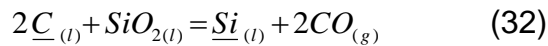
$$X_{Si} = \frac{\%Si \left( \frac{P.A. Fe}{100} \right)}{P.A. Si} \quad (31)$$

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

$$f_{Si} = \frac{h_{Si}}{\%Si} .$$

Lo que significa que existe una relación lineal entre  $X_{Si}$  y  $h_{Si}$ .  $f_{Si}$  será igual a 1 en el límite de %Si  $\rightarrow 0$  .

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



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

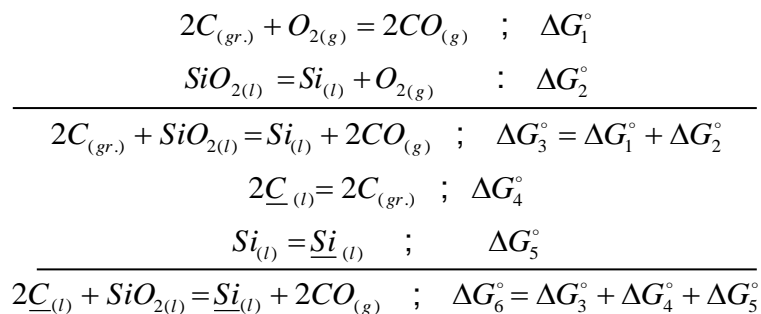
El carbono desplaza al silicio en hierro fundido y el silicio pasa a la escoria.

$$K = \frac{P_{CO}^2 \times h_{Si}}{a_{SiO_2(escori\grave{a})} \times h_C^2} = \frac{P_{CO}^2}{a_{SiO_2(escori\grave{a})}} \times \frac{f_{Si} \times \%Si}{(f_C \times \%C)^2} .$$

Como las concentraciones de Si y c en Fe líquido son muy diluidas,  $f_{Si} = 1$  y  $f_C = 1$ , entonces;

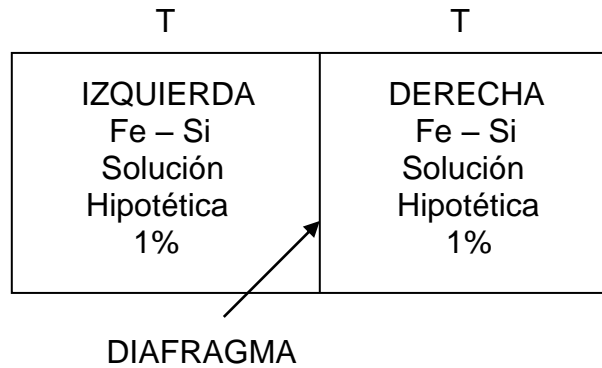
$$\%Si = \frac{K(C)^2 a_{SiO_2(escori\grave{a})}}{P_{CO}^2} ,$$

donde K es la constante de equilibrio de la reacción (32). Para conocer K es necesario conocer  $\Delta G^\circ$  de la reacción, o bien las energías libres estándar de formación de CO y SiO<sub>2</sub> :



$\Delta G_1^\circ$  y  $\Delta G_2^\circ$  se obtienen de las tablas de energías libres de formación de compuestos en función de temperatura, luego es fácil evaluar  $\Delta G_3^\circ$ . ¿Pero cómo se obtienen  $\Delta G_4^\circ$  y  $\Delta G_5^\circ$ ?

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



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

$$\mu_{Si}^{Izq.} = \mu_{Si}^{Der.}$$

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

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

0 porque  $h_{Si} = 1$  (estado estándar 1%)

La actividad de Si en la aleación está dada por la composición de Si,  $X_{Si}$  correspondiente al 1% en peso, multiplicada por el coeficiente de actividad en el límite de dilución infinita,  $\gamma_{Si}^\circ$ , porque  $Si = 1\%$  y la energía libre  $\Delta G_5^\circ$  no es otra cosa que la energía libre de solución de Si en Fe:

$$\Delta G_5^\circ = \mu_{Si}^\bullet - \mu_{Si}^\circ = RT \log(X_{Si}|_{1\%} \times \gamma_{Si}^\circ)$$

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

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

En forma similar,  $\Delta G_4^\circ$  para el paso de carbono 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  $\Delta G_6^\circ = \Delta G_3^\circ + \Delta G_4^\circ + \Delta G_5^\circ$ .

Ahora conviene también hablar acerca de la solubilidad de ciertos gases, particularmente los gases bimoleculares o cuyas moléculas son diatómicas, tales como H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, en metales sólidos o líquidos:

LA LEY DE SIEVERT. La solubilidad de gases diatómicos - H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>,... – en metales líquidos (ó sólidos) es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial del gas.

Ejemplo;

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

$$K = \frac{a_H}{P_{H_2}^{1/2}} = \frac{(f_H \times \%H)}{P_{H_2}^{1/2}} = \frac{\%H}{P_{H_2}^{1/2}}$$

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

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

## USO DE DATOS TERMODINAMICOS TABULADOS

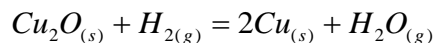
Es usual representar datos termodinámicos en forma tabular en lugar de hacerlo en forma analítica, esto se debe a que es con frecuencia inadecuada la representación empírica de  $\Delta C_p$ .

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.

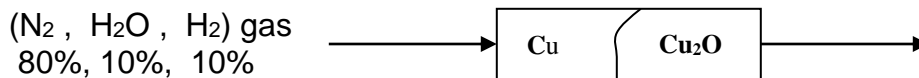
Las principales fuentes de datos tabulados de interés metalúrgico son: Termoquímica Metalúrgica de Kubashevski, Evans y Alcock; Tablas Termoquímicas Janaf, editadas por Stull, Prohpet, *et. al.*; Valores Seleccionados de Propiedades Termodinámicas de Metales y Aleaciones, de Hultgren, Orr, Anderson y Kelley; Contribuciones a los Datos sobre Metalurgia Teórica, de K.K. Kelley; Propiedades Termoquímicas de Sustancias Inorgánicas, por Barin, I., Knacke, O. y Kubashevski, O.; Propiedades Termodinámicas de 65 Elementos, sus Oxidos, Haluros, Carburos y Nitratos, por C.E. Wicks y F.E. Block; Varias contribuciones metalúrgicas de Kellogg, H.H., Varias contribuciones metalúrgicas de Elliott, etc.

El software con que se cuenta actualmente es muy variado y abundante, destacando la información termodinámica de los paquetes: TAPP, Thermochemical and Physical Properties, de ES Microwave; HSC Chemistry for Windows, de Outokumpu Research; el software Australiano METSIM y las conexiones que ofrecen a través de Internet las Bibliotecas de los principales Centros de Investigación y Universidades en el mundo.

Consideremos la reacción:



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



El esquema es únicamente para fines explicativos.  
La constante de equilibrio para la reacción es:

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$$

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 de masa en la fase gaseosa;

ESPECIE	INGRESO	SALIDA	$p_i$ , atm
$N_2$	80	80	$(80/100)P_T$
$H_2$	10	$10 - x$	$((10 - x)/100)P_T$
$H_2O$	10	$10 + x$	$((10 + x)/100)P_T$
Total	100 moles	100 moles	$P_T$

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

$$p_i = X_i P_T$$

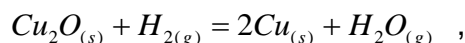
Entonces;

$$K = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{((10 + x)/100)P_T}{((10 - x)/100)P_T} = \frac{10 + x}{10 - x}$$

de donde;

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

De modo que, para conocer cuanto hidrógeno 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  $\Delta G_{form.(H_2O)}^\circ$  y  $\Delta G_{form.(Cu_2O)}^\circ$  se obtienen de las tablas, digamos de Kubaschewski, Evans y Alcock, y la energía libre estándar de la reacción



estará dada por:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{form(H_2)_{(g)}}^\circ - \Delta G_{form(Cu_2O)_{(s)}}^\circ = -RT \log K .$$

**RECOMENDACIONES.** Al obtener datos tabulados de energías libres estándar, presiones parciales, 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  $\Delta G^\circ$  deben estar referidos a un mismo estado de referencia.

Si no se pueden encontrar las energías libres estándar de formación, posiblemente se tengan a mano datos tabulados de calores de formación y entropías de formación a 298°K (25°C), entonces el estudiante deberá recordar que:

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

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

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{298K}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

donde:

$$\Delta H_{298K}^\circ = \Delta H_{form.(H_2O)_{298K}}^\circ - \Delta H_{form.(Cu_2O)_{298K}}^\circ \quad y$$

$$\Delta S_{298K}^\circ = S_{(H_2O)_{298}}^\circ + 2S_{(Cu)_{298}}^\circ - S_{(H_2)_{298}}^\circ - S_{(Cu_2O)_{298}}^\circ$$

donde  $S_{298K}^\circ =$  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:

$$\begin{aligned} (G^\circ - H_{298}^\circ)/T \quad \text{a } 298 \text{ K } \text{ ó} \\ (G^\circ - H_0^\circ)/T \quad \text{a } 0 \text{ K } . \end{aligned}$$

Se ha desarrollado el siguiente procedimiento:

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

Sumando ésta a la identidad  $-d\left(\frac{\Delta H_0^\circ}{T}\right) = -\Delta H_0^\circ d\left(\frac{1}{T}\right)$ , donde  $\Delta H_0^\circ$  es la entalpía de la reacción a la temperatura del cero absoluto, el ° del índice denota estados estándar para los reaccionantes y productos y el subíndice 0 denota 0°K. Debe distinguirse cuidadosamente  $\Delta H_0^\circ$  de  $\Delta H^\circ$ , que es la entalpía de reacción a cualquier temperatura arbitraria.

La suma de las dos identidades anteriores da:

$$d\left(\frac{\Delta G^\circ - \Delta H_0^{\circ T}}{T}\right) = (\Delta H^\circ - \Delta H_0^\circ) d\left(\frac{1}{T}\right) .$$

Integrando ésta desde 0°K hasta cualquier temperatura T,

$$\left(\frac{\Delta G^\circ - \Delta H_0^\circ}{T}\right) - \lim_{T \rightarrow 0} [(\Delta G^\circ - \Delta H_0^\circ)/T] = \int_0^T (\Delta H^\circ - \Delta H_0^\circ) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Puesto que  $\lim_{T \rightarrow 0} [(\Delta G^\circ - \Delta H_0^\circ)/T] = -\Delta S_0^\circ$ , y como  $\Delta S_0^\circ$  (es decir, el cambio de entropía que acompaña a la reacción a 0°K) es cero por la tercera ley, se sigue que:

$$\left(\frac{\Delta G^\circ - \Delta H_0^\circ}{T}\right) = \int_0^T (\Delta H^\circ - \Delta H_0^\circ) d\left(\frac{1}{T}\right) .$$

Como  $(\Delta H^\circ - \Delta H_0^\circ)$  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  $(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$  ó de  $(G^\circ - H_0^\circ)/T$  para cada una de las sustancias involucradas en una reacción química; entonces  $(\Delta G^\circ - \Delta H_0^\circ)/T$ , que es  $\Delta[(G^\circ - H_0^\circ)/T]$ , se obtendrá con facilidad por sustracción o adición, según la reacción considerada.

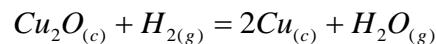
Para cualquier sustancia homogénea de composición fija, podemos escribir entonces una función de energía libre, F.E.L.;

$$\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} = \int_0^T (H^\circ - H_0^\circ) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Aplicando los datos de F.E.L. al ejemplo de la reducción de cuprita por hidrógeno, la energía libre estándar 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;

$$\Delta G^\circ = \left\{ 2 \left[ (G^\circ - H_{298}^\circ)/T \right]_F^{Cu} + \left[ (G^\circ - H_{298}^\circ)/T \right]_F^{H_2O} - \left[ (G^\circ - H_{298}^\circ)/T \right]_F^{H_2O} - \left[ (G^\circ - H_{298}^\circ)/T \right]_F^{Cu_2O} \right\} \times T + \Delta H_{298}^\circ$$

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 y de materiales, 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 DE PRESION SOBRE EQUILIBRIO EN PROCESOS METALURGICOS

Al considerarse los procesos metalúrgicos, sean estos de extracción, refinación, fabricación, etc., es necesario plantarse 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 rapidez procederá en la práctica?
- c. ¿Cuáles serán las concentraciones de los reactantes 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 la cinética.

Mostraremos los efectos de la temperatura y de la 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 muy rápidas.

**ENERGIA LIBRE ESTANDAR.** 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 no, 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 examen 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 en  $T^\circ\text{C}$ , para varios óxidos y sulfuros. También incluye una tabla o escala de corrección de presión, dando valores de corrección del cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ , para variaciones en la presión parcial a partir de



las condiciones estándar, 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.

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \log\left(\frac{P_{PRODUCTOS}}{P_{REACTANTES}}\right)$$

↗
↑

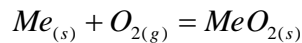
CONSTANTE      TERMINO DE CORRECCION  
 A T CONSTANTE

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 nomográficas para presiones de oxígeno y razones  $CO/CO_2$  y  $H_2/H_2O$  a equilibrio; mientras que para el diagrama de sulfuros incluye escalas con presiones de equilibrio de  $S_2$  y  $H_2/H_2S$ .

#### PROPIEDADES DE UNA LINEAS DE $\Delta G^\circ$ VS TEMPERATURA.

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



La Fig. 1 muestra el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ , en función de temperatura. Este diagrama permite leer directamente el valor de  $\Delta G^\circ$  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  $\Delta H^\circ$  ni  $\Delta S^\circ$  son totalmente independientes de la temperatura. Sin embargo existen dos razones para obtener estas líneas rectas sin introducir un error de consideración:

PRIMERA,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no cambian mucho con la temperatura efectivamente, excepto en los puntos de transición o de transformación.

SEGUNDA, los cambios que en efecto ocurren en  $\Delta H^\circ$  y en  $\Delta S^\circ$  afectan a  $\Delta G^\circ$  de tal manera que aproximadamente llegan a balancearse.

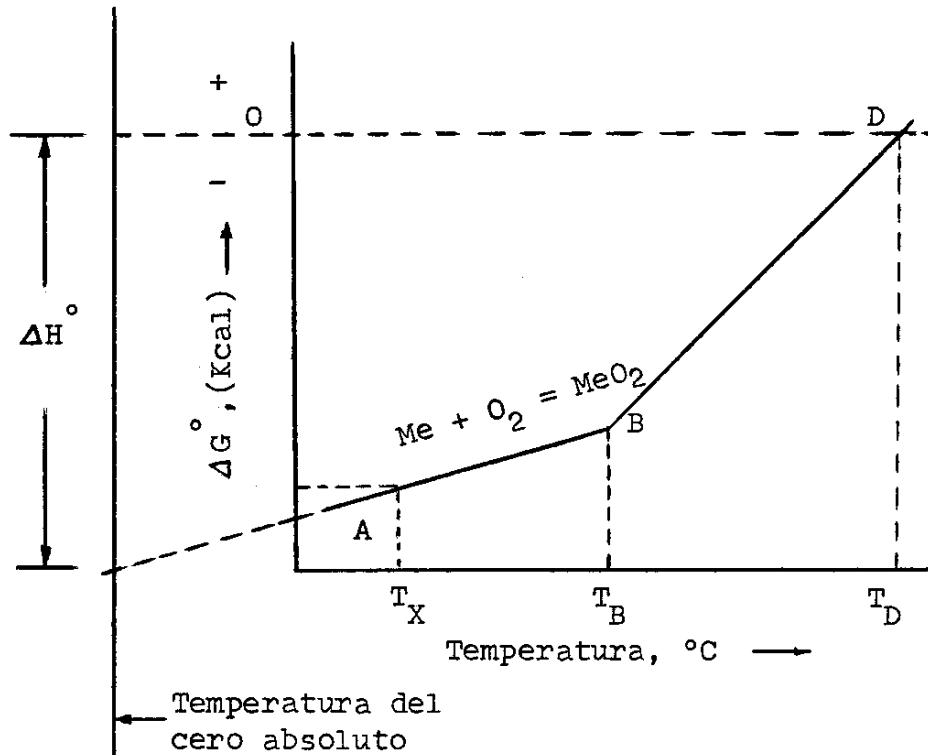


Fig. 1 Cambio de Energía Libre Estándar vs. Temperatura

b) LA INCLINACION DE LA RECTA Y EL CAMBIO DE ENTROPIA,  $\Delta S^\circ$ .

De la ecuación:

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

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  $\Delta S^\circ$  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,  $\Delta S_{Sistema}$ , deba ser positiva;

$$\Delta S_{Sistema} = \Delta S_{Entorno} + \Delta S_{Proceso}$$

entonces  $\Delta S_{Proceso}$  puede aún ser positiva, negativa o cero para el proceso en cuestión.

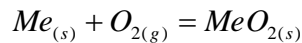
En la Fig. 1 vemos que existe un brusco cambio en la inclinación de la línea en el punto B. Esto denota que en este punto ha debido ocurrir un cambio de fase de cualquiera de los componentes.

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

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

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 DESCOMPOSICION DE UN OXIDO,  $T_D$ . Para la reacción:



la energía libre estándar a la temperatura  $T$ , está dada por;

$$\Delta G_T^\circ = -RT \log \frac{a_{MeO_2}}{a_{Me} \times p_{O_2}} .$$

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

$$a_{MeO_2}^{PURO} = 1 \quad y \quad a_{Me}^{PURO} = 1 .$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \log \left( \frac{1}{p_{O_2}} \right) = 4.576T \log p_{O_2} \quad (1)$$

cuando  $\Delta G_T^\circ = 0$  entonces el término de la derecha de (1) es cero a  $T = 0$  o a  $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ .

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 estándar 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 ESTANDAR,  $\Delta H^\circ$ . De la ecuación:

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

Se tiene que a temperatura absoluta cero,  $0^\circ K$ ,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$ . Así, mediante extrapolación de la línea del cambio de energía libre, a la posición de  $T = 0^\circ K$ , se puede leer directamente  $\Delta H^\circ$  (ó  $\Delta H_0^\circ$ ) en el eje de  $\Delta G^\circ$ , Fig. 1.

e) RANGO DE ESTABILIDAD DEL OXIDO METALICO. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, cuando el valor de  $\Delta G^\circ$  es negativo, la

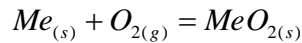
formación del óxido es termodinámicamente posible, es decir el óxido es ESTABLE.

Cuando el valor de  $\Delta G^\circ$  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:

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

puesto que en la reacción:



todas las sustancias están sólidas menos el oxígeno, entonces:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \log \frac{1}{p_{O_2}} = \Delta G_T^\circ - 4.576T \log p_{O_2} \quad (2)$$

En esta ecuación, el primer término de la derecha,  $\Delta G_T^\circ$  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  $p_{O_2} > 1 \text{ atm}$ ,  $\log p_{O_2}$  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  $p_{O_2} < 1 \text{ atm}$ , el segundo término de la ecuación (2) será positivo y el cambio total de energía libre  $\Delta G_T$  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.

Analicemos dos ejemplos simples. Primero donde  $p_{O_2}$  exterior es menor a 1 atm, y luego cuando  $p_{O_2}$  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 27,450 cal/mol de oxígeno. El resultado indica que un óxido cuyo valor de  $\Delta G_{1000}^\circ$  sea numéricamente menor que 27450 cal/mol de oxígeno, siempre será inestable a esa presión puesto que su  $\Delta G_{1000}$  será positivo.

### EJEMPLO 2.

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

SOLUCIÓN. Usando nuevamente la ecuación (2) tenemos;

$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^\circ - 4.576 \times 1000 \times \log 10$$
$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^\circ - 4,576.00 \text{ cal}$$

De modo que el término de corrección en este caso es igual a  $-4,576$  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.

$$Me_{(s)} + O_{2(g)} = MeO_{2(s)}$$
$$\Delta G_T^\circ = -RT \log \frac{1}{P_{O_2}} = 4.576T \log P_{O_2} \cdot$$

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  $\Delta G^\circ - T$  para la formación de dos óxidos hipotéticos,  $MeO_2$  y  $MO$ . Los valores de  $\Delta G^\circ$  están dados POR MOL DE OXIGENO y no 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  $T_p$ .

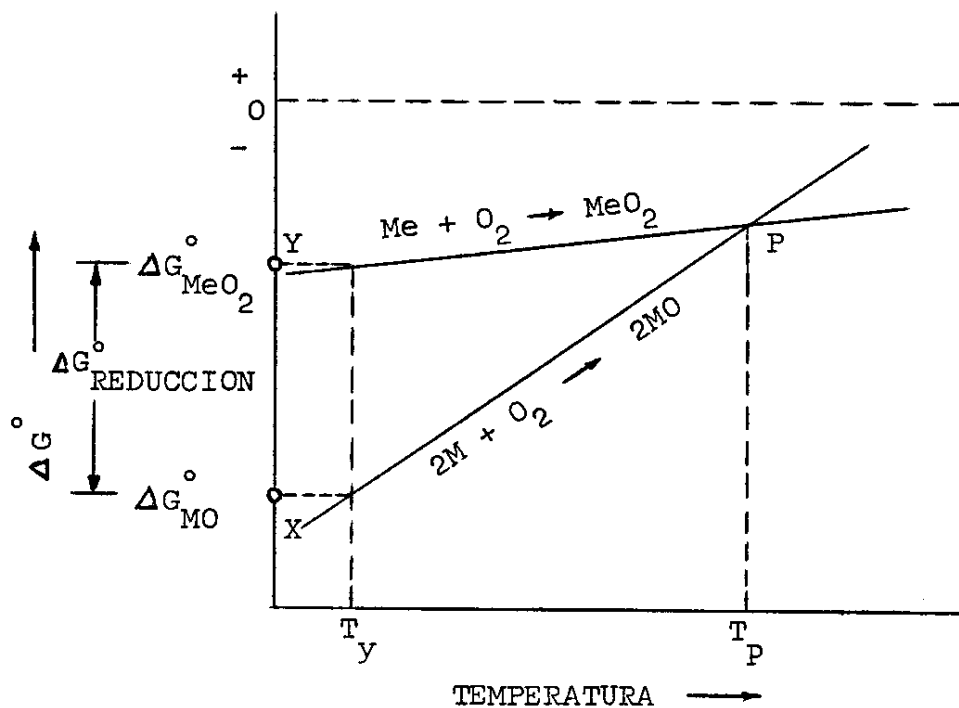


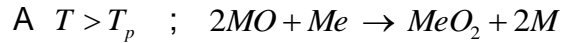
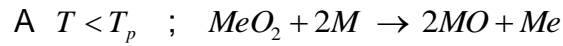
Fig. 2 Estabilidad relativa de los óxidos  $MeO_2$  y  $MO$

A temperaturas por debajo de  $T_p$ , la línea para la formación del óxido  $2MO$  está más abajo 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.

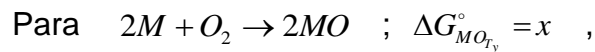
Entonces tenemos:



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

Las energía libres estándar 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 estándar de la reducción de  $MeO_2$  por el metal  $M$ , está dado por la distancia entre las dos líneas de  $\Delta G^\circ$  a esa temperatura (Fig. 2). Esto se puede demostrar como sigue:



Sustrayendo 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, ya 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  $600^\circ\text{C}$  ni el vapor de agua, ni el óxido ferroso pueden ser reducidos por el coque bajo condiciones estándar. Sin embargo, por encima de  $1500^\circ\text{C}$  se ve claramente en el diagrama que todos los óxidos de Fe, Cr, Mn y muchos otros metales, 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.

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

TERMINO  
CONSTANTE

TERMINO DE  
CORRECCION

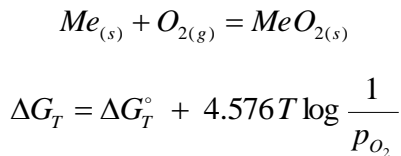
donde

$$K = \frac{p_{ac}}{p_{ac}} = \frac{\text{Conc. PRODUCTOS}}{\text{Conc. REACTANTES}}$$

$p$  = 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 gaseoso solamente a la izquierda, por ejemplo;

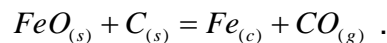


o bien,

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ - 4.576T \log p_{O_2} .$$

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, la línea será más elevada. La inclinación de la línea también varía con las diferentes presiones.

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



Asumiendo que FeO y C son sustancias sólidas puras,

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \log p_{CO_{(g)}}$$



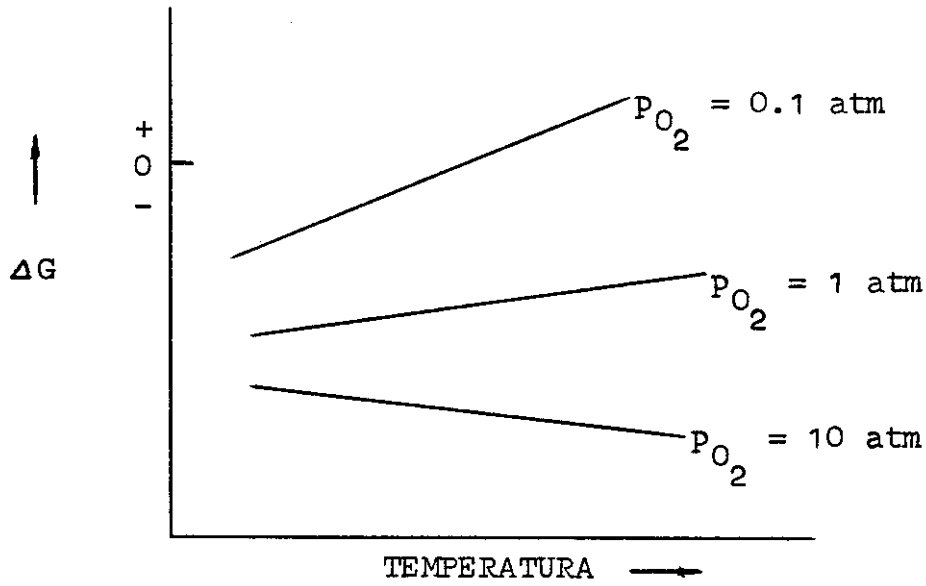


Fig. 3 Energía libre en función de presión y temperatura.

De esta relación se tiene que a  $p_{CO}$  mayores a 1 atm,  $\Delta G_T > \Delta G_T^\circ$ , de modo que la posición de la nueva línea de energía libre estará por encima de la estándar, mientras que a presiones  $p_{CO}$  menores a 1 atm, lo inverso será cierto. Esto se demuestra en la Fig. 4.

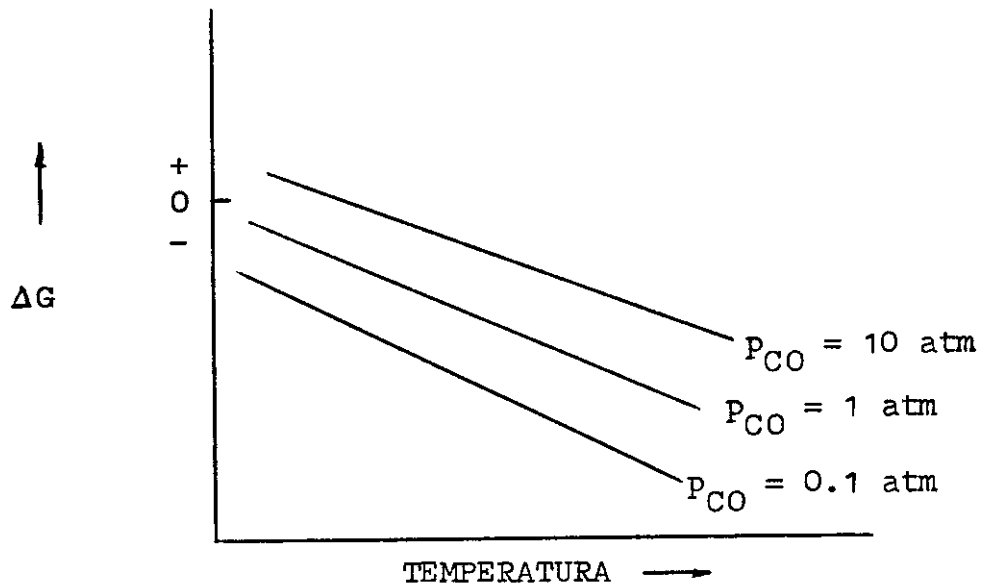
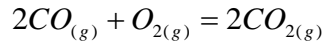


Fig. 4 Energía libre en función de  $p_{CO}$  y temperatura.

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:

$$K = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO} \times P_{O_2}}$$

Cuando el valor del cociente en este término de corrección sea mayor a 1, la posición de la línea será por encima de la de  $\Delta G_T^\circ$ , e inversamente cuando este valor sea menor a 1.

#### DERIVACION Y USO 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, ya que en ese punto sus valores para  $\Delta G_T^\circ$  son idénticos.

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

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

Para cualquier presión constante más baja, la gráfica de  $\Delta G_{O_2}$  vs T dará una línea recta. A la temperatura del cero absoluto, el valor de  $\Delta G_{O_2}$  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 ve que el punto de intersección de cualquiera de las líneas de oxígeno en las de energía libre estándar para cualquier óxido, permite leer la presión de equilibrio de oxígeno a la

temperatura correspondiente a ese punto, directamente de la escala nomográfica de  $P_{O_2}$ .

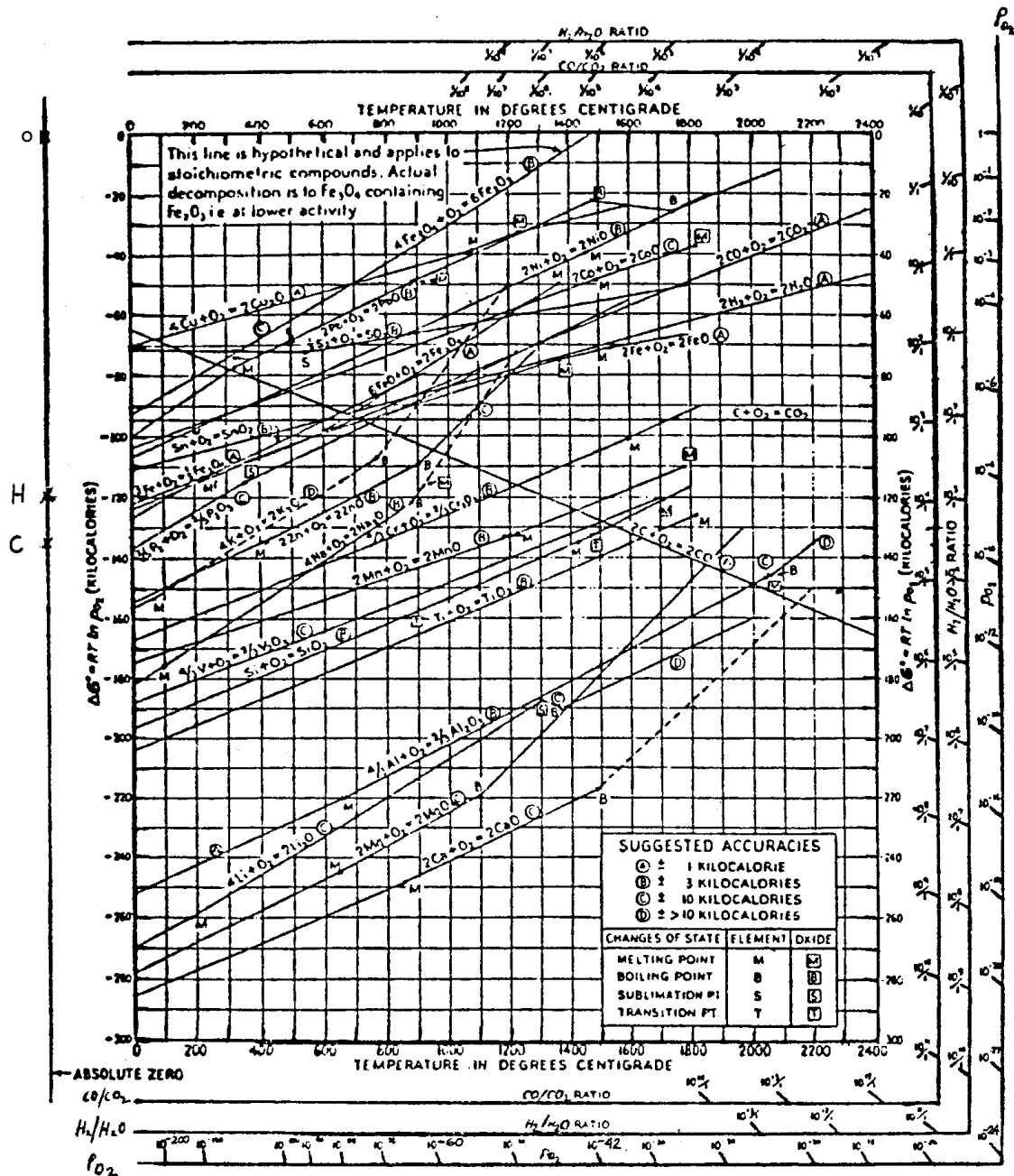


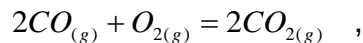
Fig. 5 Energías libres estándar de formación de óxidos en función de temperatura (Ref. 6).

Entonces, es posible leer directamente la presión de equilibrio de oxígeno para cualquier óxido, mediante el trazado de una línea imaginaria desde el punto "0", 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 a la escala nomográfica que está fuera del diagrama.

Nótese 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 presiones de equilibrio, en lugar de las presiones. Estas razones (cocientes) tienen relaciones fijas con la presión parcial de oxígeno.

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 relación a la temperatura dada T,

$$K = K_p = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \times p_{O_2}} \quad .$$

Está claro que a medida que  $p_{O_2}$  varía,  $p_{CO_2}^2 / p_{CO}^2$  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, corrosión, 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 usamos el punto de referencia “C” ( $CO/CO_2$ ) y al punto de referencia “0” ( $p_{O_2}$ ).

a)  $p_{O_2} = 1$  atm

- Unimos “0” con la escala nomográfica  $p_{O_2}$  en el punto en que  $p_{O_2} = 1$  atm. En este caso se trata de la línea horizontal.
- En esta 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  $CO/CO_2 \approx 1/10^4$ .

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

- Del mismo modo, unimos “0” con la escala nomográfica  $p_{O_2}$  donde  $p_{O_2} = 10^{-6}$  atm.

- Trazamos una vertical desde  $T = 1500^\circ\text{C}$  hasta cortar a la anterior recta "0" - ( $p_{O_2} = 10^{-6} \text{ atm}$ ), sea éste el punto D.
- Luego, uniendo "C" con este punto de corte a  $T = 1500^\circ\text{C}$  y prolongando hasta la escala  $CO/CO_2$ , encontramos allí que para  $p_{O_2} = 10^{-6} \text{ atm}$ ,  $CO/CO_2$  es igual a 1/10.

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

- Unión de "0" con  $p_{O_2} = 10^{-20} \text{ atm}$ .
- Vertical desde  $T = 1500^\circ\text{C}$  hasta cortar a la anterior recta, sea punto F.
- Unión de "C" con este punto de corte F y prolongación hasta  $CO/CO_2$  da  $CO/CO_2 = 10^6/1$ .

#### EJEMPLO 2.

Obtenga la presión de oxígeno en equilibrio para óxido de aluminio a  $1620^\circ\text{C}$  y determine la razón de equilibrio  $CO/CO_2$  a esta temperatura.

#### SOLUCION.

- Trazamos una vertical imaginaria desde el eje de abscisas a  $T = 1620^\circ\text{C}$  que corte a la línea ( $4/3Al - 2/3Al_2O_3$ ).
- Unimos "0" con ese punto de corte en ( $4/3Al - 2/3Al_2O_3$ ) y prolongamos hasta el eje de  $p_{O_2}$ , cortando a esta escala en:  $p_{O_2} = 10^{-20} \text{ atm}$ .
- De la misma manera, una línea de "C" a través del mismo punto de corte de  $T$  y ( $4/3Al - 2/3Al_2O_3$ ) 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:  $CO/CO_2 = 1.22 \times 10^6/1$ .

#### CONCLUSION.

Del valor de la presión de oxígeno a equilibrio, se deduce que el óxido de aluminio puro será estable a  $1620^\circ\text{C}$  en atmósferas que contengan muy baja presión de oxígeno, hasta  $p_{O_2} = 10^{-20} \text{ atm}$ , 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, de ahí que éste pertenezca al grupo de los materiales cerámicos o refractarios.

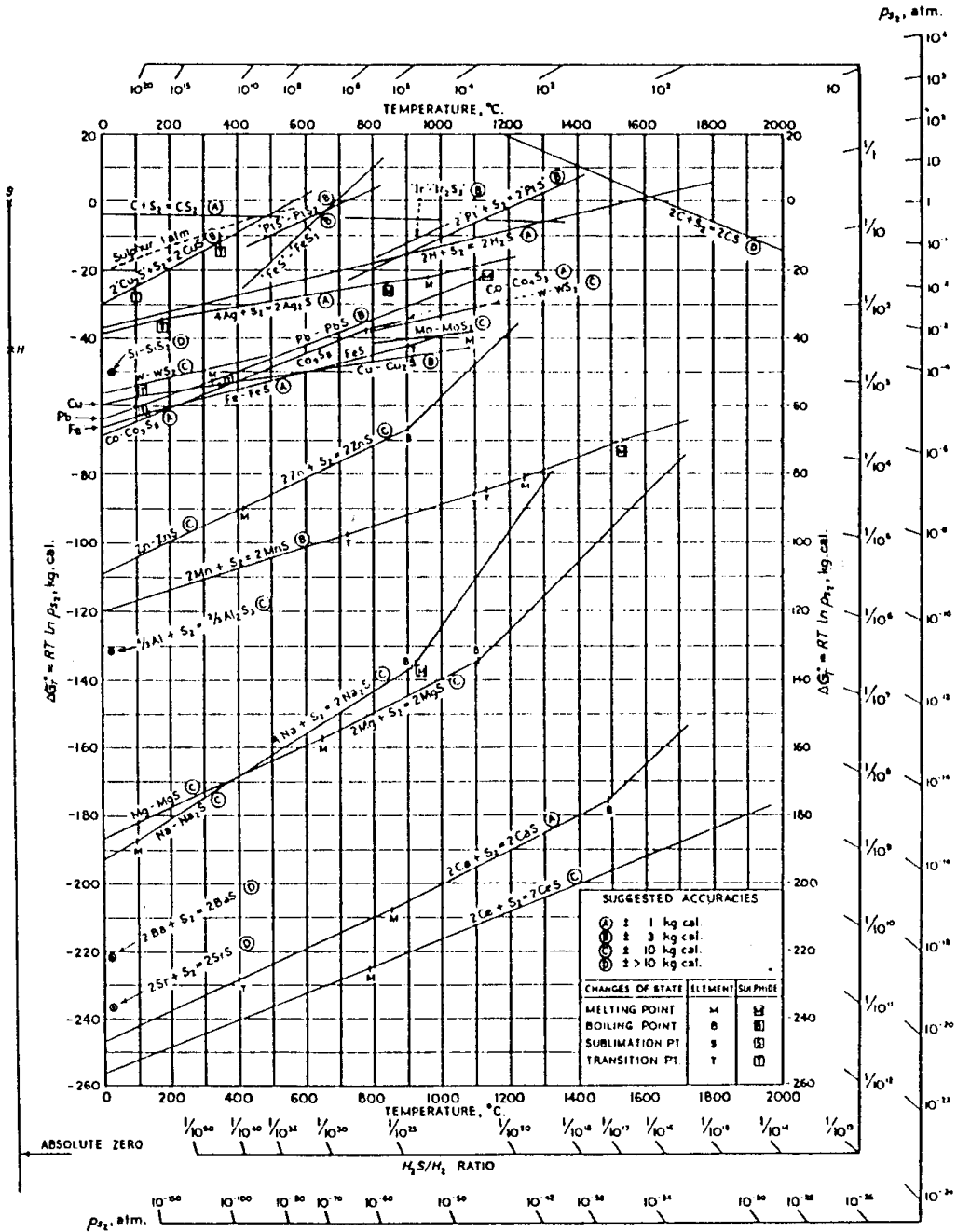


Fig. 6 Energías libres estándar de formación de sulfuros en función de temperatura. (Ref. 4).

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.

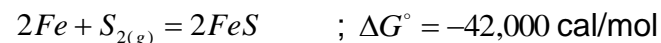
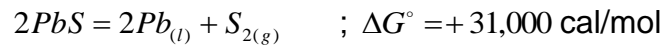
La Fig. 6 muestra las energías libres estándar de formación de sulfuros en función de temperatura, presión de azufre gaseoso, y razón  $H_2S/H_2$ . Su manejo es exactamente igual que el del diagrama de óxidos.

### EJEMPLO 3.

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

### SOLUCION.

De la Fig. 6 tenemos:



ó bien:



El cambio de energía libre para precipitación de plomo a partir de la galena con hierro, es  $-5.5$  kcal por mol de oxígeno y si se coloca Fe puro con PbS puro en un horno, 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 solamente a estados estándar (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 es válido.
3. No tomamos en cuenta la posibilidad de la distribución de reactantes y productos entre las diferentes fases (ejemplo soluciones sólidas o líquidas).
4. La posibilidad de formación de compuestos intermetálicos entre los productos y reactantes 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, a pesar 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.

La literatura técnica muestra muchas referencias del uso ventajoso de estos diagramas en casos particulares, tales como la pirometalurgia de estaño, o de plomo, cobre, antimonio, bismuto, hierro, níquel, manganeso, cobalto, etc. en los que se grafican solamente las impurezas o acompañantes de los minerales involucrados para así no tener muchas líneas que no se usen en los gráficos. En estos casos particulares, se trazan líneas  $\Delta G^\circ - T$  tomando en cuenta inclusive las actividades de los metales, óxidos, sulfuros, u otros compuestos en las diversas fases líquidas, tales como escorias, aleaciones y matas. Así se tienen familias de líneas  $\Delta G^\circ - T$  para diferentes actividades, por ejemplo de C, Si, P, Mn en Fe líquido.

De modo que, con buenos conocimientos termodinámicos y con el apoyo de los modelos de soluciones sólidas o líquidas, el uso apropiado de estos sistemas, no solamente para óxidos y sulfuros, sino para cualquier grupo de compuestos, sólidos, líquidos o gaseosos, ya no presenta dificultades importantes.

El diagrama de la Fig. 5.1 es otra forma de presentación de los diagramas de Ellingham y el estudiante deberá reconocer las variaciones que este diagrama tiene con respecto al de la Fig. 5 antes de usarlo, por ejemplo, deberá notar que la ordenada está como  $-\Delta G^\circ = -RT \ln p_{O_2}$  y por eso todos los valores de la escala son positivos.



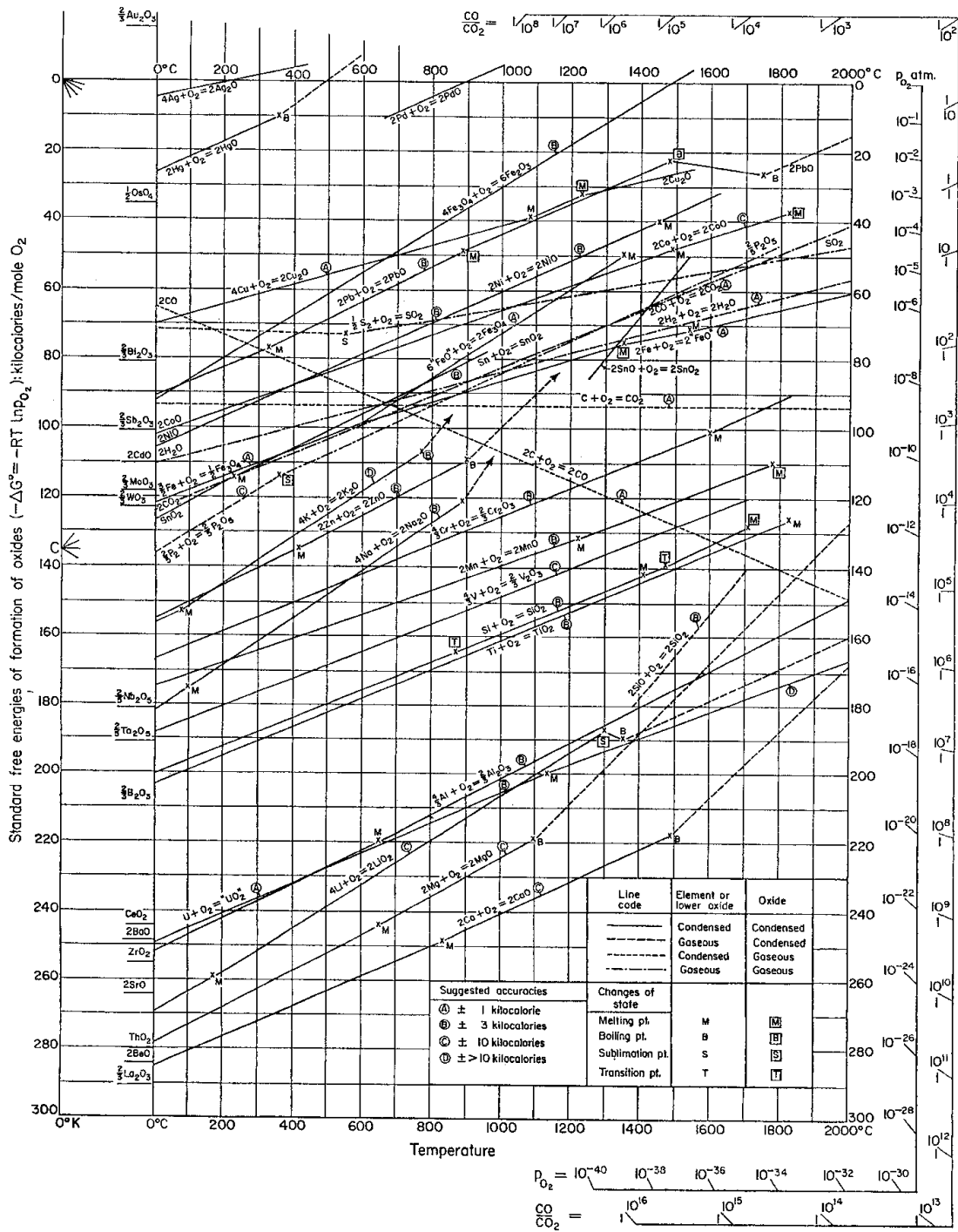


Fig. 5.1 Energías libres estándar de formación de óxidos. Donde los valores no se conocen con exactitud, o cuando su inclusión conduciría a confusión de líneas, el óxido se indica mediante su fórmula en el valor aproximado de  $\Delta G^\circ$  a  $0^\circ C$ . (Ref. 23, J. D. Gilchrist, Extraction metallurgy).

## SISTEMAS METAL – OXIGENO – AZUFRE

El comportamiento fisicoquímico de los sistemas Metal – Oxígeno – Azufre (M – O – S), es de mucha importancia para la comprensión de los procesos de tostación, fusión oxidante, matificación, volatilización, etc.

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

Hay innumerables tipos de diagramas de estabilidad, por ejemplo los diagramas  $T - \% peso$ ,  $CO_2/CO - T$ ,  $\log p_{SO_2} - \log p_{O_2}$ ,  $\log p_i - 1/T$ ,  $\log p_{H_2} - \log p_{HCl} - \log p_{O_2}$ ,  $\log p_{O_2} - T$  para  $\log p_{SO_2} = const.$ ,  $\log p_{H_2} - \log p_{HCl} - \log p_{O_2}$  a  $\log p_{H_2O} = const.$ , etc. Algunos de estos diagramas 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, es 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 material.

Las áreas predominantes en función de presiones parciales y temperaturas, darán pautas para determinar si el proceso conveniente será una tostación (sulfatante, oxidante, tostación – reducción, magnetizante, 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 parciales de  $SO_{2(g)}$  y  $O_{2(g)}$ . Las líneas muestran los equilibrios bivariantes o divariantes (equilibrios entre dos fases o especies condensadas) y los puntos muestran equilibrios univariantes (equilibrios entre tres fases o especies). Nótese que a esa temperatura todavía no existe la fase FeO que es estable recién a partir de aproximadamente 600°C.

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  $p_{SO_2}$  y  $p_{O_2}$  para cada equilibrio.

Por ejemplo, para conocer la posición de la línea de equilibrio  $Fe - Fe_3O_4$  se procede de la siguiente manera:

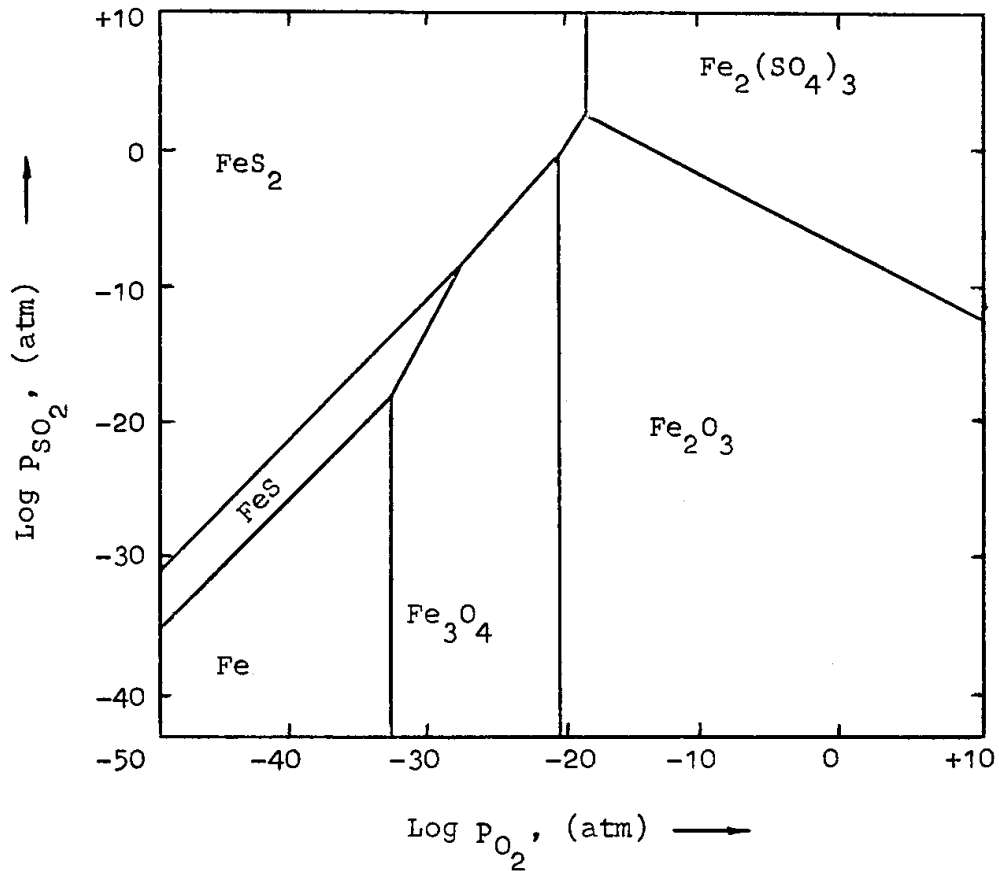
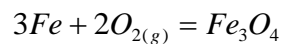


Fig. 7 Sistema Fe – O – S. Diagrama de estabilidad de fases.  
Temperatura = 700°K

1. Como se trata en este caso del equilibrio entre el metal  $Fe$  y la magnetita  $Fe_3O_4$ , la línea será independiente de  $\log p_{\text{SO}_2}$  y dependerá solo de la presión de oxígeno a la temperatura dada, será una vertical cuyo punto máximo sea el punto univariante (o monovariante)  $Fe - Fe_3O_4 - FeS$ .
2. Entonces la ecuación química que represente a 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 total constante,  $K_p$ , para la reacción dada será:

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

y aplicando logaritmos;

$$\log K_p = \log K_{P(Fe_3O_4)} = -2 \log p_{O_2}$$

$\log K_{P(Fe_3O_4)}$  se obtiene de tablas a las temperaturas deseadas.

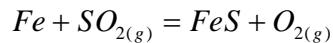
3. Finalmente:

$$\log p_{O_2} = -\frac{1}{2} \log K_{P(Fe_3O_4)}$$

a  $T = 700^\circ K$ ,  $\log p_{O_2} = -32.98$ .

Equilibrio Fe – FeS.

1. En este caso el equilibrio dependerá tanto del  $SO_2$  como de  $O_2$  y será una línea oblicua.
2. Ecuación química:



$$\log K_p = \log K_{P(FeS)} - \log K_{P(SO_2)}$$

3. Como  $K_p = \frac{p_{O_2}}{p_{SO_2}}$ , entonces:

$$\log p_{O_2} - \log p_{SO_2} = \log K_{P(FeS)} - \log K_{P(SO_2)}$$

4. Finalmente:

$$\log p_{O_2} = \log K_{P(FeS)} - \log K_{P(SO_2)} + \log p_{SO_2}$$

de tablas de tablas se asumen valores

O bien:

$$\log p_{SO_2} = \log p_{O_2} - \log K_{P(FeS)} + \log K_{P(SO_2)}$$

se asumen de tablas de tablas valores

Tomando para  $\log p_{O_2}$  el valor del equilibrio  $Fe - Fe_3O_4$ ,  $\log p_{O_2} = -32.98$  y reemplazando en la última relación, se encuentra así el punto de equilibrio univariante  $Fe - Fe_3O_4 - FeS$ ;

$$\text{para } \log p_{O_2} = -32.98$$

$$\log p_{SO_2} = -18.26$$

De este punto partirán los equilibrios bivariantes  $Fe - FeS$  y  $FeS - Fe_3O_4$ .

5. Elegimos luego un valor adecuado para la presión del oxígeno, sea  $\log p_{O_2} = -50$ ; reemplazando en la última relación del inciso 4., con los valores conocidos de  $\log K_{P(FeS)}$  y  $\log K_{P(SO_2)}$  a  $700^\circ K$  se obtiene:

$$\log p_{SO_2} = -35.27$$

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  $900^\circ K$ , 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, misma que generalmente se obtiene de los propios hornos de operación.

Al superponer líneas de estabilidad de fases de dos o más sistemas (para una misma temperatura), a una composición particular de gases en el horno, 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 en el horno, 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  $950^\circ K$  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 y también en hornos de lecho fluidizado.

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 y concentrados sulfurosos y su combinación química con el oxígeno de la atmósfera, o con oxígeno industrial. 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  $O_{2(g)}$  serían los únicos gases reactantes 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.

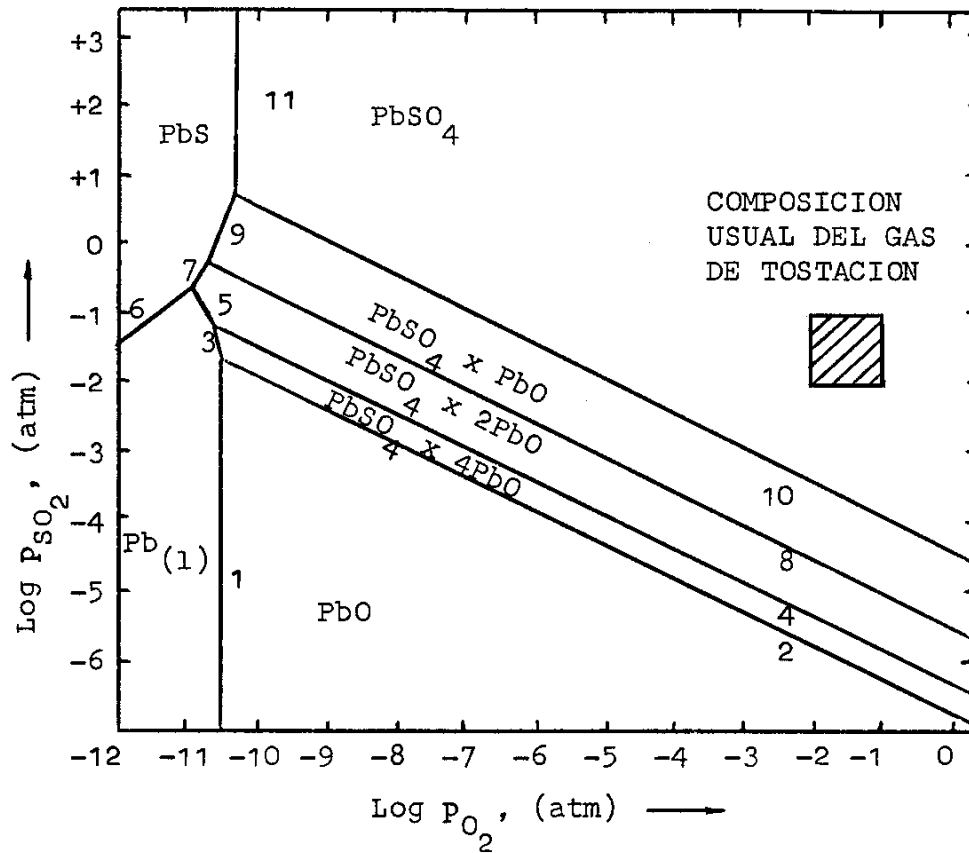
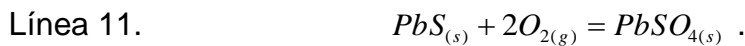


Fig. 8 Predominancia de áreas en el sistema Pb – O – S. Temperatura, 1100°K (Kellogg y Basu).

Las líneas 1 y 11 en la Fig. 8 son verticales porque representan equilibrios en los que no participa el gas  $\text{SO}_2$ :



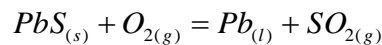
Si  $\log p_{\text{SO}_2}$  en el horno sería mayor a 0.83 (punto univariante, línea 11) y si el valor de  $\log p_{\text{O}_2}$  en el horno sería mayor al que corresponde a la línea 11 (a su derecha), el sulfuro de plomo sería tostado a sulfato de plomo.

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 de galena.

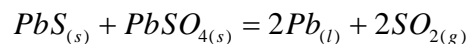
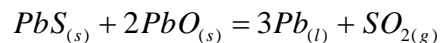
Si introducimos sulfuro de plomo a un horno que contenga gases en los que  $\log p_{SO_2} = -2$  y  $\log p_{O_2} = -8$ , el producto de la tostación será el sulfato básico de plomo  $PbSO_4 \times 2PbO$ .

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 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  $SO_{2(g)}$  y  $O_{2(g)}$ . En efecto, a esta temperatura (1100°K) los valores de  $p_{SO_2}$  y  $p_{O_2}$  necesarios para producir Pb 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 plomo 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 solucionaban diluyendo la carga, pero causaban otros problemas de reciclaje. Esto se evitó desde que se cambió la succión de aire, que era descendente, por el sople de aire ascendente.

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  $SO_{2(g)}$  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.

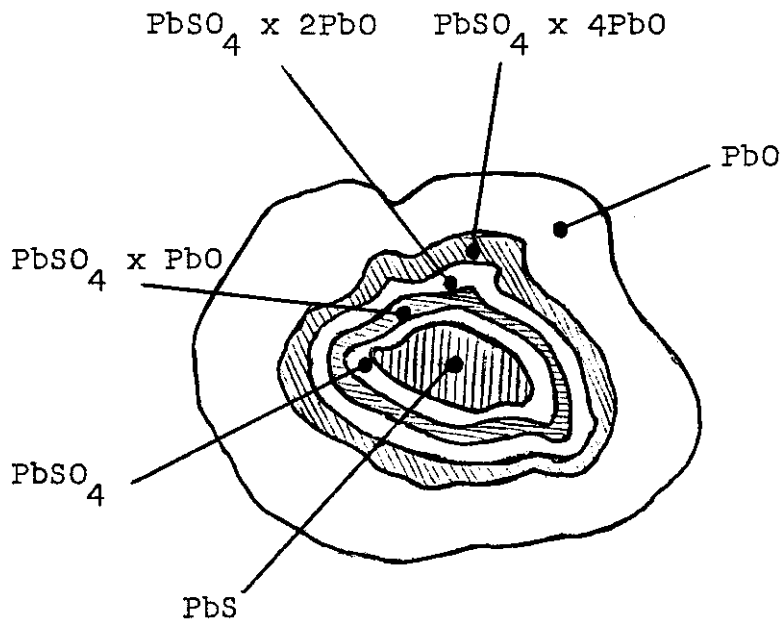


Fig. 9 Constitución de una partícula en proceso de tostación.

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

Una tostación sulfatante, para producir  $PbSO_4$ , se lograría con relativa facilidad, restringiendo la cantidad de oxígeno presente, o a temperaturas bajas de operación (menores a  $800^\circ C$ ), pero  $PbSO_4$  es insoluble en agua y no 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  $PbO$ .

El aparato de sinterización en el que se insufla aire a través de una cama caliente de concentrados sulfurados, es un método ideal de “alejar” el  $SO_{2(g)}$  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 sople de plomo.



La tecnología moderna en la pirometalurgia del plomo, ya no considera la tostación o sinterización como etapa previa a la reducción. Ahora se aprovecha al máximo el carácter exotérmico de la oxidación de los sulfuros y se realiza una fusión oxidante, y reducción simultánea del óxido líquido, tal como operan los procesos Kivcet y Ausmelt, lo que significa un considerable ahorro en energía y una enorme disminución en contaminación, así como en reciclaje de materiales.

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 – O – S a temperaturas de tostación. La Fig. 10 muestra los triángulos de equilibrio univariante estable en función de composición.

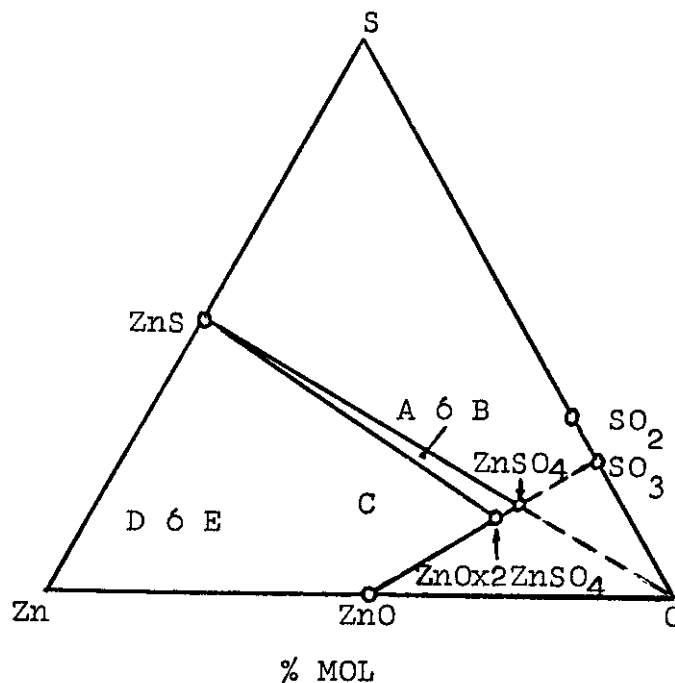
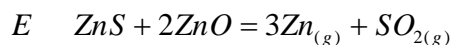
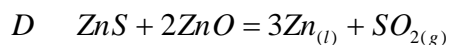
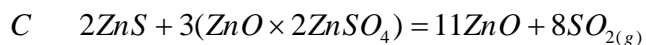
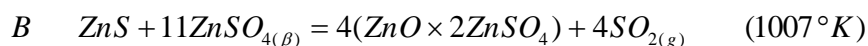
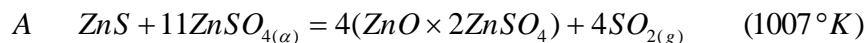
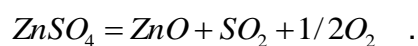


Fig. 10 Equilibrios univariantes estables en el sistema Zn – O – S /Ref. Ingraham, T.R. y Kellogg, H.H., Trans. Met. Soc. AIME, v. 227, 1963)

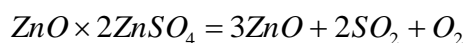
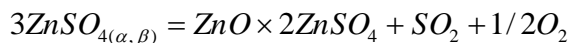
A, B, C, D y E en el gráfico se refieren a las siguientes reacciones de equilibrio:



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  $CO/CO_2$ , ó  $CO_2/CO$ , en equilibrio con las fases escoria (óxidos) y metal.

La constante de equilibrio de la reacción de Boudouard:

$$CO_{2(g)} + C_{(c)} = 2CO_{(g)}$$

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

$$K_C = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \times a_C}$$

sirve para calcular el “potencial de carburización” o el poder de reducción de una mezcla gaseosa  $CO/CO_2$ . En cambio la constante de equilibrio de la reacción:

$$CO_{2(g)} = CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)}$$

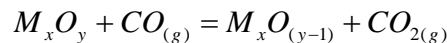
$$\Delta G^\circ = 67,500 - 21.15T \quad (cal/mol)$$

$$K_O = \frac{P_{CO} \times P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}}$$

sirve para calcular el “potencial de oxidación” de una mezcla gaseosa  $CO/CO_2$ .

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:

$$\log K = \log\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad ,$$

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  $CO_2/CO$ -T. Es una representación gráfica (la ordenada está en escala logarítmica) de las condiciones de reducción de níquel y hierro 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 estándar de reacción para cada uno de los equilibrios en función de temperatura. Luego, despejar el  $\log(p_{CO_2}/p_{CO})$ , que también puede representarse como  $\log(CO_2/CO)$ , 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 (óxidos 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 los 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 por lo menos a magnetita ( $Fe_3O_4$ ). También se muestra la línea de equilibrio para la razón  $CO_2/CO$  en presencia de carbono sólido (Boudouard), a manera de ilustración. Se ve que podría reducirse el óxido de níquel, sin reducir la magnetita a Fe metálico, a temperaturas menores a 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 hierro, puede aplicarse al sistema níquel – hierro en el proceso de refinación y de elevación del grado de ferróníquel. También se emplea en la conversión de matas de Fe – Ni – Cu para eliminar al 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, hierro, etc. en cualquier tipo de hornos.

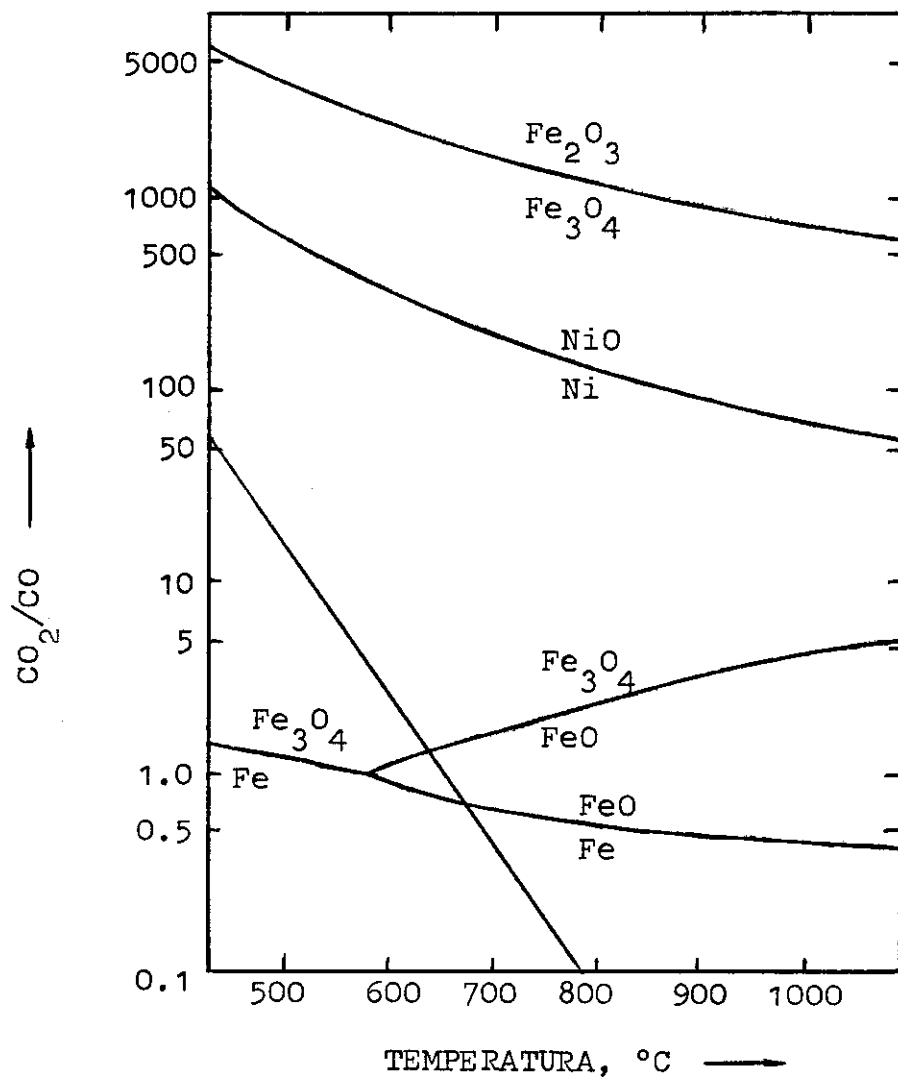


Fig. 11 Equilibrios para la reducción de los óxidos de níquel y hierro con carbón y/o mezclas gaseosas  $CO_2/CO$  (Ref. JOM, Nov. 1971).

## 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 va añadiendo el “agente de separación” (oxígeno, azufre, cloro, etc.) al sistema. 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.

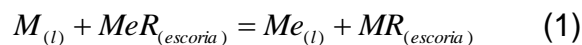
Si se conocen los equilibrios entre escoria y metal, pueden utilizarse métodos gráficos para relaciones más complejas.

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.

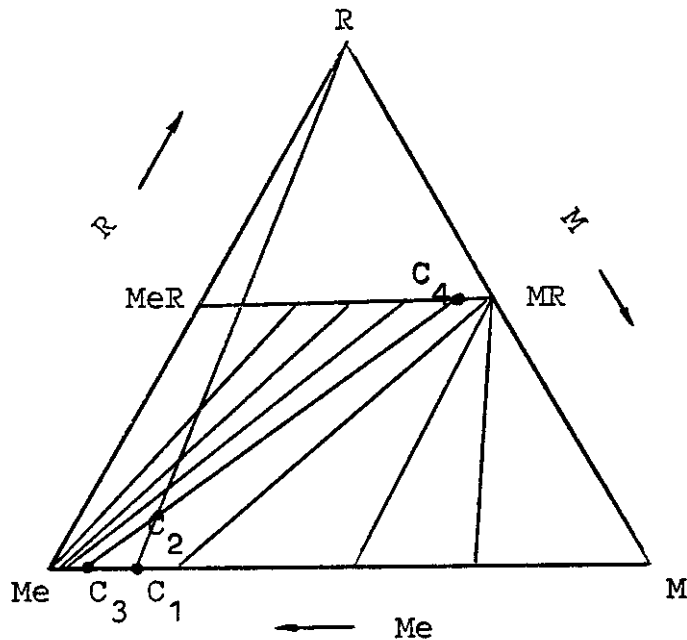


Fig. 12 Equilibrio entre metal y escoria en un sistema ternario,  $K = 100$ ; ambas soluciones ideales; Me, M y R de igual valencia. (Ref. 20, G. M. Willis)

La Fig. 12 muestra las relaciones de fases 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:

$$\frac{C_2 C_4}{C_2 C_3} = \frac{\text{Metal}}{\text{Escoria}} .$$

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 a 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:

$$I = \frac{M}{(Me + M)} \text{ para la concentración del metal M en la fase metálica,}$$

$$J = \frac{M}{(Me + M)} \quad \text{para la concentración del metal } M \text{ en la fase escoria.}$$

$M$  y  $Me$  indican las cantidades de los metales (en masa o en moles),  $J$  e  $I$  son entonces las fracciones de masa o fracciones molares para las fases escoria y metal respectivamente. La ordenada representa la concentración de oxígeno,  $O/(Me + M)$ .

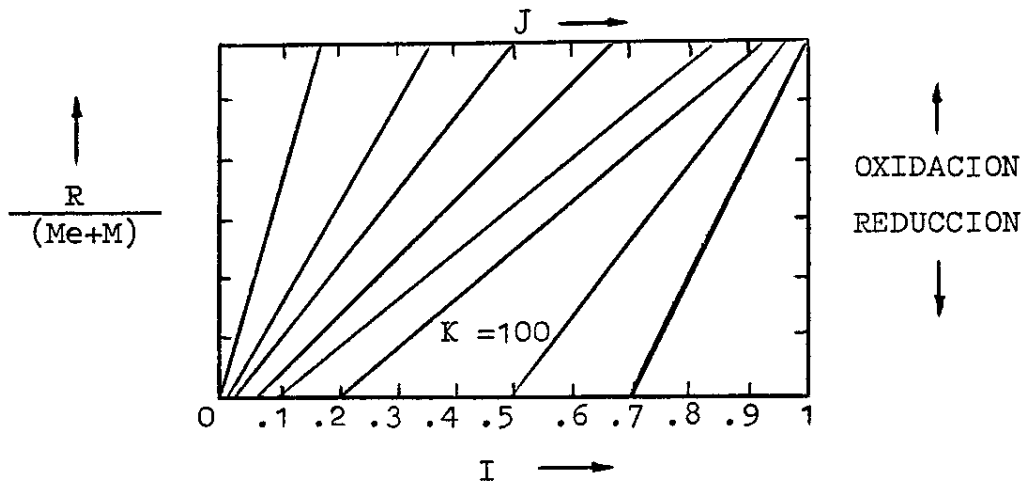


Fig. 13 Igual que Fig. 12 pero en coordenadas de Jaenecke;  $I$ ,  $J$  son  $M/(Me+M)$  en el metal y en la escoria, respectivamente. (Ref. 20, G. M. Willis)

De esta manera, 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  $I = 0$  y para  $I = 1$ , 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 de la escoria y la del metal y no es posible escoger las composiciones del metal y de la escoria independientemente.

La constante de equilibrio para la reacción (1) es:



$$K = \left[ \frac{a_{Me}}{a_M} \right]_{METAL} \times \left[ \frac{a_{MO}}{a_{MeO}} \right]_{ESCORIA} \quad (2)$$

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:

$$K = \frac{(1-I)J}{I(1-J)} \quad (4)$$

ó

$$\boxed{J = \frac{KI}{(1 + I(K - 1))}} \quad (5)$$

Las ecuaciones (3) a (5) pueden resolverse por el método gráfico.

Si el metal y la escoria contienen  $M$  y su óxido, respectivamente, a concentraciones bajas, tales que:

$$I \ll 1 \quad \text{y} \quad J \ll 1 \quad ,$$

las ecuaciones (4) y (5) se simplifican a:

$$\boxed{J = K'I} \quad (6)$$

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.

EQUILIBRIO LIQUIDO – VAPOR. La reacción que se relaciona con cualquier punto de la línea univariante AB (Fig. 14) está representada por:

$$i_{(líquido)} = i_{(gas)}$$
$$K = \frac{P_{i(gas)}}{a_{i(líquido)}} = P_{i(gas)}$$

Usando la ecuación de Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d \ln p_i}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_{V_i}^\circ}{R},$$

o bien;

$$\ln \left[ \frac{p_i^{T_2}}{p_i^{T_1}} \right] = - \frac{\Delta H_{V_i}^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

que representa la variación de presión parcial de vapor en función de temperatura.

La curva AB es entonces la línea de vaporización y  $\Delta H_{V_i}^\circ$  es la entalpía estándar de vaporización del componente  $i$  del sistema.

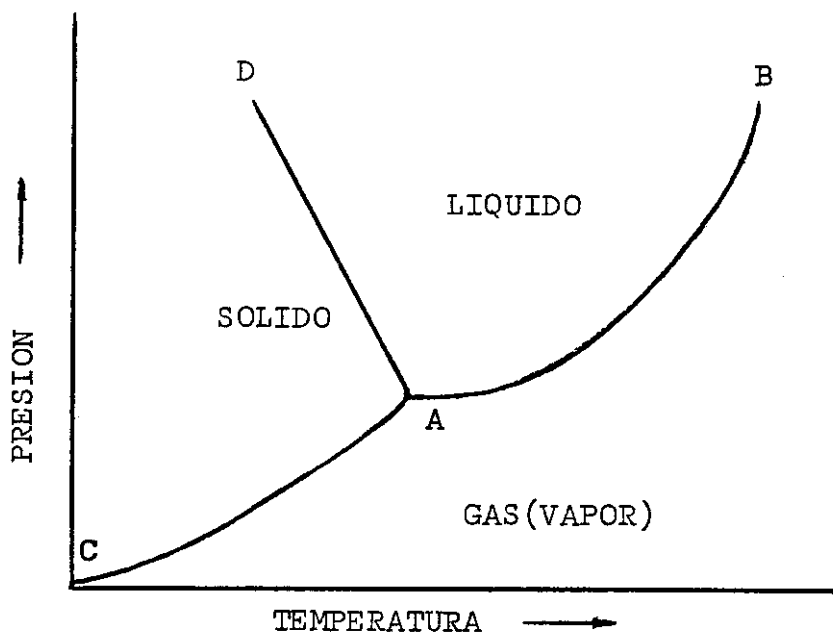


Fig. 14 Diagrama de fases para un sistema simple de un solo componente. Esquemático.

EQUILIBRIO SOLIDO – VAPOR. La reacción que se relaciona con cualquier punto de la línea AC es:

$$i_{(sólido)} = i_{(gas)}$$

$$K = \frac{P_{i(gas)}}{a_{i(sólido)}} = P_{i(gas)}$$

Usando también Clausius – Clapeyron:

$$\ln \left[ \frac{P_i^{T_2}}{P_i^{T_1}} \right] = - \frac{\Delta H_{S_i}^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] ,$$

la curva AC es la línea de sublimación y  $\Delta H_{S_i}^\circ$  es la entalpía estándar 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 con ayuda del espectrómetro de masas y deben conocerse las constantes de equilibrio para las diferentes reacciones de polimerización en función de temperatura. 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 sólido = Metal gas ; Sistema Metal líquido = Metal gas

En cada sistema se tienen cuatro especies:  $Sb_{(s,l)}$ ,  $Sb_{(g)}$ ,  $Sb_{2(g)}$ ,  $Sb_{4(g)}$  y un solo 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 seis 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:

$$2Sb_{(g)} = Sb_{2(g)} \quad ; \quad K = \frac{P_{Sb_2}}{P_{Sb}^2}$$

$$2Sb_{2(g)}Sb_{4(g)} \quad ; \quad K = \frac{P_{Sb_4}}{P_{Sb_2}^2}$$

$$4Sb_{(g)} = Sb_{4(g)} \quad ; \quad K = \frac{P_{Sb_4}}{P_{Sb}^4}$$

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:

$$K_1 = p_{Sb}$$

$$K_2 = p_{Sb_2}$$

$$K_3 = p_{Sb_4}$$

De la ecuación de Gibbs – Helmholtz:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \quad ,$$

se tiene,

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad ,$$

Si  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son independientes de la temperatura, entonces:

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad ,$$

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, las pendientes de las líneas de presión estarán dadas 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 gaseosas de antimonio, con la fase condensada  $Sb_{(c)}$ , 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  $Sb_{(c)}$ , sino con antimonio líquido,  $Sb_{(l)}$ .

A 904°K,  $Sb_{(c)}$  y  $Sb_{(l)}$  están en equilibrio y las presiones de vapor de las especies gaseosas en equilibrio con  $Sb_{(l)}$  serán iguales a las presiones de vapor en equilibrio con  $Sb_{(c)}$ .

A  $T_{f_{Sb}}$  ,  $p_{Sb_{1,2,4}}^{(Sb \text{ líquido})} = p_{Sb_{1,2,4}}^{(Sb \text{ sólido})}$  , respectivamente.

a) Para  $T < T_{f_{Sb}}$  ,

$$P_{Sb_4} > P_{Sb_2} > P_{Sb}$$

$$K_3 > K_2 > K_1$$

También  $\Delta H_1^\circ > \Delta H_2^\circ > \Delta H_3^\circ$  (según las inclinaciones), además todas las  $\Delta H_i^\circ$  son positivas (7), por tanto para;

$$Sb_{(c)} = Sb_{(g)} \quad , \quad \Delta H_i^\circ > 0 \quad ,$$

entonces eventualmente para  $Sb_{(c)}$  sobre calentado se cumplirá:

$$P_{Sb} > P_{Sb_2} > P_{Sb_4} \quad .$$

Las entalpías de las reacciones 1, 2, 3 y 1', 2', 3' están relacionadas con la entalpía de fusión del antimonio,  $\Delta H_{f_{Sb}}^\circ$ , por ejemplo:

$$\left. \begin{array}{l} 4Sb_{(c)} = Sb_{4(g)} \quad ; \quad \Delta H_3^\circ \\ 4Sb_{(l)} = Sb_{4(g)} \quad ; \quad \Delta H_{3'}^\circ \end{array} \right\} -$$

---


$$4Sb_{(c)} = 4Sb_{(l)} \quad ; \quad \Delta H_4^\circ$$

$$\Delta H_4^\circ = 4\Delta H_{f_{Sb}}^\circ = \Delta H_3^\circ - \Delta H_{3'}^\circ$$

De modo que;

$$\Delta H_{3'}^\circ = \Delta H_3^\circ - 4\Delta H_{f_{Sb}}^\circ$$

y como;

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{SUBLIMACION}}^\circ - \Delta H_{\text{VAPORIZACION}}^\circ = (+)$$

entonces:

$$\Delta H_{3'}^\circ < \Delta H_3^\circ \quad ; \quad (-4\Delta H_f^\circ)$$

$$\Delta H_{2'}^\circ < \Delta H_2^\circ \quad ; \quad (-2\Delta H_f^\circ)$$

$$\Delta H_{1'}^\circ < \Delta H_1^\circ \quad ; \quad (-\Delta H_f^\circ)$$

b) Para  $T = T_{f_{Sb}}$

$$K_{3'} > K_{2'} > K_{1'}$$

$$P_{Sb_{4'}} > P_{Sb_{2'}} > P_{Sb_{1'}}$$

$$\Delta H_{1'}^\circ > \Delta H_{2'}^\circ > \Delta H_{3'}^\circ$$

c) Para  $T > T_{f_{Sb}}$

Se observa que la pendiente de la línea correspondiente a  $p_{Sb_4}$ , tiende a decrecer en mayor proporción que las de  $p_{Sb}$  y  $p_{Sb_2}$ .

Por encima del punto normal de ebullición de antimonio encontraremos que:

$$p_{Sb} \succ p_{Sb_2} \succ p_{Sb_4}$$

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°C (1653°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:

$$p_{T_{EFECTIVA}} = p_{Sb} + 2p_{Sb_2} + 4p_{Sb_4}$$

$p_{T_{EFECTIVA}}$  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,  $p_{T_{EFECTIVA}}$  es mayor inclusive que  $p_T$ , la "presión total":

$$p_T = p_{Sb} + p_{Sb_2} + p_{Sb_4}$$

$$p_{T_{EFECTIVA}} \succ p_T$$

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 ( $\log p_i = -1$ ). De la misma manera, 0.01 atm de presión de vapor ( $\log p_i = -2$ ) corresponderá a una lenta volatilización y 0.001 atm ( $\log p_i = -3$ ) corresponderá a una volatilización muy lenta. De acuerdo con Kellogg, presiones de vapor por debajo de 0.0001 atm ( $\log p_i = -4$ ), pueden ser consideradas como despreciables en cuanto al transporte de vapor en procesos prácticos se refiere.

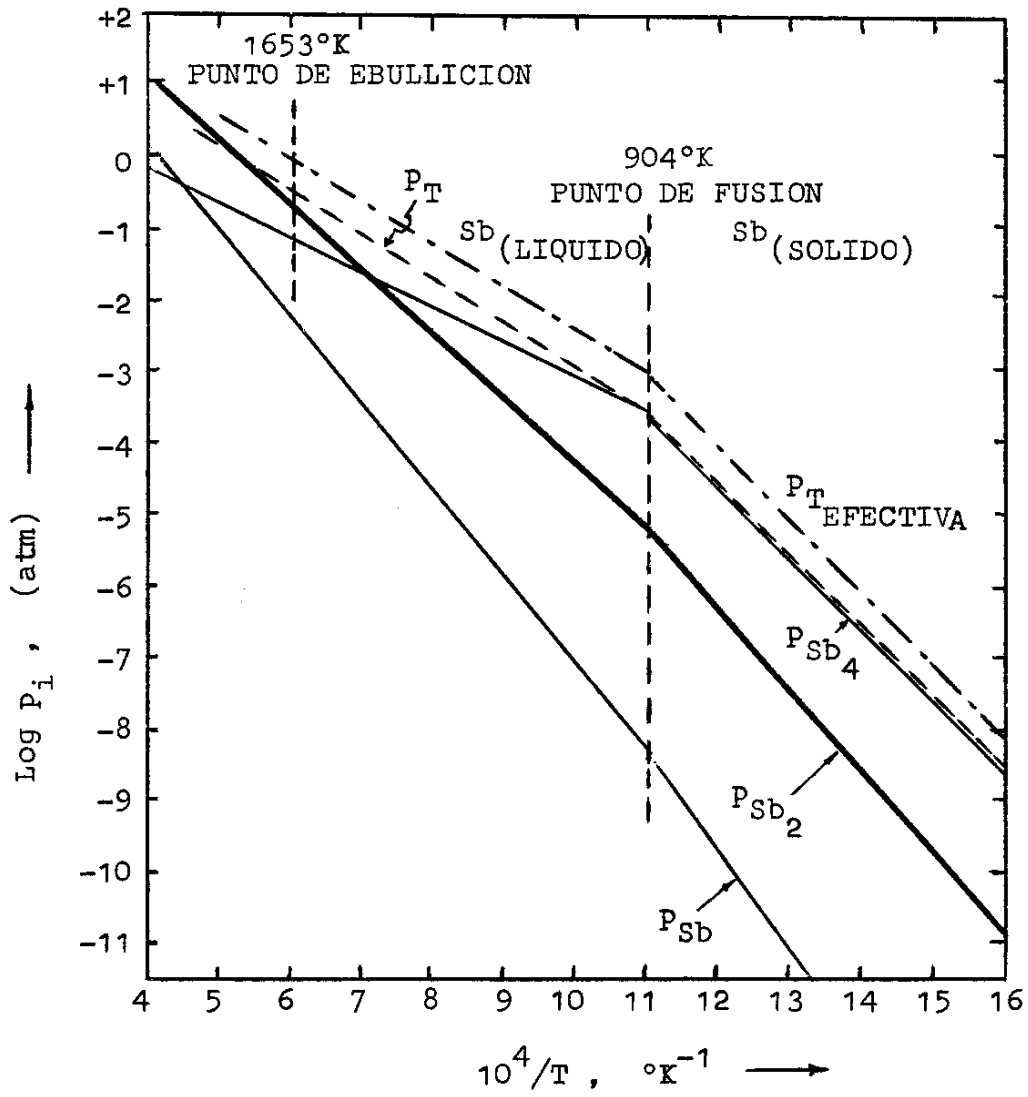


Fig. 15 Presión de vapor de antimonio puro (en equilibrio con Sb sólido y líquido) en función inversa de la temperatura.



## EJEMPLOS DE VOLATILIZACION EN METALURGIA EXTRACTIVA.

Muchos son en la actualidad los procesos 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 “núcleo” apropiado; la destilación en vacío, por medio de la que se puede producir metal de alta pureza; el desgaseado de 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 a 927°C, que luego es condensado como CdO sólido para su posterior recuperación.

La reacción de volatilización para este sistema es la siguiente:

$$\text{CdO}_{(c)} = \text{Cd}_{(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$$
$$\Delta G_{1200^\circ\text{K}}^\circ = 28,290 \text{ cal/mol} \quad (\text{Kellogg})$$
$$K = \frac{p_{\text{Cd}} \times p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{CdO}}}$$

a 1200°K (927°C), para  $a_{\text{Cd}} = 1$

$$K = 7.05 \times 10^{-6} = p_{\text{Cd}} \times p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (\text{Kellogg}).$$

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,  $p_{\text{Cd}}$  puede tener valores muy grandes si  $p_{\text{O}_2}$  es correspondientemente pequeña.

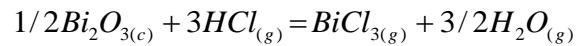
La especie volátil en el sistema Zn – O es Zn gas. Si se trata de un proceso de volatilización de Zn de escorias de plomo, el Zn gaseoso se oxida al condensar y es recuperado como ZnO sólido; si se trata de un proceso de reducción de zinc a partir de concentrados oxidados, el zinc gaseoso debe ser condensado como Zn líquido (como en el proceso Imperial Smelting).

La especie volátil en el sistema Sn – O no es  $\text{SnO}_2$  sino  $\text{SnO}$  gas, que al condensar se oxida recién a  $\text{SnO}_{2(s)}$ .

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 estanoso.

La cloruración de bismuto a partir de óxidos 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:



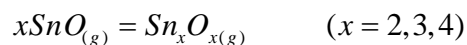
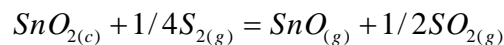
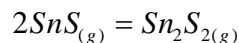
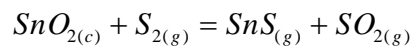
$$\log K = \frac{5104.6}{T} - 0.65 \log T + 0.446 \quad (700^\circ - 1100^\circ C)$$

$$K = \frac{P_{BiCl_3} \times P_{H_2O}^{3/2}}{P_{HCl}^3},$$

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 temperatura determinada, 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  $SnO_{(g)}$  y como  $SnS_{(g)}$ . Cada uno de estos vapores tiene polimerizaciones, pero las más importantes son las indicadas líneas arriba.

Dependiendo de las presiones de  $S_{2(g)}$  y de  $SO_{2(g)}$ , las reacciones de volatilización de estaño a partir de casiterita son:



$p_{SnS} \gg p_{SnO}$  cuanto mayor sea  $p_{S_2}$  en el sistema.

En la práctica generalmente se emplea piritita como agente sulfurizante de la casiterita; también para sulfurizar al estaño de las escorias, donde está como  $SnO$ :



$$p_{SnS} = K \times a_{FeS} \times \left[ \frac{a_{SnO}}{a_{FeO}} \right]_{ESCORIA} .$$

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 hierro, la volatilización es retardada y para incrementar la actividad de  $SnO$  en la escoria y así elevar la presión de vapor de  $SnS$ , se puede añadir cal 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. Indio, galio, germanio y otros son recuperados en los polvos que condensan durante las operaciones de tostación y de reducción de  $Zn$  y  $Pb$  principalmente.

## PROBLEMAS TÍPICOS

1. Calcule el coeficiente de actividad de bismuto en una aleación líquida Bi – Sn a 608.1°K.

Datos:

$$X_{Bi} = 0.3 \quad , \quad H_{Bi}^M = 40 \text{ cal/at.g} \quad , \quad S_{Bi}^M = 2.26 \text{ u.e.}$$

Solución:

El conocimiento de las propiedades termodinámicas del sistema Bi – Sn es útil para la fabricación de aleaciones y para la refinación de estaño o de bismuto.

$$G_{Bi}^M = H_{Bi}^M - TS_{Bi}^M = RT \log a_{Bi}$$
$$G_{Bi}^M = 40 - 608.1 \times 2.26 = -1334.31 \text{ cal/at.g}$$
$$\log a_{Bi} = \frac{G_{Bi}^M}{RT} = - \frac{1334.31}{4.576 \times 608.1} = -0.4796$$

$$a_{Bi} = 0.3314$$

$$\gamma_{Bi} = \frac{a_{Bi}}{X_{Bi}} = 1.105$$

La actividad de Bi en la aleación, es casi igual a la fracción molar de Bi, consecuentemente  $\gamma_{Bi}$  está muy próximo a 1, lo que indica que la aleación está muy próxima a ser una solución líquida ideal, hecho que está corroborado por el bajo valor de la entalpía molar parcial de mezcla del Bi a esa temperatura en la aleación.

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 esto que las pequeñísimas fuerzas de interacción entre Bi y Sn que aún podrían existir, serían mas bien de repulsión entre átomos de Bi y átomos de Sn. Por ese motivo, el valor de la entalpía molar parcial de mezcla de Bi en la aleación es muy bajo y positivo, de modo que la mezcla es ligeramente endotérmica.

2. Calcule la energía libre molar parcial en exceso de Zn,  $G_{Zn}^{EX}$ , en una aleación líquida Zn – Ag a 1200°K.

Datos:

$$X_{Zn} = 0.612 \quad , \quad T = 873^\circ K \quad , \quad a_{Zn} = 0.34 \quad , \quad H_{Zn}^M = -500 \text{ cal/at.g}$$

Solución.

Considerando que  $H_{Zn}^M$  sea independiente de la temperatura, se puede aplicar la ecuación de Clausius – Clapeyron a la resolución de este problema:

$$\begin{aligned} \log \gamma_{Zn}^{1200} &= \frac{H_{Zn}^M}{R} \left[ \frac{1}{1200} - \frac{1}{873} \right] + \log \gamma_{Zn}^{873} \\ \log \gamma_{Zn}^{1200} &= \frac{-500}{4.576} \left[ \frac{1}{1200} - \frac{1}{873} \right] + (-0.2553) = -0.2212 \\ G_{Zn}^{EX} &= RT \log \gamma_{Zn} = 4.576 \times 1200 \times (-0.2212) \\ G_{Zn}^{EX} &= -1214.39 \text{ cal/at.g} \end{aligned}$$

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 Zn y por el valor de su actividad para  $X_{Zn} = 0.612$ , se trata de desviaciones negativas de la ley de Raoult, indicando que existe tendencia fuerte a formar soluciones a esas temperaturas. Este hecho confirma el uso práctico que se hace de Zn metálico para extraer a la plata del plomo líquido (bullón), durante su refinación pirometalúrgica. Las energías de interacción entre átomos de Zn y átomos de Ag son fuertes, mayores que las energías de interacción entre átomos del mismo nombre.

3. Se produce cobalto metálico en un horno continuo a 800°C, a partir de una mezcla de óxido cobaltoso,  $CoO$  y magnetita,  $Fe_3O_4$ .

El Fe debe ser retenido como  $Fe_3O_4$ .

Para la reducción se dispone de un gas (subproducto 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 un reactor “productor” que consiste en una “cama” de coque caliente a 727°C.

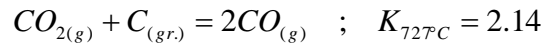
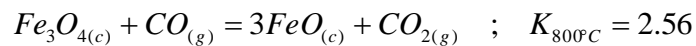
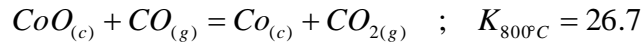
El gas que sale de este reactor es luego disuelto con el gas fresco (de la composición dada) que se tiene a disposición.

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 carbono.

La presión total en todo el sistema es 1 atm.

¿Cuál 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.

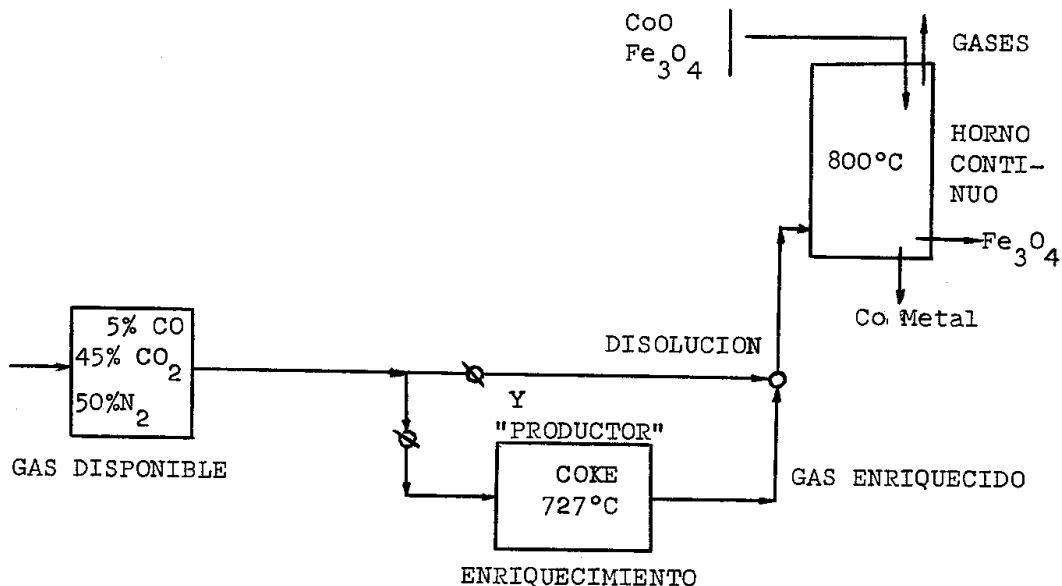
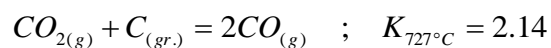


Fig. 16 Interpretación gráfica del problema 3.

En primer lugar es necesario calcular la composición del gas enriquecido.

Consideremos entonces 100 moles de gas reductor que ingresan a la cámara de coque a 727°C. La reacción que debe considerarse será:



Efectuando un balance de masa en la fase gaseosa en este reactor "productor" de CO, se tiene:

ESPECIE GASEOSA	MOLES QUE INGRESAN	MOLES QUE SALEN	PRESION PARCIAL, atm
$CO$	5	$5 + 2x$	$((5 + 2x)/(100 + x))P_T$
$CO_2$	45	$45 - x$	$((45 - x)/(100 + x))P_T$
$N_2$	50	50	$(50/(100 + x))P_T$
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 carbono sólido ( $a_C = 1$ ), entonces:

$$K_{727C} = 2.14 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}},$$

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:

$$6.14x^2 + 137.7x - 9605 = 0.$$

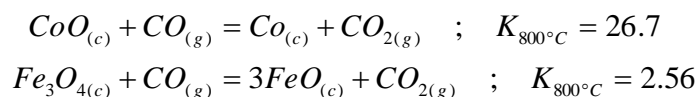
Resolviendo esta ecuación, considerando solamente la raíz positiva, resulta:

$$x = 29.8 \approx 30$$

Entonces, volviendo a la tabla, la composición del gas enriquecido es la siguiente:

$$\begin{aligned} CO &= 5 + 2 \times 30 = 65 \text{ moles} ; 50.00\% \\ CO_2 &= 45 - 30 = 15 \text{ moles} ; 11.53\% \\ N_2 &= 50 = 50 \text{ moles} ; 38.47\% \\ \text{Total gas enriquecido} &= 130 \text{ moles} ; 100.00\% \end{aligned}$$

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 de  $Fe_3O_4$ :



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,

$$\left[ \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right]_{CORRIENTE\ DE\ GAS} < 26.7 \quad ,$$

para que el hierro sea retenido como  $Fe_3O_4$  ,

$$\left[ \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right]_{CORRIENTE\ DE\ GAS} > 2.56 \quad .$$

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 termodinámicamente que la reducción de  $Co$  se completará, mientras que la de  $Fe_3O_4$  no será tan fácil, en tanto haya  $CoO$  a reducirse (26.7 frente a 2.56).

De modo que, sea:

$$\left[ \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right]_{CORRIENTE\ DE\ GAS} = 2.57$$

Para que el gas enriquecido cumpla esta condición, deberá mezclarse adecuadamente con el gas fresco disponible, de composición conocida. Sea  $y$  el número de moles de gas fresco (subproducto de otra operación) que por mezcla diluirá al gas enriquecido; entonces;

$$\text{Moles de } CO \text{ diluidos, } CO = (65 + 0.05 y)$$

$$\text{Moles de } CO_2 \text{ diluidos, } CO_2 = (15 + 0.45 y)$$

$$\text{Total moles de gas diluido} = (130 + y)$$

Como:

$$P_{CO_2} = \frac{(15 + 0.45 y)}{(130 + y)} P_T$$

y

$$P_{CO} = \frac{(65 + 0.05 y)}{(130 + y)} P_T$$

$$2.57 = \frac{(15 + 0.45 y)}{(65 + 0.05 y)}$$

de donde,



$$y = 470$$

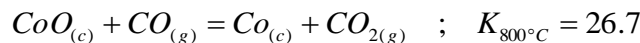
La composición del gas diluido que ingresará al reactor continuo para reducir solamente al Co, será entonces la siguiente:

$$\begin{aligned} CO &= 65 + 0.05 \times 470 = 88.5 = 88 \text{ moles} ; 14.80\% \\ CO_2 &= 15 + 0.45 \times 470 = 226.5 = 227 \text{ moles} ; 37.80\% \\ N_2 &= 50 + 0.50 \times 470 = 285.0 = 285 \text{ moles} ; 47.40\% \\ \text{Total gas enriquecido} &= 600 \text{ moles} ; 100.00\% \end{aligned}$$

Corresponde ahora efectuar un balance másico en la fase gaseosa del reactor continuo a 800°C.

ESPECIE GASEOSA	MOLES QUE INGRESAN	MOLES QUE SALEN	PRESION PARCIAL, atm
CO	88	88 - z	$((88 - z) / 600)P_T$
CO <sub>2</sub>	227	227 + z	$((227 + z) / 600)P_T$
N <sub>2</sub>	285	285	$(285 / 600)P_T$
Total moles	600	600	$P_T = p_{CO} + p_{CO_2} + p_{N_2}$

Donde z es el número de moles de CO que se consume en la reacción:



$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 26.7 = \frac{227 + z}{88 - z}$$

$$z \approx 77$$

De modo que la cantidad de CO empleado en la reducción de cobalto fue 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 CO<sub>2</sub> que se convierten a CO por acción del carbón del reactor, entonces; de acuerdo a la reacción serán también 30 moles de C que se consumen. Relacionando estos 30 moles de C con los 77 moles de Co producidos, resulta:

$$\frac{30 \times 12}{77 \times 58.94} = 0.079 \text{ lb/lb Co} = \text{Velocidad de consumo de C en el "productor"}$$

4. Se fabrican 30 toneladas de acero con muy bajo contenido de carbón. 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 acero es colado en un recipiente que contiene 200 lb de ferrosilicio (50%  $Si$ ); calcule su contenido final de oxígeno, asumiendo que no ocurre ninguna reacción con el aire durante la colada.

No desprecie el contenido inicial de silicio en el hierro.

Datos,

$$FeO_{(l)} = Fe_{(l)} + \underline{O} \quad ; \quad K_{1600C} = 0.22$$

$$SiO_{2(c)} = \underline{Si} + 2\underline{O} \quad ; \quad K_{1600C} = 3 \times 10^{-5}$$

Actividades de  $\underline{O}$  y  $\underline{Si}$  en %peso.

Solución.

Se debe conocer el contenido de silicio en el hierro cuando éste está todavía en la olla de fabricación; para esto, en primer lugar se calcula el contenido de oxígeno disuelto en el hierro:

$$K_{1600C} = 0.22 = \frac{a_{Fe} \times \% \underline{O}}{a_{FeO}}$$

$$\therefore \% \underline{O} = 0.22 \times 0.3 = 0.066 \quad \text{Antes de la colada.}$$

Utilizando este valor en la segunda reacción, encontramos el contenido de  $Si$  en hierro;

$$K_{1600C} = 3 \times 10^{-5} = \frac{(\% \underline{O})^2 \times \% \underline{Si}}{a_{SiO_2}}$$

Como la escoria está saturada con  $SiO_2$  a equilibrio,

$$\% \underline{Si} = \frac{3 \times 10^{-5}}{4.36 \times 10^{-3}} = 6.887 \times 10^{-3} \quad \text{Antes de la colada.}$$

Después de la colada, el hierro que contenía  $6.887 \times 10^{-3} \% \underline{Si}$  disuelto, al mezclarse con ferrosilicio en el recipiente, aumentará su contenido de silicio de acuerdo a:

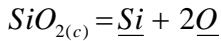
$$30,000 \text{ kg} + 200 \text{ lb} \times 0.454 \text{ kg/lb} = 30,090.8 \text{ kg}$$

La cantidad total de mezcla de  $Fe$  y  $Si$  será 30,090.8 kg y el nuevo  $\% \underline{Si}$  en la aleación será:

$$\% \underline{Si} = \frac{45.4 \times 100}{39,090.8} + 0.006887$$

$$\% \underline{Si} = 0.15776 \quad \text{Después de la colada.}$$

Entonces:



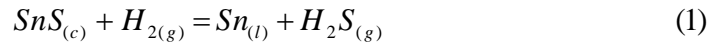
$$K = 3 \times 10^{-5} = \frac{0.15776 \times (\% \underline{O})^2}{1}$$

Según la reacción, podría suponerse que después de la colada, una cantidad de  $\underline{Si}$  podría formar más  $SiO_2$ , el  $\% \underline{Si}$  disuelto en Fe no cambia, se asume que tampoco ocurre ninguna reacción con el aire durante la colada, entonces:

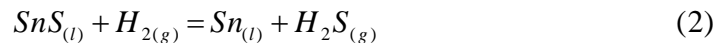
$$\% \underline{O} \text{ final en el hierro} = 0.01382$$

5. En la determinación experimental de actividades (presiones parciales) en el sistema  $Sn-Fe-S$  se utilizan mezclas gaseosas de  $H_{2(g)}$  y  $H_2S_{(g)}$  para controlar el potencial azufre de tal manera que pueda prevenirse cualquier descomposición de las muestras sulfurosas a las temperaturas estudiadas.

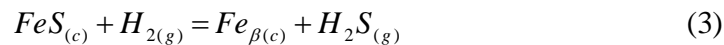
Las principales reacciones posibles en el sistema, son las siguientes:



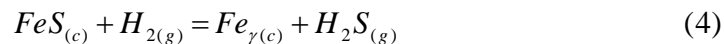
$$\Delta G_1^\circ = 22,124 - 12.99T \quad (298 - 1143^\circ K)$$



$$\Delta G_2^\circ = 10,460 - 2.80T \quad (1143^a - 1500^\circ K)$$



$$\Delta G_3^\circ = 14,330 - 0.76T \quad (412^a - 1179^\circ K)$$

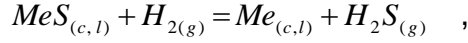


$$\Delta G_4^\circ = 14,490 - 0.935T \quad (1179^a - 1261^\circ K)$$

- ¿Cómo estarán representadas y cuáles serán los valores de las constantes de equilibrio en el sistema a  $800^a$ ,  $1000^o$  y  $1200^oK$ ?
- ¿Cómo tendrá que ser la razón  $H_2S/H_2$  en el sistema para prevenir totalmente la descomposición de las muestras sulfurosas a las temperaturas indicadas?
- ¿Cómo se logrará experimentalmente este objetivo?

Solución.

- Las cuatro ecuaciones pueden expresarse en una forma generalizada como:



cuya constante de equilibrio, considerando que el metal y el sulfuro respectivo están puros, será:

$$K_i = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \quad ,$$

entonces;

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \exp\left[-\frac{\Delta G_i^\circ}{RT}\right] \quad ,$$

donde  $i$  corresponde a las ecuaciones (1), (2), (3) y (4).

Reemplazando la expresión respectiva para  $\Delta G_i^\circ$  en cada caso, se obtienen los siguientes valores:

Temp., °K	$\Delta G_i^\circ$ , cal/mol		$P_{H_2S} / P_{H_2}$	
	Equil. 1, 2	Equil. 3, 4	Equil. 1, 2 <i>SnS</i> <sub>(c,l)</sub>	Equil. 3, 4 <i>FeS</i> <sub>(c,l)</sub>
800	11,734	13,726	$6.23 \times 10^{-4}$	$1.78 \times 10^{-4}$
1000	9,136	13,575	$1.01 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-3}$
1200	7,097	13,368	$5.10 \times 10^{-2}$	$3.67 \times 10^{-3}$

- 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 a las razones de equilibrio calculadas, es decir:

$$\left[ \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right]_{EXPERIMENTAL} \geq \left[ \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right]_{EQUILIBRIC}$$

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:

$$\left[ \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right]_{EXPERIMENTAL} \geq \left[ \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right]_{EQUILIBRIC_{SnS_{(c,l)}}} \quad .$$

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 estos obedecen a la ley de gases ideales, entonces:

$$p_{H_2S} \text{ es proporción al } V_{H_2S_{(g)}}, \text{ y}$$

$$p_{H_2} \text{ es proporción al } V_{H_{2(g)}}.$$

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:

$$Q = \text{caudal } ((L^3 / t))$$

$h_{1,2}$  = alturas de las escalas 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.

$\mu_i$  = viscosidades de los fluidos (M/Lt) respectivos.

De modo que

$$\frac{k_1 \mu_{H_2}}{k_2 \mu_{H_2S}} = C, \text{ constante,}$$

donde

$$C = 1.955 \text{ para el caso del problema.}$$

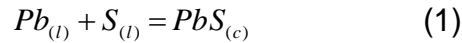
Luego:

$$\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} = 1.955 \times \frac{h_1}{h_2},$$

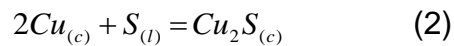
donde  $h_1$  y  $h_2$ , las alturas respectivas de las escalas de los manómetros, están expresadas en cm.

6. Refinación pirometalúrgica de plomo. ¿Cuál será el contenido más bajo de Cu en Pb metálico al que se puede llegar añadiendo azufre por agitación a 326°, 400° y 500°C?

Datos.



$$\Delta G^\circ = -25,070 + 4.89T \quad \text{cal/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -17,650 - 8.41T \quad \text{cal/mol}$$

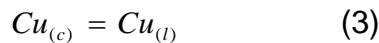
$$\Delta H_{f_{Cu}}^\circ = 3,100.00 \text{ cal/mol a } T_{f_{Cu}} = 1356^\circ K, \quad f = \text{fusión}$$

Asumir que  $\Delta C_{p_{c \rightarrow l}} = 0$  para Cu.

$$\log \gamma_{Cu} = -0.343 + 1480/T \quad \text{en Pb líquido.}$$

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 el Cu está en la solución líquida y entonces debe considerarse en primer lugar la transformación de cobre sólido a cobre líquido:



$$\text{a } T_{f_{Cu}}; \quad \Delta G_{f_{Cu}}^\circ = \Delta H_{f_{Cu}}^\circ - T_{f_{Cu}} \Delta S_{f_{Cu}}^\circ = 0,$$

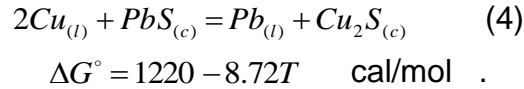
luego,

$$\Delta S_{f_{Cu}}^\circ = \frac{\Delta H_{f_{Cu}}^\circ}{T_{f_{Cu}}} = \frac{3100}{1356} = 2.29 \text{ u.e.}$$

De modo que a cualquier otra temperatura  $T$ ;

$$\Delta G_{f_{Cu}}^\circ = 3100 - 2.29T \quad \text{cal/mol.}$$

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 cross (sulfuros) y metal:



La constante de equilibrio para la reacción (4) está dada por:

$$K = \left[ \frac{a_{Pb}}{a_{Cu}^2} \right]_{METAL} \times \left[ \frac{a_{Cu_2S}}{a_{PbS}} \right]_{DROSS} ; \quad a_{Pb} \approx 1 \text{ porque está casi puro.}$$

Las actividades de  $Cu_2S$  y  $PbS$  pueden tomarse iguales a la unidad, puesto que a las temperaturas de operación esos sulfuros estarán presentes como sólidos inmiscibles entre sí, entonces:

$$K = \frac{1}{a_{Cu}^2}$$

o sea;

$$\log K = -2 \log a_{Cu} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} ,$$

despejando  $\log a_{Cu}$  y reemplazando valores;

$$\log a_{Cu} = \frac{133.33}{T} - 0.953 ,$$

o bien:

$$\log X_{Cu} + \log \gamma_{Cu} = \frac{133.33}{T} - 0.953$$

finalmente,

$$\log X_{Cu} = -0.61 - 1347 / T$$

Esta es una expresión termodinámica que da el contenido de Cu en Pb metálico cuando se llega a equilibrio al añadir azufre al plomo líquido 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 cobre en plomo, 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 plomo líquido con el dross es

mínimo. Sin embargo, el límite mas bajo al que generalmente se puede llegar en el plomo al precipitar cobre con azufre en la práctica, es 0.05% Cu por adición de 0.0005% S a 326°C. La presencia de estaño y/o de plata en el baño promueve la eliminación de cobre hasta niveles menores a 0.001% Cu, cuando se añade suficiente azufre y cuando el tiempo de agitación es mayor a 10 minutos. 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, Golden, Colo., U.S.A.
2. Davey, T. R. A., 1970 – 1971, Pyrometallurgical processes I & II: Class notes, Colorado School of Mines, Golden, Colo., 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, McGraw-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. L., 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., 936 p., and supplements:, Univ. Of California, Berkeley, U. S. A.
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, Germany.
12. Wicks, C. E., and Block, F. E., 1963, Thermodynamic properties of 65 elements, their oxides, halides, carbides, and nitrides: 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. 136, 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.
21. Gaskell, D. R., 1995, Introduction to the thermodynamics of materials, Third edition: Taylor & Francis Bristol, PA., U. S. A.
22. Outokumpu HSC Chemistry for Windows, 1999, version 4.1, Finland.

23. Gilchrist, J. D., 1967, Extraction metallurgy: London, Pergamon Press, Ltd., 291 p.