

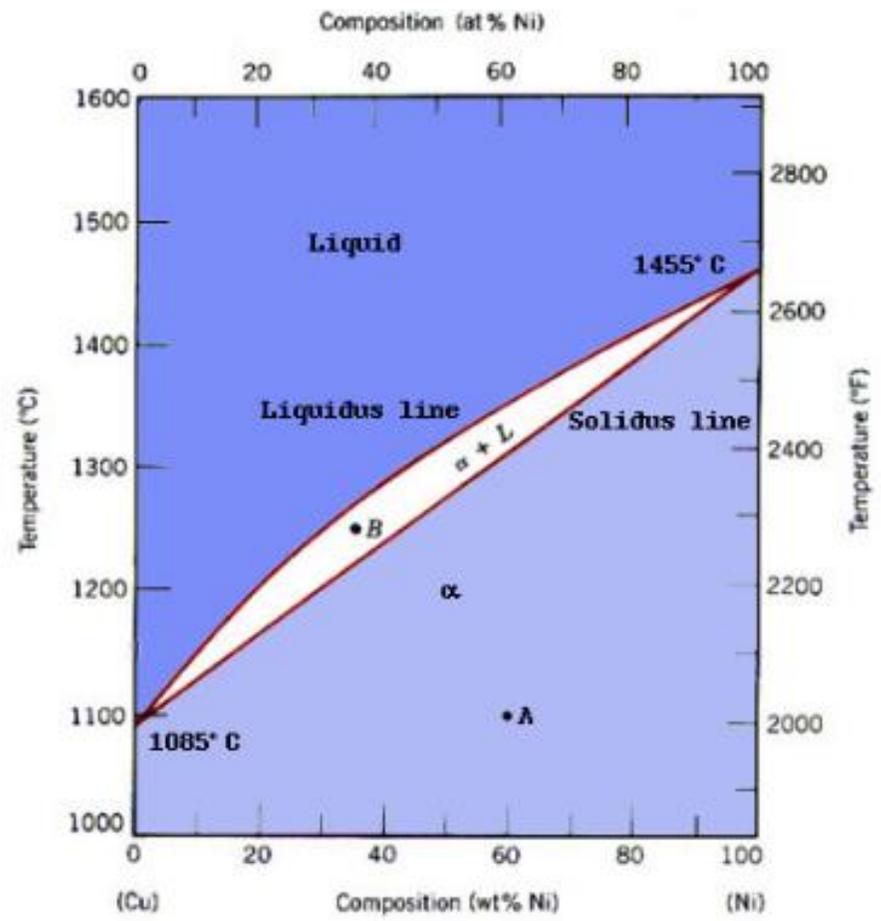
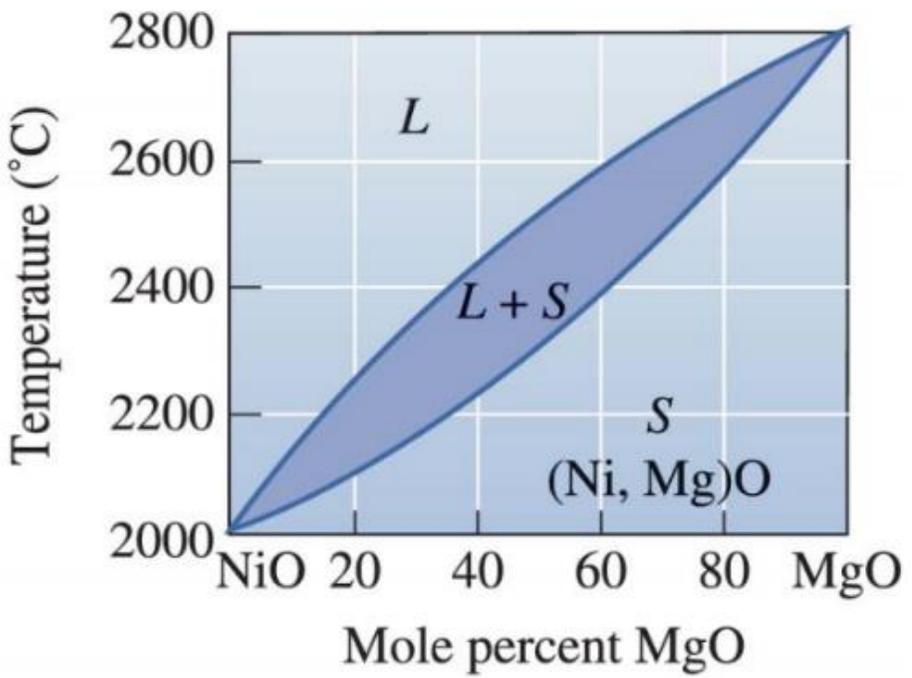


PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

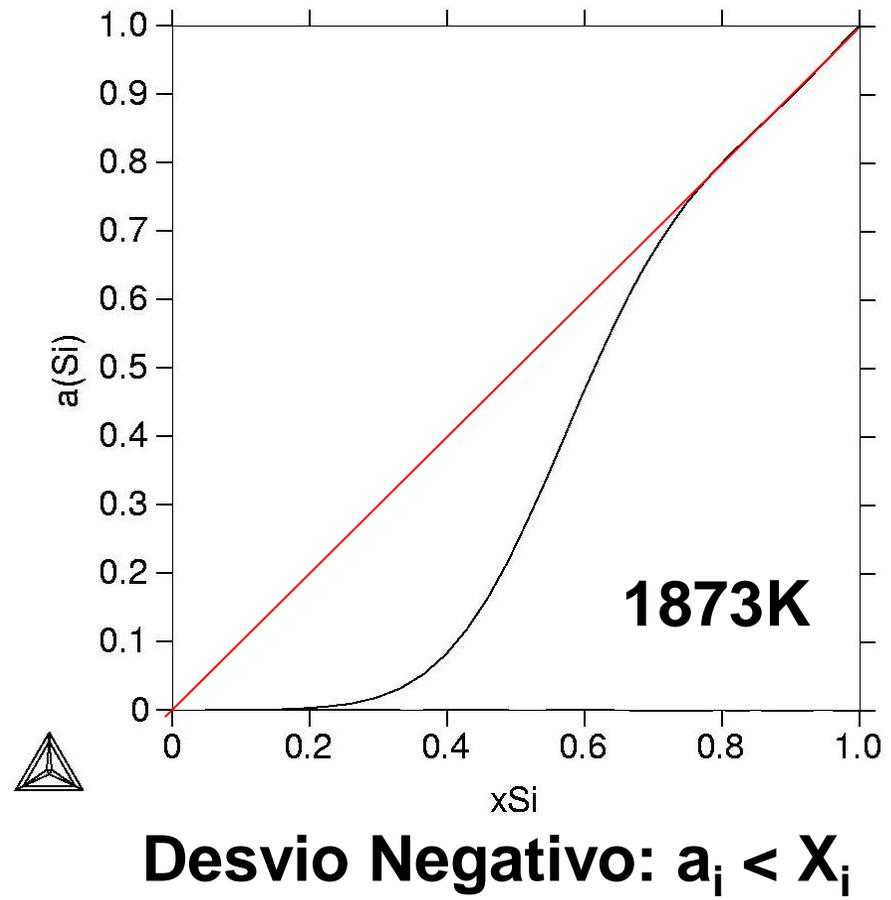
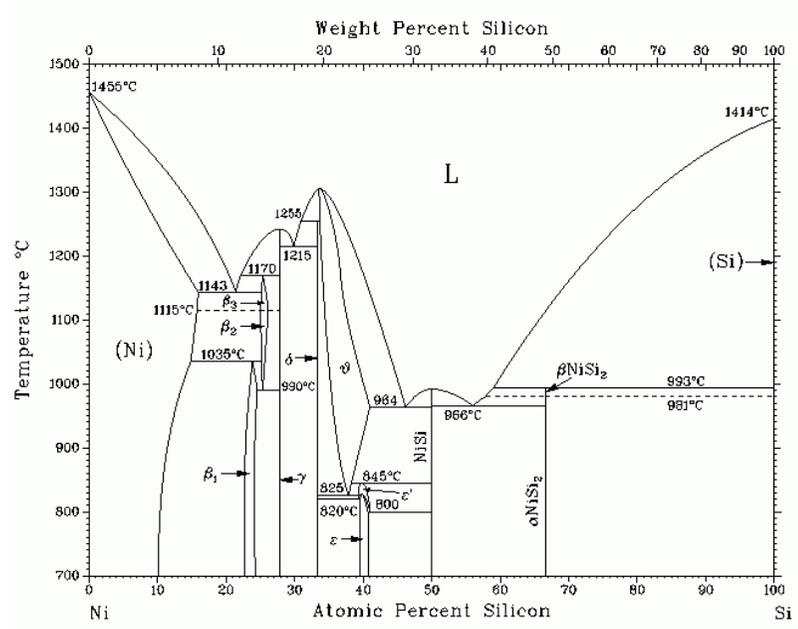
Solução ideal

- Interação nula
- Cu-Ni, NiO-MgO,...
- Solubilidade total no sólido e/ou no líquido



Solução real

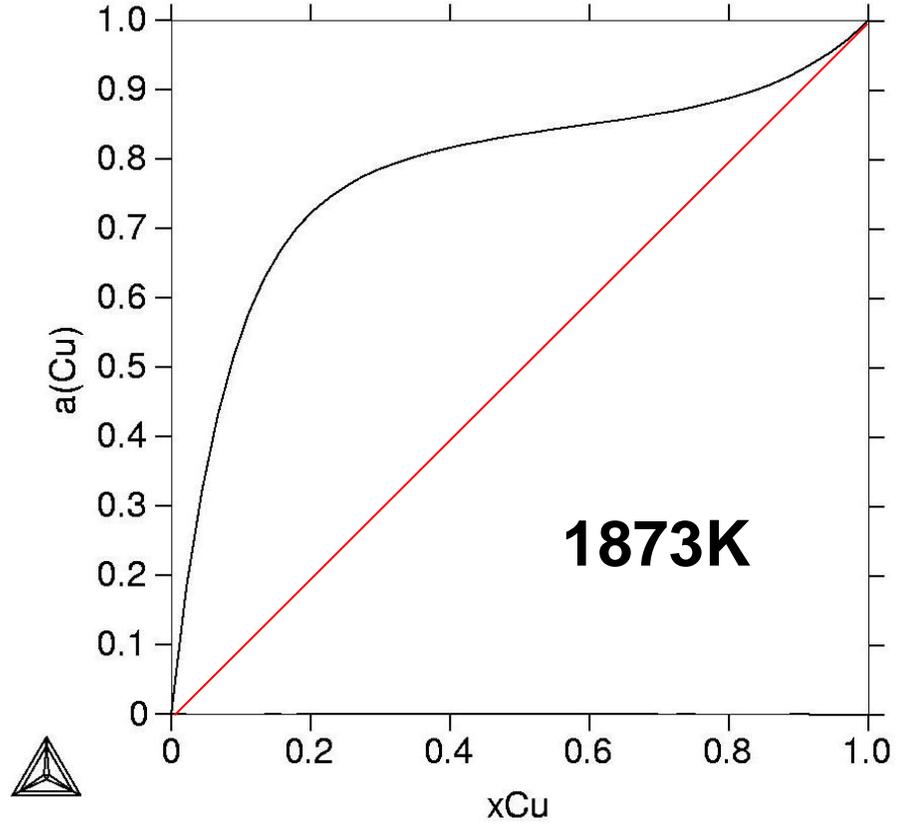
- Interação de atração
- Fe-Si, Fe-Al, Al-Ca, Cu-Ge, Ni-Ti, Si-Ti,...
- Tendência de formação de fases intermediárias



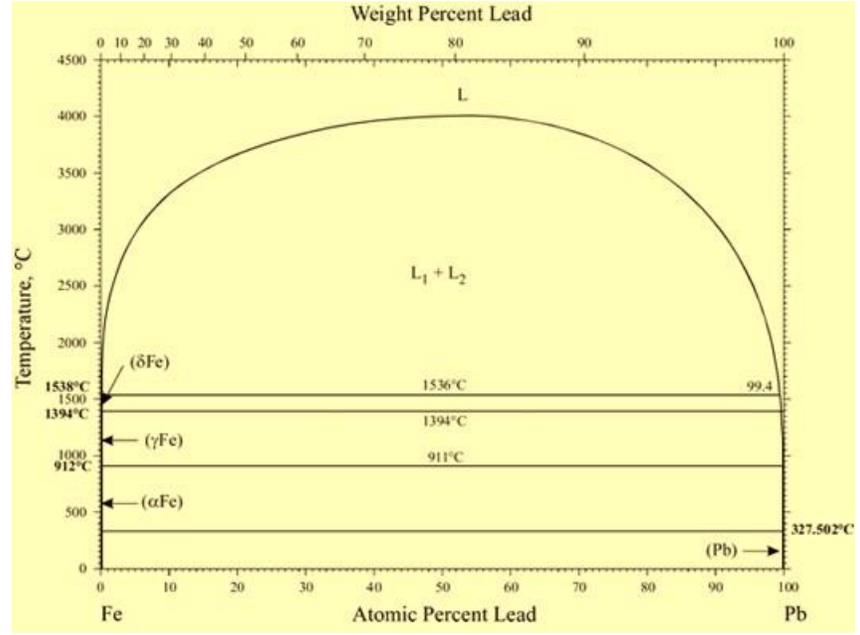
Desvio Negativo: $a_i < X_i$

Solução real

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

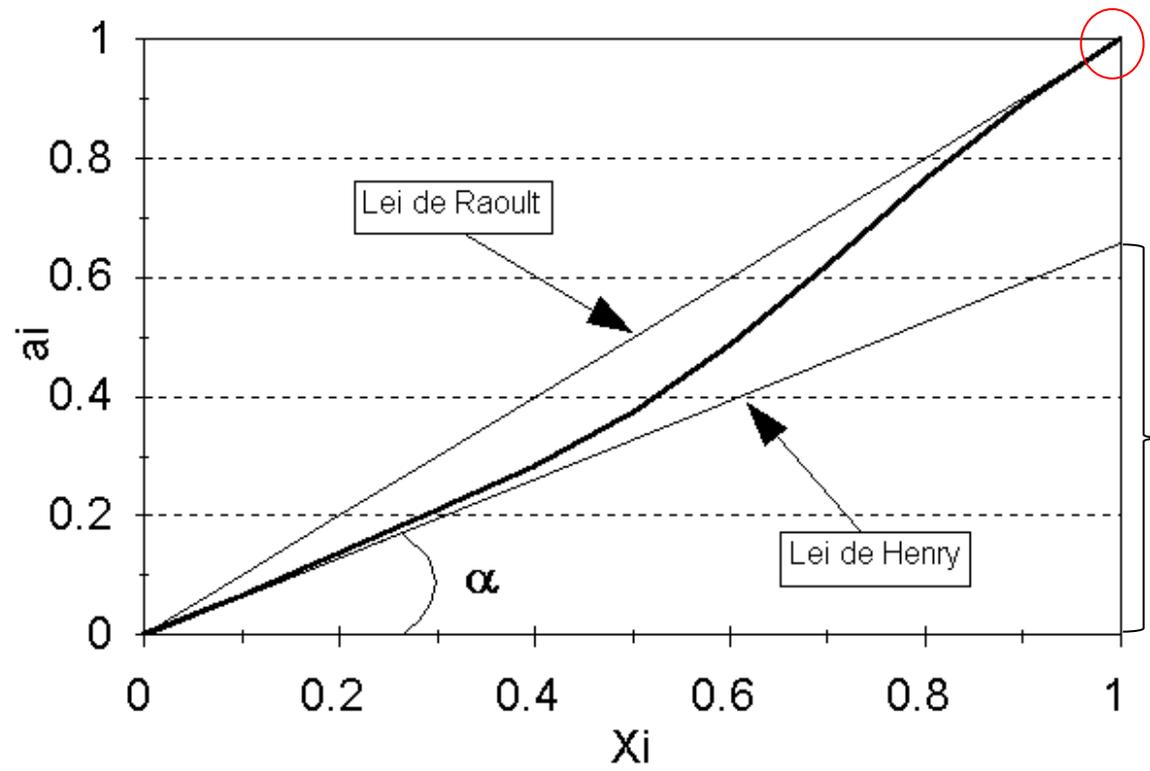


Desvio Positivo: $a_i > X_i$



SOLUÇÃO BINÁRIA

$a_i = x_i$
Lei de Raoult



$$a_i = \gamma_i^{\circ} \cdot X_i$$

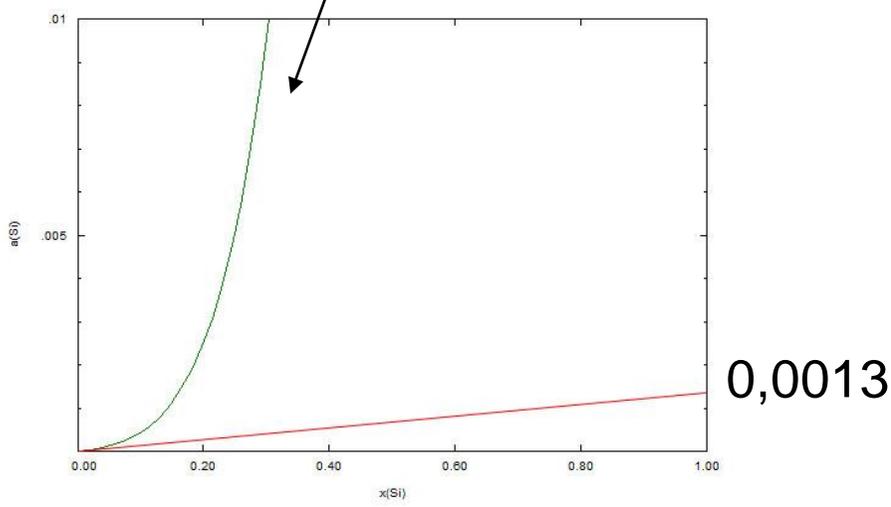
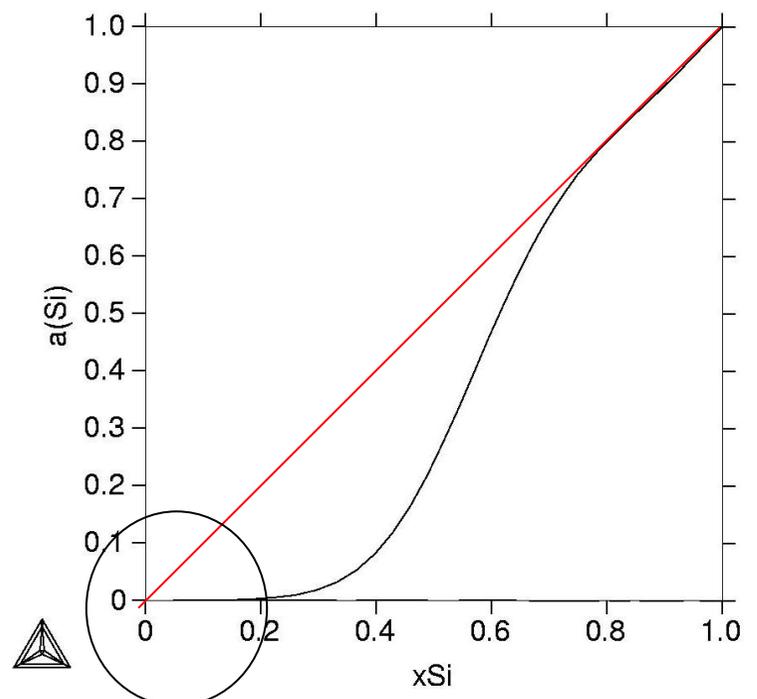
Lei de Henry

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

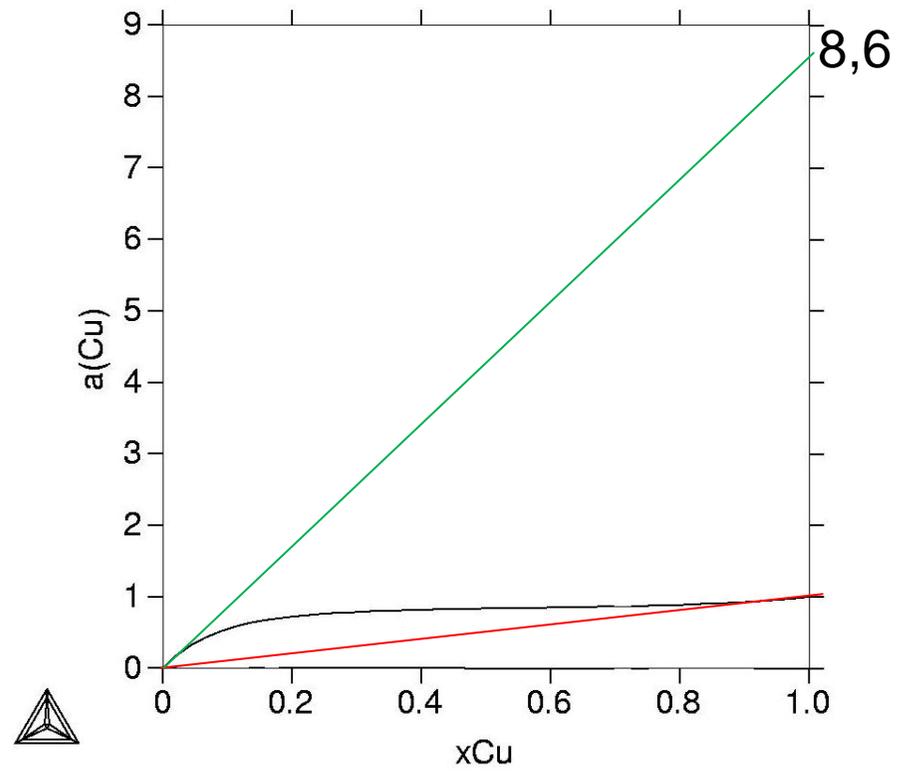
(em $X_i = 0$)

γ_i° **Concentração de referênci**
de referência: puro

γ_i
coeficiente raoultiano
de atividade (em qq
concentração)



**1600°C
(Fe)**



TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

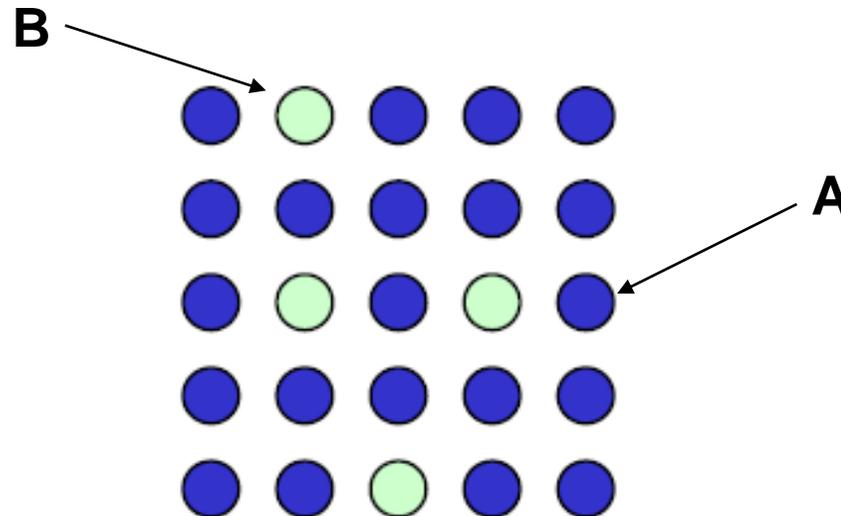
**Fe líquido a
1600°C**
(há para Ni, Co,
Al, Cu,...)

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

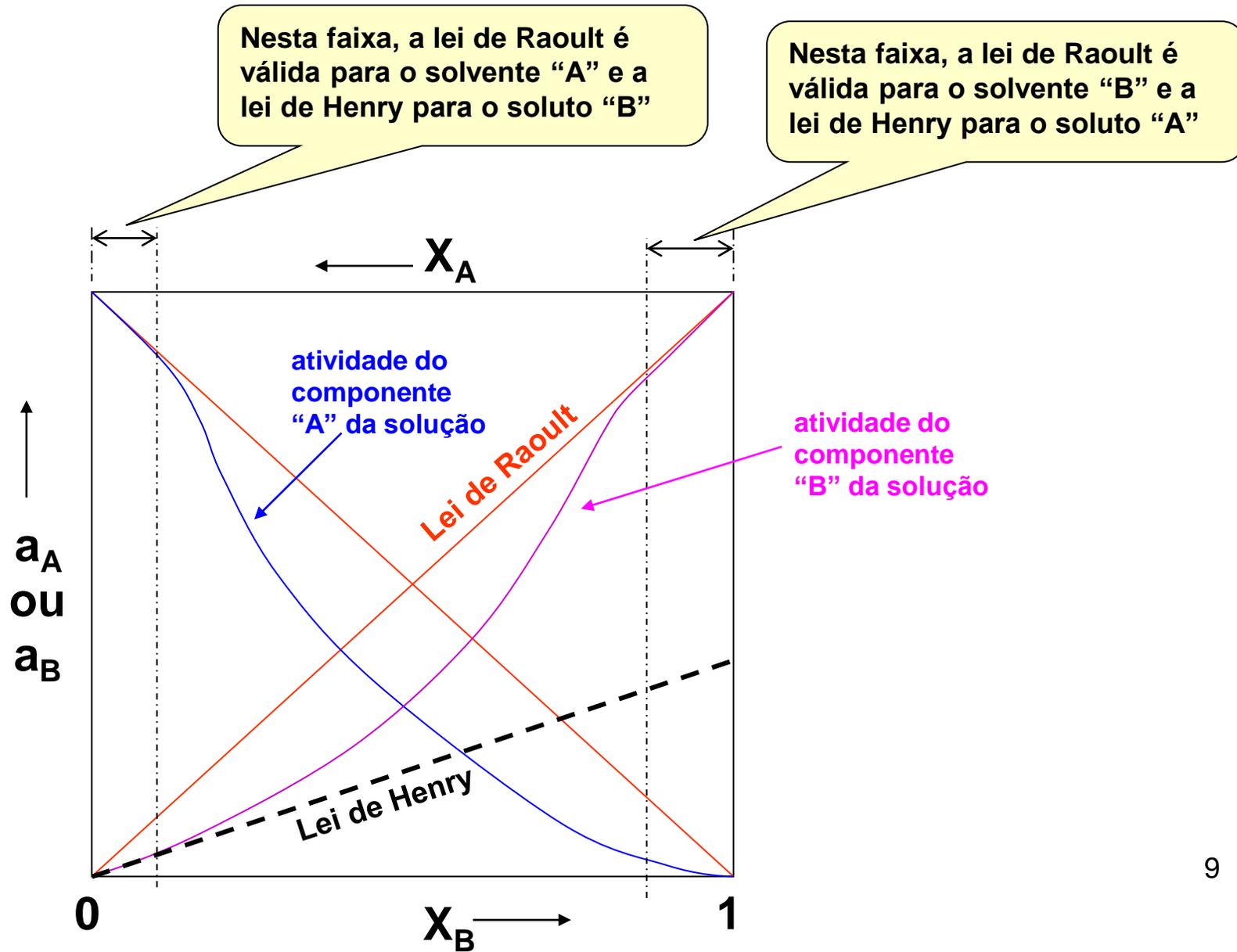
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Intervalo de validade da lei de Henry **SOLUÇÃO INFINITAMENTE DILUIDA**

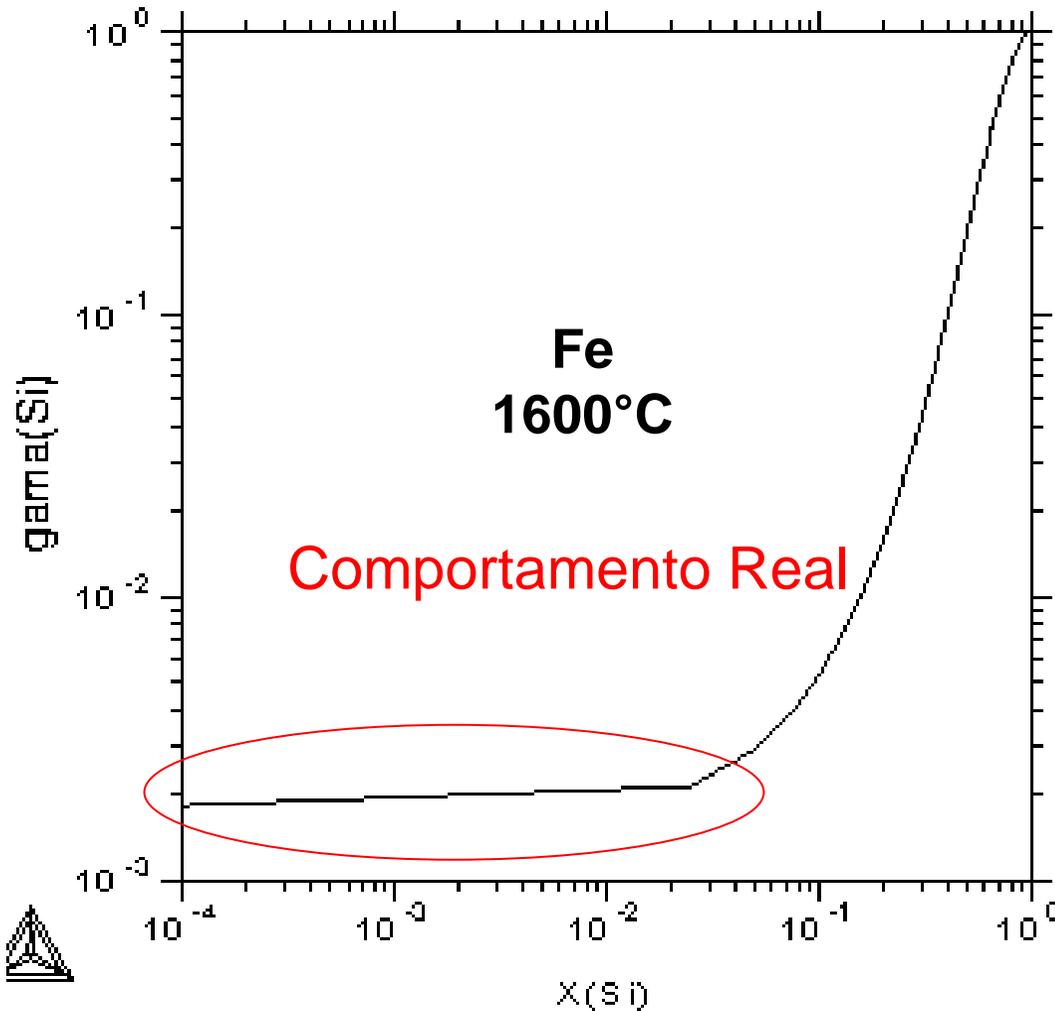
Para um sistema binário A-B com A como solvente
Há somente interações A-A e A-B



REGRA GERAL - TECNOLÓGICA



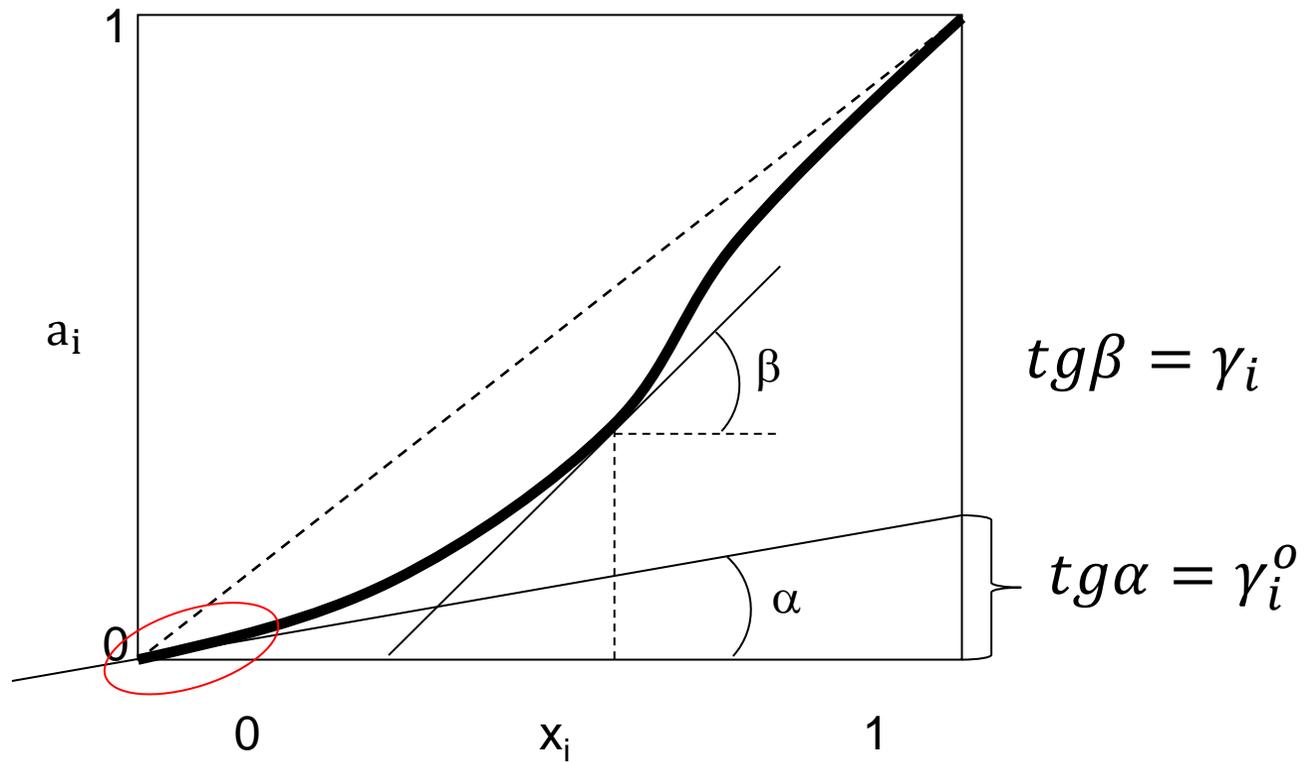
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



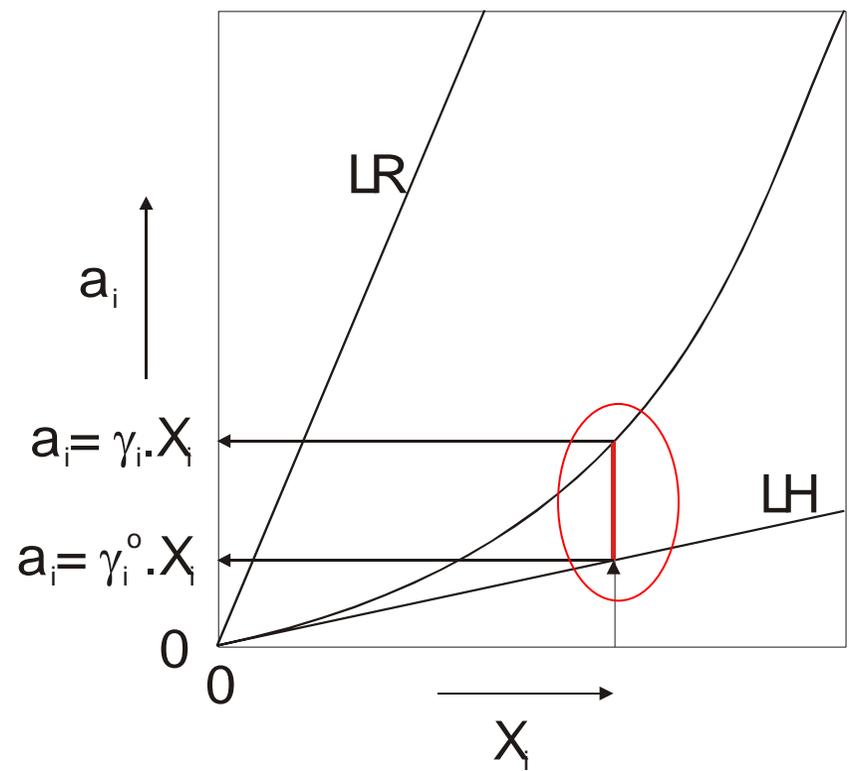
- Há uma ampla faixa que a LH pode ser considerada
- Não é uma regra



Fora do intervalo de validade da L.H.



Fora do intervalo de validade da Lei de Henry



Correção da atividade

série de potência de Taylor

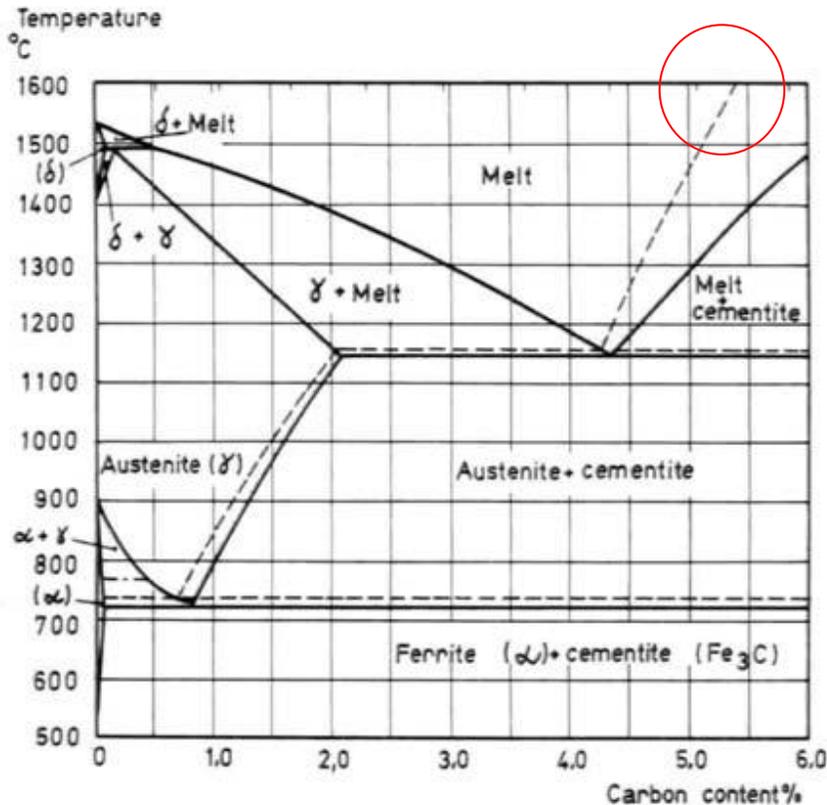
$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \varepsilon_i^i \cdot X_C + \rho_i^i \cdot X_C^2$$

Coefficiente de interação raoultiano
(computa a interação soluto-soluto)

tabelado

Determinar o limite de solubilidade do C no Fe líquido e compare com o valor do diagrama de equilíbrio.

Dados: $\gamma_C^0 = 0,57$; $\varepsilon_C^C = 7,8$; $\rho_C^C = 13,55$



$$a_C = \gamma_C \cdot X_C = 0,57 \cdot X_C$$

$$= 1 \therefore X_C = 1,754$$

??????

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^0 + \varepsilon_C^C \cdot X_C$$

$$\ln \gamma_C = \ln 0,57 + 7,8X_C$$

$$X_C = 0,25 \Rightarrow \%C = 6,7$$

No diagrama: %C=5,4

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^\circ + \varepsilon_C^C \cdot X_C + \rho_C^C \cdot X_C^2$$

$$\ln \gamma_C = \ln 0,57 + 7,8 \cdot X_C + 13,55 \cdot X_C^2$$

$$X_C = 0,204 \Rightarrow \%C = 5,2$$

No diagrama: %C=5,4



Determinar a atividade raoultiana do silício numa liga líquida Fe-Si a 1600°C contendo 1%Si. Admitir válida a lei de Henry para o Si. Fazer o mesmo cálculo considerando que a LH não é válida

- tabelas termodinâmicas: $\gamma_{Si}^0 = 0,0013$; $\varepsilon_{Si}^{Si} = 12,6$; $\rho_{Si}^{Si} = -5,741$
- massas atômicas (g/mol): Fe = 55,85; Si = 28,09

$$a_{Si} = \gamma_{Si}^0 \cdot X_{Si} = 0,0013 \times 0,019688 = 0,0000256$$

$$\ln \gamma_{Si} = \ln \gamma_{Si}^0 + \varepsilon_{Si}^{Si} \cdot X_{Si} + \rho_{Si}^{Si} \cdot X_{Si}^2$$

$$a_{Si} = \gamma_{Si} \cdot X_{Si} = 0,001666 \times 0,019688 = 0,0000328$$

$$a_{Si} = \gamma_{Si} \cdot X_{Si} = 0,001662 \times 0,019688 = 0,0000327$$



Determinar a atividade raoultiana do cobre numa liga líquida Fe-Cu a 1600°C contendo 1%Cu. Admitir válida a lei de Henry para o Cu. Fazer o mesmo cálculo considerando que a LH não é válida

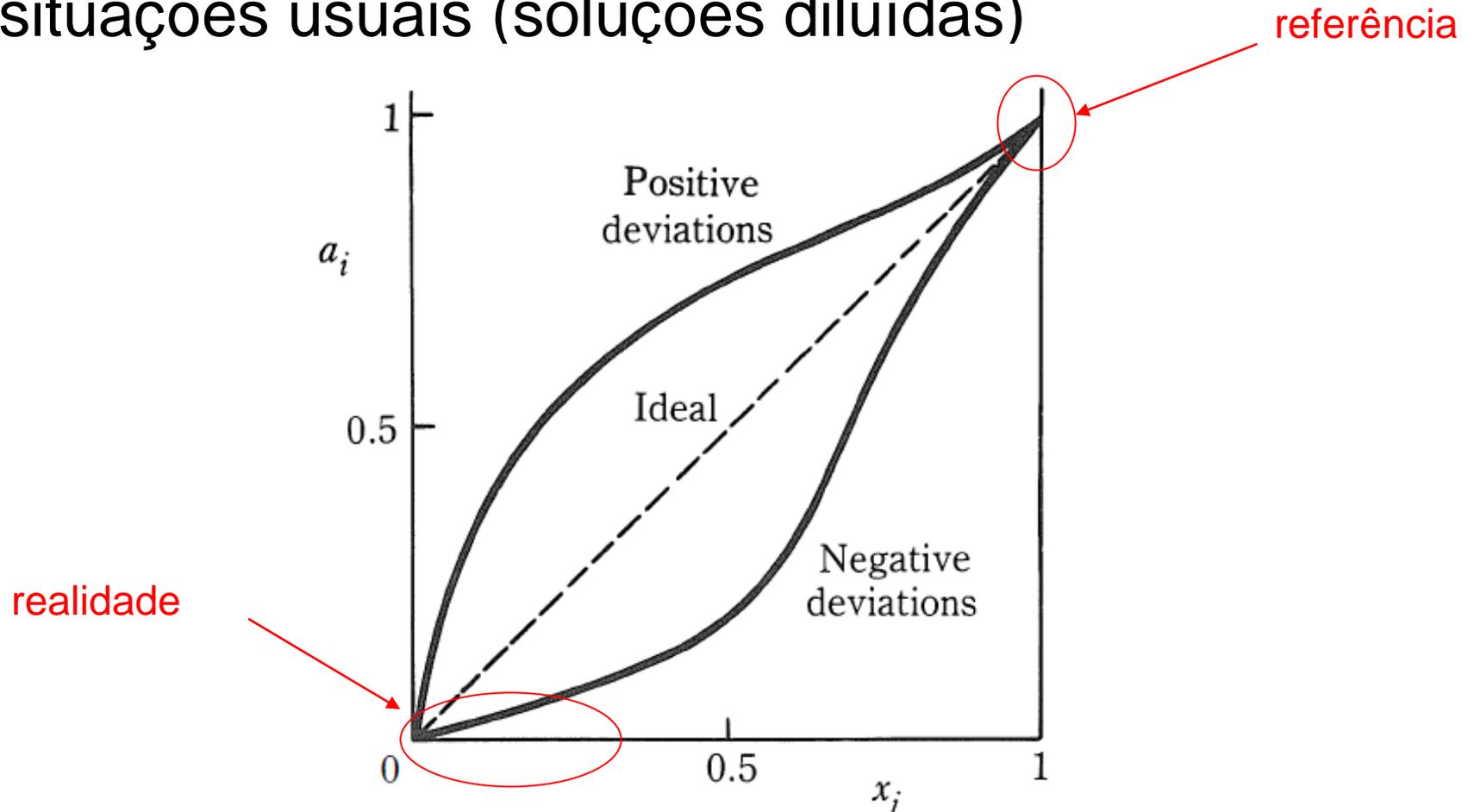
- tabelas termodinâmicas: $\gamma_{Cu}^0 = 8,77$; $\varepsilon_{Cu}^{Cu} = -6,0$; $\rho_{Cu}^{Cu} = 3,813$
- massas atômicas (g/mol): Fe = 55,85; Cu = 63,55

$$a_{si} = \gamma_{Cu}^0 \cdot X_{Cu} = 8,77 \times 0,01 = 0,088$$

ABORDAGEM TECNOLÓGICA

ESCALAS DE ATIVIDADE -HENRIANA-

- A referência raoultiana está muito distante das situações usuais (soluções diluídas)





ESCALAS DE ATIVIDADE

-HENRIANA-

- A concentração em X_i não é comum do ponto de vista tecnológico

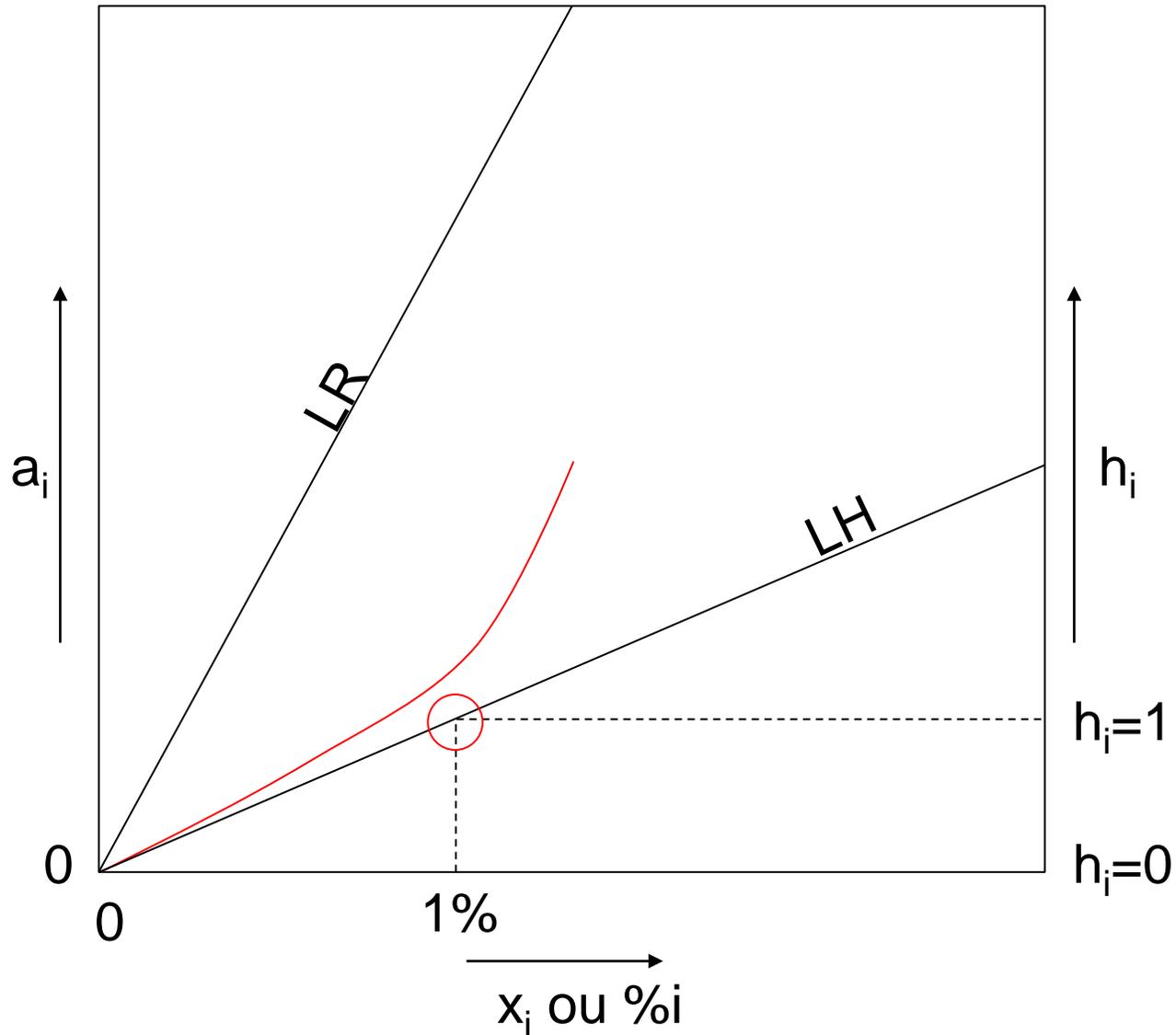
<u>C %</u>	<u>Mn %</u>	<u>Cr %</u>	<u>Mo %</u>	<u>W %</u>	<u>V %</u>	<u>OUTROS %</u>
0,90	0,30	4,20	5,00	6,20	1,90	-

- Nova Escala: baseada ou referenciada na Lei de Henry
 - É válida, a princípio, para as soluções infinitamente diluídas
 - Consideram-se duas concentrações de referência
 - 1% (mais utilizada em metalurgia e materiais): **h**
 - 1 molar: **a'**
- Dever ser sempre lembrado que as tabelas de energia livre sempre consideram o estado raoultiano (i puro ou $p_i=1\text{atm}$)

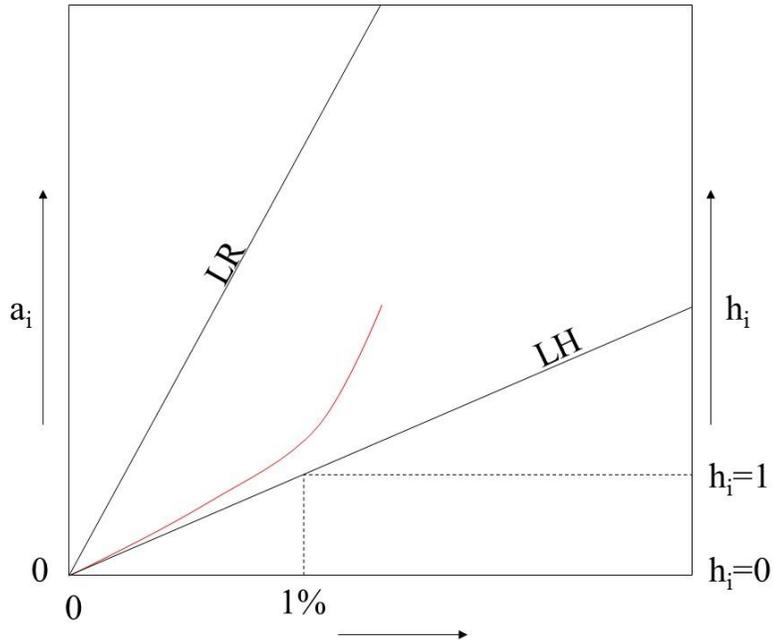


reação	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ$		faixa de T	
	ΔH° (cal/mol)	ΔS° (cal/mol.K)	(°C)	
$\langle \text{Al} \rangle = \{ \text{Al} \}$	2.580	2,76		660
$\{ \text{Al} \} = (\text{Al})$	72.810	26,17	660	2520
$\langle \text{AlN} \rangle = \{ \text{Al} \} + 1/2 (\text{N}_2)$	78.170	27,61	660	2000
$\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \{ \text{Al} \} + 3/2 (\text{O}_2)$	403.260	78,11	660	2054
$\langle \text{C} \rangle = (\text{C})$	170.520	37,16	1750	3800
$(\text{CH}_4) = \langle \text{C} \rangle + 2 (\text{H}_2)$	21.760	26,45	500	2000
$(\text{CO}) = \langle \text{C} \rangle + 1/2 (\text{O}_2)$	27.340	-20,50	500	2000
$(\text{CO}_2) = \langle \text{C} \rangle + (\text{O}_2)$	94.490	-0,13	500	2000
$\langle \text{Ca} \rangle = \{ \text{Ca} \}$	2.040	1,84		839
$\{ \text{Ca} \} = (\text{Ca})$	37.720	20,82	839	1491
$\langle \text{CaF}_2 \rangle = \{ \text{CaF}_2 \}$	7.100	4,20		1418
$\{ \text{CaF}_2 \} = (\text{CaF}_2)$	73.780	26,29		2533
$\langle \text{CaF}_2 \rangle = \{ \text{Ca} \} + (\text{F}_2)$	291.400	38,79	839	1484
$\langle \text{CaC}_2 \rangle = \{ \text{Ca} \} + 2 \langle \text{C} \rangle$	14.400	-6,28	839	1484
$\langle \text{CaCO}_3 \rangle = \langle \text{CaO} \rangle + (\text{CO}_2)$	38.560	32,80	700	1200
$\langle \text{CaSi} \rangle = \langle \text{Ca} \rangle + \langle \text{Si} \rangle$	36.000	3,70	25	839

ESCALA HENRIANA- 1%



ESCALA HENRIANA- 1%



$$h_i = \frac{X_i \cdot P_{\text{Total}}}{X_i^{1\%} \cdot P_{\text{Total}}} = \frac{X_i}{X_i^{1\%}}$$

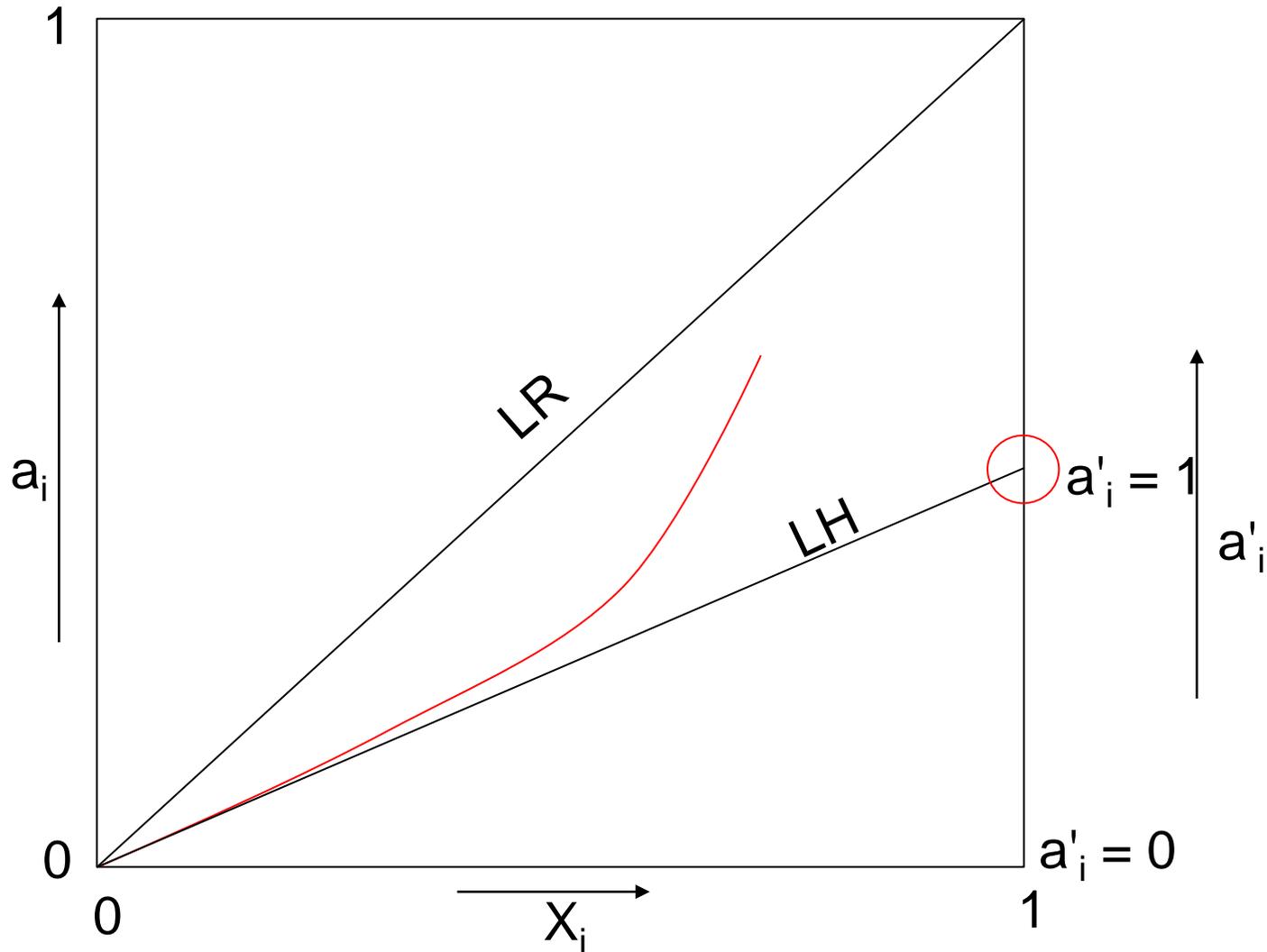
$$h_i = \frac{\%i}{\%i^{1\%}}$$

$$h_i = \%i$$

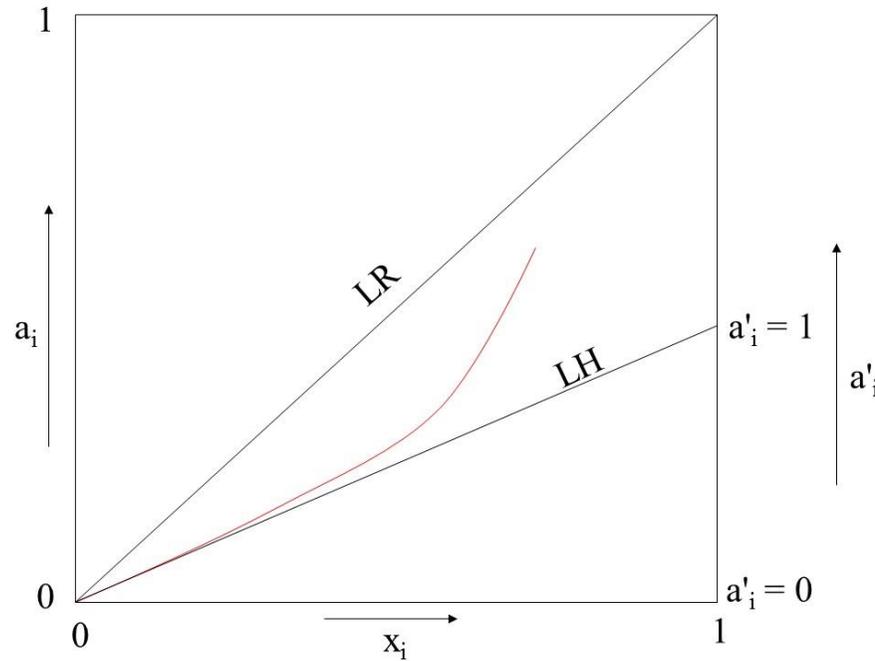
Válida a LH

$$a_i^{1\%} = \frac{p_i}{p_i^{1\%}} = h_i$$

ESCALA HENRIANA- 1molar



ESCALA HENRIANA- 1molar



$$a_i' = \frac{X_i \cdot P_{\text{Total}}}{X_i^{X=1} \cdot P_{\text{Total}}} = \frac{X_i}{X_i^{X=1}} = X_i$$

$$a_i^{X=1} = \frac{p_i}{p_i^{X=1}} = a_i'$$

$$a_i' = X_i$$

Válida a LH

$$i_{\text{puro}} = 1\%$$

$$K = \frac{h_i}{a_i} = \frac{\%i}{\gamma_i \cdot X_i}$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_j + n_i} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_j}{M_j} + \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\frac{\%i}{M_i}}{\frac{\%j}{M_j} + \frac{\%i}{M_i}}$$

Para $\%i \rightarrow 0\% \Rightarrow \%j \rightarrow 100\%$

$$X_i = \frac{\frac{\%i}{M_i}}{\frac{100}{M_j} + \frac{0}{M_i}} = \frac{\frac{\%i}{M_i}}{\frac{100}{M_j}}$$

$$X_i = \frac{\%i \cdot M_{\text{solvente}}}{100 \cdot M_i}$$

Se válida a lei de Henry no intervalo de composição considerado:

- $X_i = \frac{\%i \cdot M_{\text{solvente}}}{100 \cdot M_i}$
- $\%i = 1$
- $\gamma_i = \gamma_i^0$

$$K = \frac{100 \cdot M_i}{\gamma_i^0 \cdot M_{\text{solvente}}}$$

$j = \text{solvente}$

$$i_{\text{puro}} = i_{1\%}$$

$$\Delta G_{R \rightarrow h(1\%)}^{\circ} = R \cdot T \ln\left(\frac{\gamma_i^{\circ} \cdot M_j}{100 \cdot M_i}\right)$$

$$\text{Se } \ln \gamma^{\circ} = A + B/T$$

$$\Delta G_{R \rightarrow h(1\%)}^{\circ} = B \cdot R + R \cdot T \cdot \left[A + \ln\left(\frac{M_j}{100 \cdot M_i}\right) \right]$$

$$\Delta H_{R \rightarrow h(1\%)}^{\circ} = B \cdot R$$

$$\Delta S_{R \rightarrow h(1\%)}^{\circ} = -R \left[A + \ln\left(\frac{M_j}{100 \cdot M_i}\right) \right]$$

$$i_{\text{puro}} = i_{X=1}$$

$$\Delta G_{R \rightarrow h(X=1)}^{\circ} = R \cdot T \ln(\gamma_i^{\circ})$$

$$\text{Se } \ln \gamma^{\circ} = A + B/T$$

$$\Delta G_{R \rightarrow h(X=1)}^{\circ} = B \cdot R + R \cdot T \cdot A$$

$$\Delta H_{R \rightarrow h(X=1)}^{\circ} = B \cdot R$$

$$\Delta S_{R \rightarrow h(X=1)}^{\circ} = -A \cdot R$$



ESCALA HENRIANA

$$i_{\text{raoultiano}} = i_{\text{henriano}}$$

Element, \dagger	$\gamma_i^0(1873)^*$	M (pure) = M(<i>i.d.</i> , <i>X</i> , liq.) $\Delta G(x)$, cal/g atom	M (pure) = M(<i>i.d.</i> , wt.-%, liq.) $\Delta G(\%)$, cal/g atom	Ref. and Notes
Ag (<i>l</i>)	200	19 700	19 700 - 10.46T	11, 2; from solubility data, regular solution is assumed.
Al (<i>l</i>)	0.029	-15 100 + 1.03T	-15 100 - 6.67T	19
B (<i>s</i>)	0.022	-15 600 + 0.71T	-15 600 - 5.15T	29; from solubility of BN, using values for nitrogen given below.
C (<i>gr</i>)	0.57	5 400 - 4.0T	5 400 - 10.1T	42, 2
Ca (<i>v</i>)	2240	- 9 430 + 20.3T	- 9 430 + 11.8T	20; from solubility data, regular solution is assumed.
Co (<i>l</i>)	1.07	240	240 - 9.26T	82, 2; regular solution is assumed.
Cr (<i>l</i>)	1.0	0	- 9.01T	87, 86, 88, 89; liquid Fe-Cr alloys ideal at low Cr concentration.
Cr (<i>s</i>)	1.14	4 600 - 2.19T	4 600 - 11.20T	
Cu (<i>l</i>)	8.6	8 000	8 000 - 9.41T	93, 2
1/2 H ₂ (<i>g</i>)	—	—	8 720 + 7.28T	95, 96, 2; $\Delta G^\circ(\text{ppm}) = 8,720 - 11.02T$
Mn (<i>l</i>)	1.3	976	976 - 9.12T	125, 126, 2
Mo (<i>l</i>)	1	0	- 10.23T	Ideal behaviour assumed.
Mo (<i>s</i>)	1.86	6 600 - 2.29T	6 600 - 12.52T	Ideal behaviour of liquid solution, transfer of standard state.
1/2 N ₂ (<i>g</i>)	—	—	860 + 5.71T	135
Nb (<i>l</i>)	1.0	0	- 10.2	See Mo above.
Nb (<i>s</i>)	1.4	5 500 - 2.3T	5 500 - 12.5	
Ni (<i>l</i>)	0.66	- 5 000 + 1.80T	- 5 000 - 7.42T	164, 2
1/2 O ₂ (<i>g</i>)	—	—	-28 000 - 0.69T	168
1/2 P ₂ (<i>g</i>)	—	—	-29 200 - 4.6T	218
Pb (<i>l</i>)	1400	50 800 - 12.7T	50 800 - 25.4T	21; calculated from data on solubility.
1/2 S ₂ (<i>g</i>)	—	—	-32 280 + 5.6T	72
Si (<i>l</i>)	0.0013	-31 430 + 3.64T	-31 430 - 4.12T	16, 243
Sn (<i>l</i>)	2.8	3 820	3 820 - 10.62T	244; regular solution assumed.
Ti (<i>l</i>)	0.037	-11,100	-11 000 - 8.85T	19; regular solution assumed.
Ti (<i>s</i>)	0.038	- 7 440 - 1.90T	- 7 440 - 10.75T	19
U (<i>l</i>)	0.027	-13 400	-13 400 - 12.0T	24; regular solution assumed.
V (<i>l</i>)	0.08	-10 100 + 0.37T	-10 100 - 8.6T	28
V (<i>s</i>)	0.1	- 4 950 - 1.93T	- 4 950 - 10.9T	
W (<i>l</i>)	1	0	- 11.5T	Assumed ideal liquid solution.
W (<i>s</i>)	1.2	+ 7 500 - 3.65T	+ 7 500 - 15.2T	
Zr (<i>l</i>)	0.037	-12 200	-12 200 - 10.13T	γ_{Zr}^0 assumed equal to γ_{Ti}^0 , and regular solution assumed.
Zr (<i>s</i>)	0.043	- 8 300 - 1.82T	- 8 300 - 11.95T	

$$* \gamma_i^0 = \lim_{X_i \rightarrow 0} a_i/X_i$$

† The letters in parentheses indicate the standard states used. All are of one atmosphere pressure.