METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

A partir de medidas calorimétricas a 450°C para o sistema Cd-In líquido, os seguintes valores de entalpia de mistura foram obtidos:

a) Mostre que o sistema Cd-In é regular na faixa de composição indicada;
b) Calcule os valores das entalpias molares parciais relativas do Cd e do In
c) Calcule os valores das entropias e energias livres de Gibbs de excesso do Cd e do In

X_{Cd}	0,105	0,2236	0,2639	0,3688	0,5806
ΔH_M(J/mol)	467	888	1008	1249	1402

A partir de medidas calorimétricas a 450°C para o sistema Cd-In líquido, os seguintes valores de entalpia de mistura foram obtidos:

a) Mostre que o sistema Cd-In é regular na faixa de composição indicada;
b) Calcule os valores das entalpias molares parciais relativas do Cd e do In
c) Calcule os valores das entropias e energias livres de Gibbs de excesso do Cd e do In

X_{In}	0,895	0,7764	0,7361	0,6312	0,4194		
X_{Cd}	0,105	0,2236	0,2639	0,3688	0,5806		
ΔH_M(J/mol)	467	888	1008	1249	1402		
Ω	4969	5115	5189	5365	5758	5279	Média
γ_{In}	1,0097	1,0449	1,0631	1,1270	1,3450		
γ_{Cd}	2,0223	1,6989	1,6102	1,4194	1,1672		
$\Delta H_{M,In}$(J/mol)	58,2	263,9	367,7	718,1	1779,6		
$\Delta H_{M,Cd}$(J/mol)	4228,9	3182,4	2860,6	2103,4	928,6		

$$\Delta G^{E,reg} = \Delta H^{M,reg} = \Omega . X_A . X_B$$

$$\ln \gamma_A = \frac{\Omega}{R.T} . X_B^2$$

$$\Delta H_i^M = R.T.\ln \gamma_i^o$$

$$H_A^{M,reg} = \Omega . X_B^2$$

METMAT

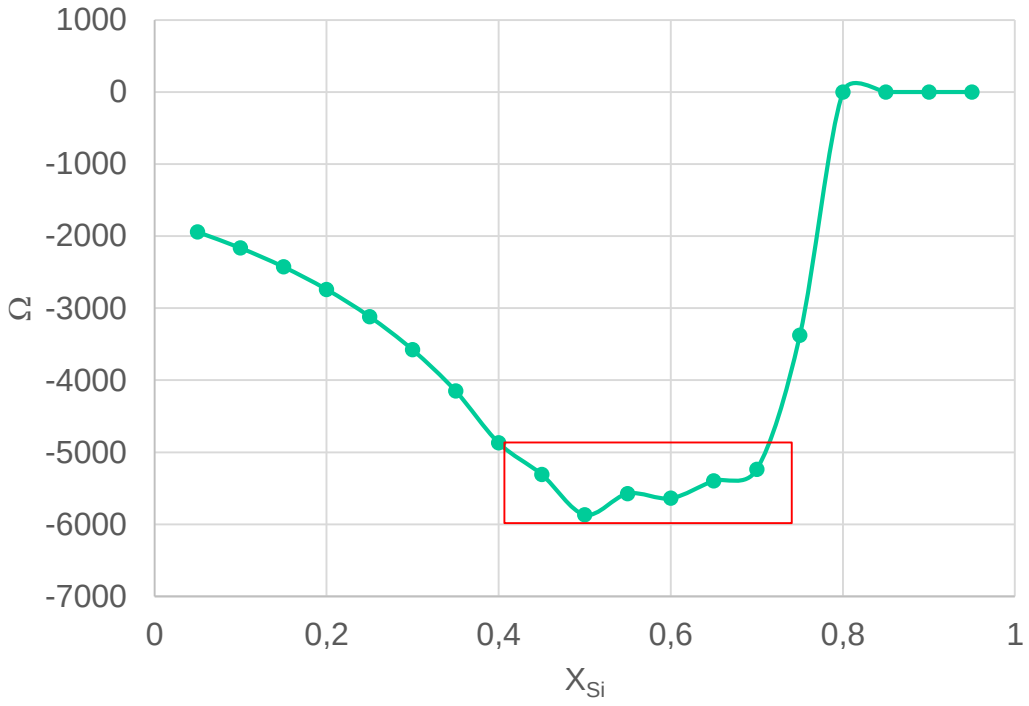
Para o sistema Fe-Si, a pressão de vapor do Si a 1000°C foi medida, obtendo-se os resultados a seguir. Considerando válidas as propriedades deduzidas para as atividades raoultiana e henriana, pede-se:

1. O intervalo de validade da lei de Raoult para o Si;
2. O intervalo de validade da lei de Raoult para o Fe;
3. O valor de $\gamma°$ do Si;
4. A solução Fe-Si pode ser considerada regular? Por que?
5. Considerando comportamento regular para a liga Fe-Si, determinar a atividade raoultiana para 60 átomos por cento de Si a 1200°C.

X_{Si}	p_{Si} (atm)
0,05	0,0225
0,1	0,045
0,15	0,0675
0,2	0,09
0,25	0,1125
0,3	0,1350
0,35	0,1575
0,4	0,18
0,45	0,216
0,5	0,252
0,55	0,315
0,6	0,378
0,65	0,45
0,7	0,522
0,75	0,621
0,8	0,72
0,85	0,765
0,9	0,81
0,95	0,855
1	0,9

METMAT

x_{Si}	p_{Si} (atm)	a_{Si}	γ_{Si}	Ω		
0,05	0,023	0,03	0,5	-1943		
0,1	0,045	0,05	0,5	-2165		
0,15	0,068	0,08	0,5	-2427		
0,2	0,09	0,1	0,5	-2740		
0,25	0,113	0,13	0,5	-3117		
0,3	0,135	0,15	0,5	-3578		
0,35	0,158	0,18	0,5	-4150		
0,4	0,18	0,2	0,5	-4870		
0,45	0,216	0,24	0,53	-5309		
0,5	0,252	0,28	0,56	-5866		
0,55	0,315	0,35	0,64	-5575		
0,6	0,378	0,42	0,7	-5639	**-5504**	média
0,65	0,45	0,5	0,77	-5397		
0,7	0,522	0,58	0,83	-5237		
0,75	0,621	0,69	0,92	-3375		
0,8	0,72	0,8	1	0		
0,85	0,765	0,85	1	0		
0,9	0,81	0,9	1	0		
0,95	0,855	0,95	1	0		
1	0,9	1	1			



$$\ln \gamma_{Si} = \frac{\Omega}{R.T}.X_{Fe}^2 \Rightarrow$$

$$\gamma_{Si} = \exp\left(\frac{\Omega}{R.T}.X_{Fe}^2\right) = \exp\left(\frac{(-5504)}{1{,}987 \times 1273} \times 0{,}4^2\right) \Rightarrow$$

$$\gamma_{Si} = 0{,}706 \Rightarrow a_{Si} = 0{,}706 \times 0{,}6 = 0{,}424$$

Integração da Equação de Gibbs-Duhem

Integração da Equação de Gibbs-Duhem

$$\sum X_i . d\overline{Z_i} = 0$$

Para uma solução binária A-B: $X_A . d\overline{Z_A} + X_B . d\overline{Z_B} = 0$

Rearranjando: $$d\overline{Z_B} = -\frac{X_A}{X_B} . d\overline{Z_A}$$

Integrando: $$\int_{X_B=1}^{X_B} d\overline{Z_B} = (\overline{Z_B})_{X_B} - (\overline{Z_B})_{X_B=1} = -\int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} . d\overline{Z_A}$$

Equação de Gibbs-Duhem

$$(\overline{Z_B})_{X_B} - (\overline{Z_B})_{X_B=1} = -\int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} . d\overline{Z_A}$$

De posse dos dados termodinâmicos em função da composição de um dos componentes da solução binária, é possível determinar os dados do outro componente ($\overline{Z_B}$) através da área sobre a curva X_A/X_B versus $\overline{Z_A}$

Equação de Gibbs-Duhem

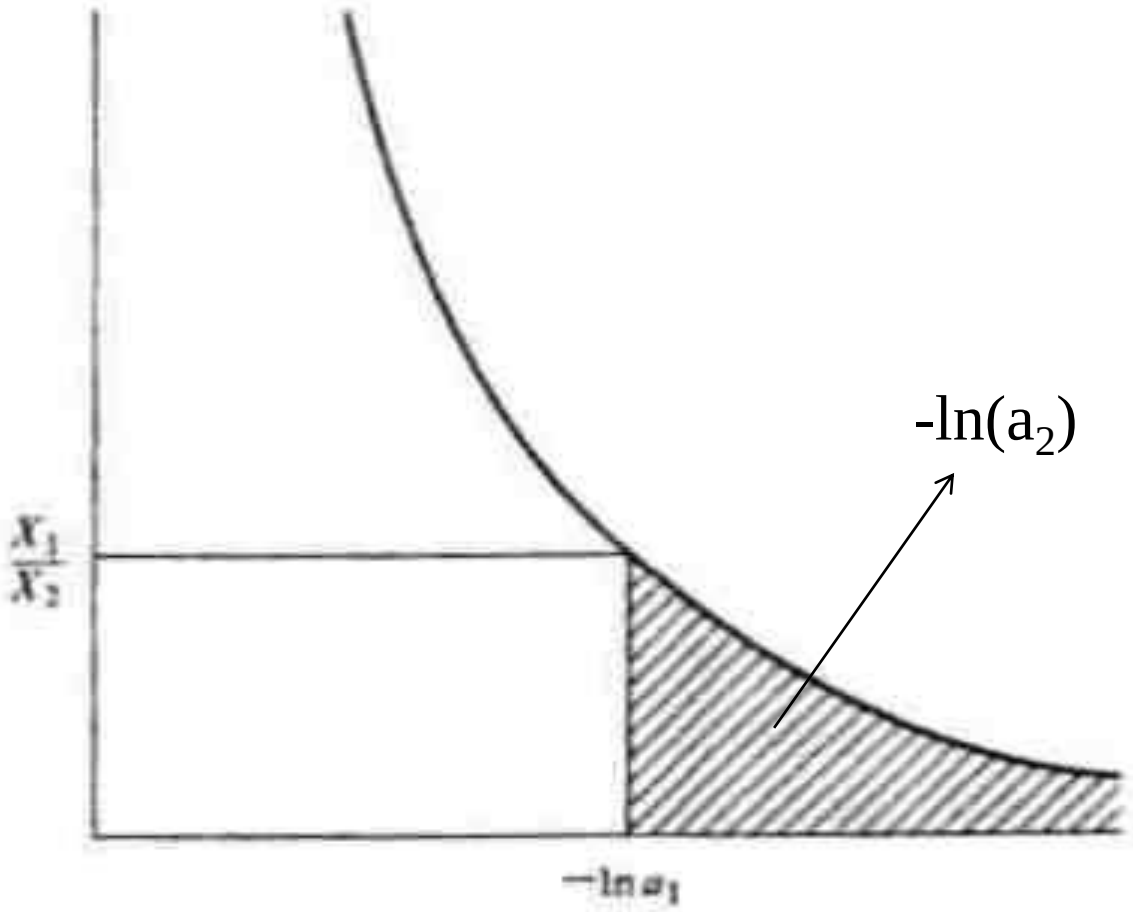
$$d\overline{G_i} = RTd\ln a_i$$

$$(\ln a_B)_{X_B} - (\ln a_B)_{X_B=1} = -\int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B}.d\ln a_A$$

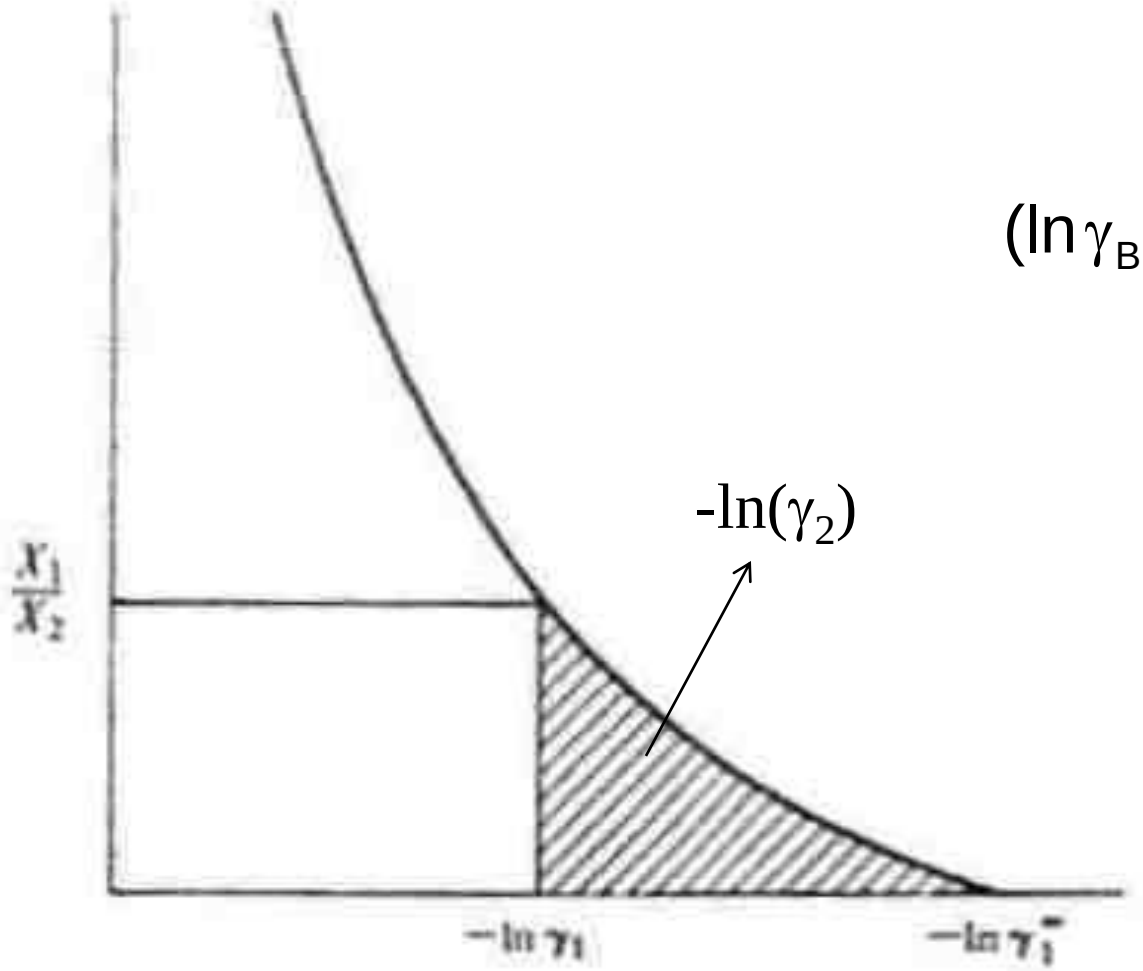
Para a referência raoultina, $a_B = 1$ quando $X_B = 1$

$$(\ln a_B)_{X_B} = -\int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B}.d\ln a_A$$

Equação de Gibbs-Duhem



Equação de Gibbs-Duhem



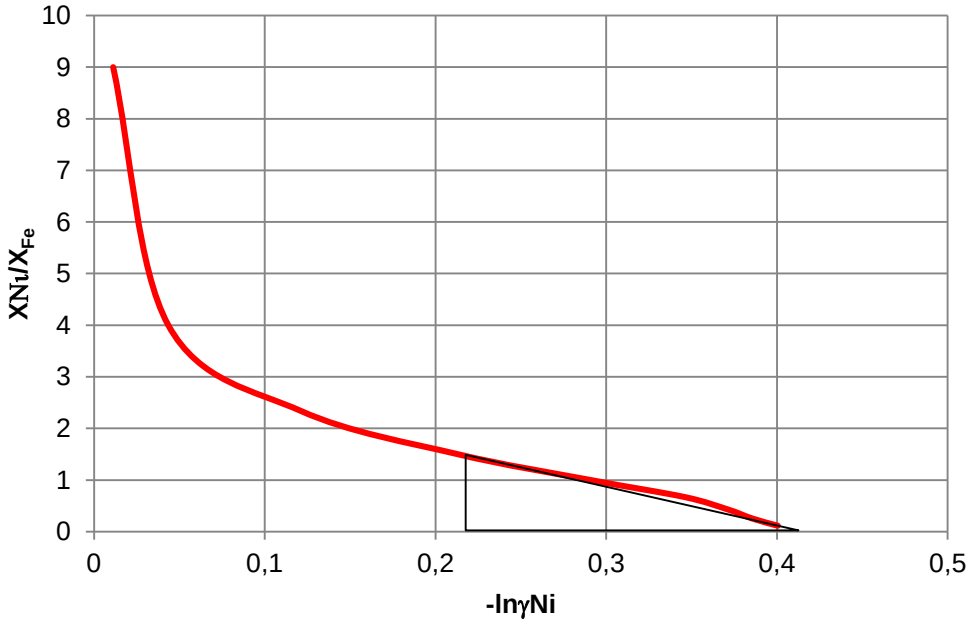
$$(\ln\gamma_B)_{X_B} = -\int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B}.d\ln\gamma_A$$

As atividades do Ni nas ligas Fe-Ni líquidas a 1600°C foram determinadas e estão apresentadas na tabela a seguir. Determine a atividade do Fe para X_{Fe}=0,4.

X_{Ni}	1,00	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
a_{Ni}	1,00	0,89	0,766	0,62	0,485	0,374	0,283	0,207	0,136	0,067

As atividades do Ni nas ligas Fe-Ni líquidas a 1600°C foram determinadas e estão apresentadas na tabela a seguir. Determine a atividade do Fe para X_{Fe}=0,4.

X_{Ni}	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
a_{Ni}	1	0,89	0,77	0,62	0,49	0,37	0,28	0,21	0,14	0,07	0
γ_{Ni}	1	0,99	0,96	0,89	0,81	0,75	0,71	0,69	0,68	0,67	
$-\ln\gamma_{Ni}$	0	0,01	0,04	0,12	0,21	0,29	0,35	0,37	0,39	0,4	
X_{Ni}/X_{Fe}		9	4	2,33	1,5	1	0,67	0,43	0,25	0,11	



A=(0,41-0,21)*1,5*0,5=0,15

Portanto

$-\ln\gamma_{Fe}$=0,15 e γ_{Fe}=0,861

Consequentemente:

a_{Fe}=0,861*0,4=0,344

Para casa

À temperatura de 1100K, PbS e MS (um sulfeto metálico hipotético) formam solução sólida em toda a faixa de composição. As pressões de vapor de PbS são dadas na tabela abaixo. Pede-se

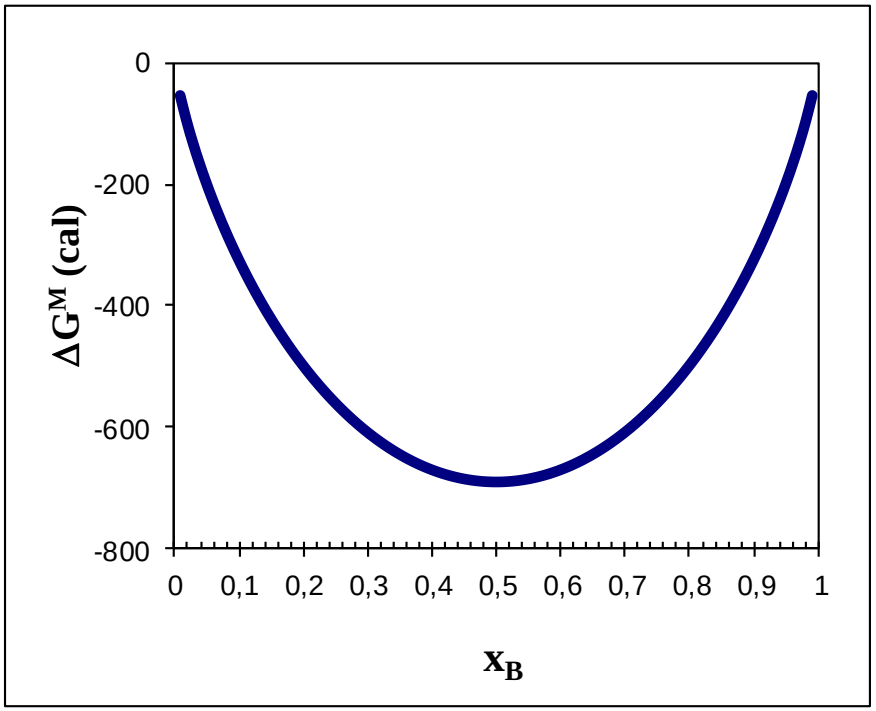
X_{PbS}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
P_{PbS}(atm . 10^{-4})	11,7	9,5	7,0	5,0	3,5	2,6	1,7	1,0	0,66	0,33

1. determinar a atividade raoultiana do PbS a 1100K, com referência ao PbS sólido puro
2. determinar a atividade raoultiana do MS a 1100K para X_{MS} = 0,2 com referência ao MS sólido puro

METMAT

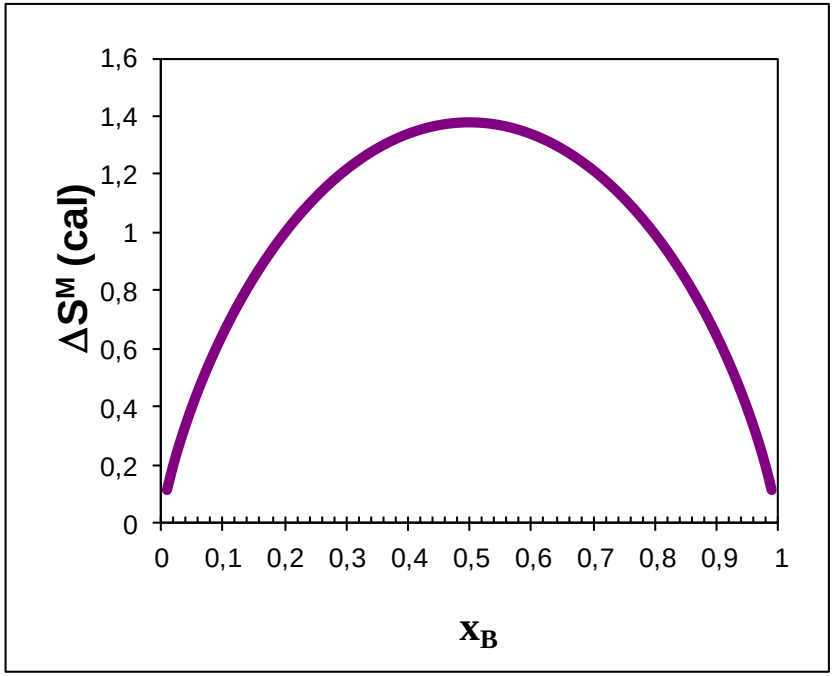
Solução Ideal

T=500K



$$\Delta G^{M,ideal} = R.T.(X_A.\ln X_A. + X_B.\ln X_B)$$

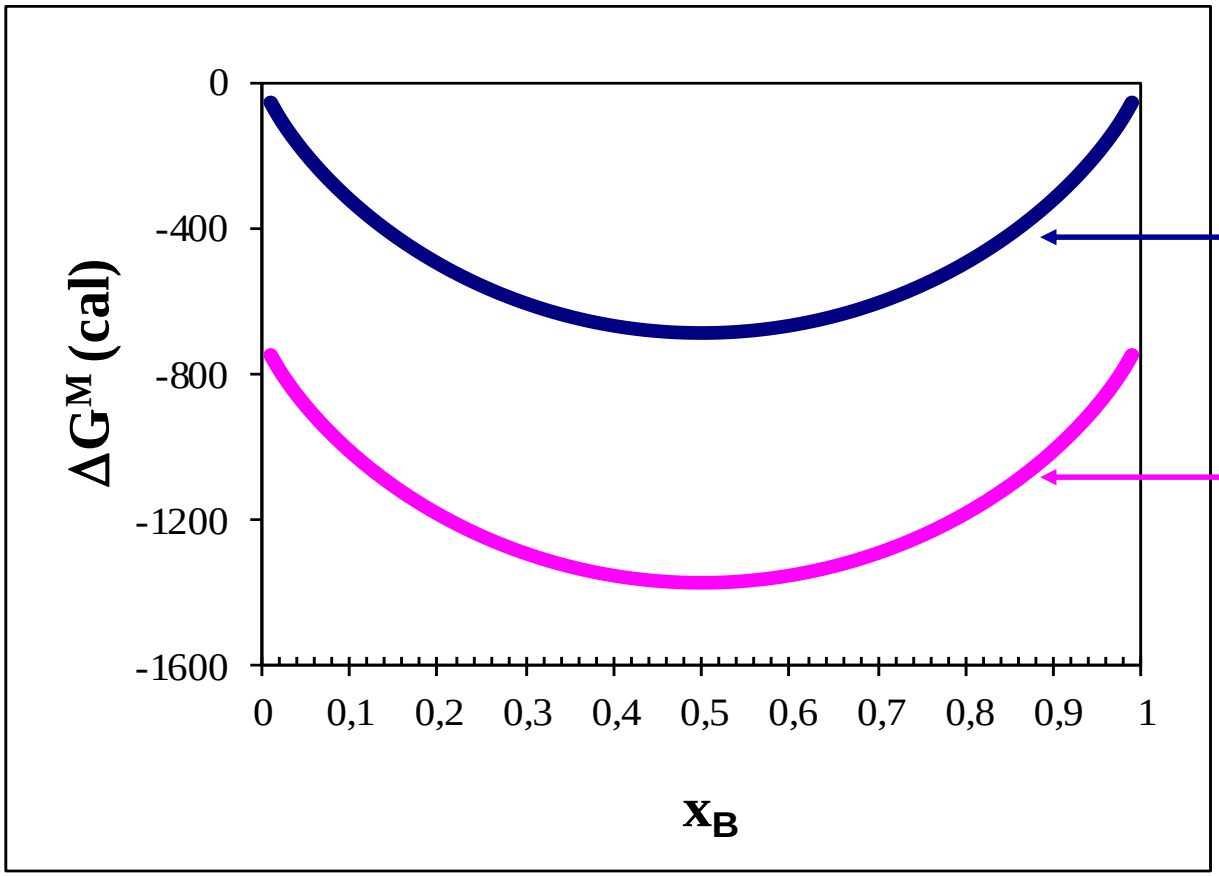
$$\Delta S^{M,ideal} = -R.(X_A.\ln X_A. + X_B.\ln X_B)$$



$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

Solução
Não-Ideal: Desvio Negativo
γ=0,5

T=500K

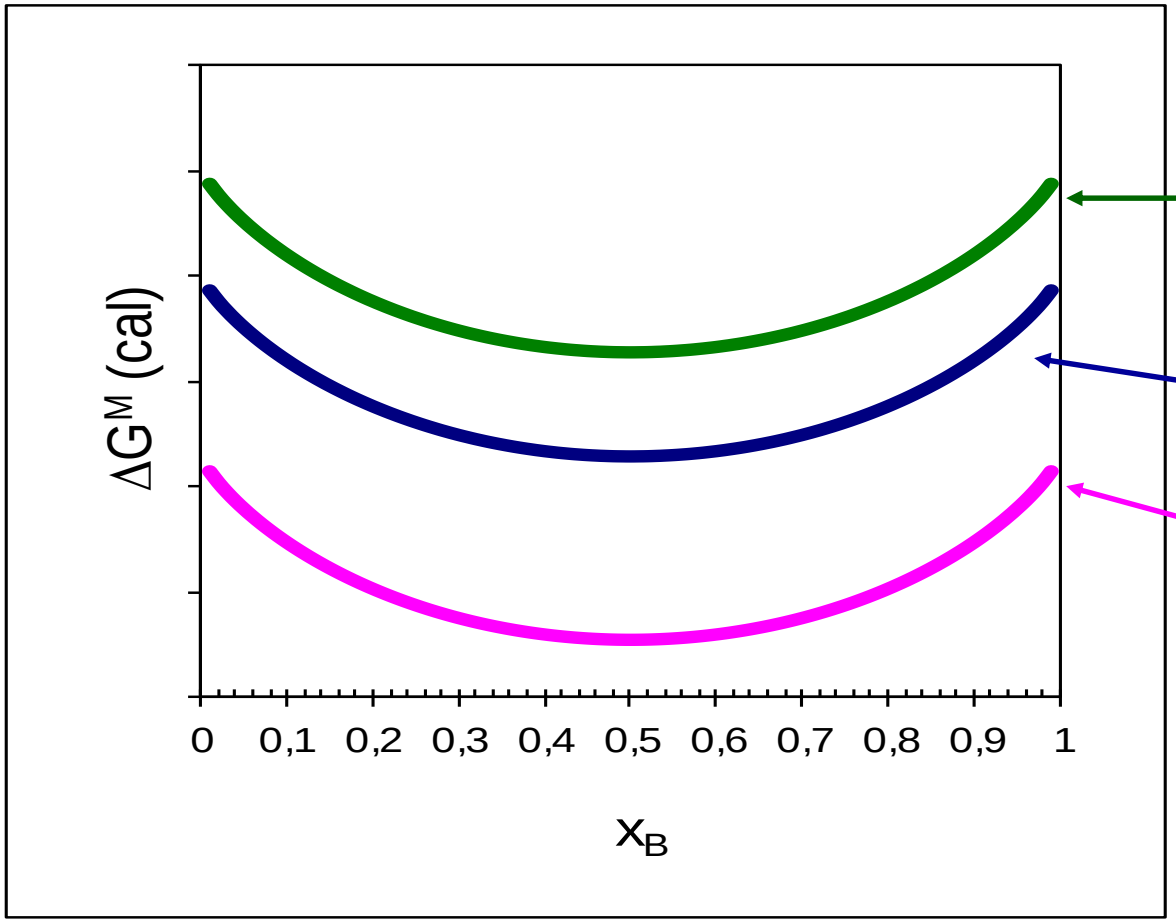


Ideal

Desvio Negativo

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

Solução
Não-Ideal: Desvio Positivo
γ=1,5



T=500K

Desvio Positivo

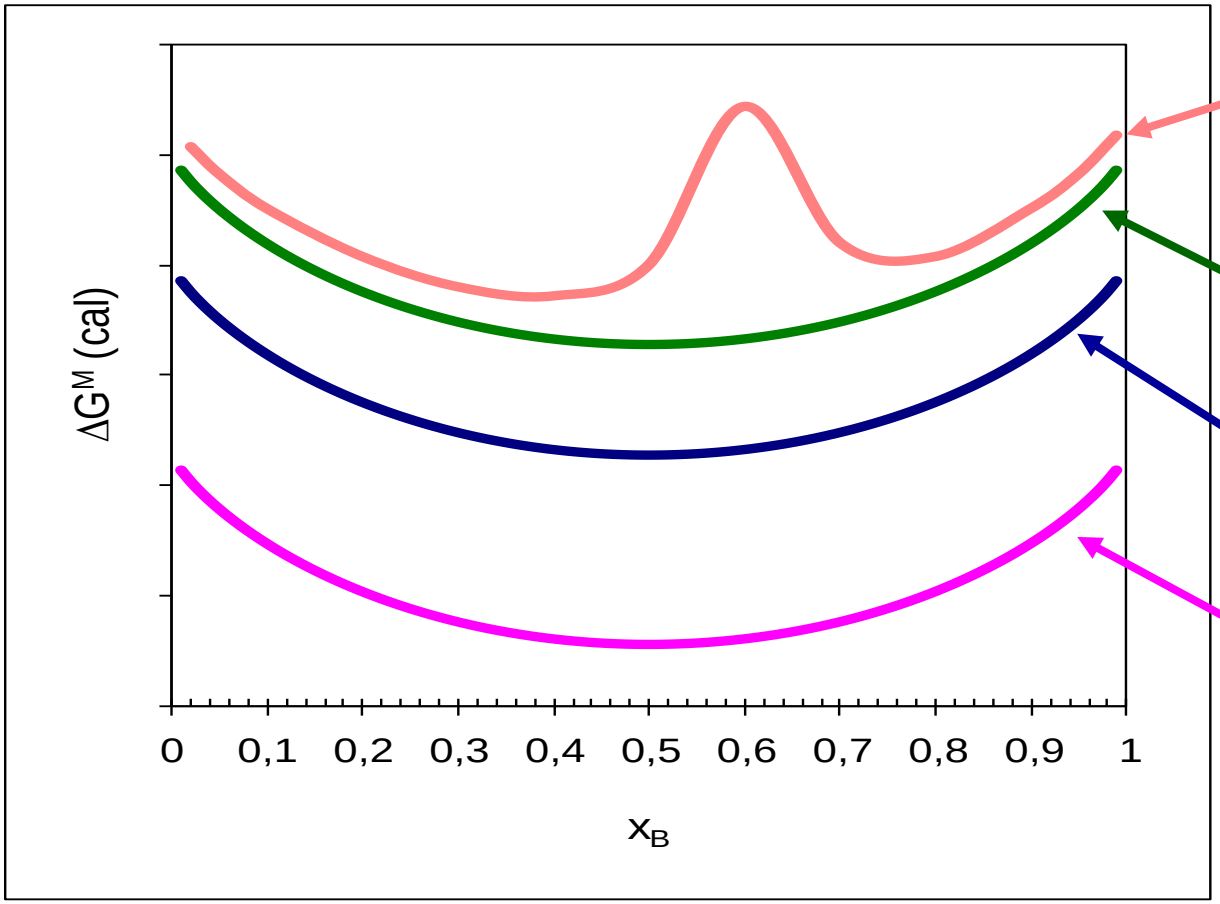
Ideal

Desvio Negativo

METMAT

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

Solução
Não-Ideal: Desvio Positivo



Desvio fortemente Positivo

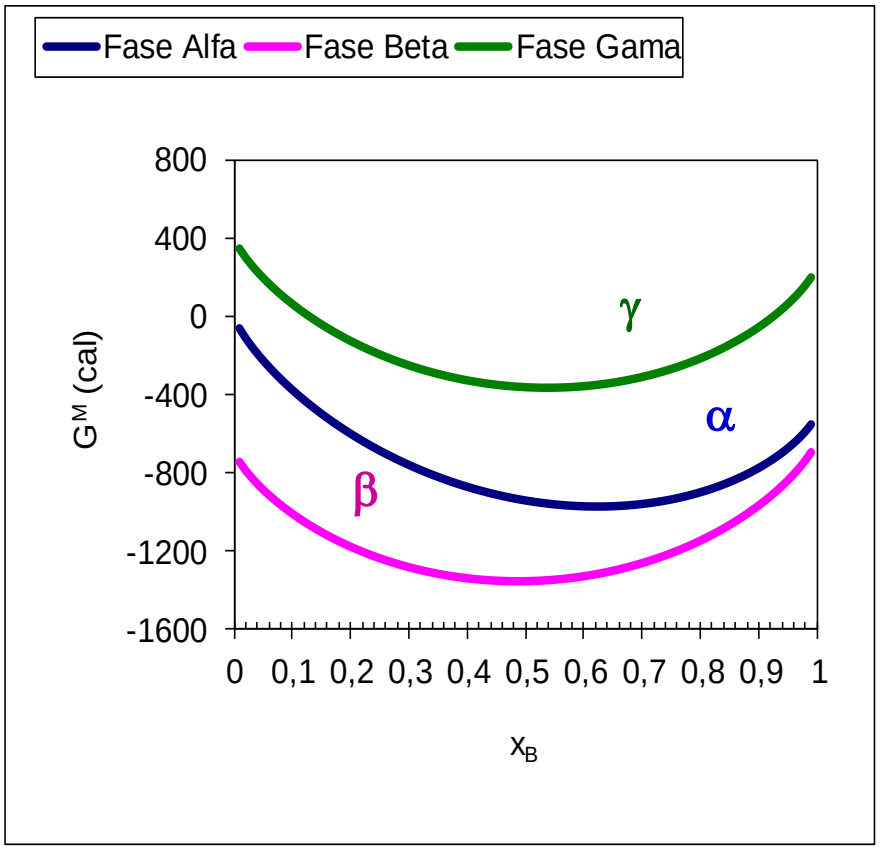
Desvio Positivo

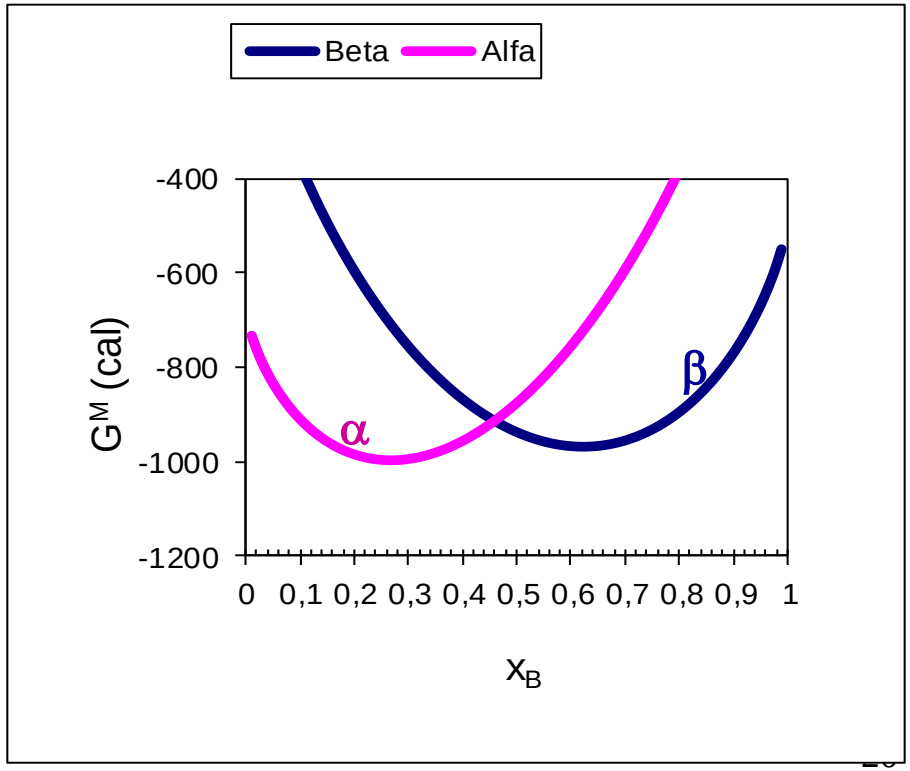
Ideal

Desvio Negativo

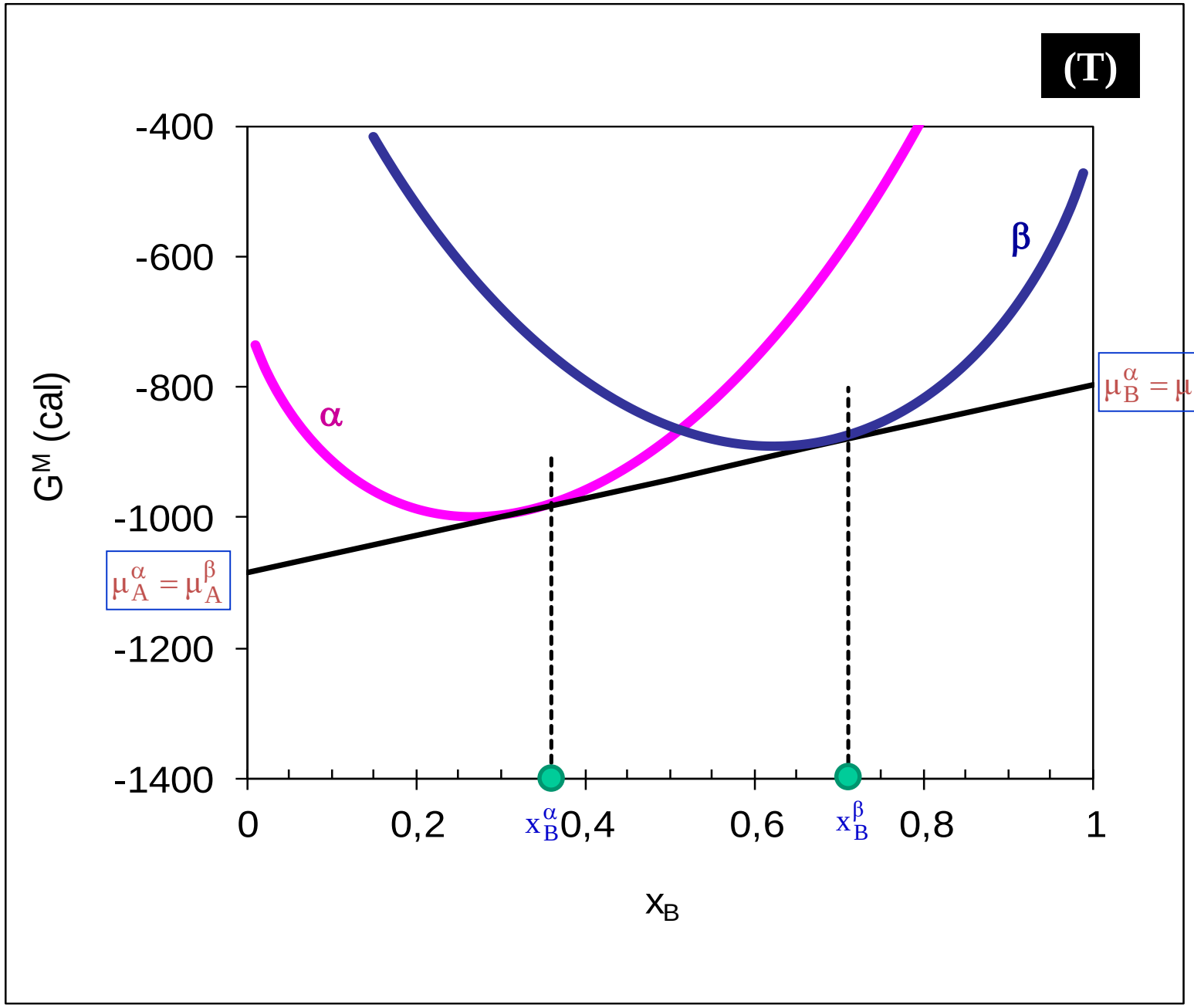
O mesmo raciocínio pode ser feito para os valores de $\mathbf{G^{M,fase}}$

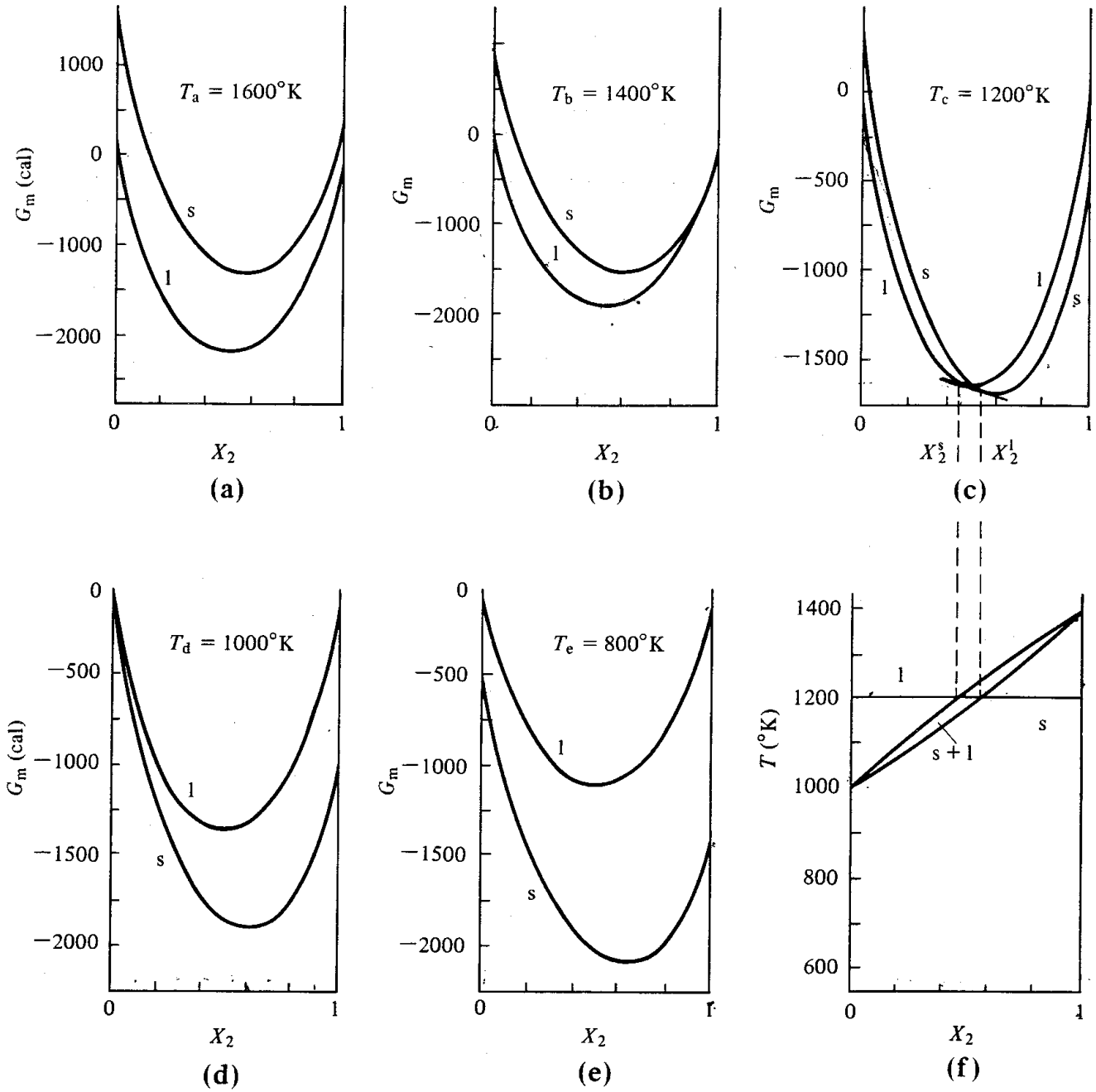
Isto é, para a *energia livre de Gibbs* das **fases** presentes no sistema.


Fase Alfa
Fase Beta
Fase Gama
800
400
0
-400
-800
-1200
-1600
G^M (cal)
γ
α
β
0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1
x_B


Beta
Alfa
-400
-600
-800
-1000
-1200
G^M (cal)
α
β
0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1
x_B

METMAT


(T)
-400
-600
-800
-1000
-1200
-1400
G^M (cal)
α
β
$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$
$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$
0
0,2
x_B^α 0,4
0,6
x_B^β
0,8
1
x_B


1000
0
−1000
−2000
G_m (cal)
T_a = 1600°K
s
l
0
1
X_2
(a)
T_b = 1400°K
G_m
(b)
T_c = 1200°K
−500
−1500
X_2^s
X_2^l
(c)
T_d = 1000°K
(d)
T_e = 800°K
(e)
1400
1200
800
600
T (°K)
s + l
(f)

Para casa

Considerando que os sistemas isomorfos são sistemas ideais, calcular os diagramas de equilíbrio de fases. Comparar com os diagramas experimentais e discutir diferenças (ver material de cálculo no moodle):

1. Cu-Ni
2. FeO-MnO
3. Si-Ge
4. NiO-MgO
5. Ag-Au
6. Nb-Ta
7. Al_2O_3-Cr_2O_3
8. CaO-MnO
9. Ti-Ta
10. Ta-W

METMAT

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

METMAT

Bibliografia

1) The Making, Shaping and Treating of Steel, 11th edition – Steelmaking and Refining
R.J. Fruehan - Association for Iron and Steel Technology – 1998 (cap.2)

2) Physical Chemistry of High Temperature Technology

E.T. Turkdogan – Academic Press 1980

3) Physical Chemistry of Melts in Metallurgy v1 e v2

F.D. Richardson – Academic Press, 1974

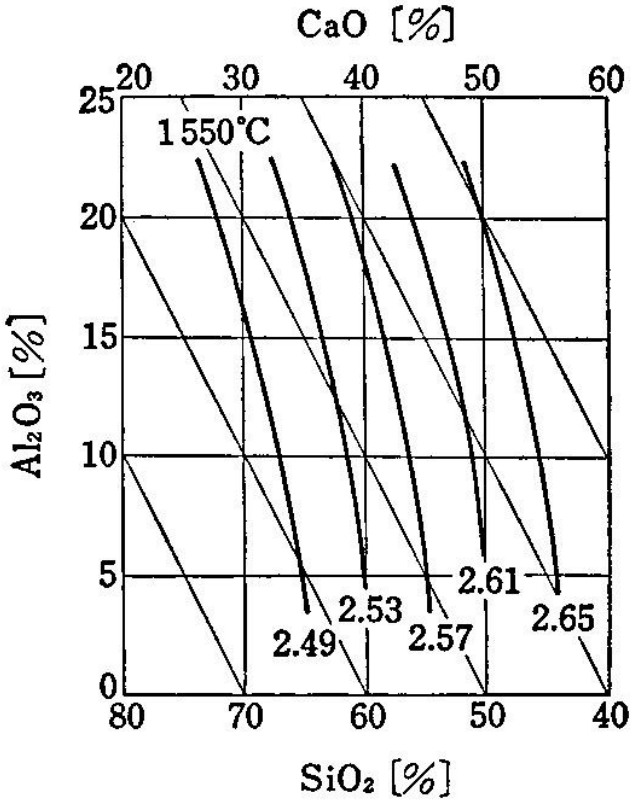
4) Slag Atlas, Verein Deutscher Eisenhuttenleute, Verlag Stahleisen, 1981

METMAT

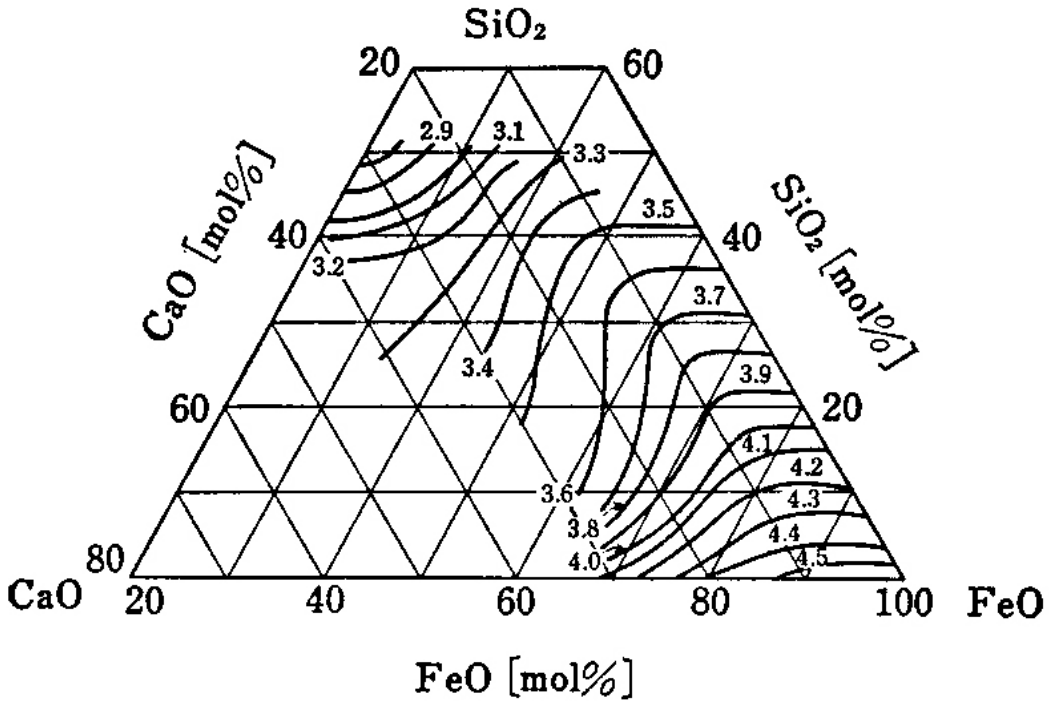
PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS

- **Basicidade**
- **Potencial de oxigênio**
- **Capacidades**
- **Temperaturas de transformação**
  (liquidus, solidus, cristalização, etc.)
- **Viscosidade**
- **Condutividade térmica**
- **Condutividade elétrica**
- **Tensão superficial**
- **Densidade**
- **etc**

Densidade



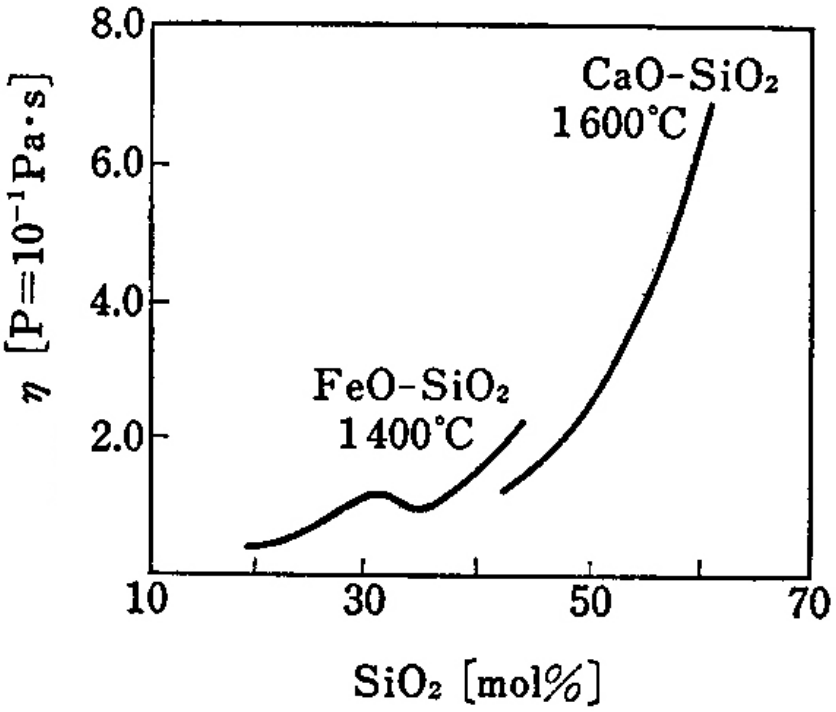
Densidade de escória do sistema $CaO\text{-}SiO_2$ a 1550ºC



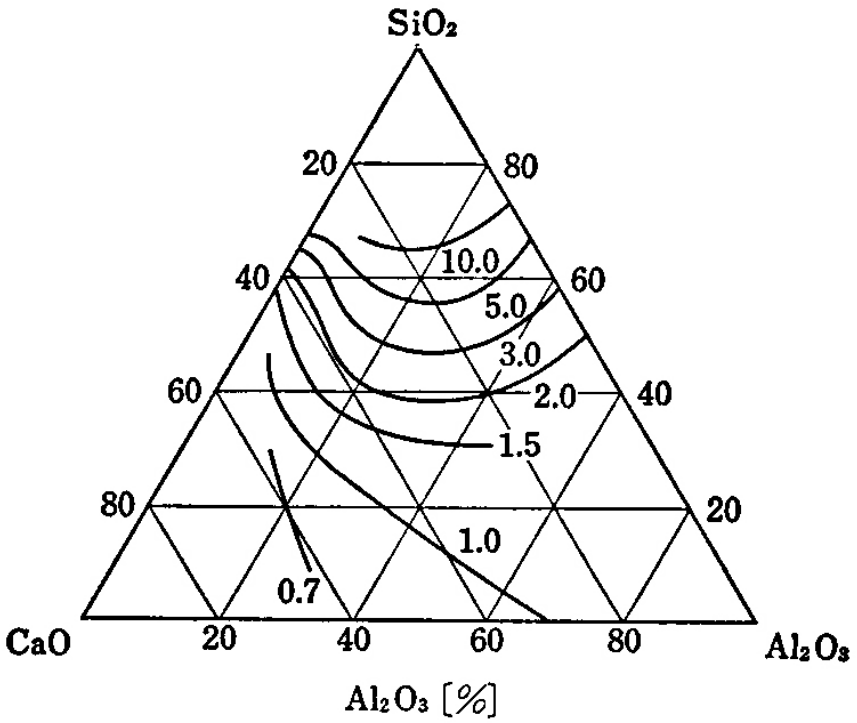
Densidade de escória do sistema $CaO\text{-}SiO_2\text{-}FeO$ a 1400ºC

Dados disponíveis em “Slag Atlas”

Viscosidade



Viscosidade dos sistemas binários $CaO\text{-}SiO_2$ e $FeO\text{-}SiO_2$



Viscosidade do sistema ternário $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ (P) a 1900°C

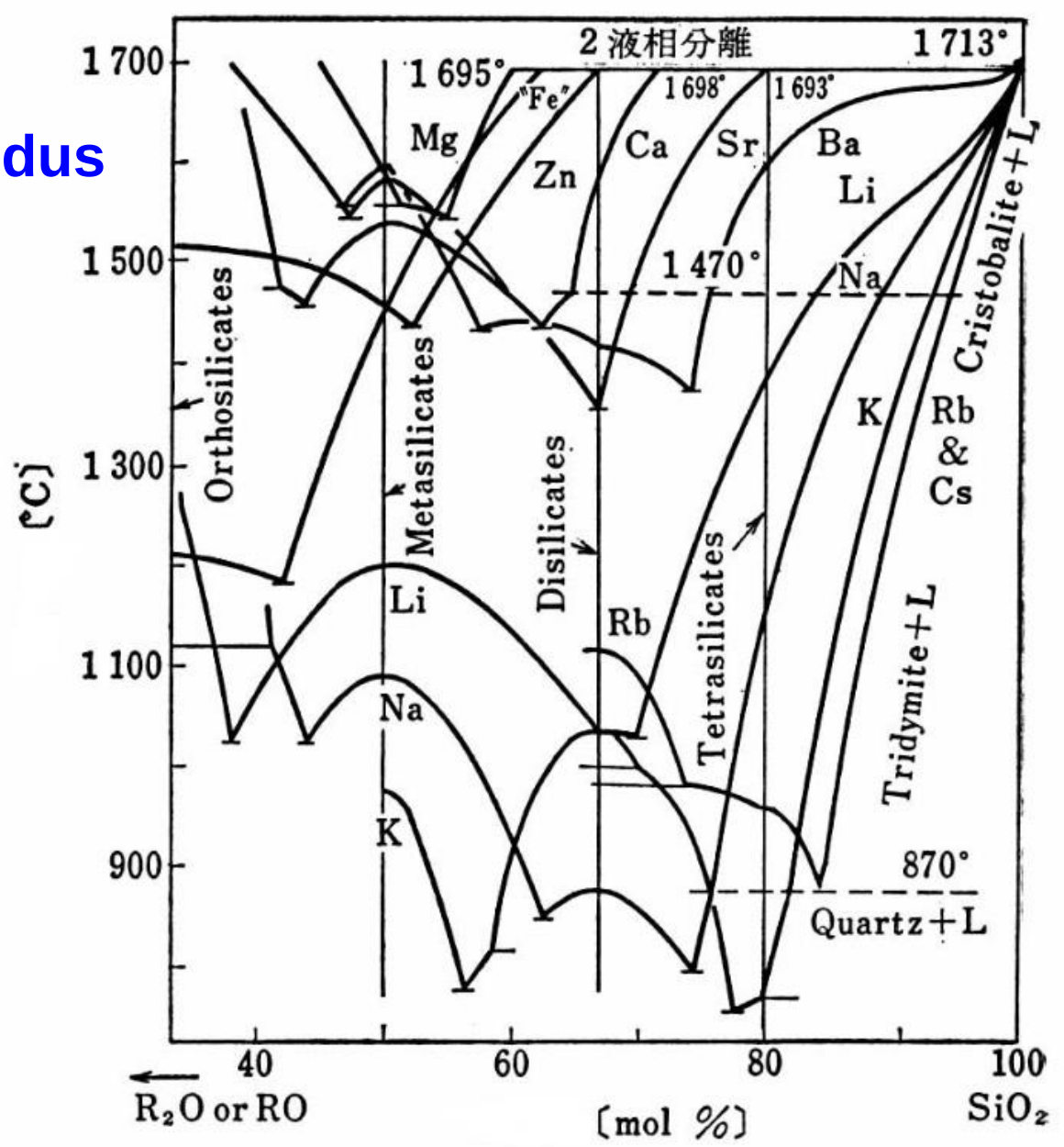
Poise (P) : unidade mais utilizada nas medições de viscosidade

1 P = 1 $g.cm^{-1}.s^{-1}$ = 0,1.Pa.s = 0,1 $N.s.m^{-2}$

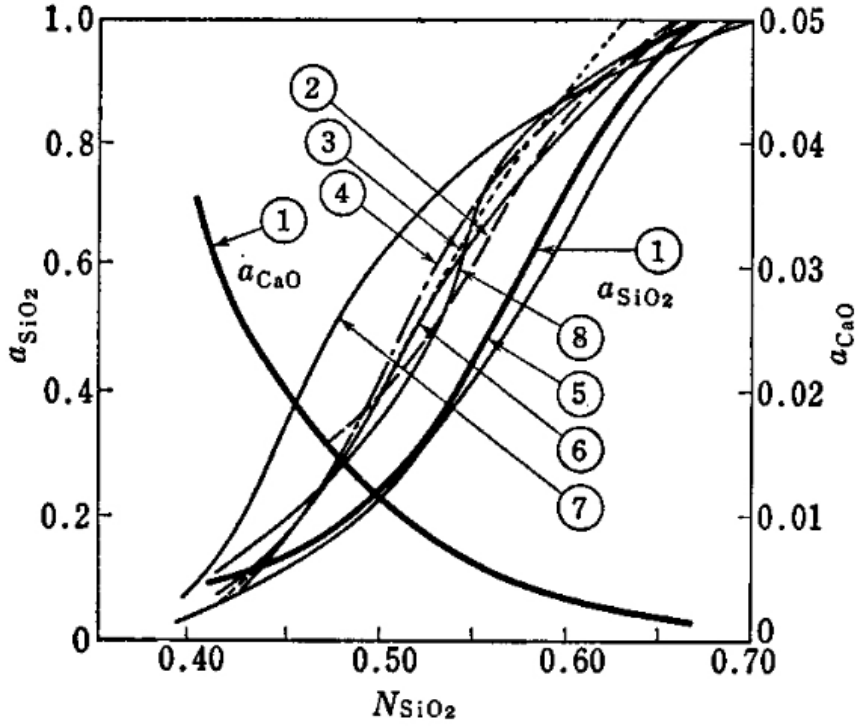
Viscosidade: água a 25°C = 0,0089 P ; Fe líq puro a 1600°C = 0,063 P

Temperaturas liquidus

Sistemas binários
SiO_2-RO
e
SiO_2-R_2O



Atividades

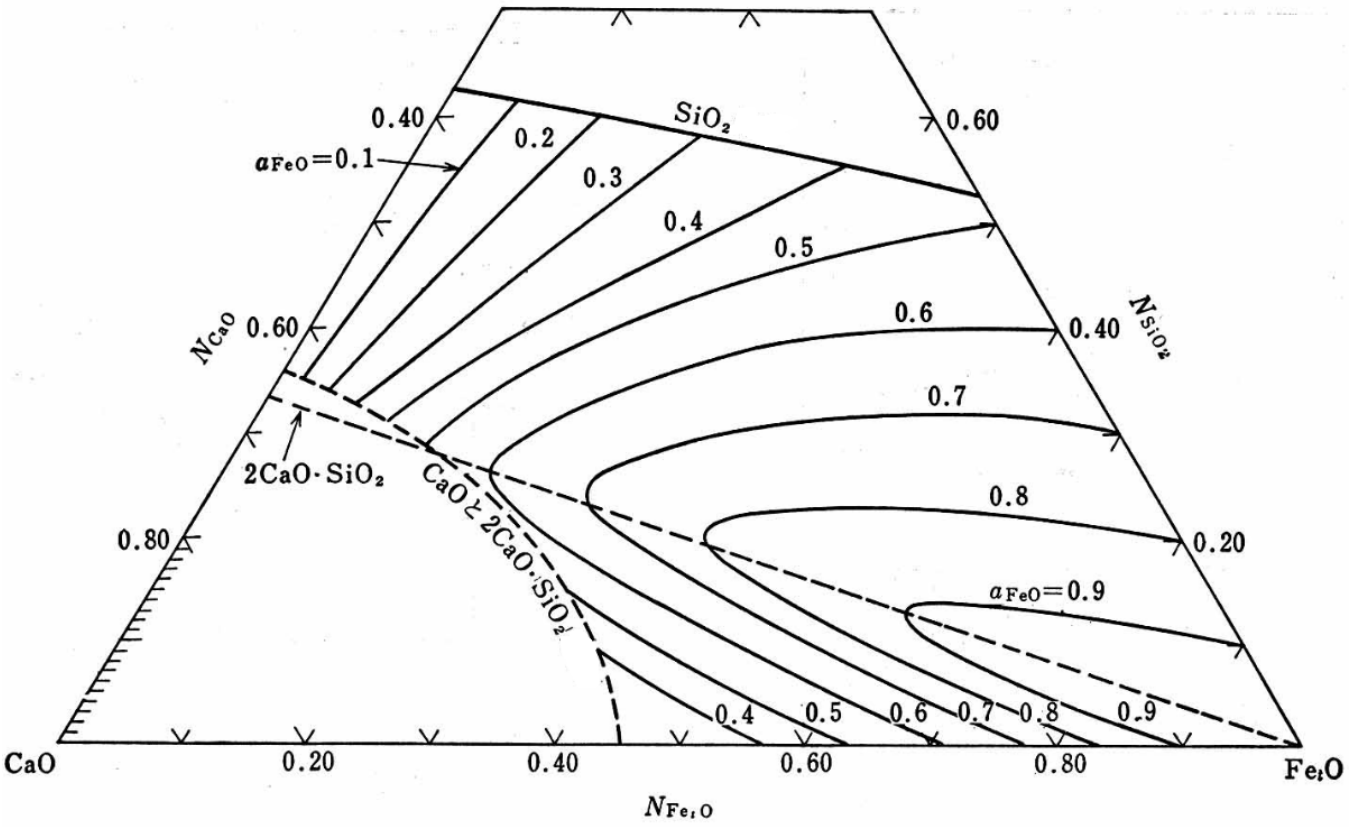


① 1 600 °C, Kay, *et al.*[139]
② 1 600 °C, Chang, *et al.*[137]
③ 1 500 °C, Sharma, *et al.*[140]
④ 1 600 °C, Rein, *et al.*[143]
⑤ 1 630 °C, 三本木ら[141]
⑥ 1 600 °C, Rey[136]
⑦ 1 637 °C, McCabe, *et al.*[138]
⑧ 1 500 °C, Carter, *et al.*[142]

Sistema CaO-SiO_2

Ref.: CaO puro sólido; SiO_2 puro sólido

Atividades



- Atividade do FeO no sistema ternário CaO-SiO_2-FeO a 1600ºC
- Estado de referência: FeO em equilíbrio com Fe líquido a 1600ºC

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

As escórias líquidas são boas condutoras de eletricidade, comprovadas em processos de eletrólise → então são **soluções iônicas ou, pelo menos, parcialmente iônicas**

Teoria iônica:

• hipótese: as escórias apresentam estrutura formada por íons totalmente dissociados, constituídas por:

• cátions simples, p.ex.: Ca^{2+}, Mn^{2+}, Na^{+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, ….

• ânions não-metálicos, p.ex.: O^{2-} , S^{2-} , F^{-} , Cl^{-} , ….

• ânions complexos resultantes da reação entre óxidos ácidos e ânion O^{2-} :

SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-}, FeO_2^{-}, ….

Ligações atômicas metal – oxigênio

Óxido	Fração de ligação iônica	Característica do óxido
Na_2O	0,65	óxidos básicos
BaO	0,65	
SrO	0,61	
CaO	0,61	
MnO	0,47	
FeO	0,38	
ZnO	0,44	
MgO	0,54	
BeO	0,44	
Cr_2O_3	0,41	óxidos anfóteros
Fe_2O_3	0,36	
Al_2O_3	0,44	
TiO_2	0,41	
SiO_2	0,36	óxidos ácidos
P_2O_5	0,28	

Nos óxidos constituintes das escórias não existem ligações puramente iônicas ou puramente covalentes;

Existe uma certa fração de cada um dos tipos de ligação (tabela);

Quanto maior a fração de ligação iônica, maior é a tendência de dissociação em constituintes iônicos simples;

Esta complexidade é que leva à adoção das teorias iônica e molecular "conforme a conveniência".

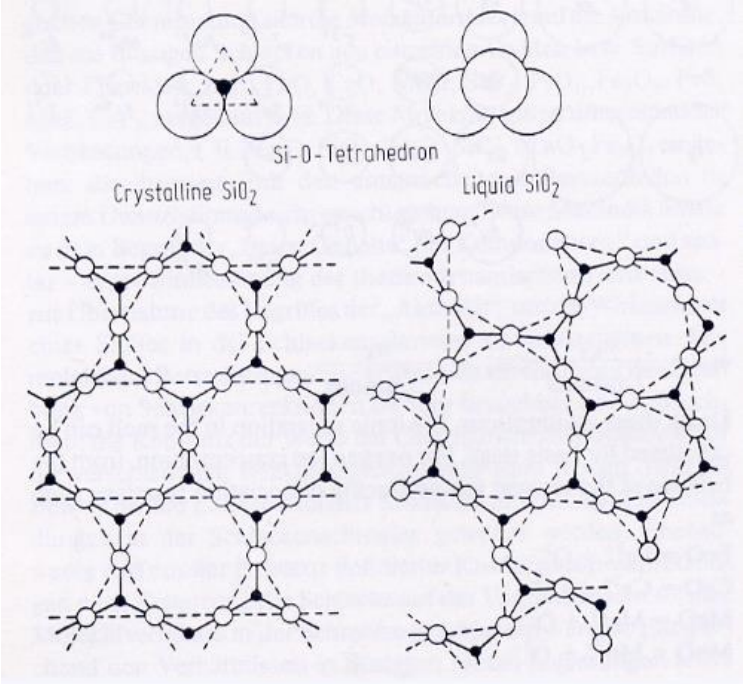
TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

- As ligações do Si com O são na maioria covalentes

-As ligações do Ca com O são fortemente iônicas

-Quando CaO é adicionado à SiO_2, ele se dissocia em Ca^{2+} e O^{-2} causando a ruptura das ligações covalentes Si-O-Si

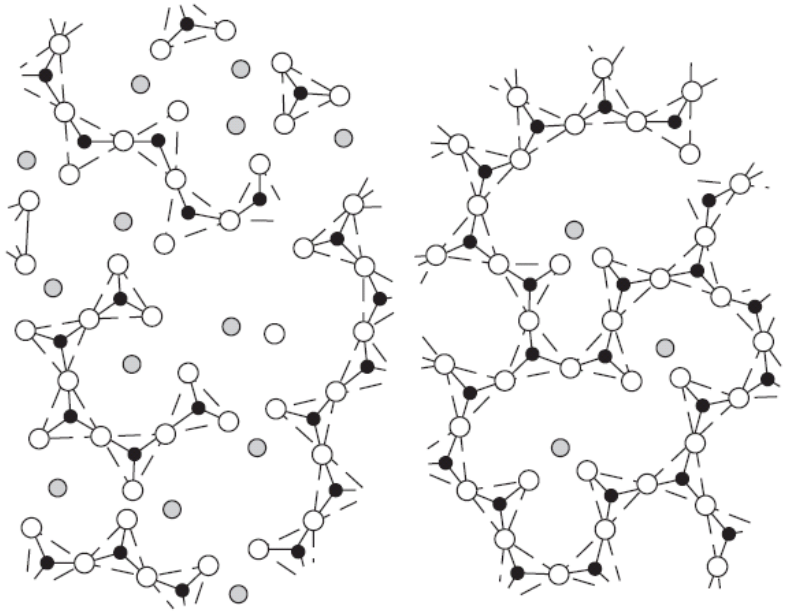
Estrutura dos silicatos fundidos



A unidade estrutural fundamental da sílica sólida e dos silicatos fundidos é o tetraedro de silicato:

$$SiO_4^{4-}$$

A adição dos chamados “óxidos básicos” à sílica fundida rompe a rede de silicatos



Para $(MO/SiO_2) > 2$ a rede de silicatos é completamente destruída, resultando numa solução iônica de tetraedros de SiO_4^{4-}, cátions M^{2+} e ânions O^{2-}