

## 1. Programa e Cronograma

Conteúdo	Aula <sup>1</sup>	
Definições. Primeiro Princípio.	28/02	
Entalpia. Balanço Térmico.	07/03	14/03
Segundo Princípio.	14/03	21/03
Potenciais Termodinâmicos.	21/03	28/03
Sistemas heterogêneos: Potencial Químico. Grandeza Molar.	28/03	04/04
Potencial Químico. Equilíbrio das fases gasosas - sistemas simples e complexos.	04/04	11/04
Diagrama de Richardson-Ellingham. Potencial de Oxigênio.	11/04	25/04
<b>Feriado</b>	18/04	
Equilíbrio das fases condensadas: Atividade Raoultiana. Desvios da idealidade.	25/04	09/05
<b>Recesso</b>	02/05	
Curvas $G_m$ vs $x_B$ . Diagrama de Equilíbrio - sistemas binários. Soluções Diluídas: Atividade Henryana.	09/05	16/05
Sistemas multicomponentes: parâmetros de interação.	16/05	23/05

## 2. Bibliografia

Serão úteis ao desenvolvimento do curso as seguintes referências bibliográficas:

1. DARKEN, L.; GURRY, R. *Physical Chemistry of Metals*. New York, McGraw-Hill, 1953.
2. BODSWORTH, C. & APPLETON, A. S. *Problems in Applied Thermodynamics*. London, Longmans, 1965.
3. GASKELL, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, New York, Mc-Graw-Hill, 1973 (Copyright 1981).
4. LUPIS, C. H. P. *Chemical Thermodynamics of Materials*. New York, North-Holland, 1983.
5. CAVALLANTE, F. L. & LÚCIO, A. *Físico-Química Metalúrgica - ABM*, São Paulo, 1984 (5º. impressão).
6. JOHNSON, Donald L.; STRACHER, Glenn B. *Thermodynamic Loop Applications in Materials Systems. 1. edition, TMS, Warrendale, Pennsylvania, v. 1 e v. 2, 1995*.
7. RAGONE, David V. *Thermodynamics of Materials, v. I e v. II, John Wiley & Sons, Inc. - MIT*, New York. 1995.
8. DeHOFF, Robert T. *Thermodynamics in Materials Science*, McGraw-Hill, New York, 1993.
9. GASKELL, David R. *Introduction to the Thermodynamics of Materials - 3rd Edition*, Taylor & Francis, Washington, 1995, 1981, 1973.

## 3. Avaliações e Nota Final

Exercícios feitos em aula deverão ser entregues e serão utilizados na avaliação de desempenho do aluno.

---

<sup>1</sup> As aulas serão ministradas as 6as. feiras de 09h00 as 12h00.

## Roteiro da Disciplina

28/02	Definições. Primeiro Princípio.
-------	---------------------------------

### 1. Primeiro Princípio

- a. Definições. Propriedade fundamental das funções termodinâmicas. Trabalho. Primeiro Princípio (Energia Interna e Calor). Capacidade calorífica (ou capacidade térmica), calor específico.

07/03	Entalpia. Balanço Térmico.
-------	----------------------------

- b. Função Entalpia (ou conteúdo calorífico). Propriedade fundamental da entalpia. Definição de Calor de Transformação, Calor de Formação e Calor de Reação; Equação de Kirchhoff. Variação da função entalpia com a temperatura.
- c. Exercício: Calcular a variação de entalpia para o ferro puro quando este é aquecido de 298 K até 1873 K. São dados:
- $c_{p, Fe\alpha} = 4,18 + 5,92 \times 10^{-3} \cdot T$  (cal/K.mol);  
 $T_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 760^\circ\text{C}$ ;  
 $\Delta H_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 660$  cal/mol (transformação magnética)  
 $c_{p, Fe\alpha'} = 9,0$  cal/K.mol;  
 $T_{\alpha' \rightarrow \gamma} = 910^\circ\text{C}$ ;  
 $\Delta H_{\alpha' \rightarrow \gamma} = 220$  cal/mol  
 $c_{p, Fe\gamma} = 1,84 + 4,66 \times 10^{-3} \cdot T$  (cal/K.mol);  
 $T_{\gamma \rightarrow \delta} = 1400^\circ\text{C}$ ;  
 $\Delta H_{\gamma \rightarrow \delta} = 280$  cal/mol  
 $c_{p, Fe\delta} = 10,5$  cal/K.mol;  
 $T_{\delta \rightarrow l} = 1535^\circ\text{C}$ ;  
 $\Delta H_{\delta \rightarrow l} = 3750$  cal/mol  
 $c_{p, Fe_l} = 10,0$  cal/K.mol  
*[Resposta:  $H_{1873} = 18458$  cal/mol]*
- d. Exercício: Resolver o mesmo problema anterior utilizando os gráficos do apêndice B do Rosenqvist.
- e. Exercício: Calcular a quantidade de calor trocada com o meio externo quando 1 átomo-grama de Fe $\gamma$ , superresfriado a 850°C e a 1 atm de pressão passa para a forma  $\alpha'$ . *[Resposta: -327,22 cal/mol - Exotérmico]*
- f. Exposição teórica: Balanço Térmico de Processos envolvendo Reações Químicas.
- g. Exercício: Um mol de CO, a 298 K é queimado com 1/2 mol de O<sub>2</sub>, a 330°C, proveniente de ar. Os fumos (CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>) saem a 1500°C. Quanto é o calor transferido para o local da combustão (forno)?
- h. Exercício extra-aula: Sulfeto de zinco é ustulado com ar de acordo com a seguinte reação:  $ZnS + 3/2 O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$  utilizando-se no processo um excesso de 50% de ar. O sulfeto de zinco e o ar (80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub>) são introduzidos a 25°C e os

produtos de reação atingem 900°C. Verifique se o processo é energeticamente auto suficiente. Qual é o excesso de ar a ser injetado para que o sistema não apresente excesso ou falta de calor. [Resposta:  $Q = -20,2 \text{ kcal}$ ; 90%.]

14/03	Segundo Princípio.
-------	--------------------

## 2. Segundo Princípio

- a. Apresentação e discussão do Segundo Princípio. Aplicações da Função Entropia
- b. Exercício: Para conhecer a expressão da variação de entropia na conformação de soluções ideais (gasosas, líquidas ou sólidas), pede-se:
  - (a) Calcular a variação de entropia na expansão de um gás ideal, a qual ocorre isotermicamente.
  - (b) Dois gases ideais de volumes  $V_A$  e  $V_B$  são misturados isotermicamente. A mistura final possui volume  $V_f = V_A + V_B$ . Calcular a variação de entropia deste processo.
- c. Exercício: Para aprender a calcular a variação de entropia durante processos de aquecimento ou resfriamento, pede-se:
  - (a) Supondo que a capacidade térmica média do Al entre 300 K e 600 K seja igual a 6 cal/atg.K, calcule a variação de entropia que ocorre quando 270 g de Al são resfriados de 600 K a 300 K. (A pressão é constante e igual a 1 atm.)
  - (b) Calcular a variação de entropia do universo decorrente dessa transformação.
- d. Exercício: Para aprender a calcular a variação de entropia durante processos de transformação de fase, pede-se:

Calcular a variação de entropia do sistema e a variação de entropia do universo para a solidificação isotérmica de 1 atg de Fe puro líquido super resfriado a 1600 K, a 1 atm. DADOS:  $T_S \rightarrow l = 1808 \text{ K}$ ;  $\Delta H_f = 3750 \text{ cal/atg}$ ;  $c_{p(l)} = 10,0 \text{ cal/atg.K}$ ;  
 $c_{p(s)} = 10,5 \text{ cal/atg.K}$ .
- e. Exercício: Um átomo-grama de ferro líquido ( $Fe_l$ ) super-resfriado solidifica isotermicamente a 1450°C, a 1 atm. São conhecidos:  
 $T_{\delta \rightarrow l} = 1535^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H_{\delta \rightarrow l} = 3750 \text{ cal/atg}$ ;  $c_{p,\delta} = 10,5 \text{ cal/K.atg}$ ;  $c_{p,l} = 10,0 \text{ cal/K.atg}$   
Pede-se:
  - (a) Quais são os estados inicial e final desta transformação?
  - (b) Calcule o valor do calor trocado com o meio externo quando esta transformação ocorre. Esta transformação é endo ou exotérmica?
  - (c) Calcule a variação de entropia do Fe quando esta transformação ocorre.
  - (d) Calcule a variação de entropia do meio externo quando esta transformação ocorre.
  - (e) Quanto vale a variação de entropia do universo quando esta transformação ocorre?
  - (f) Considere os resultados obtidos em (c), (d) e (e). Qual o significado destes resultados sobre a viabilidade do processo de solidificação do Fe nestas condições?

21/03	Potenciais Termodinâmicos.
-------	----------------------------

### 3. Potenciais Termodinâmicos

- a. Processos a Temperatura e Pressão Constantes
- b. Exercício: Calcular a variação de entropia do universo e a variação da energia livre de Gibbs quando um átomo-grama de cobre super resfriado a 1340 K solidifica irreversivelmente nesta temperatura a 1 atm de pressão.  
Dados:  $c_{p(s)} = 5,41 + 1,5 \times 10^{-3} \cdot T$  (cal/atg.K);  $c_{p(l)} = 7,5$  cal/atg.K;  
 $\Delta H_{S \rightarrow l} = 3100$  cal/atg;  $T_{S \rightarrow l} = 1356$  K.  
Respostas:  $\Delta S_{Cu} = -2,29$  cal/K;  $\Delta S_{ME} = +2,31$  cal/K;  $\Delta S_{Cu} = +0,02$  ou  $+0,03$  cal/K;  
 $\Delta G_{Cu} = -36,6; -36,63; -37,01$  cal/mol
- c. Equação de Clausius-Clapeyron; Aplicação: Equilíbrios entre Fases de Sistemas de Um Componente (Diagrama de Equilíbrio)
- d. Exercício: A uma atmosfera de pressão o sódio funde a 97,8°C, com um calor latente de fusão igual a 630 cal/atg e com um aumento de volume específico de 0,0279 cm<sup>3</sup>/g. Calcular o ponto de fusão do sódio a 10 atm. DADOS: Na = 23;  
1 cal = 41,293 atm x cm<sup>3</sup>;  $c_{p(s)} = c_{p(l)}$  e  $\Delta V$  independente da temperatura.
- e. Exercício: Para o estanho as densidades do sólido e do líquido são 7,184 g/cm<sup>3</sup> e 6,99 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. O ponto de fusão é 231,9°C e o calor de fusão é 14 cal/g. Calcule a variação na temperatura de fusão quando a pressão é aumentada de 1 atm para 2 atm. DADO: 1 cal = 41,293 atm x cm<sup>3</sup>; R = 1,987 cal/mol.K. Fazer as considerações que forem necessárias. [Resposta:  $\Delta T = 0,003^\circ C$  ou  $T_2/T_1 = 1,00001$ ]
- f. Exercício: Para o estanho as densidades do sólido e do líquido são 7,184 g/cm<sup>3</sup> e 6,99 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. O ponto de fusão é 504,9 K e o calor de fusão é 14 cal/g. Calcule a pressão necessária para aumentar 1°C na temperatura de fusão. DADOS: 1 cal = 41,293 atm x cm<sup>3</sup>. Considere  $\Delta c_p = 0$ .
- g. Equação de Gibbs-Helmholtz; Aplicação: Determinação da Função da Energia Livre de Gibbs e da Função Variação da Energia Livre de Gibbs em Função da Temperatura.
- h. Exercício: [Bodsworth & Appleton, problem 3.5, p.55] O titânio apresenta as formas alotrópicas  $\alpha$  e  $\beta$ . A temperatura de transformação do Ti hexagonal compacto ( $\alpha$ ) em Ti cúbico de corpo centrado ( $\beta$ ) é 1155 K. Calcular a temperatura do ponto de fusão hipotético para o Ti ( $\alpha$ ). Dados:  $c_{p(\alpha)} = 5,28 + 2,4 \times 10^{-3} \cdot T$  (cal/mol.K);  $c_{p(\beta)} = 6,91$  cal/mol.K;  $c_{p(l)} = 8,00$  cal/mol.K;  $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 1155$  K;  $T_{\beta \rightarrow l} = 1933$  K;  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = +830$  cal/mol;  $\Delta H_{\beta \rightarrow l} = +4500$  cal/mol;  $S_{298, Ti} = 7,3$  cal/mol.K.
- i. Exercício: [Baseado no 3F, p.59 do Bodsworth] Sob resfriamento lento, a partir da temperatura de 910°C, a liga Fe-0,01%C transforma-se de austenita (CFC) em ferrita (CCC). Entretanto, se o resfriamento for rápido (têmpera) a transformação da austenita não ocorre (fica reprimida) até que temperaturas mais baixas sejam

atingidas, onde sua transformação ocorre por um mecanismo de cisalhamento originando a fase martensítica. No tratamento termodinâmico deste processo uma quantidade que precisa ser determinada é o valor da variação de energia livre da transformação austenita  $\rightarrow$  ferrita.

(a) Determine a expressão que fornece esta variação de energia livre de Gibbs em função da temperatura. (Sugestão: utilize a equação de Gibbs-Helmholtz e considere os dados do Fe puro para a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$ .)

(b) Utilize a expressão obtida em (a) para determinar a variação de energia livre de Gibbs se a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$  ocorresse a 100°C. O valor obtido indica espontaneidade do processo? Explique porque. DADOS:

$$c_{p,\alpha} = 9,0 \text{ cal/K.mol}; T_{\alpha \rightarrow \gamma} = 910^\circ\text{C}; \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma} = 220 \text{ cal/mol};$$

$$c_{p,\gamma} = 1,84 + 4,66 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/K.mol)}$$

$$[\text{Resposta do Bodsworth: } \Delta G = -4290 - 2,34T \ln T - 0,63 \times 10^{-3} T^2 + 20,85T;$$

$$\text{Resposta da NAF: } \Delta G = -5429,47 - 7,16T \ln T + 2,33 \times 10^{-3} T^2 + 52,5T]$$

- j. Exercício: (a) Esquematize um diagrama de fases de equilíbrio para um sistema de um componente, indicando os seguintes equilíbrios estáveis: sólido/líquido; sólido/vapor; líquido/vapor.  
(b) Qual a razão da diferença de inclinação entre as linhas de equilíbrio que você desenhou no item anterior?  
(c) Escolha (indicando no diagrama do item (a)) uma pressão qualquer e esquematize as correspondentes curvas de energia livre de Gibbs das três fases - sólida, líquida e vapor - em função da temperatura.

28/03	Sistemas heterogêneos: Potencial Químico. Grandeza Molar.
-------	---

#### 4. Sistemas Abertos

- a. Exposição teórica: Sistemas Abertos e Potencial Químico
- b. Exercício: Provar que não existindo equilíbrio químico entre duas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , ocorrerá transferência de um componente  $i$  da fase onde o potencial químico de  $i$  é maior para a fase onde ele é menor.
- c. Exposição teórica: Grandezas Molares; Relação entre Energia Livre de Gibbs Molar e Potencial Químico.
- d. Exercício extra-aula: Descrever as grandezas molares. Qual a relação entre energia livre de Gibbs molar e potencial químico. Deduzir a equação de Gibbs-Duhem e discutir sua utilidade.

04/04	Potencial Químico. Equilíbrio das fases gasosas - sistemas simples e complexos.
-------	---

- e. Misturas Gasosas Ideais; Equilíbrio de Fases Gasosas Simples e Complexas; Potencial de Oxigênio; Aplicação: Determinação da Composição de Equilíbrio de Fases Gasosas; Poder Redutor/Oxidante de Atmosferas.

11/04	Diagrama de Richardson-Ellingham. Potencial de Oxigênio.
-------	--

- f. Exercício: Uma mistura gasosa constituída por 50%CO e 50%H<sub>2</sub>O em volume reage a 1000 K e a 1 atm de pressão. Calcular a composição final de equilíbrio da mistura gasosa que é constituída basicamente de CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Calcular o potencial de oxigênio da mistura de equilíbrio. Dados:
- $$C_{gr} + 1/2 O_2(g) = CO(g): \Delta G^0 = -26700 - 20,95.T \text{ (cal);}$$
- $$C_{gr} + O_2 = CO_2(g): \Delta G^0 = -94200 - 0,2.T \text{ (cal);}$$
- $$H_2(g) + 1/2 O_2(g) = H_2O(g): \Delta G^0 = -58400 + 13,1.T \text{ (cal).}$$
- g. Exercício: Uma mistura gasosa constituída por 20%CO, 20%CO<sub>2</sub>, 10%H<sub>2</sub> e 50%N<sub>2</sub> (em volume) é carregada num forno a 900°C. Determine a composição de equilíbrio do gás, sabendo-se que a pressão total é de 1 atm. Discuta sobre: poder oxidante e redutor da mistura. [Resposta: 16,10% CO<sub>2</sub>; 6,10% H<sub>2</sub>; 3,90% H<sub>2</sub>O; 23,90% CO e 50% N<sub>2</sub>; P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 3,75x10<sup>-17</sup> atm.]

25/04	Equilíbrio das fases condensadas: Atividade Raoultiana. Desvios da idealidade.
-------	--

## 5. Fases Condensadas

- a. Exercício: Quais são as condições para o equilíbrio de um sistema heterogêneo? (Obs: Este assunto já foi apresentado em item anterior: sugestão consulte uma referência e discuta como o autor apresentou este assunto.)
- b. Exposição teórica: Atividade Raoultiana; Equilíbrio Heterogêneo.

## 6. Soluções

- a. Exposição teórica: Solução Ideal; Desvios da Idealidade; Soluções Regulares; Soluções Diluídas; Atividade Henryana; Mudança do Estado de Referência. Aplicações: Oxidação de Ligas; Equilíbrios Metal/Escória.
- b. Exercício extra-aula: Mostrar que  $\Delta H_A^M > 0$  (endotérmico) implica (exige)  $\gamma_A > 1$  (desvio positivo),  $\Delta H_A^M < 0$  (exotérmico) implica (exige)  $\gamma_A < 1$  (desvio negativo) e  $\Delta H_A^M = 0$  implica  $\gamma_A = 1$ .
- c. Exercício extra-aula: A 600°C a pressão de vapor do zinco puro é 10 mmHg e de cádmio puro é 100 mmHg.
- (a) Admitindo que a liga Zn-Cd apresenta comportamento ideal, calcular a composição e a pressão total do vapor em equilíbrio com uma liga constituída por 70 mol% Zn.
- (b) Na verdade, a liga apresenta desvio positivo da idealidade. Em que direção este fato alterará os resultados obtidos no item (a) ?

- d. Exercício: [Darken & Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, p.513, exercício 10-12]  
Verificar se uma mistura contendo 97% de  $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$  e 3%  $\text{H}_2$ , em volume, é capaz de oxidar Ni a 1000 K, a 1 atm. Dados:  
 $\text{Ni} + 1/2 \text{O}_2 = \text{NiO} \Rightarrow \Delta G^\circ = -35400 \text{ cal}$   
 $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \Delta G^\circ = -45600 \text{ cal}$
- e. Exercício: Na oxidação de ligas Fe-Ni a 840°C ocorre a formação de FeO que é insolúvel na liga. Calcule a atividade do ferro na liga sabendo-se que ela se encontra em equilíbrio com uma mistura gasosa constituída por 57,5%  $\text{H}_2$  e 42,5%  $\text{H}_2\text{O}$  a esta temperatura. DADOS:  
 $\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 = \text{FeO}; \Delta G^\circ = -62050 + 14,95.T \text{ (cal)};$   
 $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}; \Delta G^\circ = -58900 + 13,1.T \text{ (cal)}.$   
[Resposta:  $a_{\text{Fe}} = 0,82.$ ]
- f. Exercício extra-aula: Mostrar que para a solução A-B que apresenta desvio negativo, o aumento da pressão do sistema diminui a atividade dos componentes.  
(Lembrete:  $\Delta V_i^M < 0$ )
- g. Exercício: A 1600°C soluções líquidas de MnO em FeO e de manganês em ferro são praticamente ideais. Calcular a composição de uma liga Fe-Mn em equilíbrio com uma escória contendo 30 mols % de MnO e 70 mols % de FeO nesta temperatura.  
Dados:  $\text{Fe}(l) + 1/2 \text{O}_2(g) = \text{FeO}(l); \Delta G^\circ = -55620 + 10,83T \text{ (cal)};$   
 $\text{Mn}(l) + 1/2 \text{O}_2(g) = \text{MnO}(l); \Delta G^\circ = -84700 + 14,5T \text{ (cal)}.$
- h. Exercício extra-aula: Sabendo-se que a liga Fe-Mn líquida do exercício anterior pesa 1000 g e que a escória pesa 100 g e o sistema se encontra inicialmente em equilíbrio, calcular a nova composição de equilíbrio quando se adiciona 50 g de FeO ao sistema. Dados:  
 $\text{Fe}(l) + 1/2 \text{O}_2(g) = \text{FeO}(l); \Delta G^\circ = -55620 + 10,83T \text{ (cal)};$   
 $\text{Mn}(l) + 1/2 \text{O}_2(g) = \text{MnO}(l); \Delta G^\circ = -84700 + 14,5T \text{ (cal)}.$
- i. Exercício extra-aula: Uma mistura gasosa constituída por 60,2%  $\text{H}_2$  e 39,8%  $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$  a 1 atm de pressão encontra-se em equilíbrio com  $\text{Fe}(\gamma)$  puro a 910°C. Na mesma temperatura a composição da mistura gasosa em equilíbrio com uma liga Fe-Ni contendo 72,1 at% Fe é 51,9%  $\text{H}_2$  e 48,1%  $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ . Determinar a atividade do ferro na liga. [ $a_{\text{Fe}} = 0,71$ ;  $\gamma_{\text{Fe}} = 0,98$ ]

09/05	Curvas $G_m$ vs $x_B$ . Diagrama de Equilíbrio - sistemas binários. Soluções Diluídas: Atividade Henryana.
-------	---

## 7. Diagramas de Equilíbrio

- a. Exposição teórica: Sistemas de Um Componente (visto quando apresentada a Equação de Clausius-Clapeyron); Sistemas Binários; Curvas de Energia Livre em função da Composição; Metaestabilidade; Transformação Espinodal; Introdução aos Diagramas Ternários.

- b. Exercício: Considere o diagrama de equilíbrio Fe-Grafita para temperaturas de próximas de 800°C e 1000°C. Pede-se:  
 (a) Admitindo válida a lei de Henry para as fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , estimar a atividade do C, relativa à grafita, nas temperaturas de 800°C e 1000°C em função da composição. (Construa o gráfico  $a_C$  vs  $x_C$ .)  
 (b) A adição de Si aumenta o  $\gamma_C^0$  no Fe. Como isso afeta o limite de solubilidade do C no Fe?
- c. Exercício: Qual é a relação entre os teores de soluto no equilíbrio estável de duas fases e quando uma das fases é metaestável? Comente o caso do equilíbrio ferrita/cementita e ferrita/ grafita para o sistema Fe-C.
- d. Exercício extra-aula: Discuta através de curvas  $G_m$  versus  $x_B$  a metaestabilidade de uma fase  $\beta$  numa matriz  $\alpha$  quando  $\beta$  apresenta interface plana com  $\alpha$  e quando  $\beta$  é uma partícula esférica de raio  $r$ .
- e. Exercício extra-aula: Esquematize as curvas de  $G_m$  vs  $x_B$  e o gráfico  $a_B$  versus  $x_B$  para o sistema A-B na temperatura eutética e numa temperatura acima desta.

16/05	Sistemas multicomponentes: parâmetros de interação.
-------	---

## 8. Sistemas Multicomponentes

- a. Parâmetros de Interação; Equilíbrio; Aplicações: Determinação da Composição Química de Ligas em Equilíbrio com Escórias ou Atmosferas Gasosas.
- b. Exercício: Comparar a atividade do S na liga Fe-0,05% S com a atividade do S no gusa: Fe-0,05% S - 1% Si - 3% C - 2% Mn. Dados:  $e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = 0,24$ ;  $e_S^{Si} = 0,066$ ;  $e_S^{Mn} = -0,025$ .
- c. Exercício: Calcular a concentração de oxigênio numa liga Fe-Si-O contendo 0,10% Si em peso, em equilíbrio com sílica sólida a 1600°C, sabendo-se que:  
 $Si_{(l)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}: \Delta G^\circ = -226500 + 47,50.T$  (cal);  
 $O_{2(g)} = 2 O_{(g)}: \Delta G^\circ = -55800 - 1,46.T$  (cal);  
 $Si_{(l)} = Si_{(g)}: \Delta G^\circ = -28500 - 6,1.T$  (cal);  
 $e_{Si}^{Si} = +0,32$ ;  $e_{Si}^O = -0,24$ ;  $e_O^O = -0,20$ ;  $e_O^{Si} = -0,14$ .
- d. Exercício: Deseja-se saber se a atmosfera 99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S é capaz de dessulfurar o banho de aço líquido a 1600 °C de composição: 0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S. Dados:  $e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_{Si}^S = +0,066$ ;  
 $H_{2(g)} + \underline{S} = H_2S(g) : \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T$  (cal)
- e. Exercício: Um banho de aço contém 0,90% C, 1,30% Si e 0,10% S.  
 (a) Calcule a atividade  $h_S$  no banho.  
 (b) Calcule a razão  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  a 1600°C em equilíbrio com o banho, sabendo-se que:  
 $\underline{S} + H_2 = H_2S : \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T$  (cal);  
 $e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$

