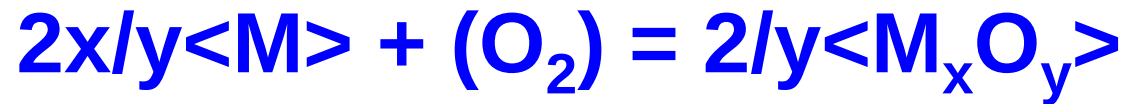


PMT 5838

Termodinâmica para Metalurgia e Materiais

Flávio Beneduce
beneduce@usp.br

1944

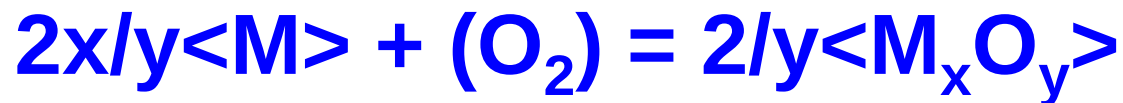


- **No equilíbrio:**

- A p_{O_2} : **de equilíbrio**
- Varia somente com a temperatura (está dentro da constante de equilíbrio)

$$\begin{aligned}\Delta G_T &= \Delta G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln(K) = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta G_T^0 &= -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{p_{O_2}}\right) = R \cdot T \cdot \ln(p_{O_2}) = A + B \cdot T\end{aligned}$$

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

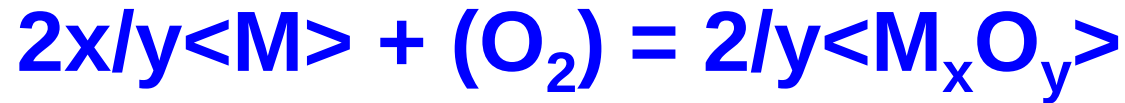


- **Fora do equilíbrio para $p_{O_2} = 1\text{atm}$**
 - Varia somente com a temperatura (está dentro da constante de equilíbrio)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + R \cdot T \cdot \ln(1/p_{O_2}) = \Delta G_T^\circ + R \cdot T \cdot \ln(1/1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G_T = \Delta G_T^\circ = A + B \cdot T$$

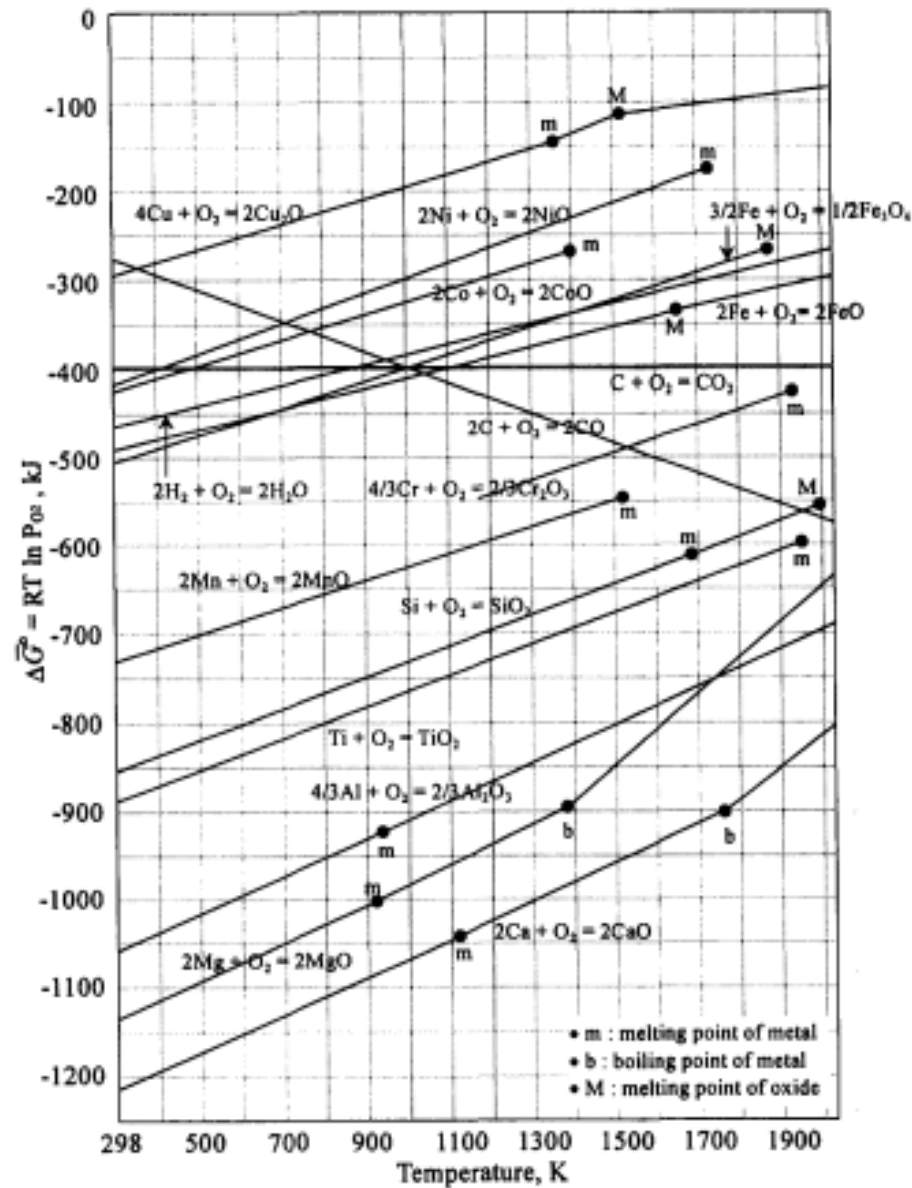
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



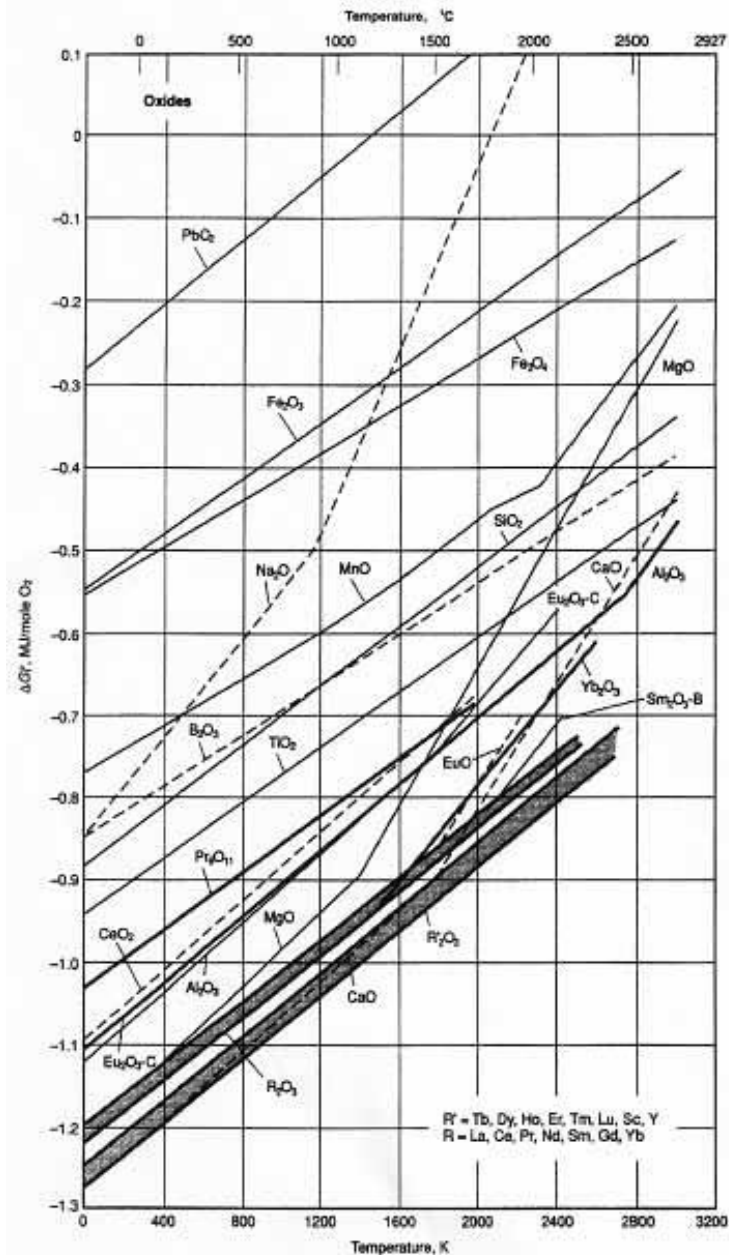
- As duas situações podem ser expressas graficamente $\Delta G^\circ \times T$ e $\Delta G \times T$ pela mesma equação
 - Para ΔG° - obtém-se a p_{O_2} de equilíbrio
 - Para ΔG - obtém-se a estabilidade relativa
- Deve ser notado que todas as reações têm como base 1 mol de O_2



DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



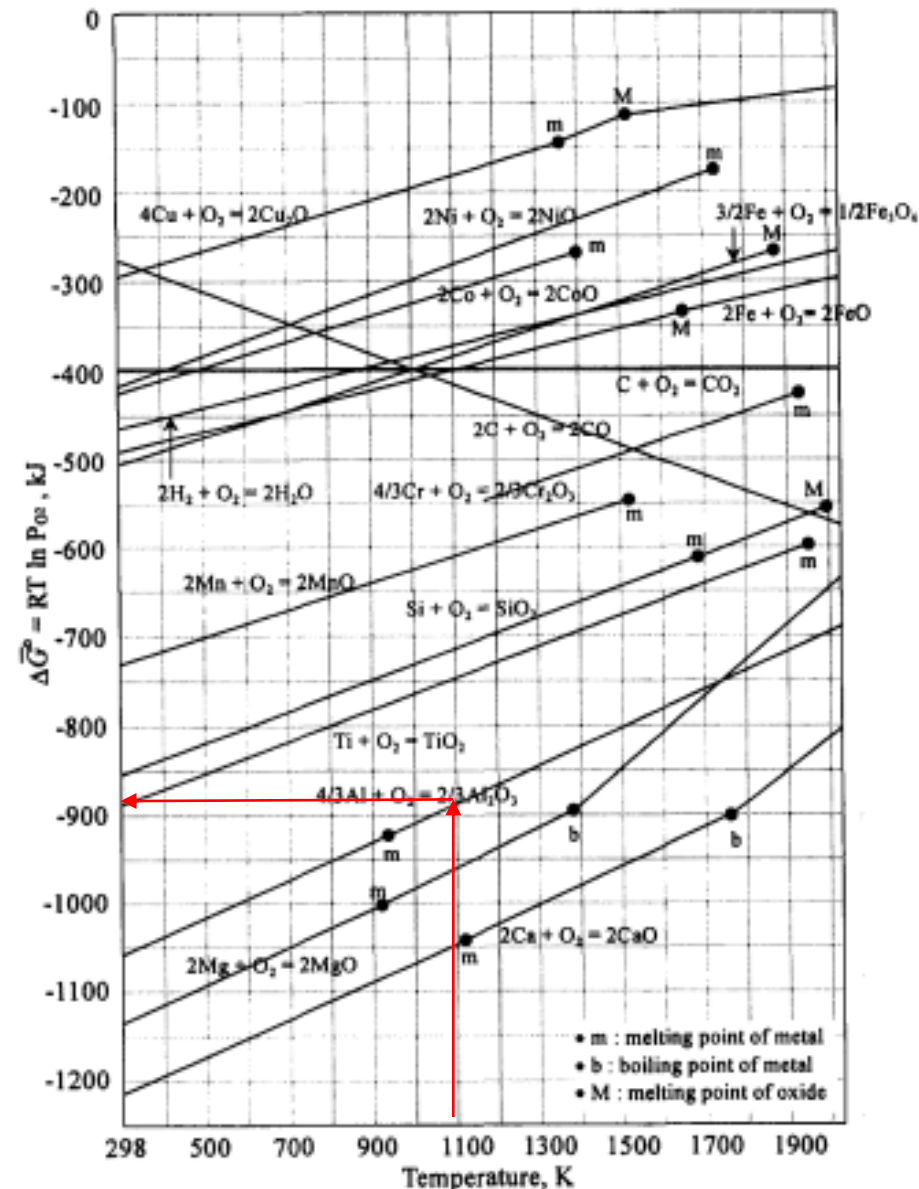
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

Para $\Delta G^\circ \times T$

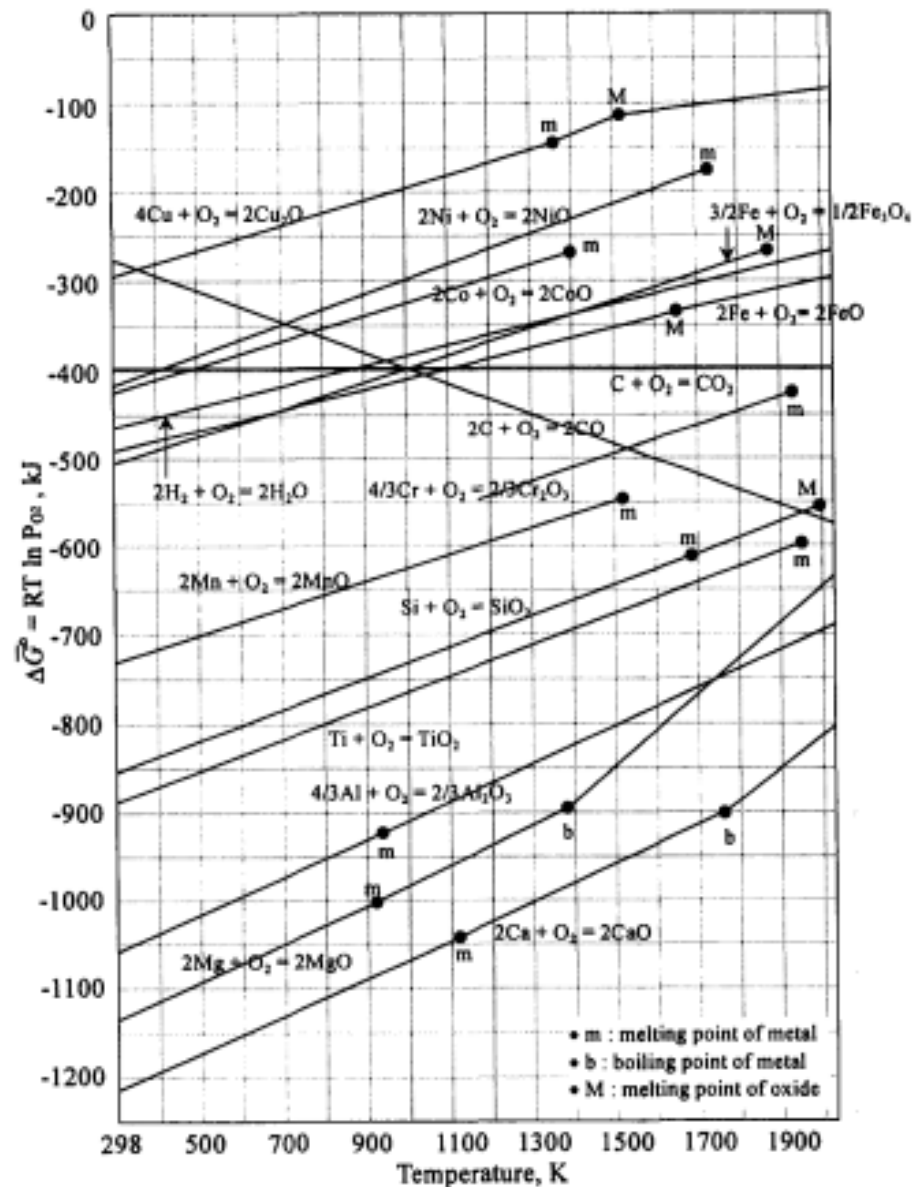
- Para a Al_2O_3 a 800°C :
 - $\Delta G^\circ \cong -880 \text{ kJ}$ ou
 - $R.T.\ln p_{\text{O}_2} = -880.000$
 - $p_{\text{O}_2} \cong 10^{-42} \text{ atm}$

Para $\Delta G \times T$

- Para a Al_2O_3 a 800°C :
 - $\Delta G \cong -880 \text{ kJ} < 0$ ou
 - Reação possível para uma $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$



DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

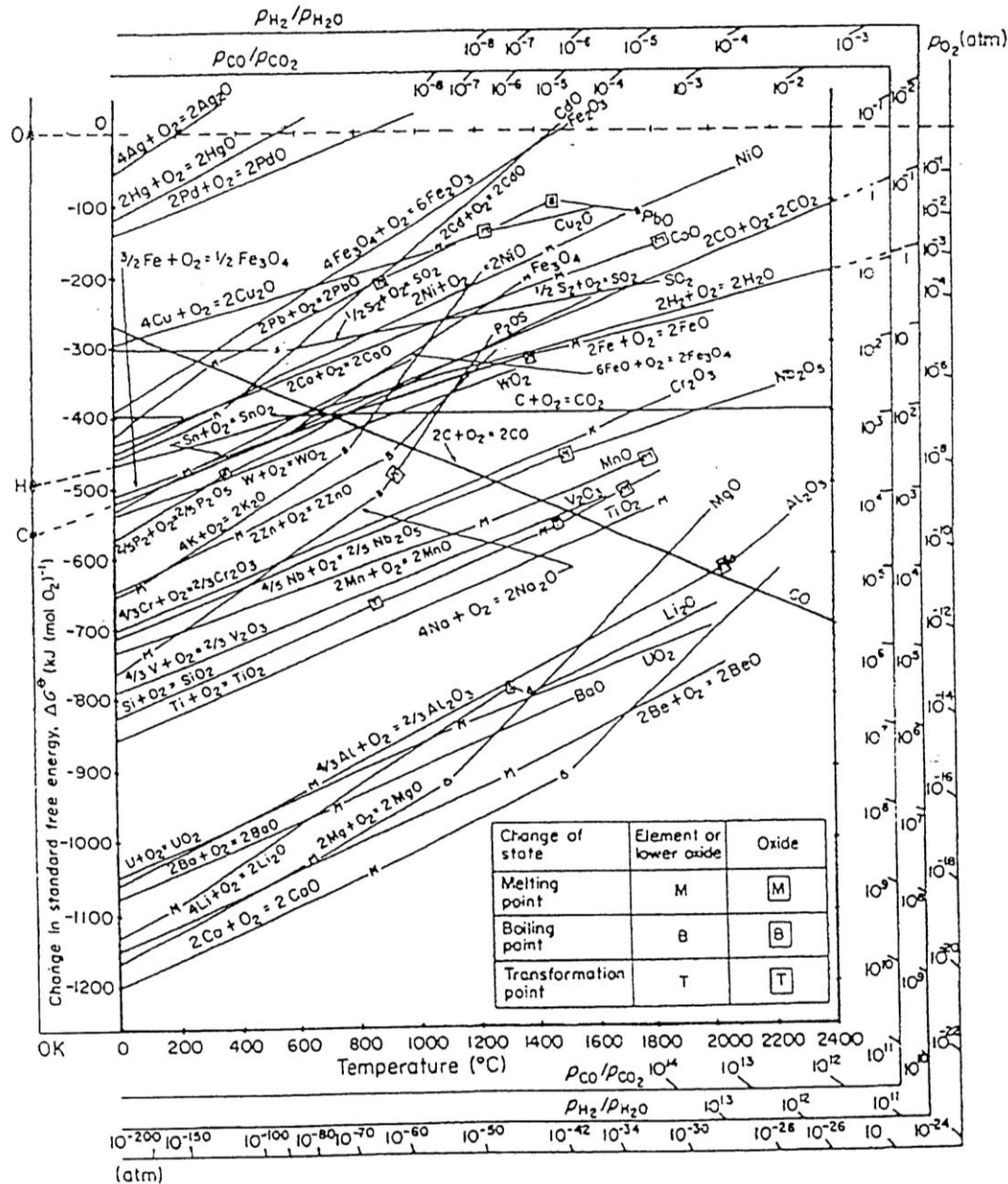


- Estabilidade do óxido
- Poder redutor do metal



METMAT

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



Ellingham-Richardson ou Ellingham-Richardson-Jeffes

Inseriram escalas auxiliares para a determinação :

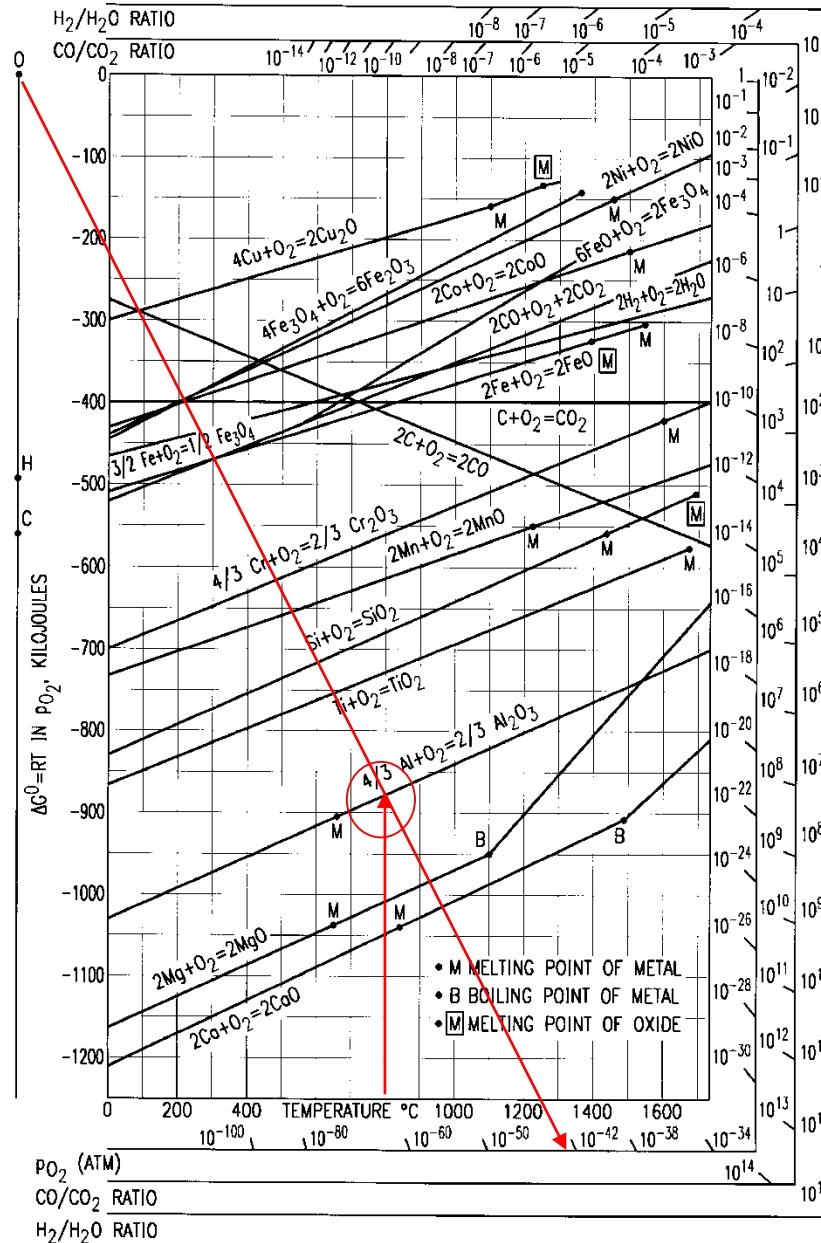
- p_{O_2} de equilíbrio
- Relação de equilíbrio CO/CO_2
- Relação de equilíbrio $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

Para a Al_2O_3 a 800°C :

p_{O_2} de equilíbrio

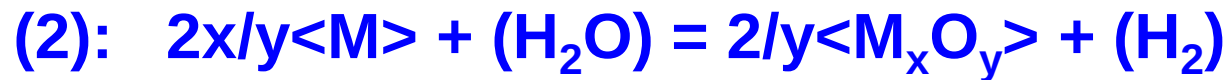
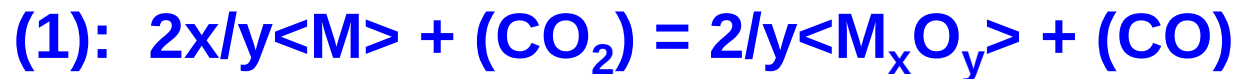
10^{-43}



- Notar que qualquer ponto da reta tem a mesma p_{O_2}

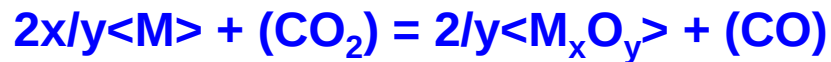
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO



- $K_1 = p_{CO}/p_{CO_2}$
- Referência: ponto C
 - $K_2 = p_{H_2}/p_{H_2O}$
- Referência: ponto H

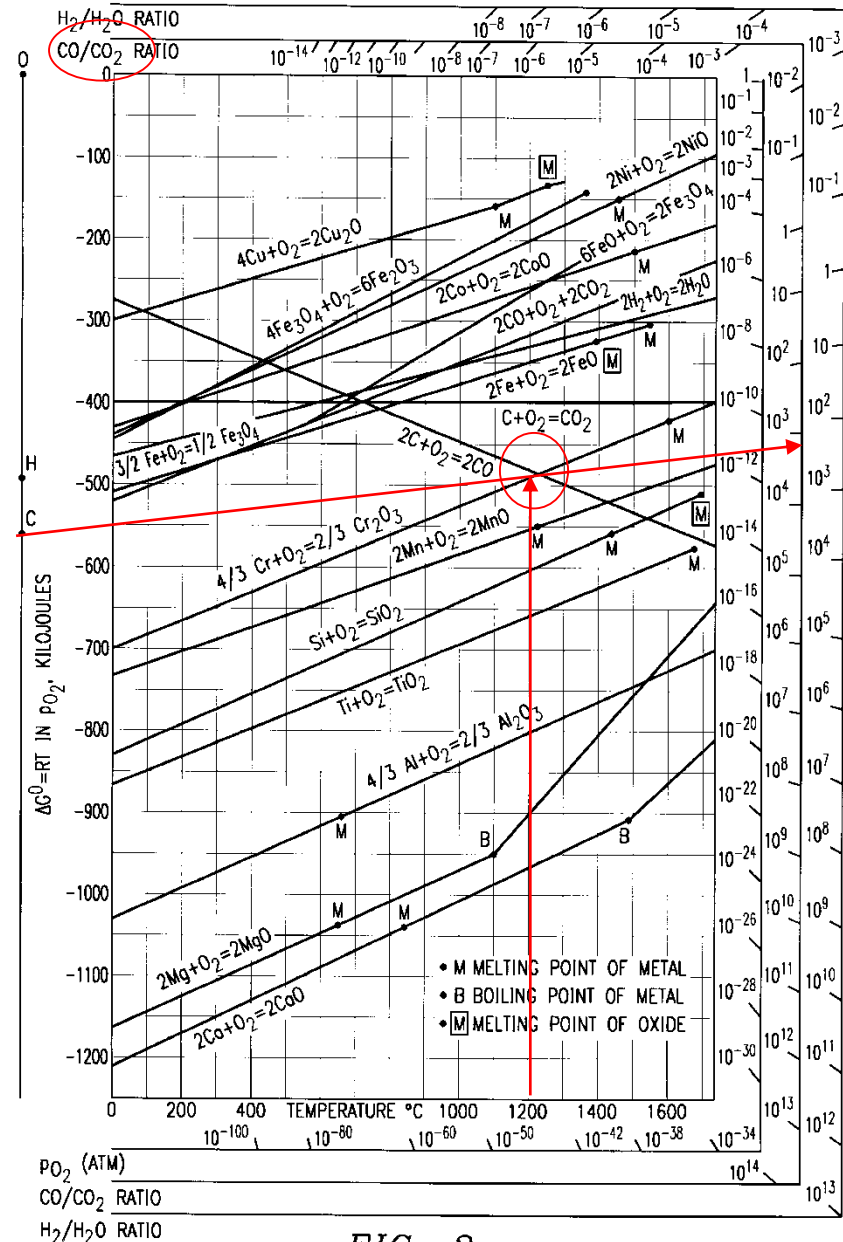
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



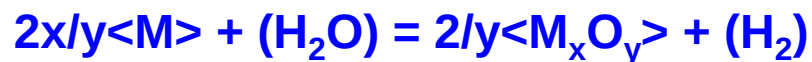
Relação $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ de equilíbrio

Para o Cr_2O_3 a 1220°C :

- $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = 10^{3,2}$
- Qualquer ponto da reta tem a mesma $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$
- T acima da qual o C é redutor



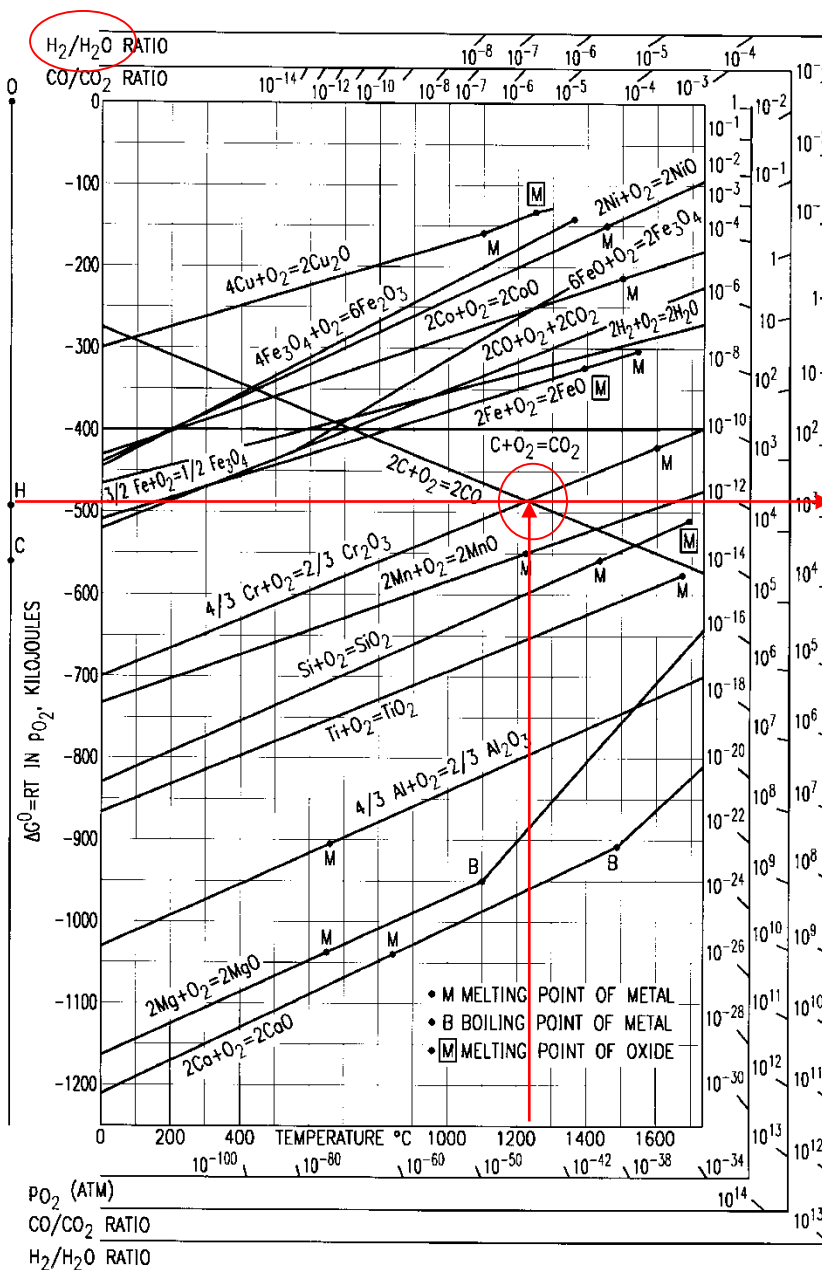
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



Relação p_{H_2}/p_{H_2O} de equilíbrio

Para o Cr_2O_3 a $1220^\circ C$:

- $p_{H_2}/p_{H_2O} = 10^{2,8}$
- Qualquer ponto da reta tem a mesma p_{H_2}/p_{H_2O}

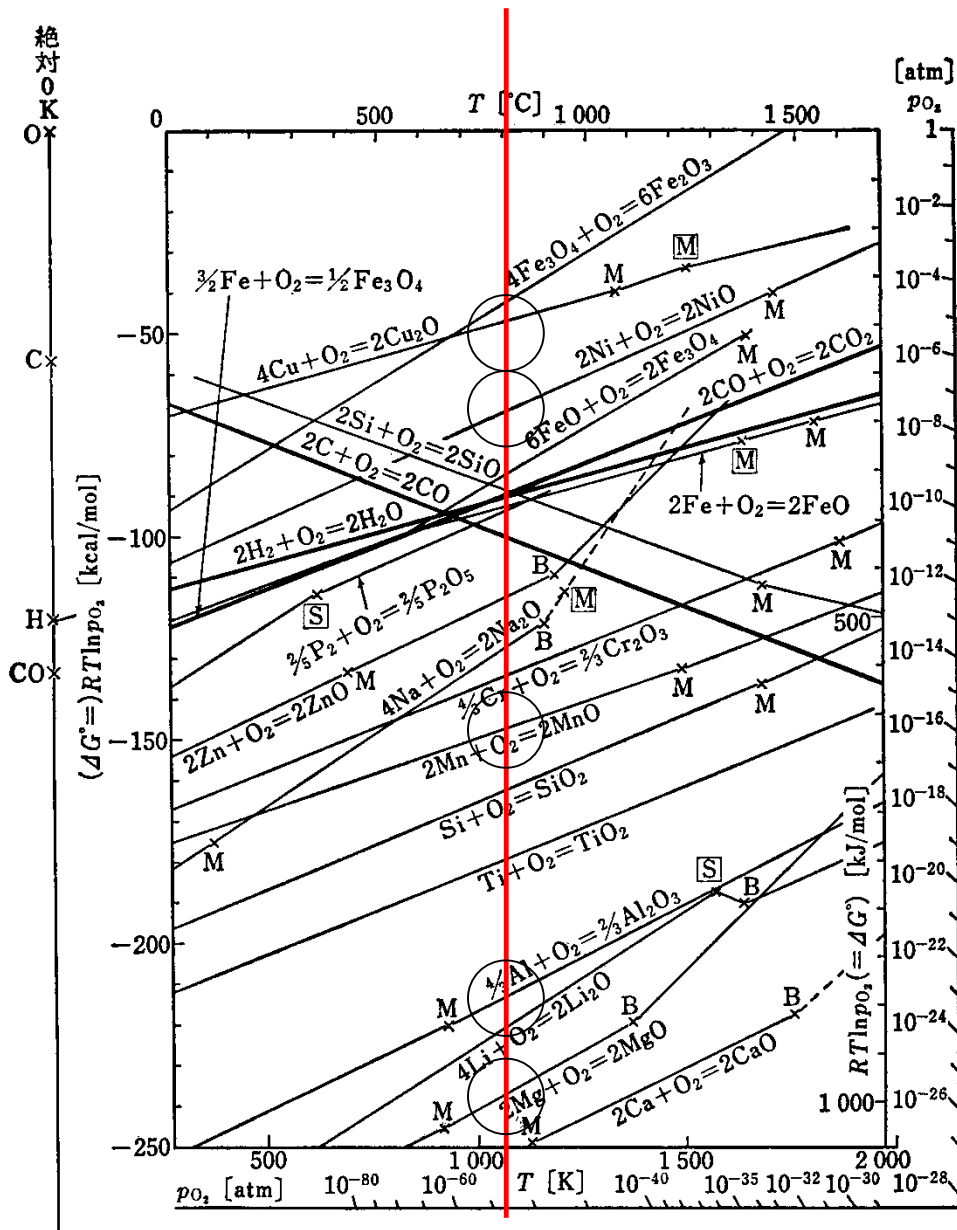


5) Oxidação e redução seletivas

Considere-se um minério de Cu hipotético contendo NiO, MnO, MgO, CaO e **Cu₂O** como principal constituinte.

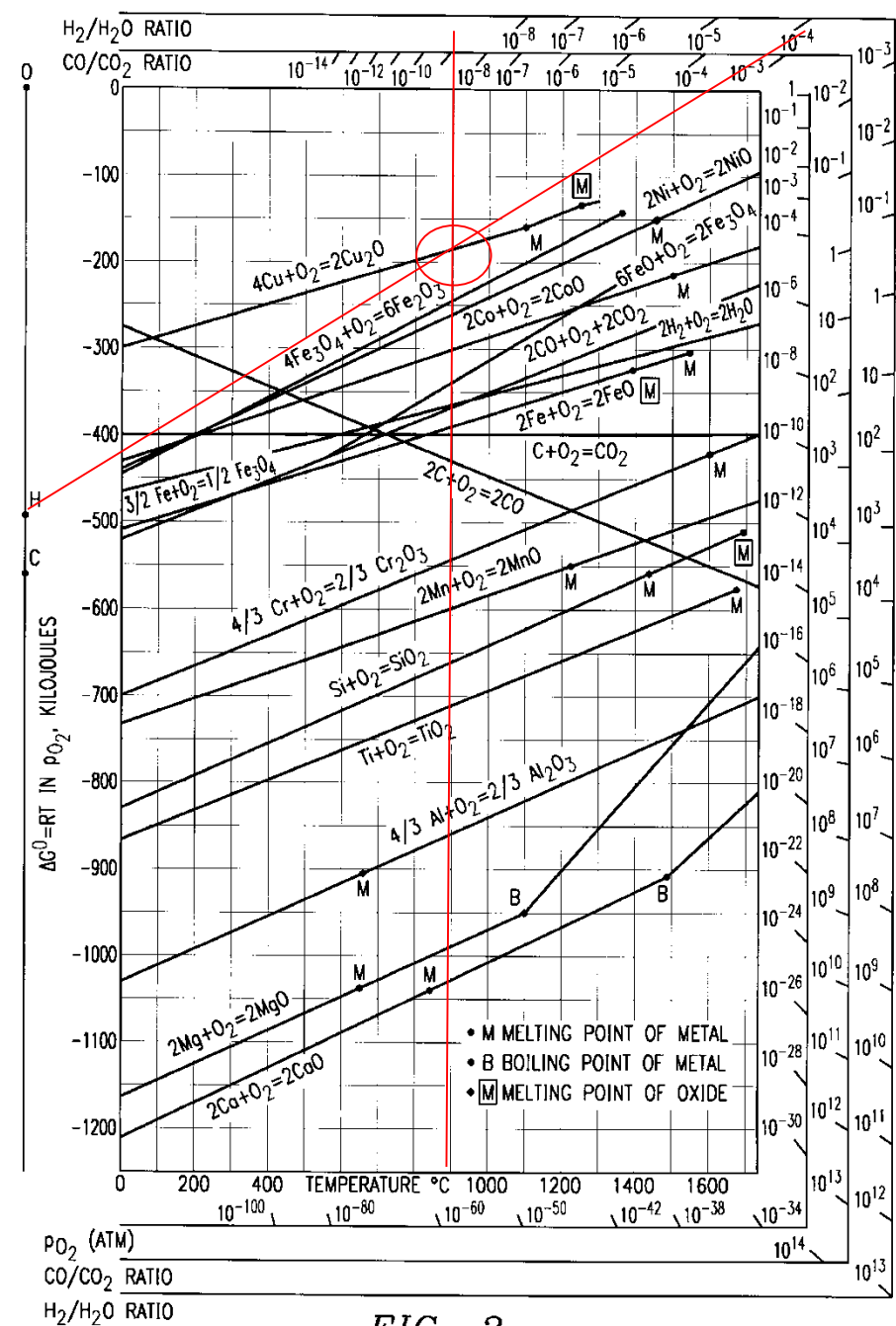
Se Alumínio for utilizado como redutor deste minério, o cobre resultante da redução estará contaminado com Ni e Mn porque Al é redutor em relação aos óxidos Cu₂O, NiO e MnO;

CaO e MgO não serão reduzidos porque estes óxidos são mais estáveis que Al₂O₃. Assim, CaO e MgO resultarão como componentes da escória do processo de redução



EXERCÍCIOS

Qual a quantidade máxima de água que pode ser tolerada numa atmosfera de H_2 usada para prevenir a oxidação de amostras de cobre a $900^\circ C$?



$$p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^4 x (1 - p_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

EXERCÍCIOS

Magnésia (MgO) e quartzo (SiO_2) são materiais muito utilizados na confecção de cadinhos. Em que cadinho guardaria alumínio a 900°C para que não oxide?

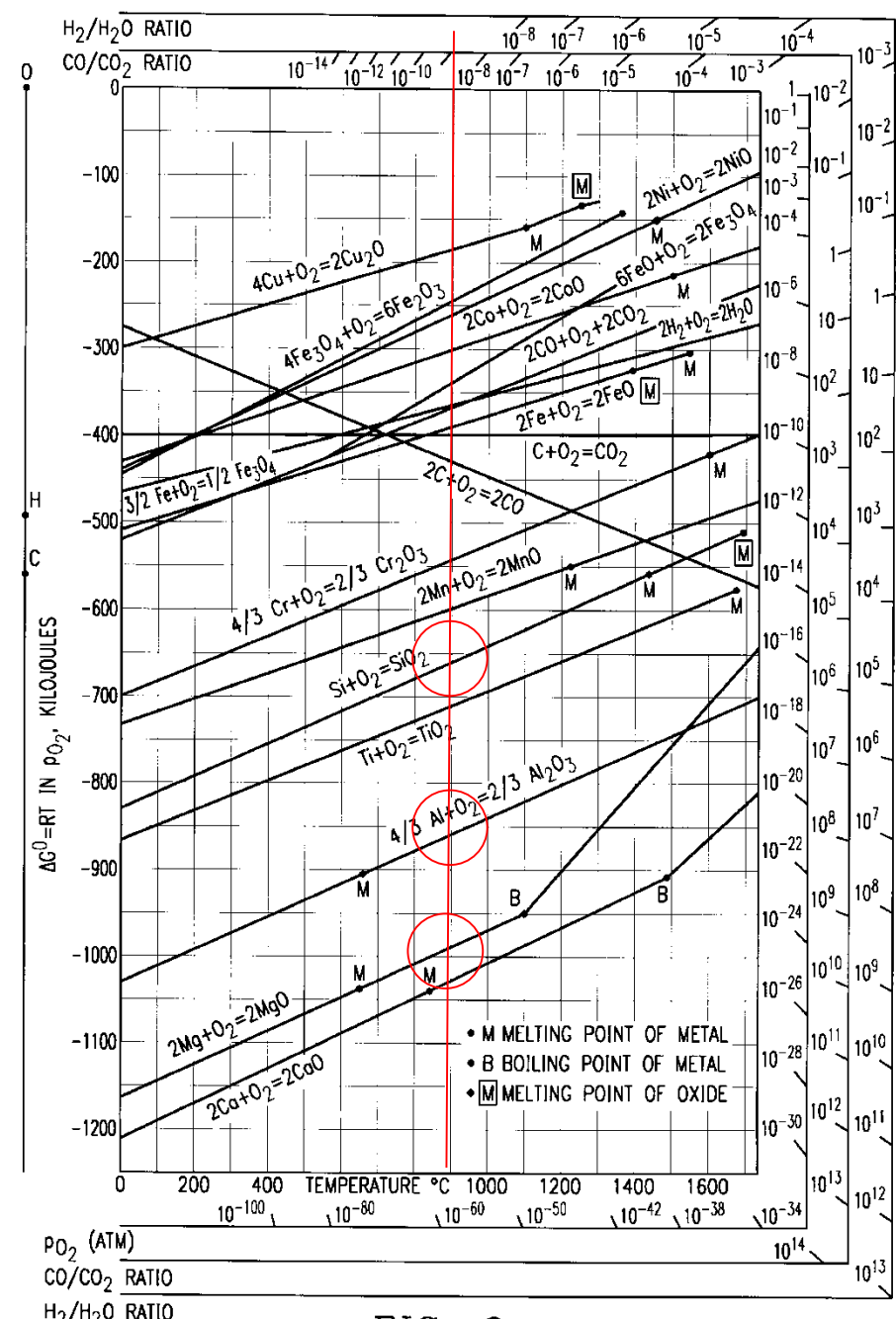


FIG. 3

EXERCÍCIOS

Determine a temperatura na qual é termodinamicamente possível o carbono reduzir óxido de ferro para ferro na reação seguinte. $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$

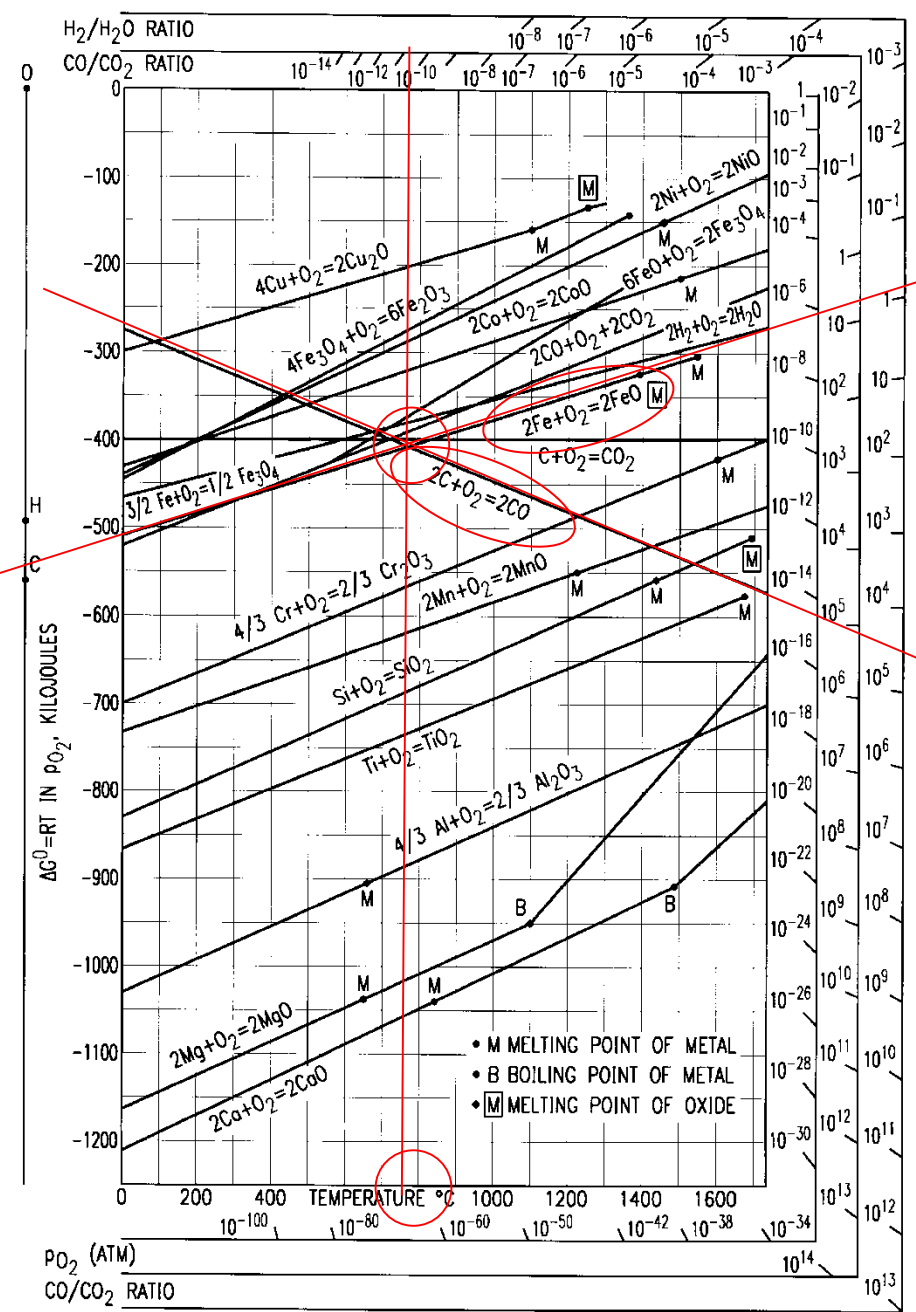


FIG. 3

EXERCÍCIOS

(para casa)

1. Quais são as condições para que ocorra a decomposição da sílica a 1500°C ?
2. É possível a redução do MnO para Mn por carbono a 1200°C ?
3. Quais são as condições para que ocorra a redução do óxido de Zn por CO(g) a 1200°C ?

Equação de Clausius-Clapeyron

Para uma transformação de fase qualquer:

$$i_{(\alpha)} = i_{(\beta)}$$

No equilíbrio:

$$G(\alpha) = G(\beta)$$

$$\begin{aligned} dG_{(i)} &= -S_{(i)} \cdot dT + V_{(i)} \cdot dP \Rightarrow \\ \Rightarrow -S_{(\alpha)} \cdot dT + V_{(\alpha)} \cdot dP &= -S_{(\beta)} \cdot dT + V_{(\beta)} \cdot dP \end{aligned}$$

Equação de Clausius-Clapeyron

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{eq}} = \frac{S_{(\beta)} - S_{(\alpha)}}{V_{(\beta)} - V_{(\alpha)}} = \frac{\Delta S_{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\Delta V_{(\alpha \rightarrow \beta)}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

$$1\text{cal} = 41,293 \text{ atm.cm}^3$$

Volume molar

Equação de Clausius-Clapeyron

$$V_{\text{cond}} \ll V_{\text{vapor}}$$
$$\Delta V \cong V_{\text{vapor}}$$

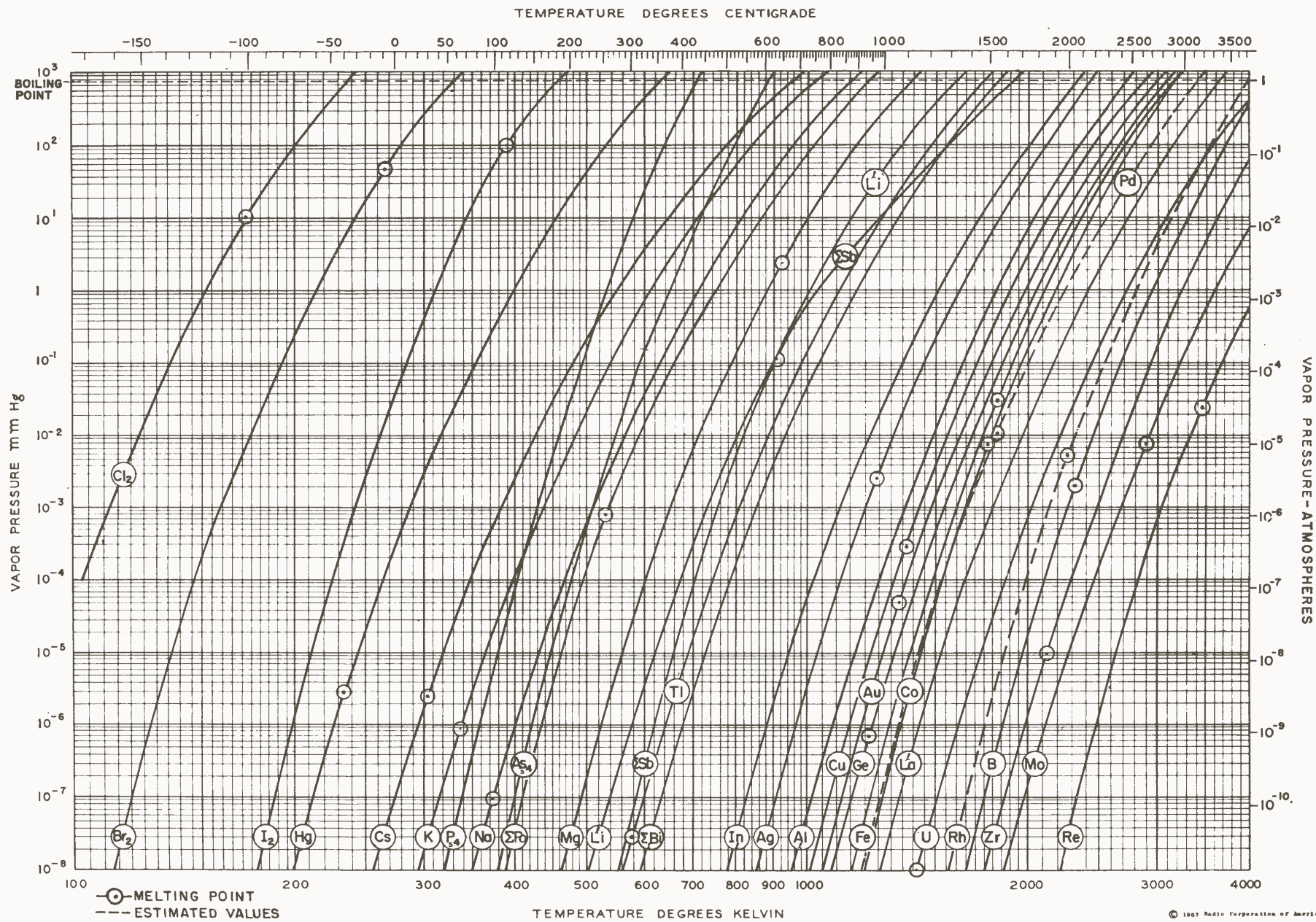
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{eq}} = \frac{P \cdot \Delta H}{R \cdot T^2} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot dT \Rightarrow$$
$$\Rightarrow d \ln P = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot dT$$

$$\log P = \frac{A}{T} + B \cdot \log T + C$$



METMAT

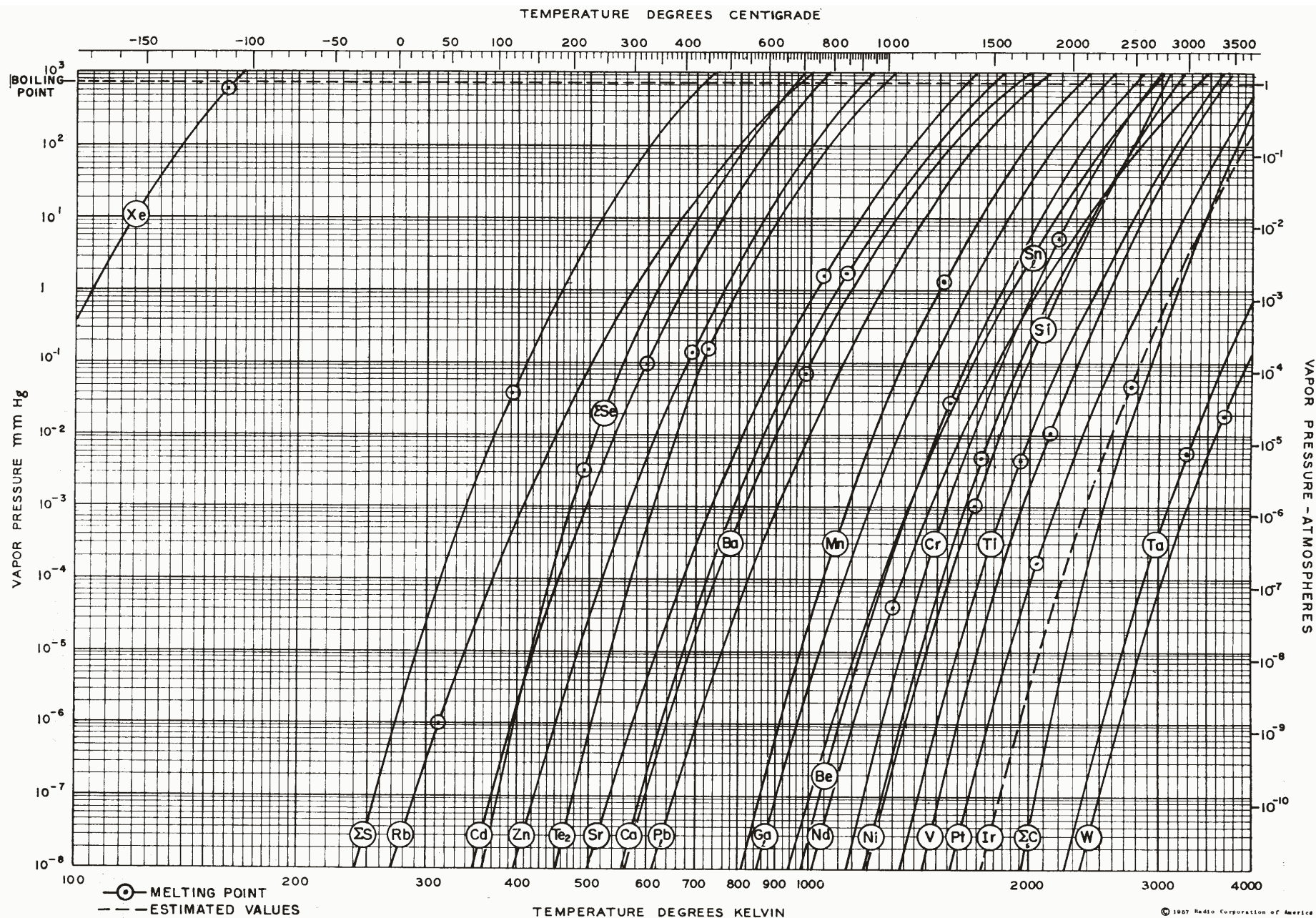
Equação de Clausius-Clapeyron





METMAT

Equação de Clausius-Clapeyron





Equação de Clausius-Clapeyron

A 1 atm de pressão o sódio funde a 97,8°C (370,95K). O calor de fusão é igual a 630 cal/atg e o aumento de volume específico é de 0,0279 cm³/g. Calcular o ponto de fusão do sódio a 10 atm. [44]

DADOS: $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g/atg}$; $1 \text{ cal} = 41,293 \text{ atm} \times \text{cm}^3$;

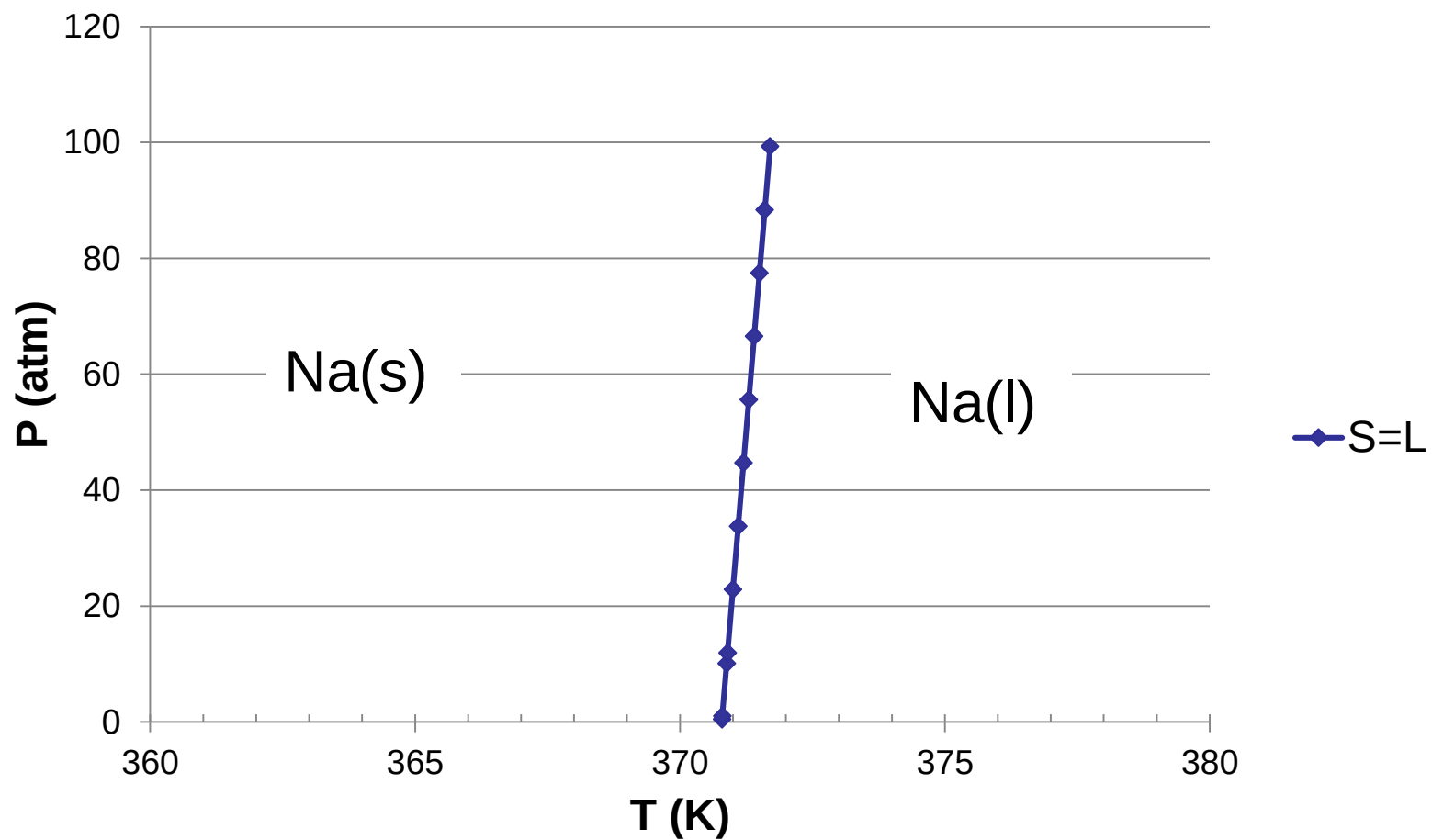
$$\Delta V = 0,0279 \times 23 = 6,42 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{atg}$$

$$dP = \frac{630 \cdot dT \cdot 41,293}{6,42 \times 10^{-1} \cdot T}$$

$$\int_1^{10} dP = 40540,1 \cdot \int_{370,8}^T \frac{dT}{T} \therefore (10 - 1) = 40540,1 \times (\ln T - \ln 370,8)$$

$$T = 370,88\text{K} \equiv 97,88^\circ\text{C}$$

Equilíbrio

$$Na_s = Na_l$$



$$\text{H}_2\text{O}$$


Equação de Clausius-Clapeyron

- O carbono tem duas alotropias, grafita e diamante. A 25°C e 1 atm de pressão, a grafita é a fase estável. Calcule a pressão que deve ser aplicada à grafita a 25°C de maneira a transformá-la em diamante.

Dados: $H_{298,\text{grafita}} - H_{298,\text{diamante}} = -1900 \text{ J/mol};$

$S_{298,\text{grafita}} = 5,73 \text{ eu}; S_{298,\text{diamante}} = 2,43 \text{ eu};$

$\rho_{25^\circ\text{C},\text{grafita}} = 2,22 \text{ g/cm}^3; \rho_{25^\circ\text{C},\text{diamante}} = 3,515 \text{ g/cm}^3$

Equação de Clausius-Clapeyron

- Para a transformação grafite=diamante a 298K:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1900 - 298 \times (2,43 - 5,73) = 2883 \text{ J}$$

- Para a mesma transformação em qualquer temperatura:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{g \rightarrow d}}{\partial P}\right)_T = \Delta V_{g \rightarrow d} = \frac{12}{3,515} - \frac{12}{2,22} = -1,99 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

- Como o equilíbrio entre a grafita e o diamante implica num $\Delta G = 0$:

$$\Delta G(P, 298\text{K}) = \Delta G(1\text{atm}, 298\text{K}) + \int_1^P \Delta V dP = 2883 + (-1,99 \times 0,1013) \times (P - 1)$$

$$\therefore P = 14302,52 \text{ atm}$$

$$1\text{cm}^3 \cdot \text{atm} = (8,3144/82,057) = 0,1013 \text{ J}$$



Equação de Clausius-Clapeyron

1. As densidades do Bi líquido e sólido são $10,0$ e $9,673 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. O calor de fusão é de $2,633 \text{ kcal/mol}$ e sua temperatura normal de fusão de 271° C . Calcule o ponto de fusão do Bi se submetido a uma pressão de 100 atm . [45]
2. O calor de vaporização do Mn é $53,7 \text{ kcal/mol}$, seu pto ebulição é 2095° C . Determinar a pressão de vapor do Mn a 1600° C . O que aconteceria com a pressão de vapor do Mn se ele estivesse em solução? [47]
3. Deseja-se aumentar o ponto de fusão do In (Índio) em 5° C . Mostre, qualitativamente, o que deve ser feito sabendo que a densidade do líquido é menor que a do sólido.
4. O ponto de fusão do Ga é de 30° C a 1 atm . As densidades do Ga sólido e líquido são $5,885$ e $6,08 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. O calor de fusão do Ga é de $18,5 \text{ cal/g}$. Calcule a variação do ponto de fusão do Ga quando a pressão é aumentada em 1 atm . [48](para casa)

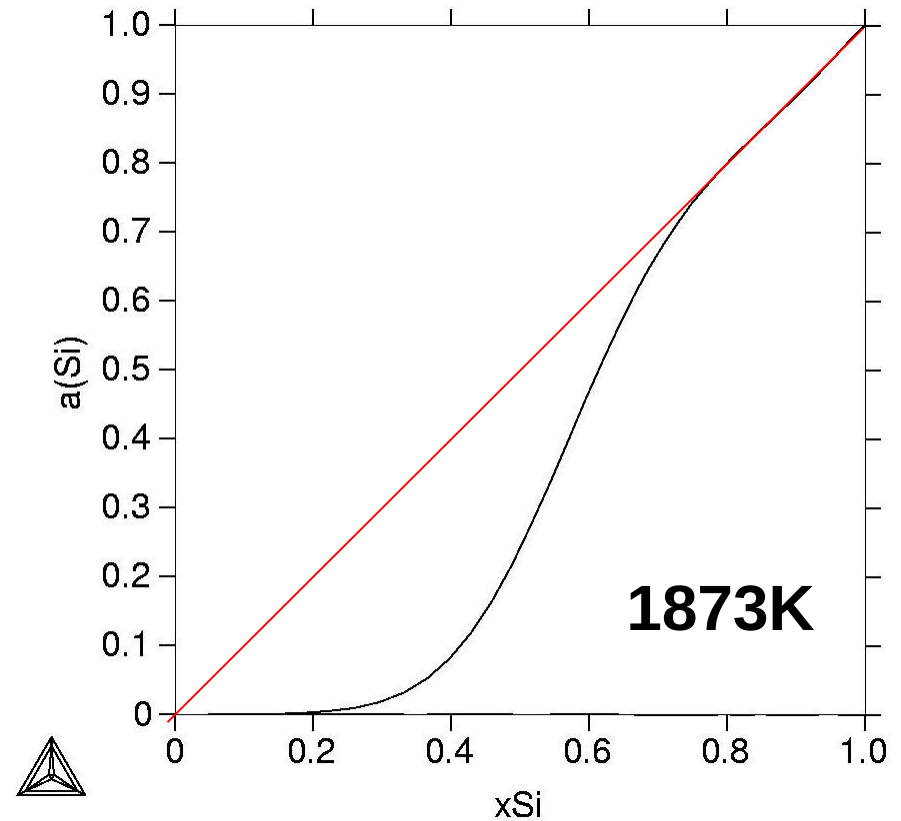
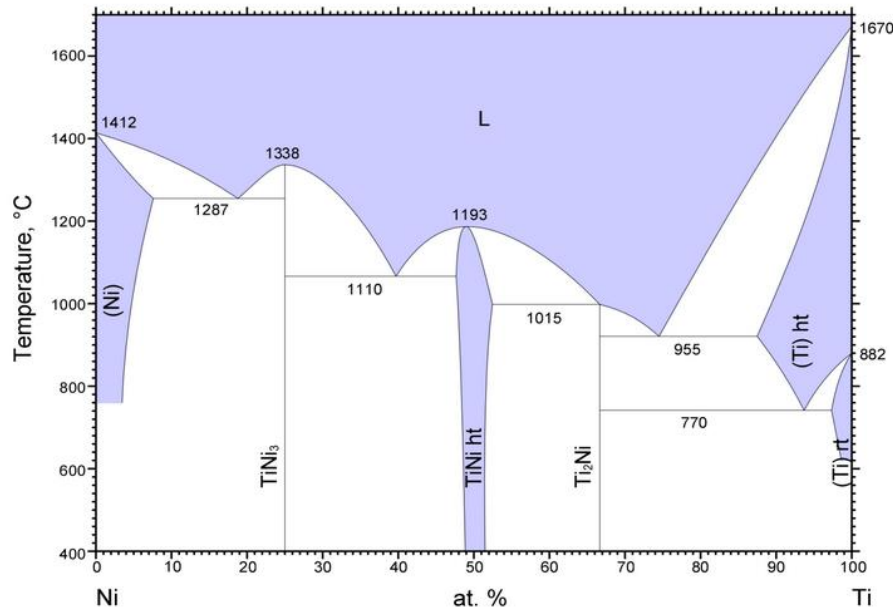
Equação de Clausius-Clapeyron

- A pressão de vapor do Zn sólido varia com a temperatura pela equação: $\log[p(\text{mmHg})] = -6850/T - 0,755\log T + 11,24$ e a do líquido pela equação: $\log[p(\text{mmHg})] = -6620/T - 1,255\log T + 12,34$. Calcule: **[46]**
 - O ponto normal de ebulição;
 - A temperatura do ponto triplo;
 - A entalpia de evaporação no ponto normal de ebulição; (27340 cal/mol)
 - A entalpia de fusão no ponto triplo; (1756 cal/mol)
 - A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido. (0,993 cal/mol.K)
- A pressão de vapor do NaF sólido varia com a temperatura pela equação: $\ln[p(\text{atm})] = -34450/T - 2,01\ln T + 33,74$ e a do líquido pela equação: $\ln[p(\text{atm})] = -31090/T - 2,52\ln T + 34,66$. Calcule:
 - O ponto normal de ebulição; (2006K)
 - A temperatura e a pressão do ponto triplo; (1239K; $2,29 \times 10^{-4}$ atm)
 - A entalpia de evaporação no ponto normal de ebulição; (216.500J)
 - A entalpia de fusão no ponto triplo; (33.150J)
 - A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido. (4,24 J/mol.K) **[97]**(para casa)

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução real

- Interação de atração (interação forte)
- Fe-Si, Fe-Al, Al-Ca, Cu-Ge, Ni-Ti, Si-Ti,...
- Tendência de formação de fases intermediárias

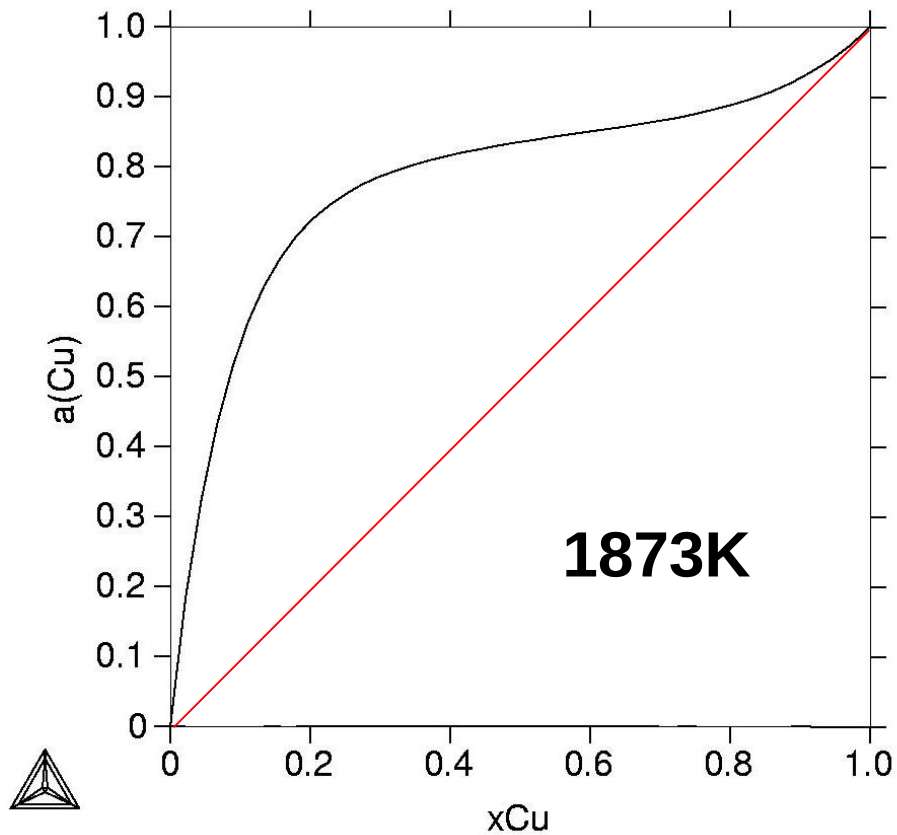


Desvio Negativo: $a_i < x_i$

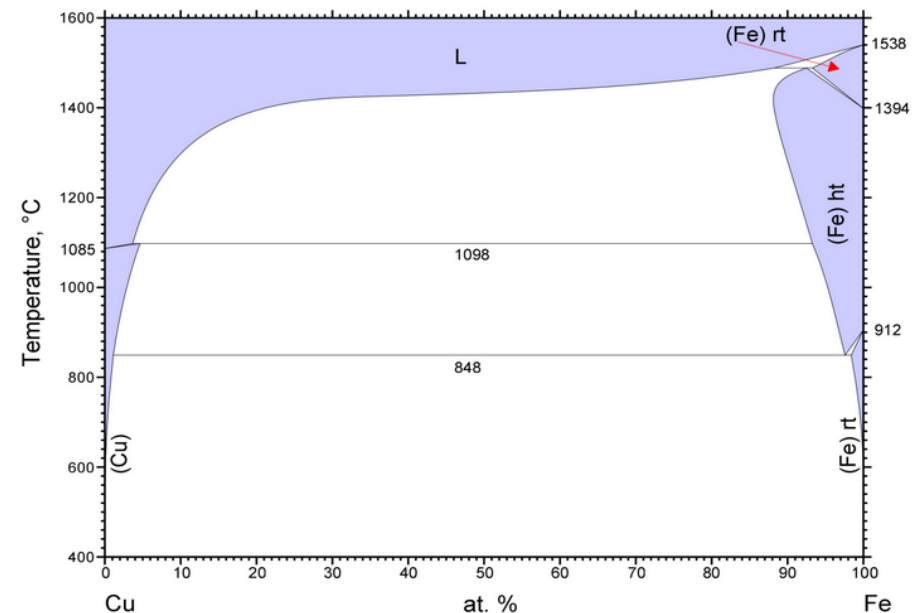
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução real

- Interação de “repulsão” (interação fraca)
- Fe-Cu, Fe-Pb, Fe-Ca, Cu-V, Al-Bi, Ni-Mo, Si-Ge...
- Diminui o campo de miscibilidade



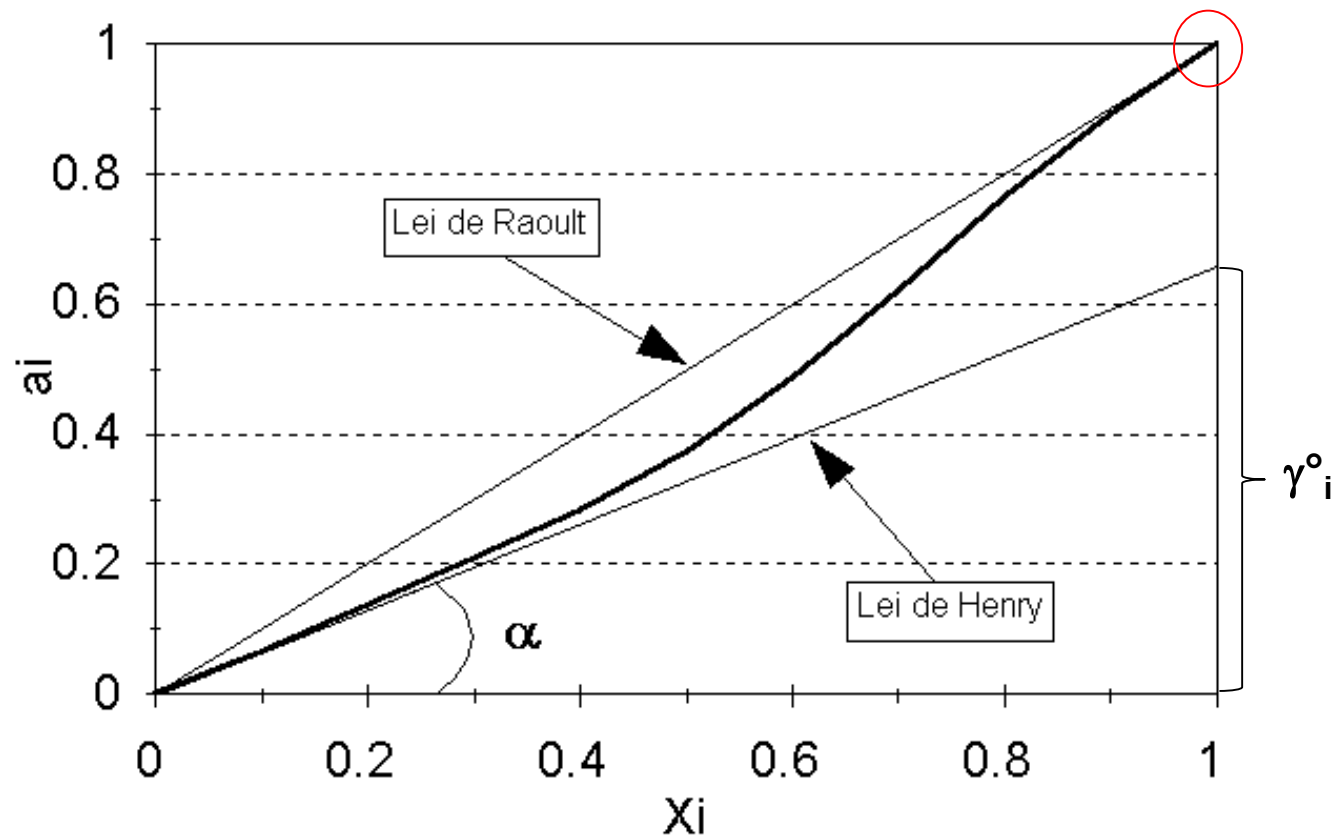
Desvio Positivo: $a_i > x_i$



TIPOS DE SOLUÇÃO

- Do ponto de vista tecnológico não é possível ter em mãos informações detalhadas de todos os sistemas
- Considerando que a maioria dos sistemas de interesse são soluções diluídas
 - Modela-se somente o trecho inicial da curva de atividade
 - Tangente em $x_i = 0$
 - Consequência: há somente 1 ponto em comum ($x_i=0$)
 - Diferenças: são absorvidas tecnologicamente
- A concentração de referência continua sendo raoultiana ($x_i=1$)

TIPOS DE SOLUÇÃO



$$a_i = \gamma_i^\circ \cdot x_i$$

Lei de Henry

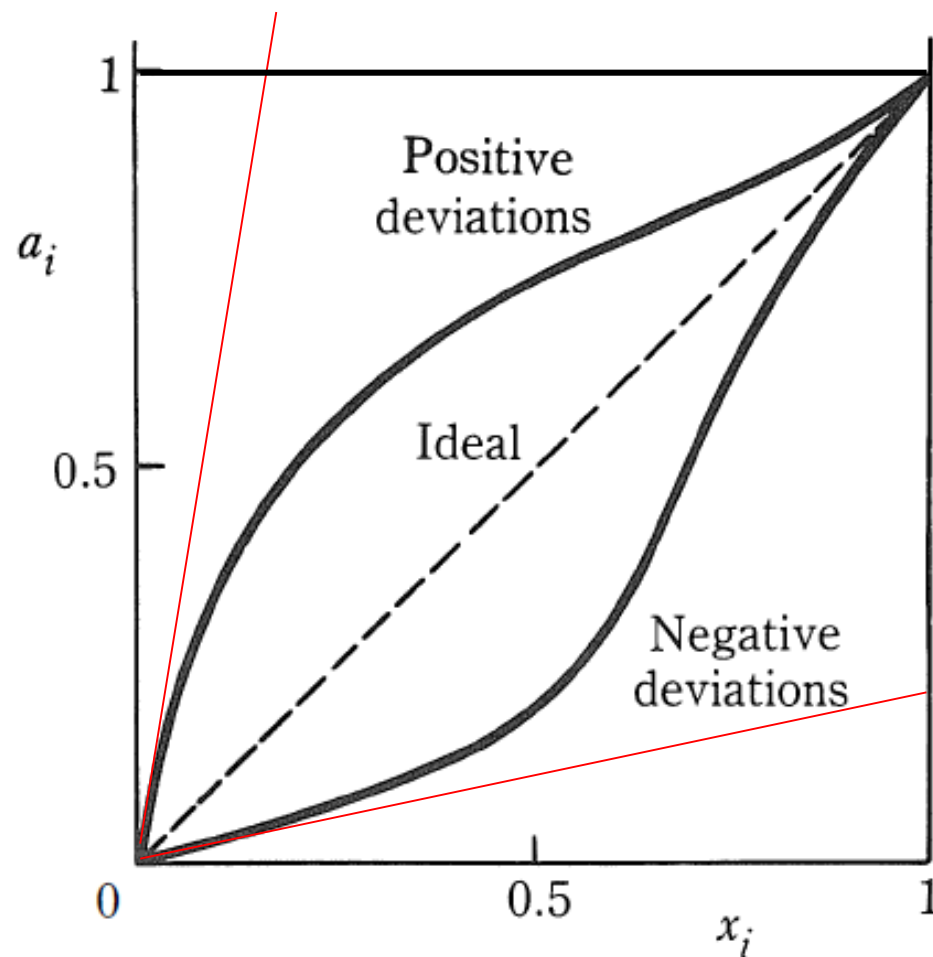
$$\text{tg} \alpha = \gamma_i^\circ$$

(em $x_i = 0$)

γ_i
**coeficiente
raoultiano
 de atividade**

1803: Willian Henry, para descrever a solubilidade dos gases em líquidos

TIPOS DE SOLUÇÃO



SOLUÇÃO/DESVIO	γ_i°
real/positivo	>1
Ideal	1
real/negativo	<1

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

**Fe líquido a
1600°C**
(há para Ni,
Co, Al, Cu,...)

Element i	γ_i°
Al(l)	0.029
C(gr)	0.57
Co(l)	1.07
Cr(s)	1.14
Cu(l)	8.60
$\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$	—
Mg(g)	—
Mn(l)	1.30
$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$	—
Ni(l)	0.66
$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	—
$\frac{1}{2}\text{P}_2(\text{g})$	—
$\frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g})$	—
Si(l)	0.0013
Ti(s)	0.038
V(s)	0.10
W(s)	1.20
Zr(s)	0.043

Desvio Negativo

Desvio Positivo