

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

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 valor de γ° do Si;
2. A solução Fe-Si pode ser considerada regular? Por que?
3. 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



$$a_i = \frac{p_i}{p_i^o}$$

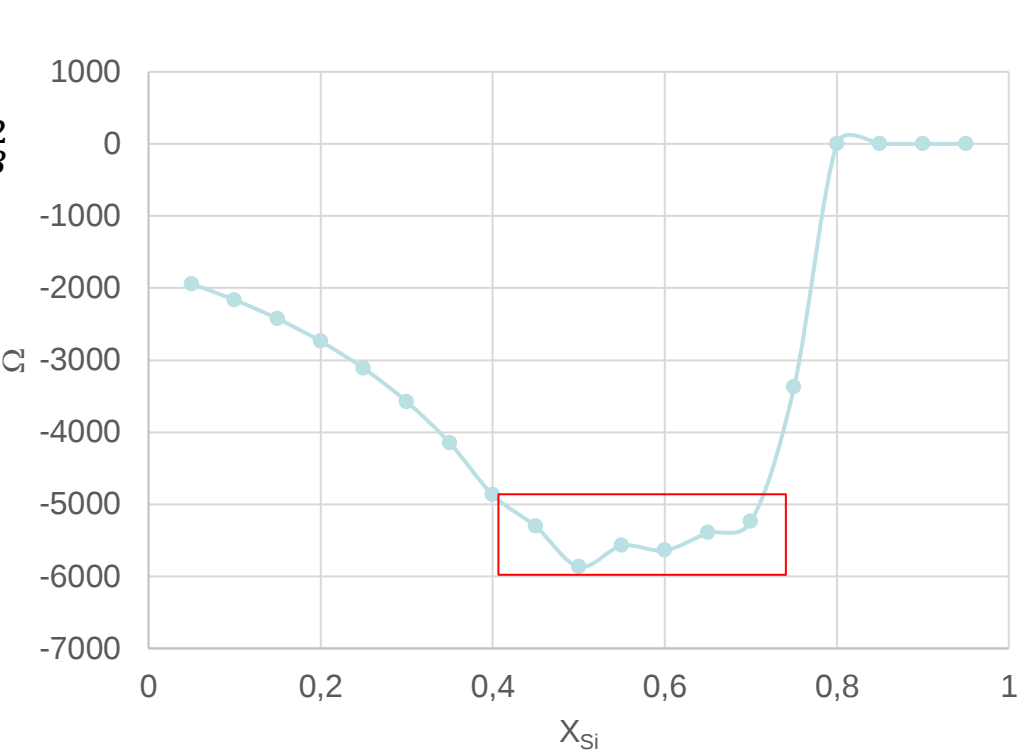
$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

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

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
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	

-5504

média



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

$$\gamma_{Si} = \exp\left(\frac{\Omega}{R \cdot T} \cdot X_{Fe}^2\right) = \exp\left(\frac{(-5504)}{1,987 \times 1473} \times 0,4^2\right) \Rightarrow$$

$$\gamma_{Si} = 0,740 \Rightarrow a_{Si} = 0,740 \times 0,6 = 0,444$$

Integração da Equação de Gibbs-Duhem

Integração da Equação de Gibbs-Duhem

$$\sum X_i \cdot d\bar{Z}_i = 0$$

Para uma solução binária A-B: $X_A \cdot d\bar{Z}_A + X_B \cdot d\bar{Z}_B = 0$

Rearranjando:
$$d\bar{Z}_B = -\frac{X_A}{X_B} \cdot d\bar{Z}_A$$

Integrando:
$$\int_{X_B=1}^{X_B} d\bar{Z}_B = (\bar{Z}_B)_{X_B} - (\bar{Z}_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d\bar{Z}_A$$

Equação de Gibbs-Duhem

$$(\overline{Z}_B)_{X_B} - (\overline{Z}_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d\overline{Z}_A$$

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

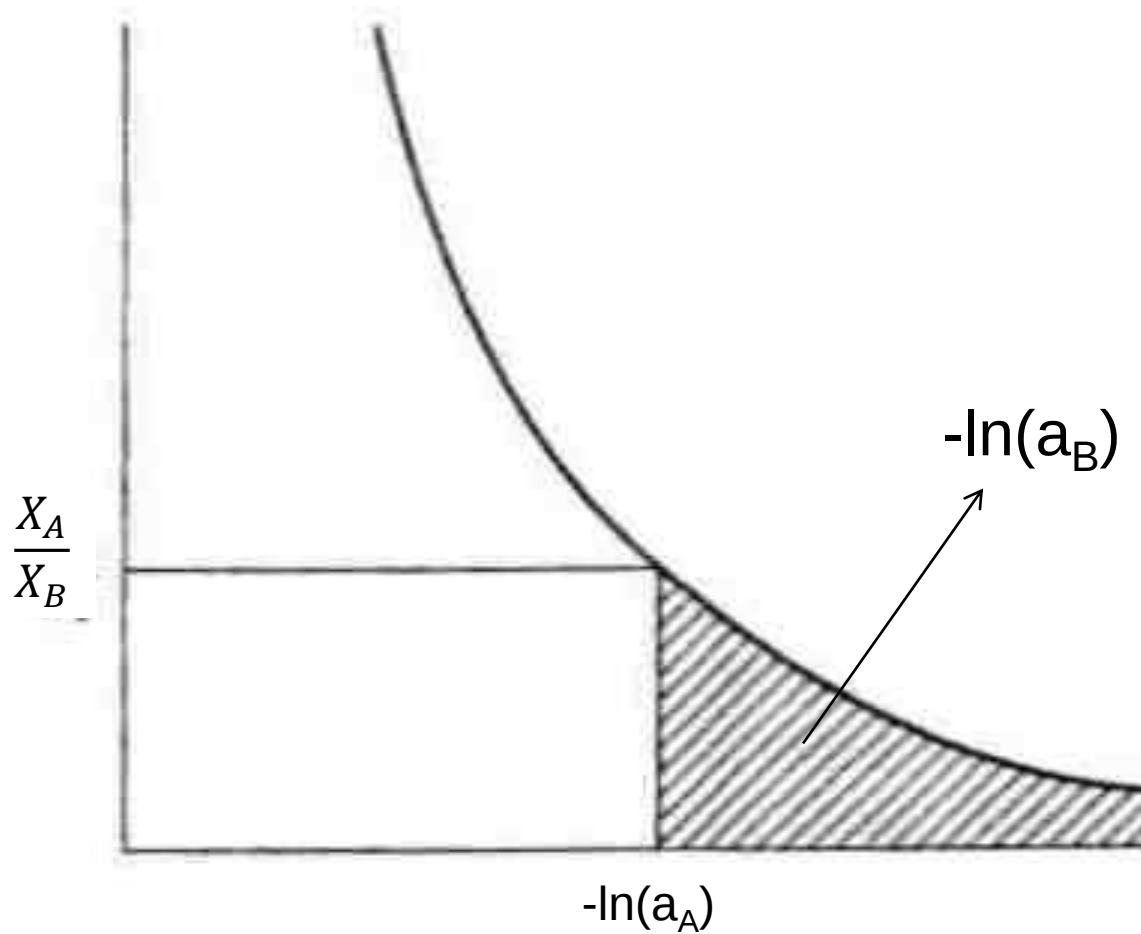
$$d\overline{G}_i = RT d \ln a_i$$

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

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

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

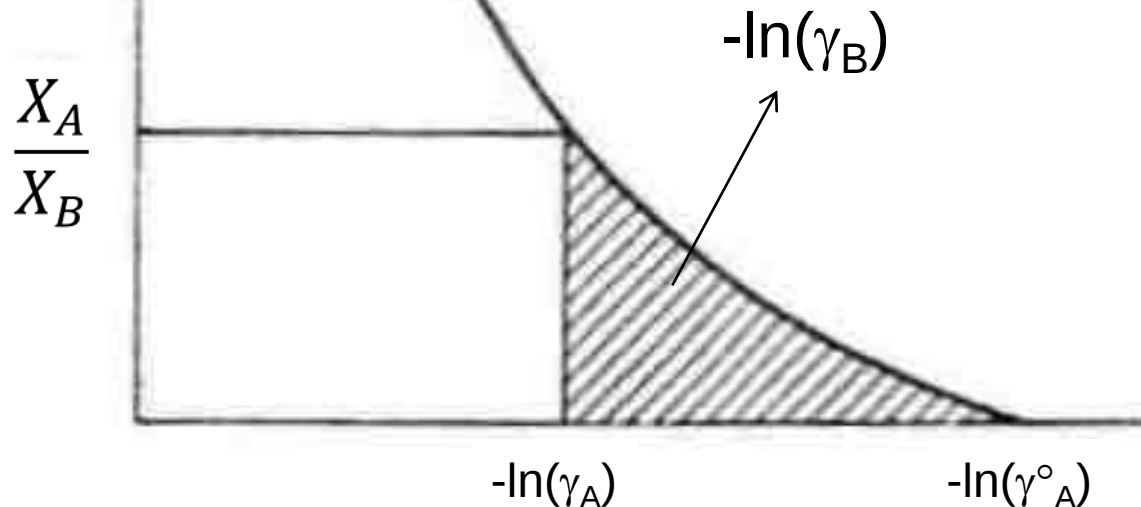
Equação de Gibbs-Duhem



Equação de Gibbs-Duhem

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

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



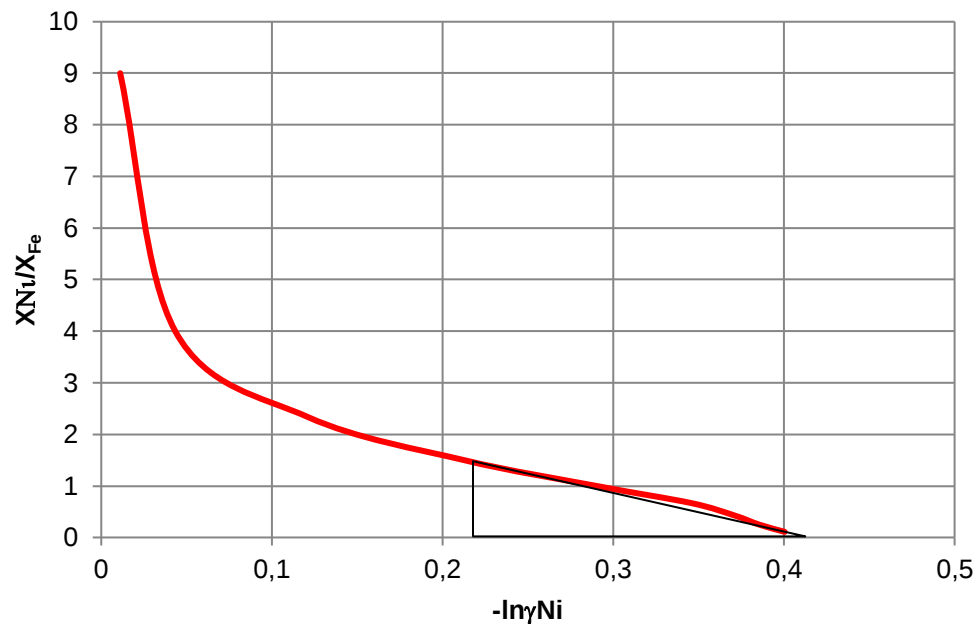


As atividades do Ni nas ligas Fe-Ni líquidas a 1600°C foram determinadas e estão apresentadas na tabela a seguir. Determine a atividade do Fe para $X_{\text{Fe}}=0,4$.

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 $X_{\text{Fe}}=0,4$ e $X_{\text{Fe}}=0,6$.

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	
$-\ln\gamma_{\text{Ni}}$	0	0,01	0,04	0,12	0,21	0,29	0,35	0,37	0,39	0,4	
$X_{\text{Ni}}/X_{\text{Fe}}$		9	4	2,33	1,5	1	0,67	0,43	0,25	0,11	0



$$A = (0,41 - 0,21) \cdot 1,5 \cdot 0,5 = 0,15$$

Portanto

$$-\ln\gamma_{\text{Fe}} = 0,15 \text{ e } \gamma_{\text{Fe}} = 0,861$$

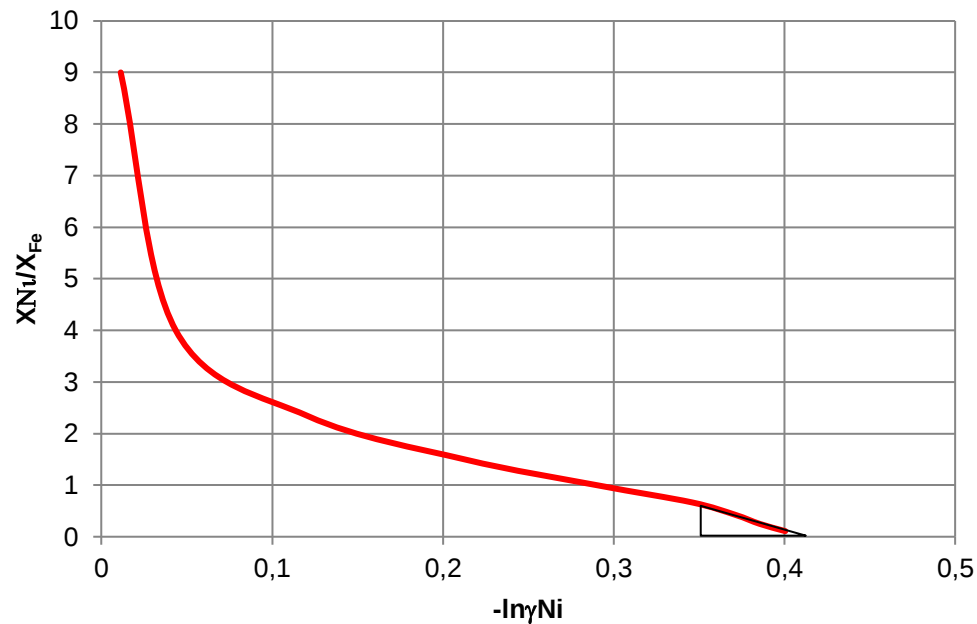
Consequentemente:

$$a_{\text{Fe}} = 0,861 \cdot 0,4 = 0,344$$



METMAT

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	0



$$A = (0,41 - 0,35) \cdot 0,67 \cdot 0,5 = 0,158$$

Portanto, $-\ln\gamma_{Fe} = 0,158$ e $\gamma_{Fe} = 0,98$

Consequentemente: $a_{Fe} = 0,98 \cdot 0,6 = 0,59$

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:[112]

X_{PbS}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$P_{\text{PbS}}(\text{atm} \cdot 10^{-4})$	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 $X_{\text{MS}} = 0,2$ com referência ao MS sólido puro