METMAT

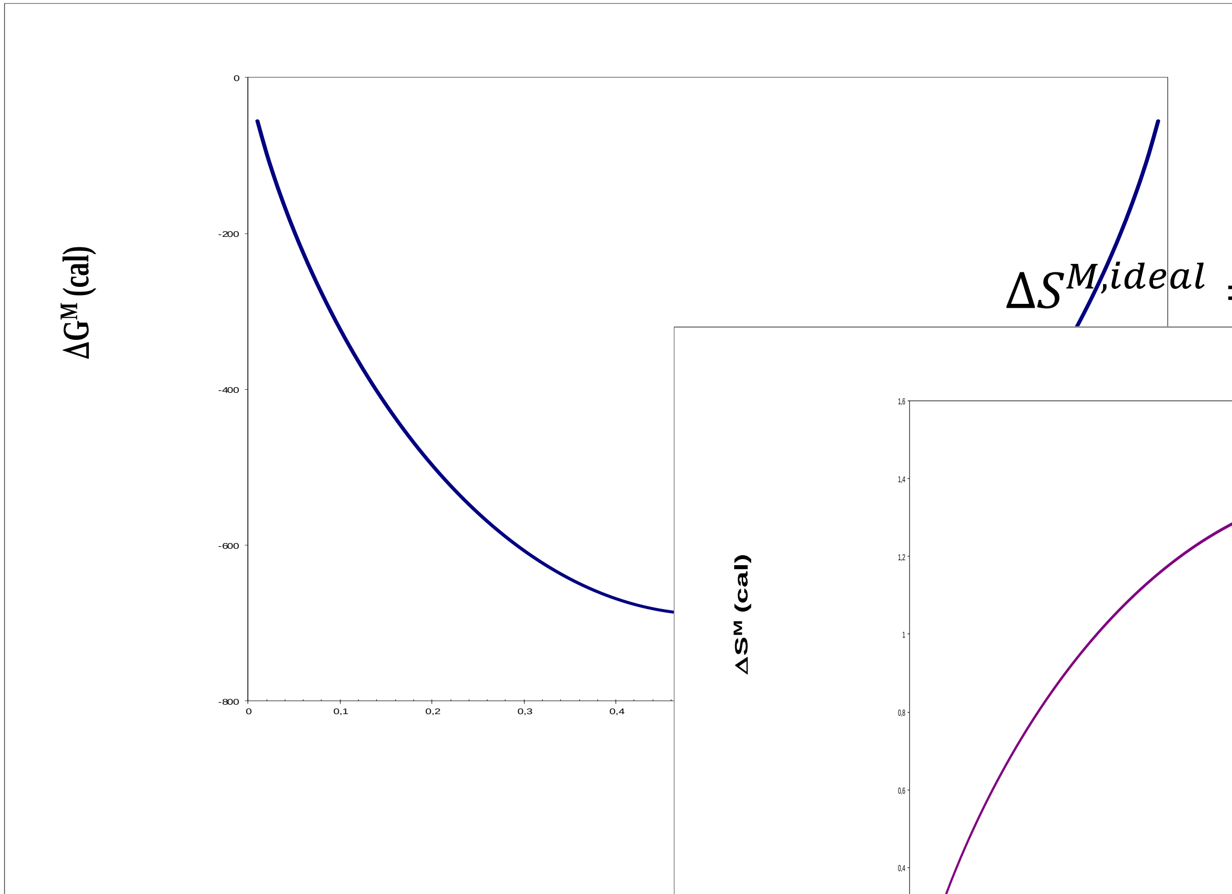
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

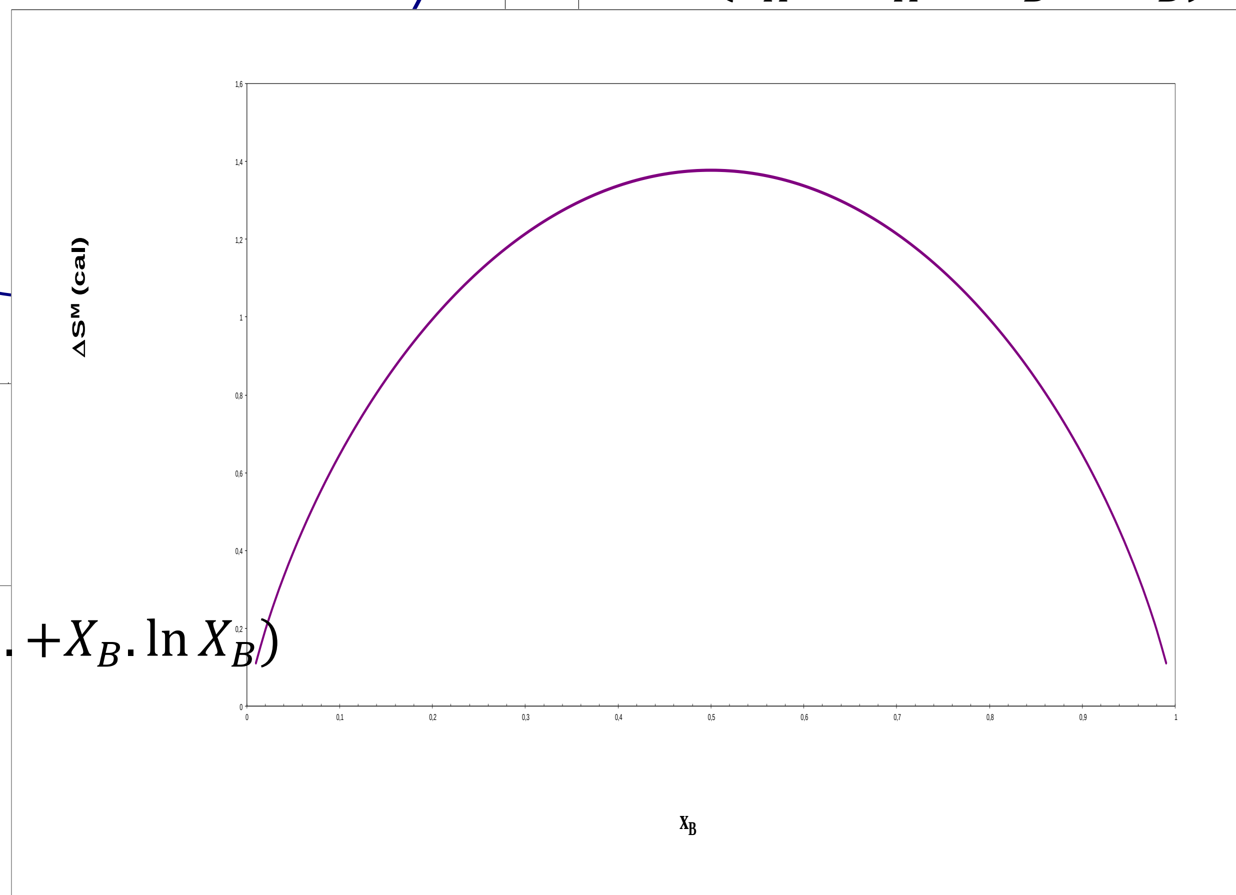
Flávio Beneduce
beneduce@usp.br

Solução Ideal

T=500K

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



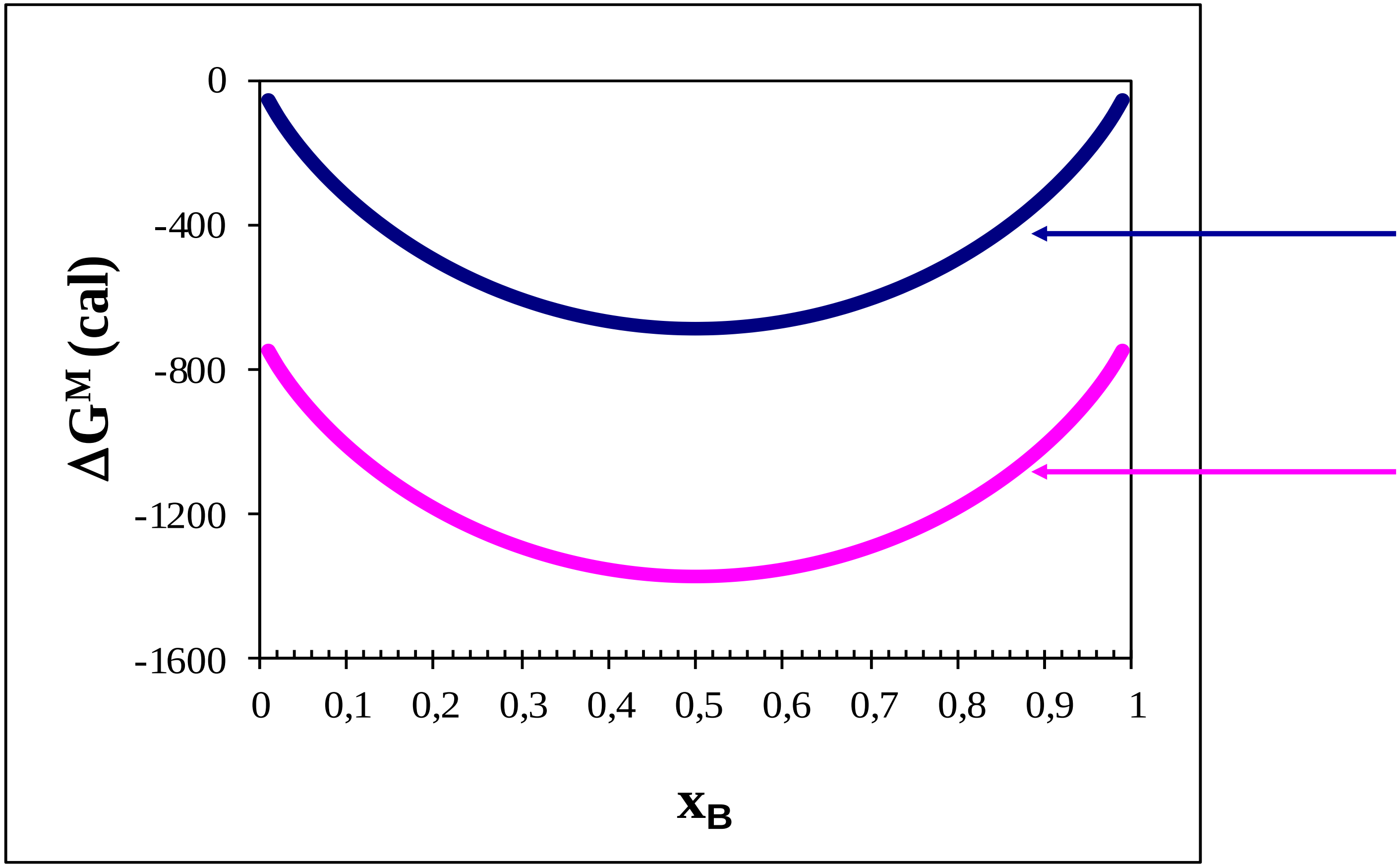


$$\Delta G^{M,ideal} = R.T.(X_A.\ln X_A.+X_B.\ln X_B)$$

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

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

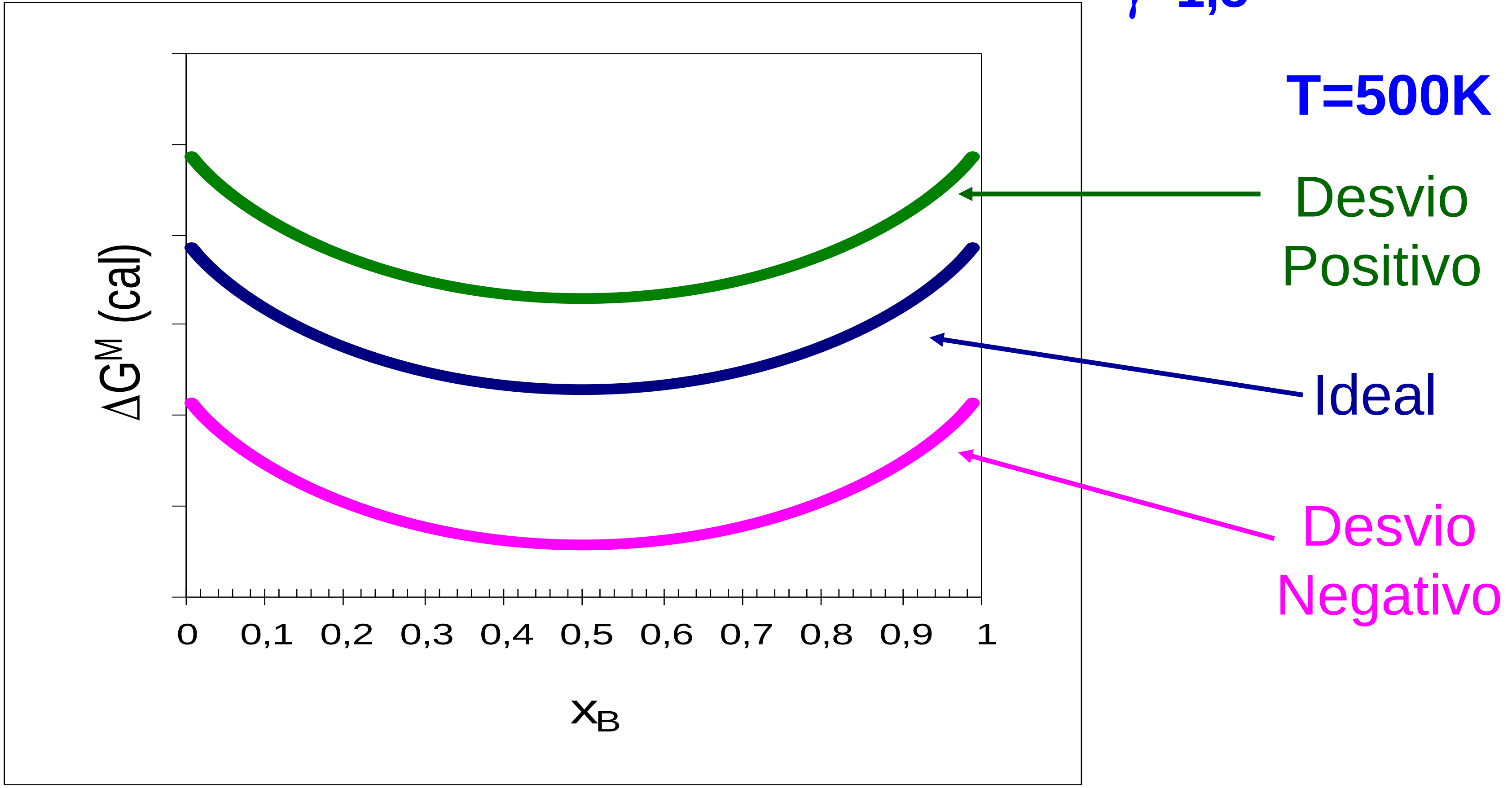
T=500K



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

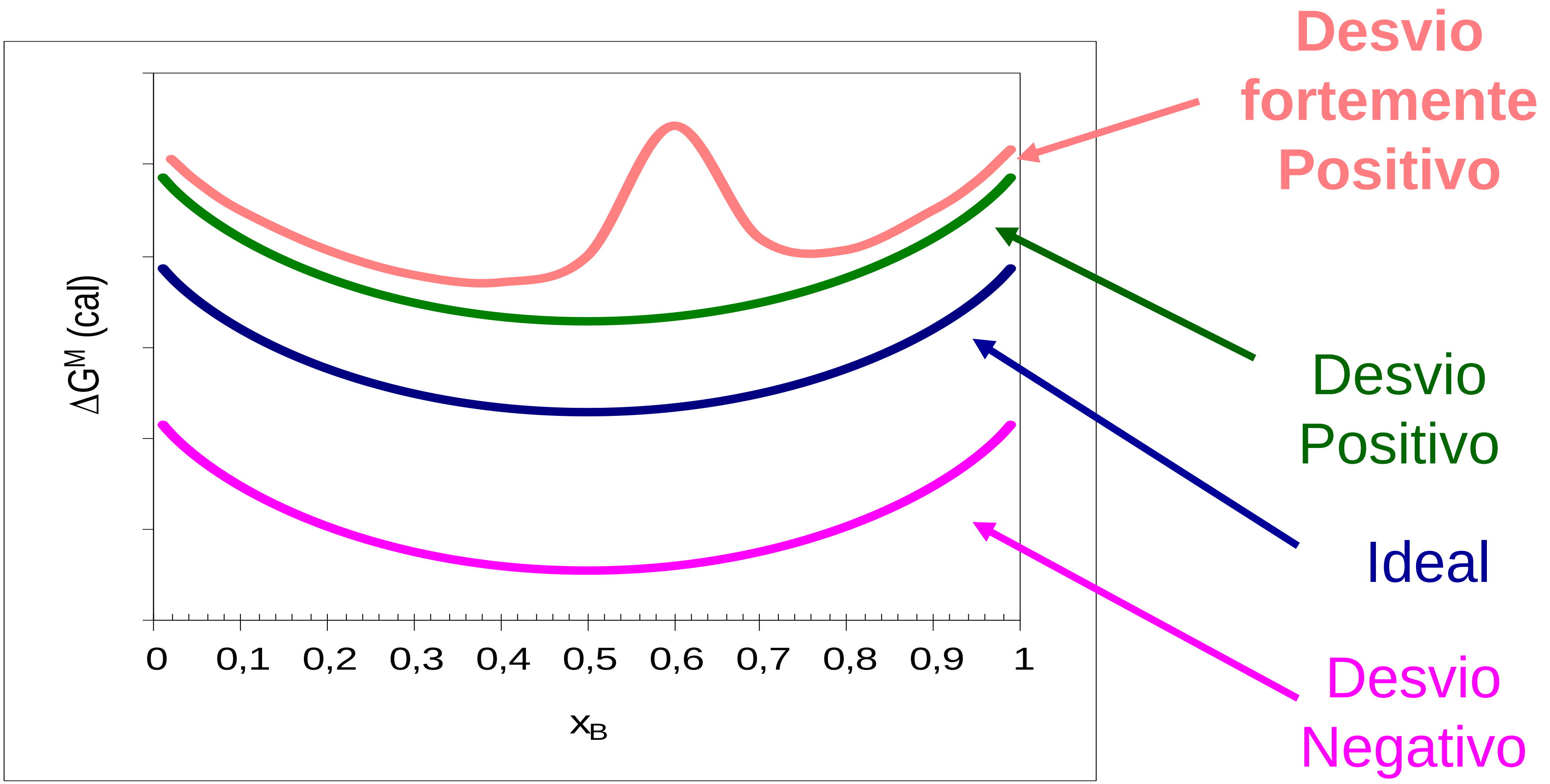
Solução
Não-Ideal: Desvio Positivo
γ=1,5

T=500K



Solução
Não-Ideal: Desvio Positivo

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



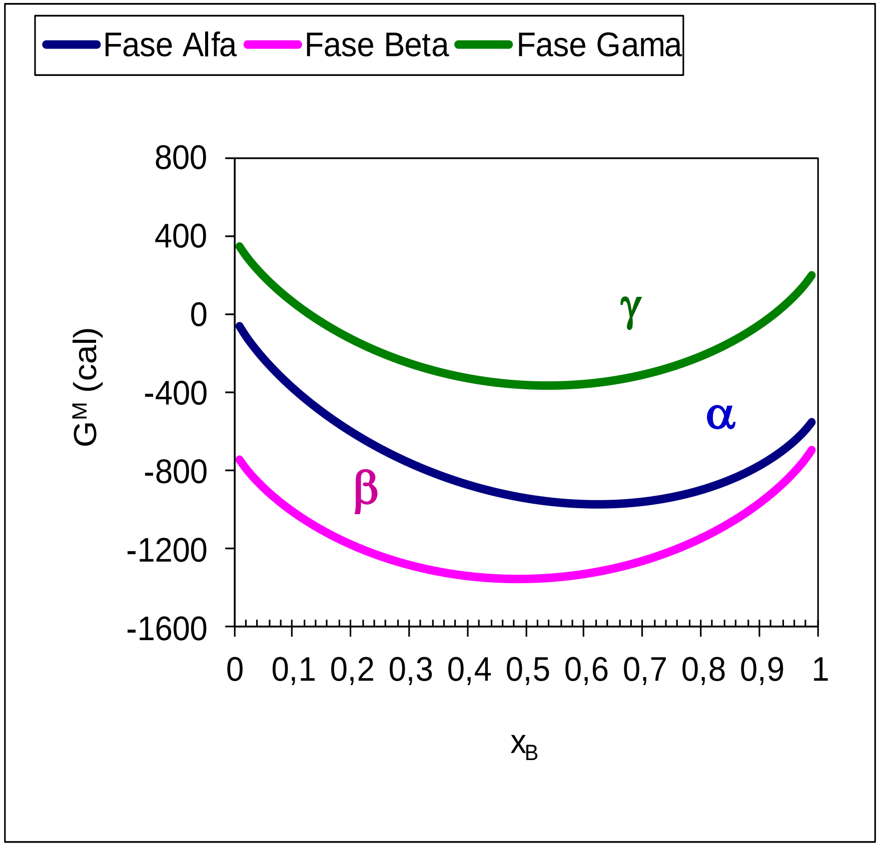
O mesmo raciocínio pode ser feito para os valores de $\mathbf{G^{M,fase}}$

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

IDEAL - $G^{fase} = X_A.G_A^0 + X_B.G_B^0 + R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B)$

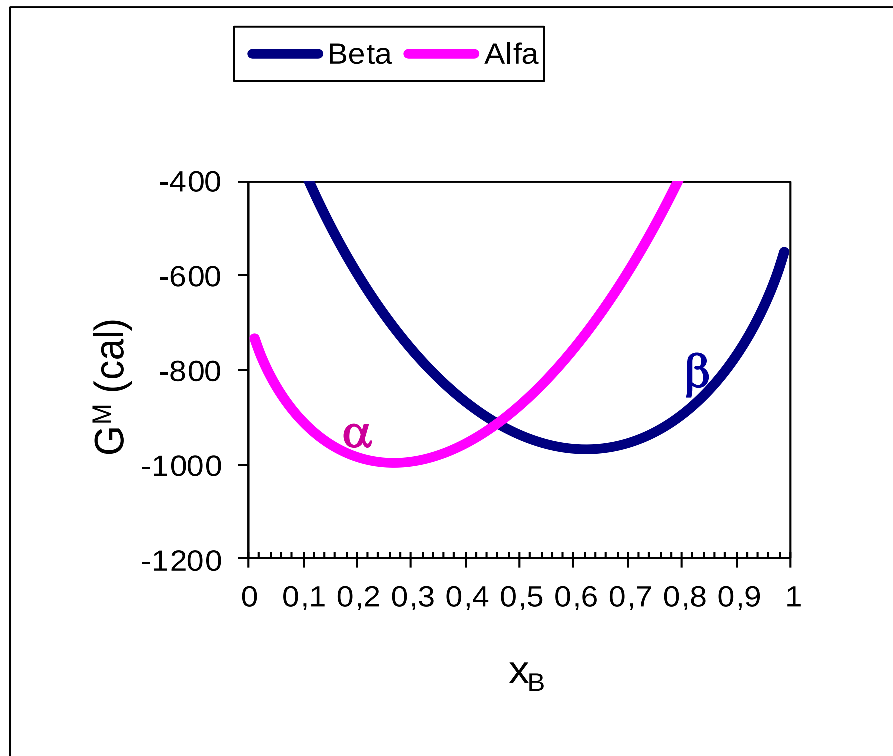
REAL – $G^{fase} = X_A.G_A^0 + X_B.G_B^0 + R.T.(X_A.\ln a_A + X_B.\ln a_B)$

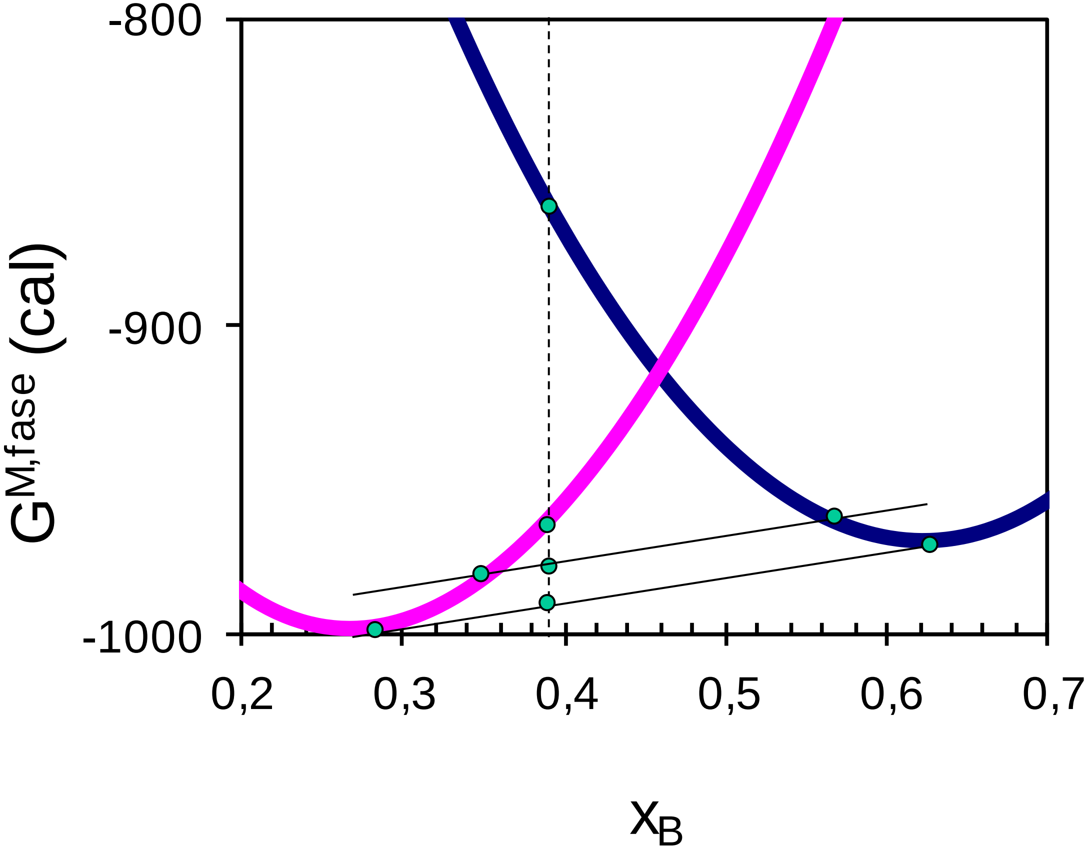
REGULAR - $G^{fase} = X_A.G_A^0 + X_B.G_B^0 + R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B) + \Omega.X_A.X_B$


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

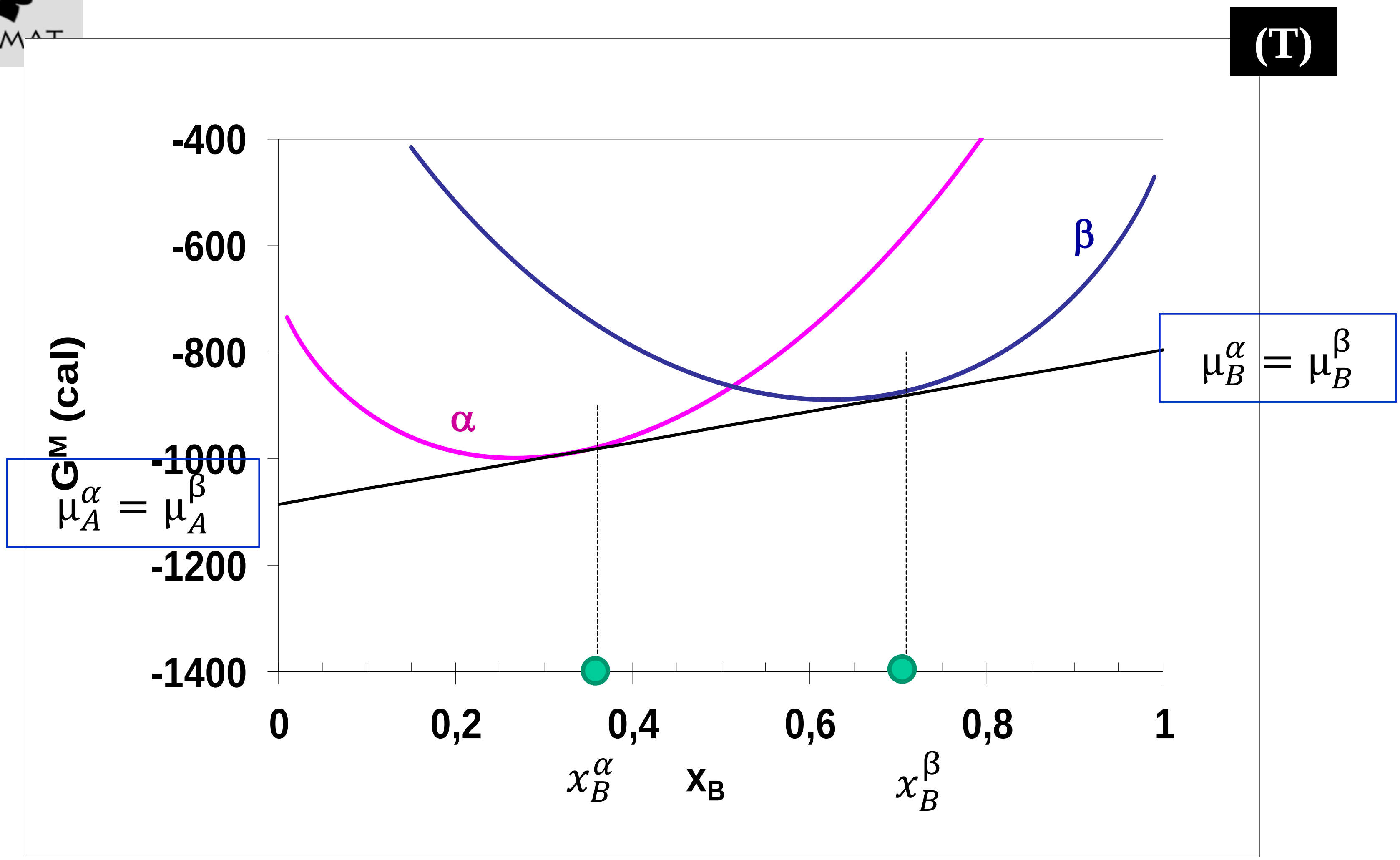
T1

T2

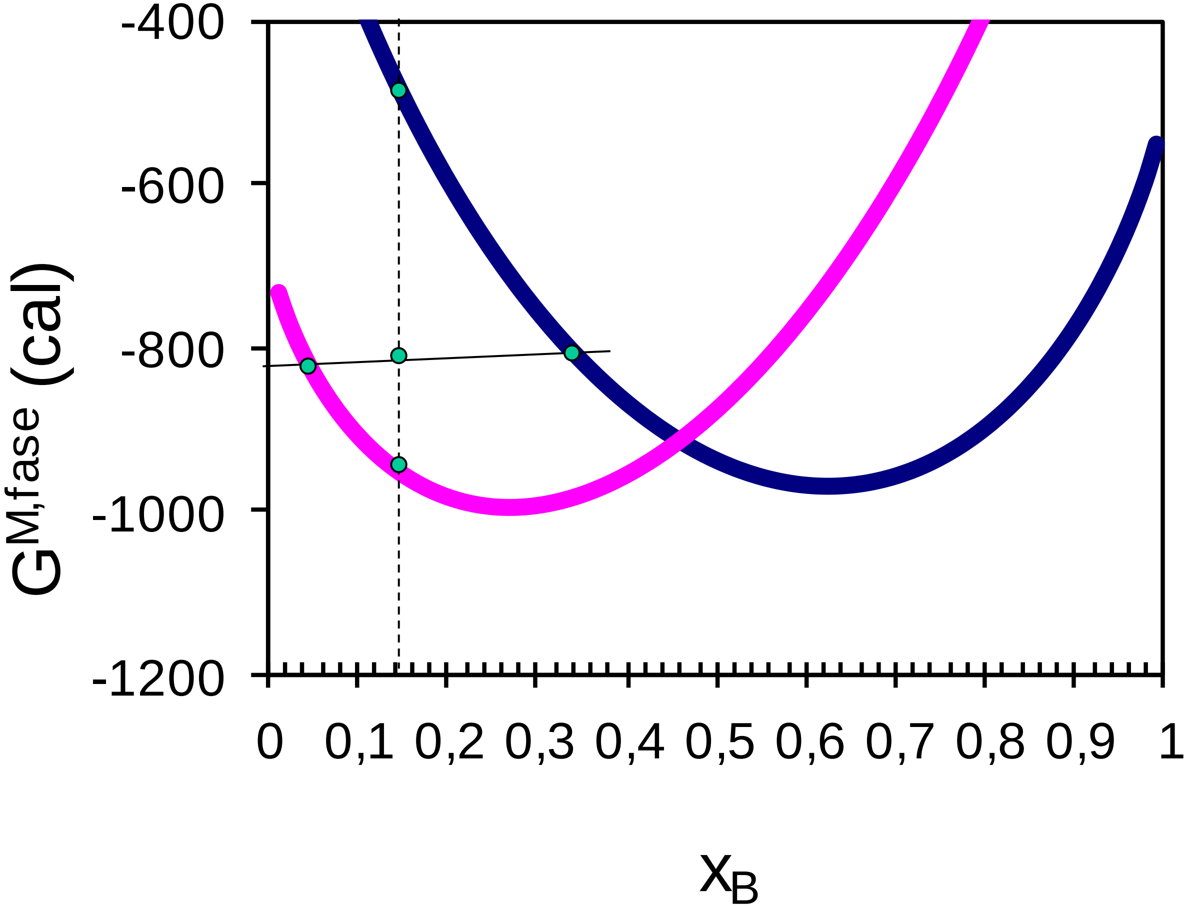

Beta
Alfa
-400
-600
-800
-1000
-1200
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
β
α
G^M (cal)
x_B



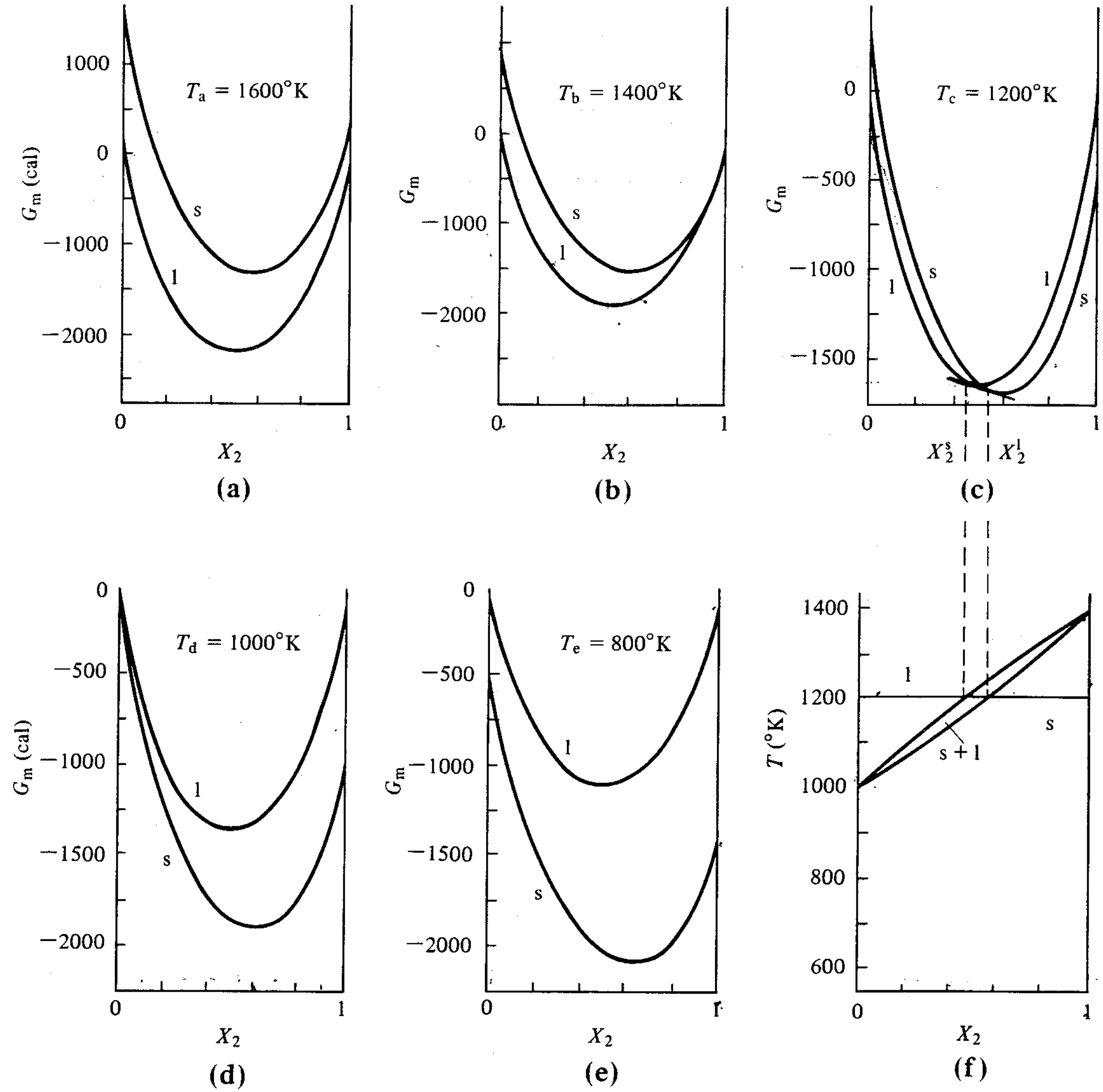
1. α seria mais estável
2. MM α+β é mais estável
3. MM α+β com os mesmos μ



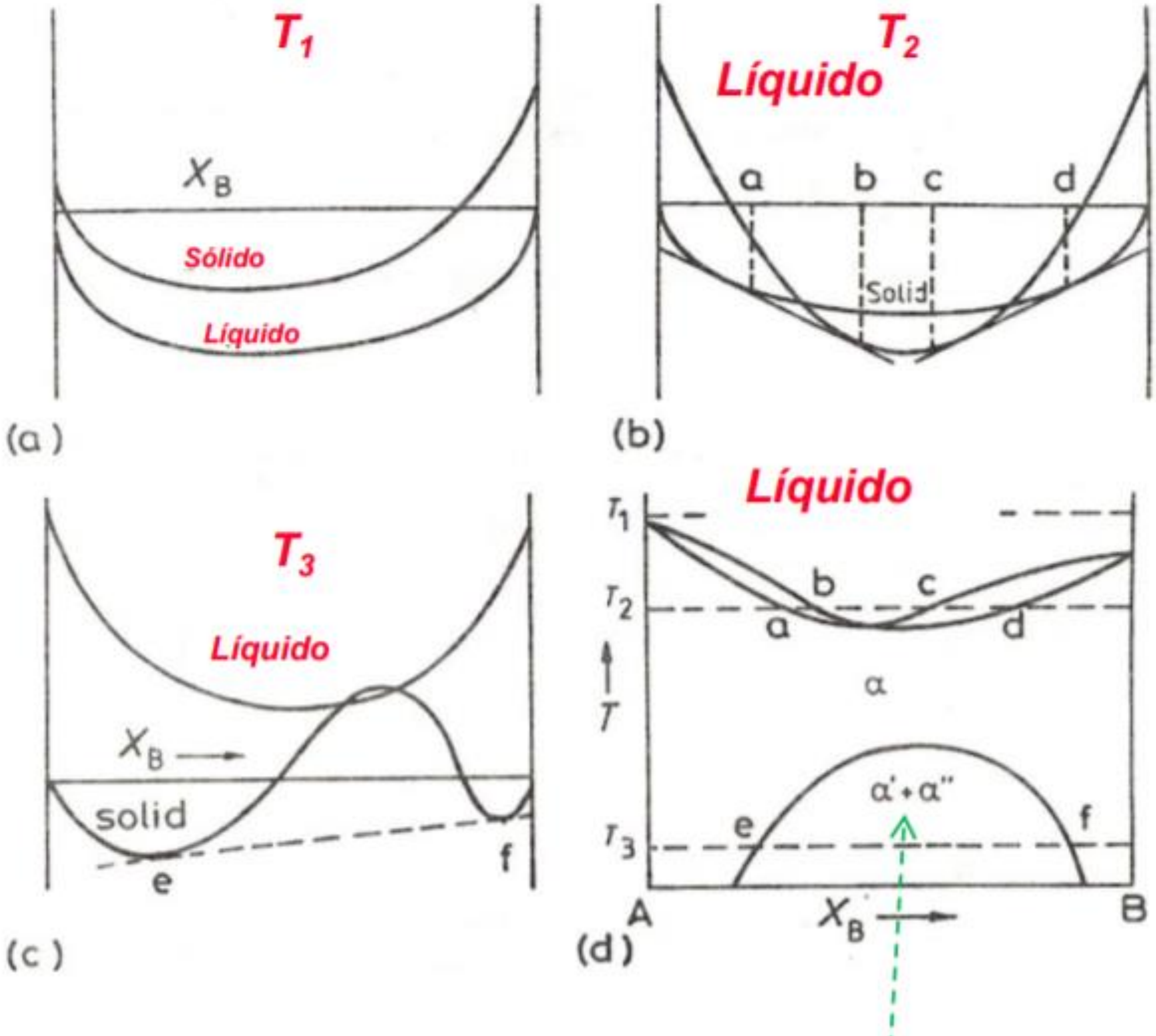
(T)
-400
-600
-800
-1000
-1200
-1400
G^M (cal)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
x_B
α
β
$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$
$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$
x_B^α
x_B^β

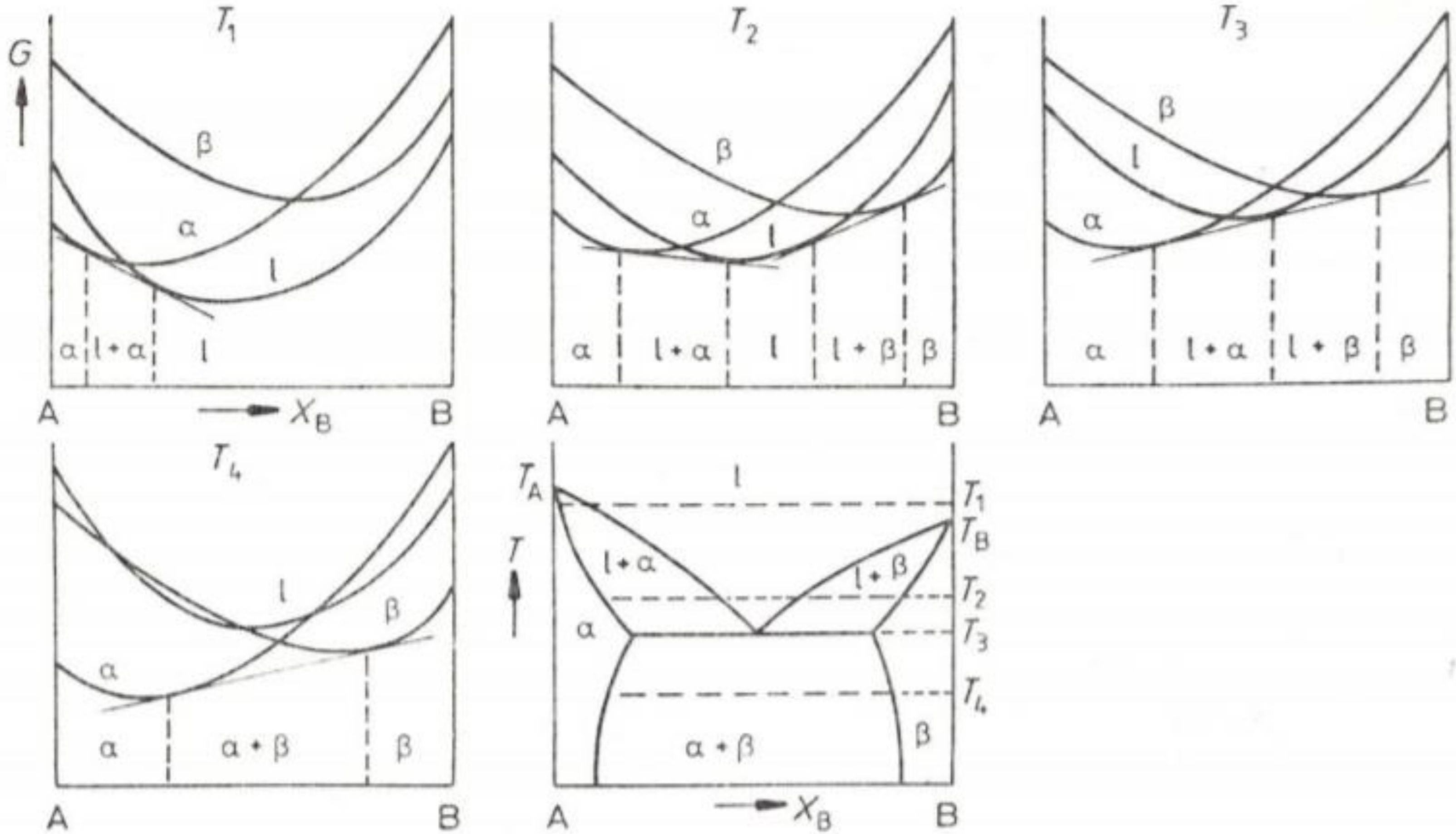


1. α seria mais estável
2. MM α+β é menos estável que α

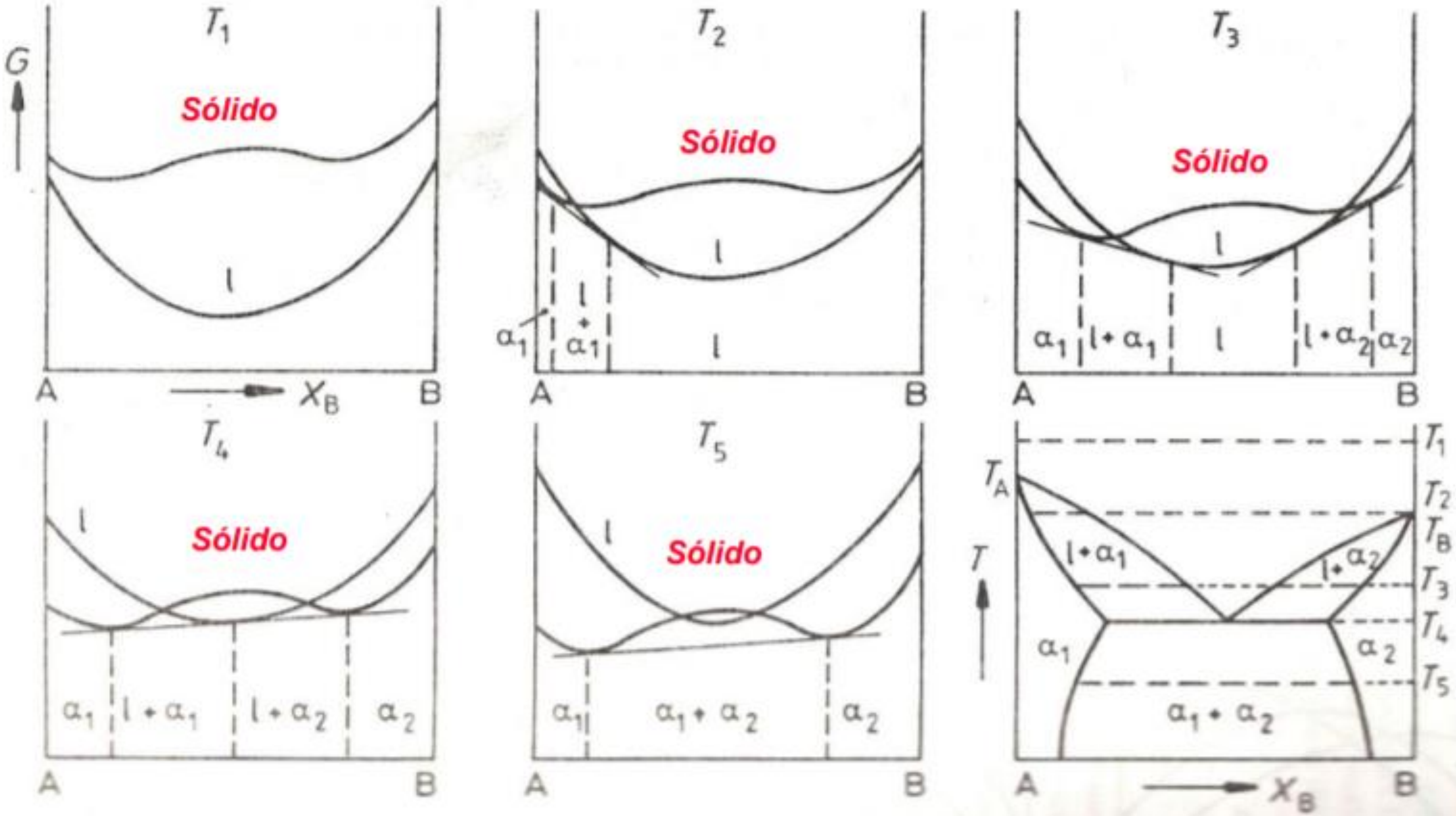


Gm (cal)
Ta = 1600°K
s
l
X2
(a)
Gm
Tb = 1400°K
X2
(b)
Tc = 1200°K
X2s
X2l
(c)
Td = 1000°K
(d)
Te = 800°K
(e)
T (°K)
s + l
(f)


T1
X_B
Sólido
Líquido
(a)
T2
Líquido
a
b
c
d
Solid
(b)
T3
Líquido
X_B
solid
e
f
(c)
Líquido
T_1
T_2
T_3
b
c
a
d
α
T
α'+α''
e
f
A
X_B
B
(d)



T_1
G
β
α
l
α
l + α
l
A
X_B
B
T_2
β
α
l
α
l + α
l
l + β
β
A
B
T_3
β
l
α
α
l + α
l + β
β
A
B
T_4
l
β
α
α
α + β
β
A
B
T_A
l
T_1
T_B
T
l + α
l + β
T_2
α
T_3
T_4
β
α + β
A
X_B
B



T_1
G
Sólido
l
A
X_B
B
T_2
Sólido
l
α_1
l + α_1
l
A
B
T_3
Sólido
l
α_1
l + α_1
l
l + α_2
α_2
A
B
T_4
l
Sólido
α_1
l + α_1
l + α_2
α_2
A
B
T_5
l
Sólido
α_1
α_1 + α_2
α_2
A
B
T_1
T_A
T_2
T_B
T
l + α_1
l + α_2
T_3
T_4
α_1
α_2
T_5
α_1 + α_2
A
X_B
B

CONSTRUÇÃO GRÁFICA DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

- A precisão gráfica da tangente nas curvas de energia livre das fases é baixa – pode ser obtida analiticamente
- Sistemas Ideais
  - para as fases sólida e líquida: isomorfo
  - $\mu_i^{sólido} = \mu_i^{líquido}$
  - $\mu_i^{fase} = \mu_i^{o,fase} + R.T.\ln a_i^{fase}$
  - Para a reação <i> = {i}
  - $\ln\left(\frac{a_i^{liquido}}{a_i^{sólido}}\right) = -\frac{\Delta\mu_i^{o,fusão}}{R.T}$

CONSTRUÇÃO GRÁFICA DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

- $\Delta\mu_i^{o,fusão} = \mu_i^{o,líquido} - \mu_i^{o,sólido} = \Delta H_{f,i}^{o} - T.\Delta S_{f,i}^{o}$
- $\Delta\mu_i^{o,fusão} = \Delta H_{f,i}^{o}.(1 - \frac{T}{T_{f,i}})$
- $\ln\left(\frac{a_i^{liquido}}{a_i^{sólido}}\right) = -\frac{\Delta H_{f,i}^{o}}{R}.(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,i}})$
- Como para as soluções ideais $a_i = X_i$

$$X_i^{liquido} = X_i^{sólido}.exp[-\frac{\Delta H_{f,i}^{o}}{R}.\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,i}}\right)]$$

CONSTRUÇÃO GRÁFICA DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

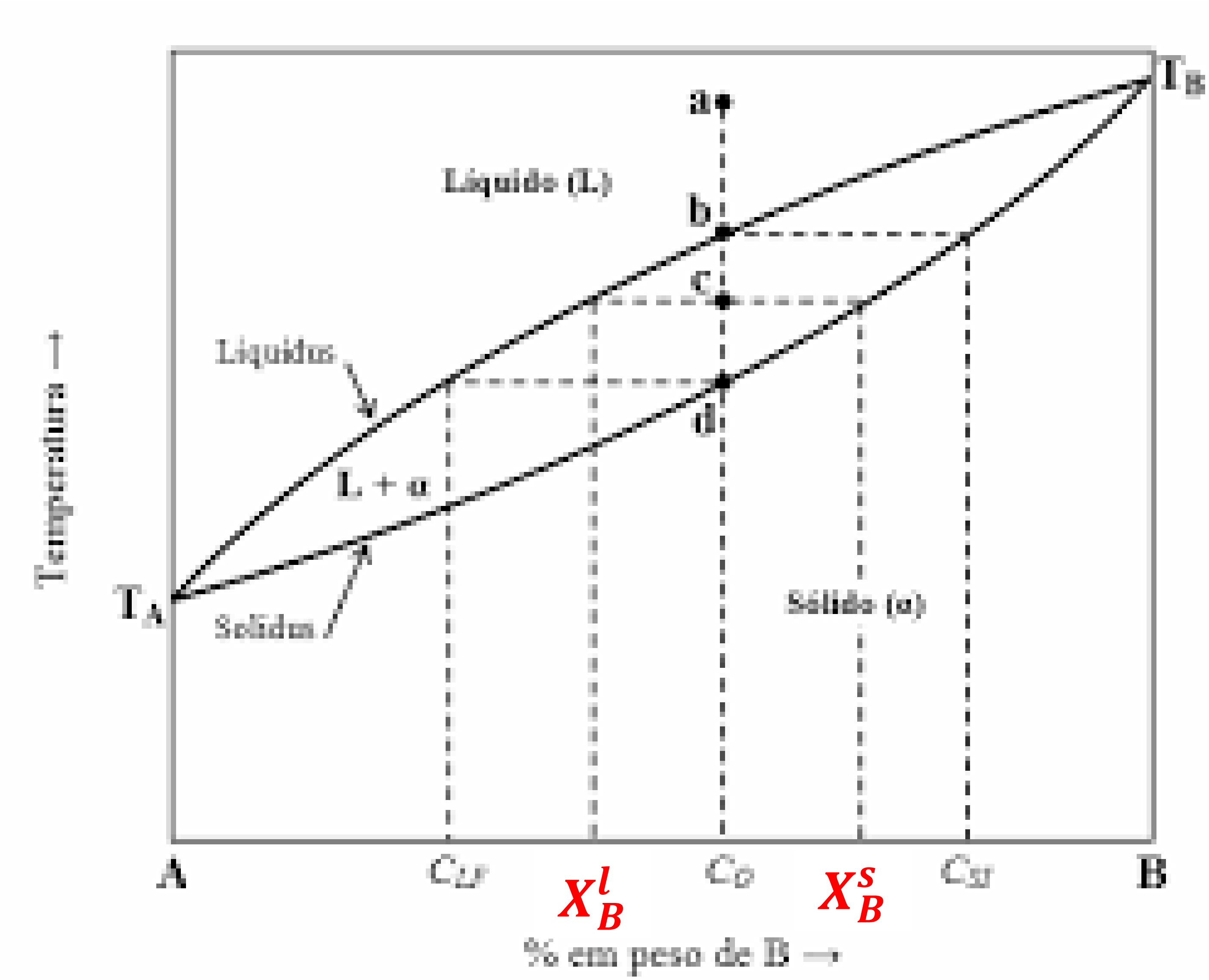
Mas, para um sistema binário A-B

- $X_A^{fase} + X_B^{fase} = 1$

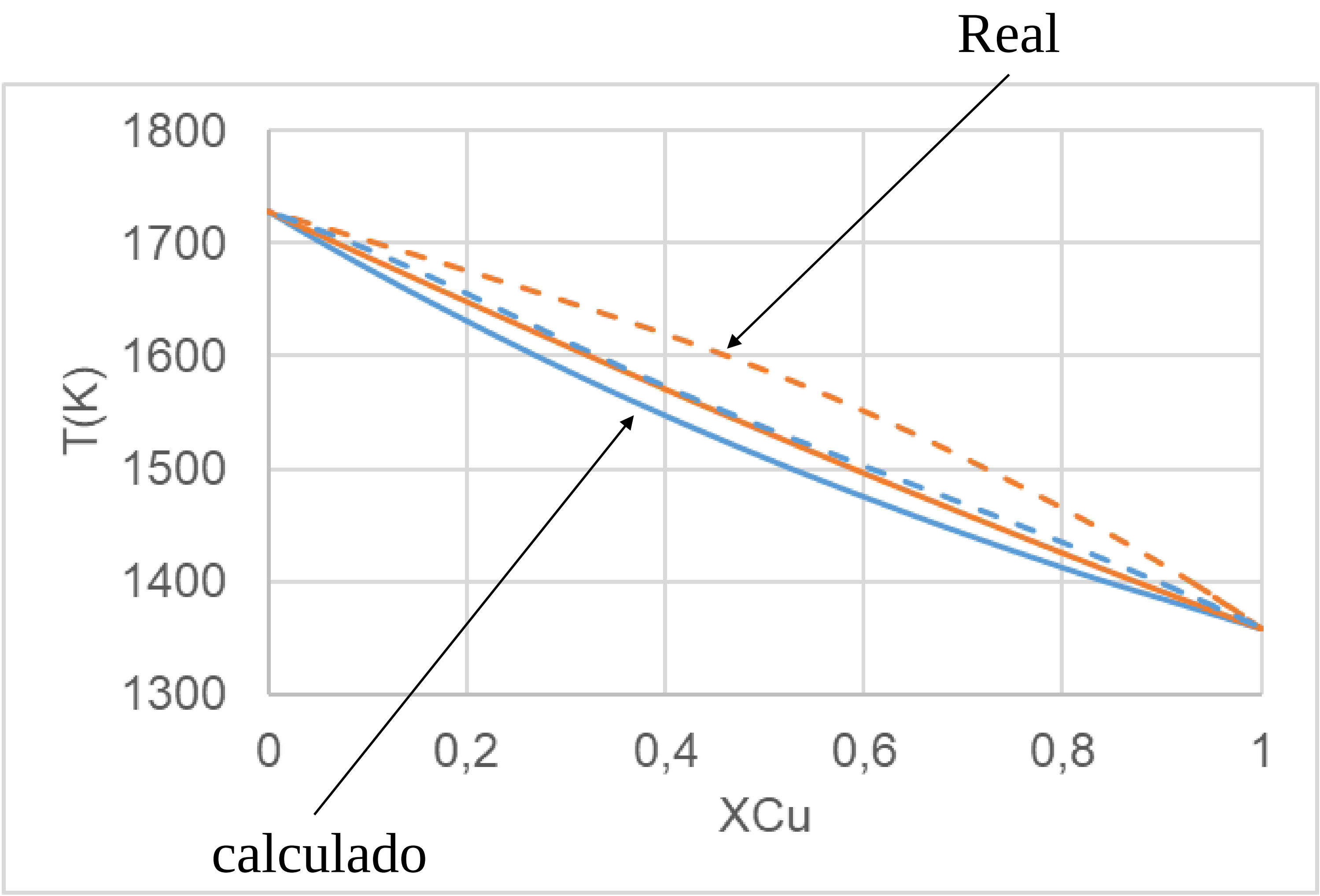
$$X_A^{sólido}.\,exp[-\frac{\Delta H^o_{f,A}}{R}.\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{f,A}}\right)]+X_B^{sólido}.\,exp\left[-\frac{\Delta H^o_{f,B}}{R}.\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{f,B}}\right)\right]=1$$

e

$$X_A^{líquido}.\,exp[\frac{\Delta H^o_{f,A}}{R}.\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{f,A}}\right)]+X_B^{líquido}.\,exp\left[\frac{\Delta H^o_{f,B}}{R}.\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{f,B}}\right)\right]=1$$


a
Líquido (L)
b
c
Liquidus
d
L + α
Temperatura →
T_A
T_B
Solidus
Sólido (α)
A
C_{LF}
X_B^l
C_0
X_B^s
C_{SI}
B
% em peso de B →

Cu-Ni


Real
1800
1700
1600
1500
1400
1300
T(K)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
XCu
calculado

$$\Delta G^{E} = X_A . X_B . \sum L_v^T . (X_A - X_B)^v \Rightarrow$$

```
LIQUID
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
   CONSTITUENTS: CU,NI

     G(LIQUID,CU;0)-H298(FCC_A1,CU;0) =
           298.15<T< 1358.02: +12964.84-9.510243*T-5.83932E-21*T**7+GHSERCU
          1358.02<T< 3200.00: +13495.4-9.920463*T-3.64643E+29*T**(-9)
         +GHSERCU
     G(LIQUID,NI;0)-H298(FCC_A1,NI;0) =
           298.15<T< 1728.00: +11235.527+108.457*T-22.096*T*LN(T)
         -.0048407*T**2-3.82318E-21*T**7
          1728.00<T< 3000.00: -9549.775+268.598*T-43.1*T*LN(T)
     L(LIQUID,CU,NI;0) = +11760+1.084*T
     L(LIQUID,CU,NI;1) = -1671.8
```

$$G^{sol} = X_{Cu} . G_{Cu}^0 + X_{Ni} . G_{Ni}^0 + R.T.(X_{Cu} . \ln X_{Cu} + X_{Ni} . \ln X_{Ni}) + X_{Cu} . X_{Ni} . \sum L_v^T . (X_{Cu} - X_{Ni})^v$$

$$G^{sol} = X_{Cu} . G_{Cu}^0 + X_{Ni} . G_{Ni}^0 + R.T.(X_{Cu} . \ln X_{Cu} + X_{Ni} . \ln X_{Ni}) + X_{Cu} . X_{Ni} . [L_0^T + L_1^T . (X_{Cu} - X_{Ni})^1]$$

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:

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
11. Bi-Sb
12. Ag-Pd
13. Pd-Rh