



PMT 3205

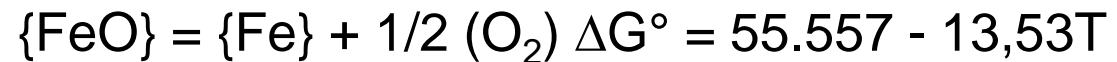
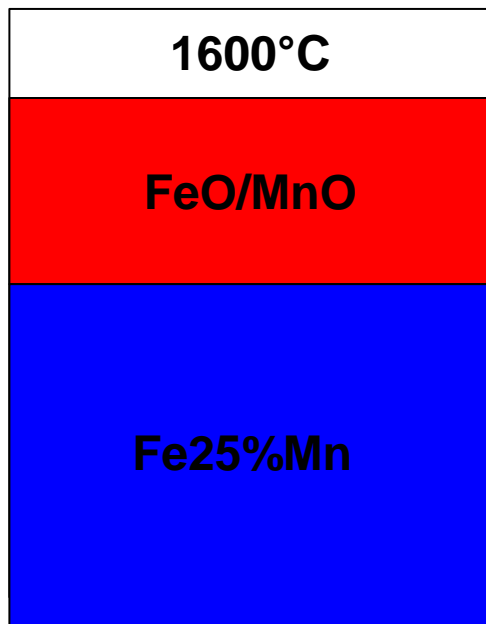
Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- As soluções líquidas de MnO em FeO e Mn em Fe podem ser consideradas ideais a 1600°C. Calcule a concentração de MnO na escória (em % peso) que se encontra em equilíbrio com uma liga com 25% Mn. [41]



$$\Delta G^\circ = -29.761 + 1,66T$$



$$\Delta H_{f,MnO} = 10500 \text{ cal/mol}$$

$$T_{f,MnO} = 1841^\circ\text{C}$$

$$\langle MnO \rangle = \{MnO\} \quad \Delta G^\circ = 10500 - \frac{10500}{1841+273} xT$$



TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

Condição de equilíbrio a P e T constantes: $\Delta G = 0$ e $Q = K$

$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$, portanto $K = 1287$

$$K = \frac{a_{MnO} \cdot a_{Fe}}{a_{FeO} \cdot a_{Mn}}$$

Comportamento ideal:

$$K = \frac{X_{MnO} \cdot X_{Fe}}{X_{FeO} \cdot X_{Mn}}$$

-frações atômicas da solução metálica líquida:

$M_{Fe} = 55,85$ $M_{Mn} = 54,94$
75%Fe $X_{Fe} = 0,7531$
25%Mn $X_{Mn} = 0,2469$

-frações molares da solução escória líquida: ?

$M_{MnO} = 70,94$ $M_{FeO} = 71,85$
 $X_{FeO} + X_{MnO} = 1$ $X_{FeO} = (1 - X_{MnO})$

substituindo na expressão de K :

$$K = \frac{X_{MnO} \cdot 0,7531}{(1 - X_{MnO}) \cdot 0,2469}$$

$X_{MnO} = 0,9976$
%MnO = 99,76
%FeO = 0,24

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- Uma peça de Cu laminada a frio deve ser recozida a 650°C. Para evitar a oxidação, o tratamento térmico deve ser realizado sob vácuo. Determine qual é a pressão máxima que a peça pode ser recozida sem sofrer oxidação. Determine também em qual temperatura um vácuo de 10^{-3} mmHg pode ser utilizado. [84]



$$\Delta G^\circ_{923\text{K}} = 24.531,3 \text{ cal/mol, portanto } K = 1,55 \times 10^{-6} = p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$\therefore p_{\text{O}_2} = 2,41 \times 10^{-12}$$

$$40250 - 17,03 \times T + 1,987 \times T \times \ln \frac{1^2 \times \left(\frac{1 \times 10^{-3}}{760} \right)^{0,5}}{1} = 0$$

$$T = 916,1\text{K ou } 643,1^\circ\text{C}$$



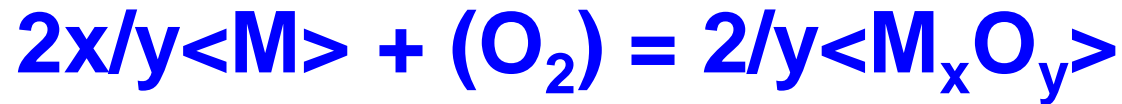
TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

PARA CASA

- Fazendo as hipóteses necessárias, determinar a pressão parcial de O_2 mínima necessária para oxidar a FeO uma chapa de aço a 1000°C quando: [42]
 - a) A chapa é de Fe puro;
 - b) A chapa contém 50% de Ni.

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

1944



- **No equilíbrio:**

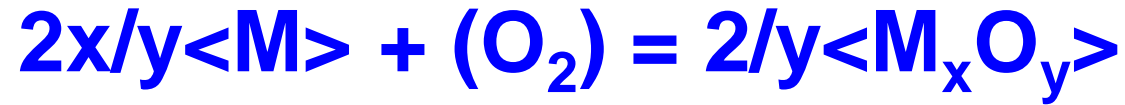
- A p_{O_2} : **de equilíbrio**

- Varia somente com a temperatura (está dentro da constante de equilíbrio)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln(K) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{p_{O_2}}\right) = R \cdot T \cdot \ln(p_{O_2}) = A + B \cdot T$$

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

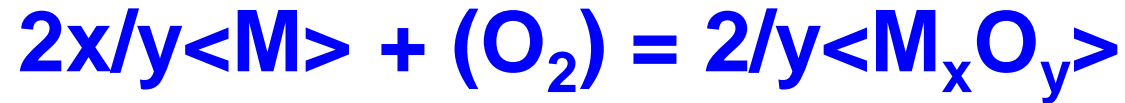


- Fora do equilíbrio para $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{1}{p_{O_2}} \right) = \Delta G_T^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{1}{1} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G_T = \Delta G_T^\circ = A + B \cdot T$$

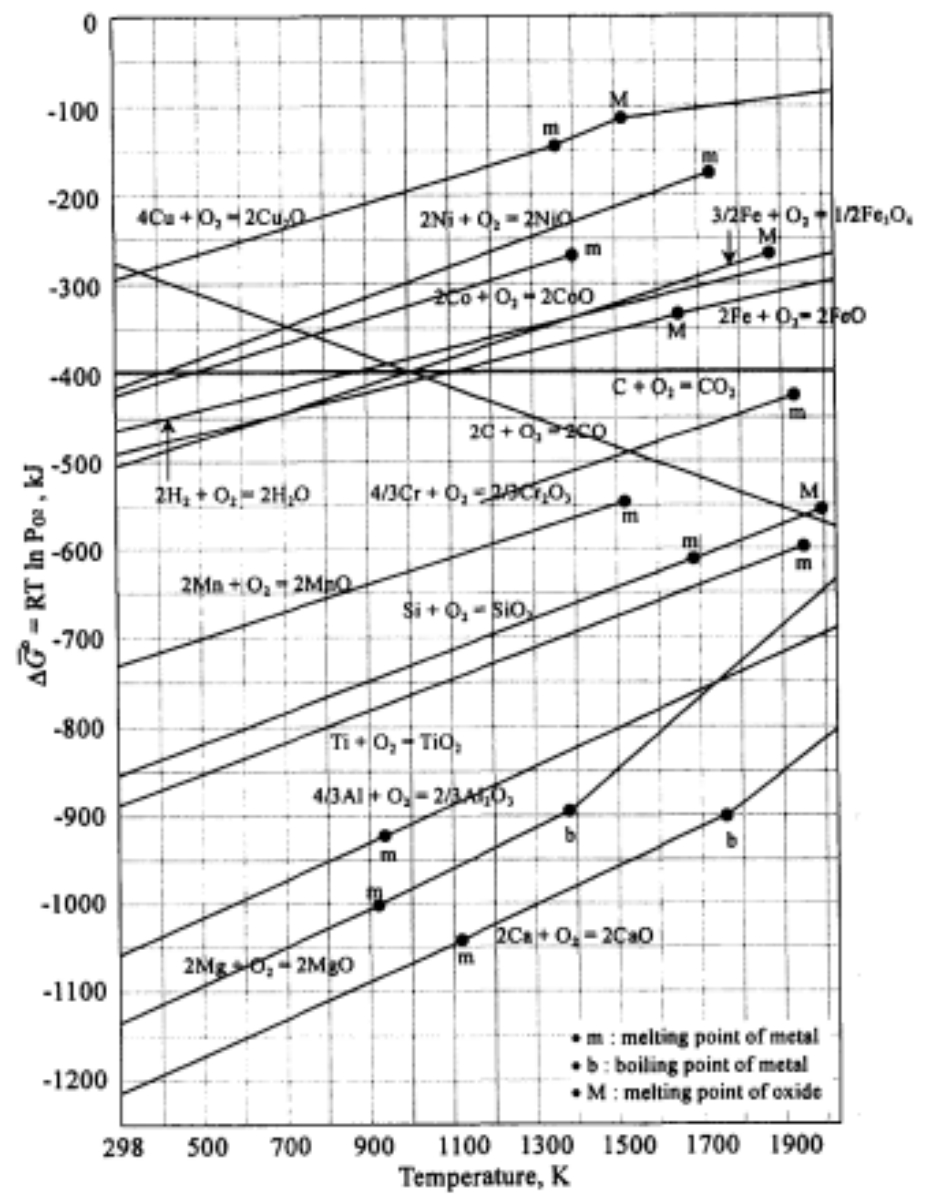
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



- As duas situações podem ser expressas graficamente $\Delta G^\circ \times T$ e $\Delta G \times T$ pela mesma equação
 - Para ΔG° - obtém-se a p_{O_2} de equilíbrio
 - Para ΔG - obtém-se a estabilidade relativa
- Deve ser notado que todas as reações têm como base 1 mol de O_2

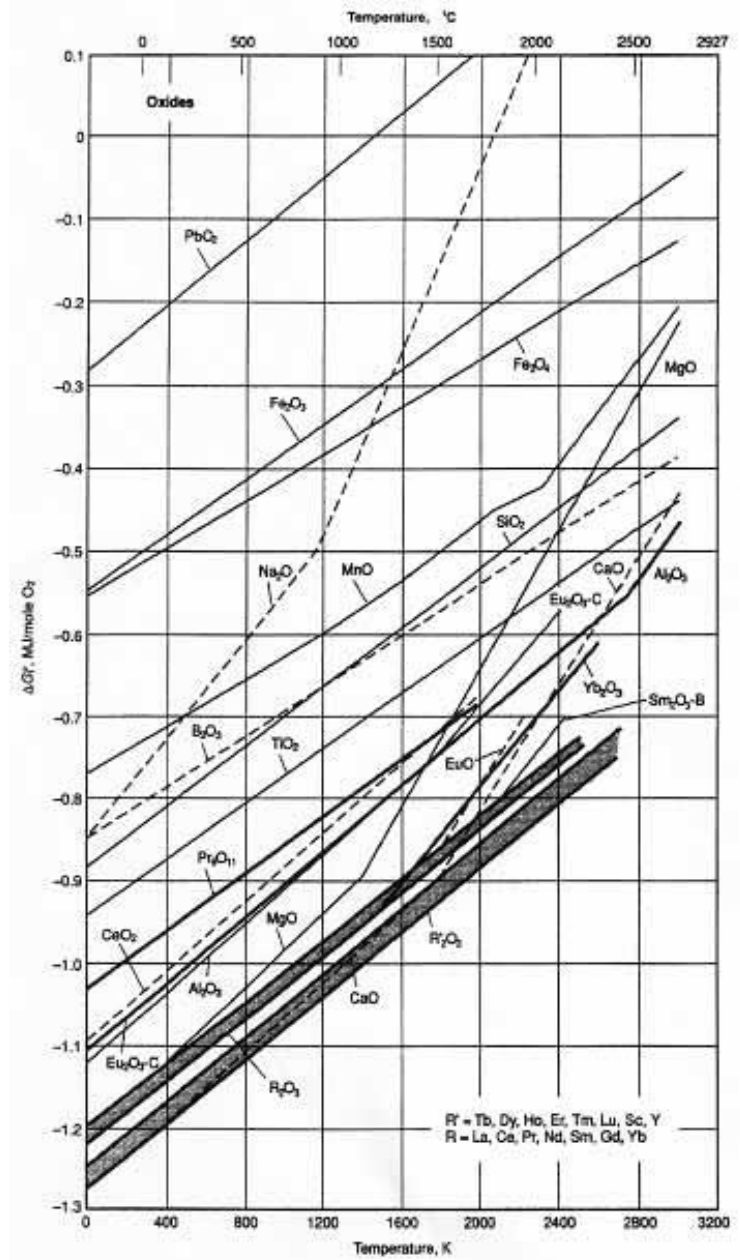


DIAGRAMAS DE ELLINGHAM





DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



Nos dois websites abaixo este assunto está apresentado de forma bastante didática, principalmente no primeiro. Recomenda-se acessá-los

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php

<http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/>

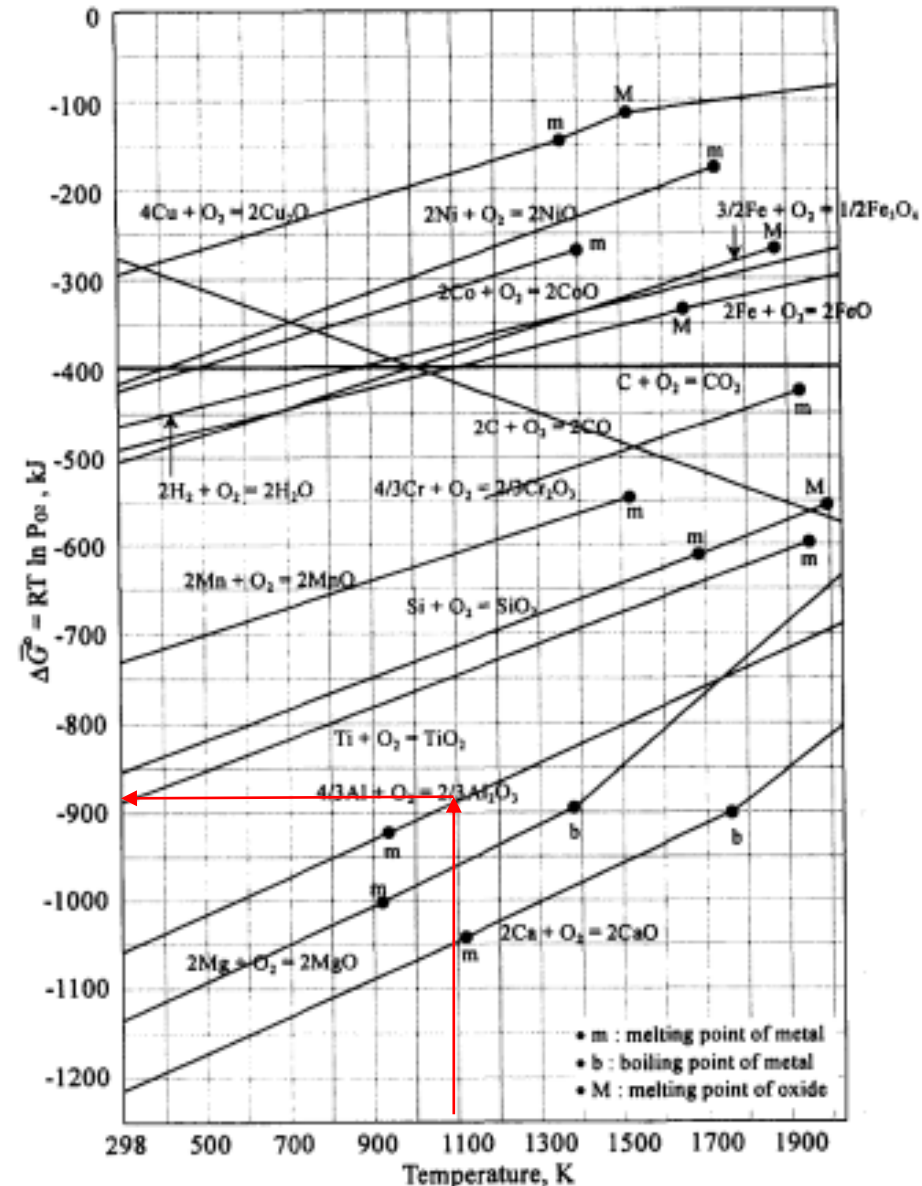
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

Para $\Delta G^\circ \times T$

- Para a Al_2O_3 a 800°C :
 - $\Delta G^\circ \cong -880 \text{ kJ}$ ou
 - $R.T. \ln p_{\text{O}_2} = -880.000$
 - $p_{\text{O}_2} \cong 10^{-42} \text{ atm}$

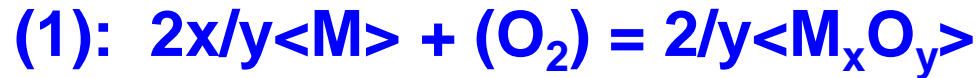
Para $\Delta G \times T$

- Para a Al_2O_3 a 800°C :
 - $\Delta G \cong -880 \text{ kJ} < 0$ ou
 - Reação possível para uma $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$



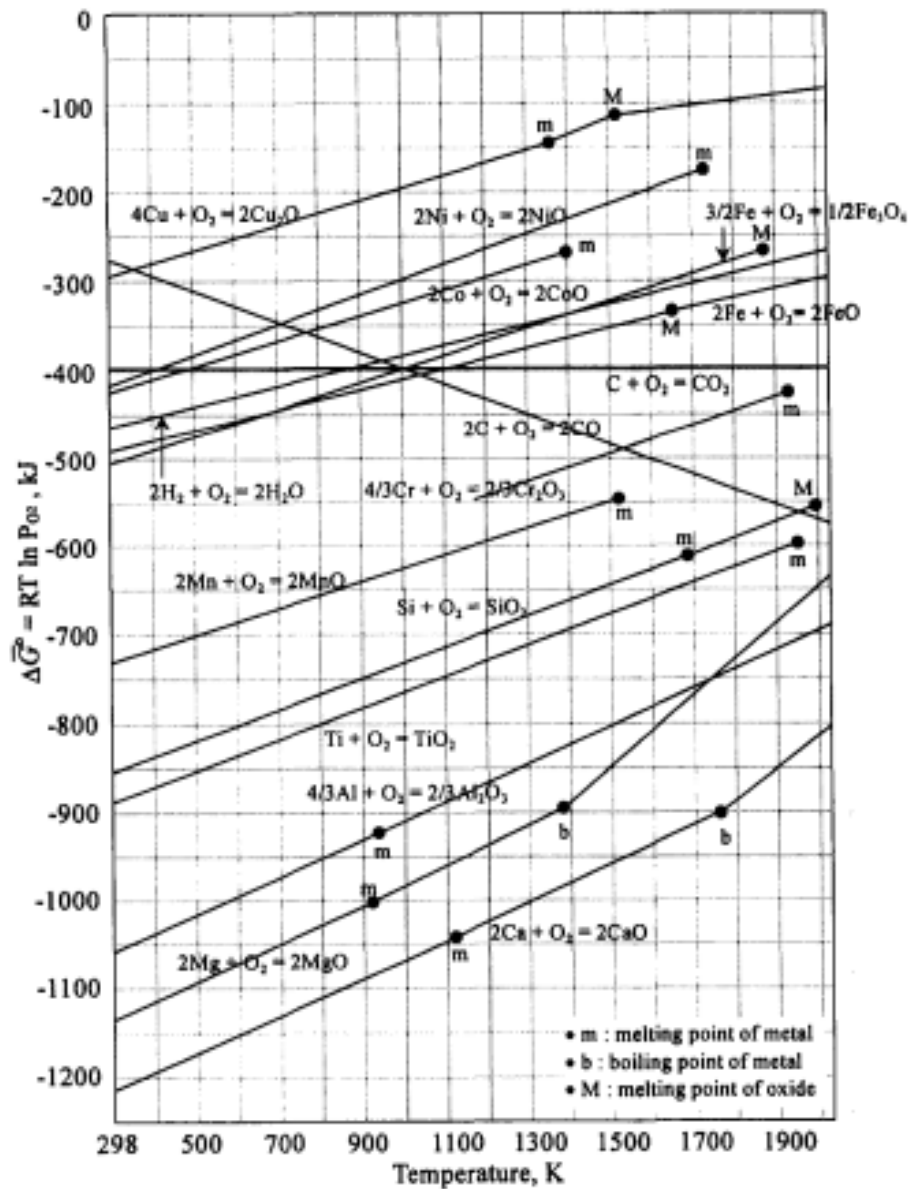
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

ESTABILIDADE RELATIVA



- Se $\Delta G_1 > \Delta G_2 \Rightarrow M'_{x'} O_{y'}$ é mais estável que $M_x O_y$
- Se $\Delta G_1 < \Delta G_2 \Rightarrow M_x O_y$ é mais estável que $M'_{x'} O_{y'}$
 - QUANTO MAIS EMBAIXO NO DIAGRAMA ESTIVER O ÓXIDO MAIS ESTÁVEL ELE É E SEU METAL É REDUTOR DOS ÓXIDOS ACIMA DELE

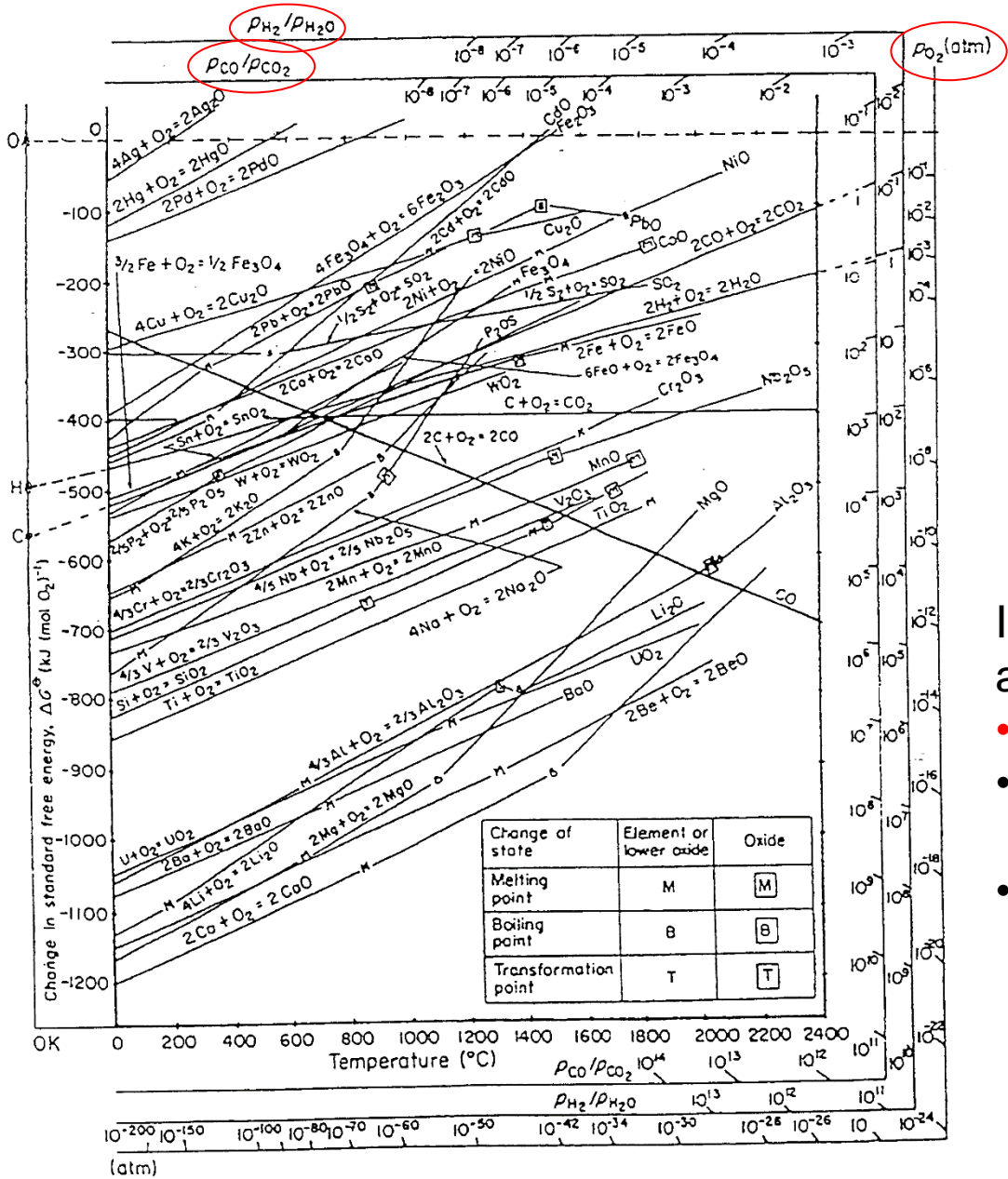
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



- Estabilidade do óxido
- Poder redutor do metal



DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



Ellingham-Richardson ou Ellingham-Richardson-Jeffes

Inseriram escalas auxiliares para a determinação :

- p_{O_2} de equilíbrio
- Reação de redução pelo CO: relação de equilíbrio CO/CO_2
- Reação de redução pelo H_2 : relação de equilíbrio H_2/H_2O

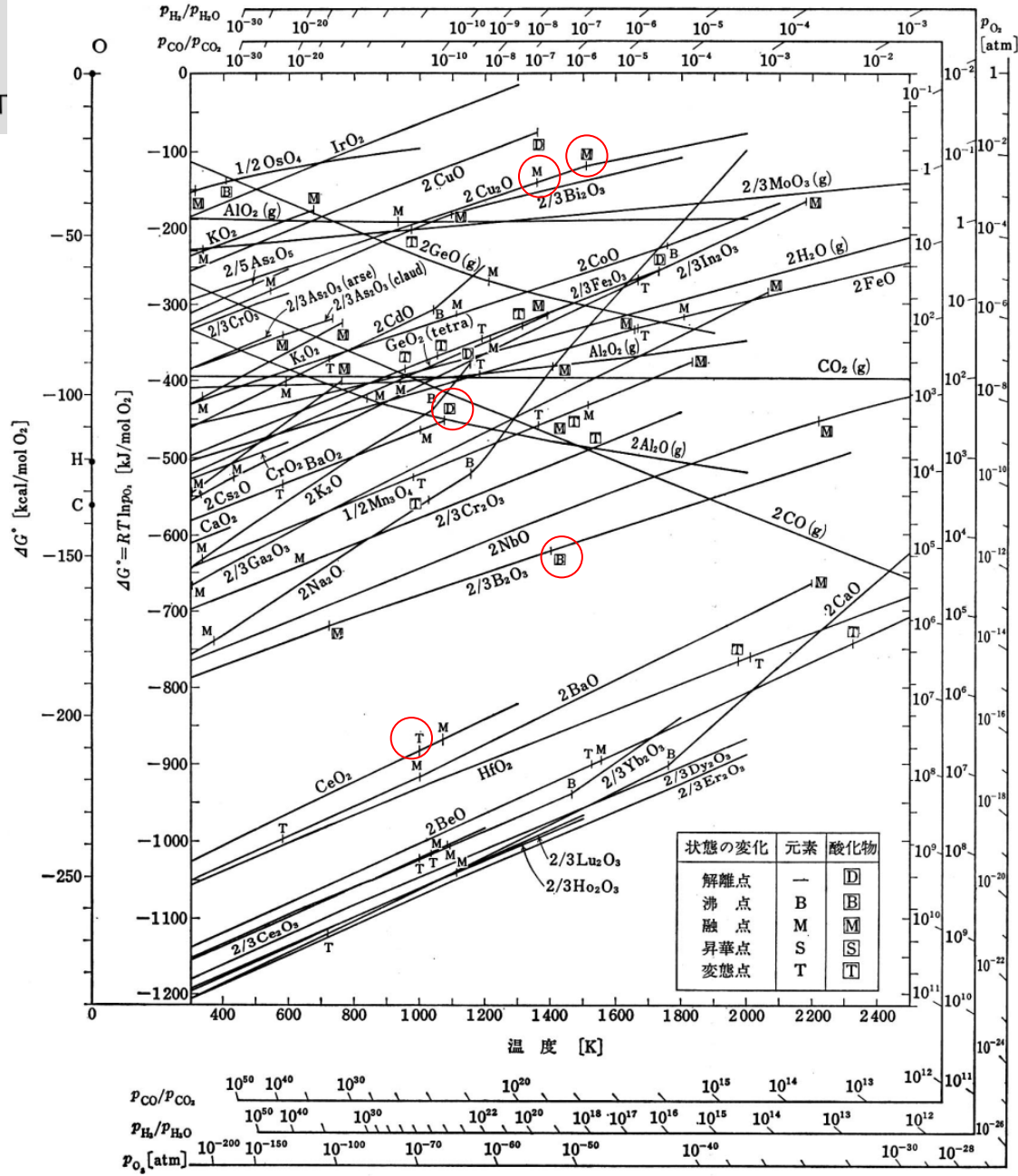


Diagrama de Ellingham para Óxidos

D ... decomposição

B ... ebulição

M ... fusão

S ... sublimação

T ... transformação de fase no estado sólido

Se os símbolos estiverem dentro de quadrados, as transformações se referem aos óxidos

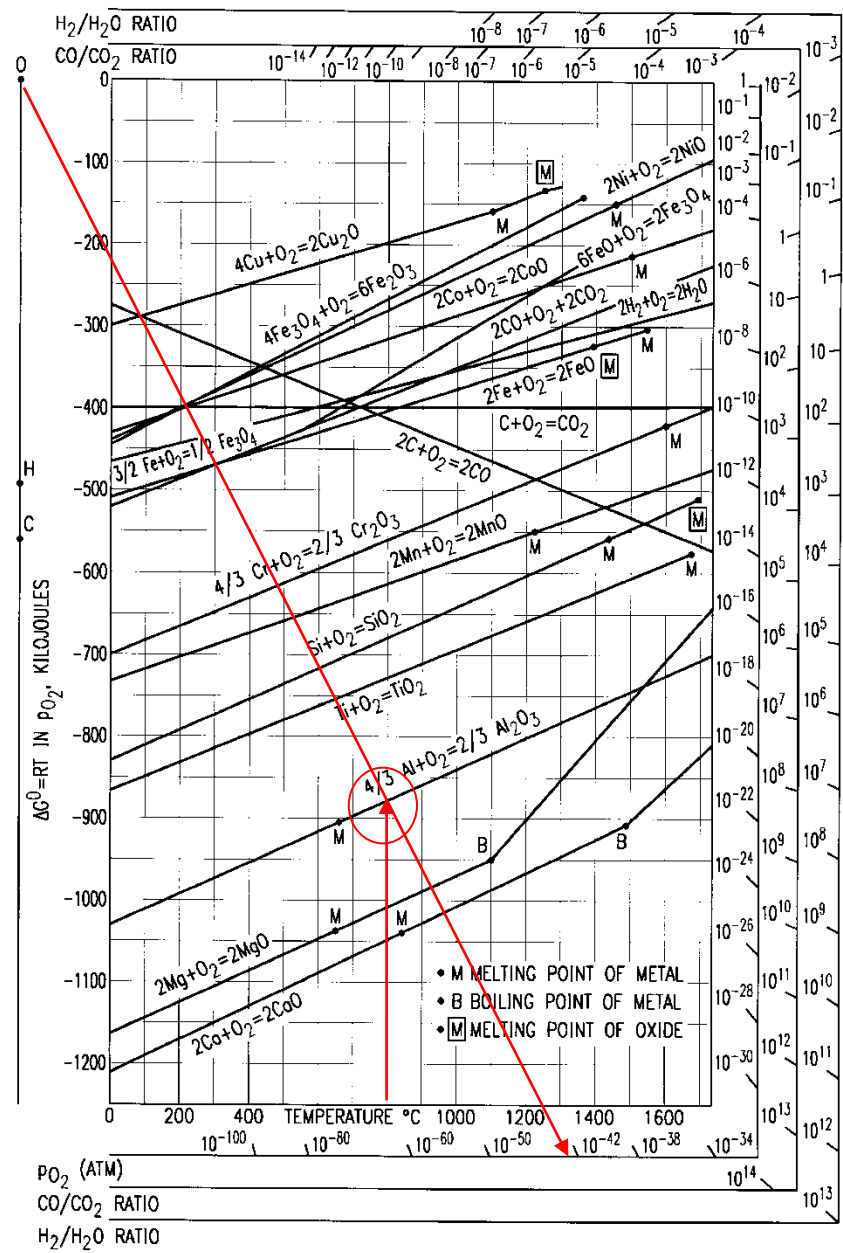


DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

Para a Al_2O_3 a $800^\circ C$:

p_{O_2} de equilíbrio

10^{-43}



- Notar que qualquer ponto da reta tem a mesma p_{O_2}