

## EXERCÍCIOS DE TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

1. Para o sistema Fe-Si, a pressão de vapor do Si a 1000°C foi medida, obtendo-se os resultados a seguir. Considerando válidas as propriedades deduzidas para as atividades raoultiana e henriana, pede-se:
  - a. O intervalo de validade da lei de Raoult para o Si;
  - b. O intervalo de validade da lei de Raoult para o Fe;
  - c. O valor de  $\gamma^\circ$  do Si;
  - d. O valor de  $\gamma$  do Si;
  - e. A solução Fe-Si pode ser considerada regular? Por que?
  - f. Considerando comportamento regular para a liga Fe-Si, determinar a atividade raoultiana para 60 átomos por cento de Si a 1200°C.

$X_{Si}$	$p_{Si}$ (atm)
0,05	0,0225
0,1	0,045
0,15	0,0675
0,2	0,09
0,25	0,1125
0,3	0,1350
0,35	0,1575
0,4	0,18
0,45	0,216
0,5	0,252
0,55	0,315
0,6	0,378
0,65	0,45
0,7	0,522
0,75	0,621
0,8	0,72
0,85	0,765
0,9	0,81
0,95	0,855
1	0,9

2. Determinar o teor de C de equilíbrio a 1600°C de um sistema constituído de Fe e uma atmosfera contendo 30% de CO e o resto em CO<sub>2</sub> em duas condições:
  - a. Sistema ideal
  - b. Sistema real
3. 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 (99%MnO e 1%FeO).
4. As soluções líquidas de MnO em FeO e Mn em Fe podem ser consideradas ideais a 1600°C. Calcule a concentração de Mn em Fe (em % peso) que se encontra em equilíbrio com uma escória com 40% MnO (99%Fe e 1%Mn). Dados:



5. Verificar se uma atmosfera contendo CO e CO<sub>2</sub> a 1000 K com a relação  $p_{(CO)}/p_{(CO_2)} = 1,23$  é oxidante ou redutora em relação a:
- Alumínio, líquido, puro (oxidante)
  - Cobre, sólido, puro (redutora)
6. 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%. (0,15%)
7. Um lingote de aço formaria carepa (FeO) em um forno poço a 1300°C contendo gases com a seguinte composição: 62% N<sub>2</sub>; 36% CO<sub>2</sub> e 2% CO?
8. Determinar o teor de oxigênio em equilíbrio com o gás do exercício anterior.
9. Cobre presente como impureza no chumbo líquido, pode ser removido pela adição de PbS de acordo com a seguinte reação: [5]



Admitir que os sulfetos sólidos presentes sejam imiscíveis, que o Pb é insolúvel no Cu sólido e que a solubilidade do cobre no Pb líquido para temperaturas menores que 850°C seja dada pela expressão:

$$\log X_{\text{Cu}} = -3500/T + 2,261 \quad \text{onde } X_i = \text{fração atômica}$$

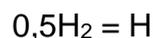
Admitindo-se que a solução de cobre em chumbo obedeça a L.H., calcular o teor de cobre no chumbo líquido a 800°C.

10. Calcule o potencial de oxigênio de um aço, a 1600°C, que foi desoxidado com Al, tendo a seguinte composição: C = 0,27%; Si = 0,5% e Al = 0,03%. O produto da desoxidação é alumina sólida. Qual o teor de oxigênio deste aço em ppm? (-122,5x10<sup>3</sup> cal/mol; 3,72 ppm)
11. Calcule o teor residual de oxigênio contido em ferro líquido que possui 0,10% Si em equilíbrio com sílica sólida a 1600°C.
12. Determine a quantidade de Si que deve ser adicionada ao aço a 1600°C para desoxidá-lo de 300 ppm para 100 ppm de O.
13. Ferro líquido contém 0,2% Al e 0,05% N a 1620°C. Discuta a possibilidade de formação do precipitado AlN, sabendo-se que, para
- $$\text{AlN} = \text{Al}_{(\text{Fe}\%)} + \text{N}_{(\text{Fe}\%)}, \text{ tem-se } K = 6 \times 10^{-3}.$$
14. Comparar o poder desoxidante do silício, do vanádio e do alumínio, considerando-se a desoxidação de 10t de aço, a 1600°C, com teores inicial e final: 0,03% e 0,01%, respectivamente. Considerar o elemento com maior poder desoxidante aquele que com menor massa consegue o grau de desoxidação pretendido.
15. Uma corrida de aço contém 0,002% de oxigênio. Adiciona-se uma quantidade de vanádio a 1557°C, para preparar um produto que contenha 1% de vanádio. Qual deverá ser o maior teor de oxigênio do aço para evitar perda de vanádio? (Supor válida a Lei de Henry).

16. Considerando o exercício anterior, qual deverá ser a quantidade de vanádio que devemos adicionar em 50 toneladas de aço, para obtermos aquele produto?
17. Determinar a atividade do FeO, a 1595°C, na seguinte escória: 45% CaO; 19% SiO<sub>2</sub>; 20% FeO; 6% MnO; 7% MgO e 3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Indicar o estado de referência adotado.
18. Tem-se uma escória com 40,93% CaO; 45,81% SiO<sub>2</sub> e 13,26% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1550°C. Qual será a atividade de SiO<sub>2</sub> nesta escória? Indicar o estado de referência adotado.
19. Tem-se um aço, a 1550°C, com 0,1% C, submetido a um vácuo de 100 torr (1 torr = 1 mmHg). Qual o potencial de oxigênio estabelecido pelo carbono?
20. Calcular o potencial de oxigênio na interface escória-banho a 1600°C, sabendo-se que a escória tem a composição: MnO = 4,51%; SiO<sub>2</sub> = 15,41%; MgO = 6,52%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2,19%; CaO = 42% e FeO = 29,37% e o banho :C=0,04%, Si=0,05% e P=0,01%
21. Calcular o potencial do oxigênio no seio do banho de um aço com 0,37% C a 1600°C e pressão de 1 atm.
22. Calcular o potencial de oxigênio da seguinte escória: CaO = 40%; SiO<sub>2</sub> = 30%; FeO = 15%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15% a temperatura de 1550°C.
23. Calcular o potencial de oxigênio da seguinte escória a 1550°C: CaO = 40%; SiO<sub>2</sub> = 25%; FeO = 10%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15% e RO = 10%.
24. Calcular o teor de carbono de um aço que está em equilíbrio com a seguinte escória a 1600°C: CaO = 45%; FeO = 23%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 3%; SiO<sub>2</sub> = 15%; MnO = 6%; MgO = 8%. Considerar a pressão de 1 atm.
25. Calcular o potencial de oxigênio de um aço, a 1600°C, que foi desoxidado por Al tendo a seguinte composição: C = 0,27%; Si = 0,5% e Al = 0,03%. O produto da desoxidação é alumina sólida. Qual o teor de oxigênio deste aço em ppm?
26. Calcular o teor residual de oxigênio contido em ferro líquido contendo 0,10% Si em equilíbrio com sílica sólida a 1600°C. Qual será a influência do carbono sobre o teor residual de oxigênio (responder qualitativamente)? Justificar.
27. Qual o teor residual de oxigênio de um banho de ferro contendo 0,02% Si e 0,01% Mn, que está em equilíbrio com a seguinte escória: 20% FeO; 10% MgO; 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 20% SiO<sub>2</sub> e 40% CaO a 1600°C.
28. Como será afetado o limite de solubilidade do N em Fe nos seguintes casos:
  - a. Adição de 2,8% Co e 2,2% Al
  - b. Adição de 2,8% Co e 1,1% Al
  - c. Adição de 5,6% Co e 1,1% Al
29. Pretendemos um material com baixa solubilidade de N. Podemos adicionar Cr ou Si como elemento de liga. Qual dos elementos é o mais indicado? Justificar.

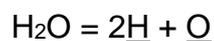
30. Para o exercício anterior, pretendemos evitar a formação de bolhas. Qual será a melhor opção, Cr ou Si?
31. Determinar o nível de vácuo necessário para obtermos um teor residual de oxigênio de 0,0006%, em um aço contendo 0,05% C e 0,02% Si a 1600°C. Como seria afetado o resultado do item anterior, se o aço possuísse 18% Cr (responder qualitativamente)? Justificar.
32. Um banho possui a seguinte composição: 0,10% S; 1,50% Si; 4% C; 3% Mn e 91,4% Fe e está em contato com uma atmosfera contendo oxigênio. Discutir a possibilidade de oxidação do silício do banho pelo oxigênio da atmosfera a 1600°C.
33. Uma liga Fe-Al-Si-C-O possui 0,02% Al, 0,1% C e 0,3% Si. A uma T= 1600°C esta liga encontra-se em equilíbrio com a seguinte escória: CaO = 45%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25%; SiO<sub>2</sub> = 15%; FeO = 10% e RO = 5%.
- Calcular o teor de oxigênio desta liga.
  - Qual será a influência de adição de titânio sobre o teor de oxigênio calculado (responder qualitativamente).
    - Obs.1:** desprezar o efeito de teor de oxigênio sobre os coeficientes de atividades de todos os solutos.
    - Obs.2:** o comportamento do banho não é ideal.
    - Obs.3:** o comportamento da escória não é ideal.
    - Obs.4:** não é válida a LH para os solutos.
    - Obs.5:** justificar todas as suposições.
34. Idem ao anterior considerando o efeito do oxigênio.
35. A relação  $p_{(H_2S)}/p_{(H_2)}$  em equilíbrio com uma liga de ferro que contém 0,04% S e 1,2% C será 0,00014 a 1600°C. Em ligas Fe-S diluídas tem-se  $e^S_S = - 0,028$ . Calcule o efeito do carbono sobre o coeficiente de atividade do enxofre na liga ternária ( $e^C_S$ ).
- Dado:  $2H_{2(G)} + S_{2(G)} = 2H_2S_{(G)} \quad \Delta G^\circ = 43160 + 23,61 T \quad (\text{cal})$
36. Tem-se um banho de ferro com 3% Cr, 2% O e 5% S. Coloca-se sobre este banho uma escória com a seguinte composição: 70 moles por cento de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 30 moles por cento de FeO. Supondo que a escória possua comportamento ideal e o sistema a 1600°C, pergunta-se: o teor de cromo do banho aumentará ou diminuirá? [64]
37. Uma corrida de aço contém 0,002 %O e 0,03 %Si. Adiciona-se uma quantidade de vanádio a 1557°C para preparar um produto que contenha 1% de vanádio. Qual deverá ser o maior teor de oxigênio do aço para evitar perda de vanádio? Qual deverá ser a quantidade de vanádio adicionada, para obter-se 50 toneladas desse material?
38. Desoxidação pelo carbono sob vácuo é uma opção interessante quando se deseja elevados níveis de limpeza interna (baixa quantidade de inclusões não-metálicas).
- Por quê?
  - Para um aço contendo 0.4% de C, tratado em um desgaseificador com  $p_{CO}=1\text{mmHg}$ , qual o teor de oxigênio que se pode obter através de desoxidação pelo carbono sob vácuo?

39. Um aço foi vazado do conversor com 0.04%C e 0.08%O. Em seguida foi desoxidado com alumínio a 1600°C. O teor final de alumínio é de 0.04% e o teor final total de oxigênio, 35 ppm. Supondo que o teor de alumínio dissolvido no aço pode ser considerado aproximadamente igual ao valor total (0.04%) avalie:
- Se os valores de Al e O citados estão em equilíbrio.
  - A(s) causa(s) possível(eis) para os valores observados.
40. Uma escória é colocada em contato com tijolos de  $Al_2O_3$  pura, durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Mediu-se  $X_{Al_2O_3}$  (fração molar) e obteve-se 0.3. Qual a atividade da  $Al_2O_3$  nesta escória? Por quê?
41. Um aço para molas de válvula contém 1% Si e deve conter no máximo 0.0004% de Al para evitar a precipitação de inclusões de  $Al_2O_3$ . Ajustou-se a composição de uma escória no sistema  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  de modo a que a relação  $a_{SiO_2}/(a_{Al_2O_3})^{2/3}$  fosse de  $\cong 100$ . Após o tratamento com esta escória, observou-se que o teor de Al no aço era de 0.0015%, superior, portanto, ao desejado. Indique, qualitativamente, qual alteração deveria ser feita na escória.
42. O nitreto de alumínio é importante para o controle do tamanho de grão de diversos aços, em especial os aços para construção mecânica. Se um aço contém nitrogênio e oxigênio, em teores conhecidos, como se pode prever em que casos ocorrerá precipitação de  $AlN$  e quando ocorrerá precipitação de  $Al_2O_3$ , ao se adicionar alumínio ao aço? Em um gráfico, indique esquematicamente estas condições.
43. A solubilidade do hidrogênio no aço sólido é muito menor do que no aço líquido. Esta diferença de solubilidade pode dar origem a defeitos como porosidade de solidificação. Entretanto, o defeito mais grave, as trincas por hidrogênio (flocos) estão associadas ao efeito fragilizante do H e a variação de solubilidade nas fases sólidas. O controle do H no aço, especialmente para peças de maior espessura é importante. A dissolução do hidrogênio no aço pode ser descrita por:



Qual Lei descreve a dissolução dos gases nos metais? A dissolução é atômica ou molecular? Apresente graficamente esta lei para o equilíbrio em questão, considerando que, para 1 atm de  $H_2$ , o aço tem 0,0027% H dissolvido.

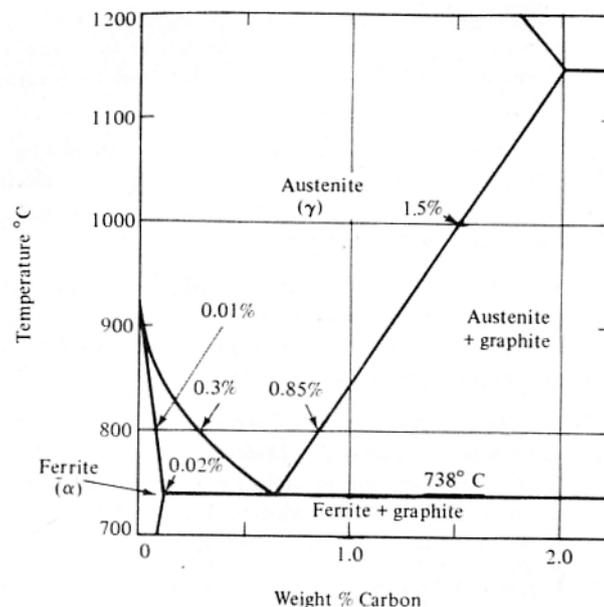
Normalmente, a pressão de  $H_2$  é baixa, e a fonte de hidrogênio mais importante é a umidade do ar através da reação:



Quando a escória está em equilíbrio com o aço, a atividade (ou o teor) de  $FeO$  é um bom indicador do grau de oxidação do aço. Curvas do teor de H em equilíbrio no aço, em função do  $FeO$  da escória, para diferentes níveis de umidade do ar, a uma dada temperatura podem ser construídas. Explique como estas curvas poderiam ser construídas a partir de dados termodinâmicos.

Quando o aço é bem desoxidado (e também a escória) o  $FeO$  pode ser totalmente eliminado. Se o equilíbrio com o vapor d'água descreve bem a situação, calcule o teor de H em equilíbrio e um aço bem desoxidado ( $O=4\text{ppm}$ ) a 1600 C com uma umidade relativamente baixa ( $U$  relativa 10% a 5°C corresponde a  $p_{H_2O}=0,008$  atm. Compare com o H em equilíbrio com 1 atm de  $H_2$ .

44. A figura a seguir mostra o campo da austenita no sistema Fe-C estável. [62]
- Assumindo que a lei de Henry é válida dentro dos campos  $\alpha$  e  $\gamma$ , estime a atividade do C relativa a grafita a 800°C e 1000°C como uma função da composição; (a baixas concentrações a fração molar pode ser considerada proporcional à porcentagem em peso)
  - Um aço com 0,5%C deve sofrer um recozimento brilhante a 800°C numa atmosfera CO-CO<sub>2</sub>. Estime a relação  $p_{CO}^2/p_{CO_2}$  que estaria em equilíbrio com o aço quando a constante de equilíbrio da reação  $C_{gra} + CO_2 = 2CO$  for igual a 6 a 800°C. Estime também a composição do gás se  $p_{CO} + p_{CO_2} = 0,2$ ;
  - Calcule a variação de energia livre da reação  $C_{gra} = C_{1\%}$  a 800°C e 1000°C sobre a hipótese anterior e calcule a atividade  $h_C$  na saturação em grafita;
  - Na realidade o C mostra desvio positivo. Em que direção este fato afetará os valores do item c;
  - Sabe-se que a adição de Si aumenta o coeficiente de atividade do carbono. Como a adição de Si afetará o limite de solubilidade do C na  $\gamma$ ?
  - Para a reação  $C_{gra} = C_{dia}$   $\Delta G^\circ_{1273} = 1,75$  kcal. Estime a solubilidade do diamante na  $\gamma$



45. Uma aciaria produz 60 corridas de 200 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 1,1 atm. Todo o aço produzido é desoxidado com Al visando um teor de O final em solução de 3 ppm. Assumindo que o rendimento de adição de Al é de 85% e que o custo do Al em fio é de R\$5000/t, determinar o gasto com Al mensal.
46. Uma aciaria elétrica produz corridas de 200 t de um aço contendo 0,06%C, 1%Mn, 1%Si. Após o processo de fusão, o material é desoxidado, a 1600°C, com Al para abaixar o teor de oxigênio de 300 ppm para 50 ppm. Determinar a quantidade de Al adicionada por corrida. [57]
47. Gaye e colaboradores (Mèm. Sci. Rev. Mèt., Abril 1989, pp237-244) observaram que quando a desoxidação em panela é realizada com uma escória de composição aproximada de 13%SiO<sub>2</sub>, 25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50%CaO e 10%MgO, estabelece-se o equilíbrio entre o Si e Al dissolvidos e a escória. Supondo que ao final da desoxidação o aço

contém 0,023%Al e 0,24%Si, estime a atividade da  $Al_2O_3$  na escória assumindo que o comportamento da  $SiO_2$  pode ser considerado o mesmo que no sistema ternário  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$ .

48. Os sulfetos de Fe são indesejáveis no aço devido ao seu baixo ponto de fusão. Para evitar sua formação adiciona-se normalmente Mn numa relação Mn/S mínima de 12:1. A precipitação de sulfetos de Fe ocorre durante a solidificação e no estado sólido. Supondo que os sulfetos de Fe e de Mn sejam insolúveis entre si, apresente um modo de prever qual dos sulfetos irá se formar num aço a  $1000^\circ C$ , conhecendo a sua composição química. Assuma que o Mn forma uma solução ideal no aço. Supondo também que os dois sulfetos formam uma solução ideal e que o sulfeto precipitado seja  $(Mn_xFe_{1-x})S$ , proponha uma maneira de, conhecida a composição do aço, prever a qual composição do sulfeto formado e o teor de Mn e S em solução.



49. Uma aciaria elétrica tem por padrão trabalhar com o teor de C após sopro de oxigênio de 0,20% (20 pontos) abaixo do visado no aço final. Esta aciaria observou que a desfosforação do aço AISI 52100 (1%C final) é muito mais difícil que a do AISI 4140 (0,4%C final). Assumindo as mesmas condições de escória adicionada e temperatura, explique por que. Para obter a oxidação desejada duas práticas foram testadas: uma que o sopro de oxigênio com o forno ligado até a “queima” de 20 pontos de C e outra com a adição de minério de Fe na escória com o forno ligado (mesma potência) até a queima da mesma quantidade de C. Apesar da 2ª prática ser mais lenta, observou-se melhor desfosforação. Por quê?

50. Cálcio é adicionado a um banho contendo S e O. Se o objetivo da adição de Ca é a formação de CaS, qual é o nível de desoxidação necessário? (exprima em função do S do banho. Assuma que o CaS e CaO são imiscíveis)

51. Na fabricação de um aço IF a composição de chegada do desgaseificador é de 0,05%C. O oxigênio desta etapa está em equilíbrio com o C e com uma  $p_{CO}$  de 1 atm. A usina em questão dispõe de tecnologia KTB (sopro de  $O_2$  no desgaseificador). Caso o teor de C final desejado seja de 40 ppm máximo é necessário soprar oxigênio? Assuma que no desgaseificador o equilíbrio seja atingido com 1 torr.

52. Calcular a queda ou aumento de T quando FeSi75% é adicionado a um banho de ferro a  $1600^\circ C$  visando incorporar 1% de Si.

Dados:

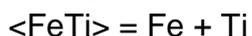


53. Determinar qual é o valor total envolvido quando se adiciona 10 kg de Si a  $1600^\circ C$  de tal modo que a liga resultante tenha 0,8 molar de Fe. (-10.451,45 kcal)

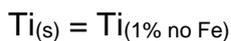
54. Determinar o calor total associado à mistura de 10 kg de Si líquido em 99 kg de Fe líquido a  $1600^\circ C$ . (-11.416,47 kcal)

55. Calcular a queda ou aumento de temperatura quando FeTi é adicionado a um banho de ferro a  $1600^\circ C$  visando incorporar 1% de Ti.

Dados:



$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = 9700 \text{ cal/mol}$



$\Delta H = -6000 \text{ cal/mol}$

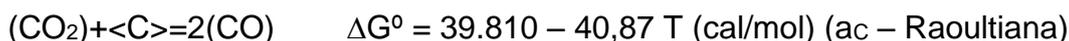


56. Um gás, após sofrer aquecimento até 1000°C, apresenta a seguinte composição química:

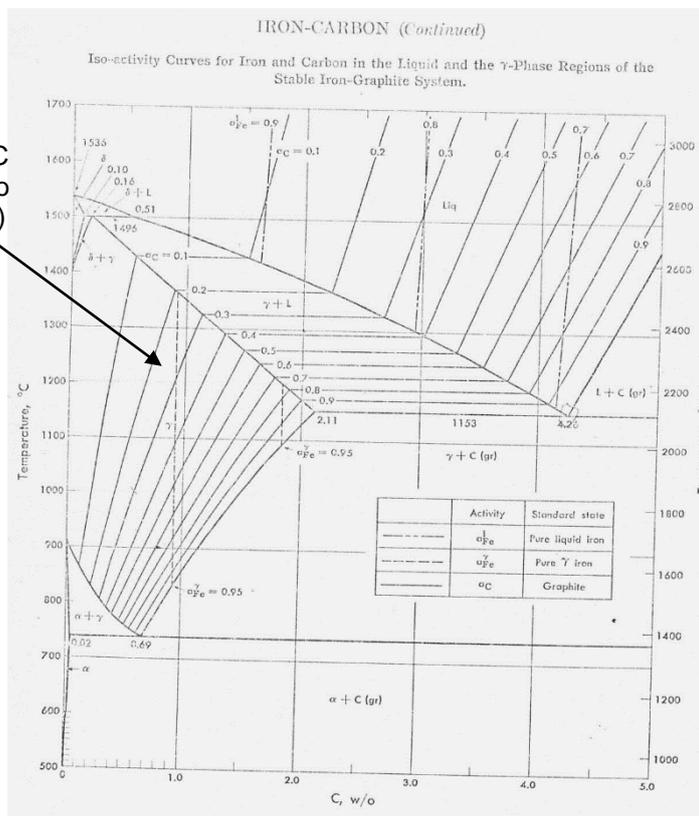
CO <sub>2</sub>	1,24%
H <sub>2</sub>	17,24%
CO	40,76%
H <sub>2</sub> O	0,76%
N <sub>2</sub>	40,00%

Avalie se um aço contendo 0,4%C sofrerá uma descarbonetação ou cementação em um tratamento térmico com esta atmosfera. Com base nas curvas de atividade raoultiana do C no Fe (austenita) do diagrama abaixo, qual o teor de carbono da superfície da peça de aço em equilíbrio com atmosfera do forno? [66]

A atividade de carbono da atmosfera que deverá estar em equilíbrio com o aço pode ser obtida pela reação:



Curvas de atividade de C (raoultiana) no Fe (austenita)



57. Na tabela a seguir apresenta a pressão de vapor do Zn na liga Cu-Zn a 1066°C. Qual a atividade raoultiana do Zn para fração molar de Zn de 0,5 nesta T.

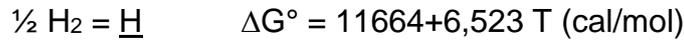
Dados:

$\Delta H_{\text{vaporização}} \text{ do Zn puro} = 27.373 \text{ cal/mol}$

$T_{\text{vaporização}} \text{ do Zn} = 907^\circ\text{C} (1 \text{ atm})$

X <sub>Zn</sub>	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
p <sub>Zn</sub> (atm)	0,1	0,3	0,65	1,1	1,5	2,1	2,6	3,2	3,6

58. Calcule a solubilidade do H no Al (em ml/kg de Al e em ppm) para 1 atm de pressão de H<sub>2</sub> a 750°C. Admita válida a lei de Henry para o H no Al.



Qual o efeito dos seguintes elementos de liga (separadamente) nesta solubilidade

1% Mg

1% Mn

1% Ti

1% Si

59. Calcular a quantidade de Fe-Si (75% Silício) em (g FeSi/t aço) necessária para desoxidar um aço com 600 ppm inicial de oxigênio visando a obtenção de 50 ppm de oxigênio na T de 1600°C.

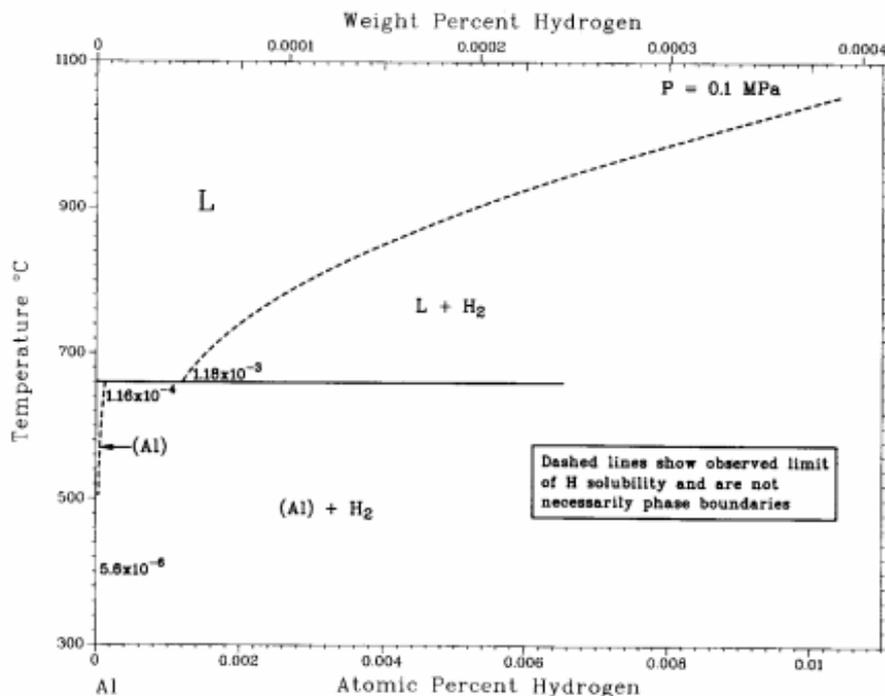
Dados:



Considere válida a lei de Henry para Si e O dissolvidos no Fe

Obs: O Fe do Fe-Si não participa da reação; O SiO<sub>2</sub> que se forma é puro

60. Considerando o diagrama de equilíbrio Al-H a seguir, calcule o valor do  $\Delta G^\circ$  de dissolução do H<sub>2</sub> em função da temperatura num banho de Al (suponha variação linear). Faça as hipóteses necessárias. [65]



61. Uma amostra de uma liga Fe-C austenítica é equilibrada a 1200K num forno que passa um fluxo de CO-CO<sub>2</sub> numa pressão total de 1 atm. Após o equilíbrio a amostra era temperada e o teor de C analisado. Os resultados experimentais de 3 ensaios foram:

Ensaio	%CO <sub>2</sub>	%C
1	20,5	0,12
2	8,4	0,35
3	5,2	0,55

Calcule o coeficiente de interação  $e^C_C$ , a constante de equilíbrio  $K$  e o  $\Delta G^\circ$  da reação  $2CO = \underline{C} + CO_2$ . Assuma que as % de CO e CO<sub>2</sub> não são afetadas pela sua passagem pelo forno.

- Como você pode justificar a hipótese anterior?
- Calcule o  $\gamma^C_C$  na austenita referido à grafita

Dados: A 1200K os  $\Delta G^\circ$  de formação do CO e CO<sub>2</sub> são, respectivamente, -52.050 e -94.680 cal/mol.

62. Um cadinho contendo 171,3 g de Ag é colocado numa câmara de reação de um aparato de Sievert. A temperatura foi ajustada em 1050°C. A câmara foi evacuada e então preenchida com 50,9 Ncm<sup>3</sup> de Ar o qual mediu o volume “quente” (ou “morto”) da câmara. Um manômetro de Hg indicou neste momento uma pressão de 650 mm. A câmara foi então re-evacuada e preenchida com O<sub>2</sub>. Foram necessários 354,2 Ncm<sup>3</sup> para que a pressão atingisse 650 mm Hg. Calcule a correspondente solubilidade de O. [7]

- Calcule a solubilidade do O a 1050°C sobre 1 atm de ar e 4 atm de O<sub>2</sub> se o  $e^O_O$  for igual a 0,09.
- A mesma câmara de reação foi usada com 150 g de Fe na temperatura de 1600°C. O volume morto a 650 mm Hg é agora igual a 47,5 Ncm<sup>3</sup>. Se a solubilidade do N a 1 atm é de 0,045%, calcule o volume de N<sub>2</sub> necessário para que a pressão atinja 650 mm Hg.

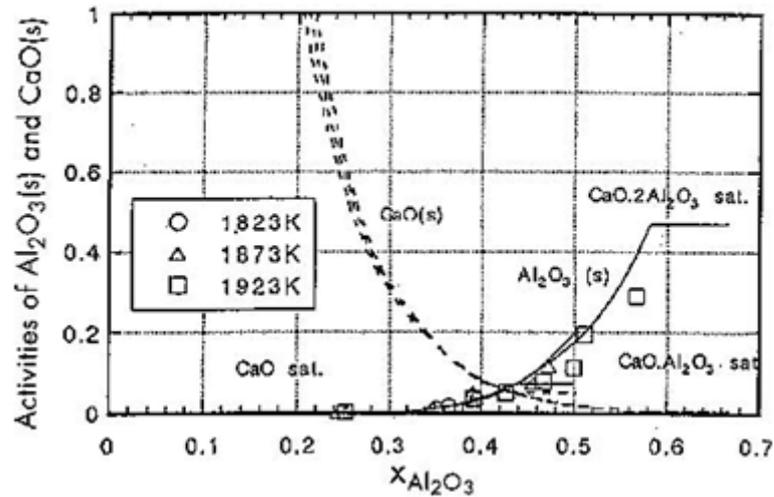
63. Determine a quantidade de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sólido) que se forma como resultado da adição de 2,5 kg de V por tonelada de aço baixo carbono a 1600°C contendo 0,06% de O. Também determine os teores finais de O e V. [8]

Dados:  $\Delta G^\circ$  de formação do V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) a 1600°C é igual a -185.850 cal/mol. O V funde a 2175°C com um calor de fusão de 5000 cal/mol. No Fe líquido a 1600°C o  $\gamma^V_V=0,08$ . Para a reação  $0,5O_2 = \underline{O}$   $\Delta G^\circ = -28.000-0,69T$  (cal/mol)

64. Turkdogan estimou que, para o processo descrito acima, 0,4%Mn resultam em 200ppm de oxigênio em solução, a 1630°C. Estime a atividade do MnO na escória de aluminato formada. Suponha uma corrida de 220t vazada com 700ppm, com adição de 9kg de escória/t no vazamento. Assumindo que o teor de oxigênio após tratamento seja de 200ppm e que todo o oxigênio removido se combina com manganês apenas, estime a fração molar do MnO na escória, que tem composição idealizada C3A (3CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Compare a fração molar assim obtida com a atividade estimada acima.

65. Utilizando os dados de atividade da alumina da Figura abaixo, calcule o produto de solubilidade da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1600°C, para uma escória 50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 50%CaO. Calcule o teor de oxigênio em equilíbrio com 0.02% de Al em solução no aço e compare com as figuras do capítulo desoxidação.

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO



66. As atividades do Ni nas ligas Fe-Ni líquidas a 1600°C foram determinadas e estão apresentadas na tabela a seguir:

$X_{Ni}$	1,00	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
$a_{Ni}$	1,00	0,89	0,766	0,62	0,485	0,374	0,283	0,207	0,136	0,067

Determine a variação da atividade do Fe com a composição.

67. A partir de medidas calorimétricas a 450°C para o sistema Cd-In líquido, os seguintes valores de entalpia de mistura foram obtidos (J/mol):

$X_{Cd}$	0,105	0,2236	0,2639	0,3688	0,5806
$\Delta H_M$	467	888	1008	1249	1402

- Mostre que o sistema Cd-In é regular na faixa de composição indicada;
- Calcule os valores das entalpias molares parciais relativas do Cd e do In

68. Considerando o diagrama de equilíbrio Fe-C estável a seguir, calcule o valor do  $\Delta G^\circ$  de dissolução do C em função da temperatura num banho de Fe sabendo que  $e_C^C = 0,14$  (suponha variação linear). Faça as hipóteses necessárias. [71] (+8364,9-11,3T cal/mol)

