

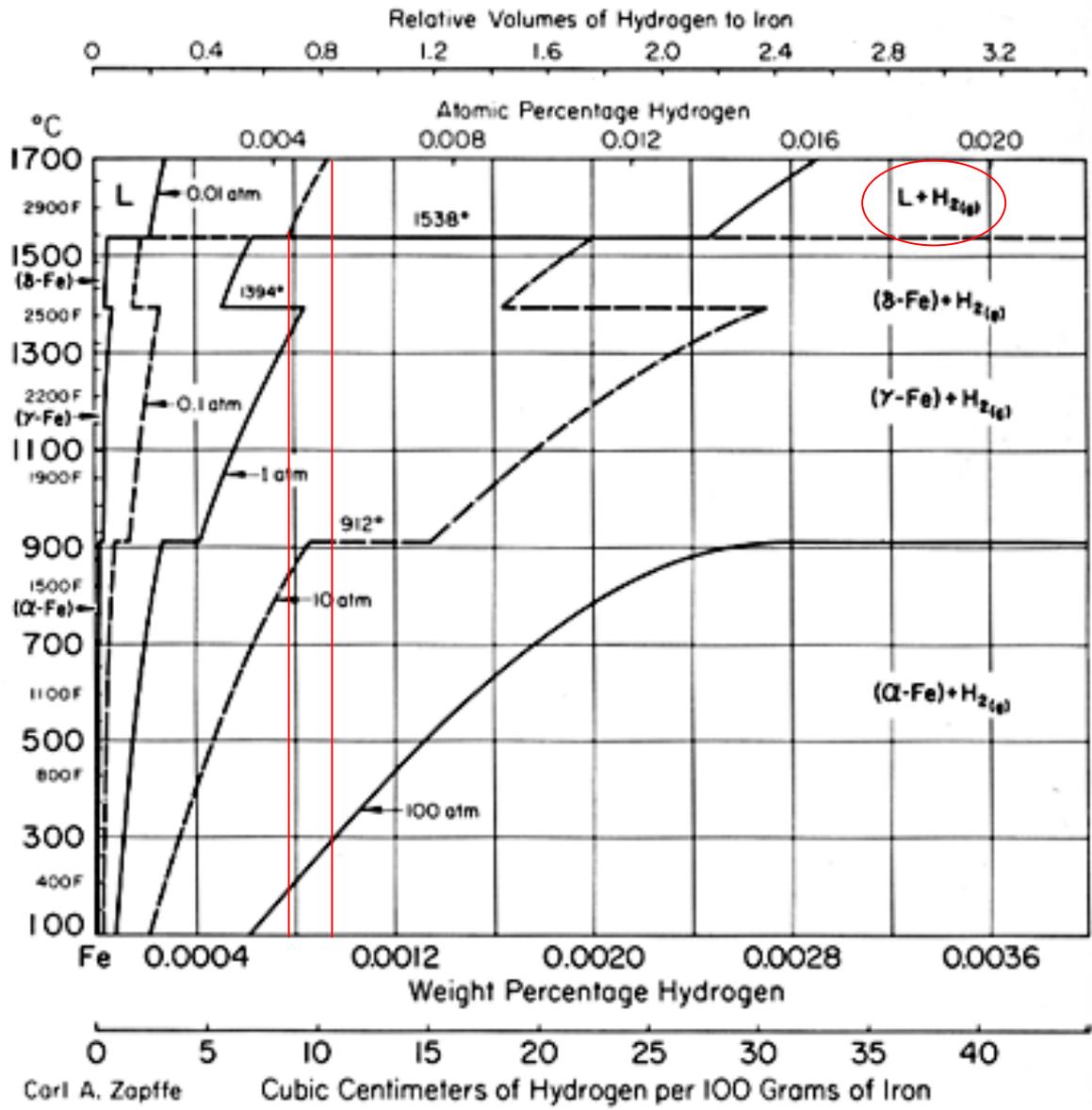


METMAT

# TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



Conhecendo o limite de solubilidade do H no Fe líquido determine o  $\Delta G^\circ$  de dissolução do H no Fe. Faça as hipóteses necessárias.

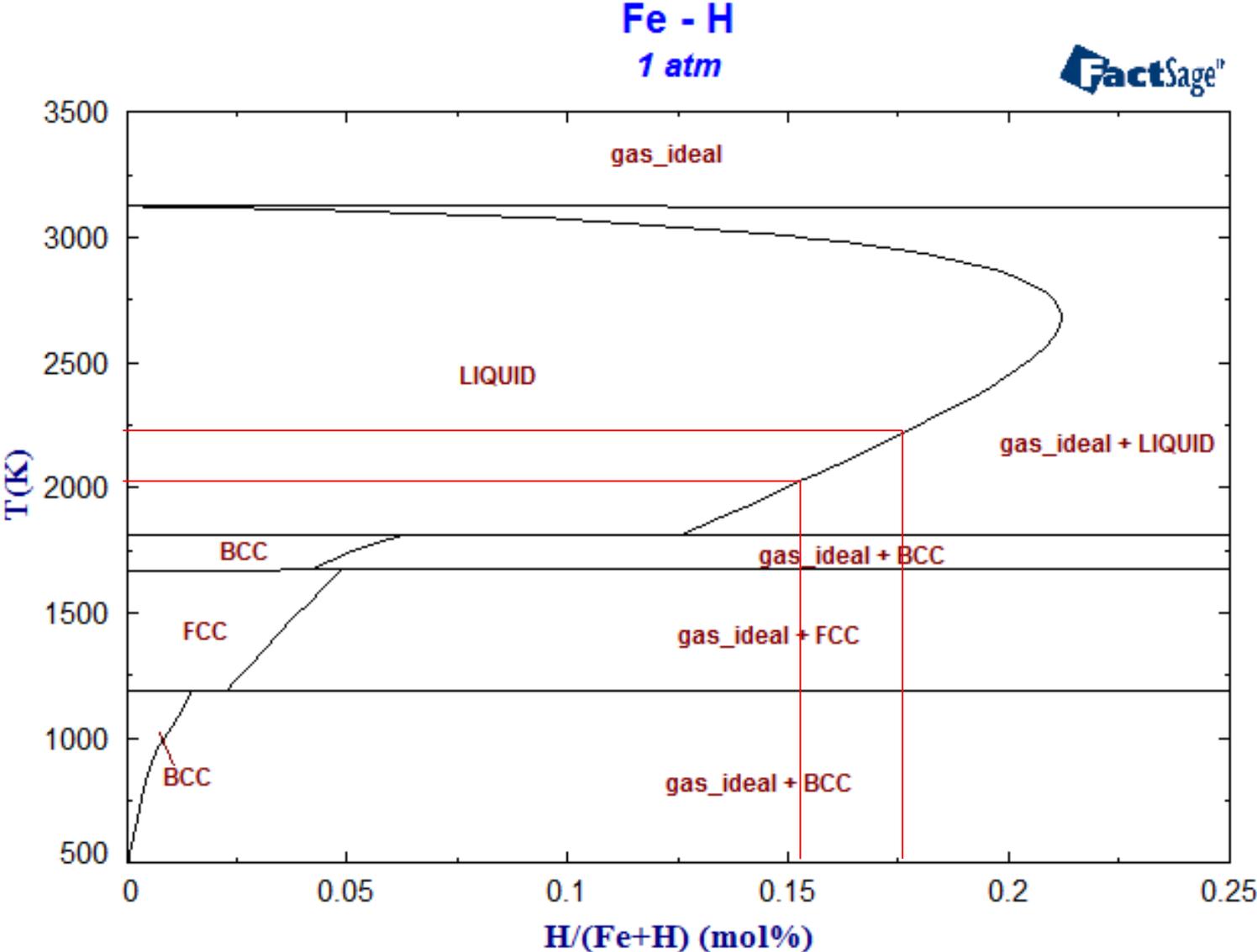


Carl A. Zapffe

Cubic Centimeters of Hydrogen per 100 Grams of Iron



Conhecendo o limite de solubilidade do H no Fe líquido determine o  $\Delta G^\circ$  de dissolução do H no Fe. Faça as hipóteses necessárias.



# SOLUÇÃO

$$\frac{1}{2}(H_2) = \underline{H}$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.lnk = -R.T.ln \frac{h_H}{p_{H_2}^{0,5}}$$

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 = $\Delta H^\circ - 1973 \times \Delta S^\circ$

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

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

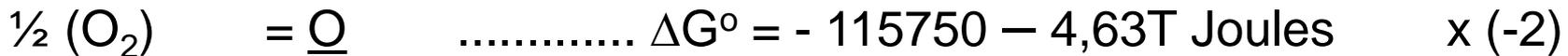
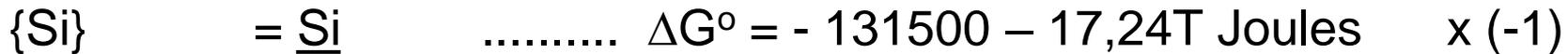


Si e O dissolvidos no aço reagem entre si formando SiO<sub>2</sub> puro sólido a 1600°C. Qual é o valor de ΔG° desta reação? Supondo válida a LH para o Si e O, qual é o %O em equilíbrio com 0,5% Si?



reações e valores tabelados

		$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$		
		$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
		kJ mol <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	±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 <sub>2</sub>	Puro sólido	raoultiana

$$K = \frac{a_{\langle \text{SiO}_2 \rangle}}{h_{\text{Si}} \cdot h_{\text{O}}^2} = \frac{1}{\% \text{Si} \cdot \% \text{O}^2} = \frac{1}{0,5 \cdot \% \text{O}^2} = 2,93 \times 10^4$$

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

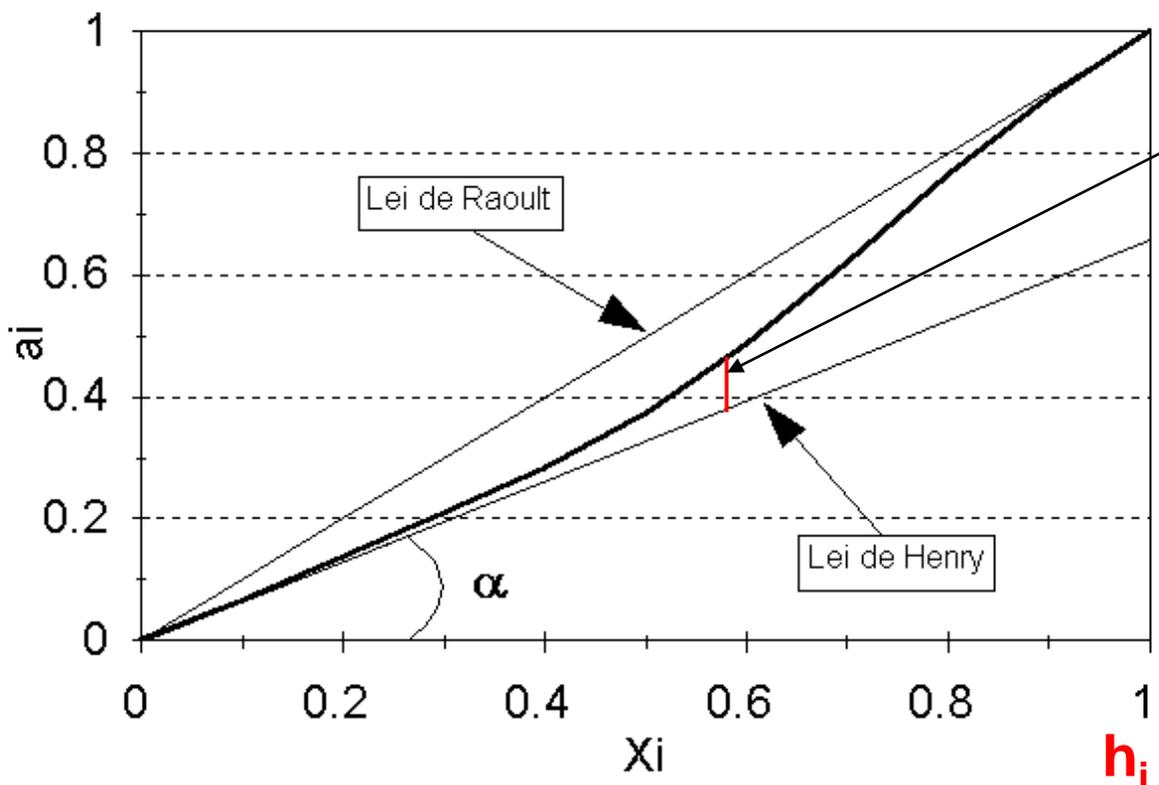
# Para casa

Num processo de cementação utilizou-se uma atmosfera contendo 30%CO, 30%CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a 900°C. Determinar o teor de C da superfície da peça sabendo que o teor de C inicial era de 0,05%. [89]



# ATIVIDADE HENRIANA

## Fora do Intervalo de validade



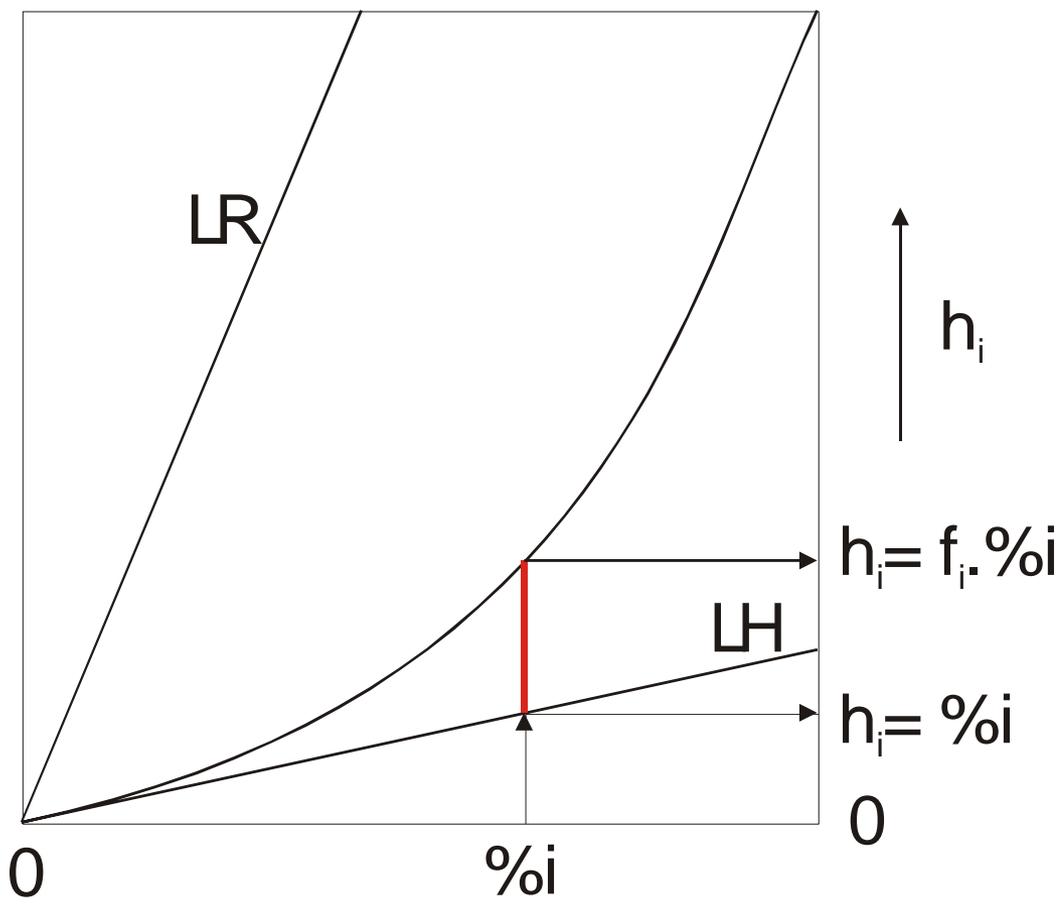
Como compensar?

$a'_i = \gamma'_i \cdot X_i$        $f_i = \text{coeficiente de atividade henriano}$   
 $h_i = f_i \cdot \%i$   
 $\gamma'_i = \text{coeficiente de atividade henriano}$



# ATIVIDADE HENRIANA

## Fora do Intervalo de validade



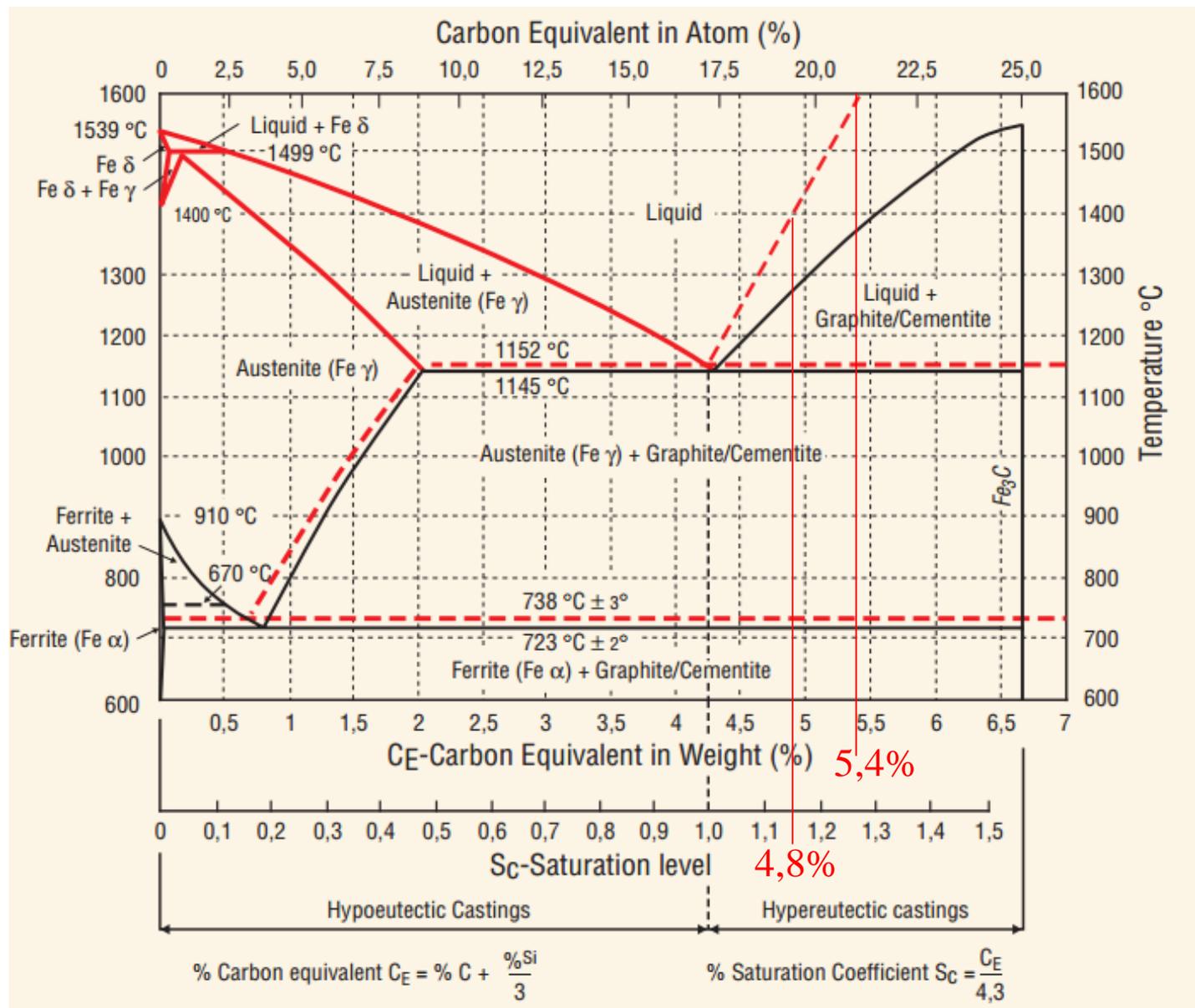
$f_i$  é modelado por uma série de potências de Taylor

$$\log f_i = e_i^i \cdot \%i + r_i^i \cdot \%i^2$$

Coeficientes de interação henrianos (tabelados)



Conhecendo o limite de solubilidade do C no Fe líquido determine o  $\Delta G^\circ$  de dissolução do C no Fe. Dados:  $e_C^C = \frac{158}{T} + 0,0581$ .





# SOLUÇÃO

$$\langle C \rangle = \underline{C}$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln k = -R.T.\ln \frac{h_C}{a_C}$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln(f_C \%C)$$

$$\log f_C = e_C^C \cdot \%C$$

T(°C)	$e_C^C$	$f_C$	$h_C$
1400	0,153	5,425	26,04
1600	0,142	5,845	31,56

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

$$1400^\circ\text{C} \quad -10835,841 \quad \text{cal/mol} = \Delta H^\circ - 1673 \times \Delta S^\circ$$

$$1600^\circ\text{C} \quad -12847,085 \quad \text{cal/mol} = \Delta H^\circ - 1873 \times \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 5988,22 - 10,056T$$

$$\Delta G^\circ = 5400 - 10,1T$$

# Conversão de escalas de atividade

geometricamente,  $\frac{a'_B}{a''_B} = \frac{h'_B}{h''_B}$

$$\frac{\gamma^0 \cdot X_B}{\gamma \cdot X_B} = \frac{1 \cdot \%B}{f_B \cdot \%B}$$

$$f_B = \frac{\gamma_B}{\gamma_B^0}$$

