



FISICO-QUIMICA METALURGICA

*TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES COMPLEJAS
Clase 08*

Prof. Dr. Leandro Voisin A.

- ✓ *Las propiedades de estado Standard solo son aplicables a elementos y compuestos puros.*
- ✓ *En las operaciones de extracción y refino el objetivo es producir metales con alta pureza, sin embargo, en las primeras etapas de los procesos los metales generados desde los minerales usualmente son muy impuros y muchos otros elementos se encuentran disueltos en el metal base.*
- ✓ *La pureza aumenta en las etapas subsiguientes y es cercano al 100% en el refino.*
- ✓ *Las escorias generadas en el proceso pirometalúrgico siempre contienen numerosos componentes.*
- ✓ *Para comprender el comportamiento de estas soluciones complejas es necesario estudiar relaciones termodinámicas adicionales.*

La energía libre total, G' , de una solución multicomponente contiene $n_A, n_B, n_C, \dots, n_i$ moles de componentes A, B, C, etc. Puede expresarse como:

$$G' = f(P, T, n_A, n_B, n_C, \dots, n_i) \quad \text{ec. 1}$$

Si una pequeña cantidad, ∂n_A de un componente A es agregada al sistema a P^0 y T^0 constantes, la energía libre total cambiará una cantidad $\partial G'$. La razón de estas dos cantidades se denomina energía libre molar parcial del componente A en la solución, (\bar{G}_A)

$$\bar{G}_A = \left[\frac{\partial G'}{\partial n_A} \right]_{(T, P, n_B, n_C, \dots, n_i)} \quad \text{ec. 2}$$

Esta cantidad también es llamada “Potencial químico de Gibbs” y se representa por el símbolo μ_A .

a P^o y T^o constantes, la energía libre total del sistema será igual producto entre el número de moles y la energía libre molar parcial para cada componente.

$$G' = \sum n_i \bar{G}_i \quad \text{ec. 3}$$

y la energía libre por mol del sistema será:

$$G = \sum N_i \bar{G}_i \quad \text{ec. 4}$$

donde N_i es la fracción molar del componente i y G es la energía libre molar integral del sistema.

Luego si a la ec. (2) se resta a la derivada de la ec. (3) y luego se divide todo por $(n_A + n_B + \dots + n_i)$, se obtiene la ec. de Gibbs-Duhén

$$N_A d\bar{G}_A + N_B d\bar{G}_B + \dots + N_i d\bar{G}_i = 0 \quad \text{ec. 5}$$

Un gas ideal se define como aquel que obedece la ecuación de estado $PV=RT$, donde R representa la constante de los gases (8.3143 J/Kmol) Esta relación es usada en la determinación de la energía libre de los gases.

Consideremos un sistema en el cual solo ocurre trabajo mecánico reversible.

$$dG = VdP - SdT$$

Si el trabajo es hecho de manera isotérmica por la expansión de un mol de un gas ideal:

$$dG = VdP = RTdP / P = RTd \ln P$$

Sin embargo, los gases reales no obedecen la relación de los gases ideales en todo rango de temperaturas y presiones y por lo tanto resulta necesario incorporar algún parámetro de medida de dicha no-idealidad.

Bajo toda condición de T^o y P^o definiremos entonces una cantidad llamada fugacidad tal que $fV = RT$, y por lo tanto:

$$dG = RT d \ln f$$

Luego integrando la ecuación anterior a temperatura constante, tendremos que:

$$G = RT \ln f + A$$

donde: A- constante de integración.

El cambio de la energía libre que acompaña la expansión de un gas desde la presión estándar de 1 atm a cualquier otra presión es igual al cambio de la energía libre molar parcial de ese gas, luego considerando los 2 límites de integración se obtiene:

$$\Delta \bar{G} = (\bar{G} - G^o) = RT \ln \left[\frac{f}{f^o} \right]$$

- ✓ *Toda sustancia condensada tiene una presión de vapor de equilibrio que cambia con las variaciones de T^o , P^o y composición.*
- ✓ *De manera similar como cuando comparamos la conducta de un gas real con aquella conducta de un gas ideal, será útil considerar el comportamiento de un componente en una solución relativa a la manera en que se comportaría en una solución ideal.*
- ✓ *Es conveniente hacer esta comparación en términos de la presión de vapor de la sustancia.*
- ✓ *Siendo que el vapor es un gas que puede no exhibir la conducta ideal, la comparación debe ser hecha en términos de la fugacidad del vapor.*

Un líquido ideal o solución sólida se define como aquel en el cual la fugacidad del vapor de cada sustancia es directamente proporcional a la concentración (fracción molar o atómica) de esa sustancia:

$$f_A = f_A^{\circ} N_A$$

donde:

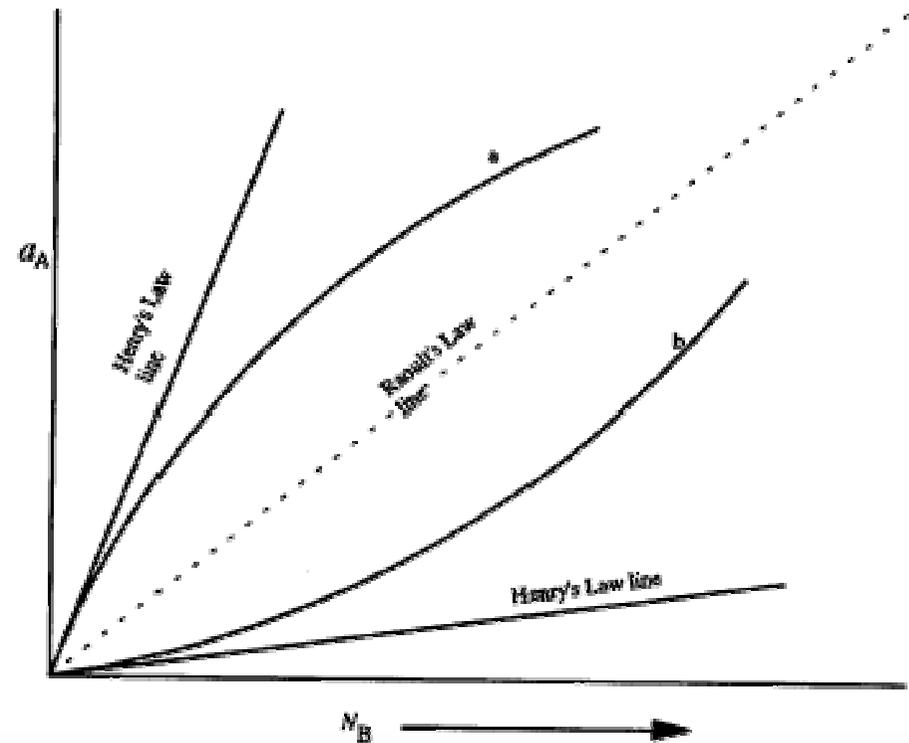
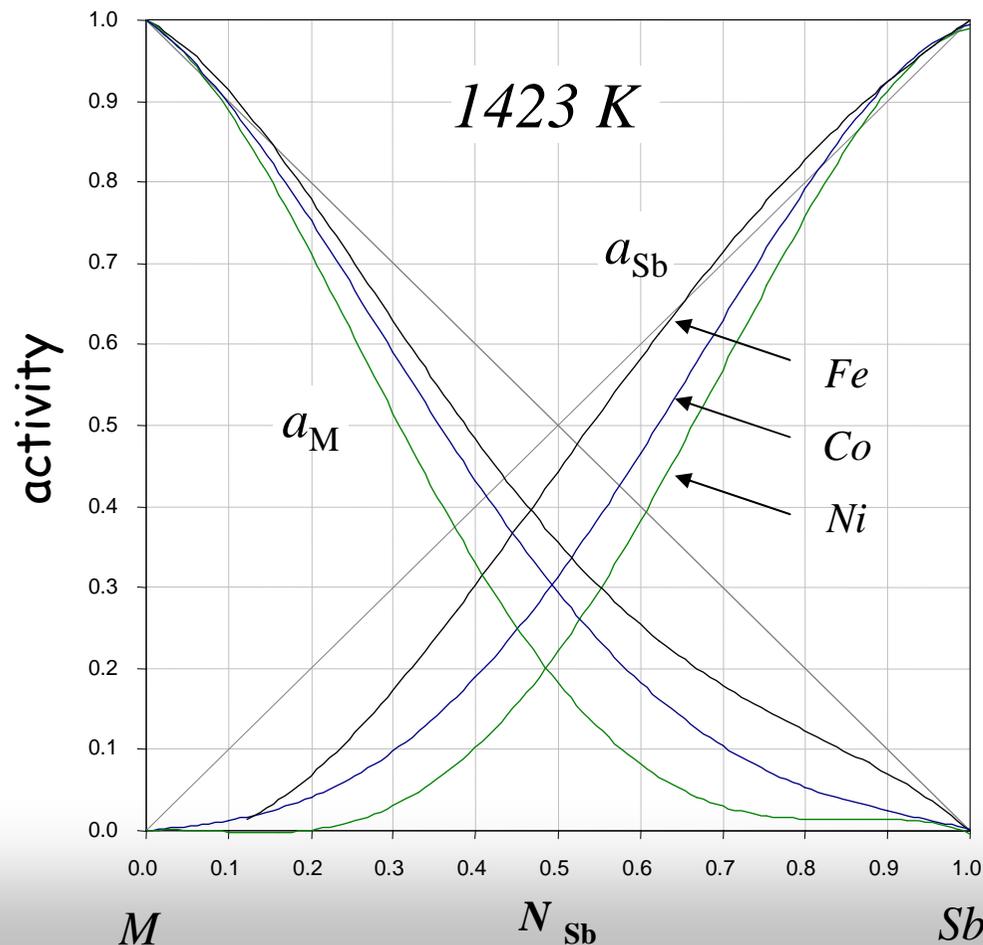
f_A° - *fugacidad de la sustancia pura a la temperatura considerada (Ley de Raoult).*

f_A / f_A° - *actividad (a_A) de la sustancia A.*

Para soluciones ideales se tendrá que:

$$a_A = N_A$$

En soluciones reales, la fugacidad del vapor y por lo tanto la actividad de un componente puede ser mayor ó menor que aquella para una solución ideal, y se dirá que presenta una desviación positiva ó negativa, respectivamente de la idealidad.



Una medida de la desviación de la idealidad o bien una medida de la no-idealidad puede entonces ser representada a través del coeficiente de actividad (χ), el cual se define como:

$$\chi_A = a_A / N_A$$

de lo anterior, para una solución ideal tendremos que $\chi = 1$, mientras que $\chi > 1$ para una desviación positiva y $\chi < 1$ para una desviación negativa respecto de la idealidad.

Ambos parámetros a y χ pueden ser considerados como factores de corrección que relacionan la conducta real respecto de aquella ideal de una especie en solución.

Conocidos los parámetros anteriores, tendremos que:

$$\Delta \bar{G}_A = \left(\bar{G}_A - G_A^o \right) = RT \ln a_A$$

En soluciones reales, la fugacidad del vapor y por lo tanto la actividad de un componente puede ser mayor ó menor que aquella para una solución ideal, y se dirá que presenta una desviación positiva ó negativa, respectivamente de la idealidad.

La ecuación relaciona la energía libre molar parcial con la actividad y puede observarse que para una sustancia pura A,

$\bar{G}_A = G_A^o$ y por lo tanto la actividad será 1 cuando la componente se encuentre presente en su estado Standard

$$\Delta \bar{G}_A = \left(\bar{G}_A - G_A^o \right) = RT \ln a_A$$

El primer termino (izquierda) de la ecuación es llamado energía libre molar parcial de mezcla, ó energía libre molar parcial relativa del componente y lo designaremos como:

$$\bar{G}_A^M$$

Luego, la energía libre molar integral de mezcla para una solución binaria de componentes A y B será:

$$\begin{aligned} G^M &= \bar{G}_A^M N_A + \bar{G}_B^M N_B \\ &= \left(\bar{G}_A N_A + \bar{G}_B N_B \right) - \left(G_A^o N_A + G_B^o N_B \right) \end{aligned}$$



Los cambios de energía para la formación de un óxido puro, MO, desde un metal puro, M, y oxígeno gaseoso puro a una presión de 1 atm. Pueden ser cuantificados como:

$$\Delta G^{\circ} = 2G_{MO}^{\circ} - 2G_M^{\circ} - G_{O_2}^{\circ}$$

Puesto que todos los constituyentes están presentes en su estado standard. Si el metal y el óxido no fuesen puros ó si estuviesen disueltos en otros metales y óxidos ó si la presión de oxígeno no fuese unitaria, entonces los cambios de la energía libre quedan representados por:

$$\Delta G = 2\bar{G}_{MO} - 2\bar{G}_M - \bar{G}_{O_2}$$

Luego restando las ecuaciones anteriores y considerando que $\Delta G = 0$ en el equilibrio.

$$-\Delta G^{\circ} = 2(\bar{G}_{MO} - G_{MO}^{\circ}) - 2(\bar{G}_M - G_M^{\circ}) - (\bar{G}_{O_2} - G_{O_2}^{\circ})$$

Luego, incorporando el concepto de actividad:

$$-\Delta G^{\circ} = RT \ln \left(\frac{a_{MO}^2}{a_M^2 \cdot f_{O_2}} \right) = RT \ln \left(\frac{a_{MO}^2}{a_M^2 \cdot p_{O_2}} \right)$$

Sabemos que ΔG° tiene un valor numérico específico a determinada presión y temperatura y por lo tanto el término entre paréntesis también será constante y describirá las actividades y fugacidades, ó bien las presiones parciales para los gases ideales de los constituyentes de la reacción.

De lo anterior dicho valor constante lo conoceremos como la constante de equilibrio, K .

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

K , es dependiente de la temperatura, luego a presión y temperatura constante tendremos que:

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

y siendo que $G^{\circ} = H^{\circ} - TS^{\circ}$, tendremos que:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} + T \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right)_P$$

Dividiendo todo por $1/T^2$ y reordenando tendremos que:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ / T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Utilizando el concepto de constante de equilibrio y combinando:

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Ecuación de Van't Hoff Isochore

ΔH° usualmente no varia rápidamente con la temperatura y por ello, en un pequeño rango, será adecuado asumir que es independiente de la temperatura:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} \right) = \frac{\Delta H_T^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta H_T^\circ = \frac{RT_1 T_2 (\ln K_{T_1} - \ln K_{T_2})}{T_1 - T_2}$$

Ecuación modificada de Van` t Hoff Isochore

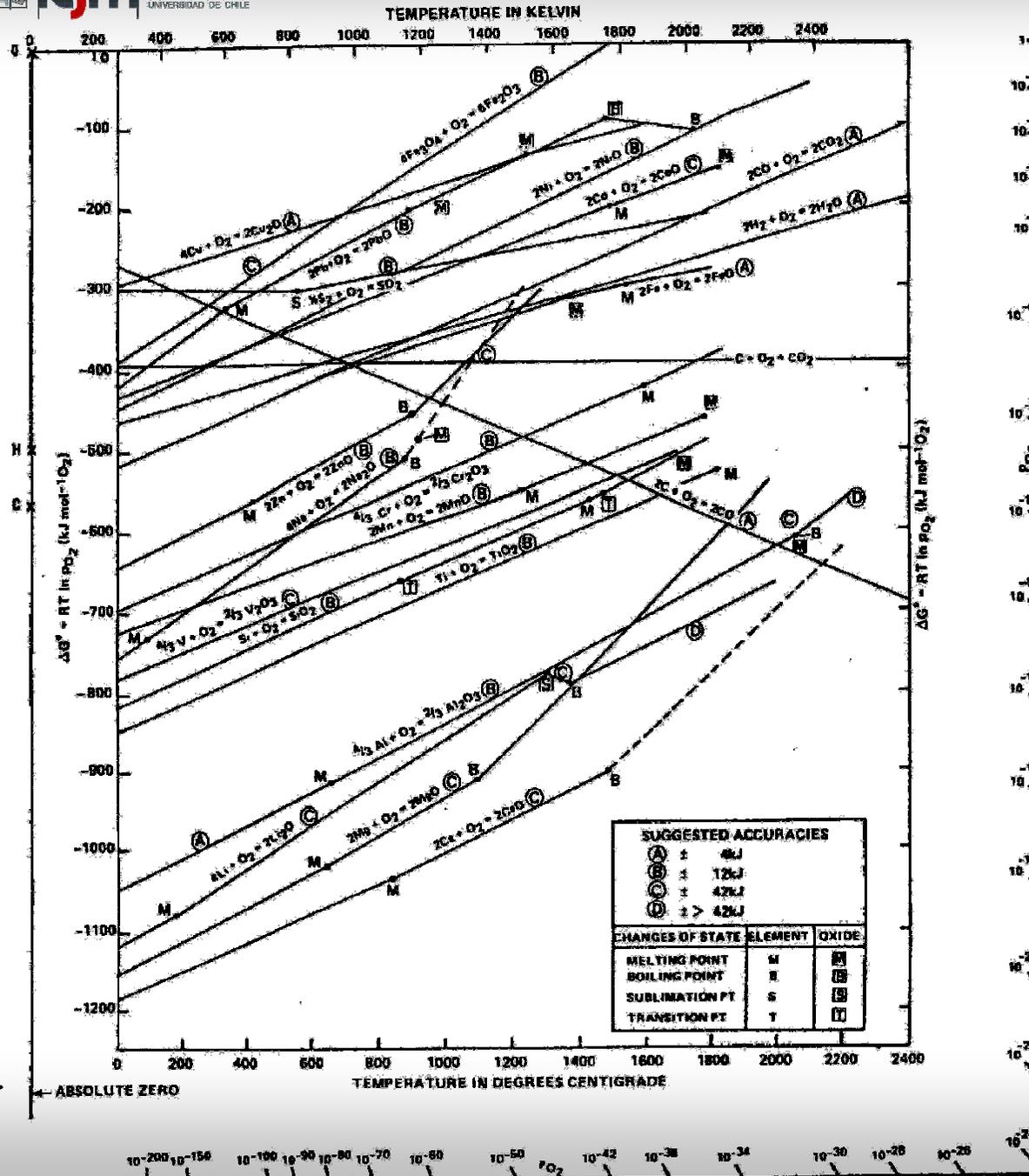
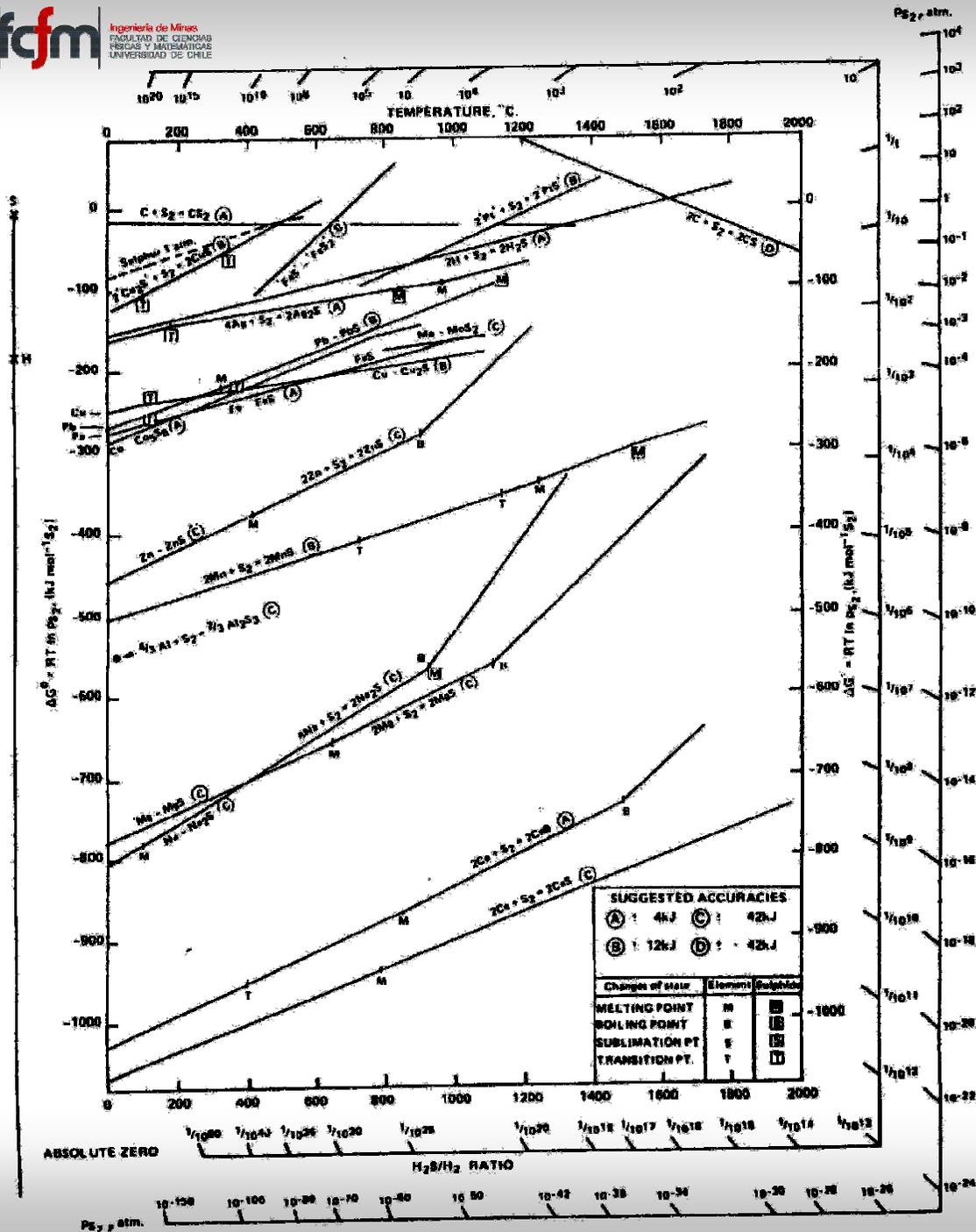


Diagrama de Ellingham
 Óxidos



*Diagrama de Ellingham
Sulfuros*

*Diagrama de
 Ellingham para
 Oxidos*

*(Presión parcial
 de Oxígeno)*

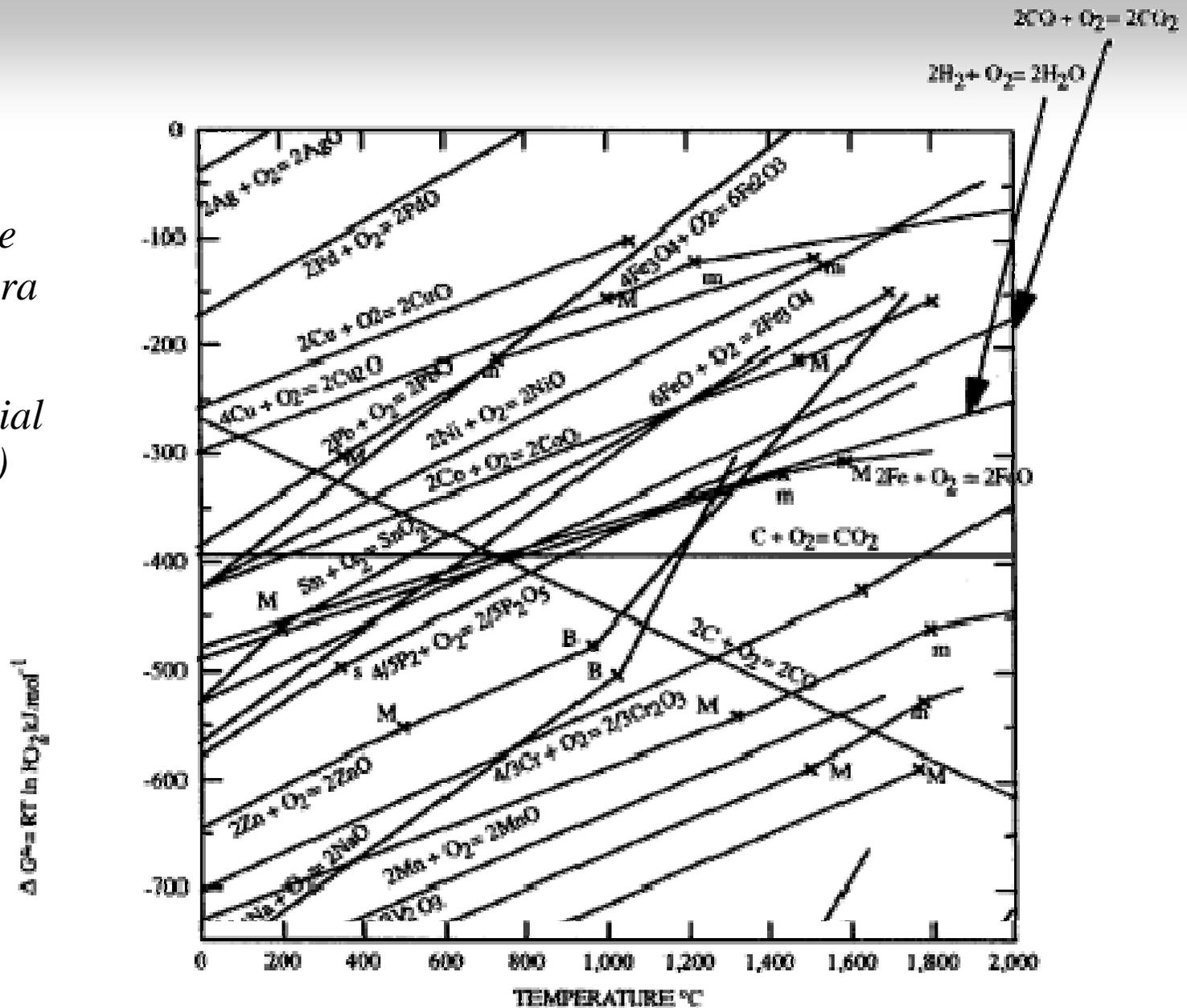


FIGURE 2.8. The oxygen potential diagram for the formation of oxides. M and B indicate the melting and boiling points, with capital symbols for the metals and lower-case symbols for the oxides.

Diagrama de Ellingham para Oxidos
(Presión parcial de Oxígeno)

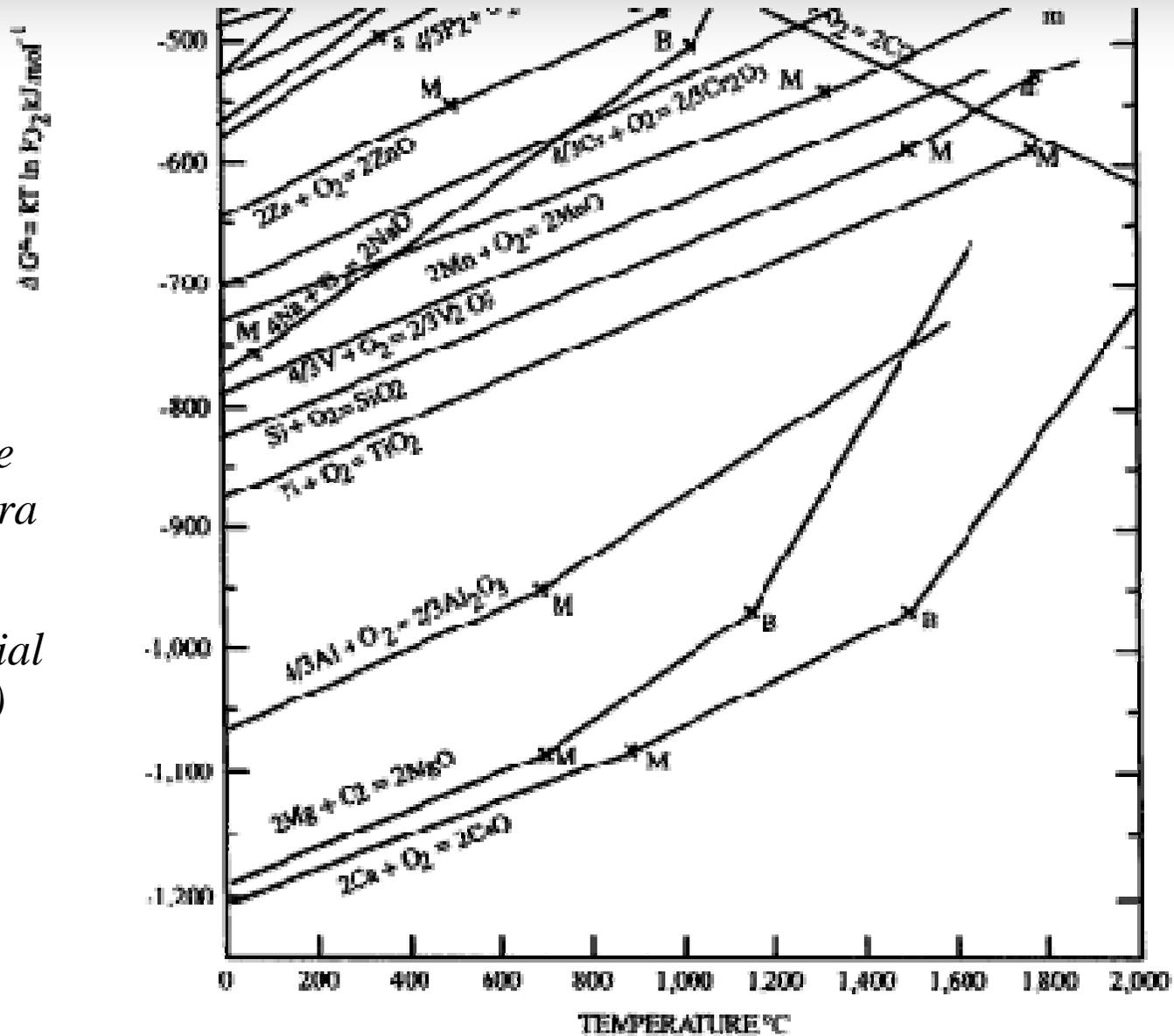
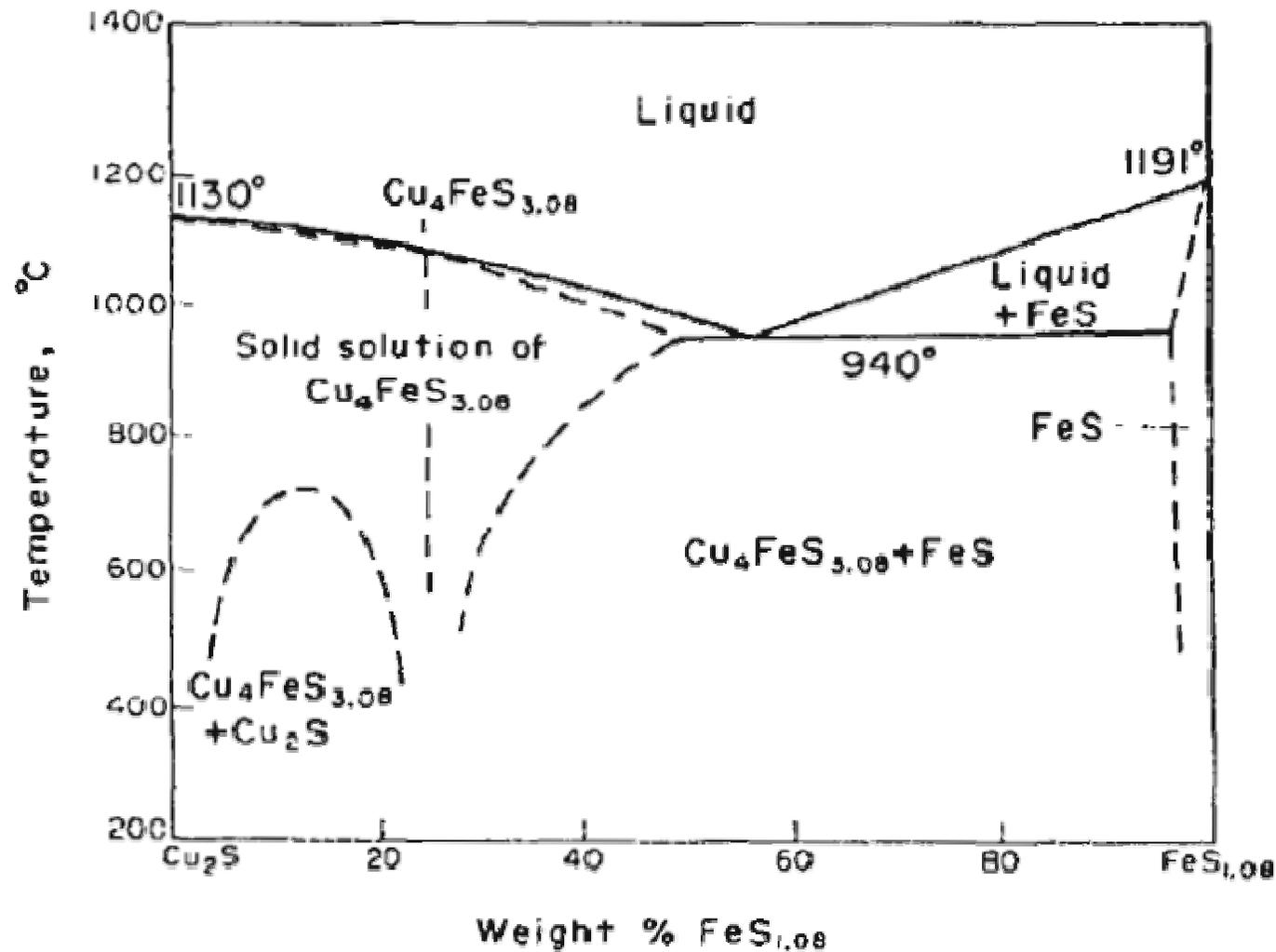


FIGURE 2.8. The oxygen potential diagram for the formation of oxides. M and B indicate the melting and boiling points, with capital symbols for the metals and lower-case symbols for the oxides.



Cu₂S-FeS phase diagram (Schlegel and Schuller, 1952). Actual matte melting temperatures are lower than the liquidus line temperature due to impurities in the matte.

Diagrama ternario de fase del sistema Cu-Fe-S a 1473 K

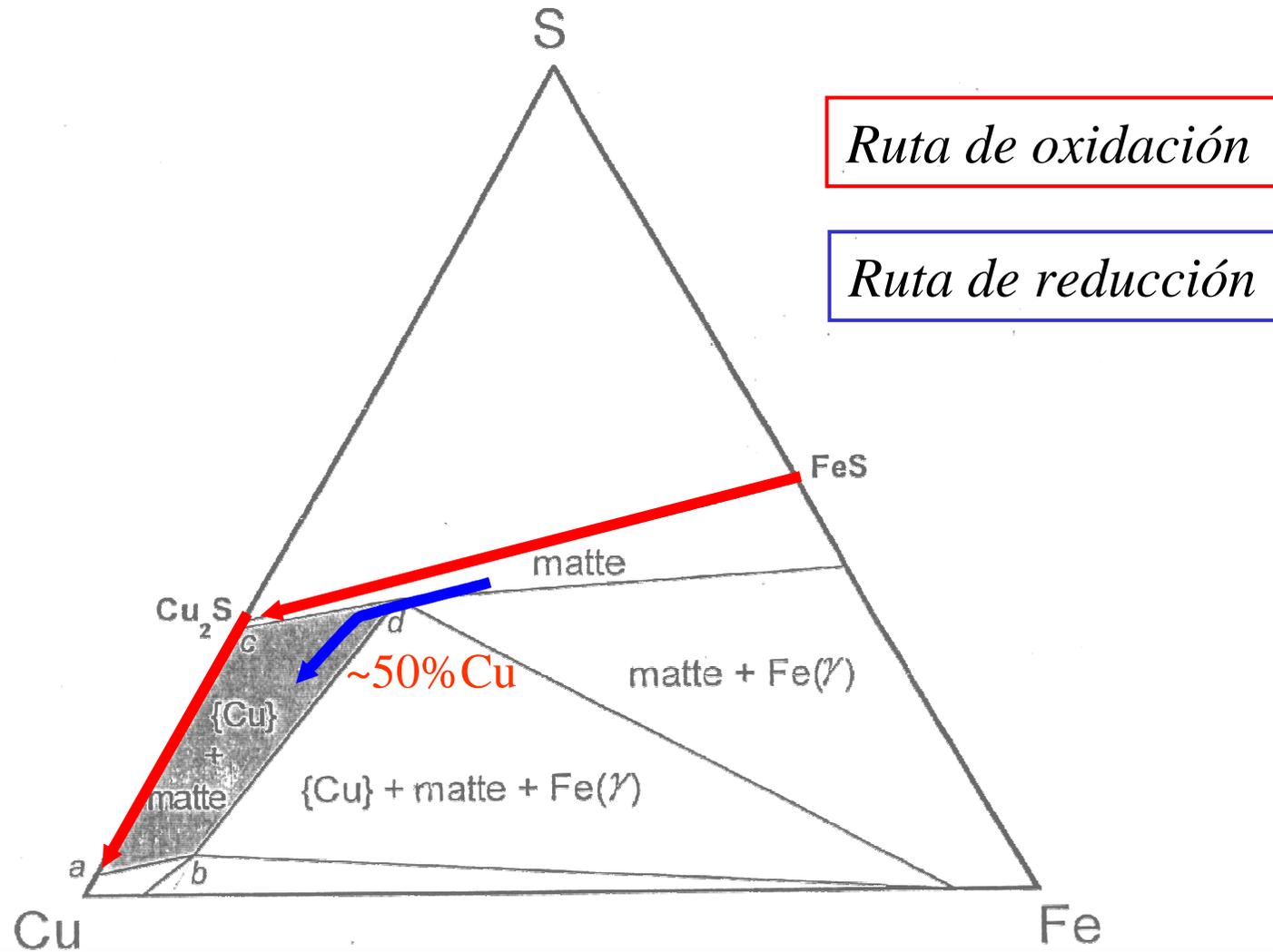
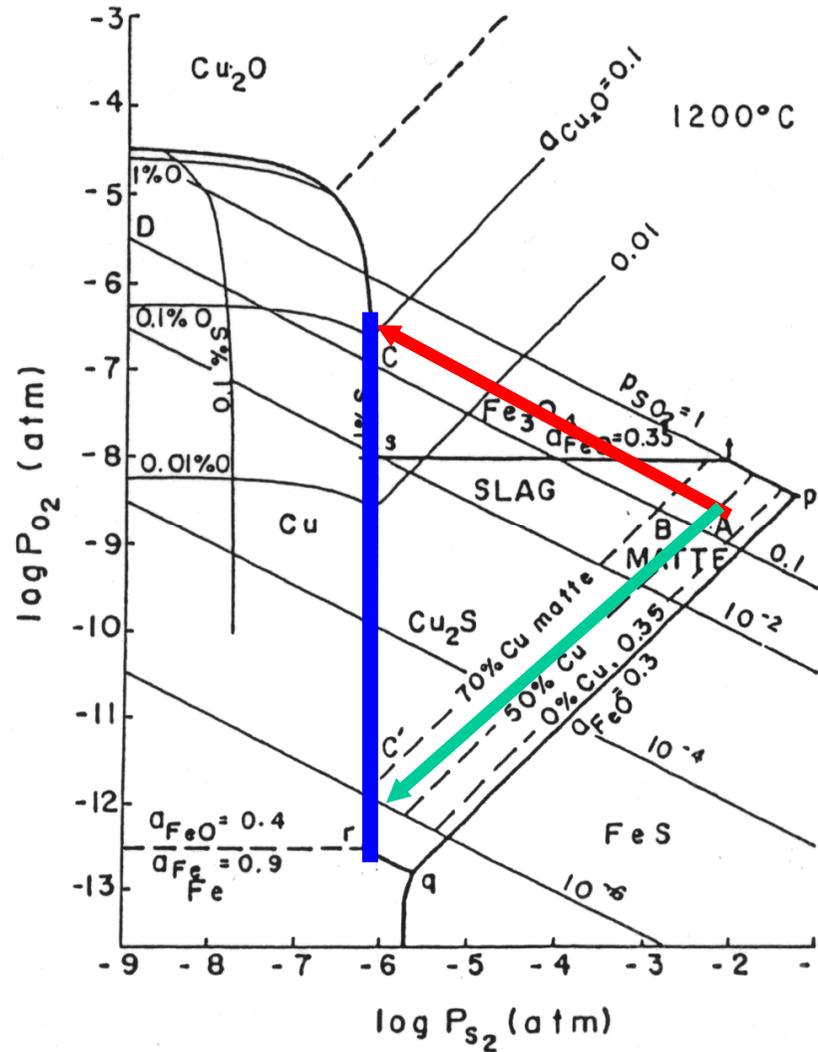


Diagrama de potencial oxígeno-azufre para el sistema Cu-Fe-S-O-SiO₂ a 1473 K



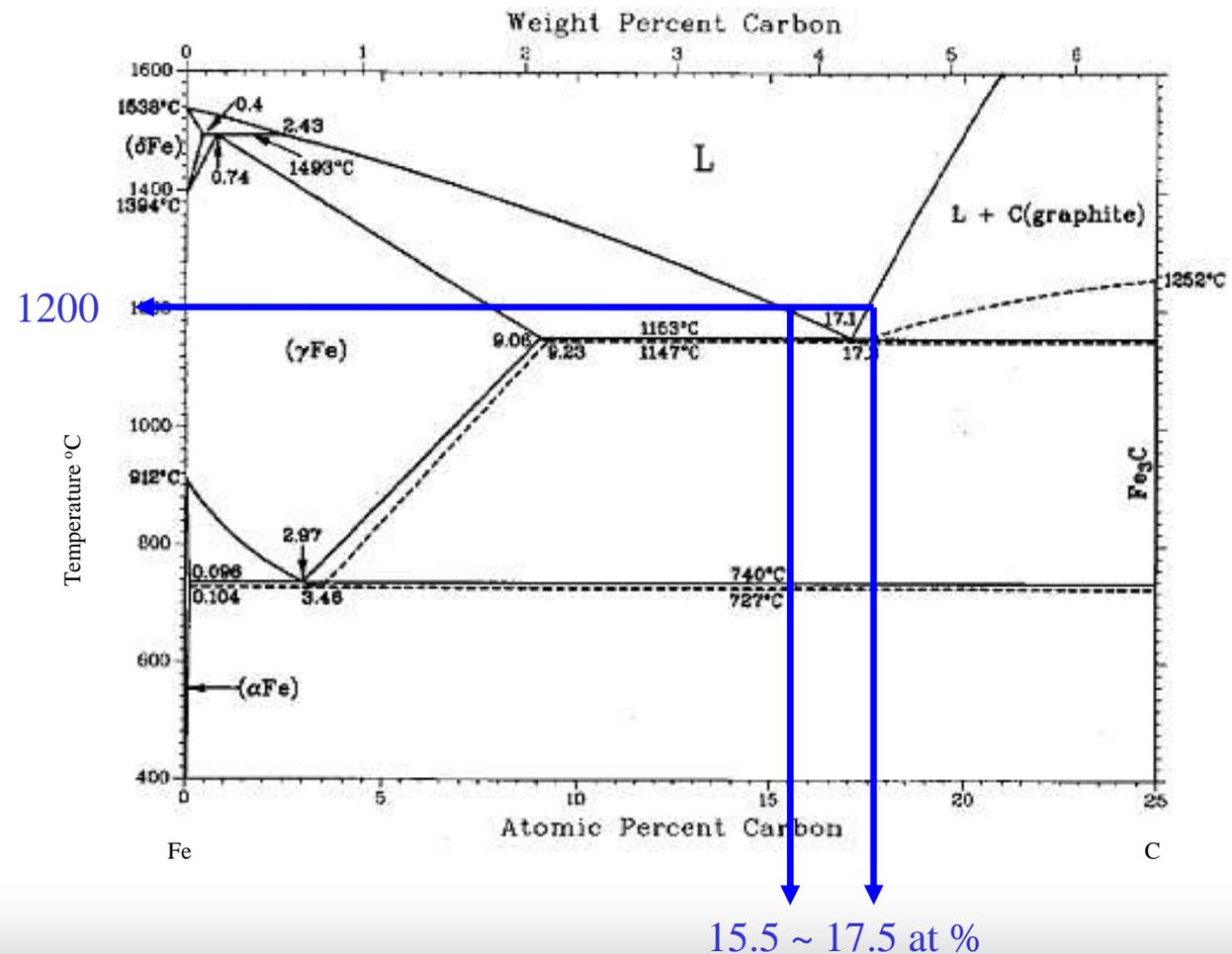
 *Fusión de Oxidación*

 *Fusión de Reducción*

La mayoría de los procesos no-ferrosos de fusión son llevados a cabo entre (1423 - 1523 K)

$\sim 1473 \text{ K}$
 $Fe\gamma_{(sólido)} + C_{(gráfico)}$

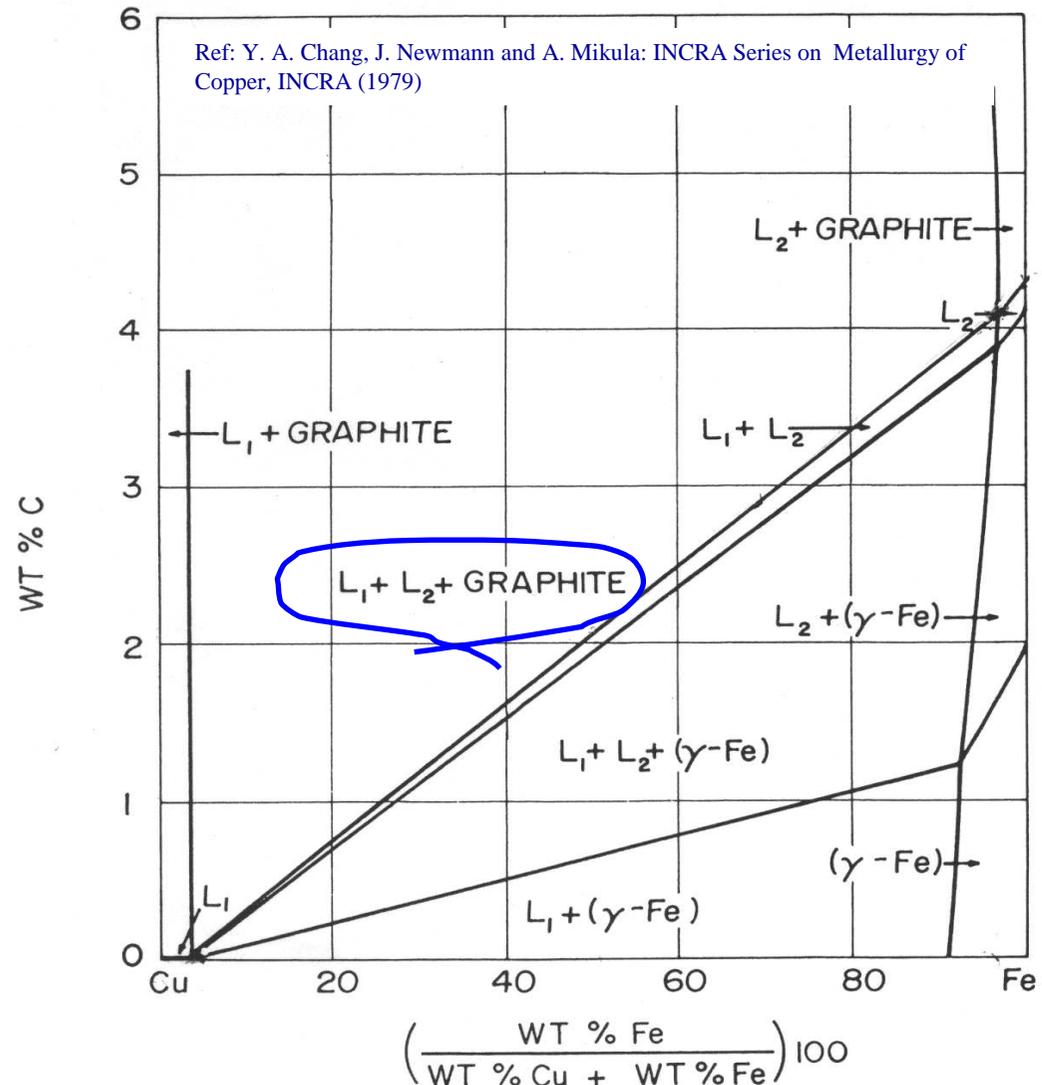
PIG-IRON $(Líquido)$



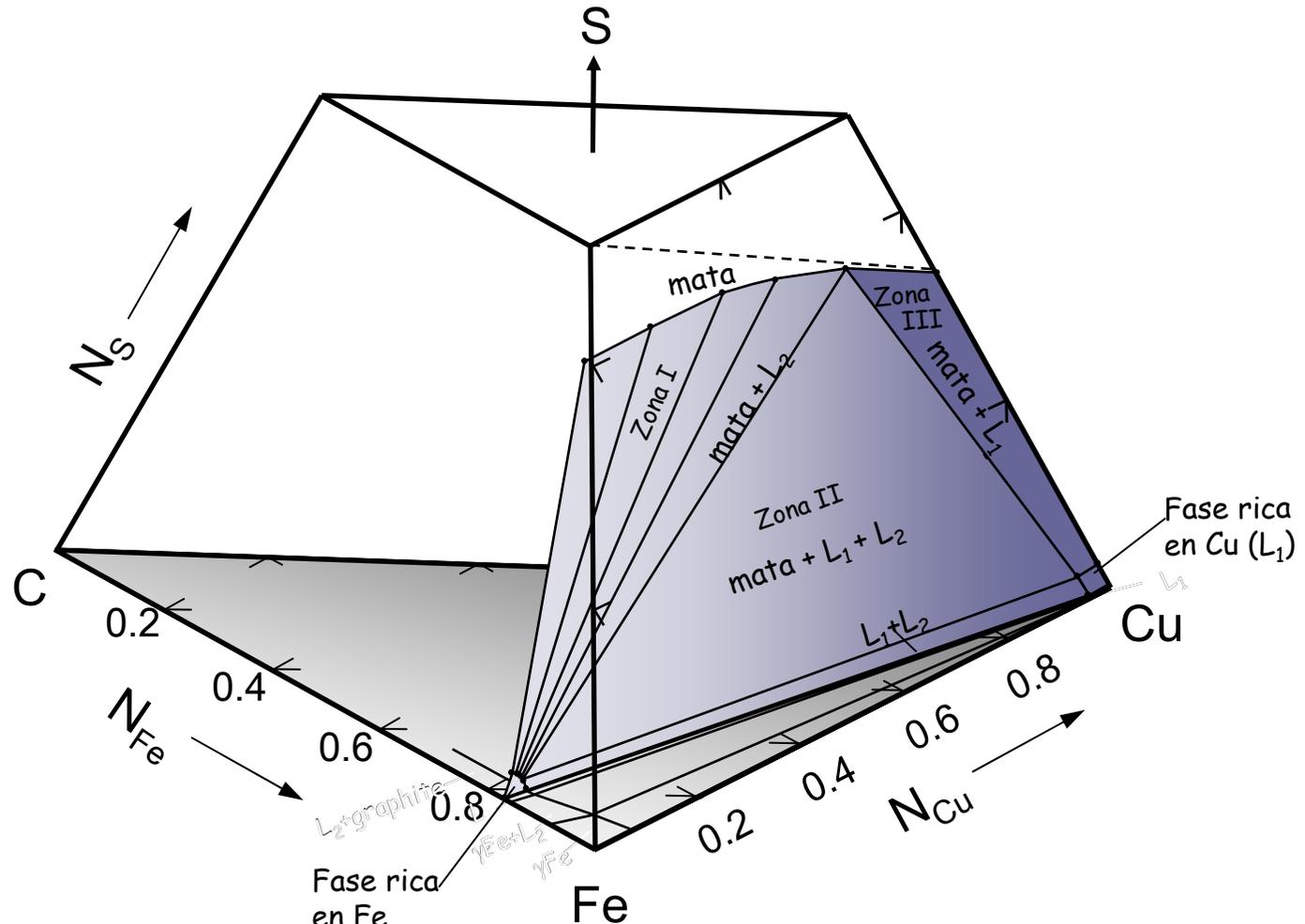
Phase Relations in Fe-Cu-C System at 1473 K

L₁: liquid copper-rich alloy with very small iron and carbon

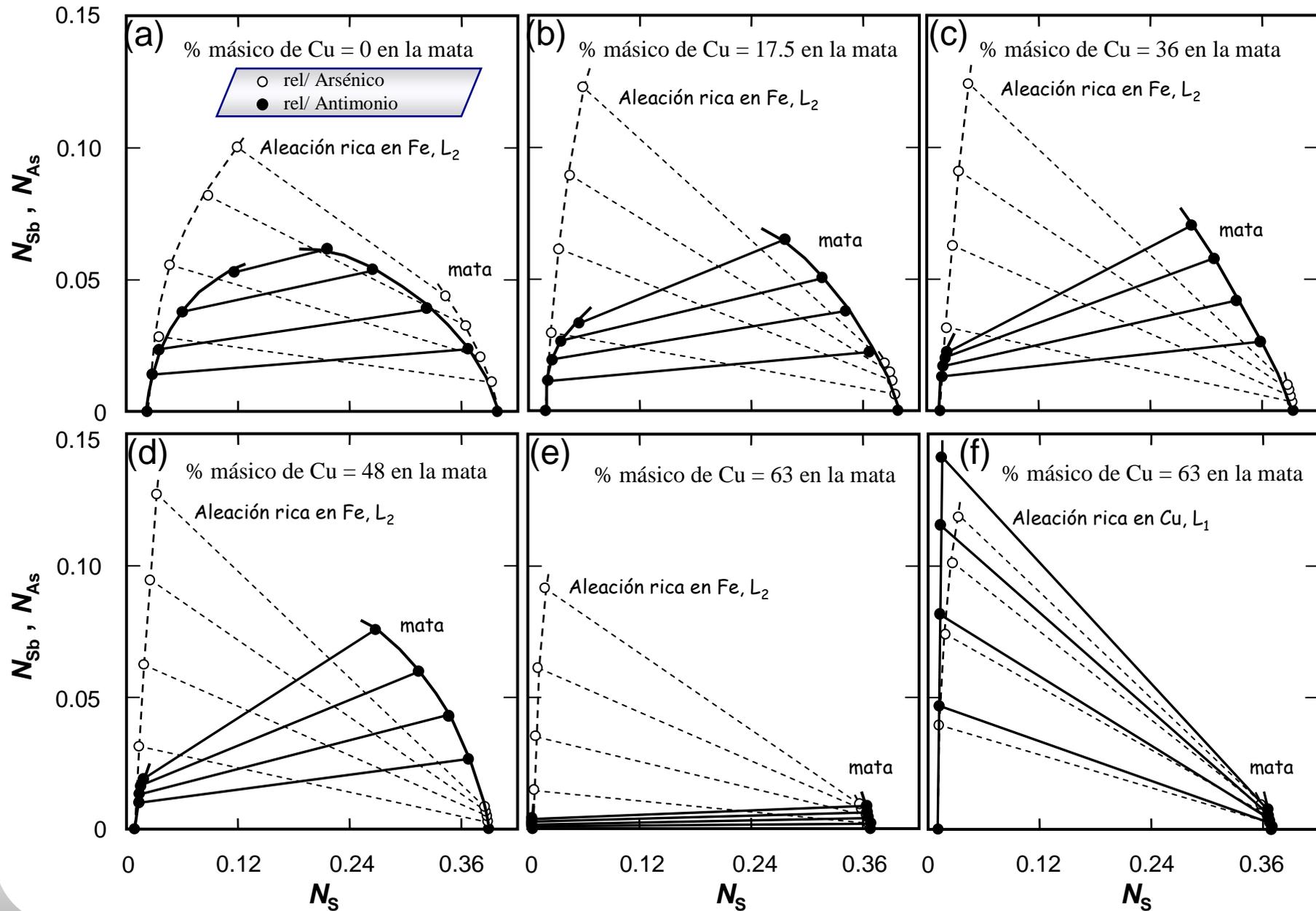
L₂: liquid iron-rich alloy with considerably small copper



B.1 Relaciones de fases en los sistemas Fe-Cu-S-C-M (M = As, Sb)

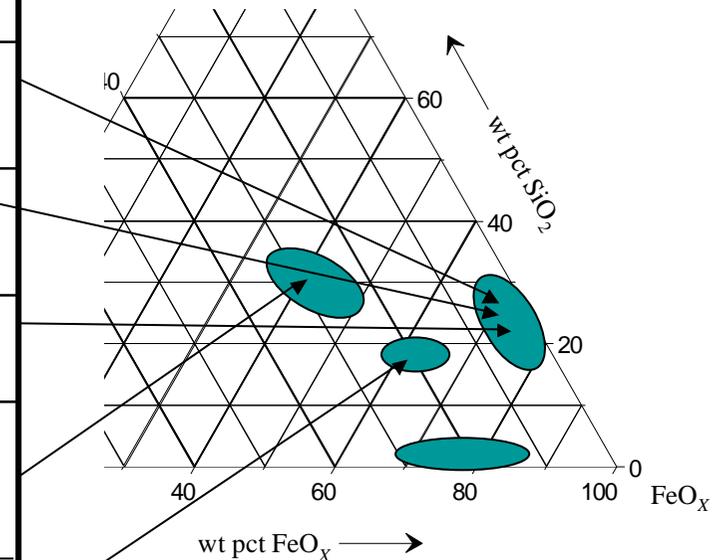


- Fe-Cu-C at 1473 K INCRA series (L₂)
 - Fe-Cu-S-C at 1473 K (Voisin *et al*)
- Zona I - 2 Fases, de Fe-rica (L₂) y mata de cobre en equilibrio
 Zona II - 3 Fases, de Cu-rica (L₁), Fe-rica (L₂) y mata de cobre en equilibrio
 Zona III - 2 Fases, de Cu-rica (L₁) y mata de cobre en equilibrio

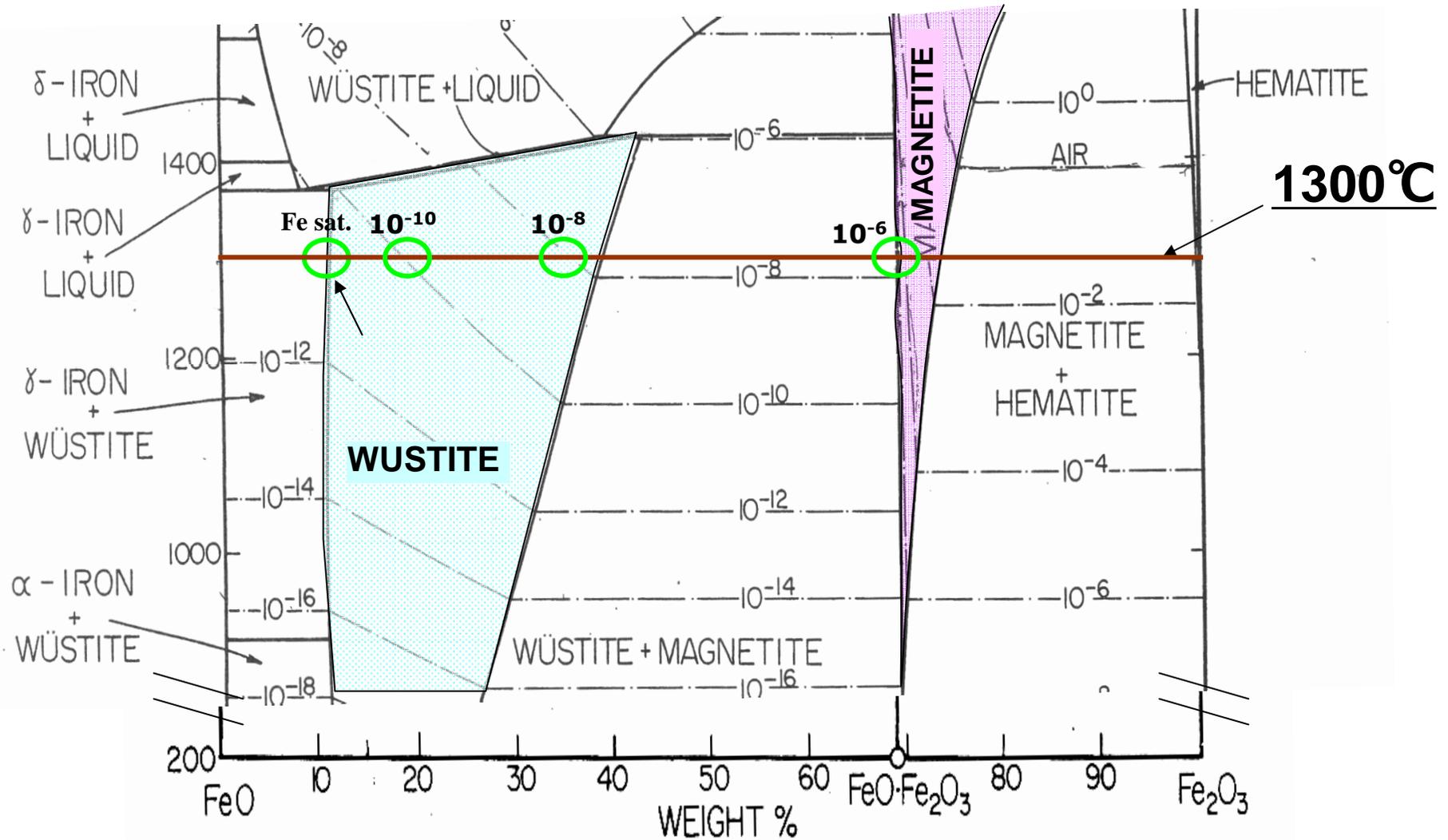


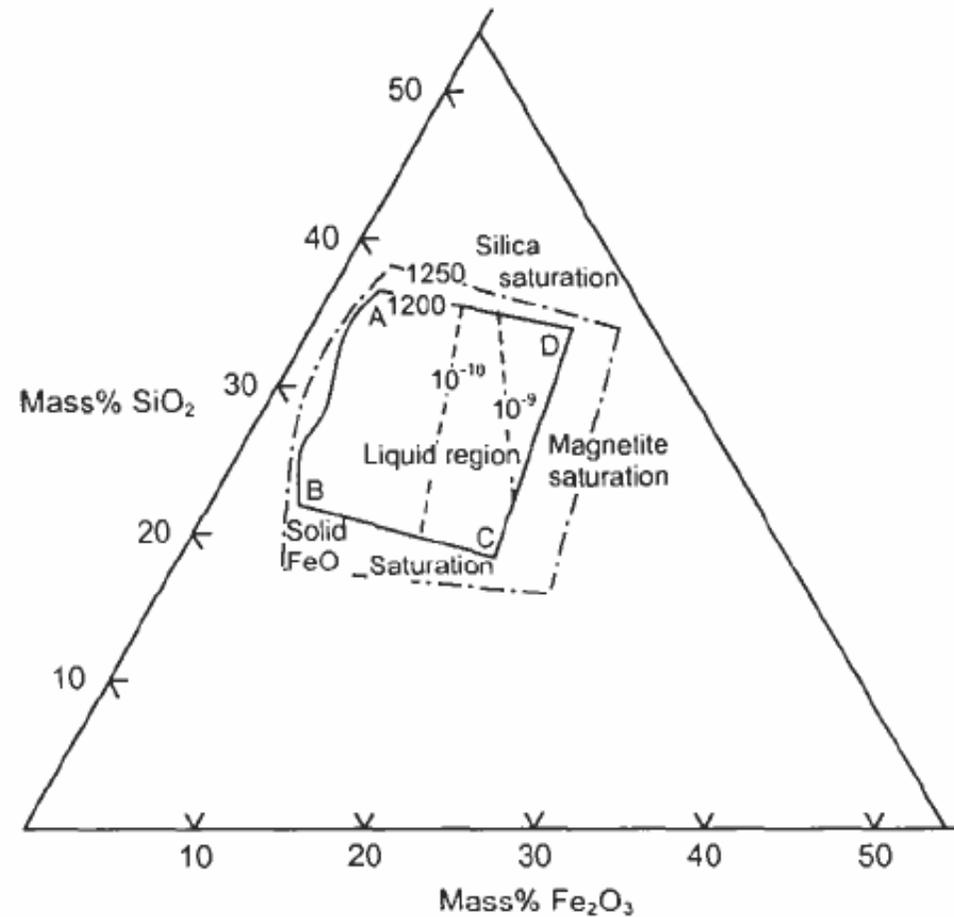
Escorias asociadas a procesos pirometalurgicos

Company name	Annual Prod. (t/y)	Furnace Type	Tem p. °C	PO ₂ atm	Slag analysis %			
					Cu	Fe	CaO	SiO ₂
Mitsubishi Materials Co	222000	Mitsubish Slag Cleaning	1250	10 ^{-8.5}	0.7	39.7	4.6	36.2
Hobi kyodo Smelting Co	283660	Flash Smelting	1250	10 ⁻⁹	0.86	37.6	2.7	34.2
Codelco (caletones)	364655	Teniente Converter	1250	10 ⁻⁷⁻⁸	10	39.3	0.85	27.5
Outokumpu (Project)		Direct Blister Copper Smelting	1300	10 ⁻⁵	6-10	20	CaO/SiO ₂ =1	
Codelco (Project)		Direct Blister	1250				CaO/SiO ₂ =1	

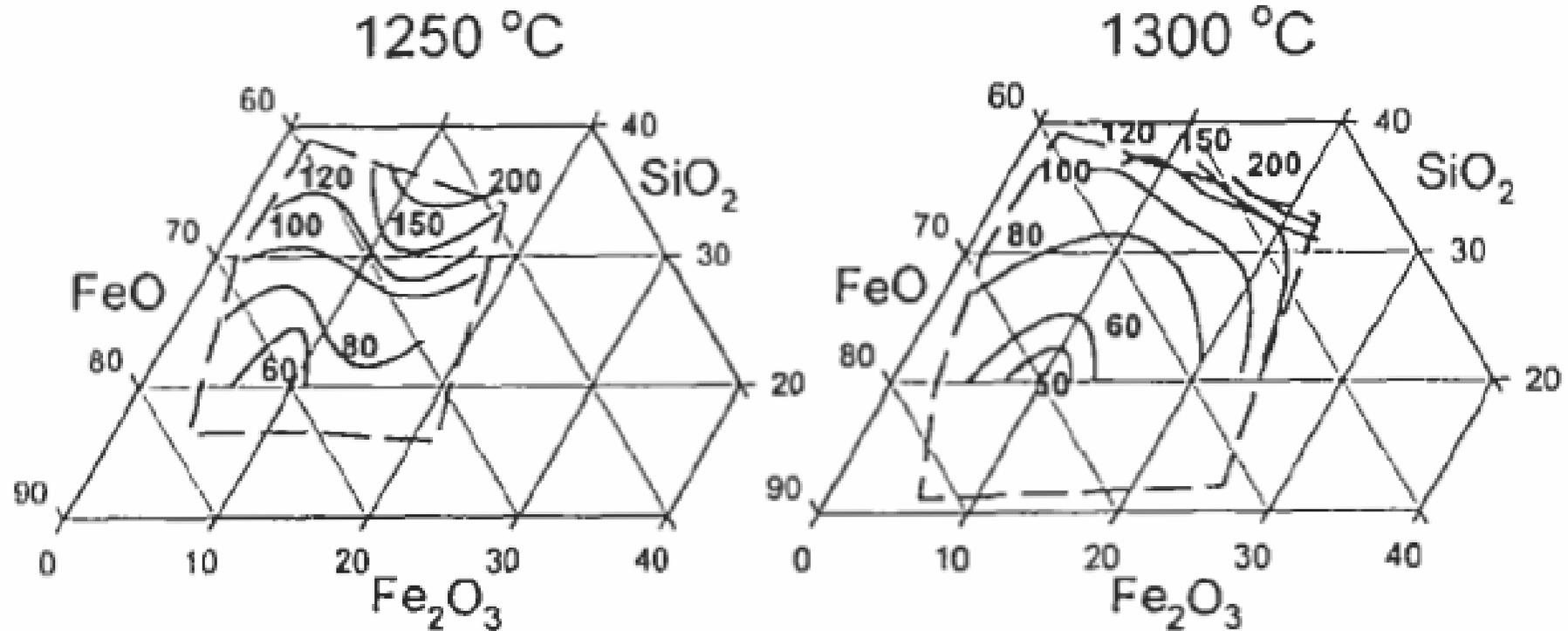


FeO-Fe₂O₃ Diagrama de Fases



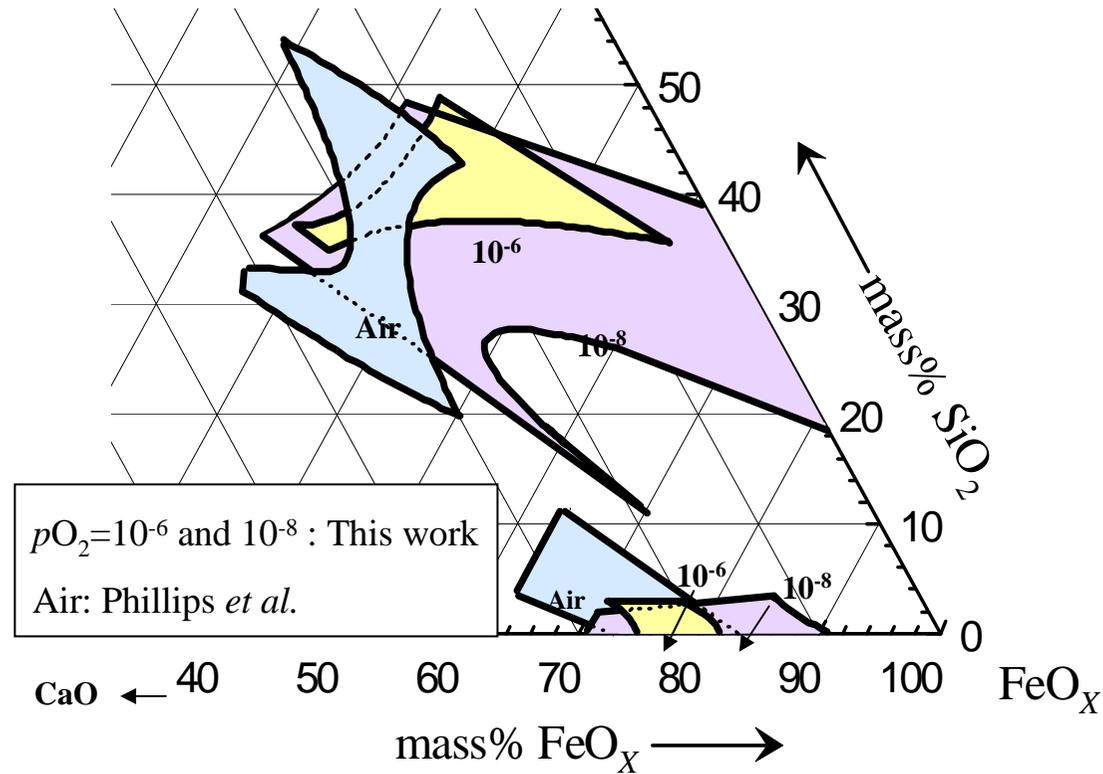


Liquidus surface in the FeO-Fe₂O₃-SiO₂ system at 1200°C and 1250°C (Muan, 1955). Copper smelting processes typically operate near magnetite saturation (line CD).



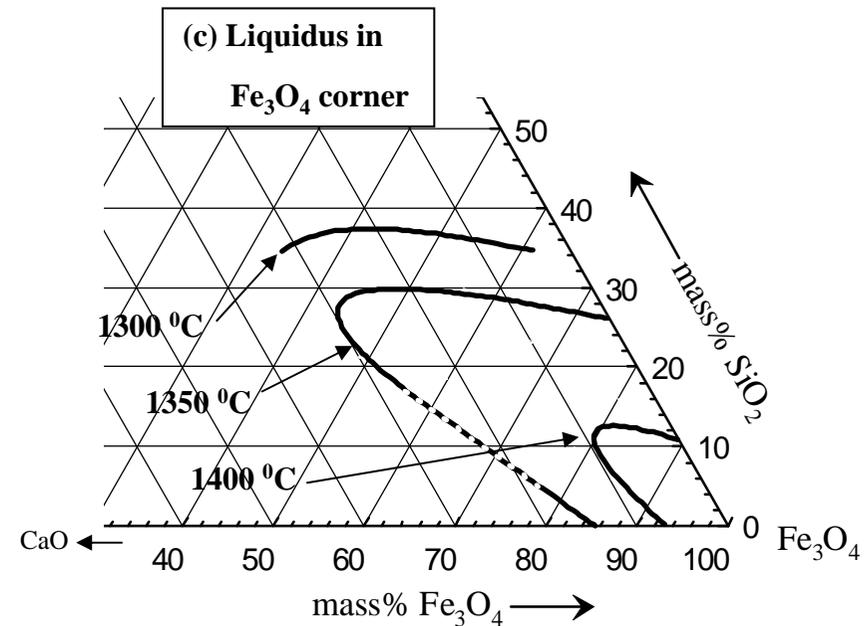
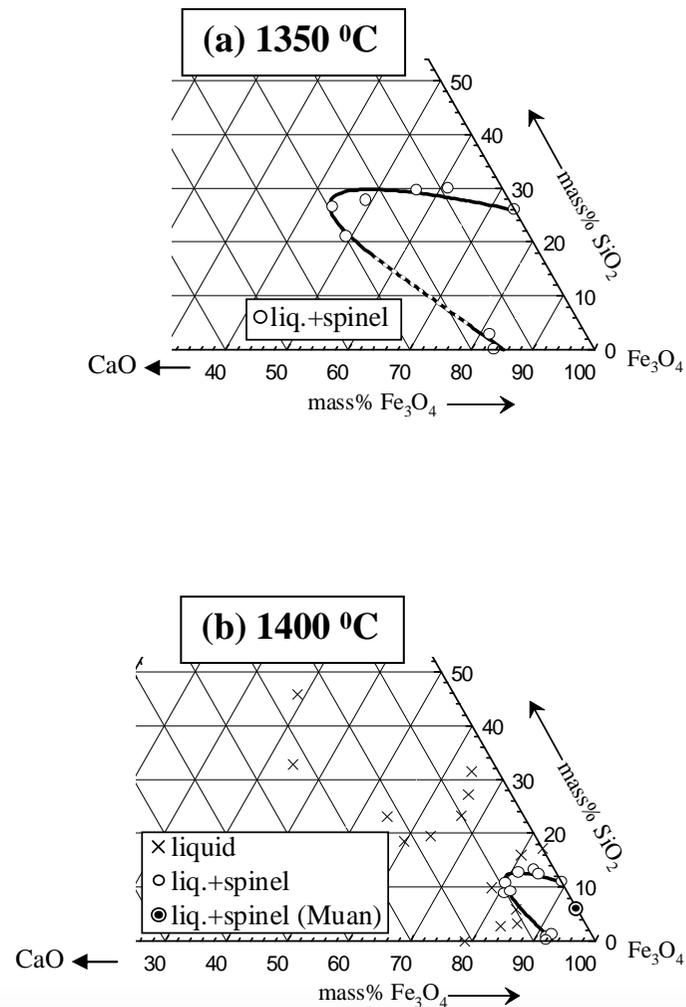
Effect of temperature and composition on the viscosity of FeO, Fe₂O₃, SiO₂ slags, g/m·s (Vartiainen, 1998). Viscosity is seen to increase with increasing % SiO₂. For viscosity in kg/m·s, divide by 1000.

Homogeneous liquid region of $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ slag at 1300 °C



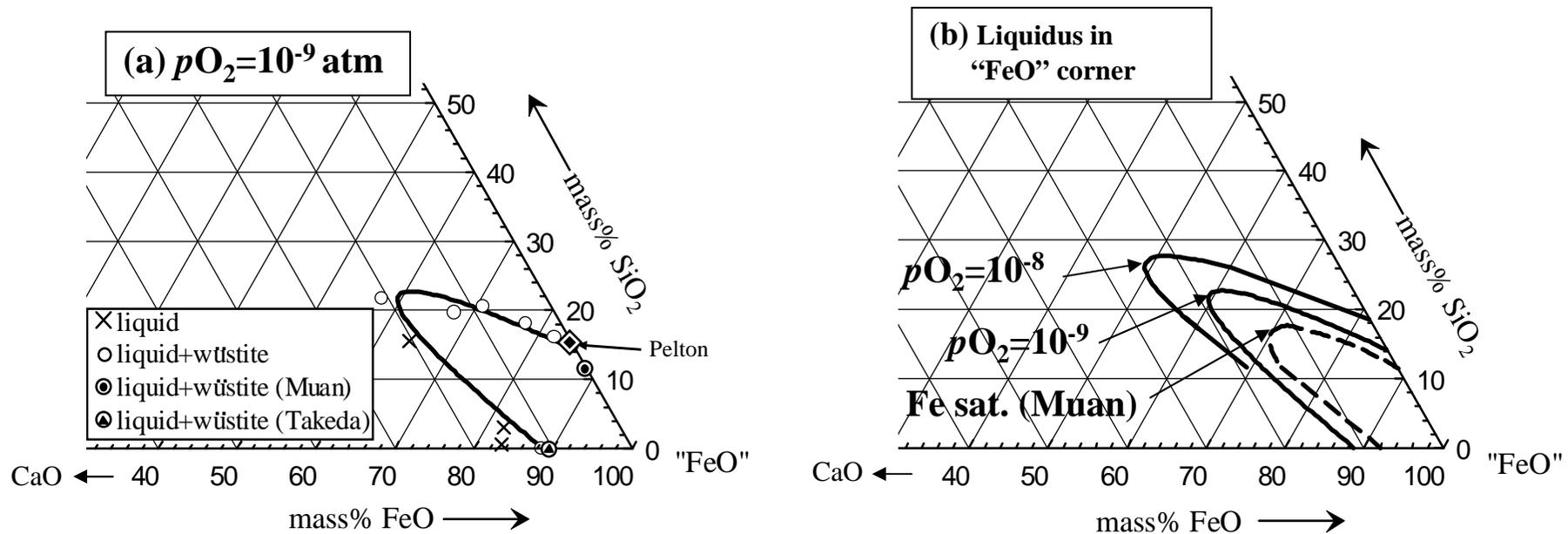
Phase diagram of Fe_3O_4 - CaO - SiO_2 slag from 1300 to 1400 °C and $p\text{O}_2$ of 10^{-6} atm (stable iron oxide: Fe_3O_4).

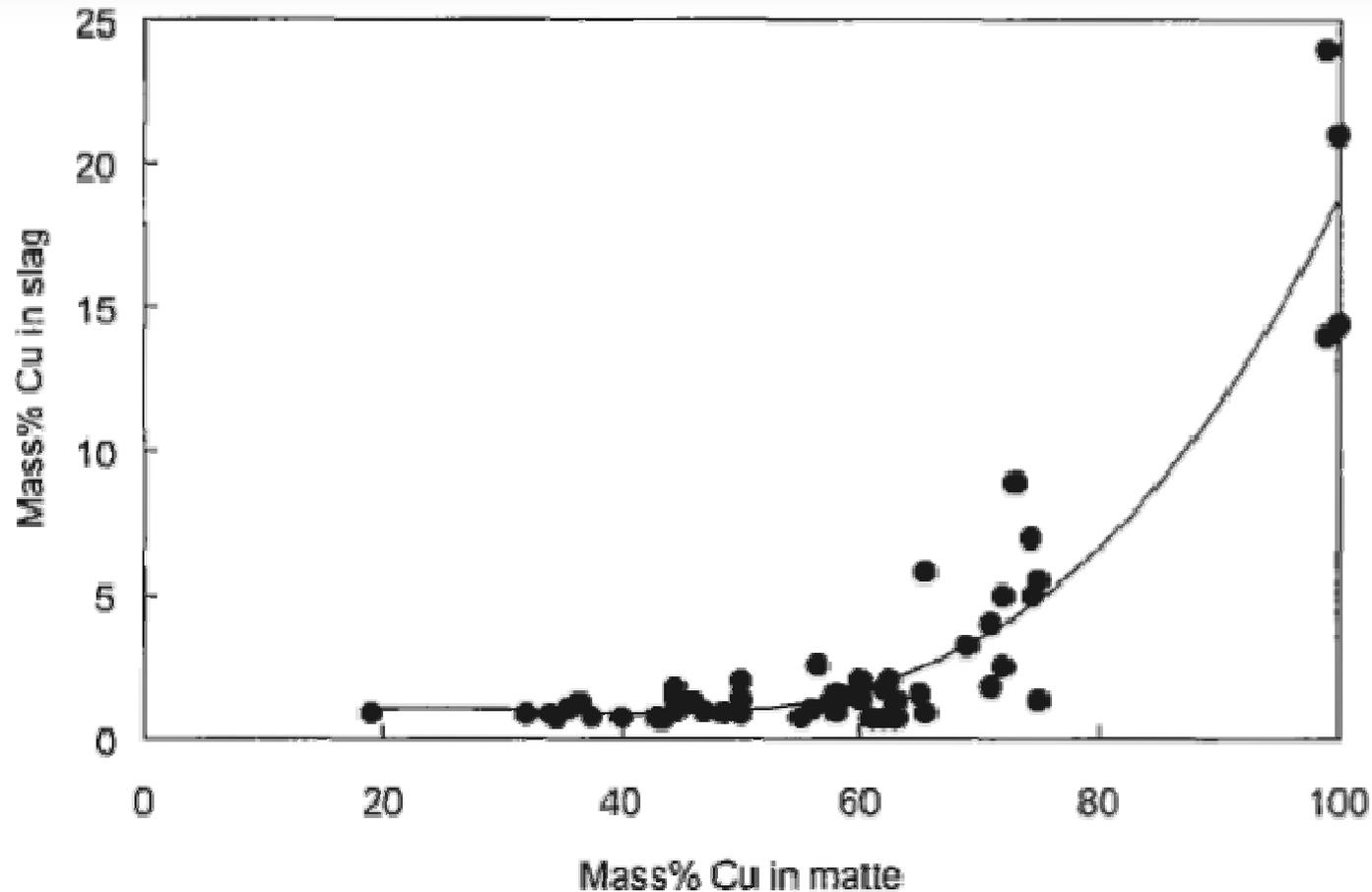
Application in copper converting



Liquidus in the "FeO" corner of FeO-CaO-SiO₂ slag at 1300 °C (stable iron oxide: "FeO").

Application in Teniente Converter and Slag Cleaning





. %Cu in industrial smelting furnace slag (before slag cleaning) as a function of %Cu in matte, 1999-2001. The increase in %Cu-in-slag above 60% Cu-in-matte is notable.

Ejemplo 5:

Calcule la presión parcial de oxígeno presente en la reacción de molibdeno con su óxido a 1600 °C cuando a) ambos sólidos se encuentran en su estado puro y b) la actividad del óxido es 0.5.

Ejemplo 5, Solución:

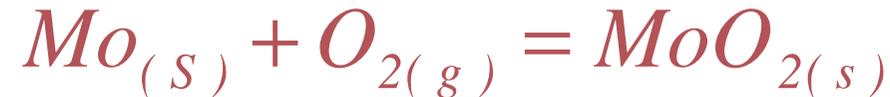
La energía libre Standard para la formación del óxido, MoO_2 será:



$$\Delta G^{\circ} = -578200 + 166.5T \quad J (298 - 2273 K)$$

$$\Delta G^{\circ} = -266300 \quad J (1873 K)$$

Ejemplo 5, Solución:



La constante de equilibrio para la reacción de oxidación será:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -19.15T \log K$$

$$\log K = [266300 / (19.15 \cdot 1873)] = 7.43$$

$$K = \left[\frac{a_{\text{MoO}_2}}{a_{\text{Mo}} P_{\text{O}_2}} \right] = 2.66 \cdot 10^7$$

Ejemplo 5, Solución:

(a) Cuando tanto el molibdeno metálico como su óxido son puros, ambos sólidos estarán en sus estados Standard y por lo tanto sus actividades serán iguales a 1. Entonces:

$$p_{O_2} = \frac{1}{2.66 \cdot 10^7} = 3.7 \cdot 10^{-8}$$

(b) Cuando la actividad del óxido es 0.5, tendremos que:

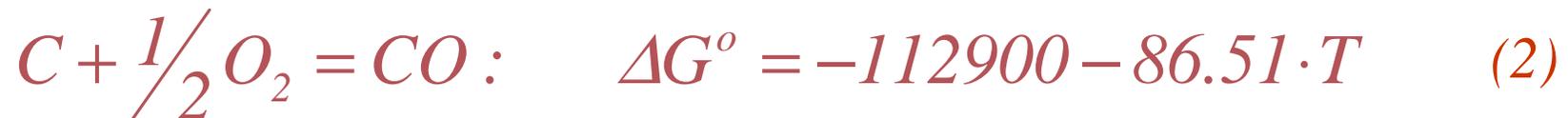
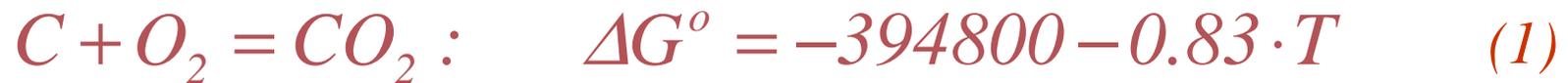
$$p_{O_2} = \frac{0.5}{2.66 \cdot 10^7} = 1.88 \cdot 10^{-8}$$

Ejemplo 6:

En un proceso de reducción con C e H₂ se tiene una mezcla volumétrica de gases: 40% CO, 10% CO₂, 30% H₂ y 20% N₂. La mezcla es calentada a 1000 °C y a una presión de 1 atm. La composición de la mezcla cambiará debido a la generación de vapor de agua. Encontrar dicha composición de equilibrio.

Ejemplo 6, Solución:

J (298 – 2273 K)



Restando las ecuaciones (2) y (3) de (1), tendremos que:

Ejemplo 6, Solución:

$J (298 - 2273 K)$



Asumiendo comportamiento ideal de los gases, la constante de equilibrio de esta reacción será:

$$K = \left[\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right] = 0.721 \quad (1273K) \quad (4)$$

En el problema tenemos 4 incógnitas (presiones) y por lo tanto necesitamos otras 3 ecuaciones para resolver el sistema.

La presión total de la mezcla gaseosa es 1 atm. y sabemos que hay 20% volumétrico de N_2 . Luego:

Ejemplo 6, Solución:

$$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} = 0.8 \quad (5)$$

También sabemos que debe existir conservación de los moles de cada elemento (n_i), en cada uno de los compuestos y dichas cantidades pueden ser evaluadas desde la composición inicial de la mezcla gaseosa, es decir:

$$n_C : n_{CO} + n_{CO_2} = 0.5$$

$$n_H : 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} = 0.6$$

$$n_O : n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O} = 0.6$$

$$\Rightarrow \quad n_C = \frac{5}{6} n_H \quad n_H = n_O$$

Ejemplo 6, Solución:

Por lo tanto:
$$(n_{CO} + n_{CO_2}) = 1.67 \cdot (n_{H_2} + n_{H_2O})$$

$$(n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O}) = 2 \cdot (n_{H_2} + n_{H_2O})$$

Sabemos que las presiones parciales de un gas son proporcionales al número de moles.
$$p_i = \left[\frac{n_i}{n_T} \right] p_T$$

$$(p_{CO} + p_{CO_2}) = 1.67 \cdot (p_{H_2} + p_{H_2O}) \quad (6)$$

$$(p_{CO} + 2p_{CO_2} + p_{H_2O}) = 2 \cdot (p_{H_2} + p_{H_2O}) \quad (7)$$

Luego se tienen las ecuaciones (4), (5), (6) y (7) que resuelven el sistema para las 4 incógnitas.

Ejemplo 6, Solución:

por ejemplo, restando la ecuación (6) de (5) obtendremos:

$$2.67 p_{H_2} + 2.67 p_{H_2O} = 0.8$$

$$\Rightarrow p_{H_2} = 0.3 - p_{H_2O} \quad (8)$$

Similarmente, restando (7) y (8) desde (5) tendremos que:

$$\Rightarrow p_{CO_2} = 0.1 - p_{H_2O} \quad (9)$$

y combinando (5), (8) y (9):

$$\Rightarrow p_{CO} = 0.4 - p_{H_2O} \quad (10)$$

Ejemplo 6, Solución:

Finalmente sustituyendo (8), (9) y (10) en (4):

$$K = \left[\frac{(0.1 - p_{H_2O}) \cdot (0.3 - p_{H_2O})}{(0.4 - p_{H_2O}) \cdot p_{H_2O}} \right] = 0.721 \quad (1273K)$$

$$\Rightarrow 0.28 p_{H_2O}^2 - 0.69 p_{H_2O} - 0.03 = 0$$

Resolviendo:

$$p_{H_2O} = 0.04 \qquad p_{H_2} = 0.26$$

$$p_{CO_2} = 0.06 \qquad p_{CO} = 0.44$$

ERROR: syntaxerror
OFFENDING COMMAND: --nostringval--

STACK:

/Title

()

/Subject

(D:20110328100254-04'00')

/ModDate

()

/Keywords

(PDFCreator Version 0.9.5)

/Creator

(D:20110328100254-04'00')

/CreationDate

(Leandro Voisin A.)

/Author

-mark-