

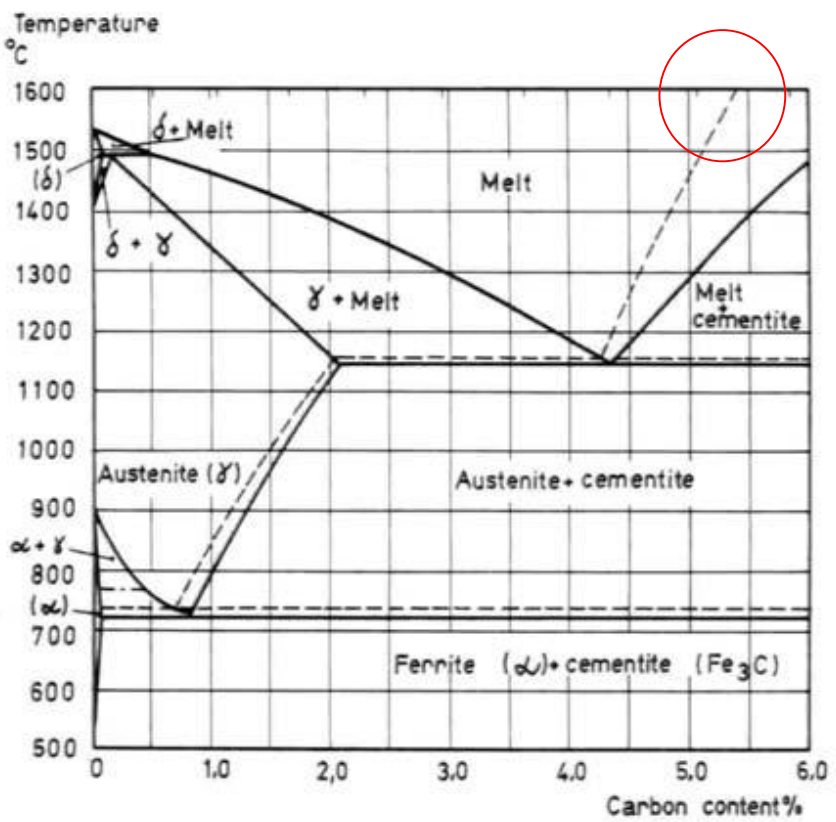


METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Determinar o limite de solubilidade do C no Fe líquido e compare com o valor do diagrama de equilíbrio.

Dados: $\gamma_C^0 = 0,57$; $\epsilon_C^C = 7,8$; $\rho_C^C = 13,55$



$$a_C = \gamma_C \cdot X_C = 0,57 \cdot X_C = 1$$

$$\therefore X_C = 1,754$$

??????

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^0 + \epsilon_C^C \cdot X_C$$

$$\ln \gamma_C = \ln 0,57 + 7,8 X_C$$

$$X_C = 0,25 \Rightarrow \%C = 6,7$$

No diagrama: %C=5,4

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^\circ + \varepsilon_C^C \cdot X_C + \rho_C^C \cdot X_C^2$$

$$\ln \gamma_C = \ln 0,57 + 7,8 \cdot X_C + 13,55 \cdot X_C^2$$

$$X_C = 0,204 \Rightarrow \%C = 5,2$$

No diagrama: %C=5,4

Entalpia das soluções ideais

$i_{\text{puro}} \rightarrow i_{\text{dissolvido}}$

$$\Delta G_i^M = \bar{G}_i - G_i^o = \mu_i - \mu_i^o = RT \cdot \ln a_i$$

Energia livre molar parcial relativa:

$$\Delta G_i^M = \Delta H_i^M - T\Delta S_i^M \quad \rightarrow \quad \frac{\bar{G}_i - G_i^o}{T} = \frac{\Delta H_i^M - T\Delta S_i^M}{T}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\bar{G}_i - G_i^o}{T} \right)}{\partial(1/T)} \right]_{P, n_j \neq n_i} = \frac{\partial \left(\frac{\Delta H_i^M - T \cdot \Delta S_i^M}{T} \right)}{\partial(1/T)} \quad \rightarrow \quad \left[\frac{\partial(R \cdot \ln a_i)}{\partial(1/T)} \right]_{P, n_j \neq n_i} = \Delta H_i^M$$

Entalpia das soluções ideais

$$\Delta H_i^M = R \cdot \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial (1/T)} \right)_{P, nj \neq ni}$$

Considerando que $a_i = X_i$:

$$\Delta H_i^M = R \cdot \left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial (1/T)} \right)_{P, nj \neq ni}$$

Mas X_i não depende de T ; portanto, nas soluções ideais

$$\Delta H_i^{M, id} = 0$$

Entalpia molar parcial relativa

Entalpia molar integral relativa (de formação da solução):

$$\Delta H^{M, id} = \sum_i X_i \cdot \Delta H_i^{M, id} = 0$$



Entalpia das soluções ideais

Na formação de uma solução ideal a partir de seus componentes no estado puro, não ocorre absorção e nem geração de calor

Volume das soluções ideais

$$dG = -S.dT + V.dP \quad \rightarrow \quad \Delta V_i^M = RT \cdot \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, nj \neq ni}$$

$$\text{Considerando que } a_i = X_i \quad \rightarrow \quad \Delta V_i^M = RT \cdot \left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial P} \right)_{T, nj \neq ni}$$

Mas X_i não depende de P ; portanto, nas soluções ideais

$$\Delta V_i^{M, id} = 0$$

Volume molar parcial relativo

$$\text{Volume molar integral relativo: } \Delta V^{M, id} = \sum_i X_i \cdot \Delta V_i^{M, id} = 0$$



Volume nas soluções ideais

Na formação de uma solução ideal a partir de seus componentes no estado puro, não ocorre variação de volume;

O volume antes e após a formação da solução são iguais

Variação de volume na formação da liga Fe-C

Densidade dos elementos puros a 20°C:

$$\text{Fe: } 7,87 \text{ g/cm}^3; \quad \text{C: } 2,25 \text{ g/cm}^3$$

Densidade da “mistura mecânica” 99,9%Fe + 0,1%C:

$$7,864 \text{ g/cm}^3$$

Densidade da solução (liga) 99,9%Fe + 0,1%C:

$$7,849 \text{ g/cm}^3$$

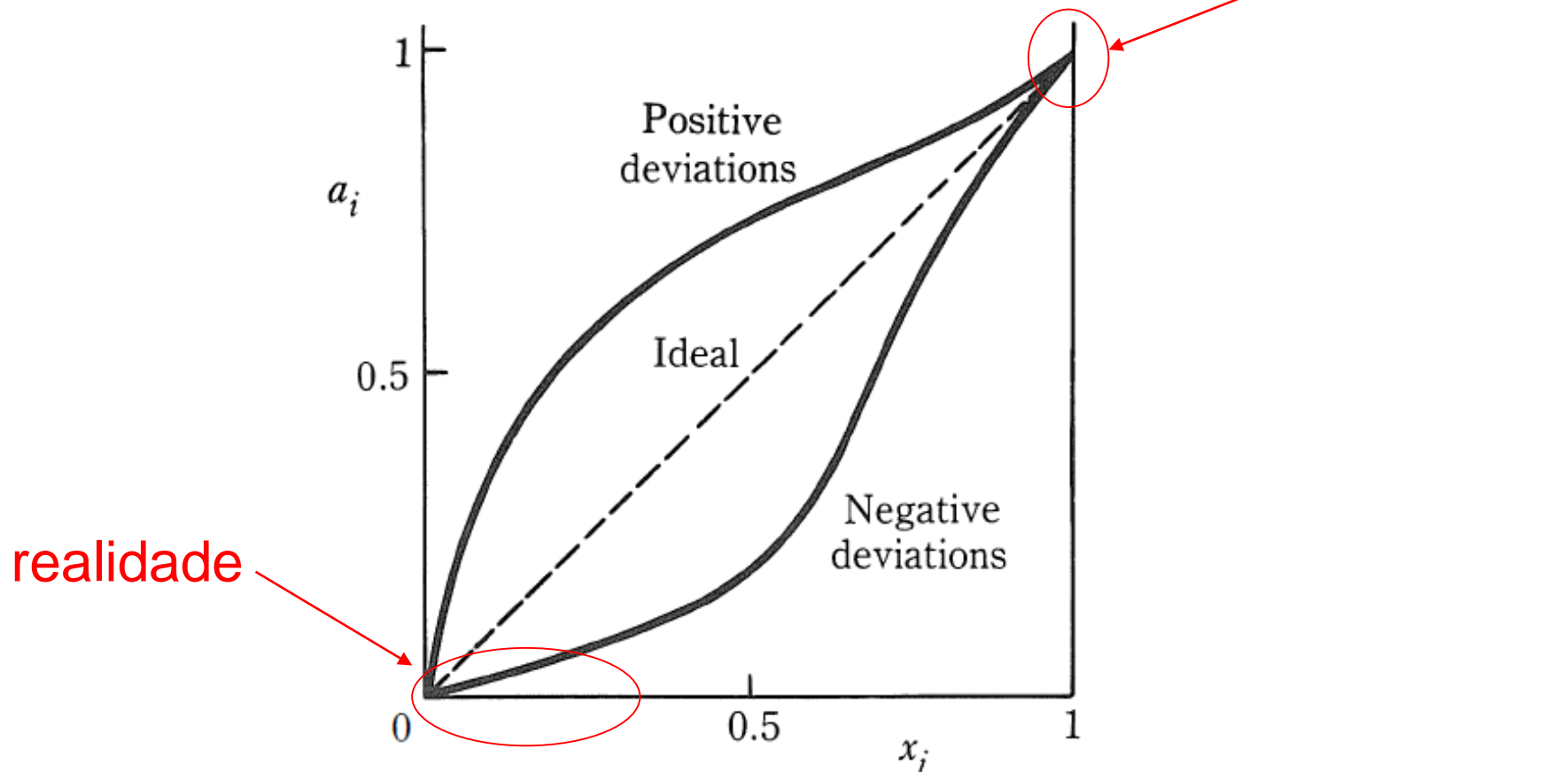
Portanto, na formação da liga Fe-0,1%C, a partir de Fe e C puros ocorre aumento de volume



ABORDAGEM TECNOLÓGICA

ESCALAS DE ATIVIDADE -HENRIANA-

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



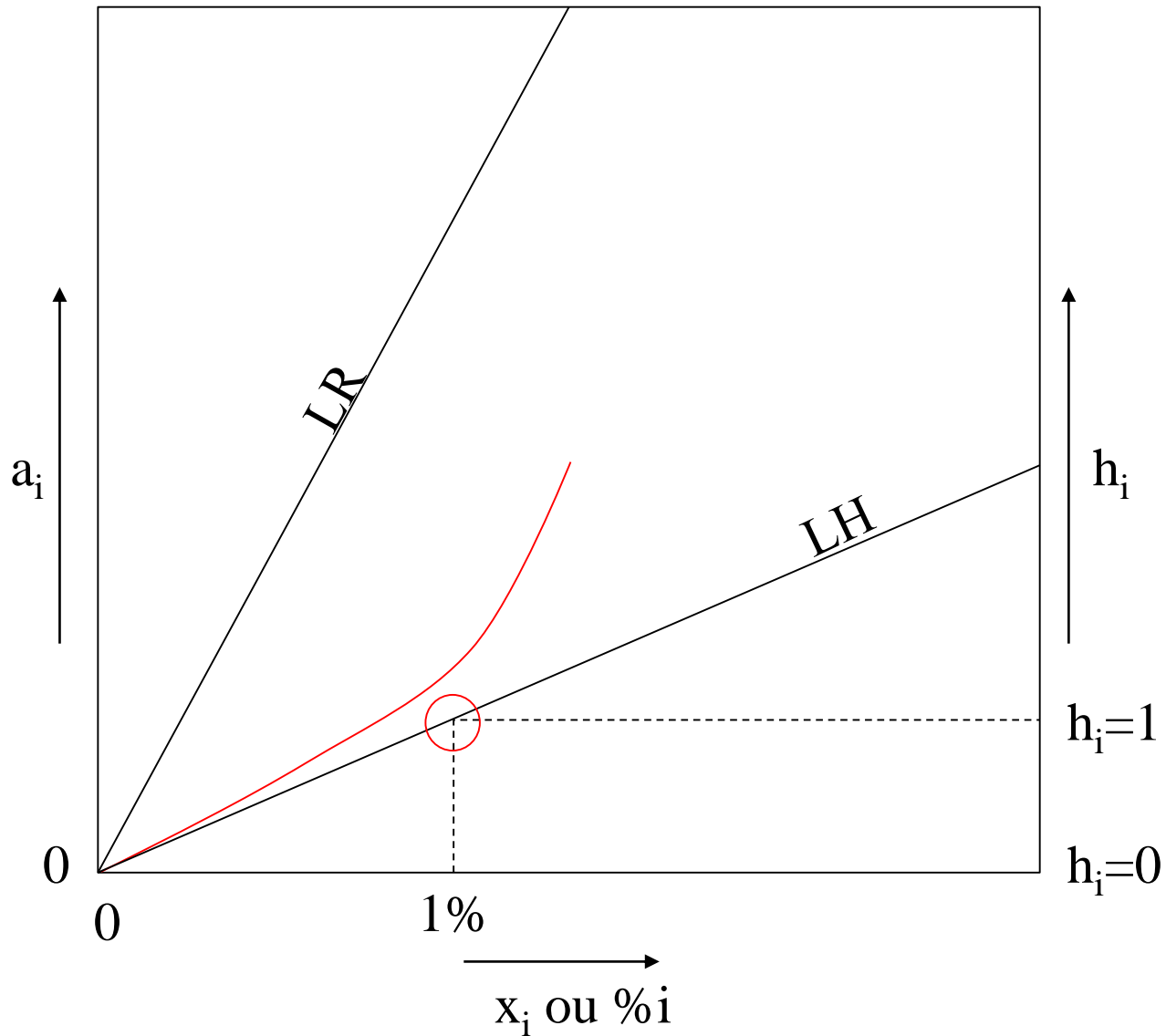
ESCALAS DE ATIVIDADE -HENRIANA-

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

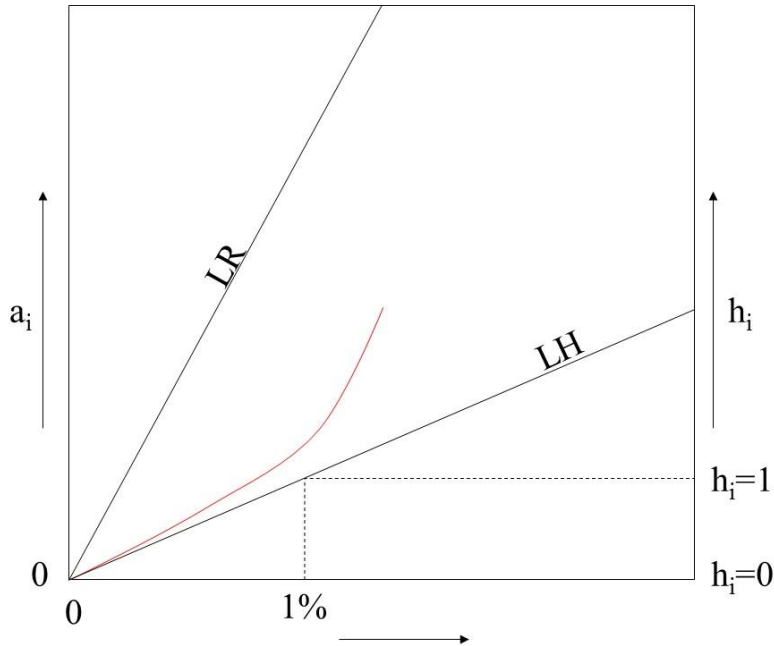
<u>C %</u>	<u>Mn %</u>	<u>Cr %</u>	<u>Mo %</u>	<u>W %</u>	<u>V %</u>	<u>OUTROS %</u>
<u>0,90</u>	<u>0,30</u>	<u>4,20</u>	<u>5,00</u>	<u>6,20</u>	<u>1,90</u>	<u>-</u>

- 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%



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

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

$$h_i = \%i$$

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

Válida a LH