



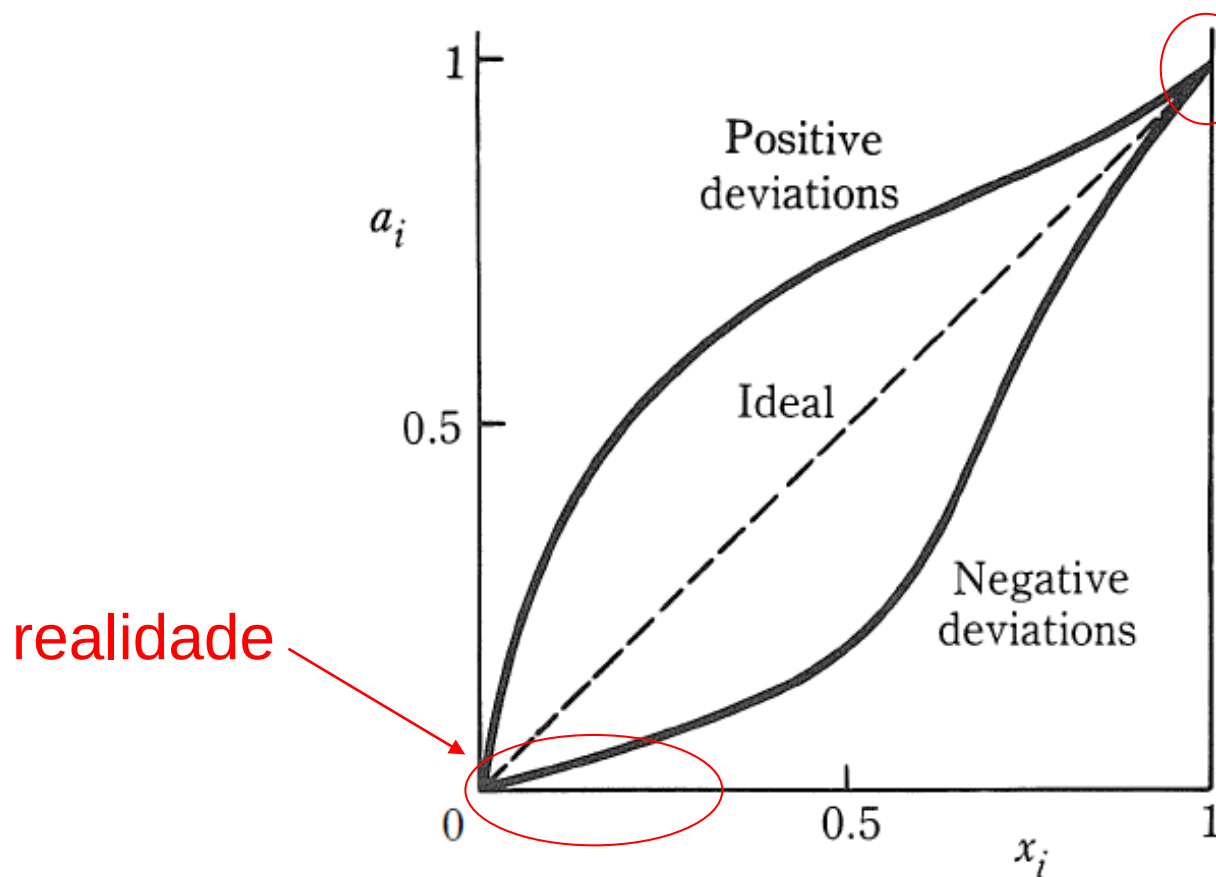
METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

ABORDAGEM TECNOLÓGICA

ESCALAS DE ATIVIDADE -HENRIANA-

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



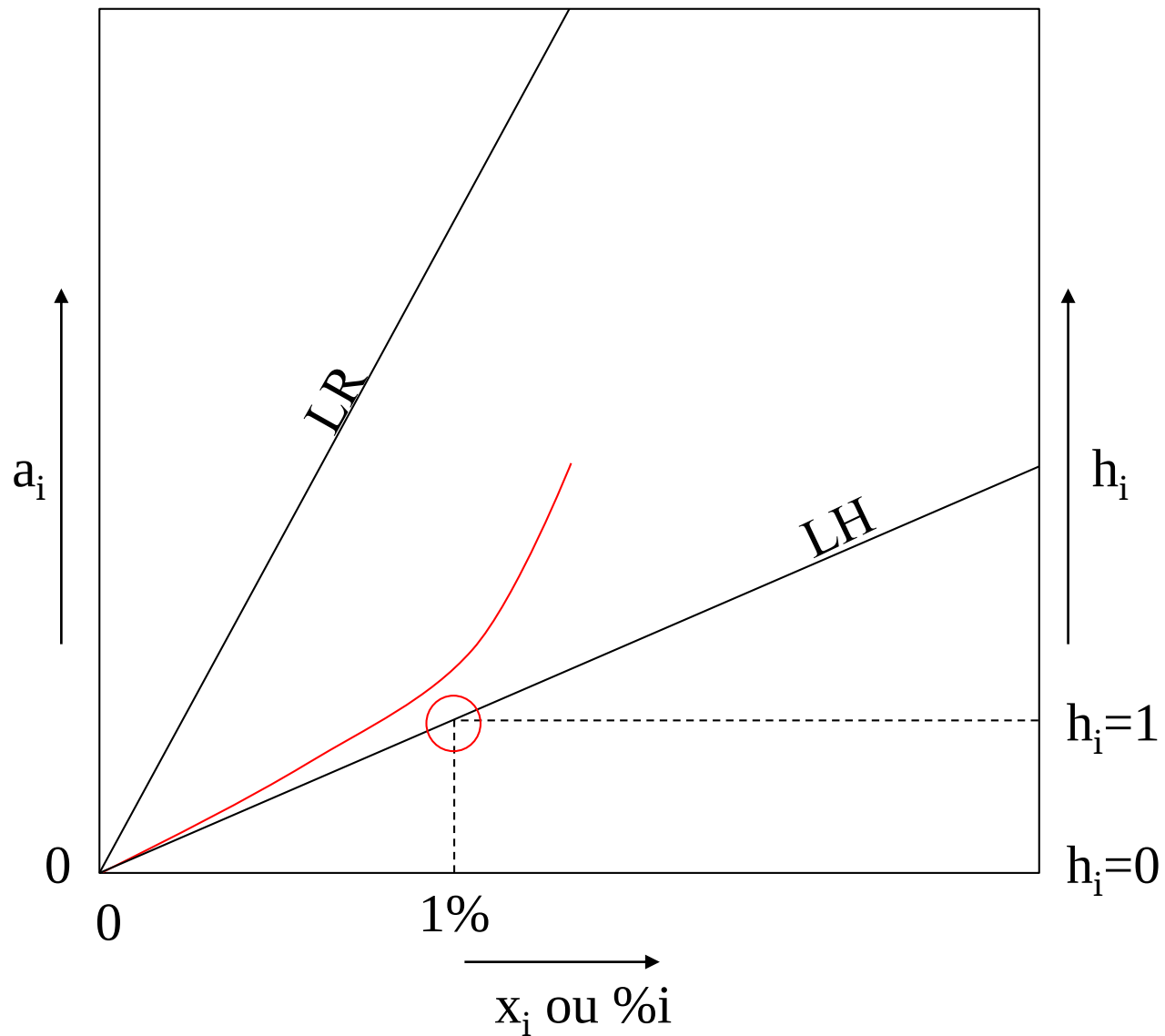
ESCALAS DE ATIVIDADE -HENRIANA-

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

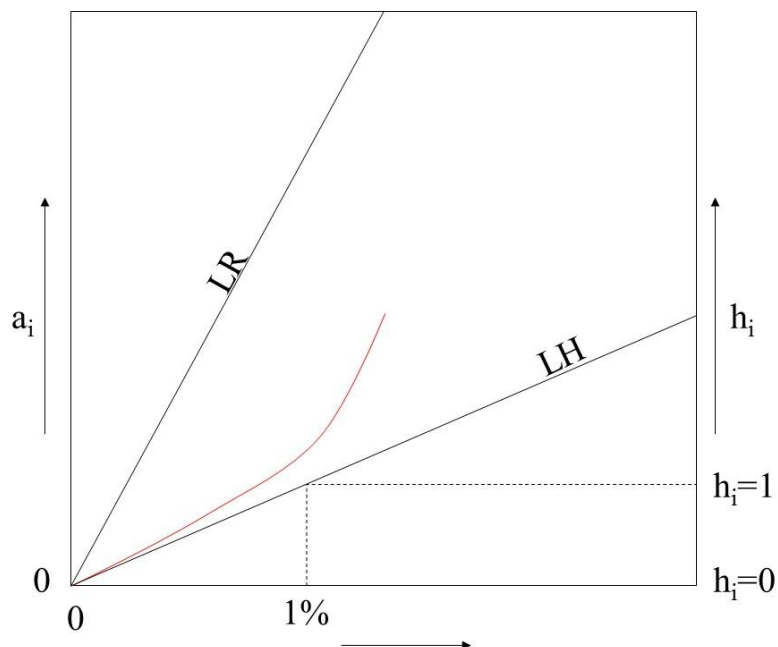
C %	Mn %	Cr %	Mo %	W %	V %	OUTROS %
0,90	0,30	4,20	5,00	6,20	1,90	-

- 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 $p_i=1\text{atm}$)

ESCALA HENRIANA- 1%



ESCALA HENRIANA- 1%



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

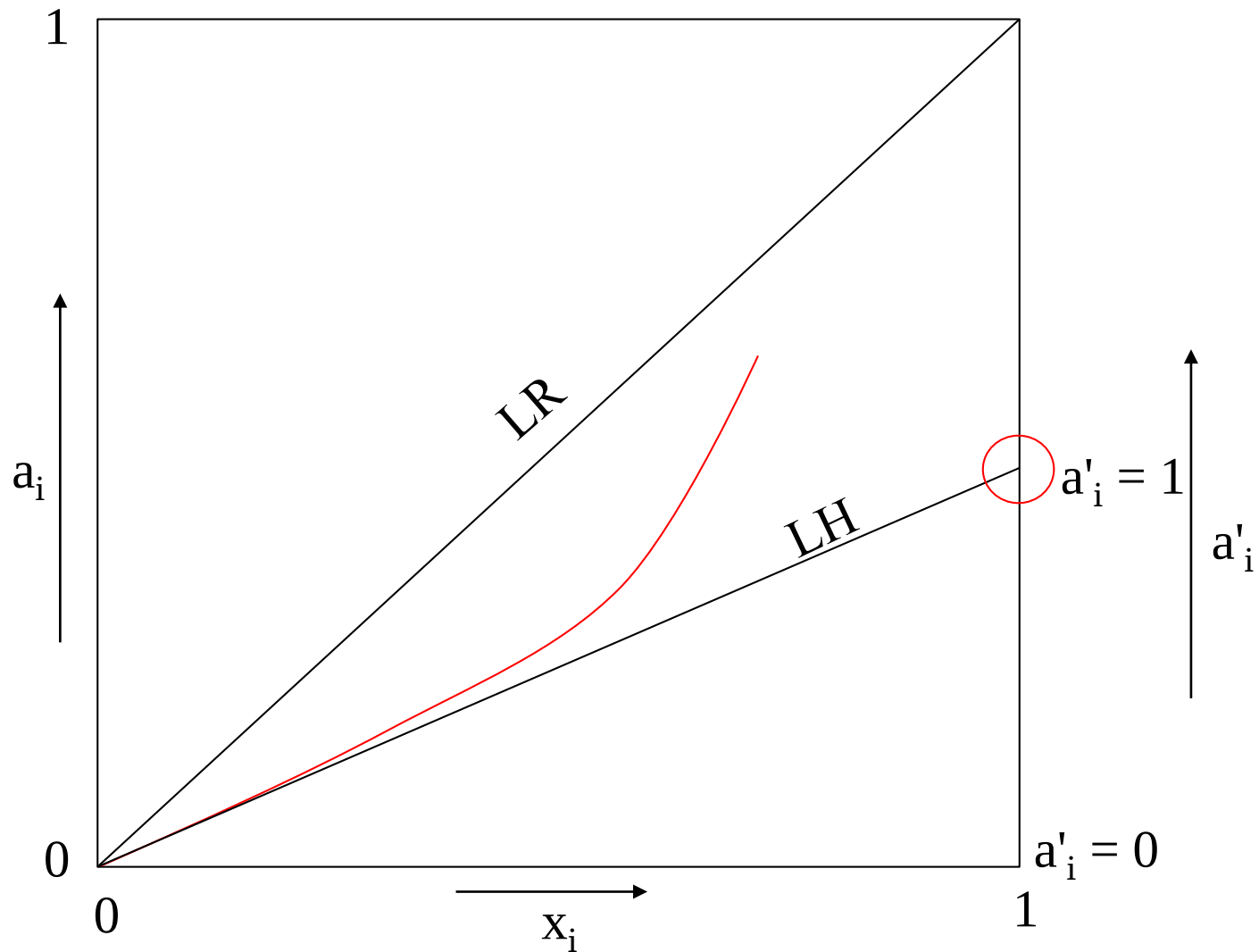
$$h_i = \frac{x_i \cdot P_{\text{Total}}}{x_i^{1\%} \cdot P_{\text{Total}}} = \frac{x_i}{x_i^{1\%}}$$

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

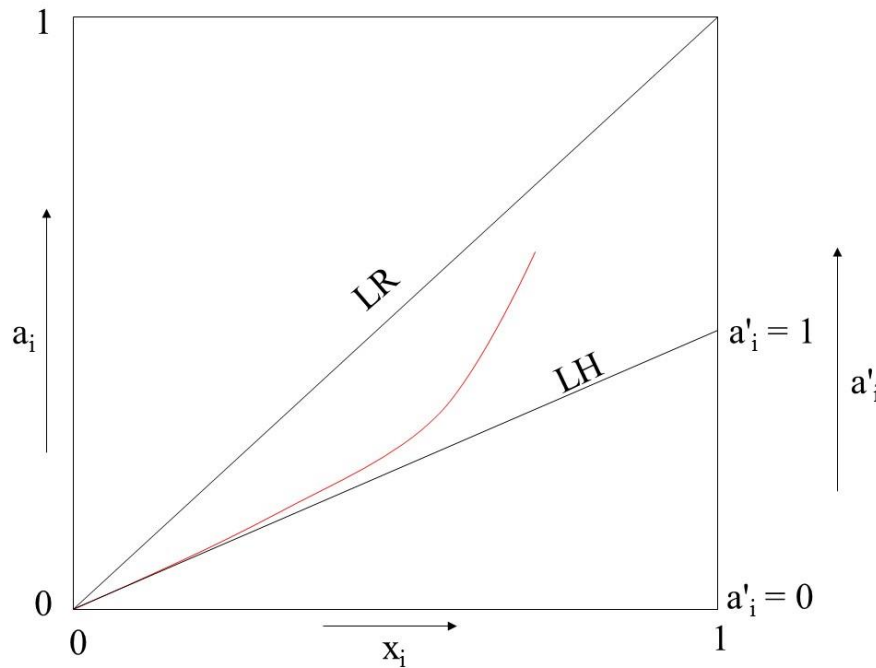
$$h_i = \%i$$

Válida a LH

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

$$i_{\text{puro}} = i_1$$

$$K = \frac{h_i}{a_i} = \frac{1}{\gamma_i}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{\%_B}{M_B}}{\frac{\%_A}{M_A} + \frac{\%_B}{M_B}}$$

para %B → 0%, %A → 100%

$$X_B = \frac{\frac{\%_B}{M_B}}{\frac{100}{M_A} + \frac{0}{M_B}} = \frac{\frac{\%_B}{M_B}}{\frac{100}{M_A}}$$

$$X_B = \frac{\%B.M_{\text{solvente}}}{100.M_B}$$

Se válida a lei de Henry no i considerado:

- $X_i = \frac{\%i.M_{\text{solvente}}}{100.M_i}$
- %i=1

$$K = \frac{100.M_i}{\gamma_i^{\circ}.M_j}$$

j = solvente



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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta G_{R \rightarrow h(1\%)}^o = R.T \ln(\gamma_i^o)$$

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

$$\Delta G_{R \rightarrow h(1\%)}^o = B.R + R.T.A$$

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

$$\Delta S_{R \rightarrow h(1\%)}^o = -A.R$$



ESCALA HENRIANA

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

m

Element, $i^\dagger$	$\gamma_i^0(1873)^*$	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	93, 2
Cu (<i>l</i>)	8·6	8 000	8 000 – 9·41T	
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.

$$1 \text{ cal} = 4·18 \text{ J}$$



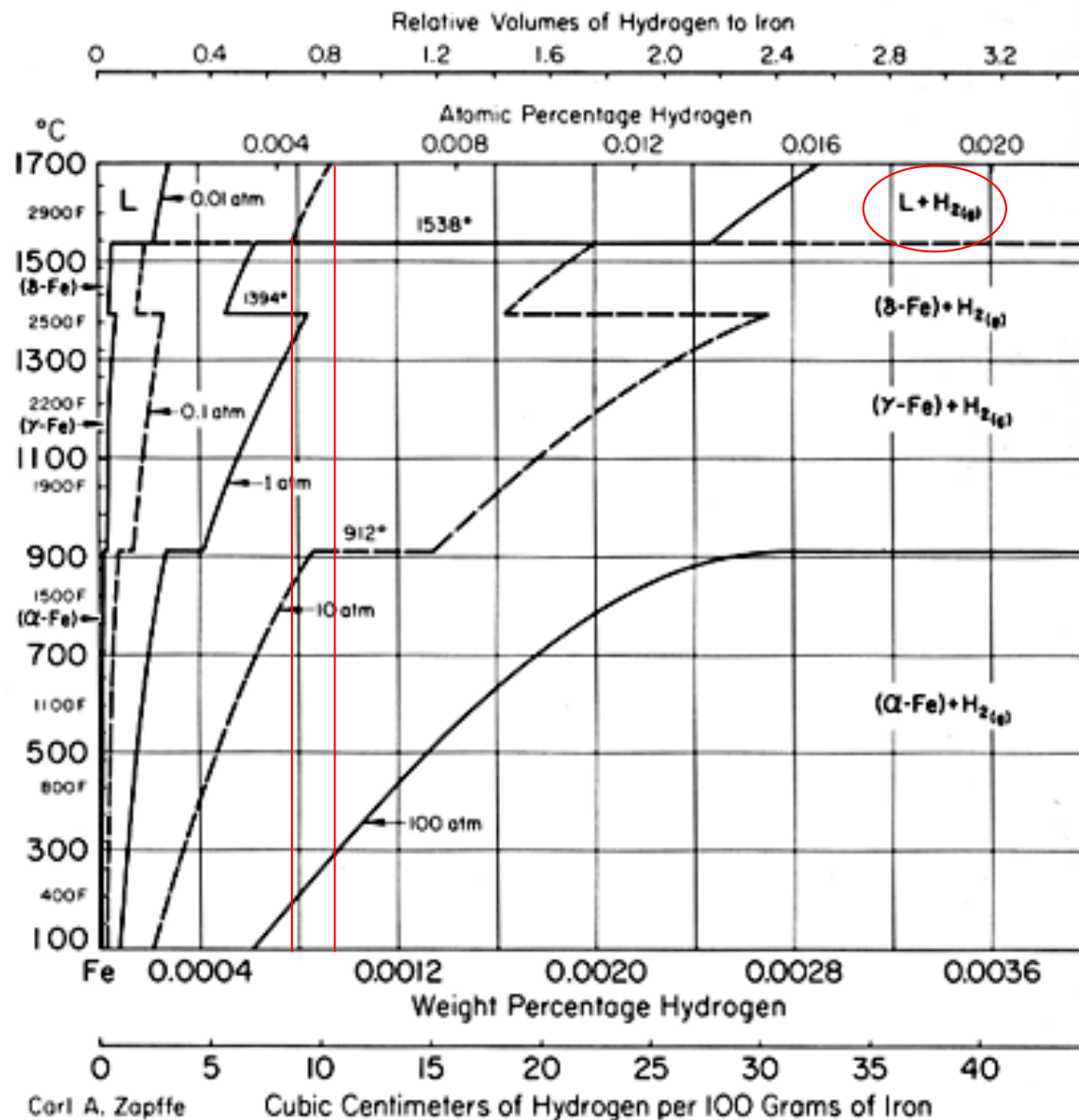
Determinar a atividade raoultiana do silício numa liga líquida Fe-Si a 1600°C contendo 1%Si. Admitir válida a lei de Henry para o Si.

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

$$\Delta G^\circ = -3,91 \times 10^4 \text{ cal / mol} \qquad K = \frac{h_{Si}}{a_{Si}} = \frac{1}{a_{Si}} = 3,7 \times 10^4$$

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

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:

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

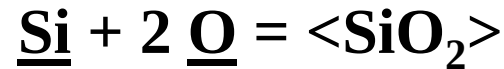
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

1538°C	25660,23	cal/mol	= $\Delta H^\circ - 1811 \times \Delta S^\circ$
1700°C	27493,86	cal/mol	= $\Delta H^\circ - 1973 \times \Delta S^\circ$

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

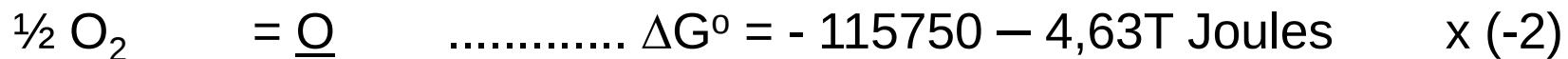
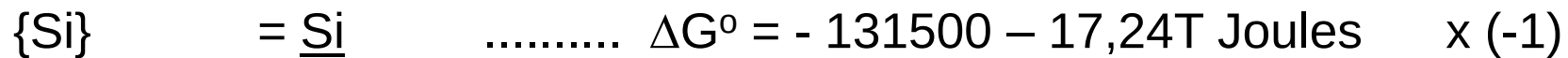
$$\Delta G^\circ = 8720 + 7,28T$$

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





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

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

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

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%.

- 2ª Aula