

# Capítulo 4

## Modelización de los equilibrios

Dale un pescado a un hombre y tendrá comida para un día,  
enséñale a pescar y tendrá comida para toda su vida.

Kuan Tzu (siglo VII AC)

### 4.1 Introducción

En este capítulo se pretende introducir el tipo de modelización que se ha desarrollado para traducir en términos analíticos las interacciones energéticas entre los distintos componentes de cada fase que compiten en el establecimiento del equilibrio. El objetivo es disponer de una formulación de la variación de la energía libre de cada fase en función de la temperatura y de su composición. Dicha formulación debe ser capaz de reproducir con suficiente exactitud el comportamiento experimental observado (correspondiente a la información detallada presentada en el capítulo anterior), al menos en el intervalo de composiciones globales objeto de estudio, atendiendo a la motivación de utilidad práctica del mismo.

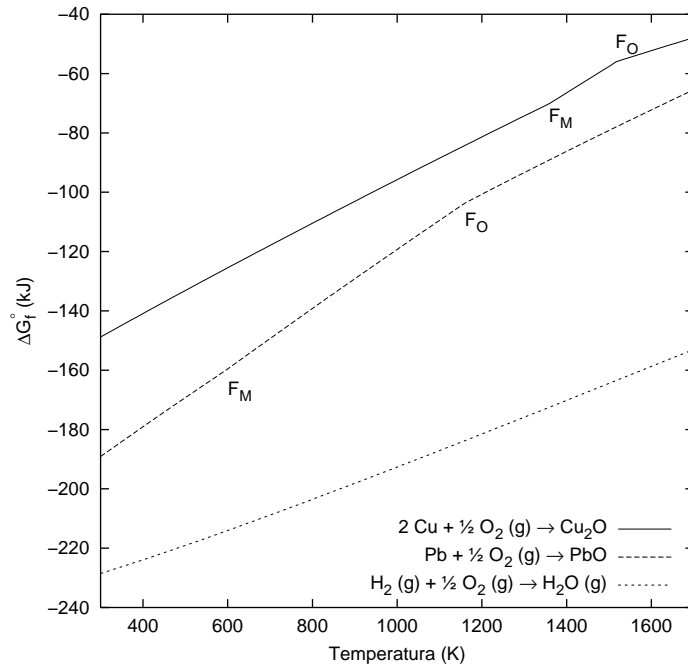
### 4.2 Modelización de las fases que compiten en el equilibrio

Aun cuando la información relativa al sistema cuaternario no es explícitamente accesible en la bibliografía, de los datos conocidos sobre el sistema ternario Cu-O-Pb

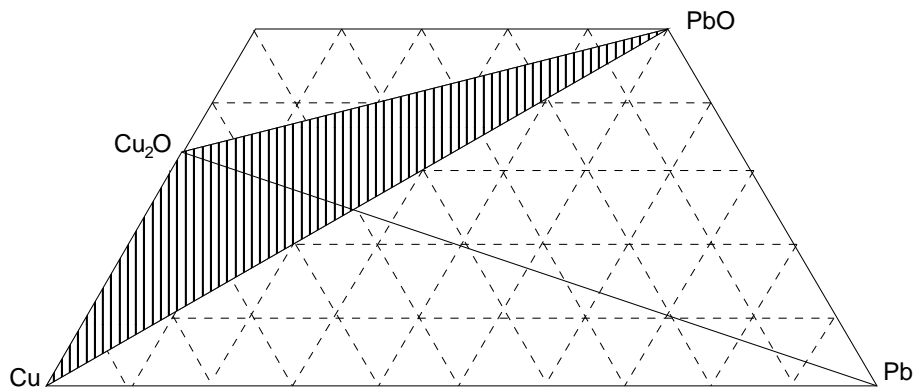
podemos inferir, al menos cualitativamente, las características de los equilibrios resultantes cuando se incorpora H. Centraremos el estudio en composiciones globales cuyo contenido en Cu supera el 99.9% atómico (99% en peso) y para las que el cociente entre fracciones atómicas de O y Pb supera el 2.6% (0.1% el cociente entre el contenido en peso de O y Pb). En estas condiciones, y por lo tanto en ausencia de H, la composición global del sistema se encuentra en el subespacio de composiciones Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO y las fases presentes en el equilibrio desde la temperatura de fusión de Cu hasta temperatura ambiente incluyen los compuestos estequiométricos Cu<sub>2</sub>O, PbO, fcc-Cu con Pb y O en disolución, dos disoluciones líquidas de Cu, Pb y O además de O<sub>2</sub> en fase vapor. Al introducir H, éste da lugar a la formación de vapor de agua, que junto con H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> formarán la mezcla gaseosa, mientras que las fases líquidas y sólidas también incorporarán H como elemento en disolución. En consecuencia, los caldos se encontrarán dentro del subsistema Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO-H<sub>2</sub>O-H, Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO-H<sub>2</sub>O ó Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO-H<sub>2</sub>O-O en función del contenido de H. Desde el punto de vista práctico, la presencia de hidrógeno favorece la presencia de microporos durante el proceso de solidificación, debido a que la solubilidad en hidrógeno del líquido rico en Cu es superior a la del fcc-Cu. Puesto que dicha microporosidad se observa efectivamente en la producción industrial, centraremos en él los equilibrios del sistema Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO-H<sub>2</sub>O-H.

Podemos entender por qué el sistema puede situarse en el subespacio de composiciones mencionado si observamos la figura 4.1 en la que se puede ver un diagrama con las energías de formación de Cu<sub>2</sub>O, PbO y H<sub>2</sub>O. En el gráfico se observa que la formación de PbO se ve favorecida frente al Cu<sub>2</sub>O. En consecuencia, los triángulos de compatibilidad en fase sólida del subsistema Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO-Pb están indicados en la figura 4.2. Dicho en otras palabras, cualquier composición del caldo líquido que se halle en el triángulo cuyos vértices son Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO terminará su camino de solidificación dando lugar a las tres fases sólidas [Cu], <Cu<sub>2</sub>O> y <PbO>. Análogamente, cualquier composición global del caldo líquido que se halle dentro del triángulo cuyos vértices son Cu<sub>2</sub>O-PbO-Pb terminará su camino de solidificación dando lugar a las tres fases sólidas <Cu<sub>2</sub>O>, <PbO> y [Pb].

Estableceremos los modelos de fases en disolución utilizados para el tratamiento del equilibrio multicomponente. Comenzaremos por la fase gaseosa que es la más sencilla de modelizar, continuaremos con la fase líquida y por último la disolución sólida rica en Cu.



**Figura 4.1:** Energía libre de formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Las leyendas  $F_M$  y  $F_O$  indican el punto de fusión del metal y del óxido respectivamente. Los datos han sido extraídos de ref. [13]



**Figura 4.2:** Triángulos de compatibilidad del subsistema  $\text{Cu-Cu}_2\text{O-PbO-Pb}$ . Los caldos bajo estudio se hallarán dentro del triángulo de vértices  $\text{Cu-Cu}_2\text{O-PbO}$ .

### 4.2.1 Fase gaseosa ( $O_2$ , $H_2$ , $H_2O$ )

La mezcla gaseosa sólo contiene los elementos más volátiles. En principio podríamos considerar a la fase gaseosa como una disolución ideal constituida por las especies  $O$ ,  $H$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ .

Las reacciones que se aplican a la presente situación son



Tomamos como estado estándar para el oxígeno al  $O_2$  gaseoso a 1 atm de presión y, similarmente para el hidrógeno, al  $H_2$  gaseoso a 1 atm. La energía libre de formación de  $O$  monoatómico gaseoso a  $T = 1600$  K y  $P = 1$  atm., es

$$\Delta G_{(O)}^{\text{of}} = G_{(O)}^{\circ} - \frac{1}{2}G_{(O_2)}^{\circ} = -RT \ln K_{(O)}^f = 125.604 \text{ kJ/mol}$$

lo que da un valor para la constante de formación de  $K_{(O)}^f = 8 \times 10^{-5}$ . La constante de formación será aún menor a temperaturas inferiores. Con valores tan bajos de la constante de formación se puede considerar despreciable la presencia de la especie  $O$  en la fase gaseosa.

Para el hidrógeno la situación es análoga, la energía de formación de  $H$  gaseoso a  $T = 1600$  K y  $P = 1$  atm., es:

$$\Delta G_{(H)}^{\text{of}} = G_{(H)}^{\circ} - \frac{1}{2}G_{(H_2)}^{\circ} = -RT \ln K_{(H)}^f = 130.62 \text{ kJ/mol}$$

siendo, entonces, la constante de formación  $K_{(H)}^f = 5.43 \times 10^{-5}$ .

La energía de formación de  $H_2O$  a  $T = 1600$  K y  $P = 1$  atm. es

$$\Delta G_{(H_2O)}^{\text{of}} = G_{(H_2O)}^{\circ} - \frac{1}{2}G_{(O_2)}^{\circ} - G_{(H_2)}^{\circ} = -RT \ln K_{(H_2O)}^f = -158.639 \text{ kJ/mol}$$

con una constante de formación  $K_{(H_2O)}^f = 1.51 \times 10^5$ . Una constante de formación tan elevada muestra que la formación de vapor de agua se ve favorecida frente al  $O_2$  y  $H_2$ . La proporción de vapor de agua en la fase gaseosa estará dictada por la

disponibilidad de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  para su formación.

Considerando despreciable la cantidad en disolución de las especies monoatómicas ( $y_{\text{O}} = y_{\text{H}} = 0$ ), podremos considerar al sistema como totalmente asociado con las especies  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Las reacciones (4.1) a (4.3) se pueden reducir a una sola



La energía libre de la fase gaseosa se escribirá como

$$G^{gas} = \tilde{n}_{(\text{O}_2)}\mu_{(\text{O}_2)} + \tilde{n}_{(\text{H}_2)}\mu_{(\text{H}_2)} + \tilde{n}_{(\text{H}_2\text{O})}\mu_{(\text{H}_2\text{O})} \quad (4.5)$$

siendo

$$\begin{aligned} \mu_{(\text{O}_2)} &= \mu_{(\text{O}_2)}^\circ + RT \ln P_{(\text{O}_2)} = \mu_{(\text{O}_2)}^\circ + RT \ln P + RT \ln y_{(\text{O}_2)} \\ &= \mu_{(\text{O}_2)}^* + RT \ln y_{(\text{O}_2)} \end{aligned} \quad (4.6)$$

donde  $P$  es la presión total y  $P_{(\text{O}_2)} = Py_{(\text{O}_2)}$ . Similarmente

$$\mu_{(\text{H}_2)} = \mu_{(\text{H}_2)}^* + RT \ln y_{(\text{H}_2)}, \quad (4.7)$$

$$\mu_{(\text{H}_2\text{O})} = \mu_{(\text{H}_2\text{O})}^* + RT \ln y_{(\text{H}_2\text{O})}. \quad (4.8)$$

El modelo asociado permite tratar a las especies como componentes de una disolución ideal en la que el término configuracional está dado por una distribución aleatoria de las moléculas y no de los átomos.

Las fracciones molares de especies están relacionadas con las fracciones molares de átomos a través de las relaciones de conservación de materia

$$x_{(\text{O})} = \frac{2y_{(\text{O}_2)} + y_{(\text{H}_2\text{O})}}{2 + y_{(\text{H}_2\text{O})}}, \quad (4.9)$$

$$x_{(\text{H})} = \frac{2y_{(\text{H}_2)} + 2y_{(\text{H}_2\text{O})}}{2 + y_{(\text{H}_2\text{O})}}, \quad (4.10)$$

junto con la relación establecida por el equilibrio (4.4):

$$\mu_{(\text{H}_2)} + \frac{1}{2}\mu_{(\text{O}_2)} = \mu_{(\text{H}_2\text{O})} \quad (4.11)$$

que se puede reescribir

$$K_{(\text{H}_2\text{O})}^f = \frac{y_{(\text{H}_2\text{O})}}{y_{(\text{O}_2)}y_{(\text{H}_2)}}. \quad (4.12)$$

La expresión de la energía libre de la fase gaseosa en términos de las fracciones atómicas de los elementos constituyentes es

$$G^{gas} = n_{(\text{O})}\mu_{(\text{O})} + n_{(\text{H})}\mu_{(\text{H})} \quad (4.13)$$

donde

$$\mu_{(\text{O})} = \frac{1}{2}\mu_{(\text{O}_2)}^* + RT \ln \gamma_{(\text{O})}x_{(\text{O})}, \quad (4.14)$$

$$\mu_{(\text{H})} = \frac{1}{2}\mu_{(\text{H}_2)}^* + RT \ln \gamma_{(\text{H})}x_{(\text{H})}. \quad (4.15)$$

Se han tomado como estados estándar 1/2 mol de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  gaseosos respectivamente. Es importante notar que con esta elección de estados estándar los coeficientes de actividad ya no serán iguales a la unidad. Además, bajo este enfoque, tampoco tendrán valor constante, es decir, la disolución no tendrá un comportamiento ideal.

La expresión de los coeficientes de actividad la podemos hallar a partir de escribir la relación entre los potenciales químicos

$$\mu_{(\text{O})} = \frac{1}{2}\mu_{(\text{O}_2)} \quad (4.16)$$

y

$$\mu_{(\text{H})} = \frac{1}{2}\mu_{(\text{H}_2)} \quad (4.17)$$

con lo que obtenemos

$$\gamma_{(\text{O})} = \frac{\sqrt{y_{(\text{O}_2)}}}{x_{(\text{O})}} \quad (4.18)$$

y, equivalentemente,

$$\gamma_{(\text{H})} = \frac{\sqrt{y_{(\text{H}_2)}}}{x_{(\text{H})}}. \quad (4.19)$$

Las expresiones de  $y_{(\text{O}_2)}$  y  $y_{(\text{H}_2)}$  las podemos obtener de las relaciones (4.9), (4.10) y (4.12) con lo que hallamos las relaciones de conservación inversas

$$y_{(\text{O}_2)} = \frac{2x_{(\text{O})} \left(1 + K_{(\text{H}_2\text{O})}^f x_{(\text{O})}\right)}{2 + 2K_{(\text{H}_2\text{O})}^f x_{(\text{O})} + K_{(\text{H}_2\text{O})}^f (1 - x_{(\text{O})})^2}, \quad (4.20)$$

$$y_{(\text{H}_2)} = \frac{x_{(\text{H})}}{1 + K_{(\text{H}_2\text{O})}^f (1 - x_{(\text{H})})}. \quad (4.21)$$

Los coeficientes de actividad resultan entonces

$$\gamma_{(\text{O})} = \left[ \frac{2 \left(1 + K_{(\text{H}_2\text{O})}^f x_{(\text{O})}\right)}{x_{(\text{O})} \left(2 \left(1 + K_{(\text{H}_2\text{O})}^f x_{(\text{O})}\right) + K_{(\text{H}_2\text{O})}^f (1 - x_{(\text{O})})^2\right)} \right]^{1/2} \quad (4.22)$$

y

$$\gamma_{(\text{H})} = \left[ x_{(\text{H})} \left(1 + K_{(\text{H}_2\text{O})}^f (1 - x_{(\text{H})})\right) \right]^{-1/2} \quad (4.23)$$

En la complejidad de los coeficientes de actividad de los elementos constituyentes se puede apreciar la ventaja del modelo asociado para modelar las interacciones en sistemas que presentan agrupamientos atómicos haciendo que la entropía configuracional se exprese matemáticamente de una forma más sencilla de la que se obtiene de la simple mezcla aleatoria de átomos. Esto, que en el caso de la fase gaseosa es obvio, cobra importancia en el tratamiento de las fases condensadas donde la consideración de asociaciones entre átomos permite poder modelar el comportamiento de la fase de un modo relativamente sencillo.

### 4.2.2 Fase líquida {Cu, O, H, Pb}

En los diagramas de fase binarios Cu-O (figura 3.9) y Pb-PbO (figura 3.13), y en el diagrama ternario Cu-O-Pb (figura 3.16) se aprecia una laguna de miscibilidad que desde los binarios se propaga dentro del ternario. En la figura 3.16 puede verse que a la temperatura de 1200°C hay una extensa zona de inmiscibilidad líquido-líquido. El éxito en la modelización de la fase líquida dependerá de su capacidad para describir la inmiscibilidad líquido-líquido que presenta la misma.

Para describir la fase líquida se requiere como mínimo un modelo regular y utilizaremos el modelo regular totalmente asociado. La causa primera de la presencia

de complejos es la interacción iónica. En consecuencia, la estequiometría de los complejos viene determinada por el estado de ionización más probable de los elementos constituyentes.

Los parámetros regulares,  $\Omega_{ij}$ , y el tamaño de los complejos serán las variables de ajuste que utilizaremos para describir, de la manera más sencilla posible, la inmiscibilidad líquido-líquido. Utilizaremos los datos disponibles de los subsistemas binarios para ajustar dichas variables.

#### 4.2.2.1 Subsistema binario Cu-Cu<sub>2</sub>O

Utilizamos los datos experimentales disponibles para el sistema binario Cu-Cu<sub>2</sub>O dados en las secciones 3.3 y 3.4.1.

El punto crítico de la laguna de miscibilidad del sistema Cu-Cu<sub>2</sub>O permite establecer el tamaño de asociado adecuado para poder describir la laguna de miscibilidad. En el modelo regular el punto crítico se encuentra equidistante, en fracción molar, de los dos componentes extremos. El tamaño de asociado adecuado para describir la laguna de miscibilidad con el modelo regular corresponde al complejo CuO<sub>1/2</sub>. Esto se puede ver sencillamente utilizando las relaciones que vinculan las fracciones molares de especies con las fracciones molares de los átomos constituyentes, como las (2.85). El punto crítico de la laguna de miscibilidad se encuentra en  $x_O = 0.2$ ; y, con el tamaño de asociado escogido, se obtiene  $y_{\text{CuO}_{1/2}} = 0.5$  que es el resultado buscado.

La fase líquida del sistema binario Cu-CuO<sub>1/2</sub> quedará determinada por los potenciales químicos

$$\mu_{\{\text{Cu}\}} = \mu_{\{\text{Cu}\}}^{\circ} + RT \ln y_{\{\text{Cu}\}} + \Omega_{\text{Cu,CuO}_{1/2}} [1 - y_{\{\text{Cu}\}}]^2, \quad (4.24)$$

$$\mu_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} = \mu_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}^{\circ} + RT \ln y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} + \Omega_{\text{Cu,CuO}_{1/2}} [1 - y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}]^2, \quad (4.25)$$

y las fracciones molares de especies están relacionadas con las fracciones molares de los componentes por las relaciones

$$x_{\{\text{Cu}\}} = \frac{y_{\{\text{Cu}\}} + y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}}{y_{\{\text{Cu}\}} + \frac{3}{2}y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}}, \quad (4.26)$$



$$x_{\{O\}} = \frac{\frac{1}{2}y_{\{CuO_{1/2}\}}}{y_{\{Cu\}} + \frac{3}{2}y_{\{CuO_{1/2}\}}}. \quad (4.27)$$

El estado estándar  $\mu_{\{Cu\}}^{\circ}$  está dado en la expresión (3.10). El estado estándar para la especie  $CuO_{1/2}$  estará dado por la relación

$$\mu_{\{CuO_{1/2}\}}^{\circ} = 0.5\mu_{\{Cu_2O\}}^{\circ}, \quad (4.28)$$

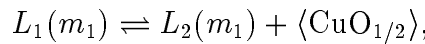
donde  $\mu_{\{Cu_2O\}}^{\circ}$  viene dado por la expresión dada en (3.18).

El parámetro regular  $\Omega_{Cu,CuO_{1/2}}$  se puede obtener ajustando su valor hasta reproducir la laguna de miscibilidad de manera satisfactoria. Este ajuste se puede hacer por el método de mínimos cuadrados ajustando los datos experimentales para la laguna de miscibilidad. En la situación actual en la que consideramos un único parámetro regular resulta más práctico utilizar algunos puntos especiales para el ajuste, como pueden ser:

1. El punto crítico, que corresponde al máximo de la laguna de miscibilidad. El parámetro regular está relacionado con la temperatura crítica,  $T_c$ , a través de la ecuación:

$$\Omega_{Cu,CuO_{1/2}}(T_c) = 2RT_c, \quad (4.29)$$

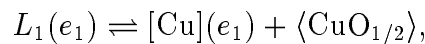
2. La reacción monotéctica,  $m_1$ :



para la que se debe verificar en el equilibrio,

$$\Omega_{Cu,CuO_{1/2}}(T_{m_1}) = \frac{\mu_{\langle CuO_{1/2} \rangle}(T_{m_1}) - \mu_{\{CuO_{1/2}\}}^{\circ}(T_{m_1}) - RT_{m_1} \ln \left[ y_{\{CuO_{1/2}\}}^{L_{1,2}}(T_{m_1}) \right]}{\left( 1 - y_{\{CuO_{1/2}\}}^{L_{1,2}}(T_{m_1}) \right)^2}. \quad (4.30)$$

3. La reacción eutéctica,  $e_1$ ,



para la que debe verificarse,

$$\Omega_{\text{Cu,CuO}_{1/2}}(T_{e1}) = \frac{\mu_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}^{\circ}(T_{e1}) - \mu_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}^{\circ}(T_{e1}) - RT_{e1} \ln \left[ y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}^{L_1}(T_{e1}) \right]}{\left( 1 - y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}^{L_1}(T_{e1}) \right)^2}. \quad (4.31)$$

Del compromiso establecido por las relaciones anteriores se puede obtener el parámetro  $\Omega_{\text{Cu,CuO}_{1/2}}$ .

#### 4.2.2.2 Subsistema pseudobinario Cu-PbO

Uno de los aspectos más originales de la modelización realizada en esta memoria, para simular el comportamiento de las disoluciones muy ricas en Cu del sistema Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO, consiste en reemplazar el comportamiento real del sistema pseudobinario Cu-PbO por un comportamiento hipotético en que dicho sistema se transforma en un sistema binario.

Atendiendo a la figura 3.17 en el sistema pseudo-binario pueden coexistir 3 líquidos inmiscibles: uno rico en Cu ( $L_1$ ), otro rico en Pb ( $L_2$ ) y un tercero rico en O ( $L_3$ ); mientras que en la fase sólida sólo pueden coexistir [Cu] y PbO. Sin embargo, las disoluciones muy ricas en Cu, durante la solidificación sólo pueden contener como fases en equilibrio  $L_1$ ,  $L_3$ , [Cu] y PbO. En consecuencia, el modelo adoptado consiste en considerar que en la fase líquida de este sistema el oxígeno tiene una afinidad muy superior por el Pb que por el Cu. Con esta premisa, se considera que el líquido está formado por Cu libre más un asociado de estequiometría PbO cuyo tamaño se ha elegido para que cumpla aproximadamente el comportamiento real.

Para la fase líquida del pseudobinario Cu-PbO sólo contamos con los datos dados en [25] para la laguna de miscibilidad y que se reproducen en la figura 3.16. El tamaño de asociado y el coeficiente regular pueden ser ajustados para reproducir, dentro de las limitaciones del modelo, esos datos experimentales. Un tamaño de asociado adecuado para reproducir la laguna de miscibilidad es  $\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}$ .

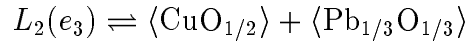
El estado de referencia está dado por

$$\mu_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}}^{\circ} = \frac{1}{3} \mu_{\{\text{PbO}\}}^{\circ},$$

donde  $\mu_{\{\text{PbO}\}}^{\circ}$  viene dado por la expresión (3.20).

### 4.2.2.3 Subsistema cuasibinario Cu<sub>2</sub>O-PbO

Con los estados de referencia y el tamaño de asociados ya fijados por los subsistemas analizados anteriormente, en el binario Cu<sub>2</sub>O-PbO sólo queda como variable de ajuste el parámetro regular  $\Omega_{\text{CuO}_{1/2}, \text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}}$ . Dicho parámetro se ajusta de modo que pueda describirse satisfactoriamente la transformación eutéctica,  $e_3$ ,



utilizando las igualdades

$$\begin{aligned} \mu_{\langle \text{CuO}_{1/2} \rangle}^{\circ}(T_{e_3}) + RT \ln y_{\langle \text{CuO}_{1/2} \rangle}(T_{e_3}) + \Omega_{\text{CuO}_{1/2}, \text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} \left(1 - y_{\langle \text{CuO}_{1/2} \rangle}(T_{e_3})\right)^2 \\ = \mu_{\langle \text{CuO}_{1/2} \rangle}^{\circ}(T_{e_3}) \end{aligned} \quad (4.32)$$

o

$$\begin{aligned} \mu_{\langle \text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3} \rangle}^{\circ}(T_{e_3}) + RT \ln y_{\langle \text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3} \rangle}(T_{e_3}) + \Omega_{\text{CuO}_{1/2}, \text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} \left(1 - y_{\langle \text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3} \rangle}(T_{e_3})\right)^2 \\ = \mu_{\langle \text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3} \rangle}^{\circ}(T_{e_3}) \end{aligned} \quad (4.33)$$

### 4.2.2.4 Subsistema binario Cu-H

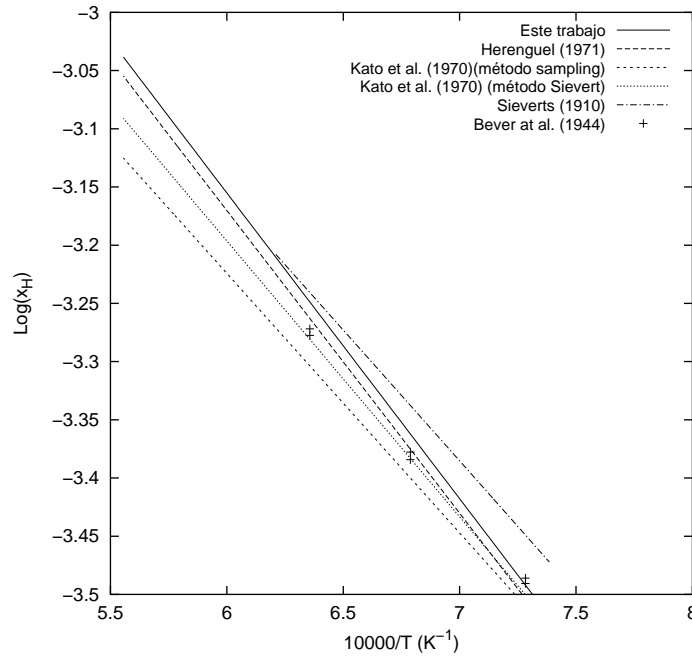
La solubilidad de H en {Cu} líquido es suficientemente pequeña para poder tratar la disolución como ideal. La disolución diluida quedará completamente determinada con la elección del estado de referencia  $\mu_{\{\text{H}\}}^{\circ}$ . Adoptaremos la convención de Henry para fijar el estado de referencia a partir de datos experimentales de solubilidad de hidrógeno en cobre líquido. El equilibrio entre la disolución líquida y la fase gaseosa se puede escribir con la ecuación

$$\mu_{\{\text{H}\}}^* + RT \ln y_{\{\text{H}\}} = \frac{1}{2} \mu_{(\text{H}_2)}^*. \quad (4.34)$$

La expresión de  $y_{\{\text{H}\}}(T)$  se halló utilizando los datos de solubilidad de [21]. En la figura 4.3 se muestran los datos de solubilidad junto con otras referencias.

La expresión hallada para el estado de referencia es

$$\mu_{\{\text{H}\}}^* = \frac{1}{2} \mu_{(\text{H}_2)}^* + 50288.602 + 30.18T \quad 298.15\text{K} \leq T < 2000\text{K}$$



**Figura 4.3:** Curva de solubilidad de H en {Cu} líquido. Los datos experimentales utilizados corresponden a Herenguel [30], Kato *et al.* [31], Sieverts [32] y Bever *et al.* [33].

#### 4.2.2.5 Expresión de los potenciales químicos en el sistema Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO-H

Dentro del esquema de un modelo totalmente asociado, la energía libre de la fase líquida del sistema Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO-H la podemos escribir

$$G^{liq} = \tilde{n}_{\{Cu\}}\mu_{\{Cu\}} + \tilde{n}_{\{CuO_{1/2}\}}\mu_{\{CuO_{1/2}\}} + \tilde{n}_{\{Pb_{1/3}O_{1/3}\}}\mu_{\{Pb_{1/3}O_{1/3}\}} + \tilde{n}_{\{H\}}\mu_{\{H\}} \quad (4.35)$$

Para hallar los potenciales químicos de los complejos asociados tendremos en cuenta que la energía libre puede escribirse en función de las fracciones molares de especies,  $y_i$ , más el número de moles de especies,  $\tilde{n}$ , cambiando las variables

$$(\tilde{n}_{\{Cu\}}, \tilde{n}_{\{CuO_{1/2}\}}, \tilde{n}_{\{Pb_{1/3}O_{1/3}\}}, \tilde{n}_{\{H\}}) \rightarrow (\tilde{n}, y_{\{CuO_{1/2}\}}, y_{\{Pb_{1/3}O_{1/3}\}}, y_{\{H\}}) \quad (4.36)$$

donde  $\tilde{n} = \tilde{n}_{\{Cu\}} + \tilde{n}_{\{CuO_{1/2}\}} + \tilde{n}_{\{Pb_{1/3}O_{1/3}\}} + \tilde{n}_{\{H\}}$ . De esta manera podemos hacer un razonamiento similar al que se hizo para obtener la ecuación (2.26) para obtener

que

$$\mu_i = \tilde{G}_m^{liq} + \sum_j (\delta_{ij} - y_j) \left( \frac{\partial \tilde{G}_m}{\partial y_j} \right)_{y_k \neq y_j} \quad \begin{cases} i = \{\text{Cu}\}, \{\text{CuO}_{1/2}\}, \{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}, \{\text{H}\} \\ j = \{\text{CuO}_{1/2}\}, \{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}, \{\text{H}\} \end{cases} \quad (4.37)$$

donde  $\tilde{G}_m$  es la energía libre por mol de especies, que en el modelo regular se expresará

$$\begin{aligned} \tilde{G}_m^{liq} = & y_{\{\text{Cu}\}} \mu_{\{\text{Cu}\}}^* + y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} \mu_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}^* + y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} \mu_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}}^* \\ & + y_{\{\text{H}\}} \mu_{\{\text{H}\}}^* + RT \left\{ y_{\{\text{Cu}\}} \ln y_{\{\text{Cu}\}} + y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} \ln y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} \right. \\ & \left. + y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} \ln y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} + y_{\{\text{H}\}} \ln y_{\{\text{H}\}} \right\} \\ & + \Omega_{\text{Cu,CuO}_{1/2}} y_{\{\text{Cu}\}} y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} + \Omega_{\text{Cu,Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} y_{\{\text{Cu}\}} y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} \\ & + \Omega_{\text{CuO}_{1/2},\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} \end{aligned} \quad (4.38)$$

En la expresión (4.37) se ha considerado  $\Omega_{\text{Cu,H}} = \Omega_{\text{CuO}_{1/2},\text{H}} = \Omega_{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3},\text{H}} = 0$  lo que implica tomar una disolución diluida ideal del H en la fase líquida. Los potenciales químicos de las especies tendrán una expresión similar a la que aparece en la ecuación (2.66), es decir,

$$\begin{aligned} \mu_{\{\text{Cu}\}} = & \mu_{\{\text{Cu}\}}^* + RT \ln y_{\{\text{Cu}\}} + \Omega_{\text{Cu,CuO}_{1/2}} y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} (1 - y_{\{\text{Cu}\}}) \\ & + \Omega_{\text{Cu,Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} (1 - y_{\{\text{Cu}\}}) \\ & - \Omega_{\text{CuO}_{1/2},\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} = & \mu_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}^* + RT \ln y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} + \Omega_{\text{Cu,CuO}_{1/2}} y_{\{\text{Cu}\}} (1 - y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}) \\ & - \Omega_{\text{Cu,Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} y_{\{\text{Cu}\}} y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} \\ & + \Omega_{\text{CuO}_{1/2},\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} (1 - y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}}) \end{aligned} \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} = & \mu_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}}^* + RT \ln y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} - \Omega_{\text{Cu,CuO}_{1/2}} y_{\{\text{Cu}\}} y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} \\ & + \Omega_{\text{Cu,Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} y_{\{\text{Cu}\}} (1 - y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}}) \\ & + \Omega_{\text{CuO}_{1/2},\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} y_{\{\text{CuO}_{1/2}\}} (1 - y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}}) \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned}
\mu_{\{H\}} &= \mu_{\{H\}}^* + RT \ln y_{\{H\}} - \Omega_{Cu, CuO_{1/2}} y_{\{Cu\}} y_{\{CuO_{1/2}\}} \\
&\quad - \Omega_{Cu, Pb_{1/3}O_{1/3}} y_{\{Cu\}} y_{\{Pb_{1/3}O_{1/3}\}} \\
&\quad - \Omega_{CuO_{1/2}, Pb_{1/3}O_{1/3}} y_{\{CuO_{1/2}\}} y_{\{Pb_{1/3}O_{1/3}\}}
\end{aligned} \tag{4.42}$$

La energía libre por mol de átomos se puede escribir en términos de las variables de composición de elementos constituyentes como

$$G_m^{liq} = x_{\{Cu\}} \mu_{\{Cu\}} + x_{\{O\}} \mu_{\{O\}} + x_{\{Pb\}} \mu_{\{Pb\}} + x_{\{H\}} \mu_{\{H\}} \tag{4.43}$$

donde los potenciales químicos tendrán las expresiones

$$\mu_{\{Cu\}} = \mu_{\{Cu\}}^* + RT \ln \gamma_{\{Cu\}} x_{\{Cu\}}, \tag{4.44}$$

$$\mu_{\{O\}} = \mu_{\{O\}}^* + RT \ln \gamma_{\{O\}} x_{\{O\}} = 2\mu_{\{CuO_{\frac{1}{2}}\}} - 2\mu_{\{Cu\}}, \tag{4.45}$$

$$\mu_{\{Pb\}} = \mu_{\{Pb\}}^* + RT \ln \gamma_{\{Pb\}} x_{\{Pb\}} = 3\mu_{\{Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}\}} - 2\mu_{\{CuO_{\frac{1}{2}}\}} + 2\mu_{\{Cu\}}, \tag{4.46}$$

$$\mu_{\{H\}} = \mu_{\{H\}}^* + RT \ln \gamma_{\{H\}} x_{\{H\}}. \tag{4.47}$$

Se pueden obtener las expresiones de los potenciales químicos en función de las variables de composición de los elementos constituyentes introduciendo en las relaciones anteriores las relaciones de conservación de masa

$$y_{\{Cu\}} = \frac{x_{\{Cu\}} - 2x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}}}{1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}}} \tag{4.48}$$

$$y_{\{CuO_{\frac{1}{2}}\}} = \frac{2x_{\{O\}} - 2x_{\{Pb\}}}{1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}}} \tag{4.49}$$

$$y_{\{Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}\}} = \frac{3x_{\{Pb\}}}{1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}}} \tag{4.50}$$

$$y_{\{H\}} = \frac{x_{\{H\}}}{1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}}} \tag{4.51}$$

de manera que para los coeficientes de actividad de los elementos constituyentes obtenemos las expresiones

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{\{Cu\}} &= RT \ln \left[ \frac{x_{\{Cu\}} - 2x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}}}{x_{\{Cu\}} (1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})} \right] \\
&+ 2\Omega_{Cu,CuO_{\frac{1}{2}}} \frac{(x_{\{O\}} - x_{\{Pb\}}) (1 - x_{\{Cu\}} + x_{\{O\}})}{(1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})^2} \\
&+ 3\Omega_{Cu,Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}} \frac{x_{\{Pb\}} (1 - x_{\{Cu\}} + x_{\{O\}})}{(1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})^2} \\
&+ 6\Omega_{CuO_{\frac{1}{2}},Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}} \frac{x_{\{Pb\}} (x_{\{O\}} - x_{\{Pb\}})}{(1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})^2} \quad (4.52)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{\{O\}} &= RT \ln \left[ \frac{4 (x_{\{O\}} - x_{\{Pb\}})^2}{x_{\{O\}} (x_{\{Cu\}} - 2x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})^2} \right] \\
&- \mu_{\{O\}}^* + 2\mu_{\{CuO_{\frac{1}{2}}\}}^* - 2\mu_{\{Cu\}}^* \\
&+ 2\Omega_{Cu,CuO_{\frac{1}{2}}} \frac{x_{\{Cu\}} - 4x_{\{O\}} + 4x_{\{Pb\}}}{1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}}} \\
&+ 6 \left[ \Omega_{CuO_{\frac{1}{2}},Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}} - \Omega_{Cu,Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}} \right] \frac{x_{\{Pb\}}}{1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}}} \quad (4.53)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{\{Pb\}} &= RT \ln \left[ \frac{27x_{\{Pb\}}^2 (x_{\{Cu\}} - 2x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})^2}{4 (1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})^3 (x_{\{O\}} - x_{\{Pb\}})^2} \right] \\
&+ 3\mu_{\{Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}\}}^* - 2\mu_{\{CuO_{\frac{1}{2}}\}}^* + 2\mu_{\{Cu\}}^* - \mu_{\{Pb\}}^* \\
&+ 2 \left[ 2\Omega_{Cu,CuO_{\frac{1}{2}}} - 3\Omega_{Cu,Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}} + 3\Omega_{CuO_{\frac{1}{2}},Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}} \right] \\
&\times \frac{(1 + x_O)(x_O - 2x_{Pb}) - x_{Pb}(x_O - x_{Pb})}{(1 - x_O + 2x_{Pb})^2} \\
&- 2 \left[ 2\Omega_{Cu,CuO_{\frac{1}{2}}} - 3\Omega_{Cu,Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}} \right] \frac{x_{Cu}(1 - x_O - x_{Pb})}{(1 - x_O + 2x_{Pb})^2} \\
&+ 2\Omega_{Cu,CuO_{\frac{1}{2}}} \frac{x_O(2 - 3x_{Cu} + 4x_O - 2x_{Pb})}{(1 - x_O + 2x_{Pb})^2} \quad (4.54)
\end{aligned}$$

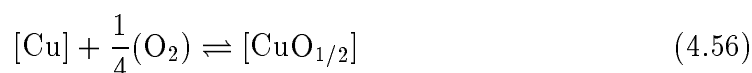
$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{\{H\}} = & -RT \ln (1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}}) \\
& - 2\Omega_{Cu, CuO_{\frac{1}{2}}} \frac{(x_{\{Cu\}} - 2x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})(x_{\{O\}} - x_{\{Pb\}})}{(1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})^2} \\
& - 3\Omega_{Cu, Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}} \frac{x_{\{Pb\}}(x_{\{Cu\}} - 2x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})}{(1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})^2} \\
& - 6\Omega_{CuO_{\frac{1}{2}}, Pb_{\frac{1}{3}}O_{\frac{1}{3}}} \frac{x_{\{Pb\}}(x_{\{O\}} - x_{\{Pb\}})}{(1 - x_{\{O\}} + 2x_{\{Pb\}})^2} \tag{4.55}
\end{aligned}$$

### 4.2.3 Fase sólida [Cu;O,H,Pb]

Para la modelización de la fase sólida cúbica centrada en las caras (FCC) rica en Cu, la elección de especies monoatómicas que se disuelven en la red cristalina del cobre en forma sustitucional o intersticial, dependiendo de su tamaño, parece ser la más razonable. Sin embargo, debido a la muy baja solubilidad de H, O y Pb en [Cu] la fase se puede describir correctamente como una disolución ideal de especies totalmente asociadas. La elección del tamaño de asociado no afecta de manera significativa la construcción del diagrama de fases por lo que se ha optado por utilizar las mismas especies que en la fase líquida (sección 4.2.2) para la cual la elección del tamaño del asociado es determinante. Consideraremos a la fase como constituida por las especies Cu, H, CuO<sub>1/2</sub> y Pb<sub>1/3</sub>O<sub>1/3</sub>.

#### 4.2.3.1 Estado de referencia para [CuO<sub>1/2</sub>]

Para establecer el estado de referencia de la especie CuO<sub>1/2</sub> en [Cu] se pueden utilizar las reacciones de equilibrio en las que interviene dicha especie. Por debajo de 1327.5 K, la disolución sólida saturada está en equilibrio con la fase sólida estequiométrica <Cu<sub>2</sub>O> y la fase gaseosa. Los equilibrios se pueden expresar mediante las ecuaciones





Utilizando la suposición de que la disolución tiene un comportamiento ideal las condiciones anteriores se pueden expresar igualando los potenciales químicos, quedando

$$\mu_{[\text{Cu}]}^{\circ}(T) + RT \ln y_{[\text{Cu}]} + \frac{1}{4} [\mu_{(\text{O}_2)}^{\circ}(T) + RT \ln P_{(\text{O}_2)}] = \mu_{[\text{CuO}_{1/2}]}^{\circ}(T) + RT \ln y_{[\text{CuO}_{1/2}]} \quad (4.58)$$

$$\mu_{[\text{CuO}_{1/2}]}^{\circ}(T) + RT \ln y_{[\text{CuO}_{1/2}]} = \frac{1}{2} \mu_{(\text{Cu}_2\text{O})}^{\circ} \quad (4.59)$$

El estado estándar para  $[\text{CuO}_{1/2}]$  se puede determinar a partir de la ecuación (4.59):

$$\mu_{[\text{CuO}_{1/2}]}^{\circ}(T) = \frac{1}{2} \mu_{(\text{Cu}_2\text{O})}^{\circ} - RT \ln y_{[\text{CuO}_{1/2}]} \quad (4.60)$$

y con la ecuación (4.58) se puede conocer la presión de oxígeno  $P_{(\text{O}_2)}$ .

Para determinar la expresión de  $y_{[\text{CuO}_{1/2}]}(T)$  se han utilizado los datos experimentales disponibles para la solubilidad de O en [Cu]. En la Figura 4.4 puede verse la curva de solubilidad de O en [Cu] hallada por el método de mínimos cuadrados.

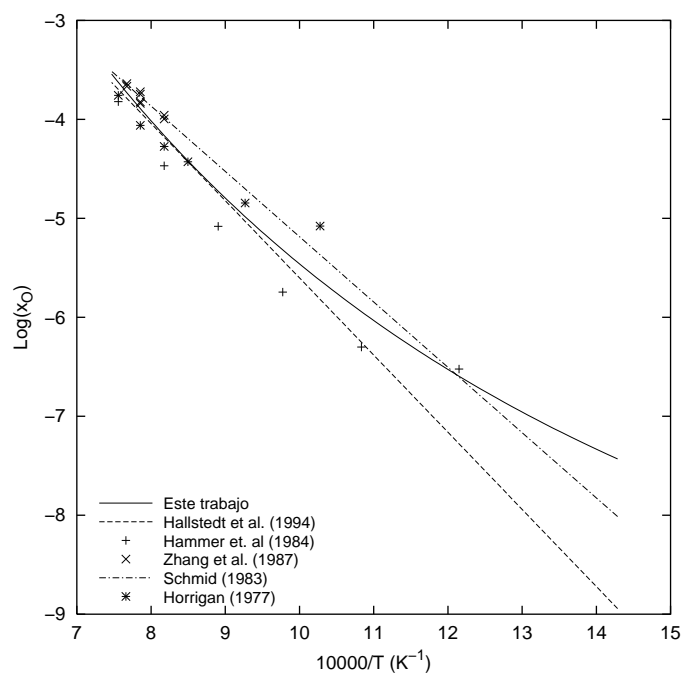
La forma funcional adoptada para ajustar los datos de solubilidad refleja la tendencia que se observa experimentalmente y que da valores de solubilidad mayores que los que se obtienen ajustando los datos linealmente. El rango de solubilidad es pequeño, con  $x_{[\text{O}]} \leq 2 \times 10^{-4}$ , por lo que la relación entre  $x_{[\text{O}]}$  y  $y_{[\text{CuO}_{1/2}]}$  se simplifica, pudiéndose considerar proporcional,

$$x_{[\text{O}]} = \frac{1}{2} y_{[\text{CuO}_{1/2}]} / (1 - \frac{1}{2} y_{[\text{CuO}_{1/2}]}) \simeq \frac{1}{2} y_{[\text{CuO}_{1/2}]} \quad (4.61)$$

#### 4.2.3.2 Estado de referencia para $[\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}]$

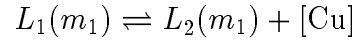
Los datos experimentales de solubilidad de Pb en [Cu] son prácticamente inexistentes. Debido a que la solubilidad es muy pequeña, habitualmente se la considera nula. Los datos de solubilidad que utilizaremos fueron extraídos de un diagrama de fases facilitado por La Fraga Lacambra S. A. y que está representado en la Figura 3.12.

En el modelo que hemos adoptado, el plomo aparece totalmente asociado al oxígeno formando la especie  $\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}$  y, por lo tanto, el Pb no aparece como especie. El sistema binario hipotético a considerar es entonces el Cu-PbO y los datos de solubilidad de PbO en [Cu] se pueden obtener por extrapolación de los datos de solubilidad de los binarios Cu-Cu<sub>2</sub>O y Cu-Pb.

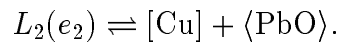


**Figura 4.4:** Curva de solubilidad de oxígeno en [Cu] sólido. La curva calculada por mínimos cuadrados refleja una tendencia en los datos experimentales a apartarse de la linealidad. Los datos experimentales que aparecen en el gráfico están señalados con símbolos, Hammer et al. (1984) [34], Zhang et al. (1987) [35] y Horrigan (1977) [36]. Las curvas correspondientes a Hallstedt et al. (1994) [19] y Schmid (1983) [22] son calculados (*assessment*).

Con los potenciales químicos de las fases líquidas ya establecidas y suponiendo inicialmente solubilidad sólida de PbO en [Cu] nula, se puede determinar el diagrama binario Cu-PbO en el que se obtiene una transformación monotéctica,  $m_2$ , a  $T = 1302$  K



y una transformación eutéctica,  $e_2$ , a  $T = 1130$  K,



Una vez establecido el intervalo coexistencia de la fase [Cu] con la fase líquida y de [Cu] con  $\langle \text{PbO} \rangle$ , determinamos el estado de referencia de  $[\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}]$  estableciendo el equilibrio con la fase correspondiente e introduciendo el valor de solubilidad establecido.

Los equilibrios se pueden escribir en el rango de temperaturas  $1130\text{K} \leq T < 1302\text{K}$ ,

$$\begin{aligned} \mu_{[\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}]}^{\circ} + RT \ln y_{[\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}]} &= \mu_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}}^{\circ} + RT \ln y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}} \\ &+ \Omega_{\text{Cu},\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}} \left(1 - y_{\{\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}\}}\right)^2 \end{aligned} \quad (4.62)$$

y en el rango  $298.15\text{K} \leq T < 1130\text{K}$ ,

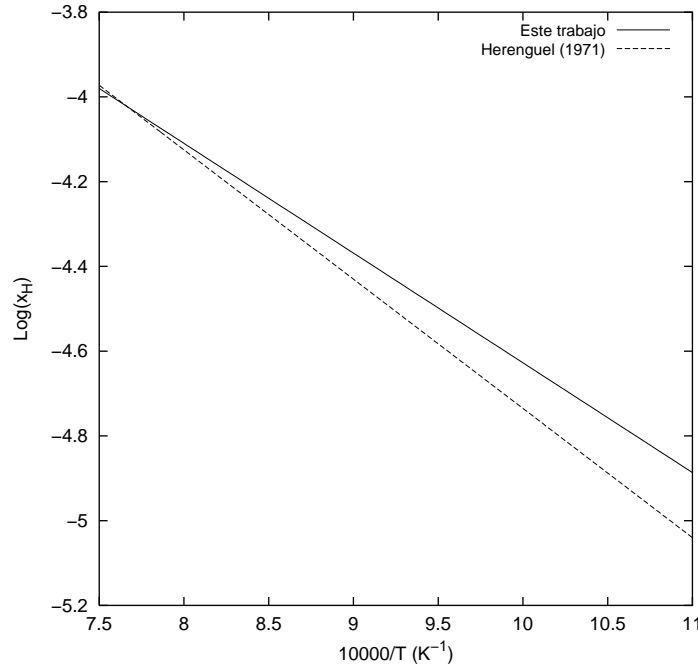
$$\mu_{[\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}]}^{\circ} + RT \ln y_{[\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}]} = \mu_{\langle \text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3} \rangle}^{\circ}. \quad (4.63)$$

### 4.2.3.3 Estado de referencia para [H]

El estado estándar se ha hallado de forma similar a como se lo hizo en el caso de la disolución líquida. La relación entre la fase sólida en equilibrio con la gaseosa servirá para ese propósito

$$\mu_{[\text{H}]}^* + RT \ln y_{[\text{H}]} = \frac{1}{2} \mu_{(\text{H}_2)}^* \quad (4.64)$$

La curva de solidus del diagrama de fases Cu-H (Figura 3.15) permite obtener los valores de solubilidad sólida a  $P_{\text{H}_2} = 1$  atm.



**Figura 4.5:** Solubilidad de hidrógeno en cobre FCC. Los datos que hemos adoptado corresponden a [21]. También está representada la solubilidad dada por Herenguel [30].

#### 4.2.3.4 Potenciales químicos del sistema Cu-Cu<sub>2</sub>O-PbO-H

La situación es similar a la que se tiene en el tratamiento de la fase líquida, pero con la simplificación de tener una disolución ideal. Los potenciales químicos tienen una expresión

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln y_i \quad i = [\text{Cu}], [\text{CuO}_{1/2}], [\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}], [\text{H}]. \quad (4.65)$$

La representación de los potenciales químicos en términos de las fracciones molares de átomos se puede expresar

$$\mu_{[\text{Cu}]} = \mu_{[\text{Cu}]}^* + RT \ln \gamma_{[\text{Cu}]} x_{[\text{Cu}]}, \quad (4.66)$$

$$\mu_{[\text{O}]} = \mu_{[\text{O}]}^{\circ} + RT \ln \gamma_{[\text{O}]} x_{[\text{O}]} = 2\mu_{[\text{CuO}_{1/2}]} - 2\mu_{[\text{Cu}]}, \quad (4.67)$$

$$\mu_{[\text{Pb}]} = \mu_{[\text{Pb}]}^* + RT \ln \gamma_{[\text{Pb}]} x_{[\text{Pb}]} = 3\mu_{[\text{Pb}_{1/3}\text{O}_{1/3}]} - 2\mu_{[\text{CuO}_{1/2}]} + 2\mu_{[\text{Cu}]}, \quad (4.68)$$

$$\mu_{[\text{H}]} = \mu_{[\text{H}]}^* + RT \ln \gamma_{[\text{H}]} x_{[\text{H}]} \quad (4.69)$$

Usando relaciones de conservación para la fase [Cu;O,Pb,H] similares a las ((4.48)-(4.51)) usadas para la fase líquida, se obtiene la expresión de los coeficientes de actividad

$$\gamma_{[\text{Cu}]} = \frac{x_{[\text{Cu}]} - 2x_{[\text{O}]} + 2x_{[\text{Pb}]}}{x_{[\text{Cu}]} (1 - x_{[\text{O}]} + 2x_{[\text{Pb}]})}, \quad (4.70)$$

$$\gamma_{[\text{O}]} = \frac{4 (x_{[\text{O}]} - x_{[\text{Pb}]})^2}{x_{[\text{O}]} (x_{[\text{Cu}]} - 2x_{[\text{O}]} + 2x_{[\text{Pb}]})^2}, \quad (4.71)$$

$$\gamma_{[\text{Pb}]} = \frac{27x_{[\text{Pb}]}^2 (x_{[\text{Cu}]} - 2x_{[\text{O}]} + 2x_{[\text{Pb}]})^2}{4 (x_{[\text{O}]} - x_{[\text{Pb}]})^2 (1 - x_{[\text{O}]} + 2x_{[\text{Pb}]})^3}, \quad (4.72)$$

$$\gamma_{[\text{H}]} = (1 - x_{[\text{O}]} + 2x_{[\text{Pb}]})^{-1} \quad (4.73)$$

