

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**DISEÑO DE UNA FRITA COLOREADORA POR
MEDIO DE UN MODELO TERMODINAMICO DE
PREDICCION DE PARES REDOX**

**POR:
ELIAS CARRILLO BAÑUELOS**

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con especialidad en
Ingeniería Cerámica orientada a Vidrio

FEBRERO DE 2000

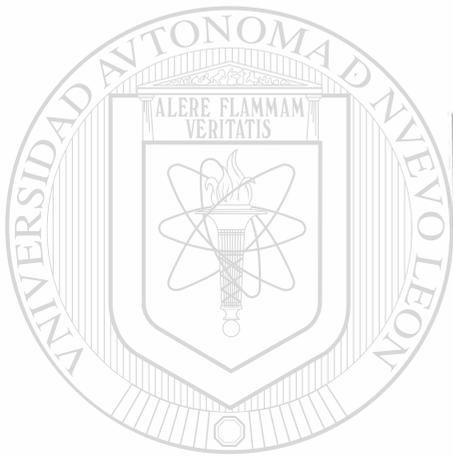
TM

25521

PCQ

2000

C3



1020129170

UANL

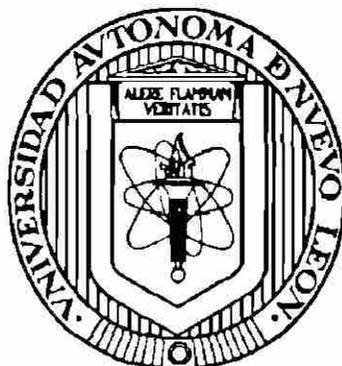
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DISEÑO DE UNA FRITA COLOREADORA POR MEDIO DE
UN MODELO TERMODINÁMICO DE PREDICCIÓN
DE PARES REDOX**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

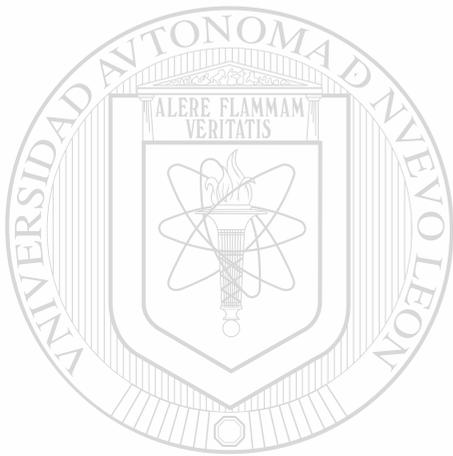
Por

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ELÍAS CARRILLO BAÑUELOS

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica orientada a Vidrio

Febrero del 2000



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO
TESIS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Responsable y Fundadora del Programa UNI-VITRO

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Sub-directora de Investigación.

Aprobación de la Tesis:

**“DISEÑO DE UNA FRITA COLOREADORA POR MEDIO DE
UN MODELO TERMODINÁMICO DE PREDICCIÓN
DE PARES REDOX”**

Dr. Eduardo Sanchez Cervantes
Asesor Director de Tesis y Presidente

Ing. Faustino Villarreal Moreno
Co-asesor y Secretario

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Dr. Luis Carlos Torres Gonzalez
Revisor Sinodal y Vocal

Dra. Ma. Idalia del C. Gómez de la Fuer
Revisor y Suplente

M.C. Martha A. Suárez Herrera
Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias

Febrero del 2000



AGRADECIMIENTOS

Quiero dejar manifiesto mis más sinceros agradecimientos al Grupo VITRO que me considero como participante en este proyecto U.A.N.L-VITRO. En especial a los funcionarios de las áreas de Tecnología en VITRO, al Ing. Luis Rendon Herrera, al M. en C. Jorge Loredo Murphy y al Ing. Faustino Villarreal Moreno, por el apoyo y confianza mostradas siempre para mi desarrollo como especialista en tecnología del vidrio dentro del Grupo.

Mi agradecimiento lo hago extensivo a la Doctora Leticia Torres, que con su iniciativa y entusiasmo, estimulo en todo momento mi formación académica.

Quiero hacer mención y agradecer a mis asesores y revisores de Tesis, en especial al Dr. Eduardo Sánchez Cervantes, de quienes recibí valiosos consejos y enseñanzas durante la preparación de esta Tesis.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



TABLA DE CONTENIDO DE LA TESIS

	pagina
Aprobación de la tesis	i
Agradecimientos	ii
Tabla de contenido de la Tesis	v
Lista de tablas	vi
Lista de figuras	vii

CAPITULO	página
-----------------	---------------

1 INTRODUCCION	1
-----------------------	----------

1.1 PREFACIO	2
--------------	---

1.2 JUSTIFICACION	3
-------------------	---

1.3 OBJETIVOS	3
---------------	---

2 CONCEPTOS TEORICOS	4
-----------------------------	----------

2.1 TERMODINAMICA QUIMICA	5
---------------------------	---

2.1.1 Termodinámica y fundidos poliméricos	5
--	---

2.1.2 Modelos estructurales y constitucionales	7
--	---

2.1.3 Solución ideal	8
----------------------	---

2.1.4 Actividad termodinámica	9
-------------------------------	---

2.1.5 Solución no ideal	10
-------------------------	----

2.1.6 Soluciones regulares	12
----------------------------	----

2.1.7 Coeficientes de interacción en el modelo cuasiquímico	14
---	----

2.1.8 Aplicación del modelo de solución regular a fundidos poliméricos	15
--	----

2.2 DESCRIPCION TERMODINAMICA de FENOMENO REDOX en VIDRIO FUNDIDO	16
---	----

2.2.1 Parámetros a considerar en la formación de la reacción REDOX en vidrios silicatos	16
---	----

2.2.2 Fugacidad de oxígeno en el vidrio fundido	17
---	----



2 2 3 Distribución de oxígeno en vidrios fundidos	18
2 2 3 1 Ecuación de equilibrio para la reacción de potencialización-despotencialización constante de Toop & Samson)	18
2 2 4 Basicidad en vidrio fundido	20
2 2 4 1 Potencial de oxígeno pO	20
2 2 4 2 Estimación de oxígeno ionico a través de mediciones electroquímicas y solubilidades en vidrio pO	20
2 2 4 3 Medición directa de la Basicidad	21
2 2 4 3 1 Basicidad optica	
-Refractividad molar del O	22
Corrimiento en el UV con detectores de Pb ⁺	22
2 2 4 3 2 Segun Bata <i>et al</i>	24
2 2 4 3 3 Segun Sun-Cameron	25
2 2 5 Diferentes planteamientos para las ecuaciones de equilibrio REDOX	28
2 2 5 1 Ecuaciones iónicas	28
2 2 5 2 Dependencia de la composición base	29
2 2 5 3 Formación de compuestos	31
2 2 5 3 1 Peroxidos y superoxidos en vidrios fundidos	32
2 2 5 4 Ecuaciones con óxidos enfoque metalurgico)	34
2 2 6 Interacción de pares REDOX	36
2 2 6 1 Efecto del enfriamiento brusco (quenching) sobre los pares REDOX	36
2 2 6 2 Interacción mutua de pares REDOX a la temperatura de equilibrio de fundido	37
2 2 7 Método de Iteración Newton-Raphson para la solución numérica de sistema de ecuaciones no lineales	38

3 DESARROLLO DEL MODELO

40

3 1 APLICACIÓN de la TERMODINÁMICA de SOLUCIONES para la PREDICCIÓN de PARES REDOX en una FRITA COLOREADORA

41

3 1 1 Obtención de coeficientes de interacción

41

3 1 1 1 Estimación de los coeficientes de interacción entre pares metales

41

3 1 1 2 Planteamiento de sistema -fase óxidos aleación atmósfera-para obtención de coeficientes de interacción binarios entre metales y óxidos de metales

45

3 1 1 3 Comparación de modelo propuesto con datos experimentales de la temperatura

48

3 1 1 4 Metodo de Betton Fruehan para la obtención de coeficientes de interacción entre pares de óxidos metales

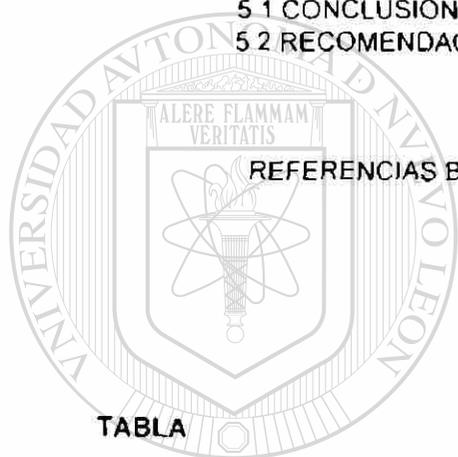
49

3 1 1 5 Cálculo de coeficiente de actividad y con un solo metal utilizando el método de Betton-Fruehan

51



3 1 1 6	Comprobación de modelo en el caso de actividades en los sistemas PbO-B ₂ O y PbO-SiO ₂	54
3 1 1 6 1	Sistema PbO-B ₂ O	54
3 1 1 6 2	Sistema PbO-SiO ₂	63
3 2	MODELO MATEMATICO para la MEZCLA de ÓXIDOS PROMOTORA de la FRITA COLOREADORA	67
3 2 1	Acopiamiento de modelos constitutiva (Solución Regular) y estructura (Toop & Sam s)	67
4	CONCLUSIONES	70
5 1	CONCLUSIONES	71
5 2	RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS	71
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72



U A N L

LISTA DE TABLAS

TABLA

página

1	ÁREAS de la TECNOLOGÍA de FUNDICIÓN y de PRODUCCIÓN de MATERIALES AMORFOS donde el REDOX JUEGA un PAPEL IMPORTANTE	6
2	BASICIDAD ÓPTICA de ÓXIDOS INDIVIDUALES	23
3	VALORES de ACIDEZ SEGUN SUN	25
4	ENERGÍAS de COHESIÓN NUMEROS de COORDINACIÓN RADIOS Y DISTANCIAS ATÓMICAS para METALES SELECTOS	43
5	ENERGIAS de INTERACCIÓN Ω entre ALEACIONES BINARIAS	44
6	ACTIVIDADES TEÓRICA y EXPERIMENTAL del PbO en el SISTEMA PbO-B ₂ O a 1000 C	59



7	ACTIVIDADES TEÓRICA y EXPERIMENTAL de B O en e SISTEMA PbO B O a 1000 C	61
8	DATOS para a OBTENCIÓN de COEFICIENTE de ACTIVIDAD entre PbO y S O a 1273 K por MEDIO de REGRESIÓN LINEAL	65
9	ACTIVIDADES TEÓRICAS y EXPERIMENTALES del PbO en el S STEMMA PbO y S O a 1273 K	66

LISTA DE FIGURAS

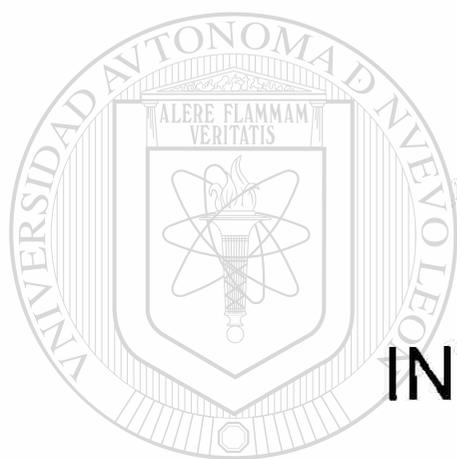
FIGURA

pagina

1	COEFICIENTE de ACTIVIDAD en el SISTEMA Cu Fe a 1550 C	48
2	ACTIVIDADES en el SISTEMA PbO B O a 900 C	54
3	VALORES de a EXPRESIÓN de G bbs-Duhem a 1000 C para la INTEGRACIÓN Belton Fruhean de SISTEMA PbO-B O	58
4	GRAFICA para la EXPRESIÓN de G bbs-Duhem COMPLEMENTARIA de SISTEMA PbO-B O a 1000 C	60
5	ACTIVIDADES en el SISTEMA PbO-B O a 900 C PUBLICADAS y RESULTADOS del MODELO PROPUESTO	62
6	VALORES G BBS-DUHEM para a NTEGRACIÓN BELTON-FRUHEAN de SISTEMA PbO SiO a 1000 C	64
7	ACTIVIDADES en e SISTEMA PbO-S O a 1000 C	66

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





CAPITULO 1

INTRODUCCION

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





1.1 PREFACIO

En la industria de vidrio la capacidad y tipo de unidad de fusión para producción de envases se diseña de manera que se optimice el costo de producción y a vida útil de la unidad (horno). La continuidad de proceso de fundición es una condición para lograr costos mínimos en operación por lo que la fabricación de envases de un tipo de color requiere de campañas relativamente largas tratando de evitar al máximo cambios frecuentes de mismo.

Con el fin de satisfacer la demanda en el mercado de artículos de envases de vidrio de diversos colores hay casos donde se sustituye la manufactura de estas producciones a partir de un solo horno fundiendo vidrio incoloro (cristalino) en el cual se utiliza algún alimentador de máquinas de formado forehearth donde se lleva a cabo el coloreado de la corriente de vidrio fundido proveniente de horno. El colorante adicionado en esta parte de proceso bien puede ser un concentrado de color hecho a partir de un aglutinado de óxidos colorantes y óxidos vehículo o bien de una frita coloreadora.

Una frita coloreadora sería un producto vítreo al que se le adicionan la mayor cantidad posible de óxidos coloreadores siendo esta frita compatible con el vidrio base a colorear es decir no impartiendo cambio significativo en las propiedades fisicoquímicas y de calidad al vidrio.

Hoy en día es comercialmente utilizado el concentrado de color como materia prima en el proceso de coloreado entre otras cosas por la aportación relativamente mayor del óxido colorante.

Para lograr en la frita vítreo los niveles de porcentajes de óxidos equivalentes al concentrado se tiene que resolver el problema de saturación de estos en la frita.

Fenómenos como la solubilidad de gases e inclusive la de óxidos metálicos en el vidrio están íntimamente ligados a condiciones particulares de oxidación-reducción (REDOX) impuestas durante la fundición [REF 4 pag 164]. Jeddeoh señala que para ciertas estequiometrias el fundido puede contener estructuras las cuales decididamente aceptan o rechazan a una especie del par REDOX, por otro lado Schaefer et al [REF 2 pag 335] menciona que la separación de fases en un vidrio fundido involucra una interacción de mismo con las especies REDOX. Es por eso que la reacción entre comportamiento REDOX y solubilidades de metales polivalentes se torna interesante.

En los procesos de manufactura del vidrio parámetros que definen la calidad del vidrio fundido tales como la cantidad de inclusiones gaseosas, color de vidrio, etc. son también resultado de dentro de proceso oxidación-reducción (REDOX) del sistema. Esto ha motivado la búsqueda de tecnologías para controlar tan importante parámetro en la fabricación de productos vítreos.

Para la caracterización del estado REDOX actualmente [REF 3][REF 5] se le asigna a la mezcla de materias primas un número de afinación basado en las demandas químicas de oxígeno DQO -determinadas en laboratorio por separado y a temperatura ambiente- a partir de estas se establece una escala empírica para definir el carácter REDOX. Éste es el método tradicional para controlar las cantidades relativas de especies polivalentes en el vidrio estando estos presentes solo en fracciones de porcentaje en peso (dopaje menor a 1 en peso).

Las condiciones en las que se determina el poder oxidante-reductor de cada constituyente mediante las DQO no representan a las temperaturas que imperan en los hornos ni los procesos de disolución de las materias sólidas con compuestos cálcicos que tiene lugar el proceso de fundición. Köh and Schaeffer [REF 6 pag 326] hacen notar que el número REDOX no toma en cuenta el comportamiento dinámico de REDOX en el vidrio es decir la dependencia respecto a tiempo y a temperatura.

Se han hecho estudios científicos para describir el comportamiento de pares REDOX en composiciones de silicatos cálcicos binarios y ternarios. También han habido propuestas para extrapolar los resultados en estos sistemas a vidrios comerciales y técnicos [REF 7].



Metodos para caracterizar el estado REDOX de fritas para verificar residuos nucleares han utilizado softwares [REF 8-pag 274] tales como el SOL-GAS-MIX o STEP GAS SOL de la Universidad de Missouri-Rolla U.S.A. [REF 51]

Estos han sido orgánicamente desarrollos para la descripción termodinámica de los procesos de la metalurgia extractiva. Las bases de datos adolecen de propiedades termodinámicas para la industria de vidrio tales como coeficientes de actividad termodinámicos tampoco consideran la dependencia de los estados de oxidación respecto a la basicidad del fundido.

Por lo anterior no existe un método analítico satisfactorio que caracterice el fenómeno REDOX en el vidrio haciendo a los métodos empíricos como un medio para su control.

1.2 JUSTIFICACIÓN

El colorado en el metalizador a partir de fritas vitreas ofrece un potencial de reducción de costos de operación en sustitución de los concentrados de color que corrientemente son utilizados en la industria de envase de vidrio.

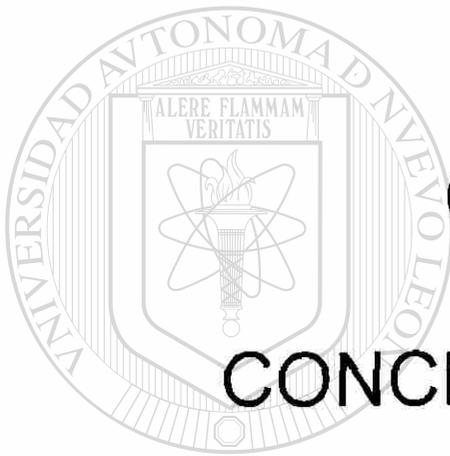
El principal problema encontrado en la producción de fritas vitreas es la obtención de un material homogéneo que solubilizara los óxidos colorantes a un nivel comparable con el concentrado comercial. Por ejemplo, la insolubilidad del Cr_2O_3 en el vidrio sodico-calcico es usada para la producción de vidrios aventurina [REF 9 pag 513] donde la adición de 1% hasta 2% en peso de Cr_2O_3 produce la saturación del fundido a alta temperatura precipitándose cristales de óxido de cromo en el enfriamiento lento.

Los posibles factores que en un momento dado influyan en la obtención de fritas coloreadas no son bien conocidos. La concentración relativamente elevada de los óxidos colorantes y la fuerte influencia ejercida entre los componentes le imprimen una complejidad formidable desde un punto de vista técnico.

Con el fin de establecer las condiciones óptimas y viables de factibilidad para la fabricación de las fritas se propone el desarrollo de un modelo determinístico basado en la termodinámica de soluciones que permita elucidar los principios que rigen la solubilidad de los componentes de la fritas.

1.3 OBJETIVOS

1.-Proponer y desarrollar una metodología para la obtención de coeficientes de actividad termodinámicos involucrados en los equilibrios de las reacciones de óxido-reducción para el vidrio los cuales sirvan para plantear la descripción del fenómeno REDOX tomando en cuenta los procesos de polimerización de los silicatos y de los equilibrios ácido-base. Estos procesos deberán acoplarse mediante la postulación de un sistema de ecuaciones no lineales cuya resolución dar a la predicción de las concentraciones de las diferentes especies REDOX.



CAPÍTULO 2

CONCEPTOS TEÓRICOS

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



2.1 TERMODINAMICA QUIMICA

2.1.1 Termodinamica y los Fundidos Polimericos

El uso de principios termodinámicos han contribuido a mejor entendimiento de la naturaleza y propiedades de vidrios, escorias y magmas fundidos. La descripción de los procesos que involucran a estos fundidos por mercos interactuando con gases, vapores, metales y refractarios ha sido determinante en la *generación* de tecnologías relacionadas con la fabricación de vidrios, refinación de metales y beneficio de minerales, así como a aportación al conocimiento de formaciones geológicas asociadas con magmas fundidos sujetos a presiones de la corteza terrestre.

En amplio sentido de la ciencia y la tecnología [REF 16] las escorias fundidas en la metalurgia y la fundición de vidrio comparten muchas cosas en común. En tanto que el tecnólogo de vidrio considera a las escorias como un vidrio muy imperfecto, un metalurgista de los procesos de extracción trata a al vidrio sodico-cálcico convencional como un material sin utilidad.

El metalurgista usa la escoria para coechar productos de desecho tales como la sílica y la alumina en el alto horno o bien para *disolver* impurezas en el metal, como el azufre y fósforo en el acero, o como en la refinación del cobre. La tarea consiste en diseñar composiciones de escorias las cuales tengan propiedades como las de no formar demasiada espuma, de baja viscosidad y capaces de disolver las impurezas principales sin causar pérdidas inaceptables del metal.

De esa manera las escorias son diseñadas principalmente por sus propiedades como *solvente*.

Un tecnólogo de vidrio está interesado en controlar las propiedades de su producto para ser usado a temperatura ambiente a través de la manipulación de la estructura, ya sea cambiando su composición química o por medio de variaciones en el proceso de fabricación - este último de alcance limitado.

De ese modo, mientras que el metalurgista estudia el comportamiento termoquímico a altas temperaturas de las escorias y contestarse la interrogante de cómo sus estructuras pueden ajustarse para producir una cantidad aceptable de metal, el tecnólogo de vidrio le compete la termoquímica de la fundición de vidrio de una manera directa, entendiendo y controlando las propiedades del material respecto de propiedades tales como la homogeneidad, refinación, viscosidad, durabilidad, química, capacidad de interacción con la radiación electromagnética, propiedades dieléctricas, resistencia mecánica, etc.

En general, se puede afirmar que el tecnólogo de vidrio y el metalurgista de los procesos de extracción están interesados en la termodinámica de materiales por mercos inorgánicos, compuestos por diferentes razones:

Muchos problemas importantes de la tecnología de vidrio pueden ser tratados mediante la termodinámica, por enumerar algunos:

Estados de oxidación del fundido, incluyendo el equilibrio de óxido, reducción de iones multivalentes, interacción mutua de iones REDOX, refinación, espumación, decoloración, etc.

Precipitación y separación de fases [REF 17] [REF 10- pag 383]

Caracterización base de vidrio

Estructuras de fundido



Tabla 1
[REF 18 pag 132]

Areas de la tecnología de fundición y de producción de materiales amorfos donde el control del fenomeno REDOX juega un papel importante:

A	PRODUCCIÓN DE VIDRIO
	Propiedades de Fundido
	Burbujas Homogeneidad
	Refinación y actividad REDOX solubilidad de gases
	Conductividad termica
	Espumación sobresaturación viscosidad
	Crstalización evaporación de componentes volátiles
	Corrosión de refractarios
	Tensión superficial mojado adhesión de uniones vidrio-metal
	Propiedades de Vidrio
	Electricas semiconducción magnéticas
	Estabilidad respecto a durabilidad química devitrificación
	Fotosensibilidad solarización sensibilidad a la radiación
	Color decoración
	Propiedades absorbentes a la luz (Filtros ópticos)
	Vidrios aser-para emisión de luz estimulada
B	INMOBILIZACIÓN DE RESIDUOS NUCLEARES
	Propiedades del vidrio y su fundidos respecto a elementos REDOX exóticos
	Solubilidad resistencia a la lixiviación
	Presión isostática en caliente de los fundidos
C	CIENCIA DE MATERIALES
	Vitrocerámicos
	Electrónicos en fundidos para aislar metales
D	RECICLADO DE ESCORIAS
	<i>Distribución de especies entre fundidos inmiscibles</i>
E	QUIMICA DE LA FUNDICION
	Sondas detectores para medición de acidez basicidad del fundido
	Sondas detectores para detectar estructuras del fundido
F	GEOQUIMICA
	Distribución de elementos en los planetas
	-Entendimiento de los procesos magmáticos
	-Planetología comparativa
	Vidrios naturales
	Tektitas obsidianas vidrio lunar
	Industria zación de espacio
	Producción de metales y electrolisis de fundidos



2.1.2 Modelos estructurales y modelos constitucionales

La gran mayoría de los modelos que se han desarrollado han tratado de explicar las propiedades de la materia en base a su estructura óptica y atómica en términos de la relación electrón-átomo, función potencia, intermolecular, dinámica molecular, estadística de la geometría molecular y la mecánica estadística de la reacción de equilibrio [REF 15 pag 142]

De los numerosos modelos teóricos aplicados a la química termodinámica es importante distinguir entre los modelos estructurales y los constitucionales.

Debido a la naturaleza iónica-compleja los modelos teóricos tienden a ser especulativos y aproximados.

Los modelos constitucionales consideran al fundido formado por compuestos químicos estables y los modelos estructurales se basan en la suposición de que las propiedades en el equilibrio pueden ser deducidas de las interacciones de los polímeros de coordinación previamente asignados y de otras configuraciones espaciales detectadas en el fundido.

Los dos aproximaciones tienen una característica en común, ya sea que se imagine al fundido formado por especies discretas o agrupaciones estructurales, en cada caso se deben satisfacer los balances de carga y de masa entre los reactivos no mezclados y la mezcla resultante.

La diferencia importante entre los dos tipos de modelos es que en el constitucional todos los componentes son usualmente especies moleculares o iones conocidos en el estado sólido o gaseoso y por ejemplo en soluciones acuosas, mientras que en los modelos estructurales las estructuras en el fundido son únicas y propias para ese estado.

La mayoría de los modelos estructurales [REF 15 pag 152] se basan en la suposición de cadenas lineales o ramificadas involucrando monómeros SiO_4^{4-} , dímeros $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, trímeros $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, tetrameros, etc. Por otra parte la espectroscopia RAMAN indica una estructura silicato más simple.

El típico modelo constitucional corresponde al modelo de solución regular donde las composiciones se dan en términos de fracciones atómicas de sus integrantes distribuidos en forma aleatoria, no tomando en cuenta las evidencias de grupos estructurales presentes en el fundido [REF 15 pag 143].

El modelo de Temkin es un ejemplo de modelo constitucional en donde los aspectos estructurales del medio se ignoran y no tienen que ver con la premisa básica de considerar una distribución aleatoria de cationes y aniones separados [REF 20 pag 52-54].

El modelo químico clasificado como constitucional es de gran generalidad aplicable a reacciones más o menos fundidas y escorias.

Se han desarrollado modelos basados como el de M. L. Kappor y M. G. Froberg [REF 21] donde las actividades termodinámicas y energías libres de mezcla son obtenidos por medio de la termodinámica estadística como resultado de la postulación de la existencia de celdas métricas de tipo MOM, MOS, MOSi en sistemas ternarios.

Los modelos cuyas estructuras fundamentales son unidades poliméricas han fundamentado los trabajos de Masson y Baes entre otros [REF 15 pag 148].

Masson explícitamente asume la existencia de aniones poliméricos. En su modelo se escriben las constantes de equilibrio por cada adición de monómero a la cadena del polímero calculándose su distribución por medio de la modificación del modelo de Flory. Obtienen dos aproximaciones, una en la que el silicato se presenta como cadenas lineales y otra en la que los aniones silicato aparecen en todas las configuraciones posibles de ramificación de cadenas.



C.F. Baes [REF 22] parte de las siguientes premisas

- 1 Las muchas especies por merca que se puedan formar en sistemas binarios involucran catiónes Si tetrahedralmente coordinados y oxígenos mono y bi-coordinados
- 2 La estabilidad de cada especie por merca depende principalmente de número de oxígenos puente y de número de oxígenos no puente y en menor grado de tamaño de anillos formados en estructuras de polímeros con ramificaciones en cruz
- 3 Finalmente la actividad de las unidades estructurales pueden derivarse de las fracciones volumen de acuerdo a la aproximación de Forgy para la entropía de mezcla y de término de energía de mezcla

Tipp y Sams toman el enunciado de Finchman y Richardson acerca de la reacción de polimerización-despolimerización en silicatos fundidos presentando una relación entre la energía libre de mezclado y la proporción de oxígenos no puente. Esto es permito calcular actividades de especies en el fundido

El modelo estructural de retículo aleatorio propuesto por Nwa y Yokogawa [REF 23] se basa en la suposición de que el fundido contiene m número de moléculas de SiO_4 y n número de moléculas MO . $2m+n$ número de átomos de oxígeno estando los restantes $n/2$ sitios de silicio vacantes. La posición de los cationes M^{+} se suponen que son definidos por factores geométricos y de distribución de carga

Todos estos modelos son para sistemas binarios y en algunos casos se extrapola a terciarios

Beaton y Romero [REF 24] hacen una refinación de un modelo estructural para fundidos de silicato $MO-SiO_2$. En los extremos composición es cuando es puro MO el modelo se reduce a descripción del anión ortosilicato y cuando es puro SiO_2 como un modelo de ruptura de puentes oxígeno. En composiciones intermedias la distribución de las longitudes de las cadenas pueden ser calculadas de modo incuso aunque estas cadenas no hayan sido explícitamente formadas como unidades estructurales. Además toma en cuenta estructuras de red de silicatos para dos o tres dimensiones. Este modelo fue acoplado con un modelo -el cuasiquímico- para desarrollar bases de datos termodinámicos para soluciones de óxidos multicomponentes

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.1.3 Solución Ideal

(Raoultiana)[REF 25 pag 133]

Es aquella en la que cada una de sus partes componentes actúan individualmente y no interactúan. Por lo anterior una solución ideal puede ser adecuadamente descrita considerando las concentraciones individuales de sus componentes. El cambio de volumen es cero. Sin embargo cuando estos componentes interactúan las consideraciones simples de sus concentraciones no darán suficiente descripción exacta de la solución.

La solución ideal binaria se produce en la mezcla de dos líquidos componentes considerando

No hay cambio en la energía interna $\Delta U = 0$ en la mezcla

No hay cambio en la entalpía esto es $\Delta H = 0$ en la mezcla

Las propiedades físicas de los componentes son aditivos

La solución ideal o Raoultiana es entonces aquella en la que $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta V^m = 0$ y

$$\Delta S = -R \ln N$$



En el mundo real o más parecido a una solución ideal, constituye la ecuación de Bismuto-estaño

La relación entre el cambio de energía libre de mezcla ΔG y las fracciones molares de los componentes de la solución 1, 2 y 3 como ilustración para una solución ideal puede ser deducido a partir de

$$\Delta G = N_1 \Delta G_1 + N_2 \Delta G_2 + N_3 \Delta G_3$$

y sabiendo que $\Delta G = RT \ln N$

$$\Delta G = RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 + N_3 \ln N_3)$$

El cambio de entropía en la mezcla de una solución ideal se tiene como

$$\Delta S = N_1 \Delta S_1 + N_2 \Delta S_2 + N_3 \Delta S_3$$

y sabiendo que $\Delta S = -R \ln N$

$$\Delta S = R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 + N_3 \ln N_3)$$

hay que tener en mente que para una solución ideal $\Delta H = 0$

Para que una solución se considere ideal, las especies componentes deben interactuar con las otras especies de la misma forma que lo harían con ellas mismas.

Para soluciones no ideales, a menos que $\Delta H = 0$

2.1.4 Actividad Termodinámica

[REF 25 pag 134]

Para diferenciar los conceptos de actividad y concentración, podemos ejemplificar la formación de una escoria líquida compuesta de un componente completamente ácido SiO_2 y un componente enteramente básico CaO . Ya que un ácido reaccionará con una base, resultará que estos componentes producirán un silicato de calcio CaSiO_3 .



La escoria ya no consiste de componentes libre de CaO y SiO_2 actuando individualmente en la solución, sino más bien como CaSiO_3 . Si la escoria está hecha de igual número de moléculas de CaO (peso molecular 56.1) y SiO_2 (peso molecular 60.1), el porcentaje en peso de CaO es

$$\frac{56.1}{56.1 + 60.1} \cdot 100 = 48.3\%$$

y de SiO_2 es

$$\frac{60.1}{56.1 + 60.1} \cdot 100 = 51.7\%$$

Sin embargo, la cantidad de CaO que está libre para reaccionar con cualquier SiO_2 que se agregue es despreciable, ya que toda la CaO ha reaccionado con la sílica para formar CaSiO_3 . Similmente, la cantidad de SiO_2 libre presente es despreciable de aquí que las actividades de



CaO y SO₂ son extremadamente pequeñas. En este caso la actividad y la concentración muestran un marcado contraste uno con otro. Una cantidad adicional de cualquiera de ellas eventualmente resultaría en un exceso de esa componente aumentando su actividad en la solución. Por lo tanto la actividad de un componente en una solución es más informativo que su concentración o su fracción molar.

Para una solución que se desvía de la ley de Raoult la actividad de un componente no será igual a su fracción molar. En este caso un *coeficiente de actividad* debe usarse para relacionar la actividad de un componente con su fracción molar y este será más grande que uno para soluciones produciendo desviaciones positivas y menor que uno para soluciones produciendo desviaciones negativas.

$$a = \gamma N$$

2.1.5 Solución No Ideal

(Rea

[REF 25 pag 136])

Las desviaciones de la ley de Raoult se dan cuando las fuerzas atractivas entre los participantes en la solución formada por los componentes A y B son más fuertes o débiles que cuando estos componentes existen en sus estados puros. Por ejemplo si hubiera una fuerza atractiva más fuerte entre los componentes A y B como solución que la atracción mutua entre moléculas de A o moléculas de B habría menos tendencia para estos componentes para dejar la solución como vapor. En este caso la presión de vapor sería menor a la pronosticada por la ley de Raoult. Esto se conoce como una desviación negativa a la ley.

Los compuestos intermetálicos y soluciones sólidas exhiben desviaciones negativas ya que la fuerza atractiva entre los componentes es alta.

Usando argumentos similares si las fuerzas atractivas entre A y B son menores a las que experimentan A y B en sus estados puros habría una gran tendencia de estos a dejar la solución como un gas aumentando así la presión de vapor arriba del líquido. Estas son las desviaciones positivas a la ley de Raoult. Los líquidos miscibles presentan desviaciones positivas ya que la fuerza atractiva entre los componentes en el líquido es baja.

No solamente las fuerzas repulsivas o fuerzas de enlaces entre las moléculas conducen a una desviación de la ley de Raoult [REF 25 pag 137] sino que también las diferencias en tamaño de las moléculas resultarán en diferencias entre distancias de centros de moléculas conduciendo a un cambio en las fuerzas de enlace. Similamente la interacción entre las moléculas en la fase de vapor resultarán en cambios en la presión de vapor y desviaciones a la ley de Raoult.

Cuando dos o más líquidos se mezclan íntimamente hay un cambio en las funciones termodinámicas integrales y parciales de la solución [REF 25 pag 142]. Esto es debido a que la contribución de las propiedades termodinámicas parciales de los componentes a la nueva solución y al cambio de composición.

Si hay una mezcla completa de las dos soluciones el cambio de energía libre debe ser negativo de otra forma las soluciones serían inmiscibles. En otras palabras la energía libre de la solución mezclada debe ser menor que la suma de las energías libres de sus componentes.

La mezcla puede ocurrir ya sea con una evolución de calor (exotérmico) o absorción de calor (endotérmico) mientras que el cambio de entropía en la mezcla puede ser positivo o negativo dependiendo de arreglos y orden de los componentes individuales de la solución.

En el caso de una solución binaria A-B un mezclado exotérmico indica tendencia hacia la formación de compuestos entre los dos componentes. Aquí las atracciones entre A y B son más



grandes que cualquier atracción entre A-A o B-B y hay una tendencia hacia el ordenamiento de la solución esto es átomos de A intentan tener solamente átomos de B como sus vecinos más cercanos y los átomos de B tratan de tener solamente átomos de A como vecinos más próximos. El mezclado endotérmico por otra parte indica una tendencia a la separación de fases o aglomeración de especies en la solución. Las atracciones entre A-A y B-B son más grandes que las atracciones A-B por lo tanto los átomos de A intentan tener solamente átomos de A como vecinos cercanos y los átomos de B solamente los mismos átomos de B como vecinos. En ambos casos la configuración de equilibrio de la solución se alcanza como un balance entre los factores como la entalpía la cual siendo determinados por las magnitudes de las interacciones atómicas intentan ya sea ordenar completamente o separar completamente los componentes de la mezcla en la solución y factores como la entropía la cual intenta maximizar la aleatoriedad de mezclado de los átomos en la solución [REF 26 pag 317]

La actividad de síncio en hierro fundido se cita como ejemplo [REF 27 pag 140] Los átomos de síncio son más fuertemente asociados con los átomos de hierro que con los de síncio de ese modo bajando la actividad química del síncio debajo del pronóstico de su comportamiento ideal. La fuerte asociación de los átomos de síncio y hierro se indican por los hechos 1) se desprende energía cuando se agrega síncio a hierro 2) Los compuestos intermetálicos de hierro y síncio se forman rápidamente en la fase sólida. A diferencia de síncio los átomos de cobre no se asocian tan rápidamente con los átomos de hierro como con los otros átomos de cobre por lo tanto la actividad química del cobre está arriba de la predicha sobre la base de un comportamiento ideal. Esto también se muestra por 1) La solución endotérmica de la solución del cobre en el hierro 2) la tendencia a formar dos líquidos miscibles.

Existe un tipo de soluciones - las **soluciones regulares** - que varían ligeramente del comportamiento ideal y el valor de ΔS^M es el mismo que para la solución ideal mientras que ΔG^M puede ser obtenido por el remplazo de la fracción mol por su actividad esto es

$$\Delta G^M = RT (N_1 \ln a_1 + N_2 \ln a_2 + N_3 \ln a_3)$$

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^M \quad \text{para soluciones reales}$$

as que UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

$$\begin{aligned} \Delta H^M &= RT (N_1 \ln a_1 + N_2 \ln a_2 + N_3 \ln a_3) - RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 + N_3 \ln N_3) \\ &= RT \left[N_1 \ln \frac{a_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{a_2}{N_2} + N_3 \ln \frac{a_3}{N_3} \right] \end{aligned}$$

ya que $a_i = \gamma_i N_i$

$$\Delta H^M = RT (N_1 \ln \gamma_1 + N_2 \ln \gamma_2 + N_3 \ln \gamma_3)$$

si el componente de la solución exhibe una desviación negativa γ_i será menor que uno y ΔH^M será negativo resultando en una evolución de calor (exotérmico) en la mezcla con mayor aleatoriedad exhibiendo desviaciones positivas a la ley de Raoult.

Las desviaciones positivas resultarán en una absorción de calor (endotérmico) en la mezcla.

Esto provee un medio de estimar los coeficientes de actividad y por lo tanto la actividad de los componentes en la mezcla pero solo aplicado a las soluciones regulares. Aunque las anteriores reacciones han sido usadas para soluciones reales como primera aproximación una determinación exacta de las funciones termodinámicas de soluciones reales pueden encontrarse solamente por una estimación empírica de las actividades y coeficientes de actividad [REF 25 pags 142-143]



Generalmente un aumento en la temperatura de soluciones no ideales [REF 26-pag 316] hace que sus componentes se comporten de una manera más ideal si $\gamma_i > 1$ entonces un aumento en la temperatura disminuye el valor de γ_i hacia la unidad y si $\gamma_i < 1$ entonces un aumento en temperatura aumenta el valor de γ_i hacia la unidad.

2.1.6 Soluciones Regulares

En 1895 M. Margules sugirió que los coeficientes de actividad γ_A y γ_B de una solución binaria a presión constante pueden ser representados a cualquier temperatura por una serie de potencias de la forma

$$\ln \gamma_A = \alpha N_B + \alpha_2 N_B^2 + \alpha_3 N_B^3 + \dots$$

$$\ln \gamma_B = \beta_1 N_A + \beta_2 N_A^2 + \beta_3 N_A^3 + \dots$$

y aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem

$$N_A d \ln \gamma_A + N_B d \ln \gamma_B = 0$$

se demostró que si estas ecuaciones se cumplen para todo el rango de composición entonces

$$\alpha_2 = -\beta_1 = 0$$

Esto se prueba sustituyendo ambos de la ecuación anterior con las series de potencia de N_B y N_A e igualando los coeficientes. Con comparaciones de los coeficientes de las series de potencia Margules posteriormente demostró que si la variación de los coeficientes de actividad pueden solamente ser representados por los términos que estén elevados al cuadrado entonces

$$\alpha = \beta_2$$

En 1929 H. Debrand usando la ecuación de van Laar la cual se basa en la ecuación de estado de van der Waals para mezclas, demostró que si el valor de la b de van der Waals es la misma para ambos componentes (A y B) entonces en la solución binaria A-B

$$RT \ln \gamma_B = \alpha N_A^2$$

y

$$RT \ln \gamma_A = \alpha N_B^2$$

H. Debrand asignó el término de solución regular a aquella que obedece las dos ecuaciones anteriores [26 pags 337-38].

De acuerdo a la ecuación de Gibbs-Duhem se demuestra que si el valor de α para un componente por decirlo B es independiente de la composición entonces

$$\begin{aligned} N_A d \ln \gamma_A + N_B d \ln \gamma_B &= 0 \\ &= -N_A N_B d\alpha + \alpha_B dN_B \\ &= N_B d(1 - N_A) \\ &= \alpha N_B^2 \end{aligned}$$

y definiendo previamente $\ln \gamma_A = \alpha_A N_B^2$ se nota que $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$



α para una solución regular es una función inversa de la temperatura

$$\alpha = \alpha - RT$$

H debrand defn o a una solución regular como aque a que t ene un calor de formación diferente de cero y una entropía dea de formación esto es para e componente de una solución regular

$$\Delta H^M \neq 0 \text{ y } \Delta S^M = \Delta S^M = -R \ln N$$

La Entalpía de mezcla varía con la composición ilustrando para un sistema ternario compuesto por n_1 , n_2 y n_3 moles de componente 1, 2 y 3 por unidad de volumen de solución

$$\Delta H^M = \alpha_{12} n_1 n_2 + \alpha_{13} n_1 n_3 + \alpha_{23} n_2 n_3 \quad (n_1 + n_2 + n_3)$$

donde los coeficientes α_{12} , α_{13} , α_{23} son constantes para el sistema binario 1-2, 1-3 y 2-3 a temperatura y presión constantes

La diferencia parcial respecto a n_1 manteniendo constantes n_2 y n_3 da

$$\left[\frac{\partial \Delta H^M}{\partial n_1} \right]_{n_2, n_3} = [-\alpha_{12} n_2 + (n_2 + n_3)(\alpha_{12} + \alpha_{13})] \quad (n_1 + n_2 + n_3)$$

ya que la entropía de mezcla se supone ideal de la ecuación anterior se desprende la energía libre parcial molar en exceso de la solución de los componentes 1, 2 y 3

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha_{12} N_2 + \alpha_{13} N_3 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{11}) N_1 N_2$$

$$RT \ln \gamma_2 = \alpha_{12} N_1 + \alpha_{23} N_3 + (\alpha_{12} + \alpha_{23} - \alpha_{22}) N_1 N_2$$

$$RT \ln \gamma_3 = \alpha_{13} N_1 + \alpha_{23} N_2 + (\alpha_{13} + \alpha_{23} - \alpha_{33}) N_1 N_3$$

donde los coeficientes de actividad se refieren a los componentes líquidos puros y la fracción molar $N_i = n_i / (n_1 + n_2 + n_3)$

Para un sistema multicomponente la forma general de la ecuación para el modelo de solución regular es

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} N_j + \sum_{j,k} (\alpha_{ijk} + \alpha_{ik} - \alpha_{ij}) N_i N_j N_k$$

Para un sistema binario la ecuación se reduce a la forma parabólica familiar

$$RT \ln \gamma_1 = x(1-x)$$

Las propiedades de una solución regular son descritas más convenientemente por medio del concepto de las funciones de exceso [REF 26 pag 339-341]

El valor en exceso de una propiedad extensiva de la termodinámica de la solución es simplemente la diferencia entre su valor verdadero y el valor que tomaría si fuese una solución ideal en términos de la energía libre de la solución

$$G = G^i + G^e$$

Donde G^i = energía libre molar de la solución

G^e = energía libre molar de la solución si se comportara como ideal

G^e = energía libre molar en exceso de la solución

Para una solución regular binaria $G^e = \Delta H^M - RT(x \ln x + \ln N_2)$



además $n_A = n_B = n$ resultando en $G = RT \ln \frac{1}{2}$

Se tiene además que $\frac{G}{T} = S = 0$

ya que S en una solución regular es cero entonces G^* es independiente de la temperatura. Entonces para cualquier composición dada en una solución regular se deduce

$$G_A = RT \ln \frac{1}{2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = \frac{G_A}{RT} = \frac{G_A}{n_A RT}$$

esta relación es de considerable uso práctico para convertir datos de actividades de una temperatura a otra.

2.1.7 Coeficientes de Interacción en el Modelo Cuasiquímico

El modelo de solución cuasiquímico se aplica a componentes que se consideran que tengan volúmenes molares iguales en el estado puro (separado) y que al mezclarse el cambio de volumen sea cero. Además las fuerzas interatómicas solamente son significativas sobre distancias cortas tal que solamente se necesita tomar en cuenta la interacción del vecino más cercano. [REF 28 pag 49] [REF 26 pag 342-345]

La energía de la solución en un sistema binario se calcula entonces sumando las energías de enlace átomo-átomo

definiendo como

Avog = Número de Avogadro

E_{AB} = Energía de enlace entre átomos A

E_B = Energía de enlace entre átomos B

E_{AB} = Energía de enlace entre átomos de A y átomos de B

N_A, N_B = Fracción mol de A y de B respectivamente que reemplazan a las probabilidades de que un átomo A o B ocupe cualquier lugar dado en la red

Z^* = Número de coordinación de un átomo en la red en otras palabras cada átomo tiene Z^* vecinos más cercanos

La energía libre de mezcla ΔE^M es la energía de la solución que puede derivarse de la energía de los componentes si no se mezclas.

$$\Delta E^M = N_A N_B Z^* \cdot Avog [E_{AB} - (E_A + E_B)]$$

pero para el proceso de mezcla $\Delta H^M = \Delta E^M - P \Delta V^M$ y de acuerdo a la definición del modelo cuasiquímico $\Delta V^M = 0$ quedando

$$\Delta H^M = \Delta E^M = N_A N_B Z^* \cdot Avog [E_{AB} - (E_A + E_B)]$$



El coeficiente de interacción Ω se define como

$$\Omega = Z^2 \cdot \text{Avog} [E_{AB} - E_{AA} + E_{BB}]$$

de modo que $\Delta H^M = \Omega N_A$ a cuya indicación que ΔH^M es una función parabólica de la composición

Debe notarse que las energías de enlace son cantidades negativas y de ese modo cuando

$E_{AB} > E_{AA} + E_{BB}$	ΔH^M es negativo y $\gamma < 1$
$E_{AB} = E_{AA} + E_{BB}$	ΔH^M es cero y $\gamma = 1$
$E_{AB} < E_{AA} + E_{BB}$	ΔH^M es positivo y $\gamma > 1$

(Solución ideal o Raoultiana)

2.1.8 Aplicación de un Modelo de Solución Regular a Fundidos Poliméricos

Los modelos de soluciones aplicados a sistemas de óxidos multicomponentes formadores de vidrio enfrentan el problema de interpretar y describir las interacciones termoquímicas complejas durante el desarrollo de la mezcla.

Algunos autores [REF 29 pag 26-9] abordan el problema asumiendo que las fuertes interacciones presentes son el resultado de la formación de líquidos complejos con una energía libre de Gibbs estequiométrica asignable a compuestos conocidos referidos como componentes.

Los componentes líquidos no son necesariamente especies moleculares independientes o especies iónicas pero pueden representar el orden local asociado. En general los componentes líquidos son conocidos como líquidos puros conocidos o son modelos de líquidos obtenidos por la estimación de energías y entropías para componentes de soluciones a partir de fases sólidas que funden congruentemente.

Con estas bases las fuertes interacciones están contenidas en las funciones de energía libre de Gibbs de los componentes complejos con pequeños o despreciables correcciones por hacer de esa manera el modelo tiene una base termodinámica y no se soporta en el conocimiento de que especie iónica o molecular supuesta sea la importante en una fase en particular.

Muchos líquidos complejos se construyen con las propiedades termodinámicas aditivas de óxidos líquidos simples [REF 29 pag 26-913].

Lumsden [REF 19] fue de los primeros en aplicar el modelo a fundidos poliméricos encontrando una buena representación de los datos de actividad para el sistema $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ y $\text{FeO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$. Sommerville et al [REF 30] ha mostrado que la dependencia de la composición de las actividades de FeO y de MnO en el sistema cuaternario $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ puede ser descrito en términos de un modelo de solución regular.

Ban-ya y Shmida [REF 31] hicieron un estudio detallado de la interpretación de la actividad del óxido de hierro en sistemas fundidos multicomponentes saturados con hierro líquido.



2.2 DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DEL FENÓMENO REDOX EN VIDRIO FUNDIDO

2.2.1 *Parámetros a considerar en la formulación de la reacción REDOX en vidrios silicatos*

El proceso REDOX puede simplemente ser definido como aquellas reacciones que involucran transferencia de electrones de una especie a otra [REF 18-pag 129-141]

Cuando un elemento multivalente se disuelve dentro de un vidrio fundido se establece un equilibrio entre sus dos o más estados de valencia con el solvente. Es por lo anterior que el equilibrio puede describirse como una reacción de solvatación. Es mientras que este está fundido arriba de la temperatura ficticia T_c cuando se establece el equilibrio entre los estados de oxidación. La disminución de la temperatura afecta la posición del equilibrio pero eventualmente las diferentes especies se congelan debido al aumento de la viscosidad conforme se va formando el vidrio.

El estado de oxidación de un vidrio fundido está gobernado por la interdependencia de la atmósfera del horno, la basicidad del fundido y de la concentración y tipo de especies polivalentes en el fundido [REF 32]. El resultado global de esta interdependencia se refleja en la actividad del oxígeno en el vidrio fundido.

El equilibrio entre diferentes estados de valencia de un óxido se caracteriza por las actividades de oxígeno disueltas: los iones multivalentes $M^{+} M^{p+}$, la actividad de los iones oxígeno O^{2-} (básica) con la actividad de los iones oxígeno con enlace sencillo $[-O]$ (*Non Oxygen Bridge* NOB) y con la actividad de los iones oxígeno con doble enlace $[-O-]$ o $[O^0]$.

estado de oxidación $- f([O], [O^-], [O^0], [M^+], [M^{p+}])$

En primer instancia el equilibrio REDOX usualmente se representa por medio de una ecuación química de tipo



La cual estrictamente se aplicaría solamente a especies en fase gaseosa [REF 33 pag 212].

La constante de equilibrio para la reacción anterior quedaría

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$K = \frac{f_{O_2}^{1/4} f_{M_x^{l'+}}}{f_{M_x^{l+}} f_{O_2}^{1/2}}$$

Las fugacidades de las especies gaseosas sustituirían a sus actividades.

En el O_2 en fase gaseosa si existiese tendría una energía de ionización cero y una parábola infinita [REF 10 pag 406].

Extrapolando este equilibrio al vidrio fundido se derivarían los factores esenciales para determinar el equilibrio REDOX siendo éstos:

- La actividad de oxígeno en el fundido
- La actividad de iones oxígeno en el fundido
- La constante de equilibrio el cual es función de cambio de la energía libre y de la temperatura de reacción.



d La actividad de los iones REDOX en el fundido

En el caso de usarse como base para un tratamiento de fases condensadas es muy importante reconocer esta restricción y estar conciente de las implicaciones de la formación de complejos en las reacciones de formación de O^{2-} y su interacción con el resto de los oxígenos donde y especialmente en azados entre otros mecanismos para evitar llegar a conclusiones equivocadas

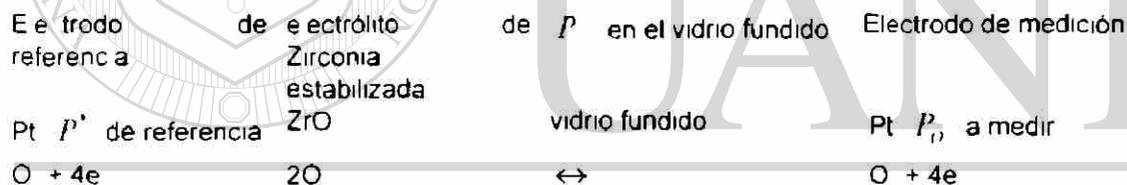
2.2.2 La fugacidad del oxígeno en el vidrio fundido

En el equilibrio la actividad de oxígeno molecular disuelto o presión interna del vidrio fundido y la actividad de oxígeno en la atmósfera de horno son idénticas

Por simplicidad la actividad del oxígeno en la atmósfera del horno se reemplaza por la fugacidad del oxígeno y para sistemas sometidos a bajas presiones y altas temperaturas la fugacidad del oxígeno puede ser sustituido por la presión parcial de oxígeno P_{O_2} de la atmósfera. Todo esto de nuevo bajo condiciones de equilibrio termodinámico

En condiciones industriales y algunas de laboratorio no es posible asegurar este equilibrio por lo que la posibilidad de determinar directamente la actividad de oxígeno en vidrios fundidos es muy deseable. La medición IN SITU se ha vuelto factible utilizando un sensor de oxígeno ultimamente desarrollado basado en una celda de concentración de oxígeno utilizando electrodos de platino (uno de referencia y otro de medición) puenteados al vidrio y la atmósfera de referencia mediante un electrodo de zircona dopada con litio u óxido de calcio

La celda electroquímica puede representarse esquemáticamente por



$P_{O_2}^*$ de referencia puede ser el aire (0.21) u oxígeno puro (1) y P_{O_2} es la presión parcial en el fundido la cuál se toma como la medición de la actividad del oxígeno en el vidrio fundido

La fuerza electromotriz de la celda FEM está dada por la ecuación de Nerst

$$FEM = F \frac{RT}{4n} \ln \frac{P_{O_2}^*}{P_{O_2}}$$

donde R es la constante universal de los gases T es la temperatura absoluta F es la constante de Faraday y $n = 4$ los electrones que participan en la reacción electroquímica
 n número en aumento de FEM indica un vidrio más oxidado



2.2.3 Distribución de oxígenos en vidrios fundidos

El carácter iónico de silicatos y óxidos fundidos se ha demostrado experimentalmente mediante mediciones de conductividad eléctrica, transporte de electrones, viscosidad y expansividad [REF 34].

Los óxidos de metales alcalinos, alcalo-terreos y algunos de transición que exhiban carácter básico se consideran que se ionizan y que contribuyen con cationes metales y aniones oxígeno a fundido.

El silicio por otra parte es un agente acompañante que exhibe una fuerte tendencia a coordinación tetrahédrica con el oxígeno que dependiendo de tipo y concentración de óxido metálico presente formará distintos grados de polimerización ya sea como iones tipo cadena, discretos, iones tipo anillos y aniones complejos.

La despolimerización del SiO_2 en una solución binaria de MO-SiO_2 puede expresarse como [REF 24 pag 305]:



en anotación abreviada



Los oxígenos no puente estarían enlazados covalentemente al silicio [REF 36 pag 5] y el catión asociado electrostáticamente al oxígeno.

2.2.3.1 Ecuación de equilibrio para la reacción de polimerización-despolimerización

Toop y Sam's han expresado el grado de polimerización en silicatos básicos y ácidos fundidos en términos de una constante de equilibrio K_p aplicando conceptos de su teoría iónica a sistemas binarios y ternarios [REF 34] [REF 35].

La actividad de ión oxígeno está relacionado con la constante de equilibrio para la reacción de despolimerización-polimerización propuesta por Finchman y Richardson (1954)

[REF 35 pag 878] y por H. Flood and T. Forland (1947) [REF 37-pag 469] [REF 38 pag 90] y [REF 15-pag 148].

En la actualidad el estado de oxidación se monitorea no por la actividad del ión O^2 sino por la reacción de los estados de valencia de un par REDOX como indicador. Tal medición indirecta se basa en la suposición que dicha reacción se mantiene en muestras enfriadas bruscamente-Quenching.

Se asume que la reacción de polimerización se generaliza para todas las composiciones de silicatos independientemente de aniones silicato específicos.

$$K_p = \frac{[\text{O}][\text{O}]}{[\text{O}][\text{MOB}]}$$



Se supone que cada átomo de silicio está enlazado a cuatro átomos de oxígeno. La ecuación de Finchman & Richardson es un resultado fundamental de balance de cargas requerido para una red iónica tetrahédrica.

Consideraciones para el balance de masa requieren que

$$\begin{aligned} \lambda_1 + 2\lambda_2 + \lambda_3 &= \lambda_4 \\ \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 &= \lambda_4 \end{aligned}$$

donde λ_1 y λ_2 son las fracciones mol de los componentes y $\lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$ son el número de moles de las diferentes formas de presentación de oxígeno.

Para un sistema binario la reacción de despolimerización de Finchman y Richardson al mezclarse el óxido MO con el SiO₂ es asociada con la energía libre de GIBBS del mezclado ΔG^M [REF 34 pag 224] [REF 35 pag 139] y [REF 24 pag 306]

La constante de equilibrio K_x se relaciona con la energía libre de mezcla teniendo como constante de proporcionalidad la cantidad de oxígenos No Puente [λ_{OB}] según

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = \left[\frac{\lambda_{OB}}{2} \right] \ln K_x$$

2.2.4 Basicidad en el vidrio fundido

La composición base del vidrio determina la magnitud de la despolimerización de una red vítrea ya sea de silicato, fosfato o de borato conjuntamente con la cantidad de iones óxido liberados dentro del fundido. Conforme más modificadores de red se introducen al fundido a expensas de los formadores de red, la basicidad o actividad del ión óxido es aumentada [REF 7 pag 1] [REF 18 pag 1]

La solubilidad de gases y el equilibrio REDOX tiene una dependencia definitiva sobre la basicidad [REF pag 71] inclusive es la clave para entender la química de vidrios donde ocurre separación de fases [REF 10 pag 383]

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.2.4.1 Potencial de oxígeno pO

En analogía a las soluciones acuosas donde la concentración de iones H⁺ es una medida de la acidez, la actividad del ión oxígeno O²⁻ es una medida de la basicidad en vidrios fundidos.

El potencial de oxígeno por definición sería $\log[O]$. Como regla general conforme más cantidad de elementos alcalinos o alcalinotérreos se introduzcan al fundido de vidrio, la basicidad será más alta.

El comportamiento ácido-base en vidrios pueden convenientemente explicarse de varias maneras.

El mecanismo ácido-base de Lewis en el que el poder donante de electrones de los átomos de oxígeno describen su basicidad y el poder aceptor de electrones de los otros átomos puede ser tratado como una medida de su acidez.

De acuerdo a la teoría de Lux-Flood la reacción ácido-base involucra un intercambio de iones O²⁻ base \leftrightarrow O²⁻ + ácido con ugado $\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{SiO} + \text{O}^{2-}$



El concepto de basicidad de un sistema oxianiónico sustentado en términos de la actividad de ion oxígeno según el trabajo clásico de Food y Forand [REF 10- pag 406 o 398??] se ha visto en cierto modo axiomático. Estos mismos autores definen a una reacción ácido-base como aquella en la que un ion oxido cambia de un estado de polarización a otro.

Duffy & Ingram consideran que la habilidad de oxígeno para donar electrones es máxima cuando existe idealmente como O^{2-} . Libre es decir sin influencia de los cationes a su alrededor. Esta situación se aproxima cuando los cationes son casi no polarizantes. Cuando el oxígeno está unido a sí mismo como un oxígeno terminal (NOB) o como en oxígenos puente su basicidad es mucho menor. El sí mismo puede considerarse tan polarizante como el O . Por lo anterior el oxígeno es menos capaz de donar carga a un ion metálico que se disuelve y es menos capaz de funcionar como base de Lewis. La basicidad global del vidrio conteniendo oxígenos puente y no puente dependerá sobre la proporción relativa de estos dos tipos de oxígeno y también determinarán el nivel de donación de electrones a un ion metálico soluble.

2.2.4.2 Estimación del oxígeno iónico a través de mediciones electroquímicas y solubilidades del vidrio ΔpO

La actividad de ion oxígeno de dos fundidos de diferente composición [REF 8 pag 89-90] pueden compararse si la presión parcial de oxígeno del gas de purga en los electrodos son iguales (de otra forma los electrodos se equilibran con cierta presión parcial de O_2).

Los vidrios se conectan por medio de una membrana electroquímica de zirconia dopada con CaO o tra permitiendo la conducción iónica.

Estudiando los potenciales tomados de un electrodo de oxígeno reversible para la reacción:



Si la presión parcial en cada electrodo es igual $P_1 = P_2$ la FEM se relaciona con las actividades de iones oxígeno de los fundidos 1 y 2 de acuerdo a la ecuación de Nernst:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[O]_1}{[O]_2}$$

$$\log[O^2], \log[O] = \Delta pO = 0.5 \cdot 10^4 \frac{E}{T}$$

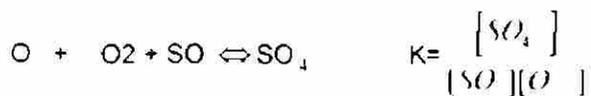
ΔpO la cantidad medible es una diferencia de actividades de iones oxígeno más no una cantidad absoluta.

La solubilidad de CO_2 , SO_2 y H_2O depende de la pO_2 estos gases reaccionan con el O y formando complejos.

Estas son básicamente reacciones Ácido Base [REF 7 pag 73] y [REF 38 pag 90]

Con esta dependencia también es posible evaluar las relaciones de actividades de iones oxígeno mediante determinaciones de las solubilidades entre un gas ácido tal como el H_2O , SO_2 , CO_2 y el vidrio fundido a altas temperaturas:



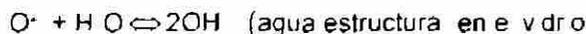


La diferencia en la actividad de los oxígenos puede calcularse de

$$\log[\text{O}] - \log[\text{O}] - \nu p\text{O} = \log \lambda$$

en la que λ es la fracción molar de gas disueltos (SO_2 / O_2)

Para el agua



$$\log[\text{O}] - \log[\text{O}]_2 - \nu p\text{O} = 4 \cdot \log \lambda$$

El factor 4 aparece debido a que la solubilidad de agua obedece principalmente a la reacción de los oxígenos no puente [10] y solamente el oxígeno participa significativamente en este proceso cuando la cantidad de átomos rebasa 40 mol.

Por lo anterior la solubilidad de agua es una función de la actividad de los oxígenos no puente en lugar de la actividad del oxígeno.

Los resultados de estos experimentos generalmente indican que la actividad del oxígeno aumenta con la concentración de un óxido modificador [REF 38].

2.2.4.3 Mediciones Indirectas de la Basicidad

En función de reaccionar la naturaleza de los óxidos inorgánicos su interacción mutua su participación en las reacciones ácido-base en la formación de vidrios éstos se han clasificado en formadores de red vitrea, modificadores de red y en categorías intermedias.

El criterio para caracterizarlos en ese sentido dependerá de:

- a) Disminución de la tendencia a la formación de vidrios.
- b) El cambio gradual de tipo de enlace desde el covalente iónico hasta el altamente iónico.
- c) El cambio gradual de los óxidos ácidos pasando por los anfotericos hasta los básicos.
- d) La disminución de la carga iónica y el aumento del radio iónico.

Una cuantificación para ubicar los óxidos con los requerimientos anteriores se basa en la

intensidad de campo del catión F propuesta por Detzel $F = \frac{z}{u}$ donde z es la carga iónica de equilibrio y u es la distancia entre el anión oxígeno y el catión.



**2 2 4 3 1 Basicidad Óptica:
Refractividad molar del O²⁻ y
Corrimiento en el UV con detectores de Pb²⁺**

Refractividad molar del O²⁻

Cuando un ion metálico se disuelve en el vidrio (iones óxido oxígeno) se comportan como átomos donantes y ceden parte de su nube electrónica al ion metálico que actúa como un aceptor [REF 10 pag 392]

Algunos investigadores han sugerido a la refractividad molar del oxígeno como una medida de la actividad de oxígeno en cristales y vidrios [REF 39 pag 250]

En la refractividad molar del ion óxido R (usualmente expresada en cm³/mol) se atribuye ambas en esta propiedad debido a la coordinación o envoltura de cationes polarizantes tales como Fe³⁺ y S⁴⁺ tal que aprietan sus nubes electrónicas [REF 10-pag 386]

Faans et al uso la refracción molar de Lorentz-Lorentz de los iones óxido R como una medida del laxamiento de los electrones en el sistema

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = n^2 v$$

donde n = índice de refracción (n_D) M = peso molecular d = densidad y v = volumen molar

Estas mediciones son tomadas a temperatura ambiente

Con este índice la basicidad aumenta a disminuir la intensidad de campo del catión o cuando una mezcla de óxidos básicos se reemplaza por un óxido básico

Corrimiento en el UV con detectores de Pb²⁺

Con la correlación empírica entre los diferentes estados REDOX con la densidad electrónica promedio de los oxígenos puente, no puente (iónico) en el fundido se ha sugerido el uso de un detector de ácidos de Lewis para lo cual los iones Bi³⁺, Ti⁴⁺ y Pb²⁺ han sido utilizados para establecer una escala de basicidad óptica calculada por métodos basados en la interacción entre el detector (en concentración de 10⁻³ M) y el grado del potencia donante de electrones de una red vitrea a la cual se manifiesta en información espectral en la región ultravioleta

Esta es una medida de la capacidad donante de electrones por parte de ion oxígeno (O²⁻)

En la producción de hierros y aceros la caracterización antes mencionada es de tanta importancia que se han creado bancos de basicidad óptica para varios centenares de composiciones de esbozos por la Comunidad Europea del Carbón y Acero [REF 33-pag 215]

Se ha encontrado que los elementos más pesados del bloque p como el Ti⁴⁺ y Pb²⁺ son ácidos de Lewis muy adecuados para la detección de densidades electrónicas [REF 33 pag 214]

Para la condición hipotética donde el ion detector no reciba carga electrónica de oxígenos en los alrededores hay una competencia y la frecuencia de la transición correspondería a la frecuencia que sería la misma para el ion libre en estado gaseoso. Los valores encontrados en estas situaciones son para el Ti⁴⁺ $\nu = 55\,300\text{ cm}^{-1}$ y Pb²⁺ $\nu = 60\,700\text{ cm}^{-1}$

Cuando los iones detectores están en un ambiente de oxígenos experimentan distintos niveles de donación electrónica proveniente de la matriz de oxígenos. Así en diferentes composiciones de fundidos de silicato de calcio conforme se aumenta la proporción de CaO se observa un aumento de la oncidad de los átomos de oxígeno esto es aumento de la densidad electrónica referida en incremento de la donación electrónica al detector [REF 33-pag 214]



Para un medio donde el nivel de donación electrónica es muy grande tal como CaO donde el desplazamiento hacia el rojo es muy grande contabilizándose 18 300 cm para el T⁺ y 31000 cm para el Pb

Para poder comparar diferentes medios de oxígeno se ha convenido referirse al CaO como estándar para expresar la donación de electrones por los oxígenos puente no puente donde en un medio en particular como la reacción

$$\lambda = \frac{\text{Cedencia electrónica del medio}}{\text{Cedencia electrónica en CaO}}$$

la que se le denomina a **basicidad óptica** debido a que se deriva de la espectroscopia óptica Tomando a Pb⁺ como detector se tiene

$$\lambda = \frac{60700 - \nu}{31000}$$

Como ejemplo en un vidrio de borato de sodio con 10% Na₂O que se le mide 46 400 cm⁻¹ para λ resulta = 0.46 La acumulación de tales datos han permitido la asignación de basicidades para las vidrieras asignadas a óxidos específicos de manera que la basicidad óptica de un vidrio será

$$\lambda = \lambda(\text{SiO}_2) + \lambda(\text{BO}) + \dots$$

donde $\lambda(\text{SiO}_2), \lambda(\text{BO}), \dots$ son los valores de basicidad óptica de los óxidos de la tabla siguiente X, Y, \dots las fracciones equivalentes de la proporción de los oxígenos contribuyentes

Tabla 2

Basicidad óptica de óxidos individuales	
Óxido	Basicidad óptica
BaO	1.15
CaO	1.00
MgO	0.78
Li ₂ O	1.00
Na ₂ O	1.5
K ₂ O	1.4
Al ₂ O ₃	0.6
SO ₃	0.48
B ₂ O ₃	0.42
P ₂ O ₅	0.40

Ejemplo Un vidrio de composición 8SiO₂ 2Na₂O silicato de sodio con 20% mol de Na₂O- La contribución para los oxígenos

$$\begin{aligned} \text{En la Silica } 8 \cdot 2 &= 16 \\ \text{En la Soda } 2 \cdot 1 &= 2 \\ \text{total} &= 18 \end{aligned}$$

$$\text{La Soda contribuye con } \frac{2}{18} = \frac{1}{9} \quad \lambda \quad \text{e valor de } \lambda(\text{Na}_2\text{O}) = 1.15$$

$$\text{La Silica contribuye con } \frac{16}{18} = \frac{8}{9} \quad \lambda \quad \text{e valor de } \lambda(\text{SiO}_2) = 0.48$$



$\chi = \chi_{SiO} + \chi_{Al_2O_3} + \chi_{CaO} + \chi_{SiO_2}$ sustituyendo $\chi = \frac{115}{9} + \frac{0.48 \cdot 8}{9} = 0.55444$

la basicidad óptica es igual a 0.554444

2.2.4.3.2 -Segun Balta et al:

Balta et al [REF 40] observo que el método de basicidad óptica con detectores de Pb^{2+} no reflejan la basicidad global de vidrio sino más bien la existencia de sitios locales de basicidad existentes a nivel de un polihedro o ementa o a de enlace químico además de ser insensibles a las variaciones de temperatura de fundido

De manera de ver efectos globales en la basicidad y su efecto en el estado fundido del vidrio Balta et al propusieron una escala de basicidad para óxidos con O^{2-} como origen $pB = 100$.

La cantidad de carácter iónico en el enlace ha sido considerado como representativo del poder donante de electrones de oxígeno para un óxido dado. Éste puede ser calculado por medio de la ecuación y valores de electronegatividades de Pauling. Ya que los valores de Pauling no reflejan necesariamente la influencia del número de coordinación (CN) y el estado de oxidación (OS). Balta et al relaciono el porcentaje de basicidad pB con el número de coordinación (CN) y el estado de oxidación (OS) via potenciales de ionización P_i de los átomos

$$\log(pB) = 19(\chi) - 0.023 \frac{P_i}{\chi}$$

Así para el óxido O^{2-} el potencial P_i está entre -6.5 y 7.3 eV indicando el valor más grande ($pB = 100$) como poder donante de electrones.

Para investigar la influencia de la temperatura en silicatos binarios utilizaron la constante k_{11} para la distribución polimérica obtenida por Masson [REF 41] en el sistema FeO-SiO₂ correspondiente a la composición de ortosilicato obteniendo χ_i la concentración del óxido i en la fórmula de la molécula para la especie que contiene χ átomos de silicio expresado como fracción en peso

Su tratamiento nos permite llegar a la siguiente expresión

$$pB = \sum_i pB_i \chi_i$$

pB_i es el porcentaje de basicidad de la especie con χ átomos de silicio por molécula pB_i es el porcentaje de basicidad del óxido i

El porcentaje de basicidad de todas las moléculas de silicato a la temperatura dada se obtuvo calculando el promedio de las basicidades de todas las especies moleculares i , en base a la distribución de los polímeros. A este valor se le suma $pB_i \chi_i$

Los valores calculados de esta manera son prácticamente independientes de la temperatura

75.4 a 1300 C 75.7 a 1600 C y 76.0 a 1900 C



2 2 4 3 3 **Segun Cameron -Sun**
[REF 7 pag 71 73]

Sun propuso una escala dependiente de la resistencia de enace catión oxígeno utilizando datos termoquímicos concernientes a la formación de vidrios y esta resistencia de enace a partir de las energías de disociación de los óxidos en los fundidos y la coordinación del oxígeno alrededor de catión. En esta escala los compuestos ácidos esto es los formadores de red tienen valores altos y una alta afinidad por los pares de electrones. De acuerdo a Sun estos datos medidos experimentalmente tienen en cuenta la distribución de carga real de los iones vecinos y factores geométricos y deben ser más confiables que los cálculos de energías de enlace o intensidades de campo de ruidos de simples ecuaciones de electrostática.

La escala que Sun propuso se encuentra en la tabla siguiente

Tabla 3

Oxido elemento	Valores de acidez segun SUN
B ₂ O ₃ B	119
SiO ₂ S	106
Al ₂ O ₃ Al	53 a 67
Sc ₂ O ₃ Sc	60
La ₂ O ₃ La	58
TiO ₂ T	73
ZrO ₂ Zr	61
As ₂ O ₃ As	70 a 87
Sb ₂ O ₃ Sb	68 a 85
ZnO Zn	36
BeO Be	63
MgO Mg	37
CaO Ca	32
SrO Sr	32
BaO Ba	33
Li ₂ O Li	36
Na ₂ O Na	20
K ₂ O K	13
Rb ₂ O Rb	12
Cs ₂ O Cs	10

Cameron [REF 7 pag 73] calculó números de basicidad usando las fracciones mol de los óxidos en el vidrio y multiplicándolos por los respectivos valores de acidez de Sun. La suma total se toma como el valor ácido del vidrio en cuestión.

Ya que para muchos vidrios la basicidad es una variable relevante, el número de basicidad se definió para vidrios técnicos como el valor ácido del óxido de boro menos el valor de acidez calculada del vidrio debido a su composición.

$$\text{Número de basicidad de vidrio} = 119 - \sum V_i \quad (\text{valor ácido del óxido})$$

La asignación arbitraria de tomar al óxido de boro como el origen de la escala se debe a que el boro tiene el valor más alto en las intensidades de enace de Sun y por lo tanto es adecuado para vidrios silicatos, boratos y fosfatos.



Se asume que la basicidad a de los vidros fundidos es proporcional al número de basicidad de Cameron-Sun

E. Tyrer [REF 42] para composiciones de vidrio plano y vidrios especiales corrió mediciones de actividades de oxígeno con celda electroquímica a 1100 C y 1400 C con datos de basicidad acidez utilizando los métodos de basicidad óptica de Ingram y Duffy y el de Cameron-Sun. La mejor aproximación la obtuvo con el procedimiento de Ingram y Duffy

Fritz Kramer [REF 7] mediante datos experimentales relaciona estos números de basicidad con distintos sistemas de pares REDOX en sistemas binarios y ternarios estudiados por varios investigadores y establece ecuaciones para predicción de tales pares

Específicamente para el par Cr^{2+}/Cr^{3+} en los sistemas binarios equilibrados con su atmósfera a $P_{O_2} = 21 \text{ mmHg}$ a 1400 C estudiados por Nath y Douglas obtuvo la regresión

$$\log \left(\frac{Cr^{2+}}{Cr^{3+}} \right) = 10.51 + 6.66 * \log(\text{número Basicidad})$$

Esta relación con una posible reacción REDOX de tipo



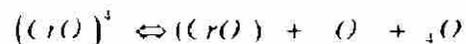
Para una composición de boratos de sodio estudiada por Lee y Bruckner equilibrada con su atmósfera ($P_{O_2} = 21 \text{ mmHg}$) a 1000 C relacionó los resultados con el número de basicidad obteniendo

$$\log \left(\frac{Cr^{2+}}{Cr^{3+}} \right) = 1.97 + 1.2 * \log(\text{número Basicidad})$$

con sus posibles reacciones REDOX



o



Esta expresión es de particular interés porque en esta última se plantea una reacción REDOX con oxígenos en ambos lados de equilibrio afectando de lado derecho la atmósfera de oxígeno externa o interna potencia de oxígeno en el fundido- junto con la basicidad y un oxígeno neutro en la ecuación previa

Esta será una referencia para justificar en esta tesis el mecanismo de reacción propuesto para el modelo. En los siguientes puntos del capítulo se revisarán los diferentes planteamientos de los equilibrios REDOX

Singh et al [REF 43] midieron concentraciones de Cr^{2+}/Cr^{3+} a potenciales de oxígeno controlados en el equilibrio para composiciones de vidrios aluminoboratos

15 NaO 10 AlO 75 B₂O₃ para las cuales E. T. Turkdogan determinó [REF 15 pag 251] la siguiente relación

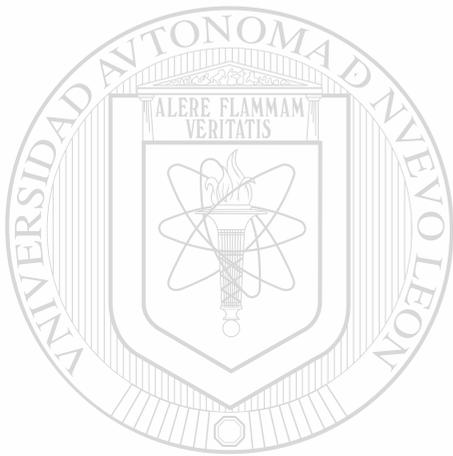


$$\log \frac{C_u}{C_u} P = \frac{5,464}{F} \cdot 212$$

para 950 y 1150 C

Para el equilibrio REDOX de cobre con los datos que Cheko y Johnston estudiaron en composiciones de disolución de sodio e hierro (Turkdogan REF 15 pag 252) estimado para 1110 C

$$\log \frac{C_u}{C_u} P = 0,342 \quad \text{o} \quad \log [C_u] P = 4,97$$



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



2.2.5 Diferentes planteamientos para las ecuaciones de equilibrio REDOX

Muchas veces los estados reducidos y oxidados de los metaes polivalentes en el vidrio muestran bandas de absorción características en las regiones ultravioleta y visible permitiendo que sean estudiados espectrofotométricamente. Otras determinaciones también hechas por debajo de la temperatura ficticia T_f son los métodos volumétricos y la resonancia de spin electrónico.

Para investigaciones de equilibrio en vidrios fundidos a alta temperatura se han empleado técnicas potenciométricas y voltamperométricas [REF 44] [REF 74] [REF 75].

La voltamperometría cíclica es un método de estimación rápida de las relaciones de pares REDOX cuyo principio es como sigue: a cada medición se compone de una cámara conteniendo vidrio fundido teniendo al menos 3 electrodos. El electrodo donde tiene lugar la reacción de interés es denominado electrodo de medición. Su potencial en relación al potencial de electrodo de referencia se varía continuamente de acuerdo a un patrón de diente de sierra para lo cual se puede utilizar un ambiente de platino o un sensor de zirconia. Un electrodo auxiliar completa el circuito [REF 45 pag 3-6] [REF 2].

La presencia de un par REDOX produce un pico intermedio en la curva cuya localización es característico del elemento y cuya amplitud es proporcional a la cantidad del ión presente en su valencia más alta.

Para representar las reacciones de equilibrio entre especies reducidas, oxidadas y el oxígeno en el vidrio fundido los distintos investigadores han usado ecuaciones iónicas y ecuaciones involucrando óxidos. Pero la afirmación común es que se reconoce que las especies REDOX no existen en forma de óxidos ya que los espectros de absorción de los iones polivalentes muestran que están presentes en el vidrio en forma de iones (ox-aniones) como complejos.

2.2.5.1 Ecuaciones iónicas

El equilibrio REDOX en su forma más simple se ha propuesto como



donde M representa el elemento REDOX y n es la carga de la especie oxidada y m es el número de electrones transferidos en la reducción. Estrictamente este equilibrio existiría solamente con componentes gaseosos como se señaló en la sección 2.2.1.

Hay dos principales desventajas de la ecuación onca

1. Introduce especies cuya actividad no ha sido todavía satisfactoriamente medida [REF 46 pag 276]. Acaso la relación de las actividades para algún par de iones REDOX pudiera determinarse experimentalmente [REF 15 pag 236].

2. Se ha criticado esta forma en vista de que no respalda la relación de concentraciones de M^{n+} a $M^{(n-m)+}$ respecto de la composición respecto a la basicidad de fundido.

Si la constante de equilibrio K se supone invariable esta debe disminuir con el aumento de la concentración de ácidos en el vidrio pero las evidencias experimentales se presentan en completo desacuerdo justamente lo opuesto.



2.2.5.2 Dependencia de la composición base.

Todos los experimentos en el equilibrio REDOX reportados en la literatura muestran que la proporción de iones REDOX en los estados más altos de oxidación aumentan con la basicidad del vidrio pudiendo concluir erróneamente que la actividad de iones oxidados disminuye con la basicidad del vidrio.

El parámetro $(i_{ox})^*$ es la excepción a la regla comportándose justamente de la manera opuesta [REF 11 y 12].

Esta aparente paradoja se resuelve reconociendo que la constante de equilibrio k a la cual es medible en muchos casos varía con la composición entendiéndose como *composición* los constituyentes base del vidrio.

Según Jeddloh [REF 1] la paradoja se debe en realidad a un error en el planteamiento de las actividades iónicas de la ecuación



que debería ser

$$k = \frac{[M^{2+}][O]}{[M^{+}][O]}$$

El error estaba en igualar las actividades de los iones oxidados en el numerador y denominador.

En sistemas de sales fundidas los estados estándar son las sales líquidas puras con enlaces del mismo tipo (iónico) sin embargo para las actividades iónicas de la ecuación anterior se refiere a dos estados diferentes (I y II) donde los aniones están polarizados a diferente grado teniendo enlaces de diferente nivel de covalencia de manera que no son ni química ni energéticamente equivalentes.

Los modificadores de red están caracterizados por su habilidad despolimerizante.

Los aniones oxígeno coordinados al catión se vuelven más fuertemente polarizados y menos básicos al incorporar esos oxianiones más polarizados dentro del fundido se involucra un cambio de energía que dependerá de la basicidad del fundido.

Con el aumento de las fuerzas de enlace y por consiguiente de los sitios energéticos se reducen los coeficientes de actividad de los estados de valencia más alto en relación al estado más bajo de manera que conforme es más básico el medio más se favorece la estabilización del estado de oxidación mayor.

Un análisis similar para el Fe^{2+}/Fe^{3+} en sistemas que contienen relativamente alto hierro aunque es solo como ejemplo estable a Fe^{3+} como es de esperarse la misma cantidad de hierro total puede ser un parámetro importante para favorecer a Fe^{2+} pudiendo deberse al emparejamiento del spin indicando que debe haber un número de mecanismos que determinen el comportamiento REDOX en sistemas fundidos.

El fenómeno asociado a la basicidad se da por la competencia entre sitios octaédricos y tetraédricos reflejado por la actividad de iones oxidados [REF 1] [REF 9 pag 513].

Típicamente los formadores de red son tetrahédricamente coordinados y los modificadores de red son octaédricamente coordinados.



Aunque los fundidos por merco son oncos por naturaleza sus propiedades termodinámicas pueden ser descritos en relación a los elementos constituyentes u oxidos de sistema [REF 15 pag 89]

Ya que los aniones y cationes no pueden agregarse separadamente a una solución iónica las contribuciones adicionales de las especies oncas a la energía libre del sistema no pueden determinarse. Las cantidades termodinámicas pueden medirse solo para sistemas sin carga o electroneutros por lo tanto solo se puede medir la actividad de una entidad neutra formada a menos por dos especies oncas. La actividad de un oxido en un fundido por merco es proporcional al producto de las actividades de los iones constituyentes de acuerdo a la reacción de Temkin

$$a_x = (a_{x^+})(a_{x^-})$$

donde la actividad de $M(O)$ es fácilmente medible relacionado a $M(O)$ solo o como quido puros

Frand y Grothelm [REF 47] concuyeron en su estudio analítico acerca del concepto de actividades en el tratamiento de equilibrio de escorias que el uso de coeficiente de actividad para un oxígeno en estos sistemas es confuso y debe evitarse

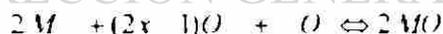
Emuando una solución de electrolitos d uida donde el estado estandar es la solución ideal d uida actividad Henryana algunas ocasiones se ha considerado este tratamiento a mezclas no acuosas sales fundidas y escorias de relativamente alta concentración de suto sin considerar el rigor termodinámico necesario

A estudiar sistemas (soluciones concentradas) con todos los componentes teniendo como estados estandar sus compuestos líquidos puros (actividades Raoultinas) el uso de actividad de iones finalmente conduce a contradicciones

Debdo a que los cationes de metales alcalinos y alcalo térreos interactúan con el silicato y otros grupos aniones más fuertemente que con los metales de transición un aumento en la basicidad incrementará (poniendo como ejemplo a par $M^3 + M^2$) el coeficiente de actividad de M^2 esto es una disminución de la concentración de M^2 por consiguiente un aumento en la relación $M^3 + M^2$. Esta relación de cationes es afectada de la misma forma por el tipo de cationes a no de acuerdo al siguiente orden $Na > Ca > Mg >$ la cual es congruente con observaciones experimentales [REF 15 pag 189]

Con el aumento posterior de la basicidad los grupos aniones $M(O)$ comienzan a formarse de acuerdo a

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



donde x adopta valores desde 2 y hacia arriba dependiendo de la polimerización del grupo $M(O)$

Un aumento de la basicidad (aumento de la concentración de iones óxido) evarán la relación de las concentraciones $M^3 + M^2$

En fundidos ácidos una mayor cantidad de cationes $M^3 + M^2$ proporciona el balance de carga para los grupos aniones por lo anterior la relación $M^3 + M^2$ disminuye conforme el fundido se vuelve más polimerizado

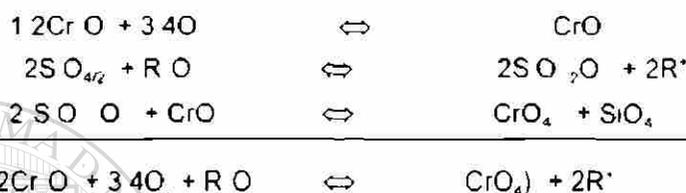


2.2.5.3 Formación de complejos

Los iones metales de transición aparecen como diferentes complejos en el vidrio y no como simples iones como se planteó en el apartado 2.2.5.1. Estos complejos pueden identificarse espectroscópicamente y estimarse sus concentraciones.

De acuerdo a lo anterior se sabe que el Cromo (VI) está presente como un grupo (CrO_4) y no como Cr^{6+} en azarado únicamente con grupos oxidos en el vidrio. El ion cuproso existe en el vidrio como Cu^+ monomérico en lugar de especies Cu_2O dimericos. [REF 46 pag 339]

Amat y Pau propone el siguiente mecanismo para el par $\text{Cr}^{6+} / \text{Cr}^{3+}$ [REF 46 pag 230-26]



Entre más básicos es el óxido alcalino y mayor su concentración se establecerá en mayor grado el estado más alto de oxidación del catión de transición.

Alternativamente para ser consistente con el efecto de la basicidad de la composición en el equilibrio de par REDOX la reacción de oxidación-reducción puede re-escribirse como



que es una forma que enfatiza la existencia de iones en solución como oxo-complejos. Estas especies solvatadas están típicamente coordinadas con oxígenos dentro de una red vitrea de silicatos. Aquí x es el número de oxígenos asociados con el ion REDOX oxidado en el fundido - suficiente para formar el oxo-anión.

De acuerdo a Jeddeoh [REF 1] los catiónes de transición en su estado de oxidación más alto se presentan como estructuras aniónicas.

La ecuación previa directamente relaciona el estado REDOX del elemento multivalente a la basicidad del fundido como es de esperarse experimentalmente.

El equilibrio REDOX en un fundido de óxidos formadores de vidrio es una reacción de solvatación en la cual la participación de suficiente oxígeno está claramente demostrado por medio de la presencia de un oxido O^{2-} en la ecuación. [REF 48 pag 62-64] [REF 18 pag 129]

La química REDOX en un fundido sin embargo no solamente está controlada por reacciones de solvatación sino también por reacciones de intercambio electrónico entre elementos multivalentes. Esto último involucra cambios en las esferas de coordinación de los iones REDOX contenidos en el fundido.

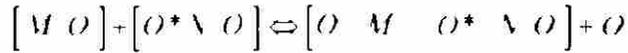
En la química inorgánica el mecanismo de oxidación-reducción entre dos complejos coordinados reaccionando uno con el otro se le conoce como procesos de esfera interna o procesos de esfera externa [REF 48]. De acuerdo a evidencia directa el mecanismo operacional para el caso de fundidos formadores de vidrio será el de intercambio de esfera interna vía grupos de coordinación. La condición para estos grupos es que sean lo suficientemente básicos y que



cuenten con un par de electrones so taros E on ox do dentro de la red v trea de s calo o formando parte de e a comp e este cr ter o

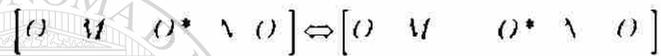
El mecanismo genera para el intercambio de electrones en la esfera interna involucra 3 pasos

1- Substitucion de un ox geno gando dentro de la esfera de coordinacion de reactivo ab usualmente el reductor por un ox geno puente para formar un complejo precursor

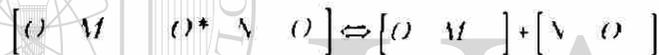


M' y N' son las dos especies multivalentes de coordinacion x y y respectivamente O^* es el gando puenteador por lo que los ox genos de las esferas de coordinacion son los mas probablemente un do a la red v trea de s calo y no como ones ox do libres

2-El complejo precursor sufre una reorganizacion de sus corazas de solvatacion de M' y N' se da la transferencia de electrones a traves de gando puenteador O^* y ocurre una reajacion de las esferas de coordinacion para formar el complejo postcursor



3- Esta etapa consiste en una ruptura de complejo postcursor para dar los productos los cuales involucran a M' y N' permaneciendo en la cercan a uno de otro dentro de la estructura del fundido



Probablemente el paso 2 que involucra la reorganizacion de las esferas de solvatacion de los ones reducidos y oxidados para acomodar sus nuevos estados REDOX sean los mas importantes o contrarios

2.2.5.3.1 Peroxidos y Superoxidos en vidrios fundidos

En vista de la popularidad del concepto de la actividad del ion ox geno α es fácil olvidar que el ion ox geno no tiene una existencia independiente. Su posibilidad se estabiliza a interactuar con otros cationes acidos como el Ca^{2+} o H^+ reduciendose a valores comparables con otros aniones [REF 1 pag 406] teniendo esto en mente no es difícil aceptar las observaciones de Zambo n y Jordan donde al agregar Na_2O a n tratos alcalinos fundidos encontraron la formacion de ones perox do y superox do y muy poco on oxido

La efervescencia de burbujas de ox geno molecular en composiciones de vidrios aluminosilicatos fue reacionada con la presencia de radicales superóxido [REF 49 pag 51]

al recalentar el vidrio cerca de la temperatura de abandamiento. La concentracion del O_2 se determino mediante técnicas de resonancia de spin electronico estimandose como la decima parte del contenido de ox geno molecular

Atribuyeron a la variacion de O_2 como una indicacion de cambio en la estructura de vidrio

El ox geno en exceso contenido en un vidrio de aluminato de calcio es muy probable que se incorpore con enaces perox do

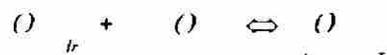


como ones peróxido coordinándose con ones calcio. Se asume que la adiccion de SO_2 tiende a reducir el numero de ones perox do aparentemente el ox geno expuesto aparece nca mente



en la forma de radicales superóxido O_2^- mismos que desaparecen gradualmente conforme se llega a 25 °C o cuando la atmósfera se torna reductora.

Se sabe que la mayoría de los elementos más electropositivos forman peróxidos sencillos simplemente ionizando O_2 [REF 50 pag 283]. La formación de iones peróxido en vidrios conteniendo a los elementos más electropositivos tales como el Li, Na o K no es improbable. Durante la reacción de oxidación-reducción en la presencia de oxígeno molecular hay posibilidades que el ion oxido O^- presente en el vidrio fundido reaccione con el oxígeno para la formación del ion peróxido



El ion peróxido es un agente oxidante fuerte y oxida al ion REDOX de un estado de valencia menor a un estado de valencia mayor.

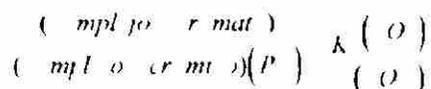
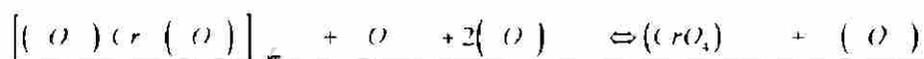
Las especies O_2^{2-} pueden actuar como ligandos coordinados con ciertos iones de los metales de transición [REF 13 pag 27] en soluciones acuosas en el ion $[CrO_4]^{2-}$ parece que existen cinco iones peróxido y dos iones oxido como ligandos estando el cromo en valencia VI.

Este tipo de evidencias han motivado la propuesta de algunos mecanismos para la formación de complejos como la de Saryoo Prasad Singh, Gur Prasad, P. Nath en vidrios de composición de boro a un natos de sodio [REF 52].

Para la oxidación de Cr^{3+} a Cr^{6+} describen al proceso de la manera siguiente:

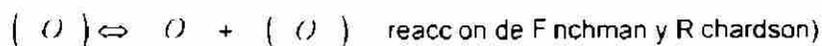
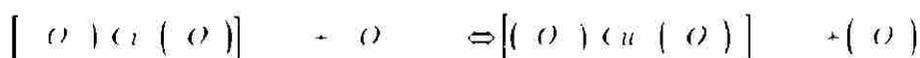
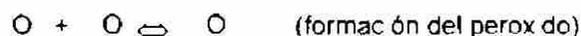


Combinando las dos primeras ecuaciones



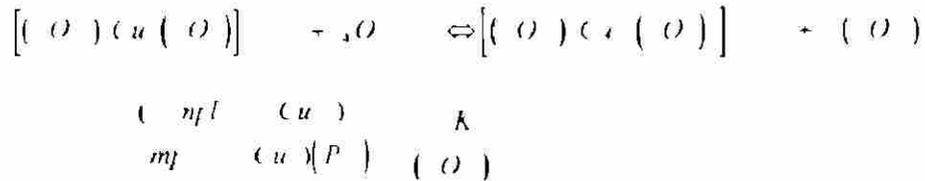
Los resultados reportados en sus estudios se explican en base a las ecuaciones arriba planteadas.

La oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} se describe mediante las ecuaciones siguientes:





Combinando las tres ecuaciones previas



Los resultados observados concuerdan con la descripción de este mecanismo

En el tiempo de este reporte la anomalía de par Cu^{2+}/Cu^+ respecto a su interdependencia con la basicidad de fundido no estaba bien reconocida

En su artículo la basicidad fue mantenida fija no así la atmósfera de sus fusiones

A mayor proporción de oxígenos puente menor cantidad de iones oxígeno de manera que la afectación de los oxígenos puente bien pudiera ser de manera inversa a la sugerida

2.2.5.4. Ecuaciones con óxidos (Enfoque metalúrgico)

En analogía con las reacciones de estado sólido $M(O) + \frac{(m-n)}{4} O_2 \Leftrightarrow M(O)$

la ecuación de equilibrio puede escribirse como $M(O) + \frac{(m-n)}{4} O_2 \Leftrightarrow M(O)$

Sin embargo los pseudocrisotomos postulados de estas especies REDOX no están presentes realmente en los fundidos como moléculas discretas pero pueden ser usados en un sentido operacional

La ventaja de esta forma de descripción es que permite el acceso a datos y mediciones termodinámicas a menos fácilmente obtenibles. Es también una manera conveniente de expresar la estequiometría de la química y por lo tanto de poder calcular la actividad Rapulitiana de los óxidos participantes [REF 18 y [REF 39 pags 228-229]

Este método es empleado por químicos metalúrgicos en el tratamiento y descripción de las escorias y se refiere a las sustancias puras como los estados estándares de los óxidos metales incluso en el caso del FeO como tal ya que el FeO es no estequiométrico

Fe_{0.97}O correspondiendo un subíndice x de 0.97 a 1400 C

La actividad y consecuentemente el coeficiente de actividad de cualquier óxido componente en la solución está relacionada a la energía libre de exceso de mezclado. En el caso de óxidos de metales de transición este exceso de energía libre en el mezclado se origina principalmente de dos fuentes. La energía de Madelung y la energía de estabilización del campo ligando [REF 46 pag 274]

Baak y Hornyak en el par REDOX de Fe²⁺/Fe³⁺ como Bannnerjee y Paul para el caso de par REDOX de Fe^{2+}/Fe^{3+} usaron ecuaciones de óxidos para representar sus reacciones pero su validez ha sido cuestionada por Singh et al [REF 52 pag 378] en el sentido de que

1. La composición de vidrio influye grandemente en el equilibrio REDOX en vidrios. En vidrios binarios y ternarios el equilibrio REDOX se corre al estado oxidado con el aumento de la concentración de los alcatraces o con el aumento de la concentración de radionoclos de los iones

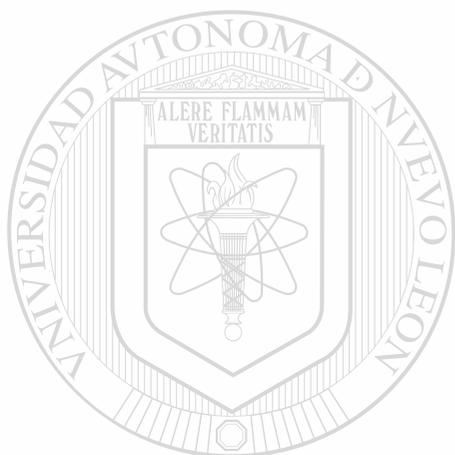


a a n s En otros sistemas vitreos el equilibrio REDOX se corre hacia el estado oxidado conforme aumenta el radio iónico de la cápsula catiónica y otros catiónes divalentes CuO , FeO etc. Las ecuaciones involucrando oxidados no explican estas observaciones.

2 La constante de equilibrio K calculada en base a los oxidados aumenta al aumentar la concentración total de iones REDOX, mientras que si esta constante es calculada en base a ecuaciones ionicas la constante de equilibrio permanece aproximadamente constante a temperatura constante lo cual fue demostrado por Irman y Johnston.

Es imposible describir completamente en una ecuación la complejidad del proceso de solvatación de los pares REDOX de elemento M y la polimerización de la red vítrea solo por medio de iones.

Para describir los distintos planteamientos del fenómeno REDOX se tiene que tener en mente que cualquier expresión por necesidad debe ser una simplificación y en principio los diferentes propuestas (iones metálicos, complejos, oxidados discretos) son equivalentes en esencia.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



2.2.6 INTERACCIÓN DE PARES REDOX

2.2.6.1 Efecto del enfriamiento rápido (quenching) sobre los pares REDOX

Con un solo par REDOX presente en el fundido la reacción de iones polivalentes es dependiente de la composición, basicidad, temperatura y actividad de oxígeno [sueño REF 3]. Por lo general a altas temperaturas el estado de oxidación más bajo prevalece.

Durante un enfriamiento rápido (quenching) típicamente de 7 K/min un solo par REDOX presente en el vidrio produce una significativa reducción de la actividad de oxígeno ya que la constante de equilibrio es función de la temperatura [REF 2 pag. 5]. Para este caso se mantiene la reacción de las fracciones mol de las especies reducida y oxidada ya que durante el enfriamiento el fundido actúa como un sistema cerrado al cual se le corta el suministro de oxígeno atmosférico. Interrumpir la transferencia de oxígeno molecular, la difusión del oxígeno remanente se vuelve un proceso muy lento [REF 46] sin embargo la reacción de actividad varía concuando se varía abemente que los coeficientes de actividad son los que cambian en el enfriamiento rápido.

La interacción entre los iones REDOX y el vidrio fundido los cuales son dependientes de su actividad están principalmente influenciados por [REF 1] [REF 39 pag. 233].

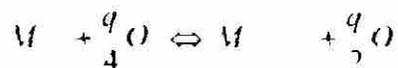
- a) La naturaleza de iones REDOX (tamaño, carga, arreglo electrónico, polarizabilidad, etc.)
- b) El número de coordinación y simetría del ión REDOX.
- c) La polarizabilidad de los ligandos asociados con el ión REDOX (propiedades de donador y efecto del tamaño).
- d) La temperatura del fundido.

Las características anteriores se reflejan en las diferencias de los potenciales de oxidación/reducción y en la tendencia que tienen los distintos elementos polivalentes disueltos en el vidrio.

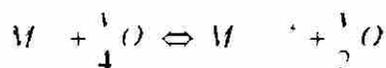
En el caso de dos pares REDOX coexistiendo en el vidrio fundido la cinética de la reacción es un factor controlante ya que se señala el enfriamiento rápido como clave para que se lleve a cabo la interacción mutua de los pares REDOX.

Durante el enfriamiento dos pares REDOX reaccionarán uno con el otro hasta que se congelen por debajo de la temperatura crítica T_c . La magnitud de la interacción dependerá sobre la diferencia de temperatura entre la de equilibrio del fundido y la de congelación [REF 46] [REF 4 pag. 74].

Para un ión REDOX sólo en el vidrio fundido la ecuación de equilibrio puede ser escrita como



El equilibrio para el segundo par REDOX se dará por





Si los potenciales REDOX de M y M' son diferentes los pares REDOX interactuarán cuando los dos equilibrios postuados arriba a equilibrio



mostrando que las cantidades de las diversas especies cambiarán independientemente de la actividad de oxígeno molecular

Debe ser considerado que sin embargo la transferencia de electrones establecerá un equilibrio rápido incluso cuando el fundido de vidrio no este equilibrado con la atmósfera

De acuerdo a Bruckner [REF 11 pag 5-52] concidiendo con Lenhart & Schaeffer [REF 2 pag 181] y Schereber durante el enfriamiento las distancias medias entre los iones se aumentan en reacción a la trayectoria de difusión de la pequeña cantidad remanente de oxígeno molecular sobrepasada físicamente. Esto permite el intercambio electrónico entre iones

Pau y Douglas sugieren que la interacción mutua esta determinada por el cambio relativo de los coeficientes de actividad con la temperatura

Schereber y colaboradores postularon cambios en los coeficientes de actividad de iones REDOX en la presencia de otro elemento mutuaente los cuales pueden estar asociados con la formación de especies complejas entre los iones mutuaentes en adición a la transferencia electrónica directa [REF 5]

2.2.6.2 Interacción mutua de pares REDOX a la temperatura de equilibrio del fundido

De acuerdo a los sistemas estudiados (binarios y ternarios) y conteniendo dos metales de transición no mayor al 2% en peso parece haber una controversia entre los investigadores de que si la interacción mutua se da solamente en el enfriamiento rápido o que si exista la posibilidad de que suceda también a la temperatura de equilibrio de fundido

Lenhart y Schaeffer junto con Schereber y Baza comparten la creencia de que la interacción además de tener lugar en el enfriamiento brusco también se da a la temperatura de equilibrio de fundido [REF 2 pag 3-5]

El argumento de Lenhart y Schaeffer es que a la temperatura de equilibrio cada elemento por separado presente puede adoptar su condición REDOX (reacción especie oxidada/reducida) de acuerdo a la actividad de oxígeno existente independiente de segundo par REDOX ya que el oxígeno en el fundido está penamente disponible. De esa manera los iones no interactúan. Esto obedece a la ley de acción de masas ya que los estudios se han efectuado con concentraciones a nivel de dopaje

Schereber [REF 15 pag 257] ha intentado describir matemáticamente el comportamiento de dos pares REDOX disueltos en vidrios fundidos. Para el caso adopto una aproximación más formal invirtiendo la ecuación de Nerst para potenciales de electrodos individuales pero debido a la indefinición de las actividades de los iones lego a un parámetro f que describe satisfactoriamente la interacción entre dos pares REDOX



Validez del par Fe^{2+}/Fe^{3+} como monitor del estado REDOX

Debido a que el hierro es el contaminante más común en los vidrios, la reacción Fe^{2+}/Fe^{3+} ha sido extensivamente usada como monitor de la condición de oxidación/reducción de vidrio fundido.

[REF 2] La práctica de mantener fija la actividad de oxígeno/basicidad [REF 3] es fundamental para la medición y control de equilibrio REDOX en experimentos de laboratorio y durante la producción a escala industrial. Este equilibrio se mide con celdas electroquímicas.

En vidrios fundidos conteniendo más de un par REDOX, no se puede tomar la reacción de los estados de valencia como medición de estado de oxidación por las razones expuestas en la sección 2.2.6.2.

El estado REDOX de un sistema debe quedar caracterizado con información proporcionada a sensores de zirconia para la actividad de oxígeno molecular [REF 6 pag. 27].

En vidrios con un solo par REDOX, la reacción de los estados de valencia puede ser un indicador de estado de oxidación, suponiendo primero que la influencia de la composición de estado de oxidación es bien conocida y segunda, la reacción de valencias se preserva en la muestra enfriada rápidamente.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



2.2.7 Método de Iteración Newton-Raphson para la solución numérica del sistema de ecuaciones no lineales

Las ecuaciones de energía libre de Gibbs y las constantes de equilibrio relacionadas son funciones logarítmicas y exponenciales. Al proponer la descripción de proceso REDOX de sístos y las reacciones de potencial-despotencial en el vidrio mediante reacciones de la termodinámica, estas contendrán variables que se suponen conocidas o controlables en conjunto, pueden constituir un sistema de ecuaciones no lineales que mediante su resolución simultánea determinan entre otras cosas las reacciones de los pares REDOX y la magnitud de sus coeficientes de actividad.

Para la resolución de sistema se usará el Método de Iteración de Newton-Raphson que a IREF 55 págs. 19-329 continúa se describe.

Las ecuaciones descriptivas en notación abreviada se escribirán como

Ecuación recurrente de coeficientes de actividad $f = f(V, \alpha, I)$

Ecuación auxiliar de Energía libre de mezcla $f = f(\gamma, V, I)$

Ecuación de oxidación-reducción

$f = f(V, V_r, V_o, \gamma, \gamma_o, I, \Delta G, V, V, P)$

Ecuación de potencial-despotencial $f_A = f(V, \Delta OB, \gamma, I, \Delta G)$

y en notación genérica $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$

abreviando la notación de vectores $f_i = f_i(\mathbf{X}_k)$

Por ser un método iterativo

$(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n) = \mathbf{X}_k$ es vector variable sus valores en la iteración k

— A vector con los componentes que satisfagan las ecuaciones se le denomina vector solución —

El esquema de iteración se podrá resumir como sigue:

1. Se secciona valores para el vector de arranque $\mathbf{X}_k = \mathbf{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ donde se espera que \mathbf{X} esté muy cerca de vector solución.

2. Resuélvase el sistema de ecuaciones no lineales

$$[\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4, \delta_5] = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$- [f_1(x_1, x_2, \dots, x_n), f_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \dots, f_n(x_1, x_2, \dots, x_n)]$$

donde $[\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4, \delta_5]$ es el vector residual para la iteración k

3. Se actualiza el acercamiento a la solución en la siguiente iteración

$$(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) [\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots, \delta_n]$$

4. Se verifica la posible convergencia para el vector solución x . Un posible criterio podría ser:

$$[\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots, \delta_n, \delta] \leq \epsilon$$

donde ϵ es un valor muy pequeño (10⁻⁶ tentativamente). Si el criterio se cumple para todas las funciones f de la matriz entonces $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ se toma como vector solución x .

Si el criterio de convergencia no se cumple para cualquiera i , entonces el proceso se repite comenzando en el punto 2. El proceso iterativo continúa hasta que los pasos para la prueba excedan un límite pre-establecido.

Para la solución de los sistemas es necesario establecer la matriz de trabajo ϕ para posteriormente codificarla en un programa de computadora (ver apéndice A 2.4, A 2.5, A 2.6).

Los elementos de la matriz ϕ son las derivadas parciales de las ecuaciones descriptivas respecto de las variables que se requieren determinar. El planteamiento de los sistemas para distintas composiciones base de las frías se dará en la sección 3.2.2 así como las derivadas parciales para la obtención de la matriz ϕ .

$$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \phi$$

Las siguientes son representaciones generales para las variables:

P = Presión parcial de oxígeno

N = fracción molar de óxido de meta M

R_M = Reacción de fracciones molares específicas oxidada/reducida de meta M

ΣM = Suma total de fracciones molares específicas oxidada/reducida de meta M

γ = Coeficiente de actividad de óxido de meta M

ΔH = Cambio de energía libre = ΔG

R = Constante Universal de los Gases

T = Temperatura absoluta

N_B = Proporción de oxígeno no puente N_B Bridging Oxygen

A_{AS} = Constante de Toop & Sam's para el equilibrio de poderzasión despoimerización



CAPITULO 3

DESARROLLO DEL MODELO



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



3.1 APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES PARA LA PREDICCIÓN DE PARES REDOX EN UNA FRITA COLOREADORA

3.1.1 Obtención de coeficientes de interacción

A pesar de la complejidad de los sistemas reales el modelo de solución regular que es un modelo relativamente simple ha sido utilizado en algunos sistemas multicomponente como se ha señalado en la sección 2.1.8 de esta tesis.

El problema principal es llegar a conocer las actividades y los coeficientes de actividad termodinámicos con los cuáles se pueda dar una idea de grado de solubilidad teórica que presentará una composición dada de frita de acuerdo al criterio que se dio en la sección 1.4 de esta tesis.

La estimación de los coeficientes de interacción binarios de los distintos elementos considerados en el equilibrio es fundamental en la aplicación de modelo solución regular por lo que se a continuación se proponen los métodos para la estimación de coeficientes de interacción binarios.

3.1.1.1 Estimación de los coeficientes de interacción entre pares metálicos

Para la estimación de los coeficientes de interacción Ω para el modelo cuasiquímico que es equivalente al modelo de solución regular según lo tratado en la sección 2.1.7 se hará uso de los datos de energías de cohesión o sublimación de los elementos.

Las energías de enlace entre átomos de mismo tipo pueden aproximarse por energías de cohesión o calor de sublimación L .

$$L_A = \text{Avog} E_A \cdot Z_A \quad \text{y} \quad L_B = \text{Avog} E_B \cdot Z_B$$

La energía de enlace E es la energía de enlace entre cada par de átomos de la misma especie de manera que la energía de enlace por mol de especie será igual a la suma de las energías de enlace aportadas por cada átomo que rodea o que se coordina con el átomo múltiplo cada por el número de Avogadro (Avog).

Para la energía de enlace entre átomos de distinta especie E se debe tomar en cuenta el efecto de empaquetamiento o de coordinación de los átomos en la mezcla. Cuálquier átomo puede estar rodeado tanto de un número de átomos de la misma especie como de otro número de átomos de distinta especie. Así tendremos los números de coordinación

Z_A = número de átomos de A y de B que rodean al átomo A

Z_B = número de átomos de A y de B que rodean al átomo B

Considerando meramente como geométrico el efecto de la interacción entre átomos de distinta especie se hace referencia al llamado efecto de empaquetamiento que Kuwaschewski propuso para las energías de formación de compuestos intermetálicos [REF 28 pag 2223] consistiendo básicamente en la redefinición de los números de coordinación comúnmente manejados por los cristalografos.

Los átomos están separados a una distancia $2r_A$ radio de átomo A estando sus huecos remanentes ocupados por 5-6 átomos a una distancia $\approx r_A \sqrt{2}$. Esto es aproximadamente la mitad del número de coordinación.



En una reacción química entre el metal A y el metal B los átomos de A son rodeados por átomos de A y B a distancias d_A y d_B respectivamente. Si estas distancias son menores que los correspondientes a los radios atómicos (formación de compuestos) es decir $d_{AA} < 2r_A$ y $d < r_A + r_B$ la energía de enlace será aumentado y el número de coordinación efectivo Z^* será más grande que el número de coordinación verdadero Z_{vd} .

$$Z = \frac{2r}{d} \quad Z_{vd} = \frac{(r_A + r_B)}{d}$$

Una relación correspondiente se aplica a los átomos de B

para distancias $d > 2r_B$ y $d > r_A + r_B$ un átomo de A con r_A a distancia $r_A \sqrt{2}$ de an de participar en la atracción mutua. El límite correspondiente para las atracciones en la reacción entre A y B será $r_A \cdot r_B \sqrt{2}$.

Las correcciones para obtener los números de coordinación efectivos son entonces

$$\frac{r_A}{(\sqrt{2}-1)r_A} \cdot \frac{r_B}{r_B} \cdot \frac{d}{r_A + r_B} = \frac{d}{(\sqrt{2}-1)(r_A + r_B)}$$

La esfera de coordinación se afecta a la mitad para distinguir la aportación de los átomos directamente enlazados y los que están a $\sqrt{2}$ distancias de átomo central. La distancia d_{AB} se toma como el promedio de las distancias d_{AA} y d_{BB} .

Una reacción correspondiente se aplica a los átomos de B

El número de coordinación Z^* dependerá de la reacción de los tamaños relativos de los átomos que formen el sistema binario de la reacción A y B de acuerdo a las siguientes reglas [REF 56 pag 72-73] y [REF 5 pag 68 tabla 2.6]

$$\frac{r_A}{r_B} \leq 0.155 \sqrt{\frac{r_A}{r_B}} \Rightarrow Z_{AB}^* = 3$$

$$\frac{r_A}{r_B} \frac{\sqrt{6}}{2} \leq \frac{r_A}{r_B} (\sqrt{2}-1) \Rightarrow Z_{AB}^* = 4$$

$$\frac{r_A}{r_B} (\sqrt{2}-1) \leq \frac{r_A}{r_B} (\sqrt{3}-1) \Rightarrow Z_{AB}^* = 6$$

$$\frac{r_A}{r_B} (\sqrt{3}-1) \leq \frac{r_A}{r_B} \Rightarrow Z_{AB}^* = 8$$

$$\frac{r_A}{r_B} \geq 1 \Rightarrow 12$$



Después de haber redefinido los números de coordinación ahora suponemos que las energías de los enlaces A y B pueden ser obtenidos aditivamente a partir de los enlaces de A y B y que la energía de cohesión entre los átomos de los metales puros representados por las energías de submación L_A y L_B están igualmente distribuidos sobre todas las uniones hasta una distancia de $2r \sqrt{z}$ la energía siendo inversamente proporcional a la distancia

La relación entre las energías de cohesión de cada componente puro y la energía de enlace entre A y B se propone como el promedio entre

$$E_{AB} = \text{Avog} \left(\frac{L_A}{z_A} + \frac{L_B}{z_B} \right)$$

Definiendo como número de coordinación global Z^* como $Z^* = [z_A + z_B]$

Ya que Ω es igual a

$$\Omega = Z^* \cdot \text{Avog} [E_{AB} - (E_A + E_B)]$$

en términos de energías de cohesión

$$\Omega = [z_B z_A + z_A z_B] \left(\frac{L_A}{z_A} + \frac{L_B}{z_B} \right) - [z_B z_A + z_A z_B] \left(\frac{L_A}{z_A} + \frac{L_B}{z_B} \right)$$

Para encontrar la energía de interacción Ω de acuerdo a las fórmulas precedentes se presenta a siguiente tabla con datos para elementos que forman los constituyentes típicos de las frías

Tabla 4
Energías de Cohesión, Números de coordinación, radios y distancias atómicas para metales selectos

Elemento	Energía de submación cal/mole L	Distancia entre átomos # & r_{AB}	radio atómico r_A	número de coordinación Z_{MM}
Sodio	107 800	2 686	1 17	12*
Boro	136 000	1 96	0 98	12
Aluminio	78 700	2 862	1 43	12
Sodio	25 600	3 82	1 855	11 75
Calcio	42 500	3 95	1 97	12
Cromo	95 000	2 498	1 249	11 75
Cobre	80 500	2 556	1 257	12
Titanio	111 850	2 90	1 44	11 775
Hierro	97 900	2 52	1 24	12
Antimonio	46 600	2 87	1 41	12
Niquel	102 800	2 72	1 245	12
Plomo	46 600	3 499	4 54	12
Berilio	49 500	3 47	1 52	12



[tabla XXI pag 204 y tabla D pags 358-377 Metalurgia Termodinámica Kuwaschewsk]

[tabla 2.8 pag 98 Introducción a la metalurgia Física/ Avner McGraw-Hill 1978]

& [tabla 1 pag 5 /The Science of Metals Jeffries y Archer McGraw-Hill 1924]

\$ [pag 59 185 198 213 Química inorgánica General Duffy C E C S A]

* Los números de coordinación de metales y sólidos iónicos están gobernados por su eficiencia de acomodamiento y en el caso de sólidos covalentes por sus propiedades electrónicas compartidas. En un sentido riguroso la coordinación de sílice sería de 6 para una estructura tetrahédrica cubica. Sin embargo se asume una coordinación de 12 considerando que todos se comporten como átomos metálicos a mezclarse.

Los cálculos son considerando los como sólidos debido a la disponibilidad de los datos.

En el estado líquido los números de coordinación de los átomos están entre 10 [REF 28 pag 61 y 11 [REF 25 pag 131]. En el caso específico de sodio líquido el número estimado de acuerdo a las funciones de distribución radial por medio de difracción de Rayos X es de 10.5 [REF 58 pag 647].

Aplicando las ecuaciones pertinentes para el cálculo del coeficiente de interacción Ω para la aleación A-B para varios sistemas tenemos en cuenta:

Tabla 5
Energía de interacción Ω entre aleaciones binarias

coeficientes de interacción entre metales calientes	
$\Omega_{..}$	4864.05 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	3.082.65 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	2.501.07 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	7.141.15 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	1.754.22 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	5.687.68 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	5.873.59 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	62.69 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	317.85 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	1.843.4 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	6.605.23 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	4.382.64 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	6.830.70 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	4.372.45 $\Omega_{..}$
$\Omega_{..}$	900.76 $\Omega_{..}$



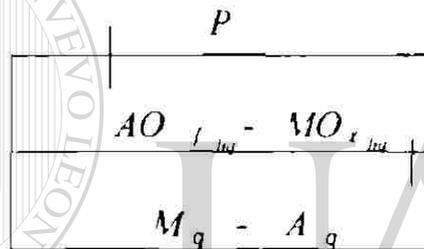
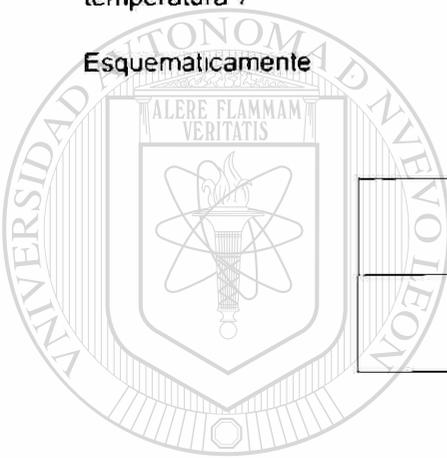
3.1.1.2 Planteamiento del sistema - fase de óxidos/aleación atmosférica- para la obtención de coeficientes de interacción binarios entre metales y óxidos metálicos.

De manera de utilizar los datos termodinámicos básicos que han sido publicados en la literatura es como las energías libres de formación de los compuestos constituyentes de la fracción se plantea un sistema en equilibrio consistiendo de dos fases heterogéneas en el estado líquido una mezcla binaria de óxidos fundidos flotando sobre una aleación líquida compuesta por los metales componentes de los óxidos y por encima una atmósfera de oxígeno a la presión estándar de 1 atm. Este análisis es similar al que D R Gaske [REF 26 pag 98] utilizó para el estudio de equilibrio FeO-MnO-Fe-Mn

SISTEMAS BINARIOS

Aleación $M_1 M_2$ Fase óxidos metálicos fundidos AO MO Fase Gaseosa O_2 a temperatura T

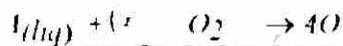
Esquemáticamente



REACCIONES :

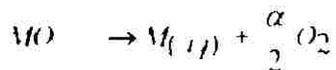
Cambios de energía libre

Oxidación



$$\Delta G^0(I) = \Delta G^0(I) + B \cdot T \cdot \log T + C \cdot T$$

Reducción



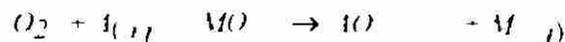
$$\Delta G^0(II) = -\Delta G^0(I) - B \cdot T \cdot \log T - C \cdot T$$

sumando las dos ecuaciones previas

Para el cambio neto de energía libre de formación

$$\Delta G^0(T) = \Delta G^0(I) + \Delta G^0(II) = B \cdot T \cdot \log T + C \cdot T$$

Para la reacción global

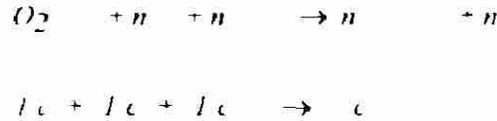


podemos expresar su constante de equilibrio como



$$K = \frac{a_a \cdot a_a}{a_a \cdot a_P} = K \exp(-\Delta G^0 / RT)$$

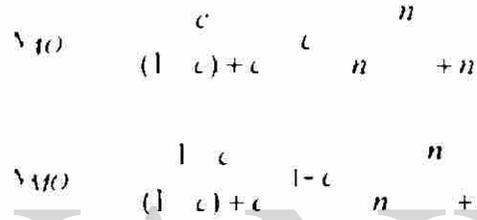
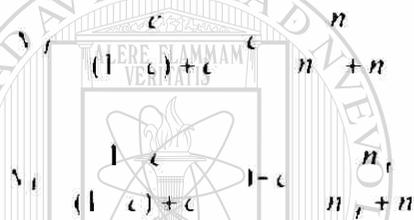
desgranando a los moles de producto obtenido en el equilibrio en cada fase de acuerdo a la estequiometría de la reacción global



en términos de fracciones molales

aleación

óxidos metálicos



En base a la relación de coeficiente de actividad de la especie que tiene con su fracción molar y el coeficiente de interacción de acuerdo al modelo de solución regular en sistemas binarios y el coeficiente de interacción $\alpha = \frac{R}{T} \Omega$ para sistemas metálicos) se pretende obtener

relaciones que conduzcan a la determinación de coeficientes de interacción para los sistemas binarios propuestos

En el sistema binario global considerado en previamente aparecen las actividades de los metales I y M que participan en la ecuación de equilibrio. Asumiendo que estos se comporten como solución regular entonces la actividad de los metales se puede aproximar por medio de un coeficiente de interacción Ω derivado de modo cuasiquímico afectando a la fracción molar de constituyente en la aleación queda

$$n \ln \frac{\Omega \cdot c}{RT} \quad \text{y} \quad n \ln \frac{\Omega \cdot (1-c)}{RT}$$

$$\exp \frac{\Omega \cdot c}{RT} \quad \text{y} \quad \exp \frac{\Omega \cdot (1-c)}{RT}$$

Por otra parte si a la presión estándar de una atmósfera tenemos en el equilibrio el moles de oxígeno a cualquier presión P por debajo de la estándar tendremos $\beta \cdot c$ moles de oxígeno



Así para la actividad de i

$$a_i ; \gamma_i$$

como para la actividad de M

$$a_M \gamma_i \gamma_i$$

y para la presión parcial de oxígeno

Presión de oxígeno

Mo es de oxígeno

1 atm

→

Presión

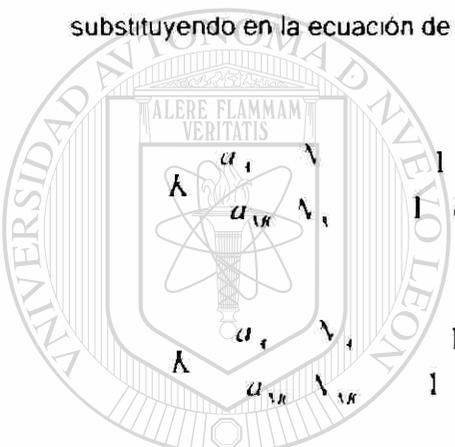
→

$$(1 - c)$$

$$\text{Presión de oxígeno } P = (1 - c)$$

substituyendo en la ecuación de equilibrio

$$K = \frac{a_M a_{O_2}}{a_{MO_2} P}$$



$$\left[\frac{1}{1 - c} \right] \exp \left[\frac{\Omega_{MO_2}}{RT} \left(\gamma_i - (1 - \gamma_i) \right) \right]$$

$$\left[\frac{1}{1 - c} \right] \exp \left[\frac{\Omega_{MO_2}}{RT} \left(\gamma_i - \gamma_i \right) \right]$$

numéricamente

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los cambios anteriores se hacen con el objeto de expresar la ecuación de equilibrio en función de actividades y fracciones mol de los óxidos metálicos

Finalmente la ecuación para el equilibrio quedará como

$$K = \frac{a_M \gamma_i}{a_{MO_2} \gamma_i} \exp \left[\frac{\Omega_{MO_2}}{RT} (2\gamma_i - 1) \right]$$

y la ecuación generalizada del coeficiente de actividad será

$$\gamma_i = \exp \left[\frac{\Omega_{MO_2}}{RT} (1 - \gamma_i) \right]$$



3.1.1.3 Comparacion del modelo propuesto con datos experimentales de la literatura

Con este procedimiento en el sistema Cu-Fe se obtienen 7 935 94 cal mol para el coeficiente de interaccion Ω . Este valor puede servir para estimar los coeficientes de actividad de los metales en la mezcla de acuerdo a modelo de solución regular. Comparando con datos experimentales tomados a la temperatura de 1550 C por Morris y Zellers tendríamos

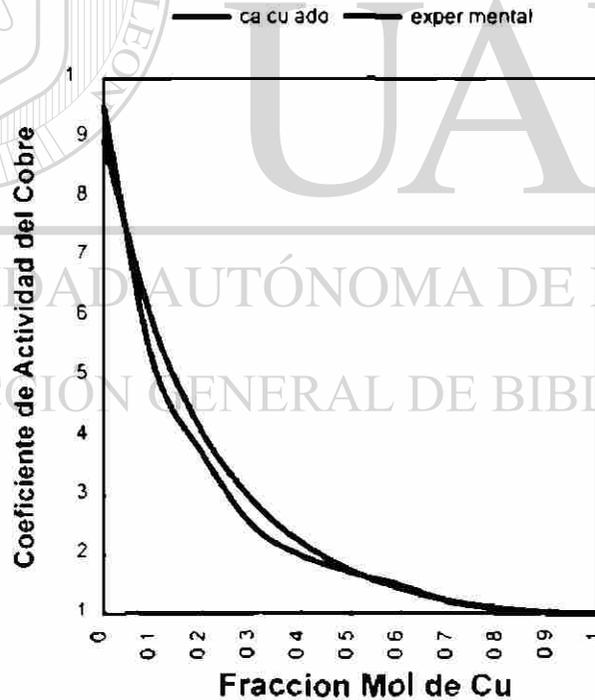
$$\gamma_{Cu} = e^{\frac{\Omega}{RT} x_{Cu}^2}$$

substituyendo

$$\gamma_{Cu} = e^{\frac{7935.94}{(1.987)(1556+27.15)} x_{Cu}^2}$$

Figura 1

Coefficientes de actividad en el sistema Cu-Fe a 1550 C



Metallurgical Transactions, R. Zellers, M. S. Trans. AIME 200 1956 fig 1.89



3.1.1.4 Metodo de Belton Fruhean (o Neckel-Wagner) para la obtencion de coeficientes de interaccion entre pares de oxidos metalicos

La informacion disponible sobre coeficientes de interacción en óxidos metálicos está limitada a composiciones de escorias propias de procesos de aceración. Algunos valores de estos coeficientes han sido obtenidos analíticamente por Lumsden y Smith et al. así como de datos experimentales como los publicados por Ban-ya y Shim.

En este trabajo se propone un metodo para la estimación de coeficientes de interacción teóricos en sistemas binarios de óxidos metálicos analizando las relaciones de sus actividades derivadas de establecimiento de las reacciones de formación de óxidos a partir de sus metales.

Retomando el desarrollo de las ecuaciones de equilibrio para el sistema heterogeneo

$$\left[\frac{K \cdot a_A^{\nu_A} \cdot a_{O_2}^{\nu_{O_2}}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_{O_2}^{\nu_{O_2}}} \cdot \exp \left(\frac{\Omega_{A,O_2} \cdot (\nu_A - \nu_{O_2})}{RT} \right) \right]$$

$$K = \exp(-\Delta G^0(T) / RT)$$

podemos expresar la relación de actividades en función de cantidades conocidas/controlables

$$f(a_A, a_{O_2}) = f(N, \Delta G^0, T, \Omega)$$

o experimentalmente

$$\frac{a_A^{\nu_A} \cdot a_{O_2}^{\nu_{O_2}}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_{O_2}^{\nu_{O_2}}} \cdot \exp \left[\frac{(\nu_A \cdot \Delta G_A^0 + \Omega_{A,O_2} \cdot (\nu_A - \nu_{O_2}))}{RT} \right]$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

El tratamiento de Belton Fruhean [REF. 26 pags 325-327] de las ecuaciones de Gibbs-Duhem permite determinar en un sistema binario A-B la actividad termodinámica individual de un componente conociendo la variación de las relaciones de actividades respecto de la composición. Este desarrollo fue también ideado independientemente por Neckel-Wagner [REF. 28 pag 149].

Las ecuaciones de Gibbs-Duhem pueden ser manipuladas para llegar finalmente a la siguiente expresión:

$$\ln \gamma = \int \left[\nu_A d \ln \frac{a_A}{a} - \ln \frac{\nu_A}{\nu} \right]$$



Para utilizar la expresión obtenida por Be ton-Fruhean nos avocamos a la relación

$$\frac{a}{a_{\infty}} = \exp \left(\frac{\Delta G + \Omega_{\infty} [2V - 1]}{RT} \right)$$

podemos manipular las ecuaciones sumando eventualmente en ambos lados $\ln \frac{V}{V_{\infty}}$

$$\ln \frac{a}{a_{\infty}} = \ln \frac{V}{V_{\infty}} \exp \left(\frac{\Delta G + \Omega_{\infty} [2V - 1]}{RT} \right)$$

$$\ln \frac{a}{a_{\infty}} \left[\frac{\Delta G + \Omega_{\infty} [2V - 1]}{RT} \right] = \ln \frac{V}{V_{\infty}}$$

$$\ln \frac{a}{a_{\infty}} = \frac{\Delta G + \Omega_{\infty} [2V - 1]}{RT} \ln \frac{V}{V_{\infty}}$$

$$\ln \frac{a}{a_{\infty}} = \frac{\Delta G + \Omega_{\infty} [2V - 1]}{RT} \ln \frac{V}{V_{\infty}}$$

Así la expresión de Be ton-Fruhean

$$\ln \gamma_{\infty} = \int_{V_{\infty}}^V \left[\ln \frac{a}{a_{\infty}} - \ln \frac{V}{V_{\infty}} \right] d \ln \frac{V}{V_{\infty}}$$

se convierte en

$$\ln \gamma = \int \frac{V}{V_{\infty}} d \left[\frac{\Delta G + \Omega_{\infty} [2V - 1]}{RT} + \ln \frac{V}{V_{\infty}} \right]$$

Esta ecuación se resuelve por lo regular con una integración gráfica. Ya que se adoce de puntos experimentales se necesitan puntos generados artificialmente.

Para la obtención de coeficiente de actividad se recurrirá al uso de algunos métodos numéricos:

-para la generación de puntos igualmente espaciados por medio de la obtención de la raíz de la función de diferencia de integrando y

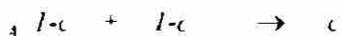
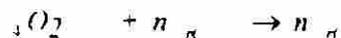
-para la integración gráfica de área bajo la curva producida por el conjunto de puntos utilizando la regla de Simpson de 1/3.



3.1.1.5 Cálculo del coeficiente de actividad γ con un solo metal utilizando el método de Belton-Fruhean.

En el caso de los sistemas cuya oxidación-reducción involucra un solo metal elemento po va ente tenemos

Para el cromo



en términos de fracciones molales χ_i

$\chi_{CrO} = \frac{c}{(1-c) + c} = \frac{c}{n_{CrO} + n_{Cr}}$

$\chi_{Cr} = \frac{1-c}{(1-c) + c} = \frac{1-c}{n_{Cr} + n_{CrO}}$

Presión de oxígeno
1 atm

Presión

Presión de oxígeno $P_{O_2} = (1-c) = \chi_{Cr}$

Moles de oxígeno

$\frac{1}{2}$

$\frac{1}{2}(1-c)$

substituyendo en la constante de equilibrio

$$K = \frac{a_{CrO}}{a_{Cr} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{a_{CrO}}{a_{Cr} \chi_{Cr}^{1/2}}$$

$$\ln \frac{a_{CrO}}{a_{Cr}} \left[\ln \chi_{Cr}^{1/2} \left[\frac{c}{n_{CrO} + n_{Cr}} \right] \right] = \frac{\Delta G_f}{RT} + \ln \left(\chi_{Cr}^{1/2} \right)$$

$$\ln \frac{a_{CrO}}{a_{Cr}} - \ln \frac{\chi_{CrO}}{\chi_{Cr}} = \frac{\Delta G_f}{RT} + \ln \left(\chi_{Cr}^{1/2} \right) - \ln \frac{\chi_{CrO}}{\chi_{Cr}}$$

1020129170

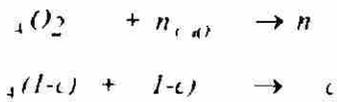


$$\frac{\Delta G}{RT} + \ln \frac{V_{n'}}{V_{n''}} = \frac{\Delta G}{RT} + \ln \frac{V_{n'}}{V_{n''}}$$

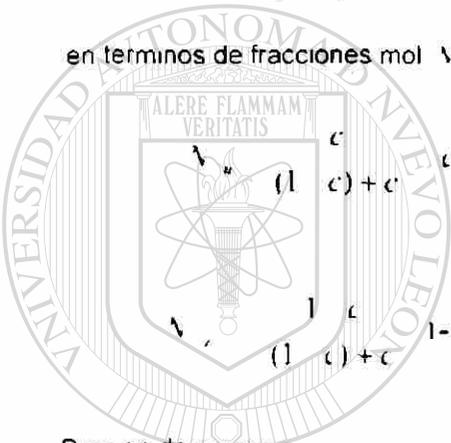
La expresión para la integración gráfica queda

$$\ln \gamma_{n'} = \int \frac{\Delta G}{RT} + \ln \frac{V_{n'}}{V_{n''}} dV_{n'}$$

Para el cobre



en términos de fracciones mol V_i



$$\frac{c}{(1-c) + c} = \frac{n}{n + n}$$

$$\frac{(1-c)}{(1-c) + c} = \frac{1-c}{n + n}$$

Presión de oxígeno
1 atm

Moles de oxígeno

Presión

$\frac{1}{2}(1-c)$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Presión de oxígeno $P_{O_2} = (1-c) = V_{O_2}$

substituyendo en la constante de equilibrio

$$K = \frac{a_{n'}}{a_{(c)} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{a_{n'}}{a_{(c)} V_{O_2}^{1/2}}$$

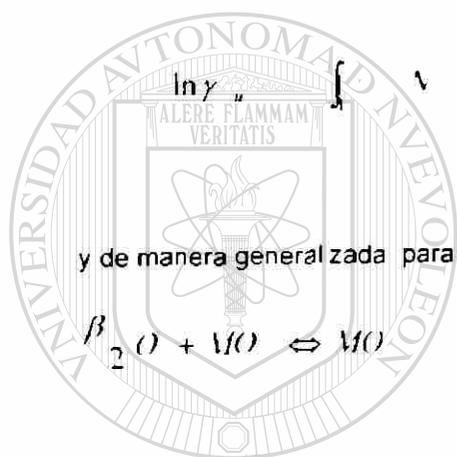
$$\ln \frac{a_{n'}}{a_{(c)}} = \ln V_{O_2}^{1/2} + \ln K$$



$$\ln \frac{a}{a_{\infty}} - \ln \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{\Delta G}{RT} + \ln \left(\frac{V}{V_{\infty}} \right) + \ln \frac{V}{V_{\infty}}$$

$$\frac{\Delta G}{RT} + \ln \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{\Delta G}{RT} + \ln \frac{V}{V_{\infty}}$$

La expres on para la integraci on grfica queda



y de manera general zada para

$$\beta_2(O) + MO \rightleftharpoons MO$$

tenemos que

$$\ln \gamma_1 - \int_1^{\infty} \frac{V_{\infty}}{V} dV = \frac{\Delta G}{RT} + \ln \frac{V}{V_{\infty}}$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





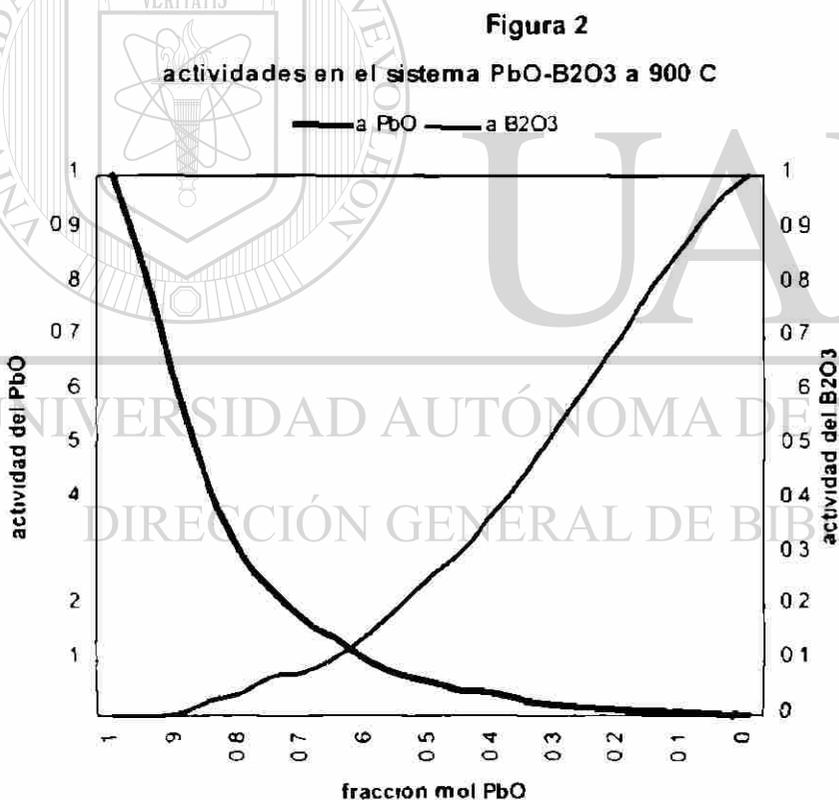
3.1.1.6 Comprobación del modelo en el cálculo de actividades en los sistemas $PbO-B_2O_3$ y $PbO-SiO_2$

Existen muy pocos datos experimentales publicados contra que compararse en sistemas de óxidos. Con la idea de analizar los resultados del método propuesto se toma como referencias dos sistemas binarios muy utilizados como componentes en fritas y pigmentos cerámicos: el sistema $PbO-B_2O_3$ y el $PbO-SiO_2$.

3.1.1.6.1 sistema $PbO-B_2O_3$

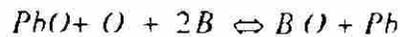
La actividad del PbO en el sistema real $PbO-B_2O_3$ a temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ fue medida por Froberg y Kapoor en un amplio rango de composiciones por métodos electroquímicos dando como resultado la gráfica siguiente [REF 14 figura pag 14].

La actividad de B_2O_3 fue calculada por Kapoor y Froberg por medio de la relación de Gibbs-Duhem a partir de la actividad medida de PbO .





Para la estimación teórica de la actividad de PbO se parte de planteamiento de la reacción de reducción de PbO con Boro elemental

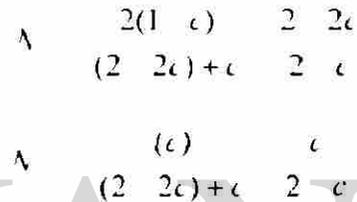


El desarrollo descrito en la sección 3.1.1.4 involucra formulas de oxidos considerando oxigenos múltiplos o fracciones de meta expresado este como un grado es decir como $M(x)$

Ya que los datos experimentales para el sistema PbO-B₂O₃ tratan el oxido de Boro como B₂O₃ a continuación se plantea el desarrollo según las formulas reportadas en la grafica anterior. De nuevo se asume que se forman dos capas inmiscibles de líquidos, la aleación Pb-Bi en el fondo y por encima de la cuál flota la mezcla de oxidos PbO-B₂O₃ cuyas correspondientes fracciones mol serian

En la fase de meta es líquidos

En la mezcla de oxidos metálicos



la constante de equilibrio se formula como

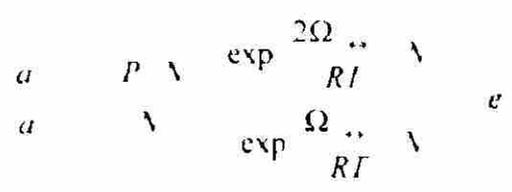
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

la reacción de actividades



ya que $\gamma = \exp \left(\frac{\Omega_{..}}{RT} \right) \lambda$ asumiendo comportamiento de solución regular





$$\frac{a}{a} = \frac{P}{V} \left[\exp \frac{\Omega_{..}}{RT} - 2V \right] e$$

$$\frac{a}{a} = \frac{P}{V} \left[\exp \frac{\Omega_{..}}{RT} - V + 2V - 1 \right] e$$

$$\frac{a}{a} = \frac{2-2c}{2-c} \left[\frac{2-c}{c} \right] \frac{[1-c]}{1} e \exp \frac{\Omega_{..}}{RT} - \frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} - 1$$

$$\frac{a}{a} = \frac{(2-2c)}{(2-c)c} \frac{[1-c]}{1} e \left[\exp \frac{\Omega_{..}}{RT} - \frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} - 1 \right]$$

tomando logaritmos en ambos lados de la ecuación

$$\ln \frac{a}{a} = \ln \frac{(2-2c)}{(2-c)c} \frac{[1-c]}{1} e \exp \frac{\Omega_{..}}{RT} - \frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} - 1$$

restando en ambos lados de la ecuación \ln

$$\ln \frac{a}{a} - \ln \frac{(2-2c)}{(2-c)c} \frac{[1-c]}{1} e \exp \frac{\Omega_{..}}{RT} - \frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} - 1 = \ln \frac{c}{1}$$

en términos de la concentración c

$$\ln \frac{a}{a} - \ln \frac{(2-2c)}{(2-c)c} \frac{[1-c]}{1} e \exp \frac{\Omega_{..}}{RT} - \frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} - 1 = \ln \frac{c}{1}$$

$$n \frac{RT}{RT} - \ln \frac{(2-2c)}{(2-c)c} \frac{[1-c]}{1} e \exp \frac{\Omega_{..}}{RT} - \frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} - 1 + \ln \frac{c}{1} = n \frac{RT}{RT} - \ln \frac{(2-2c)}{(2-c)c}$$

$$\ln \frac{a}{a} - \ln \frac{(2-2c)}{(2-c)c} \frac{[1-c]}{1} e \exp \frac{\Omega_{..}}{RT} - \frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} - 1 + \ln \frac{c}{1} = n \frac{RT}{RT} - \ln \frac{(2-2c)}{(2-c)c}$$

este será el argumento para la integral en la expresión de Be ton-Fruhean



$$\ln \int \nu_i d \frac{1}{RT} \Delta G_i + \Omega = \frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} - 1 + \ln \frac{2(1-c)^2}{(2-c)c}$$

Para los coeficientes de interacción de las distintas fases se considerara

$$\Omega_{ij} = 1412.94 \quad \text{obtenido segun seccion 3.1.1.1}$$

$$\Delta G_i = \Delta G_i^0 + \Delta G_i^E$$

$$\Delta G_i^0 = 300,309.75 - 4.8505 \cdot T \cdot \log(T) + 90,3668 \cdot T$$

$$\Delta G_i^E = 53,300166 + 257 \cdot T$$

$$\Delta G_i^E = 247,009.58 - 4.8505 \cdot T \cdot \log(T) + 64.66 \cdot T$$

(De tablas de datos termodinámicos de la JANAF tercera edición 1985)

Sustituyendo para los términos de la integral

$$\int \nu_i d \frac{1}{RT} \Delta G_i = 747,009.58 - 4.8505 \cdot T \cdot \log(T) - 64.66 \cdot T - 1412.94 + \frac{2c}{2-c} - 1 + \ln \frac{2(1-c)^2}{(2-c)c}$$

a a temperatura de 1 000 °C (1 273 K)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$\ln \int \nu_i d \frac{1}{RT} \Delta G_i = 82,55 - 0,5586 \cdot \frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} - 1 + \ln \frac{2(1-c)^2}{(2-c)c}$$

Para la obtención de coeficiente de actividad del PbO se necesita integrar graficamente la expresión anterior

En principio los ejes de la gráfica estarán constituidos por la fracción molar de B₂O₃ como las ordenadas y como las abscisas el argumento de la diferencial en función de la concentración que corresponde a la fracción molar de B₂O₃. Los valores para el argumento de la diferencial comienzan con puntos asociados a concentraciones de PbO puro (B₂O₃ en trazas) hasta la fracción molar de PbO fijada como límite superior de la integral

Ya que no se disponen de datos experimentales para la manera en que se presentan la integral y estos deben estar uniformemente espaciados en el eje de las abscisas - condición necesaria para poder llevar a cabo el procedimiento numérico - se generarán los puntos de la gráfica artificialmente al sustituir la raíz o solución de la ecuación trascendente - el argumento de la diferencial - como los puntos en las abscisas. Es decir se encontrarán valores específicos de c



tomando estas cantidades desde cero hasta uno para un intervalo J con incremento δ que satisfagan abscisas espaciadas uniformemente

$$abscisa = 82.55 + 0.5586 \left(\frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} \left(1 + \ln \frac{2(1-c)^4}{(2-c)^c} \right) \right)$$

para un c_{j+1} tentativo tendremos

$$abscisa = 82.55 + 0.5586 \left(\frac{c}{2-c} + \frac{2c}{2-c} \left(1 + \ln \frac{2(1-c)^4}{(2-c)^c} \right) \right)$$

y c_{j+1} será una raíz o solución

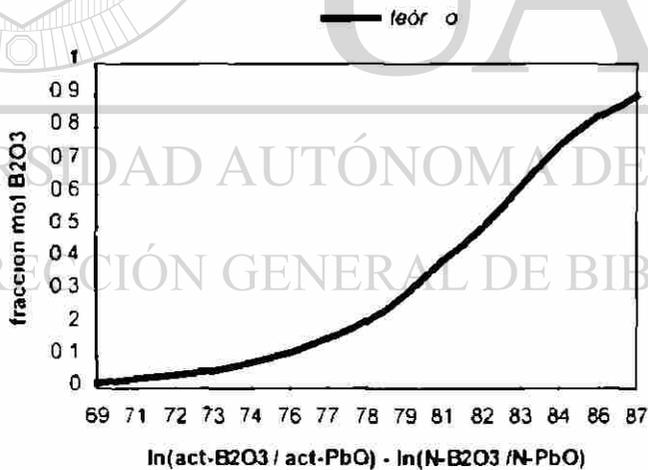
$$abscisa = abscisa + \delta$$

Las ordenadas son los valores de la solución o raíz de la función de la abscisa correspondiente

Puntos generados como se ha descrito forman una gráfica con el siguiente aspecto

Figura 3

Valores de la expresión Gibbs-Duhem a 1000 C para la Integración Belton-Fruhean del sistema PbO-B2O3



A partir de esta gráfica se determinarán los coeficientes de actividad usando una integración gráfica. La regla de Simpson de 1/3 es un procedimiento con alta precisión y sencillo de implementar.

El número total N de los intervalos deberá ser un número par para poder utilizar la regla de Simpson de 1/3. La fórmula de Simpson se expresará



$$\left[\text{INTEGRAL} \begin{matrix} \text{incremento} \\ \delta \end{matrix} c + 4 * \sum c + 2 * \sum c + c \right]$$

donde

$$\begin{matrix} \text{incremento} & \text{abscisa} & \text{abscisa} \\ & \delta & \delta \end{matrix}$$

$$\ln \left[\delta \left[\lambda + 4 * \lambda + 2 * \lambda + 4 * \lambda + 2 * \lambda, + \dots + 2 * \lambda + \lambda \right] \right]$$

El método iterativo para encontrar las ordenadas para los puntos de la gráfica así como el código para la integración numérica se describe en el listado del programa PBOFRIT BAS en el apéndice de esta tesis

Los resultados del procedimiento propuesto se presentan en la siguiente tabla

Tabla 6
Actividades teórica y experimental del PbO en el sistema PbO-B₂O₃ A 1,000°C

ln _i	fracción mol PbO	act vidad teórica PbO	act vidad experimental PbO
0 01280512	0 97520703	0 96279899	0 9
0 09964247	0 95251536	0 866268797	0 825
0 2668385	0 8972986	0 68714834	0 6
0 4588136	0 8564673	0 541315635	0 425
-0 6708061	0 799561	0 408812545	0 3
0 8567441	0 7504125	0 318581699	0 23
-1 08772	0 6911015	0 232890107	0 17
1 222811	0 6575582	0 193586081	0 14
1 537542	0 5832934	0 125342059	0 1
1 719095	0 543134	0 09734497	0 09
1 917816	0 50152	0 073688358	0 06
2 134238	0 4590377	0 0543201	0 05
2 368647	0 4162943	0 038968101	0 04
2 621053	0 3739798	0 027198145	0 03
3 178473	0 2933017	0 012215782	0 02
3 482114	0 2561254	0 007873897	0 015
-4 134156	0 1902584	0 003047212	0 01
-4 837425	0 13699	0 00108598	0 005
5 204923	0 1150845	0 000631753	0 0025

La actividad de B₂O₃ se estimara por medio de la reacción Gibbs-Duhem



$$\ln \gamma = - \int_{\Lambda}^{\Lambda'} \frac{\Lambda'}{\Lambda} d(\ln \gamma_{PbO})$$

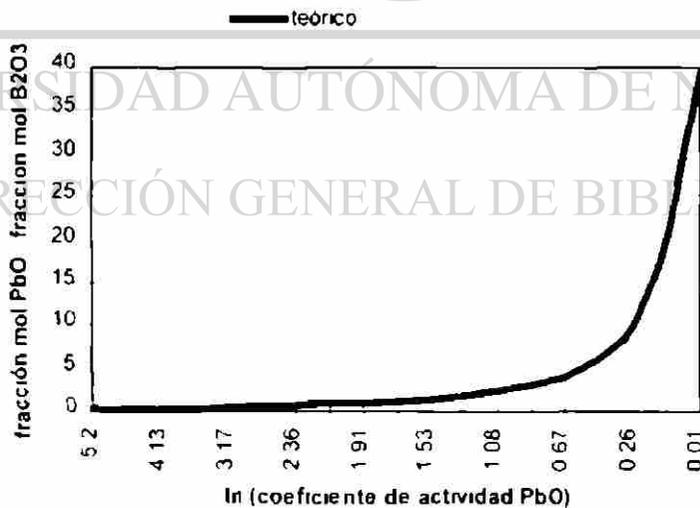
De nuevo para la expresión de arriba se necesita integrar gráficamente. Habrá que construir la gráfica teniendo como ordenadas la relación de las fracciones mol de sistema binario PbO-B₂O₃ y como abscisas valores de el logaritmo natural de oxido de plomo espaciados uniformemente para poder usar la regla de Simpson.

Los logaritmos del coeficiente de actividad del PbO obtenidos no están separados por un incremento común por lo que el tratamiento utilizado para estos datos será la interpolación no lineal. En el caso concreto el método de diferencias divididas de Newton [REF 55 pags 17-26] utilizando un polinomio de séptimo grado.

Las nuevas ordenadas obtenidas por éste método de interpolación serán las que se consideren para la integración con la regla de Simpson las abscisas asociadas estarán regularmente por un incremento δ separadas por un incremento δ .

El método de interpolación así como el correspondiente para la obtención de los coeficientes de actividad para el B₂O₃ se describen en el estado del programa GIBBS-DUHEM BAS en el apéndice A.2.4 de esta Tesis.

Figura 4
gráfica para expresión GIBBS-DUHEM
complementaria del sistema B₂O₃-PbO a 1000 C





Mediante la integración numérica de la expresión de Gibbs-Duhem se obtienen los siguientes valores para la actividad de B_2O_3 los cuales se comparan con los estimados por Kapoor y Froberg

Tabla 7
Actividades teóricas y experimentales del B_2O_3 en el sistema $PbO-B_2O_3$ a $1,000^\circ C$

$\ln \gamma$	fracción mol B_2O_3	actividad B_2O_3 Gibbs-Duhem (propuesto)	actividad B_2O_3 Gibbs-Duhem (Kapoor y Froberg)
-0.01599722	0.877477	0.8635738	0.827
0.06884785	0.8557522	0.7988179	0.8
0.1896517	0.808544	0.6688658	0.7
0.3322855	0.7571407	0.5430838	0.63
0.4905	0.7051164	0.4319513	0.54
-0.6510016	0.6566674	0.3424673	0.45
0.8534415	0.601546	0.2562264	0.372
-1.04105	0.555325	0.1961496	0.31
-1.268942	0.5053466	0.1420676	0.25
1.549815	0.4509143	0.09572332	0.20
-1.902691	0.392289	0.0585164	0.15
-2.192147	0.3509879	0.03919718	0.11
2.540178	0.3080523	0.02429065	0.08
3.219328	0.2410376	0.009637148	0.06
3.83898	0.1950522	0.004230708	0.045
4.208317	0.1717889	0.00255474	0.04
-4.652	0.1484747	0.00141682	0.025
5.184436	0.1250641	0.0007007462	0.02
5.841572	0.1017577	0.0002955322	0.01
-6.688595	0.07854823	0.00009805401	0.005
-7.843376	0.0551668	0.00002178154	0.001

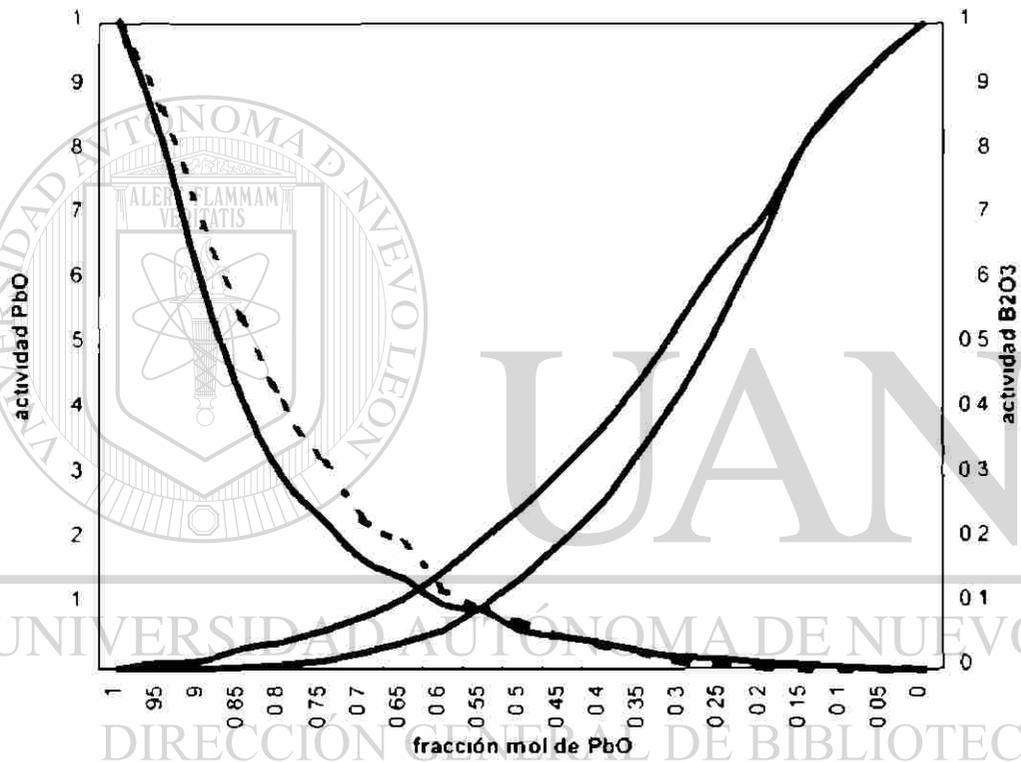
La siguiente gráfica se muestran los valores derivados del método propuesto en esta tesis para la obtención de coeficientes de actividad mediante la integración de la expresión de Belton-Froberg para pares de óxidos metálicos junto con los datos presentados por Kapoor y Froberg para el sistema B_2O_3-PbO en la que se puede apreciar que la forma y tendencia de las curvas se asemejan



Figura 5

Actividades en el sistema B_2O_3 - PbO a 1000 C
(Publicados y resultados del Modelo Propuesto)

— rea PbO - - PbO -propuesto — B_2O_3 Kapoor Frohberg — B_2O_3 propuesto



A partir de los valores de los coeficientes de actividad obtenidos se propone la obtención de un coeficiente de interacción binario tipo modelo de solución regular entre los pares de oxidados



3.1.1.6.2 Sistema PbO-SiO₂

Para empíricamente el método propuesto se presenta el siguiente ejercicio para el sistema PbO-SiO₂ para el cual se recurre a la ecuación genérica presentada en la página 52 de esta tesis

$$\ln \gamma = \int \frac{V}{V^0} d \left[\frac{\Delta G}{RT} + \Omega_{\text{res}} [2N - 1] \right] + \ln \frac{V}{V^0}$$

en este caso MO es el PbO y el MO corresponde al SiO₂ α = 1 y α+β = 2 por lo que β = 1

$$\ln \gamma = \int \frac{V}{V^0} d \left[\frac{\Delta G}{RT} + \Omega_{\text{res}} [2N - 1] \right] + \ln \frac{V}{V^0}$$

1.1178 " obtenido de acuerdo a la sección 3.1.1.1

$$\Delta G = 214,0147813 + 40,2265 \cdot T$$

$$\Delta G = 53,300166 + 25,7 \cdot T$$

$$\Delta G = 160,7146153 + 14,5265 \cdot T$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

y a la temperatura de 1273 K

$$\ln \gamma = \int \frac{V}{V^0} d \left[\frac{1}{RT} [56,22 + 0,4418 \cdot 2N - 1] \right] + \ln \frac{V}{V^0}$$

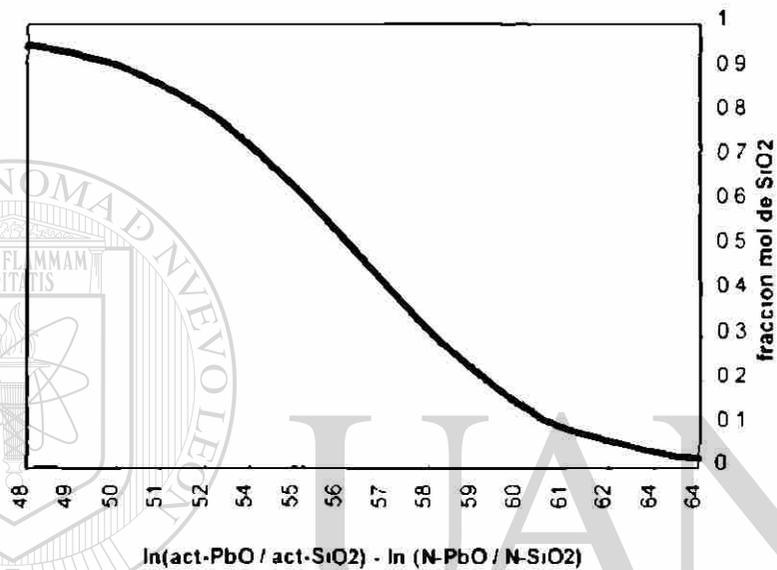
La gráfica para la expresión anterior presenta la forma de una s invertida



Figura 6

valores Gibbs-Duhem para la Integración Belton
Fruhean sistema PbO-SiO₂ a 1000 C

— teórico



Una vez obtenidos los valores del logaritmo natural del coeficiente de actividad para distintas fracciones mol de PbO cubriendo razonablemente el espectro de composición se asume un comportamiento regular en la solución de manera que se cumple

$$\ln \gamma_i = \alpha_i + \frac{RT}{V_i} \ln \gamma_i^0$$

$$RT \ln \gamma_i = \alpha_i V_i + RT \ln \gamma_i^0 V_i$$

Tomando como ordenadas para una gráfica a $RT \ln \gamma_i$ y a las abscisas como el cuadrado de las fracciones mol de SiO₂ por medio de una regresión lineal para un rango de composiciones suficientemente amplio podemos estimar el coeficiente de interacción entre el PbO y el SiO₂ como la pendiente de la línea recta formada por la función despreciando aquí el término que intercepta al eje de las ordenadas = 0



$$RI \ln \gamma = \alpha + m \cdot \lambda$$

Tabla 8
Datos para la obtención del coeficiente de actividad entre el PbO y SiO₂ a 1,273 K por medio de regresión lineal

λ	$\ln(\gamma)$	$\lambda \cdot (1 - \lambda)$	$RI \ln \gamma$ T= 1 273K
0 0284611	0 012111518	0 0008100341	30 64
0 4772687	-0 0521005	0 00227854	-131 78
0 07841688	0 118532	0 006149208	299 821
1249079	0 2261324	0 01560197	571 99
0 190806	0 3942337	0 03640694	997 20
0 2768313	0 644905	0 07663558	1631 25
0 3792473	-0 9989016	0 1438285	-2526 67
0 49 0822	-1 470686	0 2401806	-3720 02
0 5993198	-2 064659	0 3591842	5222 45
6982271	2 77457	0 487521	7018 14
0 7278226	3 034634	5297257	-7675 95
0 8463608	-4 480062	0 7163266	-11332 1
8948259	-5 437583	0 8007134	-13754 1
0 9293698	-6 441394	0 8637281	16293 19
0 9646498	8 8181521	0 9305492	20694 75

La ecuación de regresión con los datos anteriores resulta $y = 286.3299 - 18.42518 \cdot x$ con un coeficiente de determinación de 0.9876082 un coeficiente de correlación de 0.9937848 y un error estándar de estimación de 426.9315. Despreciando el término intercepción la ordenada (286.33) quedaria

$$RI \ln \gamma = \alpha + m \cdot \lambda$$

$$\alpha = 18.42518$$

y a 1 273 K

$$a = \lambda \cdot c$$

$$a = \lambda \cdot c^{1-x}$$

Los datos experimentales para la construcción de las siguientes gráfica y tabla se toman de la figura 9 de [REF 14 pag 16]



Tabla 9
Actividades teóricas y experimentales del PbO en el sistema PbO-SiO₂ a 1,273 K

N_{PbO}	a_{PbO} teórico	a_{PbO} experimental
1	1	1
0.95	0.9328565	0.95
0.9	0.8367725	0.86
0.85	0.7215059	0.75
0.8	0.5977911	0.66
0.75	0.4757093	0.52
0.70	0.3633974	0.37
0.65	0.2663072	0.30
0.60	0.1870635	0.21
0.55	0.1258204	0.15
0.50	0.08092663	0.10
0.45	0.04068777	0.08
0.40	0.02905326	0.065
0.35	0.0161244	0.06
0.30	0.008452779	0.05
0.25	0.00415397	0.05
0.20	0.001889649	0.04

actividades en el sistema PbO-SiO₂ a 1000 C

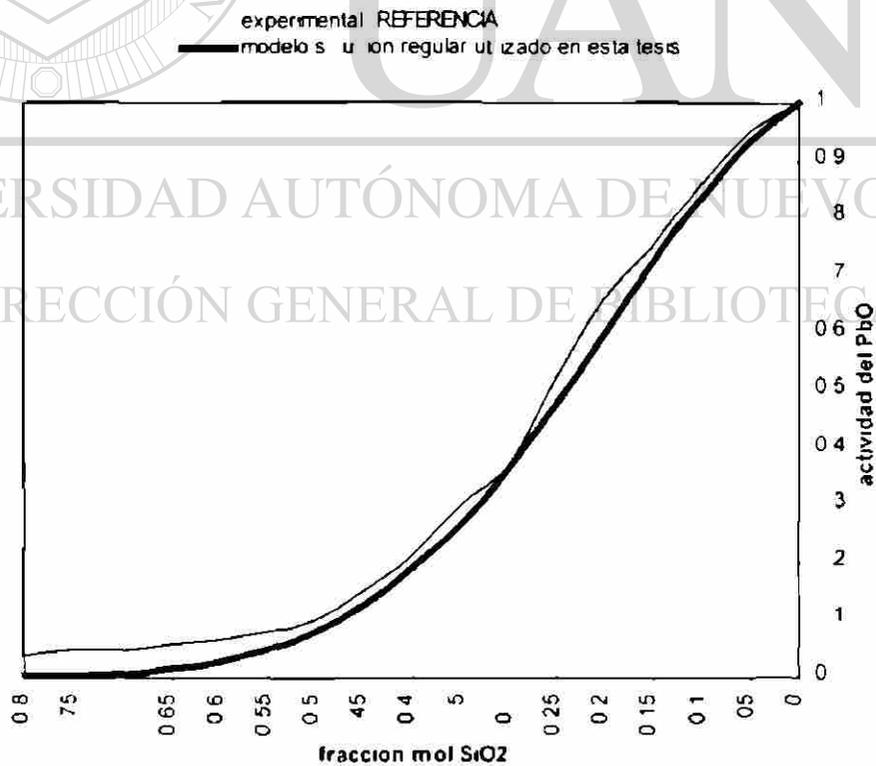


Figura 7



$$\begin{aligned}
 & (\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Ni}}) N_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} + \\
 & (\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Ni}}) N_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} + \\
 & (\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Ni}}) N_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} + \\
 & (\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Ni}}) N_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} + \\
 & (\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Ni}}) N_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} + \\
 & (\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Ni}}) N_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} + \\
 & (\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Ni}}) N_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} + \\
 & (\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Ni}}) N_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} + \\
 & (\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Ni}}) N_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} +
 \end{aligned}$$

Esta expresión será recurrente en la resolución del modelo

El coeficiente determinado de esta manera se relaciona con la energía libre para el proceso de mezclado ΔG_{mix} mediante la expresión (ver página 14 de esta tesis)

$$\Delta G_{mix} = RT \sum N \ln(a)$$

$$\Delta G_{mix} = RT \sum N \ln(\gamma N)$$

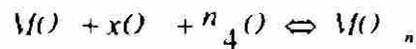
Esta energía libre de mezcla a su vez se vincula con la constante $K_{T&S}$ para el equilibrio de polimerización despolimerización del modelo estructural de Toop y Sami.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

donde NOB es la proporción de oxígenos no puente

Además con este modelo estructural es posible considerar los procesos de solvatación del sistema vía a afectación por basicidad del fundido ya sea como la actividad de los iones oxido o por la concentración de oxígenos puente

La conexión entre estos modos queda evidente al plantear la constante de equilibrio para la reacción de oxido reducción general



para la cual se designa a una constante de equilibrio

$$K = \frac{a_i}{a_{\text{Ni}} a_{\text{O}}^x a_{\text{O}_4}^n P}$$



caracterizando las actividades de los oxidos participantes definiendo los coeficientes de actividad de acuerdo a modo de solución regular y a actividad de oxido deducido de la constante de equilibrio de modo de estructura de Toop y Samis

$$K_k = \frac{a_{[O]}}{a_{[NOB]}}$$

La predicción de los pares REDOX así como el grado de disolución de los oxidos participantes se obtendrán mediante la resolución simultánea de las ecuaciones que describirían los procesos simplificados que involucran la formación de la frita coloreadora a saber

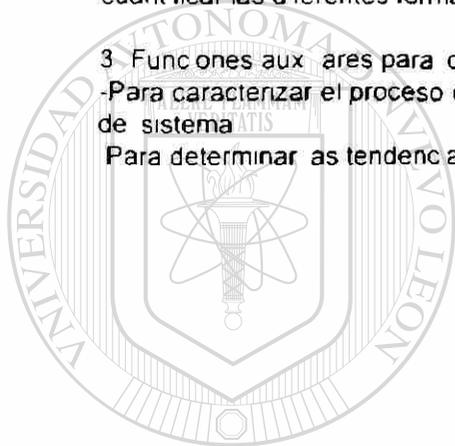
1 Las ecuaciones de los equilibrios de oxido-reducción aquí las relaciones de los pares REDOX están explícitamente formuladas en las constantes de equilibrio a la temperatura T

2 La ecuación del equilibrio de polimerización-despolimerización de Toop y Samis para cuantificar las diferentes formas en que se presenta el oxígeno en la frita

3 Funciones auxiliares para los coeficientes de actividad de las especies

-Para caracterizar el proceso de mezclado mediante la estimación de la energía libre de mezcla de sistema

Para determinar las tendencias de formación de fases adicionales

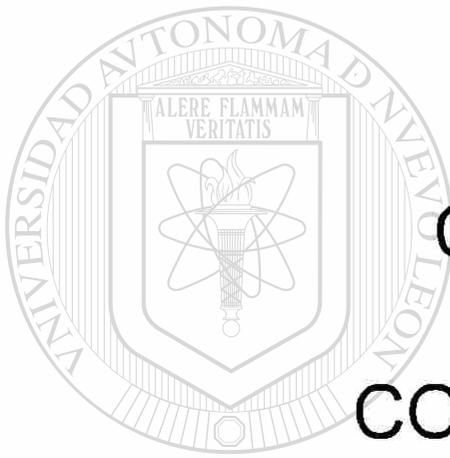


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPITULO 4

CONCLUSIONES

UNANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



5.1 CONCLUSIONES

Los coeficientes de actividad que se han presentado son muy dependientes de la aproximación que se tomó al modelo de solución regular adoptado. Este es una manera muy simple de caracterizar el comportamiento real de las fritas. El comportamiento de mezclas de compuestos que se acercan a este modelo son muy raros.

Sería conveniente tratar con softwares ahora disponibles como el FACT para la obtención de coeficientes de actividad y comparar los resultados.

Por otro lado, los cambios de energía libre de oxidación-reducción que ocurren en materiales vítreos que involucran los fenómenos de solvolisis, polimerización, etc. no necesariamente coinciden con los de los óxidos puros. Se recomienda seguir la metodología que ha adoptado Russel [REF. 44] para la generación de datos termodinámicos experimentales para las composiciones propuestas.

5.2 RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

Plantear y resolver el sistema de ecuaciones descriptivas del sistema para algún par REDOX y la interacción de dos pares REDOX con métodos numéricos de acuerdo a lo planteado en esta Tesis. Implementar un método de análisis químico ya sea por vía húmeda (cerimetría, Espectroscopía Electrónica Auger o algún otro método) para caracterizar las especies REDOX y poder corroborar los posibles resultados del modelo.

De validarse el modelo, referirse a los principios que rigen la solubilidad de los elementos colorantes en la fritas para fijar las condiciones de producción a escala industrial para la elaboración de fritas.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 G Jeddalah
The REDOX equilibrium in silicate melts
Physics and Chemistry of Glasses Vol 25 No 6 Dec 1984 pag 163-164
- 2 Armin Lenhart and Helmut A Schaeffer
REDOX Behavior of Glass Melts
Diffusion and Defect Data Vol 53-54 (1987) pag 335-344
- 3 W H Manning and R E Davies
"Controlling REDOX Conditions in Glass Melting"
Glass Industry May 1978 pag 13-24
- 4 F Barbon F Geotti-Banchi S Hreflich L Scandellari & M Veitá
Effect of the Batch REDOX Number and Melting Temperature on the REDOX
Equilibria in Soda-Lime-Industrial Glass
Glass Technology pag 252-256
- 5 J L Barton and M H Chopinet
The problem of Predicting the REDOX State of a Glass
Proceedings of the 1st International Conference on Advances in the Fusion of
Glass /The American Ceramic Society
- 6 Köhler and Schaeffer
Oxidation States of Glass Melts
Diffusion and Defect Data Vol 53-54(1987) pag 325-334

- 7 Fritz W Kramer
Contribution to Basicity of Technical Glass Melts in Relation to REDOX
Equilibria and Gas Solubilities
Glass Technische Berichte 64 (1991) Nr 3
- 8 D F Bickford and A S Choi
Control of High level Radioactive Waste-Glass Melters Part 5 - Modeling of
Complex REDOX effects
Nuclear Waste Management IV
Ceramic Transactions Vol 23 American Ceramic Society 1991 pag 267-281
- 9 José María Fernández Navarro
"EL VIDRIO Constitución Fabricación Propiedades"
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Instituto de Cerámica y Vidrio 1985
- 10 J A Duffy and M D Ingram
An Interpretation of Glass Chemistry in Terms of the Optical Basicity Concept
Journal of Non-Crystalline Solids 21 1976 pag 373-410



- 11 Rolf Bruckner
Redox Radio Shifts and Electrical Transport Properties in REDOX Pairs
Containing Gases
Journal of Non-Crystalline Solids 71 1985 pag 49-57
- 12 A Duran & F J Vale
Analysis of the Different States of Oxidation of Copper in Gases REDOX
Equilibrium
Glass Technology Vol 26 No 4 August 1985 pag 179-185
- 13 J A Duffy
Química Inorgánica General
Ed C E C S A 1976
- 14 Horst Scholze
GLASS Nature Structure Properties
Ed Springer Verlag 1990
- 15 E T Turkdogan
Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses
The Metals Society
London 1983
- 16 Amaul Paul
Thermodynamics of Glass melts
Ceramic Transactions Advances in Glass Fusion and Processing of Glass
Vol 29 (1993)
- 17 R J Araujo
A Statistical Mechanical Model for Chemical Disorder in Interacting Systems
Application to Phase Separation in Alkali Silicates Alkaline Earth Silicates and
Alkaline Earth Aluminosilicates
Journal of Non-crystalline Solids No 55 (1983) pag 257-267
- 18 Henry D Schreiber
REDOX Processes in Glass forming melts
Journal of Non-Crystalline Solids 84 (1986) pag 129-141
- 19 John Lumsden
The Thermodynamics of Liquid Iron Silicates
Physical Chemistry of Process Metallurgy Part 1
Ed G R St Pierre 1961) New York Interscience pag 165-205
- 20 E R Buckle
Structural Theories of Ionic Melts
Proceedings of AIME 1977 pag 52-56
- 21 M L Kapoor and M G Froberg
Theoretical Treatment of Activities in Silicate Melts
Proceedings of AIME (1977) pag 17-22
- 22 C F Baes Jr
Polymer Model for BeF₂ and SO₂ Melts
Journal of Solid State Chemistry 1 159-169 1970



Journal of Solid State Chemistry 1 159-169 1970

- 23 Kichizo Niwa and Toshio Yokogawa
Free Energy and Basicity of Molten Silicate Solution
Trans Jpn Inst Met 1969 Vol 10 pag 81-84
- 24 Antonio Romero Serrano and Arthur D Pelton
Extensions of a Structural Model for Binary Silicate Systems
Metallurgical and Materials transactions B Vol 26B April 1995 pag 305-314
- 25 J J Moore
Chemical Metallurgy
Ed Butterworth & Co LTD (1981)
- 26 D R Gaskell
Introduction to Metallurgical Thermodynamics
McGraw Hill 1973
- 27 Peh ke
Unit Operations in Metallurgical Operations
Ed Wiley & Sons 1975)
- 28 O Kubashewski and C B Alcock
Metallurgical Thermochemistry
Pergamon Press (1979)
- 29 E R Plante D W Bonnell and J W Hastie
Experimental and Theoretical Determinations of Oxide Glass Vapor Pressures and Activities
Proceedings of the 1st International Conference on Advances in the Fusion of Glass /The American Ceramic Society
-
- 30 I D Sommerville I Ivanchev and H B Bell
Activity in Melts Containing FeO MnO Al₂O₃ and SiO₂
Proceedings of AIME (1977)
- 31 S Ban-ya and J Shim
International Symposium on Metallurgical Slags
Canadian Inst of Mining and Metallurgy 1980 Halifax N S
- 32 Helmut A Schaeffer Thomas Frey Ingrid Löh and Friedrich G K Baucke
Oxidation State of Equilibrated and Non-equilibrated Glass Melts
Journal of Non-Crystalline Solids 49 1982 pag 179-188
- 33 F G K Baucke & J A Duffy
Effect of Basicity on REDOX equilibria in Molten Glasses
Physics and Chemistry of Glasses Vol 32 No 5 October 1991
- 34 G W Toop and C S Sams
Some New Ionic Concepts of Silicate Slags
Canadian Metallurgical Quarterly 1 1962 pag 129-152



- 35 G W Toop and Sam s
Activities of Ions In Silicate Melts
Transactions of the Metallurgical Society of AIME
Volume 224 October 1962 pag 879-887
- 36 Toshio Yokogawa and Kichizo Nawa
Free Energy of Solutions in Binary Silicate Melts
Transactions JIM 1969 Vo 10 pag 6-7
- 37 Stig Holmqvist
Oxygen Ion Activity and the Solubility of Sulfur Trioxide in Sodium Silicate Melts
Journal of the American Ceramic Society Vol 49 No 9 September 1966 pag 467-473
- 38 Helmutz Franz
Oxygen Ion Activity and Reaction Equilibria in Glass Melts
Journal of the Canadian Ceramic Society Volume 38 1969 pag 89-93
- 39 Amaul Paul
Chemistry of Glasses
Chapman & Hall -1982
- 40 P Baltá C Spurcaciú D Radu O Dumitrescu
The influence of the Melting Conditions on the Basicity of Glasses
Journal of Non-Crystalline Solids 71 (1985) pag 69-75
- 41 C R Masson I B Smith and S G Whetway
Activities and Ionic Distributions in Liquid Silicates Application of Polymer Theory
Canadian Journal of Chemistry Vol 48 1979 pag 1456-1464
-
- 42 E Tyrer
Oxygen Activity Measurement in Different Production Glasses
Glass Technology pag 50-53 ANO????
- 43 Saryoo Prasad Singh Gur Prasad and P Nath
Kinetic Study of Cu^{2+} - Cu^{+} Equilibrium in Sodium Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ Glass
Journal of the American Ceramic Society Volume 61 Number 9-10
September-October 1978 pag 377-379
- 44 Christian Rusel
On-line Measurements of REDOX Properties in Glass-Forming Melts
Ceramic Transactions Advances in Glass Fusion and Processing of Glass
Vol 29 1993
- 45 Hayo Müller-Simon and Kurt W Mergler
Sensor for Oxygen Activity Measurements in Glass Melts
Glastechnische Berichte 64 1991 Nr 2
- 46 Amaul Pau
Effect of Thermal Stabilization on REDOX Equilibrium and Colour of Glass
Journal of Non-Crystalline Solids 1985 pag 269-278



- 47 Tormod Forland and Ka Grothe m
Application of the Activ ty Concept in the Physical Chem stry of Slags
Metallurgical Transactions B 46 Volume 9B March 1978
- 48 Henry Schreiber and G Bryan Balza
An Electromotive Force series for REDOX Couples in a Borosilicate Melts the
Basis for Electron Exchange Interaction of the REDOX Couples
Journal of Non-Crystalline Solids 71 1985 59-67
- 49 D A Dutt P L Hgby & D L Griscom
A Structural Model for Low Si ca Content Calcium Aluminosilicate Glasses
Physics and Chemistry of Glasses Vo 33 No 2 April 1992
- 50 F A Cotton and G Wikingson
Química Inorgánica Avanzada
Ed C E C S A 1988
- 51 D F Brickford and R A Wi son
Personal Computer Thermodynamics Programs for Glass Production
Ceramic Transactions Advances in Glass Fusion and Processing of Glass
Vol 29 (1993)
- 52 Saryoo Prasad Singh Gur Prasad and P Nath
Thermodynamics of Cr^{3+} - Cr^{6+} equilibrium in Borate Melts
Journal of Material Science 16 (1981) pag 2176-2180
- 53 Henry D Schreiber
Journal of Non-Crystalline Solids 42 (1988) pag 175-
- 54 Christian Russel
REDOX Reactions During Cooling of Glass Melts-A Theoretical Considerations
Gastechnische Berichte 62 (1989 Nr 6
- 55 Carnahan Luther Wilkes
Applied Numerical Methods
Ed John Wiley and Sons 1969
- 56 Anthony West
Basic Solid State Chemistry
Ed John Wiley & Sons 1996
- 57 Laurence H Van Black
Materiales para Ingeniería
Ed C E C S A 1967
- 58 G bert Castellan
Fisicoquímica
Ed Interamericana 1977
- 59 C R Masson
Ionic Equilibrium in Liquid Silicates
Journal of the American Society Vol 51 Nr 3 pag 134-143



- 60 Subrata Banerjee and Amal Pau
Thermodynamics of System CaO and Ruby Formation in Borate Glass
Journal of the American Ceramic Society Vol 57 No 7 pag 286-290
- 61 P Nath & R W Douglas
 Cr^{2+} - Cr^{3+} Equilibrium in Binary Silicate Glasses
Physics and Chemistry of Glasses Vol 6 No 6 December 1965
- 62 R J Charles
Activities in Li_2O - Na_2O - and K_2O - SiO_2 Solutions
Journal of the American Ceramic Society Vol 50 No 12 December 21 1967
pag 631-641
- 63 W J Knapp and D Van Vorst
Activities and Structure of Some Melts in the System Na_2SiO_3 - Na_2SiO_4
Journal of the American Ceramic Society Vol 42 No 11 Nov 1959 pag 559-
- 64 Sashi Tandon Rancho D Agrawal and Madan L Kapoor
Viscosity of Molten Na_2O - B_2O_3 Glasses
Journal of American Ceramic Society 77 No 4 April 1994 pag 1032 1036
- 65 W D Johnston
Oxidation-Reduction Equilibria in Iron-Containing Glass
Journal of American Ceramic Vol 47 No 4 pag 198-199
- 66 Henry D Schreiber and Howard V Lauer
Oxidation-Reduction Equilibria in Iron and Cerium in Silicate Glasses
Individual REDOX Potentials and Mutual Interactions
Journal of Non-Crystalline Solids 38 & 39 (1980) pag 785-790
-
- 67 W D Johnston and A Chelko
Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na_2O - $2SiO_2$ Glass in Contact with
Metallic Copper and Silver
Journal of the American Society Vol 49 No 10 Oct 1966 pag 562-564
- 68 Frank Irman
A study of Molten Borates with the $Cr(VI)$ - $Cr(III)$ Indicator
Journal of Chemistry Vol 74 Oct 5 1952 pag 4767-4770
- 69 B Kumar & C Chen
Effect of Melting Atmosphere on Properties of Glass in the CaO - P_2O_5 - Fe_2O_3
System
Physics and Chemistry of Glasses Vol 33 No 5 October 92
- 70 P Cose & J F Timan
Chemical Analysis of Some Elements in Oxidation-Reduction Equilibria in
Silicate Glasses -
Glass Technology Vol 10 No 5 October 1969
- 71 Adelbert M Kneve Frank E D Grang
Jenkins Quantitative Pharmaceutical Chemistry
Seventh Edition McGraw-Hill Book Company 1977 USA



- 72 G bert H Ayres
 Ana lisis Qu mico Cuant tativo
 Ed Hara 1970
- 73 Chr stian Russe Re ner Kohl and He mut A Schaeffer
 Interaction between oxygen act vity of Fe O doped Soda-L ime Sil ca Glass
 Melts and Physica y d ssolved Oxygen
 G astechn sche Ber chte 61 1988) Nr 8
- 74 C R Russel
 Voltammetr c Studies of the Redox Behav our of Chalcogen des n Soda-L ime
 Sil ca Glass Me ts
 Physics and Chem stry of Glasses Vol 32 No 4 August 1991
- 75 Thomas Kordon Chr stian Russel and Eberhard Freude
 Voltammetric Invest gations in Na₂SO₄-refined Soda-Lime-Sil ca Glass Melts
 G astechnische Berichte 63 1990) Nr 8



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

