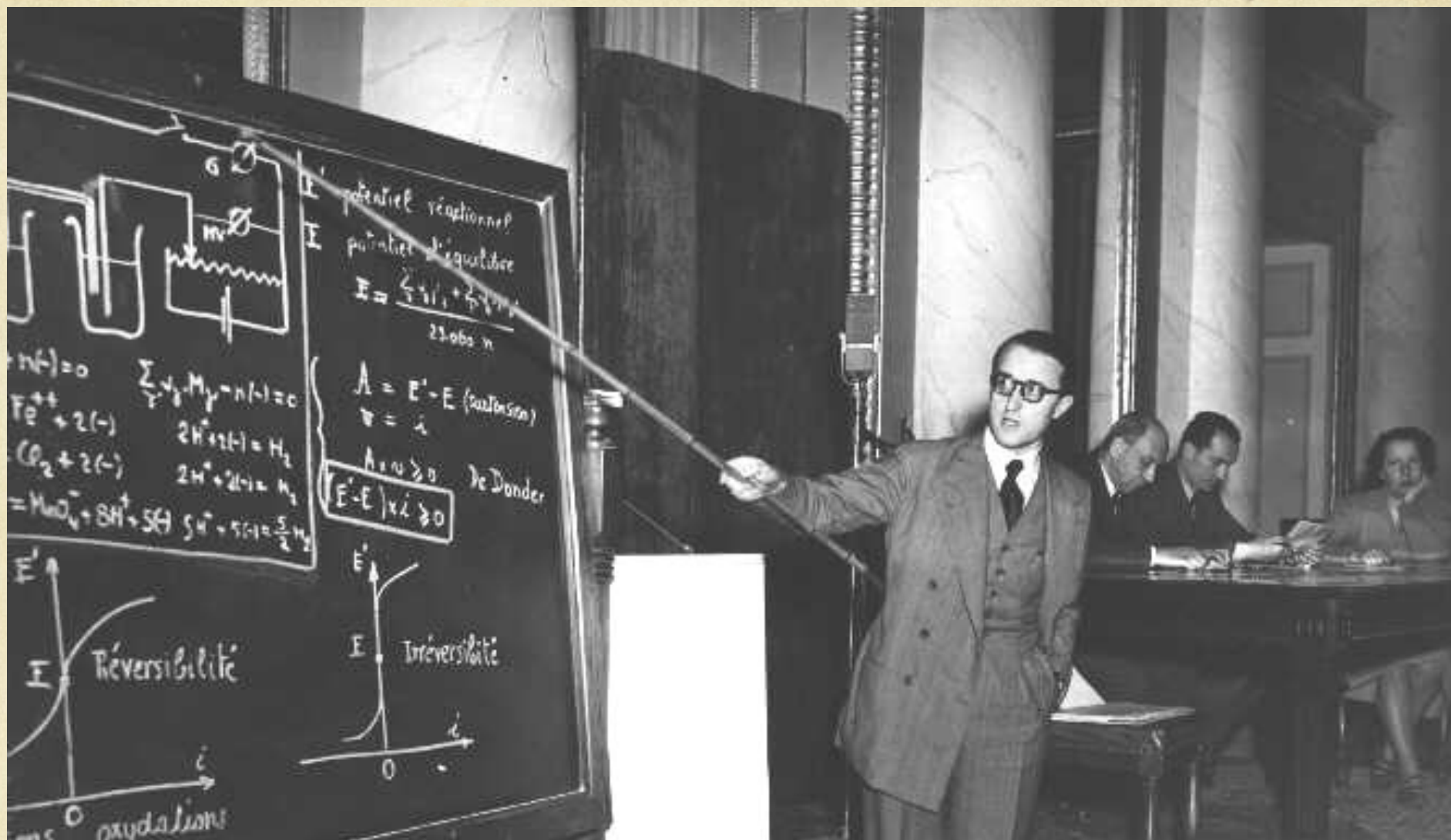


MI4100: Fundamentos de Metalurgia Extractiva

E-pH equilibrium diagrams

(Pourbaix diagrams)



Marcel Pourbaix (Milano 1948)

G. Montes-Atenas U de Chile



Marcel Pourbaix and Ulick R. Evans

G. Montes-Atenas U de Chile

MATERIALES LIXIVIABLES

Categoría	Ejemplos
Metales	Metales preciosos, metales nucleares, metales provenientes de la reducción de óxidos
Óxidos	Minerales oxidados de cobre, uranio, calcinas de zinc
Óxidos complejos	Cromita, niobita-tantalita, ilmenita, scheelita, wolframita, magnetitas titaníferas.
Sulfuros	Sulfuros de metales primarios como cobre, níquel, plomo, zinc, molibdeno.
Fosfatos	Rocas fosfáticas, arenas de monacita
Silicatos	Berilio, espodumeno, caolinita, serpentina, zircón
Seleniuros y telururos	Seleniuros y barras anódicas de la electrólisis del cobre
Catalizadores agotados	Níquel, molibdeno, vanadio
Escorias y barras	Escorias de convertidores de cobre, barras de vanadio, escorias de ferroaleaciones

AGENTES LIXIVIANTE COMUNES EN LA INDUSTRIA

Ácidos	Ácido Sulfúrico Ácido Clorhídrico Ácido Nítrico
Bases	Cal Hidróxido de Sodio Hidróxido de Amonio
Agentes complejantes	Amoniaco Sales de Cianuro Sales de Cloruros Sales de Carbonato
Agentes oxidantes	Oxígeno Sales Férricas Peróxido de Sodio o Hidrógeno Permanganato Dióxido de Manganeso
Agentes reductores	Gas CO Gas SO ₂ Gas H ₂

CASOS:

1.- Procesos físicos: Sales solubles.

Ej. Haluros, nitratos, sulfatos.

Otros compuestos como silicatos, sulfuros, óxidos y fosfatos no son solubles en agua. Diferentes métodos son aplicados.

2.- Procesos químicos: Sales poco soluble. Ej. $\text{Al}(\text{OH})_3$. $K_{ps} = 1.9 \times 10^{-23}$

3.- Procesos electroquímicos: metales, óxidos semiconductores, sulfuros semiconductores.

i.- Sólido debe ser conductor/semiconductor

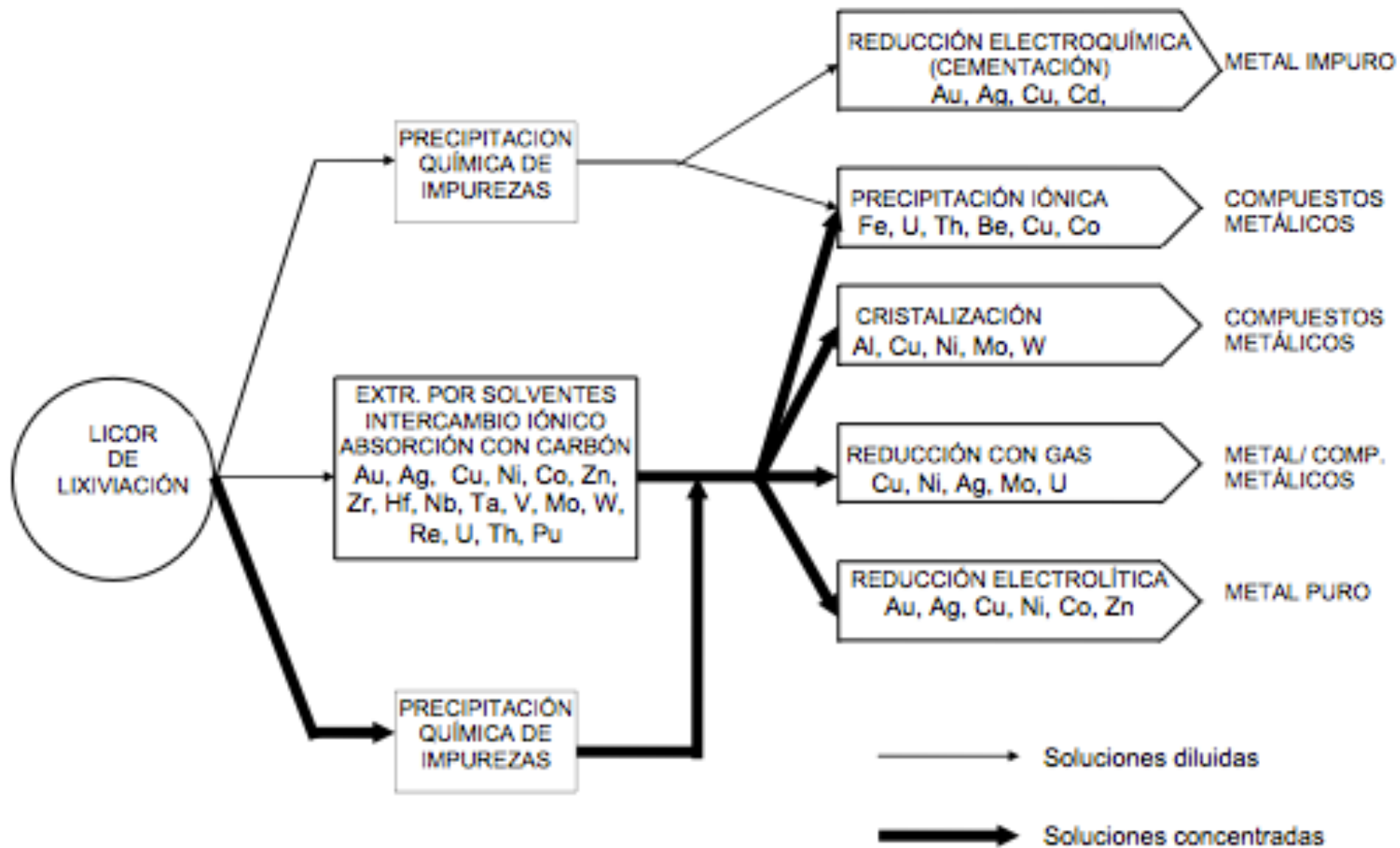
ii.- Transferencia de electrones

iii.- Semi-reacciones en lugares diferentes de la superficie

iv.- Semireacciones ocurren simultáneamente con sus propias características (difusión o control químico)

v.- Velocidad de reacción es compleja.

4.- Procesos electrolíticos



AGENTES OXIDANTES COMUNMENTE UTILIZADOS

Agente	Reacción de semipila	Potencial (voltios)
Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.77
HNO_3	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
MnO_2 (pirolusita)	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.2
O_2	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1.35
NaClO_3	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
KMnO_4	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.49
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
H_2SO_5	$\text{SO}_5^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	1.81
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2
O_3	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07

ALGUNAS REGLAS GENERALES

Silicatos, carbonatos, fosfatos

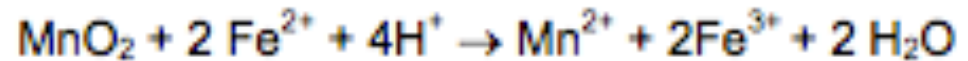
No se requiere cambios de estado de oxidacion.

Ej. Azurite y malachite tiene producto: $\text{CuSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

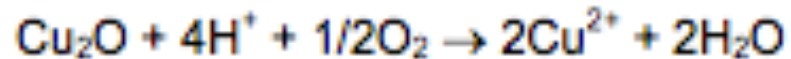
Chrisocollé tiene producto $\text{CuSO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Tenorite, cuprita, brachantita tiene producto: $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Oxidos de valencias altas



Oxidos de valencias bajas



Equilibrio quimico

$$\Delta G_r = (\sum \nu_i \mu_i)_{\text{prod}} - (\sum \nu_i \mu_i)_{\text{react}}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

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

Cualquier condicion

Equilibrio

Ejemplo:



La constante de equilibrio de esta reacción está dada por:

$$K = \frac{(\text{Fe}^{3+})^2 (\text{H}_2\text{O})^3}{(\text{Fe}_2\text{O}_3) (\text{H}^+)^6}$$

Las actividades de Fe_2O_3 y H_2O pura son iguales a 1 de modo que:

$$K = \frac{(\text{Fe}^{3+})^2}{(\text{H}^+)^6}$$

$$\Delta G_r^\circ = 2\mu^\circ_{\text{Fe}^{3+}} + 3\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \mu^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 6\mu^\circ_{\text{H}^+}$$

$$\Delta G_r^\circ = 2(-2.53) + 3(-56.69) - (-177.1) - 6(0) = 1.97 \text{ kcal}$$

$$-1363.35 \log K = 1970 \text{ cal}$$

$$\log K = -1.44 = \log(\text{Fe}^{3+})^2 / (\text{H}^+)^6$$

rearrreglando

$$\log(\text{Fe}^{3+}) = 0.5 \log K + 3 \log(\text{H}^+)$$

y considerando que

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$$

obtenemos

$$\log(\text{Fe}^{3+}) = -0.72 - 3 \text{ pH}$$

Equilibrio electroquímico



$$E_n = -\frac{\Delta G_r}{nF}$$

RED

$$E_n = \frac{-\Delta G_r^\circ - RT \ln \left\{ \frac{(M_3)^{v_3} (M_4)^{v_4} (H^+)^n}{(M_1)^{v_1} (M_2)^{v_2} (P_{H_2})^{1/2}} \right\}}{nF} = \frac{-\Delta G_r^\circ - RT \ln \left\{ \frac{(M_3)^{v_3} (M_4)^{v_4}}{(M_1)^{v_1} (M_2)^{v_2}} \right\}}{nF}$$

OX

$$E_n = \frac{+\Delta G_r^\circ + RT \ln \left\{ \frac{(M_3)^{v_3} (M_4)^{v_4} (H^+)^n}{(M_1)^{v_1} (M_2)^{v_2} (P_{H_2})^{1/2}} \right\}}{nF} = \frac{+\Delta G_r^\circ + RT \ln \left\{ \frac{(M_3)^{v_3} (M_4)^{v_4}}{(M_1)^{v_1} (M_2)^{v_2}} \right\}}{nF}^{-1}$$

Diagramas Eh-pH

No es necesario incluir todas las reacciones posibles ni todas las especies. Solo las relevantes.

Caso de estudio: Cu-water (tenorita, cuprita, cobre metal)

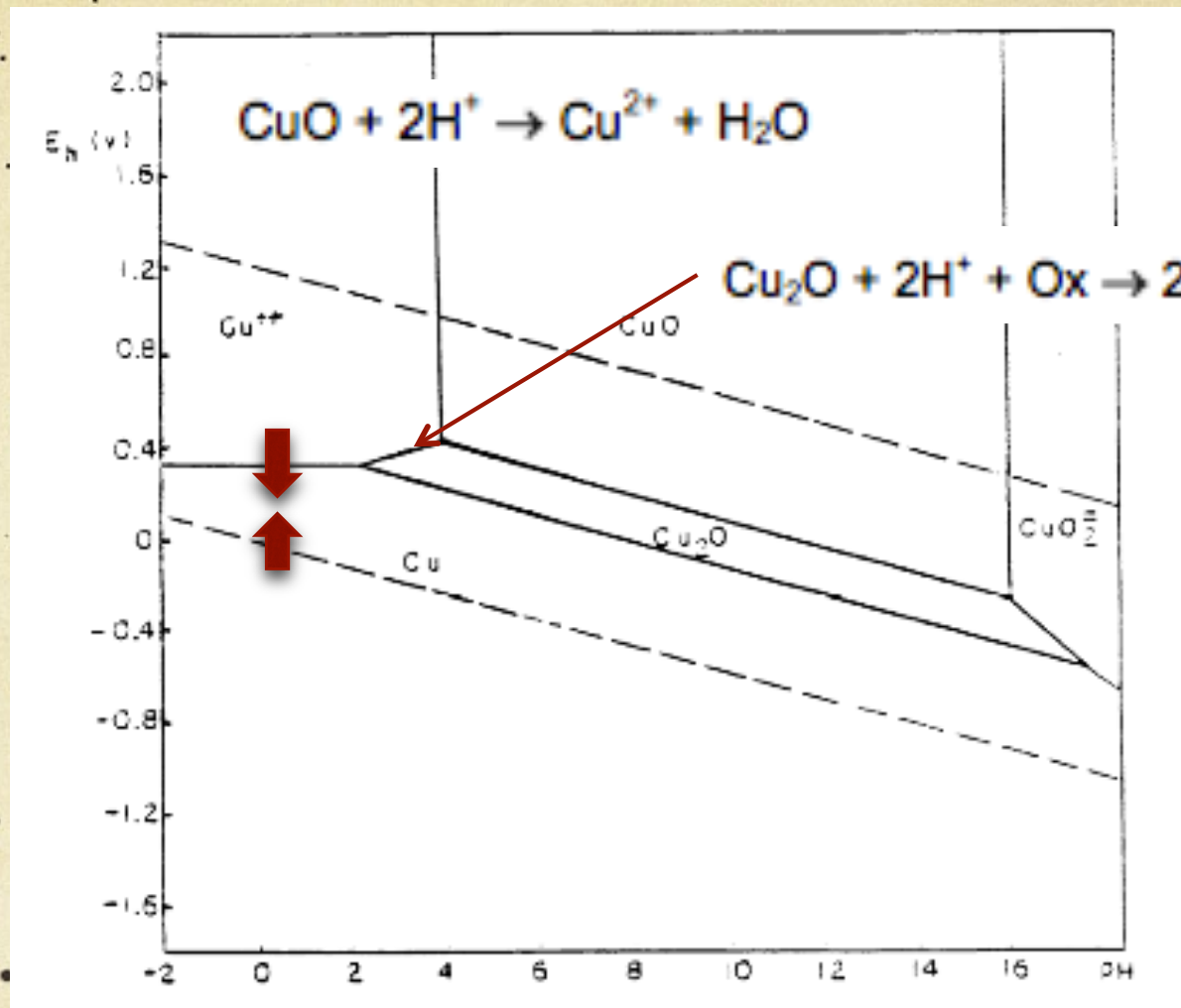
Compuesto	μ° (cal/mol)	Compuesto	μ° (cal/mol)
H ₂ O	-56 685	Cu ²⁺	15 530
H ⁺	0	Cu ₂ O	-35 350
OH ⁻	-37 594	CuO	-30 570
Cu	0	CuO ₂ ²⁻	-43 900
Cu ⁺	12 100	CuO ₂ H ⁻	-61 800

Paso 1.- Agrupar las reacciones

- i) Reacciones homogéneas (dos especies disueltas)
- ii) Reacciones heterogéneas (dos especies sólidas)
- iii) Reacciones heterogéneas (una especie sólida y otra disuelta)

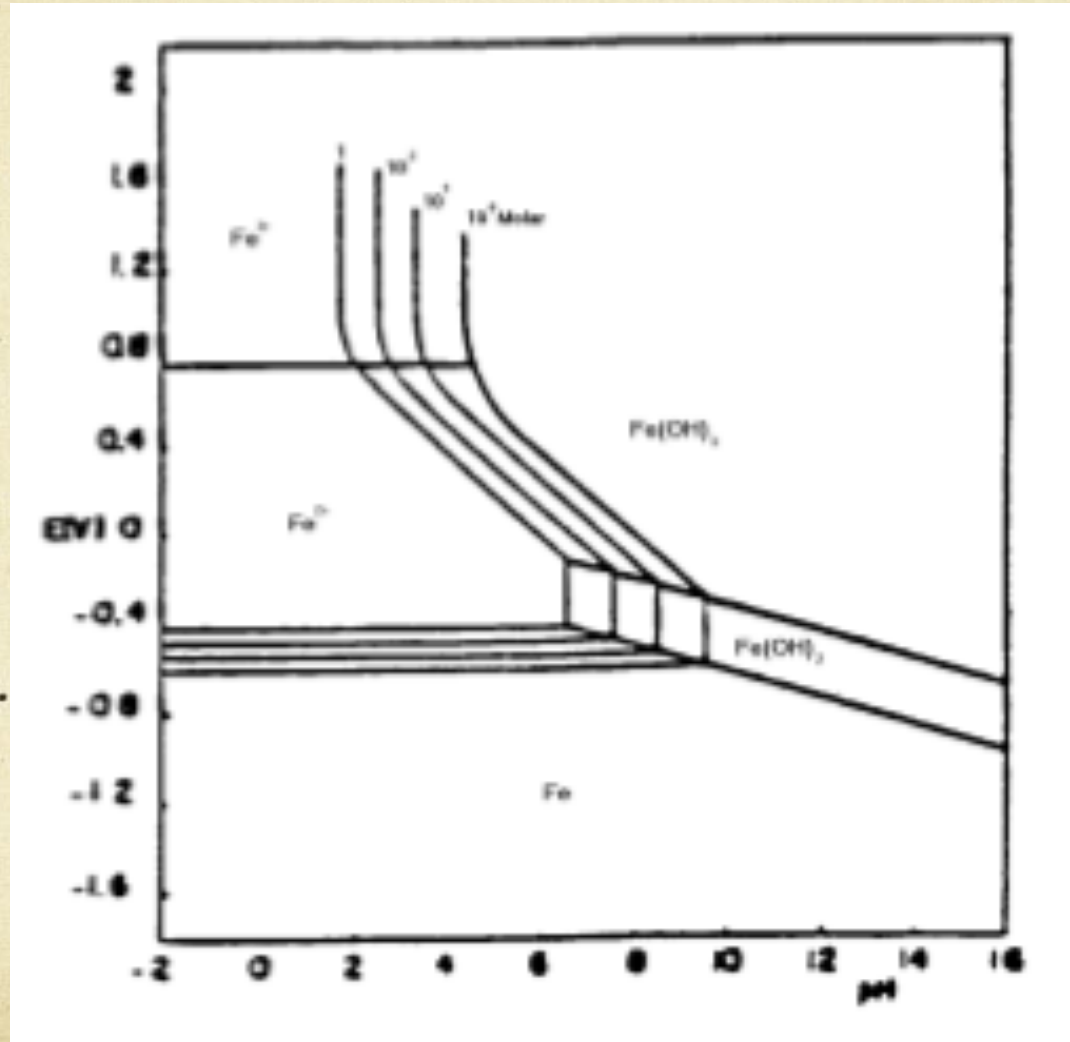
REACCIÓN	ΔG°_{298} , cal/mol	$E_{h,298}$, voltios
i) Reacciones homogéneas (dos especies disueltas)		
z: +2 → +1		
1. $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	- 3 430	$E_1=0.15$
2. $\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + e = \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	-39 474	$E_2=1.71-0.18\text{pH}$
3. $\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + e = \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	-57 374	$E_3=2.49-0.24\text{pH}$
z: +2		
4. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+$	36 048	$\text{pH}_4= 8.8$
5. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+$	53 948	$\text{pH}_5= 9.9$
6. $\text{HCuO}_2^- + \text{CuO}_2^{2-} + \text{H}^+$	17 900	$\text{pH}_6=13.1$
ii) Reacciones entre dos especies sólidas		
z: +1 → 0		
7. $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$	-21 339	$E_7=0.46-0.06\text{pH}$
z: +2 → 0		
8. $\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$	-26 119	$E_8=0.57-0.06\text{pH}$
z: +2 → +1		
9. $2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-30 899	$E_9=0.67-0.06\text{pH}$
iii) Reacciones entre una especie sólida y una disuelta		
z: +1		
10. $2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	- 2 861	$\text{pH}_{10}= - 1.05$
z: +2		
11. $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + 2\text{H}^+$	10 589	$\text{pH}_{11}= 3.9$

REACCIÓN	ΔG°_{298} , cal/mol	$E_{h,298}$, voltios
12. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCuO}_2^- + \text{H}^+$	25 459	$\text{pH}_{12}=18.7$
13. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}^+$	43 358	$\text{pH}_{13}=15.9$
z: +1 \rightarrow 0		
14. $\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}^0$	-12 100	$E_{14}=0.52$
z: +2 \rightarrow 0		
15. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}^0$	-15 530	$E_{15}=0.34$
16. $\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	-51 578	$E_{16}=1.12-0.09\text{pH}$
17. $\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	-69 478	$E_{17}=1.51-0.12\text{pH}$
z: +2 \rightarrow +1		
18. $2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	- 9 721	$E_{18}=0.21+0.06\text{pH}$
19. $2\text{HCuO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	-81 817	$E_{19}=1.77-0.12\text{pH}$
20. $2\text{CuO}_2^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	-117 617	$E_{20}=2.55-0.18\text{pH}$
21. $\text{CuO} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-14 019	$E_{21}=0.61+0.12\text{pH}$

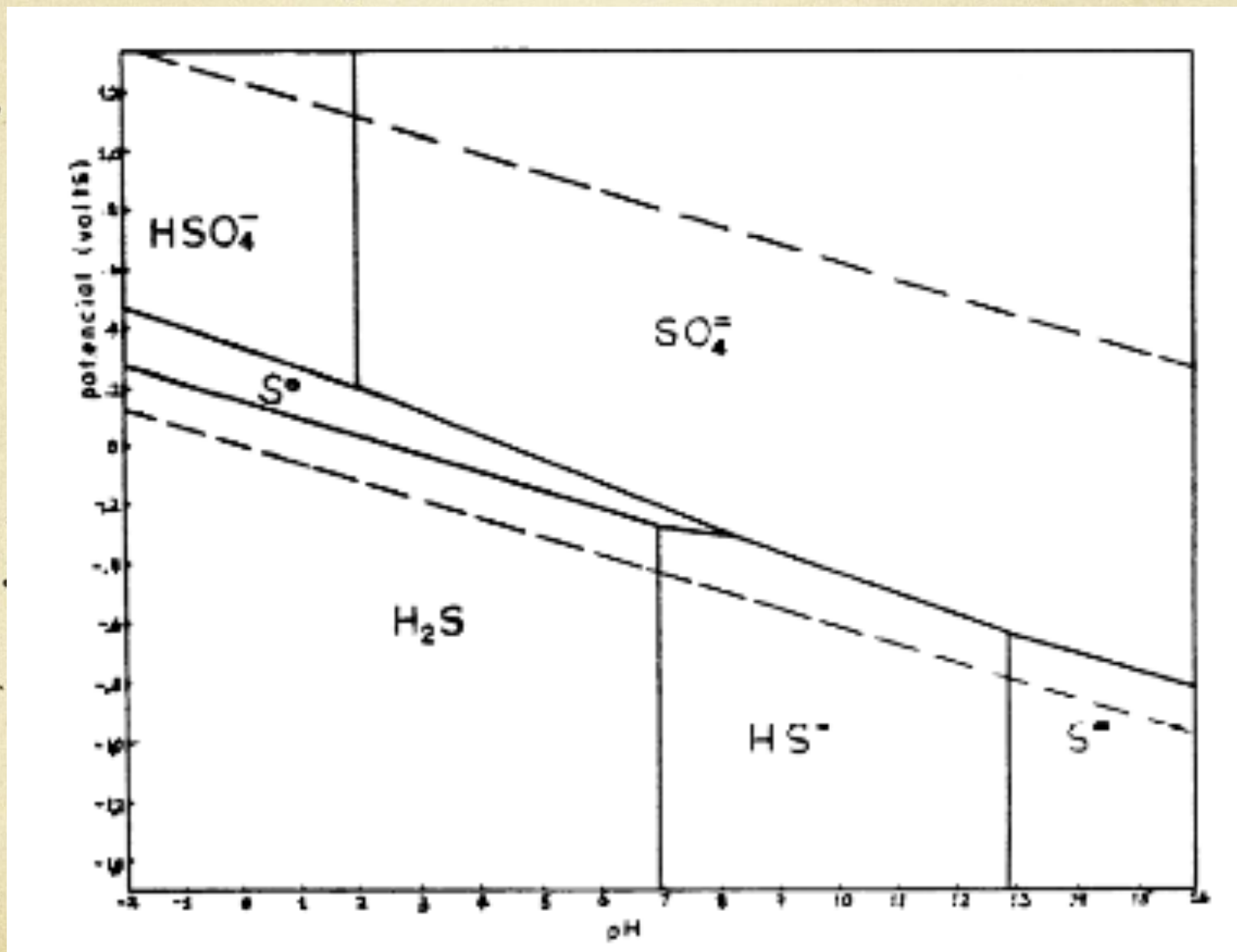


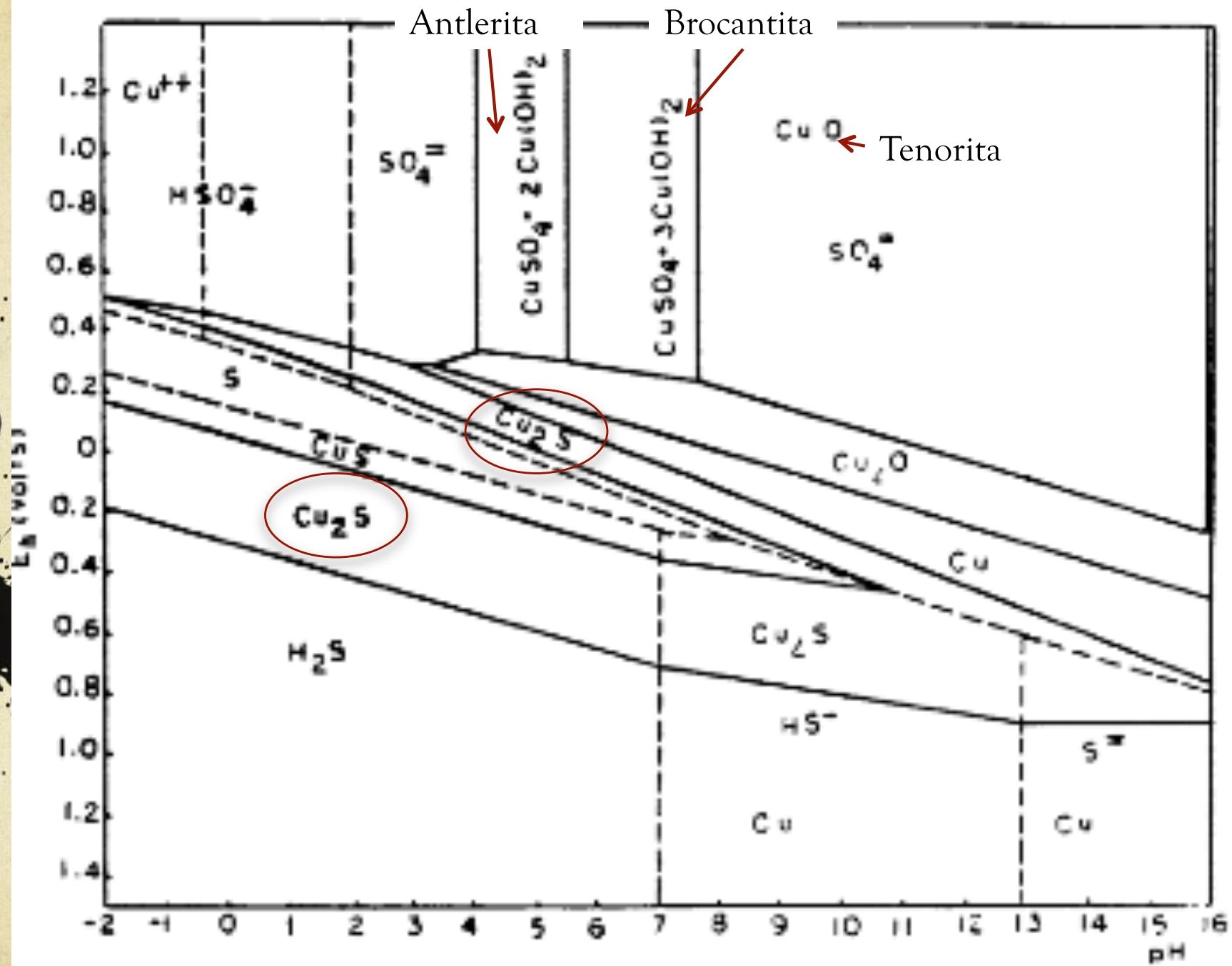
Criterio: no considerar reacciones de una especie en condiciones la especie no es estable.

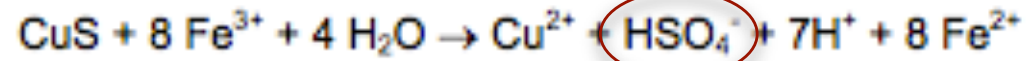
Efecto de actividades diferentes de la unidad.
Familias de curvas termodinamicas.



Diagramas para minerales sulfurados: Metal-Azufre-Agua

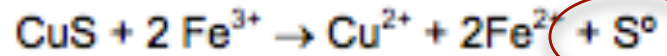






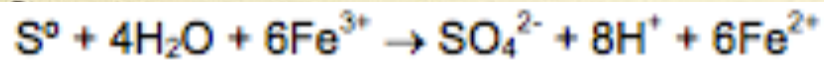
$$\Delta G^\circ = -67\,712 \text{ cal/mol}$$

Deberia ocurrir espontaneamente
pero no



$$\Delta G^\circ = -7\,770 \text{ cal}$$

Se forma azufre elemental



$$\Delta G^\circ = -57\,722 \text{ cal}$$

Reaccion lenta

Some limitations of Pourbaix diagrams include:

- No information on corrosion or leaching kinetics is provided by these thermodynamically derived diagrams.
- The diagrams are derived for specific temperature and pressure conditions.
- The diagrams are derived for selected concentrations of ionic species (10^{-6} M for the corrosion purposes).
- Most diagrams consider pure substances only - for example the above diagram applies to pure water and pure iron only. Additional computations must be made if other species are involved.
- In areas where a Pourbaix diagram shows oxides to be thermodynamically stable, these oxides are not necessarily of a protective (passivating) nature.

Equilibrio Químico

No. (Ecuaciones) = No. (incógnitas)

Ecuaciones:

- a. Expresiones de equilibrio
- b1. Ecuaciones de balance de masa
- b2. Ecuaciones de balance de hidrógeno
- c. Ecuaciones de balance de cargas eléctricas

Incógnitas

Especies iónicas y no iónicas

Ej. Solución 1M CdCl₂, 2 M NaCl, 0.01 M HCl

$$K_1 = \frac{(\text{CdCl}^{\ominus})}{(\text{Cd}^{2+}) (\text{Cl}^{\ominus})}$$

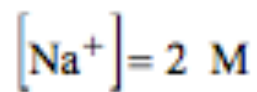
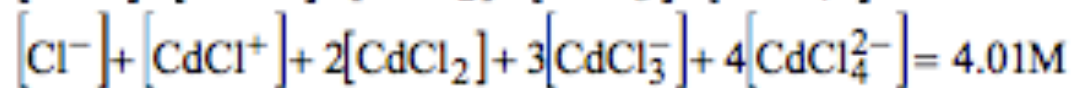
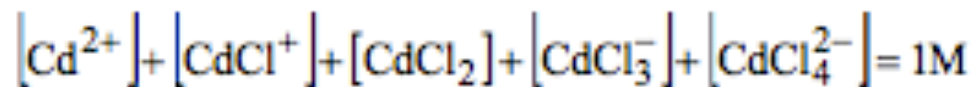
$$K_2 = \frac{(\text{CdCl}_2)}{(\text{CdCl}^{\oplus}) (\text{Cl}^{\ominus})}$$

$$K_3 = \frac{(\text{CdCl}_3)}{(\text{CdCl}_2) (\text{Cl}^{\ominus})}$$

$$K_4 = \frac{(\text{CdCl}_4^{2-})}{(\text{CdCl}_3) (\text{Cl}^{\ominus})}$$

$$K_w = (\text{H}^+) (\text{OH}^{\ominus})$$

Balance de masa:



$[\text{H}^+] = 0.01\text{M}$ (Despreciando la contribución de H^+ de la disociación del agua que será muy pequeña puesto que es una solución ácida)

Balance de carga:

