



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

ANÁLISIS TERMOQUÍMICO DEL SISTEMA V-Na-S-O-M
Y SU APLICACIÓN EN EL PROCESO DE CORROSIÓN A ALTA
TEMPERATURA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - CORROSIÓN

P R E S E N T A :

JOSÉ JUAN RAMOS HERNÁNDEZ

T U T O R :

DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN



2009

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. José Gonzalo González Rodríguez

Secretario: Dr. Osvaldo Flores Cedillo

Vocal: Dr. José María Malo Tamayo

1^{er}. Suplente: Dr. Bernardo Campillo Illanes

2^o. Suplente: Dr. Jesús Porcayo Calderón

Lugares donde se realizó la tesis:

**Instituto de Ciencias Físicas, UNAM,
Av. Universidad s/n, Col. Chamilpa, C.P. 62210
Cuernavaca, Morelos, México.**

**Instituto de Investigaciones Eléctricas
Calle Reforma 113, Col. Palmira, C.P. 62490
Cuernavaca, Morelos, México.**

**Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química**

Tutor de tesis
Dr. Jesús Porcayo Calderón

Firma

AGRADECIMIENTOS

Primero a Dios...

Por que con él se puede todo, sin él nada. Por que gracias a él tuve la oportunidad de tener en esta vida...

A mis dos mamás Rosario y Martha... Martha y Rosario;

Una que me dio la vida... otra que me enseñó a andar por la vida, ambas cómplices en la formación de lo que ahora soy y lo que pretendo ser.

A mi papá Felipe;

Que aunque en la distancia ha estado lejos, sé que en su corazón y pensamiento siempre he estado.

A mis abuelos Candita, Lety, Sergio y Vidal;

Por ser los patriarcas de mis familias y responsables de mi existencia. Por los consejos que he recibido siempre sabios y repletos de experiencia.

A mis tíos Manuel y Lulú;

Por el cobijo que me dieron al llegar por primera vez a Cuernavaca, por la oportunidad de convivir bajo su techo, por compartir el pan y la sal. Por que siempre han estado ahí justo en el lugar y el momento en que más los necesito.

A mis hermanas y hermanos;

Miriam, Olivia, Felipe e Iván. Por que dejé de brindarles el tiempo que para ellos tenía destinado, pero ahora intento justificar con este trabajo de tesis... espero lograrlo.

A mis sobrinos;

Miriam Alejandra, Esteban, Carolina, Víctor Emilio, Lucecita, Ronay, Daniel y Yerobi. Por que de ellos espero un futuro profesional de excelencia.

A toda la familia;

Mis tíos y tías Geno, Oscar, Mario, Sandra (†), Ronay, Ana María, Martín, José Alberto, y a cada uno de sus hijos. Por los momentos de alegría y felicidad que pasamos cada mes de Diciembre, en el que nos dábamos la oportunidad de platicar

A la futura madre de mis hijos;

Mi primer y definitivo amor, la responsable de que hoy en día no me haga falta una sonrisa en mi rostro. Con la que he comprobado que la magia existe, junto con la que frente al mar sentimos la presencia de Dios nuestro gran amigo. Con la que uniré mi vida y primero Dios tendré...

A mis hijos;

Fruto de un amor lleno de momentos maravillosos, inolvidables y con una gran historia. Quienes ya han sido concebidos en nuestros planes y son deseados... como no tienen una idea.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jesús Porcayo Calderón

Por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo de tesis bajo su tutoría. Por su apoyo, consejos y acertadas opiniones. Por ser un gran amigo.

A mis catedráticos;

Por su dedicación, esmero y compromiso en la enseñanza del conocimiento científico y tecnológico que caracteriza a la Universidad Nacional Autónoma de México.

A los integrantes del jurado;

Por su apoyo y observaciones hechas a las primeras versiones de este trabajo de tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química

Por que es un orgullo para mí realizar mis estudios en la máxima casa de estudios. Por que se me cumplió el sueño de realizar mis estudios aquí... y con ello demostrar que ese tipo de sueños SE PUEDEN CONVERTIR EN UNA REALIDAD.

A mis amigos;

Karla, Nelly, Vicente y Rafa, por que siempre he contado con su apoyo.

A mis grandes amistades;

La Sra. Irene Escorcía Mayoral y la Sra. Guillermina Ocampo Velasco... maravillosas personas que me brindaron su amistad, atención y cariño.

AGRADECIMIENTO ESPECIAL

al



Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Por el apoyo económico recibido como becario con No. de registro 202898
para realizar mis estudios de maestría

INDICE

| | |
|---|----|
| INDICE..... | i |
| INDICE DE TABLAS..... | v |
| INDICE DE FIGURAS..... | ix |
| OBJETIVO..... | 1 |
| JUSTIFICACIÓN..... | 1 |
| INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 1. Degradación de Materiales..... | 7 |
| 1.1. Corrosión a alta temperatura..... | 8 |
| 1.2. Formación de vanadatos de $Me_xV_yO_z$ | 12 |
| 2. Termodinámica y Diagramas de fases..... | 17 |
| 2.1. Termodinámica..... | 19 |
| 2.1.1. Regla de fases de Gibbs..... | 22 |
| 2.1.2. Equilibrio químico..... | 24 |
| 2.2. Diagrama de Richardson-Ellingham..... | 26 |
| 2.3. Diagramas de Pourbaix..... | 31 |
| 2.4. Construcción de Diagramas de estabilidad de fases (área predominante)..... | 33 |
| 3. Datos termodinámicos..... | 43 |
| 3.1. Polinomios..... | 43 |
| 3.2. Valores asignados de entalpía y entalpías de formación..... | 45 |
| 3.3. Unificación de coeficientes obtenidos de otras fuentes de datos termoquímicos..... | 46 |
| 3.4. Formato de polinomios NASA de 9 Términos..... | 47 |
| 3.5. Propiedades termoquímicas de Vanadatos..... | 48 |
| 3.6. Aproximación de datos termoquímicos..... | 50 |
| 3.6.1. Regla de Latimer para entropías estándar..... | 51 |
| 3.6.2. La regla de Neuman-Kopp..... | 52 |
| 4. DESARROLLO: Sistema de Cálculo para Diagramas de Estabilidad de Fases..... | 55 |
| 4.1. Metodología..... | 55 |
| 4.2. Descripción del sistema..... | 61 |
| 4.3. Descripción de tablas en la base de datos..... | 61 |
| 4.4. Algoritmo computacional..... | 72 |



| | | |
|---------|--|-----|
| 5. | RESULTADOS | 73 |
| 5.1. | Cálculo de datos termoquímicos para vanadatos | 73 |
| 5.2. | Diagramas reproducidos de la bibliografía | 84 |
| 5.2.1. | Sistema C-O | 84 |
| 5.2.2. | Sistema Si-O | 88 |
| 5.2.3. | Sistema Cr-O | 90 |
| 5.2.4. | Sistema Mo-O | 93 |
| 5.2.5. | Sistema Nb-O | 95 |
| 5.2.6. | Sistema Ru-O | 97 |
| 5.2.7. | Sistema Cr-C-O | 99 |
| 5.2.8. | Sistema (Fe-Ni-Cr)-O-Cl | 101 |
| 5.2.9. | Sistema Ti-O-Cl | 106 |
| 5.2.10. | Sistema Na-Cl-O | 107 |
| 5.2.11. | Sistema Na-Cr-Cl-O | 109 |
| 5.2.12. | Sistema Fe-S-O | 111 |
| 5.2.13. | Sistema Al-S-O | 113 |
| 5.2.14. | Sistema Al-Fe-S-O | 117 |
| 5.2.15. | Sistema Na-S-O | 120 |
| 5.2.16. | Sistema Fe-Na-S-O | 124 |
| 5.2.17. | Sistema Cr-Na-S-O | 126 |
| 5.3. | Análisis termoquímico para la formación de vanadatos en reacciones sólido-gas | 128 |
| 5.3.1. | Formación de FeVO_4 | 133 |
| 5.3.2. | Formación de CrVO_4 | 141 |
| 5.3.3. | Formación de AlVO_4 | 149 |
| 5.3.4. | Formación de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ | 157 |
| 5.3.5. | Formación de SiV_2O_7 | 165 |
| 5.4. | Análisis termoquímico para la formación de vanadatos en reacciones sólido-sólido | 174 |
| 5.4.1. | Formación de FeVO_4 | 178 |
| 5.4.2. | Formación de CrVO_4 | 183 |
| 5.4.3. | Formación de AlVO_4 | 188 |
| 5.4.4. | Formación de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ | 192 |
| 5.4.5. | Formación de SiV_2O_7 | 197 |
| 5.5. | Cálculo de concentraciones de equilibrio | 201 |
| 5.5.1. | Concentraciones de equilibrio para el FeVO_4 | 204 |
| 5.5.2. | Concentraciones de equilibrio para el CrVO_4 | 208 |
| 5.5.3. | Concentraciones de equilibrio para el AlVO_4 | 212 |
| 5.5.4. | Concentraciones de equilibrio para el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ | 217 |
| 5.5.5. | Concentraciones de equilibrio para el SiV_2O_7 | 221 |
| 6. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 227 |
| 7. | ANEXOS | 231 |
| 7.1. | Método de Gauss Newton | 231 |



| | |
|--|-----|
| 7.2. Método Simplex..... | 236 |
| 7.2.1. Fases de la metodología Simplex | 237 |
| 7.2.2. Interpretación geométrica | 240 |
| 8. BIBLIOGRAFIA..... | 243 |



Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



INDICE DE TABLAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Tabla 1-1 | Dependencia del contenido de vanadio y níquel en residuos de vacío y coque de la termólisis de aceite pesado (p.e. 540°C) a una temperatura y tiempos de tratamiento térmico [4]..... | 8 |
| Tabla 1-2 | Diferentes composiciones de residuo y propiedades físicas de petróleo crudo a nivel internacional..... | 8 |
| Tabla 1-3 | Puntos de fusión de algunos compuestos encontrados en depósitos producidos en corrosión a alta temperatura [6]..... | 10 |
| Tabla 1-4 | Análisis de difracción de rayos X de diferentes óxidos fundidos después de 3 días a 850°C en aire (150 ppmw de SO ₃) y en función también de la relación Na/V [7]..... | 13 |
| Tabla 1-5 | Compuestos identificados al someter a tratamiento térmico la mezcla 80%V ₂ O ₅ -20%Na ₂ SO ₄ [6]..... | 13 |
| Tabla 1-6 | Reacciones entre óxidos, vanadatos de sodio y V ₂ O ₅ , en función de la acidez [10]..... | 14 |
| Tabla 2-1 | Energías libres de formación de los compuestos a temperaturas de 500 a 1000°C..... | 34 |
| Tabla 3-1 | Formato de los polinomios NASA de 9 términos..... | 48 |
| Tabla 3-2 | Efectos calóricos (kJ/mol) de reacción de formación de ortovanadatos de hierro, cromo y aluminio [37]..... | 50 |
| Tabla 3-3 | Calores de formación (kJ/mol) de ortovanadatos de hierro, cromo y aluminio [37]..... | 50 |
| Tabla 3-4 | Coefficientes para la ecuación propuesta por Kelly-Mayer..... | 50 |
| Tabla 3-5 | Capacidades caloríficas experimentales de los elementos A y B y los compuestos A _x B _y , y los resultados de la regla de Neumann-Kopp, $x C_p(A) + y C_p(B)$ [42]..... | 53 |
| Tabla 4-1 | Datos para la construcción del diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-O a 900°C..... | 59 |
| Tabla 5-1 | Datos necesarios para el cálculo de propiedades termoquímicas de Vanadatos a partir de óxidos..... | 74 |
| Tabla 5-2 | Entropía y entalpía estándar a 973 K para elementos de referencia..... | 75 |
| Tabla 5-3 | Cálculo de concentración de equilibrio para la formación de FeVO ₄ a partir de Fe ₂ O ₃ y V ₂ O ₅ , considerando una conversión de 0.9009..... | 76 |
| Tabla 5-4 | Entalpía estándar, entropía estándar y 9 coeficientes NASA para vanadatos..... | 78 |
| Tabla 5-5 | Capacidades caloríficas de diversos óxidos en J/mol-K..... | 79 |
| Tabla 5-6 | Capacidades caloríficas para el FeVO ₄ estimadas por la regla de Neuman-Kopp..... | 79 |
| Tabla 5-7 | Porcentajes de error en la estimación de Capacidades caloríficas para vanadatos de Fe, Cr y Al, por medio de la regla de Neuman-Kopp..... | 80 |
| Tabla 5-8 | Entalpías de formación (J/mol) de diversos óxidos formadores de vanadatos de Fe, Cr, Al, Ni y Si..... | 81 |
| Tabla 5-9 | Energías libres de formación (J/mol) de diversos óxidos formadores de vanadatos de Fe, Cr, Al, Ni y Si..... | 81 |
| Tabla 5-10 | Entalpías y Energías libres de formación de FeVO ₄ estimadas..... | 82 |
| Tabla 5-11 | Datos termoquímicos para el Ni ₃ V ₂ O ₈ , las unidades se encuentran en J/mol, excepto la entropía que esta en J/mol-K..... | 83 |
| Tabla 5-12 | Datos termoquímicos para el SiV ₂ O ₇ , las unidades se encuentran en J/mol, excepto la entropía que esta en J/mol-K..... | 84 |
| Tabla 5-13. | Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases C-O a 1400K..... | 87 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabla 5-14. | Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Si-O a 1400K..... | 89 |
| Tabla 5-15. | Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Cr-O a 1400K..... | 91 |
| Tabla 5-16. | Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Mo-O a 1400K..... | 93 |
| Tabla 5-17 | Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Nb-O a 1400K..... | 95 |
| Tabla 5-18. | Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Ru-O a 1373.15 K..... | 97 |
| Tabla 5-19. | Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Cr-C-O a 1400K..... | 100 |
| Tabla 5-20. | Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases (Fe, Cr, Ni)-O-Cl a 823.15 K..... | 102 |
| Tabla 5-21. | Reacciones químicas consideradas para la construcción del diagrama de estabilidad de de fases Ti-O-Cl a 1273K..... | 106 |
| Tabla 5-22. | Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Na-Cl-O a 1100 K..... | 108 |
| Tabla 5-23. | Reacciones químicas que definen las fronteras entre las regiones de estabilidad del diagrama de fases Na-Cr-Cl-O a 923.15 K..... | 110 |
| Tabla 5-24. | Reacciones químicas consideradas para la construcción del diagrama de estabilidad de fases Fe-S-O a 1073.15 K..... | 112 |
| Tabla 5-25. | Reacciones química que definen las fronteras entre las regiones de estabilidad del diagrama de fases Al-S-O a 894 K, 1144 K y 1366 K..... | 113 |
| Tabla 5-26. | Reacciones químicas que definen las fronteras entre las regiones de estabilidad del diagrama de fases Al-Fe-S-O a 600°C y 700°C..... | 118 |
| Tabla 5-27 | Reacciones químicas consideradas para la construcción del diagrama de estabilidad de fases Na-S-O a 900°C..... | 121 |
| Tabla 5-28. | Reacciones químicas consideradas para la construcción del diagrama de estabilidad de fases Fe-Na-S-O a 1200K..... | 124 |
| Tabla 5-29. | Reacciones químicas consideras para la construcción del diagrama de estabilidad de fases Cr-Na-S-O a 1273 K..... | 126 |
| Tabla 5-30. | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C..... | 129 |
| Tabla 5-31 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C..... | 133 |
| Tabla 5-32 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C..... | 137 |
| Tabla 5-33 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C..... | 141 |
| Tabla 5-34 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C..... | 145 |
| Tabla 5-35 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C..... | 149 |
| Tabla 5-36 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C..... | 153 |



| | | |
|------------|---|-----|
| Tabla 5-37 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 157 |
| Tabla 5-38 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 161 |
| Tabla 5-39 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 165 |
| Tabla 5-40 | Diferencia entre el valor de log p VO ₂ en equilibrio con fases condensadas de óxidos de vanadio y el requerido para la formación de SiV ₂ O _{7(s)} | 169 |
| Tabla 5-41 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 170 |
| Tabla 5-42 | Diferencia entre el valor de log p SiO ₂ en equilibrio con SiO _{2(s)} y el requerido para la formación de SiV ₂ O _{7(s)} | 173 |
| Tabla 5-43 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 174 |
| Tabla 5-44 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 179 |
| Tabla 5-45 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 184 |
| Tabla 5-46 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 188 |
| Tabla 5-47 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 193 |
| Tabla 5-48 | Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C. | 197 |
| Tabla 5-49 | Datos de equilibrio de las reacciones químicas a 900°C consideradas para el cálculo de concentraciones de equilibrio de vanadatos de sodio, óxidos de vanadio y vanadil sulfato. | 202 |
| Tabla 7-1. | Entalpía y entropía del Na ₃ VO ₄ | 232 |
| Tabla 7-2 | Función $F(p)$, cuando $p^k = \langle 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 \rangle$ | 233 |
| Tabla 7-3 | Jacobiano $J_f(p^k)$ | 234 |
| Tabla 7-4 | Jacobiano transpuesto $J_f(p^k)^T$ | 234 |
| Tabla 7-5 | Producto $J_f(p^k)^T J_f(p^k)$ | 235 |
| Tabla 7-6 | Matriz inversa $\left(J_f(p^k)^T J_f(p^k) \right)^{-1}$ | 235 |
| Tabla 7-7 | Producto $J_f(p^k)^T f(p^k)$ | 235 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabla 7-8 | Producto $\left(J_f(p^k)^T J_f(p^k) \right)^{-1} J_f(p^k)^T f(p^k)$, para la primera iteración | 236 |
| Tabla 7-9 | Iteración numero 1..... | 237 |
| Tabla 7-10 | Iteración numero 2..... | 239 |
| Tabla 7-11 | Iteración numero 3..... | 239 |
| Tabla 7-12 | Iteración final | 240 |



INDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1-1 | Análisis de difracción de rayos X a diferentes aleaciones atacadas [11]..... | 13 |
| Figura 2-1 | Representación de datos termodinámicos: a) Diagrama de equilibrio de fases, b) Diagrama de Ellingham, c) Diagrama de Ellingham modificado (Darken and Gurry), d) Diagrama de Ellingham modificado (Lou et al), e) diagrama de volatilidad, f) diagrama de estabilidad, g) diagrama de estabilidad de fases ó Diagrama de Kellogg, h) Diagrama de Pourbaix [23]..... | 19 |
| Figura 2-2 | Diagrama de Richardson–Ellingham [15]..... | 30 |
| Figura 2-3 | Diagramas de Pourbaix del hierro a 25, 100, 200 y 300°C [13]..... | 32 |
| Figura 2-4 | Diagrama de equilibrio potencial-pH para representar el azufre y oxígeno absorbido sobre níquel, hierro y cromo a 25°C [14]..... | 33 |
| Figura 2-5 | Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 900°C [6]..... | 37 |
| Figura 2-6 | La forma geométrica del área de estabilidad de la sustancia I en el diagrama de estabilidad de fases [21]..... | 38 |
| Figura 2-7 | Las funciones objetivo introducidas alcanza un punto mínimo en los vértices de un polígono convexo..... | 40 |
| Figura 2-8 | Relaciones entre el ángulo de intersección y dos líneas de frontera..... | 41 |
| Figura 4-1 | Determinación del área de gráfico por medio de dos puntos | 58 |
| Figura 4-2 | Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Si-O a 900°C..... | 61 |
| Figura 4-3 | Tablas que conforman la base de datos para el SCPDEF..... | 61 |
| Figura 4-4 | Campos de la tabla _compuestos | 62 |
| Figura 4-5 | Campos de la tabla _compuestos_temp | 63 |
| Figura 4-6 | Formulario diseñado para agregar datos de un compuesto a la tabla _compuestos | 64 |
| Figura 4-7 | Formulario diseñado para agregar datos de un intervalo de temperatura a la tabla _compuestos_temp | 64 |
| Figura 4-8 | Campos de la tabla _elementos | 65 |
| Figura 4-9 | Campos de la tabla _sistemas | 65 |
| Figura 4-10 | Formulario diseñado para agregar datos de un sistema a la tabla _compuestos | 66 |
| Figura 4-11 | Campos de la tabla _reacciones | 66 |
| Figura 4-12 | Formulario diseñado para agregar datos de una reacción química a la tabla _reacciones | 68 |
| Figura 4-13 | Campos de la tabla _patrones_reaccion..... | 68 |
| Figura 4-14 | Campos de la tabla _subsistemas..... | 70 |
| Figura 4-15 | Formulario para agregar un registro a la tabla _diagramas | 71 |
| Figura 4-16 | Formulario para editar campos de la tabla _diagramas | 71 |
| Figura 5-1 | Diagrama termoquímico para el sistema Carbono-Oxígeno a 1400 K [51]..... | 87 |
| Figura 5-2 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema C-O a 1400 K generado por el SPCDEF..... | 87 |
| Figura 5-3 | Diagrama termoquímico para el sistema Silicio-Oxígeno a 1400 K [51]..... | 89 |
| Figura 5-4 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-O a 1400 K generado por el SPCDEF..... | 90 |
| Figura 5-5 | Diagrama termoquímico para el sistema Cromo-Oxígeno a 1400 K [50]..... | 91 |
| Figura 5-6 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-O a 1400 K generado por el SPCDEF..... | 92 |
| Figura 5-7 | Diagrama termoquímico para el sistema Molibdeno-Oxígeno a 1400 K [51]..... | 94 |
| Figura 5-8 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Mo-O a 1400 K generado por el SPCDEF..... | 94 |



| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 5-9 | Diagrama termoquímico para el sistema Niobio-Oxígeno a 1400 K [51]..... | 96 |
| Figura 5-10 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Nb-O a 1400 K generado por el SPCDEF..... | 96 |
| Figura 5-11 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ru-O a 1373.15 K [54]..... | 98 |
| Figura 5-12 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ru-O a 1373.15 K generado por el SPCDEF..... | 98 |
| Figura 5-13 | Diagrama termoquímico para el sistema Cromo-Oxígeno-Carbono a 1400 K [50]..... | 100 |
| Figura 5-14 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-O-C a 1400 K generado por el SPCDEF..... | 101 |
| Figura 5-15 | Superposición diagramas de estabilidad de fases de los sistemas (Fe, Cr, Ni)-O-Cl a 550°C (823.15 K), utilizando HSC Chemistry © [59]..... | 102 |
| Figura 5-16 | Superposición de los diagramas de estabilidad de fases de los sistemas (Fe, Cr, Ni)-O-Cl a 550°C (823.15 K) generado por el SPCDEF..... | 103 |
| Figura 5-17 | Modelo esquemático del proceso de cloración-oxidación, en el cual se muestran las especies gaseosas y las reacciones químicas que producen óxido y cloruro de hierro [58]..... | 104 |
| Figura 5-18 | Superposición diagramas de estabilidad de fases de los sistemas (Fe, Cr)-O-Cl a 650°C (923.15 K), utilizando Thermo Calc © [61]..... | 105 |
| Figura 5-19 | Superposición de los diagramas de estabilidad de fases de los sistemas (Fe, Cr, Ni)-O-Cl a 550°C (823.15 K) generado por el SPCDEF..... | 105 |
| Figura 5-20 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ti-O-Cl a 1273 K [66]..... | 106 |
| Figura 5-21 | Diagrama de fases del sistema Ti-O-Cl a 1273.15 K, generado por el SCPDEF..... | 107 |
| Figura 5-22 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-Cl-O a 1100 K [61]..... | 108 |
| Figura 5-23 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-Cl-O a 1100 K generado por el SPCDEF..... | 108 |
| Figura 5-24 | Presión parcial de las especies gaseosas del sistema Na-O-Cl en función de la temperatura [61]..... | 109 |
| Figura 5-25 | Superposición diagramas de estabilidad de fases de los sistemas Na-Cr-Cl-O a una temperatura de 923.15 K [57]..... | 110 |
| Figura 5-26 | Diagrama de fases del sistema Na-Cr-Cl-O a 650°C (923.15 K), generado por el SCPDEF..... | 111 |
| Figura 5-27 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-S-O a 800°C (1073.15 K) [63]..... | 112 |
| Figura 5-28 | Diagrama de fases del sistema Fe-S-O a 800°C (1073.15 K), generado por el SCPDEF..... | 112 |
| Figura 5-29 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-S-O a 894 K [64]..... | 114 |
| Figura 5-30 | Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Al-S-O a una temperatura de 1144 K [64]..... | 114 |
| Figura 5-31 | Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Al-S-O a una temperatura de 1366 K [64]..... | 115 |
| Figura 5-32 | Diagrama de fases del sistema Al-S-O a 894 K, generado por el SCPDEF..... | 115 |
| Figura 5-33 | Diagrama de fases del sistema Al-S-O a 1144 K, generado por el SCPDEF..... | 116 |
| Figura 5-34 | Diagrama de fases del sistema Al-S-O a 1366 K, generado por el SCPDEF..... | 116 |
| Figura 5-35 | Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Al-Fe-S-O a una temperatura de 600°C [64]..... | 118 |
| Figura 5-36 | Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Al-Fe-S-O a una temperatura de 700°C [64]..... | 119 |
| Figura 5-37 | Diagrama de fases del sistema Al-Fe-S-O a 600°C, generado por el SCPDEF..... | 119 |



| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 5-38 | Diagrama de fases del sistema Al-Fe-S-O a 700°C, generado por el SCPDEF..... | 120 |
| Figura 5-39 | Diagrama de fases del sistema Na-S-O a 900 °C [55]..... | 121 |
| Figura 5-40 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-S-O a 900°C generado por el SPCDF..... | 122 |
| Figura 5-41 | Diagrama de estabilidad de fases del Na ₂ SO ₄ , Na ₂ O y Na ₂ S a 1200K [62]. | 123 |
| Figura 5-42 | Diagrama de fases del sistema Na-S-O a 1200 K, generado por el SCPDEF..... | 123 |
| Figura 5-43 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-S-O a 1200 K [55]..... | 125 |
| Figura 5-44 | Diagrama de fases del sistema Na-Fe-S-O a 1200 K, generado por el SCPDEF..... | 125 |
| Figura 5-45 | Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Cr-Na-S-O a una temperatura de 1200 K [55]..... | 127 |
| Figura 5-46 | Diagrama de fases del sistema Na-Cr-S-O a 1200 K, generado por el SCPDEF..... | 127 |
| Figura 5-47 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 500°C..... | 129 |
| Figura 5-48 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 600°C..... | 130 |
| Figura 5-49 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 700°C..... | 130 |
| Figura 5-50 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 800°C..... | 131 |
| Figura 5-51 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 900°C..... | 131 |
| Figura 5-52 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 1000°C..... | 132 |
| Figura 5-53 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO ₄ | 134 |
| Figura 5-54 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO ₄ | 134 |
| Figura 5-55 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO ₄ | 135 |
| Figura 5-56 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO ₄ | 135 |
| Figura 5-57 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO ₄ | 136 |
| Figura 5-58 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO ₄ | 136 |
| Figura 5-59 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO ₄ | 138 |
| Figura 5-60 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO ₄ | 138 |
| Figura 5-61 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO ₄ | 139 |
| Figura 5-62 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que | |

| | | |
|-------------|---|-----|
| | reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO_4 | 139 |
| Figura 5-63 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO_4 | 140 |
| Figura 5-64 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO_4 | 140 |
| Figura 5-65 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con Cr_2O_3 (s) para la formación de CrVO_4 | 142 |
| Figura 5-66 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con Cr_2O_3 (s) para la formación de CrVO_4 | 142 |
| Figura 5-67 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con Cr_2O_3 (s) para la formación de CrVO_4 | 143 |
| Figura 5-68 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con Cr_2O_3 (s) para la formación de CrVO_4 | 143 |
| Figura 5-69 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con Cr_2O_3 (s) para la formación de CrVO_4 | 144 |
| Figura 5-70 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con Cr_2O_3 (s) para la formación de CrVO_4 | 144 |
| Figura 5-71 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO_4 | 146 |
| Figura 5-72 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO_4 | 146 |
| Figura 5-73 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO_4 | 147 |
| Figura 5-74 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO_4 | 147 |
| Figura 5-75 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO_4 | 148 |
| Figura 5-76 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO_4 | 148 |



| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 5-77 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con Al ₂ O _{3 (s)} para la formación de AlVO ₄ | 150 |
| Figura 5-78 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con Al ₂ O _{3 (s)} para la formación de AlVO ₄ | 150 |
| Figura 5-79 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con Al ₂ O _{3 (s)} para la formación de AlVO ₄ | 151 |
| Figura 5-80 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con Al ₂ O _{3 (s)} para la formación de AlVO ₄ | 151 |
| Figura 5-81 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con Al ₂ O _{3 (s)} para la formación de AlVO ₄ | 152 |
| Figura 5-82 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con Al ₂ O _{3 (s)} para la formación de AlVO ₄ | 152 |
| Figura 5-83 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al ₂ O ₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO ₄ | 154 |
| Figura 5-84 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al ₂ O ₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO ₄ | 154 |
| Figura 5-85 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al ₂ O ₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO ₄ | 155 |
| Figura 5-86 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al ₂ O ₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO ₄ | 155 |
| Figura 5-87 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al ₂ O ₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO ₄ | 156 |
| Figura 5-88 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al ₂ O ₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO ₄ | 156 |
| Figura 5-89 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con NiO _(s) para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 158 |
| Figura 5-90 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con NiO _(s) para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 158 |
| Figura 5-91 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con NiO _(s) para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 159 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 5-92 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con NiO _(s) para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 159 |
| Figura 5-93 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con NiO _(s) para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 160 |
| Figura 5-94 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con NiO _(s) para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 160 |
| Figura 5-95 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 162 |
| Figura 5-96 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 162 |
| Figura 5-97 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 163 |
| Figura 5-98 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 163 |
| Figura 5-99 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 164 |
| Figura 5-100 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de Ni ₃ V ₂ O ₈ | 164 |
| Figura 5-101 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con SiO _{2(s)} para la formación de SiV ₂ O ₇ | 166 |
| Figura 5-102 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con SiO _{2(s)} para la formación de SiV ₂ O ₇ | 166 |
| Figura 5-103 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con SiO _{2(s)} para la formación de SiV ₂ O ₇ | 167 |
| Figura 5-104 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con SiO _{2(s)} para la formación de SiV ₂ O ₇ | 167 |
| Figura 5-105 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con SiO _{2(s)} para la formación de SiV ₂ O ₇ | 168 |
| Figura 5-106 | Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO ₂ que reacciona con SiO _{2(s)} para la formación de SiV ₂ O ₇ | 168 |
| Figura 5-107 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO ₂ que | |

| | | |
|--------------|--|-----|
| | reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV_2O_7 | 170 |
| Figura 5-108 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO_2 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV_2O_7 | 171 |
| Figura 5-109 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO_2 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV_2O_7 | 171 |
| Figura 5-110 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO_2 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV_2O_7 | 172 |
| Figura 5-111 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO_2 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV_2O_7 | 172 |
| Figura 5-112 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO_2 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV_2O_7 | 173 |
| Figura 5-113 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 500°C..... | 175 |
| Figura 5-114 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 600°C..... | 175 |
| Figura 5-115 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 700°C..... | 176 |
| Figura 5-116 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 800°C..... | 176 |
| Figura 5-117 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 900°C..... | 177 |
| Figura 5-118 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 1000°C..... | 177 |
| Figura 5-119 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 500°C..... | 180 |
| Figura 5-120 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 600°C..... | 180 |
| Figura 5-121 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 700°C..... | 181 |
| Figura 5-122 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 800°C..... | 181 |
| Figura 5-123 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 900°C..... | 182 |
| Figura 5-124 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 1000°C..... | 182 |
| Figura 5-125 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 500°C..... | 184 |
| Figura 5-126 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 600°C..... | 185 |
| Figura 5-127 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 700°C..... | 185 |
| Figura 5-128 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 800°C..... | 186 |
| Figura 5-129 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 900°C..... | 186 |
| Figura 5-130 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 1000°C..... | 187 |
| Figura 5-131 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 500°C..... | 189 |
| Figura 5-132 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 600°C..... | 189 |
| Figura 5-133 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 700°C..... | 190 |
| Figura 5-134 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 800°C..... | 190 |
| Figura 5-135 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 900°C..... | 191 |
| Figura 5-136 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 1000°C..... | 191 |
| Figura 5-137 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 500°C..... | 193 |
| Figura 5-138 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 600°C..... | 194 |
| Figura 5-139 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 700°C..... | 194 |
| Figura 5-140 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 800°C..... | 195 |
| Figura 5-141 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 900°C..... | 195 |
| Figura 5-142 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 1000°C..... | 196 |
| Figura 5-143 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-Na-V-S-O a 500°C..... | 198 |



| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 5-144 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 600°C..... | 198 |
| Figura 5-145 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 700°C..... | 199 |
| Figura 5-146 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 800°C..... | 199 |
| Figura 5-147 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 900°C..... | 200 |
| Figura 5-148 | Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 1000°C..... | 200 |
| Figura 5-149 | Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 , V_2O_4 y VOSO_4 en una solución Na_2SO_4 -30% NaVO_3 a 900°C..... | 204 |
| Figura 5-150 | Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial Fe_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 205 |
| Figura 5-151 | Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial Fe_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 205 |
| Figura 5-152 | Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial Fe_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 206 |
| Figura 5-153 | Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial Fe_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 207 |
| Figura 5-154 | Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial Fe_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 207 |
| Figura 5-155 | Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial Fe_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 208 |
| Figura 5-156 | Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial Cr_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 209 |
| Figura 5-157 | Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial Cr_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 209 |
| Figura 5-158 | Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial Cr_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 210 |
| Figura 5-159 | Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial Cr_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 211 |
| Figura 5-160 | Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial Cr_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 211 |
| Figura 5-161 | Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial Cr_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 212 |
| Figura 5-162 | Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 213 |
| Figura 5-163 | Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 214 |
| Figura 5-164 | Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 214 |
| Figura 5-165 | Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 215 |
| Figura 5-166 | Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 216 |
| Figura 5-167 | Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 216 |
| Figura 5-168 | Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial NiO-15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 217 |
| Figura 5-169 | Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial NiO-15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 218 |
| Figura 5-170 | Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial NiO-15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 218 |
| Figura 5-171 | Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial NiO-15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 219 |
| Figura 5-172 | Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial NiO-15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 | 220 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 5-173 | Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial NiO-15%NaVO ₃ -35%Na ₂ SO ₄ | 220 |
| Figura 5-174 | Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial SiO ₂ -15%NaVO ₃ -35%Na ₂ SO ₄ | 221 |
| Figura 5-175 | Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial SiO ₂ -15%NaVO ₃ -35%Na ₂ SO ₄ | 222 |
| Figura 5-176 | Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial SiO ₂ -15%NaVO ₃ -35%Na ₂ SO ₄ | 223 |
| Figura 5-177 | Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial SiO ₂ -15%NaVO ₃ -35%Na ₂ SO ₄ | 223 |
| Figura 5-178 | Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial SiO ₂ -15%NaVO ₃ -35%Na ₂ SO ₄ | 224 |
| Figura 5-179 | Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial SiO ₂ -15%NaVO ₃ -35%Na ₂ SO ₄ | 225 |
| Figura 6-1 | Máxima concentración de equilibrio que alcanzan los vanadatos a partir de una solución Oxido-15%NaVO ₃ -35%Na ₂ SO ₄ entre 500°C y 1000°C. | 228 |
| Figura 6-2 | Valores de basicidad en los que se incrementa la concentración de los vanadatos en función de la temperatura. | 229 |
| Figura 6-3 | Valores de log p O ₂ en los que se incrementa la concentración de los vanadatos en función de la temperatura. | 229 |
| Figura 7-1 | Interpretación geométrica de los puntos solución por medio del método simples..... | 241 |



Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



OBJETIVO

Investigar el comportamiento termoquímico de las especies FeVO_4 , CrVO_4 , AlVO_4 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y SiV_2O_7 entre las temperaturas de 500 a 1000°C, implementando la metodología termodinámica para la construcción de diagramas de estabilidad de fases a través de un sistema de cálculo que nos permita elaborar los diagramas de estabilidad de fases de los sistemas Na-V-S-O-M (M=Fe, Cr, Al, Ni y Si).

JUSTIFICACIÓN

Debido a que el proceso de corrosión por sales fundidas es dependiente de la composición química del fundido y de las condiciones ambientales, el conocimiento detallado de la química y termodinámica de las especies agresivas que se forman contribuirá a un mejor entendimiento del proceso de corrosión.

Cuando se carecen de datos cinéticos, una buena alternativa para comprender el comportamiento termodinámico de determinadas especies químicas es a través de los diagramas de estabilidad de fases. Actualmente existen una gama de paquetes informáticos (software) especializados en el cálculo de diagramas de estabilidad de fases, que se basan en la termodinámica de las reacciones químicas y por medio de una base de datos termodinámicos permiten realizar el cálculo de diferentes tipos de diagramas de fases. FactSage©, Thermo Calc© y HSC Chemistry© son tres paquetes que se han especializado en el cálculo de diagramas de estabilidad de fases, pero para este trabajo de tesis se optó por desarrollar un sistema de cálculo para diagramas de estabilidad de fases propio.

Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



INTRODUCCIÓN

Muchos sistemas ingenieriles importantes (turbinas de gas, generadores de vapor, incineradores, diferentes procesos petroquímicos) operan a altas temperaturas (entre 600 y 1000°C) e involucran el contacto de materiales metálicos o cerámicos con gases de combustión y otros oxidantes que contienen impurezas inorgánicas. En cuanto los gases se van enfriando pueden condensar películas de sal fundida sobre los materiales para generar una condición altamente corrosiva.

Debido a que la disponibilidad de combustibles fósiles de alta calidad (bajo contenido de azufre y sales) es cada vez más limitada, y como en el mundo se busca incinerar desechos sólidos y crear procesos de conversión de energía más eficientes, etc., la ocurrencia y daño por la corrosión por sales fundidas tiende a incrementar. Independientemente del tipo y modo de deposición de la sal, una película de sal fundida puede provocar una degradación por corrosión severa de los materiales a una velocidad tal que excede la de oxidación en aire a la misma temperatura.

Los factores más importantes a cerca de la corrosión por sales fundidas son:

- ✓ Las sales fundidas son conductores electrolíticos tales que el ataque debe ser de naturaleza electroquímica.
- ✓ Las sales fundidas de oxianiones (sulfatos, carbonatos, nitratos, etc.) exhiben un comportamiento ácido base y
- ✓ Las aleaciones metálicas virtualmente no tienen un régimen de estabilidad termodinámica mutua con una sal fundida, de manera que un producto de corrosión se debe formar por el contacto de la sal con el sustrato metálico.

Una forma de contrarrestar los efectos de la corrosión por sales fundidas es logrando que sobre los sustratos metálicos se pueda formar una costra de óxido con baja velocidad de crecimiento, compacta y solo ligeramente soluble en el fundido. Sin embargo, se ha demostrado que los iones de vanadato incrementan drásticamente la solubilidad ácida de cualquier óxido, impidiendo con ellos que los óxidos protectores de las aleaciones crezcan como capas densas, adherentes y protectoras.

El desempeño de los materiales en tales ambientes dependerá de la funcionalidad de las costras de óxidos protectores que se desarrollen sobre ellos. Es decir las costras de óxidos deberán estar libres de imperfecciones estequiométricas, poros, grietas, esfuerzos y además deben ser resistentes al descostramiento y ser estables en el ambiente de servicio. Sin embargo, es casi imposible desarrollar costras ideales ya que estas son susceptibles principalmente a falla por fractura o descostramiento a alta temperatura. En algunas situaciones, tales fallas se reforman y se mantiene la protección. Sin embargo, si la aleación se ha agotado en cromo, aluminio y /o silicio (elementos formadores de óxidos protectores), entonces se pueden formar óxidos del metal base menos protectores acelerando el proceso de degradación.

Fundamentado en lo anterior, en este trabajo se realizará el análisis termoquímico mediante el cálculo de diagramas de estabilidad de fases entre 500°C y 1000°C de los sistemas Na-V-S-O-M



(M=Fe, Cr, Ni, Si, Al) en función de la actividad del $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ y presión parcial de O_2 disuelto en sales fundidas como sulfato de sodio y sales de vanadio que son especies agresivas que pueden encontrarse en condiciones de operación normal de generadores de vapor y turbinas que utilizan combustibles fósiles y que son la causa de la ocurrencia de fallas e indisponibilidad de los equipos por la interacción de estas especies con los materiales de construcciones de los elementos de intercambio de calor y/o estructurales. Esta información será utilizada para caracterizar los mecanismos de corrosión de materiales ingenieriles en sales de vanadio mediante el empleo de sensores electroquímicos de la actividad del $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ y la presión parcial de O_2 disuelto en las sales fundidas.

Para el cálculo de diagramas de estabilidad de fases, actualmente existe una gama de paquetes informáticos (software) especializados los cuales se basan en la termodinámica de las reacciones químicas y principalmente una base de datos termodinámicos estructurada a medida. Tales paquetes informáticos cuentan con diversas sub-rutinas que permiten el cálculo de diferentes tipos de diagramas de fases, entre los que destacan los de Presión-Temperatura (P-T), Temperatura-Concentración (T-C), diagramas binarios, ternarios, etc., principalmente. Son principalmente tres paquetes que se han especializado en el cálculo de diagramas de estabilidad de fases (FactSage©, Thermo Calc© y HSC Chemistry©) de sistemas en reacción, aunque desafortunadamente son económicamente no redituables para este trabajo de tesis, por lo cual se optó por diseñar un sistema de cálculo para diagramas de estabilidad de fases.

En 1990 fue publicado un algoritmo para el cálculo de diagramas de estabilidad de fases, el cual se basa en encontrar los vértices que conforman el polígono cuya área es la predominante para una especie determinada en un sistema. El algoritmo encuentra todos los puntos triples existentes en un sistema por medio del método Simplex Revisado (*revised simplex method*), el cual encuentra las soluciones óptimas de un conjunto de desigualdades (tales desigualdades surgen de las reacciones químicas del sistema que contienen a una especie determinada), dichas soluciones son los puntos que conforman el conjunto de vértices del polígono mencionado anteriormente. En la misma publicación, se menciona que dicho algoritmo arroja como resultados una serie de puntos triples existentes en el sistema, y se da a entender que en base a ellos se grafica el diagrama de estabilidad de fases.

En este trabajo de tesis se propone un nuevo algoritmo, que de igual manera que el mencionado anteriormente encuentra los puntos triples existentes en un sistema de reacciones químicas con la diferencia de que en vez de utilizar un método totalmente matemático (como lo es el método Simplex Revisado), la búsqueda de los puntos triples se realiza por medio de las relaciones existentes entre los reactivos y productos de dichas reacciones químicas, tomando en cuenta que cada reacción química representa una línea del polígono que limitará a una serie de especies químicas determinada.

De acuerdo a los fundamentos termodinámicos es notorio lo indispensable que resulta conocer los datos termoquímicos de compuestos puros, ya que a partir de ellos se encuentra la solución a la minimización de la energía libre de Gibbs (GEM, Gibbs Energy Minimization), método en el que se basa la formulación de diagramas de estabilidad de fases.



Aunque existen fuentes de datos termoquímicos gratuitas y artículos publicados que brindan una cantidad de información considerable, como los citados en [24, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 45, 46, 47, 48], desafortunadamente no existe información específica a cerca de toda la gama de M-vanadatos (M=Fe, Cr, Ni, Si, Al), por lo cual se ha recurrido a la correlación de propiedades termoquímicas por medio de la regla de Neuman-Kopp, para determinar las capacidades caloríficas, entalpías de formación, y energías libres de Gibbs de compuestos sólidos.

La regla de Neuman-Kopp tiene un alto grado de confiabilidad tanto a alta como a baja temperatura [39, 42], y ha sido utilizada para aproximar otras propiedades como son la entropía y la entalpía estándar con un porcentaje de error entre 5% y 10 %.

En el primer capítulo de esta tesis, se hablará de la degradación de los materiales desde el punto de vista de las reacciones químicas que se llevan a cabo en un ambiente en el que juegan un papel importante las impurezas de los combustibles, como Níquel, Hierro, y principalmente el vanadio.

En los capítulos 2 y 3, se detallarán aspectos relacionados con los conceptos termodinámicos para la construcción de los diagramas de estabilidad de fases. Se hará referencia a las fuentes de datos termodinámicos en la que se menciona como a través del tiempo se han generado diversas formas y estándares para representar los datos termoquímicos de especies puras, lo cual resulta de vital importancia para la estandarización de sistemas informáticos que utilizan dichos datos, ya que con ello, cualquier actualización de los mismos se puede realizar de manera ordenada y precisa. Actualmente se ha generalizado el uso de los polinomios NASA de 9 términos, el cual se ha adoptado para el desarrollo del Sistema de Cálculo para Diagramas de Estabilidad de Fases (SCPDEF).

En el capítulo 4, se detallarán aspectos del algoritmo propuesto para la identificación de puntos triples, a través de los cuales se puede definir las fronteras entre las áreas de estabilidad. Además se presentaran los formularios del Sistema de Cálculo por medio de los cuales se hace la entrada de las variables que serán utilizadas para construir un diagrama determinado.

El capítulo 5 está dedicado a la presentación de resultados, primeramente se presentará los fundamentos de correlación de los datos termoquímicos para los vanadatos de hierro, cromo, aluminio, níquel y silicio, después se presenta una comparación entre los diagramas de estabilidad de fases generados por el SCPDEF y los que se presentan en la bibliografía. Posteriormente se presentan los diagramas de estabilidad de fases para los sistemas M-Na-V-S-O (M=Fe, Cr, Ni, Si, Al), en un rango de temperaturas que va de los 500°C a 1000°C. Por último, se presenta la metodología del cálculo de concentraciones de equilibrio a partir de una solución Oxido Metálico-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄, intentando simular el efecto de un deposito.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones de acuerdo a los resultados obtenidos y ciertas recomendaciones para la construcción de un diagrama de estabilidad de fases con el SCPDEF desde cero.



Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



1. Degradación de Materiales

El vanadio es un elemento disperso en la naturaleza y los minerales que lo contienen al menos en 0.1 % en peso son considerados como prometedoras materias primas para su extracción a escala industrial [3].

El vanadio fue uno de los primeros metales pesados identificado estructuralmente en el petróleo crudo, su concentración se puede definir por medio de espectrometría de absorción atómica [2]. El contenido de vanadio es mayor que el de otros metales en el petróleo, llega a ser de al menos 0.01% en peso. Gran parte del contenido de vanadio se concentra en resinas y asfaltenos (del 78 al 100% de los átomos de V contenidos en el petróleo crudo), y solo una pequeña parte se queda en otras fracciones como lo son las impurezas heteroatómicas (el 22% de los átomos de V se encuentra en productos nafténicos). La distribución de átomos de vanadio entre los diversos componentes de petróleo depende de la naturaleza química de las sustancias resino-asfaltenicas [1].

Durante la destilación del petróleo crudo, algunos compuestos del tipo vanadil-porfirinas se conducen a los destilados, un complejo metálico-porfirinico se ha detectado en las fracciones de destilación entre los 250 y 300°C [2]. De acuerdo a ciertos experimentos que consisten en un tratamiento térmico al petróleo crudo en un lapso entre 1 y 3 horas, se puede concluir que la concentración de vanadio en aceites pesados disminuye, mientras que la concentración de vanadio en el coque incrementa. Tal cambio se puede notar en los datos de la tabla 1-1, en la cual se presenta el contenido de vanadio en el aceite pesado (“tars”) - coque, la temperatura de reacción y el tiempo de duración del tratamiento térmico.

La tabla 1-2 es una tabla comparativa de las diferentes composiciones y propiedades físicas de diversos petróleos crudos a nivel internacional, en el cual se hace notar que el crudo Maya de México ocupa el primer lugar en contenido de níquel y vanadio.

El vanadio contenido en el petróleo es altamente corrosivo, teniendo efectos adversos en los equipos que requieren el consumo de combustibles derivados del mismo [2]. La presencia de vanadio en el petróleo y sus productos causan la corrosión de componentes ingenieriles y plantas de potencia que utilizan Diesel y otros combustibles fósiles. Las cenizas formadas durante la combustión, llegan a tener un mayor contenido de pentóxido de vanadio que otros minerales industriales [1].

Muchos sistemas ingenieriles importantes operan a altas temperaturas (650 y 1100°C) e involucran el contacto de metales o materiales cerámicos con gases de combustión u otros gases oxidantes que contienen impurezas inorgánicas, como por ejemplo, turbinas de gas, generadores de vapor, incineradores y numerosos procesos petroquímicos. Debido a que estos gases son enfriados, se puede llegar a condensar una capa delgada de sales fundidas [5].

Las aleaciones y compuestos cerámicos pueden presentar corrosión acelerada a altas temperaturas cuando sus superficies son recubiertas con una capa delgada de sal fundida en un ambiente oxidante. Debido a su alta estabilidad termodinámica, los sulfatos alcalinos fundidos se

depositan frecuentemente sobre sustratos calientes como productos de los gases de combustión o también por la oxidación de metales pesados contaminantes del combustible empleado, tales como el vanadio [5].

Tabla 1-1 Dependencia del contenido de vanadio y níquel en residuos de vacío y coque de la termólisis de aceite pesado (p.e. 540°C) a una temperatura y tiempos de tratamiento térmico [4].

| T, °C | τ, min | Residuo al Vacío (p.e. 540°C) | | | | | Coke | | | | |
|-------|--------|-------------------------------|----------------------------|------|---|------|---------------------|------|------|---|------|
| | | Contenido, % de tar | [V] | [Ni] | Proporción de contenido inicial en tar, % | | Contenido, % de tar | [V] | [Ni] | Proporción de contenido inicial en tar, % | |
| | | | x 10 ² , % peso | [V] | [Ni] | [V] | | [Ni] | [V] | [Ni] | |
| 400 | 60 | 55.2 | 2.5 | 0.8 | 83.3 | 80.0 | 0.5 | - | - | - | - |
| 410 | | 45.2 | 3.1 | 0.9 | 83.9 | 74.5 | 0.8 | - | - | - | - |
| 420 | | 31.3 | 3.8 | 1.2 | 86.9 | 69.1 | 1.6 | 9.7 | 3.3 | 13.1 | 27.3 |
| 425 | | 24.5 | 2.6 | 0.6 | 31.7 | 27.3 | 4.3 | 5.7 | 2.0 | 68.3 | 45.5 |
| 430 | | 9.4 | 2.7 | 0.5 | 28.3 | 6.6 | 10.3 | 6.4 | 1.9 | 71.7 | 93.4 |
| 425 | 30 | 39.6 | 3.6 | 1.0 | 85.4 | 72.7 | 0.6 | - | - | - | - |
| | 60 | 31.3 | 3.8 | 1.2 | 86.9 | 74.5 | 1.6 | 9.7 | 3.3 | 13.1 | 27.3 |
| | 120 | 21.9 | 4.0 | 1.4 | 58.8 | 55.4 | 11.4 | 5.3 | 2.2 | 41.2 | 44.6 |
| | 180 | 14.9 | 1.6 | 0.5 | 21.8 | 23.1 | 15.8 | 5.4 | 1.6 | 78.2 | 76.9 |

La Tabla 1-2 muestra notablemente que el crudo mexicano Maya es el que contiene mas partes por millón de níquel y vanadio en comparación con otros crudos a nivel internacional.

Tabla 1-2 Diferentes composiciones de residuo y propiedades físicas de petróleo crudo a nivel internacional.

| Diferente Composición de Residuo y Propiedades Físicas | | | | | | |
|--|-----------------|--------------|------------|--------------------|---|------------|
| Crudo | Gravedad (°API) | Ni + V (ppm) | S (% peso) | C-residuo (% peso) | Rendimiento de residuo (% vol de crudo) | |
| | | | | | AR, 343°C+ | VR, 565°C+ |
| Alaska, costa norte | 14.9 | 71 | 1.8 | 9.2 | 51.5 | 21.4 |
| Arabia, Safaniya | 13.0 | 125 | 4.3 | 12.8 | 53.8 | 23.2 |
| Canadá, Athabasca | 5.8 | 374 | 5.4 | 15.3 | 85.3 | 51.4 |
| Canadá, lago frío | 6.8 | 333 | 5.0 | 15.1 | 83.7 | 44.8 |
| California, Hondo | 7.5 | 489 | 5.8 | 12.0 | 67.2 | 44.3 |
| Irani | - | 197 | 2.6 | 9.9 | 46.7 | - |
| Kuwait, Export | 15.0 | 75 | 4.1 | 11.0 | 45.9 | 21.8 |
| México, Maya | 7.9 | 620 | 4.7 | 15.3 | 56.4 | 31.2 |
| Mar Norte, Ekofisk | 20.9 | 6 | 0.4 | 4.3 | 25.2 | 13.2 |
| Venezuela, Bachaquero | 9.4 | 509 | 3.0 | 14.1 | 70.2 | 38 |

1.1. Corrosión a alta temperatura

En los diversos sistemas ingenieriles que queman aceite residual de petróleo (combustóleo) se presentan del lado de los gases dos fenómenos de corrosión característicos:



- ✓ Corrosión por cenizas del combustible, y
- ✓ corrosión por condensación de ácido sulfúrico

Debido a que ambos fenómenos son causados por la reacción de los compuestos de vanadio, azufre y sodio (presentes como impurezas en las cenizas del combustible) con las superficies de calentamiento, tales problemas de corrosión no se presentan en calderas que queman combustibles más ligeros (diesel, gas).

El contenido de cenizas del combustible generalmente es menor al 0.2%, sin embargo, aún estas pequeñas cantidades de ceniza pueden ocasionar problemas de corrosión catastrófica a alta temperatura. Generalmente en combustibles de uso normal en otros países, el contenido de vanadio y azufre es menor a 300 ppm y a 3.4% (en peso), respectivamente. Sin embargo, algunos combustibles, específicamente los mexicanos, tienen cantidades más altas de estas impurezas, por lo que es común esperar mayor liberación de cenizas durante el quemado del combustible y por consecuencia problemas de corrosión a alta temperatura más severos.

Se puede encontrar un estudio detallado de los mecanismos, reacciones químicas y electroquímicas que se llevan a cabo en el proceso de corrosión a alta temperatura en [6] las cuales pueden resumirse en lo siguiente:

- ✓ Efectos de la composición del combustible sobre la composición de los depósitos
 - Con combustibles con alto contenido de vanadio se forman depósitos con un contenido de vanadio de 85% como $V_2O_{5(s)}$. Con combustibles con un contenido “normal” de vanadio se forman depósitos que contienen un 30% de vanadio pero el contenido de sodio y azufre se incrementa.
 - Los depósitos son ricos en V, Na, S, Ni y Fe, en forma de óxidos y/o combinados entre sí.
 - Los compuestos que comúnmente se encuentran en los depósitos se presentan en la tabla 1-3.
 - El mecanismo por el cual el vanadio está presente en los depósitos de caldera se debe a la condensación del pentóxido de vanadio sobre las superficies metálicas. Una vez depositado, el pentóxido de vanadio puede reaccionar con otras especies de Na, y O_2 formando compuestos altamente corrosivos y de punto de fusión más bajo que los compuestos de origen.
- ✓ Mecanismos de formación de depósitos
 - La formación de los depósitos se origina desde la combustión misma del combustible, se puede establecer la siguiente secuencia de reacciones:
 1. Reacciones primarias de los constituyentes de las cenizas después de la combustión de todo el carbón.

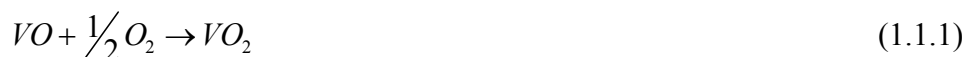
2. Reacciones secundarias en el seno de los gases de combustión entre la zona de la flama y las superficies de deposición, en las que la reacción se da entre partículas sólidas (de acuerdo a su tamaño) y SO₂ o SO₃ y entre constituyentes de las cenizas en fase vapor y SO₂ y SO₃.
3. Reacciones terciarias en las superficies de deposición, donde las reacciones entre las cenizas depositadas y el metal son importantes.

Tabla 1-3 Puntos de fusión de algunos compuestos encontrados en depósitos producidos en corrosión a alta temperatura [6].

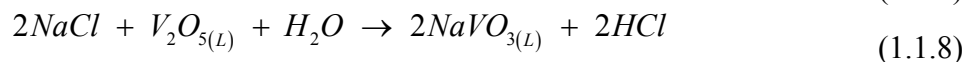
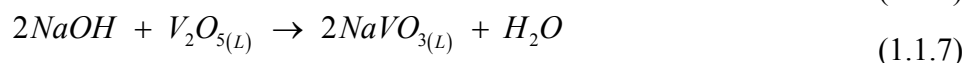
| Compuesto | P.F.(°C) | Compuesto | P.F.(°C) |
|---|----------|---|----------|
| V ₂ O ₃ | 1970 | V ₂ O ₄ | 1971 |
| V ₂ O ₅ | 690 | Na ₂ O.V ₂ O ₅ | 630 |
| 2Na ₂ O.3V ₂ O ₅ | 565 | 2Na ₂ O.V ₂ O ₅ | 640 |
| 2Na ₂ O.3V ₂ O ₅ | 565 | 3Na ₂ O.V ₂ O ₅ | 850 |
| 10Na ₂ O.7V ₂ O ₅ | 573 | Na ₂ O.V ₂ O ₄ .5V ₂ O ₅ | 625 |
| 5Na ₂ O.V ₂ O ₄ .11V ₂ O ₅ | 535 | NaVO ₃ | 560 |
| Fe ₂ O ₃ .2V ₂ O ₅ | 855 | Fe ₂ O ₃ .V ₂ O ₅ | 860 |
| 2NiOV ₂ O ₅ | 900 | 3NiOV ₂ O ₅ | 900 |
| CrVO ₄ | 810 | FeVO ₄ | 760 |
| Ni ₂ V ₂ O ₇ | 820 | Na ₂ SO ₄ | 884 |
| Fe ₂ O ₃ | 1565 | NiO | 2090 |
| Na ₂ S ₂ O ₇ | 400 | Na ₃ Fe(SO ₄) ₃ | 538 |
| NiSO ₄ | 840 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 480 |
| Ni ₃ S ₂ | 790 | NaCl | 800 |

- Algunos mecanismos de reacción propuestos en los que intervienen las impurezas del combustible en la zona de alta temperatura para la formación de los depósitos son:

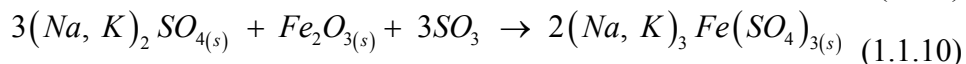
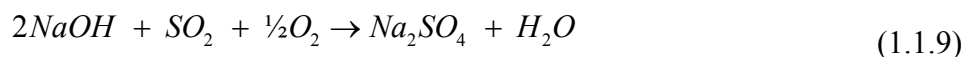
- *vanadio-oxígeno:*



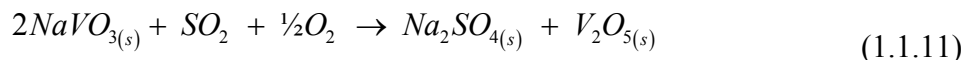
- *Sodio-vanadio:*



▪ *Sodio-Azufre:*



▪ *vanadio-Azufre:*



- Como se observa la corrosión es causada por la presencia de impurezas del combustible y además una vez que los compuestos resultantes se depositan sobre las superficies de calentamiento, estos continúan reaccionando entre ellos o bien con los gases de combustión.

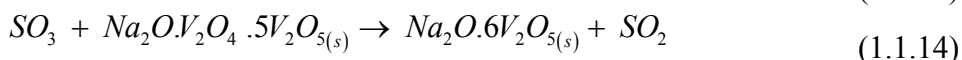
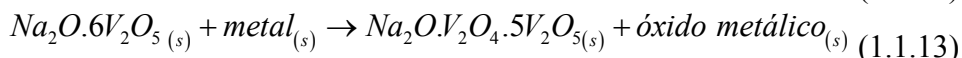
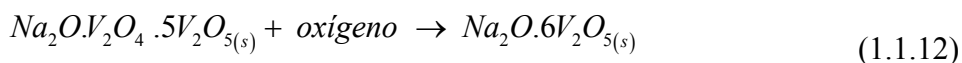
✓ Corrosividad de los depósitos

- El grado de agresividad o corrosividad mostrada por los distintos tipos de compuestos de vanadio, presentes en los depósitos de cenizas, es función de su capacidad de absorción de oxígeno.
- La máxima velocidad de corrosión y absorción de oxígeno, experimentada por diferentes vanadatos, se observa en aquellos que tienen una relación atómica V/Na=6 y el compuesto que mejor lo representa es el $Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$.

✓ Mecanismos de Corrosión por Vanadatos

- La reacción inicial entre un depósito y una superficie metálica es probablemente la formación de un producto de corrosión sólido que separa las fases reaccionantes.
- En corrosión en fase gaseosa, suponiendo que el producto de corrosión es estable, la corrosión procede solamente por difusión iónica a través del óxido protector.
- En la corrosión por depósitos, cuando una fase líquida se encuentra sobre el óxido protector, se debe tomar en cuenta la habilidad del depósito para disolver el óxido protector.
- La disolución puede llevarse a cabo de dos maneras, por disolución total o por disolución selectiva de los diferentes componentes del óxido.
- En el caso de disolución selectiva, la estructura del óxido protector puede debilitarse por la pérdida de algunos de sus componentes y puede ocurrir el agrietamiento y descostramiento del mismo dando por resultado una velocidad de corrosión mayor que en ambientes gaseosos.
- Al aumentar la temperatura la solubilidad de las especies gaseosas disminuye a grado tal que la difusión de las especies gaseosas a la interfase óxido-depósito debe ser baja.

- Se sugieren que el mecanismo de corrosión por compuestos de vanadio, se puede representar por las ecuaciones:

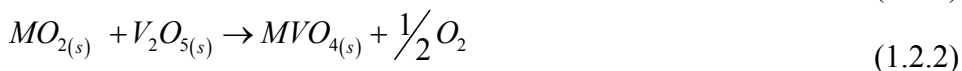


- En general se supone que los depósitos en estado fundido son oxidados en la interfase depósito-gas y posteriormente reducidos en la interfase metálica [6].

1.2. Formación de vanadatos de $Me_xV_yO_z$

Han sido reportados en la bibliografía diversos mecanismos de formación de vanadatos del tipo $Me_xV_yO_z$, los cuales se basan principalmente en la reacción entre un óxido metálico y el pentóxido de vanadio V_2O_5 , los cuales se mencionan a continuación [7, 8, 9, 10]:

En ambientes óxidos:



De acuerdo a lo que indica González Rodríguez [8] y Jones [10], las reacciones químicas de la forma que se presentan en las reacciones (1.2.1) a (1.2.4), dependen de la concentración de V_2O_5 . Además, de alguna forma la relación $Na/V < 1$, junto con el peso atómico de las especies vanadil vanadatos de sodio formadas en función de la temperatura puede favorecer la formación de vanadatos del tipo MVO_4 , MV_2O_6 y MV_2O_7 a partir de los óxidos metálicos; ya que probablemente bajo esas condiciones el óxido metálico tiene mayor oportunidad de reaccionar con alguna molécula de V_2O_5 contenida en algún vanadil vanadato. Mientras mayor sea el peso molecular del vanadil vanadato de sodio, mayor oportunidad tendrá el óxido metálico de reaccionar con el pentóxido de vanadio.

En el trabajo de Rocca y colaboradores [7], existe una tabla que presenta la dependencia de la relación de Na/V y M/V (Tabla 1-4), en la que se demuestra que la formación de vanadatos se ve mejor favorecida con relaciones $Na/V = 0.15$, ya que los únicos compuestos identificados en la difracción de rayos X es únicamente el óxido metálico y el vanadato correspondiente.

Tabla 1-4 Análisis de difracción de rayos X de diferentes óxidos fundidos después de 3 días a 850°C en aire (150 ppmw de SO₃) y en función también de la relación Na/V [7].

| Na/V | Ni/V ~ 2.25 | Mg/V ~ 3 |
|------|---|--|
| 0.15 | NiO–Ni ₃ V ₂ O ₈ | MgO–Mg ₃ V ₂ O ₈ |
| 1.5 | NiO–Ni ₃ V ₂ O ₈ | MgO–Na ₆ Mg(SO ₄) ₄ |
| | Na ₂ SO ₄ | NaMg ₄ (VO ₄) ₃ |
| 15 | Na ₂ SO ₄ | Na ₂ SO ₄ –MgO |
| | NiO | Mg ₂ V ₂ O ₇ –Na ₆ Mg(SO ₄) ₄ |
| | Ni ₃ V ₂ O ₈ | NaMg ₄ (VO ₄) ₃ |

Además, en base a los resultados presentados en [11], se puede demostrar la presencia de vanadatos a una temperatura de 900°C. En dicho trabajo, se presentan los compuestos encontrados por difracción de rayos X a muestras (Bare Superni 600, Stellite-6 y NiCrBSi) atacadas con un fundido con una concentración de 40% Na₂SO₄-60% V₂O₅, y destaca la presencia de vanadatos de hierro, níquel y cromo. La figura se presenta a continuación:

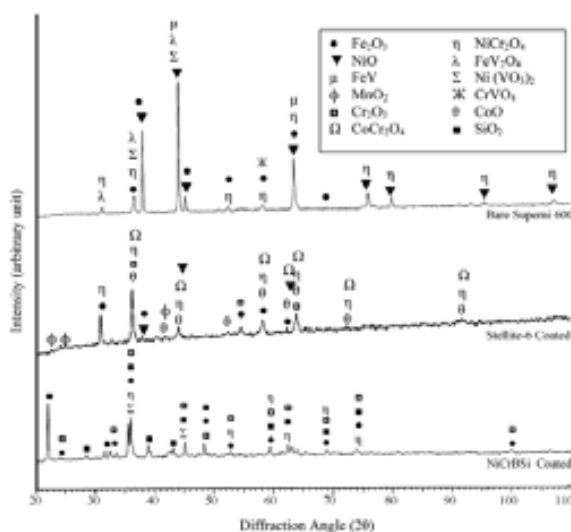


Figura 1-1 Análisis de difracción de rayos X a diferentes aleaciones atacadas [11].

A continuación se presenta una tabla que se presenta en [6], la cual indica que en una mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, el incremento en el peso molecular de los vanadil vanadatos se incrementa de manera directamente proporcional a la temperatura.

Tabla 1-5 Compuestos identificados al someter a tratamiento térmico la mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ [6].

| Temperatura de la mezcla 80%V ₂ O ₅ -20%Na ₂ SO ₄ | Compuestos identificados |
|---|--|
| 600°C | Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ , NaV ₆ O ₁₅ |
| 700°C | Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ , NaV ₆ O ₁₅ , NaV ₃ O ₈ , Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ |
| 800°C | Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ |
| 900°C | Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ |
| 1000°C | Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ |

No existe mucha información a cerca de reacciones entre óxidos de la forma MO_2 y vanadatos de sodio, pero de acuerdo a Jones [10] la formación de vanadatos de cerio a partir de $CeO_{2(s)}$ y $V_2O_{5(s)}$ ha mostrado cierta resistencia, esto se puede deber a las altas concentraciones de vanadio utilizado. Los fundidos de vanadio de relativamente baja actividad, (por ejemplo $NaVO_3$) pueden causar una reversión de fases en CeO_2 por un efecto de “mineralización” en las cuales no se han detectado reacciones del CeO_2 . Sin embargo, la termoquímica de los fundidos sulfato-vanadatos determinará que reacciones químicas se pueden llevar a cabo [10].

La tabla 1-6 muestra las reacciones que se pueden llevar a cabo entre diferentes óxidos dependiendo de las condiciones acidez. Se puede afirmar que los óxidos del tipo M_2O_3 , reaccionan con $NaVO_3$ y V_2O_5 , y los óxidos de tipo MO_2 reaccionan únicamente con V_2O_5 .

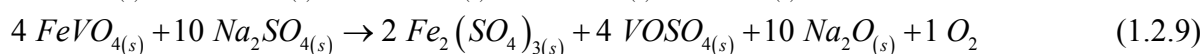
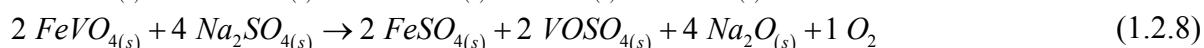
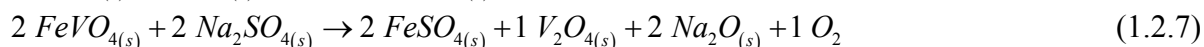
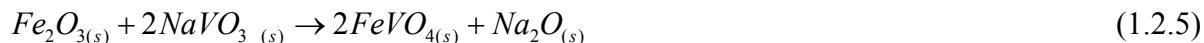
Tabla 1-6 Reacciones entre óxidos, vanadatos de sodio y V_2O_5 , en función de la acidez [10]¹.

| ---Incrementando la acidez---> | | | |
|--------------------------------|------------|----------|------------|
| | Na_3VO_4 | $NaVO_3$ | V_2O_5 |
| Y_2O_3 | NR | YVO_4 | YVO_4 |
| CeO_2 | NR | NR | $CeVO_4$ |
| ZrO_2 | NR | NR | ZrV_4O_7 |

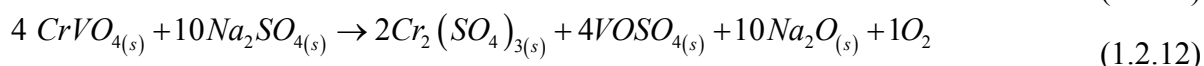
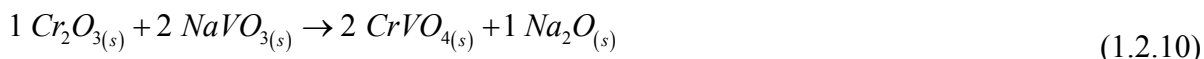
NR= No existe reacción

En este trabajo, como una propuesta de mecanismo para la formación de vanadatos del tipo MVO_4 , MV_2O_6 y MV_2O_7 a partir de sus respectivos óxidos y/o sulfatos metálicos se consideran las siguientes reacciones químicas para ($M = Fe, Cr, Al, Ni, Si$).

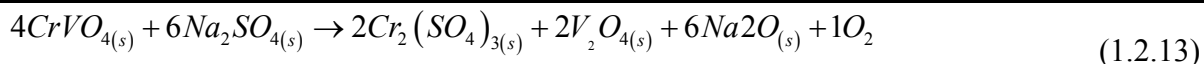
Para la formación de vanadato de hierro ($FeVO_4$):



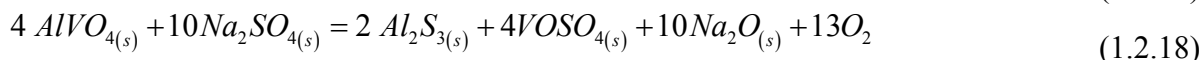
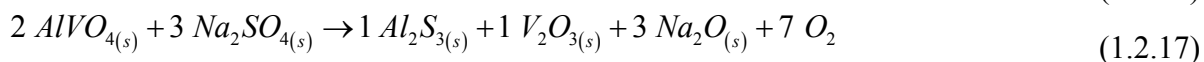
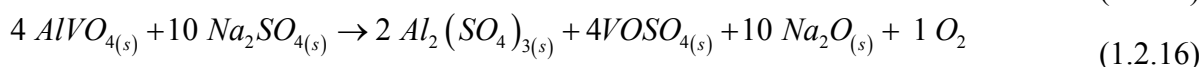
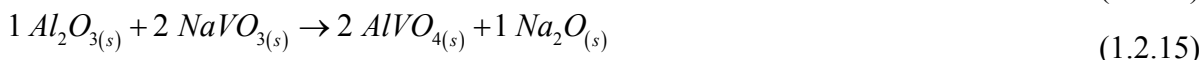
Para la formación de vanadato de cromo ($CrVO_4$):



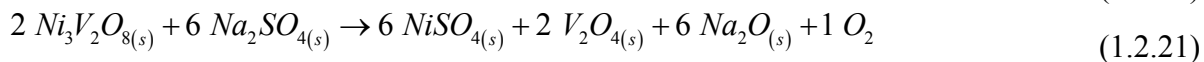
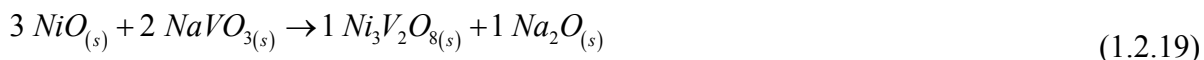
¹ Tabla resumida



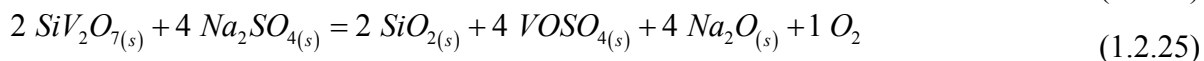
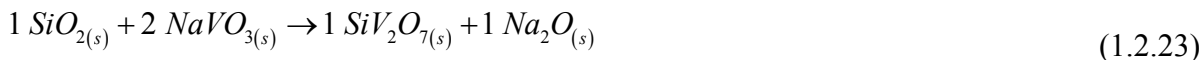
Para la formación de vanadato de aluminio ($AlVO_4$):



Para la formación de vanadato de níquel ($Ni_3V_2O_8$):



Para la formación de vanadato de silicio (SiV_2O_7):



Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



2. Termodinámica y Diagramas de fases

En todas las áreas de tecnología de materiales existe un incremento en la necesidad de hacer uso de los métodos más eficientes de proceso y transformación con la finalidad de que sean contrarrestados la disminución de recursos y el incremento de los precios de las materias primas. El reciclaje de materiales se ha incrementado considerablemente y el uso de métodos alternativos de producción deben ser explotados en el desarrollo de nuevos materiales. Al respecto, Nutting en 1977 expresó claramente en su discurso presidencial para la *Metals Society*, que un conocimiento exacto y fidedigno de múltiples diagramas de equilibrio es, sin duda, un requisito importante en la industria metalúrgica [66].

Típicamente, un diagrama de estabilidad de fases se asocia con una gráfica que tiene como variables la temperatura y la composición. Otras variables, como la presión parcial de un componente en el sistema, pueden darse explícitamente en un diagrama de fases: por ejemplo, como una línea indicando una presión parcial de un componente volátil. En otros casos la presión parcial puede utilizarse como una variable. Los campos de estabilidad de las fases condensadas pueden representarse en términos del potencial químico de uno o más de sus componentes. El conocimiento del estado de equilibrio de un sistema químico dadas ciertas condiciones es un punto de partida útil para la síntesis de ciertos materiales, para el procesamiento del material y en general para consideraciones relacionadas a la estabilidad del material.

Un diagrama de fases es la representación geométrica de un equilibrio entre fases. Existen tres tipos básicos de diagramas de fases bidimensionales que resultan de acoplar cantidades termodinámicas. En el primer tipo, dos funciones potenciales son graficadas una contra la otra, por ejemplo los diagramas Presión-Temperatura (P-T) para una sustancia pura, el potencial químico de un componente gaseoso en equilibrio con dos fases condensadas contra la Temperatura (μ -T). El segundo tipo resulta de la graficación de una función potencial (P- μ -T, etc.) y dos variables extensivas, como por ejemplo los diagramas Temperatura-Concentración. En el tercer tipo, las cantidades de dos variables extensivas se grafican una contra la otra, como sucede en el diagrama de estabilidad de fases, y en la representación isotérmica de un sistema ternario en el triángulo de fases de Gibbs. Todos los tipos de diagramas de fases pueden transformarse uno en otro.

Las bases termodinámicas para el cálculo del equilibrio de fases fueron completamente establecidas a inicios del siglo pasado, y a pesar de nuevas contribuciones importantes en años recientes, el desarrollo de los modelos necesarios de cálculo y técnicas de cálculo se han mantenido. Lo que sí ha cambiado de manera significativa es el desarrollo de técnicas computacionales, las cuales han aplicado los principios termodinámicos en el cálculo de diagramas de fases para diferentes tipos de sistemas. Con los datos termoquímicos adecuados, la computadora puede realizar los cálculos de manera rápida y eficiente [66].

El concepto de un sistema heterogéneo implica el concepto de fase. Fase es toda porción de un sistema con la misma estructura o arreglo atómico, con aproximadamente la misma composición y propiedades en todo el material que la constituye y con una interfase definida con toda fase vecina. Puede tener uno ó varios componentes. Debe diferenciarse del concepto de componente, que se



refiere al tipo de material que puede distinguirse de otro por su naturaleza de sustancia química diferente. Por ejemplo, una solución es un sistema homogéneo (una sola fase) está constituida por al menos dos componentes. Por otro lado, una sustancia pura (un solo componente) puede aparecer en dos de sus estados físicos en determinadas condiciones y así identificarse dos fases con diferente organización atómica y propiedades cada una y con una clara superficie de separación entre ellas (interfase). Los equilibrios entre fases pueden corresponder a los más variados tipos de sistemas heterogéneos: un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto en exceso, dos líquidos parcialmente solubles el uno en el otro, dos sólidos totalmente solubles en equilibrio con su fase fundida, dos sólidos parcialmente solubles en equilibrio con un compuesto formado entre ellos, etc. El objetivo es describir completamente el sistema.

La mayoría de los diagramas de fase han sido construidos según condiciones de equilibrio para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de materiales. A partir de los diagramas de fase se puede obtener información como:

- ✓ Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de equilibrio.
- ✓ Averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento (ó compuesto) en otro.
- ✓ Determinar la temperatura en la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación.
- ✓ Conocer la temperatura a la cual comienzan a fundirse diferentes fases.

Los datos termodinámicos de reacciones entre los materiales y su ambiente pueden ser mejor representados por alguno de los diversos tipos de diagramas de estabilidad de fases. Los gráficos proveen la misma información que las ecuaciones matemáticas, sin embargo, los diagramas pueden mostrar relaciones inesperadas que proporcionen nuevos puntos de vista para la resolución de un problema. Varios tipos de representaciones gráficas enfatizan diferentes aspectos de la información y, por tanto, se adaptan bien sólo a un problema específico. La Figura 2-1 es una representación esquemática de cada uno de los diversos tipos de diagramas que se pueden encontrar en la literatura. Probablemente el tipo de gráfico más común para la representación de datos termodinámicos es *el diagrama de equilibrio de fases*. Los diagramas se basan en la regla de las fases de Gibbs, la cual relaciona los estados físicos de una mezcla con el número de sustancias (componentes), que forman parte de la mezcla y con las condiciones de presión y/o temperatura [23].

Un tipo de diagrama interesante es el que representa gráficamente la energía libre estándar de formación de los productos entre un determinado metal y un mol de oxígeno como función de la temperatura a una presión constante. Este se denomina Diagrama de Ellingham. En la intersección en el eje de la temperatura $T = 0$ K, se encuentra el valor de la ΔH , y la pendiente es el $-\Delta S$.

Muchos casos de corrosión se llevan a cabo en medios acuosos. En tal caso, el pH del sistema viene a ser importante. Pourbaix, fue el primero en sugerir el uso gráficos de potencial redox (E) vs. pH para predecir la dirección de una reacción las fases presentes. Estos gráficos son



OBJETIVO

Investigar el comportamiento termoquímico de las especies FeVO_4 , CrVO_4 , AlVO_4 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y SiV_2O_7 entre las temperaturas de 500 a 1000°C, implementando la metodología termodinámica para la construcción de diagramas de estabilidad de fases a través de un sistema de cálculo que nos permita elaborar los diagramas de estabilidad de fases de los sistemas Na-V-S-O-M (M=Fe, Cr, Al, Ni y Si).

JUSTIFICACIÓN

Debido a que el proceso de corrosión por sales fundidas es dependiente de la composición química del fundido y de las condiciones ambientales, el conocimiento detallado de la química y termodinámica de las especies agresivas que se forman contribuirá a un mejor entendimiento del proceso de corrosión.

Cuando se carecen de datos cinéticos, una buena alternativa para comprender el comportamiento termodinámico de determinadas especies químicas es a través de los diagramas de estabilidad de fases. Actualmente existen una gama de paquetes informáticos (software) especializados en el cálculo de diagramas de estabilidad de fases, que se basan en la termodinámica de las reacciones químicas y por medio de una base de datos termodinámicos permiten realizar el cálculo de diferentes tipos de diagramas de fases. FactSage©, Thermo Calc© y HSC Chemistry© son tres paquetes que se han especializado en el cálculo de diagramas de estabilidad de fases, pero para este trabajo de tesis se optó por desarrollar un sistema de cálculo para diagramas de estabilidad de fases propio.

Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



INTRODUCCIÓN

Muchos sistemas ingenieriles importantes (turbinas de gas, generadores de vapor, incineradores, diferentes procesos petroquímicos) operan a altas temperaturas (entre 600 y 1000°C) e involucran el contacto de materiales metálicos o cerámicos con gases de combustión y otros oxidantes que contienen impurezas inorgánicas. En cuanto los gases se van enfriando pueden condensar películas de sal fundida sobre los materiales para generar una condición altamente corrosiva.

Debido a que la disponibilidad de combustibles fósiles de alta calidad (bajo contenido de azufre y sales) es cada vez más limitada, y como en el mundo se busca incinerar desechos sólidos y crear procesos de conversión de energía más eficientes, etc., la ocurrencia y daño por la corrosión por sales fundidas tiende a incrementar. Independientemente del tipo y modo de deposición de la sal, una película de sal fundida puede provocar una degradación por corrosión severa de los materiales a una velocidad tal que excede la de oxidación en aire a la misma temperatura.

Los factores más importantes a cerca de la corrosión por sales fundidas son:

- ✓ Las sales fundidas son conductores electrolíticos tales que el ataque debe ser de naturaleza electroquímica.
- ✓ Las sales fundidas de oxianiones (sulfatos, carbonatos, nitratos, etc.) exhiben un comportamiento ácido base y
- ✓ Las aleaciones metálicas virtualmente no tienen un régimen de estabilidad termodinámica mutua con una sal fundida, de manera que un producto de corrosión se debe formar por el contacto de la sal con el sustrato metálico.

Una forma de contrarrestar los efectos de la corrosión por sales fundidas es logrando que sobre los sustratos metálicos se pueda formar una costra de óxido con baja velocidad de crecimiento, compacta y solo ligeramente soluble en el fundido. Sin embargo, se ha demostrado que los iones de vanadato incrementan drásticamente la solubilidad ácida de cualquier óxido, impidiendo con ellos que los óxidos protectores de las aleaciones crezcan como capas densas, adherentes y protectoras.

El desempeño de los materiales en tales ambientes dependerá de la funcionalidad de las costras de óxidos protectores que se desarrollen sobre ellos. Es decir las costras de óxidos deberán estar libres de imperfecciones estequiométricas, poros, grietas, esfuerzos y además deben ser resistentes al descostramiento y ser estables en el ambiente de servicio. Sin embargo, es casi imposible desarrollar costras ideales ya que estas son susceptibles principalmente a falla por fractura o descostramiento a alta temperatura. En algunas situaciones, tales fallas se reforman y se mantiene la protección. Sin embargo, si la aleación se ha agotado en cromo, aluminio y /o silicio (elementos formadores de óxidos protectores), entonces se pueden formar óxidos del metal base menos protectores acelerando el proceso de degradación.

Fundamentado en lo anterior, en este trabajo se realizará el análisis termoquímico mediante el cálculo de diagramas de estabilidad de fases entre 500°C y 1000°C de los sistemas Na-V-S-O-M

(M=Fe, Cr, Ni, Si, Al) en función de la actividad del $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ y presión parcial de O_2 disuelto en sales fundidas como sulfato de sodio y sales de vanadio que son especies agresivas que pueden encontrarse en condiciones de operación normal de generadores de vapor y turbinas que utilizan combustibles fósiles y que son la causa de la ocurrencia de fallas e indisponibilidad de los equipos por la interacción de estas especies con los materiales de construcciones de los elementos de intercambio de calor y/o estructurales. Esta información será utilizada para caracterizar los mecanismos de corrosión de materiales ingenieriles en sales de vanadio mediante el empleo de sensores electroquímicos de la actividad del $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ y la presión parcial de O_2 disuelto en las sales fundidas.

Para el cálculo de diagramas de estabilidad de fases, actualmente existe una gama de paquetes informáticos (software) especializados los cuales se basan en la termodinámica de las reacciones químicas y principalmente una base de datos termodinámicos estructurada a medida. Tales paquetes informáticos cuentan con diversas sub-rutinas que permiten el cálculo de diferentes tipos de diagramas de fases, entre los que destacan los de Presión-Temperatura (P-T), Temperatura-Concentración (T-C), diagramas binarios, ternarios, etc., principalmente. Son principalmente tres paquetes que se han especializado en el cálculo de diagramas de estabilidad de fases (FactSage©, Thermo Calc© y HSC Chemistry©) de sistemas en reacción, aunque desafortunadamente son económicamente no redituables para este trabajo de tesis, por lo cual se optó por diseñar un sistema de cálculo para diagramas de estabilidad de fases.

En 1990 fue publicado un algoritmo para el cálculo de diagramas de estabilidad de fases, el cual se basa en encontrar los vértices que conforman el polígono cuya área es la predominante para una especie determinada en un sistema. El algoritmo encuentra todos los puntos triples existentes en un sistema por medio del método Simplex Revisado (*revised simplex method*), el cual encuentra las soluciones óptimas de un conjunto de desigualdades (tales desigualdades surgen de las reacciones químicas del sistema que contienen a una especie determinada), dichas soluciones son los puntos que conforman el conjunto de vértices del polígono mencionado anteriormente. En la misma publicación, se menciona que dicho algoritmo arroja como resultados una serie de puntos triples existentes en el sistema, y se da a entender que en base a ellos se grafica el diagrama de estabilidad de fases.

En este trabajo de tesis se propone un nuevo algoritmo, que de igual manera que el mencionado anteriormente encuentra los puntos triples existentes en un sistema de reacciones químicas con la diferencia de que en vez de utilizar un método totalmente matemático (como lo es el método Simplex Revisado), la búsqueda de los puntos triples se realiza por medio de las relaciones existentes entre los reactivos y productos de dichas reacciones químicas, tomando en cuenta que cada reacción química representa una línea del polígono que limitará a una serie de especies químicas determinada.

De acuerdo a los fundamentos termodinámicos es notorio lo indispensable que resulta conocer los datos termoquímicos de compuestos puros, ya que a partir de ellos se encuentra la solución a la minimización de la energía libre de Gibbs (GEM, Gibbs Energy Minimization), método en el que se basa la formulación de diagramas de estabilidad de fases.



Aunque existen fuentes de datos termoquímicos gratuitas y artículos publicados que brindan una cantidad de información considerable, como los citados en [24, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 45, 46, 47, 48], desafortunadamente no existe información específica a cerca de toda la gama de M-vanadatos (M=Fe, Cr, Ni, Si, Al), por lo cual se ha recurrido a la correlación de propiedades termoquímicas por medio de la regla de Neuman-Kopp, para determinar las capacidades caloríficas, entalpías de formación, y energías libres de Gibbs de compuestos sólidos.

La regla de Neuman-Kopp tiene un alto grado de confiabilidad tanto a alta como a baja temperatura [39, 42], y ha sido utilizada para aproximar otras propiedades como son la entropía y la entalpía estándar con un porcentaje de error entre 5% y 10 %.

En el primer capítulo de esta tesis, se hablará de la degradación de los materiales desde el punto de vista de las reacciones químicas que se llevan a cabo en un ambiente en el que juegan un papel importante las impurezas de los combustibles, como Níquel, Hierro, y principalmente el vanadio.

En los capítulos 2 y 3, se detallarán aspectos relacionados con los conceptos termodinámicos para la construcción de los diagramas de estabilidad de fases. Se hará referencia a las fuentes de datos termodinámicos en la que se menciona como a través del tiempo se han generado diversas formas y estándares para representar los datos termoquímicos de especies puras, lo cual resulta de vital importancia para la estandarización de sistemas informáticos que utilizan dichos datos, ya que con ello, cualquier actualización de los mismos se puede realizar de manera ordenada y precisa. Actualmente se ha generalizado el uso de los polinomios NASA de 9 términos, el cual se ha adoptado para el desarrollo del Sistema de Cálculo para Diagramas de Estabilidad de Fases (SCPDEF).

En el capítulo 4, se detallarán aspectos del algoritmo propuesto para la identificación de puntos triples, a través de los cuales se puede definir las fronteras entre las áreas de estabilidad. Además se presentaran los formularios del Sistema de Cálculo por medio de los cuales se hace la entrada de las variables que serán utilizadas para construir un diagrama determinado.

El capítulo 5 está dedicado a la presentación de resultados, primeramente se presentará los fundamentos de correlación de los datos termoquímicos para los vanadatos de hierro, cromo, aluminio, níquel y silicio, después se presenta una comparación entre los diagramas de estabilidad de fases generados por el SCPDEF y los que se presentan en la bibliografía. Posteriormente se presentan los diagramas de estabilidad de fases para los sistemas M-Na-V-S-O (M=Fe, Cr, Ni, Si, Al), en un rango de temperaturas que va de los 500°C a 1000°C. Por último, se presenta la metodología del cálculo de concentraciones de equilibrio a partir de una solución Oxido Metálico-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄, intentando simular el efecto de un depósito.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones de acuerdo a los resultados obtenidos y ciertas recomendaciones para la construcción de un diagrama de estabilidad de fases con el SCPDEF desde cero.



1. Degradación de Materiales

El vanadio es un elemento disperso en la naturaleza y los minerales que lo contienen al menos en 0.1 % en peso son considerados como prometedoras materias primas para su extracción a escala industrial [3].

El vanadio fue uno de los primeros metales pesados identificado estructuralmente en el petróleo crudo, su concentración se puede definir por medio de espectrometría de absorción atómica [2]. El contenido de vanadio es mayor que el de otros metales en el petróleo, llega a ser de al menos 0.01% en peso. Gran parte del contenido de vanadio se concentra en resinas y asfaltenos (del 78 al 100% de los átomos de V contenidos en el petróleo crudo), y solo una pequeña parte se queda en otras fracciones como lo son las impurezas heteroatómicas (el 22% de los átomos de V se encuentra en productos nafténicos). La distribución de átomos de vanadio entre los diversos componentes de petróleo depende de la naturaleza química de las sustancias resino-asfaltenicas [1].

Durante la destilación del petróleo crudo, algunos compuestos del tipo vanadil-porfirinas se conducen a los destilados, un complejo metálico-porfirinico se ha detectado en las fracciones de destilación entre los 250 y 300°C [2]. De acuerdo a ciertos experimentos que consisten en un tratamiento térmico al petróleo crudo en un lapso entre 1 y 3 horas, se puede concluir que la concentración de vanadio en aceites pesados disminuye, mientras que la concentración de vanadio en el coque incrementa. Tal cambio se puede notar en los datos de la tabla 1-1, en la cual se presenta el contenido de vanadio en el aceite pesado (“tars”) - coque, la temperatura de reacción y el tiempo de duración del tratamiento térmico.

La tabla 1-2 es una tabla comparativa de las diferentes composiciones y propiedades físicas de diversos petróleos crudos a nivel internacional, en el cual se hace notar que el crudo Maya de México ocupa el primer lugar en contenido de níquel y vanadio.

El vanadio contenido en el petróleo es altamente corrosivo, teniendo efectos adversos en los equipos que requieren el consumo de combustibles derivados del mismo [2]. La presencia de vanadio en el petróleo y sus productos causan la corrosión de componentes ingenieriles y plantas de potencia que utilizan Diesel y otros combustibles fósiles. Las cenizas formadas durante la combustión, llegan a tener un mayor contenido de pentóxido de vanadio que otros minerales industriales [1].

Muchos sistemas ingenieriles importantes operan a altas temperaturas (650 y 1100°C) e involucran el contacto de metales o materiales cerámicos con gases de combustión u otros gases oxidantes que contienen impurezas inorgánicas, como por ejemplo, turbinas de gas, generadores de vapor, incineradores y numerosos procesos petroquímicos. Debido a que estos gases son enfriados, se puede llegar a condensar una capa delgada de sales fundidas [5].

Las aleaciones y compuestos cerámicos pueden presentar corrosión acelerada a altas temperaturas cuando sus superficies son recubiertas con una capa delgada de sal fundida en un ambiente oxidante. Debido a su alta estabilidad termodinámica, los sulfatos alcalinos fundidos se

depositan frecuentemente sobre sustratos calientes como productos de los gases de combustión o también por la oxidación de metales pesados contaminantes del combustible empleado, tales como el vanadio [5].

Tabla 1 1 Dependencia del contenido de vanadio y níquel en residuos de vacío y coque de la termólisis de aceite pesado (p.e. 540°C) a una temperatura y tiempos de tratamiento térmico [4].

| T, °C | τ, min | Residuo al Vacío (p.e. 540°C) | | | | | Coke | | | | |
|-------|--------|-------------------------------|----------------------------|------|---|------|---------------------|------|------|---|------|
| | | Contenido, % de tar | [V] | [Ni] | Proporción de contenido inicial en tar, % | | Contenido, % de tar | [V] | [Ni] | Proporción de contenido inicial en tar, % | |
| | | | x 10 ² , % peso | [V] | [Ni] | [V] | | [Ni] | [V] | [Ni] | |
| 400 | 60 | 55.2 | 2.5 | 0.8 | 83.3 | 80.0 | 0.5 | - | - | - | - |
| 410 | | 45.2 | 3.1 | 0.9 | 83.9 | 74.5 | 0.8 | - | - | - | - |
| 420 | | 31.3 | 3.8 | 1.2 | 86.9 | 69.1 | 1.6 | 9.7 | 3.3 | 13.1 | 27.3 |
| 425 | | 24.5 | 2.6 | 0.6 | 31.7 | 27.3 | 4.3 | 5.7 | 2.0 | 68.3 | 45.5 |
| 430 | | 9.4 | 2.7 | 0.5 | 28.3 | 6.6 | 10.3 | 6.4 | 1.9 | 71.7 | 93.4 |
| 425 | 30 | 39.6 | 3.6 | 1.0 | 85.4 | 72.7 | 0.6 | - | - | - | - |
| | 60 | 31.3 | 3.8 | 1.2 | 86.9 | 74.5 | 1.6 | 9.7 | 3.3 | 13.1 | 27.3 |
| | 120 | 21.9 | 4.0 | 1.4 | 58.8 | 55.4 | 11.4 | 5.3 | 2.2 | 41.2 | 44.6 |
| | 180 | 14.9 | 1.6 | 0.5 | 21.8 | 23.1 | 15.8 | 5.4 | 1.6 | 78.2 | 76.9 |

La Tabla 1 2 muestra notablemente que el crudo mexicano Maya es el que contiene mas partes por millón de níquel y vanadio en comparación con otros crudos a nivel internacional.

Tabla 1-2 Diferentes composiciones de residuo y propiedades físicas de petróleo crudo a nivel internacional.

| Crudo | Gravedad (°API) | Ni + V (ppm) | S (% peso) | C-residuo (% peso) | Rendimiento de residuo (% vol de crudo) | |
|-----------------------|-----------------|--------------|------------|--------------------|---|------------|
| | | | | | AR, 343°C+ | VR, 565°C+ |
| | | | | | Alaska, costa norte | 14.9 |
| Arabia, Safaniya | 13.0 | 125 | 4.3 | 12.8 | 53.8 | 23.2 |
| Canadá, Athabasca | 5.8 | 374 | 5.4 | 15.3 | 85.3 | 51.4 |
| Canadá, lago frío | 6.8 | 333 | 5.0 | 15.1 | 83.7 | 44.8 |
| California, Hondo | 7.5 | 489 | 5.8 | 12.0 | 67.2 | 44.3 |
| Iraní | - | 197 | 2.6 | 9.9 | 46.7 | - |
| Kuwait, Export | 15.0 | 75 | 4.1 | 11.0 | 45.9 | 21.8 |
| México, Maya | 7.9 | 620 | 4.7 | 15.3 | 56.4 | 31.2 |
| Mar Norte, Ekofisk | 20.9 | 6 | 0.4 | 4.3 | 25.2 | 13.2 |
| Venezuela, Bachaquero | 9.4 | 509 | 3.0 | 14.1 | 70.2 | 38 |

1.1. Corrosión a alta temperatura

En los diversos sistemas ingenieriles que queman aceite residual de petróleo (combustóleo) se presentan del lado de los gases dos fenómenos de corrosión característicos:

- ✓ Corrosión por cenizas del combustible, y
- ✓ corrosión por condensación de ácido sulfúrico

Debido a que ambos fenómenos son causados por la reacción de los compuestos de vanadio, azufre y sodio (presentes como impurezas en las cenizas del combustible) con las superficies de calentamiento, tales problemas de corrosión no se presentan en calderas que queman combustibles más ligeros (diesel, gas).

El contenido de cenizas del combustible generalmente es menor al 0.2%, sin embargo, aún estas pequeñas cantidades de ceniza pueden ocasionar problemas de corrosión catastrófica a alta temperatura. Generalmente en combustibles de uso normal en otros países, el contenido de vanadio y azufre es menor a 300 ppm y a 3.4% (en peso), respectivamente. Sin embargo, algunos combustibles, específicamente los mexicanos, tienen cantidades más altas de estas impurezas, por lo que es común esperar mayor liberación de cenizas durante el quemado del combustible y por consecuencia problemas de corrosión a alta temperatura más severos.

Se puede encontrar un estudio detallado de los mecanismos, reacciones químicas y electroquímicas que se llevan a cabo en el proceso de corrosión a alta temperatura en [6] las cuales pueden resumirse en lo siguiente:

- ✓ Efectos de la composición del combustible sobre la composición de los depósitos
 - Con combustibles con alto contenido de vanadio se forman depósitos con un contenido de vanadio de 85% como $V_2O_{5(s)}$. Con combustibles con un contenido “normal” de vanadio se forman depósitos que contienen un 30% de vanadio pero el contenido de sodio y azufre se incrementa.
 - Los depósitos son ricos en V, Na, S, Ni y Fe, en forma de óxidos y/o combinados entre sí.
 - Los compuestos que comúnmente se encuentran en los depósitos se presentan en la tabla 1-3.
 - El mecanismo por el cual el vanadio está presente en los depósitos de caldera se debe a la condensación del pentóxido de vanadio sobre las superficies metálicas. Una vez depositado, el pentóxido de vanadio puede reaccionar con otras especies de Na, y O_2 formando compuestos altamente corrosivos y de punto de fusión más bajo que los compuestos de origen.
- ✓ Mecanismos de formación de depósitos
 - La formación de los depósitos se origina desde la combustión misma del combustible, se puede establecer la siguiente secuencia de reacciones:
 1. Reacciones primarias de los constituyentes de las cenizas después de la combustión de todo el carbón.

2. Reacciones secundarias en el seno de los gases de combustión entre la zona de la flama y las superficies de deposición, en las que la reacción se da entre partículas sólidas (de acuerdo a su tamaño) y SO₂ o SO₃ y entre constituyentes de las cenizas en fase vapor y SO₂ y SO₃.
3. Reacciones terciarias en las superficies de deposición, donde las reacciones entre las cenizas depositadas y el metal son importantes.

Tabla 1-3 Puntos de fusión de algunos compuestos encontrados en depósitos producidos en corrosión a alta temperatura [6].

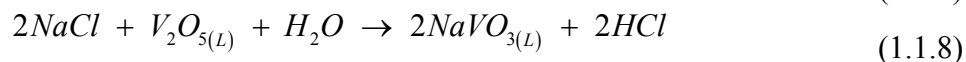
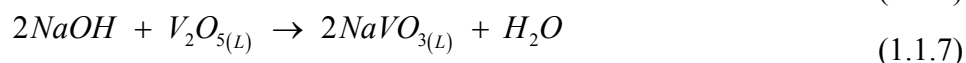
| Compuesto | P.F.(°C) | Compuesto | P.F.(°C) |
|---|----------|---|----------|
| V ₂ O ₃ | 1970 | V ₂ O ₄ | 1971 |
| V ₂ O ₅ | 690 | Na ₂ O.V ₂ O ₅ | 630 |
| 2Na ₂ O.3V ₂ O ₅ | 565 | 2Na ₂ O.V ₂ O ₅ | 640 |
| 2Na ₂ O.3V ₂ O ₅ | 565 | 3Na ₂ O.V ₂ O ₅ | 850 |
| 10Na ₂ O.7V ₂ O ₅ | 573 | Na ₂ O.V ₂ O ₄ .5V ₂ O ₅ | 625 |
| 5Na ₂ O.V ₂ O ₄ .11V ₂ O ₅ | 535 | NaVO ₃ | 560 |
| Fe ₂ O ₃ .2V ₂ O ₅ | 855 | Fe ₂ O ₃ .V ₂ O ₅ | 860 |
| 2NiOV ₂ O ₅ | 900 | 3NiOV ₂ O ₅ | 900 |
| CrVO ₄ | 810 | FeVO ₄ | 760 |
| Ni ₂ V ₂ O ₇ | 820 | Na ₂ SO ₄ | 884 |
| Fe ₂ O ₃ | 1565 | NiO | 2090 |
| Na ₂ S ₂ O ₇ | 400 | Na ₃ Fe(SO ₄) ₃ | 538 |
| NiSO ₄ | 840 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 480 |
| Ni ₃ S ₂ | 790 | NaCl | 800 |

- Algunos mecanismos de reacción propuestos en los que intervienen las impurezas del combustible en la zona de alta temperatura para la formación de los depósitos son:

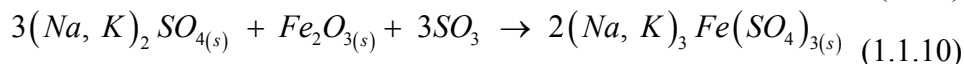
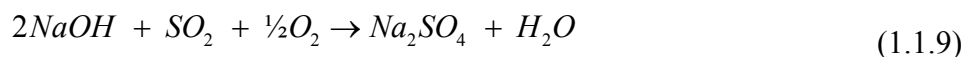
- *vanadio-oxígeno:*



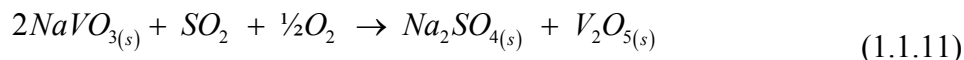
- *Sodio-vanadio:*



▪ *Sodio-Azufre:*



▪ *vanadio-Azufre:*



- Como se observa la corrosión es causada por la presencia de impurezas del combustible y además una vez que los compuestos resultantes se depositan sobre las superficies de calentamiento, estos continúan reaccionando entre ellos o bien con los gases de combustión.

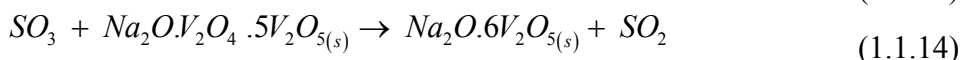
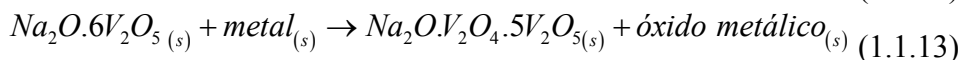
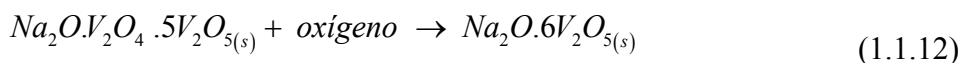
✓ Corrosividad de los depósitos

- El grado de agresividad o corrosividad mostrada por los distintos tipos de compuestos de vanadio, presentes en los depósitos de cenizas, es función de su capacidad de absorción de oxígeno.
- La máxima velocidad de corrosión y absorción de oxígeno, experimentada por diferentes vanadatos, se observa en aquellos que tienen una relación atómica V/Na=6 y el compuesto que mejor lo representa es el $Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$.

✓ Mecanismos de Corrosión por Vanadatos

- La reacción inicial entre un depósito y una superficie metálica es probablemente la formación de un producto de corrosión sólido que separa las fases reaccionantes.
- En corrosión en fase gaseosa, suponiendo que el producto de corrosión es estable, la corrosión procede solamente por difusión iónica a través del óxido protector.
- En la corrosión por depósitos, cuando una fase líquida se encuentra sobre el óxido protector, se debe tomar en cuenta la habilidad del depósito para disolver el óxido protector.
- La disolución puede llevarse a cabo de dos maneras, por disolución total o por disolución selectiva de los diferentes componentes del óxido.
- En el caso de disolución selectiva, la estructura del óxido protector puede debilitarse por la pérdida de algunos de sus componentes y puede ocurrir el agrietamiento y descostramiento del mismo dando por resultado una velocidad de corrosión mayor que en ambientes gaseosos.
- Al aumentar la temperatura la solubilidad de las especies gaseosas disminuye a grado tal que la difusión de las especies gaseosas a la interfase óxido-depósito debe ser baja.

- Se sugieren que el mecanismo de corrosión por compuestos de vanadio, se puede representar por las ecuaciones:

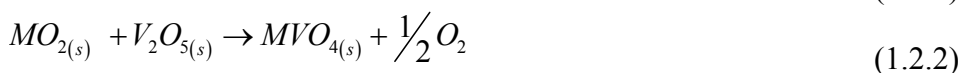


- En general se supone que los depósitos en estado fundido son oxidados en la interfase depósito-gas y posteriormente reducidos en la interfase metálica [6].

1.2. Formación de vanadatos de $Me_xV_yO_z$

Han sido reportados en la bibliografía diversos mecanismos de formación de vanadatos del tipo $Me_xV_yO_z$, los cuales se basan principalmente en la reacción entre un óxido metálico y el pentóxido de vanadio V_2O_5 , los cuales se mencionan a continuación [7, 8, 9, 10]:

En ambientes óxidos:



De acuerdo a lo que indica González Rodríguez [8] y Jones [10], las reacciones químicas de la forma que se presentan en las reacciones (1.2.1) a (1.2.4), dependen de la concentración de V_2O_5 . Además, de alguna forma la relación $Na/V < 1$, junto con el peso atómico de las especies vanadil vanadatos de sodio formadas en función de la temperatura puede favorecer la formación de vanadatos del tipo MVO_4 , MV_2O_6 y MV_2O_7 a partir de los óxidos metálicos; ya que probablemente bajo esas condiciones el óxido metálico tiene mayor oportunidad de reaccionar con alguna molécula de V_2O_5 contenida en algún vanadil vanadato. Mientras mayor sea el peso molecular del vanadil vanadato de sodio, mayor oportunidad tendrá el óxido metálico de reaccionar con el pentóxido de vanadio.

En el trabajo de Rocca y colaboradores [7], existe una tabla que presenta la dependencia de la relación de Na/V y M/V (Tabla 1 4), en la que se demuestra que la formación de vanadatos se ve mejor favorecida con relaciones $Na/V=0.15$, ya que los únicos compuestos identificados en la difracción de rayos X es únicamente el óxido metálico y el vanadato correspondiente.

Tabla 1-4 Análisis de difracción de rayos X de diferentes óxidos fundidos después de 3 días a 850°C en aire (150 ppmw de SO3) y en función también de la relación Na/V [7].

| Na/V | Ni/V ~ 2.25 | Mg/V ~ 3 |
|------|---|--|
| 0.15 | NiO–Ni ₃ V ₂ O ₈ | MgO–Mg ₃ V ₂ O ₈ |
| 1.5 | NiO–Ni ₃ V ₂ O ₈ | MgO–Na ₆ Mg(SO ₄) ₄ |
| | Na ₂ SO ₄ | NaMg ₄ (VO ₄) ₃ |
| 15 | Na ₂ SO ₄ | Na ₂ SO ₄ –MgO |
| | NiO | Mg ₂ V ₂ O ₇ –Na ₆ Mg(SO ₄) ₄ |
| | Ni ₃ V ₂ O ₈ | NaMg ₄ (VO ₄) ₃ |

Además, en base a los resultados presentados en [11], se puede demostrar la presencia de vanadatos a una temperatura de 900°C. En dicho trabajo, se presentan los compuestos encontrados por difracción de rayos X a muestras (Bare Superni 600, Stellite-6 y NiCrBSi) atacadas con un fundido con una concentración de 40% Na₂SO₄-60% V₂O₅, y destaca la presencia de vanadatos de hierro, níquel y cromo. La figura se presenta a continuación:

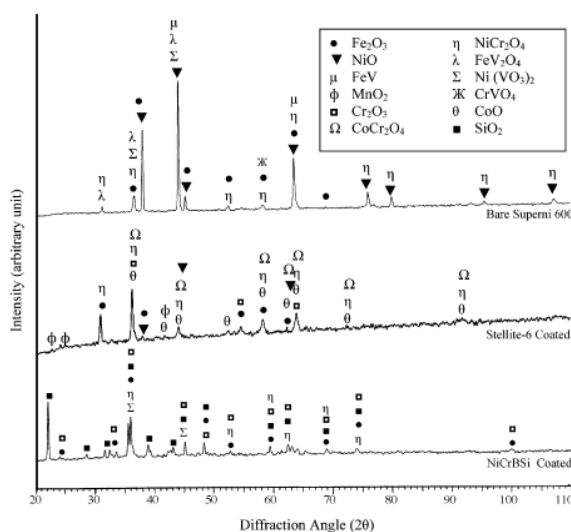


Figura 1-1 Análisis de difracción de rayos X a diferentes aleaciones atacadas [11].

A continuación se presenta una tabla que se presenta en [6], la cual indica que en una mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, el incremento en el peso molecular de los vanadil vanadatos se incrementa de manera directamente proporcional a la temperatura.

Tabla 1-5 Compuestos identificados al someter a tratamiento térmico la mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ [6].

| Temperatura de la mezcla 80%V ₂ O ₅ -20%Na ₂ SO ₄ | Compuestos identificados |
|---|--|
| 600°C | Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ , NaV ₆ O ₁₅ |
| 700°C | Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ , NaV ₆ O ₁₅ , NaV ₃ O ₈ , Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ |
| 800°C | Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ |
| 900°C | Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ |
| 1000°C | Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ |

No existe mucha información a cerca de reacciones entre óxidos de la forma MO_2 y vanadatos de sodio, pero de acuerdo a Jones [10] la formación de vanadatos de cerio a partir de $CeO_{2(s)}$ y $V_2O_{5(s)}$ ha mostrado cierta resistencia, esto se puede deber a las altas concentraciones de vanadio utilizado. Los fundidos de vanadio de relativamente baja actividad, (por ejemplo $NaVO_3$) pueden causar una reversión de fases en CeO_2 por un efecto de “mineralización” en las cuales no se han detectado reacciones del CeO_2 . Sin embargo, la termoquímica de los fundidos sulfato-vanadatos determinará que reacciones químicas se pueden llevar a cabo [10].

La tabla 1-6 muestra las reacciones que se pueden llevar a cabo entre diferentes óxidos dependiendo de las condiciones acidez. Se puede afirmar que los óxidos del tipo M_2O_3 , reaccionan con $NaVO_3$ y V_2O_5 , y los óxidos de tipo MO_2 reaccionan únicamente con V_2O_5 .

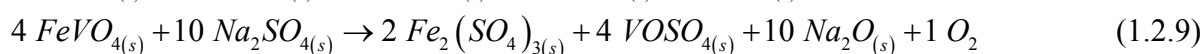
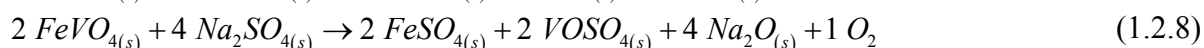
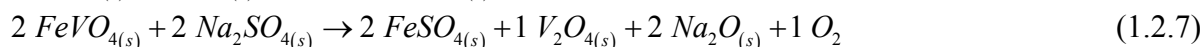
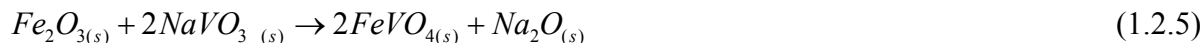
Tabla 1-6 Reacciones entre óxidos, vanadatos de sodio y V_2O_5 , en función de la acidez [10]¹.

| ---Incrementando la acidez---> | | | |
|--------------------------------|------------|----------|------------|
| | Na_3VO_4 | $NaVO_3$ | V_2O_5 |
| Y_2O_3 | NR | YVO_4 | YVO_4 |
| CeO_2 | NR | NR | $CeVO_4$ |
| ZrO_2 | NR | NR | ZrV_4O_7 |

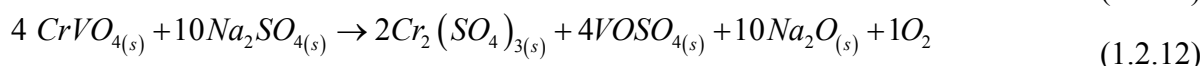
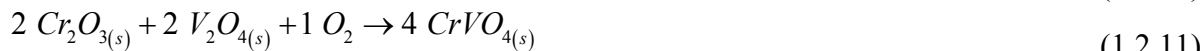
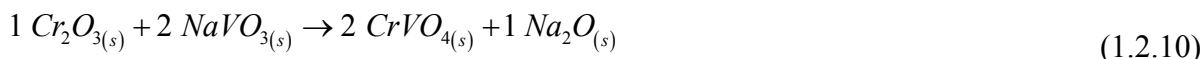
NR= No existe reacción

En este trabajo, como una propuesta de mecanismo para la formación de vanadatos del tipo MVO_4 , MV_2O_6 y MV_2O_7 a partir de sus respectivos óxidos y/o sulfatos metálicos se consideran las siguientes reacciones químicas para (M = Fe, Cr, Al, Ni, Si).

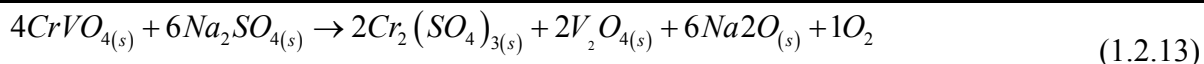
Para la formación de vanadato de hierro ($FeVO_4$):



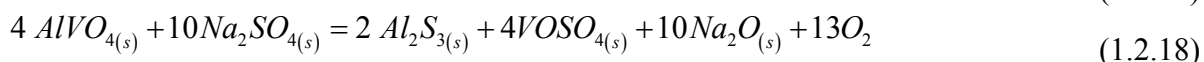
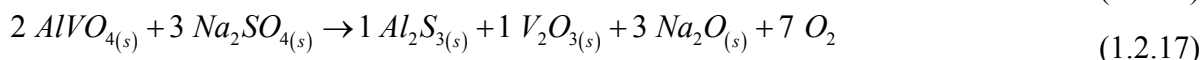
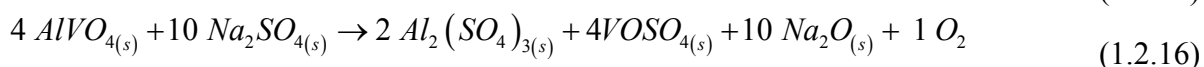
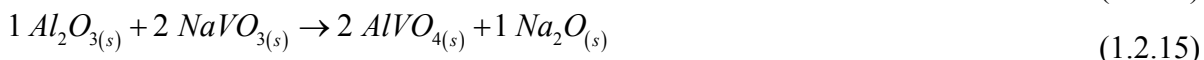
Para la formación de vanadato de cromo ($CrVO_4$):



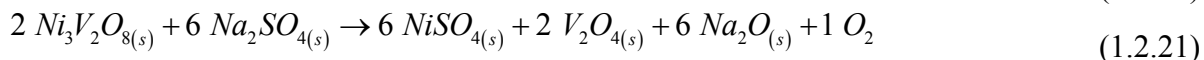
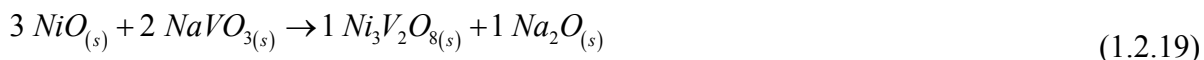
¹ Tabla resumida



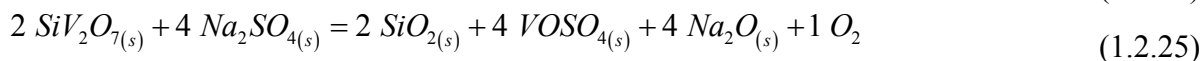
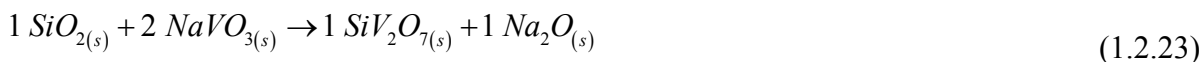
Para la formación de vanadato de aluminio ($AlVO_4$):



Para la formación de vanadato de níquel ($Ni_3V_2O_8$):



Para la formación de vanadato de silicio (SiV_2O_7):



Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



2. Termodinámica y Diagramas de fases

En todas las áreas de tecnología de materiales existe un incremento en la necesidad de hacer uso de los métodos más eficientes de proceso y transformación con la finalidad de que sean contrarrestados la disminución de recursos y el incremento de los precios de las materias primas. El reciclaje de materiales se ha incrementado considerablemente y el uso de métodos alternativos de producción deben ser explotados en el desarrollo de nuevos materiales. Al respecto, Nutting en 1977 expresó claramente en su discurso presidencial para la *Metals Society*, que un conocimiento exacto y fidedigno de múltiples diagramas de equilibrio es, sin duda, un requisito importante en la industria metalúrgica [66].

Típicamente, un diagrama de estabilidad de fases se asocia con una gráfica que tiene como variables la temperatura y la composición. Otras variables, como la presión parcial de un componente en el sistema, pueden darse explícitamente en un diagrama de fases: por ejemplo, como una línea indicando una presión parcial de un componente volátil. En otros casos la presión parcial puede utilizarse como una variable. Los campos de estabilidad de las fases condensadas pueden representarse en términos del potencial químico de uno o más de sus componentes. El conocimiento del estado de equilibrio de un sistema químico dadas ciertas condiciones es un punto de partida útil para la síntesis de ciertos materiales, para el procesamiento del material y en general para consideraciones relacionadas a la estabilidad del material.

Un diagrama de fases es la representación geométrica de un equilibrio entre fases. Existen tres tipos básicos de diagramas de fases bidimensionales que resultan de acoplar cantidades termodinámicas. En el primer tipo, dos funciones potenciales son graficadas una contra la otra, por ejemplo los diagramas Presión-Temperatura (P-T) para una sustancia pura, el potencial químico de un componente gaseoso en equilibrio con dos fases condensadas contra la Temperatura (μ -T). El segundo tipo resulta de la graficación de una función potencial (P- μ -T, etc.) y dos variables extensivas, como por ejemplo los diagramas Temperatura-Concentración. En el tercer tipo, las cantidades de dos variables extensivas se grafican una contra la otra, como sucede en el diagrama de estabilidad de fases, y en la representación isotérmica de un sistema ternario en el triángulo de fases de Gibbs. Todos los tipos de diagramas de fases pueden transformarse uno en otro.

Las bases termodinámicas para el cálculo del equilibrio de fases fueron completamente establecidas a inicios del siglo pasado, y a pesar de nuevas contribuciones importantes en años recientes, el desarrollo de los modelos necesarios de cálculo y técnicas de cálculo se han mantenido. Lo que sí ha cambiado de manera significativa es el desarrollo de técnicas computacionales, las cuales han aplicado los principios termodinámicos en el cálculo de diagramas de fases para diferentes tipos de sistemas. Con los datos termoquímicos adecuados, la computadora puede realizar los cálculos de manera rápida y eficiente [66].

El concepto de un sistema heterogéneo implica el concepto de fase. Fase es toda porción de un sistema con la misma estructura o arreglo atómico, con aproximadamente la misma composición y propiedades en todo el material que la constituye y con una interfase definida con toda fase vecina. Puede tener uno ó varios componentes. Debe diferenciarse del concepto de componente, que se



refiere al tipo de material que puede distinguirse de otro por su naturaleza de sustancia química diferente. Por ejemplo, una solución es un sistema homogéneo (una sola fase) está constituida por al menos dos componentes. Por otro lado, una sustancia pura (un solo componente) puede aparecer en dos de sus estados físicos en determinadas condiciones y así identificarse dos fases con diferente organización atómica y propiedades cada una y con una clara superficie de separación entre ellas (interfase). Los equilibrios entre fases pueden corresponder a los más variados tipos de sistemas heterogéneos: un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto en exceso, dos líquidos parcialmente solubles el uno en el otro, dos sólidos totalmente solubles en equilibrio con su fase fundida, dos sólidos parcialmente solubles en equilibrio con un compuesto formado entre ellos, etc. El objetivo es describir completamente el sistema.

La mayoría de los diagramas de fase han sido construidos según condiciones de equilibrio para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de materiales. A partir de los diagramas de fase se puede obtener información como:

- ✓ Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de equilibrio.
- ✓ Averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento (ó compuesto) en otro.
- ✓ Determinar la temperatura en la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación.
- ✓ Conocer la temperatura a la cual comienzan a fundirse diferentes fases.

Los datos termodinámicos de reacciones entre los materiales y su ambiente pueden ser mejor representados por alguno de los diversos tipos de diagramas de estabilidad de fases. Los gráficos proveen la misma información que las ecuaciones matemáticas, sin embargo, los diagramas pueden mostrar relaciones inesperadas que proporcionen nuevos puntos de vista para la resolución de un problema. Varios tipos de representaciones gráficas enfatizan diferentes aspectos de la información y, por tanto, se adaptan bien sólo a un problema específico. La Figura 2-1 es una representación esquemática de cada uno de los diversos tipos de diagramas que se pueden encontrar en la literatura. Probablemente el tipo de gráfico más común para la representación de datos termodinámicos es *el diagrama de equilibrio de fases*. Los diagramas se basan en la regla de las fases de Gibbs, la cual relaciona los estados físicos de una mezcla con el número de sustancias (componentes), que forman parte de la mezcla y con las condiciones de presión y/o temperatura [23].

Un tipo de diagrama interesante es el que representa gráficamente la energía libre estándar de formación de los productos entre un determinado metal y un mol de oxígeno como función de la temperatura a una presión constante. Este se denomina Diagrama de Ellingham. En la intersección en el eje de la temperatura $T = 0$ K, se encuentra el valor de la ΔH , y la pendiente es el $-\Delta S$.

Muchos casos de corrosión se llevan a cabo en medios acuosos. En tal caso, el pH del sistema viene a ser importante. Pourbaix, fue el primero en sugerir el uso gráficos de potencial redox (E) vs. pH para predecir la dirección de una reacción las fases presentes. Estos gráficos son



llamados Diagramas de Pourbaix, son representaciones graficas del equilibrio termodinámico y electroquímico en sistemas acuosos.

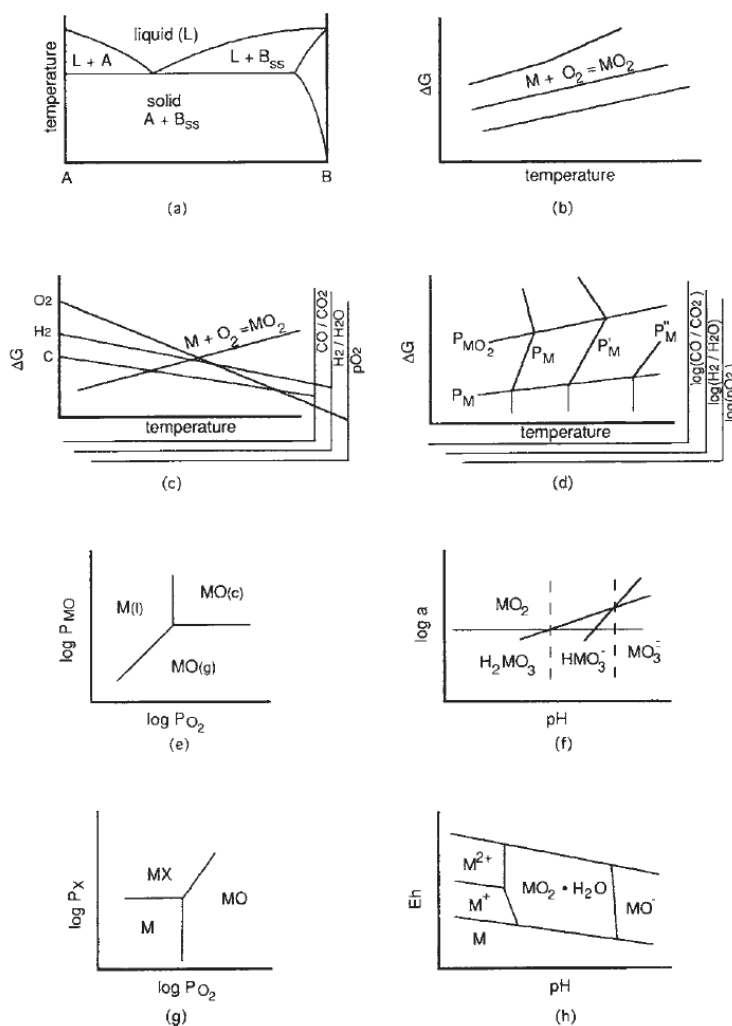


Figura 2-1 Representación de datos termodinámicos: a) Diagrama de equilibrio de fases, b) Diagrama de Ellingham, c) Diagrama de Ellingham modificado (Darken and Gurry), d) Diagrama de Ellingham modificado (Lou et al), e) diagrama de volatilidad, f) diagrama de estabilidad, g) diagrama de estabilidad de fases ó Diagrama de Kellogg, h) Diagrama de Pourbaix [23].

2.1. Termodinámica

Los fundamentos termodinámicos en que se basan los cálculos para determinar los diagramas de fases se encuentra extensamente fundamentado en [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29], a continuación se presentan los conceptos mas relevantes:

La reducción en la energía libre de un sistema es la que rige la corrosión. Una reacción química puede ocurrir siempre y cuando la energía libre de la reacción sea negativa. La entalpía y

entropía se relacionan en la ecuación de energía libre. El cambio en la energía libre de una reacción a temperatura y presión constante se representa a través de:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1.1)$$

Donde

G=Energía libre de Gibbs

H=entalpía o calor de formación

T= temperatura absoluta

S=entropía de reacción

Es obvio que el término que involucra a la entropía incrementa con la temperatura. Las reacciones de interés, en las que intervienen materiales cerámicos son predominantemente aquellas en las que a una determinada temperatura la entropía pueda tener efectos considerables sobre la reacción. El cambio en la energía libre se puede calcular fácilmente si se conocen la entalpía y la entropía a una determinada temperatura.

Una reacción es espontánea si el cambio en la energía libre es negativo, la reacción se encuentra en equilibrio si la energía libre es cero. El cambio en la energía libre de una reacción en particular puede calcularse fácilmente restando la energía libre de formación de los reactivos a la energía libre de formación de los productos. *También la entalpía de formación se puede relacionar de la misma manera.*

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_f (\text{productos}) - \sum \Delta G_f (\text{reactivos}) \quad (1.1.2)$$

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f (\text{productos}) - \sum \Delta H_f (\text{reactivos}) \quad (1.1.3)$$

Las capacidades caloríficas pueden determinarse experimentalmente por medio de un calorímetro diferencial, así como también con el mismo método se puede calcular los calores de reacción. El cambio en la entropía no se puede obtener directamente por mediciones térmicas.

Otra forma de la ecuación de energía libre puede utilizarse cuando se evalúa la corrosión por ciertos mecanismos específicos. Si la reacción es de naturaleza electroquímica, el cambio en la energía libre se puede calcular mediante:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.1.4)$$

Donde:

n= numero de electrones involucrados

F= constante de Faraday (96,490 C/mol)

E= potencial de celda estándar. (volts)

Aunque los procesos generalmente no se encuentran totalmente en equilibrio termodinámico, es necesario considerar en procesos a altas temperaturas que las composiciones de los compuestos

involucrados se encuentran en equilibrio. La energía libre de Gibbs también se puede predecir por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -RT \ln \left\{ \frac{(p_c)^u (p_d)^w}{(p_a)^x (p_b)^y} \right\} \quad (1.1.5)$$

Donde

p = presión parcial de cada componente de la reacción $xA + yB = uC + wD$

Cuando intervienen compuestos sólidos puros en reacción con una o más especies gaseosas no ideales, es más relevante considerar las actividades en lugar de las composiciones o presiones. De esta manera, la constante de equilibrio puede expresarse en términos de las actividades:

$$k = \frac{(a_c)^u (a_d)^w}{(a_a)^x (a_b)^y} \quad (1.1.6)$$

Donde los subíndices “a” y “b” denotan los reactivos, “c” y “d” los productos.

La actividad es el producto de un coeficiente de actividad y la concentración para un soluto que no se disocia. El coeficiente de actividad de un soluto se considera aproximadamente la unidad en una solución infinita. Si el soluto fuera un electrolito que se disocia completamente en una solución, la expresión de actividad puede ser más complicada. Se pueden hacer algunas consideraciones en las que los gases son considerados como mezclas ideales, y que la actividad de los sólidos puros es igual a la unidad, y que las mezclas de los gases se encuentran en equilibrio. En los casos en que los gases no obedecen un comportamiento de gases ideales, se emplea el término de fugacidad en lugar de la actividad. La consideración de utilizar la unidad como actividad en los sólidos es cierta siempre y cuando los compuestos interactúen con soluciones no cristalinas. La consideración de equilibrio es razonable cerca de superficies donde la superficie caliente cataliza la reacción.

Cuando la presión de disociación de un óxido es de interés, se puede utilizar la ecuación (1.1.5), reemplazando la constante de equilibrio por la presión parcial de oxígeno, ya que si se considera un comportamiento de gas ideal, la actividad es aproximadamente igual a la presión parcial. Si el oxígeno se disocia en sus elementos, la presión de vapor medida será igual que la presión de disociación calculada. Si el oxígeno se disocia en un óxido menor del metal formando una molécula estable de gas, la presión de vapor medida será más grande que la presión de disociación calculada. A temperaturas altas y presión atmosférica, la fugacidad y la presión parcial son casi iguales.

Los fenómenos de corrosión de materiales en servicio generalmente nunca alcanzan un estado de equilibrio, por lo que los cálculos termodinámicos no pueden ser aplicados estrictamente por que dichos cálculos son para sistemas en equilibrio. Muchas reacciones, sin embargo, se

aproximan mucho al equilibrio, y en tales condiciones se puede considerar el equilibrio como una limitación, pero no como un obstáculo en la interpretación de los datos.

2.1.1. Regla de fases de Gibbs

La regla de fases de Gibbs es una guía importante para la construcción de un diagrama de fases, en termodinámica química un sistema se analiza en términos de los potenciales que definen el sistema, como lo es la temperatura (potencial térmico), la presión (potencial mecánico) y el potencial químico de los componentes ($\mu_1, \mu_2, \mu_3 \dots \mu_n$). También pueden utilizarse otros tipos de potenciales como lo son: el potencial eléctrico y magnético. Los potenciales de un sistema se relacionan con la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$Sdt - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.1.7)$$

Y también por medio de la regla de fases de Gibbs:

$$F + \pi = 2 + N \quad (1.1.8)$$

Esta última se utiliza como una guía para determinar la relación entre el número de potenciales que puede ser variados independientemente (el número de grados de libertad, F) y el número de fases en equilibrio, π . Variar independientemente en este contexto significa variar sin cambiar el número de fases en equilibrio. La deducción de la ecuación (2.1.8) se presenta a continuación:

- ✓ En el estado intensivo de un sistema PVT que contiene N especies químicas y π fases en equilibrio, se caracteriza por la temperatura T, la presión P y las fracciones mol (N-1) para cada fase. Estas son las variables de la regla de las fases cuyo número es $2 + (N-1)(\pi)$.
- ✓ En el equilibrio químico, los potenciales químicos de las especies en cada una de las fases deben ser iguales, es decir: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \mu_i^\pi$ ($i = 1, 2, 3, \dots N$), estas ecuaciones conectan las variables de la regla de las fases por que los potenciales químicos son funciones de la temperatura, presión y composición. Las ecuaciones de potencial químico contienen $(\pi-1)(N)$ ecuaciones independientes del equilibrio de fases.
- ✓ La diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones independientes conforman los grados de libertad:

$$F = 2 + (N - 1)(\pi) - (\pi - 1)(N) \quad (1.1.9)$$

- ✓ Resolviendo la ecuación (2.1.9) se obtiene la ecuación (2.1.8)

Para un sistema de un solo componente, la regla de fases de Gibbs sería $F + \pi = N + 2 = 3$ y se podría construir fácilmente un diagrama de fases p-T en dos dimensiones. Para aplicar la regla de fases de Gibbs a un sistema que tiene dos o más componentes ($N > 1$) es necesario considerar la

naturaleza de las diferentes variables (potenciales), el número de componentes y composiciones. Inicialmente podemos aplicar la regla de fases de Gibbs a un sistema binario ($N = 2$). La regla de fases de Gibbs entonces $F + \pi = N + 2 = 4$, donde al menos una fase debería ser representada, por lo que F toma el valor de 3. Son necesarias tres dimensiones para mostrar la relación de las fases como una función de T , p y una variable de composición (ó potencial químico). En este punto, se debe utilizar la fracción mol como una medida de la composición, aunque en otros casos la fracción peso y otras variables de composición son más prácticas. Cuando se presenta una sola fase ($F = 3$), T , p y la composición pueden variar independientemente. Con dos fases presentes ($F = 2$) un conjunto de dos variables intensivas pueden elegirse como independientes; por ejemplo la temperatura y un término de composición, ó la presión y un potencial químico. Con tres fases presentes solo una variable es independiente ($F = 1$); las otras se dan de manera implícita. Finalmente con cuatro fases presentes en el equilibrio ninguna de las variables puede cambiarse.

A veces es conveniente fijar la presión y disminuir los grados de libertad a uno cuando se trata de fases condensadas tales como sustancia con baja presión de vapor, la regla de fases de Gibbs viene siendo:

$$F = N - \pi + 1 \tag{1.1.10}$$

También llamada reducida ó regla de fases condensadas en metalurgia. Para un sistema binario a presión constante la regla de fases da $F = 3 - \pi$ y se necesita solamente dos variables independientes para expresar los campos de estabilidad de las fases. Es más conveniente y común elegir la temperatura y composición, dando por ejemplo la fracción mol.

Hasta el momento la regla de las fases es aplicable a sistemas que no reaccionan, entonces para sistemas en reacción es necesario realizar el análisis siguiente:

- ✓ Como en el caso de los sistemas en los que no se llevan a cabo reacciones químicas el número de variables es $2 + (N-1)(\pi)$.
- ✓ El número de ecuaciones independientes en el caso de sistemas en los que ocurren reacciones químicas se ve incrementado por el número de reacciones químicas $(\pi-1)(N) + r$, donde r representa el número de reacciones químicas independientes en el equilibrio dentro del sistema.
- ✓ La diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones independientes conforman los grados de libertad:

$$F = 2 + (N - 1)(\pi) - [(\pi - 1)(N) + r] \tag{1.1.11}$$

- ✓ Resolviendo la ecuación (2.1.11) se obtiene la regla de las fases para sistemas en reacción:

$$F = 2 - \pi + N - r \tag{1.1.12}$$

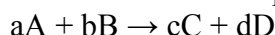


2.1.2. Equilibrio químico

Una vez iniciada una reacción química puede reaccionar de dos maneras diferentes: la reacción puede desarrollarse hasta que se agote uno de los reactivos o bien transcurrir hasta un cierto punto en el que, aunque existan reactivos en cantidad suficiente, la reacción, aparentemente, se detiene. En el segundo caso se dice que el sistema formado por los reactivos, los productos y el medio de reacción ha alcanzado un estado de equilibrio. A pesar de que un sistema químico en equilibrio parece que no se modifica con el tiempo, esto no significa que no está ocurriendo ningún cambio. Inicialmente, los reactivos se combinan para formar los productos, pero llega un momento en que la cantidad de producto es lo suficientemente grande que estos productos reaccionen entre sí volviendo a formar los reactivos iniciales. De esta manera transcurren simultáneamente dos reacciones, directa e inversa.

El equilibrio se alcanza cuando los reactivos se transforman en productos con la misma velocidad que los productos vuelven a transformarse en reactivos. Un sistema en equilibrio debe cumplir los siguientes requisitos:

- ✓ Sólo puede existir equilibrio en un sistema cerrado: un sistema en el que ni la energía ni las sustancias entren o salgan continuamente.
- ✓ Cuando se alcanza el estado de equilibrio, las propiedades del sistema que se pueden medir (masa del reactivo sin reaccionar, temperatura, etc.), no varían con el tiempo.
- ✓ Toda situación de equilibrio se altera cuando se modifica la temperatura, pero se restablece cuando el sistema vuelve a la temperatura original.
- ✓ Cuando se alcanza el estado de equilibrio, las concentraciones de los reactivos y los productos se encuentran en una relación numérica constante. Experimentalmente se comprueba que las concentraciones de las sustancias implicadas en un sistema en equilibrio se encuentran relacionadas por la siguiente expresión matemática, dada la reacción química:



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.1.13)$$

En esta expresión el numerador es el producto de las concentraciones de equilibrio de los productos, elevada cada una de ellas a un exponente que es igual al número de moles de cada producto que aparece en la ecuación química. El denominador es el producto de las concentraciones de equilibrio de los reactivos, elevada cada una de ellas a un exponente que es igual al número de moles de cada reactivo que aparece en la ecuación química. La razón, K, entre el numerador y el denominador es la constante de equilibrio de la reacción. Si el valor de K es muy pequeño, mucho menor que 1, la reacción directa sólo ocurre en una pequeña extensión antes de alcanzar el equilibrio. Es decir, los reactivos no reaccionan del todo. En cambio, si el valor de K es grande, mucho mayor que 1, la reacción directa está ampliamente favorecida; esto es, los reactivos originales se transforman en productos en una gran amplitud. Podemos concluir:

Si $K < 1$, se favorece la formación de reactivos.



Si $K > 1$, se favorece la formación de productos.

El rendimiento de una reacción química se ve disminuido por la tendencia a alcanzar el estado de equilibrio, ya que los reactivos no se transforman al cien por cien en productos. Para conseguir que el equilibrio se rompa desplazándose en el sentido que nos interesa, es necesario saber qué factores se pueden modificar.

Los cambios de cualquiera de los factores: presión, temperatura o concentración de las sustancias reaccionantes o resultantes, pueden hacer que una reacción química evolucione en uno u otro sentido hasta alcanzar un nuevo estado. Todos los cambios que afectan el estado de equilibrio son predecibles según el principio de Le Châtelier. A fines del siglo XIX, el químico francés Henry Le Châtelier (1850-1936) postuló que, si sobre un sistema en equilibrio se modifica cualquiera de los factores que influyen en una reacción química, dicho sistema evolucionará en la dirección que contrarreste el efecto del cambio. Cuando un sistema que se encuentra en equilibrio, es sometido a una acción externa que lo perturbe, el equilibrio se desplaza hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. Los principales factores que afectan el equilibrio son:

- ✓ **Cambio de concentración.** Supongamos el sistema en equilibrio: $A + B \text{ ó } C + D$. Si se agrega alguna de las sustancias reaccionantes, por ejemplo A, se favorece la reacción que tiende a consumir el reactivo añadido. Al haber más reactivo A, la velocidad de reacción hacia los productos aumenta, y como en el estado de equilibrio las velocidades de reacción son iguales en ambos sentidos, se producirá un desplazamiento de la reacción hacia los productos. Es decir, se formará una mayor cantidad de C y D, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. De igual modo podemos predecir qué efectos tendría un aumento en la concentración de cualquiera de los productos C o D. Al aumentar C, por ejemplo, el equilibrio se desplazaría hacia los reactivos, ya que la velocidad de reacción aumentaría en ese sentido hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Al disminuir la concentración de alguno de los reactivos, retirando parte de A o B, también podemos alterar el equilibrio químico. Según el Principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplazaría en el sentido de compensar dicha falta, es decir, hacia la formación de reactivos. De igual manera, si disminuimos la concentración de uno de los productos, el sistema reacciona desplazándose hacia los productos. Sin embargo, aunque la variación de la concentración de cualquiera de las sustancias que interviene en el equilibrio no afecta en absoluto el valor de la constante, si se modifican las concentraciones de las restantes sustancias en equilibrio.
- ✓ **Cambio de la temperatura.** Si en un equilibrio químico se afecta la temperatura, el sistema se opone al cambio desplazándose en el sentido que absorba calor, esto es, favoreciendo la reacción endotérmica. Por el contrario, al disminuir la temperatura se favorece el proceso que genera calor; es decir, la reacción exotérmica.
- ✓ **Cambio de la presión.** La variación de la presión en un equilibrio, sólo influye cuando intervienen sustancias en estado gaseoso y se verifica una variación en el número de moles entre reactivos y productos. Un aumento de presión favorecerá la reacción que implique una

disminución de volumen. En cambio, si se disminuye la presión, se favorecerá la reacción en la que los productos ocupen un volumen mayor que los reactivos.

2.2. Diagrama de Richardson-Ellingham

La determinación y construcción de los diagramas de estabilidad de fases y de concentración de equilibrio, de las especies químicas involucradas en un sistema determinado, son posibles en función de los conceptos termodinámicos que se mencionaron anteriormente. El diagrama de Richardson-Ellingham permite visualizar cómo la temperatura y composición de una atmósfera gaseosa afecta la estabilidad de óxidos metálicos a presión constante. Es una gráfica del cambio de energía libre asociada a las reacciones de oxidación de los metales de interés en ingeniería en función de la temperatura y se le ha añadido nomogramas de presiones de O₂ y proporciones de CO/CO₂ y H₂/H₂O.

Primeramente es necesario realizar un análisis para determinar los grados de libertad con ayuda de la ecuación (2.1.12):

| | |
|--|--|
| 3 Componentes en equilibrio N = 3 | M (metal sólido) |
| | O ₂ (gas) |
| | M _u O _v (óxido metálico) |
| 2 Fases en equilibrio π=2 | M y M _u O _v (sólido) |
| | O ₂ (gas) |
| Sólo ocurre una reacción (univariante) r=1 | $uM + \frac{v}{2}O_2 = M_uV_v$ |
| $F = 2 - \pi + N - r$ | $F = 2 - 2 + 3 - 1 = 2$ |

Al tener grado de libertad igual a dos, se puede definir tanto a la temperatura como a la presión como variables independientes. La ecuación a usar es la 1^{era} y 2^{da} ley combinada en la forma diferencial de energía libre:

$$dG'_i = V'_i dP_i - S'_i dT_i + \mu_i dn_i, \quad (i = \text{fase } i) \quad (1.2.1)$$

Con dP_i y $dT_i = 0$:

$$dG'_i = \mu_i dn_i, \quad (n = \text{mol}) \quad (1.2.2)$$

Aplicado al sistema resulta: $dG'_{sistema} = dG'_M + dG'_{O_2} + dG'_{M_uO_v}$, por lo tanto:

$$dG'_{sistema} = \mu_M dn_M + \mu_{O_2} dn_{O_2} + \mu_{M_uO_v} dn_{M_uO_v} \quad (1.2.3)$$

Aunque los moles de cada compuesto no se conservan debido a la reacción química, la masa atómica para cada elemento sí es constante (Ley de conservación de masa). Matemáticamente se expresa como:

$$dm_i = 0 \quad (1.2.4)$$

Aplicando la conservación de masa atómica para cada elemento “ m_i ” resulta:

Átomos de metal:

$$m_M = n_M + (u \times n_{M_uO_v}) \quad (1.2.5)$$

$$dm_M = dn_M + (u \times dn_{M_uO_v}) = 0 \Rightarrow dn_M = -(u \times dn_{M_uO_v}) \quad (1.2.6)$$

Átomos de Oxígeno: $m_O = (2 \times n_{O_2}) + (v \times n_{M_uO_v})$

$$dm_O = (2 \times dn_{O_2}) + (v \times dn_{M_uO_v}) = 0 \Rightarrow dn_{O_2} = -\frac{v}{2} \times dn_{M_uO_v} \quad (1.2.7)$$

Usando estas igualdades se logra expresar dn_M y dn_{O_2} en función de $dn_{M_uO_v}$ en la ecuación (2.2.3):

$$\begin{aligned} dG'_{sistema} &= \mu_M (-u \times dn_{M_uO_v}) + \mu_{O_2} (-\frac{v}{2} \times dn_{M_uO_v}) + \mu_{M_uO_v} dn_{M_uO_v} \\ &= \left[\mu_{M_uO_v} - (u \times \mu_M + \frac{v}{2} \times \mu_{O_2}) \right] dn_{M_uO_v} \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

La expresión en la ecuación (2.2.8) se conoce como la afinidad (“A”) de la reacción:

$$A = \left[\mu_{M_uO_v} - (u \times \mu_M + \frac{v}{2} \times \mu_{O_2}) \right] \text{ generalizando:}$$

$$A = \sum (v \times \mu)_{\text{productos}} - \sum (v \times \mu)_{\text{reactivos}} \quad (1.2.9)$$

Puesto que el criterio de espontaneidad para alcanzar el equilibrio (a temperatura y presión constante) es $dG'_{sistema} \leq 0$, se debe cumplir que:

$$dG'_{sistema} = \left[\mu_{M_uO_v} - (u \times \mu_M + \frac{v}{2} \times \mu_{O_2}) \right] dn_{M_uO_v} = A \times dn_{M_uO_v} \leq 0 \quad (1.2.10)$$

Esta desigualdad conduce a 3 posibilidades:

1. $A < 0 \Rightarrow \Sigma(v \times \mu)_{\text{productos}} < \Sigma(v \times \mu)_{\text{reactivos}}, dn_{M_uO_v} > 0$ (se produce óxido)
2. $A > 0 \Rightarrow \Sigma(v \times \mu)_{\text{productos}} > \Sigma(v \times \mu)_{\text{reactivos}}, dn_{M_uO_v} < 0$ (se consume óxido)
3. $A = 0 \Rightarrow \Sigma(v \times \mu)_{\text{productos}} = \Sigma(v \times \mu)_{\text{reactivos}}, dn_{M_uO_v} = 0$ (sistema en equilibrio)

En la práctica, sin embargo, no se usan valores de potencial químico sino de actividad. Este concepto ha sido creado por conveniencia matemática y se define como

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^o}{RT}\right) \tag{1.2.11}$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \tag{1.2.12}$$

Su utilidad radica en que su valor depende del estado de referencia que se escoja para el potencial químico; es decir, depende de μ_i^o . Podemos comprobar que cuando $\mu_i = \mu_i^o \Rightarrow a_i = 1$.

Si es un gas ideal, entonces: $a_i = p_i$ = presión parcial del gas (expresado en atmósferas). Puesto que el oxígeno se comporta idealmente en el rango de temperatura de interés, la afinidad se puede expresar en función de las actividades de cada componente (a_i) y P_{O_2} :

$$\begin{aligned} A &= \left[\mu_{M_uO_v} - (u \times \mu_M + \frac{v}{2} \times \mu_{O_2}) \right] \\ A &= (\mu_{M_uO_v}^o + RT \ln a_{M_uO_v}) - u(\mu_M^o + RT \ln a_M) - \frac{v}{2}(\mu_{O_2}^o + RT \ln p_{O_2}) \\ A &= [\mu_{M_uO_v}^o - (u\mu_M^o + \frac{v}{2}\mu_{O_2}^o)] + RT \ln \left(\frac{a_{M_uO_v}}{a_M^u \times p_{O_2}^{\frac{v}{2}}} \right) \end{aligned} \tag{1.2.13}$$

Note que el primer término $[\mu_{M_uO_v}^o - (u\mu_M^o + \frac{v}{2}\mu_{O_2}^o)]$ es igual a ΔG^o ; y el término entre paréntesis se conoce como el cociente de actividades “Q”; por lo tanto, la afinidad de la reacción es:

$$A = \Delta G^o + RT \ln Q \tag{1.2.14}$$

Cuando el sistema alcanza el equilibrio, la afinidad de la reacción es cero, entonces se cumple:

$$\Delta G^o = -RT \ln Q_{eq} = -RT \ln K \tag{1.2.15}$$

“ Q_{eq} ” es la constante de equilibrio de la reacción y suele ser designada con la letra “K”. Para construir el diagrama, Richardson y Ellingham escogieron la reacción para un mol O_2 :





Así lograron obtener una constante de equilibrio K en función de la presión de O₂:

$$K = \left(\frac{a_{M_uO_v}^{\frac{2}{v}}}{a_M^{\frac{2u}{v}} \times p_{O_2}} \right) = \left(\frac{1}{1 \times p_{O_2}} \right) = \frac{1}{p_{O_2}} \quad (1.2.17)$$

Ya que se ha observado en la práctica que las actividades de los metales puros y sus óxidos son cercanos a la unidad. En bases de datos se obtienen valores de ΔS° y ΔH° para calcular ΔG° utilizando la ecuación fundamental:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (1.2.18)$$

La cual es la primer recta que se grafica en el diagrama de Richardson–Ellingham (para cada uno de los metales de interés). Note que la pendiente es $(-\Delta S^\circ)$ y el intercepto con el origen es (ΔH°) . Al alcanzarse el equilibrio, las ecuaciones (2.2.17) y (2.2.18) pueden ser introducidas en la ecuación (2.2.15) para obtener:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T = -RT \ln K = -RT \ln \left(\frac{1}{p_{O_2}} \right)_{eq} = RT \ln (p_{O_2})_{eq} \quad (1.2.19)$$

La 2^{da} recta que se grafica en el diagrama de Richardson-Ellingham para obtener el nomograma de $(p_{O_2})_{eq}$ es:

$$\Delta G^\circ = RT \ln (p_{O_2})_{eq} \quad (1.2.20)$$

Por esta razón, al intersectar las rectas de las ecuaciones (2.2.18) y (2.2.20), se obtiene la temperatura y la presión parcial de oxígeno de equilibrio.

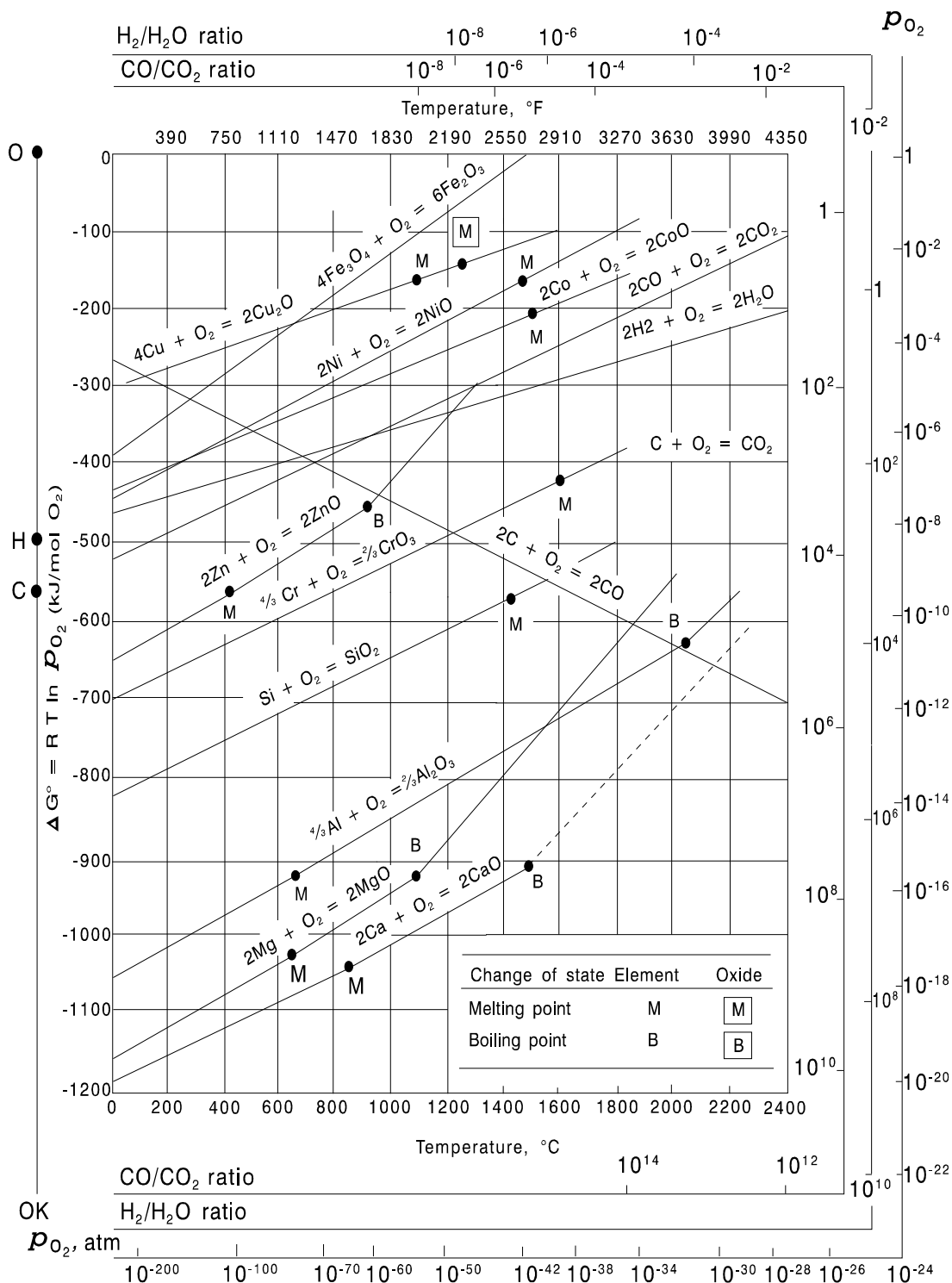


Figura 2-2 Diagrama de Richardson–Ellingham [15].

2.3. Diagramas de Pourbaix

El pH es una variable importante de soluciones acuosas, y su efecto sobre el potencial de equilibrio de una gran parte de las reacciones que pueden ocurrir en un ambiente acuoso. En base a esto, Marcel Pourbaix derivó los diagramas pH vs. Potencial que llevan su nombre. Tales diagramas son una importante herramienta para ilustrar las posibilidades de corrosión en bajo condiciones determinadas [66].

Los diagramas de Pourbaix es una representación gráfica de la ecuación de Nernst para diversas reacciones. Los principales objetivos del diagrama de Pourbaix son los siguientes:

- ✓ Mostrar las direcciones de varias reacciones a un determinado pH y potencial de electrodo.
- ✓ Ser una base para la estimación las composiciones de los productos de corrosión de acuerdo a diversas combinaciones de pH y potencial.
- ✓ Mostrar en que condiciones de cambio pH y potencial se puede reducir o prevenir la corrosión.

La validez de los diagramas se limita a reacciones entre metales puros, agua pura y las especies que pueden formarse de estas. Pequeñas cantidades de impurezas y elementos de aleación en el metal y sustancias disueltas en agua no influyen de manera significativa en el diagrama, pero en algunos casos si. Algunos ejemplos de este ultimo caso se presenta cuando materiales base hierro son aleados con Cromo y el agua contiene cloro. Los cloruros destruyen la capa pasiva localmente cuando el potencial excede cierto nivel (potencial de picadura). Esto también se nota cuando en el eje horizontal del diagrama muestra un pH cercano a la superficie del metal.

Los diagramas de Pourbaix han sido utilizados para analizar reacciones electroquímicas entre los compuestos de hierro y el agua. Los cálculos de equilibrio nos permiten ver si una reacción química o electroquímica puede proceder o no. En la Figura 2-3, se presentan los diagramas de Pourbaix para el hierro a las temperaturas de 25, 100, 200 y 300°C.

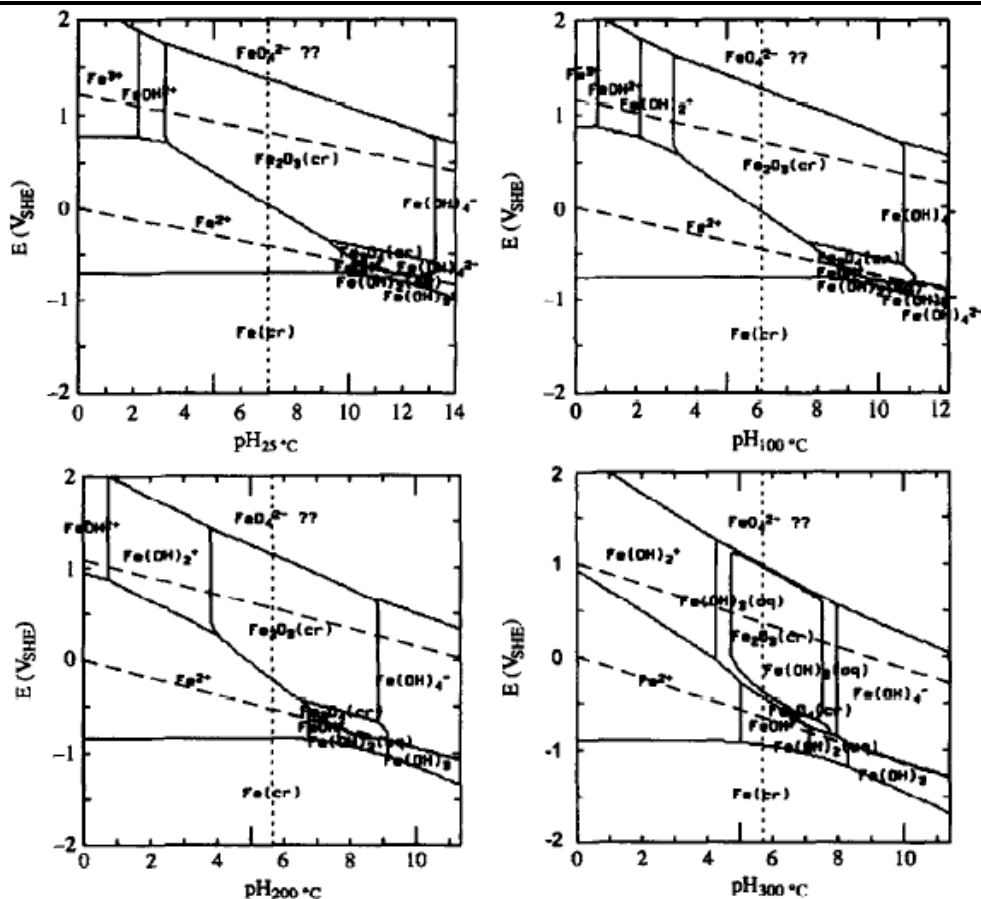


Figura 2-1 Diagramas de Pourbaix del hierro a 25, 100, 200 y 300°C [i>Error! No se encuentra el origen de la referencia].

Cuando no existe información a cerca de cómo se lleva a cabo la reacción (por ejemplo, la falta de datos cinéticos), puede considerarse que si se incrementa la temperatura y las reacciones ocurren de manera rápida, los diagramas basados únicamente en consideraciones termodinámicas son más relevantes [13]. Un diagrama de Pourbaix, es un mapa de posibilidades termodinámicas en los cuales se puede ver el espacio químico, resumiendo información termodinámica de una manera compacta y al mismo tiempo útil.

Las actividades de los componentes para especies acuosas no se han considerado, así como también la actividad del agua se ha fijado a la unidad. Esto de acuerdo con las consideraciones frecuentemente utilizadas para el cálculo de diagramas de equilibrio químico, en la que se consideran las actividades de las especies en lugar de las concentraciones. Sin embargo, esta consideración no es útil cuando se trata de soluciones altamente concentradas, como por ejemplo cuando el pH es muy alto o muy bajo.

Se han calculado las condiciones de potencial y pH en los que los tiosulfatos disueltos en soluciones acuosas pueden reducirse a azufre adsorbido por medio de la reacción directa con la

superficie de hierro, níquel y cromo. La Figura 2 4 presenta el diagrama de Pourbaix del sistema Ni-Fe-Cr-S-O, en el cual se calcula la cantidad de azufre y oxígeno que puede ser absorbido por el níquel, hierro y cromo, en dicho diagrama se considera que las especies de tiosulfatos son las únicas especies oxidadas del azufre [14].

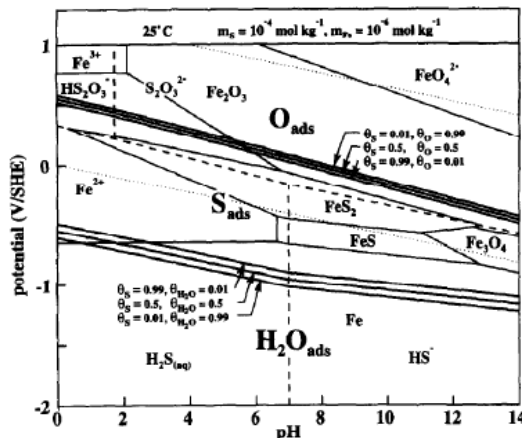


Figura 2-4 Diagrama de equilibrio potencial-pH para representar el azufre y oxígeno absorbido sobre níquel, hierro y cromo a 25°C [14].

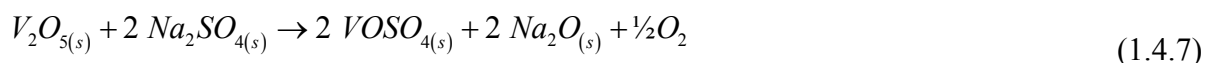
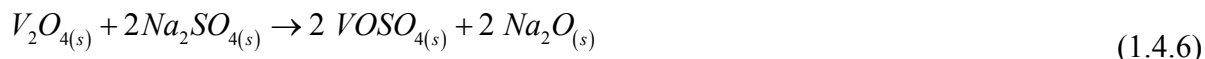
Las predicciones de los dominios de estabilidad de monocapas de azufre absorbido son de vital de importancia, así como también es importante la presencia de monocapas que puedan modificar considerablemente la resistencia a la corrosión del metal. Una monocapa de azufre absorbido en Ni, Fe, ó sobre aleaciones basadas en Ni y Fe mejora la disolución anódica lo cual retrasa o dificulta la formación de la capa pasiva que drásticamente afecta la resistencia a la corrosión de los metales y las aleaciones. El estado estándar para las especies disueltas es hipotéticamente ideal a una solución molal. Las convenciones usadas para el cálculo son las siguientes:

- ✓ El potencial del electrodo de hidrógeno estándar es cero a cualquier temperatura.
- ✓ La energía libre de Gibbs estándar de formación para el H⁺ (ac) es cero a cualquier temperatura.

2.4. Construcción de Diagramas de estabilidad de fases (área predominante)

El método de construcción de este tipo de diagramas se presenta en [6, 15], y a continuación se presenta un ejemplo en el que se ilustra el caso de un sistema de cuatro componentes Na-V-S-O. Para la construcción de los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O, se considerarán los siguientes equilibrios químicos:





Entonces a partir de datos termoquímicos de energía libre de formación (ΔG_f°) de las distintas especies (Tabla 2-1), se calculan las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores.

Tabla 2-1 Energías libres de formación de los compuestos a temperaturas de 500 a 1000°C.

| Energías libres de formación (cal/mol) | | | | | | | |
|--|---------|---------|----------|----------|----------|----------|---|
| Compuesto | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000°C | Fuente |
| Na ₂ SO ₄ | -259332 | -248614 | -237896 | -227178 | -216460 | -205742 | B.A. Robie et al [;Error! No se encuentra el origen de la referencia.] |
| Na ₂ O | -69008 | -66197 | -63385 | -60574 | -57762 | -54951 | JANAF[;Error! No se encuentra el origen de la referencia.] |
| V ₂ O ₅ | -290536 | -281805 | -273074 | -264342 | -255611 | -246880 | B.A. Robie et al [;Error! No se encuentra el origen de la referencia.] |
| V ₂ O ₄ | -277886 | -270516 | -263147 | -255777 | -248407 | -241038 | A.D. Mah [;Error! No se encuentra el origen de la referencia.] |
| NaVO ₃ | -222856 | -217022 | -211188 | -205353 | -199519 | -193685 | Luthra-Spacil [;Error! No se encuentra el origen de la referencia.] |
| Na ₃ VO ₄ | -343525 | -333635 | -323746 | -313856 | -303966* | -294077* | A.D. Mah [;Error! No se encuentra el origen de la referencia.] |
| VOSO ₄ | -225857 | -215365 | -204873* | -194381* | -183889* | -173397* | Kellogg [;Error! No se encuentra el origen de la referencia.] |

* Valores extrapolados

A manera de ejemplo únicamente se detallará este cálculo a 900°C.

Para el caso de la ecuación química (1.4.1) a 900°C su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_1 &= \log K_{Na_2O} + \log K_{SO_3} - \log K_{Na_2SO_4} \\ \log K_1 &= (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_2O} + (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{SO_3} - (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_2SO_4} \\ \log K_1 &= -17.7306 \end{aligned} \quad (1.4.8)$$

Para la ecuación química (1.4.2), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_2 &= \log K_{Na_2O} + \log K_{NaVO_3} - \log K_{Na_3VO_4} \\ \log K_2 &= (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_2O} + (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{NaVO_3} - (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_3VO_4} \\ \log K_2 &= -8.69938 \end{aligned} \quad (1.4.9)$$

Para la ecuación química (1.4.3), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_3 &= \log K_{Na_2O} + \log K_{V_2O_5} - 2 \log K_{NaVO_3} \\ \log K_3 &= (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_2O} + (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{V_2O_5} - 2(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{NaVO_3} \\ \log K_3 &= -15.963 \end{aligned} \quad (1.4.10)$$

Para la ecuación química (1.4.4), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_4 &= \log K_{V_2O_4} + \frac{1}{2} \log K_{O_2} - \log K_{V_2O_3} \\ \log K_4 &= (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{V_2O_4} + \frac{1}{2}(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{O_2} - (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{V_2O_3} \\ \log K_4 &= -1.34241 \end{aligned} \quad (1.4.11)$$

Para la ecuación química (1.4.5), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_5 &= \log K_{V_2O_4} + \log K_{Na_2O} + \frac{1}{2} \log K_{O_2} - 2 \log K_{NaVO_3} \\ \log K_5 &= (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{V_2O_4} + (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_2O} + \frac{1}{2}(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{O_2} \\ &\quad - 2(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{NaVO_3} \\ \log K_5 &= -17.3054 \end{aligned} \quad (1.4.12)$$

Para la ecuación química (1.4.6), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_6 &= 2 \log K_{VOSO_4} + 2 \log K_{Na_2O} - \log K_{V_2O_4} - 2 \log K_{Na_2SO_4} \\ \log K_6 &= 2(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{VOSO_4} + 2(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_2O} - (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{V_2O_4} \\ &\quad - 2(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_2SO_4} \\ \log K_6 &= -36.90039 \end{aligned} \tag{1.4.13}$$

Para la ecuación química (1.4.7), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_7 &= 2 \log K_{VOSO_4} + 2 \log K_{Na_2O} + \frac{1}{2} \log K_{O_2} - \log K_{V_2O_5} - 2 \log K_{Na_2SO_4} \\ \log K_7 &= 2(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{VOSO_4} + 2(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_2O} + \frac{1}{2}(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{O_2} \\ &\quad - (-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{V_2O_5} - 2(-\Delta G^\circ / 2.303RT)_{Na_2SO_4} \\ \log K_7 &= -38.24279 \end{aligned} \tag{1.4.14}$$

Una vez calculadas las constantes de equilibrio, los límites de estabilidad de las distintas especies se calculan de acuerdo a lo indicado a continuación. Considérese el equilibrio representado por la ecuación química (1.4.2):

$$\log K_2 = \log a_{Na_2O} + \log a_{NaVO_3} - \log a_{Na_3VO_4} \tag{1.4.15}$$

Suponiendo que la actividad de las especies condensadas es igual a uno, entonces:

$$-\log a_{Na_2O} = 8.69938 \tag{1.4.16}$$

Esto indica que el equilibrio de la ecuación química (1.4.2) es independiente de la presión parcial de oxígeno, y que a basicidades (definida como $-\log a_{Na_2O}$) mayores a 8.69938, la fase estable es $NaVO_3$, y a basicidades menores, la fase estable es Na_3VO_4 , por ello en un gráfico de $\log p_{O_2}$ vs $-\log a_{Na_2O}$, se traza una línea vertical en el punto $-\log a_{Na_2O} = 8.69938$.

De manera similar, para el equilibrio representado por la ecuación química (1.4.3):

$$\log K_3 = \log a_{Na_2O} + \log a_{V_2O_5} - 2 \log a_{NaVO_3} \tag{1.4.17}$$

$$-\log a_{Na_2O} = 15.963 \tag{1.4.18}$$

Indicando que a basicidades mayores a 15.963, la fase estable es el V_2O_5 , y a valores menores la fase estable es el $NaVO_3$, y aparentemente este equilibrio es independiente de la presión parcial de oxígeno hasta el valor de equilibrio calculado de acuerdo a la ecuación química (1.4.4), por lo tanto se traza una línea vertical en el punto $-\log a_{Na_2O} = 15.963$ hasta el valor de p_{O_2} donde el V_2O_5 es reducido a V_2O_4 .

La ecuación química (1.4.4) determina la región de estabilidad entre el V_2O_5 y V_2O_4 de acuerdo a:

$$\log K_4 = \log a_{V_2O_4} + \frac{1}{2} \log p_{O_2} - \log a_{V_2O_5} \quad (1.4.19)$$

$$\log p_{O_2} = -2.70876 \quad (1.4.20)$$

Lo cual establece que a 900°C a $\log p_{O_2}$ mayores a -2.708 , el V_2O_4 se oxidará a V_2O_5 , y a valores menores el V_2O_5 se reducirá a V_2O_4 en el límite de basicidad definido por la ecuación química (1.4.5):

$$\log K_5 = \log a_{V_2O_4} + \log a_{Na_2O} + \frac{1}{2} \log p_{O_2} - 2 \log a_{NaVO_3} \quad (1.4.21)$$

$$-\log a_{Na_2O} = \frac{1}{2} \log p_{O_2} + 17.3054 \quad (1.4.22)$$

Expresión válida a partir de valores iguales o menores a $\log p_{O_2} = -2.708$, definido por la ecuación química (1.4.4). De igual manera para las demás reacciones se obtienen sus respectivas ecuaciones de dependencia de acuerdo a:

$$\log K_6 = 2 \log a_{VOSO_4} + 2 \log a_{Na_2O} - \log a_{V_2O_4} - 2 \log a_{Na_2SO_4} \quad (1.4.23)$$

$$-\log a_{Na_2O} = 18.789565 \quad (1.4.24)$$

y,

$$\log K_7 = 2 \log a_{VOSO_4} + 2 \log a_{Na_2O} + \frac{1}{2} \log p_{O_2} - \log a_{V_2O_5} - 2 \log a_{Na_2SO_4} \quad (1.4.25)$$

$$-\log a_{Na_2O} = \left(38.24279 + \frac{1}{2} \log p_{O_2}\right) / 2 \quad (1.4.26)$$

Al graficar las expresiones (1.4.16), (1.4.18), (1.4.20), (1.4.22), (1.4.24) y (1.4.26) como $\text{Log } p_{\text{O}_2}$ vs $-\text{Log } a_{\text{Na}_2\text{O}}$, se obtiene el diagrama de estabilidad de fases mostrado en la figura siguiente:

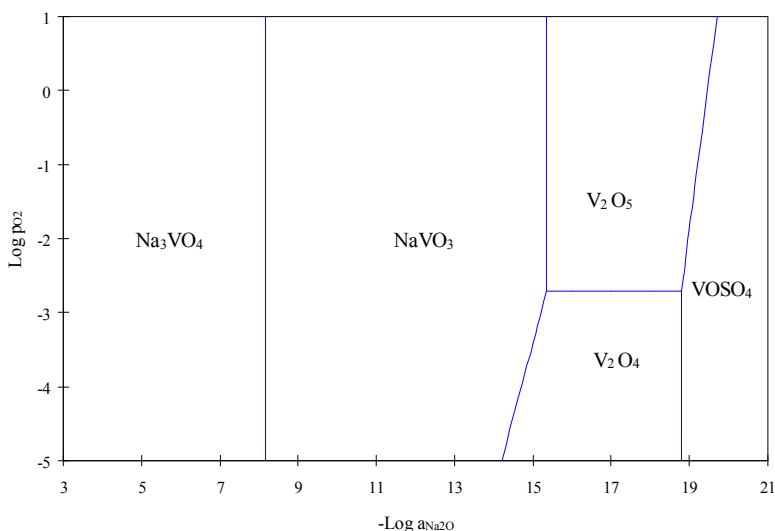


Figura 2-2 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 900°C [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

El método ejemplificado anteriormente nos indica la manera de definir los tipos de líneas de equilibrio y las pendientes de las mismas para definir las regiones de estabilidad, pero desafortunadamente no se indica un procedimiento para definir de manera sistematizada los límites que tiene una línea de equilibrio. Para resolver lo anterior, existe un modelo termodinámico y matemático que se presenta en [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.] para definir las áreas de estabilidad en un diagrama de estabilidad de fases y se explica a continuación:

Para un sistema de N diferentes sustancias, el área de estabilidad de la sustancia I ($1 \leq I \leq N$) corresponde a la región en la cual el cambio de energía libre de las $N-1$ reacciones químicas (o electroquímicas) en las que la sustancia I reacciona para formar las sustancias $1, 2, I-1, I+1, N$, respectivamente, es mayor o igual a cero. La Figura 2-3, como un ejemplo, muestra la forma geométrica del área de estabilidad de las sustancias I , donde los vértices del polígono convexo son A, B, \dots, G respectivamente. Es conocido (Figura 2-3) que el área de estabilidad de la sustancia puede ser considerada para ser la solución al conjunto de desigualdades lineales que es directamente obtenida de los cambios de la energía libre de las reacciones químicas.

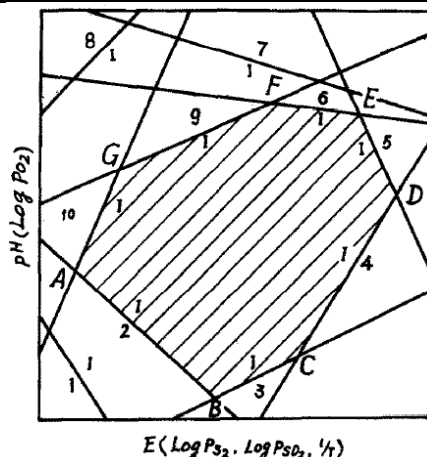


Figura 2-3 La forma geométrica del área de estabilidad de la sustancia I en el diagrama de estabilidad de fases [Error! No se encuentra el origen de la referencia].

Los modelos termodinámicos para los diagramas de potencial pH, y otros diagramas de estabilidad de fase son similares. Con la finalidad de ejemplificar el algoritmo se tomará en cuenta el diagrama de estabilidad de fases del sistema M-S_aO_b-O₂ (donde a = 2 y b = 0, es M-S₂-O₂; donde a = 1 y b = 2, es M-SO₂-O₂) como un ejemplo para describir la definición del conjunto de desigualdades lineales. Los diagramas de estabilidad de fase para otros sistemas pueden ser caracterizados de manera similar.

Si hay N posibles especies condensadas, entonces las reacciones entre las especies condensadas y dos gases pueden ser estudiados en términos de reacciones químicas, las cuales se producen de acuerdo a la ecuación general



Donde MS_{x_i}O_{y_i} y MS_{x_j}O_{y_j} son la forma general de las especies condensadas en el sistema M-S_aO_b-O₂. Los balances para cada uno de los dos elementos, por ejemplo S y O; se utilizan para encontrar n_{ij} y m_{ij}, y pueden producirse las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$n_{i_j} = (y_j - y_i) / 2 - b(x_j - x_i) / 2a \quad (1.4.28)$$

$$m_{i_j} = (x_j - x_i) / a \quad (1.4.29)$$

Donde i = 1, ..., N; j = 1, ..., i-1, i+1, ..., N

De acuerdo a las propiedades termodinámicas de equilibrio y de la reacción general (1.4.27), el área de estabilidad, obtenida por comparación con otras sustancias j (MS_{x_j}O_{y_j}) (donde j = 1, ..., i-1, i+1, ..., N), de la sustancia i (MS_{x_i}O_{y_i}) (donde i es un cierto valor 1 ≤ i ≤ N) debe satisfacer las siguientes condiciones:

$$\Delta G_{i_j} = \Delta G^\circ_{i_j} + RT \ln K p_{i_j} \geq 0$$

Suponiendo que todas las actividades de las especies condensadas son igual a 1:

$$L_{i_j} = \Delta G^\circ_{i_j} / 2.303RT$$

$$X_1 = -L \log P_{O_2}$$

$$X_2 = -L \log P_{S_a O_b}$$

Entonces las N-1 desigualdades lineales pueden ser escritas como:

$$L_{i_j} + n_{i_j} x_1 + m_{i_j} x_2 \geq 0 \tag{1.4.30}$$

Donde i es un cierto valor ($1 \leq i \leq N$); $j = 1, \dots, i-1, i+1, \dots, N$.

$$\text{dejando: } \begin{cases} C_{i_j} = -L_{i_j} \\ A_{i_j} = n_{i_j} \\ B_{i_j} = m_{i_j} \end{cases} \text{ donde } i > j \quad \begin{cases} C_{i_{j-1}} = -L_{i_j} \\ A_{i_{j-1}} = n_{i_j} \\ B_{i_{j-1}} = m_{i_j} \end{cases} \text{ donde } i < j$$

Entonces las N-1 desigualdades lineales (1.4.30) puede ser cambiada dentro de:

$$A_{i_j} x_1 + B_{i_j} x_2 \geq C_{i_j} \tag{1.4.31}$$

Donde $j=1, \dots, N-1$

El conjunto de desigualdades lineales (1.4.31) define el área de estabilidad de las especies condensadas i ($MS_{xi}O_{yi}$). Cuando cambia i de 1 a N, el conjunto de desigualdades lineales N como (1.4.31) se puede obtener de la misma manera.

A continuación, se presenta el método matemático para resolver el conjunto de desigualdades lineales (1.4.31). Una serie de funciones objetivo son introducidas al conjunto de desigualdades lineales, $f = D(l) x_1 + E(k) x_2$, donde $l=1, \dots, L$; $k=1, \dots, K$. Así se pueden formular los problemas de programación lineal:

Funciones objetivo minimizado:

$$f = D(l) x_1 + E(k) x_2 \tag{1.4.32}$$

Sujeto a

$$A_j x_1 + B_j x_2 \geq C_j \tag{1.4.33}$$

Donde $x_1, x_2 \geq 0, j=1, \dots, N-1$.

Los vértices del polígono convexo los cuales están definidos por la restricción del conjunto de desigualdades lineales pueden ser obtenidos por la solución de los problemas de programación lineal de arriba. Si la sustancia tiene un área de estabilidad, el conjunto de desigualdades lineales tiene una solución, de otra manera el conjunto de desigualdades lineales no tiene solución, y viceversa. El punto (x_1, x_2) en el cual la función objetivo alcanza el mínimo es el punto triple del área de estabilidad.

Dado que los problemas de programación lineal en este caso no tiene una solución básica viable, el Método Simple Revisado desarrollado por Dantzig se utiliza para resolver el problema de programación lineal. Debe prestarse atención, cuando el primer problema de programación lineal (con la primera función objetivo) no tiene una solución básica viable, la sustancia considerada no tiene un área de estabilidad. En este caso podemos cambiar para resolver el siguiente conjunto de desigualdades lineales para la siguiente sustancia. Para hacer este método más fiable y rápido, deben introducirse el número mínimo de funciones objetivo pertinente.

La Figura 2-4 muestra que las funciones objetivo 1, 2, ..., 7 logran el mínimo en el vértice A, B, ..., G del polígono convexo S, respectivamente. En este caso todos los vértices del polígono convexo S pueden ser obtenidos uno por uno por la solución de los problemas de programación lineal que se hizo introduciendo las funciones objetivo 1, 2, ..., 7 para la restricción del polígono convexo S.

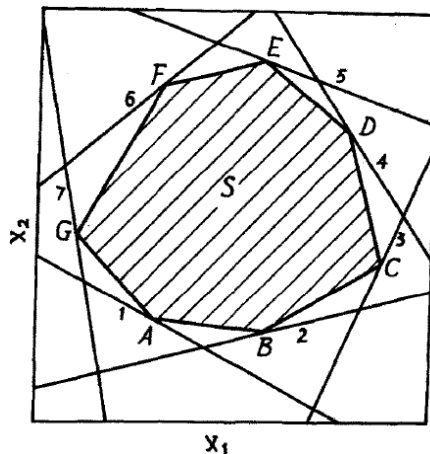


Figura 2-4 Las funciones objetivo introducidas alcanza un punto mínimo en los vértices de un polígono convexo.

De la Figura 2-4, uno puede saber que todos los vértices del polígono convexo S son, de hecho, los puntos de intersección de los límites de dos líneas. Asumiendo que las pendientes de los límites de dos líneas son $\text{tg } \alpha_1$ y $\text{tg } \alpha_2$, respectivamente, y la pendiente de un grupo de líneas que definen una función objetivo introducida es $\text{tg } \alpha$, así los siguientes tres casos deben ser considerados, respectivamente, para introducir una serie de funciones objetivo pertinentes.

1. **tg $\alpha_1 > 0$ y tg $\alpha_2 < 0$.** En este caso la función objetivo introducida es $f = \pm X$ ó $f = \pm Y$, para definir los problemas de programación lineal. Todos los vértices del polígono convexo pueden ser obtenidos por los problemas de programación lineal mencionados anteriormente.
2. **tg $\alpha_1 > 0$ y tg $\alpha_2 > 0$.** Como muestra la Figura 2-5, cuando el polígono convexo esta en la región 1 o 3, la función objetivo introducida es $f = X+Y$ o $f = -X-Y$, respectivamente para formar el problema de programación lineal y por lo tanto el vértice del polígono convexo puede ser obtenido por la solución del problema de programación lineal.

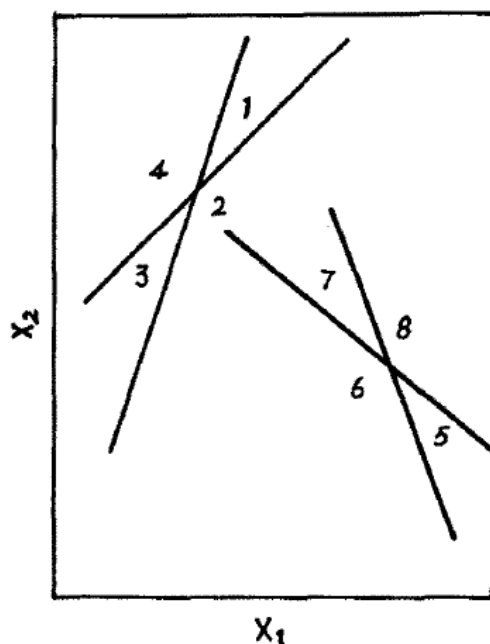


Figura 2-5 Relaciones entre el ángulo de intersección y dos líneas de frontera

Sin embargo, para otro caso correspondiente a la región 2 o 4, la función objetivo debe ser introducida cuidadosamente para satisfacer la siguiente condición: $\text{tg} \alpha_1 < \text{tg} \alpha_2$.

3. **tg $\alpha_1 < 0$ y tg $\alpha_2 < 0$.** Como se muestra en la Figura 2-5, cuando el polígono convexo esta en la región 5 y 7, la función objetivo introducida es $f = X-Y$ o $f = -X+Y$ para formar el problema de programación lineal y por lo tanto obtener el vértice a partir de la solución del problema de programación lineal. Sin embargo, cuando el polígono convexo esta en la región 6 u 8, la función objetivo que satisface $\text{tg} \alpha_1 < \text{tg} \alpha_2$ es introducida para formar el problema de programación lineal.

De las discusiones anteriores, puede conocerse que una serie de funciones objetivo relevantes pueden ser introducidas al conjunto de desigualdades lineales de dos variables, simplemente se puso atención a los dos últimos casos en los listados (2) y (3), particularmente en las regiones 2, 4, 6 y 8. Por lo tanto el conjunto de desigualdades lineales puede ser resuelto por el uso del método de programación lineal, que es indudablemente la manera más general de resolver el problema de desigualdades lineales matemáticamente.

Para el problema del conjunto de desigualdades lineales que definen el área de estabilidad, puesto que los polígonos convexos (o las áreas de estabilidad) son muy específicas y conectadas entre sí, la introducción de una serie relevante de funciones objetivo es mucho más fácil. Tomando el sistema Fe- S₂-O₂ como un ejemplo de análisis. En vista que el área de estabilidad del Fe está conectada con estos FeO y FeS, algunos de los puntos triples del área de estabilidad del Fe son obtenidos cuando se considera el área de estabilidad del Fe, algunos otros son obtenidos cuando se consideran las áreas de estabilidad del FeO y FeS. Los puntos triples de las áreas de estabilidad del FeO y FeS también pueden ser obtenidas de la misma manera. Con un cuidadoso análisis de la relación entre sustancias estequiométrica y las funciones objetivo introducidas, se puede conocer que α_1 y α_2 son determinadas por sustancias estequiométricas. Como consecuencia, el número de funciones objetivo puede ser reducido. En nuestro programa, solamente 6 u 8 funciones objetivo son introducidas para generar varios diagramas de estabilidad de fase. Un ejemplo de cómo se implementa el método simplex revisado en una serie de desigualdades lineales se presenta en la sección de anexos.



3. Datos termodinámicos

3.1. Polinomios

Los polinomios fueron mencionados por primera vez por Lewis y Randall como una forma para presentar las propiedades termodinámicas tales como la capacidad calorífica (C_p), entalpía también como una función de la temperatura. La publicación de tablas elaboradas fue muy problemática en un mundo donde las computadoras ni siquiera se imaginaban. Los polinomios fueron vistos como una manera compacta para publicar muchos datos y también una buena forma de amortiguar la medición de dispersión de los datos. A pesar de esas ventajas, los polinomios no fueron usados comúnmente sino hasta después de la proliferación de las computadoras alrededor de 1965.

Agencias de gobierno como la NASA y varios laboratorios nacionales tuvieron las computadoras a finales de los 50's, y fueron ellos quienes comenzaron a utilizar los polinomios para obtener los datos termoquímicos en función de la temperatura. Las funciones fueron importantes para calcular las composiciones de equilibrio de reacciones, donde fueron usados extensivamente cuando estuvieron disponibles programas de cinética química. Esa fue la motivación para la publicación de Bauer y Duff [22] donde incluyeron diversos cálculos de equilibrio. Estos autores encontraron que el rango de temperaturas de 298.15K a 6000K no puede ser representado por un simple polinomio, fueron los primeros en publicar dos series de polinomios (para un mismo compuesto), ya que encontraron que existía un salto en el cálculo de las propiedades termoquímicas a la temperatura de 1000K.

El grupo termodinámico del *NASA Lewis Center* en Cleveland, liderado por Sanford Gordon, comprometió un estudio largo con la finalidad de investigar el problema del equilibrio químico [Huff, Gordon y Morrell, 1951; Zeleznik y Gordon, 1960; 1961; 1962]. Como resultado, fue realizado un escrutinio riguroso de la polinomialización de los datos termodinámicos, y propusieron una solución con dos características importantes: un conjunto único de coeficientes que pudieran utilizarse para el cálculo de tantas propiedades termodinámicas como fuera posible para un solo compuesto, y que la misma forma polinómica pudiera utilizarse tanto para gases, líquidos y sólidos. Frank Zeleznik y Sanford Gordon (1961) inventaron el método de regresión simultánea de las propiedades termoquímicas en las que más de una propiedad podría ser aproximada por un polinomio. Estos trabajos finalizaron con los famosos Polinomios NASA de 7 términos, publicados por primera vez por Zeleznik y Gordon (1962) y McBride et al (1963).

En su primer formato, los polinomios se pusieron para dos rangos de temperatura. El primer polinomio para el rango entre 1000 K y 6000 K. El segundo para el rango de temperaturas entre 300-1000 K. Los dos polinomios fueron "puestos" a 1000 K. Ellos se vieron obligados a reproducir el valor exactamente a 1000K, asegurando de que no hubiera ninguna discontinuidad entre ambos polinomios. La consecuencia de este método fue que los valores a la temperatura estándar de referencia de 298.15 K, siempre fue reproducido con algún pequeño margen de error, dependiendo del polinomio. Más tarde, en 1982, a raíz de las peticiones de los usuarios, la configuración de los



polinomios se modificó ligeramente: el rango inferior se amplió a 200 K, y los polinomios fueron ajustados a los valores de 298.15 K.

Debido a que las necesidades de la NASA para calcular propiedades más allá del límite de los 6000 K, para resolver los problemas de lanzamiento de reentrada en órbita, la investigación de los polinomios se extendió, y en 1987 se adoptó un nuevo conjunto de polinomios NASA de 9 términos. Más allá de la calidad de estos polinomios, la posibilidad de agregar nuevos rangos de temperatura por encima y debajo de los rangos originales; además los errores de reproducción de los datos fueron mejorados entre 1 y 2 órdenes de magnitud. El pico de error máximo de los 7 términos polinomiales se encuentran típicamente entre 0.1% y 1%, mientras que el error típico con los nuevos 9 términos polinomiales está entre 0.001% y 0.01%.

El programa para calcular las propiedades químicas (llamada PAC, *Properties and Coefficients*) y los correspondientes 7 términos polinomiales fueron publicados por McBride y Gordon en 1967, y una nueva versión que calcula los 9 términos polinomiales fue publicada en 1992.

Otros tipos de polinomios también fueron propuestos, por ejemplo, los polinomios Wailhoit (1975), que intentaron la extrapolación de las propiedades termoquímicas de TRC mas allá del rango de temperatura de 1000 o 1500K. Esos polinomios son utilizados internamente para la extrapolación por el programa PAC y THERM. El sitio web *NIST WebBook* prefiere los polinomios Shomate. Los polinomios Gurvich son raramente usados. Varias series de potencias negativas de temperatura se han propuesto anterior y recientemente [Lanzafame y Messina 2001-2], han propuesto unas series logarítmicas de potencias de temperatura. Sin embargo ni una de ellas tienen tanta aceptación como los polinomios NASA de 9 términos.

Las propiedades termoquímicas pueden calcularse en general con 4 o 5 dígitos en el rango de temperaturas entre 150-3000 K. Pero algunos problemas ingenieriles requieren el conocimiento de datos por debajo de este rango, por lo que se sugiere el uso de los 9 términos para trabajar en el rango de temperaturas de 50-6000K. Las propiedades termoquímicas pueden calcularse con los polinomios de 7 términos de acuerdo a las siguientes formulas:

$$\frac{C_p^\circ}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \tag{3.1.1}$$

$$\frac{H_T^\circ}{RT} = a_1 + \frac{a_2T}{2} + \frac{a_3T^2}{3} + \frac{a_4T^3}{4} + \frac{a_5T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \tag{3.1.2}$$

$$\frac{S_T^\circ}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3T^2}{2} + \frac{a_4T^3}{3} + \frac{a_5T^4}{4} + a_7 \tag{3.1.3}$$

$$\frac{G_T^\circ}{RT} = \frac{H_T^\circ}{RT} - \frac{S_T^\circ}{R} = a_1(1 - \ln T) - \frac{a_2T}{2} - \frac{a_3T^2}{6} - \frac{a_4T^3}{12} - \frac{a_5T^4}{20} + \frac{a_6}{T} - a_7 \tag{3.1.4}$$

Cabe mencionar que el valor H°_T obtenido con los polinomios es la “entalpía ingenieril” definida como:

$$H^\circ_T = \Delta_f H^\circ_{298.15} + \int_{298.15}^T C^\circ_p dT \quad (3.1.5)$$

De manera similar, la función G°_T/RT de las moléculas en una reacción química puede utilizarse para calcular directamente la constante de equilibrio en términos de la concentración a través de:

$$K_c = (RT)^{-\Delta\nu} \exp\left(\Delta a_1 (\ln T - 1) + \frac{\Delta a_2 T}{2} + \frac{\Delta a_3 T^2}{6} + \frac{\Delta a_4 T^3}{12} + \frac{\Delta a_5 T^4}{20} - \frac{\Delta a_6}{T} + \Delta a_7\right) \quad (3.1.6)$$

Donde el cambio en el número de moles $\Delta\nu = \sum \nu_j$, y los cambios en los coeficientes es $\Delta a_i = \sum \nu_j a_{ij}$. Las sumatorias sobre todo la de especies j de reactivos y productos con los coeficientes estequiométricos ν_j , es positivo para productos y negativo para reactivos. Los 7 términos polinomiales actualmente incluyen 15 constantes. El primer conjunto de 7 constantes polinomiales para el rango de temperaturas entre 1000-6000K y un segundo conjunto para las temperaturas entre 200-1000K, y la quinceava constante es $H_{298.15}/R = \Delta_f H_{298.15}/R$.

Las propiedades termoquímicas pueden calcularse con los polinomios de 9 términos de acuerdo a las siguientes formulas:

$$\frac{C^\circ_p}{R} = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \quad (3.1.7)$$

$$\frac{H^\circ_T}{RT} = -a_1 T^{-2} + \frac{a_2 \ln T}{T} + a_3 + \frac{a_4 T}{2} + \frac{a_5 T^2}{3} + \frac{a_6 T^3}{4} + \frac{a_7 T^4}{5} + \frac{a_8}{T} \quad (3.1.8)$$

$$\frac{S^\circ_T}{R} = -\frac{a_1 T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + \frac{a_5 T^2}{2} + \frac{a_6 T^3}{3} + \frac{a_7 T^4}{4} + a_9 \quad (3.1.9)$$

$$\frac{G^\circ_T}{RT} = -\frac{a_1 T^{-2}}{2} + \frac{a_2 (\ln T + 1)}{T} + a_3 (1 - \ln T) - \frac{a_4 T}{2} - \frac{a_5 T^2}{6} - \frac{a_6 T^3}{12} - \frac{a_7 T^4}{20} + \frac{a_8}{T} - a_9 \quad (3.1.10)$$

3.2. Valores asignados de entalpía y entalpías de formación

Para cada especie, los calores de formación (y cuando es aplicable, calores de transformación) fueron combinados con los calores sensibles:

$$H^{\circ}_T = H^{\circ}_{298.15} + [H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298.15}] \quad (3.2.1)$$

De manera arbitraria fue asignado a $H^{\circ}_{298.15} = \Delta_f H^{\circ}_{298.15}$, de tal manera que la ecuación anterior quedaría como:

$$H^{\circ}_T = \Delta_f H^{\circ}_{298.15} + [H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298.15}] \quad (3.2.2)$$

Todos los elementos de referencia y la especie de referencia del electrón gas tienen valores de entalpía $H^{\circ}_{298.15} = 0$.

Para una determinada temperatura, los valores para $\Delta_f H^{\circ}$ y $\log K$ pueden calcularse para la formación de una especie a partir de sus elementos constituyentes en sus estados de referencia asignados. Como por ejemplo, para calcular $\Delta_f H^{\circ}$ y $\log K$ para el CO a 1000K:

$$\Delta_f H^{\circ}(1000) = H^{\circ}(1000)CO - H^{\circ}(1000)C_{(grafito)} - \frac{1}{2}H^{\circ}(1000)O_2 \quad (3.2.3)$$

$$\Delta_f G^{\circ}(1000) = G^{\circ}(1000)CO - G^{\circ}(1000)C_{(grafito)} - \frac{1}{2}G^{\circ}(1000)O_2 \quad (3.2.4)$$

Por definición:

$$\log_{10} K = -\frac{\Delta_f G_{-T}}{(2.3025851 \cdot RT)} \quad (3.2.5)$$

3.3. Unificación de coeficientes obtenidos de otras fuentes de datos termoquímicos

Aunque las bases de datos termoquímicos consultadas son extensas, comúnmente existe la necesidad de agregar nuevas especies. Desafortunadamente, ciertas fuentes de datos han optado por presentar datos de la siguiente manera:

- ✓ Con coeficientes polinomiales de sustancias puras (diferentes al polinomio NASA)
- ✓ En forma tabulada, sin presentar coeficientes polinomiales
- ✓ Una función de la temperatura y coeficientes polinomiales para las constantes de equilibrio de una reacción química que involucra a una sustancia de interés.

Cuando nos encontramos con el primer caso, basta con verificar la ecuación polinomial y ver la relación que existe entre sus coeficientes y los coeficientes del polinomio NASA de 9 términos. A veces simplemente hay que hacer una división y/o multiplicación para cambiar los coeficientes de cierto polinomio para convertirlo en un coeficiente del polinomio NASA de 9 términos. Hay que

recordar, que los polinomios NASA representan cantidades adimensionales, por lo que hay que tomar en cuenta las unidades en las que se están trabajando.

Cuando los datos se presentan en forma tabulada, es recomendable realizar una regresión no lineal utilizando el algoritmo de Gauss Newton, un ejemplo del algoritmo se presenta en el anexo 7.1.

Cuando se presentan datos tabulados, o bien polinomios que nos ofrecen datos termoquímicos a cerca de una reacción química, es indispensable tomar en cuenta que si conocemos la energía libre de una reacción, entonces podemos conocer la energía libre de formación de “un producto o reactivo desconocido”; para lo cual es necesario conocer la energía libre de formación de los productos y reactivos restantes.

Por ejemplo, si desconociéramos la energía libre de formación del Sulfato de Hierro, pero conocemos la energía libre de formación para la reacción $1/3 Fe_2(SO_4)_{3(s)} = 1/3 Fe_2O_{3(s)} + SO_3$, y además conocemos las energías libres de formación del Fe_2O_3 y del SO_3 , entonces:

$$\Delta G_r^\circ = 1/3 \cdot \Delta G_f^\circ_{Fe_2O_3} + \Delta G_f^\circ_{SO_3} - 1/3 \cdot \Delta G_f^\circ_{Fe_2(SO_4)_3} \quad (3.3.1)$$

$$\Delta G_f^\circ_{Fe_2(SO_4)_3} = 3 \cdot (1/3 \cdot \Delta G_f^\circ_{Fe_2O_3} + \Delta G_f^\circ_{SO_3} - \Delta G_r^\circ) \quad (3.3.2)$$

Que de acuerdo con lo que se explicó en la sección 3.2, conociendo las energías libres de formación de los elementos constituyentes podemos conocer la energía libre de del sulfato de hierro, los cuales se pueden tabular y realizar una regresión lineal de acuerdo con la ecuación (3.1.10), de tal forma que se obtendrían todos los coeficientes del polinomio NASA de 9 términos.

3.4. Formato de polinomios NASA de 9 Términos

El formato en el que se presentan los polinomios de la NASA es el siguiente [31, 32]:

```
02          Ref-Elm. Gurvich,1989 pt1 p94 pt2 p9.
3 tpi89 0   2.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0  31.99880  0.000
 200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0  0.0  1.0  2.0  3.0  4.0  0.0  8680.104
-3.425563420E+04 4.847000970E+02 1.119010961E+00 4.293889240E-03-6.836300520E-07
-2.023372700E-09 1.039040018E-12 0.000000000E+00-3.391454870E+03 1.849699470E+01
 1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0  0.0  1.0  2.0  3.0  4.0  0.0  8680.104
-1.037939022E+06 2.344830282E+03 1.819732036E+00 1.267847582E-03-2.188067988E-07
 2.053719572E-11-8.193467050E-16 0.000000000E+00-1.689010929E+04 1.738716506E+01
 6000.000 20000.000 7 -2.0 -1.0  0.0  1.0  2.0  3.0  4.0  0.0  8680.104
 4.975294300E+08-2.866106874E+05 6.690352250E+01-6.169959020E-03 3.016396027E-07
-7.421416600E-12 7.278175770E-17 0.000000000E+00 2.293554027E+06-5.530621610E+02
```

Tabla 3-1 Formato de los polinomios NASA de 9 términos

| Registro | Constante | Formato | Columna |
|----------|---|------------|---------|
| 1 | Nombre o Formula del compuesto | A24 | 1 a 24 |
| | Comentarios (Fuente de datos) | A56 | 25-80 |
| 2 | Numero de intervalos de Temperatura | I2 | 2 |
| | Código de identificación opcional | A6 | 4-9 |
| | Formulas Químicas, símbolos, y números | 5(A2,F6.2) | 11-50 |
| | Cero para gases y mayor que cero para condensados | I1 | 52 |
| | Peso Molecular | F13.5 | 53-65 |
| | Calor de formación a 298.15 K, J/mol | F13.5 | 66-80 |
| | Rango de temperaturas | 2F10.3 | 2-21 |
| 3 | Numero de coeficientes para Cp0/R | I1 | 23 |
| | Exponentes en la ecuación empírica para Cp0/R | 8F5.1 | 24-63 |
| | {H0(298.15)-H0(0)}, J/mol | F15.3 | 66-80 |
| 4 | Primeros cinco coeficientes para Cp0/R | 5D16.8 | 1-80 |
| 5 | Últimos dos coeficientes para Cp0/R | 3D16.8 | 1-48 |
| | Constantes de integración a8 y a9 | 2D16.8 | 49-80 |
| ... | Repetir 3, 4, y 5 por cada intervalo | | |

3.5. Propiedades termoquímicas de Vanadatos

El estudio de los vanadatos de hierro, aluminio y cromo es de vital importancia para el análisis del funcionamiento de los mismos como catalizadores orgánicos, para el estudio de la corrosión sales fundidas. Las propiedades termodinámicas de estas sustancias resultan necesarias para la generación de fundamentos termodinámicos de procesos industriales importantes.

Las entalpías de formación de FeVO_4 , AlVO_4 y CrVO_4 , han sido determinadas en [37] con la ayuda del método de medición de calores de reacción de la síntesis directa de los compuestos de óxidos como en el caso de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. Los experimentos se llevaron a cabo a 973 K, un poco arriba del punto de fusión del V_2O_5 , con la finalidad de asegurar el mecanismo de reacción en fase líquida y acelerar el proceso de reacción. En este mismo experimento, se notó que a altas temperaturas el grado de transformación de las sustancias incrementa rápidamente entre los 10 y 15 minutos y posteriormente la transformación varía lentamente (se podría decir que se encuentra cerca del equilibrio). Como una primera aproximación se asumió que el grado de transformación permanece constante, y es reproducible en las condiciones del experimento, lo cual fue confirmado con el análisis cuantitativo de V_2O_5 sin reaccionar.

Se ha demostrado que cuando se pretende medir la entalpía de formación de un compuesto directamente de los calores de reacción de su síntesis, la principal condición para la aplicación de este método es que la reacción se lleve a cabo completamente. Sin embargo, en este mismo trabajo se propone un cambio en el método aplicable a las condiciones en que el experimento se ha llevado a cabo. Las mediciones se llevaron a cabo con un calorímetro de caída (la muestra, se estabiliza térmicamente a 298 K, y se deja caer dentro de la celda de un calorímetro diferencial y se mantiene a la temperatura deseada).

Con la finalidad de determinar las entalpías de formación de FeVO_4 , AlVO_4 , y CrVO_4 se prepararon tabletas de mezclas de V_2O_5 y M_2O_3 (puro) en su relación estequiométrica como se indica para la formación de MVO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$) con la técnica estándar de estado sólido. Cuando la mezcla estequiométrica de óxidos se dejó caer por primera vez se experimentó un efecto de calor denominado ΔH_1 el cual es la suma de las entalpías de reacción de la formación del ortovanadato $\text{V}_2\text{O}_{5(s)} + \text{M}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow 2\text{MVO}_{4(s)}$, y el cambio en el contenido calórico de los óxidos iniciales:

$$\Delta H_1 = 2\alpha\Delta H_{r,973} + (H_{973} - H_{298})_{\text{V}_2\text{O}_5} + (H_{973} - H_{298})_{\text{M}_2\text{O}_3} \quad (3.5.1)$$

Donde α es el grado de transformación de los óxidos iniciales. Un análisis de rayos X de las muestras confirmó la presencia de un único producto de reacción (el ortovanadato) y una mezcla de óxidos sin reaccionar. La magnitud de los efectos de calor (ΔH_2) de las segundas y subsecuentes pruebas (drops) se mantuvieron constantes en el límite de error experimental. Entonces, (ΔH_2) puede representarse como la suma del contenido calórico del producto de reacción y los óxidos sin reaccionar como $\Delta H_2 = 2\alpha(H_{973} - H_{298})_{\text{MVO}_4} + (1-\alpha)(H_{973} - H_{298})_{\text{V}_2\text{O}_5} + (1-\alpha)(H_{973} - H_{298})_{\text{M}_2\text{O}_3}$, con los cuales podemos determinar el grado de transformación

$$\alpha = \frac{\Delta H_2 - (H_{973} - H_{298})_{\text{V}_2\text{O}_5} - (H_{973} - H_{298})_{\text{M}_2\text{O}_3}}{2(H_{973} - H_{298})_{\text{MVO}_4} - (H_{973} - H_{298})_{\text{V}_2\text{O}_5} - (H_{973} - H_{298})_{\text{M}_2\text{O}_3}} \quad (3.5.2)$$

Los valores de $(H_{973} - H_{298})_{\text{V}_2\text{O}_5}$ y $(H_{973} - H_{298})_{\text{M}_2\text{O}_3}$, fueron tomados de [34]. Los valores de $(H_{973} - H_{298})_{\text{MVO}_4}$, se determinaron en un experimento aparte. El grado de transformación también fue determinado por medio de análisis químico, además de los cálculos con la ecuación (3.5.2).

Utilizando relaciones termodinámicas, podemos calcular la entalpía de reacción de formación de los ortovanadatos FeVO_4 , AlVO_4 y CrVO_4 , a partir de óxidos a la temperatura del experimento por medio de:

$$\Delta H_{r(973)\text{MVO}_4} = \left[\Delta H_1 - (H_{973} - H_{298})_{\text{M}_2\text{O}_3} - (H_{973} - H_{298})_{\text{V}_2\text{O}_5} \right] / 2\alpha \quad (3.5.3)$$

y bajo condiciones estándar

$$\Delta H_{r(298)\text{MVO}_4} = [\Delta H_1 - \Delta H_2] / 2\alpha \quad (3.5.4)$$

A continuación se presentan las tablas que presentan la información de los experimentos y que ayudarán a realizar el cálculo de los resultados

Tabla 3-2 Efectos calóricos (kJ/mol) de reacción de formación de ortovanadatos de hierro, cromo y aluminio [37].

| Compuesto | ΔH_1 | ΔH_2 | $(H_{973} - H_{298}) MVO_4$ |
|-------------------|--------------|--------------|-----------------------------|
| FeVO ₄ | 207.2±2.7 | 194.4±1.2 | 93.1±0.6 |
| CrVO ₄ | 186.6±2.4 | 200.3±1.6 | 88.5±1.2 |
| AlVO ₄ | 249.7±0.1 | 205.7±0.4 | 87.4±0.7 |

Tabla 3-3 Calores de formación (kJ/mol) de ortovanadatos de hierro, cromo y aluminio [37].

| Compuesto | α | ΔH_{r973} a partir de óxidos | ΔH_{r298} | $\Delta H_f^\circ_{298}$ |
|-------------------|-----------|---|-------------------|--------------------------|
| FeVO ₄ | 0.91±0.02 | 36.7±2.0 | -7.1±2.1 | 1181±7 |
| CrVO ₄ | 0.71±0.02 | 50.4±1.9 | 9.6±2.0 | 1357±6 |
| AlVO ₄ | 0.60±0.01 | 40.6±1.5 | 3.1±2.1 | 1578±6 |

Las capacidades caloríficas de las muestras de FeVO₄, CrVO₄, y AlVO₄ se presentan en [38] y se midieron en un rango de temperaturas entre 273-873 K por medio de un calorímetro diferencial. Los valores de Cp obtenidos de datos experimentales se utilizaron para obtener los coeficientes para la ecuación propuesta por Kelly y Mayer que tiene la forma de la siguiente ecuación:

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} T - C \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (J/mol K)} \tag{3.5.5}$$

Los coeficientes y los errores relativos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3-4 Coeficientes para la ecuación propuesta por Kelly-Mayer.

| Compuesto | A | B | C | $\delta, \%$ |
|-------------------|--------|-------|-------|--------------|
| FeVO ₄ | 129.51 | 24.71 | 21.60 | 0.54 |
| CrVO ₄ | 137.03 | 6.57 | 27.71 | 0.57 |
| AlVO ₄ | 129.99 | 14.48 | 26.94 | 0.47 |

3.6. Aproximación de datos termoquímicos

Cuando no existen fuentes que proporcionen datos termoquímicos de algunas sustancias, conviene realizar aproximaciones fundamentadas en mecánica cuántica. Conociendo la capacidad calorífica en un determinado rango de temperatura, la entalpía y entropía estándar de una sustancia podemos encontrar muchas otras propiedades termoquímicas como lo es la entalpía de formación, entropía de formación, energía libre de Gibbs de formación, etc.

La capacidad calorífica a presión constante Cp es la derivada de la entalpía con respecto a la temperatura $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$. Para sólidos, la Cp es virtualmente independiente de la presión pero a la



vez muy dependiente de la temperatura. Existen contribuciones de vibraciones intermoleculares, magnéticas, electrónicas y orden/desorden posicional.

La capacidad calorífica vibracional puede calcularse utilizando mecánica estadística a partir de los estados de densidad, los cuales llegan a ser modelados con un elevado grado de aproximación. Las contribuciones magnéticas son de importancia en los metales de transición, juega un papel importante en minerales que contienen hierro. Las transiciones electrónicas usualmente son poco importantes en silicatos, pero puede ser significativa en óxidos de hierro a altas temperaturas. El orden/desorden molecular es una complicación importante en silicatos, en espinelas y en olivitas, pyroxenos, anfíboles y micas. Cuando la temperatura tiende a los 0 K la capacidad calorífica tiende a cero, y a temperaturas intermedias, la C_p incrementa dramáticamente.

Las aproximaciones de Dulong y Petit que la C_p se encuentra entre un 5 y 10% más grande que $3nR$ (R es la constante de los gases y n el número de átomos en la fórmula) y varía muy poco con la temperatura. Los valores a alta temperatura de C_p pueden compararse con la fórmula $3nR$ como sigue: Mg_2SiO_4 (forsterita) $3nR=175$ J/K mol, C_p a 1500K = 188 J/K mol; $MgAl_2O_4$ (espinela) $3nR=188$ J/K mol, C_p a 1500K = 191 J/K.mol. Entonces, la regla límite de Dulong Petit, ofrece una estimación de primer orden a altas temperaturas de la capacidad calorífica denominada $3R$ por átomo, independientemente del detalle estructural de la molécula.

La dependencia de la C_p con la temperatura a temperaturas intermedias dificulta correlacionarla con alguna ecuación algebraica la cual extrapole apropiadamente a temperaturas altas. Una de las expresiones usadas comúnmente es la de Kelly y Mayer, mencionada anteriormente en la ecuación (3.5.5) y que algunos autores también la retoman como [39]:

$$C_p = A + BT + CT^{-1/2} + DT^{-2} \quad (3.6.1)$$

La cual ofrece una aproximación razonable, pero debe utilizarse con cuidado. Pueden utilizarse diversas ecuaciones para diferentes rangos de temperatura.

3.6.1. Regla de Latimer para entropías estándar

Latimer notó que la entropía estándar por mol, $S^\circ_{298.15}$, puede describirse por medio de sus elementos a través de la expresión:

$$S_{Latimer} = 3N_A k_B \left[k_L + \left(\frac{1}{2} \right) \ln M_r \right] \quad (3.6.2)$$

Donde k_L es una constante empírica adimensional en el orden de unidad. N_A es el número de avogadro y $M_r = M/M_0$ es el peso atómico (también llamado masa atómica relativa). Normalmente las vibraciones intermoleculares ofrece la mayor aportación a la entropía, pero en este caso se considera que la expansión de entropía a altas temperaturas también se puede expresar a $T = 298.15$.

$$S_{298.15} \approx 3N_A k_B \left\{ \frac{4}{3} + \ln \left(\frac{T_0}{\alpha} \right) + \left(\frac{1}{2} \right) \ln M \right\} \quad (3.6.3)$$

Con $\alpha = (h/k_B)(k_S)^{1/2}$, y k_S es la constante de fuerza interatómica.

Haciendo una analogía a la ecuación anterior se puede deducir la formula para calcular la entropía de un compuesto del tipo $A_x B_y$ de la siguiente manera:

$$S_{298.15} (A_x B_y) \approx 3(x+y) N_A k_B \left\{ \frac{4}{3} + \ln \left[\frac{T_0}{\alpha_A^{x/(x+y)} \alpha_B^{y/(x+y)}} \right] + \frac{1}{2} \left[M_A^{x/(x+y)} M_B^{y/(x+y)} \right] \right\} \quad (3.6.4)$$

Aunque existen severas limitaciones (no es válida para sólidos con átomos muy ligeros), se puede deducir que la entropía estándar de un compuesto binario podría calcularse conociendo la entropía estándar de sus elementos y/o compuestos constituyentes por medio de una suma [42, 43].

3.6.2. La regla de Neuman-Kopp

La regla de Neuman Kopp expresa que la capacidad calorífica molar de un compuesto de tipo $A_x B_y$ (ó aleación) es la suma de las capacidades caloríficas de sus elementos constituyentes [42]. Esta regla fue formulada en 1831 como una extensión a la regla de Dulong-Petit.

La Tabla 3-5 se basa en los datos termodinámicos de las tablas presentadas en [17 y 67], y muestra que los datos que se correlacionan con la regla de Neumann-Kopp se apegan muy bien a los datos experimentales, aunque en realidad su poder predictivo es bastante limitado.

Si la regla de Neumann-Kopp es valida para todas las temperaturas se puede utilizar la expresión $S = \int C_p \left(\frac{dT'}{T'} \right)$ para la entropía y obtener $S(A_x B_y) = xS_A + yS_B$, la cual es exactamente la regla de Latimer a altas temperaturas.

Por otro lado, la relación de Latimer a altas temperaturas no implica matemáticamente que la regla de Neumann-Kopp sea válida a bajas temperaturas. Se concluye que la exactitud de la regla de Neumann Kopp en muchos casos se debe a que expresa un resultado trivial de la regla de Dulong-Petit. Se ha obtenido una muy buena correlación de los valores obtenidos con la regla de Neumann-Kopp [39, 41], además también las energías libres de formación pueden correlacionarse con un pequeño margen de error con la regla de Neumann-Kopp [44].

Tabla 3-5 Capacidades caloríficas experimentales de los elementos A y B y los compuestos A_xB_y , y los resultados de la regla de Neumann-Kopp, $x C_p(A) + y C_p(B)$ [42].

| Compuesto A_xB_y | T [K] | Capacidad Calorífica C_p [J/mol K] | | | |
|-----------------------|-------|--------------------------------------|------|-------------|----------------|
| | | A | B | $x A + y B$ | A_xB_y (exp) |
| $Cu_{0.8}Zn_{0.2}$ | 100 | 16.0 | 19.5 | 16.7 | 16.7 |
| $Cu_{0.8}Zn_{0.2}$ | 298 | 24.4 | 25.4 | 24.6 | 24.7 |
| $MgZn_2$ | 298 | 24.9 | 25.4 | 75.6 | 74.6 |
| AlSb | 298 | 24.3 | 25.2 | 49.6 | 46.4 |
| AlSb | 900 | 33.1 | 30.9 | 64.0 | 52.2 |
| Mg_2Si | 298 | 24.9 | 20.0 | 69.8 | 67.9 |
| Mg_2Si | 900 | 31.9 | 25.9 | 89.7 | 85.7 |
| B_4Mg | 298 | 11.3 | 25.4 | 70.5 | 70.3 |
| B_4Mg | 900 | 24.2 | 31.9 | 128.9 | 111.0 |
| TiB_2 | 100 | 14.3 | 1.1 | 16.5 | 7.5 |
| TiB_2 | 298 | 25.2 | 11.3 | 47.9 | 44.3 |
| TiB_2 | 1000 | 32.1 | 25.0 | 82.0 | 76.9 |
| WC | 298 | 24.3 | 6.1 | 30.4 | 35.4 |
| WC | 1000 | 27.6 | 21.6 | 49.2 | 50.1 |
| Fe_3C | 298 | 25.0 | 8.5 | 83.4 | 105.9 |
| Fe_3C | 1000 | 54.4 | 21.6 | 184.9 | 119.7 |
| Al_2SiO_4 | 298 | 79.0 | 44.6 | 123.6 | 122.2 |
| Al_2SiO_5 | 1800 | 135.1 | 73.8 | 208.9 | 220.0 |

Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



4. DESARROLLO: Sistema de Cálculo para Diagramas de Estabilidad de Fases

En el capítulo 2 se presentaron las bases termodinámicas en las que se basa la construcción de diagramas de estabilidad de fases, principalmente en la sección 2.4, en la que se presentó el modelo termodinámico y matemático basado principalmente en encontrar los puntos triples por medio del método simplex revisado. En este capítulo se presenta un método analítico para encontrar los puntos triples de una serie de reacciones que definen el área de estabilidad de una especie química determinada, que a diferencia del que se presenta en [21] no utiliza ningún modelo matemático, sino que simplemente identificando las relaciones entre reactivos y productos de diversas reacciones químicas se llega a la definición de un punto triple.

4.1. Metodología

La construcción de un diagrama de estabilidad de fases debe iniciar con la selección de los elementos químicos que constituirán los compuestos cuya área de estabilidad resulta de interés. Posteriormente es necesario definir dichos compuestos y su interacción por medio de reacciones químicas estableciendo coeficientes estequiométricos.

Una vez definidas las reacciones químicas que caracterizarán el diagrama de estabilidad de fases, se puede identificar que existe un número menor o igual al total de reacciones químicas en las cuales esta presente una especie química en específico (que denominaremos especie i), dichas reacciones químicas constituyen las líneas de equilibrio que definen el área de estabilidad de la especie i .

Existe la necesidad de seleccionar entre las especies químicas las que representarán el eje X e Y del diagrama de estabilidad de fases (en este trabajo se considera la expresión logarítmica de la presión parcial o actividad de una especie), es importante mencionar que las especies seleccionadas deben estar presentes en todas las reacciones químicas sin excepción alguna. A partir de esta información podemos definir que tipo de línea (frontera) de equilibrio presentará una reacción química.

Una línea de equilibrio será paralela al eje Y del diagrama cuando entre los reactivos o productos exista la especie que representa el eje X, como por ejemplo, en el diagrama Si-O a 900°C (que se analiza en el capítulo de resultados) el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de oxígeno y el eje Y representa el logaritmo de la presión parcial de Si_xO_y ; en este caso la reacción (4.1.1) únicamente contiene la especie que representa el eje X (el O_2).



Una línea de equilibrio tendrá una pendiente igual a cero cuando entre los reactivos o productos exista la especie que representa el eje Y; en este caso la reacción (4.1.2) únicamente contiene la especie que representa el eje Y (el Si).



Una línea de equilibrio tendrá una pendiente mayor ó igual a cero cuando entre los reactivos o productos existan una especie que representa el eje X y una especie que represente al eje Y; en este caso la reacción (4.1.3) presenta al O₂ y al SiO₂.



El concepto de pendiente y la ordenada al origen aplica únicamente a las líneas de equilibrio que representan las ecuaciones (4.1.2) y (4.1.3); por lo que una línea paralela al eje Y puede identificarse conociendo el valor de X determinado. Los valores mencionados anteriormente dependen de las propiedades termoquímicas de las especies presentes en la reacción química, y su cálculo se explicó en la sección 2.4.

Sabiendo que las líneas de equilibrio en un diagrama de estabilidad de fases definen una serie de puntos (condiciones) en la cual la energía libre de formación de una reacción química es cero, se puede afirmar que el punto de intersección de dos líneas de equilibrio indica la condición en la que ambas reacciones químicas se encuentran en equilibrio. Lo anterior, marca la primera pauta para establecer que en dicho punto existe un posible vértice del polígono, se dice que únicamente es posible debido a que una línea de equilibrio puede tener diversas intersecciones con otras líneas de equilibrio y no en todas existirá un vértice.

Con la finalidad de confirmar la existencia de un vértice en un determinado punto de intersección se ha realizado un análisis a diferentes diagramas de estabilidad de fases reportados en la bibliografía [50 a 66] y se concluye que debe existir una tercera reacción cuyo punto de intersección con las primeras dos reacciones químicas (cuyo punto de intersección se desee confirmar que es un vértice) sea común y además contenga alguna de las especies químicas que cumplan los siguientes criterios:

- Una especie química que se encuentre solo en una de las primeras dos reacciones químicas.
- Si una especie química esta presente en las primeras dos reacciones y que además el residuo de la división entre coeficiente estequiométrico de mayor valor absoluto sobre el de menor valor absoluto sea cero.

Es importante mencionar que las especies químicas que cumplan con los criterios a y b, son las que única y estrictamente tienen que estar presentes en la tercera reacción química, junto con una o ambas especies químicas que representan un valor en los ejes del diagrama de estabilidad de fases. Por ejemplo, podemos afirmar que en la intersección entre las líneas de equilibrio de las ecuaciones (4.1.1), (4.1.2) y (4.1.3) se encuentra un vértice ya que si consideramos la intersección entre las líneas de equilibrio (4.1.1) y (4.1.2) podemos notar que la especie SiO_{2(s)} cumple con el criterio a) y el Si_(L) se encuentra presente en ambas reacciones y además el residuo de la división de sus coeficientes estequiométricos es cero, por lo que cumple con el criterio b). En la tercera reacción

entonces, deben estar presente las especies SiO_2 (s), Si (L) y alguna o ambas de las especies que representan a los ejes, en este caso O_2 y/o Si, SiO, SiO_2 , etc. La reacción de la ecuación (4.1.3), cumple con los requerimientos mencionados anteriormente, y puede afirmarse que dicha reacción tiene un punto de intersección en común.

La intersección entre dos líneas es fácil de determinar. Cuando decimos que dos líneas se cruzan queremos decir que tienen un punto en común. Este punto verifica las ecuaciones de ambas líneas. El problema reside en encontrar ese punto. Supongamos que tenemos las ecuaciones de dos líneas:

$$\text{línea 1: } y = m_1x + b_1$$

$$\text{línea 2: } y = m_2x + b_2$$

Si existe un punto (x_i, y_i) compartido por ambas líneas, entonces las ecuaciones:

$$y_i = m_1x_i + b_1 \quad (4.1.4)$$

$$y_i = m_2x_i + b_2 \quad (4.1.5)$$

Serán ciertas. Despejando y_i tenemos:

$$m_1x_i + b_1 = m_2x_i + b_2 \quad (4.1.6)$$

Despejando el valor de x_i :

$$x_i = \frac{b_2 - b_1}{m_1 - m_2} \quad (4.1.7)$$

Llevando este valor a la ecuación de la recta 1 o 2 tenemos:

$$y_i = \frac{b_2m_1 - b_1m_2}{m_1 - m_2} \quad (4.1.8)$$

Por lo tanto, el punto de intersección tendrá por coordenadas:

$$\left(\frac{b_2 - b_1}{m_1 - m_2}, \frac{b_2m_1 - b_1m_2}{m_1 - m_2} \right) \quad (4.1.9)$$

Cuando dos líneas paralelas tienen la misma pendiente, éstas no se intersectan y por tanto de la expresión anterior se observa que los denominadores se anulan, impidiendo la solución del problema. Para conocer la intersección de una línea que es paralela al eje Y de la cual únicamente

conocemos que es paralela en un valor determinado de x , sólo basta con sustituir dicho valor de x en la ecuación de la línea con la que se intersecta.

Ya conocidos los puntos en los que existe un vértice (puntos triples), ahora es necesario conocer la manera en que se deben utilizar para dibujar cada una de las líneas de equilibrio que se presentan en un diagrama de estabilidad de fases. Para ello es necesario conocer el concepto de “área de gráfico”, que es el lugar donde se dibujarán las líneas de equilibrio del diagrama de estabilidad de fases y puede definirse con dos puntos $(X_{\text{mínimo}}, Y_{\text{mínimo}})$, $(X_{\text{máximo}}, Y_{\text{máximo}})$, como se muestra en la Figura 4-1.



Figura 4-1 Determinación del área de gráfico por medio de dos puntos

En un gráfico una línea se define por medio de dos puntos, y conociendo el número de puntos triples que tiene una línea de equilibrio se puede adoptar la siguiente metodología para definir los puntos iniciales y finales de una línea de equilibrio:

- ✓ El punto inicial será $(X_{\text{mínimo}}, f(X_{\text{mínimo}}))$ y el punto final será $(X_{\text{máximo}}, f(X_{\text{máximo}}))$, lo anterior aplica únicamente para ecuaciones cuyas pendientes y ordenadas al origen es conocida ($f(x)$ es la ecuación de la recta). En el caso de líneas paralelas al eje Y , es necesario conocer el valor del eje X en el que se encuentra (x_i) , de tal forma que los punto inicial y final en este caso serían $(x_i, Y_{\text{mínimo}})$, $(x_i, Y_{\text{máximo}})$ respectivamente.
- ✓ En caso de que en una línea de equilibrio existan tres puntos triples ó mas, los puntos inicial y final no sufren ningún cambio y quedan tal y como se mencionó en el punto anterior.
- ✓ Cuando una línea de equilibrio tiene exáctamente dos puntos triples, dichos puntos son los que definen la línea de equilibrio teniendo en cuenta que el valor de x en el punto inicial debe ser menor que el valor de x en el punto final (en el caso de líneas con pendiente y ordenada al origen definidas) y que el valor de y en el punto inicial debe ser menor que el valor de y en el punto final (en el caso de líneas paralelas al eje Y).
- ✓ Si en una línea de equilibrio existe solo un punto triple (x_e, y_e) , necesitamos conocer si ese punto marca el inicio ó final, lo cual es posible verificando la estabilidad de alguna

especie (preferentemente que sea una que no defina a alguno de los ejes del diagrama) que se encuentre en la reacción química cuyo equilibrio es definido por dicha línea en las condiciones marcadas por el punto inicial y de acuerdo con el valor de la energía libre de Gibbs. Si el compuesto es estable en el punto inicial, entonces el punto triple (x_e , y_e) es el punto final de la línea, en caso contrario el punto triple es el punto inicial.

Consideremos la construcción del gráfico del diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-O, cuyos datos relevantes para su construcción se encuentran en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1 Datos para la construcción del diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-O a 900°C.

| No. | Reacción | log K | m, pendiente | b, ordenada al origen | paralela al eje Y en x_i |
|-----|--|-------------|--------------|-----------------------|----------------------------|
| 1 | $\text{SiO}_{2(s)} = \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2$ | -31.1608709 | N/A | N/A | -31.1609 |
| 2 | $2 \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{SiO}$ | 17.7982524 | 0.5 | 8.8991 | N/A |
| 3 | $\text{SiO}_2 = \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2$ | -14.4705112 | 1 | 14.4705 | N/A |
| 4 | $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2 \text{SiO}_{2(s)}$ | 44.5234895 | -0.5 | -22.2617 | N/A |
| 5 | $\text{SiO}_{2(s)} = \text{Si} + \text{O}_2$ | -43.4633812 | -1 | -43.4634 | N/A |
| 6 | $\text{SiO}_{2(s)} = \text{SiO}_2$ | -16.6903597 | 0 | -16.6904 | N/A |
| 7 | $\text{Si}_{(s)} = \text{Si}$ | -12.3025103 | 0 | -12.3025 | N/A |

Los puntos triples han sido calculados y se presentan a continuación:

Las siguientes reacciones forman el punto triple #1 en (-31.1608709462, -6.68130925755):

- $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2 \text{SiO}_{2(s)}$
- $2\text{Si}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{SiO}$
- $\text{SiO}_{2(s)} = \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2$

El punto triple #2 se encuentra en (-31.1608709462, -12.3025102503):

- $\text{SiO}_{2(s)} = \text{Si} + \text{O}_2$
- $\text{Si}_{(s)} = \text{Si}$
- $\text{SiO}_{2(s)} = \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2$

El punto triple #3 se encuentra en (-31.1608709462, -16.6903597426):

- $\text{SiO}_{2(s)} = \text{SiO}_2$
- $\text{SiO}_2 = \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2$
- $\text{SiO}_{2(s)} = \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2$

Una vez conocidos los puntos triples, se puede comenzar con la definición de los puntos inicial y final de las líneas de equilibrio, el área de gráfico que en este caso se definirá por los puntos (-45, -35), (-10, -5).

La reacción $\text{SiO}_2(s) = \text{Si}(s) + \text{O}_2$, tiene tres puntos triples por lo que queda definida por los puntos (-31.1608709462, -35), (-31.1608709462, -5). La reacción $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2\text{SiO}_2(s)$, únicamente tiene un punto triple (el #1) por lo que se procede a analizar la estabilidad del $\text{SiO}_2(s)$. Sabiendo que cualquier punto de la línea de equilibrio para esta reacción tendría como resultado $\log K_p = 20.6607$ (ΔG sería negativo), lo cual sin duda alguna indicaría que para esa reacción el $\text{SiO}_2(s)$ es estable (se encuentra en equilibrio con SiO y O_2), por otra parte teniendo en cuenta que el punto inicial de dicha línea de equilibrio es (-45, 0.2383), es decir, un $\log P_{\text{O}_2}$ de -40 y un $\log P_{\text{SiO}}$ de 0.2383, podemos calcular el $\log K_p$ para la reacción $\text{SiO}_2(s) = \text{Si}(s) + \text{O}_2$ en la que también se encuentra la especie $\text{SiO}_2(s)$ como:

$$\log K_p = \log[a_{\text{Si}(s)}] + \log[P_{\text{O}_2}] - \log[a_{\text{SiO}_2(s)}] \quad (4.1.10)$$

$$\log K_p = [0] + [-45] - [0] \quad (4.1.11)$$

$$\log K_p = -45 \quad (4.1.12)$$

Lo anterior indica que en ese punto, la especie $\text{SiO}_2(s)$ se disocia en $\text{Si}(s)$ y O_2 lo cual indica su inestabilidad y por tanto el punto triple #1 es el punto inicial de la línea de equilibrio para la reacción $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2\text{SiO}_2(s)$, quedado definida entonces con los puntos (-31.1608709462, -6.68130925755), (-5, -19.7617).

La reacción $2\text{Si}(s) + \text{O}_2 = 2\text{SiO}$, también tiene el punto triple #1 y se procede a analizar la estabilidad en este caso del $\text{Si}(s)$. Sabiendo que cualquier punto de la línea de equilibrio para esta reacción tendría como resultado $\log K_p = 14.4059$ (ΔG sería negativo), lo cual indica que para esa reacción el $\text{Si}(s)$ es estable. Teniendo en cuenta que el punto inicial de dicha línea de equilibrio es (-45, -13.6009), es decir, un $\log P_{\text{O}_2}$ de -45 y un $\log P_{\text{SiO}}$ de -13.6009, que ya se ha calculado $\log K_p$ para la reacción $\text{SiO}_2(s) = \text{Si}(s) + \text{O}_2$ en la ecuación (4.1.12), cuyos resultados indican que en este caso el $\text{Si}(s)$ es estable. Lo anterior indica que el punto triple #1 es el punto final de la línea de equilibrio para la reacción $\text{Si}(s) + \text{O}_2 = 2\text{SiO}$, quedado definida entonces con los puntos (-45, -13.6009), (-31.1608709462, -6.68130925755).

Realizando un análisis semejante a las reacciones $\text{SiO}_2(s) = \text{Si} + \text{O}_2$, $\text{Si}(s) = \text{Si}$, $\text{SiO}_2(s) = \text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2 = \text{Si}(s) + \text{O}_2$, se puede graficar el diagrama de estabilidad de fases para el sistema Si-O a 900°C como se muestra en la Figura 4-2.

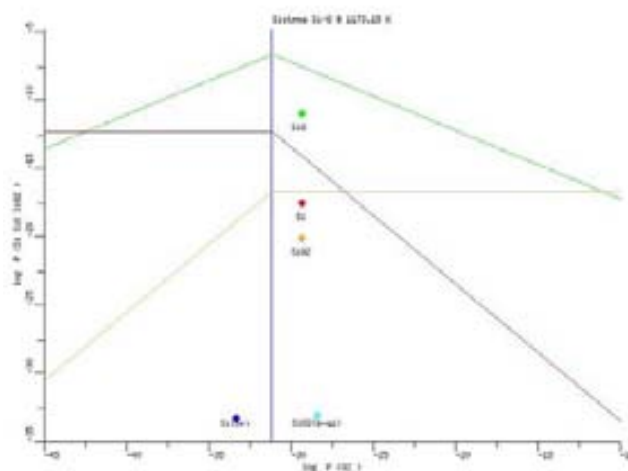


Figura 4-2 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Si-O a 900°C.

4.2. Descripción del sistema

De acuerdo con la metodología descrita anteriormente, se ha desarrollado el Sistema de Cálculo para Diagramas de Estabilidad de Fases el cual ha sido desarrollado en PHP y el sistema de gestión de base de datos MySQL. Actualmente existe la tendencia de desarrollar sistemas computacionales basados en la web, es por ello y por las diversas ventajas que ofrece la combinación PHP y MySQL para el tratamiento de la información requerida para implementar el algoritmo de cálculo de diagramas de estabilidad de fases que han sido tomados en cuenta para el desarrollo del SCPDEF. El formato de los coeficientes NASA de 9 términos descrito en la sección 3.4 ha sido tratado de tal manera que la información sea guardada en dos tablas de la base de datos. En la siguiente sección se darán detalles a cerca de cada una de las tablas, la información que contienen en los diversos campos y si se requiere, la explicación de los formatos establecidos.

4.3. Descripción de tablas en la base de datos

La base de datos en que se apoya el SCPDEF, se conforma de las tablas que se presentan en la Figura 4-3.

| Tabla |
|--------------------|
| _compuestos |
| _compuestos_temp |
| _diagramas |
| _elementos |
| _patrones_reaccion |
| _reacciones |
| _sistemas |

Figura 4-3 Tablas que conforman la base de datos para el SCPDEF

La tabla “_compuestos” contiene los campos mostrados en la Figura 4-4.

| Campo | Tipo | Cotejamiento | Atributos | Nulo | Predeterminado | Extra |
|-----------------------|-------------|-----------------|-----------|------|----------------|----------------|
| <u>ID</u> | int(11) | | | No | | auto_increment |
| <u>nombre</u> | varchar(24) | utf8_general_ci | | No | | |
| <u>comentarios</u> | varchar(60) | utf8_general_ci | | No | | |
| <u>identificacion</u> | varchar(6) | utf8_general_ci | | No | | |
| <u>formula</u> | varchar(40) | utf8_general_ci | | No | | |
| <u>fases</u> | int(11) | | | No | | |
| <u>pesomol</u> | double | | | No | | |
| <u>h298</u> | double | | | No | | |
| <u>tmin</u> | double | | | No | | |
| <u>tmax</u> | double | | | No | | |

Figura 4-4 Campos de la tabla _compuestos

El Campo ID de la tabla “_compuestos” sirve para identificar el registro de una especie química determinada en una consulta a la base de datos, ésta se va auto incrementando cada que se agrega un nuevo registro. El campo nombre es el que guarda el nombre ó formula del compuesto. Los campos comentarios e identificación son utilizados para guardar la información relacionada con la fuente de los datos termoquímicos e información adicional que pueda servir de referencia para utilizar de manera correcta dichos datos.

El campo formula a diferencia del campo nombre, sirve para guardar información relacionada con los elementos que conforman una especie química, de alguna manera esa información se relaciona con la formula de dicha especie química de acuerdo a como se indica a continuación, el campo formula tiene la capacidad de guardar una cadena de 40 caracteres, cada elemento puede ocupar 8 caracteres de tal manera que tiene la capacidad de soportar una especie química que contenga 5 elementos. Los dos primeros caracteres (de los ocho que se encuentran reservados para cada elemento) pueden ocuparse para indicar el símbolo del elemento todo en MAYUSCULAS, omitiendo la convención que se tiene de que el primer carácter del símbolo es MAYUSCULA y el siguiente minúscula, el numero de átomos del elemento en el compuesto se indica posteriormente. Por ejemplo, para la especie SiS (sulfuro de silicio) tendría el siguiente valor en el campo formula de la tabla _compuestos: “SI 1.00S 1.00 0.00 0.00 0.00”.

El campo fases guarda información de tipo entero, y sus valores pueden ser los siguientes: cero para especies gaseosas y mayor que cero para condensadas. El campo pesomol, guarda el peso molecular de la especie. El campo h298 guarda la entalpía estándar en Joules/mol-K. Los campos tmin y tmax guardan la temperatura mínima y máxima respectivamente en la que los datos termoquímicos tienen validez.

Como se puede ver, la tabla _compuestos se ha diseñado para guardar información relacionada con los registros 1 y 2 de la Tabla 3-1. Los coeficientes NASA de una especie

determinada para cierto intervalo de temperatura se guardarán en la tabla `_compuestos_temp`, la cual estará ligada a la tabla `_compuestos`.

| Campo | Tipo | Cotejamiento | Atributos | Nulo | Predeterminado | Extra |
|-----------|-------------|-----------------|-----------|------|----------------|----------------|
| <u>ID</u> | int(11) | | | No | | auto_increment |
| ID_COMP | int(11) | | | No | | |
| formula | varchar(40) | utf8_general_ci | | No | | |
| h298 | double | | | No | | |
| tmin | double | | | No | | |
| tmax | double | | | No | | |
| a1 | double | | | No | | |
| a2 | double | | | No | | |
| a3 | double | | | No | | |
| a4 | double | | | No | | |
| a5 | double | | | No | | |
| a6 | double | | | No | | |
| a7 | double | | | No | | |
| a8 | double | | | No | | |
| a9 | double | | | No | | |

Figura 4-5 Campos de la tabla `_compuestos_temp`

El Campo ID de la tabla “`_compuestos_temp`” sirve para identificar el registro de un determinado intervalo de coeficientes NASA en una consulta a la base de datos, se va auto incrementando cada que se agrega un nuevo registro. El Campo ID_COMP sirve para relacionar el intervalo de coeficientes con una especie determinada; es decir, este campo guarda un determinado valor del campo ID de la tabla `_compuestos`. Los campos a1 ...(a1)... a9 guardan los coeficientes NASA para el cálculo de propiedades termoquímicas que se utilizan en las formulas (3.1.7), (3.1.8), (3.1.9) y (3.1.10).

Una vez explicados cada uno de los campos de las tablas `_compuestos` y `_compuestos_temp`, es necesario mencionar la forma en que un usuario del SCPDEF puede ingresar registros a dichas tablas en la base de datos. En la Figura 4-6 se presenta el formulario diseñado para agregar datos de un compuesto a la tabla `_compuestos`, una vez que se ha ingresado los datos del compuesto se procede a ingresar los coeficientes NASA en el formulario que se muestra en la Figura 4-7.

| | |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Nombre: | FeVO4 (s) |
| Comentarios: | Enthalpy of formation of vanadates c |
| Identificación: | mation of vanadates of Fe, Cr and Al |
| Formula (Formato NASA): | Numero de elementos: 3 |
| | El elemento # 1: Fe 1.00 |
| | El elemento # 2: V 1.00 |
| | El elemento # 3: O 4.00 |
| Fases: | Fase 1 |
| H298: | -1184072.183 Joules / (mol·K) |
| Tmin: | 298.15 Kelvin |
| Tmax: | 1800 Kelvin |
| Agregar Compuesto | |

Figura 4-6 Formulario diseñado para agregar datos de un compuesto a la tabla compuestos

Seleccionar un compuesto: FeVO4 (s)

Intervalos de temperatura existentes:

| T mínima | T máxima |
|----------|----------|
| 298.15 | 1800 |

Agregar datos a un nuevo intervalo:

Los datos son válidos desde la temperatura : K a K

Coficiente a1:

Coficiente a2:

Coficiente a3:

Coficiente a4:

Coficiente a5:

Coficiente a6:

Coficiente a7:

Coficiente a8:

Coficiente a9:

Verifique la casilla si está seguro de que los coeficientes corresponden a los datos termodinámicos del compuesto

Agregar Intervalo

Figura 4-7 Formulario diseñado para agregar datos de un intervalo de temperatura a la tabla compuestos_temp

La tabla “elementos” contiene campos semejantes a los de las tablas “compuestos” y “compuestos_temp”, la única diferencia es que en esta tabla se guarda la información de los

elementos de referencia que sirven para calcular la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de formación de una especie determinada de acuerdo a lo que se indica en la sección 3.2. La Figura 4-8 muestra los campos de la tabla *_elementos*.

| Campo | Tipo | Cotejamiento | Atributos | Nulo | Predeterminado | Extra |
|----------------|-------------|-----------------|-----------|------|----------------|----------------|
| ID | int(11) | | | No | | auto_increment |
| nombre | varchar(24) | utf8_general_ci | | No | | |
| comentarios | varchar(50) | utf8_general_ci | | No | | |
| identificacion | varchar(5) | utf8_general_ci | | No | | |
| formula | varchar(40) | utf8_general_ci | | No | | |
| fases | int(11) | | | No | | |
| pesomol | double | | | No | | |
| h298 | double | | | No | | |
| tmin | double | | | No | | |
| tmax | double | | | No | | |
| a1 | double | | | No | | |
| a2 | double | | | No | | |
| a3 | double | | | No | | |
| a4 | double | | | No | | |
| a5 | double | | | No | | |
| a6 | double | | | No | | |
| a7 | double | | | No | | |
| a8 | double | | | No | | |
| a9 | double | | | No | | |

Figura 4-8 Campos de la tabla *_elementos*

La tabla *_sistemas*, guarda información a cerca de los elementos químicos que definen un sistema, a través de esta información se puede conocer todos los compuestos químicos que formarán parte del sistema. La Figura 4-9 presenta los campos de la tabla *_sistemas*.

| Campo | Tipo | Cotejamiento | Atributos | Nulo | Predeterminado | Extra |
|-----------|-------------|-----------------|-----------|------|----------------|----------------|
| ID | int(11) | | | No | | auto_increment |
| Nombre | varchar(40) | utf8_general_ci | | No | | |
| Elementos | varchar(50) | utf8_general_ci | | No | | |

Figura 4-9 Campos de la tabla *_sistemas*

El Campo ID de la tabla “*_sistemas*” sirve para identificar el registro de un sistema determinado en una consulta a la base de datos, se va auto incrementando cada que se agrega un nuevo registro. El campo Nombre sirve para identificar al sistema y el campo Elementos guarda una cadena de caracteres que siguen el siguiente formato:

- Los símbolos de un elemento químico se escribirán con MAYÚSCULAS y se separarán por el símbolo “;”. Por ejemplo para el sistema Fe-Na-V-S-O, en el campo compuestos se escribiría “FE;NA;V;S;O”.

Para facilitar el ingreso de datos a este registro se ha optado por presentar el formulario de la Figura 4-10, en el que se presenta un tabla periódica y simplemente es necesario seleccionar los elementos requeridos para definir el sistema.

GENERAR UN NUEVO SISTEMA

Para agregar un sistema a la base de datos siga los siguientes pasos:

1. Ingrese un nombre para identificar el sistema
2. En la siguiente tabla periódica verifique la casilla de los elementos que contendrá el sistema
3. Haga click en "Agregar Sistema".

Nombre del sistema:

Periodic table with checked elements: Na, Fe, V, S, O.

Buttons:

Figura 4-10 Formulario diseñado para agregar datos de un sistema a la tabla *_compuestos*

Los campos de la tabla “*_reacciones*” se presenta en la Figura 4-11,

| Campo | Tipo | Cotejamiento | Atributos | Nulo | Predeterminado | Extra |
|-----------|--------------|-----------------|-----------|------|----------------|----------------|
| ID | int(11) | | | No | | auto_increment |
| ID_SIS | int(11) | | | No | | |
| Reactivos | varchar(100) | utf8_general_ci | | No | | |
| Productos | varchar(100) | utf8_general_ci | | No | | |
| Reaccion | varchar(500) | utf8_general_ci | | No | | |
| TemMin | double | | | No | | |
| TemMax | double | | | No | | |

Figura 4-11 Campos de la tabla *_reacciones*

El Campo ID de la tabla “_reacciones” sirve para identificar el registro de una determinada reacción química en una consulta a la base de datos, se va auto incrementando cada que se agrega un nuevo registro. El campo ID_SIS, indica el sistema al que la reacción pertenece por medio del campo ID de la tabla _sistemas.

Los campos Reactivos y Productos guardan cadenas de caracteres que contiene información relacionada con el coeficiente estequiométrico y el campo ID de la tabla _compuestos de una determinada especie química. El formato que tiene la cadena de caracteres es la siguiente:

- Se indica el coeficiente estequiométrico seguido del signo “+”, posteriormente se indica el ID de una determinada especie química de la tabla _compuestos. Si existen más de un reactivos ó productos, se separa la información por medio del signo “;”. Por ejemplo para la reacción $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2 \text{SiO}_2_{(s)}$, suponiendo que el ID de las especies SiO, O₂ y SiO_{2(s)} sean 1040, 863 y 1583 respectivamente, en el campo Reactivos se guardaría la cadena “2+1040;1+863”, y en el campo Productos “2+1583”.

El campo Reaccion guarda la cadena de caracteres que describen la ecuación química, considerando el ejemplo anterior en el campo Reaccion se guardaría “2SiO + O₂ = 2 SiO_{2(s)}”.

Los campos TemMin y TemMax, guardan la información de los límites de temperatura en los cuales la reacción es válida. Las reacciones químicas $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2 \text{SiO}_2_{(s)}$, $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2 \text{SiO}_2_{(s)}$, $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2 \text{SiO}_2_{(s)}$ y $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2 \text{SiO}_2_{(L)}$ tienen diferentes intervalos de temperatura debido a las diferentes fases condensadas que existen para el SiO₂.

Para ingresar un registro en la tabla _reacciones, se ha diseñado el formulario que se presenta en la Figura 4-12, el cual permite la elección de un sistema (basándose en la tabla _sistemas), posteriormente se presenta la selección del numero de reactivos y productos que contendrá una reacción química lo cual despliega los campos necesarios para indicar los coeficientes estequiométricos y las especies químicas que definen la reacción química.

AGREGAR UNA REACCIÓN QUÍMICA A UN SISTEMA

Para agregar reacciones químicas a un sistema siga los pasos que se presentan a continuación:

1. Seleccione un sistema:
2. Indique el número de reactivos y productos
 Reactivos:
 Productos:
3. Seleccione los coeficientes estequiométricos, reactivos y productos correspondientes a la reacción.

| REACTIVOS | | PRODUCTOS | |
|-----------|--------------------|-----------|------------------------|
| 1 | Fe(s) [200 - 1042] | 1 | FeO(s) [298.15 - 1650] |
| 1 | O2 [000 - 20000] | | |
4. Haga click en agregar reacción

Existen las siguientes reacciones en este sistema:

| # | Reacción Química | Temp. Mín. | Temp. Máj. |
|---|-----------------------|------------|------------|
| 1 | 2 SiO + 1 O2 = 2 SiO2 | 200 | 3000 |
| 2 | 2 Si + 1 O2 = 2 SiO | 200 | 8000 |
| 3 | 2 SiO + 1 O2 = 2 SiO2 | 200 | 8000 |

Figura 4-12 Formulario diseñado para agregar datos de una reacción química a la tabla *_reacciones*

Para evitar el ingreso de coeficientes estequiométricos erróneos, el sistema los comprueba por medio de un balance atómico entre reactivos y productos. En caso de existir un error estequiométrico el sistema no permite el ingreso del registro a la tabla. Debido a que la tarea de ingresar registros de reacciones químicas es muy tediosa se recurrió al uso de “patrones de reacción”, de tal manera que una vez que se haya generado el registro de una reacción química, el usuario no tenga la necesidad de volver a introducir otras reacciones químicas semejantes. Por ejemplo, cuando se ingresa por primera vez la reacción $2SiO + O_2 = 2 SiO_2$, automáticamente se genera un patrón (mas adelante se explica el formato) y automáticamente se generan los registros de las reacciones $2SiO + O_2 = 2 SiO_2 (s)$, $2SiO + O_2 = 2 SiO_2 (s)$, $2SiO + O_2 = 2 SiO_2 (s)$ y $2SiO + O_2 = 2 SiO_2 (L)$. Los patrones de reacción se guardan en la tabla *_patrones_reaccion*, cuyos campos se presentan en la Figura 4-13

| Campo | Tipo | Cotejamiento | Atributos | Nulo | Predeterminado | Extra |
|-----------|--------------|-----------------|-----------|------|----------------|----------------|
| ID | int(11) | | | No | | auto_increment |
| Patron | varchar(200) | utf8_general_ci | | No | | |
| Elementos | int(11) | | | No | | |

Figura 4-13 Campos de la tabla *_patrones_reaccion*

El campo ID de la tabla “*_patrones_reaccion*” sirve para identificar el registro de un determinado patrón en una consulta a la base de datos, se va auto incrementando cada que se agrega

un nuevo registro. El campo patrón guarda una cadena de caracteres que es el patrón de una reacción química, el patrón tiene el siguiente formato:

- ✓ Las letras a, b, c, d, e, f, ... sustituyen a un elemento químico.
- ✓ Se escribe el coeficiente estequiométrico seguido del signo “+” y a continuación la letra que corresponda a un elemento químico que constituya a un compuesto, se escribe el signo “-” y se anota el número de átomos de ese elemento que aparece en la especie química. Si un compuesto contiene más de un elemento, se separa por medio del signo “.”.
- ✓ Para separar los reactivos de los productos se utiliza el signo “=” y se continúa con la descripción de los productos como se indica en el párrafo anterior.

Por ejemplo, el patrón de la reacción $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2\text{SiO}_2$, puede definirse considerando $a = \text{Si}$, $b = \text{O}$, de tal manera que el patrón sería: “2+a-1.00:b-1.00;1+b-2.00=2+a-1.00:b-2.00”. Todas las reacciones que generen el mismo patrón serán registradas automáticamente, tanto para los sistemas existentes como para los que se generen posteriormente del registro del patrón, el cual se genera automáticamente cuando se identifica que el patrón no existe.

Por último, en la tabla _subsistemas se guarda toda la información necesaria para calcular el gráfico de diagramas de estabilidad de fases, los campos de dicha tabla se presentan en la Figura 4-14.

El campo ID de la tabla “_diagramas” sirve para identificar un registro específico de esta tabla en una consulta a la base de datos, se va auto incrementando cada que se agrega un nuevo registro. El campo ID_SIS guarda un valor del campo ID de la tabla _sistemas con la finalidad de relacionar un diagrama con un sistema. El campo Nombre guarda información del nombre que se le quiera dar a un diagrama. El campo Elementos guarda una cadena de caracteres con el mismo formato que el del campo Elementos de la tabla _sistemas. Los campos TemMin, TemMax y TemMed la temperatura mínima, máxima y de graficación respectivamente. El campo Reacciones guarda una cadena de caracteres que contiene la información de los registros (ID’s) de las reacciones que definirán el diagrama de estabilidad de fases, el formato es sencillo, cada ID va separada por el signo “;”. El campo Unidades puede guardar una cadena de como máximo dos caracteres, más precisamente “C” ó “SI” que servirá para indicar si las unidades de energía se calculan en Calorías ó Joules respectivamente. Los campos RefX y RefY guardan los ID’s de las especies que definirán el eje X e Y del diagrama de estabilidad de fases, cada ID va separada por el signo “;”.

| Campo | Tipo | Cotejamiento | Atributos | Nulo | Predeterminado | Extra |
|------------|--------------|-----------------|-----------|------|----------------|----------------|
| ID | int(11) | | | No | | auto_increment |
| ID_SIS | int(11) | | | No | | |
| Nombre | varchar(40) | utf8_general_ci | | No | | |
| Elementos | varchar(50) | utf8_general_ci | | No | | |
| TemMin | double | | | No | | |
| TemMax | double | | | No | | |
| TemMed | double | | | No | | |
| Reacciones | text | utf8_general_ci | | Sí | NULL | |
| Unidades | varchar(2) | utf8_general_ci | | No | C | |
| RefX | varchar(100) | utf8_general_ci | | Sí | NULL | |
| RefY | varchar(100) | utf8_general_ci | | Sí | NULL | |
| ValComp | text | utf8_general_ci | | Sí | NULL | |
| Xlog | tinyint(1) | | | No | 1 | |
| Ylog | tinyint(1) | | | No | 1 | |
| Xneg | tinyint(1) | | | No | 0 | |
| Yneg | tinyint(1) | | | No | 0 | |
| Xmin | double | | | No | -50 | |
| Xmax | double | | | No | 50 | |
| Xdiv | int(2) | | | No | 10 | |
| Ymin | double | | | No | -50 | |
| Ymax | double | | | No | 50 | |
| Ydiv | int(2) | | | No | 10 | |

Figura 4-14 Campos de la tabla *_subsistemas*

El campo ValComp guarda una cadena de caracteres que contienen información relacionada al valor de la actividad ó presión parcial de cada una de las sustancias que se consideran para el cálculo del equilibrio. Por default para el sistema el valor de la actividad y presión parcial es de uno. El formato que sigue la cadena de caracteres para el campo ValComp es la siguiente:

- ✓ Se escribe el ID del compuesto (correspondiente a la tabla *_compuestos*), seguida del signo “+”, posteriormente se escribe el valor de la actividad ó presión parcial del compuesto. Para separar cada uno de los valores, se escribe el signo “;”. Por ejemplo: “1+1.0000;529+1.0000;1302+1.0000;(…);1690+1.0000;1115+1.0000;1753+1.0000”.

De esta manera en el caso de que el usuario requiera que se tomen otras consideraciones lo puede hacer cambiando los valores de la cadena anterior.

Los campos Xlog e Ylog, guardan una variable de tipo booleano, que por default tienen el valor de “TRUE”, e indica que se graficarán valores logarítmicas en los ejes X e Y. Los campos Xneg e Yneg, guardan una variable de tipo booleano, que por default tienen el valor de “FALSE”, e indica si se graficarán valores negativos en los ejes X e Y. Los campos Xmin, Ymin, Xmax, Ymax,

guardan los puntos mínimo y máximo que definen el área de gráfico. Los campos Xdiv e Ydiv indican el número de divisiones que tendrá cada uno de los ejes.

Los formularios que se presentan en la Figura 4-15 y Figura 4-16 han sido diseñado para ingresar registros y realizar cambios en los campos de la tabla *_diagramas* respectivamente. Primeramente, para ingresar un registro es necesario seleccionar un sistema (campo ID de la tabla sistemas) de la lista desplegable, ingresar un Nombre para el diagrama y una temperatura, al momento de hacer click en “Generar Diagrama” se genera un registro en la tabla *_diagramas*.

Figura 4-15 Formulario para agregar un registro a la tabla *_diagramas*

| Utilizar Componente | Característica | Valor | Propiedad |
|-------------------------------------|----------------|-------|------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | Na2O(s) | Eje X | 1.0000 Actividad |
| <input checked="" type="checkbox"/> | O2 | Eje Y | 1.0000 Presión Parcial |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Fe(s) | Valor | 1.0000 Actividad |
| <input type="checkbox"/> | Fe | Valor | 1.0000 Presión Parcial |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Fe3O4(s) | Eje X | 1.0000 Actividad |
| <input type="checkbox"/> | Fe2Na2O4(s) | Eje Y | 1.0000 Actividad |
| <input type="checkbox"/> | Fe2O3(s) | Valor | 1.0000 Actividad |
| <input type="checkbox"/> | Fe2V4O13(s) | Valor | 1.0000 Actividad |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Fe3O4(s) | Valor | 1.0000 Actividad |
| <input type="checkbox"/> | FeO | Valor | 1.0000 Presión Parcial |

| Reacción Química | Temp. Mín. | Temp. Máx. |
|--|------------|------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> 2V(s) + 1O2 = 2VO(s) | 300 | 3000 |
| <input checked="" type="checkbox"/> 1Na3VO4(s) = 1NaVO3(s) + 1Na2O(s) | 300 | 1243.2 |
| <input checked="" type="checkbox"/> 2Na3VO4(s) = 1V2O5(s) + 3Na2O(s) + 1O2 | 300 | 1243.2 |
| <input checked="" type="checkbox"/> 4Na3VO4(s) = 4VO(s) + 8Na2O(s) + 3O2 | 300 | 1243.2 |
| <input checked="" type="checkbox"/> 4Na3VO4(s) = 4V(s) + 8Na2O(s) + 8O2 | 300 | 1243.2 |
| <input checked="" type="checkbox"/> 2NaVO3(s) = 1V2O5(s) + 1Na2O(s) + 1O2 | 300 | 1243.2 |

Figura 4-16 Formulario para editar campos de la tabla *_diagramas*

Una vez que se generó el registro, es necesario realizar cambios en los campos por medio del formulario que se presenta en la Figura 4-16. El formulario para editar cambios en la tabla *diagramas* que se presenta en la Figura 4-16, realmente muestra parcialmente el formulario original, ya que por cuestiones de espacio no es posible mostrar la versión original.

4.4. *Algoritmo computacional*

En el complemento electrónico de esta tesis se encuentra todo el software requerido, los archivos fuente y bases de datos del SCPDEF.



5. RESULTADOS

En la sección 3.5, se hizo mención de la determinación de las propiedades termoquímicas de los vanadatos FeVO_4 , CrVO_4 , y AlVO_4 . En la sección 5.1 se realizarán nuevamente los cálculos con datos termoquímicos de los óxidos que generan los vanadatos actualizados con la finalidad de corroborar los valores de entalpías de formación estándar y además se realizarán los cálculos de la entropía a 973 K. Cabe mencionar que el cálculo de la entropía servirá para calcular los nueve coeficientes de los polinomios NASA.

Para calcular las propiedades termoquímicas de los vanadatos de silicio y níquel se utilizará las reglas de Latimer para entropías y de Neuman-Kopp para capacidades caloríficas y energías libres de Gibbs estándar, en la sección 5.2, con la finalidad de corroborar que los datos obtenidos sean consistentes, se calcularán por dichas reglas nuevamente las propiedades termoquímicas de los vanadatos FeVO_4 , CrVO_4 , y AlVO_4 .

Una vez obtenidas las propiedades termoquímicas de los vanadatos de Ni, Si, Fe, Cr y Al, se pueden agregar a la base de datos con la finalidad de generar los diagramas de estabilidad en el Sistema de Cálculo. En la sección 5.3 se presentarán diagramas de estabilidad que se presentan en la bibliografía con la finalidad de corroborar que los diagramas generados por el sistema sean consistentes. Posteriormente en la sección 5.4 se presentan los diagramas de estabilidad de fases para los sistemas M-Na-V-S-O (M= Ni, Si, Fe, Cr, Al) generados en el rango de temperaturas de 500 a 1000°C.

5.1. Cálculo de datos termoquímicos para vanadatos

Para realizar una regresión no lineal de datos termodinámicos con la finalidad de encontrar los 9 coeficientes de los polinomios NASA es indispensable conocer la función para un determinado rango de temperatura de la capacidad calorífica, la entalpía y entropía estándar a 298.15 K de una sustancia, ya que de acuerdo a [45] podemos calcular la entalpía y entropía estándar a cualquier temperatura de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$H_T^\circ = H_{298.15}^\circ + \int_{298.15}^T C_p dT \quad (5.1.1)$$

$$S_T^\circ = S_{298.15}^\circ + \int_{298.15}^T C_p \frac{dT}{T} \quad (5.1.2)$$

La Tabla 5-1 presenta los datos de los óxidos generadores de los vanadatos FeVO_4 , CrVO_4 y AlVO_4 , de acuerdo con las ecuaciones (3.5.3), (3.5.4) y las tablas Tabla 3-2 y Tabla 3-3. Las entalpías de formación calculadas con esta información varían dentro del margen de error establecidos por [37]. La energía libre de Gibbs se puede calcular utilizando los valores de concentración de equilibrio considerando los grados de conversión que se sugieren en la Tabla 3-3. A continuación se presentan los cálculos de los datos termoquímicos para el FeVO_4 como ejemplo.

Primero se calcula el grado de conversión para la reacción $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{FeVO}_4$ como se sugiere en la ecuación (3.5.2)

$$\alpha = \frac{\Delta H_2 - (H_{973} - H_{298})_{\text{V}_2\text{O}_5} - (H_{973} - H_{298})_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2(H_{973} - H_{298})_{\text{FeVO}_4} - (H_{973} - H_{298})_{\text{V}_2\text{O}_5} - (H_{973} - H_{298})_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

$$\alpha = \frac{194.4 - 172.4279 - 96.5562}{2(93.1) - 172.4279 - 96.5562} = 0.9009$$

Tabla 5-1 Datos necesarios para el cálculo de propiedades termoquímicas de Vanadatos a partir de óxidos.

| Compuesto | $(H^\circ_{973} - H^\circ_{298})$ (kJ/mol) | $G^\circ_f @ 973$ (kJ/mol) | $H^\circ_f @ 973$ (kJ/mol) | $H^\circ_f @ 298$ (kJ/mol) |
|-------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Al_2O_3 | 74.7105 | -1454.8913 | -1693.8329 | -1675.7000 |
| Cr_2O_3 | 81.5781 | -882.6624 | -1129.2071 | -1140.5948 |
| Fe_2O_3 | 96.5562 | -567.2768 | -805.9994 | -824.2480 |
| V_2O_5 | 172.4279 | -1132.6028 | -1470.3201 | -1551.0000 |

A partir de la ecuación (3.5.4) podemos calcular la entalpía de formación a 298.15K:

$$\Delta H_{r(298)} = [207.2 - 194.4] / 2 (0.9009)$$

$$\Delta H_{r(298)} = 7.1040 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta H_{r(298)}$ es la cantidad de calor necesaria para que se generen un mol de FeVO_4 , teniendo en cuenta lo anterior se puede afirmar que:

$$2\Delta H_{r(298)} = 2H^\circ_{f(298)\text{FeVO}_4} - H^\circ_{f(298)\text{Fe}_2\text{O}_3} - H^\circ_{f(298)\text{V}_2\text{O}_5}$$

$$H^\circ_{f(298)\text{FeVO}_4} = \frac{2\Delta H_{r(298)} + H^\circ_{f(298)\text{Fe}_2\text{O}_3} + H^\circ_{f(298)\text{V}_2\text{O}_5}}{2}$$

$$H^\circ_{f(298)\text{FeVO}_4} = \frac{2(7.1040) - 824.2480 - 1551.0000}{2} = -1180.5024 \text{ kJ/mol}$$

La diferencia entre las entalpías estándar ($H_{973} - H_{298}$) para el FeVO_4 tiene un valor de 93.1 kJ/mol de acuerdo a la Tabla 3-3, este valor puede calcularse también integrando la ecuación (3.5.5) como sigue:

$$\int C_p = AT + \frac{B \cdot 10^{-3}}{2} T^2 + C \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\int_{298}^{973} C_p = A(973 - 298) + \frac{B \cdot 10^{-3}}{2} (973^2 - 298^2) + C \cdot 10^5 \left(\frac{1}{973} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\int_{298}^{973} C_p = 129.51(973 - 298) + \frac{24.71 \times 10^{-3}}{2} (973^2 - 298^2) + 21.60 \times 10^5 \left(\frac{1}{973} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\int_{298}^{973} C_p = 87419.2500 + 10599.6634 - 5028.3838 = 92990.5296 \text{ J/mol}$$

En el SCPDEF se calcula de la misma manera, de tal forma que para los siguientes cálculos tomaremos como válido el valor de 92.990 kJ/mol, con el que podemos calcular la entalpía estándar a 973K para el FeVO₄ simplemente sumando a este valor la entalpía estándar de formación a 298K, recordando que este valor corresponde también al de la entalpía estándar a 298K, de tal forma que:

$$H^\circ_{(973)\text{FeVO}_4} = 92.990 \text{ kJ/mol} - 1180.5024 \text{ kJ/mol} = -1087.5124 \text{ kJ/mol}$$

Una vez conocida la entalpía estándar a 973K para el FeVO₄, es posible conocer la entalpía estándar de formación a esa temperatura. La Tabla 5-2 proporciona las entalpías estándar de los elementos de referencia, y utilizando de manera análoga la ecuación (3.2.3) para el caso de la reacción Fe_(s) + V_(s) + 2O₂ → FeVO₄, tenemos:

$$H^\circ_{f(973)\text{FeVO}_4} = H^\circ_{(973)\text{FeVO}_4} - H^\circ_{(973)\text{Fe}(a)} - H^\circ_{(973)\text{V}(cr)} - 2H^\circ_{(973)\text{O}_2}$$

$$H^\circ_{f(973)\text{FeVO}_4} = -1087.5124 \text{ kJ/mol} - 22.8285 \text{ kJ/mol} - 18.6652 \text{ kJ/mol} - 2(21.7671 \text{ kJ/mol})$$

$$H^\circ_{f(973)\text{FeVO}_4} = -1172.5403 \text{ kJ/mol}$$

Tabla 5-2 Entropía y entalpía estándar a 973 K para elementos de referencia

| Elemento de Referencia | S, entropía J/mol-K | H, entalpía kJ/mol |
|------------------------|---------------------|--------------------|
| Cr _(s) | 55.6577 | 18.7673 |
| Fe _(s) | 65.1517 | 22.8285 |
| Al _(L) | 72.7356 | 30.0964 |
| V _(s) | 61.1404 | 18.6652 |
| O ₂ | 242.6333 | 21.7671 |

De manera similar podemos calcular la energía libre de Gibbs estándar para el FeVO₄, pero primero se tiene que calcular la energía libre de Gibbs de la reacción lo cual puede realizarse conociendo las concentraciones de equilibrio por medio del grado de conversión calculado previamente. El cálculo de la concentración de equilibrio se presenta en la Tabla 5-3.

Tabla 5-3 Cálculo de concentración de equilibrio para la formación de FeVO₄ a partir de Fe₂O₃ y V₂O₅, considerando una conversión de 0.9009.

| Compuesto | Moles iniciales | Moles en equilibrio | Concentración molar en Equilibrio |
|--------------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------------------|
| V ₂ O ₅ | 1.0000 | 0.0991 | 0.0495 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.0000 | 0.0991 | 0.0495 |
| FeVO ₄ | 0.0000 | 1.8019 | 0.9009 |

La constante de equilibrio k , se calcula resolviendo la ecuación (2.1.6) considerando que el coeficiente de actividad de las especies es uno, por lo que la actividad de cada especie será igual a su concentración.

$$k = \frac{[FeVO_4]^2}{[Fe_2O_3][V_2O_5]}$$

$$k = \frac{(0.9009)^2}{(0.0495)(0.0495)} = 330.9218$$

$$\ln k = \ln(330.9218) = 5.8019$$

La energía libre de Gibbs estándar de formación para la reacción $Fe_2O_3 + V_2O_5 = 2FeVO_4$, ahora puede calcularse resolviendo la ecuación (2.1.5).

$$\Delta G_r = -RT \ln k$$

$$\Delta G_r^\circ = -\left(8.314472 \frac{J}{mol \cdot K}\right)(973K)(5.8019) = -46937.1174 \frac{J}{mol}$$

La energía libre de formación estándar para el FeVO₄, sería entonces:

$$\Delta G_r^\circ = 2G_{f(973)FeVO_4}^\circ - G_{f(973)Fe_2O_3}^\circ - G_{f(973)V_2O_5}^\circ$$

$$G_{f(973)FeVO_4}^\circ = \frac{\Delta G_r^\circ + G_{f(973)Fe_2O_3}^\circ + G_{f(973)V_2O_5}^\circ}{2}$$

$$G_{f(973)FeVO_4}^\circ = \frac{-46.9371174 \frac{kJ}{mol} - 567.2768 \frac{kJ}{mol} - 1132.6028 \frac{kJ}{mol}}{2}$$

$$G_{f(973)FeVO_4}^\circ = -873.4083 \frac{kJ}{mol}$$

Una vez calculada la energía libre estándar de formación a 973 K para el FeVO₄, es posible calcular la entropía estándar de formación a la misma temperatura por la relación:

$$G_{f(973)FeVO_4}^\circ = H_{f(973)FeVO_4}^\circ - 973 \cdot S_{f(973)FeVO_4}^\circ$$

$$S^{\circ}_{f(973)\text{FeVO}_4} = \frac{H^{\circ}_{f(973)\text{FeVO}_4} - G^{\circ}_{f(973)\text{FeVO}_4}}{973}$$

$$S^{\circ}_{f(973)\text{FeVO}_4} = \frac{-1172.5403 \text{ kJ/mol} + 873.4083 \text{ kJ/mol}}{973} = -0.3074327 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

La entropía estándar a 973K para el FeVO4 se calcula por medio de la ecuación:

$$S^{\circ}_{f(973)\text{FeVO}_4} = S^{\circ}_{(973)\text{FeVO}_4} - S^{\circ}_{(973)\text{Fe}(a)} - S^{\circ}_{(973)\text{V}(cr)} - 2S^{\circ}_{(973)\text{O}_2}$$

$$S^{\circ}_{(973)\text{FeVO}_4} = S^{\circ}_{f(973)\text{FeVO}_4} + S^{\circ}_{(973)\text{Fe}(a)} + S^{\circ}_{(973)\text{V}(cr)} + 2S^{\circ}_{(973)\text{O}_2}$$

$$S^{\circ}_{(973)\text{FeVO}_4} = -307.4327 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + 65.1517 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + 61.1404 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + 2(242.6333 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$$

$$S^{\circ}_{(973)\text{FeVO}_4} = 304.126 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

De acuerdo con la ecuación (5.1.2)

$$S_{(298)}^{\circ} = S_{(973)}^{\circ} - \int_{298}^{973} \frac{C_p}{T} dT$$

Dividiendo la ecuación (3.5.5) sobre T e integrando se obtiene

$$\frac{C_p}{T} = AT^{-1} + B \cdot 10^{-3} - C \cdot 10^5 T^{-3}$$

$$\int \frac{C_p}{T} = A \ln T + B \cdot 10^{-3} T + \frac{C \cdot 10^5}{2} T^{-2} + c$$

$$\int_{298}^{973} \frac{C_p}{T} = A(\ln(973) - \ln(298)) + B \cdot 10^{-3} (973 - 298) + \frac{C \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{(973)^2} - \frac{1}{(298)^2} \right)$$

$$\int_{298}^{973} \frac{C_p}{T} = A(1.1833) + B \cdot 10^{-3} (675) + \frac{C \cdot 10^5}{2} (-1.0207 \times 10^{-5})$$

$$\int_{298}^{973} \frac{C_p}{T} = 129.51(1.1833) + 0.02471(675) + \frac{2160000}{2} (-1.0207 \times 10^{-5})$$

$$\int_{298}^{973} \frac{C_p}{T} = 153.249183 + 16.67925 - 11.0232$$

$$\int_{298}^{973} \frac{C_p}{T} = 158.9052 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Por lo que

$$S_{(298)}^{\circ} = 304.126 \text{ J/mol} \cdot \text{K} - 158.9052 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$S_{(298)}^{\circ} = 145.2208 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Los cálculos de las entalpías y entropías estándar a 298 K para los vanadatos de Cromo y Aluminio se llevan a cabo de la misma manera que para el FeVO₄. Los 9 coeficientes de los polinomios NASA para cada vanadato se presenta en la Tabla 5-4, y fueron obtenidos por medio de una regresión no lineal (Ver anexo en la sección 7.2).

Tabla 5-4 Entalpía estándar, entropía estándar y 9 coeficientes NASA para vanadatos.

| Compuesto | FeVO ₄ | CrVO ₄ | AlVO ₄ |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| H ₂₉₈ ^o , kJ/mol | -1180.5204 | -1355619.22 | -1574.944942 |
| S ₂₉₈ ^o , J/mol-K | 145.2410 | 112.83802 | 188.2701448 |
| a ₁ | -2.5979E+05 | -3.3327E+05 | -3.2401E+05 |
| a ₂ | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| a ₃ | 1.5576E+01 | 1.6481E+01 | 1.5634E+01 |
| a ₄ | 2.9719E-03 | 7.9019E-04 | 1.7415E-03 |
| a ₅ | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| a ₆ | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| a ₇ | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| a ₈ | -1.4763E+05 | -1.6911E+05 | -1.9525E+05 |
| a ₉ | -7.3627E+01 | -8.2440E+01 | -6.8775E+01 |

Desafortunadamente en la bibliografía consultada no se encontró información necesaria que condujera al cálculo de los datos termoquímicos de los vanadatos de níquel y silicio, por lo que se tuvo que recurrir a aproximaciones con la regla de Neuman-Kopp y Latimer. Existe una estrecha relación entre las mismas, y en el caso de los vanadatos se corroborará que es posible estimar propiedades termoquímicas como la energía libre de formación, entalpía estándar de formación y capacidades caloríficas de una sustancia a partir de los datos termoquímicos de los compuestos constituyentes. Como un ejemplo se presentan los cálculos de estimación de las propiedades termoquímicas para el FeVO₄.

Teniendo en cuenta que la formación de un mol de vanadato de hierro se da a partir de la reacción $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{V}_2\text{O}_5 = \text{FeVO}_4$, de acuerdo a la regla de Neuman-Kopp la capacidad calorífica de dicho compuesto se estimaría de la siguiente manera:

$C_{p_{\text{FeVO}_4}} = \frac{1}{2}C_{p_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \frac{1}{2}C_{p_{\text{V}_2\text{O}_5}}$, la Tabla 5-5 presenta los datos de Cp para diversos óxidos a diferentes temperaturas.



Tabla 5-5 Capacidades caloríficas de diversos óxidos en J/mol-K.

| T | V ₂ O ₅ | Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | NiO | SiO ₂ |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|------------------|
| 298.15 | 127.7698 | 103.7627 | 120.0799 | 79.0326 | 44.3107 | 55.1969 |
| 300 | 128.2117 | 104.2556 | 121.6482 | 79.4529 | 44.3764 | 55.1337 |
| 400 | 144.6081 | 120.9805 | 112.9928 | 96.1877 | 52.1881 | 53.2860 |
| 500 | 152.6822 | 131.5930 | 118.8798 | 106.0203 | 64.2495 | 53.0050 |
| 600 | 158.6530 | 139.6200 | 122.0168 | 112.8506 | 51.8481 | 53.3407 |
| 700 | 164.6312 | 147.6002 | 123.9445 | 117.2406 | 52.6933 | 53.9675 |
| 800 | 171.5040 | 156.6471 | 125.3066 | 120.3313 | 53.5385 | 54.7495 |
| 900 | 179.6950 | 173.5394 | 126.4103 | 122.6665 | 54.3836 | 55.6217 |
| 1000 | 189.9991 | 142.5453 | 127.4176 | 124.5327 | 55.2288 | 56.5500 |
| 1100 | 189.9991 | 142.5345 | 128.4205 | 126.0924 | 56.0740 | 57.5149 |
| 1200 | 189.9991 | 142.4909 | 129.4740 | 127.4433 | 56.9191 | 58.5047 |
| 1300 | 189.9991 | 142.4537 | 130.6133 | 129.1101 | 57.7643 | 59.5120 |

La Tabla 5-6 presenta los resultados de las estimaciones de capacidades caloríficas para el FeVO₄, y es notorio que el porcentaje de error fluctúa con la temperatura ya que entre los 500 y 1100 K el margen de error se ve incrementado aunque posteriormente disminuye. La Tabla 5-7, presenta los porcentajes de error en la estimación de capacidades caloríficas para los vanadatos de Fe, Cr y Al y se puede concluir que la regla de Neuman-Kopp es válida únicamente para ciertos rangos de temperatura lo que imposibilita su uso para definir las capacidades caloríficas en un amplio rango de temperaturas para una sustancia.

Tabla 5-6 Capacidades caloríficas para el FeVO₄ estimadas por la regla de Neuman-Kopp.

| T | Cp J/mol-K | Cp, Estimado J/mol-K | % de error |
|--------|---------------|-------------------------|------------|
| 298.15 | 112.5785 | 115.7663 | 2.8316 |
| 300 | 112.9230 | 116.2337 | 2.9318 |
| 400 | 125.8940 | 132.7943 | 5.4810 |
| 500 | 133.2250 | 142.1376 | 6.6899 |
| 600 | 138.3360 | 149.1365 | 7.8074 |
| 700 | 142.3988 | 156.1157 | 9.6327 |
| 800 | 145.9030 | 164.0756 | 12.4552 |
| 900 | 149.0823 | 176.6172 | 18.4696 |
| 1000 | 152.0600 | 166.2722 | 9.3465 |
| 1100 | 154.9059 | 166.2668 | 7.3341 |
| 1200 | 157.6620 | 166.2450 | 5.4439 |
| 1300 | 160.3549 | 166.2264 | 3.6616 |

Tabla 5-7 Porcentajes de error en la estimación de Capacidades caloríficas para vanadatos de Fe, Cr y Al, por medio de la regla de Neuman-Kopp.

| T | % error para FeVO ₄ | % error para CrVO ₄ | % error para AlVO ₄ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 298.15 | 2.8316 | 14.9403 | 0.5769 |
| 300 | 2.9318 | 15.4491 | 0.5444 |
| 400 | 5.4810 | 5.2814 | 1.2219 |
| 500 | 6.6899 | 5.0684 | 2.2911 |
| 600 | 7.8074 | 5.2974 | 3.4736 |
| 700 | 9.6327 | 6.1144 | 4.6854 |
| 800 | 12.4552 | 7.5741 | 6.2265 |
| 900 | 18.4696 | 9.6979 | 8.2212 |
| 1000 | 9.3465 | 12.6958 | 10.9256 |
| 1100 | 7.3341 | 12.1457 | 9.9896 |
| 1200 | 5.4439 | 11.7120 | 9.0904 |
| 1300 | 3.6616 | 11.3768 | 8.3784 |

Sin embargo, haciendo una analogía de la regla de Neuman-Kopp para estimar la energía libre de formación y entalpía de formación el porcentaje de error disminuye. Es decir, considerando

$$H_{T \text{ } f \text{ FeVO}_4}^{\circ} = \frac{1}{2} H_{T \text{ } f \text{ Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + \frac{1}{2} H_{T \text{ } f \text{ V}_2\text{O}_5}^{\circ}$$

$$G_{T \text{ } f \text{ FeVO}_4}^{\circ} = \frac{1}{2} G_{T \text{ } f \text{ Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + \frac{1}{2} G_{T \text{ } f \text{ V}_2\text{O}_5}^{\circ}$$

Utilizando los datos de la Tabla 5-8 y la Tabla 5-9, se han estimado los valores de energías libres de formación y entalpías de formación para el FeVO₄ que se presentan en la Tabla 5-10, en la que se puede ver que el porcentaje de error es aceptable en todo el rango de temperatura que para efectos de este trabajo interesa.

Tabla 5-8 Entalpías de formación (J/mol) de diversos óxidos formadores de vanadatos de Fe, Cr, Al, Ni y Si.

| T | H ^o _f V ₂ O ₅ | H ^o _f Fe ₂ O ₃ | H ^o _f Cr ₂ O ₃ | H ^o _f Al ₂ O ₃ | H ^o _f NiO | H ^o _f SiO _{2(s)} |
|--------|---|--|--|--|---------------------------------|---|
| 298.15 | -1550992.9090 | -824244.2331 | -1140594.7865 | -1675692.3431 | -240579.9398 | -910695.8377 |
| 300 | -1550984.2012 | -824226.2828 | -1140539.5017 | -1675716.8836 | -240573.2099 | -910704.1916 |
| 400 | -1549784.3549 | -822567.6526 | -1138824.5805 | -1676307.2820 | -240015.3524 | -910869.0212 |
| 500 | -1547854.1286 | -820213.3289 | -1136977.9239 | -1676018.8176 | -238720.0425 | -910515.2717 |
| 600 | -1545623.4134 | -817536.5970 | -1135097.4516 | -1675280.8696 | -237794.9290 | -909829.5938 |
| 700 | -1543150.0545 | -814825.9660 | -1133305.3638 | -1674379.0803 | -237656.2423 | -908938.4590 |
| 800 | -1540367.0059 | -811837.5179 | -1131645.9758 | -1673526.7502 | -237064.3528 | -907653.5104 |
| 900 | -1537136.9625 | -808751.1707 | -1130157.3577 | -1672892.6679 | -236492.4450 | -905912.1432 |
| 1000 | -1469159.4008 | -806256.4135 | -1128890.1012 | -1693601.3186 | -235921.7568 | -905165.7192 |
| 1100 | -1465035.5313 | -810123.4560 | -1127896.7538 | -1692685.5874 | -235370.7696 | -904410.8107 |
| 1200 | -1461181.0304 | -810731.7754 | -1127194.2070 | -1691685.2548 | -234811.7458 | -903635.4021 |
| 1300 | -1457595.8749 | -808704.7501 | -1126797.1513 | -1690585.0629 | -234267.0491 | -900568.2242 |

Tabla 5-9 Energías libres de formación (J/mol) de diversos óxidos formadores de vanadatos de Fe, Cr, Al, Ni y Si.

| T | G ^o _f V ₂ O ₅ | G ^o _f Fe ₂ O ₃ | G ^o _f Cr ₂ O ₃ | G ^o _f Al ₂ O ₃ | G ^o _f NiO | G ^o _f SiO _{2(s)} |
|--------|---|--|--|--|---------------------------------|---|
| 298.15 | -1419734.2596 | -742264.5562 | -1058943.7400 | -1582251.3073 | -212443.6018 | -856283.8702 |
| 300 | -1418919.8355 | -741755.9332 | -1058437.2707 | -1581671.4359 | -212269.0386 | -855946.2217 |
| 400 | -1375046.0694 | -714486.0100 | -1031350.6463 | -1550199.1364 | -202904.1950 | -837653.0635 |
| 500 | -1331575.9752 | -687728.6835 | -1004692.6243 | -1518692.8930 | -193756.0718 | -819380.8605 |
| 600 | -1288525.9448 | -661480.0836 | -978413.0624 | -1487291.9644 | -184885.2660 | -801214.5018 |
| 700 | -1245868.2624 | -635681.4940 | -952442.2667 | -1456031.1620 | -176066.0782 | -783179.3876 |
| 800 | -1203585.0051 | -610292.1295 | -926719.7162 | -1424898.3909 | -167307.9923 | -765293.9571 |
| 900 | -1161675.7223 | -585281.3380 | -901195.3334 | -1393861.0340 | -158622.7660 | -747621.4701 |
| 1000 | -1123247.3675 | -560649.8486 | -875825.3528 | -1361367.2400 | -150001.3235 | -730073.5974 |
| 1100 | -1088858.0833 | -535880.1929 | -850569.3528 | -1328187.4288 | -141436.0210 | -712600.8127 |
| 1200 | -1054832.2827 | -510965.5756 | -825391.0301 | -1295094.7715 | -132921.1939 | -695197.5686 |
| 1300 | -1021117.1720 | -486068.7666 | -800259.0391 | -1262089.3569 | -124452.8742 | -678048.9151 |

Tabla 5-10 Entalpías y Energías libres de formación de FeVO₄ estimadas.

| T,K | H ^o _f | H ^o _f , Estimado | % error | G ^o _f | G ^o _f Estimado | % error |
|--------|-----------------------------|--|---------|-----------------------------|--------------------------------------|---------|
| 298.15 | -1180520.3653 | -1187618.5710 | 0.6013 | -1084720.9571 | -1080999.4079 | 0.3431 |
| 300 | -1180513.0477 | -1187605.2420 | 0.6008 | -1084126.5509 | -1080337.8843 | 0.3495 |
| 400 | -1179633.9471 | -1186176.0037 | 0.5546 | -1052108.3950 | -1044766.0397 | 0.6979 |
| 500 | -1178282.8543 | -1184033.7287 | 0.4881 | -1020378.5653 | -1009652.3293 | 1.0512 |
| 600 | -1176818.9614 | -1181580.0052 | 0.4046 | -988934.8665 | -975003.0142 | 1.4088 |
| 700 | -1175389.4886 | -1178988.0102 | 0.3062 | -957734.9984 | -940774.8782 | 1.7709 |
| 800 | -1174098.5647 | -1176102.2619 | 0.1707 | -926731.9638 | -906938.5673 | 2.1358 |
| 900 | -1173135.2170 | -1172944.0666 | 0.0163 | -895874.2244 | -873478.5301 | 2.4999 |
| 1000 | -1172516.9342 | -1137707.9072 | 2.9687 | -865107.9487 | -841948.6081 | 2.6770 |
| 1100 | -1173666.6394 | -1137579.4936 | 3.0747 | -834299.2591 | -812369.1381 | 2.6286 |
| 1200 | -1173040.1250 | -1135956.4029 | 3.1613 | -803495.9596 | -782898.9291 | 2.5634 |
| 1300 | -1170956.2850 | -1133150.3125 | 3.2286 | -772784.9361 | -753592.9693 | 2.4835 |

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede afirmar que en el caso de que carecer de datos termoquímicos de vanadatos es conveniente realizar una regresión de las energías libres de formación y entalpías de formación estimadas a partir de las mismas propiedades de los óxidos formadores.

La entropía y entalpía estándar para el ortovanadato de níquel (Ni₃V₂O₈) 221.36 J/mol-K y 2349.77 kJ/mol respectivamente, se presenta en [46] por lo que únicamente faltaría determinar las capacidades caloríficas en el rango de temperaturas de 298.15 a 1300 K. Recordando que si existe una buena aproximación para la entropía por la regla de Latimer, es posible que la regla de Neuman-Kopp sea aplicable, analizaremos esa posibilidad considerando la formación del ortovanadato de níquel por la reacción 3NiO_(s)+ V₂O_{5(s)}=Ni₃V₂O_{8(s)}, y que la entropía se estima como:

$$S_{298.15}^{\circ} \text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{cr}) = 3S_{298.15}^{\circ} \text{NiO}(\text{cr-a}) + S_{298.15}^{\circ} \text{V}_2\text{O}_5(\text{cr})$$

La entropía estándar S^o para el NiO_(s) es 38.0744 J/mol K y para el V₂O_{5(s)} es 130.4994 J/mol K, por lo que:

$$S_{298.15}^{\circ} \text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{cr}) = 244.7226 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \approx 221.36 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Sin embargo, cabe la posibilidad que exista un error en el valor para la entalpía estándar, ya que estimándola como el caso del FeVO₄, con entalpías de formación para el NiO_(s) y V₂O_{5(s)} de -240.5799 kJ/mol y -1151 kJ/mol respectivamente

$$H_{298.15}^{\circ} \text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{cr}) = 3H_{298.15}^{\circ} \text{NiO}(\text{cr-a}) + H_{298.15}^{\circ} \text{V}_2\text{O}_5(\text{cr})$$

$$H_{298.15}^{\circ} \text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{cr}) = -2272.7397 \text{ kJ/mol}$$

Lo cual sugiere que el valor para la entalpía de formación debería ser -2349.77 kJ/mol, es decir el mismo valor absoluto pero con signo negativo. La Tabla 5-11 presenta los datos termoquímicos para el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ cuyos valores de C_p han sido estimados con la regla de Neuman-Kopp.

Tabla 5-11 Datos termoquímicos para el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, las unidades se encuentran en J/mol, excepto la entropía que esta en J/mol-K.

| T, °K | Cp | S° | H°-H° _{298.15} | H° _f | G° _f |
|--------|----------|----------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| 298.15 | 261.7953 | 221.36 | 0 | -2349770 | -2127136.7660 |
| 300 | 259.9113 | 222.9731 | 482.4603 | -2349741.5312 | -2125755.4323 |
| 400 | 304.0633 | 300.6224 | 27603.4895 | -2347822.1156 | -2051267.9933 |
| 500 | 336.0746 | 373.1373 | 60159.8779 | -2341753.7498 | -1977787.9070 |
| 600 | 326.7028 | 433.8171 | 93426.3504 | -2336394.0947 | -1905539.6630 |
| 700 | 319.0035 | 483.4217 | 125595.4068 | -2333176.2469 | -1833968.5447 |
| 800 | 326.9731 | 526.3758 | 157772.1334 | -2329172.6746 | -1762923.9771 |
| 900 | 344.0285 | 565.8443 | 191298.6180 | -2324436.5680 | -1692414.9093 |
| 1000 | 357.8119 | 602.8808 | 226463.0048 | -2318602.0031 | -1622495.4981 |
| 1100 | 360.6924 | 637.2108 | 262484.5637 | -2312498.9372 | -1553182.5111 |
| 1200 | 356.4573 | 668.4179 | 298346.7280 | -2307054.0752 | -1484401.5191 |
| 1300 | 364.5300 | 697.0845 | 334165.7980 | -2302218.1845 | -1416043.1988 |

Los datos termoquímicos para el SiV_2O_7 se presentan en la Tabla 5-12, y se han obtenido por medio de una regresión lineal de la energía libre de Gibbs estándar de acuerdo con la ecuación (3.1.10), y que resultan de la relación:

$$G_{T^\circ}^{\circ} \text{SiV}_2\text{O}_{7(cr)} = G_{T^\circ}^{\circ} \text{SiV}_2\text{O}_{7(cr)} + G_{T^\circ}^{\circ} \text{Si}_{(cr)} + 2G_{T^\circ}^{\circ} \text{V}_{(cr)} + 3\frac{1}{2}G_{T^\circ}^{\circ} \text{O}_2$$

Tabla 5-12 Datos termoquímicos para el SiV_2O_7 , las unidades se encuentran en J/mol, excepto la entropía que esta en J/mol-K.

| T, °K | C _p | S° | H°-H° _{298.15} | H° _f | G° _f |
|--------|----------------|----------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| 298.15 | 268.5852 | 164.2969 | 0.0001 | -2463975.8987 | -2276020.7632 |
| 300 | 265.7832 | 165.9496 | 494.2793 | -2463800.7244 | -2274855.0599 |
| 400 | 191.0367 | 229.2358 | 22316.8008 | -2459632.9065 | -2212724.7941 |
| 500 | 192.8793 | 271.2429 | 41145.9502 | -2459133.4368 | -2151063.8862 |
| 600 | 224.8687 | 308.9391 | 61870.3961 | -2457316.9511 | -2089576.2942 |
| 700 | 271.0918 | 346.9457 | 86585.2822 | -2452024.2188 | -2028647.2579 |
| 800 | 324.9015 | 386.5952 | 116338.1803 | -2442163.3149 | -1968779.1932 |
| 900 | 383.1222 | 428.1911 | 151711.0747 | -2427104.8272 | -1910453.9790 |
| 1000 | 444.0815 | 471.6930 | 193053.1562 | -2406460.8973 | -1854102.0011 |
| 1100 | 506.8305 | 516.9497 | 240586.6370 | -2379992.4682 | -1800098.2404 |
| 1200 | 570.7983 | 563.7850 | 294459.6584 | -2347533.7068 | -1748767.3662 |
| 1300 | 635.6247 | 612.0283 | 354774.7799 | -2308973.6982 | -1700391.3534 |

5.2. Diagramas reproducidos de la bibliografía

Existen diagramas de estabilidad de fases que han sido publicados por diversos autores con la finalidad de establecer fundamentos termoquímicos que expliquen las condiciones que favorecen y/o afectan ciertos fenómenos de corrosión en los materiales. En las secciones siguientes se hará mención del uso que dichos autores dieron a los diagramas de estabilidad de fases y la manera en que los analizan para poder describir mecanismos para procesos de oxidación, sulfidación, halogenación, etc.

A continuación se hará una comparación entre los diagramas presentados en la bibliografía (algunos fueron generados por sistemas comerciales como FactSage®, Thermo Calc® y HSC Chemistry®), y los generados por el Sistema para Cálculo de Diagramas de Estabilidad de Fases (SCPDEF). Con la finalidad de que la comparación de los diagramas sea consistente se presenta el diagrama generado por el SCPDEF bajo las mismas condiciones de temperatura y límite de los ejes X e Y que en los diagramas en la bibliografía.

5.2.1. Sistema C-O

Gulbransen y Jansson [50, 51, 52] propusieron que en la oxidación de materiales a alta temperatura ocurren seis tipos de procesos de oxidación:

1. A bajas temperaturas, el mecanismo se basa en la difusión de oxígeno y especies metálicas a través de una capa compacta de óxido.

2. A moderadas y altas temperaturas, se combinan la formación de una capa de óxido y la volatilización del mismo.
3. A moderadas y alta temperatura, la formación de especies volátiles metálicas y óxidos en la interfase metal-óxido y su transporte a través de la estructura del óxido ó mecánicamente a través de las grietas formadas en la capa del mismo.
4. A moderadas y alta temperatura, la formación directa de gases volátiles de óxido.
5. A alta temperatura, la difusión gaseosa de oxígeno a través de la capa de óxido volatilizada.
6. A alta temperatura, el astillamiento de partículas de metal y óxido.

Además, cabe la posibilidad de que exista oxidación si el óxido fundido de alguna manera transporta oxígeno a la interfase metálica por convección en el líquido.

Las reacciones químicas que incluyen especies volátiles son importantes en la evaluación y conocimiento del uso de materiales a altas temperaturas. Los diagramas de estabilidad de fases se utilizan para analizar equilibrios complejos como los que se dan en la oxidación del Carbono, Silicio, Cromo, Molibdeno y Niobio.

En los trabajos de Gulbransen y Jansson, se presentan análisis termoquímicos de los procesos de volatilización en la oxidación del Carbono, Silicio, Cromo, Molibdeno y Niobio. Uno de estos procesos se da cuando la formación de especies gaseosas sobre la fase condensada de óxido comienza a afectar la cinética de oxidación. Esto se puede analizar, tomando en cuenta la temperatura donde la presión de equilibrio de una especie se acerca a 10^{-9} atm o más. Esta elección de temperatura se basa en la comparación entre las velocidades de oxidación y las probables velocidades de volatilización influenciados por la presión de vapor, la difusión entre una capa frontera y el flujo de gases.

En el segundo proceso, se puede analizar tomando en cuenta la temperatura a la cual la presión de las especies volátiles de óxido generadas en la interfase metal-óxido se iguala a la presión externa del gas. Esas son las condiciones en las que la capa de óxido puede fracturarse. También es una situación donde las especies pueden difundirse extensivamente en las fisuras de la capa de óxido en la interfase gas-metal hacia fuera del óxido. Las especies pueden condensarse o reaccionar con el oxidante en cuanto alcancen regiones fuera de la capa de óxido. Este es un proceso de deposición de vapor, produciendo óxidos fuera del metal. De manera alternativa, las especies pueden difundirse fuera del óxido y reaccionar con otra porción del sistema en reacción. Todos estos procesos pueden afectar claramente la cinética de oxidación.

El tercer fenómeno, se da cuando comienza a ocurrir una completa volatilización de los productos de reacción. Esta se puede expresar característicamente como una combinación de temperatura y presión de gas. La ausencia de algún producto de reacción condensado eliminará la difusión en estado sólido como una etapa importante y consideración límite al proceso de adsorción, desorción y reacción en la superficie.

El cuarto fenómeno importante es en el que el oxígeno se difunde a través de la capa de productos gaseosos o condensados (humo) convirtiéndose en la etapa de control de la cinética de oxidación. La experimentación ha demostrado que para muchos sistemas la volatilización de las especies tiende a ser tan importante como la presión de vapor de especies volátiles en equilibrio con una fase condensada expuesta al gas.

Las discusiones de este trabajo se limitan únicamente a los efectos termoquímicos. Las presiones de oxígeno en la práctica generalmente se consideran en el rango de 10^{-6} a 1 atm.

La presión de oxígeno tiene diversos efectos sobre las presiones de equilibrio de especies volátiles dependiendo de la ecuación química que relacione las especies volátiles y la fase condensada. Cuando las especies volátiles tienen la misma composición que la fase condensada, las presiones de equilibrio son independientes de la presión parcial de oxígeno, por ejemplo:



Cuando las especies volátiles tienen una composición diferente, las presiones de equilibrio son función de la presión parcial de oxígeno, por ejemplo:



La presión $p(\text{MoO})$ para este equilibrio está dada por:

$$p(\text{MoO}) = K_p \cdot p(\text{O}_2)^{-1} \quad (5.2.3)$$

donde K_p es la constante de equilibrio para la reacción.

La Figura 5-1 muestra el diagrama C-O a 1400 K que se presenta en el trabajos de Gulbransen y Jansson [51], en el que se pueden observar las regiones de estabilidad de la fase condensada $\text{C}_{(s)}$ y las especies volátiles CO, CO_2 , C_3O_2 .

La Figura 5-2 muestra este mismo diagrama, pero generado por el SCPDEF, el cual no presenta diferencia alguna con respecto a la Figura 5-1, lo que significa que los valores de los datos termodinámicos de las especies en el SCPDEF son iguales a los que utilizaron Gulbransen y Jansson.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y sus respectivos valores de $\log K$ se presentan en la Tabla 5-13.

Tabla 5-13. Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases C-O a 1400K.

| # | Reacción | Log K |
|---|---------------------------|----------|
| 1 | $2C_{(s)} + O_2 = 2CO$ | 17.5472 |
| 2 | $CO_2 = C_{(s)} + O_2$ | -14.7828 |
| 3 | $3C_{(s)} + O_2 = C_3O_2$ | 6.5583 |

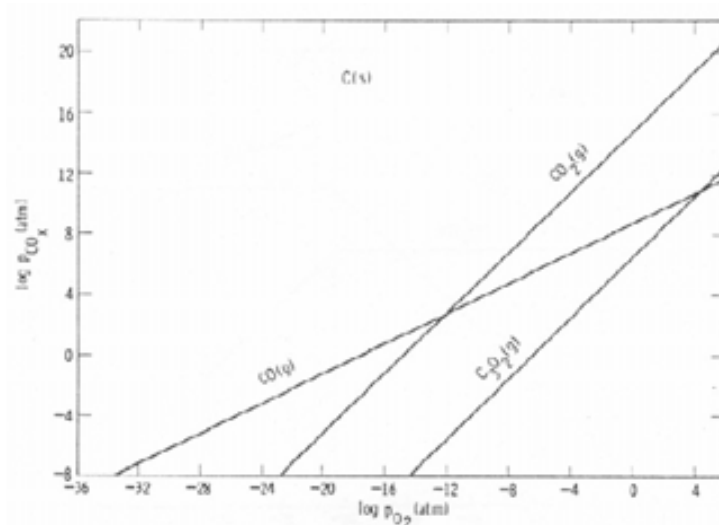


Figura 5-1 Diagrama termoquímico para el sistema Carbono-Oxígeno a 1400 K [51].

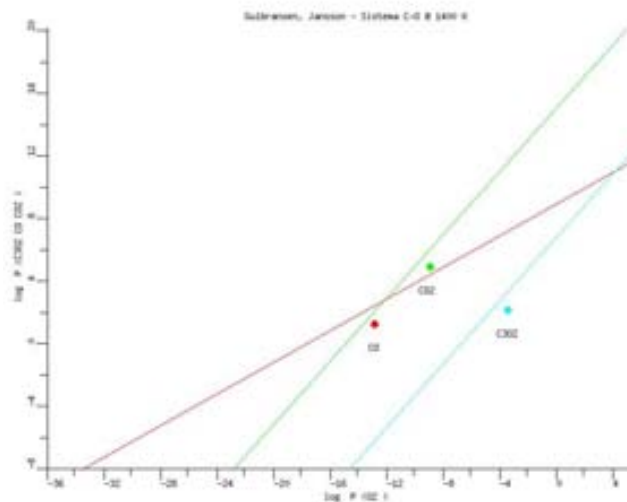


Figura 5-2 Diagrama de estabilidad de fases del sistema C-O a 1400 K generado por el SPCDEF.

El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de las especies gaseosas de carbono CO_x, el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de O₂. Puede notarse que

existen altas presiones de equilibrio para las especies CO_x con solamente una fase condensada ($\text{C}_{(s)}$).

La combinación de las presiones de los productos de reacción no pueden exceder el la presión total en el sistema. Es claro que la oxidación del carbono normalmente se lleva a cabo cuando $0 > \log p_{\text{O}_2} > -6$, y en este caso el diagrama muestra que el $\log p_{\text{O}_2}$ en la interfase carbono-gas debería de estar entre -18 y -29 para que ocurra el equilibrio, es decir para que la presión parcial de las especies volátiles CO_x sea de 1 atm ($\log p_{\text{CO}_x}=0$). Esta condición corresponde al caso de una reacción que se lleva a cabo en un recipiente cerrado, por ejemplo, cuando el oxígeno no se difunde más y no reacciona con el carbono.

En ciertos casos en el que existe suficiente suministro de O_2 en el sistema, el índice de difusión en estado estacionario corresponderá a la interdifusión de O_2 y CO . Esto equivale a un balance de materia en el que una molécula de O_2 se difunde en la superficie del carbono, así como dos moléculas de CO se difunden en la dirección opuesta. Lo anterior no representa el equilibrio del gas en la superficie de carbono. Cuando la difusión del gas no es importante, el proceso de adsorción química de oxígeno, desorción de CO (y tal vez algo de CO_2) u otras reacciones en la superficie, puede considerarse como la etapa determinante en la cinética de oxidación.

5.2.2. Sistema Si-O

La Figura 5-3 muestra el diagrama Si-O a 1400K propuesto en los trabajos de Gulbransen y Jansson [50, 51, 52], mismo que presenta las regiones de estabilidad de las fases condensadas $\text{Si}_{(s)}$, $\text{SiO}_2_{(s)}$, y las especies volátiles Si, SiO, SiO_2 , Si_2 , Si_3 . El eje Y del diagrama presentado en la Figura 5-3 representa el logaritmo de la presión parcial de las especies gaseosas de SiO_x , el eje X superior el logaritmo de la presión parcial de O_2 , el eje X inferior representa el logaritmo de la razón de la presión parcial $p_{\text{CO}}/\text{CO}_2$.

La Figura 5-4 muestra este mismo diagrama, pero generado por el SCPDEF, el cual presenta pequeñas diferencias con respecto a la Figura 5-3. En este caso, se consideró que el eje X del diagrama, represente el logaritmo de la presión parcial de O_2 , y se encuentra en el eje X inferior, a diferencia del diagrama presentado en la Figura 5-3, que lo representa en el eje X superior. Las regiones de estabilidad son iguales en ambos diagramas lo que indica que en este caso el SCPDEF ha determinado correctamente las fronteras entre un compuesto y otro, aunque también cabe mencionar que en la definición de las fronteras existe una pequeña diferencia la cual se debe a la precisión de los datos termodinámicos y/o a la fuente de obtención de los mismos.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y sus respectivos valores de $\log K$ se presentan en la Tabla 5-14.

Tabla 5-14. Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Si-O a 1400K.

| # | Reacción | Log K |
|----|--|----------|
| 1 | $2\text{Si}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{SiO}$ | 16.2647 |
| 2 | $\text{SiO}_2 = \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2$ | -12.1243 |
| 3 | $\text{Si}_{(s)} = \text{Si}$ | -9.0843 |
| 4 | $\text{Si}_2 = 2\text{Si}_{(s)}$ | 11.5809 |
| 5 | $\text{Si}_3 = 3\text{Si}_{(s)}$ | 12.3356 |
| 6 | $2\text{SiO} + \text{O}_2 = 2\text{SiO}_2(s)$ | 33.0558 |
| 7 | $2\text{SiO}_2(s) = \text{Si}_2 + 2\text{O}_2$ | -60.9015 |
| 8 | $\text{SiO}_2(s) = \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2$ | -24.6603 |
| 9 | $\text{SiO}_2(s) = \text{Si} + \text{O}_2$ | -33.7446 |
| 10 | $\text{SiO}_2(s) = \text{SiO}_2$ | -12.5360 |
| 11 | $3\text{SiO}_2(s) = \text{Si}_3 + 3\text{O}_2$ | -86.3164 |

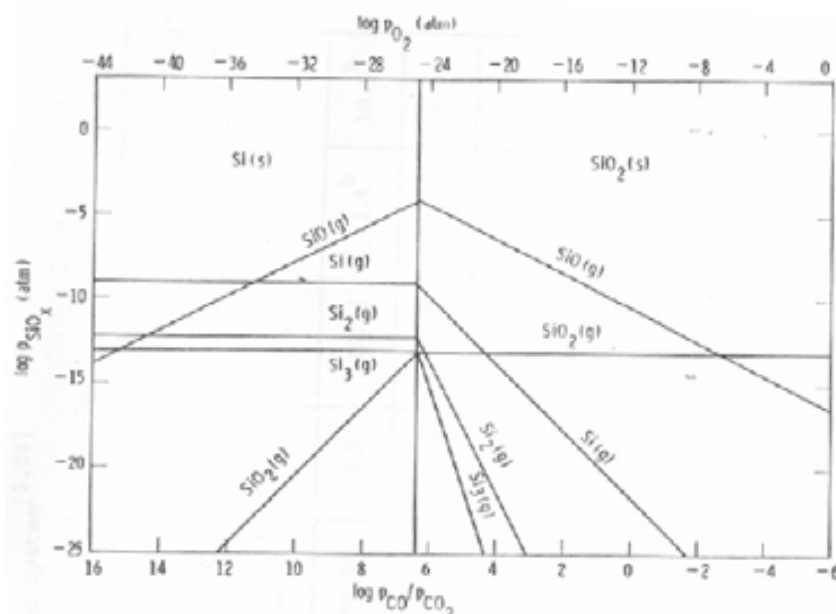


Figura 5-3 Diagrama termoquímico para el sistema Silicio-Oxígeno a 1400 K [51].

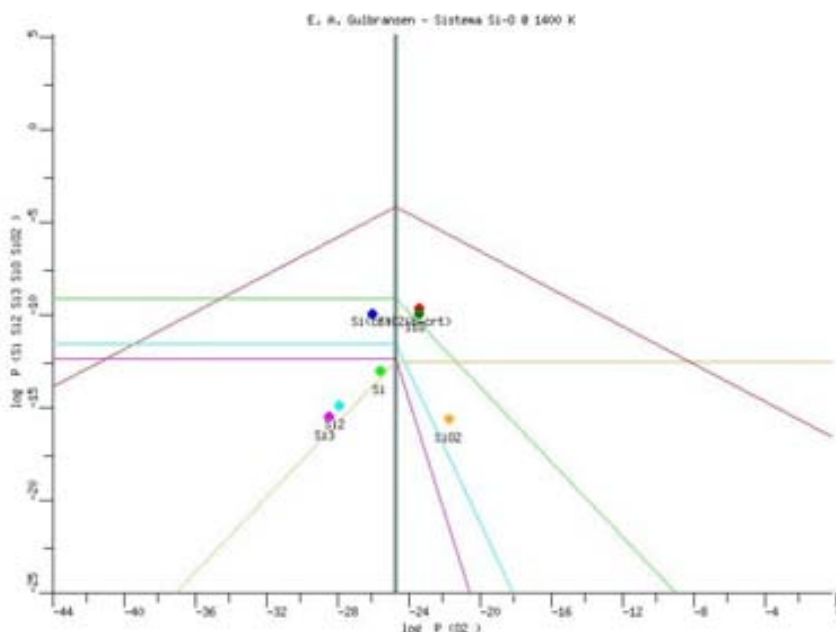


Figura 5-4 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-O a 1400 K generado por el SPCDEF.

En el diagrama se encuentra un pico correspondiente a la presión parcial de SiO justo en la interfase Si_(s) – SiO_{2(s)}, (log pSiO= -4.2 y log pO₂=-24.6). El sistema Silicio-Oxígeno es inusual debido a la formación de altas presiones de SiO en la interfase metal-óxido.

Aunque a presiones normales de oxígeno se encuentran presiones bajas de SiO y SiO₂ en la interfase óxido-gas, el equilibrio de las especies volátiles será de importancia para explicar el mecanismo de oxidación del silicio por tres razones: primero, las altas presiones de SiO que se desarrollan en la interfase Si_(s)- SiO_{2(s)} pueden permitir una rápida transferencia de SiO a través de la capa de óxido poroso ó por otro lado romper la capa de óxido cuando p SiO > p O₂. Segundo, existen bajas presiones de SiO y SiO₂ sobre los cristales de SiO_{2(s)} cuando el SiO reacciona con un exceso de O₂ para formar el SiO_{2(s)}. Tercero, se pueden formar agujeros en el SiO_{2(s)} debido a la reacción de este con Si_(s) para formar SiO.

5.2.3. Sistema Cr-O

La Figura 5-5 muestra el diagrama Cr-O a 1400 K propuesto por Gulbransen y Jansson [50, 51, 52], presenta las regiones de estabilidad de las fases condensadas Cr_(s), Cr₂O_{3(s)} y las especies volátiles Cr, CrO, CrO₂ y CrO₃. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de las especies gaseosas de CrO_x, el eje X superior el logaritmo de la presión parcial de O₂, el eje X inferior representa el logaritmo de la razón de la presión parcial p H₂/H₂O.

La Figura 5-6 muestra este mismo diagrama, pero generado por el SCPDEF, el cual no presenta diferencia significativa alguna con respecto a la Figura 5-5. Se consideró que el eje X del

diagrama, represente el logaritmo de la presión parcial de O₂, y se encuentra en el eje X inferior, a diferencia del diagrama presentado la Figura 5-5, que lo representa en el eje X superior.

Las regiones de estabilidad son iguales en ambos diagramas lo que indica que en este caso el SCPDEF ha determinado correctamente las fronteras entre un compuesto y otro, aunque también cabe mencionar que en la definición de las fronteras existe una pequeña diferencia la cual puede deberse nuevamente a la precisión de los datos termodinámicos y/o a la fuente de obtención de los mismos.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-15.

Tabla 5-15. Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Cr-O a 1400K.

| # | Reacción | Log K |
|---|---|----------|
| 1 | $4 \text{CrO} + \text{O}_2 = 2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ | 63.6990 |
| 2 | $4 \text{Cr} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ | 86.6799 |
| 3 | $2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{O}_2 = 4 \text{CrO}_2$ | -39.5605 |
| 4 | $2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{O}_2 = 4 \text{CrO}_3$ | -28.6567 |
| 5 | $2 \text{Cr}_{(\text{s})} + \text{O}_2 = 2 \text{CrO}$ | -2.9290 |
| 6 | $\text{CrO}_2 = \text{Cr}_{(\text{s})} + \text{O}_2$ | -4.5701 |
| 7 | $\text{Cr}_{(\text{s})} = \text{Cr}$ | -7.2098 |
| 8 | $4 \text{Cr}_{(\text{s})} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ | 57.8409 |
| 9 | $2 \text{Cr}_{(\text{s})} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{CrO}_3$ | 14.5921 |

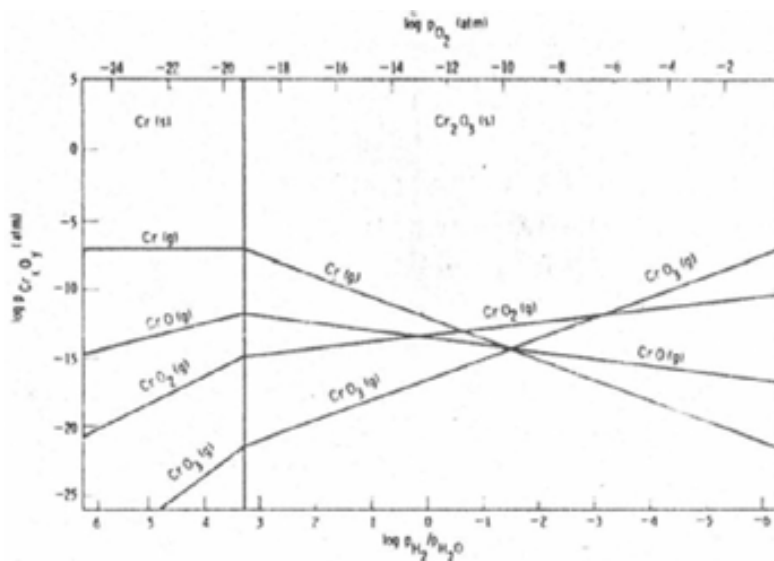


Figura 5-5 Diagrama termoquímico para el sistema Cromo-Oxígeno a 1400 K [50].

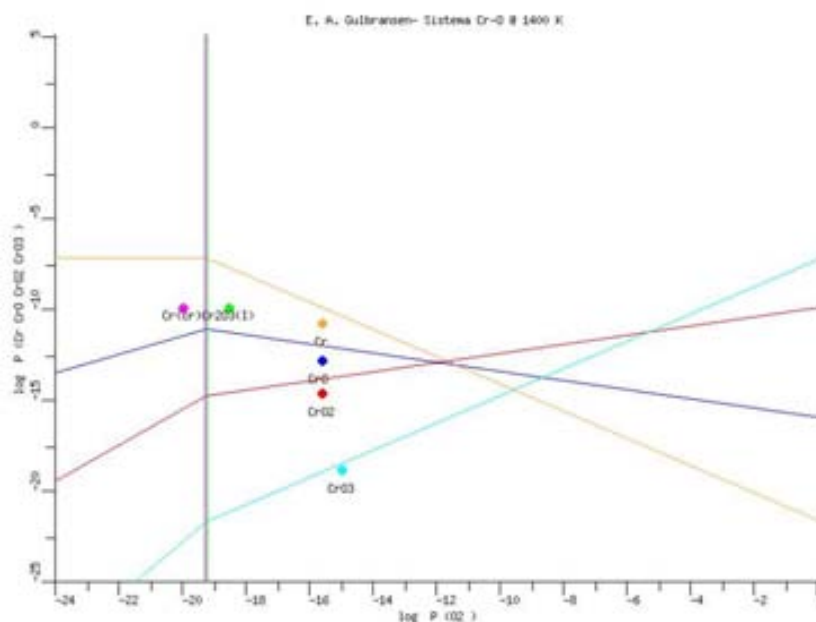


Figura 5-6 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-O a 1400 K generado por el SPCDEF.

Es claro que en el diagrama el Cr es la especie gaseosa dominante sobre el $\text{Cr}_{(\text{s})}$ y también sobre el $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ para valores de $p\text{O}_2 < -11.5$, el CrO será dominante para valores de $-11.5 < \log p\text{O}_2 < -6.5$ y CrO_3 será dominante para presiones de oxígeno más altas. Es notable que la presión de vapor de CrO_3 para $\log p\text{O}_2 = 0$ es igual a la presión de vapor del Cr para $\log p\text{O}_2 < -19.258$.

El diagrama del sistema Cr-O también revela que las presiones de vapor de especies volátiles sobre el $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ son más bajas en valores de $\log p\text{O}_2$ entre 12 y 10.

Continuos estudios de la cinética de oxidación para el Cromo realizados por Gulbransen y Jansson, concluyeron que existe una relación entre la presión de vapor alta del Cr a temperaturas arriba de 900°C y los cambios en las cinéticas de oxidación a esa temperatura. Propusieron que el vapor del metal podría penetrar a través de porciones de la capa de óxido e intervenir en el proceso de normal difusión.

Una comparación entre sus datos de oxidación y la volatilidad del Cr muestran que ocurre un cambio a 960°C en la cinética de oxidación correlaciona bien con el punto donde $\log p$ Cr alcanza el valor de -9. Similarmente se encontró un segundo cambio en la cinética a 1020°C donde $\log p\text{CrO}_3$ llega a ser -9 para la presión de oxígeno experimental, $\log p \text{O}_2 = -1$. Las observaciones experimentales por consiguiente pueden ser interpretadas para mostrar las condiciones donde la volatilización del Cr a través de poros de óxido y la formación de CrO_3 en la superficie de $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ empieza a influenciar sobre toda la cinética de la reacción.

5.2.4. Sistema Mo-O

La Figura 5-7 muestra el diagrama Mo-O a 1400 K que presentan Gulbransen y Jansson en las publicaciones [50, 51, 52], presenta las regiones de estabilidad de las tres fases condensadas Mo_(s), MoO_{2(s)}, MoO_{3(L)}, y las especies volátiles Mo, MoO, MoO₂, MoO₃, Mo₃O₉. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de las especies gaseosas de MoO_x, el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de O₂.

La Figura 5-8 muestra el diagrama Mo-O generado por el SCPDEF, el cual presenta notorias diferencias con respecto al diagrama de la Figura 5-7. Las líneas de equilibrio que definen la presión parcial de las especies volátiles tienen algunas variaciones significativas, lo cual se nota en un pequeño incremento en la presión parcial de equilibrio de cada una de las especies volátiles (Mo, MoO, MoO₂, MoO₃, Mo₃O₉), por ejemplo la variación más notoria es el de la presión parcial de equilibrio del MoO y puede notarse en el valor que toma el log p O₂ cuando el log p MoO es -26, ya que en el diagrama presentado en la Figura 5-7 dicho valor es mayor que -36, y en la Figura 5-7 el valor de log p O₂ es de -40. Lo anterior se debe a que los datos termodinámicos de las diferentes especies utilizados para la construcción de ambos diagramas no son los mismos, pero se confía en que la fuente de datos utilizada en el SCPDEF es la más actualizada.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-16.

Tabla 5-16. Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Mo-O a 1400K.

| # | Reacción | Log K |
|----|---|----------|
| 1 | Mo (s) = Mo | -16.7678 |
| 2 | 2Mo(s) + O ₂ = 2MoO | -12.0676 |
| 3 | 2MoO + O ₂ = 2MoO ₂ (s) | 37.2444 |
| 4 | MoO ₂ (s) = Mo(s) + O ₂ | -12.5884 |
| 5 | MoO ₂ (s) = Mo + O ₂ | -29.3562 |
| 6 | MoO ₂ = Mo(s) + O ₂ | -2.2864 |
| 7 | MoO ₂ (s) = MoO ₂ | -10.3020 |
| 8 | 2Mo (s) + 3O ₂ = 2MoO ₃ | 20.7327 |
| 9 | 2MoO ₂ (s) + O ₂ = 2MoO ₃ | -4.4441 |
| 10 | 6Mo (s) + 9O ₂ = 2Mo ₃ O ₉ | 91.3980 |
| 11 | 6MoO ₂ (s) + 3O ₂ = 2Mo ₃ O ₉ | 15.8677 |
| 12 | 2Mo + 3O ₂ = 2MoO ₃ (L) | 64.5771 |
| 13 | 2MoO ₂ (s) + O ₂ = 2MoO ₃ (L) | 5.8647 |
| 14 | 2MoO ₂ + O ₂ = 2MoO ₃ (L) | 26.4686 |
| 15 | 3MoO ₃ (L) = Mo ₃ O ₉ | -0.8632 |
| 16 | MoO + O ₂ = MoO ₃ (L) | 21.5545 |
| 17 | MoO ₃ (L) = MoO ₃ | -5.1544 |

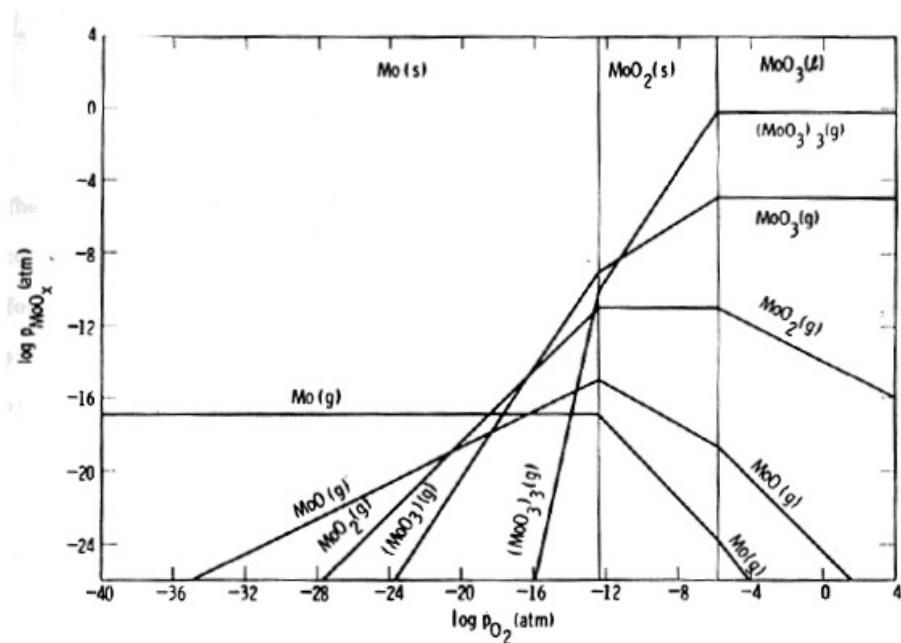


Figura 5-7 Diagrama termoquímico para el sistema Molibdeno-Oxígeno a 1400 K [51].

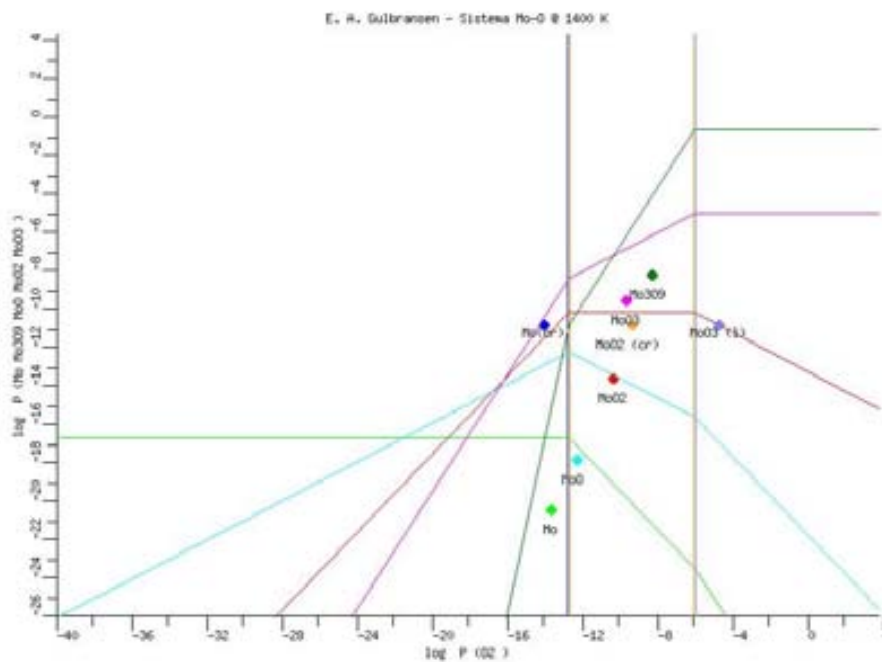


Figura 5-8 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Mo-O a 1400 K generado por el SPCDEF.

En este diagrama, las características principales que se observan son la alta volatilidad del Mo_3O_9 en la interfase $\text{MoO}_{2(s)}$ - $\text{MoO}_{3(L)}$ y la relativa baja volatilidad de MoO_3 en la interfase $\text{Mo}_{(s)}$ - $\text{MoO}_{2(s)}$, y se puede decir que las especies dominantes son MoO_3 y Mo_3O_9 . La condensación de Mo_3O_9 y las otras especies gaseosas no debería ocurrir en la superficie del trióxido de molibdeno. La formación de trióxido fundido posiblemente también afecte la cinética de la oxidación del molibdeno.

A presiones bajas de oxígeno, el metal puede oxidarse para formar óxidos volátiles sin la formación de una capa de óxido condensado sobre la superficie del metal. Bajo tales condiciones, la transferencia de masa de oxidantes hacia la superficie del metal balancea la difusión de óxidos volátiles en la dirección opuesta.

5.2.5. Sistema Nb-O

La Figura 5-9 muestra el diagrama Nb-O a 1400 K que se presenta en el trabajo de Gulbransen y Jansson [51], en el que se pueden observar las regiones de estabilidad de las fases condensadas $\text{Nb}_{(s)}$, $\text{NbO}_{(s)}$, $\text{NbO}_{2(s)}$, $\text{Nb}_2\text{O}_{5(s)}$, y las especies volátiles Nb, NbO, NbO₂.

La Figura 5-10 muestra este mismo diagrama, pero generado por el SCPDEF, el cual presenta algunas pequeñas diferencias con respecto a la Figura 5-9. Las regiones de estabilidad son iguales en ambos diagramas lo que indica que en este caso el SCPDEF ha determinado correctamente las fronteras entre un compuesto y otro, pero cabe mencionar que la definición de las fronteras existe una pequeña diferencia, pero para cuestiones de análisis no son tan significativas. Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y sus respectivos valores de log K se presentan en la Tabla 5-17.

Tabla 5-17 Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Nb-O a 1400K.

| # | Reaccion | Log K |
|----|---|----------|
| 1 | $\text{NbO}_2 = \text{Nb}_{(s)} + \text{O}_2$ | -8.8016 |
| 2 | $\text{Nb}_{(s)} = \text{Nb}$ | -19.0629 |
| 3 | $2\text{Nb}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NbO}_{(s)}$ | 21.9371 |
| 4 | $2\text{Nb}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NbO}$ | -5.0451 |
| 5 | $2\text{Nb} + \text{O}_2 = 2\text{NbO}_{(s)}$ | 60.0629 |
| 6 | $2\text{NbO}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NbO}_2$ | -4.3338 |
| 7 | $4\text{Nb} + 5\text{O}_2 = 2\text{Nb}_2\text{O}_5_{(s)}$ | 173.0096 |
| 8 | $4\text{NbO} + 3\text{O}_2 = 2\text{Nb}_2\text{O}_5_{(s)}$ | 106.8481 |
| 9 | $4\text{NbO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Nb}_2\text{O}_5_{(s)}$ | 61.5514 |
| 10 | $\text{NbO}_{(s)} = \text{NbO}$ | -13.4911 |
| 11 | $2\text{NbO}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NbO}_2_{(III)}$ | 18.8882 |
| 12 | $2\text{NbO} + \text{O}_2 = 2\text{NbO}_2_{(III)}$ | 45.8704 |
| 13 | $\text{NbO}_2_{(III)} = \text{Nb} + \text{O}_2$ | -39.4755 |
| 14 | $\text{NbO}_2_{(III)} = \text{NbO}_2$ | -11.6110 |
| 15 | $4\text{NbO}_2_{(III)} + \text{O}_2 = 2\text{Nb}_2\text{O}_5_{(s)}$ | 15.1074 |

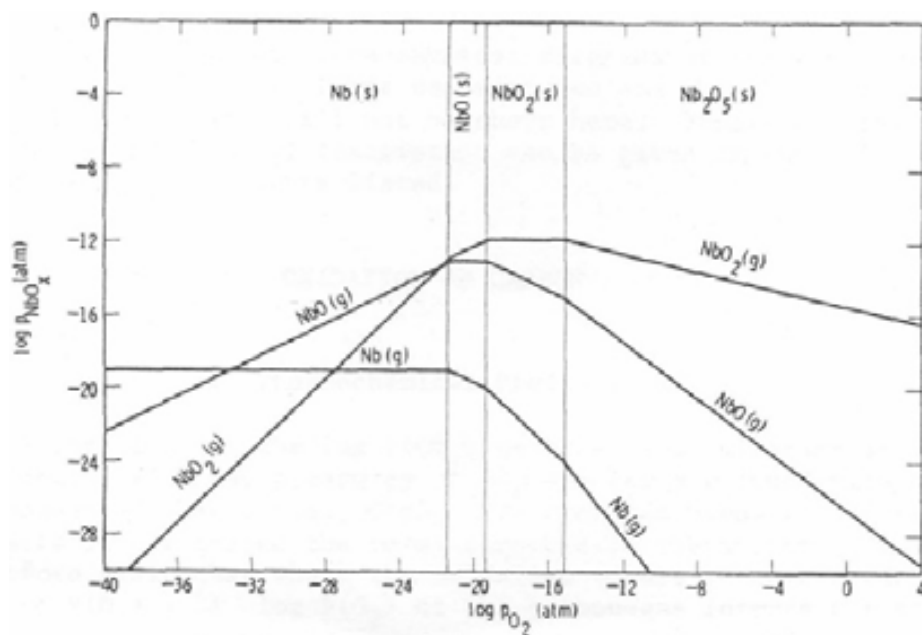


Figura 5-9 Diagrama termoquímico para el sistema Niobio-Oxígeno a 1400 K [51].

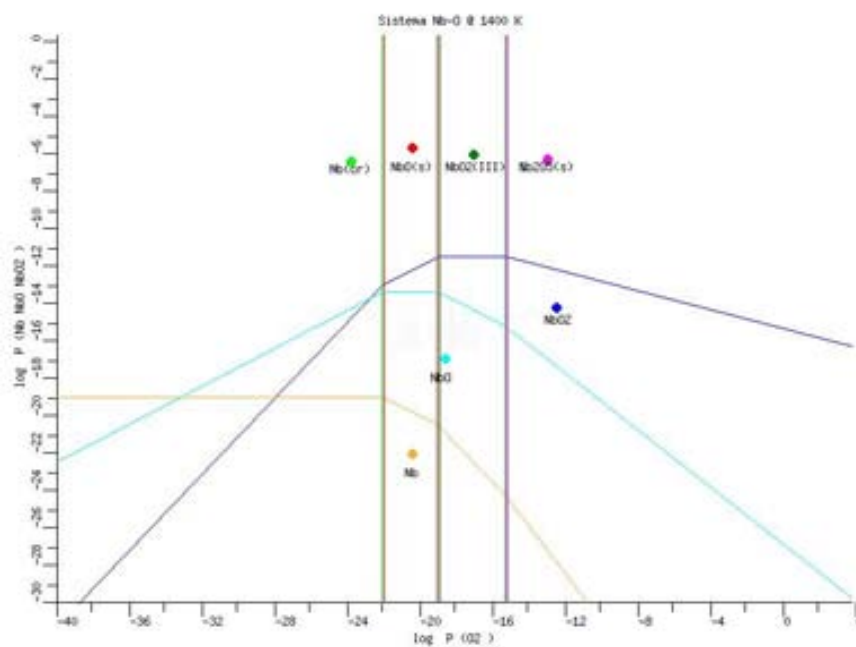


Figura 5-10 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Nb-O a 1400 K generado por el SPCDEF.

Este diagrama muestra poca volatilidad de las especies de oxidadas sobre la fase condensada $Nb_2O_{5(s)}$, a valores de $\log pO_2 \geq 0$, también muestra que existen picos de las presiones parciales de NbO_2 sobre $NbO_{2(s)}$ y NbO sobre $NbO_{(s)}$, pero dichos valores carecen de importancia ya que son presiones muy bajas.

Según Gulbransen y Jansson la especie NbO_2 es la que presenta mayor volatilidad en un extenso rango de temperatura, y que pueden ocurrir una combinación de procesos de oxidación en el que ocurra la formación del óxido y al mismo tiempo la volatilización del mismo. De acuerdo a las presiones de equilibrio de la especie más volátil no se espera que exista una completa volatilización del mismo aún a temperaturas altas.

A temperaturas arriba del punto de fusión del $Nb_2O_{5(s)}$ (1512 °C), puede ocurrir transferencia de Oxido de Niobio como especie volátil a través de las fisuras o poros en el interior de la fase oxidada y en la fase fundida de $Nb_2O_{5(s)}$, posiblemente con formación de humo en la superficie del óxido o también en la fase gaseosa.

5.2.6. Sistema Ru-O

La Figura 5-11 representa el diagrama Ru-O propuesto en [54] por Bellina P.J y colaboradores, muestra las regiones de estabilidad de las fases condensadas $Ru_{(s)}$, $RuO_{2(s)}$, y especies volátiles Ru , RuO_2 , RuO_3 , RuO_4 . El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de RuO_x , el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 .

La Figura 5-12 muestra este mismo diagrama, pero generado por el SCPDEF, el cual presenta algunas pequeñas diferencias con respecto a la Figura 5-11. Las regiones de estabilidad son iguales en ambos diagramas lo que indica que en este caso el SCPDEF ha determinado correctamente las fronteras entre un compuesto y otro, pero cabe mencionar que la definición de las fronteras existe una pequeña diferencia, pero para cuestiones de análisis no son significativas.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-18.

Tabla 5-18. Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Ru-O a 1373.15 K.

| # | Reacción | Log K |
|---|-------------------------------|----------|
| 1 | $RuO_{2(s)} = Ru + O_2$ | -19.4954 |
| 2 | $2RuO_{2(s)} + O_2 = 2RuO_3$ | -6.4256 |
| 3 | $RuO_{2(s)} + O_2 = RuO_4$ | -3.6017 |
| 4 | $RuO_{2(s)} = Ru_{(s)} + O_2$ | -3.0086 |
| 5 | $Ru_{(s)} = Ru$ | -16.4868 |
| 6 | $2Ru_{(s)} + 3O_2 = 2RuO_3$ | -0.4085 |
| 7 | $Ru_{(s)} + 2O_2 = RuO_4$ | -0.5931 |

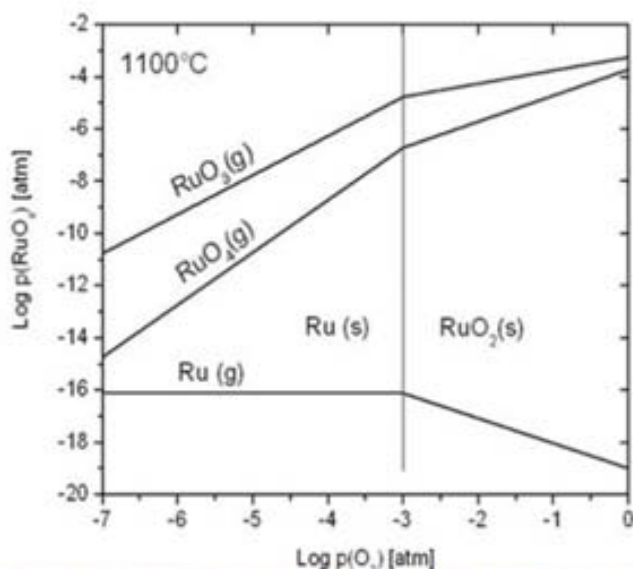


Figura 5-11 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ru-O a 1373.15 K [54].

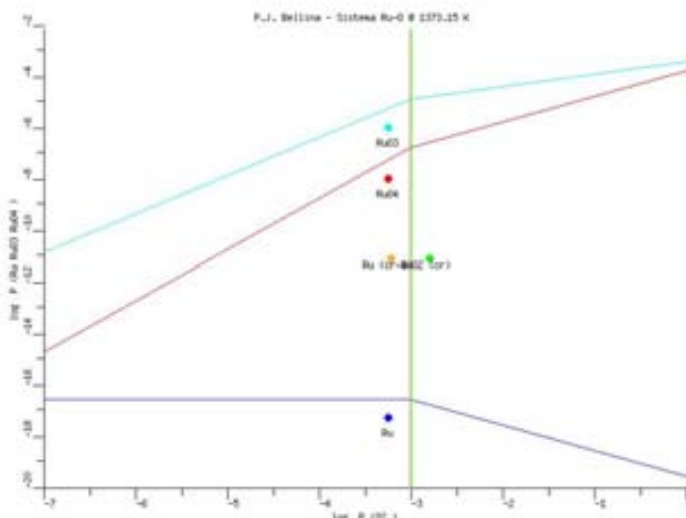


Figura 5-12 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ru-O a 1373.15 K generado por el SPCDEF.

En el diagrama nos demuestra que apresiones normales de O_2 la oxidación del Rutenio es viable debido a que la interfase $Ru_{(s)}-RuO_{2(s)}$ se encuentra a valores de $\log p O_2 = -3$. Además existe un valor alto en las presiones parciales de las especies volatiles RuO_4 y RuO_3 en la interfase $Ru_{(s)} - RuO_{2(s)}$, ($\log p RuO_3 = -5$ y $\log p O_2 = -3$), por lo que estas especies son las que caracterizan el sistema Ru-O.

Las presiones de RuO_4 y RuO_3 se ven incrementadas justo cuando se incrementa el valor de $\log p \text{O}_2$ más haya del valor en el que se forma la interfase $\text{Ru}_{(s)}\text{-RuO}_{2(s)}$, esto significa que existirá una mayor difusión de estas especies en la capa de óxido $\text{RuO}_{2(s)}$, incluso más que la difusión del SiO sobre $\text{SiO}_{2(s)}$ en el sistema Si-O, debido a que la pendiente de la línea de equilibrio en el sistema Si-O es negativa, y en el caso del sistema Ru-O las pendientes de equilibrio de las especies volátiles RuO_4 y RuO_3 son positivas.

A presiones normales de oxígeno se encuentran presiones altas de RuO_4 y RuO_3 en la interfase metal-óxido, el equilibrio de las especies volátiles puede suponer que en el mecanismo de oxidación del Rutenio, las altas presiones de RuO_x que se desarrollan en la interfase $\text{Ru}_{(s)}\text{-RuO}_{2(s)}$ pueden permitir una rápida transferencia de RuO_x a través de la capa de óxido poroso ó por otro lado romper la capa de óxido cuando $p \text{RuO}_x > p \text{O}_2$. El hecho de que existan presiones altas de RuO_3 y RuO_4 sobre los cristales de $\text{RuO}_{2(s)}$ supone una alta volatilidad de dichas especies.

Sin embargo, en el trabajo de Bellina P.J y colaboradores [54] explican que las presiones parciales de las especies de RuO_x no son las suficientes para volatilizarse cuando sobre la superficie de Ru sólido se deposita una capa de $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$.

Otra consideración termodinámica importante es que la formación de $\text{RuO}_{2(s)}$ bajo una capa continua Al_2O_3 es poco probable, asumiendo que $\text{RuO}_{2(s)}$ y $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ son óxidos estables a 1100°C . De hecho, incluso si asumimos que bajo la densa capa de alumina la $p\text{O}_2$ sea cercana a 10^{-3} atm, que es necesario para formar RuO_2 , la actividad de Al debería ser más baja que 2.08×10^{-21} para permitir la formación del óxido de Ru sólido y/o para estabilizar las altas presiones de vapor de los óxido de Ru volátiles. Esa actividad de aluminio corresponde a la concentración de Al en la fase $\delta\text{-Ru}$ que es demasiado baja para ser considerada viable en condiciones experimentales.

5.2.7. Sistema Cr-C-O

El diagrama Cr-C-O que se presenta en [50] se muestra en la Figura 5-13, en este caso unicamente son evidentes las regiones de estabilidad de las especies en fase condensada $\text{C}_{(s)}$, $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(s)$, $\text{Cr}_7\text{C}_3(s)$, $\text{Cr}_3\text{C}_2(s)$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de la especie gaseosa de C, el eje X inferior el logaritmo de la presión parcial de O_2 .

La Figura 5-14 es el diagrama Cr-C-O generado por el SCPDEF, en el que se consideró que el eje X del diagrama representara el logaritmo de la presión parcial de O_2 . En este caso, existen grandes diferencias entre los diagramas, ya que la definición de las regiones de estabilidad de todas las especies condensadas es diferente.

Es importante mencionar que los valores de los datos termoquímicos de las especies $\text{C}_{(s)}$, $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$ y O_2 han sido utilizados para la construcción de los diagramas de estabilidad de fases previamente analizados, lo que conlleva a concluir que los valores termoquímicos de las especies $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(s)$, $\text{Cr}_7\text{C}_3(s)$, $\text{Cr}_3\text{C}_2(s)$ y C son distintos a los utilizados en [50], lo cual es evidente ya que los valores de dichas especies han cambiado drásticamente de la edición de 1969 de las tablas JANAF a la edición de 1985 de la cual se alimentado la base de datos del SCPDEF.

Por lo anterior y tomando como válidos los datos termoquímicos que proporciona el SCPDEF, los valores de $\log pC$ necesarias para definir las interfases serían: para la interfase $Cr_{(s)}-Cr_{23}C_{6(s)}$, $\log pC = -21.1652$; para la interfase $Cr_{23}C_{6(s)}-Cr_7C_3(s)$, $\log pC = -21.0470$; para la interfase $Cr_7C_3(s)-Cr_3C_2(s)$, $\log pC = -19.3579$ y para la interfase $Cr_3C_2(s)-C_{(s)}$, $\log pC = -18.551664056$.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-19.

Tabla 5-19. Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Cr-C-O a 1400K.

| # | Reaccion | Log K |
|---|---|----------|
| 1 | $C_{(s)} = C$ | -18.5517 |
| 2 | $3Cr_7C_3(s) + 5C = 7Cr_3C_2(s)$ | 96.7895 |
| 3 | $7Cr_{23}C_6(s) + 27C = 23Cr_7C_3(s)$ | 568.2683 |
| 4 | $4Cr_3C_2(s) + 9O_2 = 6Cr_2O_3(s) + 8C$ | 9.6027 |
| 5 | $4Cr_7C_3(s) + 21O_2 = 14Cr_2O_3(s) + 12C$ | 151.4591 |
| 6 | $4Cr_{23}C_6(s) + 69O_2 = 46Cr_2O_3(s) + 24C$ | 822.3759 |
| 7 | $4Cr_{(s)} + 3O_2 = 2Cr_2O_3(s)$ | 57.8409 |
| 8 | $23Cr_{(s)} + 6C = Cr_{23}C_6(s)$ | 126.9912 |

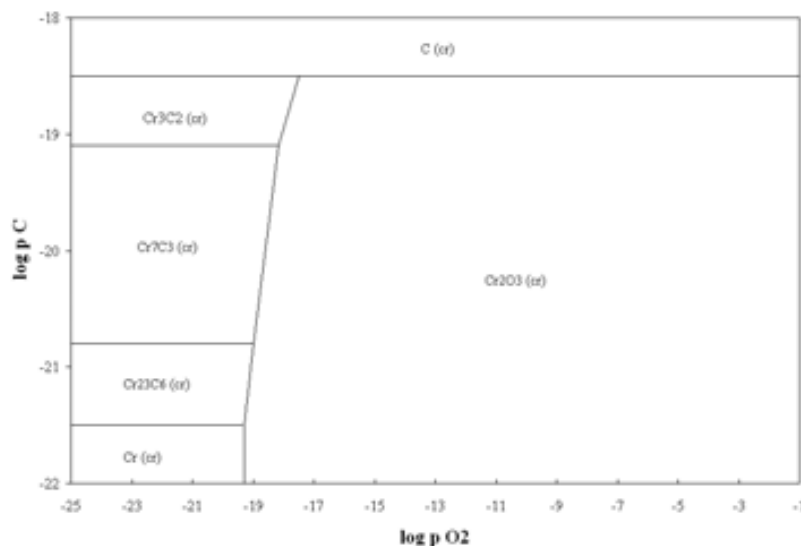


Figura 5-13 Diagrama termoquímico para el sistema Cromo-Oxígeno-Carbono a 1400 K [50].

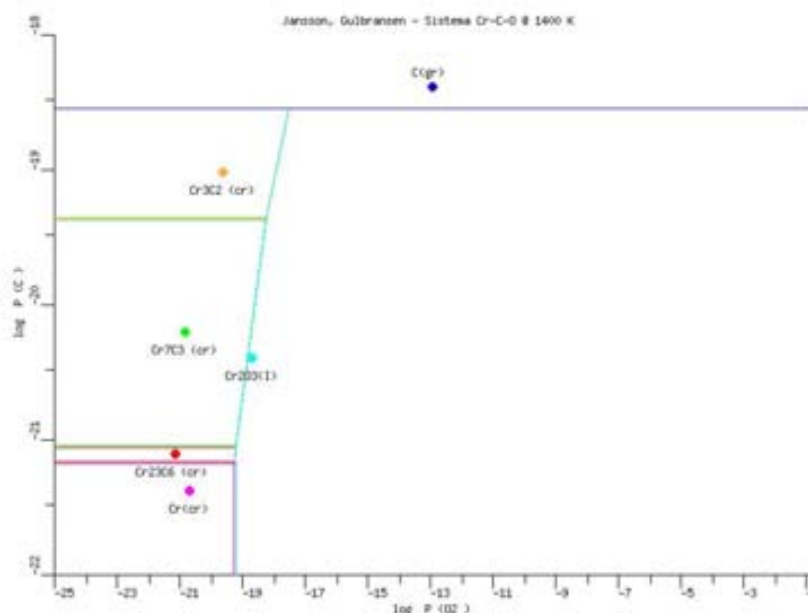


Figura 5-14 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-O-C a 1400 K generado por el SPCDEF.

Este diagrama muestra que el metal Cromo es inestable a valores de $\log p\text{O}_2 > -19.2803$. Se nota que el $\text{C}(\text{s})$ y el $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ pueden coexistir para valores altos de $\log p\text{C}$ y $\log p\text{O}_2$. El diagrama muestra claramente que $\text{Cr}(\text{s})$, $\text{C}(\text{s})$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ no pueden coexistir todos a la vez. Además, el diagrama también muestra que $\text{Cr}_7\text{C}_3(\text{s})$ y $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{s})$ son necesariamente intermediarios para la reducción de $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{s})$ a metal a través de la reacción con el $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$.

5.2.8. Sistema (Fe-Ni-Cr)-O-Cl

El estudio del efecto corrosivo que tienen los depósitos de sales alcalinas (principalmente NaCl y KCl), es de suma importancia para comprender el desempeño de los materiales que conforman partes estructurales de sistemas ingenieriles que queman combustibles con alto contenido de sales alcalinas ó bien sistemas cuya utilidad esté predispuesta a estar en ambientes altamente agresivos a altas temperaturas como lo son los incineradores de basura.

El diagrama (Fe-Ni-Cr)-O-Cl de la Figura 5-15, es una superposición de los sistema Fe-O-Cl, Ni-O-Cl, y Cr-O-Cl que se presenta en [59] y muestra las regiones de estabilidad de las fases gaseosas $\text{Cr}(\text{s})$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{CrCl}_2(\text{s})$, $\text{CrCl}_3(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{FeCl}_2(\text{s})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Ni}(\text{s})$, $\text{NiCl}_2(\text{s})$, $\text{NiO}(\text{s})$. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de la especie gaseosa Cl_2 , el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 .

La Figura 5-16 muestra la misma superposición de los sistemas (Fe-Ni-Cr)-O-Cl generado por el SCPDEF. En este caso, también existen grandes diferencias entre los diagramas (Figura 5-15 y Figura 5-16), ya que aunque a primera instancia las regiones de estabilidad son semejantes en ambos diagramas, los valores de $\log p\text{O}_2$ y $\log p\text{Cl}_2$ en las diferentes interfases que se forman no es la

misma. En [59] se hace mención que el diagrama de la Figura 5-15, fué generado con ayuda del software HSC Chemistry del cual se carece de información a cerca de la fuente de datos utilizada, pero que evidentemente es diferente a los datos utilizados en el SCPDEF.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-20.

Tabla 5-20. Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases (Fe, Cr, Ni)-O-Cl a 823.15 K.

| # | Reacción | Log K |
|----|--|----------|
| 1 | $4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ | 15.7962 |
| 2 | $2\text{CrCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3(\text{s})$ | 7.8637 |
| 3 | $3\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ | 53.5865 |
| 4 | $3\text{FeCl}_2(\text{s}) + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{Cl}_2$ | 8.3013 |
| 5 | $4\text{FeCl}_2(\text{s}) + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Cl}_2$ | 16.3339 |
| 6 | $\text{FeCl}_2(\text{s}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{Cl}_2$ | -15.0951 |
| 7 | $4\text{CrCl}_2(\text{s}) + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Cl}_2$ | 40.3239 |
| 8 | $4\text{CrCl}_3(\text{s}) + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{Cl}_2$ | 24.5965 |
| 9 | $\text{CrCl}_2(\text{s}) = \text{Cr}(\text{s}) + \text{Cl}_2$ | -19.1339 |
| 10 | $4\text{Cr}(\text{s}) + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ | 116.8594 |
| 11 | $2\text{NiCl}_2(\text{s}) + \text{O}_2 = 2\text{NiO}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2$ | -2.0051 |
| 12 | $2\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3(\text{l})$ | 1.0791 |
| 13 | $4\text{FeCl}_3(\text{l}) + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{Cl}_2$ | 14.1757 |
| 14 | $2\text{Ni}(\text{s}) + \text{O}_2 = 2\text{NiO}(\text{s})$ | 20.9770 |
| 15 | $\text{NiCl}_2(\text{s}) = \text{Ni}(\text{s}) + \text{Cl}_2$ | -11.4911 |

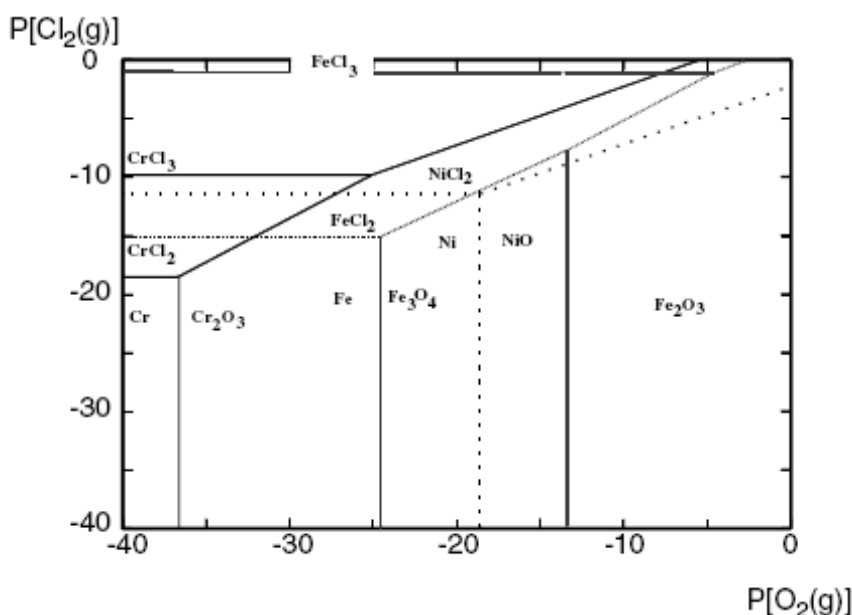


Figura 5-15 Superposición diagramas de estabilidad de fases de los sistemas (Fe, Cr, Ni)-O-Cl a 550°C (823.15 K), utilizando HSC Chemistry © [59].

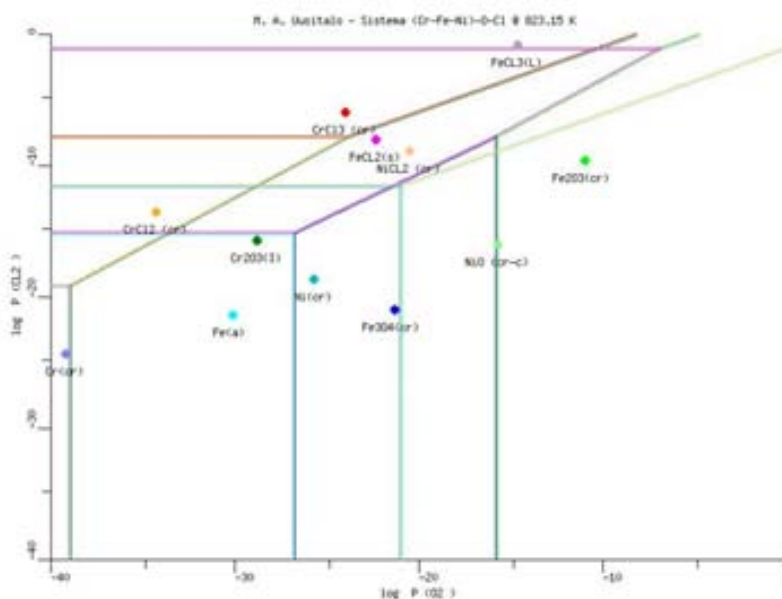


Figura 5-16 Superposición de los diagramas de estabilidad de fases de los sistemas (Fe, Cr, Ni)-O-Cl a 550°C (823.15 K) generado por el SPCDEF.

El mecanismo de cloración de acuerdo a Uusitalo M.A. y colaboradores [59], puede explicarse de la siguiente manera:

Primero, cuando los depósitos de cloruros se acercan a la temperatura de fusión, logran fluidizar la capa de óxidos protectores. Se ha reportado que la velocidad de corrosión se incrementa significativamente si la temperatura del depósito se encuentra por arriba de la temperatura de fusión. Las reacciones químicas generalmente ocurren más rápido en fase líquida que en estado sólido. Además, la fase líquida actúa como un electrolito facilitando el transporte iónico ó ataque electroquímico.

Segundo, la presión parcial del Cl puede ser significativa justo debajo del depósito de cloruros, incluso abajo del punto de fusión, y el Cl gaseoso esta disponible para atacar la superficie del metal con un mecanismo similar a la corrosión en fase gaseosa. El origen del Cl gaseoso se atribuye a la sulfidación de cloruros alcalinos de los depósitos por el SO₂ contenido en los gases de combustión, y a reacciones entre los cloruros sólidos y la capa de óxidos, pero también, la presencia de NaCl y KCl sólidos puede crear una atmosfera enriquecida de especies gaseosas de Cloro. Las presiones parciales de gases de NaCl y KCl se encuentran más o menos en el rango de 10⁻⁷ atm a 500°C.

De acuerdo a Grabke y colaboradores [60] las presiones parciales de Cl₂ debajo de los depósitos de cloruros son de 10⁻¹⁰ a 10⁻¹³ atm. En atmósferas de combustión oxidantes los óxidos metálicos son estables, incluso en presencia del gas Cl₂. Sin embargo, la presión parcial de oxígeno debajo de la capa de óxido es baja y corresponde a la presión parcial necesaria para la formación de óxidos. De acuerdo al diagrama de estabilidad de fases, los cloruros metálicos se pueden formar a

bajas presiones de oxígeno en la interfase óxido-metal, siempre y cuando el Cl_2 pueda penetrar a través de la capa de óxido, lo cual ha sido reportado en numerosas publicaciones. La presencia de Cl_2 en la interfase metal-óxido se ha detectado frecuentemente, pero la ruta que toma el Cl_2 a través de la capa de óxido no es clara.

Cuando el Cl_2 alcanza la superficie metálica, reacciona con el metal formando cloruros metálicos ya que de acuerdo a la energía libre de Gibbs para la reacción de formación de cloruros es altamente negativa. En el trabajo de Ruh Andreas y Spiegel Michael [58] se presenta el siguiente esquema en el cual se ejemplifica el proceso de cloración-oxidación en el caso del Fe.

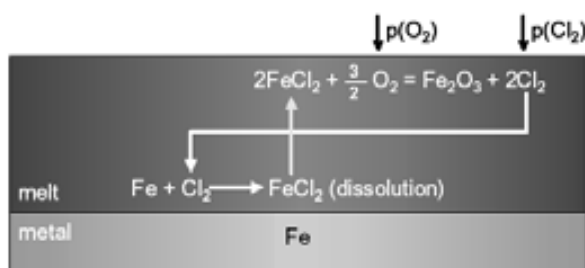


Figura 5-17 Modelo esquemático del proceso de cloración-oxidación, en el cual se muestran las especies gaseosas y las reacciones químicas que producen óxido y cloruro de hierro [58].

Por otra parte, cabe mencionar que al diagrama de la Figura 5-15 le hace falta la región de estabilidad de la especie condensada $\text{FeO}_{(s)}$. En el artículo origen [59] no hacen alguna mención que tenga que ver con esta observación, sin embargo en el trabajo de Kwon Jong-Won y colaboradores [61] presentan un diagrama de la superposición de los sistemas (Fe, Cr)-O-Cl en el cual si se toma en cuenta la especie condensada $\text{FeO}_{(s)}$, dicho diagrama se muestra en la Figura 5-18.

Lo anterior muestra que la ausencia de una especie en un diagrama de estabilidad de fases puede cambiar de manera significativa las aseveraciones termoquímicas que se concluyan del mismo, ya que en este caso se estaba omitiendo una especie intermedia en el proceso de oxidación del $\text{Fe}_{(s)}$.

La Figura 5-19 presenta las superposiciones de los sistemas (Fe, Cr)-O-Cl generadas por el SCPDEF, y ya se ha mencionado que debido a los datos termodinámicos diferentes (en este caso la base de datos del programa Thermo CalC ©) las regiones de estabilidad tienen algunas variaciones,

El diagrama Ti-O-Cl a 1273.15 K de la Figura 5-20, presenta las regiones de estabilidad de las especies condensadas $\text{Ti}_{(b)}$, $\text{TiO}_{(s)}$, $\text{TiO}_{2(s)}$, $\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{Ti}_3\text{O}_{5(s)}$, y las especies volátiles TiCl_3 , TiCl_4 . El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de Cl_2 , el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 .

El diagrama generado por el SCPDEF de este mismo sistema se muestra en la Figura 5-21 y no muestra cambios significativos en la definición de las interfaces.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-21.

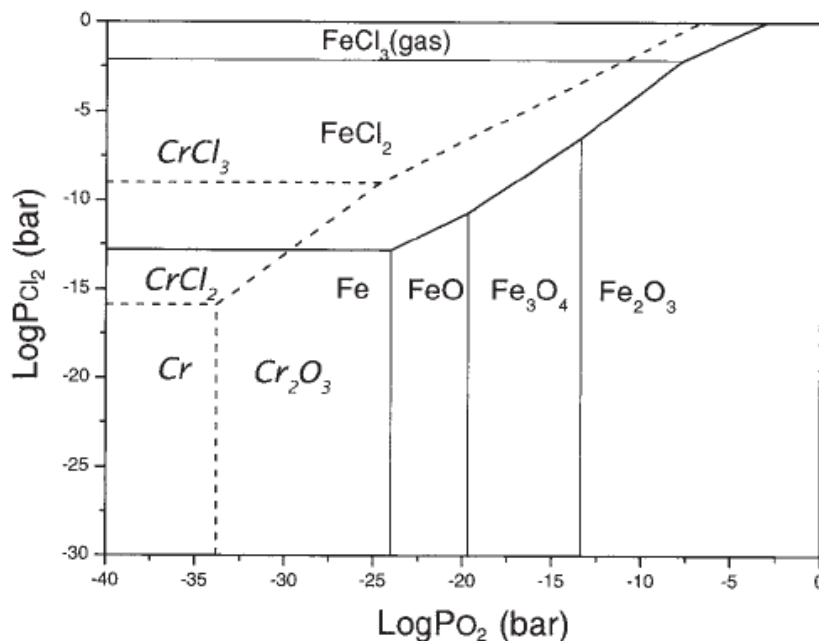


Figura 5-18 Superposición diagramas de estabilidad de fases de los sistemas (Fe, Cr)-O-Cl a 650°C (923.15 K), utilizando Thermo Calc © [61].

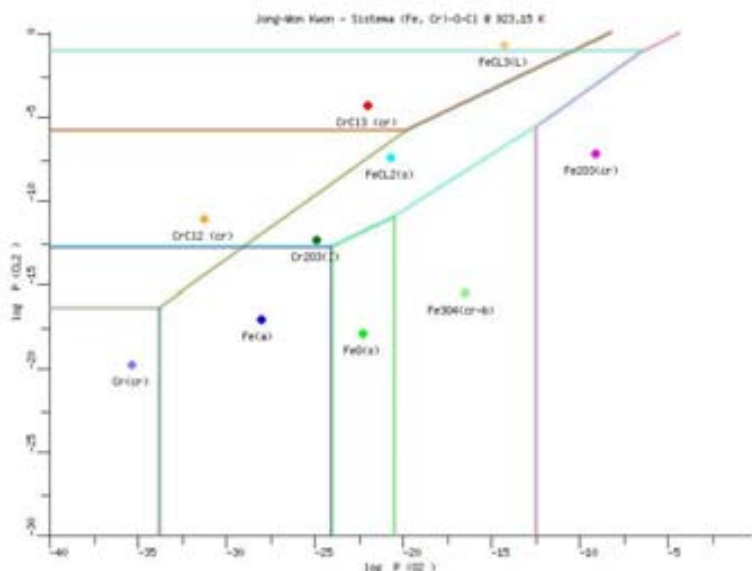


Figura 5-19 Superposición de los diagramas de estabilidad de fases de los sistemas (Fe, Cr, Ni)-O-Cl a 550°C (823.15 K) generado por el SPCDEF.

5.2.9. Sistema Ti-O-Cl

Tabla 5-21. Reacciones químicas consideradas para la construcción del diagrama de estabilidad de de fases Ti-O-Cl a 1273K.

| # | Reacción | Log K |
|----|---|----------|
| 1 | $TiCl_4 + O_2 = TiO_{2(s)} + 2Cl_2$ | 4.2849 |
| 2 | $2TiCl_3 + Cl_2 = 2TiCl_4$ | 10.9531 |
| 3 | $2Ti_3O_{5(s)} + O_2 = 6TiO_{2(s)}$ | 20.1820 |
| 4 | $6TiCl_4 + 5O_2 = 2Ti_3O_{5(s)} + 12Cl_2$ | 5.5275 |
| 5 | $6Ti_2O_{3(s)} + O_2 = 4 Ti_3O_{5(s)}$ | 22.9378 |
| 6 | $4TiCl_4 + 3O_2 = 2Ti_2O_{3(s)} + 8Cl_2$ | -3.9609 |
| 7 | $2Ti_{(s)} + 3Cl_2 = 2TiCl_3$ | 39.0771 |
| 8 | $2Ti_{(s)} + O_2 = 2TiO_{(s)}$ | 34.5588 |
| 9 | $4TiO_{(s)} + O_2 = 2Ti_2O_{3(s)}$ | 26.9820 |
| 10 | $2TiCl_3 + O_2 = 2TiO_{(s)} + 3Cl_2$ | -4.5184 |
| 11 | $2TiCl_4 + O_2 = 2TiO_{(s)} + 4Cl_2$ | -15.4714 |

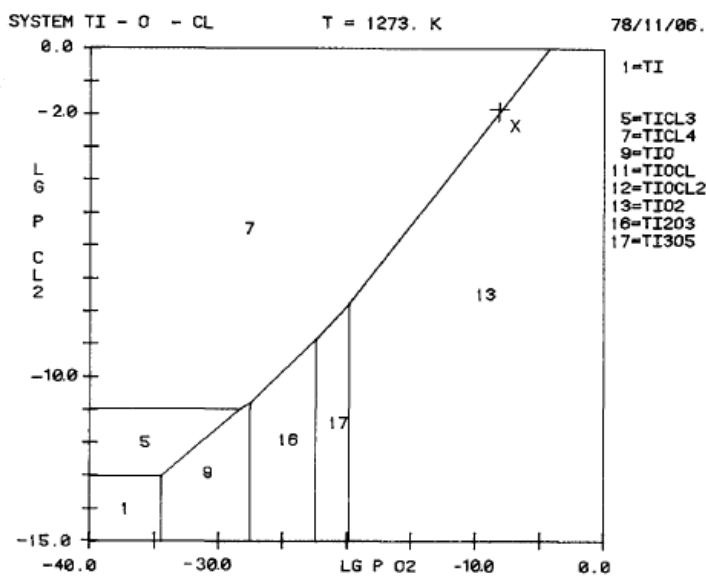


Figura 5-20 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ti-O-Cl a 1273 K [66].

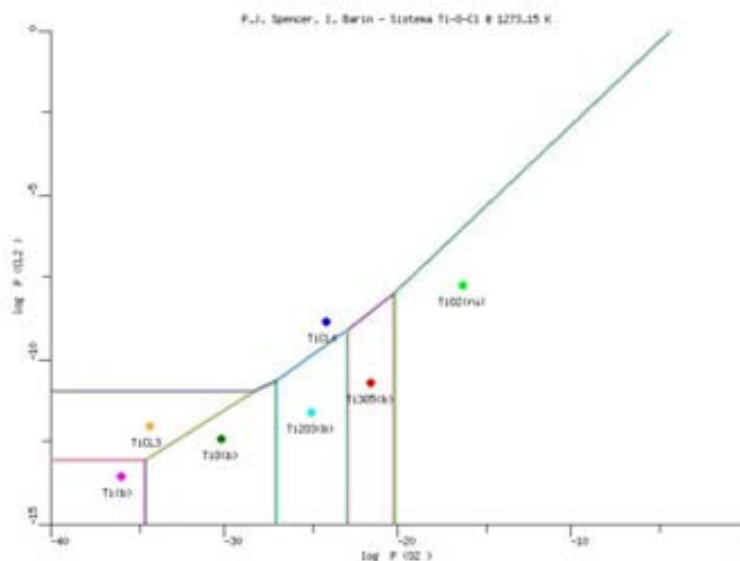


Figura 5-21 Diagrama de fases del sistema Ti-O-Cl a 1273.15 K, generado por el SCPDEF.

El diagrama muestra que a presiones parciales de oxígeno normales (valores de $\log p_{O_2}$ entre -10 y 0) se requiere también de una presión parcial de Cl_2 un tanto elevada (valores de $\log p_{Cl_2}$ entre -5 y 0) para que la superficie del $TiO_{2(s)}$ se encuentre en equilibrio con $TiCl_4$.

También el diagrama muestra su alta resistencia a la corrosión y a la cloración (debido a los bajos valores de presiones de equilibrio de Cl_2 y O_2) que se requiere para formar óxidos y cloruros, es por ello que el Titanio tiene diversas aplicaciones tanto industriales como médicas.

5.2.10. Sistema Na-Cl-O

Como un análisis alternativo del efecto de cloración por sales alcalinas, Kwon Jong-Won y colaboradores [61] analizan el diagrama Na-Cl-O a 1100K que se muestra en la Figura 5-22, presenta las regiones de estabilidad de los compuestos $Na_{(L)}$, $NaCl_{(L)}$, $Na_2O_{(s)}$, $Na_2O_{2(s)}$. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de Cl_2 , el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 .

La Figura 5-23 muestra el diagrama Na-Cl-O a 1100 K generado por el SCPDEF, y se apega muy bien al diagrama mostrado en la Figura 5-22, lo que significa que los datos utilizados (en este caso) por Kwon Jong-Won y colaboradores [61] para la construcción de dicho diagrama son iguales a los que utiliza el SCPDEF.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-22.

Tabla 5-22. Reacciones químicas para la construcción del diagrama de fases Na-Cl-O a 1100 K.

| # | Reacción | Log K |
|---|---|----------|
| 1 | $4\text{Na}_{(L)} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ | 25.3911 |
| 2 | $2\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}_{2(s)}$ | 0.9927 |
| 3 | $2\text{Na}_{(L)} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}_{(L)}$ | 29.5189 |
| 4 | $2\text{NaCl}_{(L)} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_{2(s)} + \text{Cl}_2$ | -16.3269 |
| 5 | $4\text{NaCl}_{(L)} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{Cl}_2$ | -33.6466 |

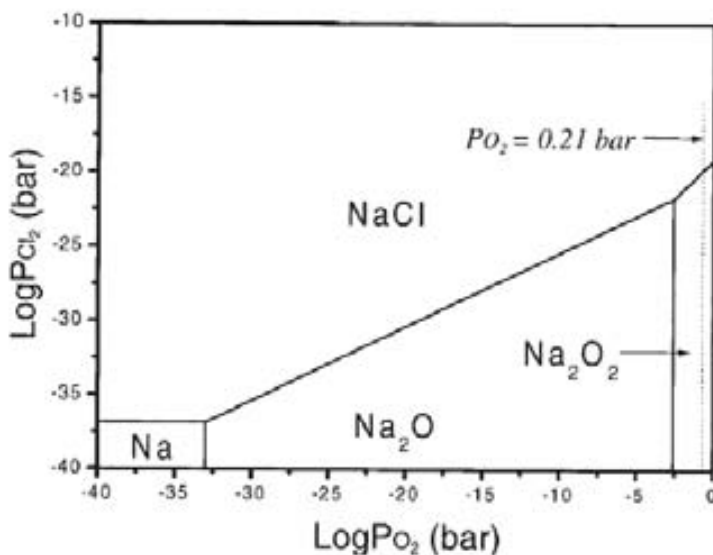


Figura 5-22 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-Cl-O a 1100 K [61].

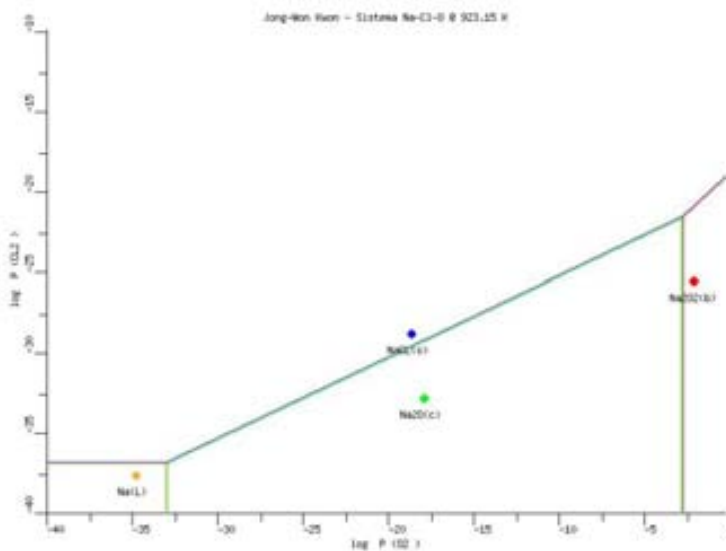


Figura 5-23 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-Cl-O a 1100 K generado por el SPCDEF.

La presión parcial de O_2 en aire es de aproximadamente 21% molar, lo que equivale a un valor de $\log p_{O_2} = 2.1 \times 10^{-1}$, y el valor de $\log p_{Cl_2} = 1.6 \times 10^{-20}$ y dicho equilibrio se encuentra en la interfase $Na_2O_{2(s)}-NaCl_{(s)}$.

La Figura 5-24 muestra las presiones parciales de las especies gaseosas en el sistema Na-O-Cl, y puede notarse que en todo el rango de temperaturas, la especie que presenta mayor presión parcial es el NaCl, lo que implica que el Cl_2 no es la especie gaseosa predominante. Se espera que la mezcla $NaCl-O_2$, ofrezca un comportamiento un poco diferente que la mezcla Cl_2-O_2 .

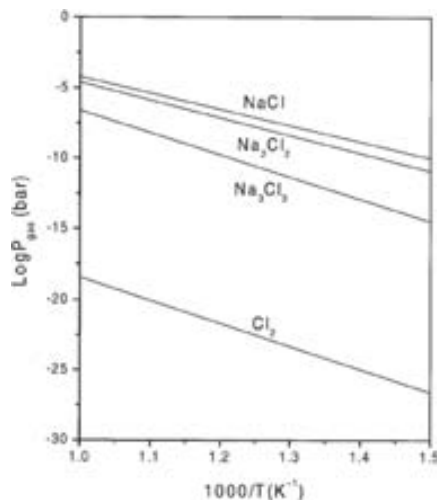


Figura 5-24 Presión parcial de las especies gaseosas del sistema Na-O-Cl en función de la temperatura [61].

5.2.11. Sistema Na-Cr-Cl-O

Otro aspecto importante en el fenómeno de cloración ocurre cuando el Cromo forma parte del material, como en el caso de las aleaciones Fe-Cr. Li Y.S. y colaboradores [57] interpretan el diagrama Na-Cr-Cl-O a 650°C que se muestra en la Figura 5-25, presenta las regiones de estabilidad de las fases condensadas $Cr_{(s)}$, $Cr_2O_{3(s)}$, $CrCl_{2(s)}$, $CrCl_{3(s)}$, $Na_{(L)}$, $NaCl_{(s)}$, $Na_2Cr_2O_{4(s)}$, $Na_2CrO_{4(s)}$. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de Cl_2 , el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 .

La Figura 5-26, muestra el diagrama Na-Cr-Cl-O a 650°C generado por el SCPDEF el cual tiene una gran diferencia con el diagrama presentado en la Figura 5-25, que va más allá de los valores de $\log p_{O_2}$ y $\log p_{Cl_2}$ que definen las interfases entre las fases condensadas. Puede verse que en el diagrama generado por el SCPDEF se omite parte de la interfase $Cr_{(s)}-Cr_2O_{3(s)}$, lo cual se interpreta como que no puede haber una coexistencia entre el $Na_2Cr_2O_{4(s)}$ con $Cr_{(s)}$ y $Cr_2O_{3(s)}$.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-23.

Tabla 5-23. Reacciones químicas que definen las fronteras entre las regiones de estabilidad del diagrama de fases Na-Cr-Cl-O a 923.15 K.

| # | Reacción | Log K |
|----|---|----------|
| 1 | $2\text{CrCl}_{2(s)} + \text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_{3(s)}$ | 5.8800 |
| 2 | $4\text{CrCl}_{2(s)} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 4\text{Cl}_2$ | 35.7321 |
| 3 | $4\text{CrCl}_{3(s)} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 6\text{Cl}_2$ | 23.9722 |
| 4 | $4\text{NaCl}_{(s)} + 2\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{4(s)} + 2\text{Cl}_2$ | -18.4531 |
| 5 | $\text{CrCl}_{2(s)} = \text{Cr}_{(s)} + \text{Cl}_2$ | -16.3961 |
| 6 | $4\text{Cr}_{(s)} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ | 101.3166 |
| 7 | $2\text{NaCl}_{(s)} + 2\text{Cr}_{(s)} + 2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{4(s)} + \text{Cl}_2$ | 41.4318 |
| 8 | $2\text{Na}_{(l)} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}_{(s)}$ | 36.8647 |
| 9 | $2\text{Na}_{(l)} + 2\text{Cr}_{(s)} + 2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{4(s)}$ | 78.2965 |
| 10 | $4\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{4(s)} + 3\text{O}_2 = 4\text{Na}_2\text{CrO}_{4(s)} + 2\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ | 16.1612 |
| 11 | $8\text{NaCl}_{(s)} + 2\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 5\text{O}_2 = 4\text{Na}_2\text{CrO}_{4(s)} + 4\text{Cl}_2$ | -20.7450 |

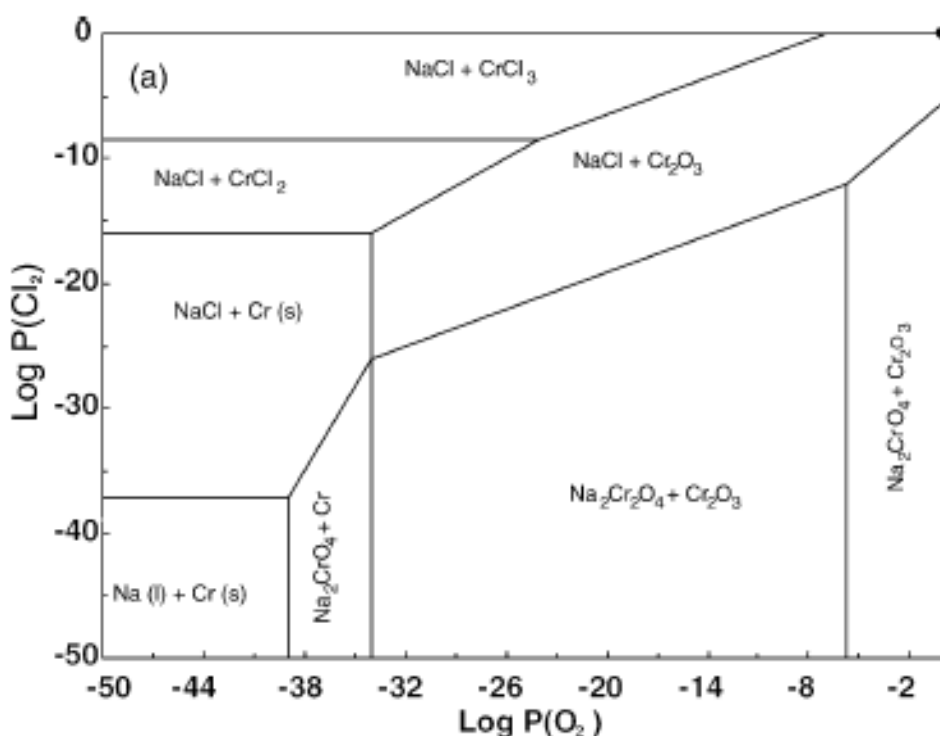


Figura 5-25 Superposición diagramas de estabilidad de fases de los sistemas Na-Cr-Cl-O a una temperatura de 923.15 K [57].

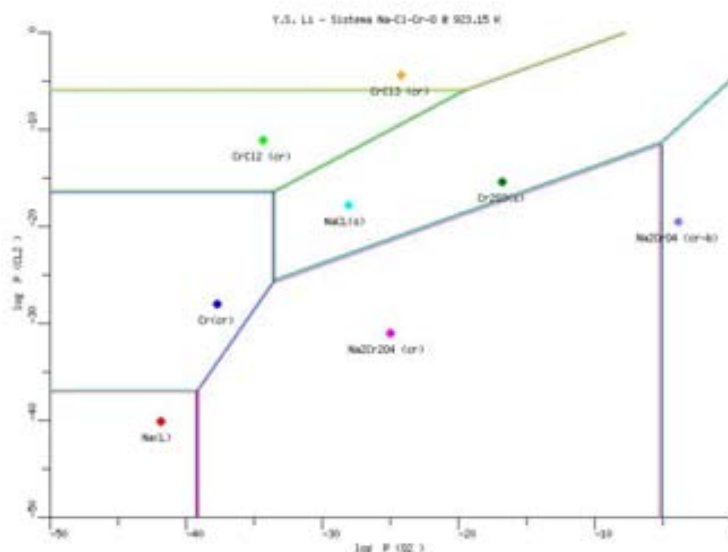


Figura 5-26 Diagrama de fases del sistema Na-Cr-Cl-O a 650°C (923.15 K), generado por el SCPDEF.

Estudios recientes han revelado la alta solubilidad del Cr₂O₃ en los fundidos de NaCl y KCl formando cromatos, en comparación con los óxidos de Hierro y Niquel. En el diagrama de estabilidad de fases puede verse que a 650°C el óxido de cromo termodinámicamente pierde su estabilidad y se transforma en cromatos a presiones parciales bajas de O₂ y Cl₂, e incluso a presiones relativamente normales de O₂, justo a las condiciones en las que dichas especies gaseosas se encuentran por debajo de los depósitos. La formación de cromatos se ha estudiado en aleaciones Fe-Cr en [57].

5.2.12. Sistema Fe-S-O

La sulfidación de los óxidos protectores también ha sido interpretada por medio de los diagramas de estabilidad de fases. En el trabajo de Lee W.H. y Lin R.Y [63], utilizan el diagrama Fe-S-O que se muestra en la Figura 5-27 con la finalidad de explicar el fenómeno de sulfidación del Fe. Dicho diagrama presenta las regiones de estabilidad de las fases condensadas Fe_(s), FeO_(s), Fe₂O_{3(s)}, Fe₃O_{4(s)}, FeS_(s). El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de O₂, el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de S₂.

La Figura 5-28 muestra este mismo diagrama, generado por el SPCDEF. La única diferencia significativa es que el área de estabilidad de la especie condensada FeO_(s) es más amplio. La única explicación a esto sigue siendo los diferentes datos termoquímicos utilizados para la construcción de los diagramas.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-24.

Tabla 5-24. Reacciones químicas consideradas para la construcción del diagrama de estabilidad de fases Fe-S-O a 1073.15 K.

| # | Reacción | Log K |
|---|---|----------|
| 1 | $2 \text{FeO}_{(s)} + 1 \text{S}_2 = 2 \text{FeS}_{(s)} + 1 \text{O}_2$ | -10.6133 |
| 2 | $6 \text{FeO}_{(s)} + 1 \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ | 15.8875 |
| 3 | $6 \text{FeS}_{(s)} + 4 \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 3 \text{S}_2$ | 47.7274 |
| 4 | $4 \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 1 \text{O}_2 = 6 \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ | 8.4684 |
| 5 | $2 \text{Fe}_{(s)} + 1 \text{S}_2 = 2 \text{FeS}_{(s)}$ | 9.0880 |
| 6 | $2 \text{Fe}_{(s)} + 1 \text{O}_2 = 2 \text{FeO}_{(s)}$ | 19.7013 |

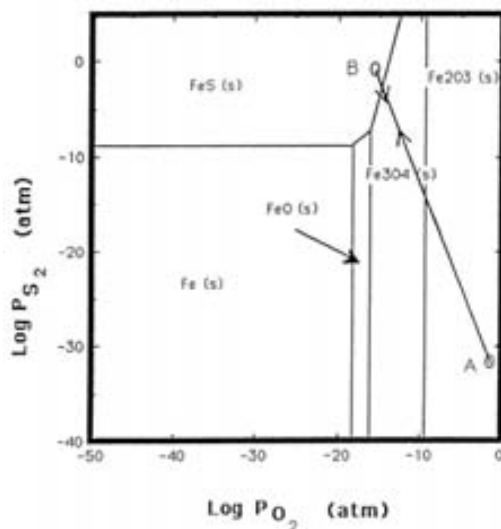


Figura 5-27 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-S-O a 800°C (1073.15 K) [63].

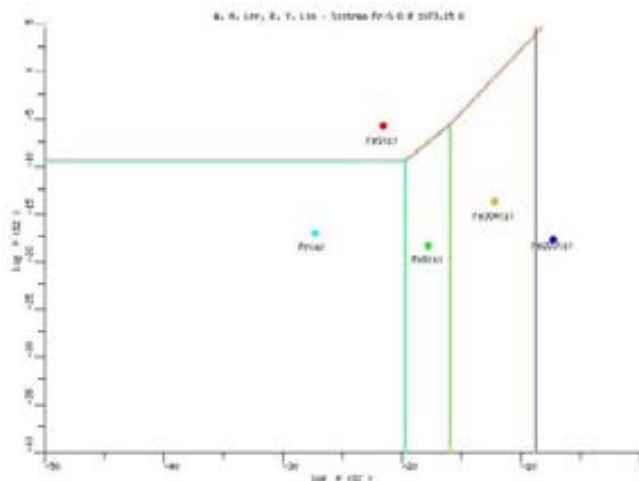


Figura 5-28 Diagrama de fases del sistema Fe-S-O a 800°C (1073.15 K), generado por el SCPDEF.

El diagrama de la Figura 5-28 muestra que la estabilidad de $\text{FeS}_{(s)}$ como una función de la presión parcial de O_2 y S_2 a 800°C . Para todos los valores de $\log p \text{O}_2$ menores a -19 y $\log p \text{S}_2$ mayores que -9 la fase estable es $\text{FeS}_{(s)}$.

En análisis microscopicos de materiales sometidos a atmosferas sulfidantes, se ha encontrado que los sulfuros metálicos se encuentra justo entre el metal y el óxido metálico. El diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-S-O puede explicar que el mecanismo de sulfidación se puede dar por la difusión de S_2 a través de la capa de óxido, y justo en la interfase Metal-Oxido los valores de las presiones parciales de S_2 y O_2 son las idoneas para la formación de $\text{FeS}_{(s)}$.

5.2.13. Sistema Al-S-O

Diagramas similares a los presentados en la sección anterior, pero esta vez para el Aluminio se presenta en [64], los diagramas Al-S-O a 894 K (Figura 5-29), 1144 K (Figura 5-30) y 1366 K (Figura 5-31) presentan las regiones de estabilidad de las fases condensadas $\text{Al}_{(s)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{Al}_2\text{S}_{3(s)}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de S_2 , el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 .

Los diagramas generados por el SCPDEF para el sistema Al-S-O a las temperaturas mencionadas en el parrafo anterior (Figura 5-32 a Figura 5-34), presentan ciertas diferencias principalmente en los valores de $\log p \text{S}_2$ en los que se define la interfase $\text{Al}_{(s)}-\text{Al}_2\text{S}_{3(s)}$, y se debe a los diferentes datos termoquímicos de la especie $\text{Al}_2\text{S}_{3(s)}$ utilizados para la construcción del diagrama.

Otra pequeña diferencia es que en los diagramas Al-S-O de presentados en [64], la línea de estabilidad entre el $\text{S}_{2(s)}$ - S_2 , sirve como limite de las líneas que definen las interfases $\text{Al}_2\text{S}_{3(s)}-\text{Al}_2\text{O}_3(s)$ y $\text{Al}_2\text{O}_3(s) - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$; en cambio en los diagramas Al-S-O generados por el SCPDEF la línea aparece superpuesta sobre ellos. Cabe mencionar que no existe reacción química alguna que relacione el equilibrio entre el $\text{S}_{2(s)}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$, es por ello que el SCPDEF no establece los límites en ese caso.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-25.

Tabla 5-25. Reacciones química que definen las fronteras entre las regiones de estabilidad del diagrama de fases Al-S-O a 894 K, 1144 K y 1366 K

| # | Reacción | Log K @894 K | Log K @ 1144 K | Log K @1366 K |
|---|--|--------------|----------------|---------------|
| 1 | $4\text{Al}_{(s)} + 3\text{S}_2 = 2\text{Al}_2\text{S}_{3(s)}$ | 69.4151 | 47.7232 | 35.1138 |
| 2 | $4\text{Al}_{(s)} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3(s)$ | 163.0951 | 119.9560 | 94.8582 |
| 3 | $2\text{Al}_2\text{O}_3(s) + 3\text{S}_2 = 2\text{Al}_2\text{S}_{3(s)} + 3\text{O}_2$ | -93.6800 | -72.2329 | -59.7443 |
| 4 | $2\text{Al}_2\text{O}_3(s) + 3\text{S}_2 + 9\text{O}_2 = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$ | 118.1356 | 69.2154 | 41.0884 |
| 5 | $\text{Al}_2\text{S}_{3(s)} + 6\text{O}_2 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$ | 105.9078 | 70.7241 | 50.4164 |

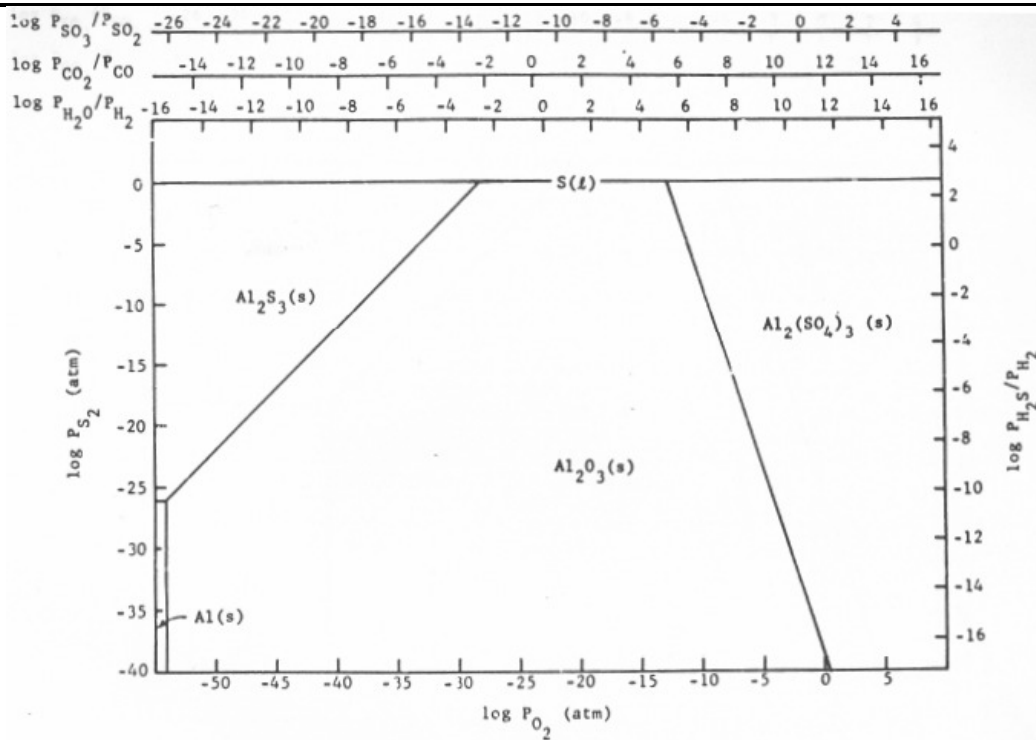


Figura 5-29 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-S-O a 894 K [64].

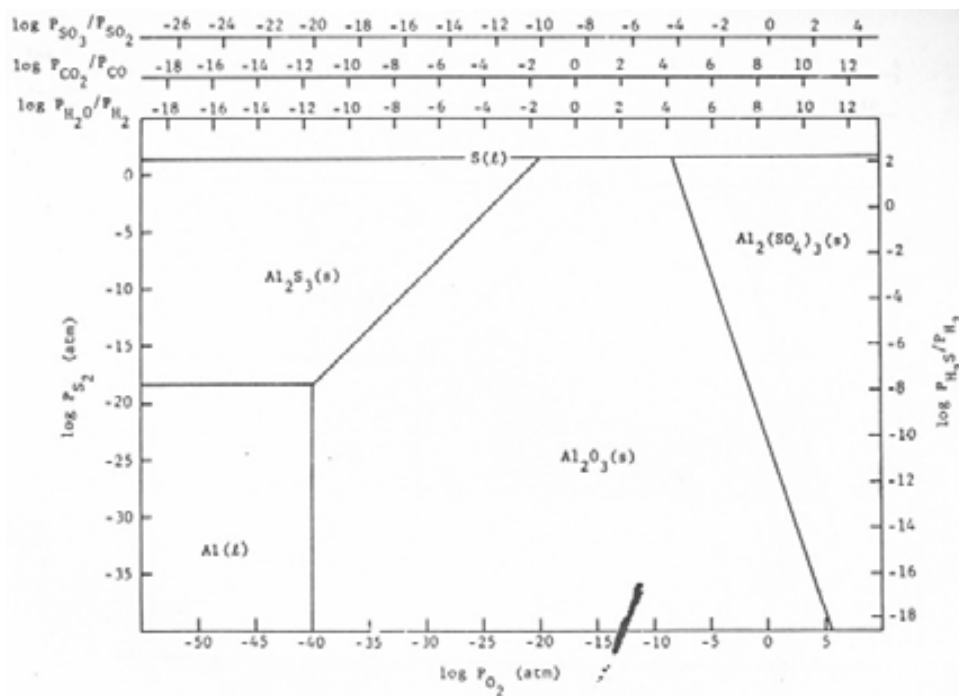


Figura 5-30 Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Al-S-O a una temperatura de 1144 K [64].

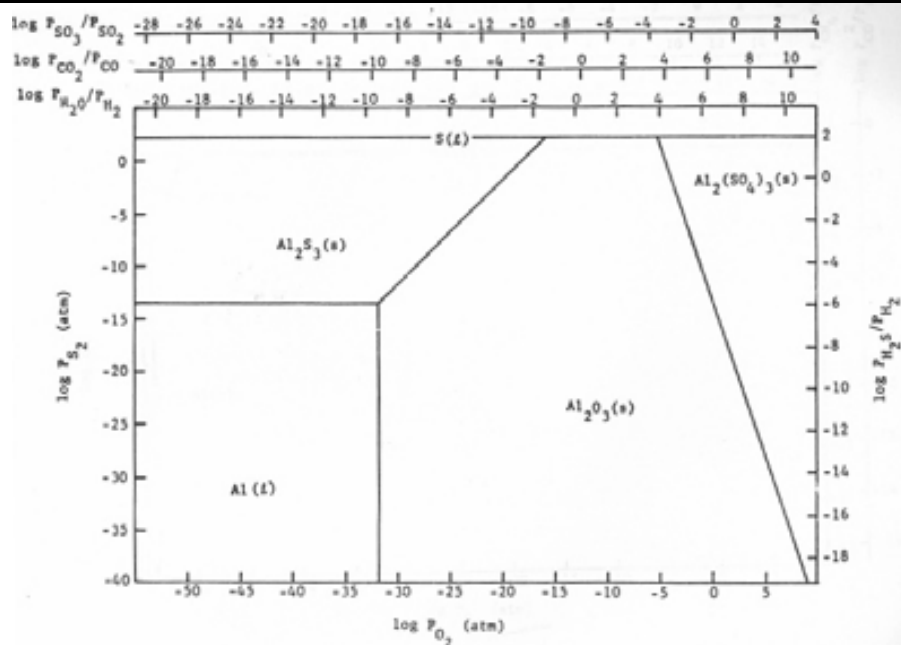


Figura 5-31 Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Al-S-O a una temperatura de 1366 K [64].

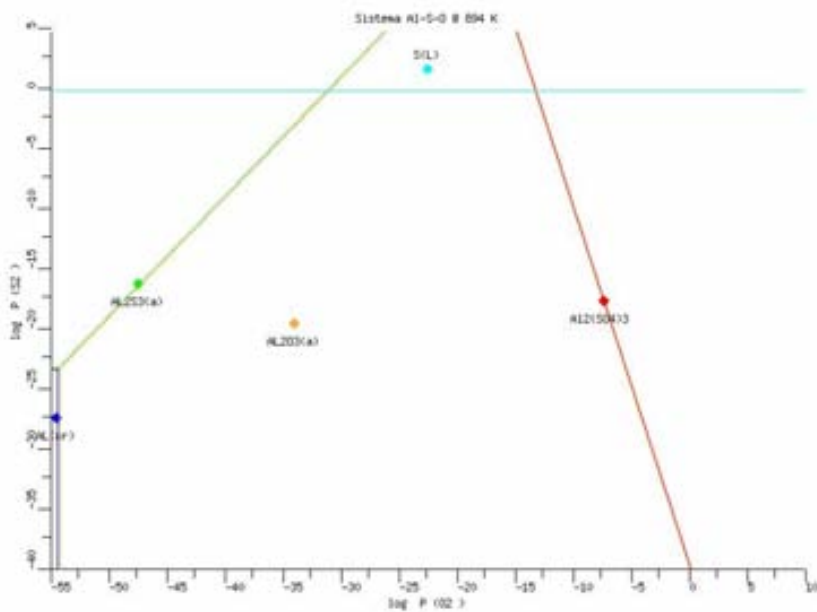


Figura 5-32 Diagrama de fases del sistema Al-S-O a 894 K, generado por el SCPDEF.

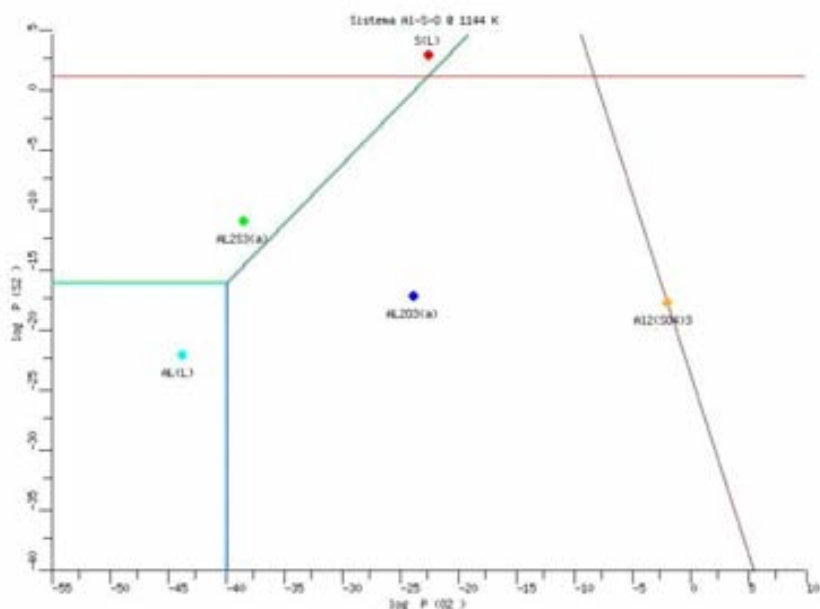


Figura 5-33 Diagrama de fases del sistema Al-S-O a 1144 K, generado por el SCPDEF.

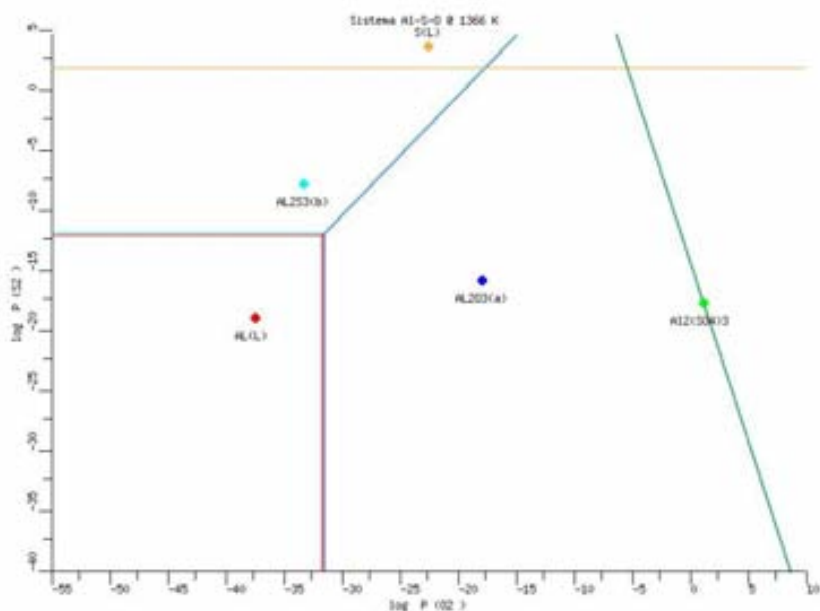


Figura 5-34 Diagrama de fases del sistema Al-S-O a 1366 K, generado por el SCPDEF.

A 894 K el Al_(s) es estable a valores de log p O₂ menores de -54.3650 y log p S₂ menores de -23.1384. La estabilidad entre Al₂S₃ (s)-Al₂O₃ (s) se encuentra definida para valores de log p O₂ mayores a -54.3650 y log p S₂ mayores de -23.1384 en una función lineal con pendiente positiva, lo cual indica que las presiones parciales de equilibrio para O₂ y S₂ van incrementando hasta que

comienza a definirse la interfase $\text{Al}_2\text{O}_3(s) - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$, a un valor de $\log p_{\text{O}_2}$ de -17.6513, donde comienza a ver una función lineal con pendiente negativa entre las presiones parciales de equilibrio de O_2 y S_2 .

A 1144 K, las áreas de estabilidad tienen un comportamiento similar al mencionado anteriormente, a diferencia que los valores de presiones parciales de equilibrio que definen las interfases incrementan. El $\text{Al}(s)$ es estable a valores de $\log p_{\text{O}_2}$ menores de -39.9853 y $\log p_{\text{S}_2}$ menores de -15.9077. La interfase $\text{Al}_2\text{S}_3(s) - \text{Al}_2\text{O}_3(s)$ esta definida para valores de $\log p_{\text{O}_2}$ entre -39.9853 y -11.7874, y la interfase $\text{Al}_2\text{O}_3(s) - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$ a partir de valores de $\log p_{\text{O}_2}$ mayores a -11.7874.

A 1366 K, el $\text{Al}(s)$ es estable a valores de $\log p_{\text{O}_2}$ menores de -31.6194 y $\log p_{\text{S}_2}$ menores de -11.7046. La interfase $\text{Al}_2\text{S}_3(s) - \text{Al}_2\text{O}_3(s)$ esta definida para valores de $\log p_{\text{O}_2}$ entre -31.6194 y -8.4027, y la interfase $\text{Al}_2\text{O}_3(s) - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$ a partir de valores de $\log p_{\text{O}_2}$ mayores a -8.4027.

5.2.14. Sistema Al-Fe-S-O

Los diagramas Al-Fe-S-O a 600°C y 700°C son una superposición de los diagramas individuales Al-S-O y Fe-S-O y se presentan en [64] (Figura 5-35 y Figura 5-36), muestran las regiones de estabilidad de las fases condensadas $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$, $\text{Al}_2\text{S}_3(s)$, $\text{Fe}(s)$, $\text{FeO}(s)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$, $\text{FeS}(s)$, $\text{FeS}_2(s)$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s)$, $\text{FeSO}_4(s)$. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de S_2 , el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 .

La Figura 5-37 y la Figura 5-38 son los diagramas generados por el SCPDEF, y ya se ha mencionado en la sección referente al sistema Fe-S-O las diferencias entre las áreas de estabilidad de los diferentes Óxidos de Hierro y el Sulfuro de Aluminio.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-26.

Tabla 5-26. Reacciones químicas que definen las fronteras entre las regiones de estabilidad del diagrama de fases Al-Fe-S-O a 600°C y 700°C.

| # | Reacción | log K | |
|----|---|----------|----------|
| | | 600°C | 700°C |
| 1 | $2\text{Fe}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{FeS}_{(s)}$ | 12.5596 | 10.6515 |
| 2 | $2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}_{(s)}$ | 25.6940 | 22.3934 |
| 3 | $6\text{FeO}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)}$ | 22.1687 | 18.7011 |
| 4 | $4\text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)} + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3_{(s)}$ | 13.9721 | 10.9159 |
| 5 | $2\text{FeO}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{FeS}_{(s)} + \text{O}_2$ | -13.1344 | -11.7419 |
| 6 | $6\text{FeS}_{(s)} + 4\text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)} + 3\text{S}_2$ | 61.5719 | 53.9269 |
| 7 | $2\text{FeS}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{FeS}_2_{(s)}$ | 2.4708 | 0.7294 |
| 8 | $3\text{FeS}_2_{(s)} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)} + 3\text{S}_2$ | 27.0797 | 25.8694 |
| 9 | $2\text{Al}_2\text{O}_3_{(s)} + 3\text{S}_2 = 2\text{Al}_2\text{S}_3_{(s)} + 3\text{O}_2$ | -96.0215 | -85.7021 |
| 10 | $2\text{Fe}_2\text{O}_3_{(s)} + 3\text{S}_2 + 9\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$ | 124.5158 | 100.6500 |
| 11 | $2\text{Fe}_2\text{O}_3_{(s)} + 2\text{S}_2 + 5\text{O}_2 = 4\text{FeSO}_4_{(s)}$ | 78.0524 | 63.8688 |
| 12 | $4\text{FeSO}_4_{(s)} + \text{S}_2 + 4\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$ | 46.4634 | 36.7811 |
| 13 | $2\text{FeS}_2_{(s)} + 4\text{O}_2 = 2\text{FeSO}_4_{(s)} + \text{S}_2$ | 59.4081 | 51.0000 |
| 14 | $2\text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)} + 3\text{S}_2 + 8\text{O}_2 = 6\text{FeSO}_4_{(s)}$ | 124.0647 | 101.2612 |

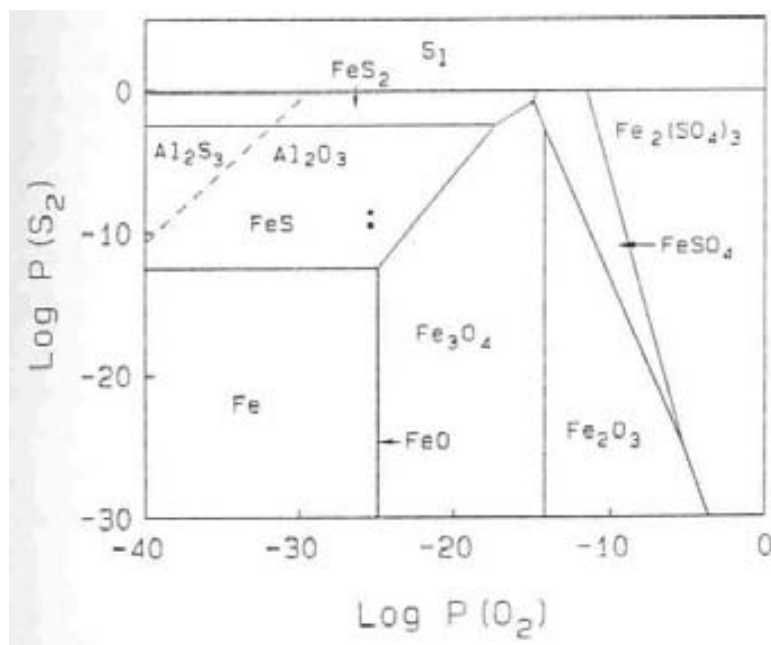


Figura 5-35 Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Al-Fe-S-O a una temperatura de 600°C [64].

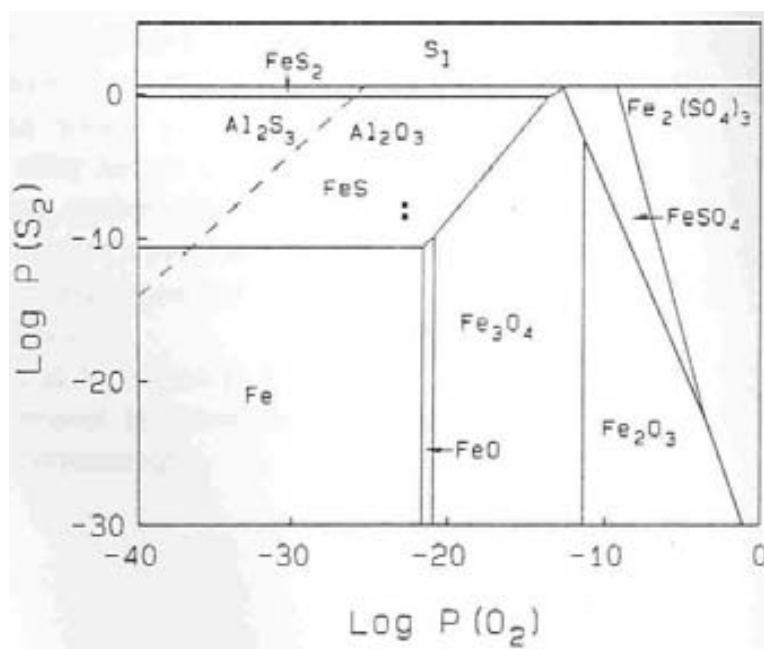


Figura 5-36 Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Al-Fe-S-O a una temperatura de 700°C [64].

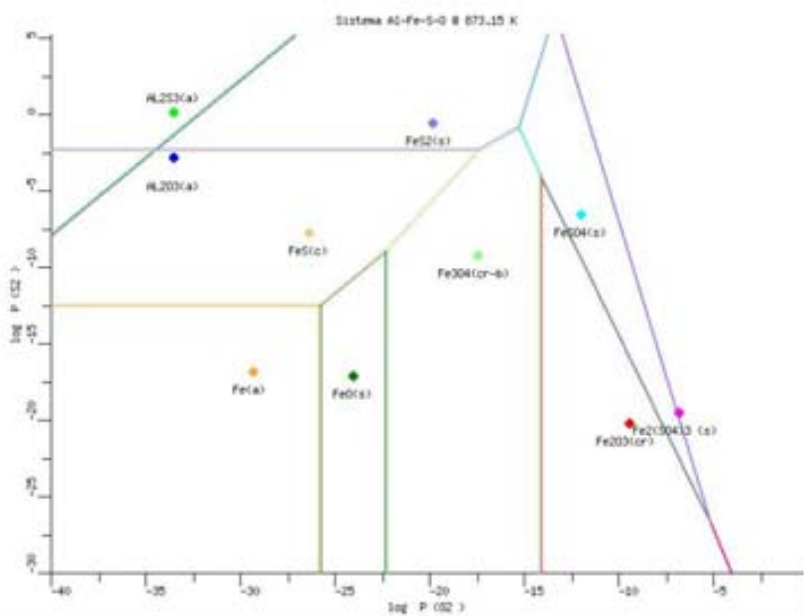


Figura 5-37 Diagrama de fases del sistema Al-Fe-S-O a 600°C , generado por el SCPDEF.

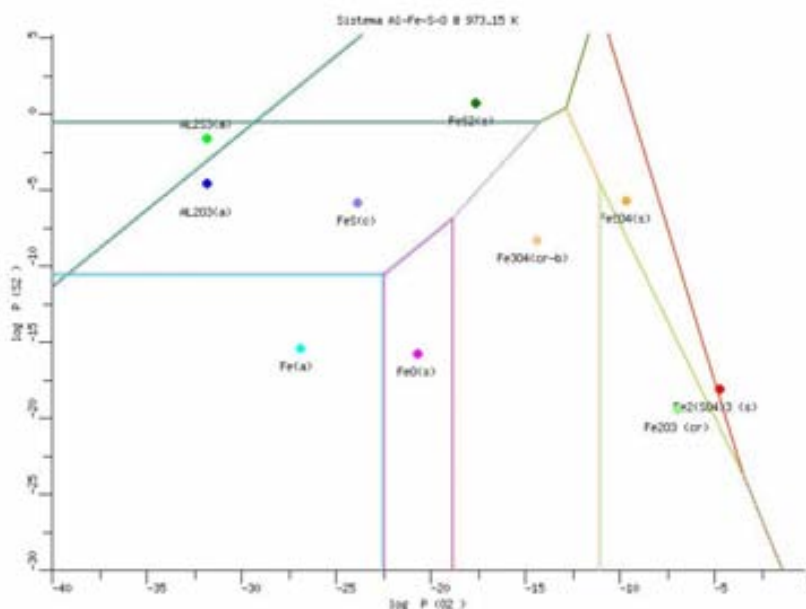


Figura 5-38 Diagrama de fases del sistema Al-Fe-S-O a 700°C, generado por el SCPDEF.

Esta vez, se presentan las áreas de estabilidad de los Sulfatos de Hierro, y puede verse que la especie $\text{FeSO}_4(s)$ se encuentre entre las áreas de estabilidad del $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$. Las interfases entre estos dos óxidos y el $\text{FeSO}_4(s)$ son una función lineal con pendiente negativa de las presiones parciales de S_2 y O_2 . De igual manera, la interfase $\text{FeSO}_4(s)$ y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s)$ también es una función lineal con pendiente negativa.

Puede verse en el diagrama que gran parte del area de estabilidad de Al_2O_3 se comparte con la estabilidad del $\text{FeS}(s)$ y $\text{FeS}_2(s)$, lo que puede conducir a la reacción entre estas especies para la formación de Aluminato de Hierro.

5.2.15. Sistema Na-S-O

Entre las publicaciones de Robert A. Rapp principalmente en [55, 56], en las que ha discutido el efecto de las solubilidades de diferentes oxidos entre ellos los de los elementos Fe, Cr, Al, Ni, Si, Ce, Hf, y otros. Expone el diagrama Na-S-O a 900°C (1173.15 K) de la Figura 5-39, que presenta las regiones de estabilidad de los compuestos NaO_2 , Na_2O_2 , Na_2O , Na_2S , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$; además de los iones O_2^{2-} , O_2^- , O^{2-} , S_2^- , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 , el eje X superior el logaritmo de la presión parcial de SO_3 , el eje X inferior representa el negativo del logaritmo de la actividad del Na_2O .

En este caso, en el diagrama Na-S-O generado por el SCPDEF de la Figura 5-40 se consideró que el eje X del diagrama, represente el logaritmo de la presión parcial de SO_3 , y se encuentra en el eje X inferior, a diferencia del diagrama presentado en la Figura 5-39, que lo representa en el eje X superior. Otra diferencia y aún más notoria es la ausencia de la región de estabilidad de las especies

ionicas y del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, que se debe a la ausencia de los datos termodinámicos de dichas especies en la base de datos del SCPDEF, ya que en las fuentes de datos consultadas (artículos y bases de datos que se encuentran disponibles de en internet) no estan disponibles los datos termoquímicos para dichas especies. Por lo anterior, el sistema no tiene la posibilidad de generar las reacciones químicas que definen las fronteras entre los iones, el Na_2S , Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Por otra parte, existe a simple vista una similitud entre las regiones de estabilidad de NaO_2 , Na_2O_2 , Na_2O , Na_2S y Na_2SO_4 , lo que indica que en este caso el SCPDEF ha determinado correctamente las regiones de las especies, aunque también cabe mencionar que en la definición de las fronteras existe una diferencia la cual puede deberse a la precisión de los datos termodinámicos y/o a la fuente de obtención de los mismos como se ha mencionado repetidamente en las secciones anteriores.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-27.

Tabla 5-27 Reacciones químicas consideradas para la construcción del diagrama de estabilidad de fases Na-S-O a 900°C.

| # | Reacción | Log K |
|---|--|----------|
| 1 | $\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_{(L)} + 2\text{O}_2$ | -10.6092 |
| 2 | $2\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}_{2(s)}$ | 0.4862 |
| 3 | $\text{Na}_2\text{O}_{2(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NaO}_{2(s)}$ | -2.3839 |
| 4 | $\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_{4(L)}$ | 17.2418 |
| 5 | $4\text{NaO}_{2(s)} + 2\text{SO}_3 = 2\text{Na}_2\text{SO}_{4(L)} + 3\text{O}_2$ | 38.7652 |
| 6 | $2\text{Na}_2\text{O}_{2(s)} + 2\text{SO}_3 = 2\text{Na}_2\text{SO}_{4(L)} + \text{O}_2$ | 33.9974 |
| 7 | $\text{Na}_2\text{SO}_{4(L)} = \text{Na}_2\text{S}_{(L)} + 2\text{O}_2$ | -27.8510 |

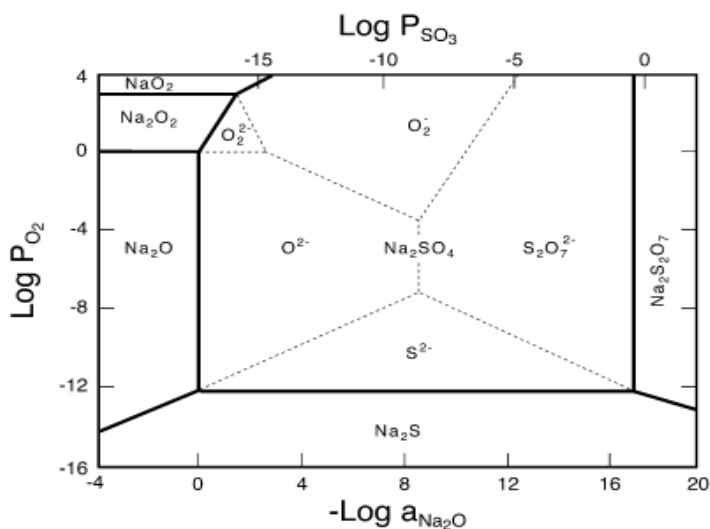


Figura 5-39 Diagrama de fases del sistema Na-S-O a 900 °C [55].

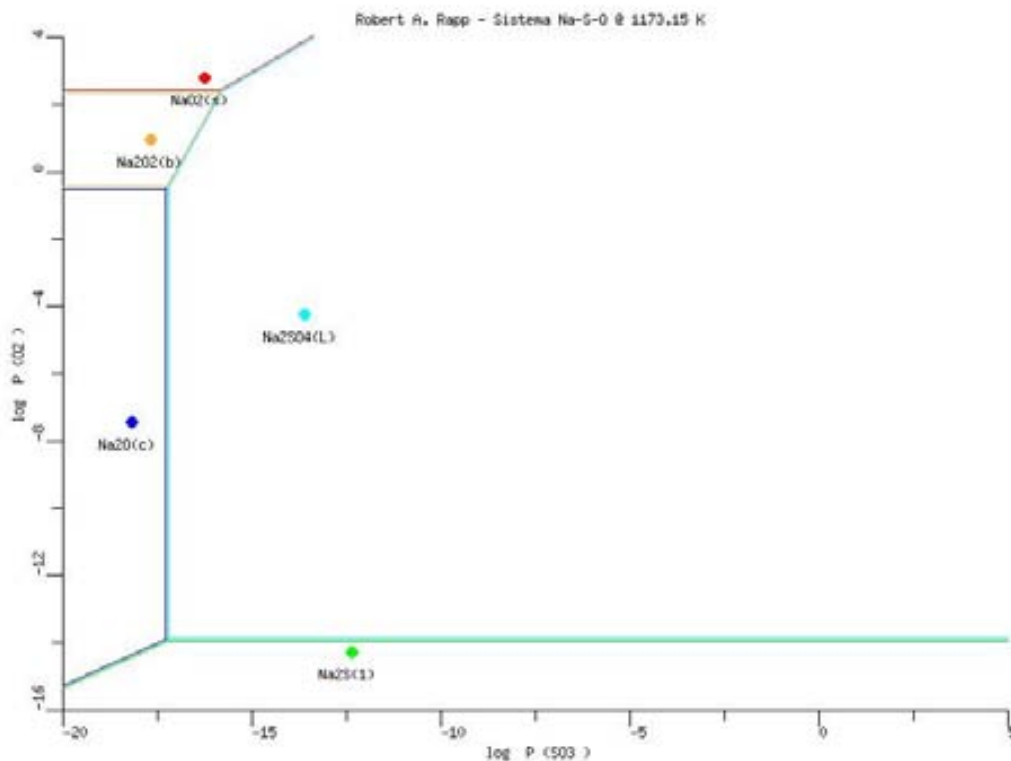


Figura 5-40 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-S-O a 900°C generado por el SPCDF.

El diagrama muestra la estabilidad de Na_2SO_4 como una función de la presión parcial de O_2 y SO_3 a 900°C. Para todos los valores de p_{O_2} mayores que -14 y $\log p_{\text{SO}_3}$ mayores que -17.5 la fase estable es Na_2SO_4 . A la izquierda se encuentran las áreas de estabilidad de Na_2O (entre valores de $\log p_{\text{O}_2}$ de -14 y 0.5), Na_2O_2 (entre valores de $\log p_{\text{O}_2}$ de 0.5 y 2.5) y NaO_2 (para valores de $\log p_{\text{O}_2}$ mayores a 2.5). Por debajo, el área de estabilidad de Na_2S (para valores de $\log p_{\text{O}_2}$ menores a -14).

Una versión diferente del sistema anterior se presenta en [62] (Figura 5-41), en el que se muestran las regiones de estabilidad del Na_2O , Na_2S y Na_2SO_4 . En el eje X del diagrama se establece el $\log p_{\text{SO}_2}$ y en el eje Y el $\log p_{\text{O}_2}$.

La Figura 5-42 es el diagrama generado por el SCPDEF, que no presenta diferencias significativas que comentar, mas que sobre el area de estabilidad del Na_2SO_4 de la Figura 5-41 se presentan otra líneas de estabilidad de compuestos diferentes a los del sistema Na-S-O.

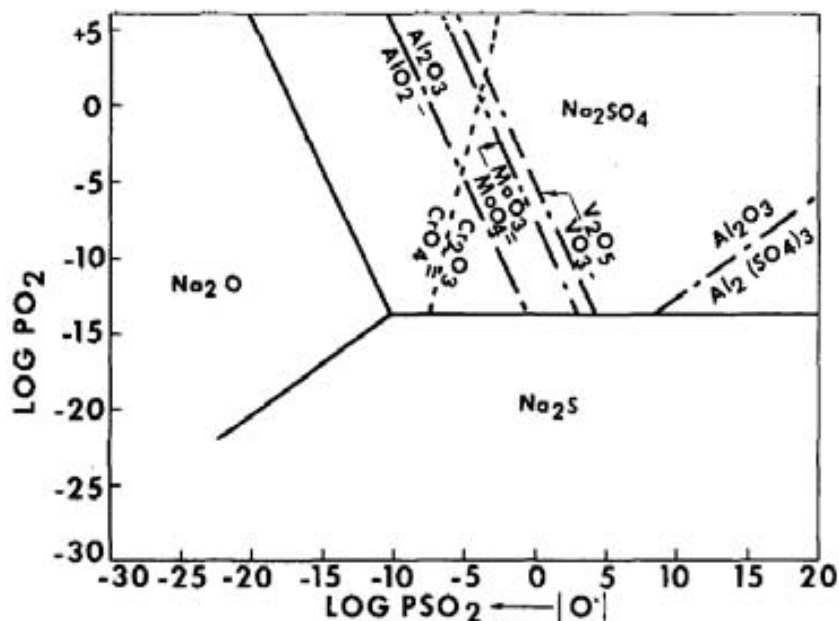


Figura 5-41 Diagrama de estabilidad de fases del Na_2SO_4 , Na_2O y Na_2S a 1200 K [62].

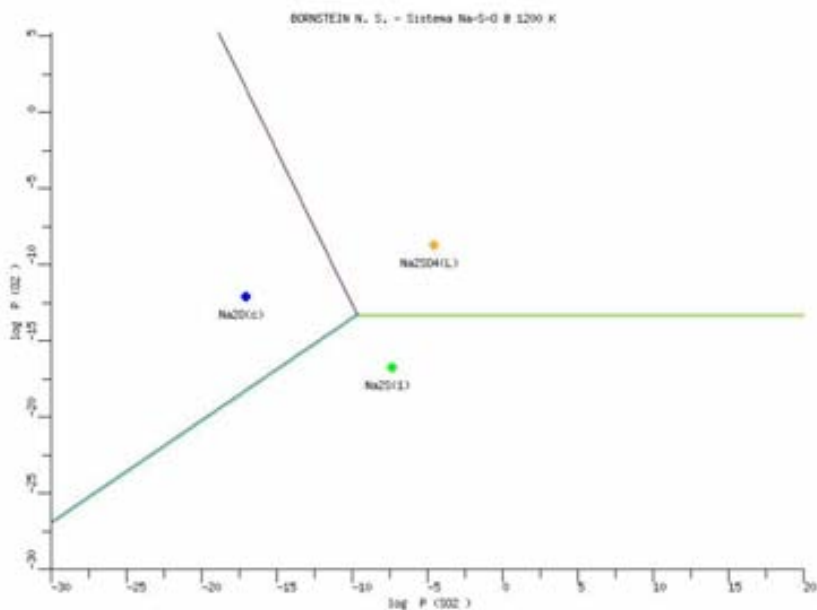


Figura 5-42 Diagrama de fases del sistema Na-S-O a 1200 K , generado por el SCPDEF.

El diagrama muestra la estabilidad de Na_2SO_4 como una función de la presión parcial de O_2 y SO_2 a 1200 K . Para todos los valores de p_{O_2} mayores que -13 y $\text{log } p_{\text{SO}_2}$ mayores que -10 la fase estable es Na_2SO_4 . A la izquierda se encuentra el área de estabilidad de Na_2O y debajo, el área de estabilidad de Na_2S . El equilibrio que ocurre entre Na_2O , Na_2S y Na a $\text{log } p_{\text{SO}_2}$ menores que -

25 y $\log p_{O_2}$ menores que -20, en el caso del estudio en [62] no es interes y por lo tanto se omite del diagrama.

5.2.16. Sistema Fe-Na-S-O

Además Robert A. Rapp, y colaboradores presentan en [55, 56] diagramas de estabilidad de fases de los sistemas M-Na-S-O, donde M=Fe,Cr con la finalidad de interpretar las solubilidades de los óxidos de las especies de M en sales fundidas, principalmente en Na_2SO_4 a temperaturas elevadas. En el diagrama Fe-Na-S-O de la Figura 5-43, presenta las regiones de estabilidad de los compuestos $Fe_2O_{3(s)}$, $Fe_3O_{4(s)}$, $FeS_{(s)}$, $FeSO_{4(s)}$, $Fe_2(SO_4)_3_{(s)}$, $Na_2O_{(s)}$, $Na_2S_{(l)}$, $Na_2SO_{4(L)}$, $Fe_2Na_2O_{4(s)}$. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 , el eje X representa el logaritmo negativo de la actividad del $Na_2O_{(s)}$.

La Figura 5-44 es el diagrama generado por el SCPDEF, que no presenta diferencias significativas que comentar, únicamente que las interfases se encuentran definidas a valores de $\log p_{SO_3}$ y $\log p_{O_2}$ un poco diferentes los que se muestran en la Figura 5-43.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-28.

Tabla 5-28. Reacciones químicas consideradas para la construcción del diagrama de estabilidad de fases Fe-Na-S-O a 1200K.

| # | Reacción | Log K |
|----|--|-----------|
| 1 | $4FeSO_{4(s)} + 2SO_3 + O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3_{(s)}$ | -1.8372 |
| 2 | $FeS_{(s)} + 2O_2 = FeSO_{4(s)}$ | 17.5304 |
| 3 | $4FeS_{(s)} + 2SO_3 + 9O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3_{(s)}$ | 68.2845 |
| 4 | $2Na_2S_{(L)} + 4FeS_{(s)} + 13O_2 = 2Fe_2Na_2O_{4(s)} + 6SO_3$ | 110.1881 |
| 5 | $2Fe_3O_{4(s)} + 6SO_3 = 6FeSO_{4(s)} + O_2$ | -4.1775 |
| 6 | $2Fe_3O_{4(s)} + 6SO_3 = 6FeS_{(s)} + 13O_2$ | -109.3600 |
| 7 | $4Fe_3O_{4(s)} + O_2 = 6Fe_2O_{3(s)}$ | 5.9591 |
| 8 | $2Fe_2O_{3(s)} + 4SO_3 = 4FeSO_{4(s)} + O_2$ | -4.7714 |
| 9 | $Fe_2O_{3(s)} + 3SO_3 = Fe_2(SO_4)_3_{(s)}$ | -3.3043 |
| 10 | $Na_2SO_{4(L)} = Na_2S_{(L)} + 2O_2$ | -26.8859 |
| 11 | $Fe_2Na_2O_{4(s)} + SO_3 = Na_2SO_{4(L)} + Fe_2O_{3(s)}$ | 9.2384 |
| 12 | $2Fe_2Na_2O_{4(s)} + 6SO_3 = 4FeS_{(s)} + 2Na_2SO_{4(L)} + 9O_2$ | -56.4163 |
| 13 | $6Fe_2Na_2O_{4(s)} + 6SO_3 = 6Na_2SO_{4(L)} + 4Fe_3O_{4(s)} + O_2$ | 49.4711 |

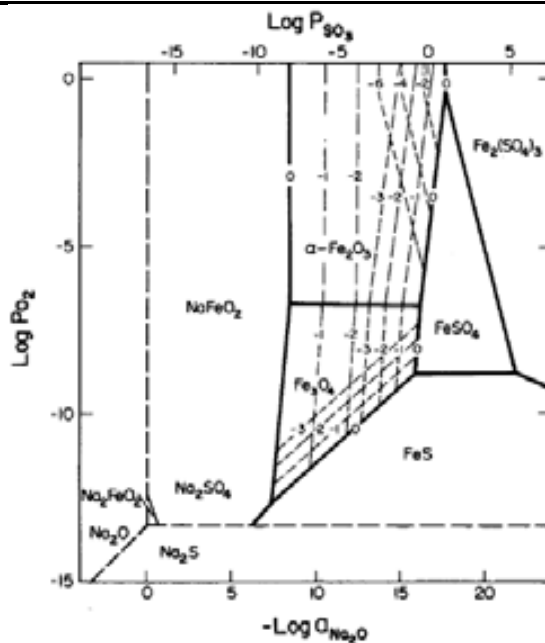


Figura 5-43 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-S-O a 1200 K [55].

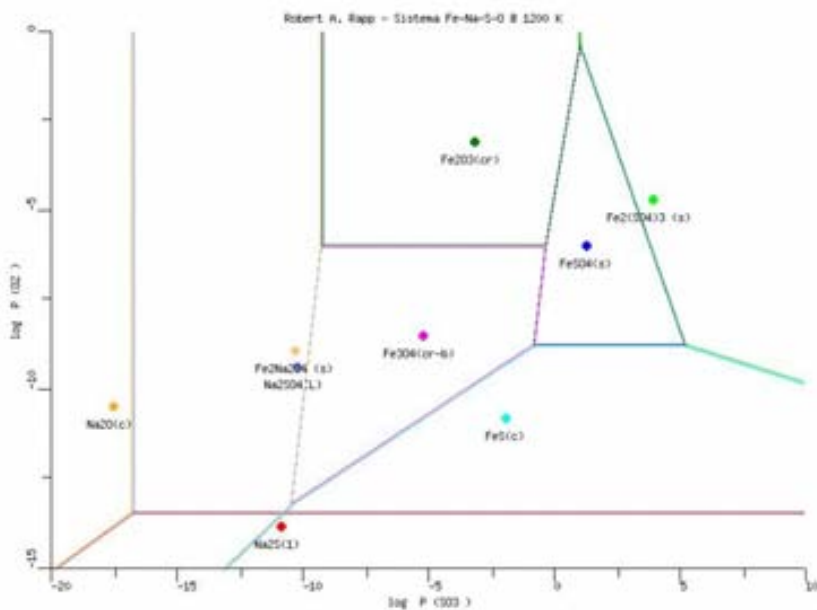


Figura 5-44 Diagrama de fases del sistema Na-Fe-S-O a 1200 K, generado por el SCPDEF.

En el diagrama puede apreciarse que las áreas de estabilidad de las especies $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{Na}_2\text{S}_{(l)}$ y $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ son las mismas que se definen en el sistema Na-S-O. También se puede observar que la estabilidad del $\text{Fe}_2\text{Na}_2\text{O}_{4(s)}$ se encuentra a valores de $\log p \text{ SO}_3$ menores a -10, y que buena parte del área de estabilidad la comparte con el $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$. La interfase $\text{Fe}_2\text{Na}_2\text{O}_{4(s)}-\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ es independiente

del valor de $\log p_{O_2}$, la interfase $Fe_2Na_2O_4(s)$ - $Fe_3O_4(s)$ es casi independiente del valor de $\log p_{O_2}$, ya que la pendiente de función la función lineal que define la interfase es muy grande.

El área de estabilidad del $Fe_2O_3(s)$ se encuentra entre valores de $\log p_{SO_3}$ de -10 y 0, y valores de $\log p_{O_2}$ mayores a -5.9591. Por debajo del area de estabilidad de $Fe_2O_3(s)$ se encuentra la de $Fe_3O_4(s)$. Las regiones de estabilidad de $FeSO_4(s)$ y $Fe_2(SO_4)_3(s)$ se encuentra a valores de $\log p_{SO_3}$ mayores que 0.

5.2.17. Sistema Cr-Na-S-O

El diagrama Cr-Na-S-O, presenta las regiones de estabilidad de las fases condensadas $Cr_2O_3(s)$, $CrS(s)$, $Cr_2(SO_4)_3(s)$, $Na_2O(s)$, $Na_2S(L)$, $Na_2SO_4(L)$, $Na_2Cr_2O_4(s)$, $Na_2CrO_4(L)$. El eje Y del diagrama representa el logaritmo de la presión parcial de O_2 , el eje X superior el logaritmo de la presión parcial de SO_3 , el eje X inferior representa el negativo del logaritmo de la actividad del Na_2O .

La Figura 5-46 presenta el diagrama generado por el SCPDEF, en el que las fronteras que dividen regiones de estabilidad de los cromatos es muy diferente a las del diagrama presentado en la Figura 5-45 y como se ha mencionado en secciones anteriores se debe a una diferencia entre los datos termoquímicos utilizados para la construcción de dichos diagramas. Además, en el diagrama generado por el SCPDEF se establece otra interfase adicional $Na_2O(s)$ - $Na_2CrO_4(L)$ que no aparece en el diagrama de la Figura 5-45 en un valor de $\log p_{O_2}$ de.

Las reacciones químicas que determinan las fronteras entre cada una de las regiones de estabilidad y los datos necesarios para la construcción del diagrama se presenta en la Tabla 5-29.

Tabla 5-29. Reacciones químicas consideras para la construcción del diagrama de estabilidad de fases Cr-Na-S-O a 1273 K.

| # | Reacción | Log K |
|----|---|----------|
| 1 | $4CrS(s) + 2SO_3 + 9O_2 = 2Cr_2(SO_4)_3(s)$ | 86.5417 |
| 2 | $Na_2O(s) + SO_3 = Na_2S(L) + 2O_2$ | -10.1612 |
| 3 | $Cr_2O_3(s) + 3 SO_3 = Cr_2(SO_4)_3(s)$ | -2.9792 |
| 4 | $Na_2S(L) + Cr_2O_3(s) + 2O_2 = Na_2Cr_2O_4(s) + SO_3$ | 18.7755 |
| 5 | $2Cr_2O_3(s) + 4SO_3 = 4CrS(s) + 9O_2$ | -92.5001 |
| 6 | $4Na_2CrO_4(L) = 2Na_2Cr_2O_4(s) + 2Na_2O(s) + 3 O_2$ | -27.2145 |
| 7 | $Na_2O(s) + SO_3 = Na_2SO_4(L)$ | 16.7247 |
| 8 | $Na_2SO_4(L) = Na_2S(L) + 2O_2$ | -26.8859 |
| 9 | $Na_2Cr_2O_4(s) + SO_3 = Cr_2O_3(s) + Na_2SO_4(L)$ | 8.1104 |
| 10 | $4Na_2CrO_4(L) + 2SO_3 = 2Na_2Cr_2O_4(s) + 2Na_2SO_4(L) + 3O_2$ | 6.2348 |
| 11 | $4Na_2CrO_4(L) + 4SO_3 = 2Cr_2O_3(s) + 4Na_2SO_4(L) + 3O_2$ | 22.4556 |

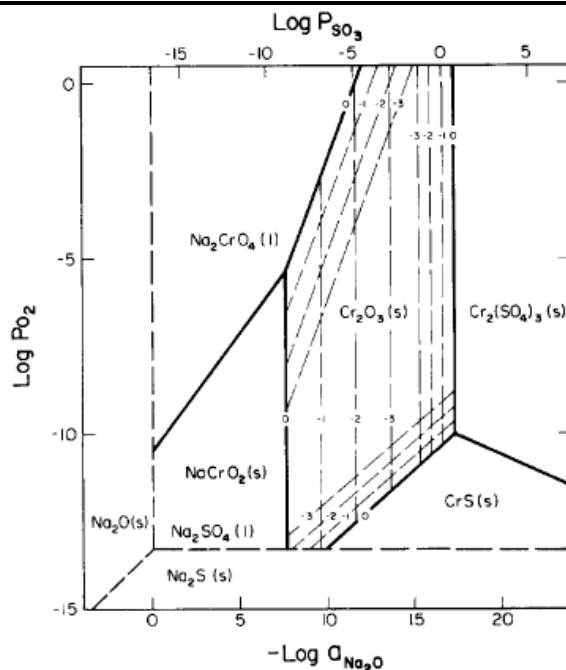


Figura 5-45 Diagrama de estabilidad de fases de los sistemas Cr-Na-S-O a una temperatura de 1200 K [55].

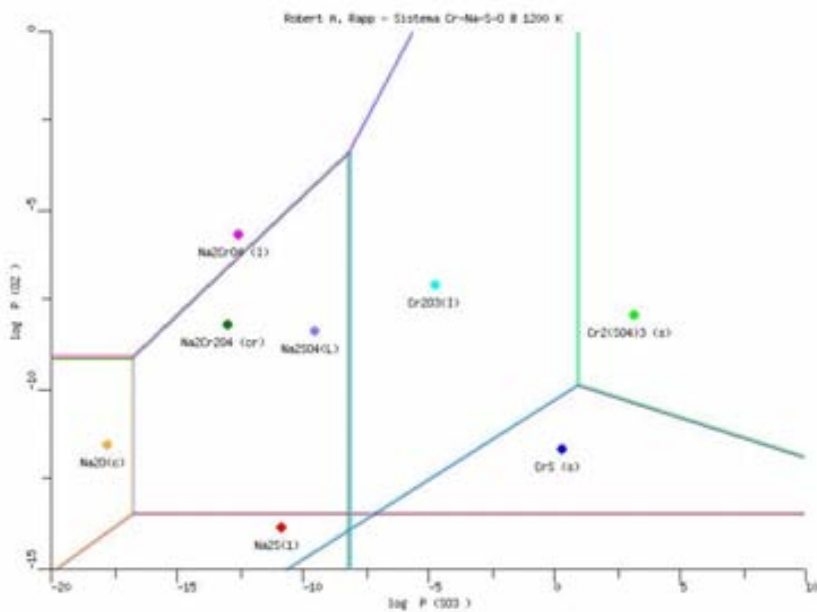


Figura 5-46 Diagrama de fases del sistema Na-Cr-S-O a 1200 K, generado por el SCPDEF.

En el diagrama puede notarse que la interfase $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$ se encuentra a valores de $\log p \text{SO}_3 = 1$ y $\log p \text{O}_2$ mayores que -10 . La interfase $\text{CrS}(\text{s})$ - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$ es una función lineal con pendiente negativa valida para valores de $\log p \text{SO}_3$ mayores a 1 y $\log p \text{O}_2$ menores que -10 .

5.3. *Análisis termoquímico para la formación de vanadatos en reacciones sólido-gas.*

Una vez que se han calculado los datos termoquímicos de los vanadatos de Fe, Cr, Al, Ni y Si, y se ha corroborado que el Sistema de Cálculo para Diagramas de Estabilidad de Fases es consistente, podemos generar los diagramas de estabilidad de fases de diversos sistemas que nos permitan analizar las viabilidades termodinámicas de los probables mecanismos de reacción que dan lugar a la formación de vanadatos.

Se analizará la posibilidad de que existan reacciones químicas tipo sólido-gas en la que se involucren óxidos metálicos con óxidos de vanadio en estado gaseoso y viceversa, para lo cual tendremos que calcular las presiones parciales de equilibrio de los óxidos de vanadio gaseosos sobre los óxidos de vanadio condensados y calcular también las presiones parciales de equilibrio de los óxidos metálicos gaseosos sobre los óxidos metálicos en su fase condensada. Una vez conocidas las presiones parciales mencionadas anteriormente, es necesario calcular las presiones parciales de equilibrio para los óxidos de vanadio gaseosos en reacción con los óxidos metálicos en su fase condensada para la formación de un vanadato metálico; y si esta última presión parcial de equilibrio es menor que la del mismo óxido de vanadio en equilibrio con su fase condensada, es un indicativo de que se puede favorecer la formación del vanadato metálico. De manera similar, pero considerando la reacción entre un óxido metálico gaseoso sobre las fases condensadas de óxido de vanadio se puede establecer si la formación del vanadato metálico se ve favorecida.

Para calcular la presión parcial de equilibrio entre las especies volátiles de óxido de vanadio y sus respectivas fases condensadas es necesario construir un diagrama de estabilidad de fases en el que el eje X represente el $\log p_{O_2}$ y el eje Y represente el $\log p_{VO_x}$. Entre la Figura 5-51 y la Figura 5-52 presenta los diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O descrito anteriormente entre las temperaturas de 500°C y 1000°C, la Tabla 5-30 presenta las reacciones químicas consideradas para la generación de los diagramas y se incluyen los valores de $\log K$ para cada temperatura.

Tabla 5-30. Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|----|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | $2 V_{(s)} + 1 O_2 = 2 VO_{(s)}$ | 48.9752 | 42.3706 | 37.1382 | 32.8937 | 29.3840 | 26.4353 |
| 2 | $2 VO = 2 V_{(s)} + O_2$ | 7.1788 | 5.2784 | 3.7813 | 2.5742 | 1.5827 | 0.7558 |
| 3 | $2 V + O_2 = 2 VO_{(s)}$ | 102.8989 | 88.3104 | 76.7400 | 67.3435 | 59.5644 | 53.0216 |
| 4 | $4 VO_{(s)} + O_2 = 2 V_2O_{3(s)}$ | 38.7936 | 33.3481 | 29.0194 | 25.4929 | 22.5617 | 20.0845 |
| 5 | $4 VO + O_2 = 2 V_2O_{3(s)}$ | 151.1016 | 128.6461 | 110.8584 | 96.4287 | 84.4951 | 74.4667 |
| 6 | $2 V_2O_{3(s)} + O_2 = 2 V_2O_{4(s)}$ | 20.2985 | 17.2182 | 14.7811 | 12.8080 | 11.1804 | 9.8168 |
| 7 | $2 V_2O_{4(s)} + O_2 = 2 V_2O_{5(s)}$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 8 | $2 VO_2 = 2 VO_{(s)} + O_2$ | 14.5911 | 11.6516 | 9.3414 | 7.4836 | 5.9619 | 4.6966 |
| 9 | $V_{(s)} + O_2 = VO_2$ | 17.1920 | 15.3595 | 13.8984 | 12.7050 | 11.7110 | 10.8693 |
| 10 | $V = V_{(s)}$ | 26.9618 | 22.9699 | 19.8009 | 17.2249 | 15.0902 | 13.2931 |
| 11 | $4 V + 3 O_2 = 2 V_2O_{3(s)}$ | 244.5914 | 209.9690 | 182.4995 | 160.1798 | 141.6906 | 126.1276 |
| 12 | $4 VO_2 = 2 V_2O_{3(s)} + O_2$ | 67.9758 | 56.6514 | 47.7023 | 40.4602 | 34.4856 | 29.4777 |
| 13 | $2 V + 2 O_2 = V_2O_{4(s)}$ | 132.4450 | 113.5936 | 98.6403 | 86.4939 | 76.4355 | 67.9722 |
| 14 | $4 V + 5 O_2 = 2 V_2O_{5(s)}$ | 272.0035 | 232.2090 | 200.7824 | 175.7909 | 155.1027 | 137.6999 |
| 15 | $VO = VO_{(s)}$ | 28.0770 | 23.8245 | 20.4597 | 17.7340 | 15.4833 | 13.5956 |
| 16 | $2 VO + O_2 = V_2O_{4(s)}$ | 85.7001 | 72.9321 | 62.8197 | 54.6184 | 47.8377 | 42.1418 |
| 17 | $4 VO + 3 O_2 = 2 V_2O_{5(s)}$ | 178.5137 | 150.8861 | 129.1412 | 112.0398 | 97.9072 | 86.0390 |
| 18 | $4 VO_2 + O_2 = 2 V_2O_{5(s)}$ | 95.3879 | 78.8914 | 65.9851 | 56.0712 | 47.8977 | 41.0500 |
| 19 | $2 VO_2 = V_2O_{4(s)}$ | 44.1372 | 36.9348 | 31.2417 | 26.6341 | 22.8330 | 19.6473 |

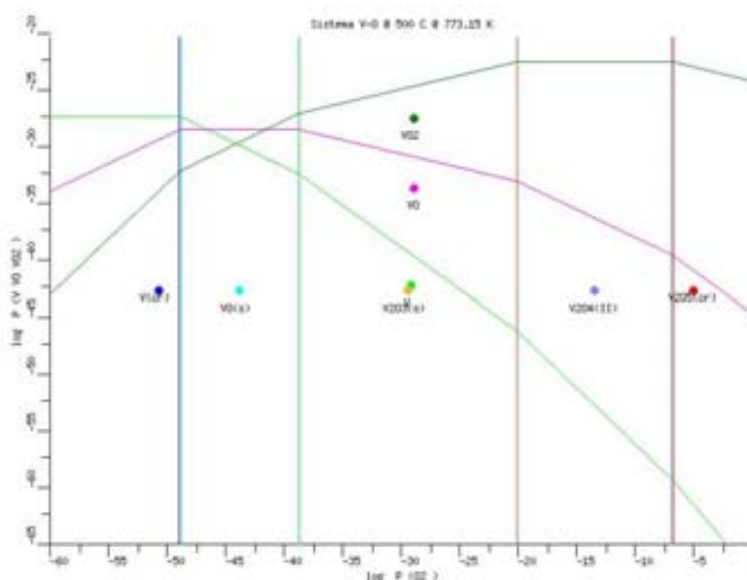


Figura 5-47 Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 500°C

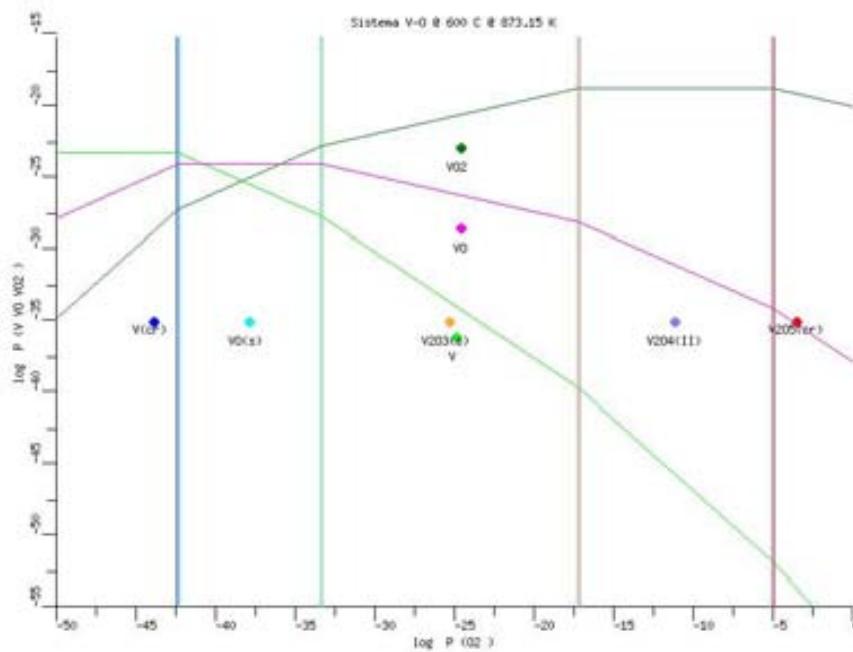


Figura 5-48 Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 600°C.

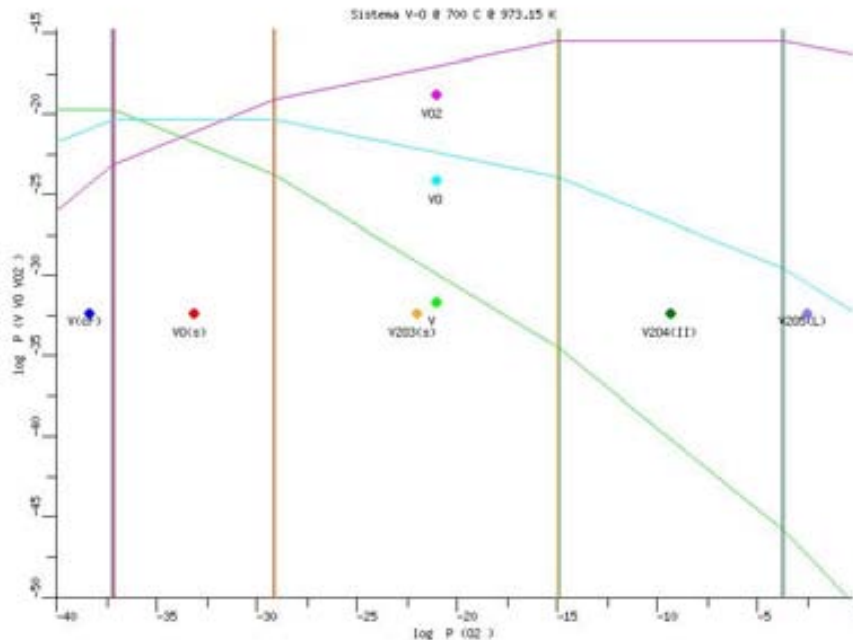


Figura 5-49 Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 700°C

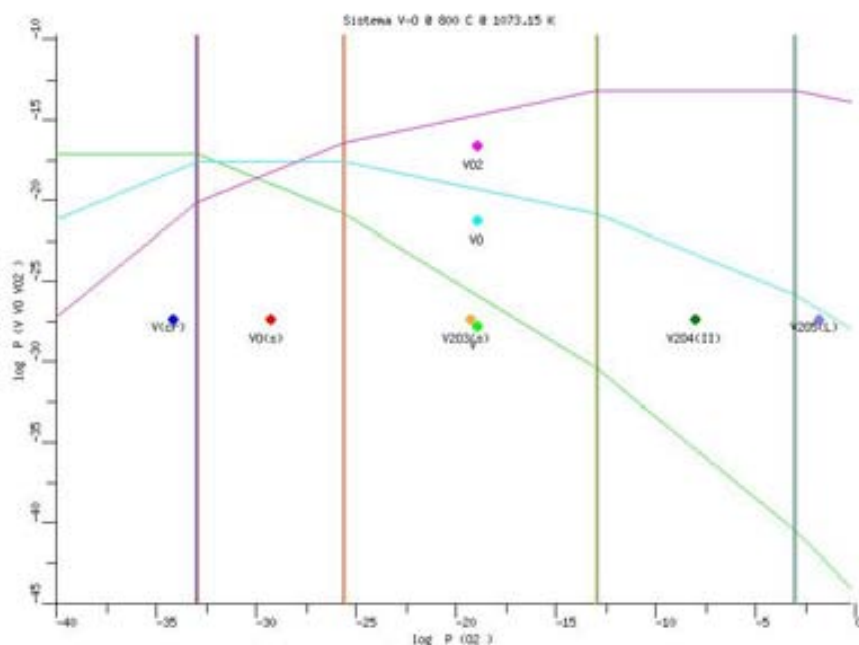


Figura 5-50 Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 800°C

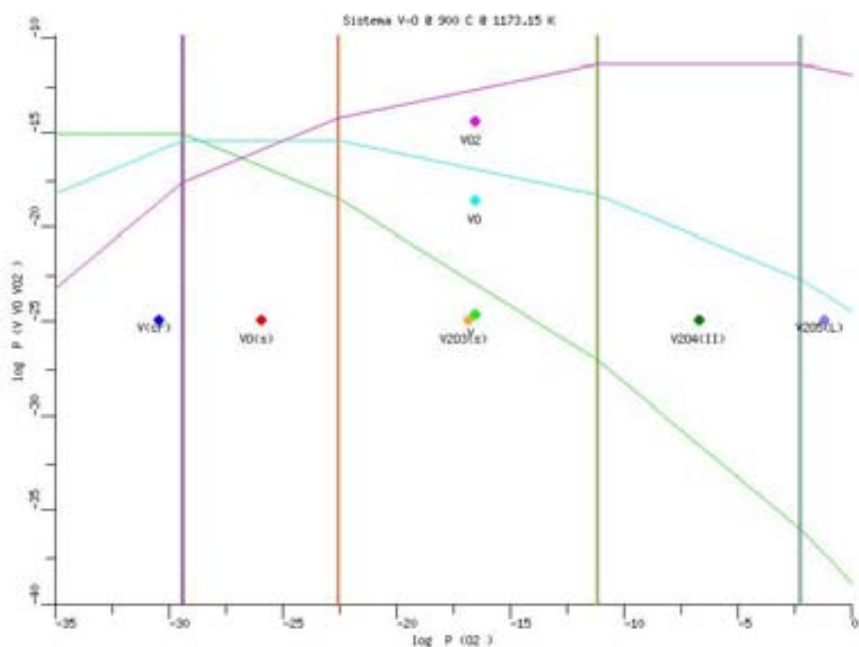


Figura 5-51 Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 900°C

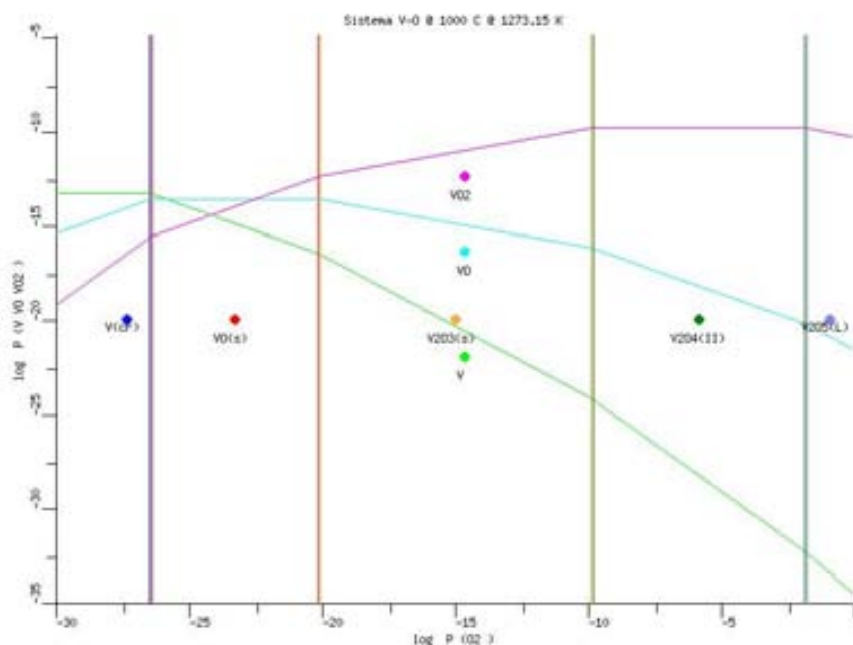


Figura 5-52 Diagramas de estabilidad de fases del sistema V-O a 1000°C.

Puede observarse que a todas las temperaturas, las presiones parciales de V y VO obtienen un máximo en su presión parcial de equilibrio a valores de log p O₂ en los que prevalecen las regiones de estabilidad de las especies condensadas V_(s) y VO_(s), posteriormente la presión parcial de equilibrio de dichas especies decae mientras el valor de log p O₂ incrementa.

La presión parcial de equilibrio de la especie volátil VO₂ va incrementando desde valores de log p O₂ bajos y se mantiene constante sobre la región de estabilidad de la especie condensada V₂O₄(s), posteriormente y justo en el valor de log p O₂ donde se encuentra la intergase V₂O₄(s)-V₂O₅(s), la presión parcial de VO₂ disminuye cuando el valor de log p O₂ incrementa.

El valor máximo de log p VO₂ a la temperatura de 1000°C y tiene un valor de -9.8236, entre valores de log p O₂ de -9.8168 y -1.7554, y a 500°C el valor máximo de log p VO₂ es de -22.0686 y se encuentra entre valores de log p O₂ de -20.2985 y -7.1136.

Una vez conocida la presión parcial de equilibrio de los óxidos de vanadio gaseosos sobre la fase condensada de óxidos de vanadio, es necesario calcular la presión parcial de equilibrio de las reacciones químicas entre los óxidos metálicos condensados y los óxidos de vanadio gaseosos, lo cual puede calcularse generando un diagrama de estabilidad de fases en el que el eje X y el eje Y representen las mismas especies como en el sistema V-O, pero esta vez se considerará la reacción entre los óxidos metálicos Fe₃O₄(s), Fe₂O₃(s) y el VO₂ para la formación de FeVO₄. Las especies V y VO no se tomarán en cuenta considerando que la especie más estable a valores de log p O₂ normales (entre -10 y 0) es VO₂.

5.3.1. Formación de FeVO₄

Entre la Figura 5-53 y la Figura 5-58 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Fe-V-O, en el que se presenta la presión parcial de equilibrio de VO₂ para la formación de FeVO₄, junto con la presión parcial de equilibrio de la misma especie pero en equilibrio con los óxidos de vanadio en su fase condensada V₂O_{4(s)}, y V₂O_{5(s)}, correspondiente al sistema V-O.

La Tabla 5-31 presenta las reacciones químicas consideradas para la generación de los diagramas y se incluyen los valores de log K para cada temperatura. Cuando los valores de log K de una reacción son positivos, indican que la reacción química se lleva a cabo considerando la dirección que tal y como se escribe dicha reacción, y de acuerdo con la Tabla 5-31 es muy notorio que los valores de log K para las reacciones 3 y 6 son los más elevados a todas las temperaturas y corresponden a la condensación de VO₂ en V₂O_{5(s)}, y la formación de FeVO_{4(s)} a partir de VO₂ y Fe₂O_{3(s)}. Entre estas dos reacciones, termodinámicamente es más viable la reacción 6, aunque las condiciones para que se lleve a cabo la formación de FeVO_{4(s)} la confirman los diagramas de estabilidad de fases.

Tabla 5-31 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|---|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | $4 \text{ Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2 = 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ | 17.8089 | 13.9721 | 10.9159 | 8.4684 | 6.4435 | 4.7477 |
| 2 | $2 \text{ V}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2 = 2 \text{ V}_2\text{O}_5(\text{s})$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 3 | $4 \text{ VO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ V}_2\text{O}_5(\text{s})$ | 95.3879 | 78.8914 | 65.9851 | 56.0712 | 47.8977 | 41.0500 |
| 4 | $2 \text{ VO}_2 = \text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$ | 44.1372 | 36.9348 | 31.2417 | 26.6341 | 22.8330 | 19.6473 |
| 5 | $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3 \text{ VO}_2 + \text{O}_2 = 3 \text{ FeVO}_4(\text{s})$ | 79.8549 | 66.5600 | 55.9966 | 47.4226 | 40.3343 | 34.3837 |
| 6 | $2 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4 \text{ VO}_2 + \text{O}_2 = 4 \text{ FeVO}_4(\text{s})$ | 100.5370 | 84.0893 | 71.0234 | 60.4074 | 51.6312 | 44.2623 |

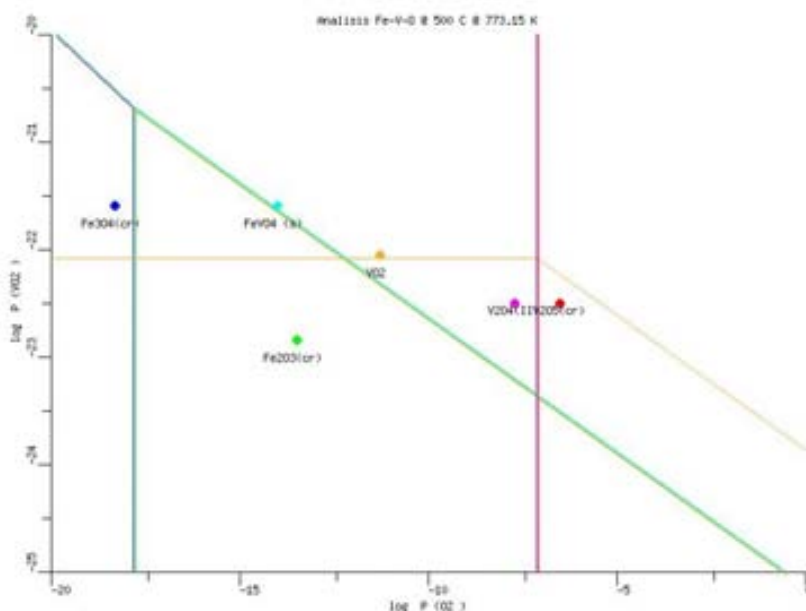


Figura 5-53 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO₄.

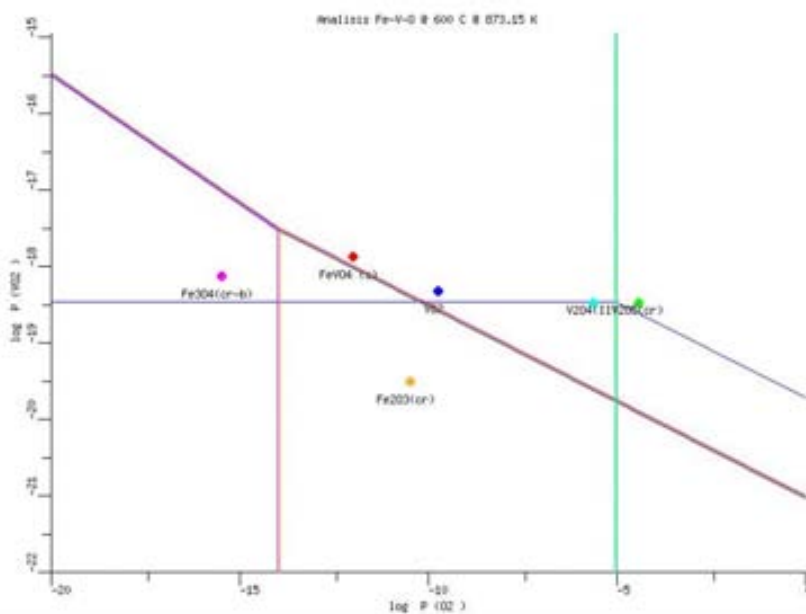


Figura 5-54 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO₄.

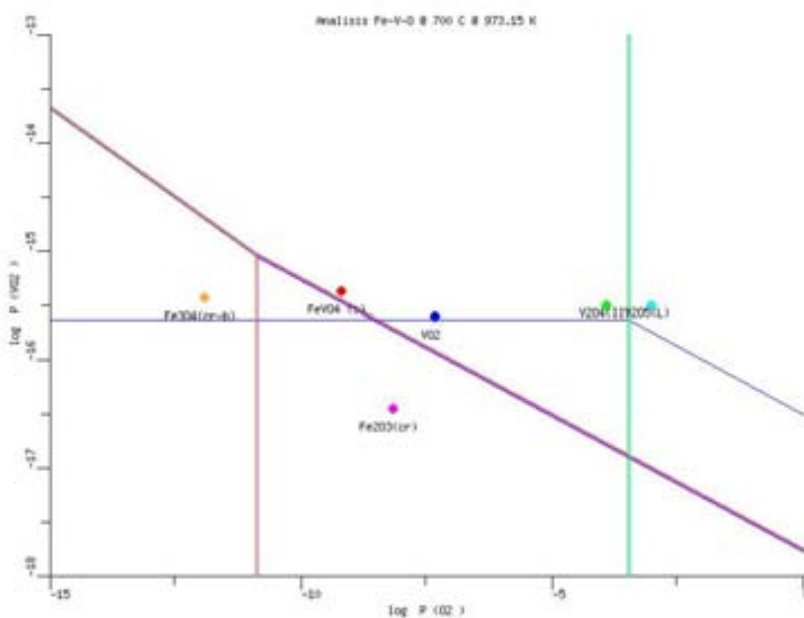


Figura 5-55 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO₄.

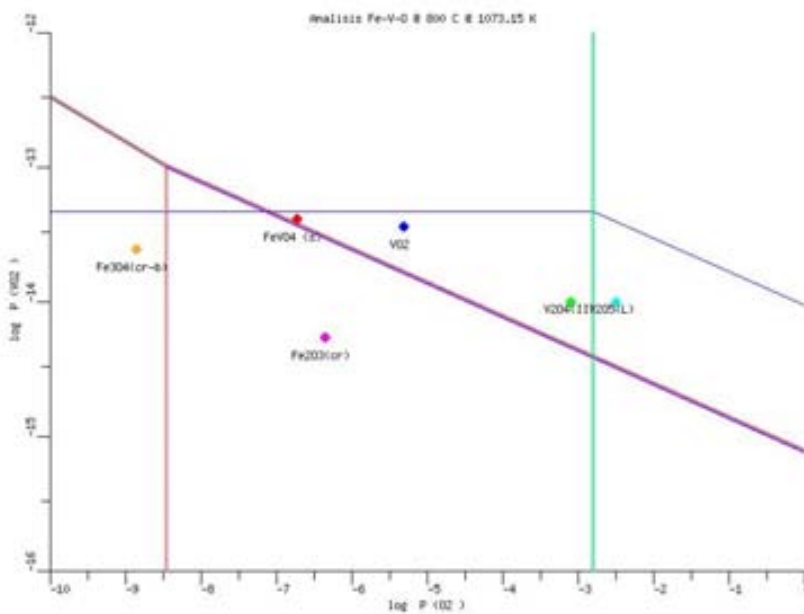


Figura 5-56 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO₄.

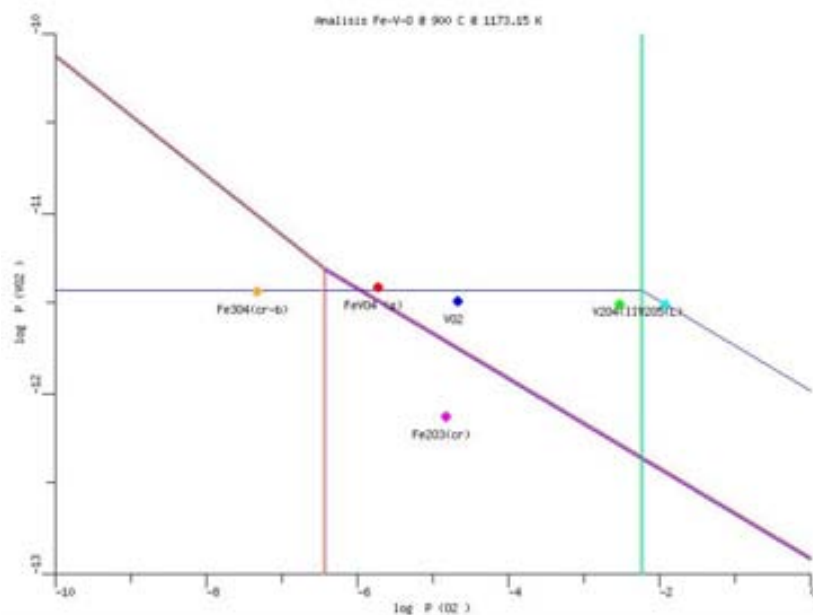


Figura 5-57 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO₄.

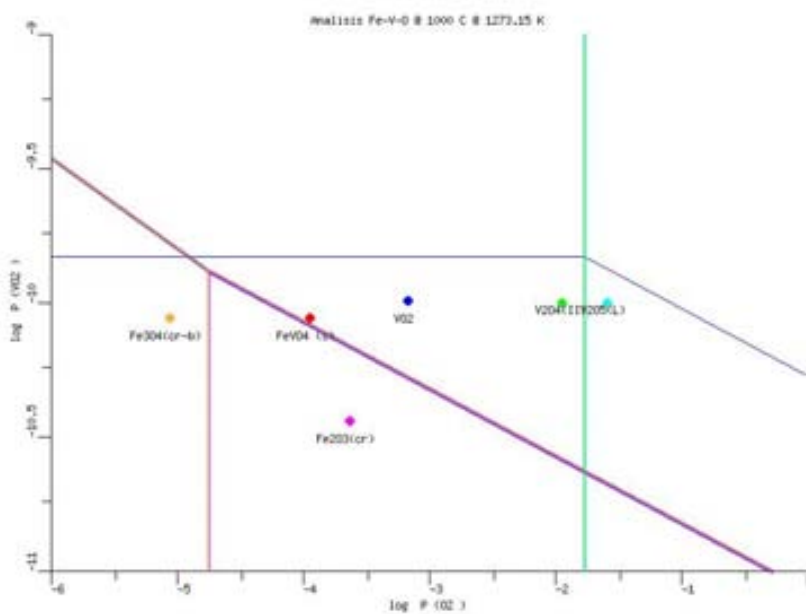


Figura 5-58 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con óxidos de hierro condensados para la formación de FeVO₄.

En todos los diagramas presentados entre la Figura 5-53 y la Figura 5-58 puede observarse que a valores de $\log p_{O_2}$ muy bajos, la presión parcial de equilibrio de VO_2 para la formación de $FeVO_4(s)$ es mayor que la presión parcial de equilibrio de VO_2 sobre las fases condensadas $V_2O_4(s)$ y $V_2O_5(s)$. Es hasta un determinado valor de $\log p_{O_2}$ en que se invierte el comportamiento mencionado anteriormente y la presión parcial de equilibrio de VO_2 sobre las fases condensadas es mayor que la presión parcial de equilibrio de VO_2 requerida para favorecer la formación de $FeVO_4(s)$.

Los valores de $\log p_{O_2}$ en el que se ve favorecida la formación de $FeVO_4(s)$ varía con la temperatura y de acuerdo a los diagramas de fases puede observarse que dicho valor incrementa de manera directamente proporcional a la temperatura teniendo un valor de aproximadamente -12.5 a 500°C y -5 a 1000°C.

Una observación más es que a valores de $\log p_{O_2}$ en el que se encuentra la interfase $V_2O_4(s)$ - $V_2O_5(s)$ ó superiores, se mantiene constante la diferencia entre el valor de $\log p_{VO_2}$ en equilibrio con la fase condensada de óxidos de vanadio y la de equilibrio para la formación de $FeVO_4(s)$; dicha diferencia es a 500°C de 1.2872, y a 1000°C de 0.8031. El valor máximo de $\log p_{VO_2}$ a 500°C es poco menos de -22, y a 1000°C aproximadamente -9.8.

La Tabla 5-32 presenta las reacciones químicas consideradas en el caso de que la fase gaseosa de un óxido metálico reaccione con óxidos de vanadio en fase condensada. Entre la Figura 5-59 y la Figura 5-64 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Fe-V-O entre las temperaturas de 500°C y 1000°C pero esta vez el eje Y representa la presión parcial de FeO, de tal forma que se representen las presiones parciales de equilibrio de las reacciones entre el FeO sobre óxidos metálicos y óxidos de vanadio condensados, en este caso las reacciones 5 y 6 de la Tabla 5-32. Puede observarse que dichas reacciones también se ven favorecidas termodinámicamente al tener un valor alto de $\log K$ en toda la gama de temperaturas en las que se presenta dicho valor.

Tabla 5-32 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O y su respectivo valor de $\log K$ a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|---|----------|----------|------------|----------|----------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | $6 FeO + O_2 = 2 Fe_3O_4(s)$ | 183.8873 | 155.6295 | 133.328116 | 115.2667 | 100.3457 | 87.8166 |
| 2 | $4 Fe_3O_4(s) + O_2 = 6 Fe_2O_3(s)$ | 17.8089 | 13.9721 | 10.9158912 | 8.4684 | 6.4435 | 4.7477 |
| 3 | $4 FeO + O_2 = 2 Fe_2O_3(s)$ | 128.5278 | 108.4104 | 92.5240409 | 79.6672 | 69.0450 | 60.1270 |
| 4 | $2 V_2O_4(s) + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 5 | $2 FeO + V_2O_4(s) + O_2 = 2 FeVO_4(s)$ | 70.3952 | 59.3151 | 50.5321 | 43.4032 | 37.5051 | 32.5474 |
| 6 | $4 FeO + 2 V_2O_5(s) + O_2 = 4 FeVO_4(s)$ | 133.6768 | 113.6083 | 97.5624 | 84.0034 | 72.7785 | 63.3393 |

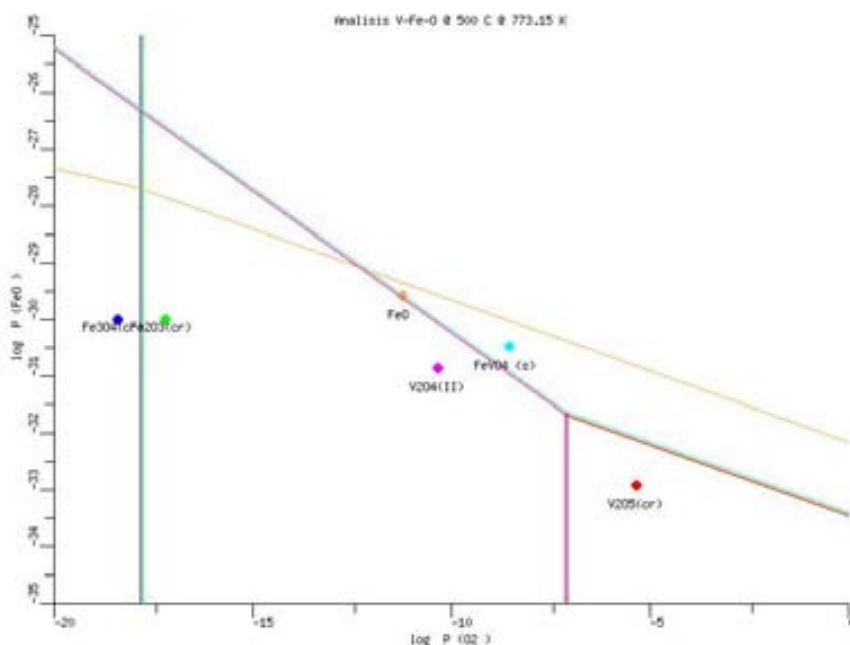


Figura 5-59 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO₄.

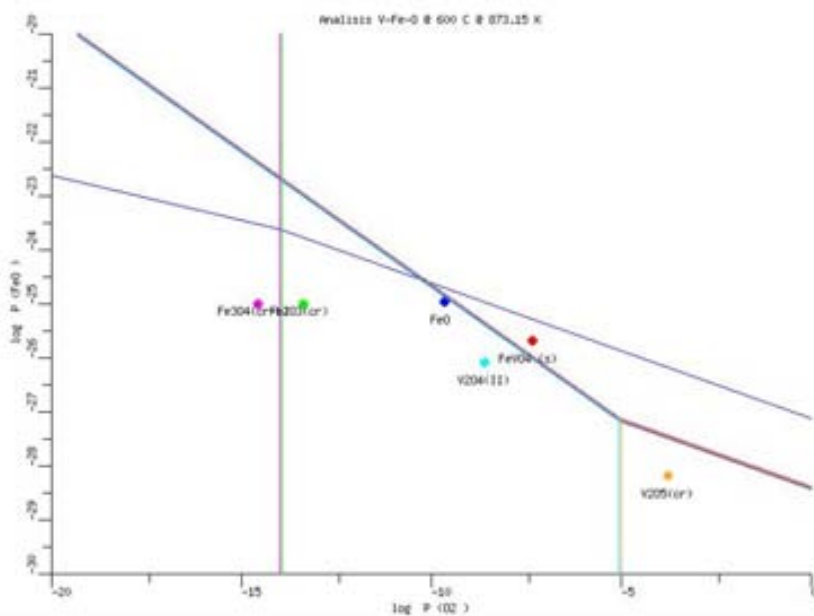


Figura 5-60 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO₄.

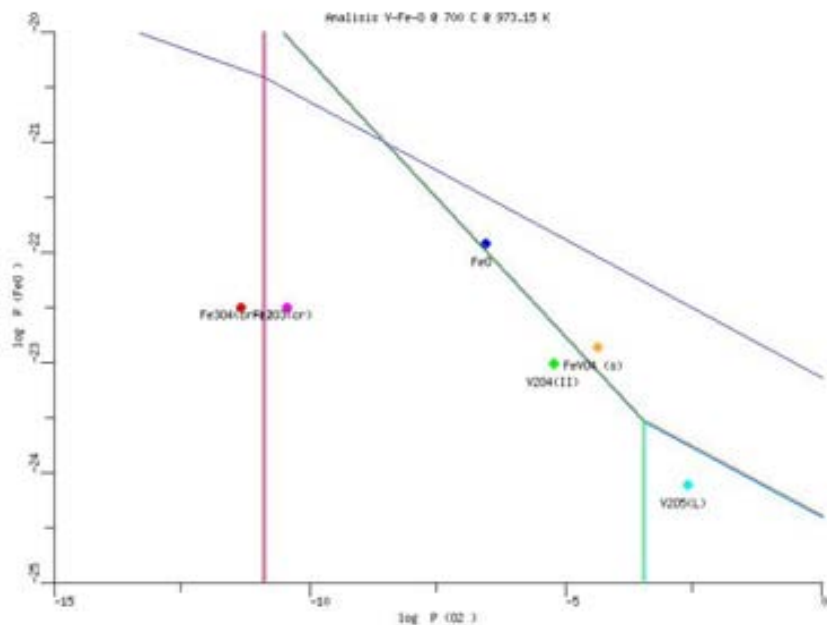


Figura 5-61 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO₄.

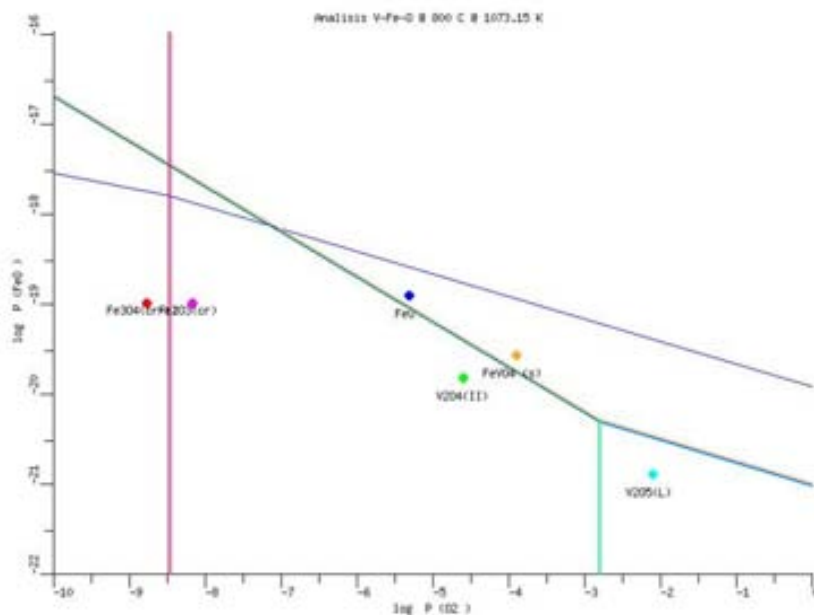


Figura 5-62 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO₄.

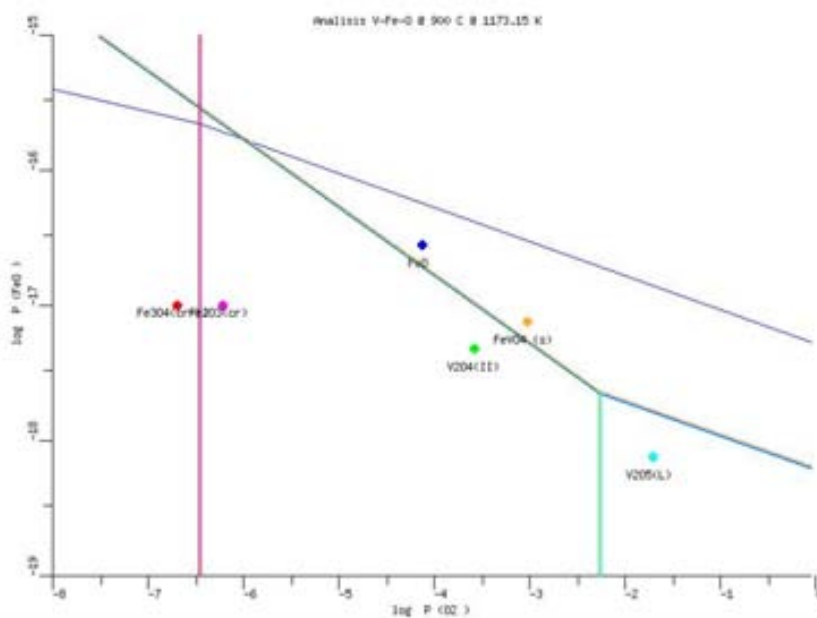


Figura 5-63 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO₄.

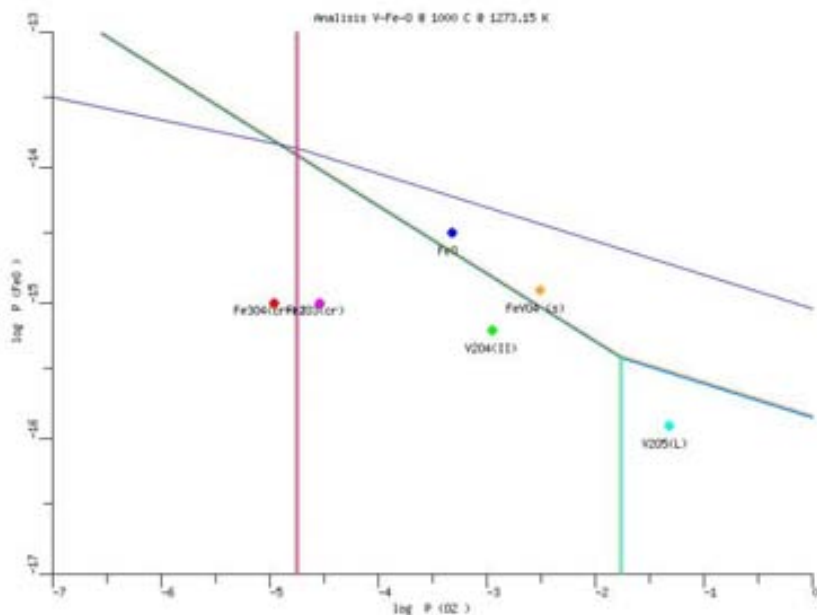


Figura 5-64 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de FeO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de FeVO₄.

De manera similar a los diagramas presentados anteriormente del sistema Fe-V-O puede observarse que a valores de $\log p_{O_2}$ muy bajos, la presión parcial de equilibrio de FeO para la formación de $FeVO_4(s)$ es mayor que la presión parcial de equilibrio de FeO sobre las fases condensadas $Fe_3O_4(s)$ y $Fe_2O_3(s)$. Nuevamente hasta un determinado valor de $\log p_{O_2}$ en que se invierte dicho comportamiento y la presión parcial de equilibrio de FeO sobre las fases condensadas de óxido metálico es mayor que la presión parcial de equilibrio de FeO requerida para favorecer la formación de $FeVO_4(s)$.

Los valores de $\log p_{O_2}$ en el que se ve favorecida la formación de $FeVO_4(s)$ de acuerdo a los diagramas de fases puede observarse que se incrementa de manera directamente proporcional a la temperatura teniendo un valor de aproximadamente -12.5 a 500°C y -5 a 1000°C. El valor máximo de $\log p_{FeO}$ en el que se comienza a favorecer la formación de $FeVO_4(s)$ a 500°C es cerca de -29, y a 1000°C aproximadamente -13.9.

También a valores de $\log p_{O_2}$ en el que se encuentra la interfase $V_2O_4(s)$ - $V_2O_5(s)$ ó superiores, se mantiene constante la diferencia entre el valor de $\log p_{FeO}$ en equilibrio con la fase condensada de óxidos metálicos y la de equilibrio para la formación de $FeVO_4(s)$; dicha diferencia es a 500°C de 1.2873, y a 1000°C de 0.8031, iguales a las diferencias de presiones parciales de VO_2 .

5.3.2. Formación de $CrVO_4$

De manera similar que en el caso de la formación de $FeVO_4$, entre la Figura 5-65 y la Figura 5-70 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Cr-V-O, en el que se presenta la presión parcial de equilibrio de VO_2 para la formación de $CrVO_4$, y también en equilibrio con los óxidos de vanadio en su fase condensada $V_2O_4(s)$, y $V_2O_5(s)$.

La Tabla 5-33 presenta las reacciones químicas consideradas para la generación de los diagramas y se incluyen los valores de $\log K$ para cada temperatura. De acuerdo con la Tabla 5-33 es muy notorio que los valores de $\log K$ para las reacciones 1 y 4 son los más elevados a todas las temperaturas y corresponden a la condensación de VO_2 en $V_2O_5(s)$, y la formación de $CrVO_4(s)$ a partir de VO_2 y $Cr_2O_3(s)$. Entre estas dos reacciones, termodinámicamente es un poco más viable la reacción 4, aunque las condiciones ideales para la formación de $CrVO_4(s)$ la indican los diagramas de estabilidad de fases.

Tabla 5-33 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O y su respectivo valor de $\log K$ a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | $4 VO_2 + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 95.3879 | 78.8914 | 65.9851 | 56.0712 | 47.8977 | 41.0500 |
| 2 | $2 VO_2 = V_2O_4(s)$ | 44.1372 | 36.9348 | 31.2417 | 26.6341 | 22.8330 | 19.6473 |
| 3 | $2 V_2O_4(s) + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 4 | $2 Cr_2O_3(s) + 4 VO_2 + O_2 = 4 CrVO_4(s)$ | 98.9819 | 82.0553 | 68.6383 | 57.7473 | 48.7342 | 41.1553 |

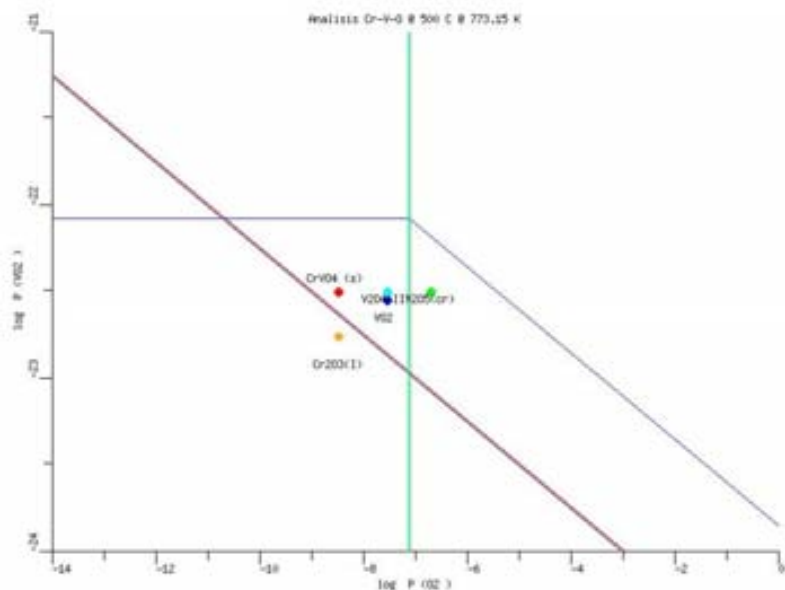


Figura 5-65 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Cr₂O₃ (s) para la formación de CrVO₄.

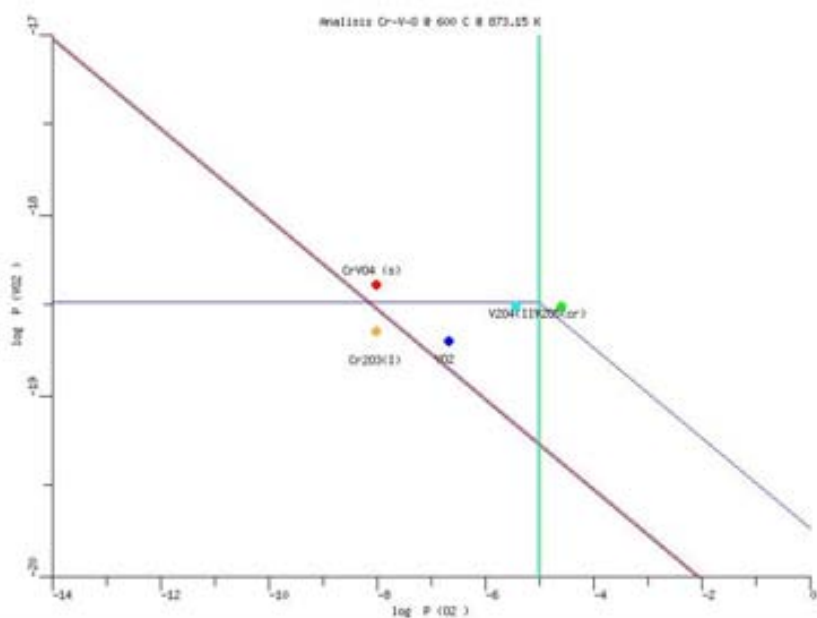


Figura 5-66 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Cr₂O₃ (s) para la formación de CrVO₄.

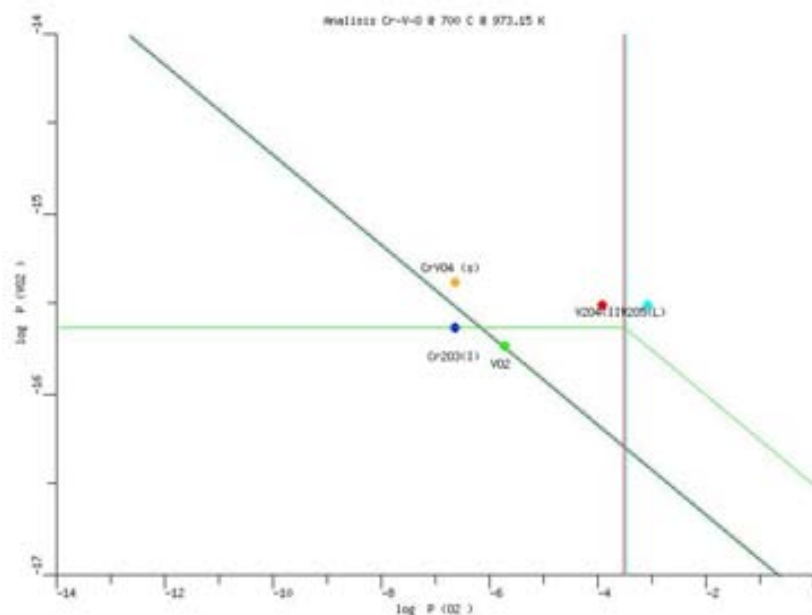


Figura 5-67 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con $\text{Cr}_2\text{O}_3 (s)$ para la formación de CrVO_4 .

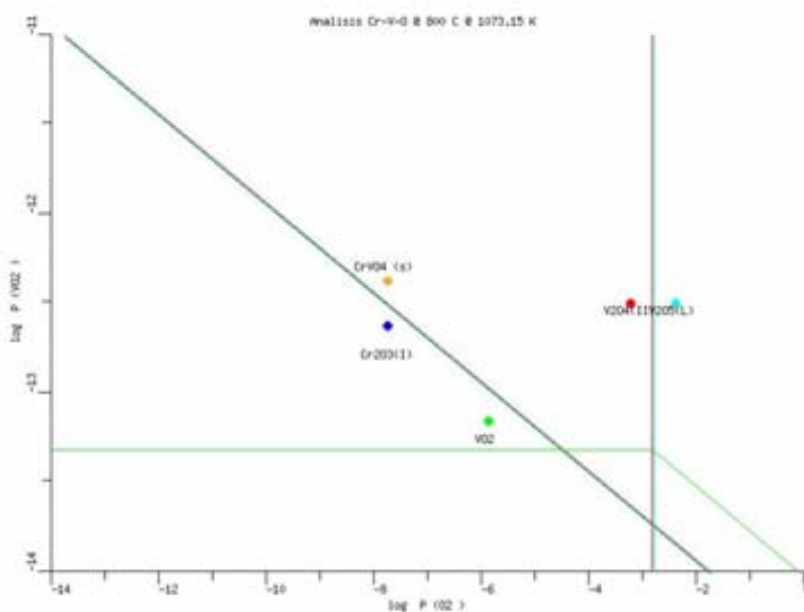


Figura 5-68 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con $\text{Cr}_2\text{O}_3 (s)$ para la formación de CrVO_4 .

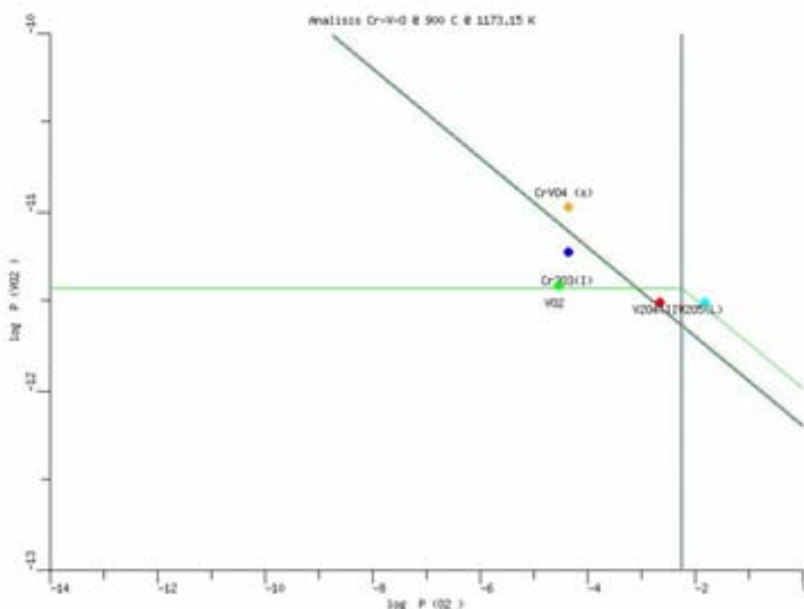


Figura 5-69 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Cr₂O₃ (s) para la formación de CrVO₄.

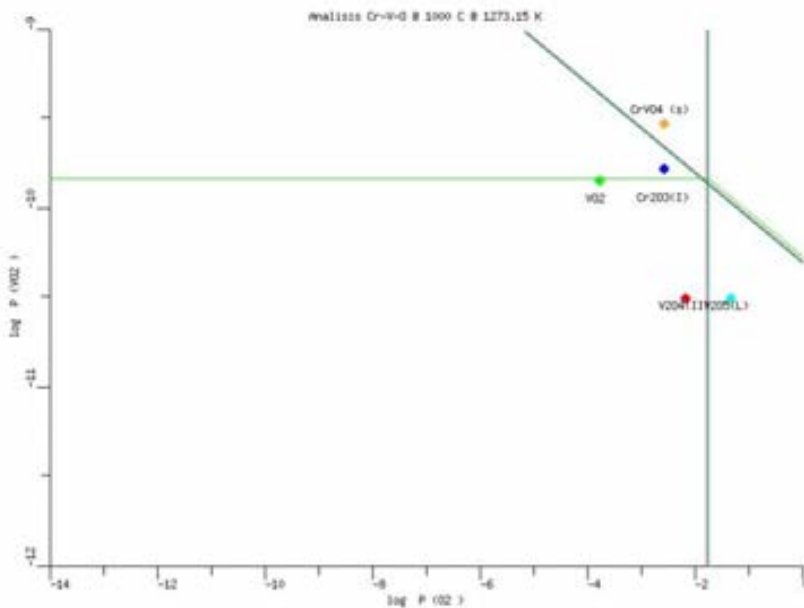


Figura 5-70 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Cr₂O₃ (s) para la formación de CrVO₄.

En todos los diagramas presentados en las seis figuras anteriores puede observarse que a valores de log p O₂ muy bajos, la presión parcial de equilibrio de VO₂ para la formación de CrVO₄

(s) es mayor que la presión parcial de equilibrio de VO₂ sobre las fases condensadas V₂O₄ (s) y V₂O₅ (s). Como en el caso de la formación del FeVO₄, en un determinado valor de log p O₂ se invierte el comportamiento anterior y la presión parcial de equilibrio de VO₂ sobre las fases condensadas es mayor que la presión parcial de equilibrio de VO₂ requerida para favorecer la formación de CrVO₄ (s).

Los valores de log p O₂ en el que se ve favorecida la formación de CrVO₄ (s) varía con la temperatura y puede observarse que dicho valor es aproximadamente -10.5 a 500°C y -2 a 1000°C, que son valores un poco más elevados que los necesarios para la formación de FeVO₄.

A valores de log p O₂ donde se forma la interfase V₂O₄ (s)-V₂O₅ (s) ó superiores, se mantiene constante la diferencia entre el valor de log p VO₂ en equilibrio con la fase condensada de óxidos de vanadio y la de equilibrio para la formación de CrVO₄ (s); dicha diferencia es a 500°C de 0.8985, y a 1000°C de 0.0263. Debido a que la diferencia entre las presiones parciales de VO₂ antes mencionadas son menores que en el caso de la formación de FeVO₄, puede considerarse que la formación de CrVO₄ (s) es menos favorecida bajo esas circunstancias.

El valor máximo de log p VO₂ a 500°C es poco menos de -22, y a 1000°C aproximadamente -9.8, y este valor no variará independientemente del óxido metálico que se considere.

La Tabla 5-34 presenta las reacciones químicas consideradas en el caso de que la fase gaseosa de CrO₃ reaccione con óxidos de vanadio en fase condensada. Entre la Figura 5-71 y la Figura 5-76 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Cr-V-O entre las temperaturas de 500°C y 1000°C pero esta vez el eje Y representa la presión parcial de CrO₃, de tal forma que se representen las presiones parciales de equilibrio del CrO₃ sobre óxidos metálicos y óxidos de vanadio condensados, en este caso las reacciones 2, 3 y 4 de la Tabla 5-34. Puede observarse que dichas reacciones también se ven favorecidas termodinámicamente al tener un valor alto de log K en toda la gama de temperaturas en las que se presenta dicho valor.

Tabla 5-34 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | 2 V ₂ O _{4(s)} + O ₂ = 2 V ₂ O _{5(s)} | 7.1136 | 5.0219 | 3.50178 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 2 | 4 CrO ₃ = 2 Cr ₂ O _{3(s)} + 3 O ₂ | 61.0831 | 52.7177 | 46.0991 | 40.7363 | 36.3065 | 32.5887 |
| 3 | V ₂ O _{4(s)} + 2 CrO ₃ = 2 CrVO ₄ (s) + O ₂ | 35.8953 | 30.4517 | 26.1270 | 22.6077 | 19.6874 | 17.2247 |
| 4 | 2 V ₂ O _{5(s)} + 4 CrO ₃ = 4 CrVO ₄ (s) + 3 O ₂ | 64.6770 | 55.8816 | 48.7523 | 42.4124 | 37.1430 | 32.6939 |

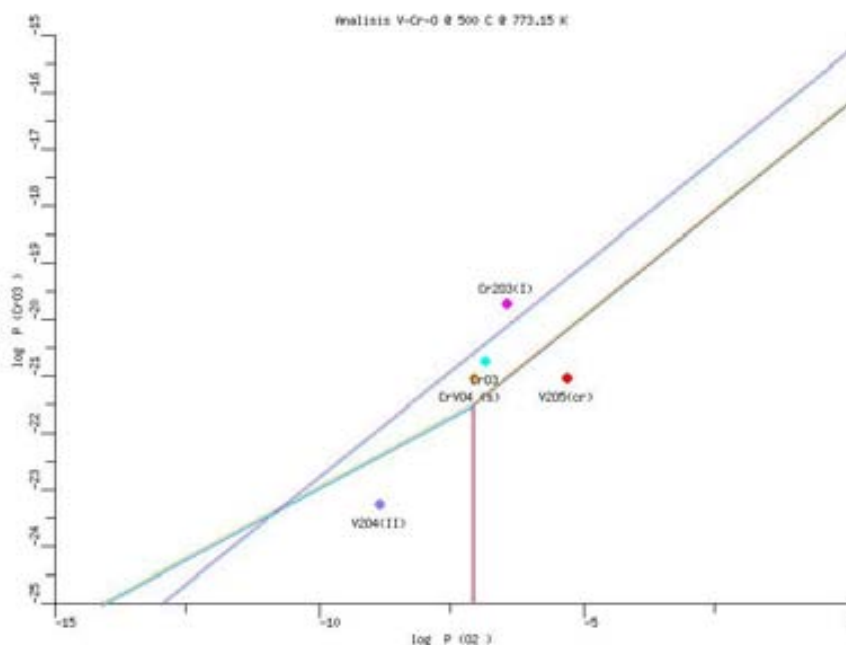


Figura 5-71 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO₄.

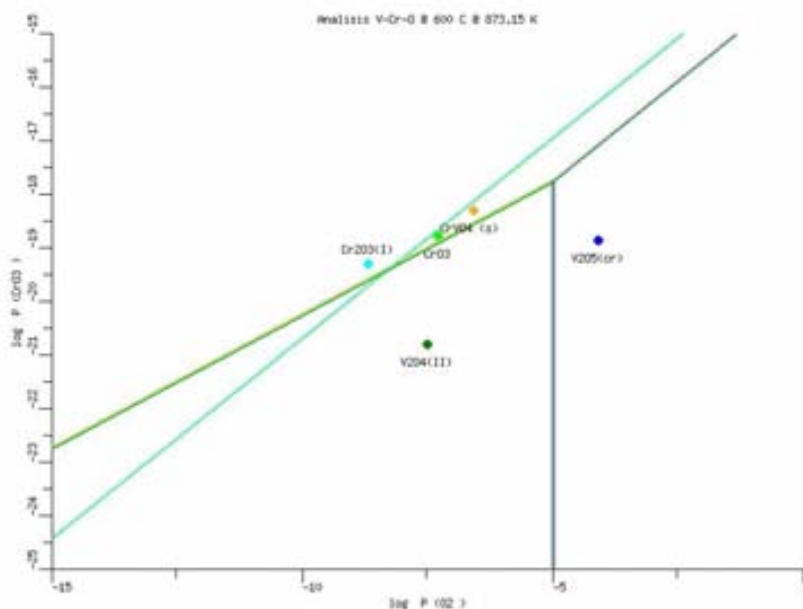


Figura 5-72 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO₄.

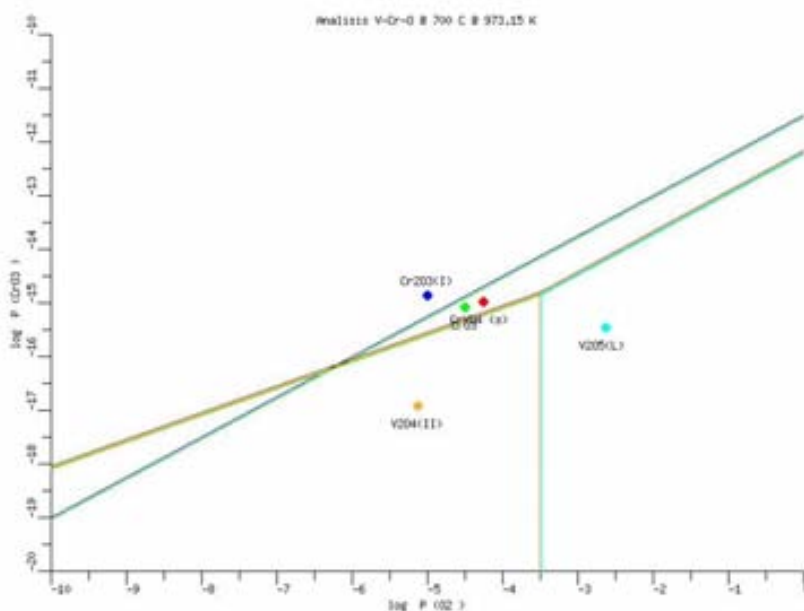


Figura 5-73 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO₄.

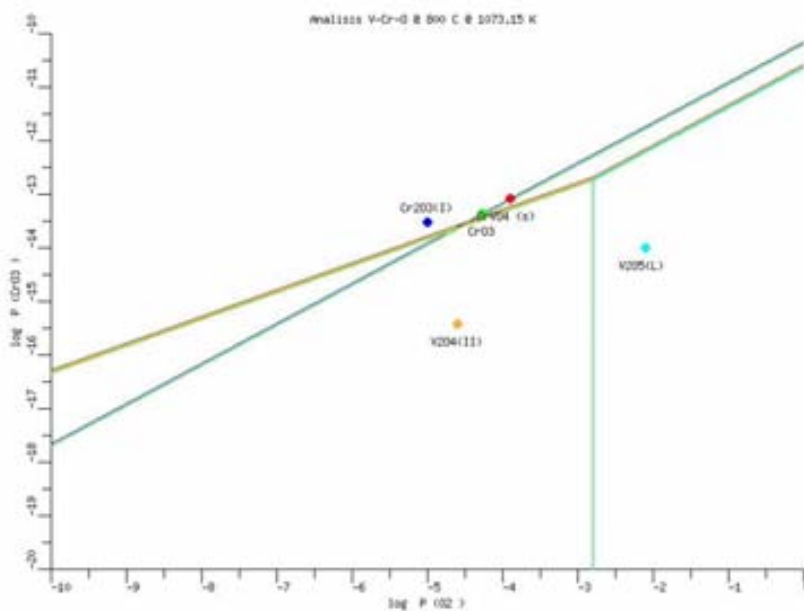


Figura 5-74 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO₄.

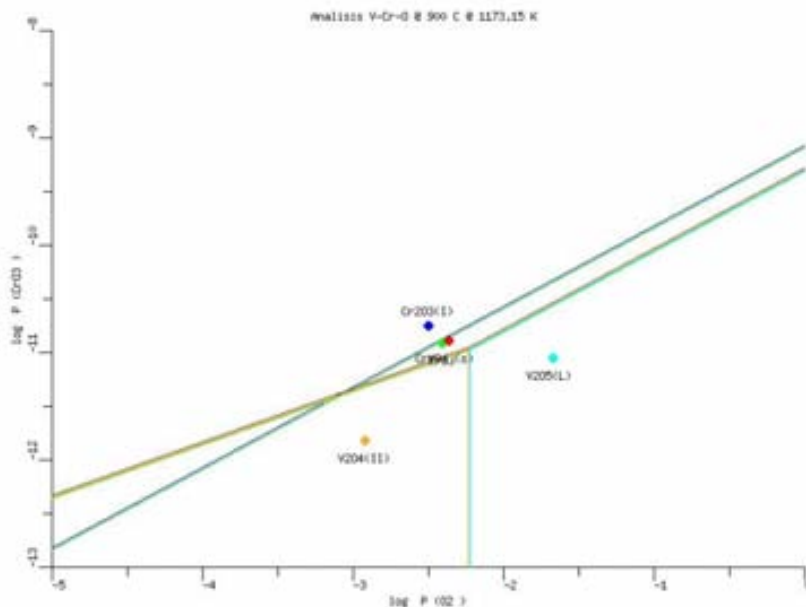


Figura 5-75 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO_4 .

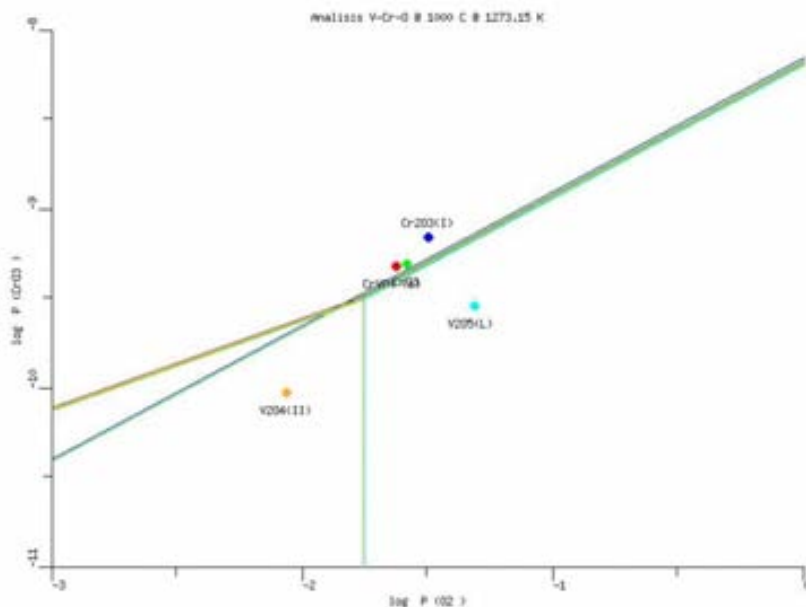


Figura 5-76 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de CrO_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de CrVO_4 .

De manera similar a los diagramas presentados anteriormente del sistema Cr-V-O puede observarse que a valores de $\log p_{O_2}$ muy bajos, la presión parcial de equilibrio de CrO_3 para la formación de $CrVO_4(s)$ es mayor que la presión parcial de equilibrio de CrO_3 sobre el $Cr_2O_3(s)$. Nuevamente hasta un determinado valor de $\log p_{O_2}$ se invierte dicho comportamiento y la presión parcial de equilibrio de CrO_3 sobre el $Cr_2O_3(s)$ es mayor que la presión parcial de equilibrio de CrO_3 requerida para favorecer la formación de $CrVO_4(s)$.

Los valores de $\log p_{O_2}$ en el que se ve favorecida la formación de $CrVO_4(s)$ se incrementan de manera directamente proporcional a la temperatura teniendo un valor de aproximadamente -11 a $500^\circ C$ y -1.9 a $1000^\circ C$. El valor máximo de $\log p_{CrO_3}$ en el que se comienza a favorecer la formación de $CrVO_4(s)$ a $500^\circ C$ es cerca de -23.5, y a $1000^\circ C$ aproximadamente -9.6. En este caso el valor de $\log p_{CrO_3}$ se va incrementando con el valor de $\log p_{O_2}$.

A valores de $\log p_{O_2}$ en el que se encuentra la interfase $V_2O_4(s)$ - $V_2O_5(s)$ ó superiores, se mantiene constante la diferencia entre el valor de $\log p_{CrO_3}$ en equilibrio con el $Cr_2O_3(s)$ y la de equilibrio para la formación de $CrVO_4(s)$; dicha diferencia es a $500^\circ C$ de 0.8985, y a $1000^\circ C$ de 0.0263, iguales a las diferencias de presiones parciales de VO_2 .

5.3.3. Formación de $AlVO_4$

Entre la Figura 5-77y la Figura 5-82 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Al-V-O, en el que se presenta la presión parcial de equilibrio de VO_2 para la formación de $AlVO_4$, y también en equilibrio con los óxidos de vanadio en su fase condensada $V_2O_4(s)$, y $V_2O_5(s)$.

La Tabla 5-35 presenta las reacciones químicas consideradas para la generación de los diagramas y se incluyen los valores de $\log K$ para cada temperatura. De acuerdo con la Tabla 5-35 es muy notorio que los valores de $\log K$ para las reacciones 1 y 4 son los más elevados a todas las temperaturas y corresponden a la condensación de VO_2 en $V_2O_5(s)$, y la formación de $AlVO_4(s)$ a partir de VO_2 y $Al_2O_3(s)$. Entre estas dos reacciones, termodinámicamente es un poco más viable la reacción 4, aunque las condiciones ideales para la formación de $AlVO_4(s)$ la indican los diagramas de estabilidad de fases.

Tabla 5-35 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O y su respectivo valor de $\log K$ a temperaturas entre $500^\circ C$ y $1000^\circ C$.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|---|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | $4 VO_2 + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 95.3879 | 78.8914 | 65.9851 | 56.0712 | 47.8977 | 41.0500 |
| 2 | $2 VO_2 = V_2O_4(s)$ | 44.1372 | 36.9348 | 31.2417 | 26.6341 | 22.8330 | 19.6473 |
| 3 | $2 V_2O_4(s) + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 4 | $2 Al_2O_3(s) + 4 VO_2 + O_2 = 4 AlVO_4(s)$ | 105.2642 | 89.8903 | 77.7118 | 67.8330 | 59.6642 | 52.8015 |

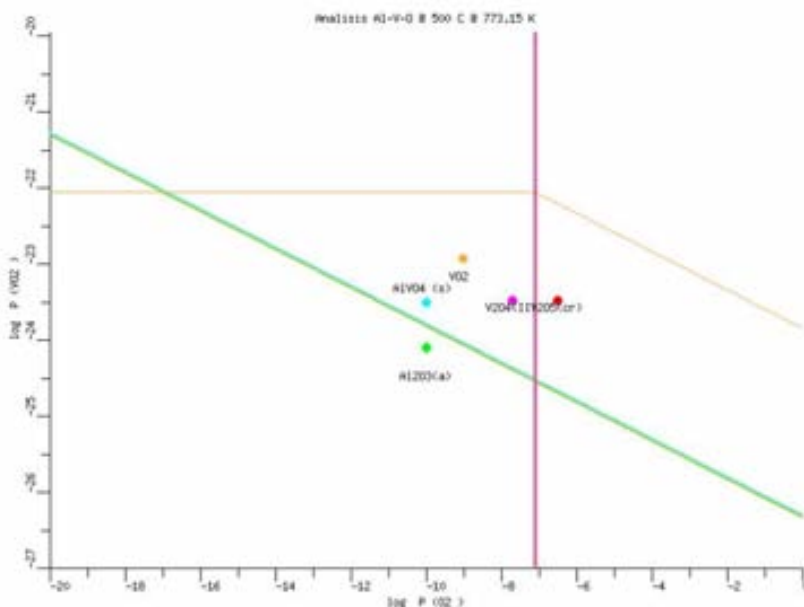


Figura 5-77 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Al₂O₃ (s) para la formación de AlVO₄.

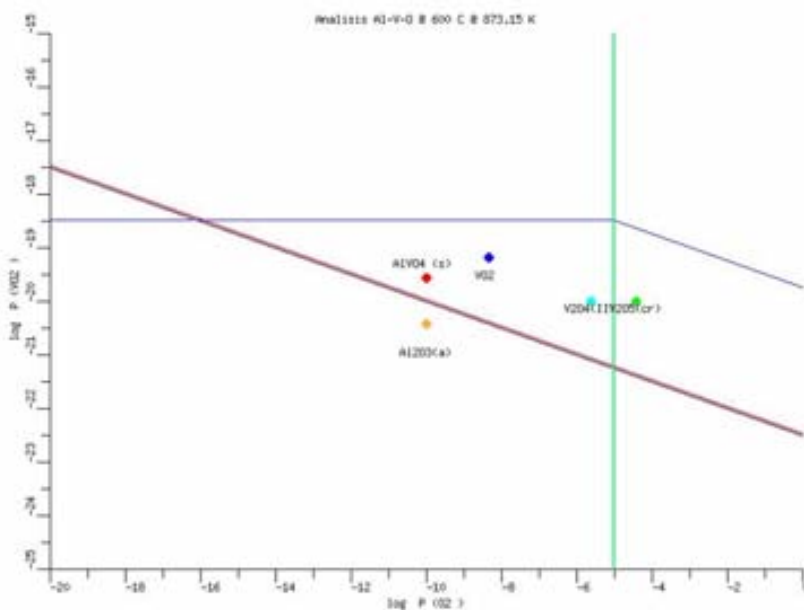


Figura 5-78 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Al₂O₃ (s) para la formación de AlVO₄.

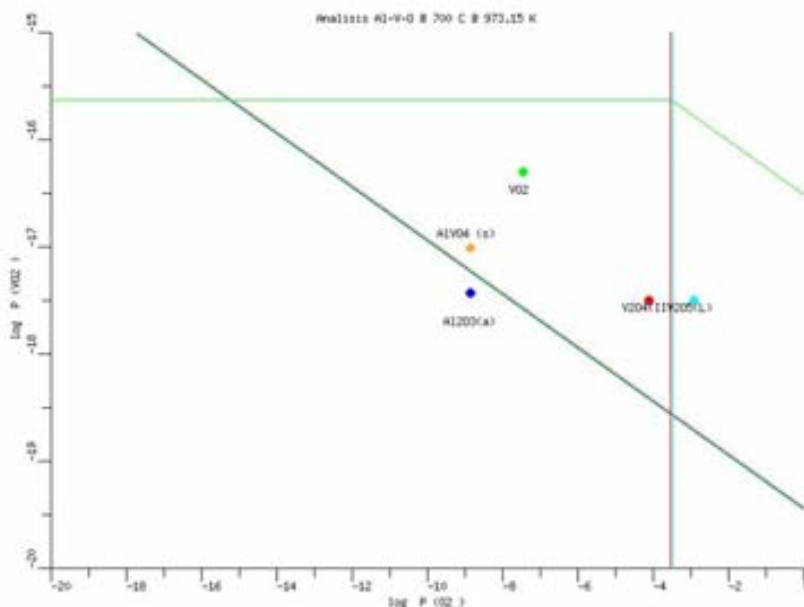


Figura 5-79 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Al₂O₃ (s) para la formación de AlVO₄.

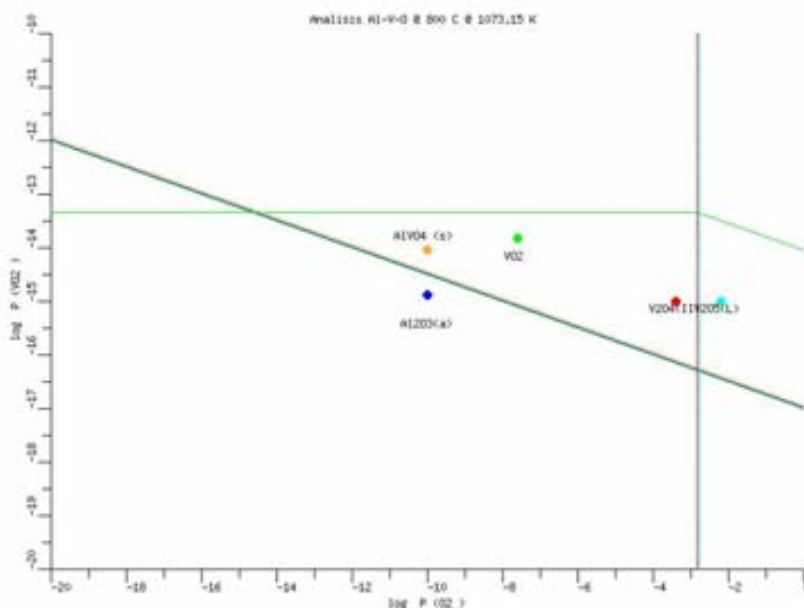


Figura 5-80 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Al₂O₃ (s) para la formación de AlVO₄.

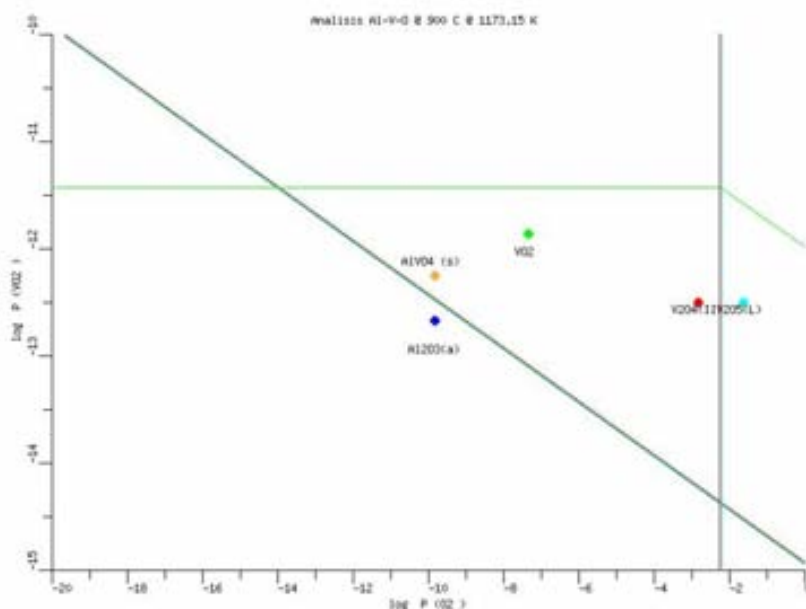


Figura 5-81 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Al₂O₃ (s) para la formación de AlVO₄.

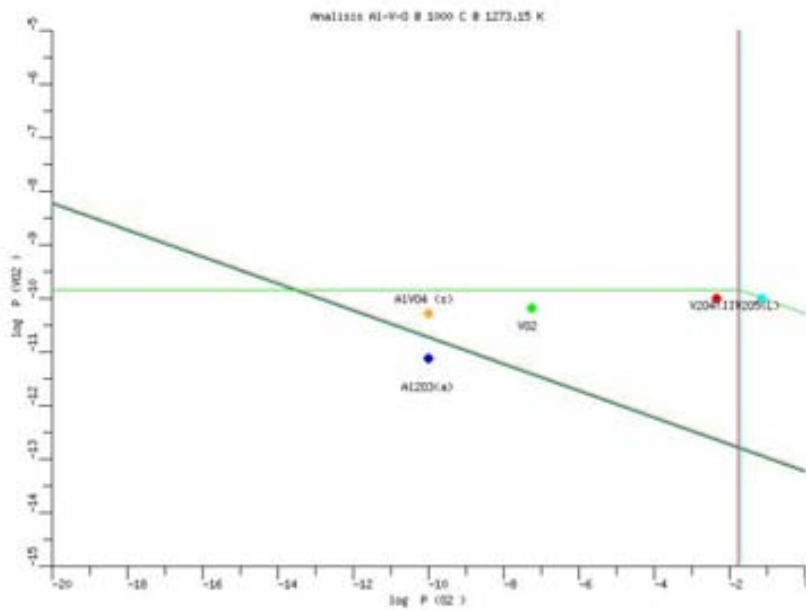


Figura 5-82 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con Al₂O₃ (s) para la formación de AlVO₄.

Puede observarse que a valores de $\log p_{O_2}$ muy bajos, la presión parcial de equilibrio de VO_2 para la formación de $AlVO_4(s)$ es mayor que la presión parcial de equilibrio de VO_2 sobre las fases condensadas $V_2O_4(s)$ y $V_2O_5(s)$. Como en el caso de la formación del $FeVO_4$ y $CrVO_4$, a un determinado valor de $\log p_{O_2}$ se invierte el comportamiento anterior y la presión parcial de equilibrio de VO_2 sobre las fases condensadas es mayor que la presión parcial de equilibrio de VO_2 requerida para favorecer la formación de $AlVO_4(s)$.

Los valores de $\log p_{O_2}$ en el que se ve favorecida la formación de $AlVO_4(s)$ en esta ocasión también varía con la temperatura y puede observarse que dicho valor es aproximadamente -17 a $500^\circ C$ y -13.5 a $1000^\circ C$, que son valores mucho menores que los necesarios para la formación de $FeVO_4$ y $CrVO_4$, lo que indica que la formación de $AlVO_4(s)$ se ve favorecida en un rango mas amplio de valores de $\log p_{O_2}$ que los vanadatos mencionados anteriormente.

De manera similar que en la formación de $FeVO_4$ y $CrVO_4$ esta vez también a valores de $\log p_{O_2}$ donde se forma la interfase $V_2O_4(s)$ - $V_2O_5(s)$ ó mayores, se mantiene constante la diferencia entre el valor de $\log p_{VO_2}$ en equilibrio con la fase condensada de óxidos de vanadio y la de equilibrio para la formación de $AlVO_4(s)$; dicha diferencia es a $500^\circ C$ de 2.4690, y a $1000^\circ C$ de 2.9379. Es evidente que en este caso la diferencia de presiones parciales de equilibrio de VO_2 incrementa con la temperatura, justo al contrario de lo que sucede en el caso de la formación de $FeVO_4$ y $CrVO_4$, además la diferencia entre las presiones parciales de VO_2 antes mencionadas son mucho mayores que en los casos anteriores, puede considerarse que la formación de $AlVO_4(s)$ es mucho más favorecida bajo esas circunstancias que la formación de $FeVO_4$ y $CrVO_4$.

La Tabla 5-36 presenta las reacciones químicas consideradas en el caso de que la fase gaseosa de Al_2O_3 reaccione con óxidos de vanadio en fase condensada. Entre la Figura 5-83 y la Figura 5-88 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Al-V-O entre las temperaturas de $500^\circ C$ y $1000^\circ C$ en las que el eje Y representa la presión parcial de Al_2O_3 , de tal forma que se representen las presiones parciales de equilibrio del Al_2O_3 sobre el $Al_2O_3(s)$ y óxidos de vanadio condensados, en este caso las reacciones 1, 3 y 4 de la Tabla 5-36. Puede observarse que dichas reacciones también se ven favorecidas termodinámicamente al tener un valor alto de $\log K$ en toda la gama de temperaturas en las que se presenta dicho valor. En este caso, es importante señalar que termodinámicamente se ve mayor favorecida la reacción entre el Al_2O_3 y el $V_2O_4(s)$ que con el $V_2O_5(s)$ para la formación de $AlVO_4$.

Tabla 5-36 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O y su respectivo valor de $\log K$ a temperaturas entre $500^\circ C$ y $1000^\circ C$.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|---|----------|----------|----------|---------|---------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | $2 Al_2O_3 + 2 V_2O_4(s) + O_2 = 4 AlVO_4(s)$ | 141.8444 | 123.4713 | 108.8707 | 96.9886 | 87.1304 | 78.8198 |
| 2 | $2 V_2O_4(s) + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 3 | $Al_2O_3 = Al_2O_3(s)$ | 62.4273 | 53.7253 | 46.8211 | 41.2119 | 36.5661 | 32.6564 |
| 4 | $V_2O_5(s) + Al_2O_3 = 2 AlVO_4(s)$ | 67.3654 | 59.2247 | 52.6845 | 47.0928 | 42.4493 | 38.5322 |

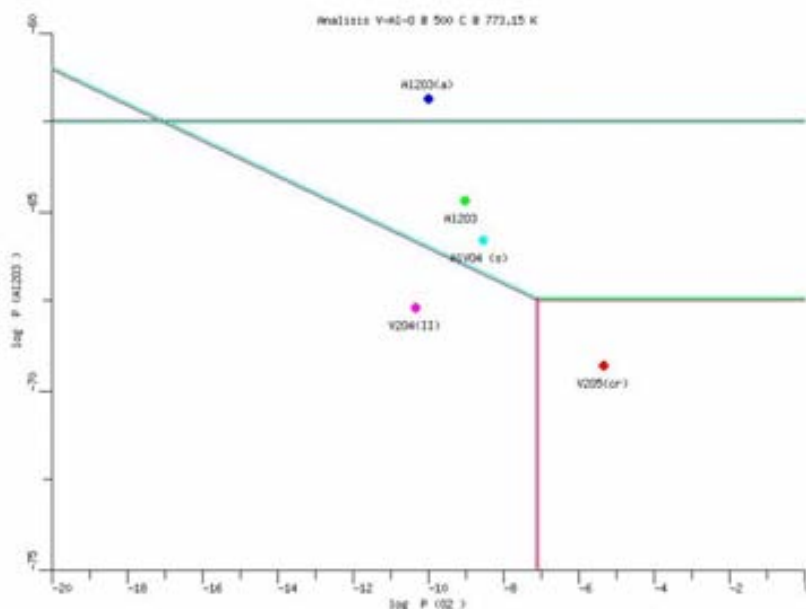


Figura 5-83 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al_2O_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO_4 .

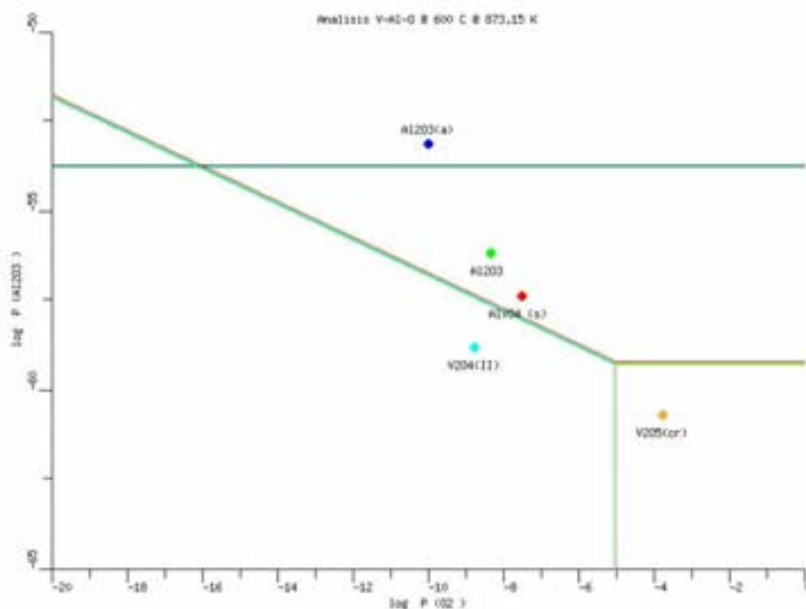


Figura 5-84 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al_2O_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO_4 .

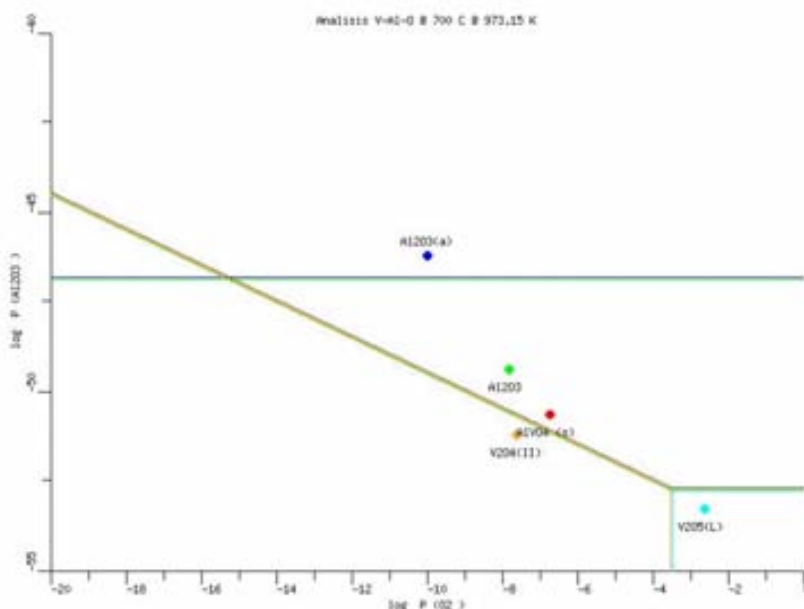


Figura 5-85 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al_2O_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO_4 .

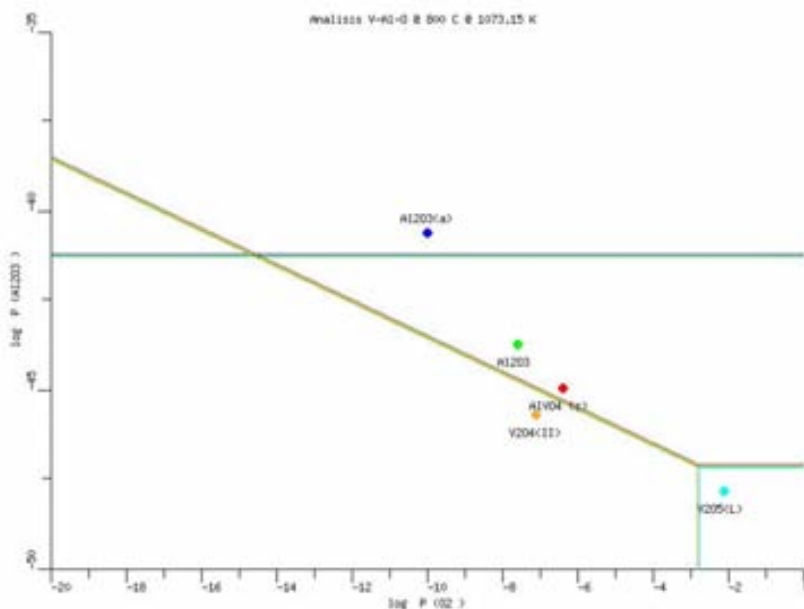


Figura 5-86 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al_2O_3 que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO_4 .

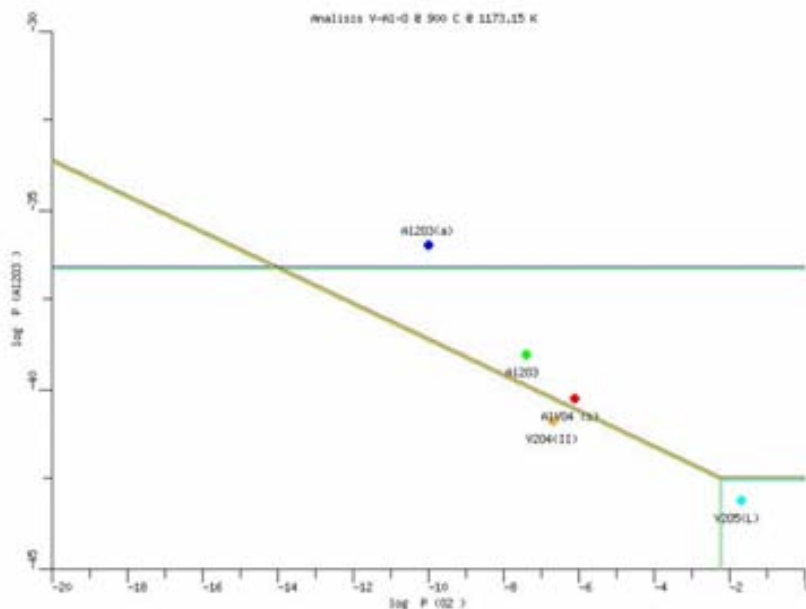


Figura 5-87 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al₂O₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO₄.

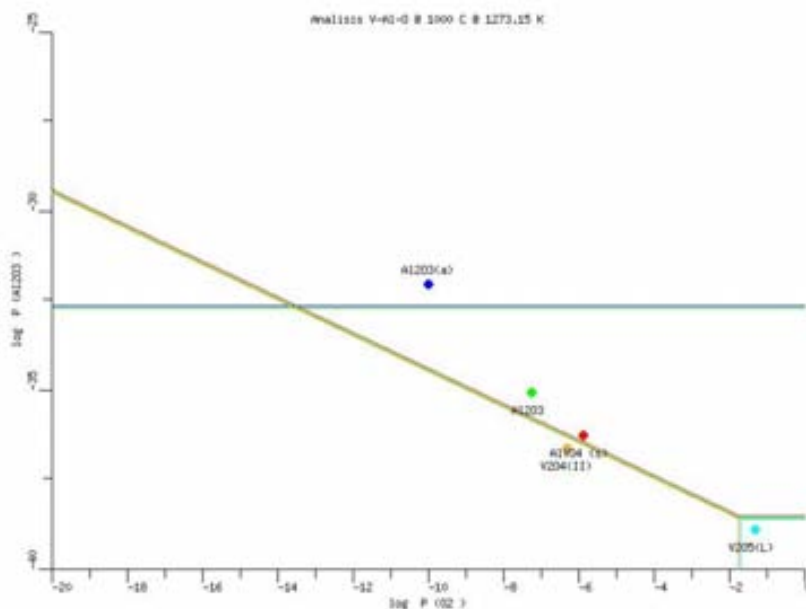


Figura 5-88 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de Al₂O₃ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de AlVO₄.

De manera similar a los diagramas presentados anteriormente del sistema Al-V-O puede observarse que a valores de $\log p_{O_2}$ muy bajos, la presión parcial de equilibrio de Al_2O_3 para la formación de $AlVO_4(s)$ es mayor que la presión parcial de equilibrio de Al_2O_3 sobre el $Al_2O_3(s)$. Nuevamente hasta un determinado valor de $\log p_{O_2}$ se invierte dicho comportamiento y la presión parcial de equilibrio de Al_2O_3 sobre el $Al_2O_3(s)$ es mayor que la presión parcial de equilibrio de Al_2O_3 requerida para favorecer la formación de $AlVO_4(s)$.

Los valores de $\log p_{O_2}$ en el que se ve favorecida la formación de $AlVO_4(s)$ se incrementan de manera directamente proporcional a la temperatura teniendo un valor de aproximadamente -17 a $500^\circ C$ y -13.5 a $1000^\circ C$. El valor máximo de $\log p_{Al_2O_3}$ en el que se comienza a favorecer la formación de $AlVO_4(s)$ a $500^\circ C$ es cerca de -62.5, y a $1000^\circ C$ aproximadamente -32.7. En este caso el valor de $\log p_{Al_2O_3}$ se va disminuyendo con el valor de $\log p_{O_2}$, hasta el valor de $\log p_{O_2}$ el que se encuentra la interfase $V_2O_4(s)$ - $V_2O_5(s)$ a partir del cual se mantiene constante. La diferencia entre el valor de $\log p_{Al_2O_3}$ en equilibrio con el $Al_2O_3(s)$ y en equilibrio para la formación de $AlVO_4(s)$ es a $500^\circ C$ de 4.9381, y a $1000^\circ C$ de 5.8758, dicha diferencia de valores se va incrementando con la temperatura lo que favorece más la formación de $AlVO_4(s)$.

5.3.4. Formación de $Ni_3V_2O_8$

Entre la Figura 5-89 y la Figura 5-94 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Ni-V-O, en el que se presenta la presión parcial de equilibrio de VO_2 para la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$, y también en equilibrio con los óxidos de vanadio en su fase condensada $V_2O_4(s)$, y $V_2O_5(s)$.

La Tabla 5-37 presenta las reacciones químicas consideradas para la generación de los diagramas y se incluyen los valores de $\log K$ para cada temperatura. De acuerdo con la Tabla 5-37 es muy notorio que los valores de $\log K$ para las reacciones 1 y 4 son los más elevados a todas las temperaturas y corresponden a la condensación de VO_2 en $V_2O_5(s)$, y la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ a partir de VO_2 y $NiO(s)$. Entre estas dos reacciones, termodinámicamente es un poco más viable la reacción 4, aunque las condiciones ideales para la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ la indican los diagramas de estabilidad de fases.

Tabla 5-37 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O y su respectivo valor de $\log K$ a temperaturas entre $500^\circ C$ y $1000^\circ C$.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|--|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | $4 VO_2 + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 95.3879 | 78.8914 | 65.9851 | 56.0712 | 47.8977 | 41.0500 |
| 2 | $2 VO_2 = V_2O_4(s)$ | 44.1372 | 36.9348 | 31.2417 | 26.6341 | 22.8330 | 19.6473 |
| 3 | $2 V_2O_4(s) + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 4 | $6 NiO (cr-c) + 4 VO_2 + O_2 = 2 Ni_3V_2O_8 (s)$ | 103.2370 | 85.5383 | 71.5380 | 60.2075 | 50.8612 | 43.0235 |

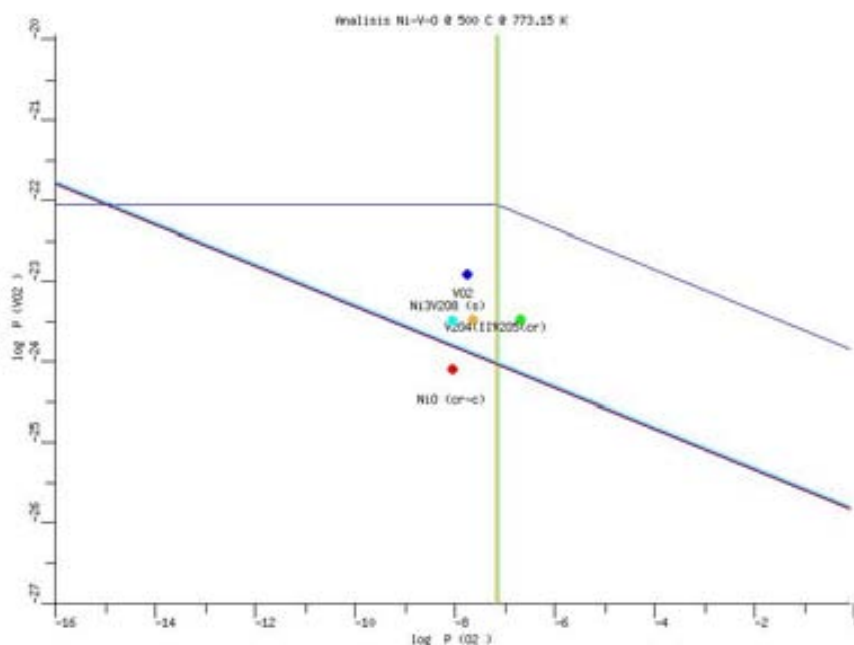


Figura 5-89 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con NiO_(s) para la formación de Ni₃V₂O₈.

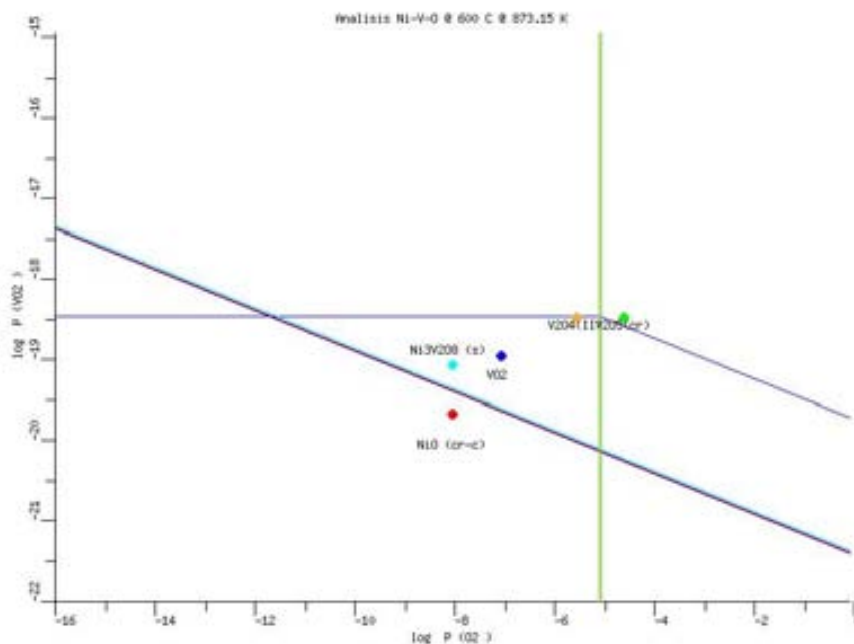


Figura 5-90 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con NiO_(s) para la formación de Ni₃V₂O₈.

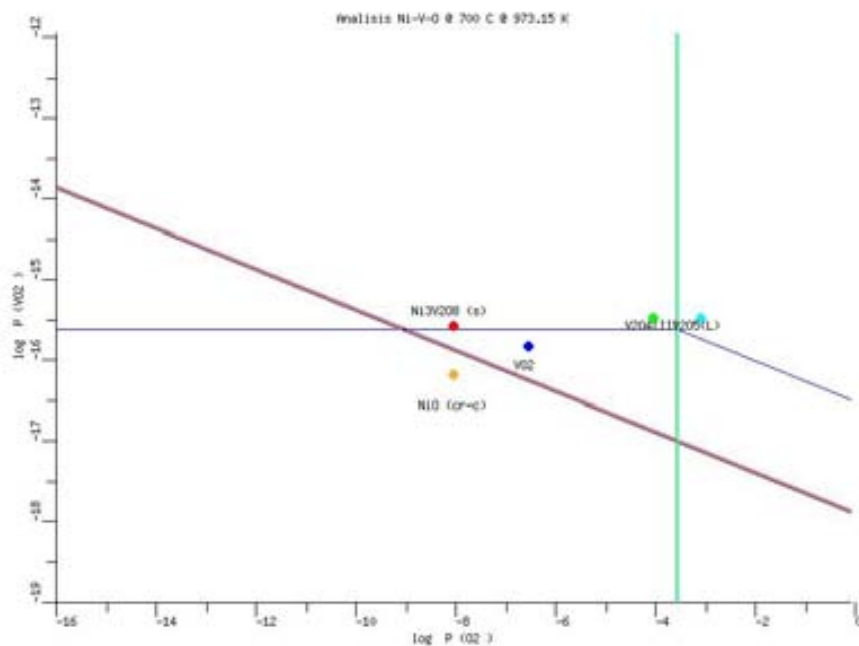


Figura 5-91 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con NiO (s) para la formación de Ni₃V₂O₈.

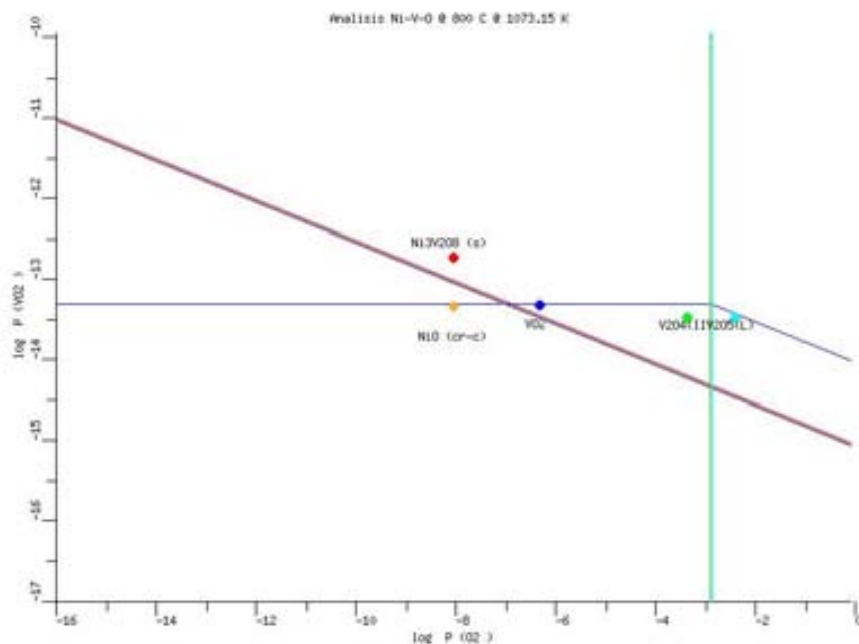


Figura 5-92 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con NiO (s) para la formación de Ni₃V₂O₈.

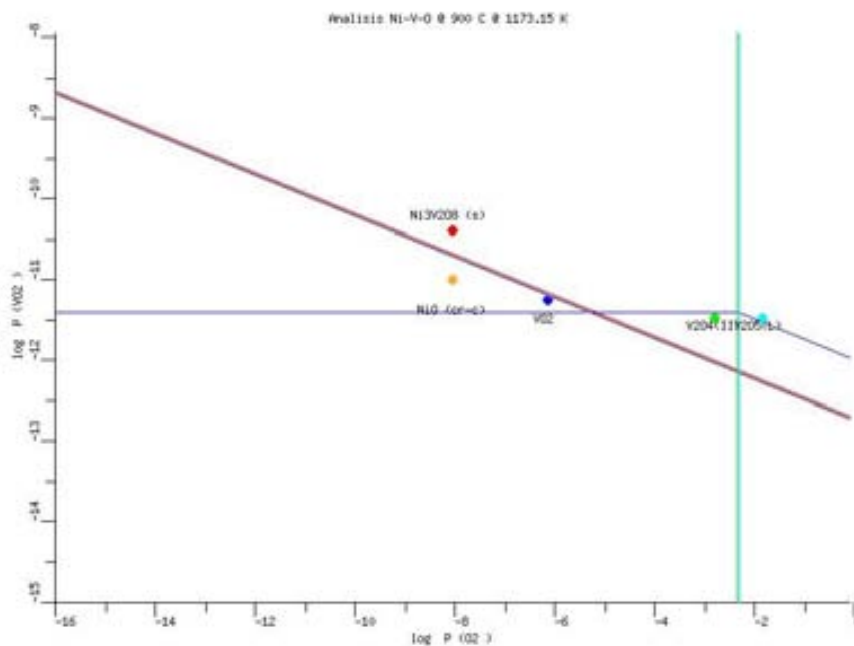


Figura 5-93 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con NiO_(s) para la formación de Ni₃V₂O₈.

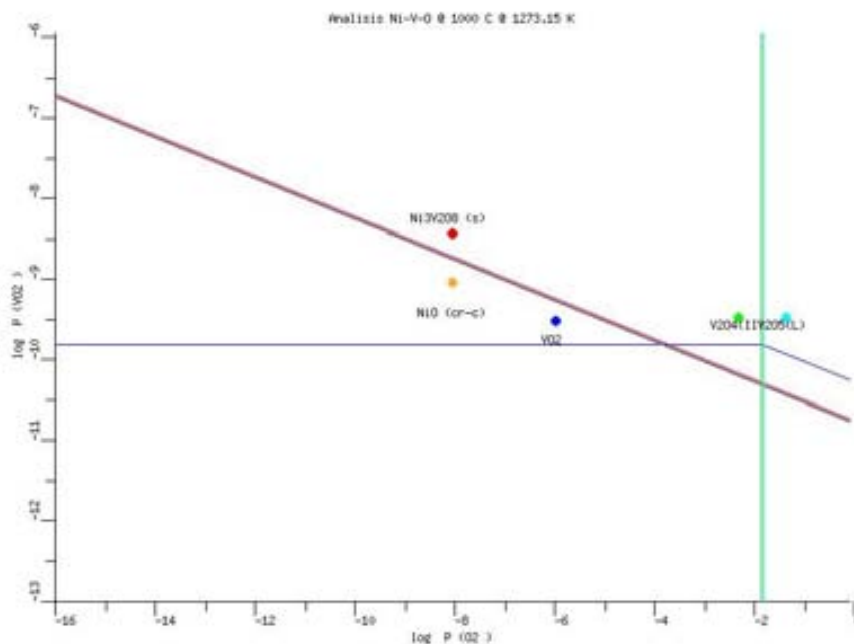


Figura 5-94 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con NiO_(s) para la formación de Ni₃V₂O₈.

Puede observarse que a valores de $\log p_{O_2}$ muy bajos, la presión parcial de equilibrio de VO_2 para la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ es mayor que la presión parcial de equilibrio de VO_2 sobre las fases condensadas $V_2O_4(s)$ y $V_2O_5(s)$. Como en el caso de la formación de los vanadatos de Fe, Cr y Al, a un determinado valor de $\log p_{O_2}$ se invierte el comportamiento anterior y la presión parcial de equilibrio de VO_2 sobre las fases condensadas es mayor que la presión parcial de equilibrio de VO_2 requerida para favorecer la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$.

Los valores de $\log p_{O_2}$ en el que se ve favorecida la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ en esta ocasión también varía con la temperatura y puede observarse que dicho valor es aproximadamente -15 a $500^\circ C$ que es un valor un poco menor que en el caso de la formación de $FeVO_4$ y -3.5 a $1000^\circ C$ que es un valor un poco mayor que en el caso de la formación de $FeVO_4$, lo que indica que la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ tiene comportamientos diferentes en todo el rango de temperaturas; es decir, la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ se ve favorecida a bajas temperaturas de acuerdo a los valores de $\log p_{O_2}$ que requiere.

A valores de $\log p_{O_2}$ donde se forma la interfase $V_2O_4(s)-V_2O_5(s)$ ó mayores, se mantiene constante la diferencia entre el valor de $\log p_{VO_2}$ en equilibrio con la fase condensada de óxidos de vanadio y la de equilibrio para la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$; dicha diferencia es a $500^\circ C$ de 1.9623, y a $1000^\circ C$ de 0.4934. Es evidente que en este caso la diferencia de presiones parciales de equilibrio de VO_2 disminuye con la temperatura.

La Tabla 5-38 presenta las reacciones químicas consideradas en el caso de que la fase gaseosa de NiO reaccione con óxidos de vanadio en fase condensada. Entre la Figura 5-95 y la Figura 5-100 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Ni-V-O entre las temperaturas de $500^\circ C$ y $1000^\circ C$ en las que el eje Y representa la presión parcial de NiO , de tal forma que se representen las presiones parciales de equilibrio del NiO sobre el $NiO(s)$ y óxidos de vanadio condensados, en este caso las reacciones 2, 3 y 4 de la Tabla 5-38. Puede observarse que dichas reacciones también se ven favorecidas termodinámicamente al tener un valor alto de $\log K$ en toda la gama de temperaturas en las que se presenta dicho valor. En este caso, es importante señalar que termodinámicamente se ve mayor favorecida la reacción entre el NiO y el $V_2O_4(s)$ que entre el $V_2O_5(s)$ para la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$.

Tabla 5-38 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O y su respectivo valor de $\log K$ a temperaturas entre $500^\circ C$ y $1000^\circ C$.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|---|----------|----------|------------|----------|---------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | $2 V_2O_{4(s)} + O_2 = 2 V_2O_{5(s)}$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.50178309 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 2 | $6 NiO + 2 V_2O_{4(s)} + O_2 = 2 Ni_3V_2O_8(s)$ | 181.3003 | 152.7215 | 130.084071 | 111.7320 | 96.5660 | 83.8272 |
| 3 | $NiO = NiO(s)$ | 27.7229 | 23.5088 | 20.1715788 | 17.4654 | 15.2285 | 13.3497 |
| 4 | $V_2O_{5(s)} + 3 NiO = Ni_3V_2O_8(s)$ | 87.0934 | 73.8498 | 63.2911439 | 54.4645 | 47.1671 | 41.0359 |

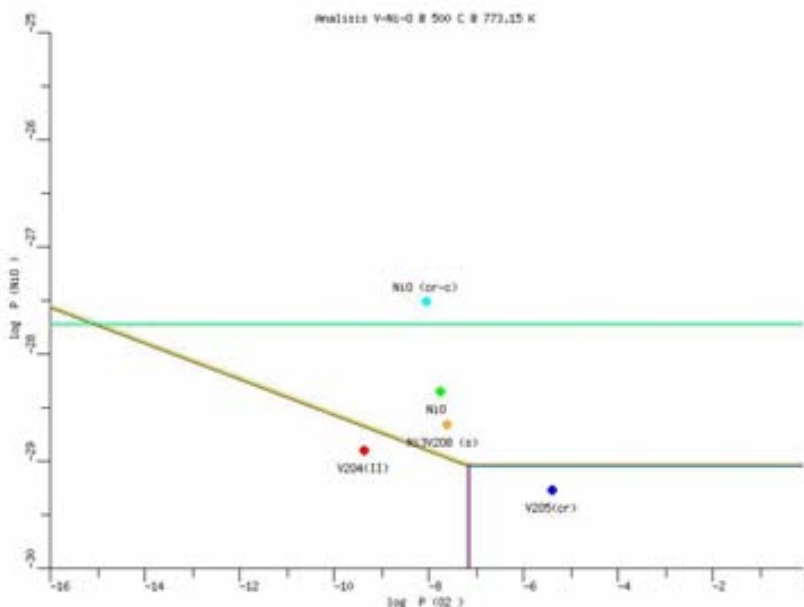


Figura 5-95 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de $Ni_3V_2O_8$.

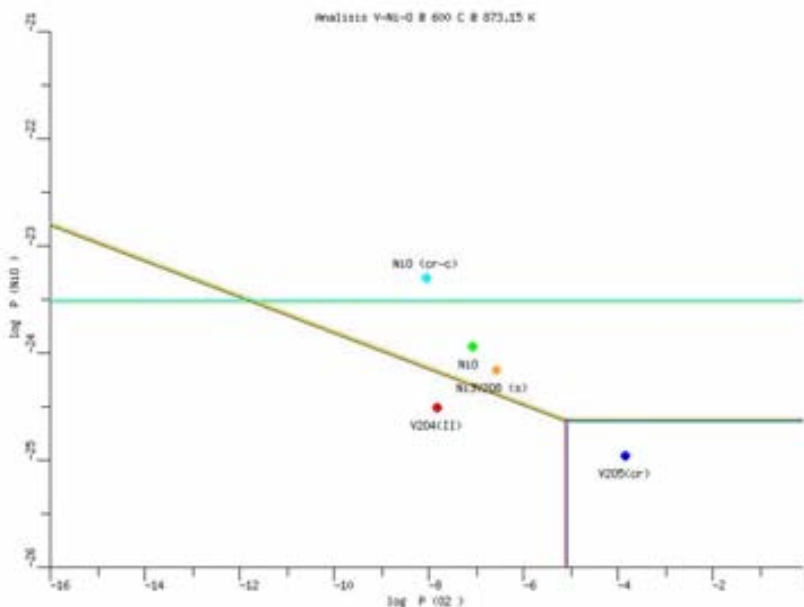


Figura 5-96 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de $Ni_3V_2O_8$.

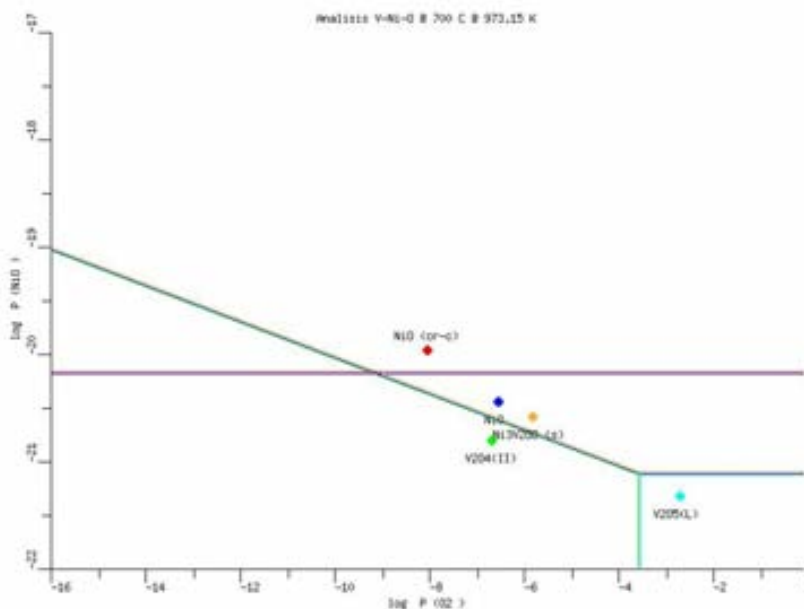


Figura 5-97 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de $Ni_3V_2O_8$.

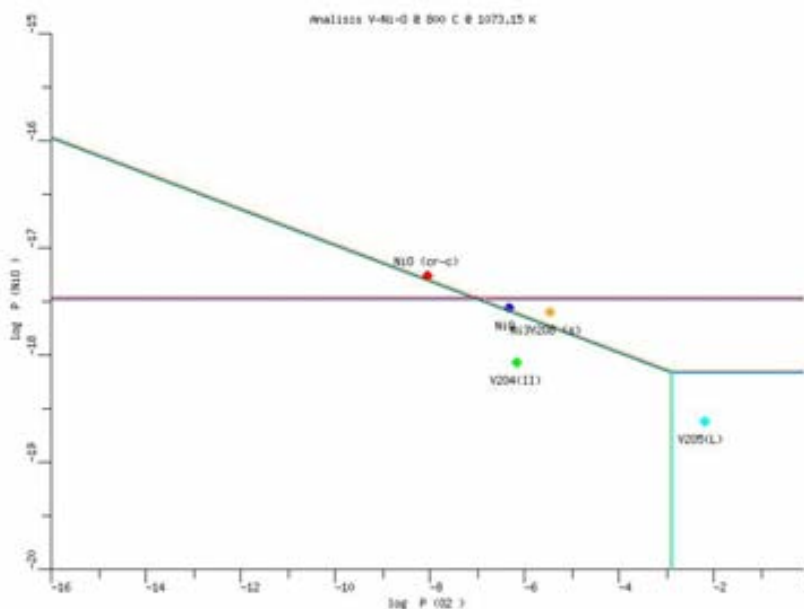


Figura 5-98 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de $Ni_3V_2O_8$.

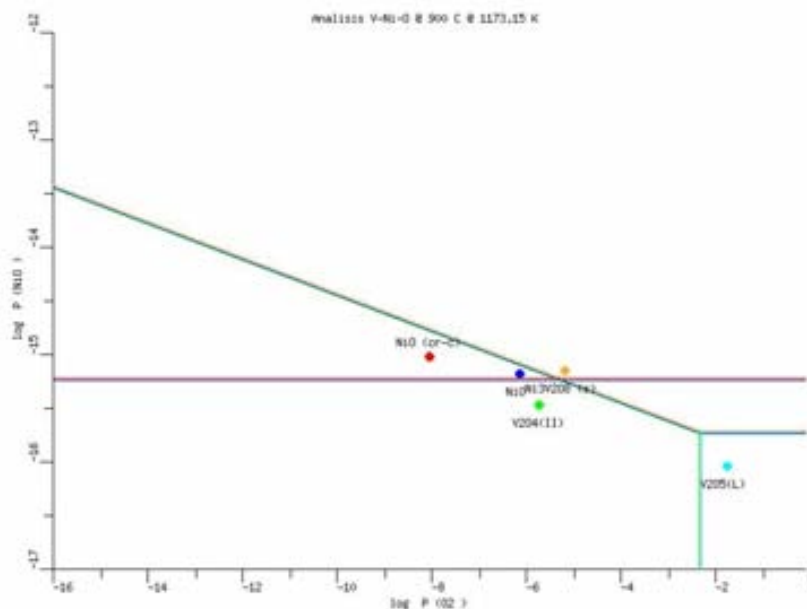


Figura 5-99 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de Ni₃V₂O₈.

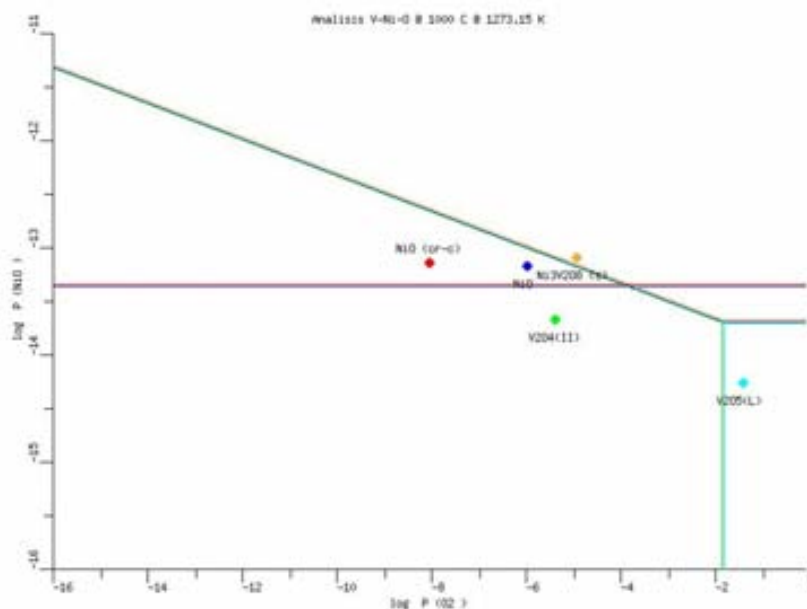


Figura 5-100 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de NiO que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de Ni₃V₂O₈.

De manera similar a los diagramas presentados anteriormente del sistema Ni-V-O puede observarse que a valores de $\log p_{O_2}$ muy bajos, la presión parcial de equilibrio de Al_2O_3 para la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ es mayor que la presión parcial de equilibrio de NiO sobre el NiO (s). Nuevamente hasta un determinado valor de $\log p_{O_2}$ se invierte dicho comportamiento y la presión parcial de equilibrio de NiO sobre el NiO (s) es mayor que la presión parcial de equilibrio de NiO requerida para favorecer la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$.

Los valores de $\log p_{O_2}$ en el que se ve favorecida la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ se incrementan de manera directamente proporcional a la temperatura teniendo un valor de aproximadamente -15 a 500°C y -3.5 a 1000°C. El valor máximo de $\log p_{NiO}$ en el que se comienza a favorecer la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ a 500°C es de -27.7229, y a 1000°C de -13.3497. En este caso el valor de $\log p_{NiO}$ se va disminuyendo con el valor de $\log p_{O_2}$, hasta el valor de $\log p_{O_2}$ el que se encuentra la interfase $V_2O_4(s)$ - $V_2O_5(s)$ a partir del cual se mantiene constante. La diferencia entre el valor de $\log p_{NiO}$ en equilibrio con el NiO (s) y en equilibrio para la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$ es a 500°C de 1.3082, y a 1000°C de 0.3289, dicha diferencia de valores se va disminuyendo con la temperatura evita la formación de $Ni_3V_2O_8(s)$.

5.3.5. Formación de SiV_2O_7

Entre la Figura 5-101 y la Figura 5-106 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Si-V-O, en el que se presenta la presión parcial de equilibrio de VO_2 para la formación de $SiV_2O_7(s)$, y también en equilibrio con los óxidos de vanadio en su fase condensada $V_2O_4(s)$, y $V_2O_5(s)$.

La Tabla 5-39 presenta las reacciones químicas consideradas para la generación de los diagramas y se incluyen los valores de $\log K$ para cada temperatura. De acuerdo con la Tabla 5-39 es muy notorio que los valores de $\log K$ para las reacciones 1 y 4 son los más elevados a todas las temperaturas y corresponden a la condensación de VO_2 en $V_2O_5(s)$, y la formación de $SiV_2O_7(s)$ a partir de VO_2 y $SiO_2(s)$, mismos que muestran poca diferencia entre dichos valores de $\log K$ lo cual indica que las líneas de estabilidad en los diagramas de fases estarán muy cercanos.

Tabla 5-39 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O y su respectivo valor de $\log K$ a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | $4 VO_2 + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 95.3879 | 78.8914 | 65.9851 | 56.0712 | 47.8977 | 41.0500 |
| 2 | $2 VO_2 = V_2O_4(s)$ | 44.1372 | 36.9348 | 31.2417 | 26.6341 | 22.8330 | 19.6473 |
| 3 | $2 V_2O_4(s) + O_2 = 2 V_2O_5(s)$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 4 | $2 SiO_2(s) + 4 VO_2 + O_2 = 2 SiV_2O_7(s)$ | 95.3529 | 78.9751 | 66.1664 | 55.9748 | 47.7616 | 41.0735 |

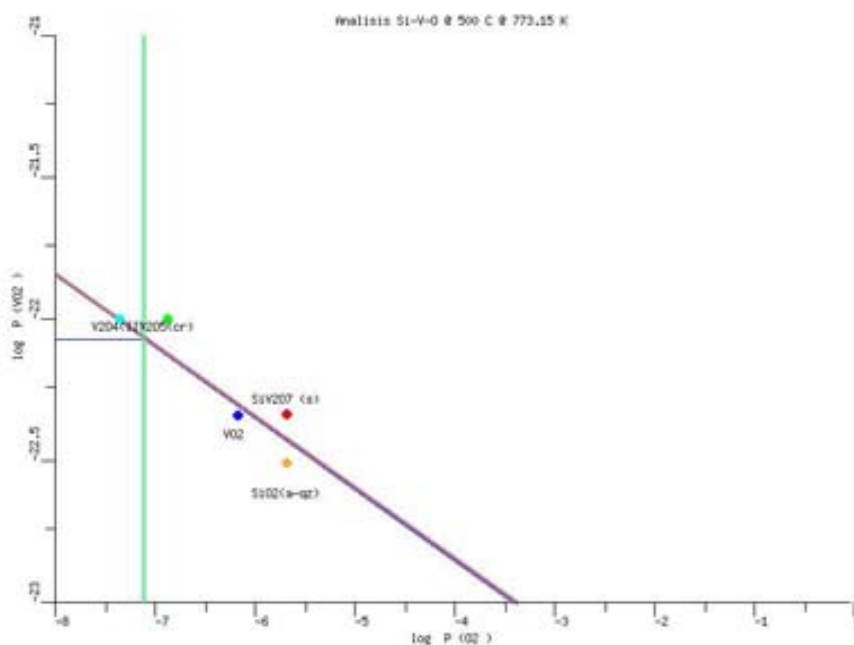


Figura 5-101 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con SiO_2 (s) para la formación de SiV_2O_7 .

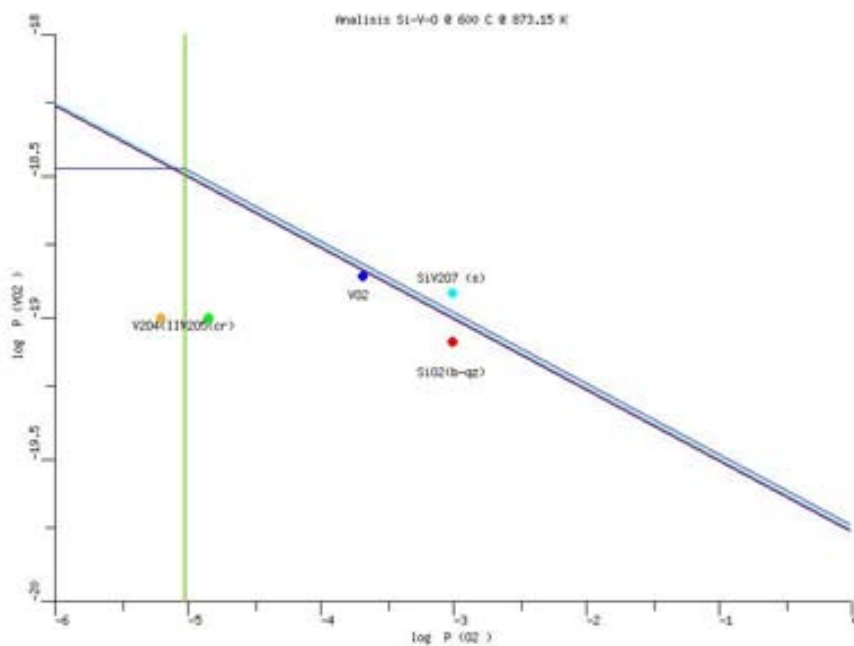


Figura 5-102 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO_2 que reacciona con SiO_2 (s) para la formación de SiV_2O_7 .

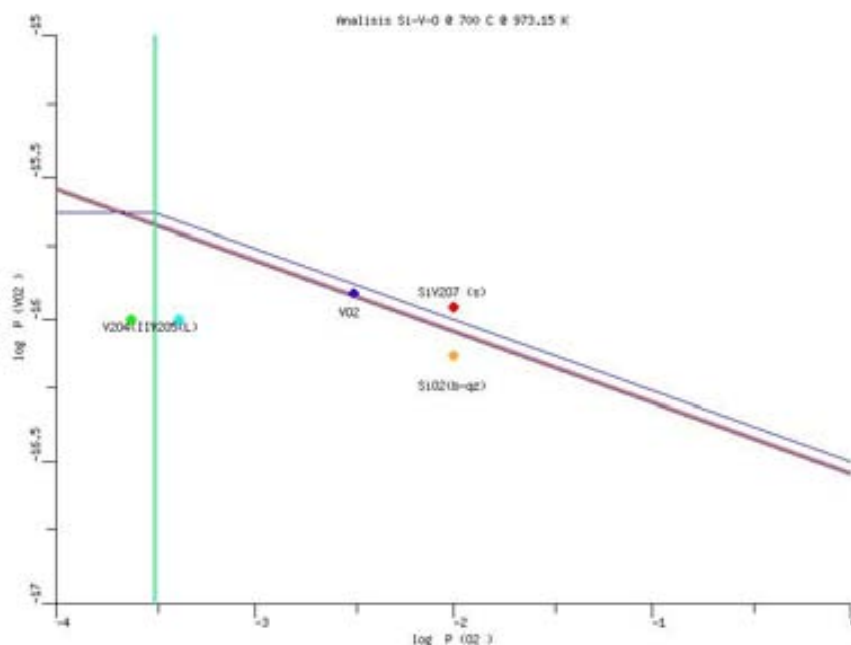


Figura 5-103 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con SiO₂ (s) para la formación de SiV₂O₇.

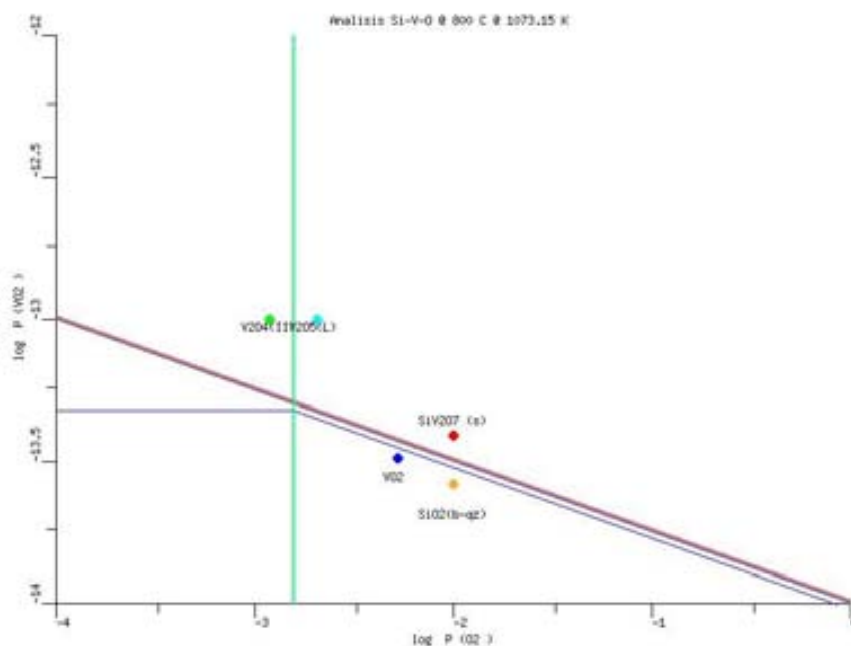


Figura 5-104 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con SiO₂ (s) para la formación de SiV₂O₇.

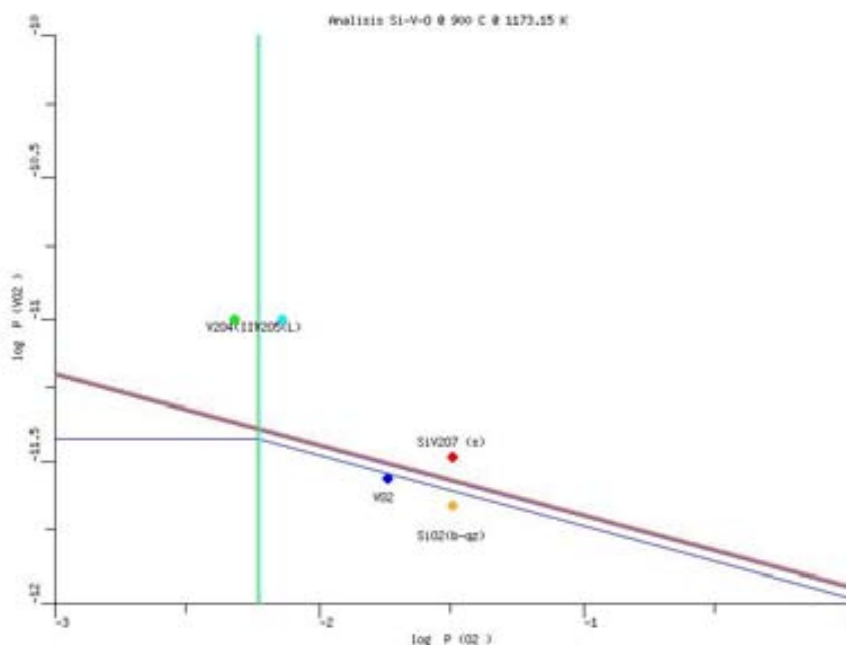


Figura 5-105 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con SiO₂ (s) para la formación de SiV₂O₇.

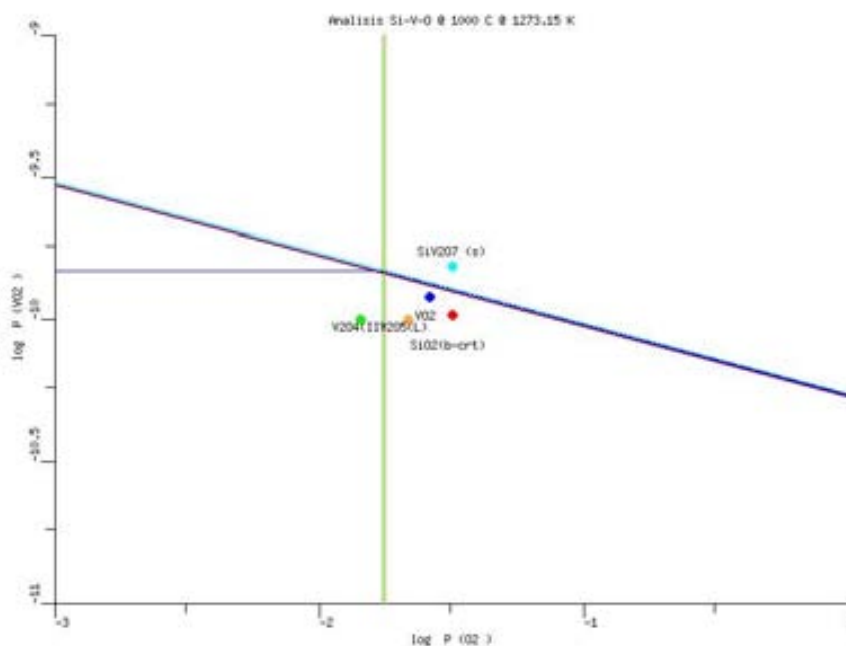


Figura 5-106 Diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de VO₂ que reacciona con SiO₂ (s) para la formación de SiV₂O₇.

Puede observarse que a diferencia de los diagramas presentados para indicar las condiciones de formación de vanadatos de Fe, Cr, A y Ni, esta vez los diagramas muestran una escala en el eje Y que nos permite acercarnos más a la diferencia que existen entre los valores de log p VO₂ para la formación de SiV₂O_{7(s)} y el valor de log p VO₂ en equilibrio sobre las fases condensadas V₂O_{4(s)} y V₂O_{5(s)}. Dicha diferencia es muy pequeña y tiene un comportamiento muy variado en cada una de las temperaturas.

El valor de log p O₂ en el que comienza a verse favorecida la formación de SiV₂O_{7(s)} (unicamente a las temperaturas de 600°C y 700°C) se encuentra muy cerca del valor de log p O₂ en el que se encuentra la interfase V₂O_{4(s)}-V₂O_{5(s)}. Los diagramas de las temperaturas 800°C y 900°C indican que el valor de log p VO₂ en equilibrio sobre las fases condensadas V₂O_{4(s)} y V₂O_{5(s)} será menor que el valor requerido para favorecer la formación de SiV₂O_{7(s)}. A las temperaturas de 500°C y 1000°C el valor de log p VO₂ es el mismo, lo cual puede notarse por la superposición de las líneas de equilibrio..

Los valores de log p O₂ en el que se ve favorecida la formación de SiV₂O_{7(s)} en esta ocasión es aproximadamente -5.1 a 600°C y -3.6 a 700°C. Las diferencias entre el valor de log p VO₂ en equilibrio con la fase condensada de óxidos de vanadio y la de equilibrio para la formación de SiV₂O_{7(s)} a cada temperatura se encuentra en la Tabla 5-40.

Es evidente que en este caso la diferencia de presiones parciales de equilibrio de VO₂ varía de manera inusual con la temperatura, lo cual puede deberse a la dispersión del error al momento de calcular los datos termoquímicos para el SiV₂O_{7(s)}, pero independientemente de lo anterior puede observarse las diferencias entre los valores de log p VO₂ son relativamente pequeñas comparadas con la de los demás vanadatos analizados anteriormente, lo cual indica que la formación de SiV₂O_{7(s)} es la menos favorecida.

Tabla 5-40 Diferencia entre el valor de log p VO₂ en equilibrio con fases condensadas de óxidos de vanadio y el requerido para la formación de SiV₂O_{7(s)}.

| Temperatura | Diferencia log VO ₂ |
|-------------|--------------------------------|
| 500 °C | -0.0088 |
| 600 °C | 0.0210 |
| 700 °C | 0.0453 |
| 800 °C | -0.0241 |
| 900 °C | -0.0340 |
| 1000 °C | 0.0059 |

La Tabla 5-41 presenta las reacciones químicas consideradas en el caso de que la fase gaseosa de Al₂O₃ reaccione con óxidos de vanadio en fase condensada. Entre la Figura 5-107 y la Figura 5-112 se encuentran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Si-V-O entre las temperaturas de 500°C y 1000°C en las que el eje Y representa la presión parcial de SiO₂, de tal forma que se representen las presiones parciales de equilibrio del SiO₂ sobre el SiO_{2(s)} y óxidos de vanadio condensados, en este caso las reacciones 2, 3 y 4 de la Tabla 5-41. Puede observarse que

dichas reacciones también se ven favorecidas termodinámicamente al tener un valor alto de log K en toda la gama de temperaturas en las que se presenta dicho valor. En este caso, es importante señalar que termodinámicamente se ve mayor favorecida la reacción entre el SiO₂ y el V₂O₄ (s) que entre el V₂O₅ (s) para la formación de SiV₂O₇ (s), justificandose por que el valor de log K para la reacción 3 es más que el doble del valor de log K para la reacción 4.

Tabla 5-41 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reaccion | log K | | | | | |
|---|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000 |
| 1 | 2 V ₂ O _{4(s)} + O ₂ = 2 V ₂ O _{5(s)} | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 2 | SiO ₂ = SiO _{2(s)} | 30.0889 | 25.5750 | 21.9992 | 19.0950 | 16.6904 | 14.6730 |
| 3 | 2 SiO ₂ + 2 V ₂ O _{4(s)} + O ₂ = 2 SiV ₂ O ₇ (s) | 67.2564 | 56.2557 | 47.6815 | 40.8967 | 35.4763 | 31.1250 |
| 4 | V ₂ O _{5(s)} + SiO ₂ = SiV ₂ O ₇ (s) | 30.0714 | 25.6169 | 22.0899 | 19.0468 | 16.6223 | 14.6848 |

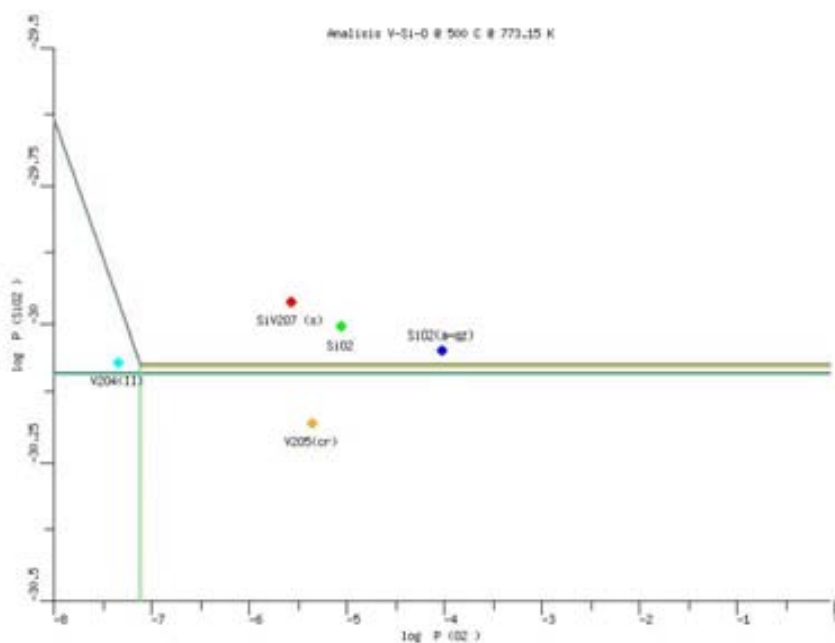


Figura 5-107 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 500°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO₂ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV₂O₇.

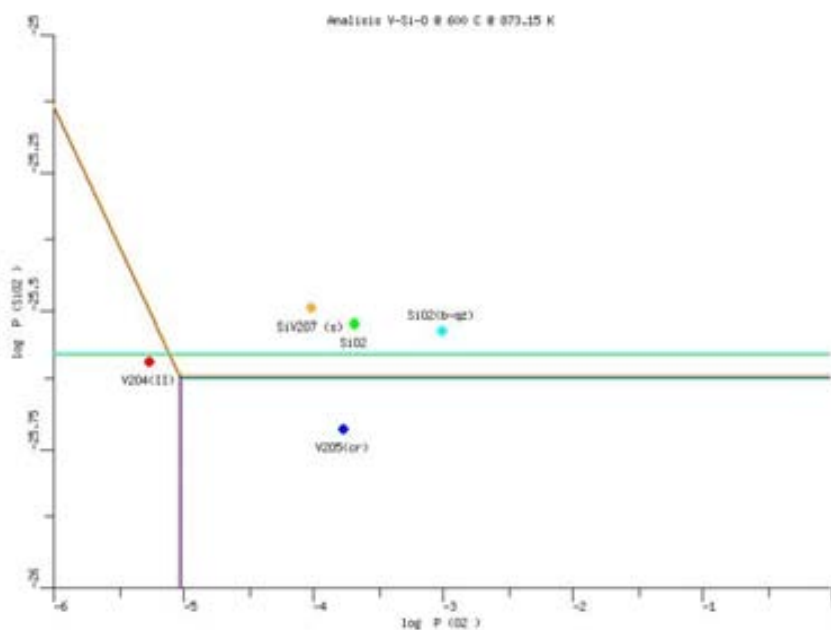


Figura 5-108 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 600°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO₂ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV₂O₇.

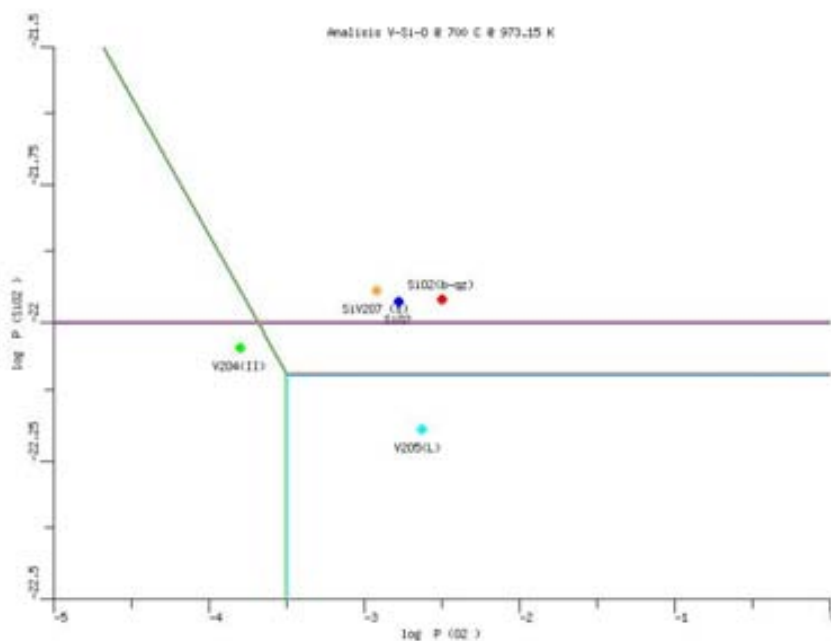


Figura 5-109 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 700°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO₂ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV₂O₇.

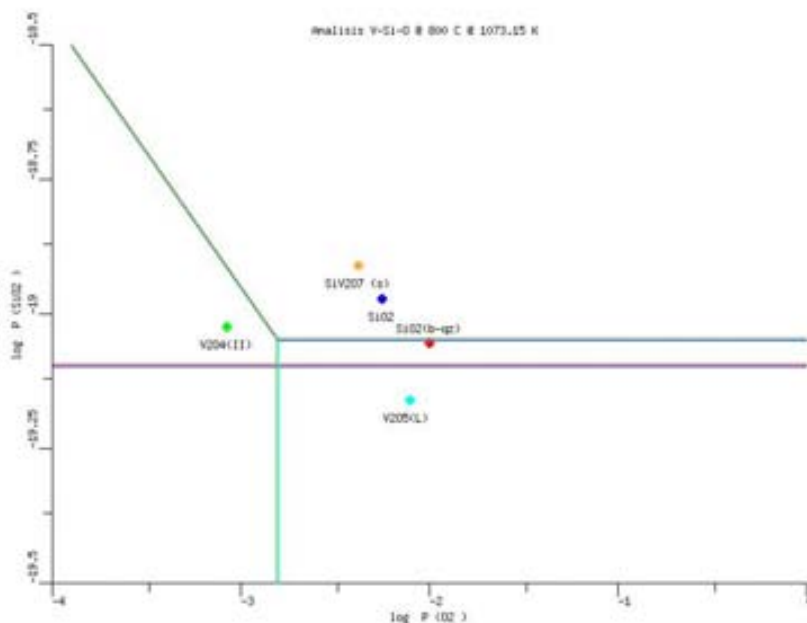


Figura 5-110 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 800°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO₂ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV₂O₇.

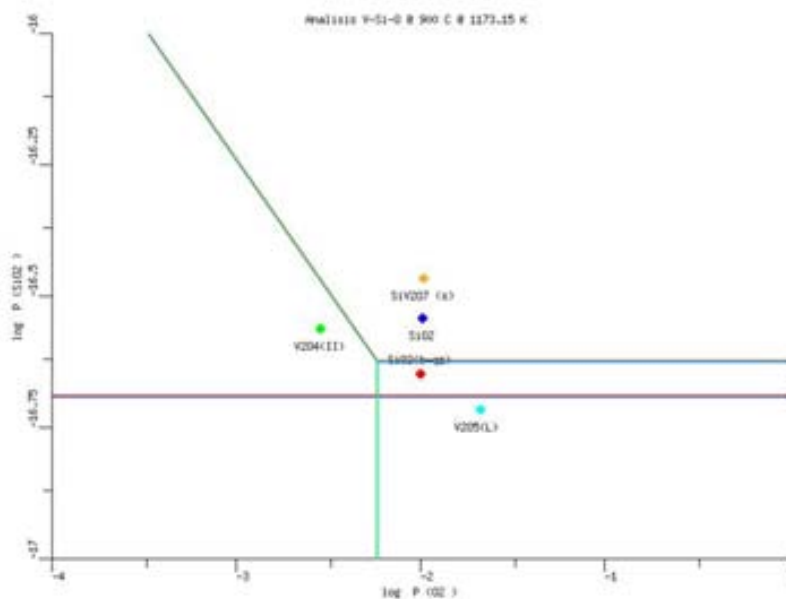


Figura 5-111 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 900°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO₂ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV₂O₇.

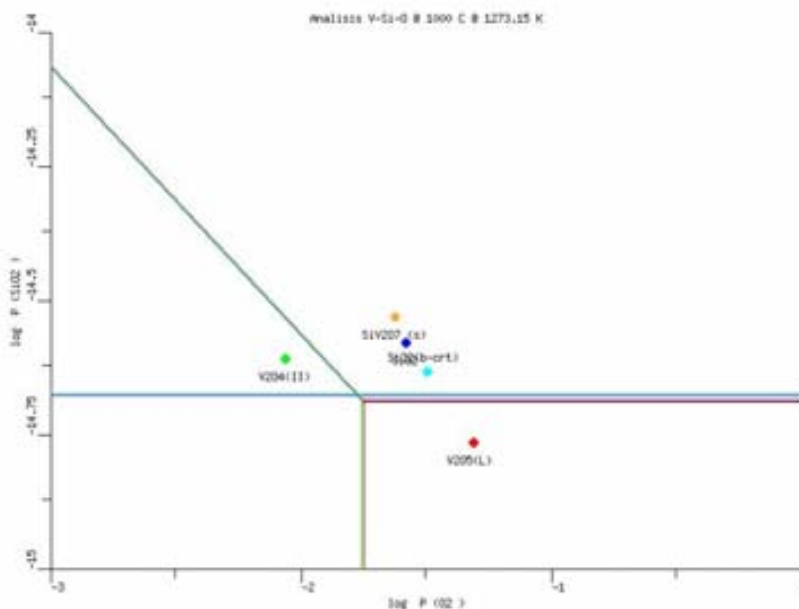


Figura 5-112 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-V-O a 1000°C, se presentan los valores de la presión parcial de equilibrio de SiO₂ que reacciona con óxidos de vanadio condensados para la formación de SiV₂O₇.

De manera similar a los diagramas presentados anteriormente del sistema Si-V-O puede observarse que existe una variación muy inusual en los valores de log p SiO₂ con respecto a la temperatura.

En este caso también el valor de log p SiO₂ se va disminuyendo con el valor de log p O₂, hasta el valor de log p O₂ el que se encuentra la interfase V₂O₄ (s)-V₂O₅ (s) a partir del cual se mantiene constante. La diferencia entre el valor de log p SiO₂ en equilibrio con el SiO₂ (s) y en equilibrio para la formación de SiV₂O₇ (s) se presenta en la Tabla 5-42, dicha diferencia de valores es muy pequeña con lo que se puede concluir que no se favorece la formación de SiV₂O₇ (s).

Tabla 5-42 Diferencia entre el valor de log p SiO₂ en equilibrio con SiO₂ (s) y el requerido para la formación de SiV₂O₇ (s).

| Temperatura | Diferencia log SiO ₂ |
|-------------|---------------------------------|
| 500 °C | -0.0175 |
| 600 °C | 0.0419 |
| 700 °C | 0.0906 |
| 800 °C | -0.0482 |
| 900 °C | -0.0681 |
| 1000 °C | 0.0118 |

5.4. Análisis termoquímico para la formación de vanadatos en reacciones sólido-sólido.

La formación de vanadatos de sodio puede llevarse a cabo en reacciones sólido-sólido ó sólido-liquido, ya que ciertos reactivos y productos tienen diferentes puntos de fusión que varían con la temperatura. En el trabajo de Robert A. Rapp [55], se indica que por medio de electrodos en estado sólido se puede medir la basicidad de una solución que se denomina como el $-\log a_{\text{Na}_2\text{O(s)}}$ y la presión parcial de oxígeno; de esta manera se determinan las solubilidades de diversos óxidos metálicos protectores en función de la basicidad, para lo cual se utiliza además un diagrama de estabilidad de fases en el que el eje X representa la basicidad y el eje Y la presión parcial de oxígeno.

Las condiciones de basicidad y presión parcial de oxígeno para la formación de vanadatos de sodio pueden observarse en diagramas de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O, que a continuación se presentan. Se ha elegido un amplio rango de valores de $\log p_{\text{O}_2}$ con la finalidad de presentar todos los valores en que los óxidos de vanadio se pueden generar.

La Tabla 5-43 presenta las reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O.

Tabla 5-43 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reacción | log K | | | | | |
|----|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | 500 °C | 600 °C | 700 °C | 800 °C | 900 °C | 1000 °C |
| 1 | $2\text{V}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{VO}_{(s)}$ | 48.9752 | 42.3706 | 37.1382 | 32.8937 | 29.3840 | 26.4353 |
| 2 | $2\text{V}_2\text{O}_{4(s)} + 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2 = 4\text{NaVO}_3_{(s)}$ | 52.4691 | 45.3840 | 39.7131 | 35.0603 | 31.1645 | 27.7897 |
| 3 | $2\text{VOSO}_4_{(s)} + 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)} = \text{V}_2\text{O}_{4(s)} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4_{(s)}$ | 53.6817 | 48.0714 | 43.5889 | 39.9157 | 36.8716 | 34.3563 |
| 4 | $\text{NaVO}_3_{(s)} + \text{Na}_2\text{O}_{(s)} = \text{Na}_3\text{VO}_4_{(s)}$ | 12.9718 | 11.4197 | 10.1885 | 9.1917 | 8.3713 | 7.6578 |
| 5 | $\text{V}_2\text{O}_3_{(s)} + 3\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_3\text{VO}_4_{(s)}$ | 62.3273 | 54.1405 | 47.6241 | 42.3175 | 37.9150 | 34.1189 |
| 6 | $4\text{VO}_{(s)} + 6\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + 3\text{O}_2 = 4\text{Na}_3\text{VO}_4_{(s)}$ | 163.4483 | 141.6291 | 124.2677 | 110.1278 | 98.3917 | 88.3222 |
| 7 | $4\text{V}_{(s)} + 6\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + 5\text{O}_2 = 4\text{Na}_3\text{VO}_4_{(s)}$ | 261.3987 | 226.3703 | 198.5441 | 175.9153 | 157.1596 | 141.1928 |
| 8 | $\text{V}_2\text{O}_3_{(s)} + \text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NaVO}_3_{(s)}$ | 36.3838 | 31.3011 | 27.2471 | 23.9341 | 21.1724 | 18.8033 |
| 9 | $\text{V}_{(s)} + \text{Na}_2\text{SO}_4_{(s)} + \text{O}_2 = \text{VOSO}_4_{(s)} + \text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ | 12.4198 | 9.7912 | 7.7248 | 6.0642 | 4.6917 | 3.5148 |
| 10 | $2\text{VOSO}_4_{(s)} + 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)} = 2\text{VO}_{(s)} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4_{(s)} + \text{O}_2$ | 24.1356 | 22.7883 | 21.6887 | 20.7653 | 20.0006 | 19.4057 |
| 11 | $4\text{VOSO}_4_{(s)} + 4\text{Na}_2\text{O}_{(s)} = 2\text{V}_2\text{O}_3_{(s)} + 4\text{Na}_2\text{SO}_4_{(s)} + \text{O}_2$ | 87.0649 | 78.9247 | 72.3968 | 67.0235 | 62.5629 | 58.8958 |
| 12 | $4\text{VO}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_3_{(s)}$ | 38.7936 | 33.3481 | 29.0194 | 25.4929 | 22.5617 | 20.0845 |
| 13 | $2\text{V}_2\text{O}_3_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_4_{(s)}$ | 20.2985 | 17.2182 | 14.7811 | 12.8080 | 11.1804 | 9.8168 |
| 14 | $\text{V}_2\text{O}_5_{(s)} + \text{Na}_2\text{O}_{(s)} = 2\text{NaVO}_3_{(s)}$ | 22.6778 | 20.1811 | 18.1057 | 16.1286 | 14.4664 | 13.0171 |
| 15 | $2\text{V}_2\text{O}_4_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_5_{(s)}$ | 7.1136 | 5.0219 | 3.5018 | 2.8030 | 2.2317 | 1.7554 |
| 16 | $4\text{VOSO}_4_{(s)} + 4\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_5_{(s)} + 4\text{Na}_2\text{SO}_4_{(s)}$ | 114.4769 | 101.1647 | 90.6796 | 82.6345 | 75.9750 | 70.4680 |

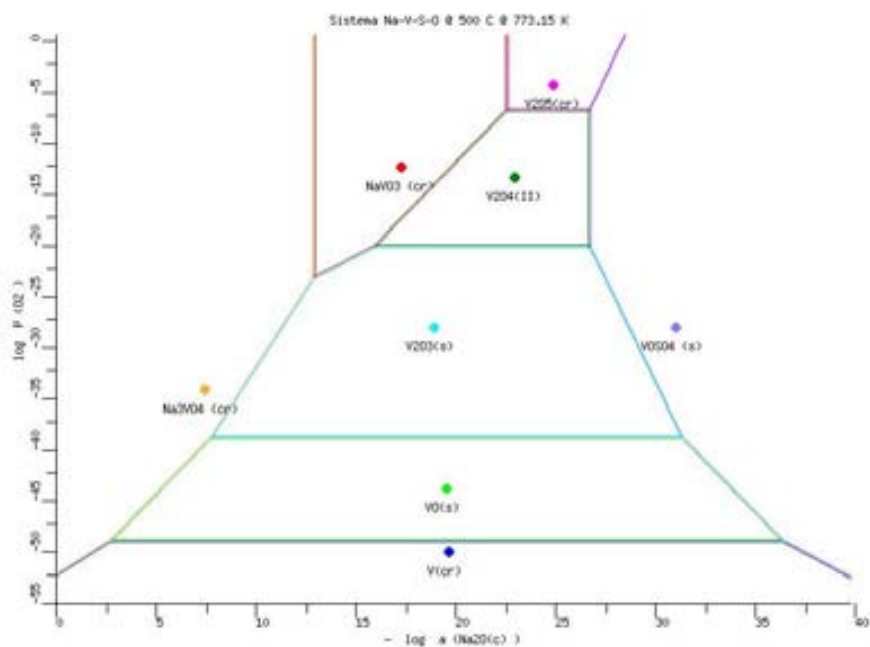


Figura 5-113 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 500°C.

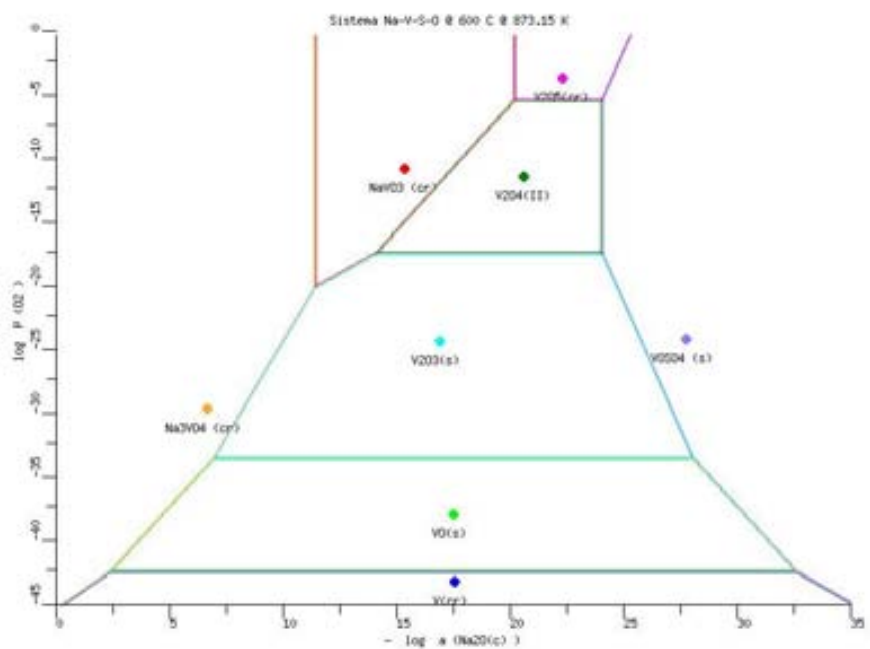


Figura 5-114 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 600°C.

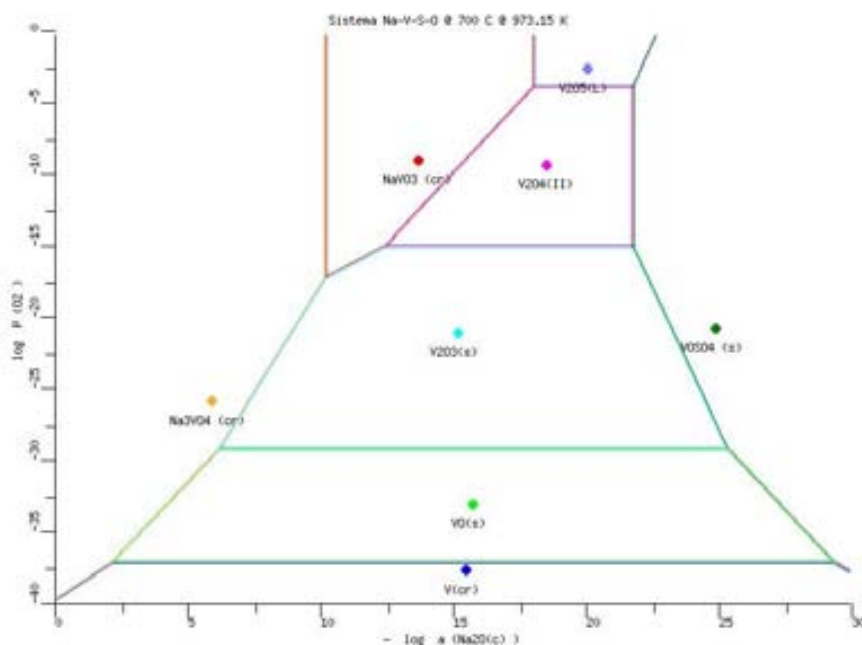


Figura 5-115 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 700°C.

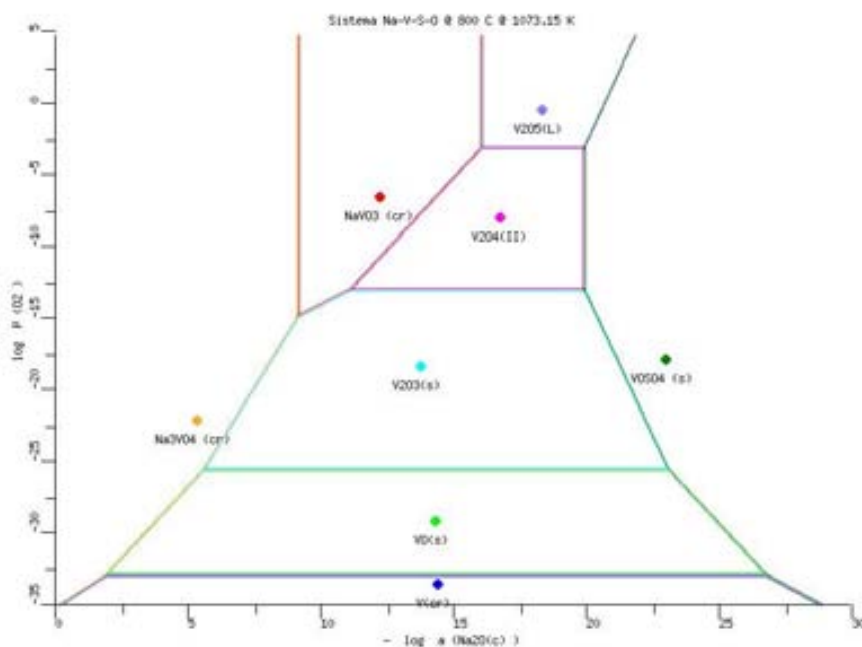


Figura 5-116 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 800°C.

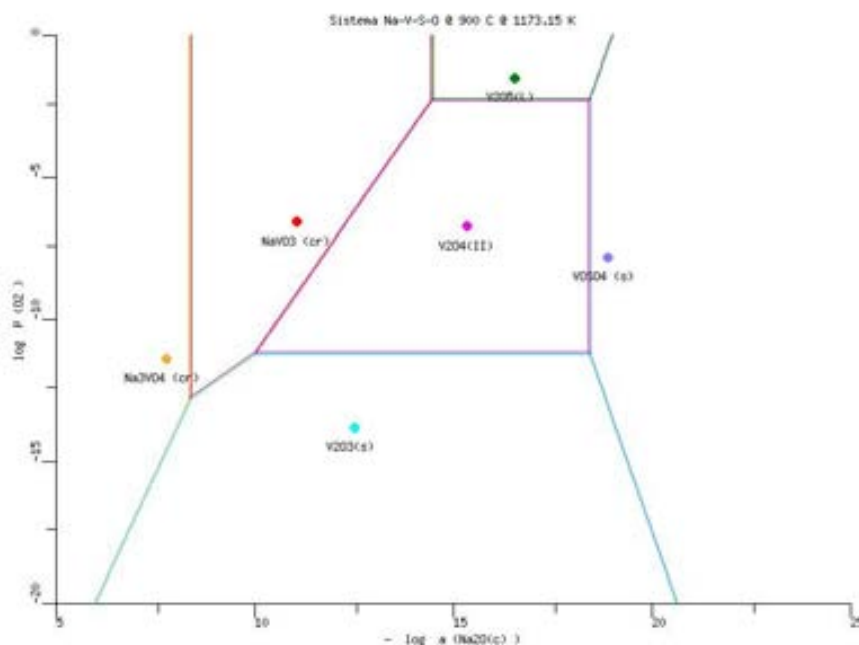


Figura 5-117 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 900°C.

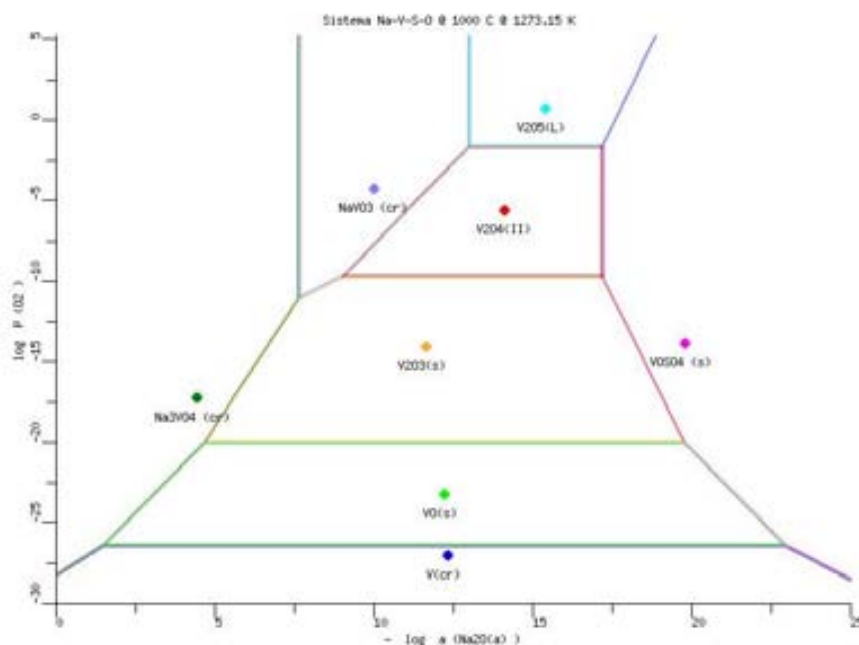


Figura 5-118 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O a 1000°C.

En los diagramas se muestra que el $V_{(s)}$ se oxida a bajas presiones parciales de O_2 primeramente en $VO_{(s)}$, posteriormente este último se oxida a $VO_3_{(s)}$, este a $V_2O_4_{(s)}$ y por último a

V_2O_5 (s). La presión parcial de equilibrio de dichas interfases se va incrementando de manera directamente proporcional con la temperatura, y considerando que las presiones parciales de oxígeno consideradas como normales se encuentran entre 1×10^{-10} y 1 atm, es evidente que los compuestos más estables son el V_2O_4 (s) y V_2O_5 (s).

A valores elevados de basicidad los óxidos de vanadio se encuentran en equilibrio con $VOSO_4$ (s). El equilibrio de $VOSO_4$ (s) con V_2O_5 (s) se caracteriza por incrementar la basicidad de equilibrio de manera directamente proporcional al incremento de la presión parcial de O_2 , el equilibrio con V_2O_4 (s) se caracteriza por llevarse a cabo a una basicidad constante y el equilibrio los demás óxidos de vanadio se caracterizan por incrementar la basicidad de manera inversamente proporcional al incremento de la presión parcial de O_2 .

Si observamos el diagrama desde una basicidad alta en dirección a las basicidades bajas, encontraremos el equilibrio entre el $NaVO_3$ (s) y los óxidos de vanadio V_2O_3 (s), V_2O_4 (s), y V_2O_5 (s). El equilibrio de $NaVO_3$ (s) con V_2O_5 (s), se caracteriza por llevarse a cabo a una basicidad constante, el equilibrio con V_2O_3 (s) y V_2O_4 (s) se caracteriza por que el valor de la basicidad se incrementa de manera proporcional al incremento de la presión parcial de O_2 . Cabe mencionar que el diagrama indica que no puede haber equilibrio de $NaVO_3$ (s) con V (s) y VO (s). El $NaVO_3$ (s) es estable hasta cierto valor de basicidad menor que en la interfase $NaVO_3$ (s)- V_2O_5 (s) en el que se encuentra en equilibrio con Na_3VO_4 (s).

Obviamente a basicidades mucho menores la especie estable es el Na_3VO_4 (s) que puede encontrarse en equilibrio con V (s), VO (s), V_2O_3 (s), y $NaVO_3$ (s). El equilibrio de Na_3VO_4 (s) con $NaVO_3$ (s) se lleva a cabo a una basicidad constante, y con los compuestos V (s), VO (s) y V_2O_3 (s) la basicidad incrementa de manera proporcional al incremento de la presión parcial de O_2 .

Una de las reacciones que describe la formación de vanadatos metálicos es la que existe entre un óxido metálico y el V_2O_5 (s), tal y como se indicó en la sección 3.5. Debido a que esta reacción es independiente de la basicidad y la presión parcial de O_2 , no puede ser representada en un diagrama de estabilidad de fases como el del sistema Na-V-S-O.

Sin embargo, si el óxido metálico es capaz de reaccionar con $NaVO_3$ (s) ó hasta con Na_3VO_4 (s), y el producto de reacción será un vanadato metálico y además Na_2O (s), y si se considera también la reacción entre el óxido metálico con V_2O_4 (s), y oxígeno es posible representar dichas reacciones en un diagrama de estabilidad de fases en un sistema M-Na-V-S-O.

5.4.1. Formación de $FeVO_4$

Entre la Figura 5-119 y la Figura 5-124 se presentan los diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O. Las reacciones químicas consideradas para la generación de dichos diagramas se presentan en la Tabla 5-44.



Tabla 5-44 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reacción | log K | | | | | |
|----|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 500 °C | 600 °C | 700 °C | 800 °C | 900 °C | 1000 °C |
| 1 | $4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ | 17.8089 | 13.9721 | 10.9159 | 8.4684 | 6.4435 | 4.7477 |
| 2 | $2\text{FeVO}_4(\text{s}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{NaVO}_3(\text{s})$ | 20.1033 | 17.5821 | 15.5865 | 13.9605 | 12.5996 | 11.4109 |
| 3 | $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2 = 4\text{FeVO}_4(\text{s})$ | 12.2626 | 10.2198 | 8.5401 | 7.1392 | 5.9652 | --- |
| 4 | $2\text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2 = 4\text{NaVO}_3(\text{s})$ | -52.4691 | -45.3840 | -39.7131 | -35.0603 | -31.1645 | -27.7897 |
| 5 | $2\text{FeVO}_4(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{FeSO}_4(\text{s}) + \text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2$ | -62.7301 | -54.9561 | -48.7798 | -43.7578 | -39.6269 | -36.2297 |
| 6 | $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 4\text{FeSO}_4(\text{s}) + 4\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2$ | -113.1975 | -99.6924 | -89.0195 | -80.3763 | -73.2887 | --- |
| 7 | $2\text{FeVO}_4(\text{s}) + 4\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{FeSO}_4(\text{s}) + 2\text{VOSO}_4(\text{s}) + 4\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2$ | -116.4118 | -103.0275 | -92.3687 | -83.6735 | -76.4986 | -70.5859 |
| 8 | $\text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{VOSO}_4(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ | -53.6817 | -48.0714 | -43.5889 | -39.9157 | -36.8716 | -34.3563 |
| 9 | $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 6\text{FeSO}_4(\text{s}) + 6\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2$ | -160.8918 | -142.5525 | -128.0713 | -116.3303 | -106.7113 | -98.8634 |
| 10 | $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 6\text{FeS}(\text{s}) + 6\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + 13\text{O}_2$ | -384.9702 | -328.1891 | -283.2593 | -246.8239 | -216.7866 | -191.7815 |
| 11 | $\text{FeS}(\text{s}) + 2\text{O}_2 = \text{FeSO}_4(\text{s})$ | 37.3464 | 30.9394 | 25.8647 | 21.7489 | 18.3459 | 15.4863 |
| 12 | $4\text{FeSO}_4(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ | -45.8973 | -42.4090 | -39.6630 | -37.4526 | -35.6710 | -34.2676 |
| 13 | $4\text{FeS}(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 9\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ | 103.4883 | 81.3487 | 63.7957 | 49.5431 | 37.7126 | 27.6778 |
| 14 | $4\text{FeVO}_4(\text{s}) + 10\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) + 4\text{VOSO}_4(\text{s}) + 10\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2$ | -278.7208 | -248.4640 | -224.4004 | -204.7996 | -188.6681 | -175.4395 |
| 15 | $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s}) = \text{NaVO}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ | -12.9718 | -11.4197 | -10.1885 | -9.1917 | -8.3713 | -7.6578 |
| 16 | $2\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s}) = \text{V}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2$ | -62.3273 | -54.1405 | -47.6241 | -42.3175 | -37.9150 | -34.1189 |
| 17 | $2\text{NaVO}_3(\text{s}) = \text{V}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2$ | -36.3838 | -31.3011 | -27.2471 | -23.9341 | -21.1724 | -18.8033 |
| 18 | $2\text{V}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{O}_2 = 4\text{VOSO}_4(\text{s}) + 4\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ | -87.0649 | -78.9247 | -72.3968 | -67.0235 | -62.5629 | -58.8958 |
| 19 | $2\text{V}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$ | 20.2985 | 17.2182 | 14.7811 | 12.8080 | 11.1804 | 9.8168 |
| 20 | $4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 12\text{NaVO}_3(\text{s}) + \text{O}_2 = 12\text{FeVO}_4(\text{s}) + 6\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ | --- | --- | --- | --- | --- | -63.7179 |
| 21 | $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{O}_2 = 6\text{FeVO}_4(\text{s})$ | --- | --- | --- | --- | --- | 9.8256 |

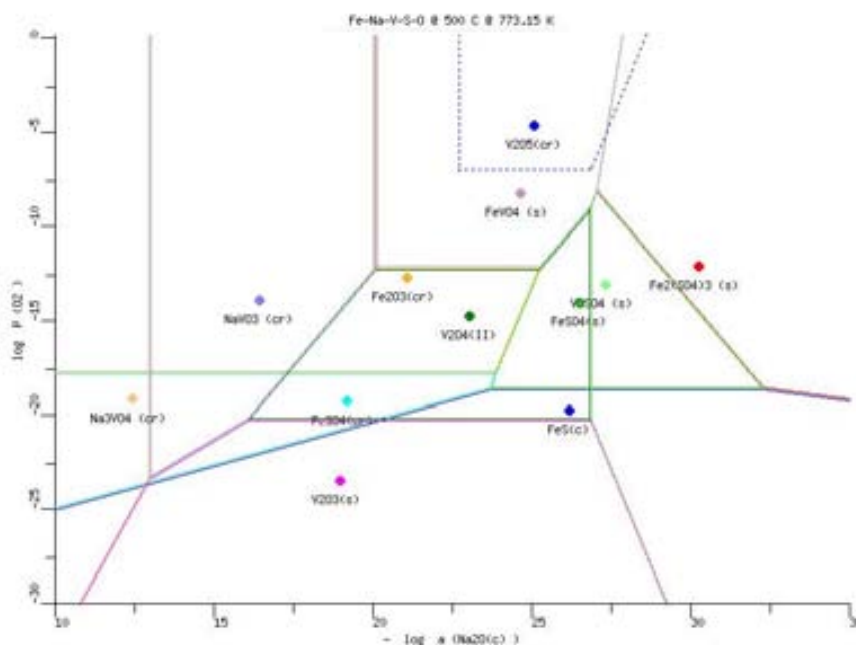


Figura 5-119 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 500°C.

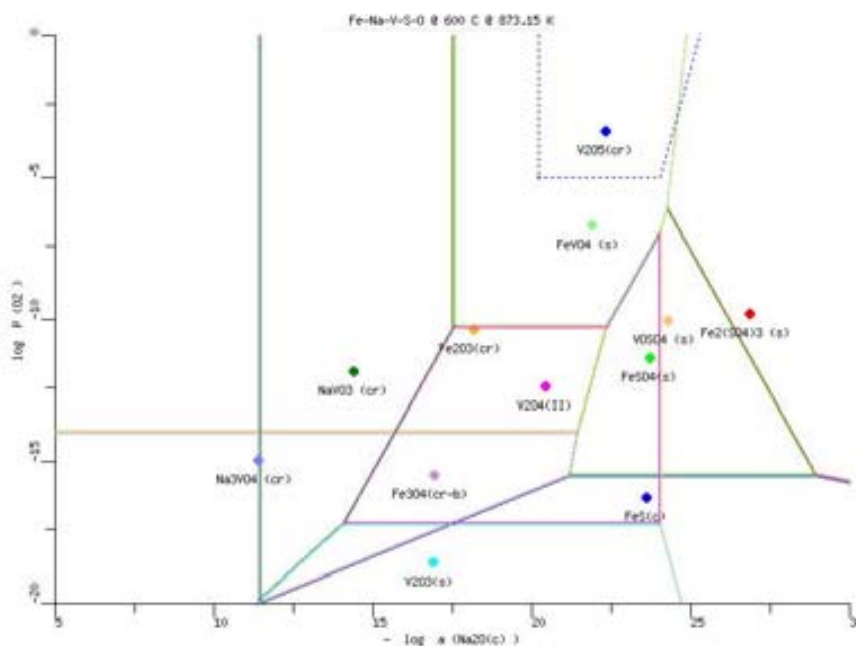


Figura 5-120 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 600°C.

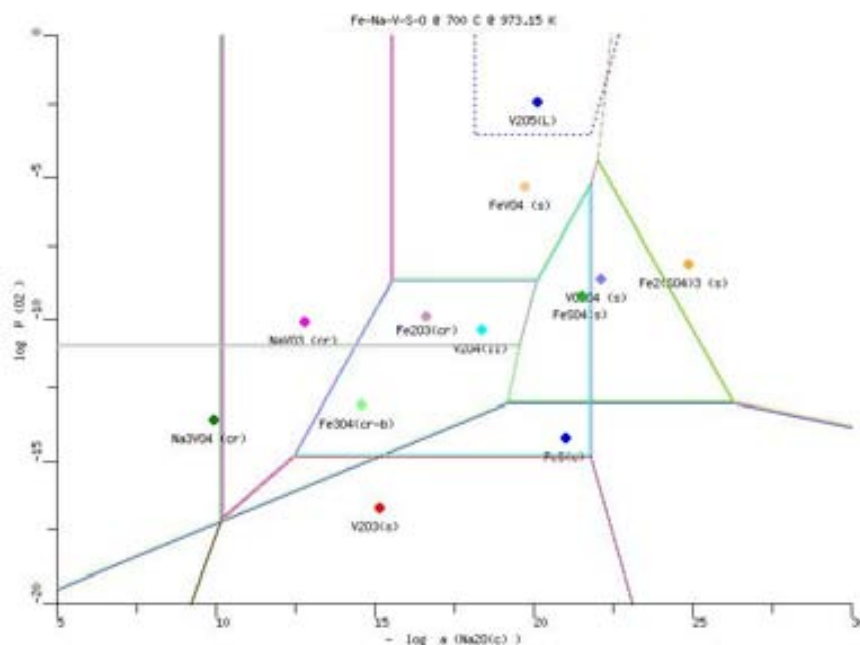


Figura 5-121 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 700°C.

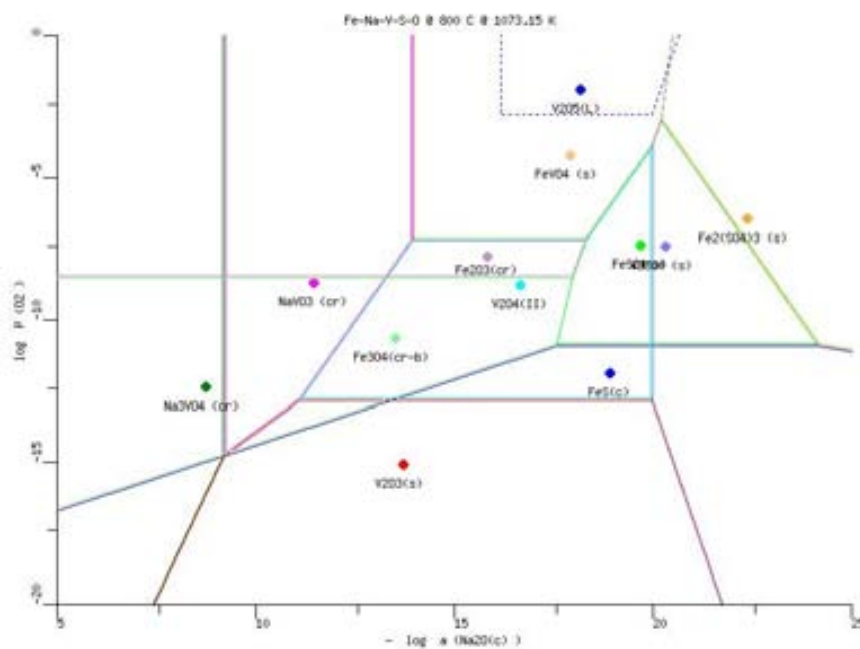


Figura 5-122 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 800°C.

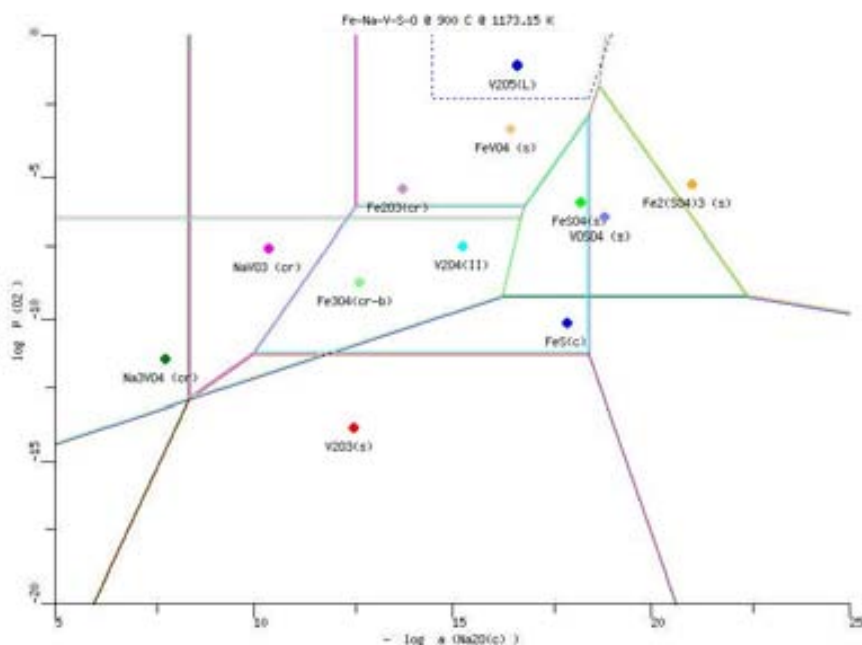


Figura 5-123 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 900°C.

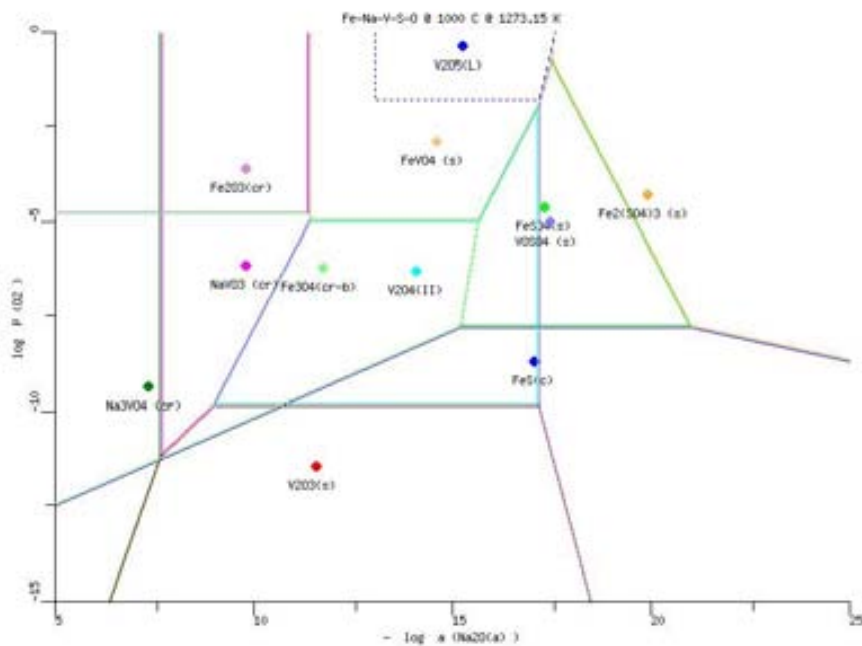


Figura 5-124 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O a 1000°C.

Los diagramas muestran que en esta ocasión no se trata solo de la superposición de dos diagramas, sino que además existe una modificación en las regiones de estabilidad debido a la inserción del vanadao de hierro $\text{FeVO}_{4(s)}$; por lo tanto, para analizar los diagramas de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O es necesario considerar los cambios generados en las regiones de estabilidad de las especies consideradas en los sistemas individuales Fe-Na-S-O y Na-V-S-O.

A 500°C el $\text{FeVO}_{4(s)}$ comienza a formarse cuando la basicidad es mayor a 20.1033, y además se requiere un valor de $\log p \text{O}_2$ mayor a -12.2626. La basicidad requerida para la formación de $\text{FeVO}_{4(s)}$ disminuye con la temperatura llegando a ser a 1000°C de 11.4109, en cambio el $\log p \text{O}_2$ se incrementa llegando a ser de -4.9128, valor que es un poco menor al de la interfase $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} - \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$. Cuando el valor de la basicidad se incrementa y comienza a formarse la interfase $\text{FeVO}_{4(s)} - \text{FeSO}_{4(s)}$, el valor de $\log p \text{O}_2$ incrementa de manera directamente proporcional a la basicidad; en este punto se llega a formar además $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ ó $\text{VOSO}_{4(s)}$. De manera similar sucede en la interfase $\text{FeVO}_{4(s)} - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$, pero esta vez únicamente formando $\text{VOSO}_{4(s)}$.

Primeramente, podemos observar que la región de estabilidad del $\text{FeVO}_{4(s)}$ altera significativamente el área de estabilidad del $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ a todas las temperaturas, e incluso a 1000°C llega a alterar parte del área de estabilidad del $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$. También, pero en menor medida se ve afectada el área de estabilidad del $\text{FeSO}_{4(s)}$ y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$.

Por otra parte, la basicidad y el $\log p \text{O}_2$ en las que se encuentra la región de estabilidad del $\text{FeVO}_{4(s)}$ son menores a las interfases $\text{NaVO}_{3(s)} - \text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ y $\text{V}_2\text{O}_{4(s)} - \text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ en el diagrama Na-V-S-O, motivo por el cual desaparece la región de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ en los diagramas del sistema Fe-Na-V-S-O. En los diagramas se indica con una línea punteada la región de $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ con la finalidad de tener un punto de referencia como se ve afectada dicha región.

Las regiones de estabilidad de las especies $\text{V}_{(s)}$, $\text{VO}_{(s)}$, $\text{V}_2\text{O}_{3(s)}$ no se ven afectadas por la presencia de la región de estabilidad de $\text{FeVO}_{4(s)}$, incluso en el diagrama Fe-Na-V-S-O no se presentan las áreas de estabilidad de $\text{V}_{(s)}$, $\text{VO}_{(s)}$ por esta misma razón.

5.4.2. Formación de CrVO_4

Entre la Figura 5-125 y la Figura 5-130 se presentan los diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O. Las reacciones químicas consideradas para la generación de dichos diagramas se presentan en la Tabla 5-45.

Tabla 5-45 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reacción | log K | | | | | |
|----|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | 500 °C | 600 °C | 700 °C | 800 °C | 900 °C | 1000 °C |
| 1 | $2CrVO_{4(s)} + Na_2O_{(s)} = Cr_2O_{3(s)} + 2NaVO_{3(s)}$ | 20.8808 | 18.5991 | 16.7791 | 15.2906 | 14.0481 | 12.9645 |
| 2 | $2Cr_2O_{3(s)} + 2V_2O_{4(s)} + O_2 = 4CrVO_{4(s)}$ | 10.7075 | 8.1858 | 6.1550 | 4.4791 | 3.0683 | 1.8607 |
| 3 | $2V_2O_{4(s)} + 2Na_2O_{(s)} + O_2 = 4NaVO_{3(s)}$ | 52.4691 | 45.3840 | 39.7131 | 35.0603 | 31.1645 | 27.7897 |
| 4 | $2VOSO_{4(s)} + 2Na_2O_{(s)} = V_2O_{4(s)} + 2Na_2SO_{4(s)}$ | 53.6817 | 48.0714 | 43.5889 | 39.9157 | 36.8716 | 34.3563 |
| 6 | $4CrS_{(s)} + 2Na_2SO_{4(s)} + 9O_2 = 2Cr_2(SO_4)_{3(s)} + 2Na_2O_{(s)}$ | 132.3761 | 106.8509 | 86.5904 | 70.1147 | 56.4205 | 44.7977 |
| 7 | $2Cr_2(SO_4)_{3(s)} + 4VOSO_{4(s)} + 10Na_2O_{(s)} + O_2 = 4CrVO_{4(s)} + 10Na_2SO_{4(s)}$ | 276.2076 | 245.6791 | 221.3574 | 201.5063 | 185.1282 | 171.6540 |
| 8 | $NaVO_{3(s)} + Na_2O_{(s)} = Na_3VO_{4(s)}$ | 12.9718 | 11.4197 | 10.1885 | 9.1917 | 8.3713 | 7.6578 |
| 9 | $V_2O_{3(s)} + 3Na_2O_{(s)} + O_2 = 2Na_3VO_{4(s)}$ | 62.3273 | 54.1405 | 47.6241 | 42.3175 | 37.9150 | 34.1189 |
| 10 | $V_2O_{3(s)} + Na_2O_{(s)} + O_2 = 2NaVO_{3(s)}$ | 36.3838 | 31.3011 | 27.2471 | 23.9341 | 21.1724 | 18.8033 |
| 11 | $4VOSO_{4(s)} + 4Na_2O_{(s)} = 2V_2O_{3(s)} + 4Na_2SO_{4(s)} + O_2$ | 87.0649 | 78.9247 | 72.3968 | 67.0235 | 62.5629 | 58.8958 |
| 12 | $2V_2O_{3(s)} + O_2 = 2V_2O_{4(s)}$ | 20.2985 | 17.2182 | 14.7811 | 12.8080 | 11.1804 | 9.8168 |
| 14 | $Cr_2(SO_4)_{3(s)} + 3Na_2O_{(s)} = Cr_2O_{3(s)} + 3Na_2SO_{4(s)}$ | 79.0684 | 70.6752 | 64.0123 | 58.5979 | 54.1584 | 50.5404 |
| 15 | $2Cr_2(SO_4)_{3(s)} + 2V_2O_{4(s)} + 6Na_2O_{(s)} + O_2 = 4CrVO_{4(s)} + 6Na_2SO_{4(s)}$ | 168.8443 | 149.5363 | 134.1796 | 121.6749 | 111.3850 | 102.9414 |
| 16 | $4CrS_{(s)} + 4Na_2O_{(s)} + 9O_2 = 2Cr_2O_{3(s)} + 4Na_2SO_{4(s)}$ | 290.5129 | 248.2014 | 214.6150 | 187.3104 | 164.7372 | 145.8784 |

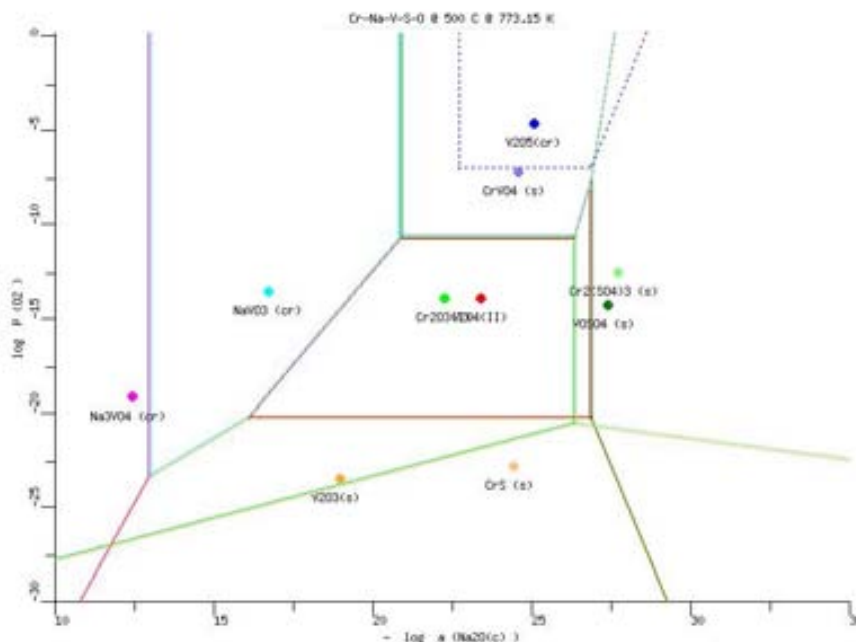


Figura 5-125 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 500°C.

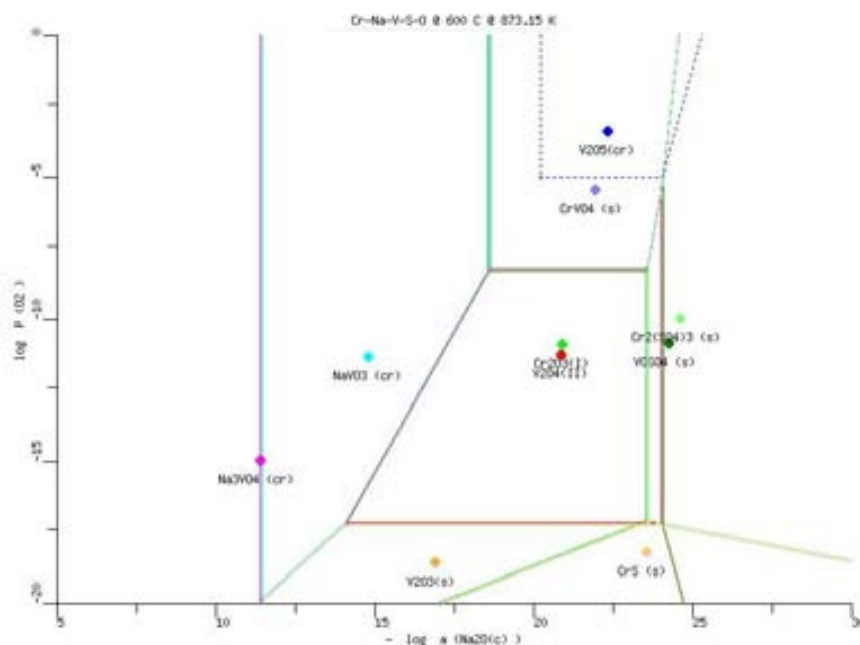


Figura 5-126 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 600°C.

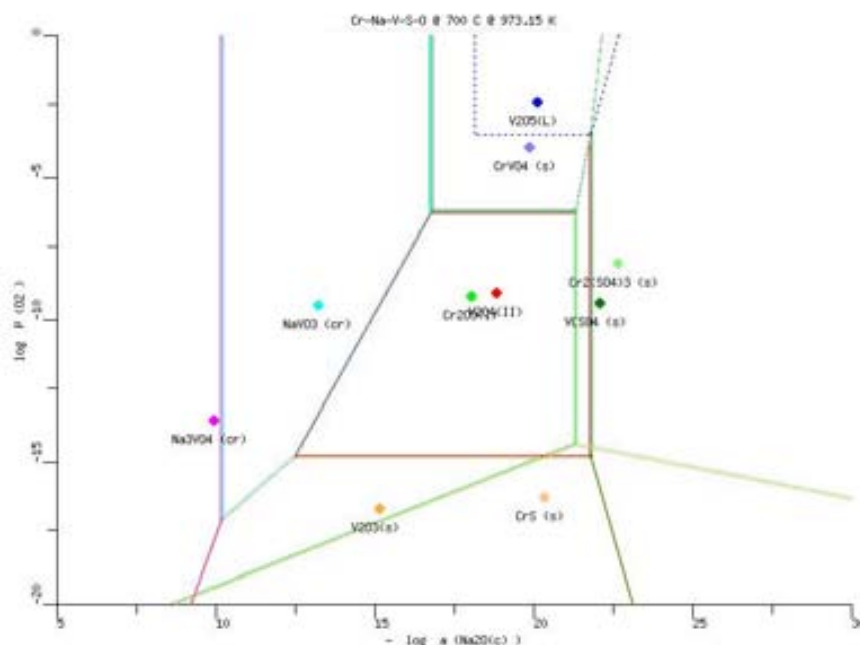


Figura 5-127 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 700°C.

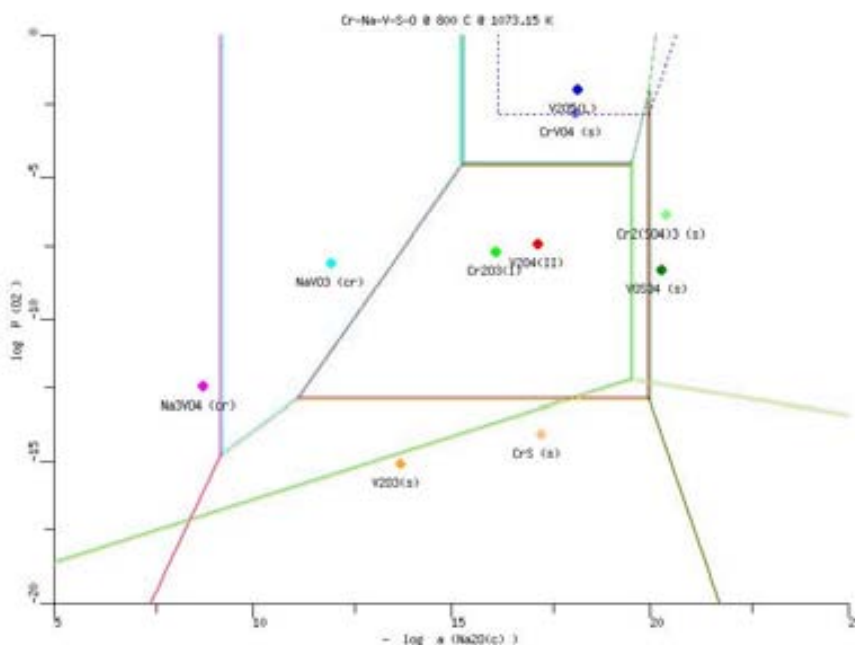


Figura 5-128 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 800°C.

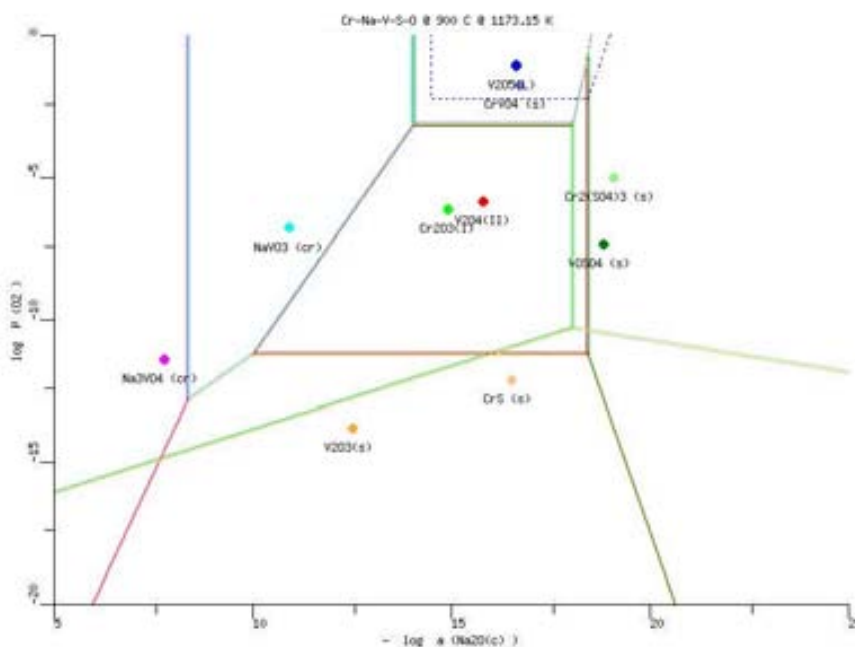


Figura 5-129 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 900°C.

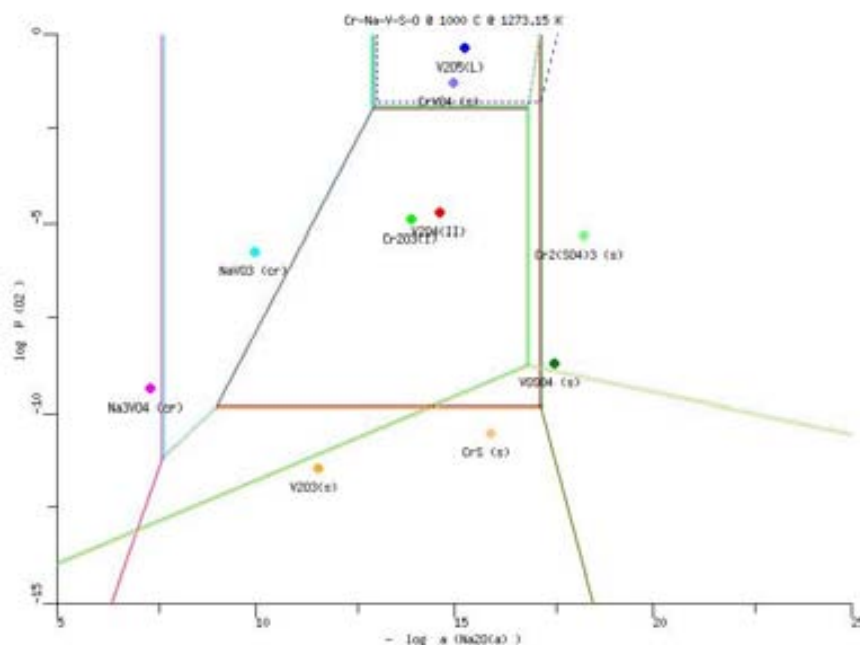


Figura 5-130 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O a 1000°C.

De igual manera que en el caso de los diagramas del sistema Fe-Na-V-S-O, en esta ocasión para analizar los diagramas de estabilidad de fases del sistema Cr-Na-V-S-O también es necesario considerar los cambios generados en las regiones de estabilidad de las especies consideradas en los sistemas individuales Cr-Na-S-O y Na-V-S-O ya que existe una modificación en las regiones de estabilidad debido a la inserción del vanadao de cromo $\text{CrVO}_{4(s)}$.

A 500°C el $\text{CrVO}_{4(s)}$ comienza a formarse cuando la basicidad es mayor a 20.8808, y además se requiere un valor de $\log p \text{O}_2$ mayor a -10.7075. La basicidad requerida para la formación de $\text{CrVO}_{4(s)}$ disminuye con la temperatura llegando a ser a 1000°C de 12.9645, en cambio el $\log p \text{O}_2$ se incrementa llegando a ser de -1.8607. Cuando el valor de la basicidad se incrementa y comienza a formarse la interfase $\text{CrVO}_{4(s)} - \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$, el valor de $\log p \text{O}_2$ incrementa de manera directamente proporcional a la basicidad; en este punto se llega a formar además $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ ó $\text{VOSO}_{4(s)}$.

Primeramente, podemos observar que la región de estabilidad del $\text{CrVO}_{4(s)}$ altera parte del área de estabilidad del $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$ a todas las temperaturas. También, pero en menor medida se ve afectada el área de estabilidad del $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$.

Por otra parte, la basicidad y el $\log p \text{O}_2$ en las que se encuentra la región de estabilidad del $\text{CrVO}_{4(s)}$ son menores a las interfases $\text{NaVO}_3(s) - \text{V}_2\text{O}_5(s)$ y $\text{V}_2\text{O}_4(s) - \text{V}_2\text{O}_5(s)$ en el diagrama Na-V-S-O, motivo por el cual desaparece la región de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ en los diagramas del sistema Cr-Na-V-S-O. En los diagramas se indica con una línea punteada la región de $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ con la finalidad de tener un punto de referencia como se ve afectada dicha región. Puede observarse que cuando incrementa la temperatura la región de estabilidad del $\text{CrVO}_{4(s)}$ se va acercando de manera

significativa a la región de estabilidad del $V_2O_5(s)$ en el sistema Na-V-S-O, lo cual indica que a altas temperaturas la reactividad del $Cr_2O_3(s)$ con el $NaVO_3(s)$ se va perdiendo.

A diferencia de la formación del $FeVO_4(s)$ la formación de $CrVO_4(s)$ no afecta tanto el area de estabilidad del $V_2O_4(s)$. Las regiones de estabilidad de las especies $V(s)$, $VO(s)$, $V_2O_3(s)$ no se ven afectadas por la presencia de la región de estabilidad de $CrVO_4(s)$, incluso en el diagrama Cr-Na-V-S-O no se presentan las areas de estabilidad de $V(s)$, $VO(s)$ por esta misma razón.

5.4.3. Formación de $AlVO_4$

Entre la Figura 5-131 y la Figura 5-136 se presentan los diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O. Las reacciones químicas consideradas para la generación de dichos diagramas se presentan en la Tabla 5-46.

Tabla 5-46 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reacción | log K | | | | | |
|----|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | 500 °C | 600 °C | 700 °C | 800 °C | 900 °C | 1000 °C |
| 1 | $Al_2S_3(s) + 6O_2 = Al_2(SO_4)_3(s)$ | 131.1901 | 109.7651 | 92.7861 | 79.0081 | 67.6108 | 58.0321 |
| 2 | $Al_2S_3(s) + 3Na_2O(s) + 6O_2 = Al_2O_3(s) + 3Na_2SO_4(s)$ | 211.3432 | 181.3193 | 157.5173 | 138.1983 | 122.2603 | 108.9821 |
| 3 | $4VOSO_4(s) + 4Na_2O(s) = 2V_2O_3(s) + 4Na_2SO_4(s) + O_2$ | 87.0649 | 78.9247 | 72.3968 | 67.0235 | 62.5629 | 58.8958 |
| 4 | $V_2O_3(s) + 3Na_2O(s) + O_2 = 2Na_3VO_4(s)$ | 62.3273 | 54.1405 | 47.6241 | 42.3175 | 37.9150 | 34.1189 |
| 5 | $2AlVO_4(s) + Na_2O(s) = Al_2O_3(s) + 2NaVO_3(s)$ | 17.7396 | 14.6816 | 12.2423 | 10.2477 | 8.5831 | --- |
| 6 | $NaVO_3(s) + Na_2O(s) = Na_3VO_4(s)$ | 12.9718 | 11.4197 | 10.1885 | 9.1917 | 8.3713 | --- |
| 7 | $V_2O_3(s) + Na_2O(s) + O_2 = 2NaVO_3(s)$ | 36.3838 | 31.3011 | 27.2471 | 23.9341 | 21.1724 | --- |
| 8 | $Al_2(SO_4)_3(s) + 3Na_2O(s) = Al_2O_3(s) + 3Na_2SO_4(s)$ | 80.1531 | 71.5543 | 64.7312 | --- | --- | --- |
| 9 | $2Al_2O_3(s) + 2V_2O_4(s) + O_2 = 4AlVO_4(s)$ | 16.9898 | 16.0208 | --- | --- | --- | --- |
| 10 | $2V_2O_4(s) + 2Na_2O(s) + O_2 = 4NaVO_3(s)$ | 52.4691 | 45.3840 | --- | --- | --- | --- |
| 11 | $2VOSO_4(s) + 2Na_2O(s) = V_2O_4(s) + 2Na_2SO_4(s)$ | 53.6817 | 48.0714 | --- | --- | --- | --- |
| 12 | $2Al_2(SO_4)_3(s) + 4VOSO_4(s) + 10Na_2O(s) + O_2 = 4AlVO_4(s) + 10Na_2SO_4(s)$ | 284.6594 | 255.2722 | --- | --- | --- | --- |
| 13 | $2V_2O_3(s) + O_2 = 2V_2O_4(s)$ | 20.2985 | 17.2182 | --- | --- | --- | --- |
| 14 | $2Al_2(SO_4)_3(s) + 2V_2O_4(s) + 6Na_2O(s) + O_2 = 4AlVO_4(s) + 6Na_2SO_4(s)$ | 177.2960 | 159.1293 | --- | --- | --- | --- |
| 15 | $2Al_2(SO_4)_3(s) + 4VOSO_4(s) + 10Na_2O(s) + O_2 = 4AlVO_4(s) + 10Na_2SO_4(s)$ | --- | --- | 231.8686 | 212.7766 | 197.0404 | 184.1197 |
| 16 | $Al_2O_3(s) + V_2O_3(s) + O_2 = 2AlVO_4(s)$ | --- | --- | 15.0048 | 13.6864 | 12.5893 | 11.6619 |
| 17 | $Al_2(SO_4)_3(s) + V_2O_3(s) + 3Na_2O(s) + O_2 = 2AlVO_4(s) + 3Na_2SO_4(s)$ | --- | --- | 79.7359 | --- | --- | --- |
| 18 | $Al_2S_3(s) + V_2O_3(s) + 3Na_2O(s) + 7O_2 = 2AlVO_4(s) + 3Na_2SO_4(s)$ | --- | --- | --- | 151.8847 | 134.8496 | 120.6440 |
| 19 | $2Al_2S_3(s) + 4VOSO_4(s) + 10Na_2O(s) + 13O_2 = 4AlVO_4(s) + 10Na_2SO_4(s)$ | --- | --- | --- | 370.7928 | 332.2621 | 300.1839 |
| 20 | $2AlVO_4(s) + 3Na_2O(s) = 2Na_3VO_4(s) + Al_2O_3(s)$ | --- | --- | --- | --- | --- | 22.4570 |

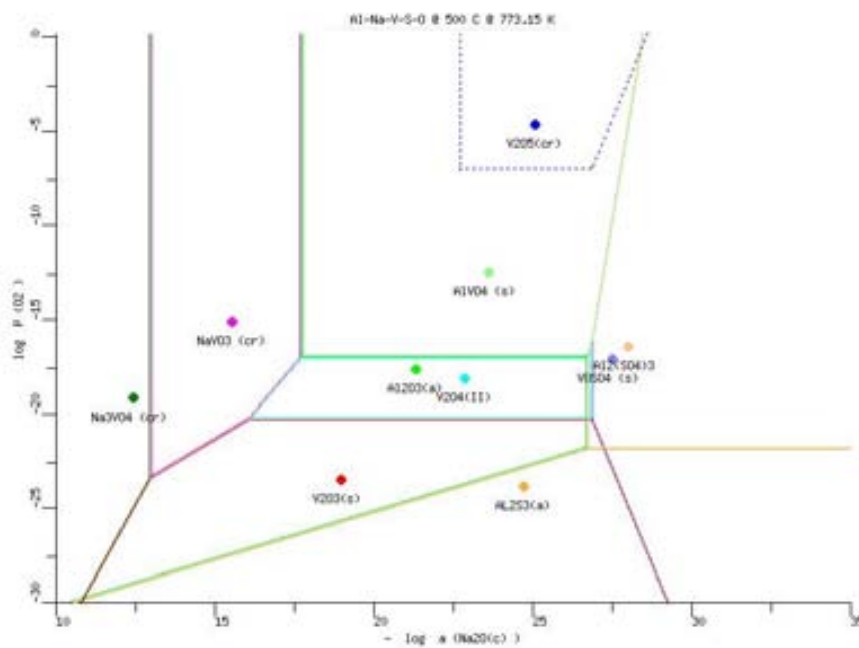


Figura 5-131 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 500°C.

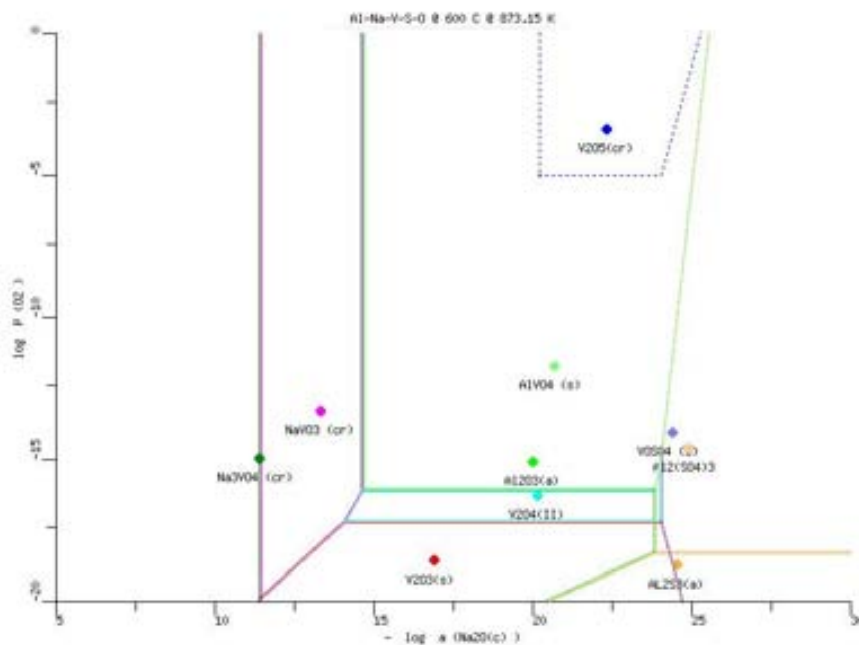


Figura 5-132 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 600°C.

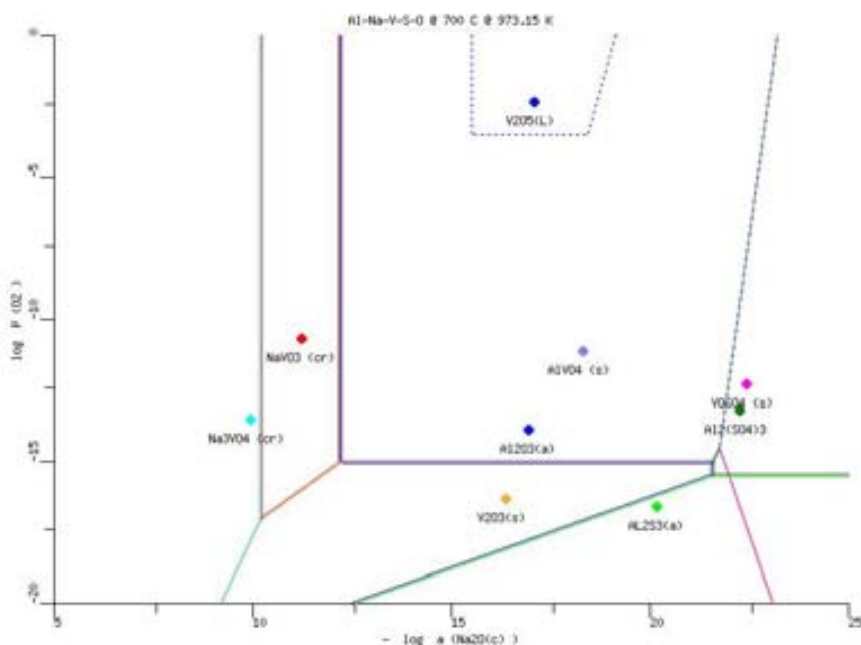


Figura 5-133 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 700°C.

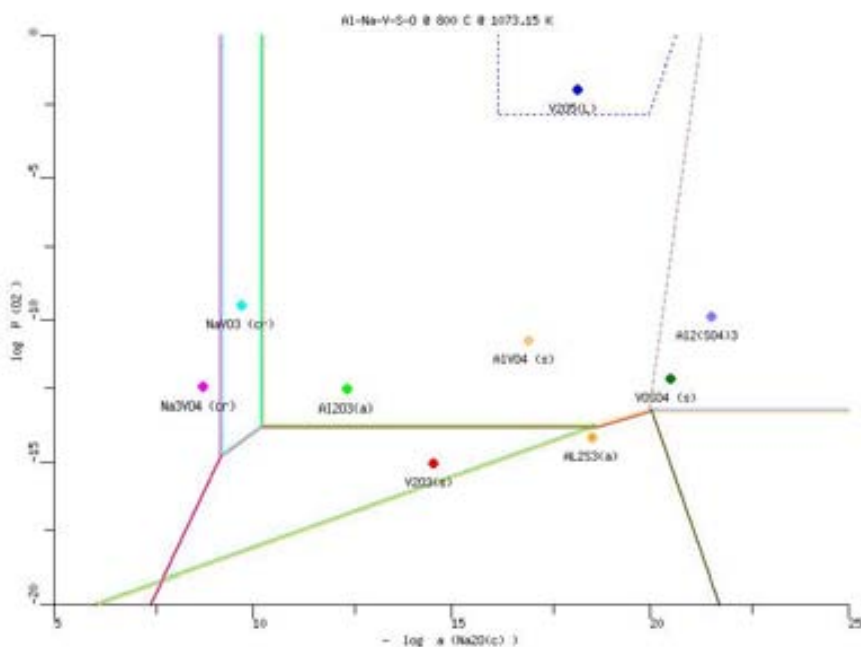


Figura 5-134 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 800°C.

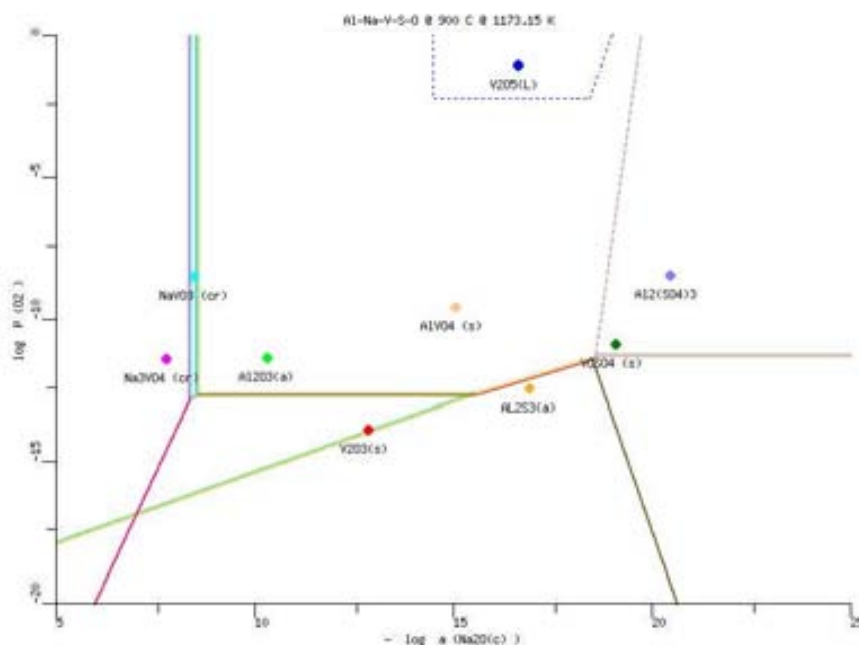


Figura 5-135 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 900°C.

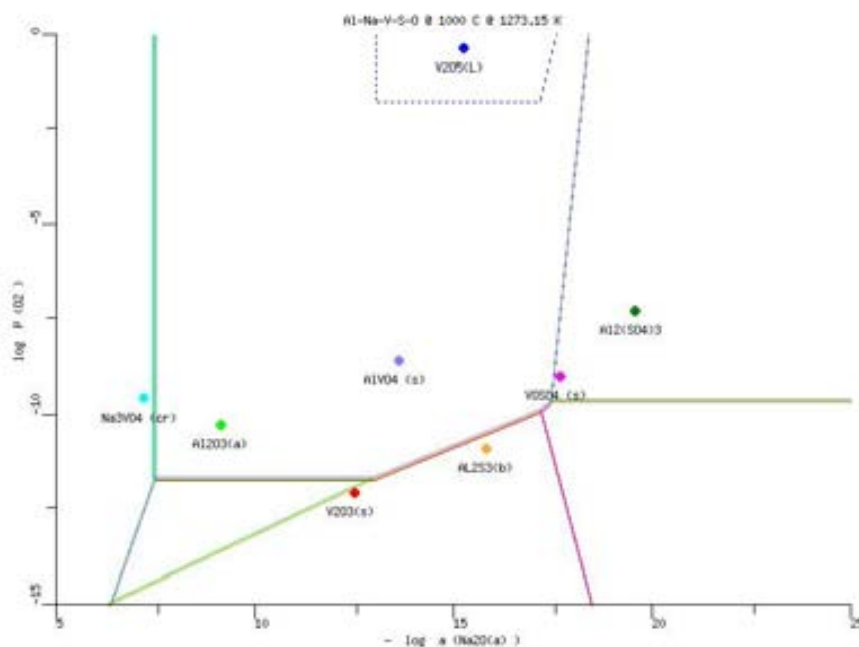


Figura 5-136 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O a 1000°C.

Los diagramas de estabilidad de fases del sistema Al-Na-V-S-O son los más contrastantes en cuanto al área de estabilidad del $AlVO_{4(s)}$, ya que como se muestra en los diagramas la basicidad en

la que se forma dicho compuesto disminuye con la temperatura de tal manera la estabilidad del $\text{NaVO}_{3(s)}$ desaparece totalmente a 1000°C ; es decir, a esta temperatura el $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ llega a reaccionar con el $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$.

A 500°C el $\text{AlVO}_{4(s)}$ comienza a formarse cuando la basicidad es mayor a 17.7396, y además se requiere un valor de $\log p \text{O}_2$ mayor a -16.9898. La basicidad requerida para la formación de $\text{AlVO}_{4(s)}$ disminuye con la temperatura llegando a ser a 1000°C de 7.4857, en cambio el $\log p \text{O}_2$ se incrementa llegando a ser de -11.6619. Cuando el valor de la basicidad se incrementa y comienza a formarse la interfase $\text{AlVO}_{4(s)}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$ ó $\text{AlVO}_{4(s)}-\text{Al}_2\text{S}_{3(s)}$, el valor de $\log p \text{O}_2$ incrementa de manera directamente proporcional a la basicidad; en este punto se llega a formar además $\text{V}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ ó $\text{VOSO}_{4(s)}$ dependiendo de la temperatura.

Primeramente, podemos observar que la región de estabilidad del $\text{AlVO}_{4(s)}$ altera parte del área de estabilidad del $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ a todas las temperaturas. También, pero en menor medida se ve afectada el área de estabilidad de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$ y dependiendo de la temperatura $\text{Al}_2\text{S}_{3(s)}$.

Por otra parte, la basicidad y el $\log p \text{O}_2$ en las que se encuentra la región de estabilidad del $\text{AlVO}_{4(s)}$ son menores a las interfases $\text{NaVO}_{3(s)}-\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ y $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}-\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ e incluso menores a las interfases son menores a las interfases $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}-\text{NaVO}_{3(s)}$ y $\text{V}_2\text{O}_{3(s)}-\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ en el diagrama Na-V-S-O, motivo por el cual desaparece la región de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ y $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ en los diagramas del sistema Al-Na-V-S-O. En los diagramas se indica con una línea punteada la región de $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ con la finalidad de tener un punto de referencia como se ve afectada dicha región. Puede observarse que cuando incrementa la temperatura la región de estabilidad del $\text{AlVO}_{4(s)}$ se va alejando de manera significativa a la región de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ en el sistema Na-V-S-O, lo cual indica que a altas temperaturas la reactividad del $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ con el $\text{NaVO}_{3(s)}$ se va incrementando e incluso como ya se ha mencionado anteriormente llega a tener cierta con el $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$.

A diferencia de la formación del $\text{FeVO}_{4(s)}$, $\text{CrVO}_{4(s)}$ la formación de $\text{AlVO}_{4(s)}$ afecta de manera significativa tanto el área de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ y parte del $\text{V}_2\text{O}_{3(s)}$. Las regiones de estabilidad de las especies $\text{V}_{(s)}$ y $\text{VO}_{(s)}$ no se ven afectadas por la presencia de la región de estabilidad de $\text{AlVO}_{4(s)}$, incluso en el diagrama Al-Na-V-S-O no se presentan las áreas de estabilidad de $\text{V}_{(s)}$, $\text{VO}_{(s)}$ por esta misma razón.

5.4.4. Formación de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$

Entre la Figura 5-137 y la Figura 5-142 se presentan los diagramas de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O. Las reacciones químicas consideradas para la generación de dichos diagramas se presentan en la Tabla 5-47.

Tabla 5-47 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reacción | log K | | | | | |
|----|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 500 °C | 600 °C | 700 °C | 800 °C | 900 °C | 1000 °C |
| 1 | $2\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}_{(s)}$ | 22.9228 | 19.2561 | 16.3501 | 13.9913 | 12.0392 | 10.3980 |
| 2 | $4\text{NaVO}_{3(s)} = 2\text{V}_2\text{O}_{4(s)} + 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2$ | -52.4691 | -45.3840 | -39.7131 | -35.0603 | -31.1645 | -27.7897 |
| 3 | $\text{V}_2\text{O}_{4(s)} + 2\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} = 2\text{VOSO}_{4(s)} + 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ | -53.6817 | -48.0714 | -43.5889 | -39.9157 | -36.8716 | -34.3563 |
| 4 | $\text{NiO}_{(s)} + \text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} = \text{NiS}_{(s)} + \text{Na}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{O}_2$ | -58.0530 | -49.4836 | -42.6911 | -37.1782 | -32.6319 | -28.8252 |
| 5 | $2\text{Ni}_{(s)} + 2\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} = 2\text{NiS}_{(s)} + 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + 3\text{O}_2$ | -93.1832 | -79.7110 | -69.0322 | -60.3652 | -53.2246 | -47.2523 |
| 6 | $\text{NiS}_{(s)} + 2\text{O}_2 = \text{NiSO}_{4(s)}$ | 34.1669 | 28.0874 | 23.2685 | 19.3566 | 16.1189 | 13.3717 |
| 7 | $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)} = \text{NaVO}_{3(s)} + \text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ | -12.9718 | -11.4197 | -10.1885 | -9.1917 | -8.3713 | -7.6578 |
| 8 | $2\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)} = \text{V}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2$ | -62.3273 | -54.1405 | -47.6241 | -42.3175 | -37.9150 | -34.1189 |
| 9 | $2\text{NaVO}_{3(s)} = \text{V}_2\text{O}_{3(s)} + \text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2$ | -36.3838 | -31.3011 | -27.2471 | -23.9341 | -21.1724 | -18.8033 |
| 10 | $2\text{V}_2\text{O}_{3(s)} + 4\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} + \text{O}_2 = 4\text{VOSO}_{4(s)} + 4\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ | -87.0649 | -78.9247 | -72.3968 | -67.0235 | -62.5629 | -58.8958 |
| 11 | $2\text{V}_2\text{O}_{3(s)} + \text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ | 20.2985 | 17.2182 | 14.7811 | 12.8080 | 11.1804 | 9.8168 |
| 12 | $3\text{NiO}_{(s)} + 2\text{NaVO}_{3(s)} = \text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_{8(s)} + \text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ | -18.7532 | -16.8576 | -15.3293 | -14.0604 | -12.9846 | -12.0304 |
| 13 | $6\text{NiO}_{(s)} + 2\text{V}_2\text{O}_{4(s)} + \text{O}_2 = 2\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_{8(s)}$ | 14.9627 | 11.6688 | 9.0546 | 6.9394 | 5.1952 | 3.7289 |
| 14 | $\text{NiO}_{(s)} + \text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} = \text{NiSO}_{4(s)} + \text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ | -23.8861 | -21.3962 | -19.4226 | -17.8216 | -16.5131 | -15.4534 |
| 15 | $2\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_{8(s)} + 6\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} = 6\text{NiSO}_{4(s)} + 2\text{V}_2\text{O}_{4(s)} + 6\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2$ | -158.2794 | -140.0457 | -125.5901 | -113.8689 | -104.2736 | -96.4495 |
| 16 | $2\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_{8(s)} + 10\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} = 6\text{NiSO}_{4(s)} + 4\text{VOSO}_{4(s)} + 10\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2$ | -265.6428 | -236.1885 | -212.7679 | -193.7004 | -178.0168 | -165.1621 |

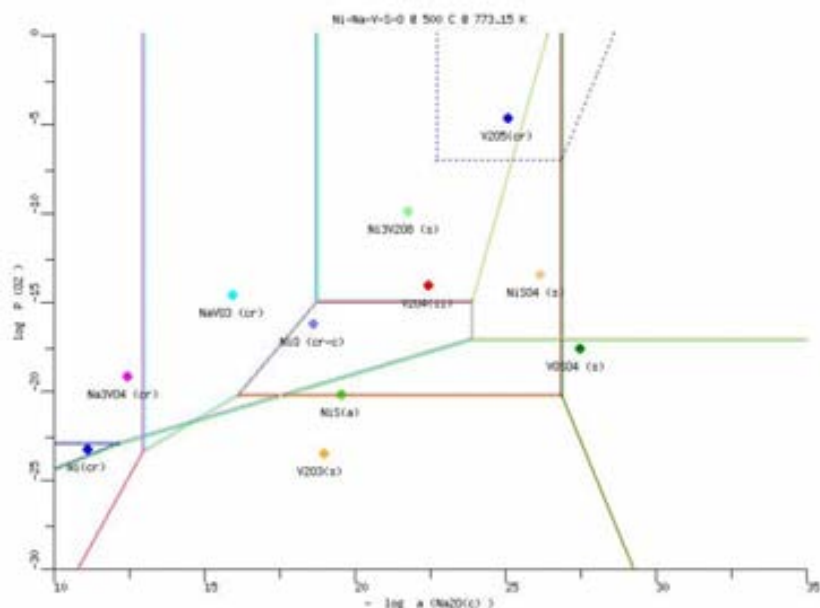


Figura 5-137 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 500°C.

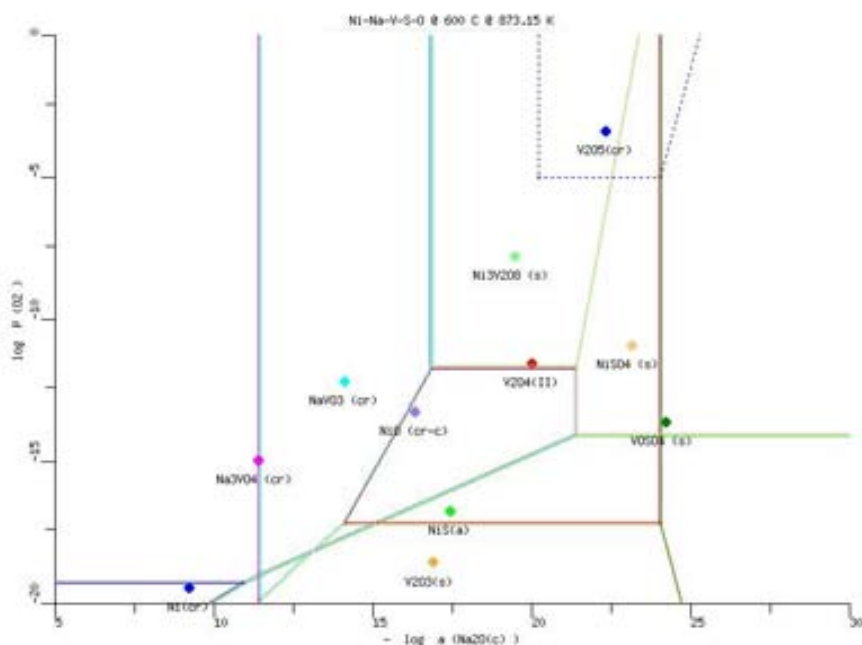


Figura 5-138 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 600°C.

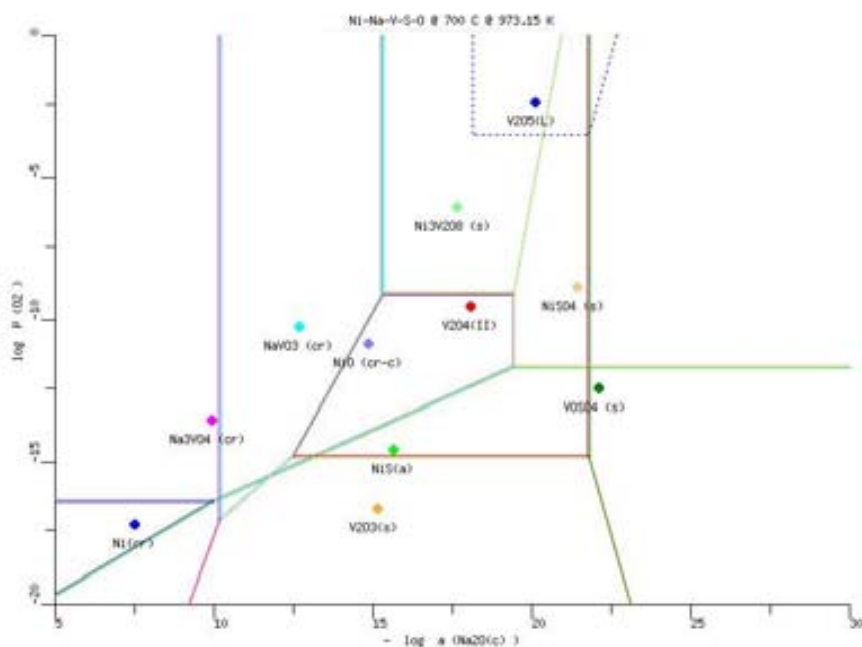


Figura 5-139 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 700°C.

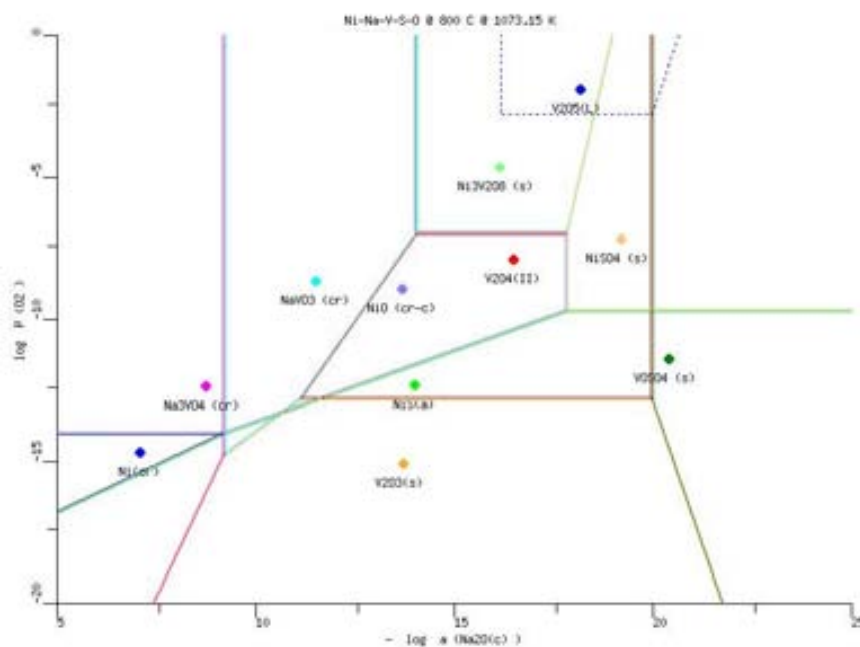


Figura 5-140 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 800°C.

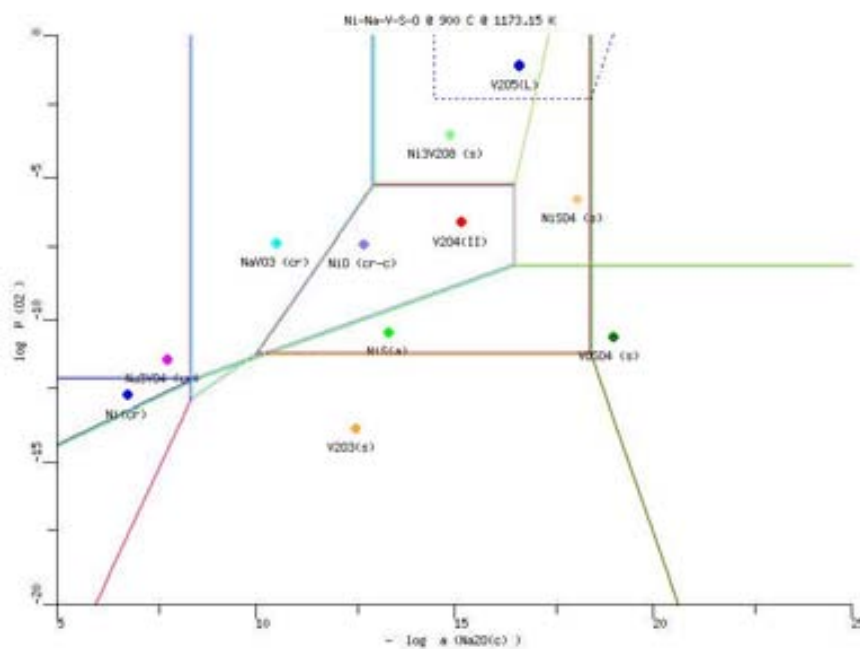


Figura 5-141 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 900°C.

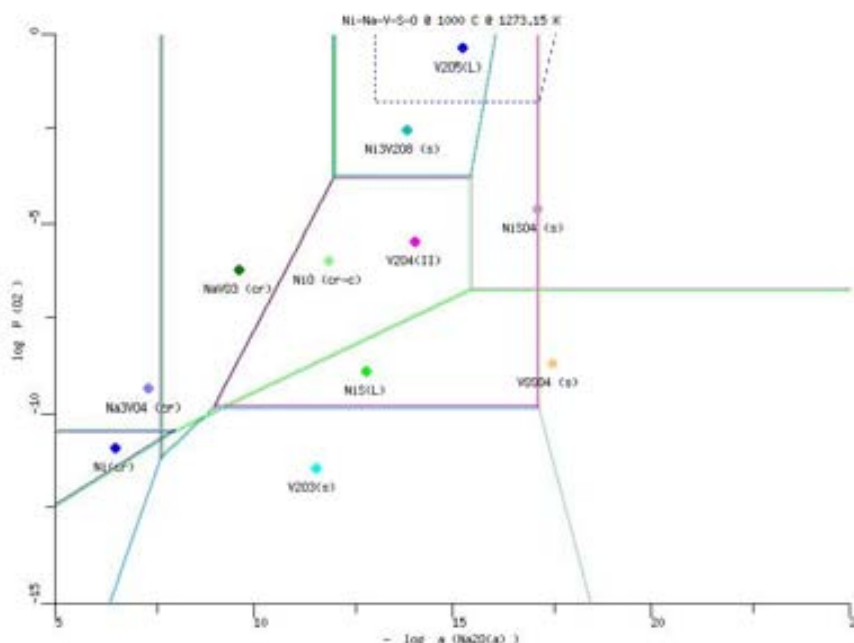


Figura 5-142 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Ni-Na-V-S-O a 1000°C.

En los diagramas del sistema (Fe, Cr y Al)-Na-V-S-O, se observa que el área de estabilidad de los vanadatos $\text{FeVO}_4(\text{s})$, $\text{CrVO}_4(\text{s})$ y $\text{AlVO}_4(\text{s})$, se sobrepone de manera significativa con el área de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$, en cambio, en el caso de los diagramas del sistema Ni-Na-V-S-O existe una basicidad en la interfase $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ - $\text{NiSO}_4(\text{s})$ es mucho menor que la basicidad en la interfase $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ - $\text{VOSO}_4(\text{s})$.

A 500°C el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ comienza a formarse cuando la basicidad es mayor a 18.7532, y además se requiere un valor de $\log p \text{O}_2$ mayor a -14.9627. La basicidad requerida para al formación de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ disminuye con la temperatura llegando a ser a 1000°C de 12.0304, en cambio el $\log p \text{O}_2$ se incrementa llegando a ser de -3.7289. Cuando el valor de la basicidad se incrementa y comienza a formarse la interfase $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ - $\text{NiSO}_4(\text{s})$, el valor de $\log p \text{O}_2$ incrementa de manera directamente proporcional a la basicidad; en este punto se llega a formar además $\text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$ ó $\text{VOSO}_4(\text{s})$.

Podemos observar que la región de estabilidad del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ altera parte del área de estabilidad del $\text{NiO}(\text{s})$ a todas las temperaturas. También, pero en menor medida se ve afectada el área de estabilidad del $\text{NiSO}_4(\text{s})$.

Por otra parte, la basicidad y el $\log p \text{O}_2$ en las que se encuentra la región de estabilidad del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ son menores a las interfaces $\text{NaVO}_3(\text{s})$ - $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ y $\text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$ - $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ en el diagrama Na-V-S-O, motivo por el cual desaparece la región de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ en los diagramas del sistema Ni-Na-V-S-O. En los diagramas se indica con una línea punteada la región de $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ con la finalidad de tener un punto de referencia como se ve afectada dicha región. Puede observarse que cuando incrementa la temperatura la región de estabilidad del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ se va acercando de manera a la

región de estabilidad del $V_2O_{5(s)}$ en el sistema Na-V-S-O, pero no tanto como el acercamiento que da la región de estabilidad del $CrVO_{4(s)}$ en el sistema Cr-Na-V-S-O.

A diferencia de la formación del $FeVO_{4(s)}$ y $AlVO_{4(s)}$ la formación de $Ni_3V_2O_{8(s)}$ no afecta tanto el area de estabilidad del $V_2O_{4(s)}$. Las regiones de estabilidad de las especies $V_{(s)}$, $VO_{(s)}$, $V_2O_{3(s)}$ no se ven afectadas por la presencia de la región de estabilidad de $Ni_3V_2O_{8(s)}$, incluso en el diagrama Ni-Na-V-S-O no se presentan las areas de estabilidad de $V_{(s)}$, $VO_{(s)}$ por esta misma razón.

5.4.5. Formación de SiV_2O_7

Entre la Figura 5-143 y la Figura 5-148 se presentan los diagramas de estabilidad de fases del sistema Si-Na-V-S-O. Las reacciones químicas consideradas para la generación de dichos diagramas se presentan en la Tabla 5-48.

Tabla 5-48 Reacciones químicas consideradas para la generación del diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-Na-V-S-O y su respectivo valor de log K a temperaturas entre 500°C y 1000°C.

| # | Reacción | log K | | | | | |
|----|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| | | 500 °C | 600 °C | 700 °C | 800 °C | 900 °C | 1000 °C |
| 1 | $4NaVO_{3(s)} = 2V_2O_{4(s)} + 2Na_2O_{(s)} + O_2$ | -52.4691 | -45.3840 | -39.7131 | -35.0603 | -31.1645 | -27.7897 |
| 2 | $V_2O_{4(s)} + 2Na_2SO_{4(s)} = 2VOSO_{4(s)} + 2Na_2O_{(s)}$ | -53.6817 | -48.0714 | -43.5889 | -39.9157 | -36.8716 | -34.3563 |
| 3 | $2Si_{(s)} + 2Na_2SO_{4(s)} = 2SiS(cr) + 2Na_2O_{(s)} + 3O_2$ | -80.1107 | -67.9670 | -58.3442 | -50.5380 | -44.1137 | -38.7960 |
| 4 | $Na_3VO_{4(s)} = NaVO_{3(s)} + Na_2O_{(s)}$ | -12.9718 | -11.4197 | -10.1885 | -9.1917 | -8.3713 | -7.6578 |
| 5 | $2Na_3VO_{4(s)} = V_2O_{3(s)} + 3Na_2O_{(s)} + O_2$ | -62.3273 | -54.1405 | -47.6241 | -42.3175 | -37.9150 | -34.1189 |
| 6 | $2NaVO_{3(s)} = V_2O_{3(s)} + Na_2O_{(s)} + O_2$ | -36.3838 | -31.3011 | -27.2471 | -23.9341 | -21.1724 | -18.8033 |
| 7 | $2V_2O_{3(s)} + 4Na_2SO_{4(s)} + O_2 = 4VOSO_{4(s)} + 4Na_2O_{(s)}$ | -87.0649 | -78.9247 | -72.3968 | -67.0235 | -62.5629 | -58.8958 |
| 8 | $2V_2O_{3(s)} + O_2 = 2V_2O_{4(s)}$ | 20.2985 | 17.2182 | 14.7811 | 12.8080 | 11.1804 | 9.8168 |
| 9 | $SiO_{2(s)} = Si_{(s)} + O_2$ | -52.0261 | -45.0069 | -39.4390 | -34.9125 | -31.1609 | -28.0070 |
| 10 | $SiO_{2(s)} + 2NaVO_{3(s)} = SiV_2O_{7(s)} + Na_2O_{(s)}$ | -22.6953 | -20.1392 | -18.0151 | -16.1768 | -14.5344 | -13.0054 |
| 11 | $2SiO_{2(s)} + 2V_2O_{4(s)} + O_2 = 2SiV_2O_{7(s)}$ | 7.0785 | 5.1056 | 3.6830 | 2.7066 | 2.0956 | 1.7790 |
| 12 | $2SiV_2O_{7(s)} + 4Na_2SO_{4(s)} = 2SiO_{2(s)} + 4VOSO_{4(s)} + 4Na_2O_{(s)} + O_2$ | -114.4419 | -101.2484 | -90.8609 | -82.5381 | -75.8388 | -70.4916 |
| 13 | $2SiO_{2(s)} + 2Na_2SO_{4(s)} = 2SiS_{(s)} + 2Na_2O_{(s)} + 5O_2$ | -184.1629 | -157.9808 | -137.2221 | -120.3631 | -106.4355 | -94.8100 |

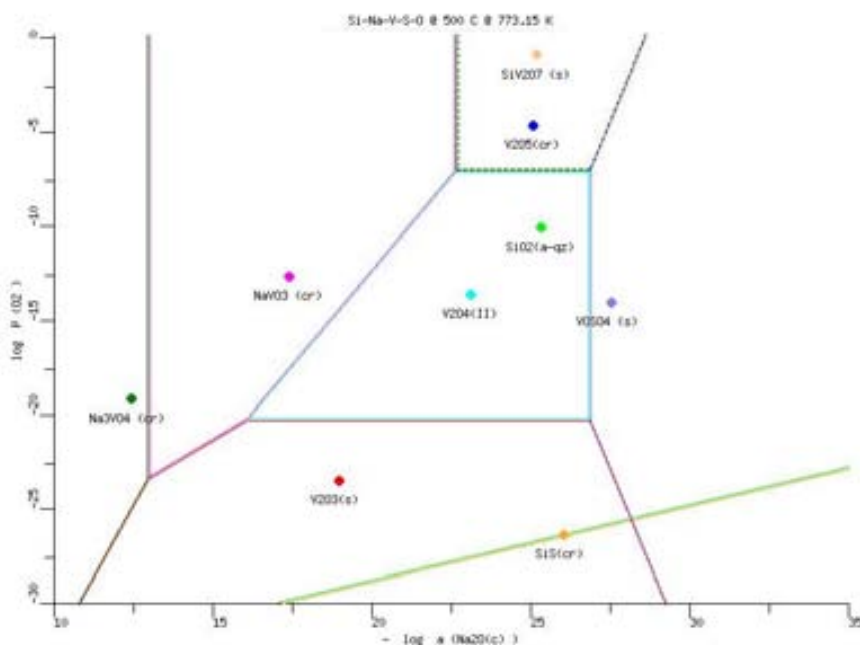


Figura 5-143 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si-Na-V-S-O a 500°C.

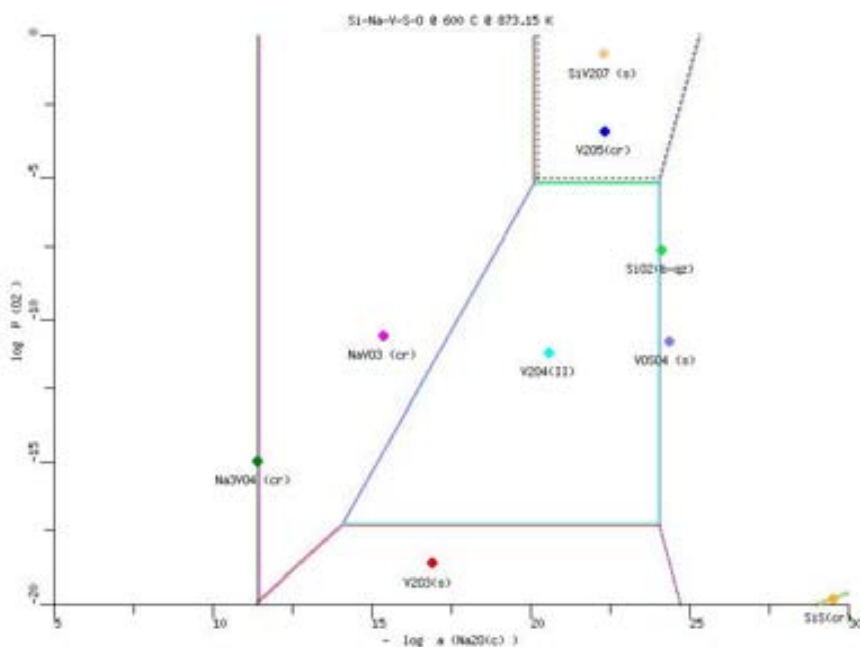


Figura 5-144 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 600°C.

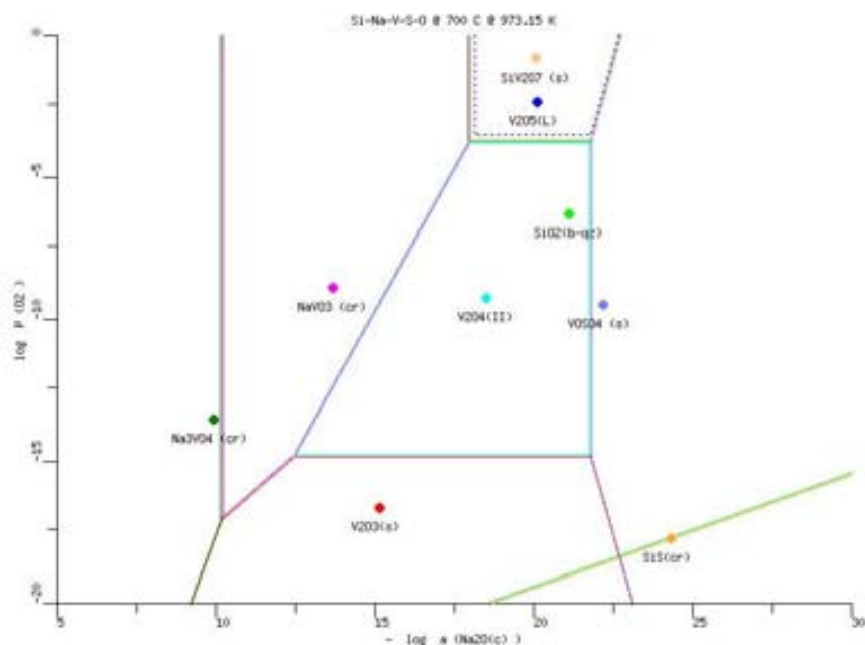


Figura 5-145 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 700°C.

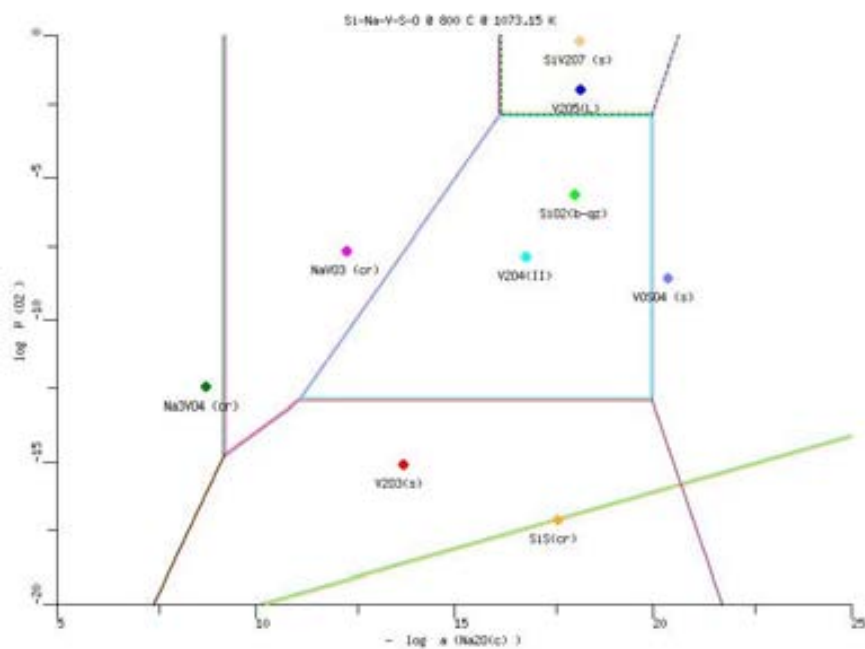


Figura 5-146 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 800°C.

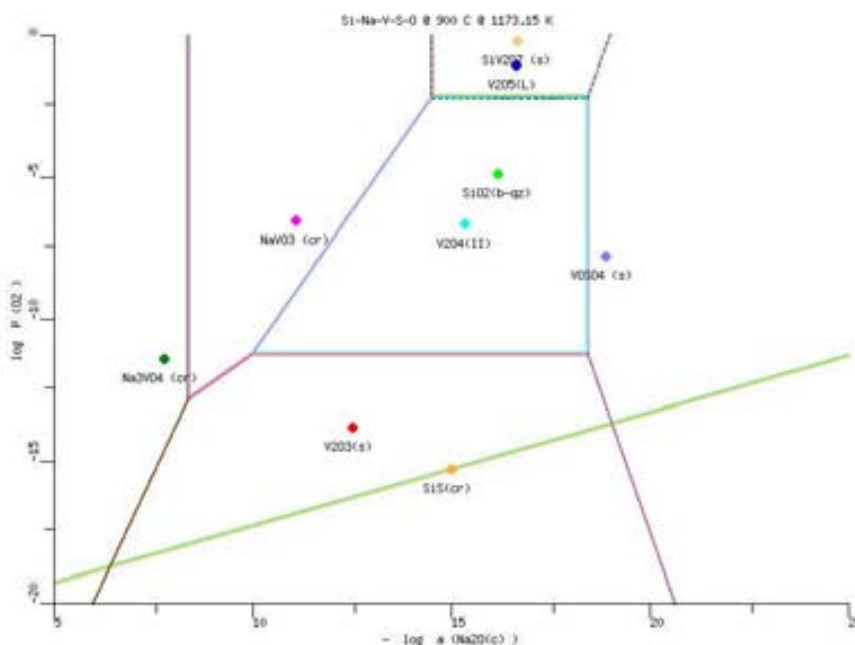


Figura 5-147 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 900°C.

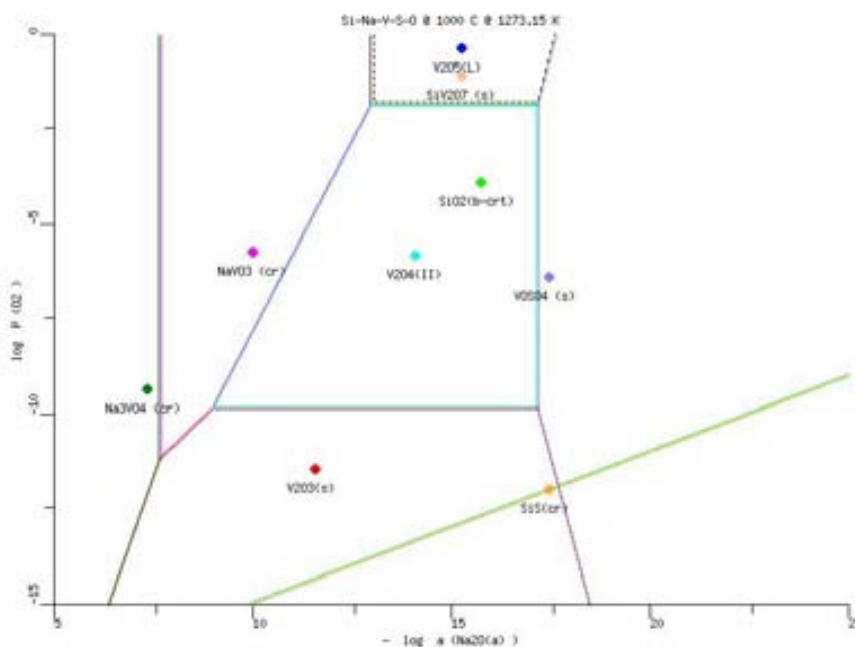


Figura 5-148 Diagrama de estabilidad de fases del sistema Si -Na-V-S-O a 1000°C.

Debido a que no se pudo encontrar en la bibliografía datos termoquímicos del sulfato de silicio $\text{SiSO}_{4(s)}$ no fue posible presentar las reacciones químicas que tienen que ver con dicho compuesto. Los diagramas del sistema Si-Na-V-S-O muestran que la región de estabilidad del $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ se aproxima en gran medida a la región de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ en el sistema Na-V-S-O. Independientemente de la temperatura, la basicidad y el $\log p \text{O}_2$ en las interfases $\text{NaVO}_{3(s)}$ - $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ y $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ - $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ son prácticamente las mismas que en la interfase $\text{NaVO}_{3(s)}$ - $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ y $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ - $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$. En la Figura 5-145 que corresponde al diagrama Si-Na-V-S-O a 700°C puede verse que existe una mayor separación entre las interfases mencionadas anteriormente, lo que indica que a esa temperatura existe una reactividad mayor entre el $\text{SiO}_{2(s)}$ y el $\text{NaVO}_{3(s)}$.

A 500°C el $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ comienza a formarse cuando la basicidad es mayor a 22.6953, y además se requiere un valor de $\log p \text{O}_2$ mayor a -7.0785. La basicidad requerida para la formación de $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ disminuye con la temperatura llegando a ser a 1000°C de 13.0054, en cambio el $\log p \text{O}_2$ se incrementa llegando a ser de -1.7790.

Primeramente, podemos observar que la región de estabilidad del $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ altera parte del área de estabilidad del $\text{SiO}_{2(s)}$ a todas las temperaturas. Por otra parte, la basicidad y el $\log p \text{O}_2$ en las que se encuentra la región de estabilidad del $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ son cercanas a los valores de las interfases $\text{NaVO}_{3(s)}$ - $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ y $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ - $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ en el diagrama Na-V-S-O, motivo por el cual desaparece la región de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ en los diagramas del sistema Si-Na-V-S-O. Como se ha venido haciendo en los diagramas anteriores, se indica con una línea punteada la región de $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ con la finalidad de tener un punto de referencia como se ve afectada dicha región. Puede observarse que cuando incrementa la temperatura la región de estabilidad del $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ se mantiene igual que la región de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ en el sistema Na-V-S-O, lo cual indica que en toda la gama de temperaturas de 500°C a 1000°C la reactividad del $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ con el $\text{NaVO}_{3(s)}$ es la misma.

A diferencia de los otros diagramas, la formación de $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ no afecta el área de estabilidad del $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$. Las regiones de estabilidad de las especies $\text{V}_{(s)}$, $\text{VO}_{(s)}$, $\text{V}_2\text{O}_{3(s)}$ tampoco se ven afectadas por la presencia de la región de estabilidad de $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$, incluso en el diagrama Cr-Na-V-S-O no se presentan las áreas de estabilidad de $\text{V}_{(s)}$, $\text{VO}_{(s)}$ por esta misma razón.

5.5. Cálculo de concentraciones de equilibrio

El efecto que tienen las sales de vanadio sobre las estructuras en sistemas ingenieriles es la disolución de los principales componentes del material con que están elaborados (Fe, Cr, Al, Ni, Si) por medio de la formación de vanadatos de los mismos metales. Las condiciones de basicidad en la que se favorece la formación de dichos vanadatos puede definirse calculando las concentraciones de equilibrio.

Tomando en cuenta la metodología que se presenta en [6] para el cálculo de concentraciones de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 , es posible también calcular la concentración de VOSO para el caso una solución Na_2SO_4 -30% NaVO_3 como se describe a continuación:

Considerando los datos de equilibrio presentados en la Tabla 5-49, las constantes de equilibrio para cada reacción en función las concentraciones de equilibrio quedaría definidas como,

$$K_1 = \frac{aNa_2O \cdot pSO_3}{[Na_2SO_4]} \tag{5.5.1}$$

$$K_2 = \frac{aNa_2O \cdot [NaVO_3]}{[Na_3VO_4]} \tag{5.5.2}$$

$$K_3 = \frac{aNa_2O \cdot [V_2O_5]}{[NaVO_3]^2} \tag{5.5.3}$$

$$K_4 = \frac{[V_2O_4]^2 \cdot pO_2}{[V_2O_5]^2} \tag{5.5.4}$$

$$K_5 = \frac{[VOSO_4]^4 \cdot pO_2}{[V_2O_5]^2 \cdot pSO_3^4} \tag{5.5.5}$$

Tabla 5-49 Datos de equilibrio de las reacciones químicas a 900°C consideradas para el cálculo de concentraciones de equilibrio de vanadatos de sodio, óxidos de vanadio y vanadil sulfato.

| # | Reacción | log K | K |
|----|---|----------|------------|
| 1) | $Na_2SO_{4(s)} = Na_2O_{(s)} + SO_3$ | -22.2275 | 5.9230E-23 |
| 2) | $Na_3VO_{4(s)} = NaVO_{3(s)} + Na_2O_{(s)}$ | -8.3713 | 4.2533E-09 |
| 3) | $2NaVO_{3(s)} = V_2O_{5(L)} + Na_2O_{(s)}$ | -14.4664 | 3.4169E-15 |
| 4) | $2V_2O_{5(L)} = 2V_2O_{4(s)} + O_2$ | -2.2317 | 5.8653E-03 |
| 5) | $2V_2O_{5(L)} + 4SO_3 = 4VOSO_{4(s)} + O_2$ | -7.0079 | 9.8204E-08 |

De donde;

$$pSO_3 = \frac{K_1 \cdot [Na_2SO_4]}{aNa_2O} \tag{5.5.6}$$

$$[NaVO_3] = \frac{K_2 [Na_3VO_4]}{aNa_2O} \tag{5.5.7}$$

$$[V_2O_5] = \frac{K_3 [NaVO_3]^2}{aNa_2O} \tag{5.5.8}$$

$$[V_2O_4] = \sqrt{\frac{K_4 [V_2O_5]^2}{pO_2}} \quad (5.5.9)$$

$$[VOSO_4] = \sqrt[4]{\frac{K_5 \cdot [V_2O_5]^2 \cdot pSO_3^4}{pO_2}} \quad (5.5.10)$$

y si por definición, tenemos que:

$$[NaVO_3] = 0.3 \text{ molar}$$

esto indica que el contenido de V de la solución es igual a $[V] = 0.3$ molar, entonces la concentración máxima de los demás vanadatos para tener el mismo contenido de V en la solución es igual a:

$$[Na_3VO_4] = 0.3 \text{ molar}$$

$$[V_2O_5] = 0.15 \text{ molar}$$

$$[V_2O_4] = 0.15 \text{ molar}$$

$$[VOSO_4] = 0.3 \text{ molar}$$

Puede afirmarse entonces que en el equilibrio

$$[V] = [NaVO_3] + [Na_3VO_4] + 2 \cdot [V_2O_5] + 2 \cdot [V_2O_4] + [VOSO_4] = 0.3 \text{ molar} \quad (5.5.11)$$

$$[Na_3VO_4] = 0.3 - [NaVO_3] - 2 \cdot [V_2O_5] - 2 \cdot [V_2O_4] - [VOSO_4] \quad (5.5.12)$$

Y también se tiene que cumplir que la concentración de sodio y azufre en los condensados de la solución en equilibrio sea igual a $[Na] = 2 \cdot 0.7_{Na_2SO_4} + 0.3_{NaVO_3}$, y $[S] = 0.7_{Na_2SO_4}$ y que se cumpla lo siguiente:

$$[Na] = 3[Na_3VO_4] + 2[Na_2SO_4] + [NaVO_3] = 1.7 \quad (5.5.13)$$

$$[S] = [Na_2SO_4] + [VOSO_4] = 0.7 \quad (5.5.14)$$

Resolviendo las ecuaciones (5.5.6) a (5.5.10) de tal modo que se cumplan las restricciones (5.5.12), (5.5.13) y (5.5.14) se obtienen las concentraciones de equilibrio en función de la actividad

del oxido de sodio y la presión parcial de oxígeno. La Figura 5-149 muestra las concentraciones de equilibrio considerando una temperatura de 900°C.

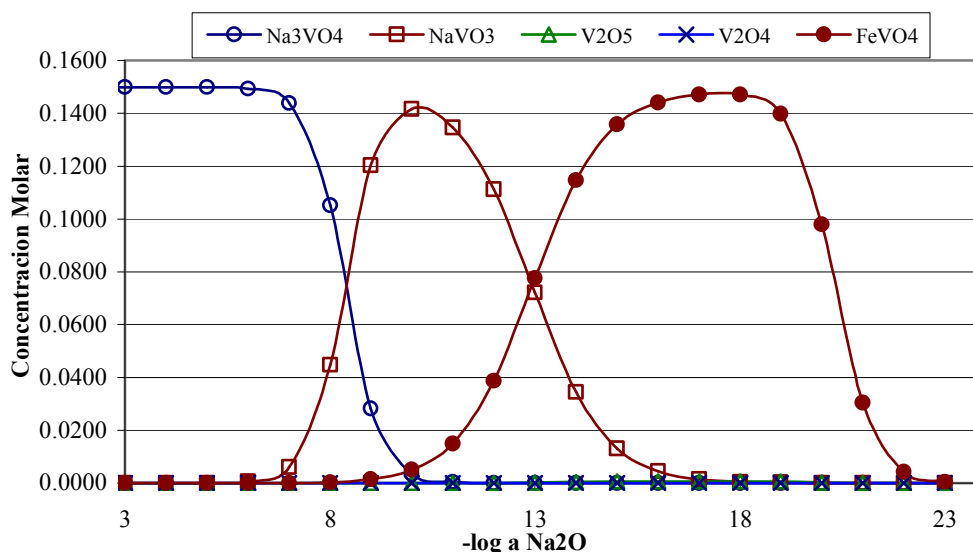


Figura 5-149 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 , V_2O_4 y VOSO_4 en una solución Na_2SO_4 -30% NaVO_3 a 900°C

De manera similar se pueden calcular las concentraciones de equilibrio pero considerando reacciones entre los óxidos metálicos y los compuestos de vanadio para la formación de vanadatos metálicos. Considerando el equilibrio entre 500°C y 1000°C de una solución inicial de 50% oxido metálico-15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 , las concentraciones de equilibrio para los vanadatos de hierro, cromo, aluminio, níquel y silicio en función de la actividad de $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ son las siguientes:

5.5.1. Concentraciones de equilibrio para el FeVO_4 .

Entre la Figura 5-150 y la Figura 5-155 se encuentran los gráficos en los que se muestran las concentraciones de equilibrio de vanadatos de sodio y hierro en función de la basicidad, entre las temperaturas de 500°C a 1000°C. La grafica de concentraciones de equilibrio revela que a todas las temperaturas las concentraciones máximas equilibrio para el $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$, $\text{NaVO}_{3(s)}$ y $\text{FeVO}_{4(s)}$ llegan a ser de aproximadamente 0.15 molar, las de $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ y $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ llegan a ser concentraciones tan bajas que no resaltan en los gráficos. Además a las basicidades en las que se encuentran las fronteras entre el área de estabilidad de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$, $\text{NaVO}_{3(s)}$ y $\text{FeVO}_{4(s)}$ en los diagramas del sistema Fe-Na-V-S-O existe una iso-concentración de aproximadamente 0.0725 molar en las interfaces de las especies antes mencionadas.

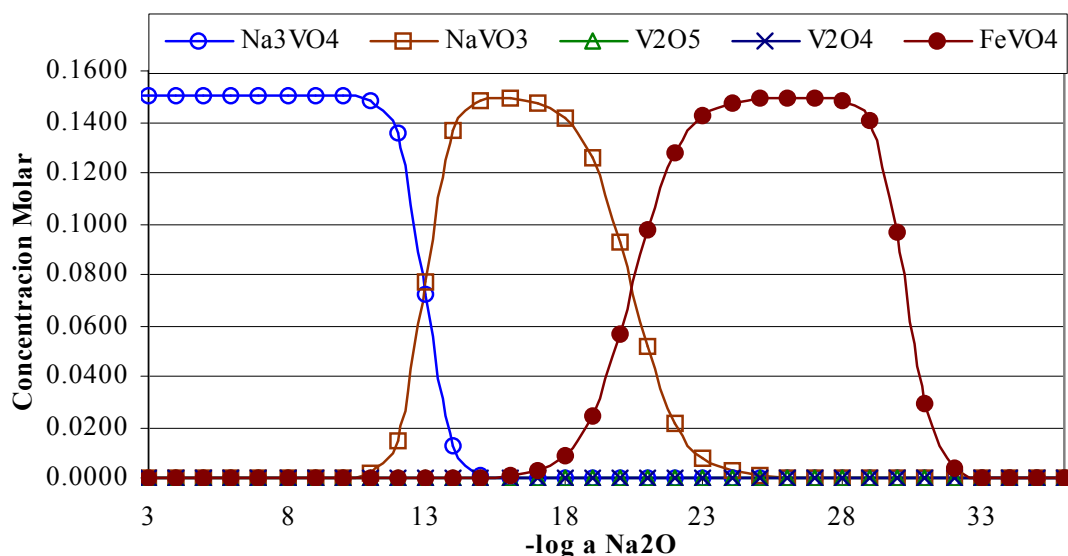


Figura 5-150 Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-15\%NaVO}_3\text{-35\%Na}_2\text{SO}_4$

A una temperatura de 500°C y basicidades menores a 11, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 12 y 14 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ hacia la máxima concentración hasta una basicidad de 19 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{FeVO}_{4(s)}$ que también llega tener la máxima concentración hasta una basicidad de 29.

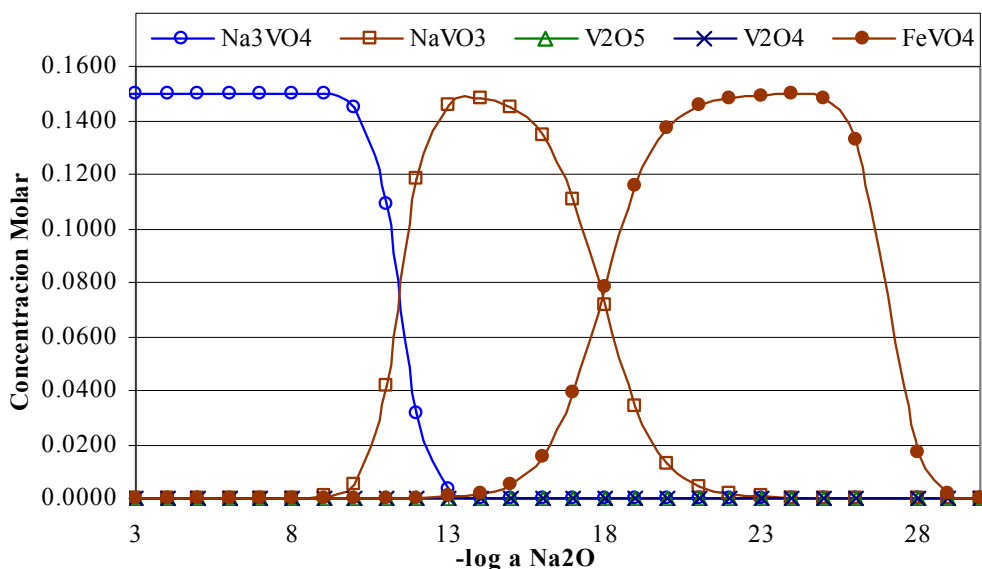


Figura 5-151 Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-15\%NaVO}_3\text{-35\%Na}_2\text{SO}_4$

A una temperatura de 600°C y basicidades menores a 9, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 13 y 15 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(s)$ hacia una concentración maxima de 0.148 hasta una basicidad de 16 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{FeVO}_4(s)$ que también llega tener la máxima concentración hasta una basicidad de 26.

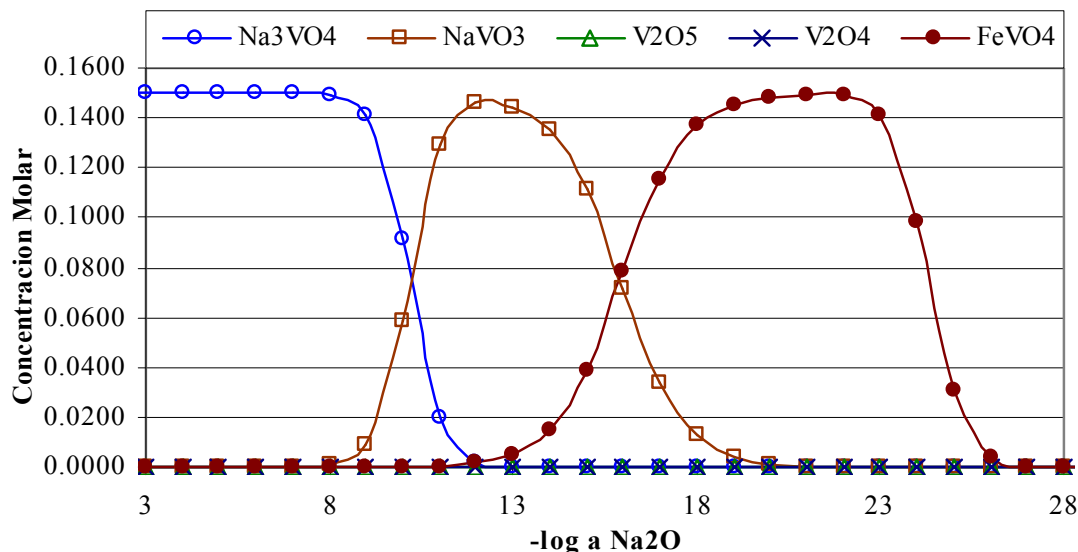


Figura 5-152 Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial Fe_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 700°C y basicidades menores a 8, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 9 y 11 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(s)$ hacia una concentración maxima de 0.147 hasta una basicidad de 14 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{FeVO}_4(s)$ que también llega tener la máxima concentración hasta una basicidad de 23.

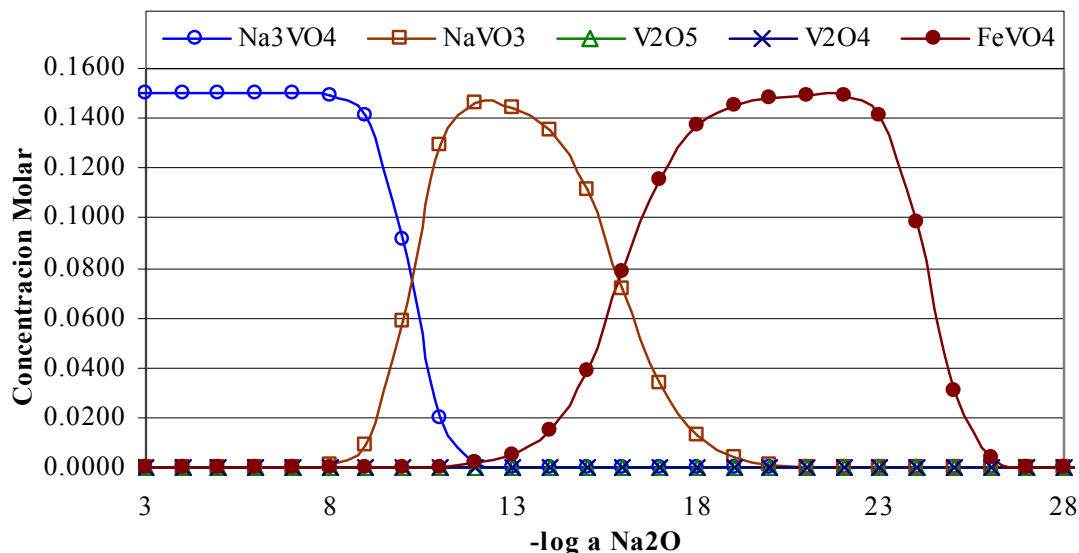


Figura 5-153 Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial Fe₂O₃-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄.

A una temperatura de 800°C y basicidades menores a 7, la especie Na₃VO_{4(s)} se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 8 y 10 comienza a decaer la concentración de Na₃VO_{4(s)} y comienza a incrementarse la concentración de NaVO_{3(s)} hacia una concentración máxima de 0.144 molar hasta una basicidad de 13 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de FeVO_{4(s)} que llega a ser de 0.148 molar hasta una basicidad de 21.

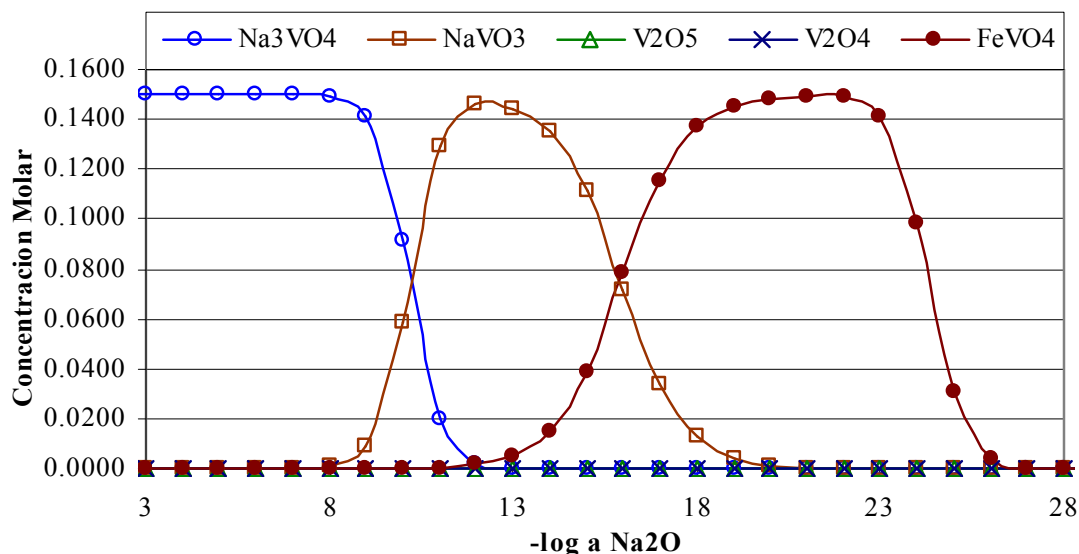


Figura 5-154 Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial Fe₂O₃-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 900°C y basicidades menores a 6, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 7 y 9 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(\text{s})$ hacia una concentración máxima de 0.141 molar hasta una basicidad de 11 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{FeVO}_4(\text{s})$ que llega a ser de 0.147 molar hasta una basicidad de 19.

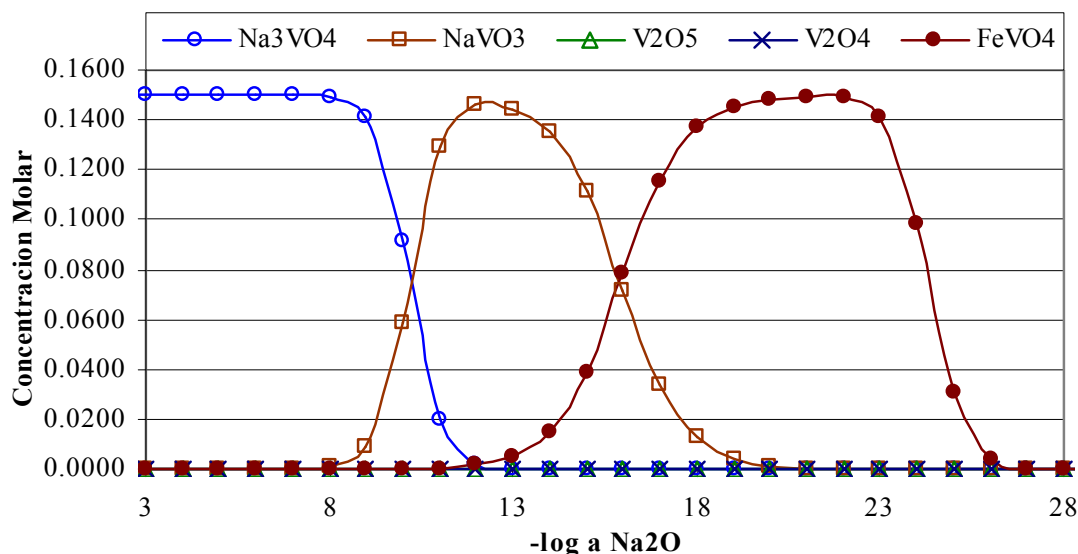


Figura 5-155 Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial Fe_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 .

A una temperatura de 1000°C y basicidades menores a 5, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 6 y 8 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(\text{s})$ hacia una concentración máxima de 0.138 molar hasta una basicidad de 10 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{FeVO}_4(\text{s})$ que llega a ser de 0.145 molar hasta una basicidad de 18.

5.5.2. Concentraciones de equilibrio para el CrVO_4

Entre la Figura 5-156 y la Figura 5-161 se encuentran los gráficos en los que se muestran las concentraciones de equilibrio de vanadatos de sodio y cromo en función de la basicidad, entre las temperaturas de 500°C a 1000°C. La grafica de concentraciones de equilibrio revela que a todas las temperaturas las concentraciones máximas equilibrio para el $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$, $\text{NaVO}_3(\text{s})$ y $\text{CrVO}_4(\text{s})$ llegan a ser de 0.15 molar, las concentraciones de $\text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$ y $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ llegan a ser tan bajas entre las temperaturas de 500 y 600°C que no resaltan en los gráficos, pero a partir de 700°C a 1000°C las concentraciones de $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ comienzan a resaltar en el gráfico. Además a las basicidades en las que se encuentran las fronteras entre el área de estabilidad de $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$, $\text{NaVO}_3(\text{s})$ y $\text{CrVO}_4(\text{s})$ en los diagramas del sistema Cr-Na-V-S-O existe una iso-concentración de 0.0725 molar en las interfaces de las especies antes mencionadas.

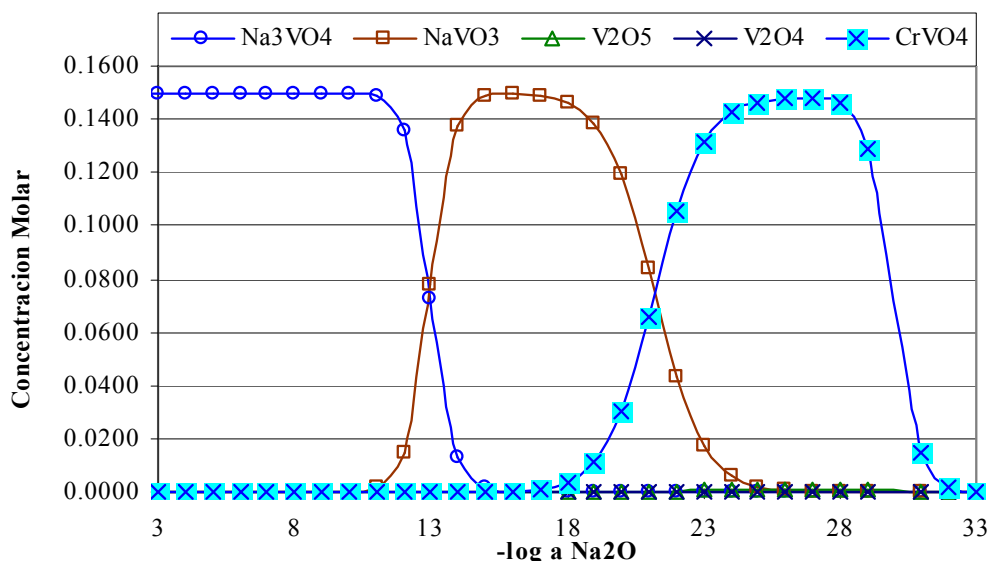


Figura 5-156 Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial Cr₂O₃-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 500°C y basicidades menores a 11, la especie Na₃VO_{4(s)} se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 12 y 14 comienza a decaer la concentración de Na₃VO_{4(s)} y comienza a incrementarse la concentración de NaVO_{3(s)} hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 18 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de CrVO_{4(s)} que llega a ser de 0.148 molar (que es un poco menor a la concentración de FeVO_{4(s)}) hasta una basicidad de 28.

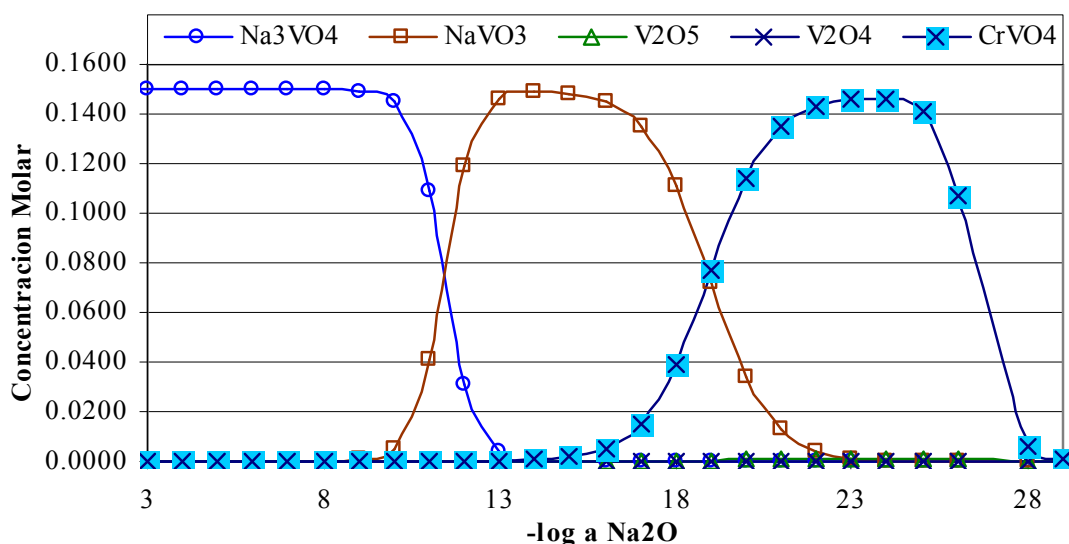


Figura 5-157 Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial Cr₂O₃-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 600°C y basicidades menores a 9, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 13 y 15 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(s)$ hacia una concentración máxima de 0.149 molar hasta una basicidad de 16 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{CrVO}_4(s)$ que llega a ser de 0.146 molar hasta una basicidad de 25.

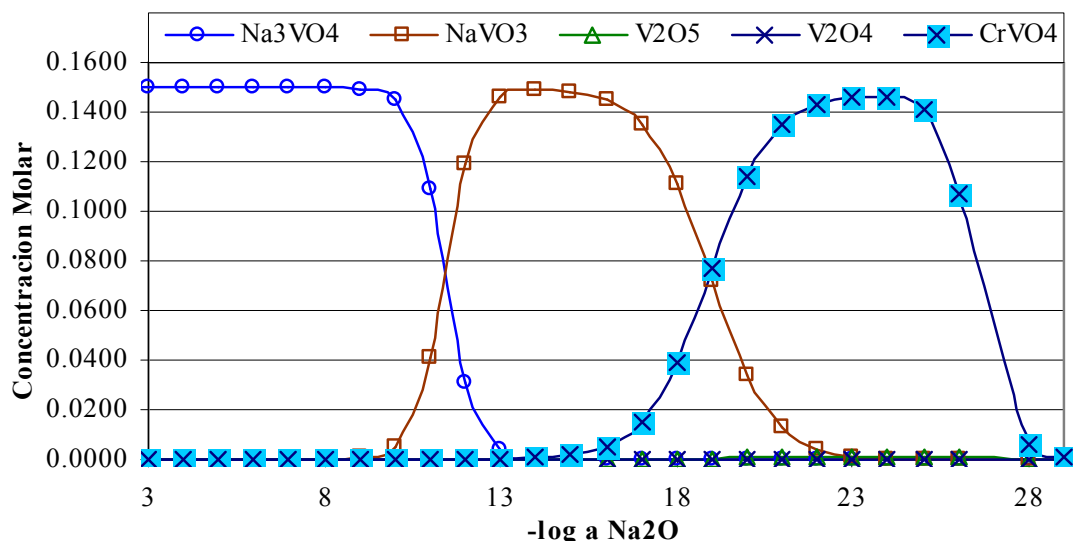


Figura 5-158 Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial Cr_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 700°C y basicidades menores a 8, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 9 y 11 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(s)$ hacia una concentración máxima de 0.148 molar hasta una basicidad de 14 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{CrVO}_4(s)$ que llega a ser de 0.143 molar hasta una basicidad de 22. A esta temperatura, comienza a haber un pequeño incremento en la concentración de $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ que llega a ser de 0.002 a una basicidad de 21.

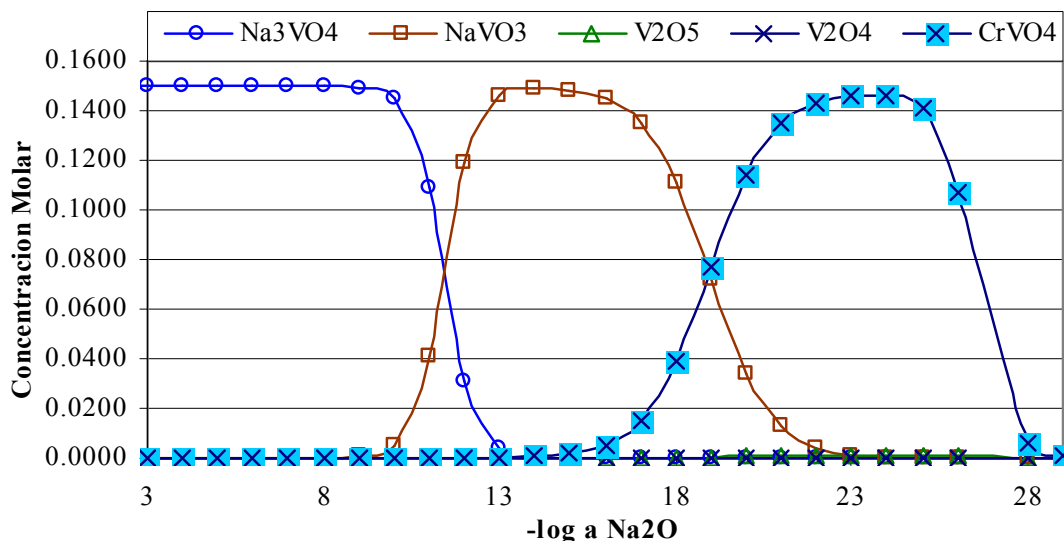


Figura 5-159 Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial Cr₂O₃-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 800°C y basicidades menores a 7, la especie Na₃VO_{4(s)} se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 8 y 10 comienza a decaer la concentración de Na₃VO_{4(s)} y comienza a incrementarse la concentración de NaVO_{3(s)} hacia una concentración máxima de 0.147 molar hasta una basicidad de 13 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de CrVO_{4(s)} que llega a ser de 0.134 molar hasta una basicidad de 20. A esta temperatura se incrementa más la concentración de V₂O_{5(s)} que llega a ser de 0.006 a una basicidad de 19.

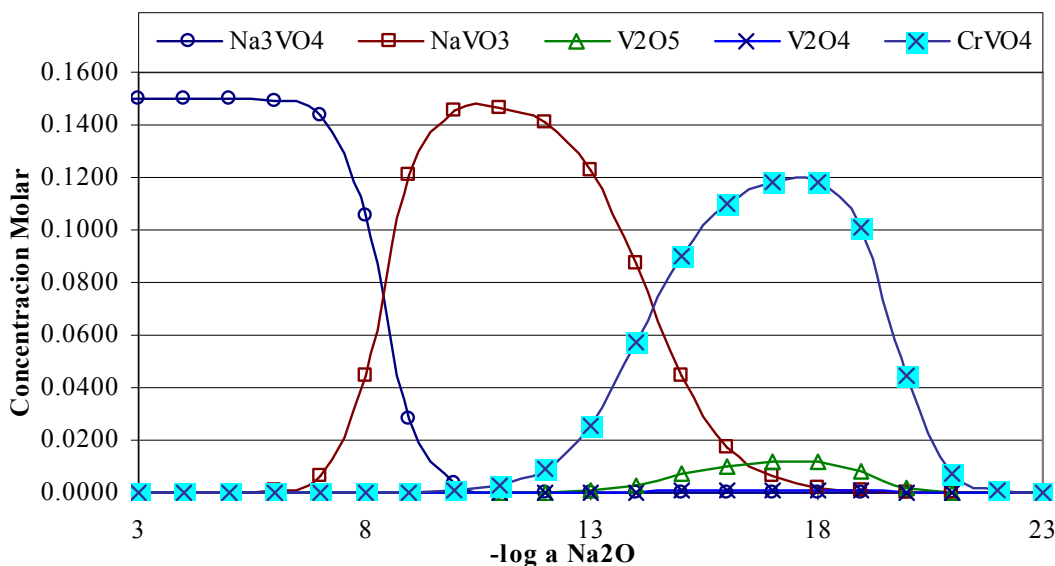


Figura 5-160 Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial Cr₂O₃-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 900°C y basicidades menores a 6, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 7 y 9 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(s)$ hacia una concentración máxima de 0.146 molar hasta una basicidad de 12 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{CrVO}_4(s)$ que llega a ser de 0.118 molar hasta una basicidad menor a 19. A esta temperatura se incrementa aún más la concentración de $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ que llega a ser de 0.012 a una basicidad entre 17 y 18.

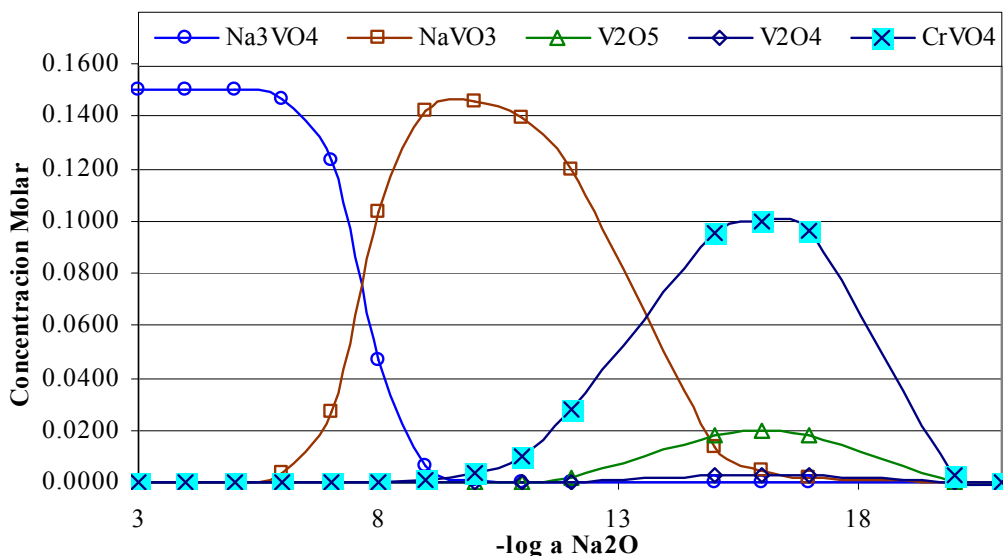


Figura 5-161 Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial Cr_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 1000°C y basicidades menores a 5, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 6 y 9 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(s)$ hacia una concentración máxima de 0.146 molar hasta una basicidad de 12 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{CrVO}_4(s)$ que llega a ser de 0.099 molar hasta una basicidad de 17. A esta temperatura la concentración de $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ es más notoria y llega a ser de 0.019 a una basicidad de 16.

5.5.3. Concentraciones de equilibrio para el AlVO_4

Entre la Figura 5-162 y la Figura 5-167 se encuentran los gráficos en los que se muestran las concentraciones de equilibrio de vanadatos de sodio y aluminio en función de la basicidad, entre las temperaturas de 500°C a 1000°C. La grafica de concentraciones de equilibrio revela que a todas las temperaturas las concentraciones máximas equilibrio para el $\text{Na}_3\text{VO}_4(s)$ y $\text{AlVO}_4(s)$ llegan a ser de 0.15 molar, la concentración de $\text{NaVO}_3(s)$ comienza a tener valores cercanos a 0.148 molar, pero cuando incrementa la temperatura decrecen hasta el punto de desaparecer, las concentraciones de $\text{V}_2\text{O}_4(s)$ y $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ llegan a ser tan bajas que no resaltan en los gráficos.

Además a las basicidades en las que se encuentran las fronteras entre el área de estabilidad de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$, $\text{NaVO}_{3(s)}$ y $\text{AlVO}_{4(s)}$ en los diagramas del sistema Al-Na-V-S-O existe una iso-concentración de 0.0725 molar en las interfases de las especies antes mencionadas, excepto a la temperatura de 900°C en donde las concentraciones de $\text{NaVO}_{3(s)}$ decaen de tal forma que se va perdiendo la interfase con $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ lo que provoca que las iso-concentraciones sea de aproximadamente 0.057.

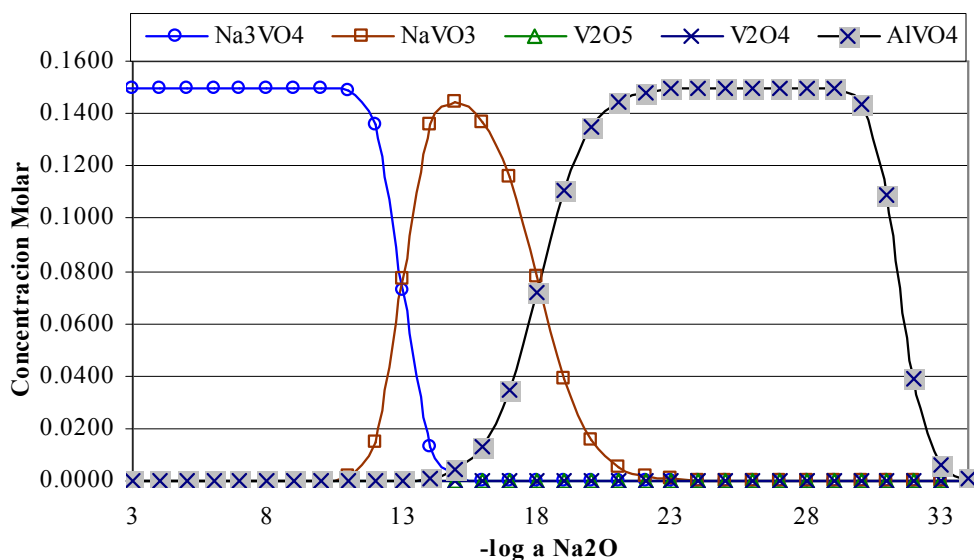


Figura 5-162 Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 500°C y basicidades menores a 11, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 12 y 14 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ hacia una concentración máxima de 0.144 molar hasta una basicidad de 16 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{AlVO}_{4(s)}$ que llega a ser de 0.150 molar hasta una basicidad de 29.

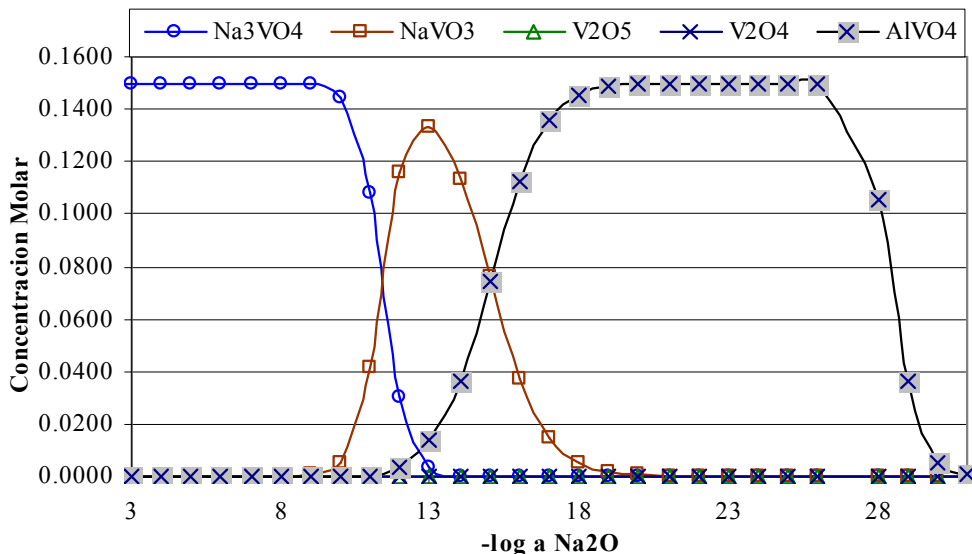


Figura 5-163 Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 600°C y basicidades menores a 9, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 10 y 12 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ hacia una concentración máxima de 0.133 hasta una basicidad de 13 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{AlVO}_{4(s)}$ que llega tener la máxima concentración de 0.150 molar hasta una basicidad de 26.

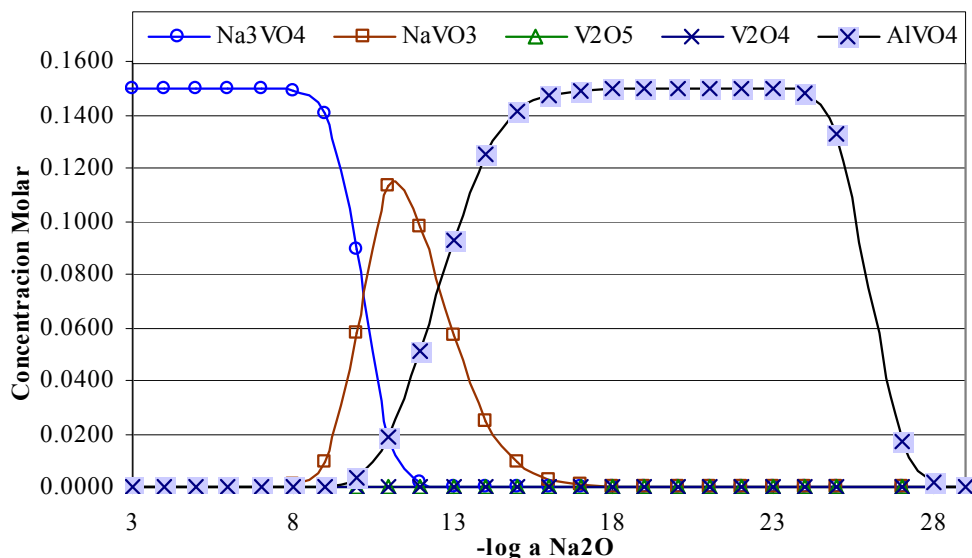


Figura 5-164 Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 700°C y basicidades menores a 8, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 9 y 10 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(\text{s})$ hacia una concentración máxima de 0.113 molar hasta una basicidad de 11 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{AlVO}_4(\text{s})$ que llega a ser de 0.150 molar hasta una basicidad de 24.

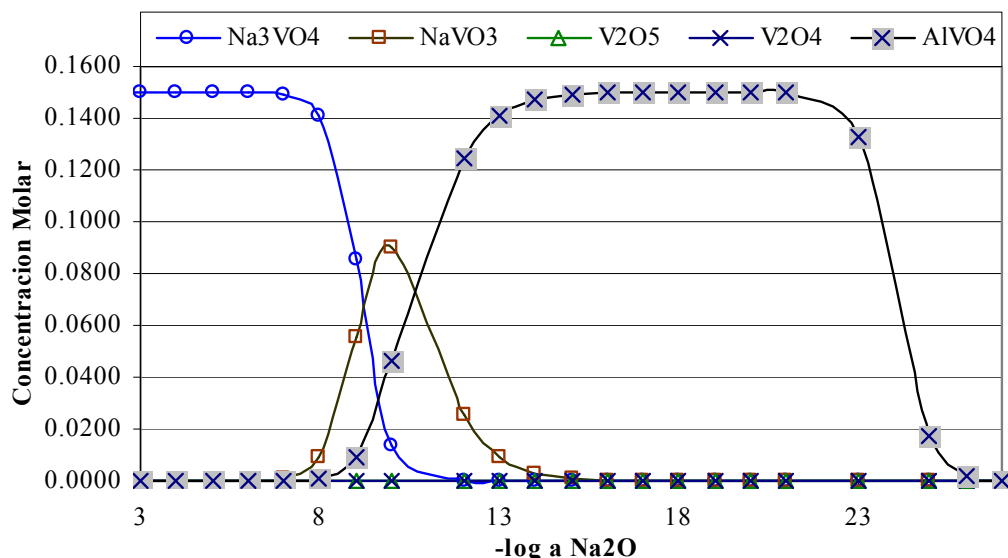


Figura 5-165 Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4 .

A una temperatura de 800°C y basicidades menores a 7, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 8 y 9 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(\text{s})$ hacia una concentración máxima de 0.089 molar hasta una basicidad de 10 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{AlVO}_4(\text{s})$ que llega a ser de 0.150 molar hasta una basicidad de 20.

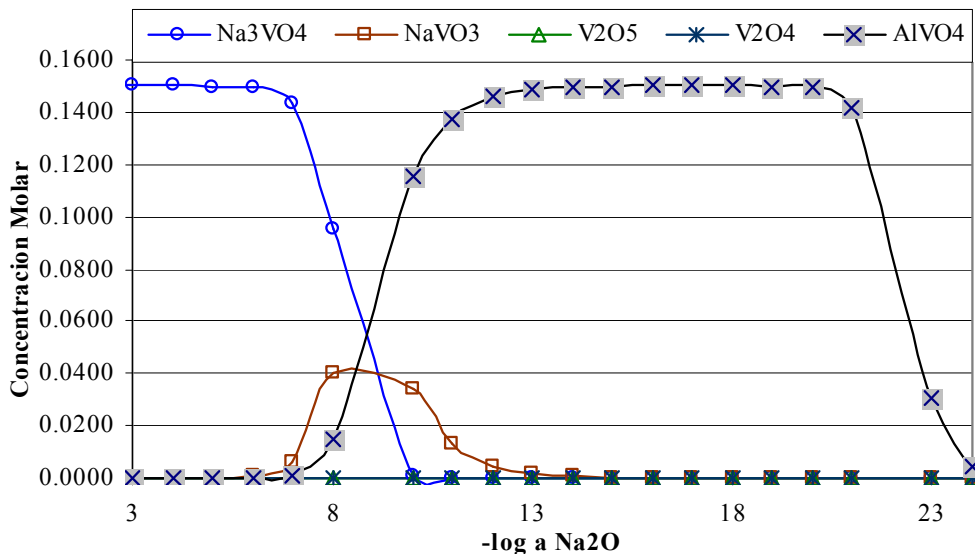


Figura 5-166 Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 900°C y basicidades menores a 6, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 7 y 7.5 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ hacia una concentración máxima de 0.040 molar hasta una basicidad de 8 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{AlVO}_{4(s)}$ que llega a ser de 0.150 molar hasta una basicidad de 20.

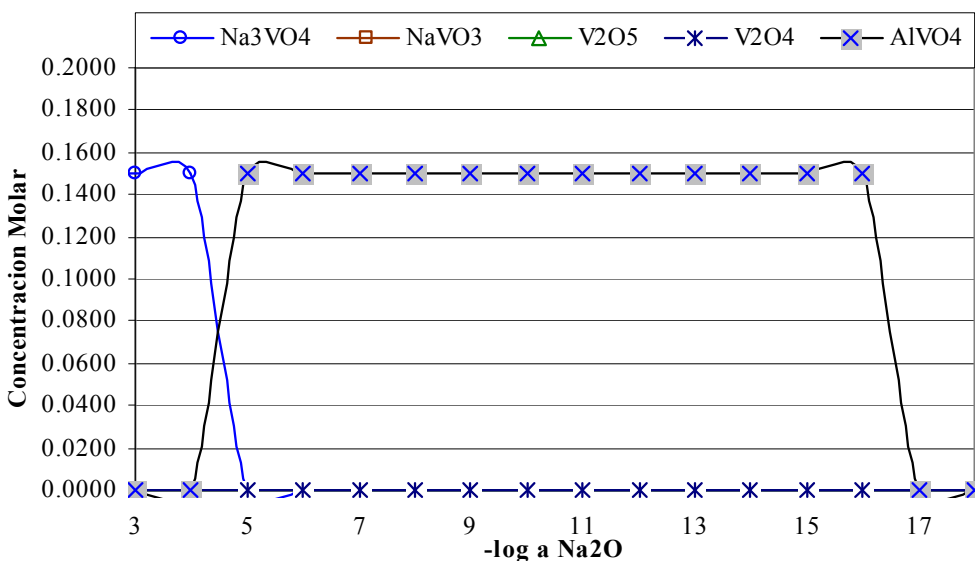


Figura 5-167 Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial Al_2O_3 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 1000°C y basicidades menores a 5, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. La concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ es tan baja que no aparece en la figura de tal forma que inmediatamente comienza a formarse $\text{AlVO}_{4(s)}$ que llega a tener la concentración de 0.150 molar hasta una basicidad de 16.

5.5.4. Concentraciones de equilibrio para el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$

Entre la Figura 5-168 y la Figura 5-173 se encuentran los gráficos en los que se muestran las concentraciones de equilibrio de vanadatos de sodio y níquel en función de la basicidad, entre las temperaturas de 500°C a 1000°C. La grafica de concentraciones de equilibrio revela que a todas las temperaturas las concentraciones máximas equilibrio para el $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y $\text{NaVO}_{3(s)}$, llegan a ser de 0.150 molar, la concentración de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_{8(s)}$ comienza a tener valores cercanos a 0.074 molar, pero cuando incrementa la temperatura su concentración decrece de tal manera que la concentración de $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ llega a ser mayor, el $\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$ tiene concentraciones de equilibrio tan bajas que no resaltan en los gráficos. A la basicidad en que se encuentra la frontera entre el área de estabilidad de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$, y $\text{NaVO}_{3(s)}$ en los diagramas del sistema Ni-Na-V-S-O existe una iso-concentración de 0.0725 molar, pero en este caso, las iso-concentraciones en la internas $\text{NaVO}_{3(s)}$ - $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_{8(s)}$ varía un poco con la temperatura por lo que se irán indicando para cada una de ellas.

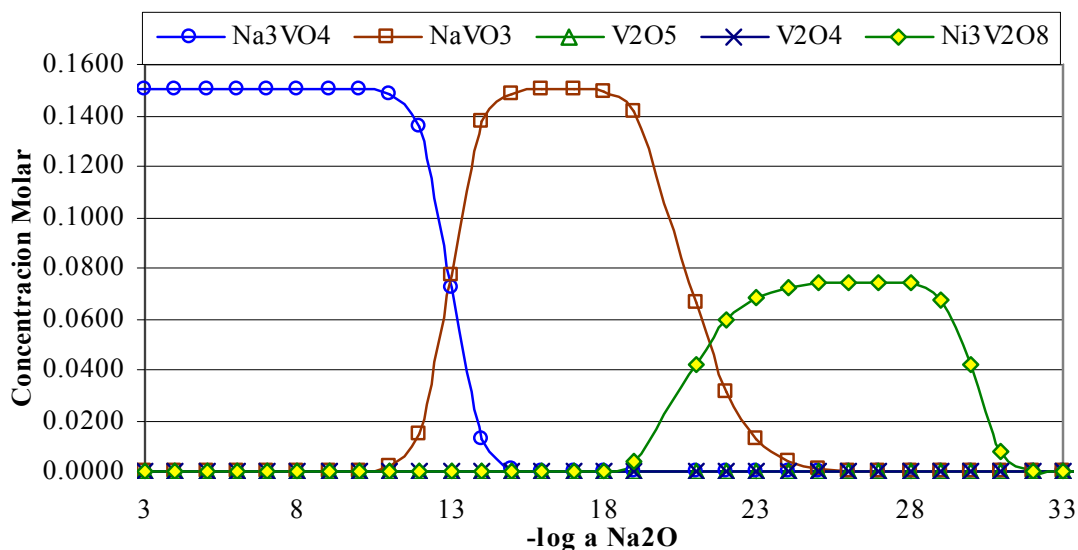


Figura 5-168 Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial $\text{NiO-15\%NaVO}_3\text{-35\%Na}_2\text{SO}_4$

A una temperatura de 500°C y basicidades menores a 11, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 12 y 14 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 18 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_{8(s)}$ que llega a ser de 0.074 molar hasta una basicidad de 28. La iso-concentración en la interfase $\text{NaVO}_{3(s)}$ - $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_{8(s)}$ a esta temperatura es de 0.050 aproximadamente.

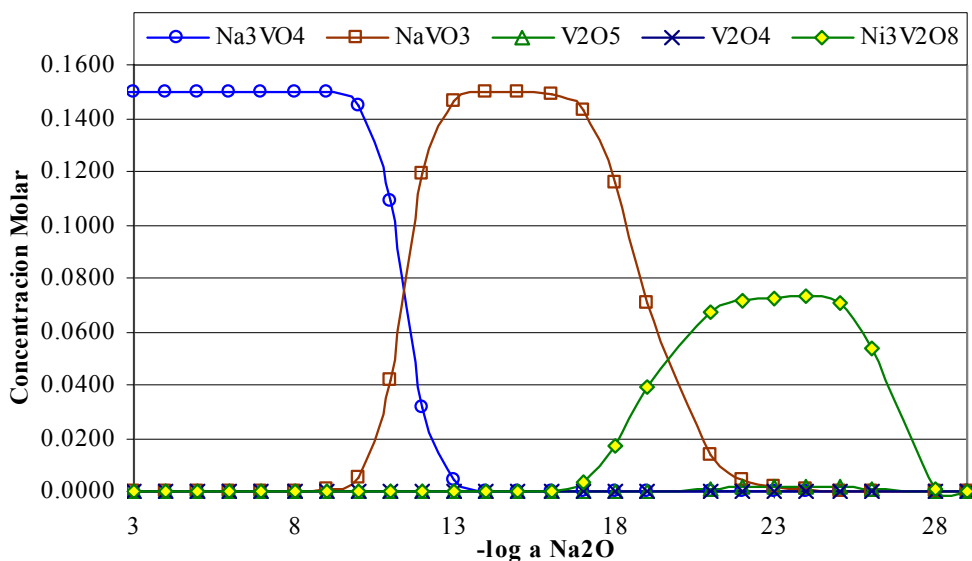


Figura 5-169 Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial NiO-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 600°C y basicidades menores a 9, la especie Na₃VO_{4(s)} se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 10 y 12 comienza a decaer la concentración de Na₃VO_{4(s)} y comienza a incrementarse la concentración de NaVO_{3(s)} hacia una concentración máxima de 0.150 hasta una basicidad de 18 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de Ni₃V₂O_{8(s)} que llega tener la máxima concentración de 0.073 molar hasta una basicidad de 25. La iso-concentración en la interfase NaVO_{3(s)}-Ni₃V₂O_{8(s)} a esta temperatura es de 0.045 aproximadamente.

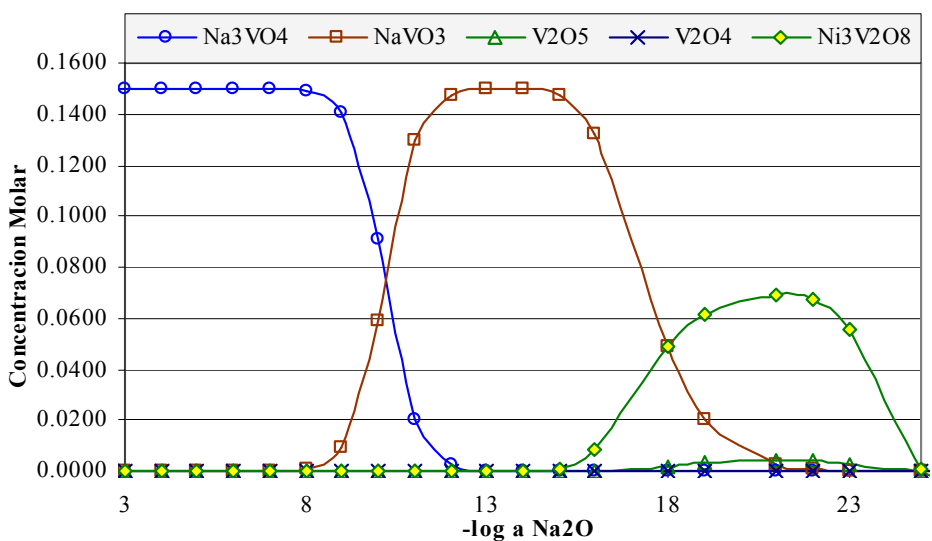


Figura 5-170 Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial NiO-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 700°C y basicidades menores a 8, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 9 y 10 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(\text{s})$ hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 18 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ que llega a ser de 0.068 molar hasta una basicidad de 23. A esta temperatura se incrementa un poco la concentración de $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ que llega a ser de 0.004 a una basicidad entre 21 y 22. La iso-concentración en la interfase $\text{NaVO}_3(\text{s})$ - $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ a esta temperatura es de 0.048 aproximadamente.

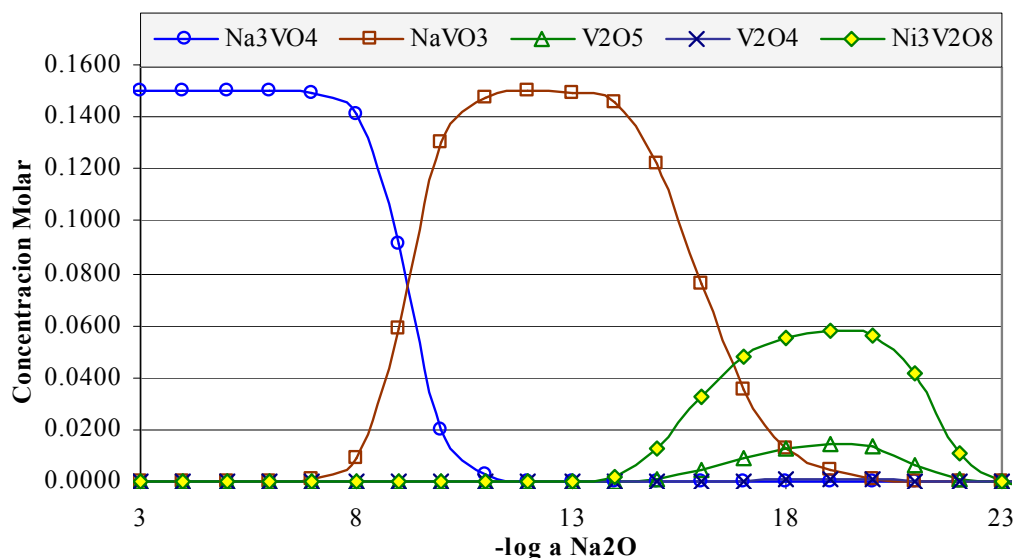


Figura 5-171 Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial NiO-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 800°C y basicidades menores a 7, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 8 y 9 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(\text{s})$ hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 15 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ que llega a ser de 0.057 molar hasta una basicidad de 21. A esta temperatura se incrementa más la concentración de $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ que llega a ser de 0.014 a una basicidad entre 18 y 20. La iso-concentración en la interfase $\text{NaVO}_3(\text{s})$ - $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$ a esta temperatura es de 0.046 aproximadamente.

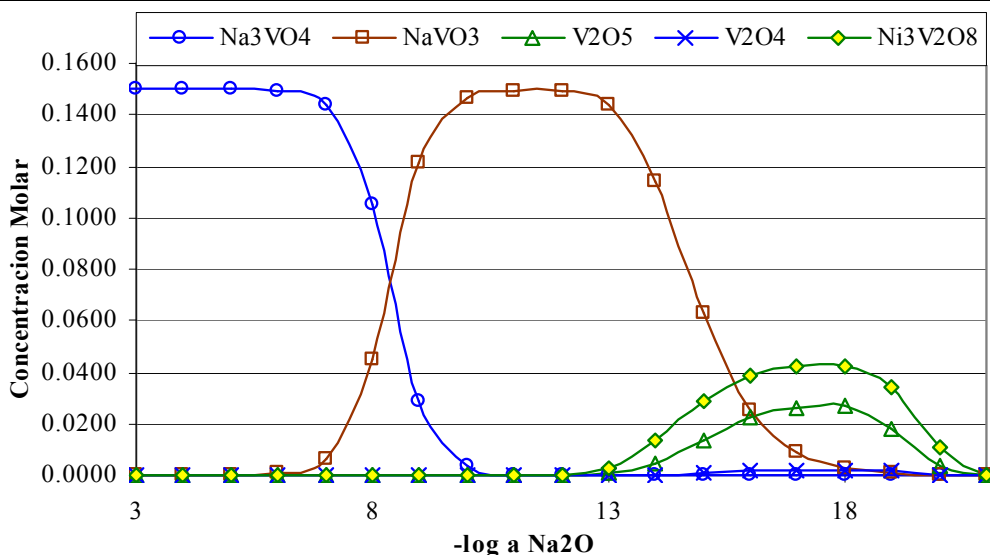


Figura 5-172 Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial NiO-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 900°C y basicidades menores a 6, la especie Na₃VO_{4(s)} se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 7 y 9 comienza a decaer la concentración de Na₃VO_{4(s)} y comienza a incrementarse la concentración de NaVO_{3(s)} hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 14 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de Ni₃V₂O_{8(s)} que llega a ser de 0.042 molar hasta una basicidad de 19. A esta temperatura se incrementa aún más la concentración de V₂O_{5(s)} que llega a ser de 0.027 a una basicidad entre 17 y 18. La iso-concentración en la interfase NaVO_{3(s)}-Ni₃V₂O_{8(s)} a esta temperatura es de 0.036 aproximadamente.

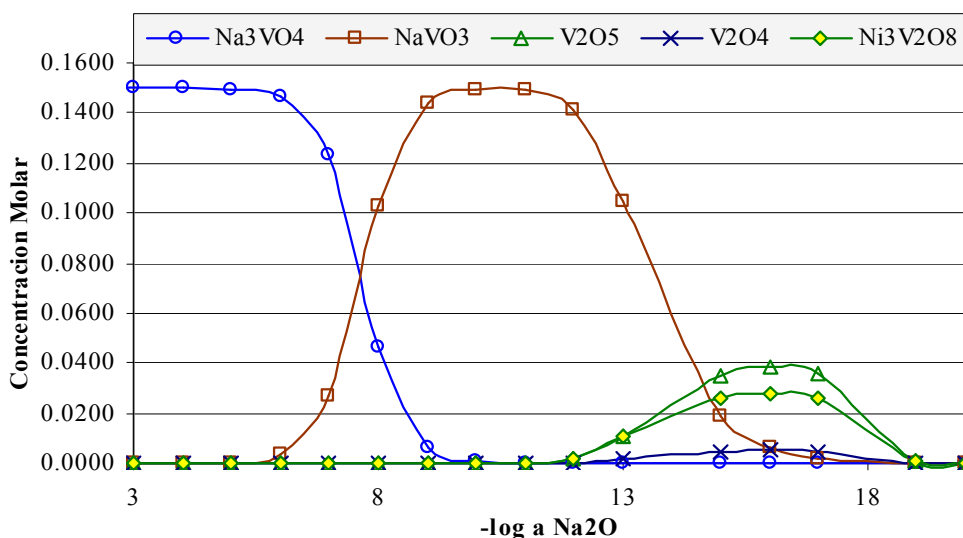


Figura 5-173 Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial NiO-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄

A una temperatura de 1000°C y basicidades menores a 5, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 6 y 9 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ hacia una concentración máxima de 0.149 molar hasta una basicidad de 13 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(s)$ que llega a ser de 0.026 molar hasta una basicidad de 17. A esta temperatura definitivamente la concentración de $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ que llega a ser mayor que la concentración de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(s)$ con un valor de 0.038 a una basicidad de 16. La iso-concentración en la interfase $\text{NaVO}_{3(s)}\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(s)$ a esta temperatura es de 0.024 aproximadamente.

5.5.5. Concentraciones de equilibrio para el SiV_2O_7

Entre la se encuentran los gráficos en los que se muestran las concentraciones de equilibrio de vanadatos de sodio y níquel en función de la basicidad, entre las temperaturas de 500°C a 1000°C. La grafica de concentraciones de equilibrio revela que a todas las temperaturas las concentraciones máximas equilibrio para el $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y $\text{NaVO}_{3(s)}$, llegan a ser de 0.150 molar, la concentración de $\text{SiV}_2\text{O}_7(s)$ comienza a tener valores cercanos a 0.074 molar, pero cuando incrementa la temperatura su concentración varía de manera errática pero se tiene la constante de que la concentración de $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ siempre es mayor, el $\text{V}_2\text{O}_4(s)$ tiene concentraciones de equilibrio tan bajas que no resaltan en los gráficos. A la basicidad en que se encuentra la frontera entre el área de estabilidad de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$, y $\text{NaVO}_{3(s)}$ en los diagramas del sistema Si-Na-V-S-O existe una iso-concentración de 0.0725 molar, pero en este caso, las iso-concentraciones en la internas $\text{NaVO}_{3(s)}\text{-SiV}_2\text{O}_7(s)$ varía un poco con la temperatura por lo que se irán indicando para cada una de ellas.

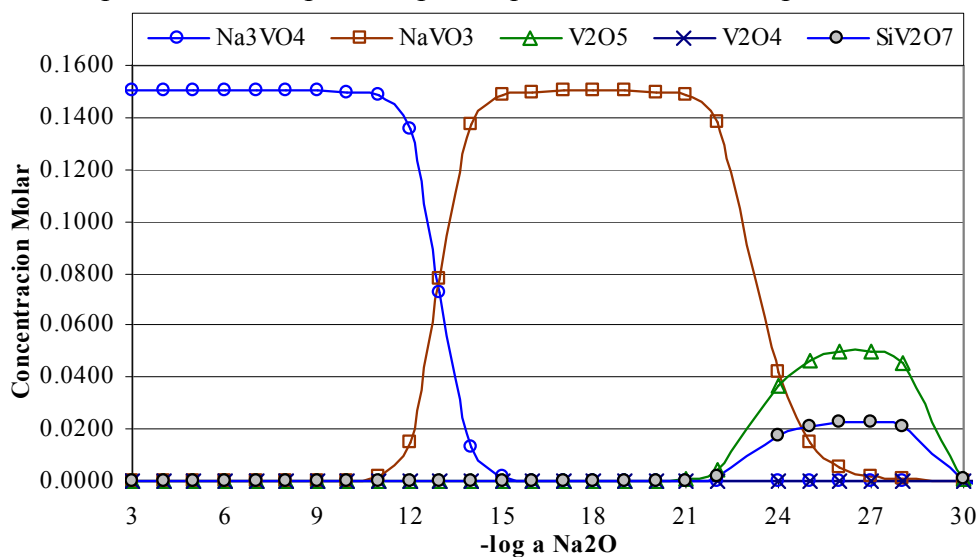


Figura 5-174 Concentraciones de equilibrio a 500°C de una solución inicial $\text{SiO}_2\text{-15\%NaVO}_3\text{-35\%Na}_2\text{SO}_4$

A una temperatura de 500°C y basicidades menores a 11, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 12 y 14 comienza a decaer la

concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 21 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ que llega a ser de 0.023 molar hasta una basicidad de 27. A esta temperatura la concentración máxima de $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ es de 0.050 a la misma basicidad. La iso-concentración en la interfase $\text{NaVO}_{3(s)}\text{-SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ a esta temperatura es de 0.020 aproximadamente.

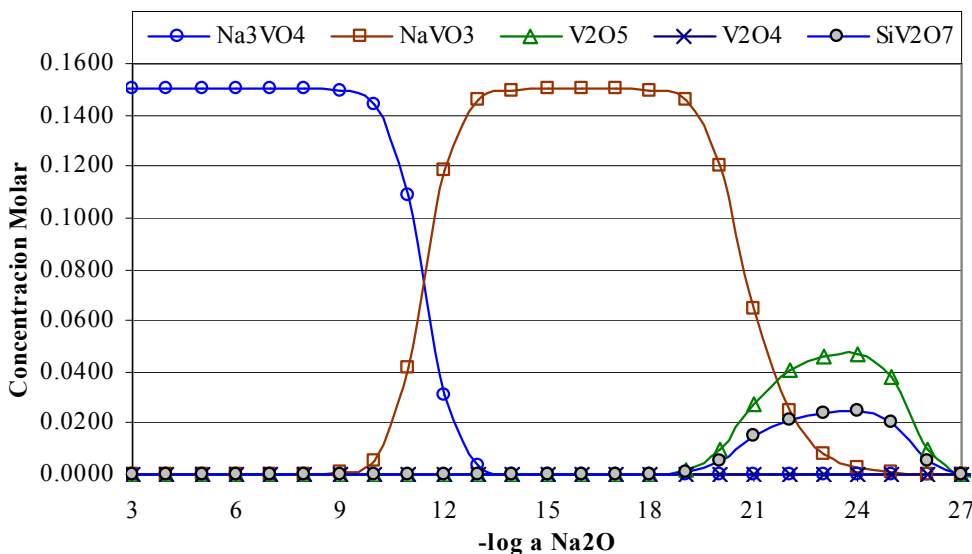


Figura 5-175 Concentraciones de equilibrio a 600°C de una solución inicial $\text{SiO}_2\text{-15\%NaVO}_3\text{-35\%Na}_2\text{SO}_4$

A una temperatura de 600°C y basicidades menores a 9, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 10 y 12 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ hacia una concentración máxima de 0.150 hasta una basicidad de 18 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ que llega tener la máxima concentración de 0.024 molar hasta una basicidad de 24. A esta temperatura la concentración máxima de $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ es de 0.047 a la misma basicidad. La iso-concentración en la interfase $\text{NaVO}_{3(s)}\text{-SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ a esta temperatura es poco más de 0.020 aproximadamente.

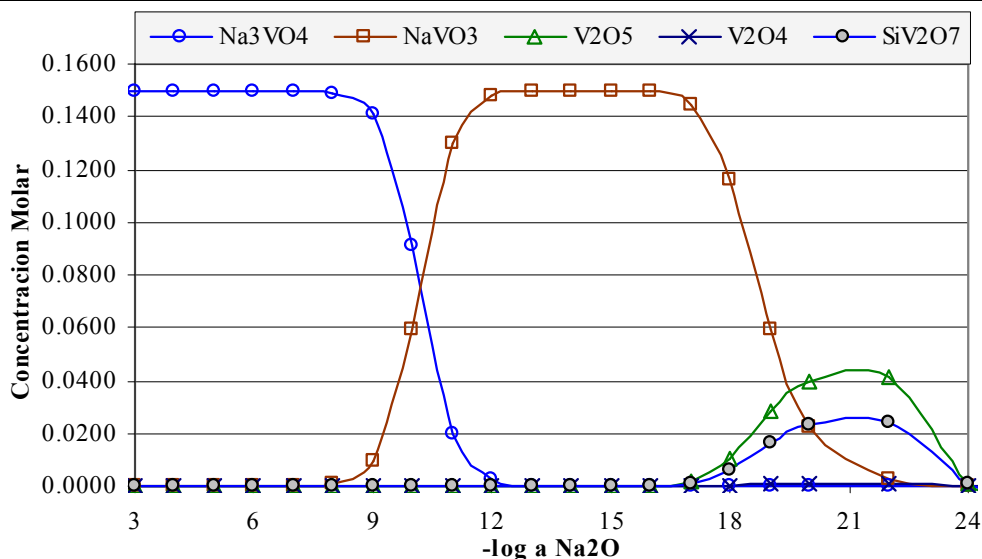


Figura 5-176 Concentraciones de equilibrio a 700°C de una solución inicial SiO_2 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 700°C y basicidades menores a 8, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 9 y 11 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_{4(s)}$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_{3(s)}$ hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 16 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ que llega a ser de 0.024 molar hasta una basicidad de 22. A esta temperatura la concentración máxima de $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$ es de 0.041 a la misma basicidad. La iso-concentración en la interfase $\text{NaVO}_{3(s)}$ - $\text{SiV}_2\text{O}_{7(s)}$ a esta temperatura es de 0.023.

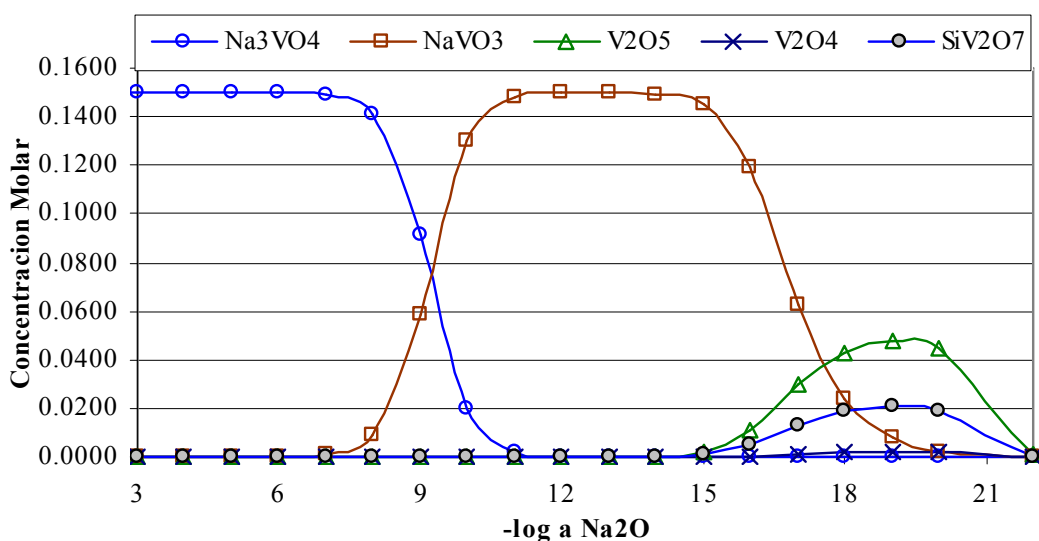


Figura 5-177 Concentraciones de equilibrio a 800°C de una solución inicial SiO_2 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 800°C y basicidades menores a 7, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 8 y 10 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(\text{s})$ hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 14 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{SiV}_2\text{O}_7(\text{s})$ que llega a ser de 0.020 molar hasta una basicidad de 19. A esta temperatura la concentración máxima de $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ es de 0.048. La iso-concentración en la interfase $\text{NaVO}_3(\text{s})$ - $\text{SiV}_2\text{O}_7(\text{s})$ a esta temperatura es de 0.020 aproximadamente.

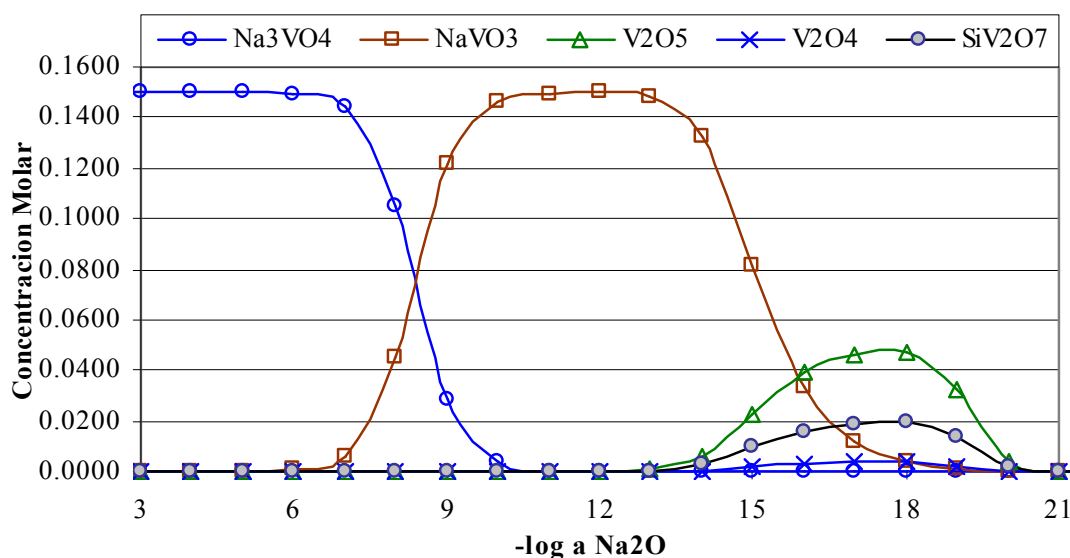


Figura 5-178 Concentraciones de equilibrio a 900°C de una solución inicial SiO_2 -15% NaVO_3 -35% Na_2SO_4

A una temperatura de 900°C y basicidades menores a 6, la especie $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 7 y 9 comienza a decaer la concentración de $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{s})$ y comienza a incrementarse la concentración de $\text{NaVO}_3(\text{s})$ hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 12 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de $\text{SiV}_2\text{O}_7(\text{s})$ que llega a ser de 0.019 molar hasta una basicidad de 18. A esta temperatura la concentración máxima de $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ es de 0.048. La iso-concentración en la interfase $\text{NaVO}_3(\text{s})$ - $\text{SiV}_2\text{O}_7(\text{s})$ a esta temperatura es de 0.018 aproximadamente.

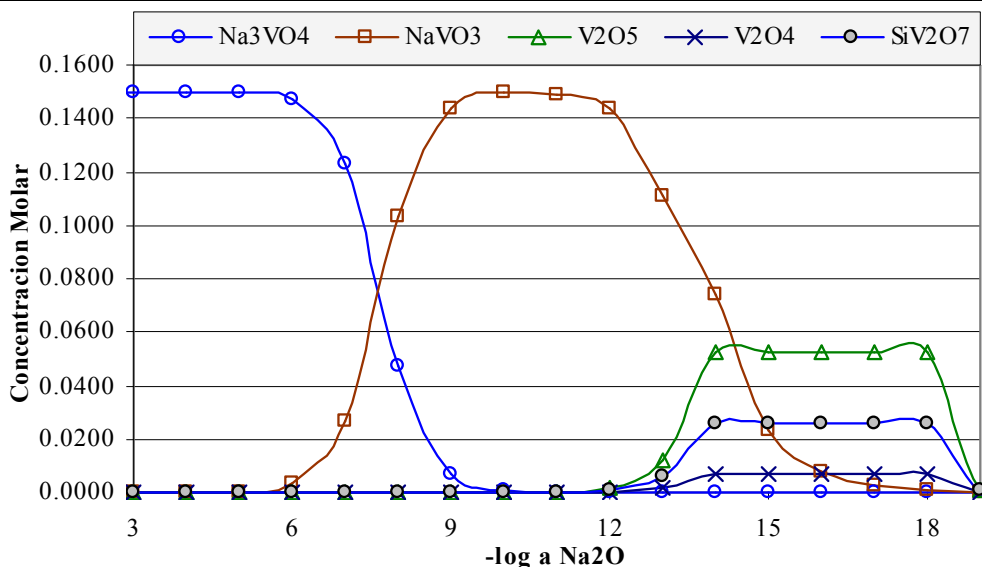


Figura 5-179 Concentraciones de equilibrio a 1000°C de una solución inicial SiO₂-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄.

A una temperatura de 1000°C y basicidades menores a 5, la especie Na₃VO_{4(s)} se mantiene con la concentración máxima de 0.150 molar. Entre basicidades de 7 y 9 comienza a decaer la concentración de Na₃VO_{4(s)} y comienza a incrementarse la concentración de NaVO_{3(s)} hacia una concentración máxima de 0.150 molar hasta una basicidad de 12 en la que la concentración de esta especie comienza a caer y a la vez se incrementa la concentración de SiV₂O_{7(s)} que llega a ser de 0.019 molar hasta una basicidad de 18. A esta temperatura la concentración máxima de V₂O_{5(s)} es de 0.052. La iso-concentración en la interfase NaVO_{3(s)}-SiV₂O_{7(s)} a esta temperatura es de 0.025 aproximadamente.

Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Basados en los resultados presentados en el capítulo 5 podemos sustentar las siguientes conclusiones y recomendaciones:

- Para derivar los 9 coeficientes de los polinomios NASA a partir de datos tabulados es muy recomendable utilizar la regresión no lineal por el método de Gauss-Newton, ya que la experiencia obtenida en el desarrollo de este trabajo nos revela que el margen de error llega a ser menor al 0.01%, lo cual indica un alto grado de precisión.
- El desarrollo del Sistema de Cálculo para Diagramas de Estabilidad de Fases, basado en los fundamentos termodinámicos y con la ayuda de la definición de datos termoquímicos, nos ha permitido la definición de los diagramas de estabilidad de fases de los sistemas M-Na-V-S-O.
- Es recomendable cuando se intenta construir un diagrama de estabilidad de fases comenzar por proponer las reacciones químicas que conformen la frontera entre dos componentes. Una vez que se hayan definido las fronteras entre estos dos componentes ir agregando componentes uno a uno, de esta manera es más fácil comprender que reacciones químicas pueden llevarse a cabo o no.
- De acuerdo a los resultados presentados en la sección 5.2, se puede corroborar que el SCPDEF es consistente debido a que los diagramas que genera a partir del mismo son iguales en gran parte de los que han sido reportados en la bibliografía.
- El dato termoquímico que causa más incertidumbre es el de vanadato de silicio ($\text{SiV}_2\text{O}_7(\text{s})$), ya que en la bibliografía consultada no se encontró ningún dato termodinámico que nos permita realizar una comparación, como sucede con los demás vanadatos. Sin embargo, se conoce que el $\text{SiO}_2(\text{s})$ es un óxido protector muy resistente al ataque por sales de vanadio a altas temperaturas, lo que nos conduce a predecir que la formación de SiV_2O_7 a partir de SiO_2 debe ser limitada. Un análisis comparativo de las concentraciones de equilibrio de vanadatos a partir de una solución que contenga una misma concentración de óxidos protectores y sales atacantes ($\text{NaVO}_3(\text{s})$ y $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ en este caso) nos revelará termodinámicamente la eficiencia de los diferentes óxidos protectores ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{NiO}(\text{s})$, $\text{SiO}_2(\text{s})$).
- La Figura 6-1 presenta las concentraciones máximas de equilibrio de los diferentes vanadatos estudiados en este trabajo, y es evidente que el SiV_2O_7 es el vanadato que tiene la menor concentración seguido del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{s})$.
- Entre los óxidos protectores del tipo $\text{M}_2\text{O}_3(\text{s})$, el óxido que es más resistente a la agresividad de sales de vanadio a altas temperaturas es el $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, ya que su concentración disminuye significativamente con el incremento en la temperatura en comparación con los óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ y $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$.

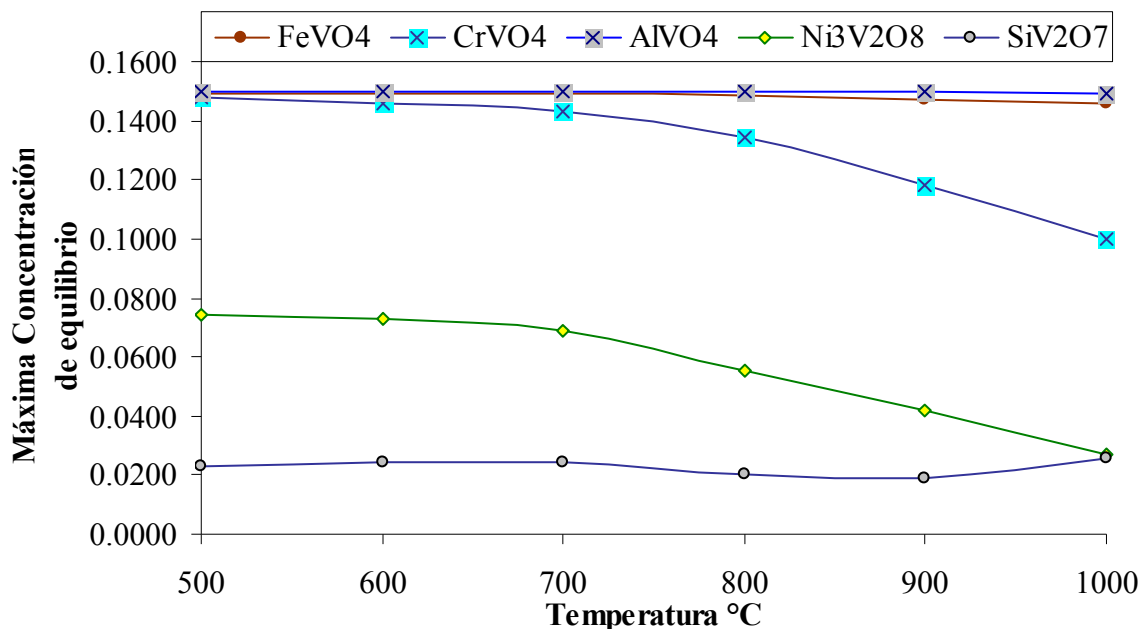


Figura 6-1 Máxima concentración de equilibrio que alcanzan los vanadatos a partir de una solución Oxido-15%NaVO₃-35%Na₂SO₄ entre 500°C y 1000°C.

- De acuerdo al análisis de los diagramas de estabilidad de fases de la sección 5.3 puede concluirse que el oxido metálico que tiene menos posibilidades de reaccionar con VO₂ para la formación de vanadato metálico es el SiO_{2(s)}, seguido del NiO. Entre los óxidos de hierro, cromo y aluminio, el que tiene menos posibilidad de reaccionar con VO₂ es el Cr₂O_{3(s)}, y el que puede reaccionar en un amplio rango de presiones parciales de VO₂ y O₂ es el Al₂O_{3(s)}.
- Puede deducirse de los diagramas de estabilidad de fases presentados en la sección 5.4 y la sección 5.4 es la basicidad (-log a Na₂O_(s)) y la presión parcial de O₂ a la cual comienzan a formarse los distintos vanadatos. Un análisis entre un diagrama de estabilidad de fases y su respectivo diagrama de concentraciones de equilibrio nos conduce a concluir que justo en el valor de -log a Na₂O_(s) en el que se encuentra la frontera entre el NaVO_{3(s)} y algún vanadato, es cuando la concentración del vanadato se encuentra en ascenso; también, la el valor de presión parcial de O₂ en la que se encuentra frontera entre el V₂O_{4(s)} lo cual indica que sería un buen punto de referencia para establecer el efecto de la temperatura sobre la formación de vanadatos.
- La Figura 6-2 presenta los diferentes valores de basicidad en los cuales se ve incrementada la concentración de vanadatos, de tal forma que a basicidades mayores que las que indica esta figura el oxido formador del vanadato correspondiente es inestable. Puede verse que la formación de SiV₂O_{7(s)} requiere una mayor basicidad para comenzar a formarse, y puede concluirse que el orden de mayor a menor estabilidad los óxidos respecto a la basicidad y temperatura esta dado por SiO_{2(s)} > Cr₂O_{3(s)} > Fe₂O_{3(s)} > NiO_(s) > Al₂O_{3(s)}, aunque a partir

de los 800°C el NiO comienza a ser más estable que el Fe₂O₃. Puede concluirse lo mismo analizando la Figura 6-3 que presenta los valores del log p O₂.

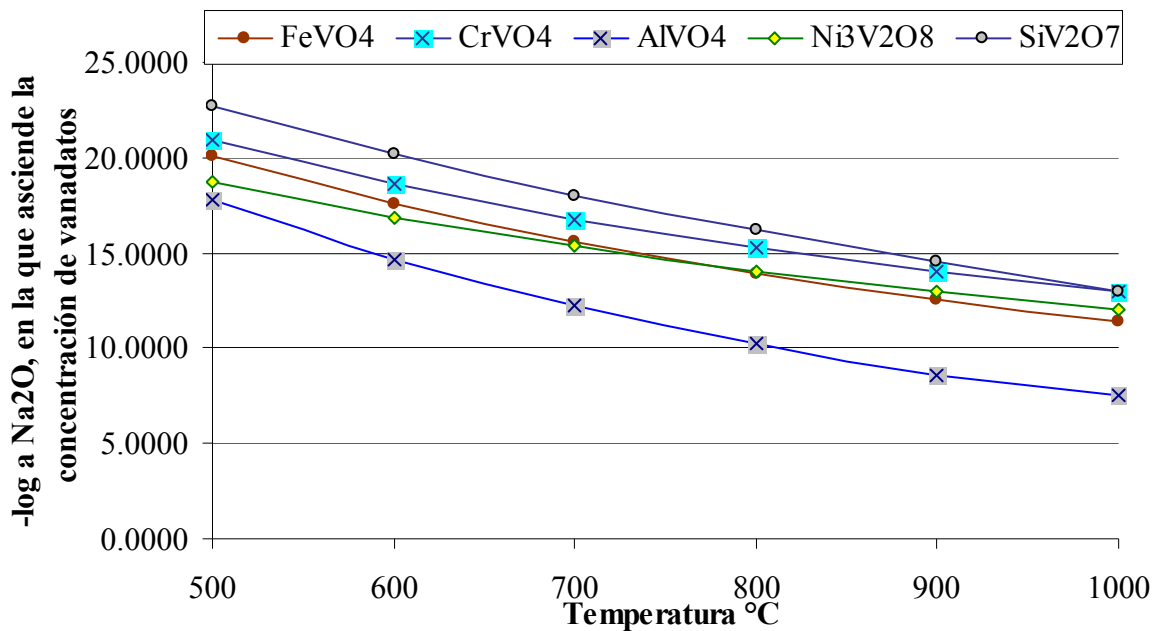


Figura 6-2 Valores de basicidad en los que se incrementa la concentración de los vanadatos en función de la temperatura.

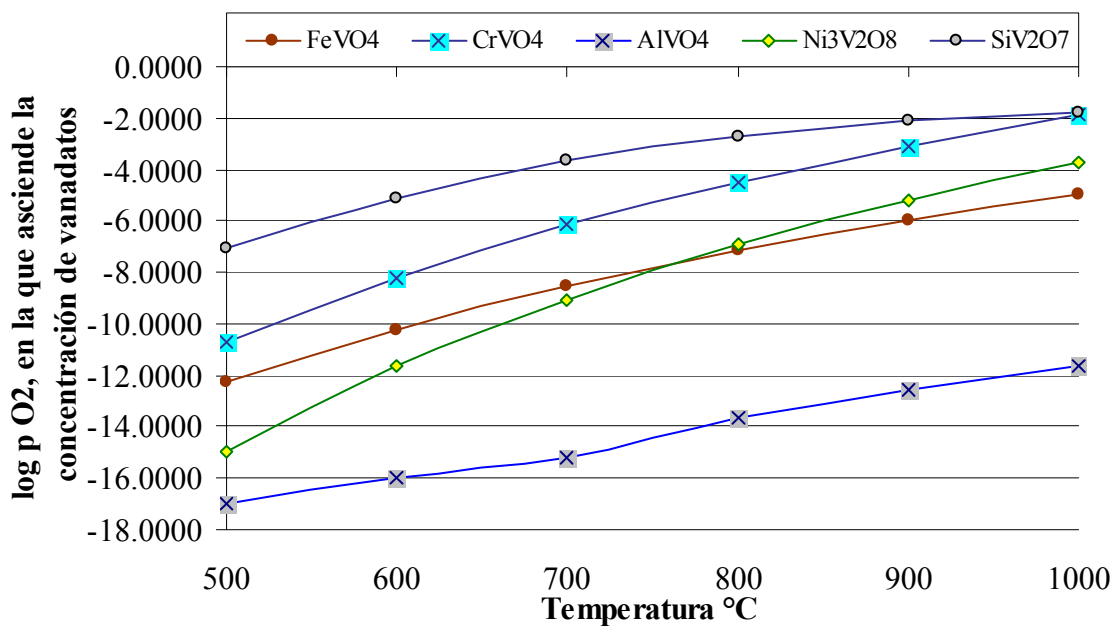


Figura 6-3 Valores de log p O₂ en los que se incrementa la concentración de los vanadatos en función de la temperatura.

Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



7. ANEXOS

7.1. Método de Gauss Newton

En Matemáticas, el algoritmo Gauss-Newton se utiliza para resolver problemas no lineales de mínimos cuadrados. Es una modificación del método de optimización de Newton que no usa segundas derivadas.

Dadas m funciones f_1, \dots, f_m de n parámetros p_1, \dots, p_n con $m \geq n$, se pretende minimizar la suma:

$$F(p) = \sum_{i=1}^m (f_i(p))^2 \dots\dots\dots (7.1.1)$$

Donde p se refiere al vector (p_1, \dots, p_n) .

El algoritmo de Gauss-Newton es un procedimiento iterativo. Esto significa que debemos proporcionar una estimación inicial del vector que denominaremos p^0 .

Estimaciones posteriores p^k para el vector parámetro son producidas por la relación recurrente:

$$p^{k+1} = p^k - \left(J_f(p^k)^T J_f(p^k) \right)^{-1} J_f(p^k)^T f(p^k) \dots\dots\dots (7.1.2)$$

Donde $f = (f_1, \dots, f_m)$ y $J_f(p)$ denota el jacobiano de f en p (nótese que no es necesario que J_f sea una matriz cuadrada).

La matriz inversa, en la práctica, nunca se computa explícitamente, en su lugar se utiliza

$$p^{k+1} = p^k + \delta^k \dots\dots\dots (7.1.3)$$

Y se computa la actualización de δ^k resolviendo el sistema lineal.

$$J_f(p^k)^T J_f(p^k) \delta^k = -J_f(p^k)^T f(p^k) \dots\dots\dots (7.1.4)$$

Una buena implementación del algoritmo de Gauss – Newton utiliza también un algoritmo de búsqueda lineal: en lugar de la fórmula anterior para p^{k+1} , se utiliza:

$$p^{k+1} = p^k + \alpha^k \delta^k \dots\dots\dots (7.1.5)$$

Donde el número α^k es de algún modo óptimo, comúnmente tiene un valor de -1, ya que su valor depende de la convergencia de la iteración.

A continuación se da un ejemplo de la aplicación del método de Gauss Newton para la regresión no lineal de datos termoquímicos tabulados del NaVO_3 [19]:

Tabla 7-1. Entalpía y entropía del Na_3VO_4 .

| T (K) | $H_T - H_{298}$ (cal/mol) | $S_T - S_{298}$ (cal/° mol) | H (cal/mol) | S (cal/° mol) | H/RT | S/R |
|--------|------------------------------|--------------------------------|----------------|------------------|-------------|------------|
| 298.15 | 0 | 0 | -419800 | 45.3 | -708.540227 | 22.7958134 |
| 350 | 2075 | 6.41 | -417725 | 51.71 | -600.591685 | 26.0214462 |
| 371 | 2930 | 8.78 | -416870 | 54.08 | -565.43622 | 27.2140748 |
| 400 | 4120 | 11.88 | -415680 | 57.18 | -522.945018 | 28.7740532 |
| 500 | 8360 | 21.33 | -411440 | 66.63 | -414.088718 | 33.5294713 |
| 600 | 12800 | 29.42 | -407000 | 74.72 | -341.350113 | 37.6005117 |
| 700 | 17435 | 36.56 | -402365 | 81.86 | -289.253783 | 41.1934942 |
| 800 | 22265 | 43.01 | -397535 | 88.31 | -250.058877 | 44.4392557 |
| 900 | 27295 | 48.93 | -392505 | 94.23 | -219.462123 | 47.4183112 |
| 1000 | 32525 | 54.44 | -387275 | 99.74 | -194.884076 | 50.191047 |
| 1100 | 37950 | 59.61 | -381850 | 104.91 | -174.685558 | 52.7926884 |

Las primeras tres columnas nos proporcionan la información de las siguientes. Cabe mencionar que la fuente de datos no proporciona valores tabulados para la capacidad calorífica de la especie Na_3VO_4 , pero cualquier regresión de las columnas 6 ó 7 nos proporcionará los coeficientes a_1, a_2, \dots, a_7 de la ecuación (3.1.7).

Primeramente tenemos que reconocer los términos de la ecuación (7.1.1), pero antes elegiremos la ecuación (3.1.9) para realizar la regresión de la columna 7 de la Tabla 7-1, de tal forma que:

$F(p)$, es la diferencia entre los datos tabulados y la suma de las funciones $f_i(p)$.

$$f_1 = -\frac{a_1 T^{-2}}{2}, f_2 = -a_2 T^{-1}, f_3 = a_3 \ln T, f_4 = a_4 T, f_5 = \frac{a_5 T^2}{2}, f_6 = \frac{a_6 T^3}{3}, f_7 = \frac{a_7 T^4}{4}, f_8 = a_9$$

$$p^k = \begin{pmatrix} 0, \\ 0, \\ 0, \\ 0, \\ 0, \\ 0, \\ 0, \\ 0, \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ es el vector con el que se inicia la iteración.}$$

$$p^{k+1} = \begin{pmatrix} a_1, \\ a_2, \\ a_3, \\ a_4, \\ a_5, \\ a_6, \\ a_7, \\ a_9 \end{pmatrix}, \text{ es el vector solución al paso de un determinado número de iteraciones.}$$

$J_f(p^k)$, es el jacobiano y no es más que una matriz en la que se expresa la derivada parcial de cada función f_i con respecto a cada parámetro a_i . Es decir, tendría la siguiente forma:

$$\frac{\partial f_1}{\partial a_1} = -\frac{T^{-2}}{2}, \frac{\partial f_2}{\partial a_2} = -T^{-1}, \frac{\partial f_3}{\partial a_3} = \ln T, \frac{\partial f_4}{\partial a_4} = T, \frac{\partial f_5}{\partial a_5} = \frac{T^2}{2}, \frac{\partial f_6}{\partial a_6} = \frac{T^3}{3}, \frac{\partial f_7}{\partial a_7} = \frac{T^4}{4}, \frac{\partial f_8}{\partial a_8} = 1$$

Utilizando una hoja de cálculo podemos calcular los términos $J_f(p^k)^T$, los productos $J_f(p^k)^T f(p^k)$, e inversa $(J_f(p^k)^T J_f(p^k))^{-1}$, con lo cual obtenemos un nuevo valor para el vector p^{k+1} .

A continuación presentamos el resultado de cada una de las matrices para la primera iteración, así como también el vector solución:

Tabla 7-2 Función $F(p)$, cuando $p^k = \langle 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 \rangle$.

| T | $\frac{S}{R}$ | $F(p) = \frac{S}{R} - f_i(p)$ |
|--------|---------------|-------------------------------|
| 298.15 | 22.7958134 | 22.79581342 |
| 350 | 26.0214462 | 26.02144618 |
| 371 | 27.2140748 | 27.21407483 |
| 400 | 28.7740532 | 28.77405323 |
| 500 | 33.5294713 | 33.52947126 |
| 600 | 37.6005117 | 37.60051167 |
| 700 | 41.1934942 | 41.19349419 |
| 800 | 44.4392557 | 44.4392557 |
| 900 | 47.4183112 | 47.41831123 |
| 1000 | 50.191047 | 50.19104703 |
| 1100 | 52.7926884 | 52.79268843 |

Tabla 7-3 Jacobiano $J_f(p^k)$

| T | $\frac{\partial f_1}{\partial a_1}$ | $\frac{\partial f_2}{\partial a_2}$ | $\frac{\partial f_3}{\partial a_3}$ | $\frac{\partial f_4}{\partial a_4}$ | $\frac{\partial f_5}{\partial a_5}$ | $\frac{\partial f_6}{\partial a_6}$ | $\frac{\partial f_7}{\partial a_7}$ | $\frac{\partial f_8}{\partial a_8}$ |
|--------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 298.15 | -5.6247E-06 | -3.3540E-03 | 5.6976E+00 | 2.9815E+02 | 4.4447E+04 | 8.8345E+06 | 1.9755E+09 | 1 |
| 350 | -4.0816E-06 | -2.8571E-03 | 5.8579E+00 | 3.5000E+02 | 6.1250E+04 | 1.4292E+07 | 3.7516E+09 | 1 |
| 371 | -3.6326E-06 | -2.6954E-03 | 5.9162E+00 | 3.7100E+02 | 6.8821E+04 | 1.7022E+07 | 4.7363E+09 | 1 |
| 400 | -3.1250E-06 | -2.5000E-03 | 5.9915E+00 | 4.0000E+02 | 8.0000E+04 | 2.1333E+07 | 6.4000E+09 | 1 |
| 500 | -2.0000E-06 | -2.0000E-03 | 6.2146E+00 | 5.0000E+02 | 1.2500E+05 | 4.1667E+07 | 1.5625E+10 | 1 |
| 600 | -1.3889E-06 | -1.6667E-03 | 6.3969E+00 | 6.0000E+02 | 1.8000E+05 | 7.2000E+07 | 3.2400E+10 | 1 |
| 700 | -1.0204E-06 | -1.4286E-03 | 6.5511E+00 | 7.0000E+02 | 2.4500E+05 | 1.1433E+08 | 6.0025E+10 | 1 |
| 800 | -7.8125E-07 | -1.2500E-03 | 6.6846E+00 | 8.0000E+02 | 3.2000E+05 | 1.7067E+08 | 1.0240E+11 | 1 |
| 900 | -6.1728E-07 | -1.1111E-03 | 6.8024E+00 | 9.0000E+02 | 4.0500E+05 | 2.4300E+08 | 1.6403E+11 | 1 |
| 1000 | -5.0000E-07 | -1.0000E-03 | 6.9078E+00 | 1.0000E+03 | 5.0000E+05 | 3.3333E+08 | 2.5000E+11 | 1 |
| 1100 | -4.1322E-07 | -9.0909E-04 | 7.0031E+00 | 1.1000E+03 | 6.0500E+05 | 4.4367E+08 | 3.6603E+11 | 1 |

Tabla 7-4 Jacobiano transpuesto $J_f(p^k)^T$

| T | 298.15 | 350 | 371 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 |
|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\frac{\partial f_1}{\partial a_1}$ | -5.6247E-06 | -4.0816E-06 | -3.6326E-06 | -3.1250E-06 | -2.0000E-06 | -1.3889E-06 | -1.0204E-06 | -7.8125E-07 | -6.1728E-07 | -5.0000E-07 | -4.1322E-07 |
| $\frac{\partial f_2}{\partial a_2}$ | -3.3540E-03 | -2.8571E-03 | -2.6954E-03 | -2.5000E-03 | -2.0000E-03 | -1.6667E-03 | -1.4286E-03 | -1.2500E-03 | -1.1111E-03 | -1.0000E-03 | -9.0909E-04 |
| $\frac{\partial f_3}{\partial a_3}$ | 5.6976E+00 | 5.8579E+00 | 5.9162E+00 | 5.9915E+00 | 6.2146E+00 | 6.3969E+00 | 6.5511E+00 | 6.6846E+00 | 6.8024E+00 | 6.9078E+00 | 7.0031E+00 |
| $\frac{\partial f_4}{\partial a_4}$ | 2.9815E+02 | 3.5000E+02 | 3.7100E+02 | 4.0000E+02 | 5.0000E+02 | 6.0000E+02 | 7.0000E+02 | 8.0000E+02 | 9.0000E+02 | 1.0000E+03 | 1.1000E+03 |
| $\frac{\partial f_5}{\partial a_5}$ | 4.4447E+04 | 6.1250E+04 | 6.8821E+04 | 8.0000E+04 | 1.2500E+05 | 1.8000E+05 | 2.4500E+05 | 3.2000E+05 | 4.0500E+05 | 5.0000E+05 | 6.0500E+05 |
| $\frac{\partial f_6}{\partial a_6}$ | 8.8345E+06 | 1.4292E+07 | 1.7022E+07 | 2.1333E+07 | 4.1667E+07 | 7.2000E+07 | 1.1433E+08 | 1.7067E+08 | 2.4300E+08 | 3.3333E+08 | 4.4367E+08 |
| $\frac{\partial f_7}{\partial a_7}$ | 1.9755E+09 | 3.7516E+09 | 4.7363E+09 | 6.4000E+09 | 1.5625E+10 | 3.2400E+10 | 6.0025E+10 | 1.0240E+11 | 1.6403E+11 | 2.5000E+11 | 3.6603E+11 |
| $\frac{\partial f_8}{\partial a_8}$ | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 | 1.0000E+00 |



Tabla 7-5 Producto $J_f(p^k)^T J_f(p^k)$

| | | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 7.9641E-11 | 5.8442E-08 | -1.3994E-04 | -1.0386E-02 | -2.7500E+00 | -1.1699E+03 | -6.5863E+05 | -2.3185E-05 |
| 5.8442E-08 | 4.6370E-05 | -1.2841E-01 | -1.1000E+01 | -3.5096E+03 | -1.7563E+06 | -1.1101E+09 | -2.0772E-02 |
| -1.3994E-04 | -1.2841E-01 | 4.4785E+02 | 4.5953E+04 | 1.7617E+07 | 1.0035E+10 | 6.8877E+12 | 7.0024E+01 |
| -1.0386E-02 | -1.1000E+01 | 4.5953E+04 | 5.2690E+06 | 2.2202E+09 | 1.3432E+12 | 9.5766E+14 | 7.0192E+03 |
| -2.7500E+00 | -3.5096E+03 | 1.7617E+07 | 2.2202E+09 | 1.0074E+12 | 6.3844E+14 | 4.6929E+17 | 2.6345E+06 |
| -1.1699E+03 | -1.7563E+06 | 1.0035E+10 | 1.3432E+12 | 6.3844E+14 | 4.1715E+17 | 3.1320E+20 | 1.4801E+09 |
| -6.5863E+05 | -1.1101E+09 | 6.8877E+12 | 9.5766E+14 | 4.6929E+17 | 3.1320E+20 | 2.3884E+23 | 1.0074E+12 |
| -2.3185E-05 | -2.0772E-02 | 7.0024E+01 | 7.0192E+03 | 2.6345E+06 | 1.4801E+09 | 1.0074E+12 | 1.1000E+01 |

Tabla 7-6 Matriz inversa $(J_f(p^k)^T J_f(p^k))^{-1}$

| | | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 2.2634E+18 | -2.4688E+16 | 1.0826E+14 | -2.4436E+11 | 2.9964E+08 | -1.8951E+05 | 4.8376E+01 | -6.2578E+14 |
| -2.4688E+16 | 2.6974E+14 | -1.1850E+12 | 2.6796E+09 | -3.2917E+06 | 2.0854E+03 | -5.3320E-01 | 6.8476E+12 |
| 1.0826E+14 | -1.1850E+12 | 5.2157E+09 | -1.1816E+07 | 1.4543E+04 | -9.2303E+00 | 2.3641E-03 | -3.0129E+10 |
| -2.4436E+11 | 2.6796E+09 | -1.1816E+07 | 2.6823E+04 | -3.3076E+01 | 2.1032E-02 | -5.3963E-06 | 6.8236E+07 |
| 2.9964E+08 | -3.2917E+06 | 1.4543E+04 | -3.3076E+01 | 4.0865E-02 | -2.6034E-05 | 6.6917E-09 | -8.3953E+04 |
| -1.8951E+05 | 2.0854E+03 | -9.2303E+00 | 2.1032E-02 | -2.6034E-05 | 1.6616E-08 | -4.2785E-12 | 5.3267E+01 |
| 4.8376E+01 | -5.3320E-01 | 2.3641E-03 | -5.3963E-06 | 6.6917E-09 | -4.2785E-12 | 1.1035E-15 | -1.3639E-02 |
| -6.2578E+14 | 6.8476E+12 | -3.0129E+10 | 6.8236E+07 | -8.3953E+04 | 5.3267E+01 | -1.3639E-02 | 1.7405E+11 |

Tabla 7-7 Producto $J_f(p^k)^T f(p^k)$

| |
|-------------|
| -6.9542E-04 |
| -6.9109E-01 |
| 2.6705E+03 |
| 2.9216E+05 |
| 1.1829E+08 |
| 6.9724E+10 |
| 4.8870E+13 |
| 4.1197E+02 |

Tabla 7-8

Producto $(J_f(p^k)^T J_f(p^k))^{-1} J_f(p^k)^T f(p^k)$, para la primera iteración

| |
|-------------|
| -2.4991E+06 |
| 2.7926E+04 |
| -1.0880E+02 |
| 3.0021E-01 |
| -3.6319E-04 |
| 2.3369E-07 |
| -6.0510E-11 |
| 6.4705E+02 |

El resultado de la matriz que se presenta en la Tabla 7-8, es un vector con las mismas dimensiones

que p, de tal forma que el valor de $p^{k+1} =$ $\left(\begin{matrix} -2.4991E + 06, \\ 2.7926E + 04, \\ -1.0880E + 02, \\ 3.0021E - 01, \\ -3.6319E - 04, \\ 2.3369E - 07, \\ -6.0510E - 11, \\ 6.4705E + 02 \end{matrix} \right)$.

Se dice que la regresión converge cuando los valores del vector $(J_f(p^k)^T J_f(p^k))^{-1} J_f(p^k)^T f(p^k)$ se hacen cercanos a cero.

7.2. Método Simplex

El método del simplex es un procedimiento iterativo que permite ir mejorando la solución a cada paso. El proceso concluye cuando no es posible seguir mejorando más dicha solución. Fue creado en 1947 por el matemático George Dantzig. El método del simplex se utiliza, sobre todo, para resolver problemas de programación lineal en los que intervienen tres o más variables. El álgebra matricial y el proceso de eliminación de Gauss-Jordan para resolver un sistema de ecuaciones lineales constituyen la base del método simplex.

Partiendo del valor de la función objetivo en un vértice cualquiera, el método consiste en buscar sucesivamente otro vértice que mejore al anterior. La búsqueda se hace siempre a través de los lados del polígono (o de las aristas del poliedro, si el número de variables es mayor). Como el número de vértices (y de aristas) es finito, siempre se podrá encontrar la solución.



El método del simplex se basa en la siguiente propiedad: si la función objetivo, f , no toma su valor máximo en el vértice A, entonces hay una arista que parte de A, a lo largo de la cual f aumenta (ó disminuye).

7.2.1. Fases de la metodología Simplex

Con miras a conocer la metodología que se aplica en el Método SIMPLEX, vamos a resolver el siguiente problema:

Maximizar $Z = f(x,y) = 3x + 2y$, sujeto a:

$$\begin{aligned} 2x + y &\leq 18 \\ 2x + 3y &\leq 42 \\ 3x + y &\leq 24 \\ x \geq 0, y &\geq 0 \end{aligned}$$

Se consideran las siguientes fases:

1. Convertir las desigualdades en igualdades

Se introduce una variable de holgura por cada una de las restricciones, para convertirlas en igualdades, resultando el sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{aligned} 2x + y + h &= 18 \\ 2x + 3y + s &= 42 \\ 3x + y + d &= 24 \end{aligned}$$

2. Igualar la función objetivo a cero

$$-3x - 2y + Z = 0$$

3. Escribir la tabla inicial simplex

En las columnas aparecerán todas las variables del problema y, en las filas, los coeficientes de las igualdades obtenidas, una fila para cada restricción y la última fila con los coeficientes de la función objetivo:

Tabla 7-9 Iteración numero 1

| Base | Variable de decisión | | Variable de holgura | | | Valores solución |
|------|----------------------|-----|---------------------|-----|-----|------------------|
| | x | y | h | s | d | |
| h | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 18 |
| s | 2 | 3 | 0 | 1 | 0 | 42 |
| d | 3 | 1 | 0 | 0 | 1 | 24 |
| Z | -3 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 |

4. Encontrar la variable de decisión que entra en la base y la variable de holgura que sale de la base.
- a. Para escoger la variable de decisión que entra en la base, nos fijamos en la última fila, la de los coeficientes de la función objetivo y escogemos la variable con el coeficiente negativo mayor (en valor absoluto).

En nuestro caso, la variable x de coeficiente -3 .

Si existiesen dos o más coeficientes iguales que cumplan la condición anterior, entonces se elige uno cualquiera de ellos.

Si en la última fila no existiese ningún coeficiente negativo, significa que se ha alcanzado la solución óptima. Por tanto, lo que va a determinar el final del proceso de aplicación del método del simplex, es que en la última fila no haya elementos negativos.

La columna de la variable que entra en la base se llama columna pivote.

- b. Para encontrar la variable de holgura que tiene que salir de la base, se divide cada término de la última columna (valores solución) por el término correspondiente de la columna pivote, siempre que estos últimos sean mayores que cero. En nuestro caso: $18/2 [=9]$, $42/2 [=21]$ y $24/3 [=8]$

Si hubiese algún elemento menor o igual que cero no se hace dicho cociente. En el caso de que todos los elementos fuesen menores o iguales a cero, entonces tendríamos una solución no acotada y no se puede seguir.

El término de la columna pivote que en la división anterior dé lugar al menor cociente positivo, el 3, ya 8 es el menor, indica la fila de la variable de holgura que sale de la base, d . Esta fila se llama fila pivote (En color azul).

Si al calcular los cocientes, dos o más son iguales, indica que cualquiera de las variables correspondientes puede salir de la base.

En la intersección de la fila pivote y columna pivote tenemos el elemento pivote operacional, 3.

5. Encontrar el pivote operacional

Los nuevos coeficientes de x se obtienen dividiendo todos los coeficientes de la fila d por el pivote operacional, 3, que es el que hay que convertir en 1.

A continuación mediante la reducción gaussiana hacemos ceros los restantes términos de su columna, con lo que obtenemos los nuevos coeficientes de las otras filas incluyendo los de la función objetivo Z .



Tabla 7-10 Iteración número 2

| Base | Variable de decisión | | Variable de holgura | | | Valores solución |
|----------|----------------------|----------|---------------------|----------|----------|------------------|
| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>h</i> | <i>s</i> | <i>d</i> | |
| <i>h</i> | 0 | 1/3 | 1 | 0 | -2/3 | 2 |
| <i>s</i> | 0 | 7/3 | 0 | 1 | -2/3 | 26 |
| <i>x</i> | 1 | 1/3 | 0 | 0 | 1/3 | 8 |
| <i>Z</i> | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 24 |

Como en los elementos de la última fila hay uno negativo, -1, significa que no hemos llegado todavía a la solución óptima. Hay que repetir el proceso:

- La variable que entra en la base es *y*, por ser la variable que corresponde al coeficiente -1.
- Para calcular la variable que sale, dividimos los términos de la última columna entre los términos correspondientes de la nueva columna pivote:

$2:1/3 [=6]$, $26:7/3 [=78/7]$ y $8:1/3 [=8]$, y como el menor cociente positivo es 6, tenemos que la variable de holgura que sale es *h*.

- El elemento pivote, que ahora hay que hacer 1, es 1/3.

De manera análoga podemos obtener:

Tabla 7-11 Iteración número 3

| Base | Variable de decisión | | Variable de holgura | | | Valores solución |
|----------|----------------------|----------|---------------------|----------|----------|------------------|
| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>h</i> | <i>s</i> | <i>d</i> | |
| <i>y</i> | 0 | 1 | 3 | 0 | -2 | 6 |
| <i>s</i> | 0 | 0 | -7 | 0 | 4 | 12 |
| <i>x</i> | 1 | 0 | -1 | 0 | 1 | 6 |
| <i>Z</i> | 0 | 0 | 3 | 0 | -1 | 30 |

Como en los elementos de la última fila hay uno negativo, -1, significa que no hemos llegado todavía a la solución óptima. Hay que repetir el proceso:

- La variable que entra en la base es *y*, por ser la variable que corresponde al coeficiente -1.
- Para calcular la variable que sale, dividimos los términos de la última columna entre los términos correspondientes de la nueva columna pivote:

$2\div 1/3 [=6]$, $26\div 7/3 [=78/7]$ y $8\div 1/3 [=8]$, y como el menor cociente positivo es 6, tenemos que la variable de holgura que sale es *h*.

c. El elemento pivote, que ahora hay que hacer 1, es 4.

Obtenemos la tabla:

Tabla 7-12 Iteración final

| Base | Variable de decisión | | Variable de holgura | | | Valores solución |
|----------|----------------------|----------|---------------------|----------|----------|------------------|
| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>h</i> | <i>s</i> | <i>d</i> | |
| <i>y</i> | 0 | 1 | -1/2 | 0 | 0 | 12 |
| <i>d</i> | 0 | 0 | -7/4 | 0 | 1 | 3 |
| <i>x</i> | 1 | 0 | -3/4 | 0 | 0 | 3 |
| <i>Z</i> | 0 | 0 | 5/4 | 0 | 0 | 33 |

Como todos los coeficientes de la fila de la función objetivo son positivos, hemos llegado a la solución óptima.

La solución óptima viene dada por el valor de *Z* en la columna de los valores solución, en nuestro caso: 33. En la misma columna se puede observar el vértice donde se alcanza, observando las filas correspondientes a las variables de decisión que han entrado en la base: D(3,12).

NOTA IMPORTANTE:

Si en el problema de maximizar apareciesen como restricciones inecuaciones de la forma: $ax + by \geq c$; multiplicándolas por - 1 se transforman en inecuaciones de la forma $- ax - by \leq - c$ y estamos en el caso anterior.

Si en lugar de maximizar se trata de un problema de minimizar se sigue el mismo proceso, pero cambiando el sentido del criterio, es decir, para entrar en la base se elige la variable cuyo valor, en la fila de la función objetivo, sea el mayor de los positivos y se finalizan las iteraciones cuando todos los coeficientes de la fila de la función objetivo son negativos.

7.2.2. Interpretación geométrica

La Figura 7-1 muestra la interpretación geométrica del método simplex, las sucesivas tablas que se han construido van proporcionando el valor de la función objetivo en los distintos vértices, ajustándose, a la vez, los coeficientes de las variables iniciales y de holgura.

En la primera iteración (Tabla 7-9) han permanecido todos los coeficientes iguales, se ha calculado el valor de la función objetivo en el vértice A(0,0), siendo este 0.

A continuación se desplaza por la arista AB, calculando el valor de *f*, hasta llegar a B. Este paso aporta la Tabla 7-10, en esta segunda iteración se ha calculado el valor que corresponde al vértice B(8,0): $Z=f(8,0) = 24$.



Se sigue por la arista BC, hasta llegar a C, donde se para y despliega los datos de la Tabla 7-11, en esta tercera iteración se ha calculado el valor que corresponde al vértice C(6,6) : $Z=f(6,6)=30$.

Se continúa haciendo cálculos a través de la arista CD, hasta llegar al vértice D. Los datos que se reflejan son los de la Tabla 7-12, concluye con esta tabla, advirtiendo que ha terminado (antes ha comprobado que la solución no mejora al desplazarse por la arista DE).

El valor máximo de la función objetivo es 33, y corresponde a $x = 3$ e $y = 12$ (vértice D), de tal forma que si se calcula el valor de la función objetivo en el vértice E(0,14), su valor no supera el valor 33.

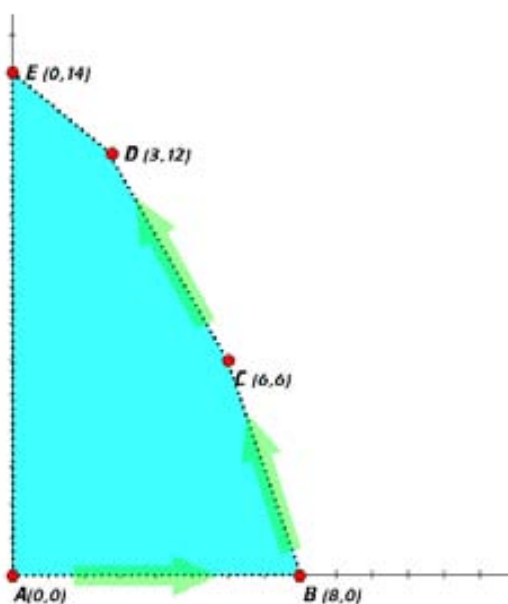


Figura 7-1 Interpretación geométrica de los puntos solución por medio del método simples.

Esta página se ha dejado en blanco intencionalmente



8. BIBLIOGRAFIA

1. G. N. ALESHIN, Z. P. Altukhova, V. R. Antipenko, S. P. Marchenko and V. F. Kam'yanov. "Distribution of vanadium and vanadyl porphyrins in petroleum destilates of different chemical types*". (EN: **Petroleum Chemistry U.S.S.R.**, Vol. 24, No. 4, 1984) pp. 191-195.
2. R. A. GALIMOV, L. B. Krivonozhkina, V. V. Abushayeva and G. V. Romanov. "Relationships governing the distribution of vanadium, nickel and theris porphyrin complexes in petroleum components*". (EN: **Petroleum Chemistry U.S.S.R.**, Vol. 30, No. 1, 1990) pp. 50-60.
3. G. YU SITNIKOVA, N. V. Rastova, S. L. Davydova, R. D. Archakova, S. N. Khadzhiyev and Yu. B. Amerik. "Role of thermal oxidation in the process of vanadium extraction from refinery coke (solid oil residues)*". (EN: **Petroleum Chemistry U.S.S.R.**, Vol. 30, No. 3, 1990) pp. 172-175.
4. L. YA. FILIPENKO, A. A. Baturin, Yu. B. Amerik, N. V. Rastova, N. A. Saraikina, G. N. Aleshin, S. N. Khadzhiyev and R. D. Archakova. "Redistribution of vanadium and nickel during tar thermolysis". (EN: **Petroleum Chemistry U.S.S.R.**, Vol. 30, No. 4, 1990) pp. 235-239.
5. RAPP, ROBERT A. "Hot Corrosion of Materials". (EN: **Pure and Applied Chemistry**, (62), 1990) pp. 113-122
6. PORCAYO-CALDERÓN J., "Protección Contra Corrosión a Alta Temperatura por Medio de Recubrimientos Base Silicio Aplicados por Proyección Térmica". **Universidad Nacional Autónoma de México**. Tesis Doctoral.
7. ROCCA, E., L. Aranda, M. Moliere and P. Steinmetz. "Nickel oxide as a new inhibitor of vanadium-induced hot corrosion of superalloys-Comparison to MgO-base Inhibitor". (EN: **The Journal Materials of Chemistry**, (12), 2002) pp. 3766-3772.
8. GONZALEZ RODRIGUEZ J.G., S. Haro, A. Martinez-Villafañe, V. M. Salinas-Bravo, J. Porcayo Calderón. "Corrosion performance of heat resistant alloys in Na₂SO₄-V₂O₅ molten salts". (EN: **Materials Science and Engineering A** 435-436 (2006)) pp. 258-265.
9. NOHAIR M., . "Infrared spectra-structure correlation study of vanadium-iron spinels and of their oxidation products". (EN: **Vibrational Spectroscopy** 9 (1995)) pp. 181-190.
10. NAVAL RESEARCH LABORATORY.. "Vanadate-sulfate Melt Thermochemistry Relating to Hot Corrosion of Thermal Barrier Coatings". Elaborated by Robert L. Jones. Surface Chemistry Branch, Chemistry Division (Washington, DC, October 30,1997).
11. SIDHU, T.S.; Prakash, S. [and] Agrawal, R.D. "A comparative study of hot corrosion resistance of HVOF sprayed NiCrBSi and Stellite-6 coated Ni-based superalloy at 900 °C". (EN: **Materials Science and Engineering A** 445-446 (2007)) pp. 210-218.
12. BARDAL, EINAR. "**Corrosion and Protection**". (Manchester, United Kingdom: Manchester Science Centre, c2004).
13. B. BEVERSKOG [and] I. PUIGDOMENECH. "Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C". (EN: **Corrosion Science**, Vol. 38, No. 12, 1996) pp. 2121-2135.
14. P. MARCUS [and] E. PROTOPOPOFF. "Thermodynamics of thiosulfate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 300°C". (EN: **Corrosion Science**, Vol. 39, No. 9, 1997) pp. 1741-1752.
15. L. L. SHREIR, R. A. Jarman [and] G. T. Burstein. **Corrosion**, Metals/environment reactions 3ed.
16. R.A. ROBIE; B.S. Hemingway [and] J.R. Fisher. "Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures", (EN: **U.S. Geological Survey Bulletin** 1452 ,1978).
17. JANAF **Thermochemical tables**, D.R. Stull and H. Prophet, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Second Edition, 1971.
18. A.D. MAH. "Thermodynamic properties of vanadium and its compounds", (EN: **Bureau of Mines, Report of Investigations** 6727, U.S. Department of the Interior, 1966)
19. K.L LUTHRA; H.S. Spacil. "Impurity deposits in gas turbines from fuels containing sodium and vanadium", (EN : **J. Electrochemical Society**, Vol 129, No 3, 1982), pp 649-656.
20. H.H. Kellogg. "A critical review of sulfation equilibria", (EN: **Transaction of The Metallurgical Society of AIME**, Vol 230, 1964), pp 1622-1634.

21. WANG, C. R. [y otros]. "The Computer Algorithm and Program for the Generation of Phase Stability Diagrams" (EN: **Calphad**, 14 (3), 1990) pp. 257-264.
22. R.E. Duff and S.H. Bauer J. Chem. Phys 36, 1754 (1962).
23. McCAULEY, RONALD A. "**Corrosion of Ceramic and Composite Materials**". (2nd ed.; Piscataway, NJ: Rutgers University, c1994, 2004).
24. SHARIAT, M. H. [and] Behgozin, B. A. "A New Look at Nickel-Oxygen-Sulfur Diagrams". (EN: **Department of Materials Science and Engineering School of Engineering Shiraz University-Pergamon Journal**, (20), 1996) pp. 47-67
25. PEREZ, NESTOR. "**Electrochemistry and Corrosion Science**" (Puerto Rico: Universidad de Puerto Rico, c2004).
26. BRETT, CHRISTOPHER M. A. [and] Oliveira Brett, Ana Maria. "**Electrochemistry: Principles, Methods and Applications**". (2nd ed.; New York, NY: Oxford University Press, c1993, 1994).
27. TALBOT, DAVID [and] Talbot, James. "**Corrosion Science and Technology**" (Florida, FL: Library of Congress, Springer, c1998).
28. **HANDBOOK OF PHYSICS**. BENENSON, WALTER, Harris John W., Stocker Horst and Lutz Holger, editor (4th ed.; Library of Congress Cataloging in Publication Data, Verlag, NY, c2000, 2002).
29. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear Power Technology Development. **Thermophysical Properties Database of Materials of Light Water Reactors and Heavy Metals Water Reactors**. (IAEA, Austria, c2006)
30. **COEFFICIENTS FOR CALCULATING THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF INDIVIDUAL SPECIES**. McBRIDE, BONNIE J., Gordon Sanford, Reno Martin A., editor (National Aeronautics and Space Administration, NASA, Cleveland, Ohio, c1993).
31. SANFORD GORDON; Bonnie J. McBride, "**Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications: I. Analysis**", NASA Reference Publication 1311, October 1994.
32. BONNIE J. McBRIDE; Sanford Gordon, "**Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications: II. Users Manual and Program Description**", NASA Reference Publication 1311, June 1996.
33. BURCAT, ALEXANDER. "Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion". (EN: Faculty of Aerospace Engineering-Israel Institute of Technology, 2001).
34. **NASA GLENN COEFFICIENTS FOR CALCULATING THERMODYNAMIC PROPERTIES OF INDIVIDUAL SPECIES**. McBRIDE BONNIE J; Zehe Michael J. [and] Gordon Sanford, editor (National Aeronautics and Space Administration-Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, 2002).
35. **CAP: A COMPUTER CODE FOR GENERATING TABULAR THERMODYNAMIC FUNCTIONS FROM NASA LEWIS COEFFICIENTS**. ZEHE, MICHAEL J., Gordon Sanford, McBride, Bonnie J., editor (National Aeronautics and Space Administration-Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, c2002).
36. **THIRD MILLENNIUM IDEAL GAS AND CONDENSED PHASE THERMOCHEMICAL DATABASE FOR COMBUSTION WITH UPDATES FROM ACTIVE THERMOCHEMICAL TABLES**. BURCAT, ALEXANDER [and] Ruscic, Branko, editors (Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, c2005).
37. KESLER, Y. A. Cheshnitskii, S. M., Fotiev, A. A. and Tret'yakov, Yu. D. "Enthalpy of Formation of Vanadates of Iron, Chromium and Aluminium". (EN: **Institute of Chemistry, Ural Scientific Center**, (21), September 1985) pp. 564-566.
38. CHESHNITSKII, S.M., S. M., Fotiev, Ignashin, V. P. and Kesler, Ya. A. "Heat Capacity of Iron and Chromium Vanadates at High Temperatures". (EN: **Institute of Chemistry, Ural Scientific Center**, (21), September 1985) pp. 594-595.
39. AHRENS THOMAS J., "**Mineral physics and crystallography : a handbook of physical constants**". (California: California Institute of Technology, 1995).
40. BROS, JEAN PIERRE. "Metallic Solutions and Calorimetry". (EN: **Pure and Applied Chemistry**, (64), 1992) pp. 57-64.

41. ILLEKOVA, EMÍLIA; Gachon, Jean-Claude [and] Kuntz, Jean-Jacquez. "The Validity of the Neumann-Kopp Rule". (EN: **Meeting of the Thermophysical Society**, (1), 2002) pp. 71-76.
42. GRIMVALL, GÖRAN. "**Thermophysical Properties of Materials**" (2nd ed.; Stockholm, Sweden: Elsevier Science B. V. c1986, 1999).
43. DUGDALE, J. S. "**Entropy and Its Physical Meaning**". (2nd ed.; London, England: British Library Cataloguing, c1996, 1998).
44. WANG, LILY L; Moore, H. Gene [and] Gladson, Jane W. "Synthesis of (U, Zr) C Solid Solutions under Exothermic Conditions". (EN: **Eleventh Symposium on Space Nuclear Power and Propulsion**. Albuquerque, New Mexico: Nuclear Material Technology Division, 9-13 January 1994) pp. 2-8.
45. BINNEWIES M. [and] Milke E., "**Thermochemical Data of Elements and Compounds**". (2nd. Ed., Weinheim, Germany, 2002).
46. Miller, I. I.; [et. al.], "**Thermophysical properties of some vanadium-containing compounds**", Deposited Doc. (1980), VINITI N682-80 dep., 9 pp. Avail.: per Email: ovk@viniti.ru, p. 9.
47. COLINET, C. [and] Pasturel, A. "A Data Base for Enthalpies of Formation of Transition Rare-Earth Metal Alloys". (EN: **Pergamon Journal**, (2), July 1986) pp. 323-333.
48. FRANDSEN, F., Dam-Johansen, Kim and Rasmussen Peter. "GFEDBASE- A Pure Substance Trace Element Thermochemical Database". (EN: **Pergamon Journal**, (20), 1996) pp. 175-229.
49. PATZER, A. B. C. Chang, Ch., Sedlmayr, E. and Sülzle D. "A Density Functional Study of Small Al_xO_y (x-y= 1-4) Clusters and Their Thermodynamics Properties". (EN: **The European Physical Journal D**, (32), 2005) pp. 329-337.
50. JANSSON, S. A.; Gulbransen E. A., "**Evaluation of Gas-Metal reactions by means of thermochemical diagrams**". Procedure of the Fourth International Congress on Metallic Corrosion, Houston TX, USA, NACE, 1969.
51. GULBRANSEN E.A., Jansson, S. A., "**Vaporization chemistry in the oxidation of Carbon, Silicon, Chromium, Molybdenum and Niobium**". (EN: Procedure of the International Conference on Heterogeneous Kinetic at Elevated Temperature, Philadelphia, USA, 1969).
52. GULBRANSEN E. A. "**Reaction Kinetics in heterogeneous chemical systems**". relationship between thermochemical and kinetic aspect of high temperature gas-solid reactions.
53. SUSA MASAHIRO, Nagata Kazuhiro. "**Thermal oxidation of silicon substrates through oxygen diffusion**". (EN: Materials Science and Engineering A 146) pp. 51-62.
54. BELLINA P.J., Catanoiu, A., Morales, F. M. and Rühle, M., "**The formation of discontinuous Al₂O₃ layers during high-temperature oxidation of RuAl alloys**".
55. RAPP, ROBERT A., Mehl, Robert F. and Medalist, Award, "**Some generalities in the analysis of Equilibria in ionic Solutions**". (EN: Metallurgical and Materials transactions. September 2000, vol. 31A) p. 2110
56. RAPP, ROBERT A., "**Chemistry and Electrochemistry of Hot Corrosion Metals**". Presented at The International Symposium on High Temperature Corrosion. (France, July 7-11, 1986). Ed. Elsevier, p. 320.
57. LI Y.S., M. Spiegel and S. Shimada, "**Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl-KCl coating**". (EN: Materials Chemistry and Physics Vol.93 (2005). Ed. Elsevier) pp. 217-223.
58. RUH ANDREAS, Spiegel Michael, "**Thermodynamic and kinetic consideration on the corrosion of Fe, Ni and Cr beneath a molten KCl-ZnCl₂ mixture**". Corrosion Science 48 (2006). p.p. 679-695.
59. UUSITALO M.A., et al., "**High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits**". Corrosion Science Vol. 46 (2004). Ed. Elsevier, p. 1311-1331.
60. H.J. Grabke, E. Reese, M. Spiegel, **Corrosion Science** 37 (1995) 1023.
61. KWON Jong-Won, et. al., "**Mechanisms of simultaneous oxidation-chloridation of austenitic stainless steels by NaCl in air**". Materials at high temperatures Vol. 17(2). p. 319-326.
62. BORNSTEIN N. S., et al., "**The Relationship Between Relative Oxide Ion Content of Na₂SO₄, the Presence of Liquid Metal Oxides and Sulfidation Attack**". Metallurgical Transactions Vol. 4 1973. p. 1799 - 1810.

63. LEE W.H., LIN R.Y., “**Oxidation, sulfidation and hot corrosion of intermetallic compound Fe₃Al at 605°C and 800°C**”. *Materials Chemistry and Physics* Vol. 58 (1999). Ed. Elsevier, p. 231-242.
64. GESMUNDO F. y VIANI F., “**Corrosion of FeAl intermetallics in coal gasifications atmospheres**”. *Materials for Advanced Power Engineering, Part II*, (1994) p.p. 1657-1667.
65. HAMMER J.E., et al. “**The Oxidation of Ferritic Stainless Steels in Simulated Solid-Oxide Fuel-Cell Atmospheres**”. *Oxidation of Metals*, Vol. 67, Nos. 1/2, February 2007. Ed. Springer
66. SPENCER P.J., BARIN I., “**Computer-generated phase diagrams**”. *Materials in engineering applications*. Vol. 1. Abril 1979. p.p. 167-179.
67. BARIN I., “**Thermochemical Data of Pure Substances**”. (VCH, Weinheim, Germany, 1989).

