Exercícios

1. A uma atmosfera de pressão e a 1750°C, 100 g de Fe dissolvem 35 cm^3 de N_2 (CNPT).
   Nas mesmas condições, 100 g de Fe dissolvem 35 cm^3 de H_2.
   Argônio é insolúvel no Fe líquido.
   Pergunta-se: qual é a quantidade de gás que 100 g de Fe são capazes de dissolver numa atmosfera constituída por:
   (a) 50% N_2 e 50% H_2; (b) 50% Ar e 50% H_2; (c) 33% N_2, 33% H_2 e 34% Ar.
   Considerar a pressão total igual a 1 atm; utilizar atividade Raoultiana e considerar válida a Lei de Henry.

[(a) 24,75; 24,75, total: 49,50 cm^3,CNTP;
(b) 24,75 cm^3,CNTP;
(c) 20,11; 20,11, total: 40,22 cm^3,CNTP]

O metal líquido está em EQUILÍBRIO com a fase gasosa.

$$N_{2(g)} = 2\underline{N}_{Fe,l}$$

Lembrando que:

$$x_B = cte'.c_B \Rightarrow$$

$$K = \frac{a_N^2}{P_{N_2}} = \frac{(\gamma_N^o)^2.x_N^2}{P_{N_2}} = \frac{(\gamma_N^o)^2.cte.c_N^2}{P_{N_2}}$$

$$\text{Para } 1atm\ N_2 : K = \frac{(\gamma_N^o)^2.cte.35^2}{1}$$

$$\text{Para } 0{,}5atm\ N_2 : K = \frac{(\gamma_N^o)^2.cte.c_N^2}{0{,}5}$$

$$c_N = 24{,}75cm^3/100g\,Fe$$

De maneira análoga, obtém-se as demais concentrações.

No caso de argônio, a concentração é nula.

Lei de Sieverts

É a Lei de Henry aplicada aos sistemas Me/Gás diatômicos

$$N_{2(g)} = 2\underline{N}_{Fe,l}$$

$$a_N = \gamma_N^o . x_N$$

$$K = \frac{a_N^2}{P_{N_2}} = \frac{(\gamma_N^o)^2 . x_N^2}{P_{N_2}}$$

$$x_N = \frac{\sqrt{K}}{\gamma_N^o}\sqrt{P_{N_2}}$$

$$x_N = K_N \sqrt{P_{N_2}}$$

A concentração de gases diatômicos em metais líquidos é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial do gás.

Idem para H_2 :

$$x_H = K_H \sqrt{P_{H_2}}$$

Essa expressão é conhecida como ***Lei de Sieverts.***

Cálculo da relação $V_{B,CNPT}$ e x_B.

$$x_N = \frac{n_N}{n_{Fe} + n_N}$$

$$\text{Mas, } n_N = 2n_{N2} = 2\left(\frac{P^*.V^*}{RT^*}\right) = 2c_N$$

$$\text{onde}: *\text{indica CNPT}$$

$$\text{Resulta}:$$

$$x_N = \frac{2\left(\frac{P^*.V^*}{RT^*}\right)}{\frac{m_{Fe}}{56} + 2\left(\frac{P^*.V^*}{RT^*}\right)} = \frac{2c_N}{\frac{m_{Fe}}{56} + 2c_N}$$

$$\text{Como } n_{Fe} >> n_N:$$

$$x_N = \frac{2c_N}{\frac{m_{Fe}}{56}} \Rightarrow x_N = \frac{2x56}{m_{Fe}} c_N$$

$$\Rightarrow x_N = cte'.c_N$$

2. Calcule a concentração de **cobre** no chumbo líquido a 500ºC para o equilíbrio entre PbS sólido e Cu_2S sólido, sabendo-se que a solubilidade do cobre sólido no chumbo líquido é 0,3%.
   Admita válida a lei de Henry.
   Utilize atividade Raoultiana.
   Dados: para a reação:

$$PbS_{(s)} + 2Cu_{(s)} = Pb_{(l)} + Cu_2S_{(s)}\ ,\ \ \Delta G^o_{773K} = -3024\ cal;$$

Cu = 63,5; Pb = 207.

$$x_B = \frac{\%B / Mol_B}{\%B / Mol_B + 100 / Mol_A - \%B / Mol_A}$$

$$x_B = \frac{\%B.Mol_A}{100.Mol_B} \quad ; \quad \text{ou} : \quad \%B = \frac{x_B.Mol_B.100}{Mol_A}$$

$0{,}3\%Cu$ corresponde a $x_{Cu} = 0{,}0097$

No limite de solubilidade:

$$a_{Cu} = \gamma^{o}.x_{Cu}$$

$$1 = \gamma^{o}.0{,}0097$$

$$\gamma^{o} = 103{,}1$$

$$K = \frac{a_{Pb}.a_{Cu_2S}}{(a_{Cu})^2.a_{PbS}}$$

$$7{,}16 = \frac{1}{(\gamma^{o}.x_{Cu})^2}$$

Estudando o equilíbrio:

$$K = \frac{a_{Pb}.a_{Cu_2S}}{(a_{Cu})^2.a_{PbS}}$$

$$7{,}16 = \frac{1}{(103{,}1.x_{Cu})^2}$$

$$x_{Cu} = 0{,}00363$$

Que corresponde a $0{,}11\%Cu$.

3. Utilizando as relações entre as diferentes escalas de atividade, mostre que o valor da atividade nas escalas Henryanas fração molar e porcentagem em massa, da liga Pb-Cu, corresponde, respectivamente à fração molar e a porcentagem em massa de Cu no Pb.
   Por que isso ocorre?

4. Escreva a expressão de mudança de estado de referência para o Cu em solução no Pb líquido.
   Considere as mudanças de escala Raoultiana para Henryana fração molar e Raoultiana para Henryana porcentagem em massa.

5. Calcular a **variação** de energia livre correspondente a mudança de estado de referência $C_{puro,graf} = \underline{C}_{diss\ Fe,\ 1\%\ hip}$.
   A temperatura é de 1600°C; γ^o do carbono em condições de infinita diluição no Fe nessa temperatura vale: 0,57.

TABLE V

Behaviour of Elements at Infinite Dilution in Liquid Iron

Element, i†	$\gamma_i^\circ(1873)$*	M (pure) = M($i.d.$, X, liq.) $\Delta G(x)$, cal/g atom	M (pure) = M($i.d.$, wt.-%, liq.) $\Delta G(\%)$, cal/g atom	Ref. and Notes
Ag (l)	200	19 700	19 700 − 10·46T	11, 2; from solubility data, regular solution is assumed.
Al (l)	0·029	−15 100 + 1·03T	−15 100 − 6·67T	19
B (s)	0·022	−15 600 + 0·71T	−15 600 − 5·15T	29: from solubility of BN, using values for nitrogen given below.
C (gr)	0·57	5 400 − 4·0T	5 400 − 10·1T	42, 2
Ca (v)	2240	− 9 430 + 20·3T	− 9 430 + 11·8T	20; from solubility data, regular solution is assumed.
Co (l)	1·07	240	240 − 9·26T	82, 2; regular solution is assumed.
Cr (l)	1·0	0	− 9·01T	87, 86, 88, 89; liquid Fe–Cr alloys ideal at low Cr concentration.
Cr (s)	1·14	4 600 − 2·19T	4 600 − 11·20T	
Cu (l)	8·6	8 000	8 000 − 9·41T	93, 2
1/2 H_2 (g)	—	—	8 720 + 7·28T	95, 96, 2; ΔG°(ppm) = 8,720–11·02T
Mn (l)	1·3	976	976 − 9·12T	125, 126, 2
Mo (l)	1	0	− 10·23T	Ideal behaviour assumed.
Mo (s)	1·86	6 600 − 2·29T	6 600 − 12·52T	Ideal behaviour of liquid solution, transfer of standard state.
1/2 N_2 (g)	—	—	860 + 5·71T	135
Nb (l)	1·0	0	− 10·2	See Mo above.
Nb (s)	1·4	5 500 − 2·3T	5 500 − 12·5	
Ni (l)	0·66	− 5 000 + 1·80T	− 5 000 − 7·42T	164, 2
1/2 O_2 (g)	—	—	−28 000 − 0·69T	168
1/2 P_2 (g)	—	—	−29 200 − 4·6T	218
Pb (l)	1400	50 800 − 12·7T	50 800 − 25·4T	21; calculated from data on solubility.
1/2 S_2 (g)	—	—	−32 280 + 5·6T	72
Si (l)	0·0013	−31 430 + 3·64T	−31 430 − 4·12T	16, 243
Sn (l)	2·8	3 820	3 820 − 10·62T	244; regular solution assumed.
Ti (l)	0·037	−11,100	−11 000 − 8.85T	19; regular solution assumed.
Ti (s)	0·038	− 7 440 − 1·90T	− 7 440 − 10·75T	19
U (l)	0·027	−13 400	−13 400 − 12·0T	24; regular solution assumed.
V (l)	0·08	−10 100 + 0·37T	−10 100 − 8·6T	28
V (s)	0·1	− 4 950 − 1·93T	− 4 950 − 10·9T	
W (l)	1	0	− 11·5T	Assumed ideal liquid solution.
W (s)	1·2	+ 7 500 − 3·65T	+ 7 500 − 15·2T	
Zr (l)	0·037	−12 200	−12 200 − 10·13T	γ°_{Zr} assumed equal to γ°_{Ti}, and regular solution assumed.
Zr (s)	0·043	− 8 300 − 1·82T	− 8 300 − 11·95T	

* $\gamma_i^\circ = \lim_{X_i \to 0} a_i/X_i$

† The letters in parentheses indicate the standard states used. All are of one atmosphere pressure.

1 cal = 4·18 J

© The Metals Society. 1974.

TABLE V

Behaviour of Elements at Infinite Dilution in Liquid Iron

Element, i†	$\gamma_i^\circ(1873)$*	M (pure) = M(*i.d.*, X, liq.) $\Delta G(x)$, cal/g atom	M (pure) = M(*i.d.*, wt.-%, liq.) $\Delta G(\%)$, cal/g atom	Ref. a
Ag (l)	200	19 700	19 700 − 10·46T	11, 2; from solubility is assumed.
Al (l)	0·029	−15 100 + 1·03T	−15 100 − 6·67T	19
B (s)	0·022	−15 600 + 0·71T	−15 600 − 5·15T	29: from solubility of nitrogen given be
C (gr)	0·57	5 400 − 4·0T	5 400 − 10·1T	42, 2
Ca (v)	2240	− 9 430 + 20·3T	− 9 430 + 11·8T	20; from solubility assumed.
Co (l)	1·07	240	240 − 9·26T	82, 2; regular solutio
Cr (l)	1·0	0	− 9·01T	87, 86, 88, 89; liquid
Cr (s)	1·14	4 600 − 2·19T	4 600 − 11·20T	low C
Cu (l)	8·6	8 000	8 000 − 9·41T	93, 2
1/2 H_2 (g)	—	—	8 720 + 7·28T	95, 96, 2; ΔG°(ppm)
Mn (l)	1·3	976	976 − 9·12T	125, 126, 2
Mo (l)	1	0	− 10·23T	Ideal behaviour assu
Mo (s)	1·86	6 600 − 2·29T	6 600 − 12·52T	Ideal behaviour of liq of standard state.
1/2 N_2 (g)	—	—	860 + 5·71T	135
Nb (l)	1·0	0	− 10·2	See Mo above.
Nb (s)	1·4	5 500 − 2·3T	5 500 − 12·5	
Ni (l)	0·66	− 5 000 + 1·80T	− 5 000 − 7·42T	164, 2
1/2 O_2 (g)	—	—	−28 000 − 0·69T	168
1/2 P_2 (g)	—	—	−29 200 − 4·6T	218
Pb (l)	1400	50 800 − 12·7T	50 800 − 25·4T	21; calculated from d
1/2 S_2 (g)	—	—	−32 280 + 5·6T	72
Si (l)	0·0013	−31 430 + 3·64T	−31 430 − 4·12T	16, 243
Sn (l)	2·8	3 820	3 820 − 10·62T	244; regular solution
Ti (l)	0·037	−11,100	−11 000 − 8.85T	19; regular solution a
Ti (s)	0·038	− 7 440 − 1·90T	− 7 440 − 10·75T	19
U (l)	0·027	−13 400	−13 400 − 12·0T	24; regular solution a
V (l)	0·08	−10 100 + 0·37T	−10 100 − 8·6T	

$$C_{graf} = \underline{C}_{\%wt,Fe,l}$$

$$\mu_C^{o,\%} = \mu_C^{o,graf} + RT\,ln\frac{\gamma_C^o.Mol_{Fe}}{Mol_C.100}$$

$$\mu_C^{o,\%} - \mu_C^{o,graf} = 1{,}987.T.ln\frac{0{,}57x56}{12x100} = -7{,}21.T = -7{,}21x1873 = -13498\ cal/mol$$

Ou, lembrando que o valor de $\boldsymbol{\mu_C}$ não se altera com a mudança de escala de atividade escolhida, tem-se:

$$C_{graf} = \underline{C}_{\%wt,Fe,l}$$

$$\mu_C = \mu_C^{o,\%} + RT\,ln\,h_C \quad \Rightarrow \mu_C^{o,\%} = \mu_C - RT\,ln\,h_C$$

$$\mu_C = \mu_C^{o,graf} + RT\,ln\,a_C \Rightarrow \mu_C^{o,graf} = \mu_C - RT\,ln\,a_C$$

$$\mu_C^{o,\%} - \mu_C^{o,graf} = RT\,ln\frac{a_C}{h_C} = RT\,ln\frac{\gamma_C^o.Mol_{Fe}}{Mol_C.100}$$

$$\mu_C^{o,\%} - \mu_C^{o,graf} = 1{,}987.T.ln\frac{0{,}57x56}{12x100} = -7{,}21.T = -7{,}21x1873 = -13498\ cal/mol$$