

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

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

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

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

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

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

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



METMAT

ESCALA HENRIANA

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

m

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

1 cal = 4.18 J



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.

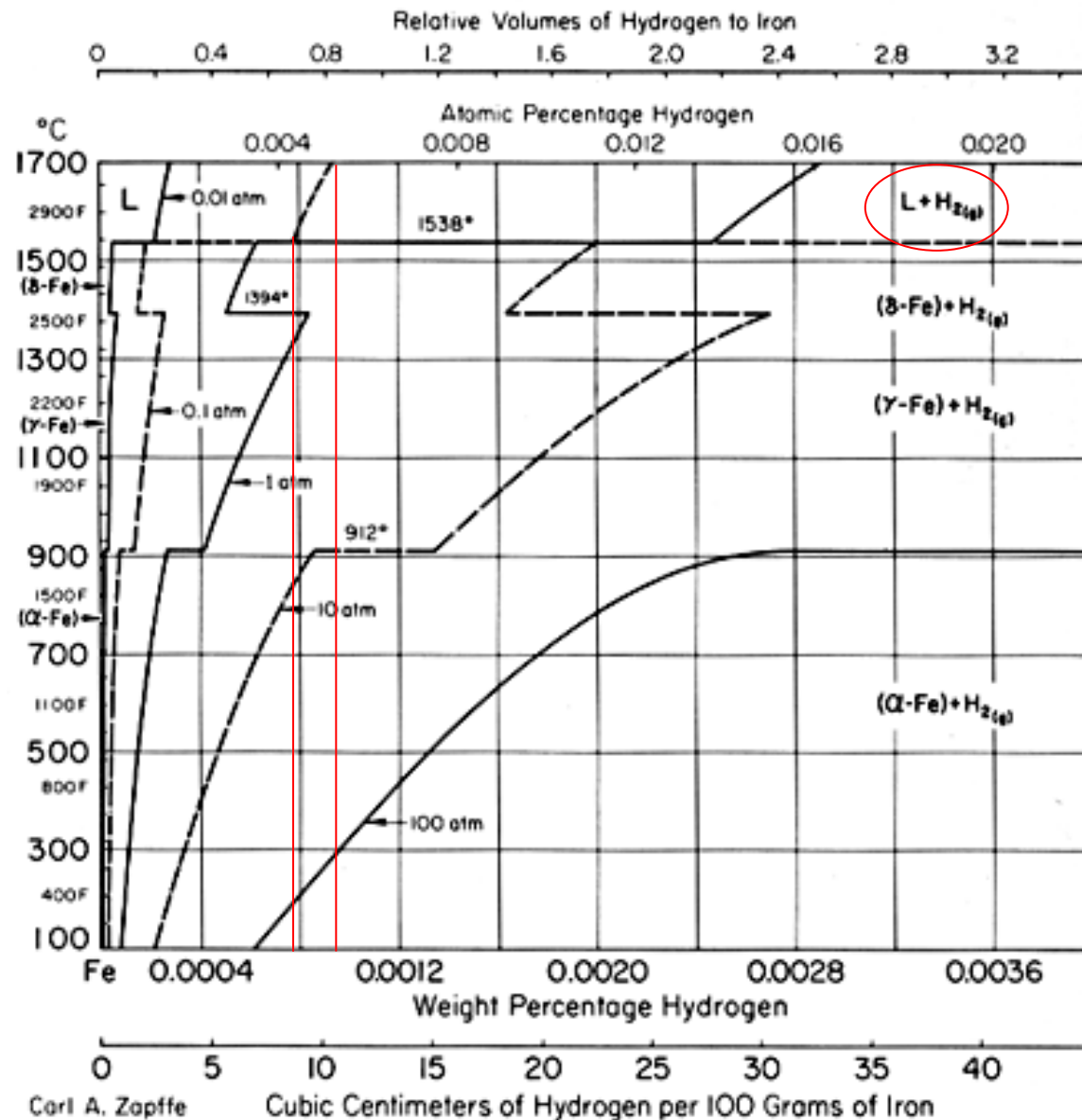
$$\{Si\} = \underline{Si} \quad \Delta G^\circ = -31430 - 4,12T(cal/mol)$$

$$\Delta G_{1873K}^o = -3,91 \times 10^4 cal/mol \quad K_{1873K} = \frac{h_{Si}}{a_{Si}} = \frac{1}{a_{Si}} = 3,7 \times 10^4$$

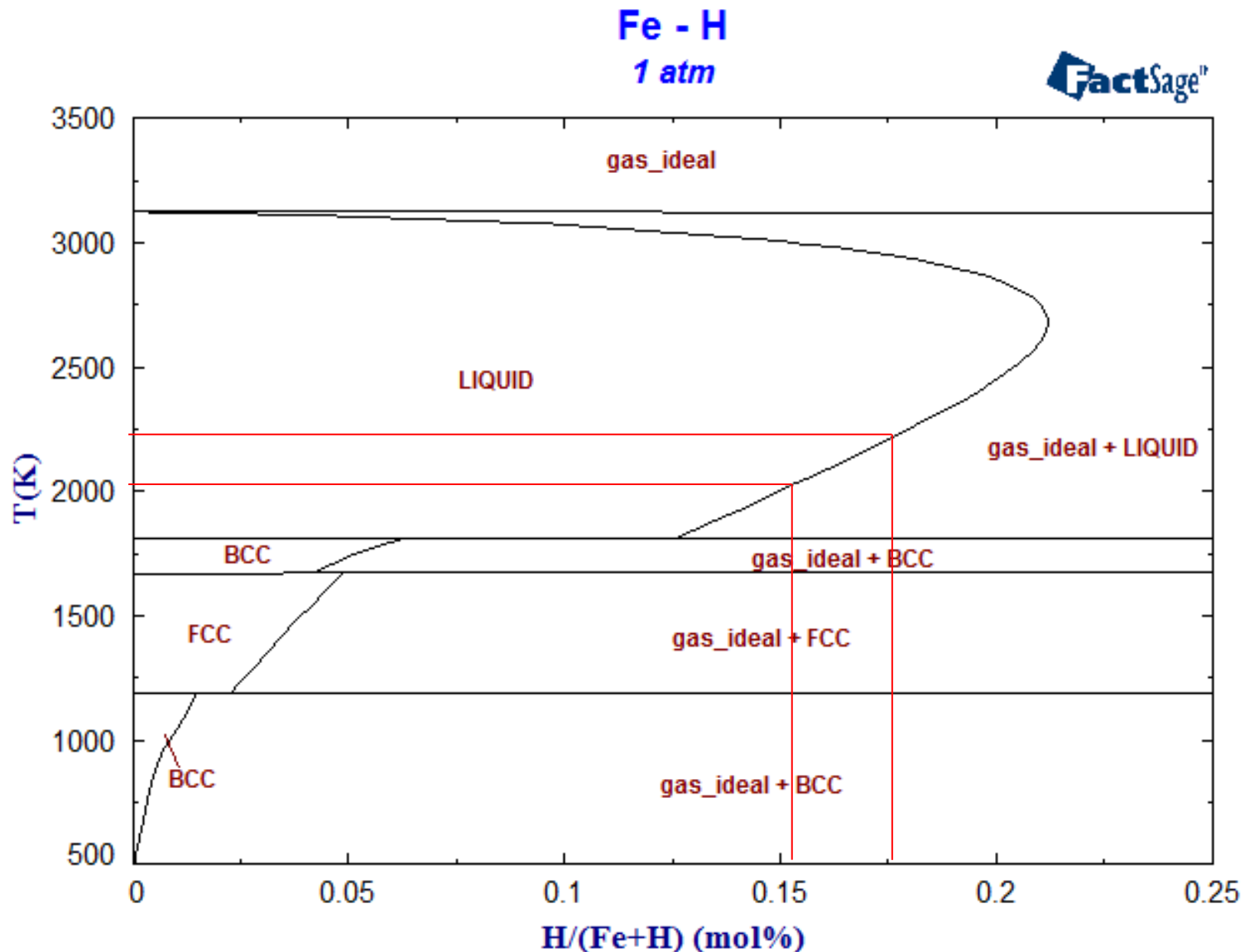
$$a_{Si} = 2,7 \times 10^{-5}$$

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

Conhecendo o limite de solubilidade do H no Fe líquido determine o ΔG° de dissolução do H no Fe. Faça as hipóteses necessárias.



Conhecendo o limite de solubilidade do H no Fe líquido determine o ΔG° de dissolução do H no Fe. Faça as hipóteses necessárias.



SOLUÇÃO

$$\frac{1}{2}(H_2) = \underline{H}$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln k = -R.T.\ln \frac{h_H}{p_{H_2}^{0,5}}$$

Para uma pressão de 1 atm e sendo válida a lei de Henry:

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln \%H$$

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

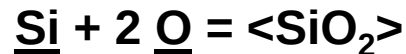
$$1538^\circ\text{C} \quad 25660,23 \quad \text{cal/mol} = \Delta H^\circ - 1811 \times \Delta S^\circ$$

$$1700^\circ\text{C} \quad 27493,86 \quad \text{cal/mol} = \Delta H^\circ - 1973 \times \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 5162 + 11,32T$$

$$\Delta G^\circ = 8720 + 7,28T$$

Si e O dissolvidos no aço reagem entre si formando SiO_2 puro sólido a 1600°C . Qual é o valor de ΔG° desta reação? Supondo válida a LH para o Si e O, qual é o %O em equilíbrio com 0,5% Si?



reações e valores tabelados

		$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$		
		$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	ΔG°
		kJ mol^{-1}	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\pm \text{kJ}$
(a)	$\langle \text{Si} \rangle = \{\text{Si}\}$	-49.3	30.0	2
(b)	$\{\text{Si}\} + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = (\text{SiO})$	154.7	-52.5	12
(c)	$\langle \text{Si} \rangle + (\text{O}_2) = \langle \text{SiO}_2 \rangle$	902.3	172.9	12
(d)	$\{\text{Si}\} + (\text{O}_2) = \langle \text{SiO}_2 \rangle$	952.5	202.8	12

$$\{\text{Si}\} + (\text{O}_2) = \langle \text{SiO}_2 \rangle \dots\dots\dots \Delta G^\circ = - 952500 + 202,8T \text{ Joules}$$

$$\{\text{Si}\} = \underline{\text{Si}} \dots\dots\dots \Delta G^\circ = - 131500 - 17,24T \text{ Joules} \quad \times (-1)$$

$$\frac{1}{2} (\text{O}_2) = \underline{\text{O}} \dots\dots\dots \Delta G^\circ = - 115750 - 4,63T \text{ Joules} \quad \times (-2)$$

$$\underline{\text{Si}} + 2 \underline{\text{O}} = \langle \text{SiO}_2 \rangle \dots\dots\dots \Delta G^\circ = - 589500 + 229,3T \text{ Joules}$$



Componente	Estado de referência	Escala de atividade a usar
<u>Si</u>	Dissolvido no Fe líquido a 1%	henriana
<u>O</u>	Dissolvido no Fe líquido a 1%	henriana
SiO ₂	Puro sólido	raoultiana

$$K = \frac{a_{<SiO_2>}}{h_{Si} \cdot h_O^2} = \frac{1}{\%Si \cdot \%O^2} = \frac{1}{0,5 \cdot \%O^2} = 2,93 \times 10^4$$

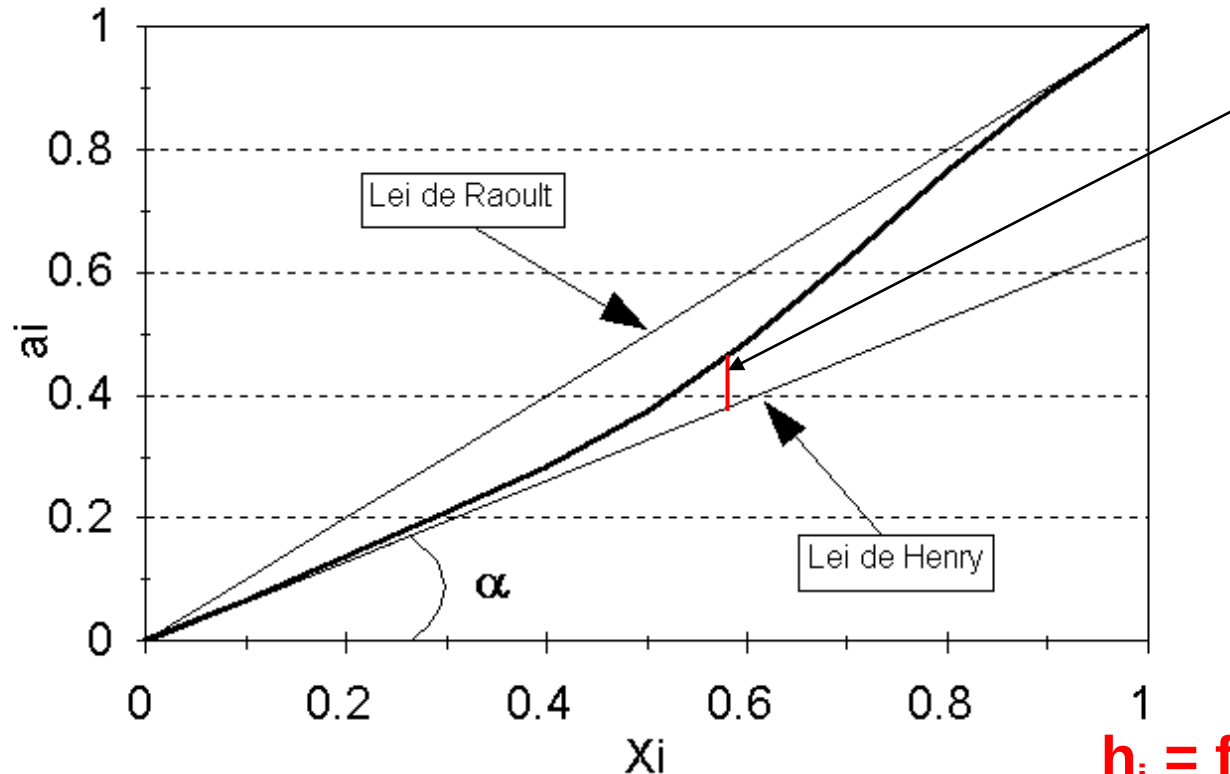
$$\%O = 8,26 \times 10^{-3} \% = 83 \text{ ppm}$$

Para casa

Num processo de cementação utilizou-se uma atmosfera contendo 30%CO, 30%CO₂ e N₂ a 900°C. Determinar o teor de C da superfície da peça sabendo que o teor de C inicial era de 0,05%. [89]

ATIVIDADE HENRIANA

Fora do Intervalo de validade



$$h_i = f_i \cdot \%i$$

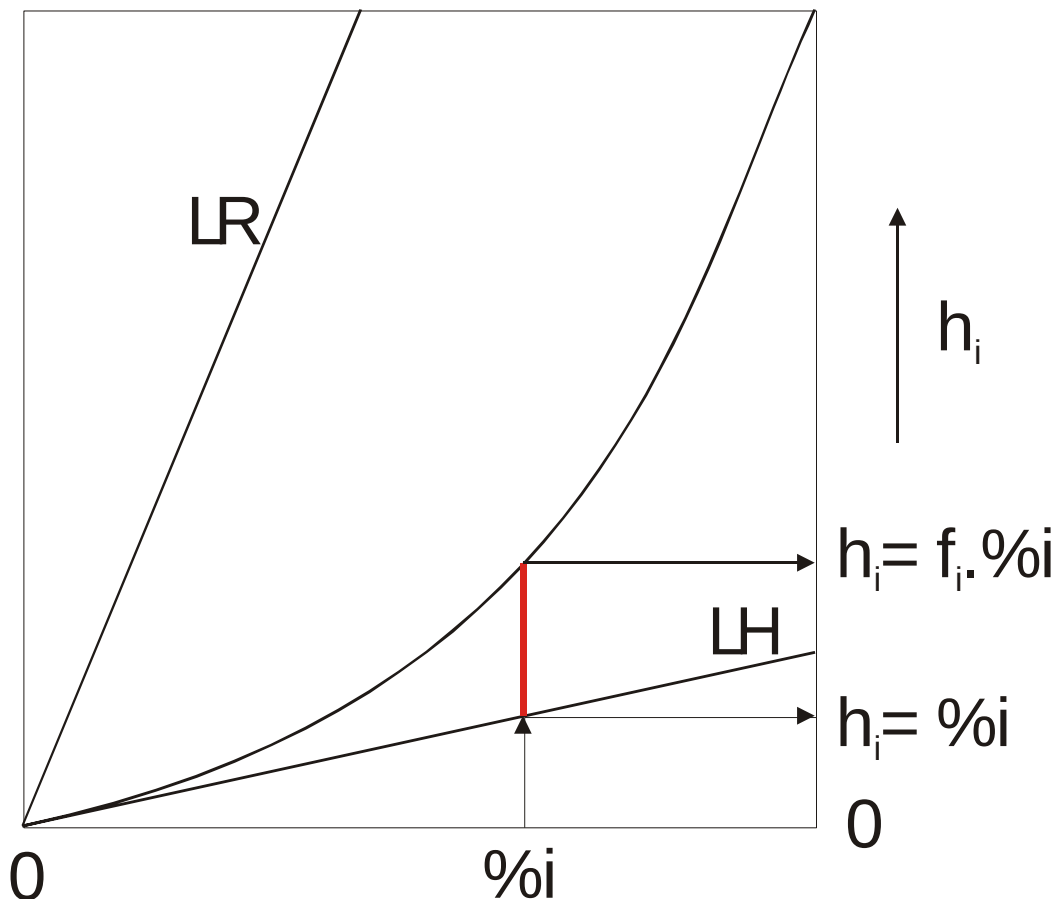
$$a'_i = \gamma'_i \cdot X_i$$

f_i = coeficiente de atividade henriano

γ'_i = coeficiente de atividade henriano

ATIVIDADE HENRIANA

Fora do Intervalo de validade

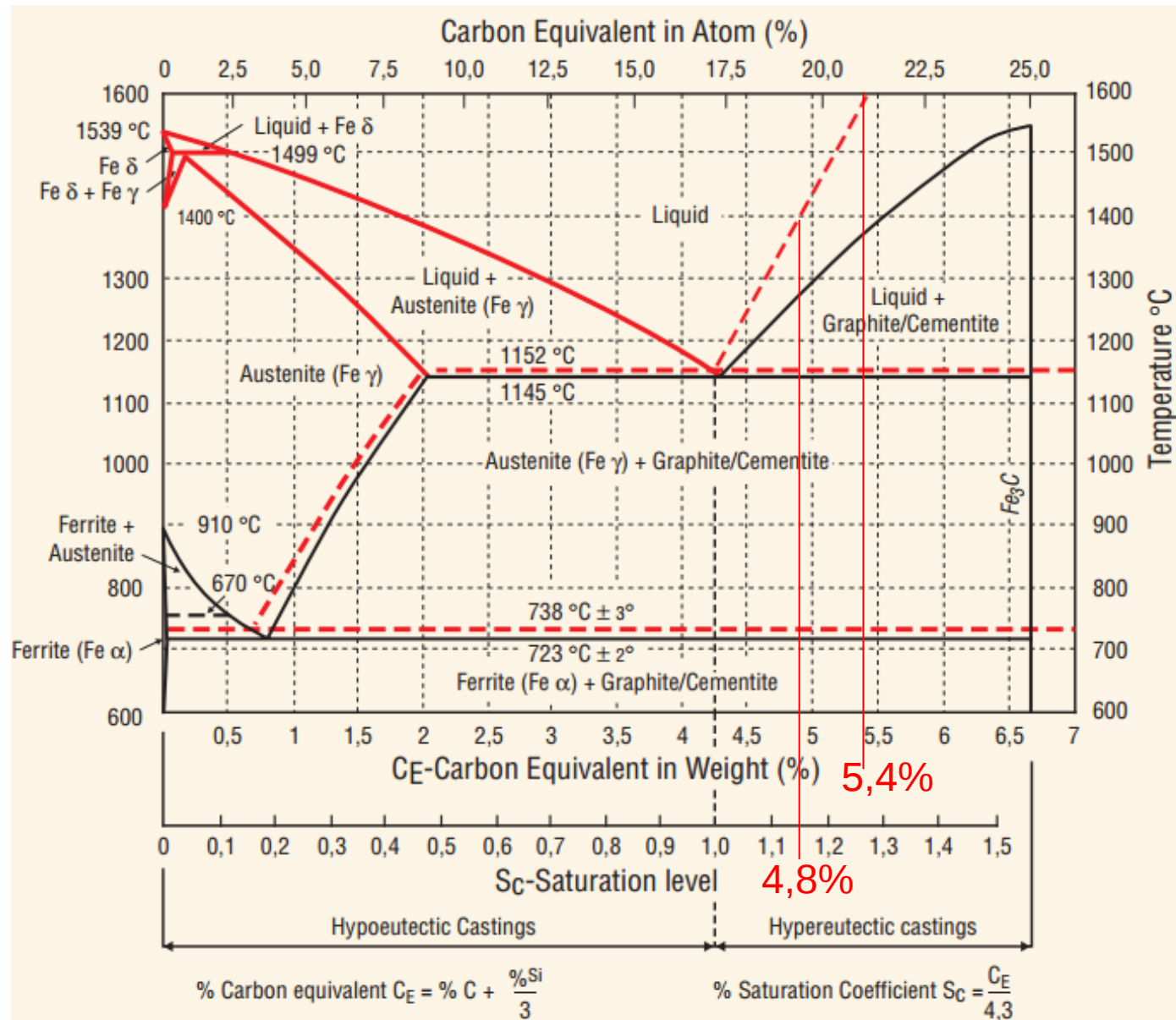


f_i é modelado por uma série de potências de Taylor

$$\log f_i = e_i^i \%i + r_i^i \%i^2$$

Coeficientes de interação henrianos (tabelados)

Conhecendo o limite de solubilidade do C no Fe líquido determine o ΔG° de dissolução do C no Fe. Dados: $e_C^C = \frac{158}{T} + 0,0581$.



SOLUÇÃO

$$\langle C \rangle = \underline{C}$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln k = -R.T.\ln \frac{h_C}{a_C}$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln(f_C \%C)$$

$$\log f_C = e_C^\underline{C} . \%C$$

T(°C)	$e_C^\underline{C}$	f_C	h_C
1400	0,153	5,425	26,04
1600	0,142	5,845	31,56

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

1400°C	-10835,841	cal/mol = $\Delta H^\circ - 1673 \times \Delta S^\circ$
1600°C	-12847,085	cal/mol = $\Delta H^\circ - 1873 \times \Delta S^\circ$

$$\Delta G^\circ = 5988,22 - 10,056T$$

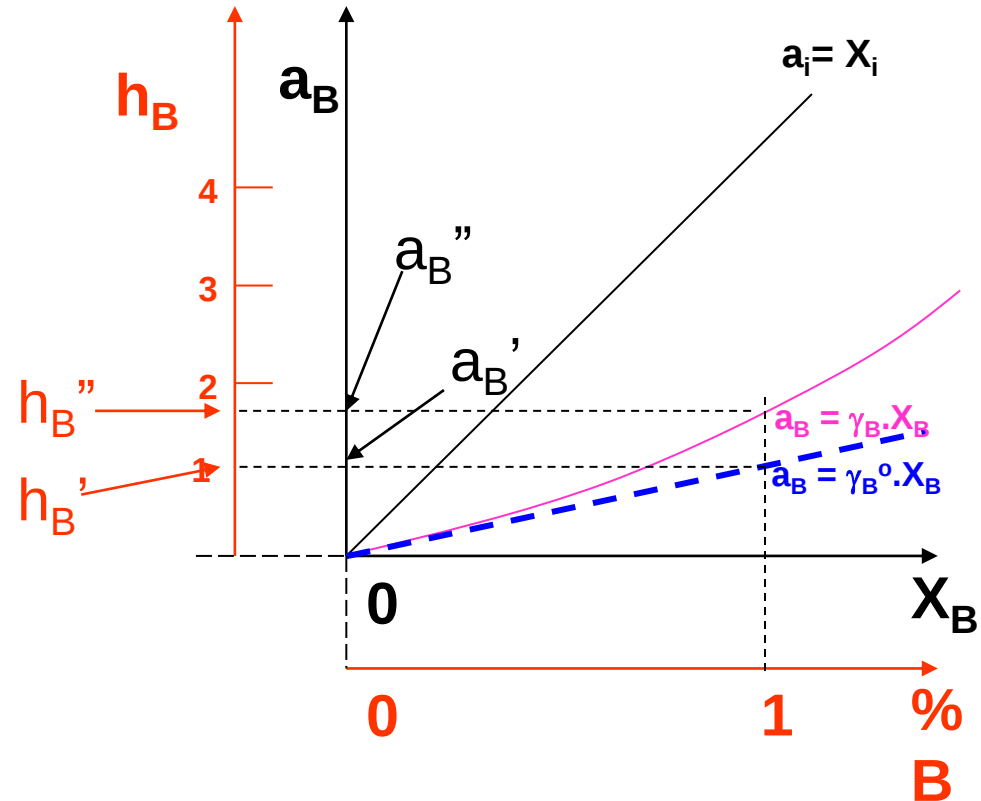
$$\Delta G^\circ = 5400 - 10,1T$$

Conversão de escalas de atividade

geometricamente, $\frac{a'_B}{a''_B} = \frac{h'_B}{h''_B}$

$$\frac{\gamma^0 \cdot X_B}{\gamma \cdot X_B} = \frac{1 \cdot \%B}{f_B \cdot \%B}$$

$$f_B = \frac{\gamma_B}{\gamma_B^0}$$



Sistemas Multicomponentes

- Soluções **Binárias** Diluídas

- $a_i = f(x_i)$

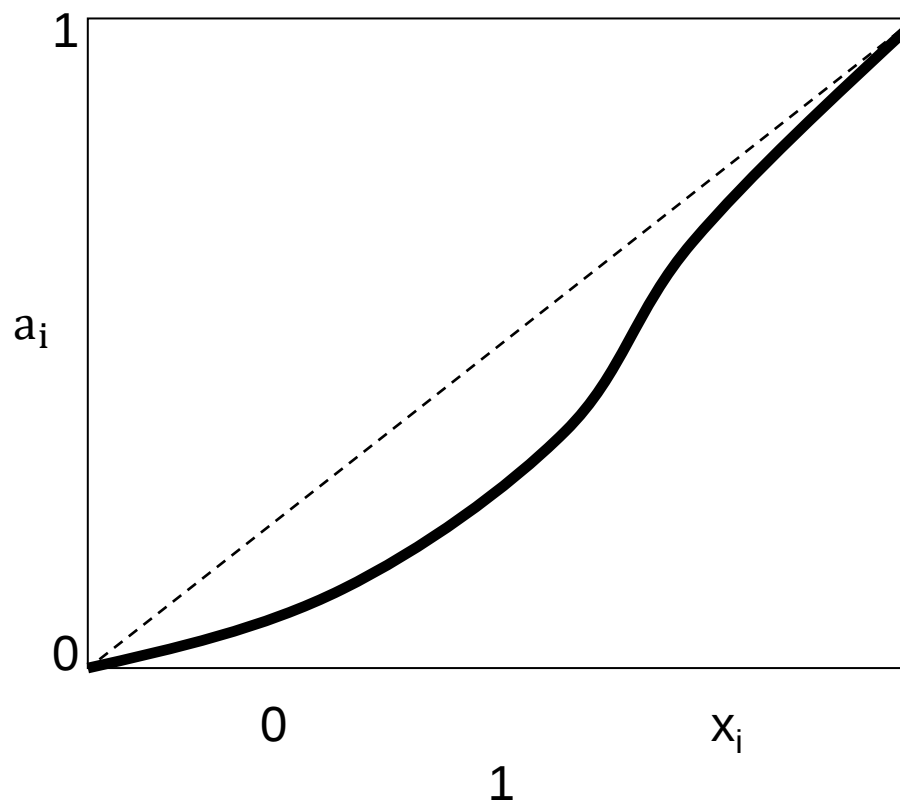
OU

- $\gamma_i = f(x_i)$

- $h_i = f(\%i)$

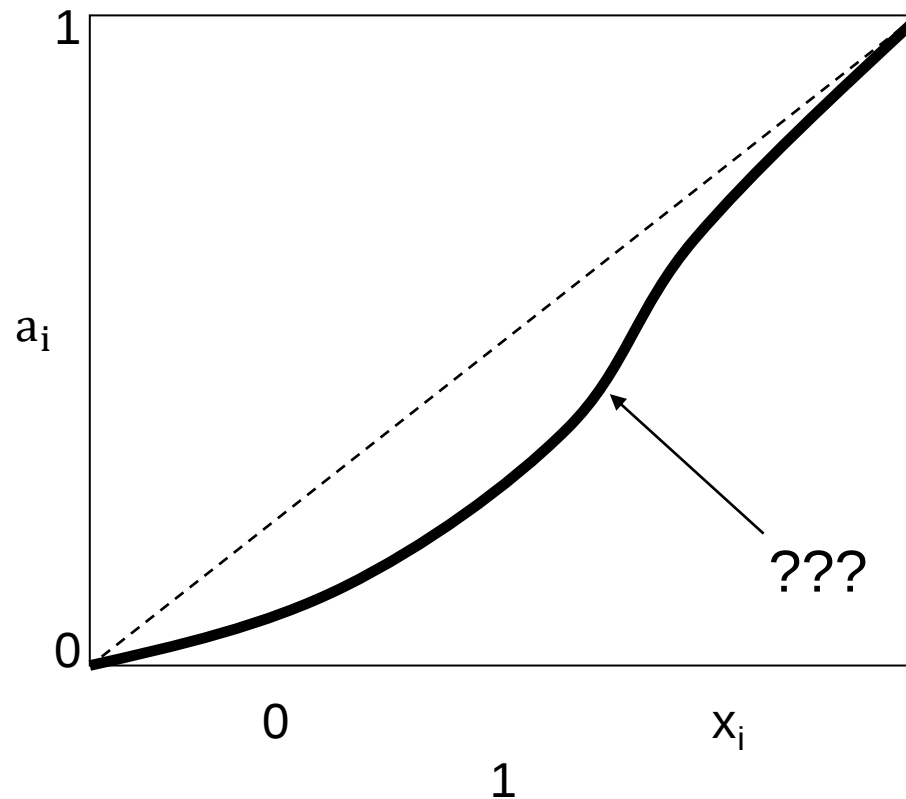
OU

- $f_i = f(\%i)$

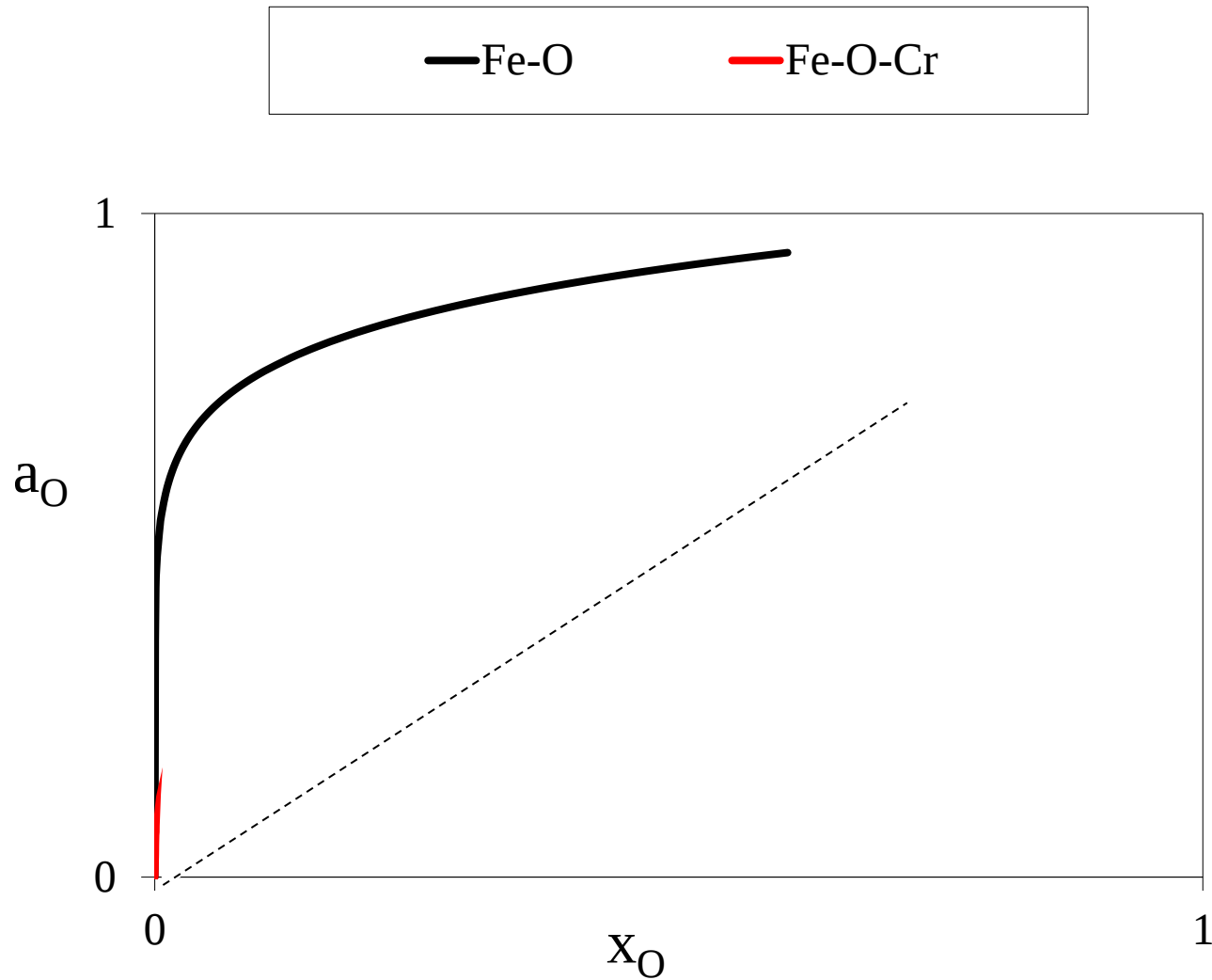


Sistemas Multicomponentes

- Exemplo:
 - Fe-C-S-P-Mn-Si
- $a_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$
OU
- $\gamma_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$
- A introdução de um novo soluto, modifica a energia de **ligação** entre os componentes, ou seja, gera soluções com diferentes ΔH_m
 - Altera os desvios...
 - Altera γ_C



Sistemas Multicomponentes



Sistemas Multicomponentes

- Medida experimental:
 - determinar experimentalmente as atividades de cada **soluto** na presença de todas as combinações possíveis de **tipos de solutos, concentrações, temperatura e pressão** é uma tarefa impossível, pois o número de experimentos é infinito...
 - por isso, poucos dados experimentais estão disponíveis para soluções diluídas contendo mais de três solutos...

Sistemas Multicomponentes

- Wagner, Carl*
 - Estudou o efeito dos **demaís solutos** sobre um determinado **soluto**.
 - Para isso, utilizou a matematização do **coeficiente de atividade**.
 - Para o **solvente A**, que contém os **solutos B, C, D, E...** qual é o **efeito dos solutos C, D, E...** sobre **B**
 - Identificou as funções:

$$\gamma_B = f(x_B, x_C, x_D, x_E...)$$

e

$$f_B = f(\%B, \%C, \%D, \%E...)$$

Sistemas Multicomponentes

- Procedimento de Wagner:
 - Desenvolvimento em Série de Taylor* da função **$\ln \gamma_B$ ou $\log f_B$** para um Sistema Multicomponente, A-B-C-D-E-...
- Resulta:

**Referências:*

1. GASKELL, D.R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, 1973, p.439-464.
2. ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*, 1974, p.378-382.

Flávio Beneduce

PMT3206

$$\ln \gamma_B (x_B, x_C, x_D, x_E \dots) =$$

$$\ln \gamma_B^o + x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} +$$

Constante – Lei de Henry – Termo de ordem zero

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} +$$

Desvio da Lei de Henry – Termo de 1ª. ordem

Efeitos de C, D e E sobre B – 1ª. ordem

$$\frac{1}{2} x_B^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B^2} +$$

Termo de 2ª. ordem do Desvio da Lei de Henry

$$x_B x_C \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_C} + x_B x_D \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_D} + x_B x_E \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_E} + \dots$$

Termos de 2ª. ordem dos Efeitos de C, D e E sobre B

$$\ln \gamma_B (x_B, x_C, x_D, x_E \dots) =$$

$$\ln \gamma_B^o +$$

Constante – Lei de Henry – Termo de ordem zero

$$x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} +$$

Desvio da Lei de Henry – Termo de 1ª. ordem

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} +$$

Efeitos de C, D e E sobre B – 1ª. ordem

$$\frac{1}{2} x_B^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B^2} +$$

$\cong 0$ - Desprezível

$$x_B x_C \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_C} + x_B x_D \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_D} + x_B x_E \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_E} + \dots$$

$\cong 0$ - Desprezível

$$\ln \gamma_B (x_B, x_C, x_D, x_E \dots) =$$

Constante – Lei de Henry – Termo de ordem zero

$$\ln \gamma_B^o + x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} +$$

Desvio da Lei de Henry – Termo de 1ª. ordem

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} +$$

Efeitos de C, D e E sobre B – 1ª. ordem

$$\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_i} = \varepsilon_B^i$$

Parâmetro de Interação de "i" sobre "B".

Para um sistema A-B-C-D-E-...

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^o + x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} + x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E}$$

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^o + x_B \varepsilon_B^B + x_C \varepsilon_B^C + x_D \varepsilon_B^D + x_E \varepsilon_B^E$$

Esta expressão fornece a função *Coeficiente de Atividade* através dos *Parâmetros de Interação* dos demais solutos sobre o soluto de interesse ponderados pela composição química do sistema.

Experimentalmente, basta a determinação dos **Parâmetros de Interação** em função da temperatura e do solvente.



$$\begin{aligned} \ln \gamma_B(X_B, X_C, X_D, X_E \dots) = \\ = \ln \gamma_B^0 + \\ + X_B \cdot \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_B} + X_C \cdot \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_C} + X_D \cdot \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_D} + X_E \cdot \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_E} + \dots \\ + \frac{1}{2} \cdot X_B^2 \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial X_B^2} + \\ + X_B \cdot X_C \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial X_B \cdot \partial X_C} + X_B \cdot X_D \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial X_B \cdot \partial X_D} + X_B \cdot X_E \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial X_B \cdot \partial X_E} + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \ln \gamma_B(X_B, X_C, X_D, X_E \dots) = \\
 & = \ln \gamma_B^0 + \\
 & + X_B \cdot \varepsilon_B^B + X_C \cdot \varepsilon_B^C + X_D \cdot \varepsilon_B^D + X_E \cdot \varepsilon_B^E + \dots \\
 & + X_B^2 \cdot \rho_B^B + \\
 & + X_B \cdot X_C \cdot \rho_B^{B,C} + X_B \cdot X_D \cdot \rho_B^{B,D} + X_B \cdot X_E \cdot \rho_B^{B,E} + \dots
 \end{aligned}$$