

- 1) As entalpias molares de formação de solução sólida binária Au-Cu a 550°C, ΔH_M , são dadas pelos valores experimentais apresentados na tabela. Considerando-se que esta solução apresenta um comportamento de uma solução regular, pedem-se:

X_{Cu}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔH^M (cal/mol)	-345	-610	-905	-1075	-1230	-1215	-1140	-810	-455

- a) Entalpias molares parciais, ΔH^M_{Cu} e ΔH^M_{Au} para a liga com $X_{Cu} = 0,3$. Admitir que $H^o_{Cu} = H^o_{Au} = 0$
 b) Entropia molar de formação da solução Cu-Au para $X_{Cu} = 0,3$
 c) Energia livre de Gibbs molar de formação da solução para $X_{Cu} = 0,3$
 d) A atividade raoultiana do Cu e do Au para $X_{Cu} = 0,3$

- a) Entalpias molares parciais, ΔH^M_{Cu} e ΔH^M_{Au} para a liga com $X_{Cu} = 0,3$. Admitir que $H^o_{Cu} = H^o_{Au} = 0$

Através da determinação gráfica, aplicando-se a tangente $\bar{H}_{Cu} = H_{liga} + X_{Au} \cdot (dH_{liga}/dX_{Cu})$ para a referida concentração, obtém-se aproximadamente: $\bar{H}_{Cu} = -2500$ cal e $\bar{H}_{Au} = -220$ cal.

Portanto, considerando-se a hipótese dada: $\Delta H^M_{Cu} = -2500$ cal e $\Delta H^M_{Au} = -220$ cal.

- b) Entropia molar de formação da solução Cu-Au para $X_{Cu} = 0,3$

$$\Delta S^M = -R \cdot (X_A \cdot \ln a_A + X_B \cdot \ln a_B) - RT \left(X_A \cdot \frac{\partial \ln a_A}{\partial T} + X_B \cdot \frac{\partial \ln a_B}{\partial T} \right)_P$$

$$\begin{aligned} \Delta S^M &= \Delta S^{M,id} + \Delta S^E = \\ &= [-R \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) - RT \cdot (X_A \cdot d \ln X_A / dT + X_B \cdot d \ln X_B / dT)] \\ &\quad + [-R \cdot (X_A \cdot \ln \gamma_A + X_B \cdot \ln \gamma_B) - RT \cdot (X_A \cdot d \ln \gamma_A / dT + X_B \cdot d \ln \gamma_B / dT)] \end{aligned}$$

Como nas soluções regulares $\Delta S^E = 0$ e porque $d \ln X_i / dT = 0$, isto é, a composição não depende da temperatura:

$$\begin{aligned} \Delta S^M &= -R \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) \\ \Delta S^M &= -R \cdot (X_{Cu} \cdot \ln X_{Cu} + X_{Au} \cdot \ln X_{Au}) = -1,987 \cdot (0,3 \cdot \ln 0,3 + 0,7 \cdot \ln 0,7) = \mathbf{1,214 \text{ u.e.}} \\ \Delta S^M_{Cu} &= -R \cdot \ln X_{Cu} = -R \cdot \ln(0,3) = 2,3923 \text{ u.e.} \\ \Delta S^M_{Au} &= -R \cdot \ln X_{Au} = -R \cdot \ln(0,7) = 0,7087 \text{ u.e.} \end{aligned}$$

- c) Energia livre de Gibbs molar de formação da solução Cu-Au para $X_{Cu} = 0,3$

$$\begin{aligned} \Delta G^M &= \Delta H^M - T \Delta S^M \\ \Delta G^M &= (0,3 \cdot -2500 + 0,7 \cdot -220) - [(550 + 273) \cdot 1,214] = \mathbf{-1903,1 \text{ cal/mol}} \end{aligned}$$

- d) As atividades raoultianas do Cu e do Au para $X_{Cu} = 0,3$

$$\Delta G^M_A = \bar{G}_A - G^o_A = \mu_A - \mu^o_A = RT \cdot \ln a_A$$

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

$$\Delta G^M_{Cu} = \Delta H^M_{Cu} - T\Delta S^M_{Cu} = -2500 - 823 \cdot 2,3923 = -4468,9 \text{ cal}$$

$$\Delta G^M_{Au} = \Delta H^M_{Au} - T\Delta S^M_{Au} = -220 - 823 \cdot 0,7087 = -803,3 \text{ cal}$$

$$a_{Cu} = \exp(\Delta G^M_{Cu}/RT) = \exp(-4468,9/1,987 \cdot 823) = \mathbf{0,0650}$$

$$a_{Au} = \exp(\Delta G^M_{Au}/RT) = \exp(-803,3/1,987 \cdot 823) = \mathbf{0,6119}$$

- 2) Determinar a solubilidade do Hidrogênio no aço líquido, a 1600°C, com a composição conforme tabela abaixo, e em equilíbrio com H₂ puro a 1 atm de pressão. (Obs: na prática, a solubilidade é aproximadamente igual a 0,0020%)

elemento	C	Si	Mn	Al	Cr	Ti	H
%	0,12	0,20	1,20	0,04	0,50	0,03	?

$$\%[H] = \frac{K \cdot P_{H_2}^{1/2}}{f_H}$$

$$\frac{1}{2} (H_2) = \underline{H} \dots\dots\dots \Delta G^\circ = 36460 + 30,46 \cdot T \text{ joules}$$

$$K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp[(36460 - 30,46 \cdot 1873)/(8,314 \cdot 1873)] = 0,002466$$

$$\%[H] = 0,002466 \cdot 1^{1/2} / f_H$$

1ª.tentativa: hipótese %H = 0,0020%

$$\log f_H = (0,12 \cdot 0,06) + (0,20 \cdot 0,027) + (1,2 \cdot -0,02) + (0,04 \cdot 0,013) + (0,50 \cdot -0,0024) + (0,03 \cdot -0,019) + (\mathbf{0,0020} \cdot 0,001) \rightarrow f_H = 0,971297 \rightarrow \%H = 0,00254$$

2ª.tentativa: hipótese %H = 0,00254%

$$\log f_H = (0,12 \cdot 0,06) + (0,20 \cdot 0,027) + (1,2 \cdot -0,02) + (0,04 \cdot 0,013) + (0,50 \cdot -0,0024) + (0,03 \cdot -0,019) + (\mathbf{0,00254} \cdot 0,001) \rightarrow f_H = 0,971298 \rightarrow \mathbf{\%H = 0,00254}$$

- 3) Uma aciaria produz 50 corridas de 20 t de aço por dia. Este aço é produzido em conversor e o teor de C final visado é de 0,05%. O oxigênio e o carbono do aço no fim de sopro estão em equilíbrio aparente com uma pressão de CO de 1,4 atm. Todo o aço produzido é desoxidado com Al visando um teor de O final em solução de 10 ppm. Determinar o gasto com Al mensal. Considere válida a Lei de Henry para o Al, C e O.

Considerando válida a LH							
$2\text{Al} + 3\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \dots \Delta G^\circ = -2,89 \times 10^5 + 90,84T \text{ (cal/mol)}$							
T(K)				ΔG°			
1873	-289168,0	90,84		-119024,68 cal/mol			
			K=	7,75E+13	%Alterm=	0,004	
					mAlterm=	64,645 t	
$\text{C} + \text{O} = (\text{CO})$							
			K=	5,00E+02			
pCO=	1,4		%Oi=	0,056	mAltotal=	83,21 t	
%C=	0,05						
					mAladc=	83,21 t	
2Al	+	3O	=	<Al ₂ O ₃ >			
54		48					
mAlest=	18,56	16,5					
	t	t					