

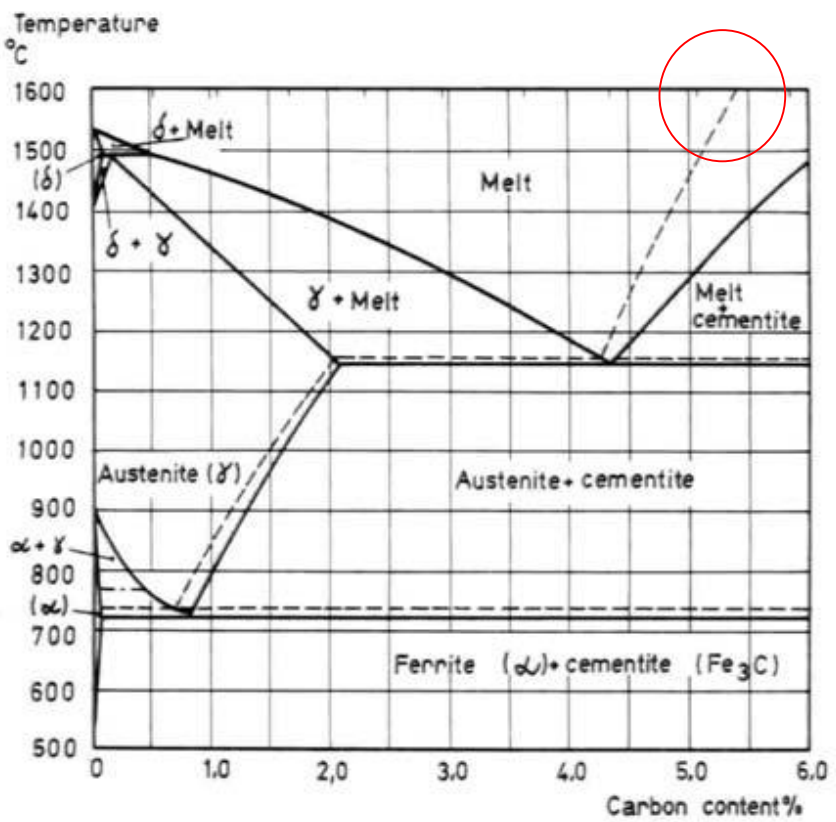


METMAT

# TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

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

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



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

$$\therefore X_C = 1,754$$

??????

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

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

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

**No diagrama: %C=5,4**

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

$$\rho_C^C = 13,55$$

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

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

**No diagrama: %C=5,4**

# Exercícios

1. Comparar a atividade do S na liga Fe-0,05% S com a atividade do S no gusa: Fe-0,05% S - 1% Si - 3% C - 2% Mn

Dados:

$$e_S^S = -0,028$$

$$e_S^{Si} = +0,066$$

$$e_S^C = +0,24$$

$$e_S^{Mn} = -0,025$$

$$h_{S,liga} = ?$$

$$h_{S,gusa} = ?$$

Fe-0,05% S

Fe-0,05% S - 1% Si - 3% C -  
2% Mn

$$h_{S,liga} = f_S \cdot \%S$$

Se vale a Lei de Henry :  $f_S = 1$

$$\Rightarrow h_{S,liga} = \%S$$

$$\Rightarrow h_{S,liga} = 0,05$$

$$h_{S,liga} = 0,05$$

$$h_{S,gusa} = ?$$

Fe-0,05% S

Fe-0,05% S - 1% Si - 3% C - 2% Mn

$$h_{S,gusa} = f_S \cdot \%S$$

$$mas, f_S = f(\% S, \%Si, \%C, \%Mn)$$

$$\log f_S = \%S \cdot e_S^S + \%Si \cdot e_S^{Si} + \%C \cdot e_S^C + \%Mn \cdot e_S^{Mn}$$

$$\log f_S = 0,05 \cdot (-0,028) + 1 \cdot (+0,066) + 3 \cdot (+0,24) + 2 \cdot (-0,025)$$

$$\log f_S = 0,73 \Rightarrow f_S = 5,43$$

$$\Rightarrow h_{S,gusa} = 5,43 \times 0,05 \Rightarrow h_{S,gusa} = 0,27$$



Calcule a %N dissolvida no Fe em equilíbrio com ar a 1600°C. Considere válida a lei de Henry para o N no Fe. Qual é o efeito dos elementos de liga nesse teor?

$$\frac{1}{2} \text{N}_2 = \underline{\text{N}} \quad \Delta G^\circ = 860 + 5,71 T \text{ (cal/mol)}$$

$$p_{\text{N}_2} = 0,79 \text{ atm}$$

$$K_{1873 \text{ K}} = 0,0448$$

$$K = h_{\text{N}} / (p_{\text{N}_2})^{1/2}$$

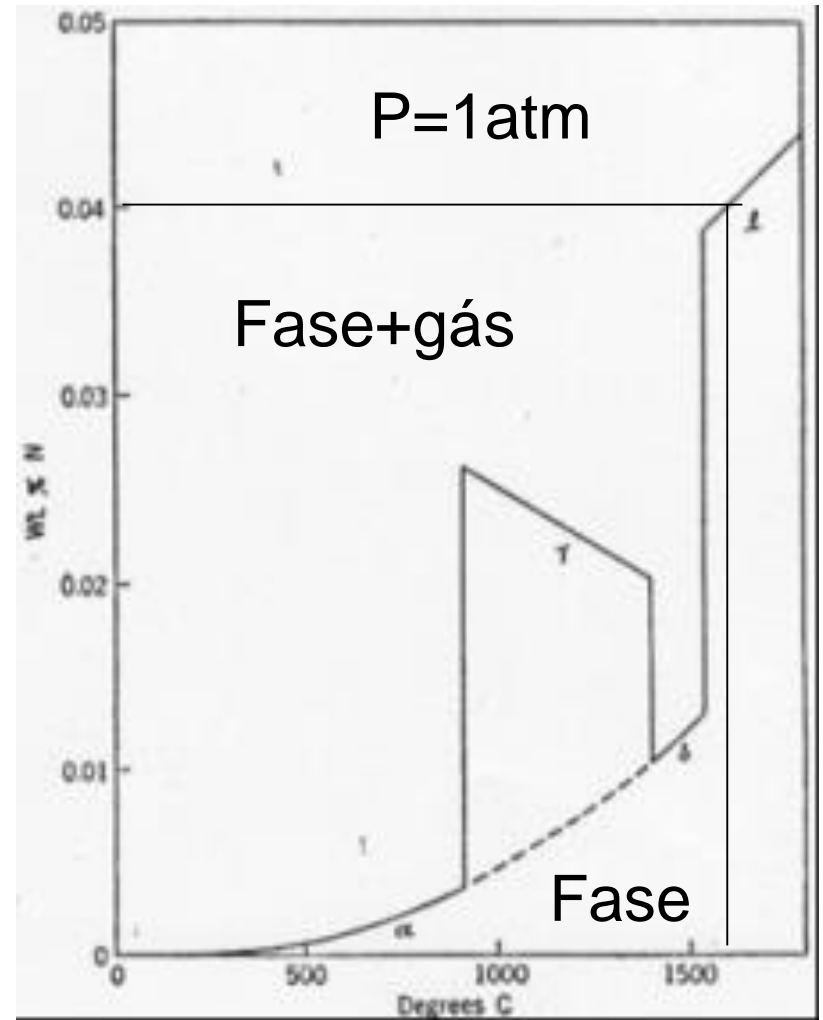
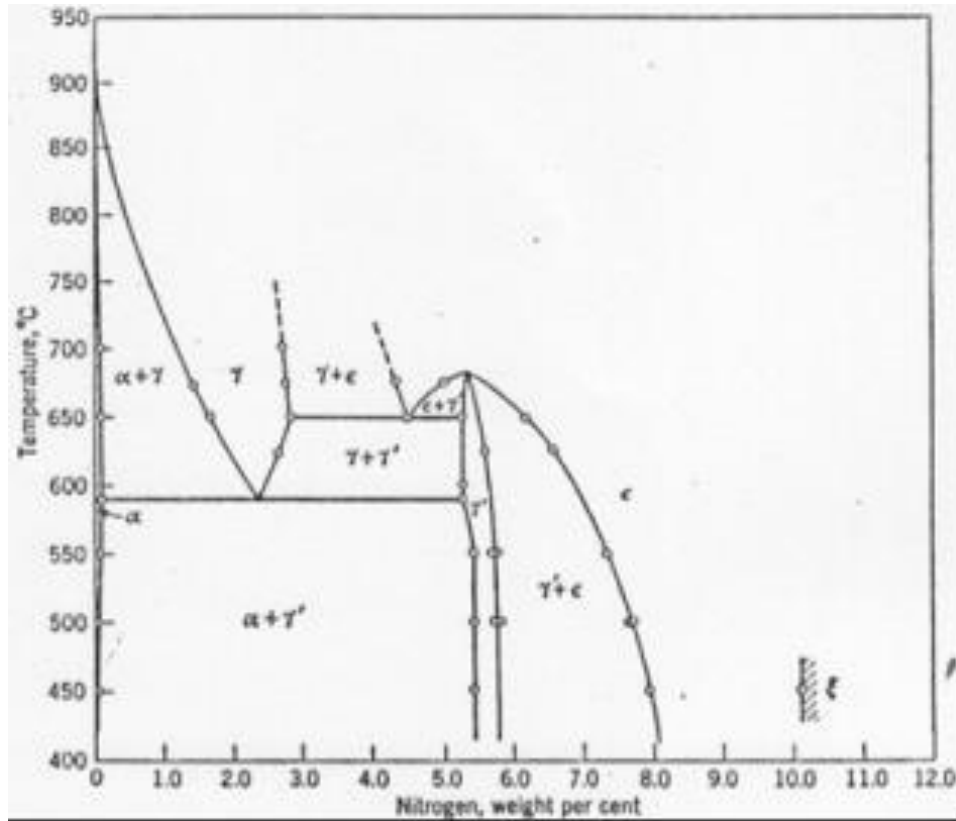
$$f_{\text{N}} = 1$$

$$\% \text{N} = K \cdot (p_{\text{N}_2})^{1/2} \text{ (Lei de Sievert)}$$

$$0,0448 = \% \text{N} / (0,79)^{1/2}$$

$$\% \text{N} = 0,0399 \text{ ou } 399 \text{ ppm}$$

# SISTEMA Fe-N





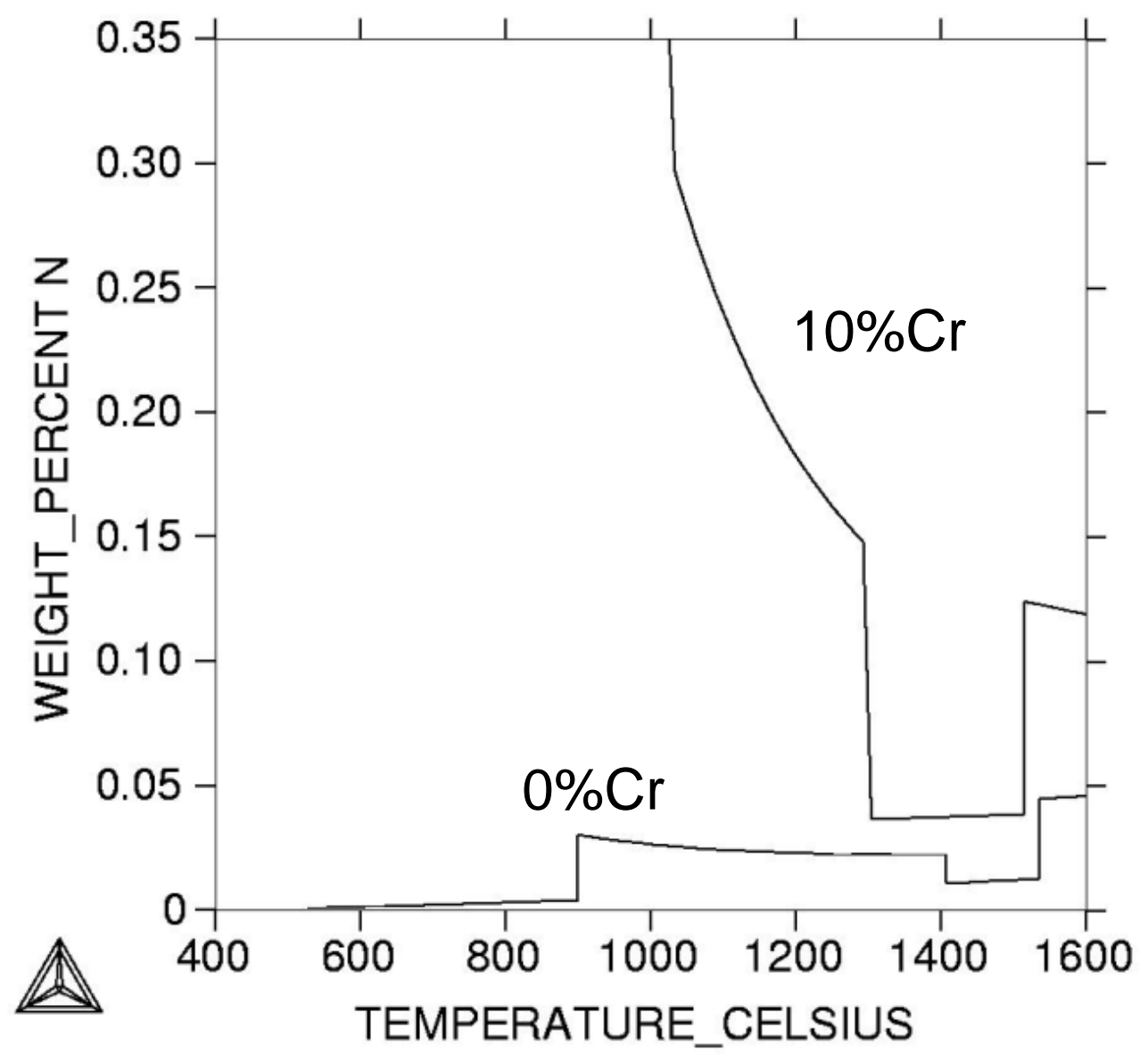


$$K = \frac{h_N}{p_{N_2}^{0,5}} = \frac{f_N \cdot \%N}{p_{N_2}^{0,5}}$$

$$\%N = \frac{K \cdot p_{N_2}^{0,5}}{f_N}$$

$\uparrow f_N \rightarrow \downarrow \%N \left( e_i^j > 0 \right) : C, Cu..$

$\downarrow f_N \rightarrow \uparrow \%N \left( e_i^j < 0 \right) : Cr, Al, ...$





2. Deseja-se saber se a atmosfera 99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S é capaz de dessulfurar o banho de aço líquido a 1600°C de composição: 0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S.

Dados:

$$e_S^S = -0,028;$$

$$e_S^C = +0,24;$$

$$e_S^{Si} = +0,066;$$





99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$ ;

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_{2S(g)} \quad \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

Há três soluções para este exercício:

1. Calcular  $\Delta G$  da reação de formação de H<sub>2</sub>S.
2. Comparar as atividades do S no banho e do equilíbrio com a atmosfera.
3. Determinar o teor de S de equilíbrio com essa atmosfera e comparar com o teor de S do banho.



$$\Delta G_{\text{reação}} = ?$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2} \times h_{\text{S,banho}}}$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = 9840 + 6,54 \times 1873 + 1,987 \times 1873 \times \frac{0,01/100}{99,99/100 \times h_{\text{S,banho}}}$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = 9840 + 6,54 \times 1873 + 1,987 \times 1873 \times \ln \frac{0,01/100}{99,99/100 \times 0,2}$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = -6198 \text{ cal}$$

Como a variação de energia livre para a formação de  $\text{H}_2\text{S}$  é negativa – a P,T constantes – a dessulfuração ocorre.



99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$ ;

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_{2S(g)} \quad \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

$h_{S,EQ,atm} \text{ vs } h_{S,banho} ?$

$h_{S,EQ,atm} = ?$

$$K_{1873K} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-9840 - 6,54 \times 1873}{1,987 \times 1873}\right) = 2,644 \times 10^{-3}$$

$$2,644 \times 10^{-3} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot h_{S,EQ,atm}} = \frac{0,01/100}{99,99/100 \cdot h_{S,EQ,atm}}$$

$$\Rightarrow h_{S,EQ,atm} = 3,783 \times 10^{-2} \cong 0,04$$

$$h_{S,\text{banho}} = ?$$

$$h_{S,\text{banho}} = f_S \cdot \%S = f_S \cdot 0,1$$

$$\log f_S = \%S \cdot e_S^S + \%C \cdot e_S^C + \%Si \cdot e_S^{Si}$$

$$\log f_S = 0,1 \cdot (-0,028) + 0,9 \cdot (+0,24) + 1,3 \cdot (+0,066)$$

$$\log f_S = 0,2990 \Rightarrow f_S = 1,99$$

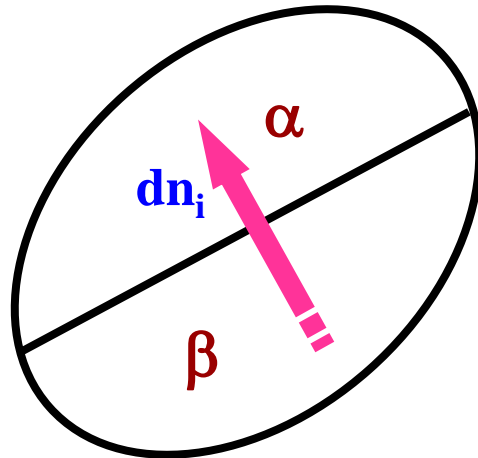
$$\therefore h_{S,\text{banho}} = f_S \cdot \%S = 1,99 \times 0,1$$

$$h_{S,\text{banho}} = 0,199 \cong 0,2$$

Portanto, a atividade do S no banho é maior do que aquele em equilíbrio com a atmosfera dada:

$$0,2 > 0,04.$$

Como **maior atividade** corresponde a **maior potencial químico**, isso significa que o elemento S do banho inicial está com **maior potencial químico** do que o elemento S na atmosfera, ou seja, o S desloca-se para a atmosfera, **promovendo a dessulfuração**.



$$\mu_S^{\%} = \mu_S^{o,\%} + RT \ln h_S$$

$$\uparrow h_S \Rightarrow \uparrow \mu_S$$



99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$ ;

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_{2S(g)} \quad \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

$S_{eq,banho} = ?$

$$K_{1873K} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-9840 - 6,54 \times 1873}{1,987 \times 1873}\right) = 2,644 \times 10^{-3}$$

$$2,644 \times 10^{-3} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot h_S} = \frac{0,01/100}{99,99/100 \cdot h_S}$$

$$\Rightarrow h_S = 3,783 \times 10^{-2}$$





$$h_s = 3,783 \times 10^{-2}$$

$$f_s \cdot \%S = 3,783 \times 10^{-2}$$

$$\%S = \frac{3,783 \times 10^{-2}}{f_s}$$

$$f_s = ?$$

$$\log f_s = \%S.e_s^S + \%C.e_s^C + \%Si.e_s^{Si}$$

$$\log f_s = \%S.(-0,028) + 0,9.(+0,24) + 1,3.(+0,066)$$

$$\log f_s = -0,028\%S + 0,3018$$

$$\%S = \frac{3,783 \times 10^{-2}}{f_s} \Rightarrow \log \%S = \log 3,783 \times 10^{-2} - \log f_s$$

como:

$$\log f_s = -0,028\%S + 0,3018$$

$$\Rightarrow \log \%S = \log 3,783 \times 10^{-2} + 0,028\%S - 0,3018$$

$$\log \%S = -1,7240 + 0,028\%S$$

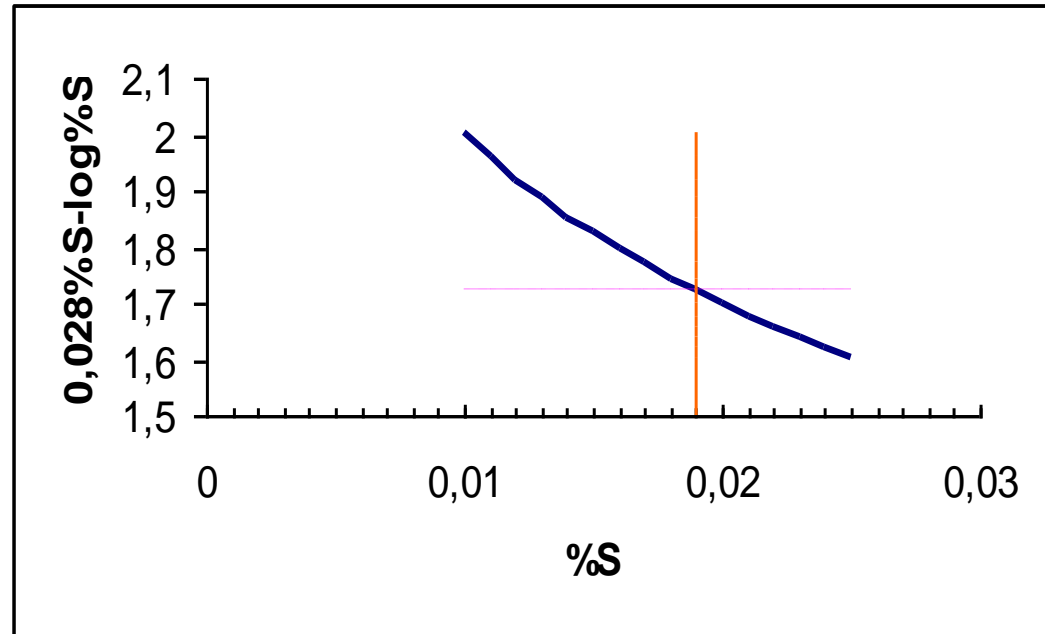
ou:

$$1,7240 = 0,028\%S - \log \%S$$



%S	0,028% S-log % S
0,01	2,000
0,015	1,824
0,016	1,796
0,018	1,745
0,0181	1,743
0,0185	1,733
<b>0,0188</b>	1,726
<b>0,0189</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018902</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018904</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018906</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018908</b>	<b>1,724</b>
<b>0,01891</b>	<b>1,724</b>
0,019	1,722
0,02	1,700
0,021	1,678
0,022	1,658
0,025	1,603
0,03	1,524

$$1,7240 = 0,028\% S - \log \% S$$





%S	0,028% S-log % S
0,01	2,000
0,015	1,824
0,016	1,796
0,018	1,745
0,0181	1,743
0,0185	1,733
0,0188	1,726
<b>0,0189</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018902</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018904</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018906</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018908</b>	<b>1,724</b>
<b>0,01891</b>	<b>1,724</b>
0,019	1,722
0,02	1,700
0,021	1,678
0,022	1,658
0,025	1,603
0,03	1,524

$$1,7240 = 0,028\% S - \log \% S$$

Portanto, o banho estará em equilíbrio com a atmosfera considerada quando o teor de enxofre no banho apresentar o valor de **0,0189% S**.

Como o banho contém **0,1% S**, ocorrerá a dessulfuração.

# Para casa

Calcular a concentração de oxigênio numa liga Fe-Si-O contendo 0,10% Si em peso, em equilíbrio com sílica sólida a 1600°C, sabendo que:



$$e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = +0,32$$

$$e_{\text{Si}}^{\text{O}} = -0,24$$

$$e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,20$$

$$e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0,14$$

[Resposta: 0,01672%O; 0,64%O -2log%O = 3,564]