

Exercícios Resolvidos

Termodinâmica Metalúrgica : Balanços de Energia, Soluções e Equilíbrio Químico em Sistemas Metalúrgicos

Varadarajan Seshadri; Itavahn Alves da Silva; Roberto Parreiras Tavares; Luiz Fernando Andrade de Castro; Carlos Antônio da Silva

Parte considerável dos exercícios propostos e resolvidos foi adaptada de textos que lidam com Termodinâmica Metalúrgica e Metalurgia Extrativa. Como exemplos destes textos, que são recomendados como leitura complementar:

- 1 - Y.K. Rao ; "**Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes**" ; Cambridge University Press, 1985.
- 2- D.R. Gaskell ; "**Introduction to Metallurgical Thermodynamics**" ; 2ª Edição, Hemisphere Publishing Corporation, 1981.
- 3- T. Rosenqvist; "**Principles of Extractive Metallurgy**"; 2ª Edição, McGraw-Hill, 1985.
- 4- L. Coudurier ; D.W. Hopkins ; I. Wilkomirsky ; "**Fundamentals of Metallurgical Processes**" ; 2ª Edição, Pergamon Press, 1985.
- 5- C. Bodsworth ; A.S. Appleton ; "**Problems in Applied Thermodynamics**" ; Longmans, 1965.
- 6- C.H. Lupis ; "**Chemical Thermodynamics of Materials**" ; North Holland, 1983.
- 7- G.S. Upadhyaya ; R.K. Dube; "**Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics**" ; Pergamon Press, 1977.
- 8- A. Gosh; **Textbook of Materials and Metallurgical Thermodynamics**; Prentice Hall, 2003.

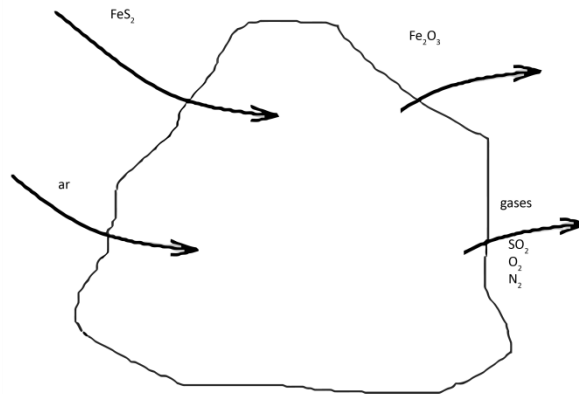
Em alguns casos o texto do problema não apresenta todos os dados termodinâmicos necessários à sua resolução. Isto é proposital. Parte do aprendizado da disciplina consiste em reconhecer que tipo de informação é necessária e também manusear das fontes de dados termodinâmicos. Neste contexto, além das publicações citadas acima, podem ser de particular importância:

- 1- **Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes**; H.A. Fine , G.H. Geiger, The Minerals, Metals and Materials Society (Warrendale, PA), 1993, 572 páginas.
- 2- **JANAF Thermochemical Tables**; Clearinghouse, 1965, First Addendum JANAF (Joint Army Navy Air Force) D.R. Stull (Diretor de Projeto), 1966.
- 3- **Metallurgical Thermochemistry**; O. Kubaschewski & C.B. Alcock; Pergamon Press, 1983, 5ª edição, 449 páginas.
- 4- **Thermochemical Properties of Inorganic Substances** (1ª edição) I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, Springer-Verlag, 1973, 921 páginas
- 5- **Thermochemical Properties of Inorganic Substances** (2ª edição) O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Springer-Verlag, 1991, 2412 páginas.
- 6- **Thermochemistry for Steelmaking**; J.F. Elliot, M. Gleiser, V. Ramakrishna, Addison-Wesley Pub. Co, Reading, Massachusetts, 1963.
- 7- **Steelmaking Data Sourcebook**; The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach, 1988.
- 8- **Slag Atlas**, 2nd edition, Verlag Stahleisen, 1995.
- 9- **Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys**, R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, American Society for Metals, Ohio, 1973.

Capítulo 3 - Balanços de Massa e Energia

Para estes exercícios o uso de valores de Variação de Entalpia de Formação e de Aquecimento é recorrente. Desta forma uma tabela simplificada, com alguns elementos e compostos mais comuns, é apresentada como anexo.

1- Pirita (FeS_2) é ustulada com excesso de ar para resultar em Fe_2O_3 e SO_2 . O gás de ustulação contém 6,3% de SO_2 o resultante sendo O_2 e N_2 . Calcule, tomando por base 1 tonelada da Pirita, a quantidade necessária de ar e a composição dos gases de ustulação a 500°C .



Uma tonelada de Pirita(FeS_2) corresponde a:

$$n_{\text{FeS}_2} = \frac{1 \times 10^6 \text{ (g)}}{M_{\text{FeS}_2} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = \frac{1 \times 10^6}{119,97} = 8335,42 \text{ mols}$$

Onde M_{FeS_2} representa a massa atômica(fórmula grama) do composto.

Daí um balanço de conservação de ferro (mols) rende:

$$n_{\text{FeS}_2} = 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

De modo que a quantidade de Fe_2O_3 que sai do reator vale:

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 4167,71 \text{ mols}$$

De forma análoga, como todo o enxofre se converte em dióxido de enxofre, o balanço de conservação de enxofre (mols S) se escreve:

$$2n_{\text{FeS}_2} = n_{\text{SO}_2}$$

o que resulta em:

$$n_{\text{SO}_2} = 16670,84 \text{ mols}$$

Se n_{ar} representa a quantidade de ar(mols) admitidas no reator, então a quantidade de Nitrogênio(que entra e sai, considerado ser gás inerte) é dada como:

$$n_{\text{N}_2} = 0,79 n_{\text{ar}}$$

Por outro lado a quantidade de oxigênio que sai corresponde ao total acumulado no reator subtraindo-se a quantidade necessária para formar Fe_2O_3 e SO_2 .

$$n_{\text{O}_2} = 0,21 n_{\text{ar}} - \frac{3}{2} n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - n_{\text{SiO}_2}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,21 n_{\text{ar}} - 6251,57 - 16670,84$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,21 n_{\text{ar}} - 22922,41$$

Daí, como os gases efluentes devem conter 6,3% de SO_2 vem que:

$$6,3 = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{SO}_2}} \cdot 100$$

$$0,063 = \frac{16670,84}{0,79 n_{\text{ar}} + 16670,84 + (0,21 n_{\text{ar}} - 22922,41)}$$

$$0,063 = \frac{16670,84}{n_{ar} - 6251,57}$$

$$n_{ar} = 270868,08 \text{ mols}$$

Então:

$$n_{N_2} = 213985,78$$

$$n_{SO_2} = 16670,84$$

$$n_{O_2} = 33959,89$$

2) Um alto-forno é carregado com pelotas de hematita (100%Fe₂O₃). Ele produz um ferro gusa com 5% de carbono e são fornecidos ao forno 450kg de carbono (como coque) e 259 Nm³ de oxigênio (como ar) por tonelada de ferro gusa produzido. Calcular: i) a massa de pelotas consumidas (kg/t. gusa); ii) Volume e composição do gás de topo desse forno (Nm³/t, %CO, %CO₂ e % N₂)

Como simplificação se assume um gusa com 95% Fe e 5% C. Então, para cada tonelada de gusa são:

$$n_{Fe}^{Gusa} = \frac{1000 (kg) \times 0,95}{M_{Fe} \left(\frac{g}{mol} \right)} = \frac{1000 \times 0,95}{55,85} = 17,01 \text{ kmols}$$

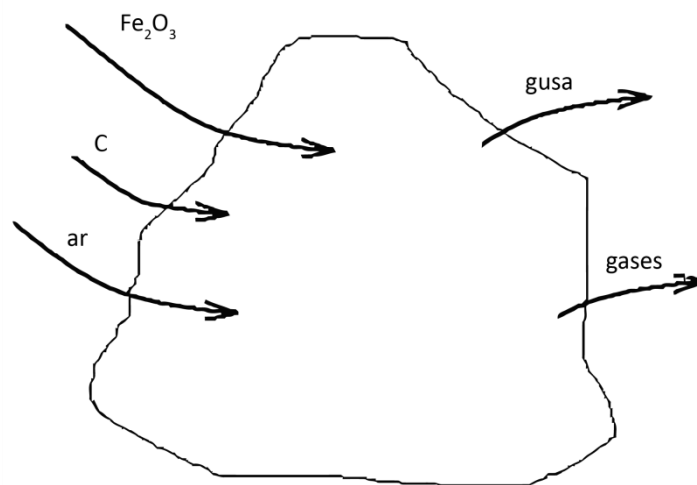
Onde M_{Fe} representa a massa atômica do Ferro.

De forma análoga a quantidade de carbono que sai no gusa vale:

$$n_C^{Gusa} = \frac{1000(kg) \times 0,05}{M_C \left(\frac{g}{mol} \right)} = \frac{50}{12,01} = 4,163 \text{ kmols}$$

sendo M_C a massa atômica do carbono.

Daí balanços de conservação podem ser escritos como, por exemplo:



a) Ferro (kmols), expressa que todo ferro do gusa vem da Hematita.

$$n_{Fe}^{Gusa} = 2 n_{Fe_2O_3}$$

o que implica que a alimentação de ferro inclui:

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{1}{2} n_{Fe}^{Gusa} = 0,5 \times 17,01 = 8,505 \text{ kmols}$$

b) Oxigênio (kmols), expressa que o Oxigênio presente nos gases (CO e O₂) vem da Hematita e do ar.

$$n_{O_2}^{ar} + \frac{3}{2} n_{Fe_2O_3} = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

São admitidos 259 Nm³ de Oxigênio e, logo (considerando que o Oxigênio é gás ideal, então 1 mol de O₂ ocupa 22,4 N.litro, nas CNTP)

$$\frac{259 \text{ Nm}^3}{22,4 \text{ N.Litro/mol}} + \frac{3}{2} \times 8,505 = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$24,32 = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

c) Carbono (kmols) expressa que o Carbono carregado se distribui entre o gusa e os gases.

$$n_C^{carga} = n_{CO} + n_{CO_2} + n_C^{gusa}$$

$$\frac{450 \text{ (kg)}}{M_C \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = n_{CO} + n_{CO_2} + n_C^{gusa}$$

$$37,469 = n_{CO} + n_{CO_2} + 4,163$$

$$n_{CO} + n_{CO_2} = 33,306$$

Combinando os resultados dos balanços de Oxigênio e Carbono vem:

$$24,32 = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$33,306 = n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$n_{CO} = 17,972 \text{ kmols}$$

$$n_{CO_2} = 15,334 \text{ kmols}$$

Assumindo que o ar seja 21% O₂ e 79% N₂ os gases se completam com:

$$n_{N_2} = \frac{259 \text{ Nm}^3}{22,4 \text{ NL/mol}} \times \frac{0,79}{0,21}$$

$$n_{N_2} = 43,50 \text{ kmols}$$

Estes valores implicam em composição volumétrica correspondente a:

$$\%CO \sim 23,40$$

$$\%O_2 \sim 19,96$$

$$\%N_2 \sim 56,64$$

3) Procede-se à cloração de um concentrado de Molibdenita (90% MoS₂, 3% NiS, e inertes) com uma fase gasosa constituída de Cl₂ e O₂. O objetivo é produzir um oxicloreto de molibdênio, MoO₂Cl₂, que se mostra facilmente solúvel em soluções aquosas. Em um processo ocorrendo sob condições estacionárias as seguintes informações foram levantadas:

ENTRADAS:	SAÍDAS:
1000 g de concentrado a 500K Cl ₂ e O ₂ na razão 3:1, a 400K	Gases MoO ₂ Cl ₂ , Cl ₂ , SO ₂ a 700K NiCl ₂ (s) a 700K

Faça um balanço de Mo e determine o número de mols de MoO₂Cl₂; faça um balanço de S e determine o número de mols de SO₂; faça um balanço de Ni e determine o número de mols de NiCl₂; faça um balanço de O₂ e determine a quantidade necessária de oxigênio; faça um balanço de Cl₂ e determine a quantidade deste nos gases que saem do reator. Faça um balanço de energia e determine as perdas no processo. Valores de entalpia(Knacke 1991), em J/mol, são como se segue

Subst	E.F.	400 K	500 K	700 K	Subst	E.F.	400 K	500 K	700 K
O ₂	G	3029	6123	12552	MoO ₂ Cl ₂	S,G,G	-714264	-614405	-594466
Cl ₂	G	3534	7108	14404	SO ₂	G	-292471	-287786	-277825
MoS ₂	S	-269229	-262186	-247480	NiCl ₂	S	-297838	-290170	-274233
NiS	S	-82882	-77701	-60353					

Os balanços de massa, em mols, podem ser escritos como se segue:

a) Molibdênio(mols)

$$n_{MoS_2} = \frac{1000(g)}{M_{MoS_2}(\frac{g}{mol})} \times 0,9 = n_{MoO_2Cl_2} = \frac{1000 \times 0,9}{160,06}$$

Onde M_{MoS_2} (g/mol) representa a fórmula grama do sulfeto. Então

$$n_{MoO_2Cl_2} = 5,622 \quad ; \quad n_{MoS_2} = 5,622$$

b) Níquel(mols)

$$n_{NiS} = \frac{1000(g) \times 0,1}{M_{NiS}(\frac{g}{mol})} = n_{NiCl_2} = \frac{1000 \times 0,1}{90,77}$$

Mas M_{NiS} (g/mol) representa a fórmula grama do sulfeto de Níquel.

Daí vem:

$$n_{NiS} = 1,102 \quad ; \quad n_{NiCl_2} = 1,102$$

c) Oxigênio(mols), expressa o fato que Oxigênio é utilizado pra formar o oxiclreto e dióxido de Enxofre.

Daí

$$n_{O_2} = n_{SO_2} + n_{MoO_2Cl_2}$$

A quantidade de dióxido formada vem dos sulfetos.

$$\begin{aligned} n_{SO_2} &= n_{NiS} + 2 n_{MoS_2} \\ n_{SO_2} &= 1,102 + 2 \times 5,622 = 12,346 \end{aligned}$$

o que fornece a quantidade necessária de Oxigênio,

$$\begin{aligned} n_{O_2} &= n_{SO_2} + n_{MoO_2Cl_2} \\ n_{O_2} &= 12,346 + 5,622 = 17,968 \end{aligned}$$

Por outro lado, Cloro e Oxigênio são admitidos na razão 3:1; daí

$$n_{Cl_2} = 3 \times 17,968 = 53,94$$

d) Cloro (mols), expressa que existe excesso de Cloro em relação à necessidade de formação de oxiclreto. Portanto:

$$\begin{aligned} n_{Cl_2} &= n_{Cl_2}^{gases} + n_{MoO_2Cl_2} + n_{NiCl_2} \\ 53,94 &= n_{Cl_2}^{gases} + 5,622 + 1,102 \end{aligned}$$

Isto é : $n_{Cl_2}^{gases} = 47,18 \text{ mols}$

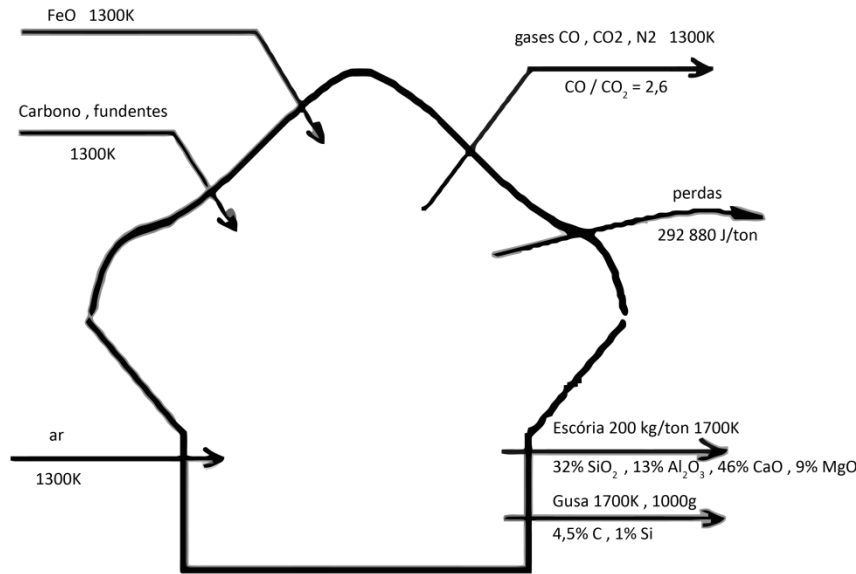
Em resumo, entradas e saídas do Balanço de Energia podem ser descritas como:

$$\begin{aligned} n_{MoS_2} H_{MoS_2,500K} + n_{NiS} H_{NiS,500K} + n_{Cl_2} H_{Cl_2,400K} + n_{O_2} H_{O_2,400K} \\ = n_{MoO_2Cl_2} H_{MoO_2Cl_2,700K} + n_{Cl_2} H_{Cl_2,700K} + n_{SO_2} H_{SO_2,700K} + n_{NiCl_2} H_{NiCl_2,700K} \\ + \text{Perdas} \end{aligned}$$

Onde:

Entradas				Saídas			
	n_i	T(K)	H(J/mol)		n_i	T(K)	H(J/mol)
MoS ₂	5,622	500	-266186	MoO ₂ Cl ₂	5,622	700	-594466
NiS	1,102	500	-77701	Cl ₂	47,18	700	14404
Cl ₂	53,94	400	3534	SO ₂	12,346	700	-277825
O ₂	17,968	400	3029	NiCl ₂	1,102	700	-274233

4) Com base nos dados fornecidos na figura, realize balanços de massa para elementos, explicitando as quantidades não conhecidas como função de n_C , número de mols de carbono que entram; faça balanços térmicos, utilizando como temperatura de referência 298 K e 1300 K, encontre o consumo de carbono, n_C , e compare os resultados.



Designando por n_i o número de mols da espécie i , que entra ou sai do reator, se podem escrever os balanços de massa seguintes:

a) Ferro (o Ferro do gusa provém do FeO)

$$n_{FeO} = \frac{1000 \times 0,945}{M_{Fe}} = \frac{945}{55,85} = 16,920$$

Onde M_{Fe} representa a massa atômica do Ferro.

b) Alumínio (toda alumina carregada se encontra na escória, 200g de escória/1000g de gusa)

$$n_{Al_2O_3} = \frac{200 \times 0,13}{M_{Al_2O_3}} = \frac{26}{102} = 0,255$$

Onde $M_{Al_2O_3}$ é a fórmula grama da alumina.

c) Magnésio (toda magnésia carregada se encontra na escória)

$$n_{MgO} = \frac{200 \times 0,09}{M_{MgO}} = \frac{18}{40,3} = 0,447$$

Onde M_{MgO} é a fórmula grama da magnésia.

d) Cálcio (toda a cal carregada se encontra na escória)

$$n_{CaO} = \frac{200 \times 0,46}{M_{CaO}} = \frac{92}{56,1} = 1,64$$

Onde M_{CaO} representa a fórmula grama do óxido de Cálcio.

e) Silício (considerando que parte da sílica carregada é reduzida e o silício resultante se incorpora ao gusa, e que o restante é encontrado na escória)

$$n_{SiO_2}^{entra} = n_{Si}^{gusa} + n_{SiO_2}^{escória}$$

$$n_{SiO_2}^{escória} = \frac{200 \times 0,32}{M_{SiO_2}} = \frac{64}{60,09} = 1,065$$

$$n_{Si}^{gusa} = \frac{1000 \times 0,01}{M_{Si}} = \frac{10}{28,09} = 0,356$$

Onde M_{SiO_2} e M_{Si} representam a fórmula grama da sílica e a massa atômica do Silício, respectivamente.

f) Carbono (o carbono carregado se distribui entre o gusa e os gases)

$$n_C = n_C^{gusa} + n_{CO} + n_{CO_2}$$

Onde:

$$n_C^{gusa} = \frac{1000 \times 0,045}{M_C} = \frac{45}{12,01} = 3,747$$

Sendo M_C a massa atômica do Carbono.

g) Oxigênio (o Oxigênio do ar, somado ao oxigênio provindo da redução dos óxidos, é utilizado para formar os gases)

$$n_{O_2}^{ar} + \frac{1}{2}n_{FeO} + n_{Si}^{gusa} = \frac{1}{2}n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$n_{O_2}^{ar} + \frac{1}{2} \times 16,920 + 0,356 = \frac{1}{2}n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$n_{O_2}^{ar} + 8,816 = \frac{1}{2}n_{CO} + n_{CO_2}$$

h) Nitrogênio (acompanha o oxigênio no ar)

$$n_{N_2} = n_{O_2}^{ar} \times \frac{79}{21}$$

De acordo com as informações os gases saem do reator na razão

$$\frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} = 2,6$$

De maneira que resulta de

$$n_c = 3,747 + n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$n_{CO_2} = \frac{n_c - 3,747}{3,6}; \quad n_{CO} = \frac{n_c - 3,747}{3,6} \times 2,6$$

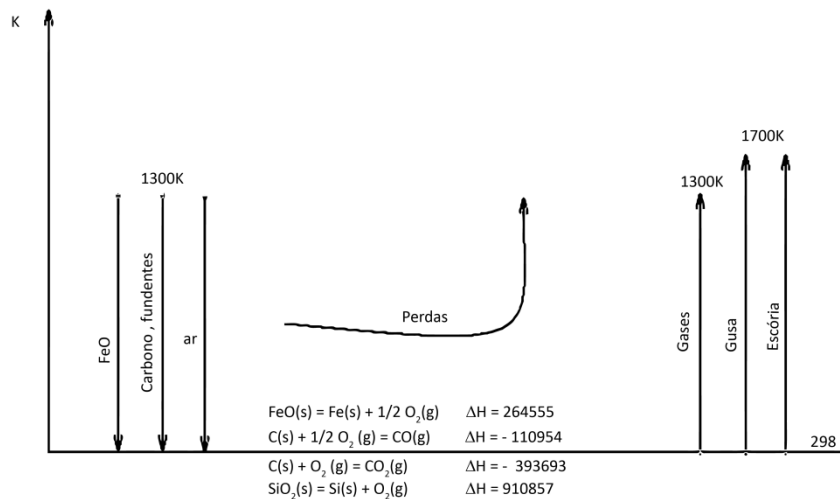
Dai a quantidade necessária de oxigênio é dada como:

$$n_{O_2}^{ar} = \frac{1}{2}n_{CO} + n_{CO_2} - 8,816$$

$$n_{O_2}^{ar} = 1,3 \times \frac{(n_c - 3,747)}{3,6} + \frac{n_c - 3,747}{3,6} - 8,816$$

$$n_{O_2}^{ar} = \frac{2,3}{3,6} \times (n_c - 3,747) - 8,816$$

Desta forma todos os valores das massas que entram e saem do reator são conhecidos, ou podem ser encontradas a partir da massa do carbono enforado. O valor desta pode ser encontrado através do balanço de energia. Um caminho imaginário utilizando 298K como temperatura de referência pode ser esquematizado:



Valores de entalpia de aquecimento /resfriamento podem ser calculados de acordo com a expressão:

$$H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$$

Valores dos coeficientes A,B,C e D, bem como os de entalpia de aquecimento até 1300K e 1700K são mostradas na tabela seguinte.

Substância	A	B	C	D	H ₁₃₀₀ -H ₂₉₈	H ₁₇₀₀ -H ₂₉₈
FeO _(s)	48,81	4,19	2,8	-15865	54884,48	
Fe _(l)	40,9	0,84		-2805		69152,6
SiO _{2(s)}	60,32	4,06		-18649	66628,40	95628,4
Si _(l)	25,53			43534		86935
C _(s)	16,87	2,39	8,54	-8104	18523,02	27984,45
CO _(g)	28,42	2,05	0,46	-8812	31633,88	
CO _{2(g)}	44,25	4,4	8,62	-16476	49148,08	
O _{2(g)}	29,97	2,09	1,67	-9682	32939,56	
N _{2(g)}	28,59	1,88	0,5	-8862	31520,66	
Al ₂ O _{3(s)}	115,07	5,9	35,08	-46599	115661,50	168134,5
CaO _(s)	48,85	2,26	6,53	-16957	50869,71	73003,52
MgO _(s)	42,61	3,64	6,2	-15107	46914,52	68214,31

Finalmente o balanço se escreve considerando ENTRADAS (Joules)

a)Variação de entalpia de resfriamento de FeO, carbono, fundentes e ar, de 1300K até 298K, em valor absoluto.

$$\begin{aligned}
 n_{FeO} (H_{1300}^{FeO} - H_{298}^{FeO}) &= 16,920 \times 54884,48 = 928645,4 \\
 n_C (H_{1300}^C - H_{298}^C) &= n_C \times 18523,02 \\
 n_{SiO_2} (H_{1300}^{SiO_2} - H_{298}^{SiO_2}) &= 1,065 \times 66628,40 = 70959,25 \\
 n_{Al_2O_3} (H_{1300}^{Al_2O_3} - H_{298}^{Al_2O_3}) &= 0,255 \times 115661,50 = 29493,68 \\
 n_{CaO} (H_{1300}^{CaO} - H_{298}^{CaO}) &= 1,64 \times 50869,71 = 83426,32 \\
 n_{MgO} (H_{1300}^{MgO} - H_{298}^{MgO}) &= 0,447 \times 46914,52 = 20970,79 \\
 n_{O_2}^{ar} (H_{1300}^{O_2} - H_{298}^{O_2}) &= \left\{ \frac{2,3}{3,6} (n_C - 3,747) - 8,816 \right\} \times 32939,56 \\
 n_{N_2} (H_{1300}^{N_2} - H_{298}^{N_2}) &= \frac{79}{21} \left\{ \frac{2,3}{3,6} (n_C - 3,747) - 8,816 \right\} \times 31520,66
 \end{aligned}$$

b)Reação exotérmica, em valor absoluto, de formação de monóxido e dióxido de Carbono.

$$\begin{aligned}
 n_C |\Delta H_{F,CO}| &= \left\{ \frac{(n_C - 3,747)}{3,6} \times 2,6 \right\} \times 110954 \\
 n_{CO_2} |\Delta H_{F,CO_2}| &= \left\{ \frac{(n_C - 3,747)}{3,6} \right\} \times 393693
 \end{aligned}$$

SAÍDAS (Joules)

a)Reações endotérmicas, de redução dos óxidos de Ferro e Silício(porção que vai para o gusa)

$$\begin{aligned}
 n_{FeO} |\Delta H_{F,FeO}| &= 16,920 \times 264555 = 4476270,6 \\
 n_{Si}^{gusa} |\Delta H_{F,SiO_2}| &= 0,356 \times 910857 = 324265,09
 \end{aligned}$$

b)Aquecimento de componentes de gases de 298K a 1300K, gusa e escória desde 298K até 1700K.

$$\begin{aligned}
 n_{N_2} (H_{1300}^{N_2} - H_{298}^{N_2}) &= \frac{79}{31} \left\{ \frac{2,3}{3,6} (n_C - 3,747) - 8,816 \right\} \times 31520,66 \\
 n_{CO} (H_{1300}^{CO} - H_{298}^{CO}) &= \frac{2,6}{3,6} (n_C - 3,747) \times 31633,88 \\
 n_{CO_2} (H_{1300}^{CO_2} - H_{298}^{CO_2}) &= \left(\frac{n_C - 3,747}{3,6} \right) \times 49148,08 \\
 n_{Fe} (H_{1700}^{Fe} - H_{298}^{Fe}) &= 16,920 \times 69152,6 = 1170061,99 \\
 n_C^{gusa} (H_{1700}^C - H_{298}^C) &= 3,747 \times 27984,45 = 104857,73 \\
 n_{Si} (H_{1700}^{Si} - H_{298}^{Si}) &= 0,356 \times 86935 = 30948,86
 \end{aligned}$$

$$n_{SiO_2} (H_{1700}^{SiO_2} - H_{298}^{SiO_2}) = 1,065 \times 95628,4 = 101844,25$$

$$n_{Al_2O_3} (H_{1700}^{Al_2O_3} - H_{298}^{Al_2O_3}) = 0,255 \times 168134,5 = 42874,29$$

$$n_{CaO} (H_{1700}^{CaO} - H_{298}^{CaO}) = 1,64 \times 73003,52 = 119725,77$$

$$n_{MgO} (H_{1700}^{MgO} - H_{298}^{MgO}) = 0,447 \times 68214,31 = 30491,80$$

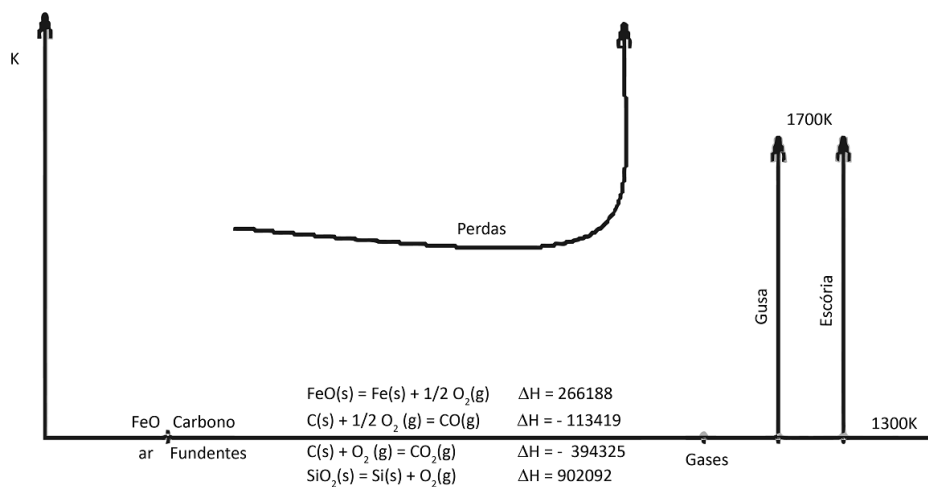
c) $Perdas = 292880J/ton$

Igualando ENTRADAS e SAÍDAS se encontra o valor de n_C , o qual pode ser prontamente vertido a consumo específico, em kg carbono/tonelada de gusa.

Para a realização destes cálculos, considerando a temperatura de referência como sendo 1300K se fez necessário considerar valores de entalpia das reações a 1300K e valores de entalpia de aquecimento a partir de 1300K. A tabela seguinte apresenta valores de entalpia de substâncias a 1300K e 1700K, que serão utilizadas nestes cálculos.

	C _(s)	O _{2(g)}	CO _(g)	CO _{2(g)}	Fe _(s)	FeO _(s)
1300K	18547	33181	-78281	-342547	38482	-211115
1700K	28009	47775	-64484	-319791	54043	-186650
	Si _(s)	N ₂	SiO _{2(s)}	Al ₂ O _{3(s)}	CaO _(s)	MgO _(s)
1300K	25032	31844	-843879	-1559273	-583424	-552800
1700K	86583(l)	45544	-815320	-1506725	-560901	-531348

O caminho imaginário está representado na figura seguinte



De acordo com essa escolha das matérias primas FeO, carbono, fundentes e ar não contribuem ao balanço.

Os valores de entalpia de reação precisam ser calculados a 1300K. Então, considerando valores de entalpia a 1300K

$$FeO_{(s)} = Fe_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta H = H_{Fe} + \frac{1}{2} H_{O_2} - H_{FeO}$$

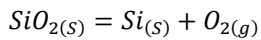
$$\Delta H = 38482 + \frac{1}{2} \times 33181 + 211115 = 266188$$

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)} \quad \Delta H = H_{CO} - H_C - \frac{1}{2} H_{O_2}$$

$$\Delta H = -78281 - 18547 - 0,5 \times 33181 = -113419$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta H = H_{CO_2} - H_C - H_{O_2}$$

$$\Delta H = -342597 - 18547 - 33181 = -394325$$



$$\Delta H = H_{Si} + H_{O_2} - H_{SiO_2}$$

$$\Delta H = 33181 + 25032 + 843879 = 902092$$

O balanço de energia, neste caso, se escreve

ENTRADAS(Joules)

a)Reações exotérmicas

$$n_{CO} \Delta H_{F,CO} = \frac{2,6}{3,6} (n_C - 3,747) \times 113419$$

$$n_{CO_2} \Delta H_{F,CO_2} = \frac{n_C - 3,747}{3,6} \times 394325$$

SAÍDAS

a)Reações endotérmicas

$$n_{FeO} |\Delta H_{F,FeO}| = 16,920 \times 266188$$

$$n_{Si}^{Gusa} |\Delta H_{F,SiO_2}| = 0,356 \times 902092$$

b)Aquecimento de gusa e escória, desde 1300K até 1700K.

$$n_{Fe} (H_{1700}^{Fe} - H_{1300}^{Fe}) = 16,920 \times (54043 - 38482)$$

$$n_C^{Gusa} (H_{1700}^C - H_{1300}^C) = 3,747 \times (28009 - 18547)$$

$$n_{Si} (H_{1700}^{Si} - H_{1300}^{Si}) = 0,356 \times (86583 - 25032)$$

$$n_{SiO_2} (H_{1700}^{SiO_2} - H_{1300}^{SiO_2}) = 1,065 \times (-815320 + 843879)$$

$$n_{Al_2O_3} (H_{1700}^{Al_2O_3} - H_{1300}^{Al_2O_3}) = 0,255 \times (-1506725 + 1559273)$$

$$n_{CaO} (H_{1700}^{CaO} - H_{1300}^{CaO}) = 1,64 \times (-560901 + 583424)$$

$$n_{MgO} (H_{1700}^{MgO} - H_{1300}^{MgO}) = 0,447 \times (-53348 + 552800)$$

c)Perdas = 292880

Igualando entradas e saídas se encontra o valor de n_C .

As diferenças se devem a utilização de fontes diferentes de dados termodinâmicos. Ambos os cálculos não levam em consideração o fato que o processo inclui solução gusa, escória e gases, e não seus constituintes puros.

5- Considere uma rota de processamento metalúrgico, a qual esteja sendo analisada como alternativa a um processo tradicional de fabricação de Cobalto. Como parte deste esforço, foi realizado um balanço de energia -- referente ao processo alternativo proposto, de fusão e refino em um forno especialmente concebido -- e os seguintes valores foram estimados:

ENTRADAS DE ENERGIA (calor de aquecimento, reações exotérmicas) : 1,0 GJ/ton.

SAÍDAS DE ENERGIA (calor de aquecimento, reações endotérmicas) : 0,7 GJ/ton.

Deste modo não parece haver necessidade de aporte de energia. Este processo poderia ser julgado termodinamicamente viável? Justifique.

De acordo com o exposto o processo seria viável do ponto de vista energético, isto é, o aporte de energia é superior ao consumo.

$$1G(J/ton) - 0,7(GJ/ton) > 0$$

Entretanto o balanço de energia é uma expressão da Primeira Lei da Termodinâmica, de conservação de energia. A viabilidade termodinâmica diz respeito à Segunda Lei da Termodinâmica. Quando balanços de energia são aplicados a processos em operação, naturalmente os critérios da Segunda Lei da Termodinâmica são atendidos. Pois se o processo ocorre, as transformações relativas ao mesmo são espontâneas.

Por outro lado é possível propor um processo e realizar para o mesmo um balanço de conservação de energia (que conclua que este é autossuficiente em energia), mesmo que termodinamicamente inviável.

6) Deseja-se aquecer 30 mols de Al_2O_3 desde 298 até 1300 K, utilizando-se para tal de N_2 pré-aquecido a 1000 K. De maneira a se aumentar a eficiência térmica o sistema será em contracorrente. Despreze as perdas térmicas, suponha que a temperatura de saída do nitrogênio seja 400 K e calcule o número de mols de N_2 necessários. Discuta a viabilidade deste processo. Dados, em J/mol:

$$(H_{1300}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - H_{298}^{\text{Al}_2\text{O}_3}) = 116078 ; (H_{1000}^{\text{N}_2} - H_{298}^{\text{N}_2}) = 21474 ; (H_{400}^{\text{N}_2} - H_{298}^{\text{N}_2}) = 2972 \text{ J/mol}$$

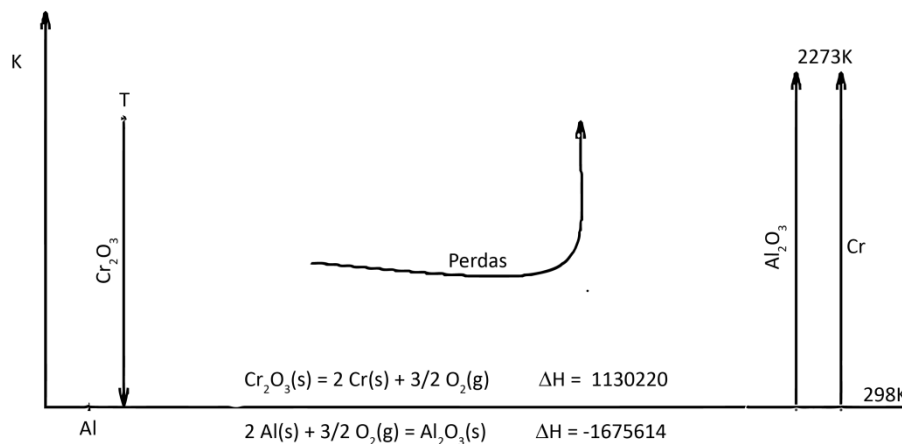
Se trata de um processo no qual ocorrem apenas trocas térmicas entre Nitrogênio a Alumina. Desta forma, desconsiderando as perdas,

$$\begin{aligned} n_{\text{Al}_2\text{O}_3} (H_{1300}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - H_{298}^{\text{Al}_2\text{O}_3}) &= n_{\text{N}_2} (H_{1000}^{\text{N}_2} - H_{400}^{\text{N}_2}) \\ 30 \times 116078 &= n_{\text{N}_2} \times (21474 - 2972) \\ n_{\text{N}_2} &= 188 \text{ mols} \end{aligned}$$

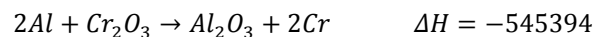
Deve-se lembrar, entretanto, que “calor flui espontaneamente desde um reservatório térmico à temperatura mais alta até outro reservatório em temperatura menor”. Neste caso isto implica que a fonte de calor (Nitrogênio) precisa se encontrar em temperatura maior que o recipiente de calor (Al_2O_3); o que não é o caso, pois se pretende aquecer Al_2O_3 até 1300K com calor provindo de Nitrogênio a 1000K. Portanto o balanço de energia exposto atende à 1ª Lei da Termodinâmica, mas é sobre um processo que viola a 2ª Lei de Termodinâmica, não espontâneo, impossível.

7) No processo aluminotérmico de produção de Cromo, cromita e Alumínio são misturados em quantidades estequiométricas. Para maior facilidade de separação dos produtos é desejável que a temperatura atinja cerca de 2000°C. Verifique se a energia disponível é suficiente para tal. Refaça os cálculos supondo que as perdas térmicas sejam da ordem de 20% e determine o quanto a cromita tem que ser pré-aquecida de modo a se atingir os objetivos.

Assumindo que a Cromita seja pré-aquecida à temperatura T um caminho imaginário para o processo é:



Neste processo a energia provinda da reação química



e do aquecimento da cromita são suficientes para compensar as perdas e elevar os produtos até a temperatura citada.

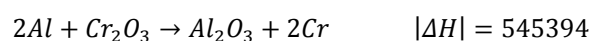
Para cada 1mol de cromita o balanço de energia é:

ENTRADAS (Valores em módulo)

a) Resfriamento de cromita até 298K, desde T:

$$(H_T^{\text{Cr}_2\text{O}_3} - H_{298}^{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = 119,43T + \frac{4,6 T^2}{1000} + \frac{15,66 \times 10^5}{T} - 40847$$

b) Reação química,



SAÍDAS

a) Aquecimento de 2 mols de Cr até o estado líquido e 1 mol de Al_2O_3 , até 2273K.

$$2 (H_{2273}^{Cr} - H_{298}^{Cr}) + 1 x (H_{2273}^{Al_2O_3} - H_{298}^{Al_2O_3})$$

$$2 x 93168,55 + 1 x 246981 = 433318,1$$

b) Perdas, considerando 20% das entradas

$$0,2 x \left\{ 119,43T + \frac{4,6 T^2}{1000} + \frac{15,66 x 10^5}{T} - 40847 + 545394 \right\}$$

Igualando entradas e saídas, resolvendo a equação resultante, se encontra $T = 257K$.

Este resultado indica que não existe necessidade de pré-aquecimento. Note-se que na situação real se faz necessário carregar fundentes para escorificar alumina, o que aumenta os encargos térmicos; neste caso pode ser necessário pré-aquecer.

8) Os seguintes dados foram colhidos a respeito da produção da liga Fe-Cr (60% em peso de Cr).

ENTRADAS	SAÍDAS
Fe ₃ O ₄ a 600K Cr ₂ O ₃ a 600K 282 kg de C a 300K	1000 kg de liga a 2000K Gases CO e CO ₂ a 800K

Faça um balanço de ferro e determine o número de mols de Fe₃O₄; faça um balanço de cromo e determine o número de mols de Cr₂O₃ faça um balanço de carbono e determine a quantidade total de gás; faça um balanço de oxigênio e determine o número de mols de cada gás, CO e CO₂. Faça um balanço de energia e determine quanto tempo seria necessário para produzir esta quantidade de liga em um forno de potência igual a 25 MW, sabendo-se que as perdas térmicas são da ordem de 15% da energia elétrica. Considere os dados de entalpia (Knacke 1991) das espécies (J/mol):

T(K)	Fe ₃ O ₄ (s)	Cr ₂ O ₃ (s)	C (s)	CO(g)	CO ₂ (g)	Fe (s)	Cr (s)
300	-823817	-1140337	15	-110475	-393455	46	43
600	-785703	-1105365	3966	-101325	-379974	8581	7749
800	-755772	-1081271	7663	-94908	-369749	15567	13451
2000		-923725	35302	-53866	-302158	81220 (L)	61028

Sendo produzidos 1000 kg de liga Fe-Cr(60%) então balanços de massa fornecem:

$$n_{Fe} = 3 n_{Fe_3O_4} = \frac{10^6(g) x 0,4}{M_{Fe} \left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{10^6 x 0,4}{55,85} = 7162,04$$

$$n_{Fe_2O_3} = 2387,35 \text{ mols}$$

$$n_{Cr} = 2 n_{Cr_2O_3} = \frac{10^6(g) x 0,6}{M_{Cr} \left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{10^6 x 0,6}{52,0} = 11538,46$$

$$n_{Cr_2O_3} = 5769,23 \text{ mols}$$

As quantidades de CO e CO₂ podem ser obtidas a partir dos balanços de massa, de Oxigênio e Carbono.

$$4 n_{Fe_2O_3} + 3 n_{Cr_2O_3} = n_{CO} + 2 n_{CO_2}$$

$$4 x 2387,35 + 3 x 5769,23 = n_{CO} + 2 n_{CO_2}$$

$$26857,09 = n_{CO} + 2n_{CO_2}$$

$$n_c = \frac{282 \times 10^3 (g)}{M_c \left(\frac{g}{mol} \right)} = \frac{282 \times 10^3}{12,01} = n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$23480,43 = n_{CO} + n_{CO_2}$$

Então: $n_{CO_2} = 3376,66$
 $n_{CO} = 20103,77$

Daí o balanço de energia, considerando $t(s)$ de operação pode ser escrito:

$$n_{Fe_{3O_4}} H_{Fe_{3O_4}}^{600K} + n_{Cr_{2O_3}} H_{Cr_{2O_3}}^{600K} + n_C H_C^{300K} + EE(Watts) t(s)$$

$$= 0,15 EE(Watts)t(s) + n_{Fe} H_{Fe}^{2000K} + n_{Cr} H_{Cr}^{2000K} + n_{CO} H_{CO}^{800K} + n_{CO_2} H_{CO_2}^{800K}$$

$$2387,35 \times (-785703) + 5769,23 \times (-1105365) + 23480,43 \times (15) + 25 \times 10^6 t$$

$$= 0,15 \times 25 \times 10^6 t + 7162,04 \times 81220 + 11538,46 \times 61028$$

$$+ 20103,77 \times (-94908) + 3376,66 \times (-369749)$$

Isto é $t = 300,32(s)$

9) Um determinado processo de produção de zinco pode ser descrito pelos fluxos de ENTRADAS { 100 mols de ZnO(s) a 400 K e 80 mols de C(s) a 600 K } e SAÍDAS { Zn(g) a 1200 K e CO(g) e CO₂(g) a 1200 K}. Considere os dados de entalpia(Kancke 1991) das espécies (J/mol):

T(K)	ZnO (s)	C (s)	Zn (s)	CO (g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
400	-344005	1047	2616	-106567	-386941	3026
500	-339317	2386	5316	-102260	-379344	6091
600	-334461	3977	8121	-101632	-380775	9251
1200	-303276	16116	149022(g)	-65996	-313812	29469

Faça balanços de massa e determine o valor de cada uma das quantidades não diretamente especificadas. Determine a variação de entalpia de formação de CO, CO₂, e ZnO a 500 K. Esquematize um caminho imaginário para o processo em questão, com temperatura de referência igual a 500 K, e considerando que se aplica energia elétrica correspondente a 300 kW. Determine os valores de "calor de aquecimento" em cada fluxo. Determine o tempo necessário para produzir 100 mols de Zn, considerando que as perdas térmicas correspondem a 20% da energia elétrica empregada. Se a temperatura de referência for acrescida de 100 K, qual o efeito sobre o resultado?

Inicialmente, através de balanços de massa, se pode determinar as quantidades(em mols) de espécies que entram e saem do sistema.

$$n_{Zn} = n_{ZnO} = 100; \quad \text{balanço de zinco}$$

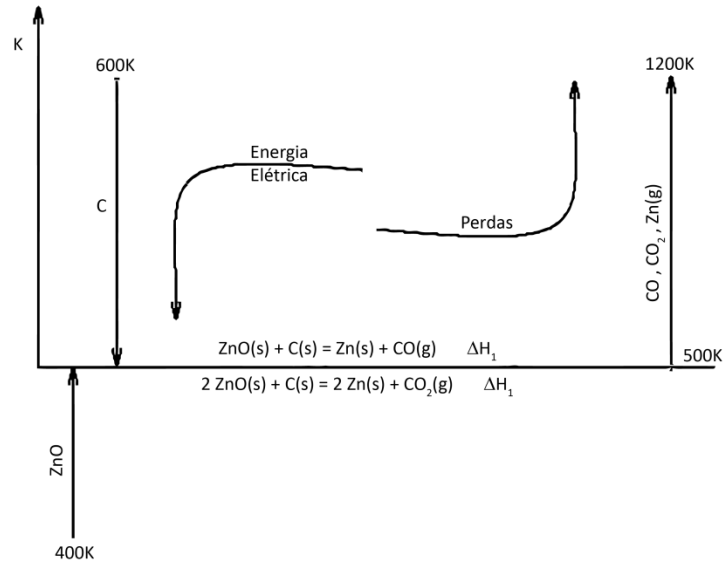
$$n_C = n_{CO} + n_{CO_2} = 80; \quad \text{balanço de carbono}$$

$$n_{ZnO} = n_{CO} + 2n_{CO_2} = 100; \quad \text{balanço de oxigênio}$$

e, daí

$$n_{CO_2} = 20 \quad ; \quad n_{CO} = 60$$

O caminho imaginário pode ser esquematizado como:



Os valores da variação de entalpia das reações, a 500K, são:

$$\begin{aligned} \text{ZnO}_{(s)} + \text{C}_{(s)} &= \text{Zn}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} & \Delta H_1 &= H_{\text{Zn}} + H_{\text{CO}} - H_{\text{ZnO}} - H_{\text{C}} \\ \Delta H_1 &= -102260 + 5316 - 2386 + 339317 = 239987 \text{ J} \\ 2\text{ZnO}_{(s)} + \text{C}_{(s)} &= 2\text{Zn}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} & \Delta H_2 &= 2H_{\text{Zn}} + H_{\text{CO}_2} - H_{\text{C}} - 2H_{\text{ZnO}} \\ \Delta H_2 &= -379344 + 2 \times 5316 - 2386 + 2 \times 339317 = 307536 \text{ J} \end{aligned}$$

Seguindo o caminho imaginário citado se pode escrever então:

80 mols de carbono são resfriados de 600K a 500K.

$$n_{\text{C}} (H_{\text{C}}^{500\text{K}} - H_{\text{C}}^{600\text{K}}) = 80 \times (2386 - 3977) = -127280 \text{ J} \quad \text{Exotérmica, aporte.}$$

100 mols de ZnO são aquecidos de 400K a 500K

$$n_{\text{ZnO}} (H_{\text{ZnO}}^{500\text{K}} - H_{\text{ZnO}}^{400\text{K}}) = 100 \times (-339317 + 344005) = 468000 \text{ J} \quad \text{Endotérmica, saída.}$$

São formados 60 mols de CO, de acordo com $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$

$$n_{\text{CO}} \Delta H_1 = 60 \times 239987 = 14399220 \text{ J} \quad \text{Endotérmica, saída.}$$

São formadas 20 mols de CO_2 , de acordo como $2\text{ZnO} + \text{C} = 2\text{Zn} + \text{CO}_2$

$$n_{\text{CO}_2} \Delta H_2 = 20 \times 307536 = 6150720 \text{ J} \quad \text{Endotérmica, saída.}$$

Como as perdas são cerca de 20% de potência elétrica empregada, então, para $t(s)$ de operação

$$0,8 \times 300 \times 10^3 (\text{Watts}) \cdot t(s) = 240000 t \quad \text{Aporte de energia}$$

100 mols de Zn, 20 mols de CO_2 e 60 mols de CO são aquecidos a partir de 500K e aparecem nos gases a 1200K.

$$\begin{aligned} n_{\text{Zn}} (H_{\text{Zn}}^{1200\text{K}} - H_{\text{Zn}}^{500\text{K}}) + n_{\text{CO}_2} (H_{\text{CO}_2}^{1200\text{K}} - H_{\text{CO}_2}^{500\text{K}}) + n_{\text{CO}} (H_{\text{CO}}^{1200\text{K}} - H_{\text{CO}}^{500\text{K}}) \\ 100 \times (149022 - 5316) + 20 \times (-313812 + 379344) + 60 \times (-65996 + 102260) = 17857080 \text{ J} \\ \text{Endotérmica, saída} \end{aligned}$$

Calculando todos os termos de entrada (etapas exotérmicas, de sinal negativo, inclusive energia elétrica) e da saída vem:

$$\begin{aligned} -127280 + 468800 + 14399200 + 6150720 - 240000 t + 17857080 = 0 \\ t = 161,45(s) \end{aligned}$$

Mudar a temperatura de referencia para 600K pode alterar individualmente cada termo do balanço de energia, mas não altera o resultado.

10) Assuma que uma mate possa ser considerada uma solução ideal de sulfetos Cu_2S e FeS , e que a mesma seja convertida a Cu metálico e FeO através da injeção de ar em um reator Pierce-Smith. As quantidades de matéria, medidas na superfície de controle são: ENTRADA: Ar a 25°C ; 1 mol Cu_2S a 1050°C ; 1 mol FeS a 1050°C SAÍDA: Cu , puro, líquido a 1200°C ; FeO , puro, sólido a 1200°C ; Gases N_2 , O_2 (10%) e SO_2 a 800°C . Determine os números de mols de SO_2 e FeO formados bem como o número de mols de O_2 e N_2 soprados. Faça um balanço térmico e determine as perdas.

Balanços de massa, em mols, estão a seguir:

Cobre

$$2 n_{\text{Cu}_2\text{S}} = n_{\text{Cu}}$$

$$2 = n_{\text{Cu}}; \text{ saem do reator}$$

Ferro

$$n_{\text{FeS}} = n_{\text{FeO}}$$

$$1 = n_{\text{FeO}}; \text{ saem do reator.}$$

Enxofre

$$n_{\text{Cu}_2\text{S}} + n_{\text{FeS}} = n_{\text{SO}_2}$$

$$1 + 1 = n_{\text{SO}_2}; \text{ saem do reator}$$

Ar é injetado em excesso, de sorte que 10% dos gases é constituído de oxigênio livre. Então o balanço de oxigênio é:

Oxigênio:

$$n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} = \frac{1}{2} n_{\text{FeO}} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2}^{\text{gases}}$$

$$n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} = \frac{1}{2} \times 1 + 2 + n_{\text{O}_2}^{\text{gases}}$$

$$n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} = 2,5 + n_{\text{O}_2}^{\text{gases}}$$

Nitrogênio

$$n_{\text{N}_2} = \frac{79}{21} n_{\text{O}_2}^{\text{ar}}$$

Considerando a composição dos gases em oxigênio livre

$$0,1 = \frac{(n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} - 2,5)}{(n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} - 2,5) + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} - 2,5}{(n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} - 2,5) + 2 + \frac{79}{21} n_{\text{O}_2}^{\text{ar}}}$$

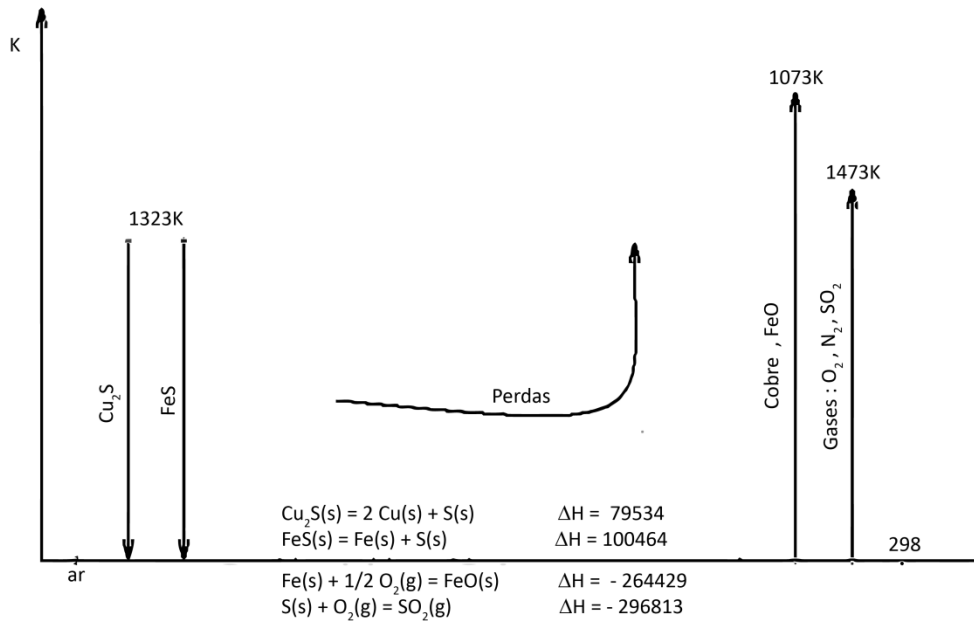
$$0,1 = \frac{n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} - 2,5}{\left(\frac{79}{21} + 1\right) n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} - 0,5} =$$

$$n_{\text{O}_2}^{\text{ar}} = 4,6773 \text{ mols}$$

$$n_{\text{N}_2} = 17,5806 \text{ mols}$$

$$n_{\text{O}_2}^{\text{gases}} = 2,1773 \text{ mols}$$

Considerando agora o caminho imaginário.



São os seguintes, os valores dos parâmetros A,B,C e D, para cálculos de variação de entalpia (de acordo com $H_T - H_{298} = A T + \frac{B \times T^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$)

	A	B	C	B	$H_{1073} - H_{298}$	$H_{1323} - H_{298}$	$H_{1473} - H_{298}$
$\text{Cu}_2\text{S}_{(l)}$	85,06			-8272		104262,38	
$\text{FeS}_{(l)}$	71,16			4688		98832,68	
O_2	29,97	2,09	1,67	-9682	25037,73		
N_2	28,59	1,88	0,5	-8862	24026,17		
$\text{FeO}_{(s)}$	48,81	4,19	2,8	-15865			65313,38
SO_2	46,21	3,93	7,7	-16711	38114,67		
$\text{Cu}_{(l)}$	31,4			-84			46168,2

Finalmente o balanço de energia se escreve como ENTRADAS, em valor absoluto.

a)Resfriamento de Cu_2S e FeS de 1323K até 298K

$$n_{\text{Cu}_2\text{S}} (H_{\text{Cu}_2\text{S}}^{1323\text{K}} - H_{\text{Cu}_2\text{S}}^{298\text{K}}) + n_{\text{FeS}} (H_{\text{FeS}}^{1323\text{K}} - H_{\text{FeS}}^{298\text{K}})$$

$$1 \times 104262,38 + 1 \times 98832,68$$

b)reações exotérmicas, de formação de FeO e SO_2

$$n_{\text{FeO}} 264429 + n_{\text{SO}_2} 296813 = 1 \times 264429 + 2 \times 296813 = 858055$$

SAÍDAS

a)aquecimento do Cu e FeO de 298K a 1473K

$$n_{\text{Cu}} (H_{\text{Cu}}^{1473\text{K}} - H_{\text{Cu}}^{298\text{K}}) + n_{\text{FeO}} (H_{\text{FeO}}^{1473\text{K}} - H_{\text{FeO}}^{298\text{K}}) = 2 \times 46168,2 + 1 \times 65313,38$$

$$= 157649,78$$

b)aquecimento de gases N_2 , SO_2 e O_2 de 298K até 1073K

$$n_{\text{N}_2} (H_{\text{N}_2}^{1073\text{K}} - H_{\text{N}_2}^{298\text{K}}) + n_{\text{O}_2}^{\text{gases}} (H_{\text{O}_2}^{1073\text{K}} - H_{\text{O}_2}^{298\text{K}}) + n_{\text{SO}_2} (H_{\text{SO}_2}^{1073\text{K}} - H_{\text{SO}_2}^{298\text{K}})$$

$$= 17,5806 \times 24026,17 + 2,1773 \times 25037,73 + 2 \times 38114,67 = 553138,47$$

c)reações endotérmicas, de decomposição do Cu_2S e FeS

$$n_{\text{Cu}_2\text{S}} \Delta H_1 + n_{\text{FeS}} \Delta H_2$$

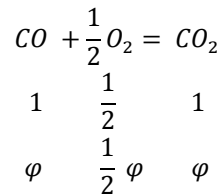
$$1 \times 79534 + 1 \times 100464 = 179998$$

d)Perdas

Logo, igualando entradas e saídas, se encontra o valor das Perdas

11) Determine quantos mols do monóxido de carbono (à 25°C) têm que ser queimados (a CO₂) com ar aquecido (excesso de 10% sobre a necessidade estequiométrica, 500 °C), para aquecer 01 tonelada de ferro a 1200 °C, se as perdas térmicas correspondem a 22000 kJ/tonelada de ferro e os gases saem a 520 °C. Qual a temperatura máxima na zona de combustão? É válida a hipótese de total conversão de CO à CO₂?

Ar é introduzido em quantidade em excesso às necessidades estequiométricas, de forma a assegurar que a combustão seja completa. Daí, para cada φ mols de monóxido de carbono as quantidades estequiométricas são dadas por:



Então, a quantidade de CO₂ formada no processo vale:

$$n_{CO_2} = \varphi$$

enquanto que a quantidade estequiométrica de Oxigênio é $O_2^{estequiométrica} = \frac{\varphi}{2} = 0,5 \varphi$, o que implica em oxigênio e nitrogênio admitidos no forno.

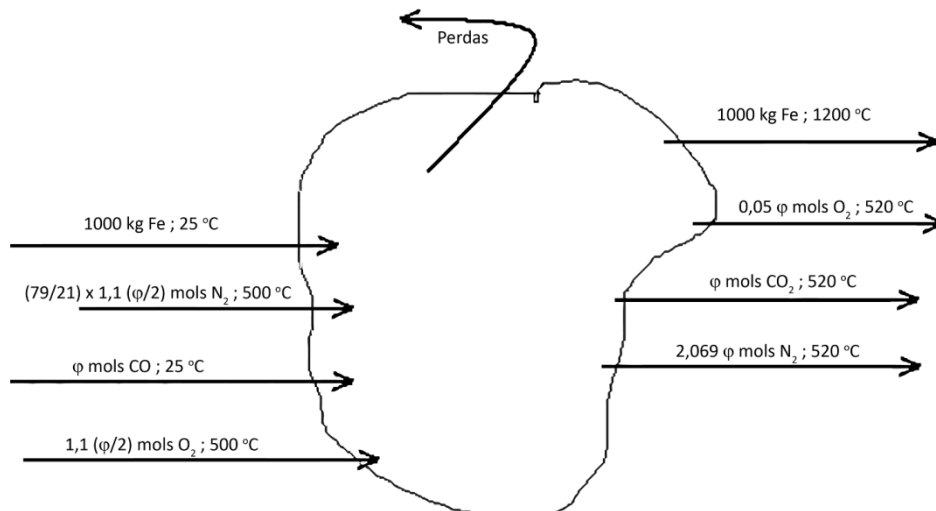
$$O_2^{entra} = \frac{1,1 \varphi}{2} = 0,55 \varphi$$

$$N_2^{entra} = \frac{79}{21} \frac{1,1 \varphi}{2} = 2,069 \varphi$$

e oxigênio residual (em excesso) nos gases

$$O_2^{gases} = \frac{0,1 \varphi}{2} = 0,05 \varphi$$

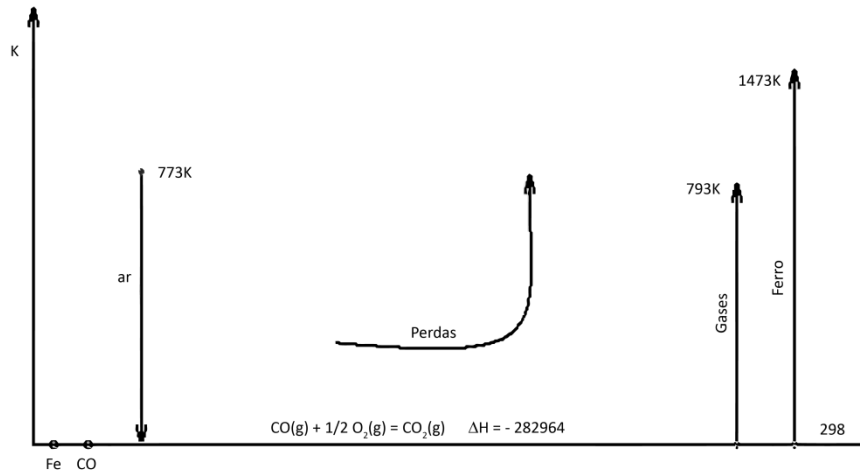
O balanço de massa então se resume a



O esquema imaginário e os valores de coeficiente da equação

$$H_T - H_{298} = A T + \frac{B x T^2}{1000} + \frac{C x 10^5}{T} + D$$

necessários para o cálculo de variação de entalpia são:



	A	B	C	D	$H_{793} - H_{298}$	$H_{773} - H_{298}$	$H_{1473} - H_{298}$
CO	28,42	2,05	0,46	-8812			
CO ₂	44,25	4,4	8,62	-16476	22468,2		
O ₂	29,97	2,09	1,67	-9682	15609,1	14949,69	
N ₂	28,59	1,88	0,5	-8862	15055,16	14426,11	
Fe(γ)	24,28	4,14	0	205			44952,12

As ENTRADAS (em valor absoluto) neste balanço correspondem a :

a) Resfriamento do ar, desde 773K até 298K

$$(0,55 \varphi) \times 14949,69 + (2,069 \varphi) \times 14426,11 = 38069,95 \varphi$$

b) Formação de φ mols de CO₂

$$\varphi \times 282964$$

Enquanto que as SAÍDAS somam a;

a) Aquecimento do Ferro de 298K até 1473K

$$\frac{n_{Fe} (H_{Fe}^{1473K} - H_{Fe}^{298K})}{M_{Fe} \left(\frac{g}{mol}\right)} (H_{Fe}^{1473K} - H_{Fe}^{298K})$$

$$17905,10 \times 44952,12 = 804872203,8$$

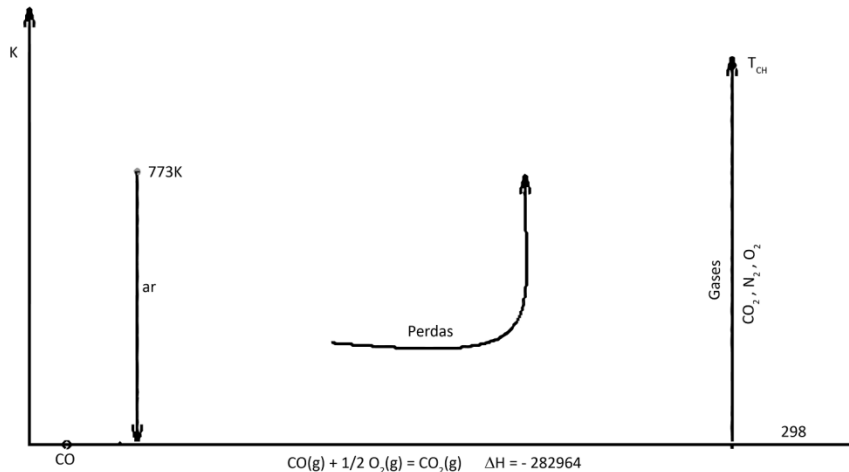
b) Aquecimento de N₂, CO₂ e O₂, dos gases, de 298K até 793K.

$$(2,069 \varphi) \times 15055,16 + \varphi \times 22468,2 + (0,05 \varphi) \times 15609,1 = 54397,78 \varphi$$

c) Perdas, 22×10^6 J

$$\text{Igualando ENTRADAS e SAÍDAS se encontra } \varphi = 3101,125$$

A temperatura adiabática de chama é calculada assumindo que toda a energia disponível é utilizada exclusivamente para o aquecimento dos produtos da chama (não existem perdas, nenhuma energia é gasta com aquecimento do Ferro). O balanço então se simplifica a



Levando em consideração os cálculos anteriores o balanço se resume a :

$$\begin{aligned}
 & 38069,95 \varphi + 282964 \varphi \\
 & = T\{44,25 \times 1 + 29,97 \times 0,05 + 28,59 \times 2,069\}\varphi \\
 & + T^2\{4,4 \times 1 + 2,09 \times 0,05 + 1,88 \times 2,069\}\frac{\varphi}{1000} \\
 & + 10^5 \times \{8,62 \times 1 + 1,67 \times 0,05 + 0,55 \times 2,069\}\frac{\varphi}{T} \\
 & + (-16476 \times 1 - 9682 \times 0,05 - 8862 \times 2,069)\varphi
 \end{aligned}$$

O que permite determinar $T(\text{temperatura de chama}) = 2776,56K$

Note-se que a variável φ pode ser simplificada (excluída) dos termos do balanço anterior, o que reflete que a temperatura é uma grandeza intensiva de estado, independente de massa.

A reação de combustão $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\Delta G^0 = -282555 + 86,86 T J$, é exotérmica, de forma que, em temperaturas altas o equilíbrio tende a se deslocar para a esquerda, o que sugere menor grau de conversão a CO_2 . Por exemplo a 2776,56K a constante de equilíbrio desta reação é:

$$6,010 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

Na hipótese de combustão completa, com 10% de excesso, as pressões parciais (sobre pressão total de 1atm) são $P_{N_2} = 0,6634$; $P_{CO_2} = 0,321$, $P_{O_2} = 0,016$.

Se equilíbrio fosse atingido na chama, para estas condições

$$6,010 = \frac{0,321}{P_{CO} \cdot (0,016)^{1/2}}$$

Então $P_{CO} = 0,422 atm$, sugerindo que a suposição precisa ser refeita.

12) Pretende-se fundir 80t de sucata de aço inoxidável (17% Cr, 10% de Ni, restante de ferro) em um forno elétrico a arco. As perdas térmicas correspondem a 1500.000 kJ/hora. Qual o consumo de energia elétrica quando a potência útil aplicada ao forno for de 20000 kW? Qual o tempo requerido para a fusão? Qual a economia resultante do aumento da capacidade do transformador para 30.000 kW? Considere como temperatura do aço 1627°C.

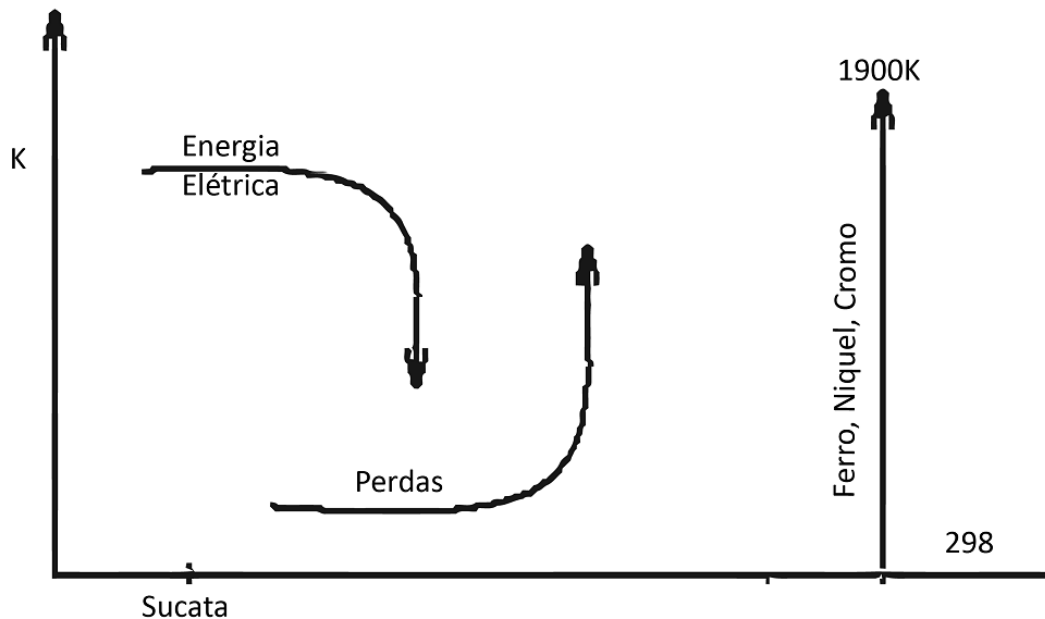
A base de calculo é a presença de 80 toneladas de liga inoxidável. Portanto balanços de massa, em kmols fornecem

$$n_{Cr} = \frac{80000(Kg) \times 0,17}{M_{Cr} \left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{80000 \times 0,17}{52} = 261,538$$

$$n_{Ni} = \frac{80000 \times 0,10}{M_{Ni} \left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{80000 \times 0,10}{58,71} = 136,262$$

$$n_{Fe} = \frac{80000 \times 0,73}{M_{Fe} \left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{80000 \times 0,73}{55,85} = 1045,658$$

O processo é simples, consta aquecer e fundir a sucata, até atingir temperatura de 1900K. Daí o caminho imaginário:



Daí os termos de entrada são:

a) Energia elétrica, considerando $t(s)$ de operação

$$20000 \text{ kW } t$$

Enquanto que os termos de saída compreendem (1500000 kJ/hora)

a) Perdas térmicas

$$416,666 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{s}}\right) t(s)$$

b) Variação de entalpia de aquecimento e fusão dos metais

$$n_{Fe} (H_{Fe}^{1900K} - H_{Fe}^{298K}) + n_{Cr} (H_{Cr}^{1900K} - H_{Cr}^{298K}) + n_{Ni} (H_{Ni}^{1900K} - H_{Ni}^{298K})$$

Sendo os valores de $H_T - H_{298}$ estimados considerando a expressão $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$

	A	B	C	D	$H_{1900} - H_{298}$
Cr _(l)	39,35			3726	78491
Fe _(l)	40,9	0,84		-2805	77937,4
Ni _(l)	38,51			-1381	71788

Portanto a expressão final do balanço é:

$$20000t = 416,666t + 261,538 \times 78491 + 136,262 \times 71788 + 1045,658 \times 77937,4$$

$$t = 5709,25 \sim 1,6 \text{ horas.}$$

Este é um resultado bastante conservador. Fornos elétricos, quando o objetivo é meramente a fusão, empregam maior potência e outras fontes de energia, como medida para reduzir o tempo "tap to tap". Por exemplo para uma potência de 30000Kw e considerando as mesmas perdas:

$$30000t = 416,66t + 111806221,4$$

$$T = 3779,365 \sim 1 \text{ hora}$$

Num e no outro caso o consumo de energia é dado por :

$$\frac{20000 \text{ kW} \times 1,586 \text{ horas}}{80\text{ton}} \quad e \quad \frac{30000 \text{ kW} \times 1,049 \text{ horas}}{80\text{ton}}$$

$$396 \text{ kWh/ton} \quad \quad \quad 393 \text{ kWh/ton}$$

13) Qual a temperatura máxima que um determinado material pode atingir se o mesmo é aquecido através da queima de gás(40% de CO; 5% de CO₂, 30% de H₂ e 25% de H₂O), pré-aquecido a 800K , com quantidades estequiométricas de ar seco a 1000K?

Será considerando que a combustão é completa, mesmo com a utilização de (apenas) ar na quantidade estequiométrica. Neste caso, para cada 100 mols de gases, entram no forno

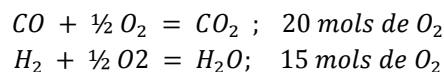
$$40 \text{ mols de CO}; \quad n_{CO}^e = 40$$

$$5 \text{ mols de CO}_2; \quad n_{CO_2}^e = 5$$

$$30 \text{ mols de H}_2; \quad n_{H_2}^e = 30$$

$$25 \text{ mols de H}_2\text{O}; \quad n_{H_2O}^e = 25$$

De forma que a combustão completa requer :



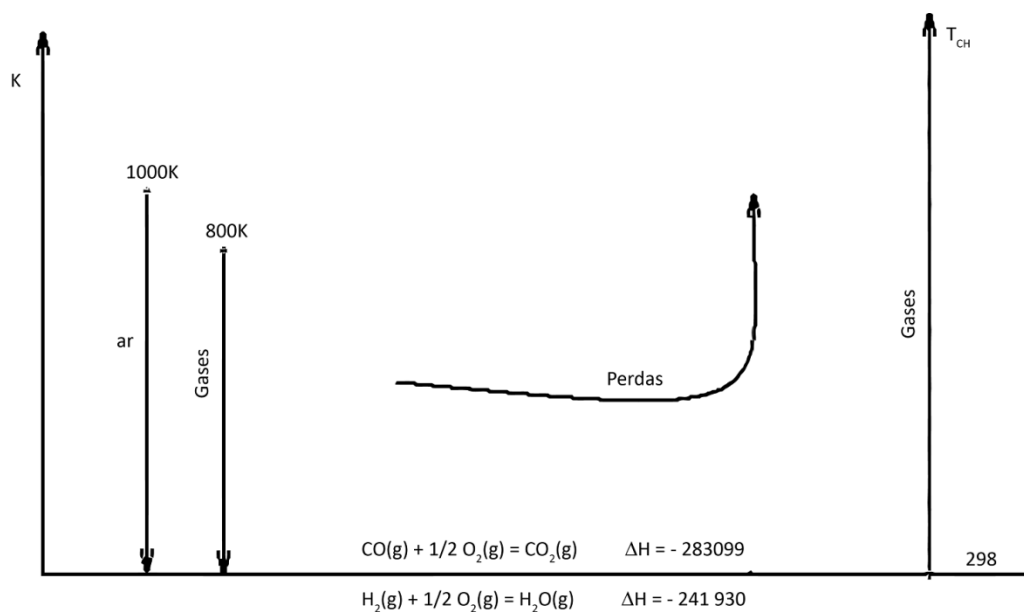
Portanto para a combustão completa são 35 mols de oxigênio e $\frac{79}{21} \times 35 \text{ mols de } N_2$. Os gases de saída são compostos de CO₂ (presente no combustível e oriundo da combustão), H₂O (presente no combustível e oriundo da combustão) e N₂ (presente no combustível e no ar). Daí

$$n_{CO_2}^s = 45$$

$$n_{H_2O}^s = 55$$

$$n_{N_2}^s = 131,666$$

O caminho imaginário pode ser escrito como:



Valores de entalpia de aquecimento, resfriamento podem ser calculados considerando a expressão

$$H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D,$$

	A	B	C	D	$H_{800} - H_{298}$	$H_{1000} - H_{298}$
CO	28,42	2,05	0,46	-8812	15293,5	
CO ₂	44,25	4,4	8,62	-16476	22817,5	
H ₂	27,29	1,63	-0,5	-8112	14700,7	
H ₂ O _(g)	30,56	5,15		-9569	18175	
O ₂	29,97	2,09	1,67	-9682		22545
N ₂	28,59	1,88	0,5	-8862		21658

Então os termos do balanço são:

ENTRADAS, em módulo

a)Variação de entalpia de resfriamento do ar desde 1000K até 298K.

$$35 \times (H_{O_2}^{1000K} - H_{O_2}^{298K}) + 131,666 \times (H_{N_2}^{1000K} - H_{N_2}^{298K})$$

$$35 \times 22545 + 131,666 \times 21658 = 3628847,288$$

b)Variação de entalpia de resfriamento do combustível de 800K até 298K.

$$40 \times (H_{CO}^{800K} - H_{CO}^{298K}) + 5 \times (H_{CO_2}^{800K} - H_{CO_2}^{298K}) + 30 \times (H_{H_2}^{800K} - H_{H_2}^{298K}) + 25 \times (H_{H_2O}^{800K} - H_{H_2O}^{298K})$$

$$40 \times 15293,5 + 5 \times 22817,5 + 30 \times 14700,7 + 25 \times 18175 = 1621233,5$$

c)Reações exotérmicas de formação de 40 mols de CO₂ e 30 mols de H₂O, isto é:

$$40 \times |\Delta H_1| + 30 \times |\Delta H_2| = 40 \times 283099 + 30 \times 241930 = 18581860$$

SAÍDAS, nos gases na temperatura de chama

$$45 \times (H_T^{CO_2} - H_{298}^{CO_2}) + 55 \times (H_T^{H_2O} - H_{298}^{H_2O}) + 131,666 \times (H_T^{N_2} - H_{298}^{N_2})$$

Isto é:

$$45 \left\{ 44,25T + \frac{4,4 \times T^2}{1000} + \frac{8,62 \times 10^5}{T} - 16476 \right\}$$

$$55 \left\{ 30,56T + \frac{5,15 \times T^2}{1000} - 9569 \right\}$$

$$131,666 \left\{ 28,59T + \frac{1,88 \times T^2}{1000} + \frac{0,5 \times 10^5}{T} - 8862 \right\}$$

Coletando termo a termo, igualando ENTRADAS e SAÍDAS, se encontra que:

$$23831940,79 = 7436,209 T + \frac{728,782 \times T^2}{1000} + \frac{453,733 \times 10^5}{T} - 2434539,09$$

Daí resulta para temperatura de chama 2775,224K que é a máxima temperatura a qual se pode atingir neste reator.

14) Qual a produção de um forno elétrico (potência útil 25.000 kW) em que o Fe₂O₃ e carbono são carregados, a 25°C, em quantidade estequiométrica para produzir ferro gusa (4% de carbono, líquido) à 1450°C e gases (90% CO, 10% CO₂) a 400°C? As perdas térmicas totalizam 3.800.000 kJ/hora. A produtividade nestes aparelhos é, em geral, fornecida em termos de toneladas produzidas ao dia; $P(\text{ton}/\text{dia})$.

Então balanços de conservação, em Kmols/dia, fornecem:

Ferro:

$$n_{Fe} = \frac{P \times 10^3 \left(\frac{kg}{dia} \right) \times 0,96}{M_{Fe} \left(\frac{g}{mol} \right)} = \frac{P \times 10^3 \times 0,96}{55,85}$$

$$n_{Fe} = 17,189P$$

A esta quantidade de ferro corresponde uma certa quantidade de Fe₂O₃

$$2 n_{Fe_2O_3} = n_{Fe} = 17,189P$$

$$n_{Fe_2O_3} = 8,594P$$

Carbono:

O carbono carregado se divide entre carbono que vai aos gases e carbono no gusa

$$n_C^{gusa} = \frac{P \times 10^3 \left(\frac{Kg}{dia}\right) \times 0,04}{M_C \left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{P \times 10^3 \times 0,04}{12,01}$$

$$n_C^{gusa} = 3,33P$$

Então

$$n_C = n_C^{gusa} + n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$n_C = 3,33P + n_{CO} + n_{CO_2}$$

Oxigênio, que entra no óxido Fe_2O_3 e sai nos gases CO e CO_2

$$\frac{3}{2} n_{Fe_2O_3} = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$\frac{3}{2} \times 8,594P = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

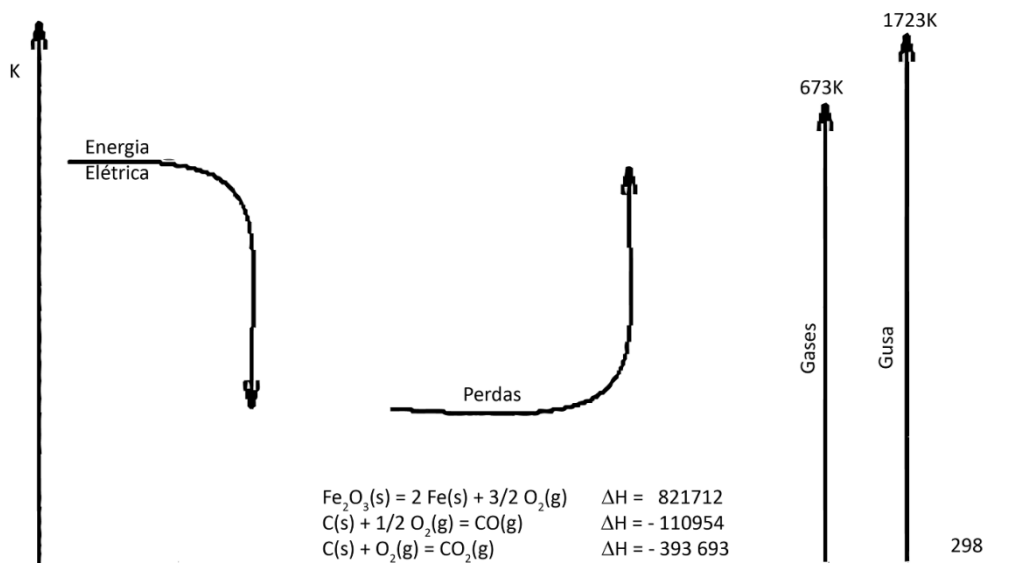
$$12,891P = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

Como os gases na saída contém 90% de CO e 10% CO_2 , isto é:

$$\frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} = 9$$

$$n_{CO_2} = 2,344P; n_{CO} = 21,094P$$

Um possível caminho imaginário pode ser esquematizado



Para o calculo de entalpia de aquecimento se emprega $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$

	A	B	C	D	$H_{673} - H_{298}$	$H_{1723} - H_{298}$
CO	28,42	2,05	0,46	-8812	11311,58	
CO_2	44,25	4,4	8,62	-16476	16577,97	
C	16,87	2,39	8,54	-8104		28553,48
$Fe(l)$	40,9	0,84		-2805		70159,43

Daí os termos do balanço podem ser separados de acordo com:

ENTRADAS, em modulo, kJ

a) Reações exotérmicas de formação de CO e CO₂

$$n_{CO} |\Delta H_{CO}| + n_{CO_2} |\Delta H_{CO_2}|$$

$$21,094P \times 110954 + 2,344P \times 393693 = 3263280,068P$$

b) Energia elétrica correspondente a 25000 kW

$$25000 \text{ k} \left(\frac{\text{J}}{\text{s}} \right) \times 86400 \left(\frac{\text{s}}{\text{dia}} \right) = \frac{2,16 \cdot 10^9 \text{ kJ}}{\text{dia}}$$

SAÍDAS, kJ

a) Perdas $3,8 \times 10^6$ kJ/hora

$$3,8 \times 10^6 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{dia}} \right) \times 24 \left(\frac{\text{horas}}{\text{dia}} \right) = 91,2 \times 10^6 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{dia}} \right)$$

b) Reação endotérmica de decomposição do Fe₂O₃

$$n_{Fe_2O_3} \Delta H_{Fe_2O_3} = 8,594P \times 821712 = 7061792,93P$$

c) Variação de entalpia de aquecimento dos componentes do gusa, de 298K até 1723K.

$$n_{Fe} (H_{1723K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + n_C^{gusa} (H_{1723K}^C - H_{298K}^C)$$

$$17,189P \times 70159,43 + 3,33P \times 28553,92$$

$$1301054,99P$$

d) Variação de entalpia de aquecimento dos gases, de 298k até 673k

$$n_{CO} (H_{673K}^{CO} - H_{298K}^{CO}) + n_{CO_2} (H_{673K}^{CO_2} - H_{298K}^{CO_2})$$

$$21,094P \times 11311,52 + 2,344P \times 16577,97$$

$$277463,96P$$

Igualando entradas e saídas e resolvendo a equação resultante

$$P = 384,75 \text{ ton/dia}$$

15) Num forno para produção de ferro silício (25% de ferro e 75% de silício) são carregados Fe₂O₃ e SiO₂ à 25° C, mais carbono (também à 25°C) em quantidade tal que os gases contenham 90% de CO e 10% de CO₂. Se a liga Fe-Si sai do forno a 1500°C, os gases à 300°C e as perdas térmicas são de 1.700.000 kJ/hora, qual será a produção diária de forno com potência útil de 25000 kW?

Simbolizando por P(ton/dia) a produção diária se pode determinar as quantidades (em kmols) das espécies que entram e saem do reator, através de balanços de massa.

Ferro, provindo da Hematita

$$n_{Fe} = \frac{P \times 1000 \left(\frac{\text{kg}}{\text{ton}} \right) \times 0,25}{M_{Fe} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = \frac{P \times 1000 \times 0,25}{55,85} = 4,476P$$

De modo que a quantidade de Fe₂O₃ é:

$$2 n_{Fe_2O_3} = n_{Fe} = 4,476P$$

$$n_{Fe_2O_3} = 2,238P$$

Silício, provindo da sílica

$$n_{Si} = \frac{P \times 1000 \left(\frac{\text{kg}}{\text{ton}} \right) \times 0,75}{M_{Si} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = \frac{P \times 1000 \times 0,75}{28,09} = 26,670P$$

e logo

$$n_{Si} = n_{SiO_2} = 26,670P$$

Oxigênio, provindo da redução de Sílica e Hematita é transferido aos gases:

$$\frac{3}{2} n_{Fe_2O_3} + n_{SiO_2} = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$\frac{3}{2} 2,338P + 26,670P = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

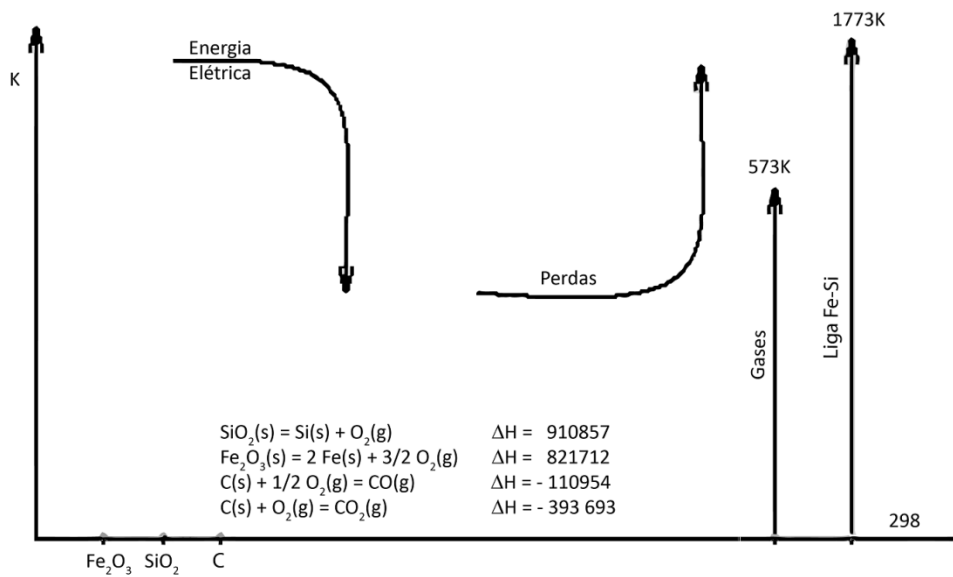
$$30,177P = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}$$

Como 90% dos gases é composto de CO, e o restante CO₂, implica em:

$$n_{CO_2} = 5,487P$$

$$n_{CO} = 49,381P$$

Um esquema imaginário para o balanço de energia é:



Então os termos do balanço são:

ENTRADAS, em modulo, em kJ/dia.

a) Energia elétrica, corresponde a 25000 kw

$$25000k \left(\frac{J}{s} \right) \times 86400(s/dia) = 2,16 \times 10^9$$

b) Reações exotérmicas de formação de CO e CO₂

$$n_{CO} |\Delta H_{CO}| + n_{CO_2} |\Delta H_{CO_2}|$$

$$49,381P \times 110954 + 5,487P \times 393693 = 7639212,97P$$

SAÍDAS

a) Perdas, correspondentes a $1,7 \times 10^6$ kJ/hora

$$1,7 \times 10^6 \left(\frac{kJ}{hora} \right) \times 24 \left(\frac{hora}{dia} \right) = 4,08 \times 10^7$$

b) Reações endotérmicas de redução de Fe₂O₃ e SiO₂

$$n_{Fe_2O_3} \Delta H_{Fe_2O_3} + n_{SiO_2} \Delta H_{SiO_2}$$

$$2,238P \times 821712 + 26,670P \times 910857 = 2,613154 \times 10^7$$

c) Entalpia de aquecimento, de 298K a 1773K, do Ferro e Silício que saem na liga.

$$n_{Fe} (H_{1773K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + n_{Si} (H_{1773K}^{Si} - H_{298K}^{Si})$$

$$4,476P \times 72351,26 + 26,670P \times 88798,69 = 2,692105P \times 10^6$$

d) Aquecimento dos gases, de 298K a 573K

$$n_{CO} (H_{573K}^{CO} - H_{298K}^{CO}) + n_{CO_2} (H_{573K}^{CO_2} - H_{298K}^{CO_2})$$

$$= 49,381P \times 8226,014 + 5,487P \times 11828,26 = 471,110x 10^3 P$$

Igualando entradas e saídas resulta o valor de P

Valores de entalpia de aquecimento foram obtidos através da expressão $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$

	A	B	C	D	$H_{573} - H_{298}$	$H_{1773} - H_{298}$
Fe _(l)	40,9	0,84		-2805		72351,26
Si _(l)	25,53			43534		88798,79
CO ₂	44,25	4,4	8,62	-16476	11828,26	
CO	28,42	2,05	0,46	-8812	8226,014	

16) Deseja-se aquecer 5 toneladas de ferro (temperatura inicial 25°C, temperatura final 800°C) através da queima de gás de alto-forno: (50% N₂, 25% CO, 5% H₂; 20% CO₂) juntamente com ar (quantidade estequiométrica, 25°C). Se os gases resultantes da combustão saem do forno a 850°C, quanto de gás será necessário?

Admitindo-se apenas a quantidade estequiométrica para converter CO a CO₂, H₂ a H₂O, muito provavelmente não se observará combustão completa. Na falta de uma hipótese sobre o grau de conversão destas, será admitida que os efluentes gasosos contenham apenas CO₂, H₂O e N₂. Desta forma, para cada 100 mols de gás se tem que:

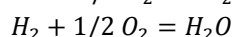
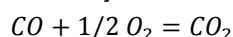
Entrada (sem incluir nitrogênio)

CO:25 CO₂:20 H₂:5 H₂O:0

Saídas (sem incluir Nitrogênio)

CO:0 CO₂:45 H₂:0 H₂O:5

A combustão de 25 mols de CO a CO₂ requer 12,5 mols de oxigênio, a conversão de 5 mols de H₂ a H₂O requer 2,5 mols de oxigênio, de acordo com as reações:

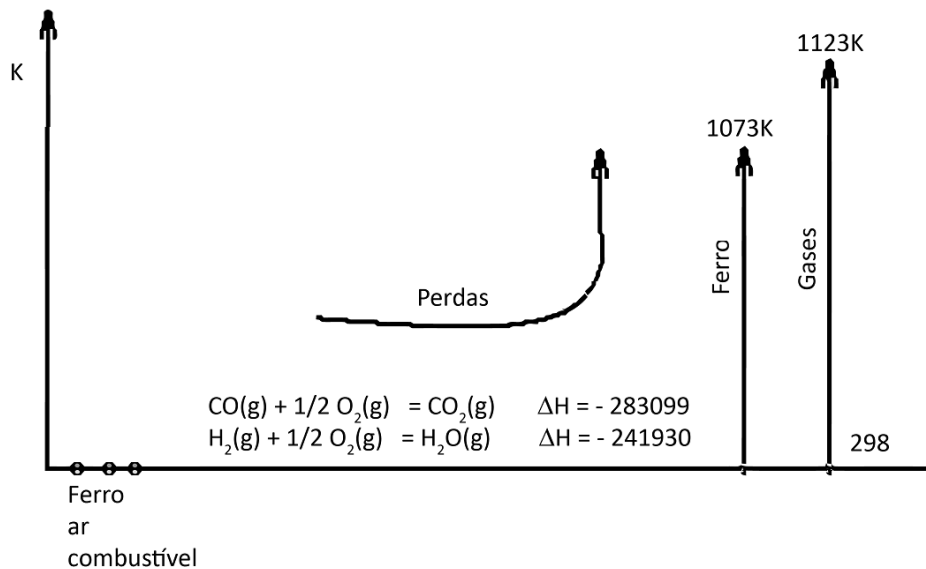


Portanto a quantidade numérica de oxigênio (do ar) para a queima totaliza 15 mols, acompanhados de 15 x (79/21)=56,488 mols de Nitrogênio que se somam aos 50 mols presente no gás combustível.

Em resumo, em mols

	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
Combustível	25	20	5		50	
Ar					56,428	15
Gases		45		5	106,48	

O caminho imaginário compreende



Os termos do balanço incluem:

Entradas, em modulo, em Joules

a) Reações exotérmicas de formação de CO_2 e H_2O a partir de CO e H_2 .

$$25 \times 283099 + 5 \times 241930 = 8287125$$

Saídas

a) Aquecimento do ferro, φ (g), até 1073K

$$\frac{\varphi}{M_{\text{Fe}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} (H_{1073\text{K}}^{\text{Fe}} - H_{298\text{K}}^{\text{Fe}}) = \frac{\varphi}{55,85} 28697,07 = 513,823 \varphi$$

b) Aquecimento dos gases, produtos da combustão, até 1123K.

$$n_{\text{CO}_2} (H_{1123\text{K}}^{\text{CO}_2} - H_{298\text{K}}^{\text{CO}_2}) + n_{\text{H}_2\text{O}} (H_{1123\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}} - H_{298\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}}) + n_{\text{N}_2} (H_{1123\text{K}}^{\text{N}_2} - H_{298\text{K}}^{\text{N}_2})$$

$$45 \times 39593,3 + 5 \times 31244,69 + 106,428 \times 27313,44 = 4,845 \times 10^6$$

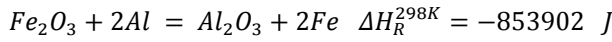
Valores de entalpia de aquecimento foram obtidos através da expressão $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$, onde

	A	B	C	D	$H_{1173} - H_{298}$	$H_{1073} - H_{298}$
CO_2	44,25	4,4	8,62	-16476	39593,3	
H_2O	30,56	5,15	0	-9569	31244,69	
N_2	28,59	1,88	0,5	-8862	27303,44	
$\text{Fe}_{(\beta)}$	46,59			-21294		28697,07

Igualando entradas e saídas resulta que φ (massa de ferro aquecida em 100 mols de combustível) é igual a 6700 (g). Este valor é superestimado pois as perdas não foram consideradas.

17) Uma mistura de Fe_2O_3 e Al , à 25°C , é colocada em reator adiabático juntamente com algum ferro à 25°C . Se, após ignição, a reação aluminotérmica $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ é completada, calcule a razão de Fe e Fe_2O_3 na mistura inicial, que resultará ao final da reação em Fe líquido e Al_2O_3 sólido, ambos a 1600°C

Admita-se que, inicialmente, são admitidos 1 mol de Ferro (sucata), φ mols de Fe_2O_3 e a quantidade estequiométrica de alumínio, necessária para reduzir todo o Fe_2O_3 , isto é, 2φ .



Então, em mols, o balanço de massa se resume a:

	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe	Al
Entrada	φ		1	2φ
Saída		φ	$2\varphi + 1$	

O balanço de energia, desconsiderando as perdas (reator adiabático) se escreve (entalpia da reação é utilizada para aquecer os produtos)

$$\begin{aligned} \varphi 853902 &= \varphi (H_{1873K}^{Al_2O_3} - H_{298K}^{Al_2O_3}) + (2\varphi + 1) (H_{1873K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) \\ \varphi 853902 &= \varphi 191498 + (2\varphi + 1) 76747,53 \\ \varphi &= 0,1508 \text{ mols} \end{aligned}$$

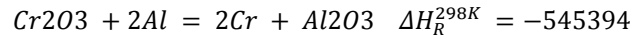
Valores de entalpia de aquecimento foram obtidos através de $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$,

	A	B	C	D	$H_{1873} - H_{298}$
Al ₂ O ₃	115,07	5,9	35,08	-46599	191498
Fe _(l)	40,9	0,84	0	-2805	76747,53

Portanto para cada 1 mol de Ferro se carrega : 0,1508 mols de Fe₂O₃ ; 0,301 mols de Al. Para cada 55,85 g de Ferro se carrega: 24,129 g de Fe₂O₃ e 8,14 g de Al.

18) Um reator adiabático contém 1000 gramas de alumínio líquido a 700°C. Calcule a massa de Cr₂O₃ (25°C) que, adicionada ao alumínio (que reagirá com Cr₂O₃ para formar Cr e Al₂O₃), será capaz de elevar a temperatura da mistura resultante (Cr, Al₂O₃ e Cr₂O₃ sólidos) à 1000°C.

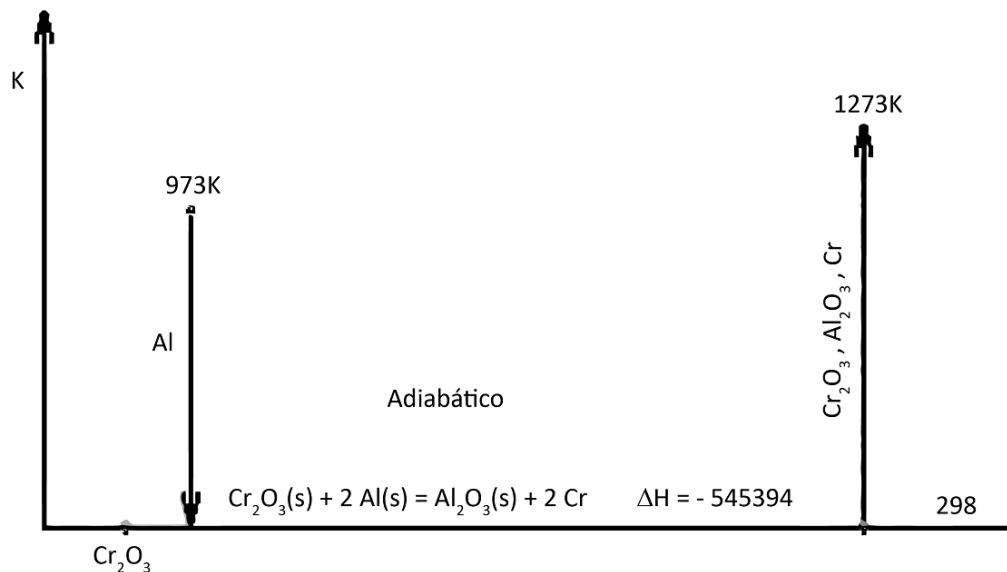
Sejam 1000g de Al, isto é 37,064 mols de Al, aos quais são adicionados φ mols de Cr₂O₃, em excesso em relação à quantidade estequiométrica definida pela reação:



Portanto esta quantidade de Alumínio é capaz de reduzir 18,532 mols de Cr₂O₃ e, na saída, são observados

18,532 mols de Al₂O₃ ; 37,064 mols de Cr ; $\varphi - 18,532$ mols de Cr₂O₃

O caminho imaginário para o balanço pode ser esquematizado:



Coefficientes A,B,C e D para cálculos de entalpia de aquecimento são (de acordo com $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$):

	A	B	C	D	$H_{1273} - H_{298}$	$H_{973} - H_{298}$
Al _(l)	29,3			1381		-29889,9
Cr _(s)	17,41	7,58	-1,26	-5446	28901,56	
Cr ₂ O _{3(s)}	119,43	4,6	15,66	-40847	119872	
Al ₂ O _{3(s)}	115,07	5,9	35,08	-46599	112201,9	

Daí os termos do balanço são:

Entradas, em valor absoluto, Joules:

a) Resfriamento do Alumínio, desde 973K até 298K.

$$n_{Al} (H_{973K}^{Al} - H_{298K}^{Al}) = 37,064 \times 29889,9 = 1107839,254$$

b) Entalpia da reação exotérmica

$$n_{Al_2O_3} \Delta H_{reação} = 18,532 \times 545394 = 10107241,61$$

Saídas

a) Aquecimento do Cromo, da Alumina e da Cromita residual à 1273K

$$n_{Al_2O_3} (H_{1273K}^{Al_2O_3} - H_{298K}^{Al_2O_3}) + n_{Cr} (H_{1273K}^{Cr} - H_{298K}^{Cr}) + n_{Cr_2O_3}^{residual} (H_{1273K}^{Cr_2O_3} - H_{298K}^{Cr_2O_3})$$

$$=$$

$$18,532 \times 112201,9 + 37,064 \times 28901,56 + (\varphi - 18,532) \times 119872$$

Igualando entradas e saídas resulta em $\varphi = 85,808$ mols de Cr₂O₃

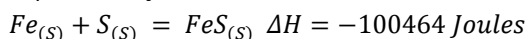
19) Ferro e Enxofre são misturados a 25º, em quantidades estequiométricas para formar FeS. Suponha que a reação seja completa e determine o estado final. Idem, se a temperatura inicial for 400º C.

A variação de entalpia de aquecimento de FeS pode ser obtida através dos parâmetros (de acordo com

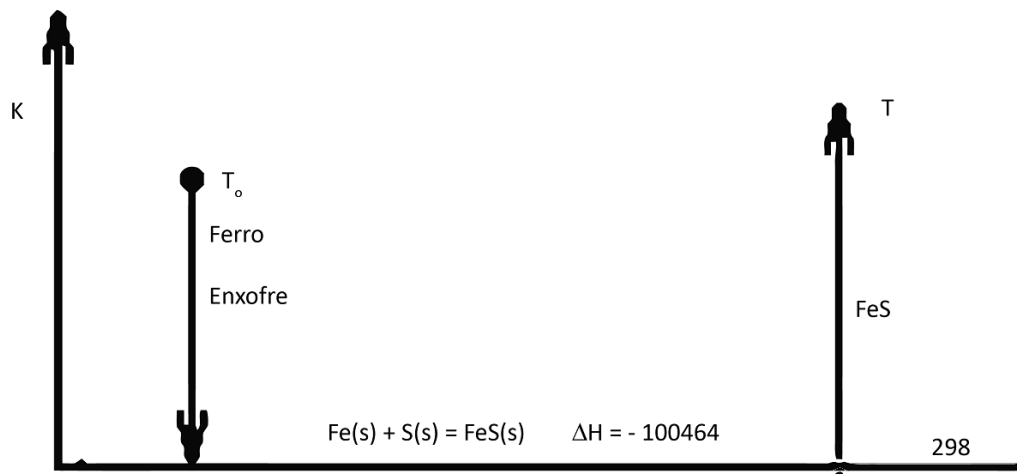
$$H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D)$$

	A	B	C	D	Válido até	$H_{1468} - H_{298}$
FeS _(α)	21,73	52,56		-11390	411K	
FeS _(β)	72,84			-20696	598K	
FeS _(γ)	51,07	4,98		-8950	1468K	76752,78
FeS _(l)	71,16			4688	2000K	109150,9

E, para a reação a 298K



O diagrama a seguir representa o caminho imaginário, para o caso geral no qual Fe e S são preaquecidos. Neste caso se necessita também de valores de entalpia de aquecimento destes elementos.



	A	B	C	D	$(H_{673} - H_{298})^S$
$S_{(l)}$	36,54			-10285	14306,42
$Fe_{(\alpha)}$	12,73	15,86	-2,51	-4362	11015,79

De qualquer forma se faz necessário formular uma hipótese relativa ao estado final do FeS; por exemplo se for aventada a possibilidade de se encontrar $FeS_{(líquido)}$ então a temperatura final deve ser maior que $T_{fusão}^{FeS} = 1468K$.

Com esta hipótese em mente o balanço de energia é

Entradas (valor absoluto), Joules

a)Variação de entalpia de resfriamento de Fe e S até 298K, desde 673K

$$1 \times 14306,42 + 1 \times 11015,79 = 25322,21$$

b)Reação exotérmica

$$1 \times 100464$$

Saídas

a)Aquecimento de FeS ao estado líquido

$$71,16T + 4688$$

Igualando estradas e saídas vem:

$$25322,21 + 100464 = 71,16T + 4688$$

$$T = 1701,77K$$

O que confirma a validade da hipótese.

Se não houver preaquecimento a equação resultante é:

$$100464 = 71,16T + 4688$$

$$T = 1346K$$

Como se nota esta temperatura é inferior à temperatura de fusão do FeS e, logo, não seria possível obter sulfeto líquido.

Poderia ser feita então a hipótese que, na ausência de pré-aquecimento, o produto é $FeS_{(γ)}$. Neste caso:

$$100464 = 51,07T + \frac{4,98T^2}{1000} - 8950$$

$$T = 1819,579$$

Resultado que, mais uma vez não faz sentido.

Estes dois últimos cálculos sugerem que o produto de reação, FeS sólido, é aquecido até a temperatura de fusão e então parte dele seria fundido. Como se conhece a variação de entalpia de fusão do FeS então, com esta hipótese, o balanço é:

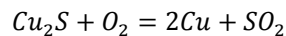
$$100464 = 1 \times (H_{1468K}^{FeS,sólido} - H_{298K}^{FeS}) + f \Delta H_{fusão}^{FeS}$$

$$100464 = 76752,78 + f \times 32398,12$$

Isto é f (fração de FeS que passa ao estado líquido) = 0,7318

20) Sulfeto de cobre (Cu_2S) à $1300^\circ C$ é oxidado por ar, à $25^\circ C$, em quantidade estequiométrica, para formar cobre e SO_2 à $1250^\circ C$ Calcule as perdas térmicas do processo, utilizando como temperatura de referência: i) $25^\circ C$ e ii) $1327^\circ C$

Considerando 1 mol de Cu_2S e a reação

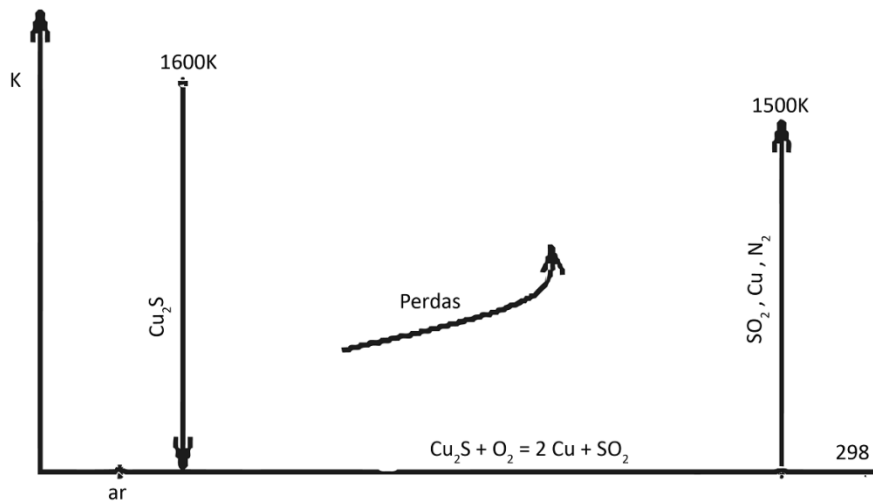


se pode determinar as necessidade estequiométricas de ar: 1mol de O_2 ; 3,762 mols de N_2 .

Valores relevantes de entalpia das espécies envolvidas são:

T(K)	Cu_2S	O_2	Cu	SO_2	N_2
298	-79496	0	0	-296833	0
1500	40548	40407	47523	-234479	38665
1600	49460	44075	50808	-228791	42091

Considerando referência a $25^\circ C$ (298K) e o caminho imaginário:



Neste caso os termos do balanço são

Entradas, em módulo, Joules

a) Resfriamento de Cu_2S de 1600K a 298K.

$$(H_{1600K}^{Cu_2S} - H_{298K}^{Cu_2S}) = (49460 + 79496) = 128956$$

b) Reação exotérmica

$$Cu_2S + O_2 = 2Cu + SO_2$$

$$\Delta H = H_{SO_2}^{298K} + 2 H_{Cu}^{298K} - (H_{Cu_2S}^{298K} - H_{O_2}^{298K})$$

$$\Delta H = -296833 + 2 \times 0 - (-79496) + 0 = -217337$$

$$|\Delta H| = 217337$$

Saídas

a) Perdas

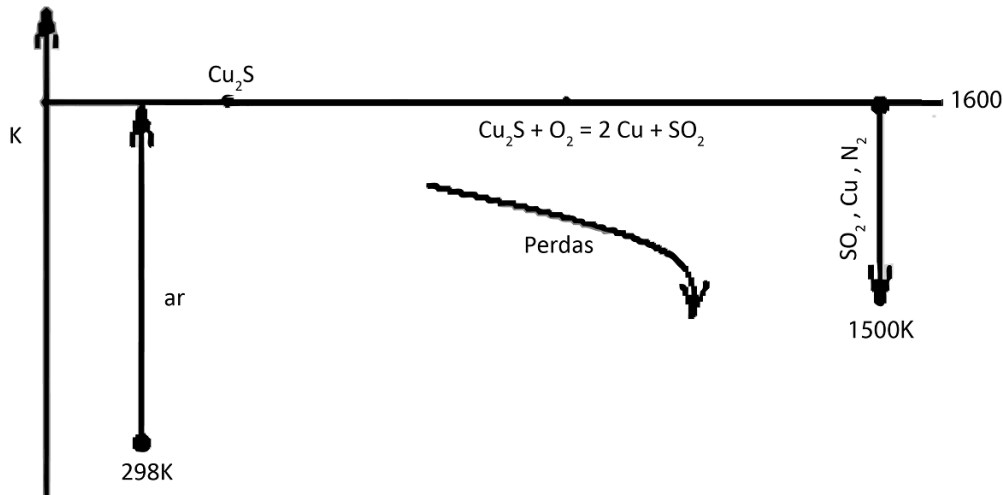
b) Aquecimento de Cu e SO₂ e N₂ até 1500K

$$2 (H_{1500K}^{Cu} - H_{298K}^{Cu}) + 1 (H_{1500K}^{SO_2} - H_{298K}^{SO_2}) + 3,762 (H_{1500K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2})$$

$$2 x (47523 - 0) + 1 x (-234479 + 296833) + 3,762 x (38665 - 0) = 302857,73$$

Igualando Entradas e Saídas se encontram as Perdas

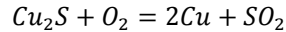
Por outro lado, o caminho imaginário para uma temperatura de referência igual a 1327°C (1600K) é:



De acordo este esquema as contribuições são:

ENTRADAS, em módulo, Joules

a) Reação exotérmica



$$\Delta H = H_{SO_2}^{1600K} + 2 H_{Cu}^{1600K} - (H_{Cu_2S}^{1600K} + H_{O_2}^{1600K})$$

$$\Delta H = -228791 + 2 x 50808 - (49460 + 44075) = -220710$$

$$|\Delta H| = 220710$$

b) Resfriamento de Cu, SO₂ e N₂ de 1600K até 1500K

$$2 (H_{Cu}^{1600K} - H_{Cu}^{1500K}) + 1 (H_{SO_2}^{1600K} - H_{SO_2}^{1500K}) + 3,762 (H_{N_2}^{1600K} - H_{N_2}^{1500K})$$

$$2 x (50808 - 47523) + 1 x (-228791 + 234479) + 3,762 x (42091 - 38665) = 25146,61$$

SAÍDAS

a) Perdas

b) Aquecimento dos componentes do ar de 298K até 1600K

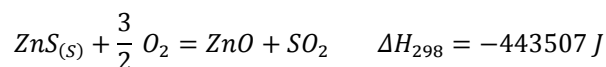
$$1 (H_{O_2}^{1600K} - H_{O_2}^{298K}) + 3,762 (H_{N_2}^{1600K} - H_{N_2}^{298K})$$

$$1 x 44075 + 3,762 x 42091 = 202421,39$$

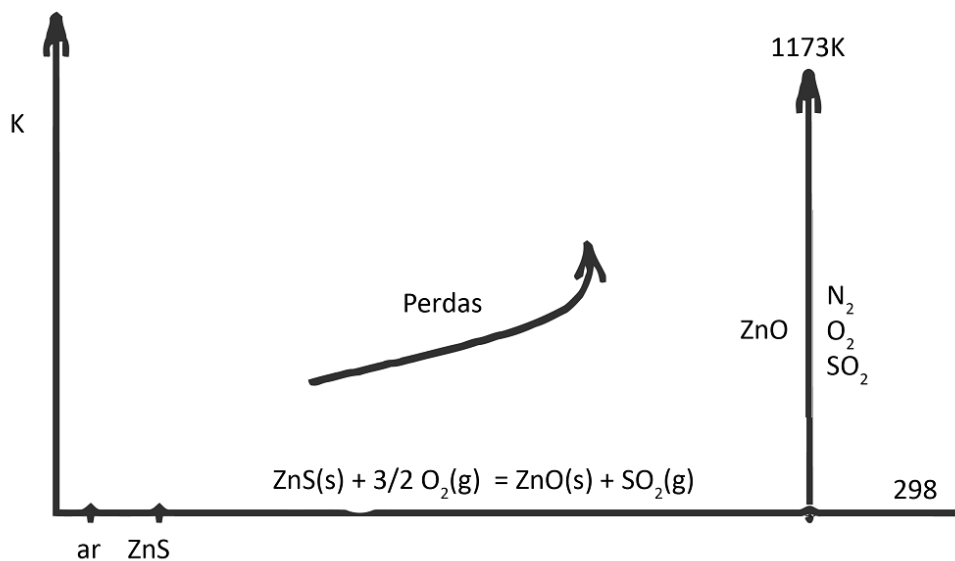
Novamente, igualando Entradas e Saídas se encontram as Perdas

21) Sulfeto de zinco é ustulado com ar de acordo com a reação $ZnS + 3/2O_2 = ZnO + SO_2$. Na prática industrial utiliza-se 50% de ar em excesso. Se ar e o sulfeto são introduzidos a 25°C e os produtos de reação saem a 900°C, quanto de calor deve ser retirado (ou fornecido) ao sistema?

A reação citada é exotérmica



É a única fonte de energia quando se considera o processo imaginário:



As necessidade estequiométrica de Oxigênio, para cada mol de ZnS são de 3/2 mols (de Oxigênio) sendo neste processo produzidos 1 mol de ZnO e 1 mol de SO₂. Entretanto admite ar em excesso: 50% ou 0,75 mols de oxigênio adicionais, que aparecem nos gases; os 2,25 mols de Oxigênio de ar são acompanhados por 8,464 mols de Nitrogênio.

Em resumo:

	O ₂	N ₂	ZnS	ZnO	SO ₂
Entradas	0,25	8,644	1		
Saídas	0,75	8,644		1	1

Para o calculo das variações de entalpia de aquecimento se emprega (de acordo com $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$)

	A	B	C	D	$H_{1173} - H_{298}$
N ₂	28,59	1,88	0,5	-8862	27303,44
O ₂	29,97	2,09	1,67	-9682	28490,87
SO ₂	46,21	3,93	7,7	-16711	43557,17
ZnO	49,02	2,55	9,13	-17904	43885,98

Os termos do balanço são, então:

Entradas, em valor absoluto, Joules:

a) Reação exotérmica

$$1 \times |\Delta H| = 443507$$

Saídas

a) Perdas

b) Variação de entalpia de aquecimento dos produtos até 1173K

$$\begin{aligned} & n_{O_2} (H_{1173K}^{O_2} - H_{298K}^{O_2}) + n_{N_2} (H_{1173K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2}) + n_{ZnO} (H_{1173K}^{ZnO} - H_{298K}^{ZnO}) \\ & + n_{SO_2} (H_{1173K}^{SO_2} - H_{298K}^{SO_2}) \\ & = 0,75 \times 28490,87 + 8,644 \times 27303,44 + 1 \times 43885,98 + 1 \times 43557,17 \\ & = 345388,30 \end{aligned}$$

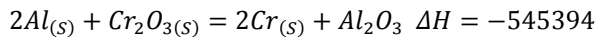
Igualando entradas e saídas se encontra Perdas iguais a 98138,4 Joules.

22) Óxido de cromo e alumínio em pó são misturados, a 25°C, em quantidades estequiométricas para a reação $Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$. Calcule a temperatura adiabática da reação.

Se cromita e alumínio são misturadas em quantidades estequiométricas, se a reação é completa, então o balanço de energia (por mol de cromita) em condições adiabáticas é, simplesmente

$$|\Delta H| = 2x(39,35T + 3726) + 1x(115,07T + \frac{5,9T^2}{1000} + \frac{35,08 \times 10^5}{T} - 46599)$$

Onde se assumiu a presença de cromo puro e líquido a ΔH se refere a reação:



Resolvendo a expressão acima se encontra:

$$T = 2775,581K \equiv 2502^\circ C$$

que é superior à temperatura de fusão do Cromo.

23) Um determinado carvão tem a seguinte análise imediata, base seca: C = 79,86%; H = 5,02%; S = 1,18%, N = 1,86%; O=4,27%, cinzas = 7,81 e umidade = 3%.

Calcule a temperatura de chama se este carvão é queimado com 125% da quantidade estequiométrica de ar (a 25°C), e, calcule a energia disponível para aquecimento se os produtos de reação deixam o forno a 400°C.

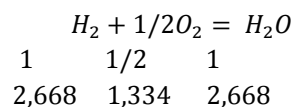
Como o valor de temperatura de chama independe da massa de carvão pode ser escolhida, como base de cálculo, 1Kg do mesmo.

Sendo fornecida a composição em % em peso podem ser calculadas as massas e número de mols dos elementos como se segue:

	C	H ₂	S	N ₂	O ₂	H ₂ O	CINZAS
g	798,6	50,2	11,8	18,6	42,7	30	78,1
mols	66,495	25,1	0,369	0,664	1,334*	1,666	
mols(livres)	66,495	22,432	0,369	0,664	—	4,334*	

Obs. *Considera-se Oxigênio associado ao Hidrogênio, como água

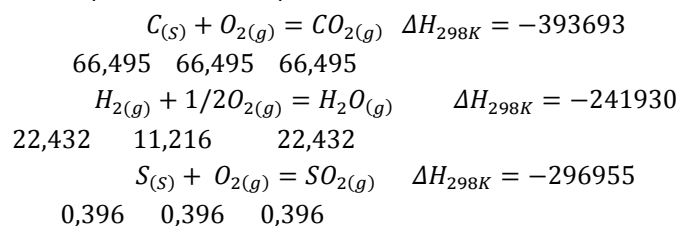
Para se determinar a quantidade de Oxigênio necessária para a combustão estequiométrica é necessário alinhar hipóteses sobre a constituição do carvão. Por exemplo o enxofre é livre(ou na forma de piritita); o Oxigênio está ligado ao Hidrogênio na forma de água cristalina. Ainda, fornecer composição das cinzas. Portanto, SE parte do Hidrogênio está retido como água de cristalização se calcula como Hidrogênio livre:



$$n_{H_2} = 25,1 - 2,668 = 22,432$$

Na tabela acima “mols (livres)” se refere a uma nova distribuição de espécies, considerando que todo Oxigênio elementar está associado a parte do Hidrogênio, como água.

Logo, para o calculo das quantidades estequiométricas se considera:



A quantidade estequiométrica de ar é dada então:

$$n_{O_2}^{est} = 66,495 + 11,216 + 0,369 = 78,08$$

E considerando 25% de excesso:

$$n_{O_2}^{ar} = 1,25 \times 78,08 = 97,60$$

acompanhado de

$$n_{N_2}^{ar} = \frac{79}{21} \times 97,60 = 367,162$$

Finalmente, desconsiderando as cinzas, assumindo combustão completa, se identifica nos gases efluentes:

$$n_{N_2} = 367,162 + 0,664 = 367,825$$

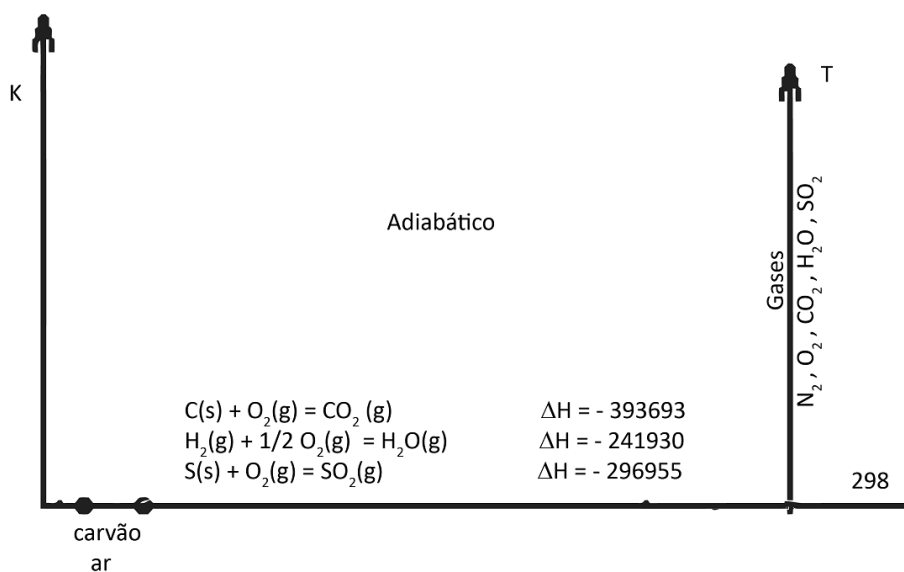
$$n_{H_2O} = 22,432 + 4,334 = 26,766$$

$$n_{SO_2} = 0,369$$

$$n_{CO_2} = 66,495$$

$$n_{O_2} = 19,52$$

O caminho imaginário para esta combustão pode ser:



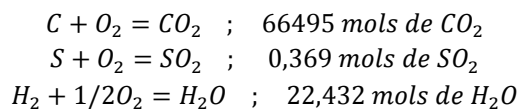
Varição de entalpia de aquecimento pode ser calculada de $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$:

	A	B	C	D	$H_{673} - H_{298}$	$H_{2105} - H_{298}$
$H_2O(g)$	30,56	5,15		-9569	13330,46	77579,58
SO_2	46,21	3,93	7,7	-16711	17312,47	98340,77
CO_2	44,25	4,4	8,62	-16476	16577,97	96576,26
O_2	29,97	2,09	1,67	-9682	11682,57	62745,03
N_2	28,59	1,88	0,5	-8862	11304,87	59674,03

Todas as reações citadas são exotérmicas e logo o balanço se escreve:

Entradas, em valor absoluto, em Joules

a) Reações exotérmicas (todo CO_2 e SO_2 vêm da reação, apenas parte do H_2O provém da reação)



Isto é $66,495 \times 393693 + 0,369 \times 296955 + 22,432 \times 241930 = 31715166,19$

Saídas

a) Variação de entalpia de aquecimento das espécies contidas nos gases efluentes:

$$\begin{aligned}
& 367,825 \left(28,59T + \frac{1,88 T^2}{1000} + \frac{0,5 \times 10^5}{T} - 8862 \right) + 26,766 \left(30,56T + \frac{5,15 T^2}{1000} - 9569 \right) \\
& + 0,369 \left(46,21T + \frac{3,93 T^2}{1000} + \frac{7,7 \times 10^5}{T} - 16711 \right) \\
& + 66,495 \left(44,25T + \frac{4,4 T^2}{1000} + \frac{8,62 \times 10^5}{T} - 16476 \right) \\
& + 19,52 \left(29,97T + \frac{2,09T^2}{1000} + \frac{1,67 \times 10^5}{T} - 9682 \right) \\
& = 14878,55T + \frac{1164,18 T^2}{1000} + \frac{792,539 \times 10^5}{T} - 4806519,62
\end{aligned}$$

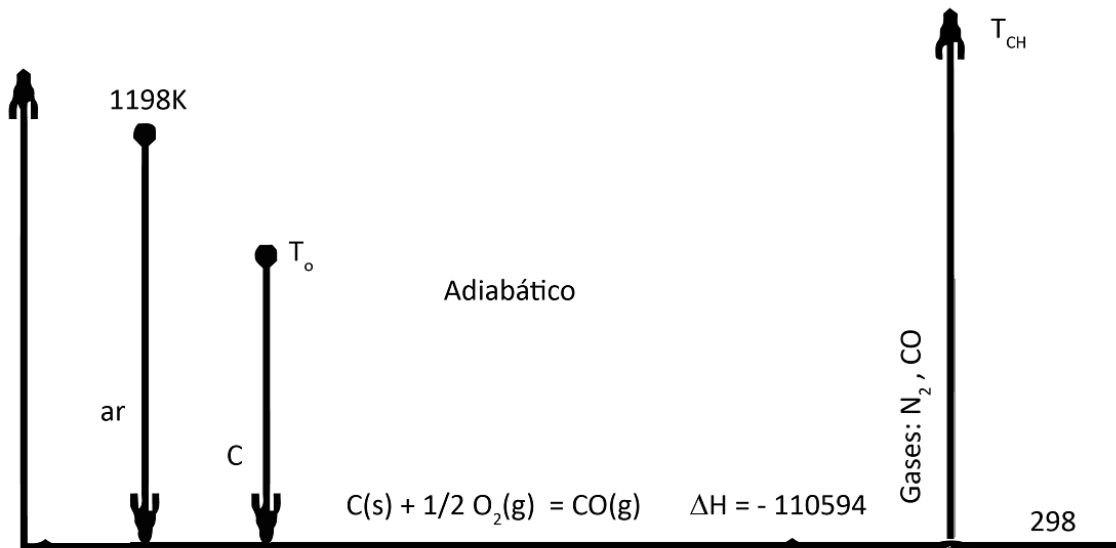
Resolvendo a equação resultante vem que $T = 2105,313\text{K}$, temperatura de chama.

Valores de $(H_{\text{TCHAMA}} - H_{298\text{K}})$ estão também na tabela anterior. Como a energia disponível para aquecimento é a diferença entre entalpia dos gases na temperatura de chama e entalpia dos gases a 673K se pode estimar:

$$\begin{aligned}
\text{Energia disponível} &= \sum n_i \cdot \{ (H_{T_{\text{CH}}} - H_{298\text{K}}) - (H_{673\text{K}} - H_{298\text{K}}) \} \\
&= 367,825 \times (59674,03 - 11304,87) + 26,766 \times (77579,58 - 13330,46) + \\
&+ 0,369 \times (98340,77 - 17312,47) + 66,495 \times (96576,86 - 16577,97) + \\
&+ 19,52 \times (62745,03 - 11682,57) = 25857243 \text{ J}
\end{aligned}$$

24) Quanto de carbono (25°C) deve ser queimado por ar (925°C , quantidade estequiométrica para formar CO) para aquecer 01 tonelada de ferro a 1800°C ? Qual a temperatura adiabática de chama? Qual a temperatura mínima à qual o ar deve ser pré-aquecido de modo a aquecer o ferro a 1800°C ?

A temperatura adiabática de chama pode ser obtida considerando o caminho imaginário:



Onde se admite que, ambos, ar e Carbono podem ser pré-aquecidos. Neste caso, considerando 1 mol de carbono e necessidades estequiométricas de acordo com a reação:

$C + 1/2O_2 = CO$ se encontra:

$$n_{O_2}^{ar} = 0,5$$

$$n_{N_2} = \frac{79}{21} \times 0,5 = 1,881$$

$$n_{CO} = 1 \text{ mol}$$

Coefficientes para o cálculo de variação de entalpia de aquecimento são ($H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$):

	A	B	C	D	$H_{1198} - H_{298}$	$H_{2073} - H_{298}$
C	16,87	2,39	8,54	-8104		
CO	28,42	2,05	0,46	-8812		58934,37
N ₂	28,59	1,88	0,5	-8862	28128,74	58508,17
O ₂	29,97	2,09	1,67	-9682	29361,94	

ENTRADAS, em módulo, em Joules

a) Resfriamento do ar desde 1198K até 298K e do carbono, desde T_0 até 298K.

$$n_{O_2}^{ar} (H_{1198K}^{O_2} - H_{298K}^{O_2}) + n_{N_2} (H_{1198K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2}) + n_C (H_{T_0}^C - H_{298K}^C)$$

b) Reação exotérmica de formação de monóxido:

$$n_C |\Delta H_{FCO}|$$

SAÍDAS

a) Aquecimento dos produtos (gases do processo) até a temperatura de chama

$$n_{CO} (H_{T_{CH}}^{CO} - H_{298K}^{CO}) + n_{N_2} (H_{T_{CH}}^{N_2} - H_{298K}^{N_2})$$

Igualando entradas e saídas resulta:

$$0,5 \times 29361,04 + 1,881 \times 28128,74 + \left\{ 16,87T_0 + \frac{2,39T_0^2}{1000} + \frac{8,54 \times 10^5}{T_0} - 8104 \right\} + 110594$$

$$= \left(28,42 T_{CH} + \frac{2,05T_{CH}^2}{1000} + \frac{0,46 \times 10^5}{T_{CH}} - 8812 \right)$$

$$+ 1,881 \left(28,59 T_{CH} + \frac{1,88T_{CH}^2}{1000} + \frac{0,5 \times T^5}{T_{CH}} - 8862 \right)$$

ou

$$178184,68 + \left\{ 16,87T_0 + \frac{2,39T_0^2}{1000} + \frac{8,54 \times 10^5}{T_0} - 8104 \right\}$$

$$= \left(82,20 T_{CH} + \frac{5,59T_{CH}^2}{1000} + \frac{1,40 \times 10^5}{T_{CH}} - 25481 \right)$$

Resolvendo a equação acima para $T_0 = 298K$ (sem pré-aquecimento do carbono) se obtém:

$$T_{CH} = 2159,713K = 1886^\circ C$$

Este resultado indica que é possível, num sistema em contra corrente (no qual o ferro aquecido a $1800^\circ C$ sai do forno nas proximidades da chama) realizar esta operação, pois

$$T_{CH} > T_{PRETENDIDA}$$

Para determinar o consumo de combustível nesta operação se faz necessário especificar a temperatura de saída dos gases. Se, por exemplo, esta for igual a 673K a quantidade de energia térmica disponível será igual à variação de entalpia dos gases efluentes (da chama) entre T_{CHAMA} e 673K, isto é

$$n_{CO} \{(H_{TCH}^{CO} - H_{298K}^{CO}) - (H_{673K}^{CO} - H_{298K}^{CO})\} + n_{N_2} \{(H_{TCH}^{N_2} - H_{298K}^{N_2}) - (H_{673K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2})\} \\ = 1 \times \{62150,28 - 11311,52\} + 1,881 \times (61676,34 - 11304,87) = 145587,495 \text{ J}$$

Por outro lado as necessidades energéticas (variação de entalpia) para aquecer e fundir 1 mol de Ferro são dadas por:

$$H_T - H_{298K} = 40,9T + \frac{0,84 \times T^2}{1000} - 2805 \quad \frac{J}{mol}$$

Considerando a fusão de φ mols de ferro, temperatura igual a 2073K se encontra:

$$145587,495 = \varphi \left\{ 40,9 \times 2073 + \frac{0,84 \times 2073^2}{1000} - 2805 \right\}$$

$$\varphi = 1,70 \text{ mols de Ferro}$$

O mesmo raciocínio pode ser empregado pra se determinar a temperatura mínima de pré-aquecimento de ar, que produza uma chama a 2073K. Neste caso:

$$n_{O_2}^{ar} (H_T^{O_2} - H_{298K}^{O_2}) + n_{N_2} (H_T^{N_2} - H_{298K}^{N_2}) + n_C |\Delta H_{FCO}| = \\ n_{CO} (H_{2073K}^{CO} - H_{298K}^{CO}) + n_{N_2} (H_{2073K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2})$$

O que resulta em:

$$0,5 \left\{ 29,97T + \frac{2,09T^2}{1000} + \frac{1,67 \times 10^5}{T} - 9682 \right\} + 1,881 \left\{ 28,59T + \frac{1,88T^2}{1000} + \frac{0,5 \times 10^5}{T} - 8862 \right\} \\ + 110594 = 1 \times 58934,37 + 1,881 \times 58508,17$$

ou

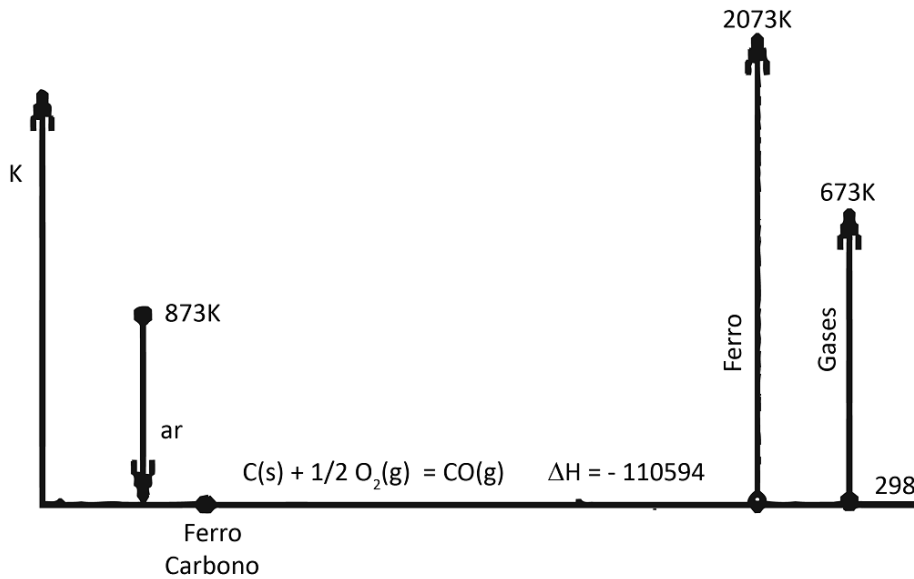
$$\left(68,76T + \frac{4,58T^2}{1000} + \frac{1,775 \times 10^5}{T} - 21510 \right) + 110594 = 168988,24$$

Daí a temperatura mínima de pré-aquecimento se encontra como:

$$T_{ar} = 1081,74K = 808,74^\circ C$$

É possível realizar balanços térmicos considerando temperaturas de pré-aquecimento inferiores a esta e mesmo calcular a quantidade de combustível necessário para aquecer o Ferro até a temperatura demandada. Mas, neste caso, os resultados estariam em desacordo com a 2ª Lei da termodinâmica.

Por exemplo, assumindo preaquecimento a 600°C



O balanço é:

$$0,5 (H_{873K}^{O_2} - H_{298K}^{O_2}) + 1,881 (H_{873K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2}) + 1 \times |\Delta H_{FCO}|$$

$$= \varphi (H_{2073K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + 1,881 (H_{673K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2}) + 1 \times (H_{673K}^{CO} - H_{298K}^{CO})$$

ou

$$0,5 \times 18265,95 + 1,881 \times 17587,15 + 110594 = \varphi \times 85590,46 + 1,881 \times 11304,87 + 1 \times 11311,52$$

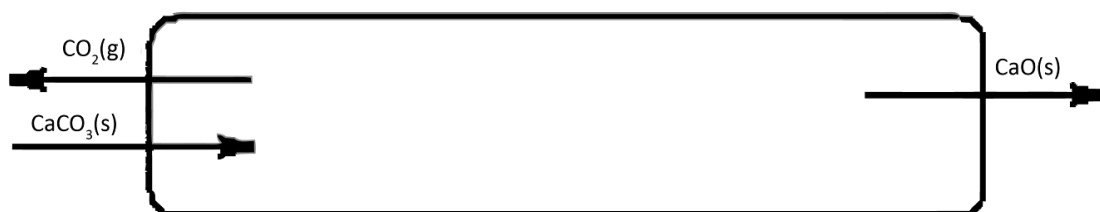
o que implica em $\varphi = 1,40$ mols de Ferro/mol de C

25) A cal é produzida a partir do calcário segundo a seguinte reação: $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$.

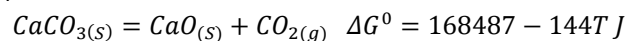
Sabendo-se que a pressão interna total é de 1 atm. Pergunta-se:

i) Qual a temperatura mínima de calcinação?

ii) Qual o consumo mínimo de energia (em kJ/t CaO), se o $CaCO_3$ é carregado a 25°C, se o CaO sai do forno na temperatura de calcinação e o CO_2 sai do forno a 300°C?



A reação de calcinação pode ser escrita:



e assumindo presença de $CaCO_3$ e CaO puros e sólidos então:

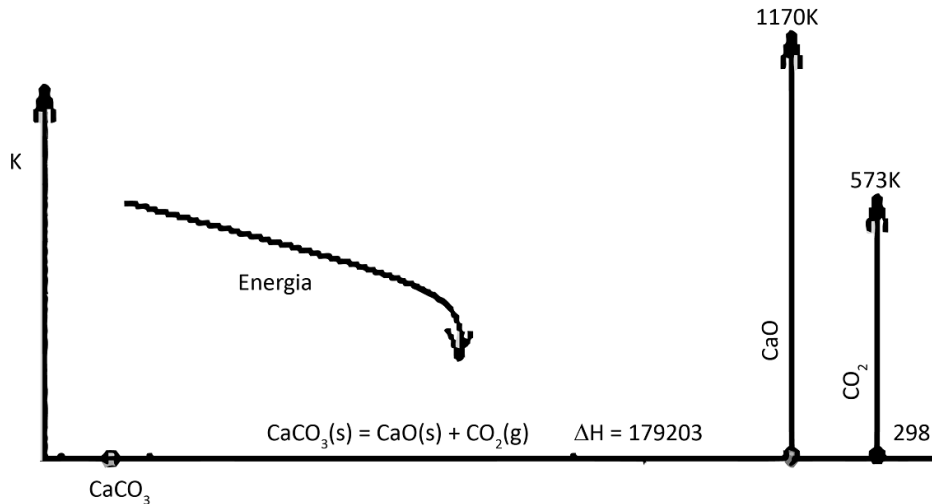
$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_{CO_2} \cdot a_{CaO}}{a_{CaCO_3}} = -RT \ln P_{CO_2}$$

Convenientemente se estabelece como temperatura (mínima) de calcinação aquela para a qual a pressão de CO_2 atinge 1 atm. Então:

$$168487 - 147T = -RT \ln P_{CO_2} = 0$$

$$T = 1170K \sim 897^\circ C$$

O consumo de energia (fóssil ou elétrica) pode ser estimado considerando o caminho imaginário:



Tomando como base de cálculo 1 tonelada de CaO, isto é:

$$n_{CaO} = \frac{10^3 \text{ kg}}{M_{CaO} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = \frac{10^3}{56,08} = 17,832 \text{ kmols}$$

e considerando os coeficientes de cálculo de entalpia de aquecimento (a partir de $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$):

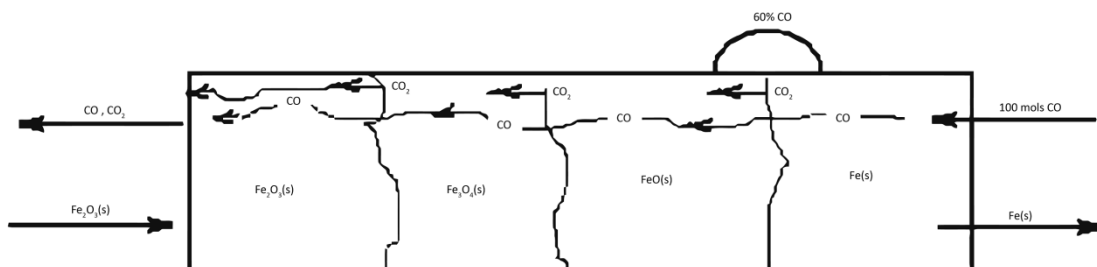
	A	B	C	D	$H_{1170} - H_{298}$	$H_{573} - H_{298}$
CaO(s)	48,85	2,26	6,53	-16957	43849,33	
CO ₂	44,25	4,4	8,62	-16476		11828,26

Energia requerida = Variação de entalpia de aquecimento do CaO + Variação de entalpia de aquecimento do CO₂ + Variação de entalpia de decomposição do CaCO₃

$$E.R = 17,882(\text{kmols}) \times 43849,33 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) + 17,832 \times 11828,26 + 17,832 \times 179203$$

$$E.R = 4188390 \text{ kJ por tonelada de CaO}$$

26) Num processo de redução de minério de ferro por gás CO tem-se as seguintes informações: i) o minério (Fe₂O₃) é carregado à 25°C; ii) O ferro produzido sai do forno a 800°C; iii) Os gases, CO e CO₂, saem do forno a 200°C; iv) A composição dos gases é ditada pelo equilíbrio com Fe e FeO, a 820°C, que é a temperatura de redução, tal que a quantidade de CO corresponde a aproximadamente 60%. A qual temperatura que o gás deve ser injetado no forno?



Considerando 100 mols de CO sendo admitidos no reator então um balanço de Carbono fornece:

$$100 = n_{CO} + n_{CO_2}$$

Como a proporção de CO e CO₂ nos gases é igual a:

$$n_{CO}/n_{CO2} = 60/40$$

se pode determinar que, nos gases efluentes se tem $n_{CO2} = 40$; $n_{CO} = 60$

Por outro lado o balanço de Oxigênio fornece a quantidade de Fe_2O_3 reduzida.

$$\frac{3}{2} n_{Fe2O3} + \frac{1}{2} n_{CO}^e = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO2}$$

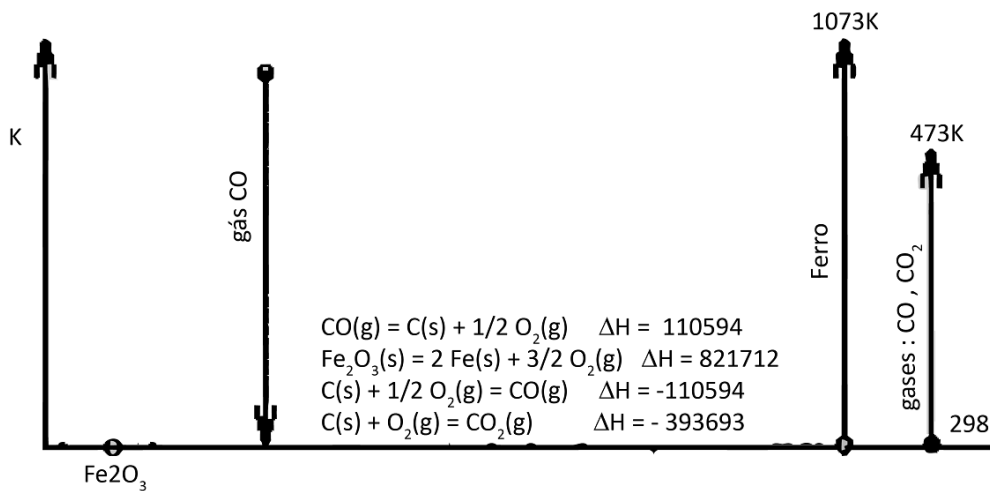
$$\frac{3}{2} n_{Fe2O3} + \frac{1}{2} \times 100 = 0,5 \times 60 + 40 = 70$$

$$n_{Fe2O3} = 13,333$$

Então a produção de ferro será:

$$n_{Fe} = 2 n_{Fe2O3} = 26,666$$

Desta forma um caminho imaginário é



De acordo com este caminho imaginário o Fe_2O_3 e CO admitidos no forno são decompostos a seus elementos e então são formadas as quantidades requeridas de CO e CO_2 .

Os termos do balanço são então:

Entradas(em valor absoluto), em Joules

a)Resfriamento dos gases da temperatura T até 298K

$$n_{CO}^e (H_T^{CO} - H_{298K}^{CO}) = 100 \left\{ 28,42T + \frac{2,05T^2}{1000} + \frac{0,45 \times 10^5}{T} - 8812 \right\}$$

b)Reação exotérmica de formação de CO e CO_2

$$n_{CO} |\Delta H_{FCO}| + n_{CO2} |\Delta H_{FCO2}|$$

$$60 \times 110594 + 40 \times 393693 = 22383360$$

Saídas

a)Reações endotérmicas de decomposição do Fe_2O_3 e CO

$$n_{CO}^e |\Delta H_{FCO}| + n_{Fe2O3} |\Delta H_{Fe2O3}|$$

$$100 \times 110594 + 13,333 \times 821712 = 22015286,1$$

b)Aquecimento dos gases a 473K e do Ferro a 1073K

$$n_{Fe} (H_{1073K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + n_{CO} (H_{473K}^{CO} - H_{298K}^{CO}) + n_{CO2} (H_{473K}^{CO2} - H_{298K}^{CO2})$$

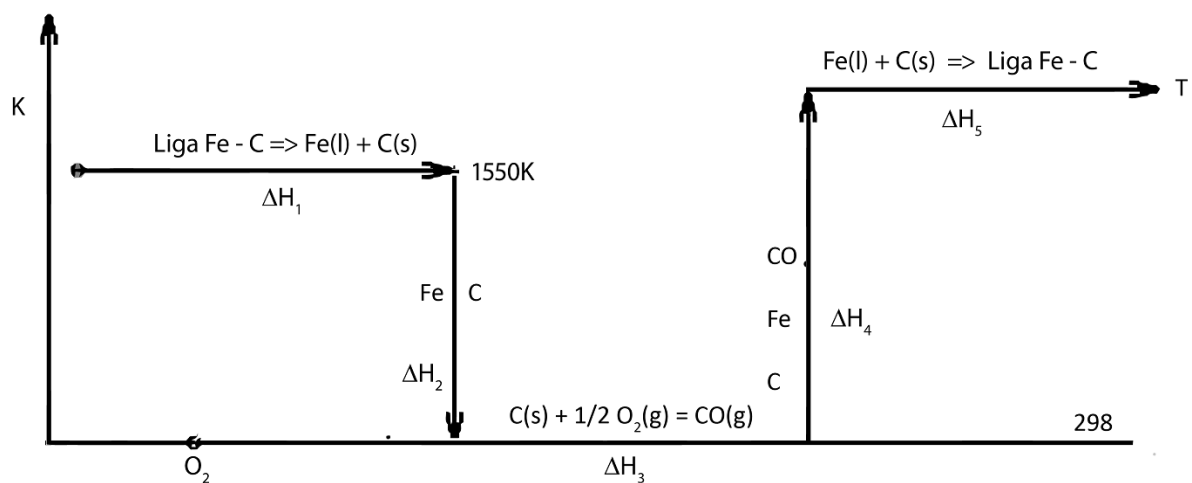
$$26,666 \times 28697,07 + 60 \times 5186,56 + 40 \times 7261,06 = 1366872,07$$

Valores de entalpia de aquecimento foram calculados a partir de $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \cdot 10^5}{T} + D$:

	A	B	C	D	$H_{1073} - H_{298}$	$H_{473} - H_{298}$
CO	28,42	2,05	0,46	-8812		5186,56
CO ₂	44,25	4,4	8,62	-16476		7261,06
Fe _(β)	46,59			-21294	28697,07	

Igualando entradas e saídas se encontra o valor de temperatura T

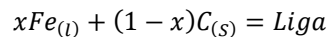
27) Normalmente o teor de carbono do aço é rebaixado durante o refino através da injeção de oxigênio. No entanto teve-se a ideia de fazer isto jogando minério de ferro no forno. Sabendo-se que o teor inicial do aço é 0,5 %C e o final objetivado 0,1% C, compare as duas técnicas calculando o aquecimento ou resfriamento sofrido pelo aço em cada caso. A temperatura do aço antes do refino era de 1550°C. Como o carbono é soluto no aço pode ser importante considerar esta associação, pois a energia liberada vem da reação do mesmo com oxigênio. Um caminho imaginário possível, para oxidação com oxigênio é:



Dados a respeito da dissolução do carbono, a 1 atm e 1873K são(J/mol)

X_{Fe}	1	0,98	0,96
ΔH_{Fe}	0	-12,56	-54,4
ΔH_C	22692	24019	25401
%C	0	0,435	0,885

Destes dados a Variação de Entalpia de Formação das soluções Fe-C pode ser calculada, de acordo com:



$$\Delta H = X_{Fe} \Delta H_{Fe} + X_C \Delta H_C$$

%C	X_C	ΔH_{Fe}	ΔH_C	ΔH
0,5	0,0229	-18,6	24234	536,78
0,1	0,0047	-3	23001	105,12

Com base então em 1000g de aço se calcula:

	C	Fe	O ₂	CO
Entrada(mols)	0,416	17,816	0,167	
Saídas(mols)	0,083	17,816		0,333

onde se considera , em Entrada aço com 0,5%C e na Saída aço com 0,1%C, além da necessidade de se formar CO através da reação $C + 1/2 O_2 = CO$.

Desta forma o balanço de energia compreende:

Entradas, em valor absoluto,

a) Decomposição de solução Fe-C(0,5%) em Ferro e Carbono (processo exotérmico)

$$(n_C + n_{Fe}) \cdot |\Delta H_1| = (0,416 + 17,816) \times 536,78 = 9786,57$$

b) Resfriamento de Ferro e Carbono de 1823K a 298K

$$n_{Fe} (H_{1823K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + n_C (H_{1823K}^C - H_{298K}^C) =$$

$$17,816 \times 74547,3 + 0,416 \times 31061,22 = 1341056,16$$

c) Formação do CO correspondente à redução ao teor de carbono, de 0,5% até 0,1%.

$$(n_C^{entra} - n_C^{sai}) \cdot |\Delta H_{FCO}| = (0,416 - 0,083) \times 110594 = 36827,80$$

Saídas

a) Formação do aço com 0,1%C

$$(n_C + n_{Fe}) \cdot \Delta H_5 = (0,083 + 17,816) \times 105,12 = 1881,54$$

b) Aquecimento do ferro, carbono e monóxido até a temperatura de saída

$$n_{Fe} (H_T^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + n_C^{aço} (H_T^C - H_{298K}^C) + n_{CO} (H_T^{CO} - H_{298K}^{CO})$$

$$17,816 \left\{ 40,9T + \frac{0,84 T^2}{1000} - 2805 \right\} + 0,083 \left\{ 16,87T + \frac{2,39T^2}{1000} + \frac{8,54 \times 10^5}{T} - 8104 \right\}$$

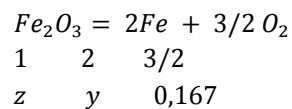
$$+ 0,333 \left\{ 28,42T + \frac{2,05T^2}{1000} + \frac{0,46 \times 10^5}{T} - 8812 \right\}$$

Coletando os termos e igualando entradas e saídas:

$$1385788,99 = 739,538T + \frac{15,846T^2}{1000} + \frac{0,862 \times 10^5}{T} - 53580,96$$

Resulta em $T = 1871,22K = 1598^\circ C$

O caso da adição de Fe_2O_3 pode ser analisado de forma semelhante; como a fonte de oxigênio é a Hematita (Fe_2O_3) se forma uma quantidade adicional de Ferro; que pode ser estimada pela demanda de oxigênio.

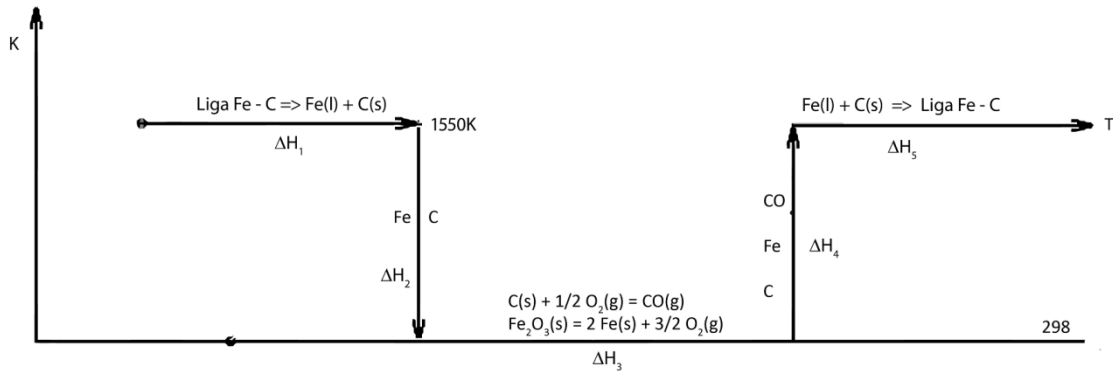


Isto é 0,222 mols de Ferro e 0,111 mols de Fe_2O_3 .

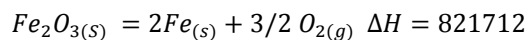
Então, entradas e saídas são:

	C	Fe	O ₂	CO	Fe ₂ O ₃
Entradas(mols)	0,416	17,816			0,111
Saídas	0,083	18,038		0,333	

Um caminho imaginário poderia ser como:



A diferença, em relação ao balanço anterior, é a contribuição da decomposição do Fe₂O₃.



e o aquecimento da quantidade adicional de ferro. Então

Entradas:

a) Decomposição da liga

$$(n_C + n_{Fe}) |\Delta H_1| = 9786,57$$

b) Resfriamento de Ferro e Carbono de 1823K a 298K

$$n_{Fe} (H_{1823K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + n_C (H_{1823K}^C - H_{298K}^C) = 1341056,16$$

c) Formação de monóxido

$$(n_C^{entra} - n_C^{sai}) |\Delta H_{FCO}| = 36827,80$$

Saídas

a) Formação de aço com 0,1%

$$(n_C + n_{Fe}) \cdot |\Delta H_5| = 1881,54$$

b) Reação de decomposição da hematita

$$n_{Fe_2O_3} \Delta H_{Fe_2O_3} = 0,111 \times 821712 = 91210$$

c) Aquecimento de Ferro, Carbono e Monóxido até a temperatura de saída.

$$(17,816 + 0,222) \left\{ 40,9T + \frac{0,84T^2}{1000} - 2805 \right\} + 0,083 \left\{ 16,87T + \frac{2,39T^2}{1000} + \frac{8,54 \times 10^5}{T} - 8104 \right\} \\ + 0,333 \left\{ 28,42 + \frac{2,05T^2}{1000} + \frac{0,46 \times 10^5}{T} - 8812 \right\}$$

$$\text{Resulta } T = 1737,02K = 1464^\circ C$$

Como se nota a diferença pode ser expressiva: o Oxigênio leva ao aumento de temperatura, a hematita age como refrigerante.

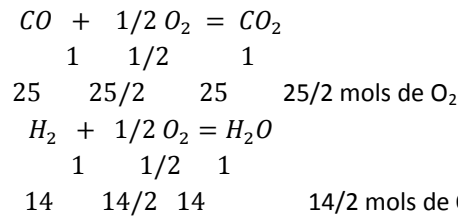
Para este cálculo se empregam os coeficientes, da expressão de cálculo de variação de entalpia, correspondentes ao Ferro puro e líquido. A temperatura final resultou abaixo da temperatura de fusão. Portanto os cálculos devem ser refeitos aventando a hipótese de formação do ferro sólido. Existe ainda um pequeno erro nestes cálculos, por considerarem que a massa de aço permanece constante.

28) Um gás com a composição volumétrica CO₂ = 5%, CO = 25%, H₂O = 2%, H₂ = 14%, N₂ = 54%, é alimentado em um forno a 727°C. Deseja-se aquecer o forno o mais rápido possível, mas a temperatura máxima de chama não pode exceder 1627°C, do contrário os refratários fundirão. Qual o volume mínimo de ar, pré-aquecido a 427°C, capaz de atingir esta condição?

Existem duas possibilidades: combustão incompleta ou então um excesso de ar, além da quantidade estequiométrica, que regule a temperatura no valor desejado. Neste último caso admite-se combustão completa, o que permite resumir o balanço de massa, para 100 mols de combustível e φ mols de excesso em oxigênio.

	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
COMBUSTÍVEL	25	5	14	2	54	
GASES		30		16	127,357 + 3,762 φ	φ

A quantidade estequiométrica de oxigênio necessária para combustão completa pode ser determinada considerando as reações seguintes e as quantidades iniciais de CO e N₂.

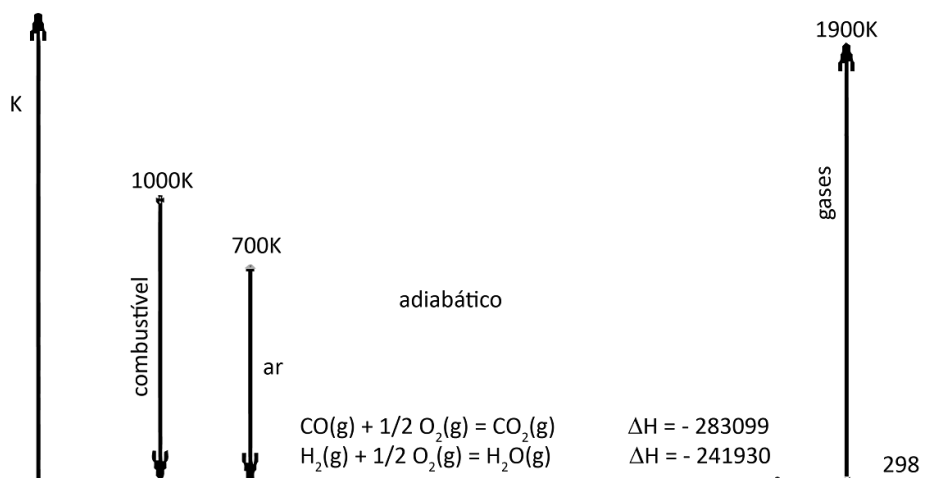


Isto é 19,5 mols de oxigênio, que são acompanhados por $19,5 \times 79/21 = 73,357$ mols de N₂. A esta quantidade de N₂ se soma a quantidade já existente no combustível e aquela que acompanha o excesso. Então:

$$n_{N_2}^{gases} = 54 + 73,357 + \frac{79}{21} \varphi = 127,357 + 3,762 \varphi$$

Valores de entalpia de aquecimento podem ser calculados utilizando os coeficientes da tabela seguinte (de acordo com $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$) e o balanço de energia segue o processo imaginário esquematizado em sequência.

	A	B	C	D	$H_{1000} - H_{298}$	$H_{1900} - H_{298}$	$H_{700} - H_{298}$
CO	28,42	2,05	8,54	-8104	21704		
CO ₂	44,25	4,4	0,46	-8812	33036	83936,68	
H ₂	27,29	1,63	-0,5	-8112	20758		
H ₂ O	30,56	5,15		-9569	21658	67086,5	
N ₂	28,59	1,88	0,5	-8862		52272,12	12143,63
O ₂	29,97	2,09	1,67	-9682		54893,79	12559,67



As entradas de energia, em módulo, são

a) Resfriamento dos gases do combustível de 1000K a 298K

$$25 (H_{1000K}^{CO} - H_{298K}^{CO}) + 5 (H_{1000K}^{CO_2} - H_{298K}^{CO_2}) + 14 (H_{1000K}^{H_2} - H_{298K}^{H_2}) + 2 (H_{1000K}^{H_2O} - H_{298K}^{H_2O}) \\ + 54 (H_{1000K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2}) = 2220206 \\ 25.21704 + 5.33036 + 14.20758 + 2.26141 + 54.21658 = 2220206$$

b) Resfriamento do ar, de 700K a 298K

$$(19,5 + \varphi)(H_{700K}^{O_2} - H_{298K}^{O_2}) + (73,357 + 3,76 \varphi)(H_{700K} - H_{298K}) \\ = (19,5 + \varphi) 12559,67 + (73,357 + 3,762 \varphi) 12143,63$$

c) Reações exotérmicas, correspondente às quantidades oxidadas de CO e H₂.

$$25 \times 283099 + 14 \times 141930 = 10464495$$

Saídas

a) Variação de entalpia dos gases efluentes até a temperatura de chama.

$$30 (H_{1900K}^{CO_2} - H_{298K}^{CO_2}) + 16 (H_{1900K}^{H_2O} - H_{298K}^{H_2O}) + (127,357 + 3,762 \varphi) (H_{1900K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2}) \\ + \varphi (H_{1900K}^{O_2} - H_{298K}^{O_2}) \\ 30 \times 83936,68 + 16 \times 67086,5 + (127,357 + 3,762 \varphi) 52272,12 + \varphi 54893,79$$

Igualando entradas e saídas resulta:

$$\varphi = 18,478$$

29) Um forno elétrico de aciaria consome 470 kWh/t de aço levando aproximadamente 2 horas para fundir, processar e aquecer 100t de aço até 1600°C. Supondo-se que se duplique a potência do transformador, qual será a nova produção e o novo consumo de energia?

A variação de entalpia de aquecimento e fusão do Ferro, desde 298K é dada por

$$H_T^{Fe} - H_{298K}^{Fe} = 40,9T + \frac{0,84T^2}{1000} - 2805 \frac{J}{mol}$$

Considerando $T = 1873K$ vem:

$$H_{1873K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe} = 76747,53 \frac{J}{mol}$$

E como são 100 toneladas, 1790,51 kmols de ferro, a necessidade de energia para aquecer e fundir a carga deste forno é:

$$76747,53 \left(\frac{J}{mol} \right) \times 1790,5 (kmols) = 137417242,6 (kJ)$$

Como o consumo total do forno corresponde a 470 kWh/tonelada, isto é:

$$\frac{470(kW) \times 3600(s)}{(ton)} \times 100 (ton) = 169200000 (kJ)$$

então as perdas são da ordem de:

$$Perdas = 169200000 - 137412242 = 31787758 kJ$$

Todos estes valores se referem a 2 horas de operação. Então por unidade de tempo, se tem:

$$Potência do transformador = \frac{169200000(kJ)}{2 \times 3600(s)} = 23500 kW$$

$$Perdas térmicas = \frac{31787758(kJ)}{2 \times 3600(s)} = 4414,97 kW$$

Finalmente dobrar a capacidade do transformador irá reduzir o tempo de processamento das 100 toneladas a t(s). Neste caso o balanço se escreve:

Entradas

$$2 \times 23500(kW) t(s)$$

Saídas

$$137417242(kJ)$$

$$4414,97 (kW) t(s)$$

Resulta $t = 3226,89 \sim 53,78$ minutos

30) Calcule a temperatura adiabática de chama de um alto-forno que apresenta os seguintes dados: umidade do ar, 20 g/Nm³ de ar ; enriquecimento do ar com O₂ , 1%; temperatura de sopro do ar, 1000° C ; temperatura do carbono ao adentrar a zona de combustão, 1500° C. Assuma que os gases que saem da zona de combustão são CO e H₂.

Como temperatura é uma grandeza intensiva de estado se pode formar 1Nm³ de ar como base de cálculo. Em 1Nm³ de ar enriquecido (≈22%O₂, 78%N₂) se encontra, em kmols.

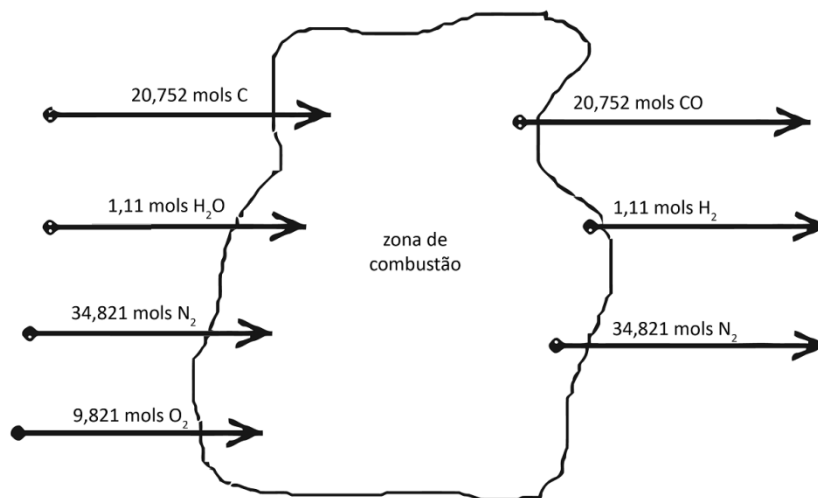
$$\frac{1(\text{Nm}^3)}{22,4(\text{Nm}^3/\text{kmol})} \times 1000 \times 0,22 = 9,821 \text{ mols de } O_2$$

$$\frac{1}{22,4} \times 1000 \times 0,78 = 34,821 \text{ mols de } N_2$$

Enquanto que a quantidade de umidade é:

$$1 (\text{Nm}^3) \frac{20 (\frac{\text{g}}{\text{Nm}^3})}{M_{H_2O} (\frac{\text{g}}{\text{mol}})} = \frac{20}{18,01} = 1,11 \text{ mols de } H_2O$$

Então um balanço de massa assumindo que na zona de combustão entram Carbono, Oxigênio, Nitrogênio e água, e que saem apenas monóxido de carbono e hidrogênio fornece:



Oxigênio entra = Oxigênio sai

$$n_{O_2}^{ar} + 1/2 n_{H_2O} = 1/2 n_{CO}$$

$$9,821 + 0,5 \times 1,11 = \frac{1}{2} n_{CO}$$

$$n_{CO} = 20,752 \text{ mols}$$

Hidrogênio entra = Hidrogênio sai

$$n_{H_2O} = n_{H_2}$$

$$1,11 = n_{H_2}$$

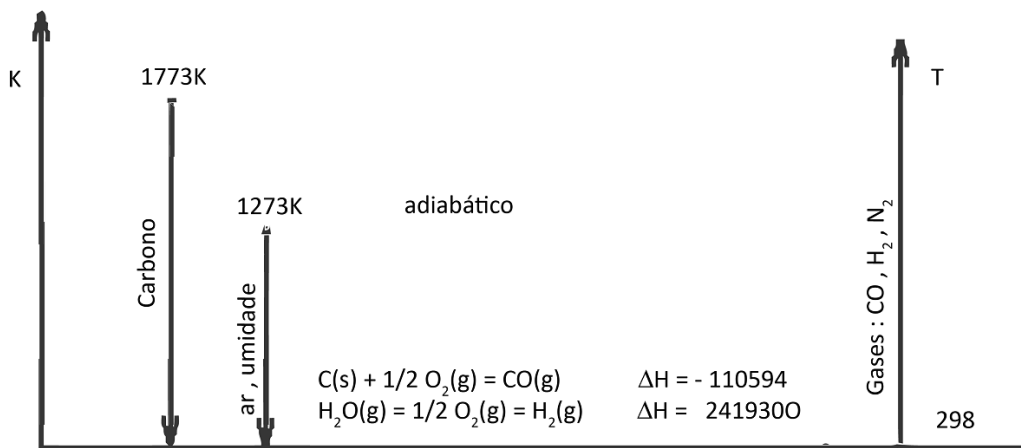
Carbono entra = Carbono sai

$$n_C = n_{CO} = 20,752$$

Nitrogênio entra = Nitrogênio sai

$$n_{N_2} = 34,281$$

O caminho imaginário poderia ser:



E os termos do balanço podem ser estimados considerando ($H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$):

	A	B	C	D	$H_{1273} - H_{298}$	$H_{1773} - H_{298}$
O ₂	29,97	2,09	1,67	-9682	31987,9	
N ₂	28,59	1,88	0,5	-8862	30618,94	
H ₂ O	30,56	5,15		-9569	37679,6	
C	16,87	2,39	8,54	-8104		29801,21
H ₂	27,29	1,63	-0,5	-8112		
CO	28,42	2,05	8,54	-8104		

Entradas (em valor absoluto), em Joules

a) Variação de entalpia do Carbono, de 1773K a 298K, variação de entalpia de Oxigênio, Nitrogênio e umidade de ar, desde 1273K

$$\begin{aligned}
 & 20,752 (H_{1773K}^C - H_{298K}^C) + 9,821 (H_{1273K}^{O_2} - H_{298K}^{O_2}) + 34,821 (H_{1273K}^{N_2} - H_{298K}^{N_2}) \\
 & \quad + 1,11 (H_{1273K}^{H_2O} - H_{298K}^{H_2O}) \\
 & 20,752 \times 29801,21 + 9,821 \times 31987,9 + 34,821 \times 30618,94 + 1,11 \times 37679,6 \\
 & = 2040594,342
 \end{aligned}$$

b) Reação exotérmica

$$\begin{aligned}
 & C_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} = CO_{(g)} \\
 & 20,752 \times 110594 = 2295046,69
 \end{aligned}$$

Saídas

a) Reação de decomposição do vapor $H_2O_{(g)} = H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)}$
 $1,11 \times 241930 = 268542,3$

b) Aquecimento dos componentes da chama

$$n_{CO} (H_T^{CO} - H_{298K}^{CO}) + n_{H_2} (H_T^{H_2} - H_{298K}^{H_2}) + n_{N_2} (H_T^{N_2} - H_{298K}^{N_2})$$

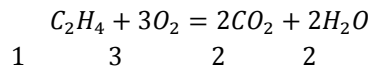
Igualando entradas e saídas

$$\begin{aligned}
 4067098,732 = & 20,752 \left(28,42T + \frac{2,05T^2}{1000} + \frac{8,54 \times 10^5}{T} - 8104 \right) \\
 & + 1,11 \left(27,29T + \frac{1,63T^2}{1000} - \frac{0,5 \times 10^5}{T} - 8112 \right) \\
 & + 34,821 \left(28,59T + \frac{1,88T^2}{1000} + \frac{0,5 \times 10^5}{T} - 8862 \right)
 \end{aligned}$$

Isto é: $T = 2416,231K \sim 2143^\circ C$

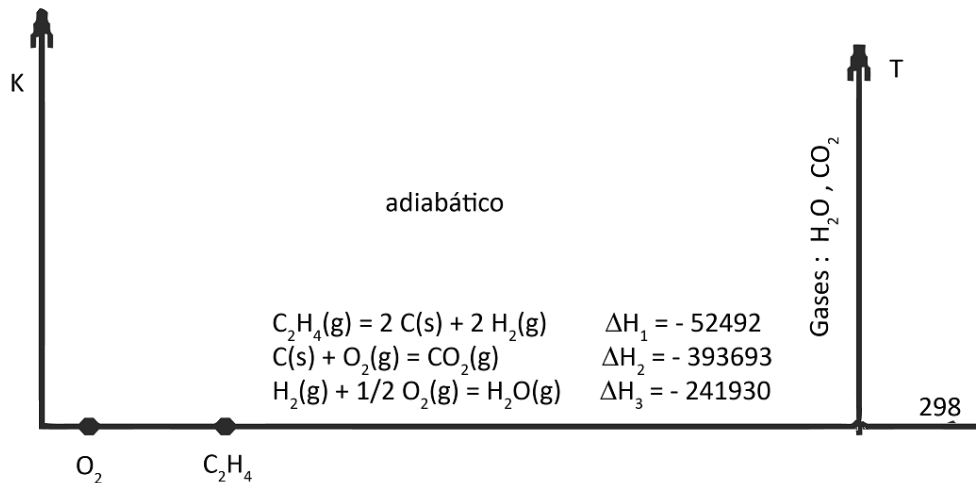
31) Calcule a temperatura adiabática de chama, referente à combustão completa de C_2H_4 com oxigênio a 298K, com quantidades estequiométricas requeridas para combustão completa. Refaça os cálculos para eventualidade de combustão parcial.

Considere-se 1 mol de C_2H_4 . As necessidades de oxigênio, para queima estequiométrica a CO_2 e H_2O , é dada como:



Sendo 3 mols de O_2 , ao mesmo tempo em que são formados 2 mols de CO_2 e 2 mols de H_2O .

O caminho imaginário para o balanço térmico pode ser esquematizado:



Valores de coeficientes para cálculo de temperatura de chama ($H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$) são:

	A	B	C	D
CO	28,42	2,05	8,54	-8104
CO ₂	44,25	4,4	0,46	-8812
H ₂	27,29	1,63	-0,5	-8112
H ₂ O	30,56	5,15		-9569
O ₂	29,97	2,09	1,67	-9682
C ₂ H ₄	25,97	35,7		-11002

Neste caso os termos do balanço são Entradas, em valor absoluto, em Joules:

a) Reações exotérmicas

$$n_{CO_2} \Delta H_{FCO_2} = 2 \times 393693$$

$$n_{H_2O} \Delta H_{FH_2O} = 2 \times 241930$$

$$n_{C_2H_4} \Delta H_{FC_2H_4} = 1 \times 52492$$

Saídas

a) Variação de entalpia de aquecimento

$$n_{H_2O} (H_T^{H_2O} - H_{298K}^{H_2O}) + n_{CO_2} (H_T^{CO_2} - H_{298K}^{CO_2})$$

$$= 2 \left\{ 30,56T + \frac{5,15 T^2}{1000} - 9569 \right\}$$

$$+ 2 \left\{ 44,25T + \frac{4,4T^2}{1000} + \frac{0,46 \times 10^5}{T} - 8812 \right\}$$

Igualando entradas e saídas encontra-se $T = 5387,567K$.

Para o caso em que , apesar de ser admitida a quantidade estequiométrica de oxigênio, não se atinge combustão completa é preciso fazer suposição a respeito da composição do gás de saída.

Por exemplo considerando que Oxigênio e etileno sejam admitidos em proporções estequiométricas:

1 mol de C_2H_4

3 mols de O_2

e que a chama seja constituída de $O_2, CO, CO_2, H_2, H_2O, C_2H_4$.

Neste caso balanços de conservação de C, H_2 , O_2 resultam em:

$$2 = n_{CO} + n_{CO_2} + 2 n_{C_2H_4} \quad (1)$$

$$2 = n_{H_2} + n_{H_2O} + 2 n_{C_2H_4} \quad (2)$$

$$3 = 1/2 n_{CO} + n_{CO_2} + n_{O_2} \quad (3)$$

Estes balanços podem ser manipulados, de forma a se obter relações, duas , independentes entre pressões parciais dos gases. Por exemplo de (1) e (2) vem:

$$n_{CO} + n_{CO_2} = n_{H_2} + n_{H_2O}$$

E desde que todas as espécies são gases ideais.

$$P_{CO} + P_{CO_2} = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad (I)$$

De (1) e (3) vem:

$$n_{CO} + n_{CO_2} + 2 n_{C_2H_4} = \frac{2}{3} n_{CO} + \frac{2}{3} n_{CO_2}$$

$$\frac{2}{3} n_{CO} + \frac{1}{3} n_{CO_2} + 2 n_{C_2H_4} = \frac{2}{3} n_{O_2}$$

e então:

$$\frac{2}{3} P_{CO} + \frac{1}{3} P_{CO_2} + 2 P_{C_2H_4} = \frac{2}{3} P_{O_2} \quad (II)$$

As pressões parciais dos gases se somam a pressão total, assumida como sendo P_T atm, isto é:

$$P_{O_2} + P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{C_2H_4} = P_T \quad (III)$$

$$n_{O_2} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{C_2H_4} = n_T \quad (4)$$

Estas espécies estão em equilíbrio químico e, neste caso, duas reações independentes podem ser escritas (relembrando que $\Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$) por exemplo:

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_2_{(g)} + H_2_{(g)} \quad \Delta G_1^o =$$

$$\Delta G_1^o = -RT \ln \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{H_2O} P_{CO}} \quad (IV)$$

$$C_2H_4_{(g)} + 2CO_2_{(g)} = 2H_2_{(g)} + 4CO_{(g)} \quad \Delta G_2^o =$$

$$\Delta G_2^o = -RT \ln \frac{P_{CO}^4 P_{H_2}^2}{P_{C_2H_4} P_{CO_2}^2} \quad (V)$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_2_{(g)} = CO_2_{(g)} \quad \Delta G_3^o =$$

$$\Delta G_3^o = -RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} \quad (VI)$$

Onde T representa a temperatura de chama.

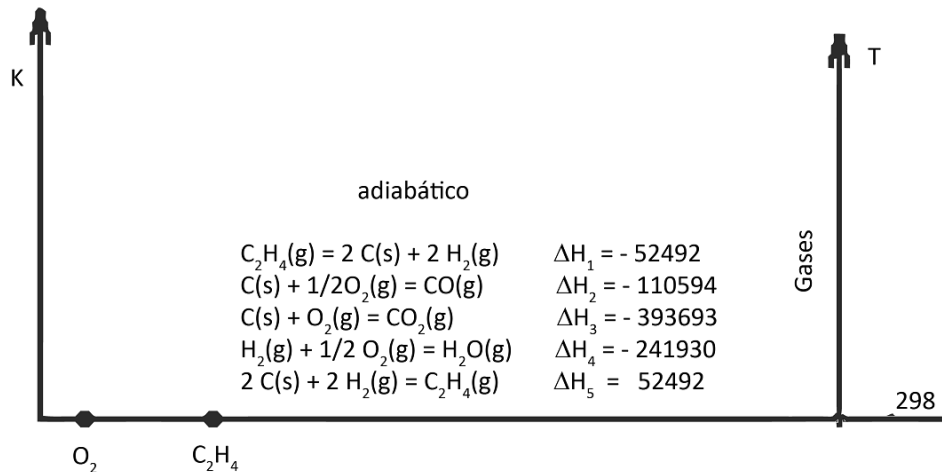
Os valores de ΔG^o das reações citadas acima podem ser obtidos da combinação de dados referentes a:

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_2_{(g)} = CO_{(g)} \quad \Delta G^o = -111766 - 87,70 T \text{ J}$$

$$C_{(s)} + O_2_{(g)} = CO_2_{(g)} \quad \Delta G^o = -394321 - 0,84 T \text{ J}$$



Se a temperatura de chama fosse conhecida as equações (I-IV) permitiriam determinar as pressões parciais. Como não é, se fez necessário uma informação adicional, que advém do balanço térmico, ver esquema a seguir:



De acordo com este caminho todo etileno é inicialmente decomposto em seus elementos, que depois, em combinação com o Oxigênio, formam gases da chama.

As parcelas do balanço se escrevem:

ENTRADAS

a) Reações exotérmicas, em módulo, de decomposição de todo etileno e recomposição dos efluentes CO, CO₂ e H₂O.

$$\begin{aligned} 1 \times |\Delta H_1| &= 1 \times 52492 \\ n_{CO} |\Delta H_2| &= n_{CO} 110594 \\ n_{CO_2} |\Delta H_3| &= n_{CO_2} 393693 \\ n_{H_2O} |\Delta H_4| &= n_{H_2O} 241930 \end{aligned}$$

$$52492 + n_{CO} 110594 + n_{CO_2} 393693 + n_{H_2O} 241930$$

SAÍDAS

a) Recomposição de parte do etileno, que sai nos gases

$$n_{C_2H_4} \Delta H_5 = n_{C_2H_4} 52492$$

b) Aquecimento dos gases até a temperatura de saída

$$\begin{aligned} n_{CO} (H_T^{CO} - H_{298K}^{CO}) + n_{CO_2} (H_T^{CO_2} - H_{298K}^{CO_2}) + n_{H_2} (H_T^{H_2} - H_{298K}^{H_2}) + n_{H_2O} (H_T^{H_2O} - H_{298K}^{H_2O}) \\ + n_{C_2H_4} (H_T^{C_2H_4} - H_{298K}^{C_2H_4}) + n_{O_2} (H_T^{O_2} - H_{298K}^{O_2}) \end{aligned}$$

Ou

$$\begin{aligned} n_{CO} \left\{ 28,42T + \frac{2,05T^2}{1000} + \frac{8,54 \times 10^5}{T} - 8104 \right\} + n_{CO_2} \left\{ 44,25T + \frac{4,4T^2}{1000} + \frac{0,46 \times 10^5}{T} - 8812 \right\} \\ + n_{H_2} \left\{ 27,29T + \frac{1,63T^2}{1000} - \frac{0,5 \times 10^5}{T} - 8812 \right\} + n_{H_2O} \left\{ 30,56T + \frac{5,15T^2}{1000} - 9569 \right\} \\ + n_{C_2H_4} \left\{ 25,97T + \frac{35,7T^2}{1000} - 11002 \right\} \\ + n_{O_2} \left\{ 29,97T + \frac{20,9T^2}{1000} + \frac{1,67 \times 10^5}{T} - 9682 \right\} \end{aligned}$$

Igualando entradas e saídas se encontra uma equação adicional,

$$\text{Entradas} = \text{Saídas} \quad (5)$$

Algumas das equações anteriores estão escritas em termos de pressões parciais (algarismos romanos) e outros termos de n° de mols(algarismos arábicos). De modo a permitir uma solução é conveniente reescrever algumas.

Por exemplo, pressões parciais dos gases podem ser calculadas como:

$$P_i = X_i \cdot P_T$$

Isto é:

$$P_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_T} \cdot P_T$$

$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_T} \cdot P_T$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} \cdot P_T$$

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_T} \cdot P_T$$

$$P_{C_2H_4} = \frac{n_{C_2H_4}}{n_T} \cdot P_T$$

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T} \cdot P_T$$

Daí a equação referente ao equilíbrio $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

$$\Delta G_1^o = -RT \ln \frac{n_{H_2} n_{CO_2}}{n_{H_2O} n_{CO}} \quad (6)$$

Enquanto que para a reação $C_2H_4 + 2CO_2 = 2H_2 + 4CO$

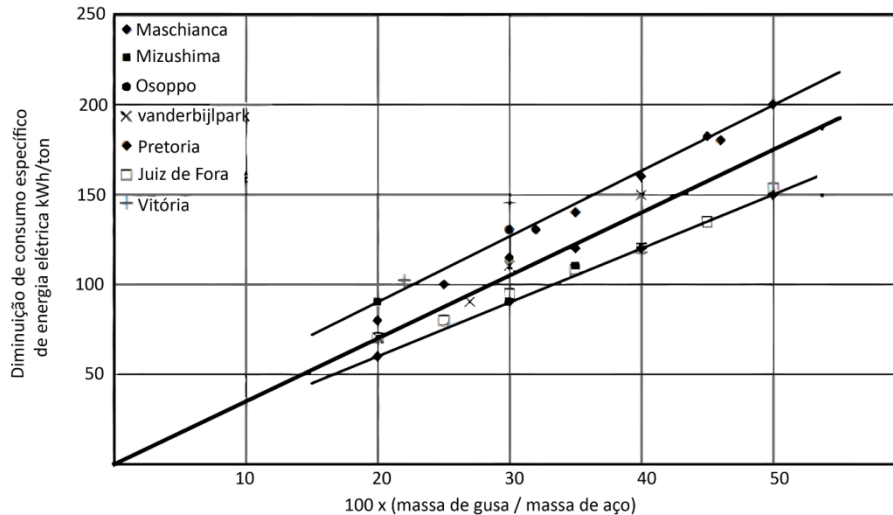
$$\Delta G_2^o = -RT \ln \left\{ \frac{n_{CO}^4 n_{H_2}^2}{n_{C_2H_4} n_{CO_2}^2} \cdot \left(\frac{P_T}{n_T} \right)^3 \right\} \quad (7)$$

Para o equilíbrio $CO_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} = CO_{2(g)}$

$$\Delta G_3^o = -RT \ln \left\{ \frac{n_{CO_2}}{n_{CO} n_{O_2}^{1/2}} \cdot \left(\frac{n_T}{P_T} \right)^{1/2} \right\} \quad (8)$$

Sendo a pressão total conhecida as equações 1-8 são equações independentes envolvendo as variáveis $n_{O_2}, n_{CO}, n_{CO_2}, n_{H_2}, n_{H_2O}, n_{C_2H_4}, n_T$ e T ; este sistema de equações pode então ser resolvido.

32) Considere que se carrega, em um FEA (Forno Elétrico a Arco), cerca de 20% de gusa (em relação à massa de aço produzida). Verifique se a taxa de diminuição de Consumo Específico de Energia Elétrica segue a curva seguinte, de previsão de diminuição de consumo de energia devida à carga de gusa.



Como se pode observar a diminuição do consumo de energia depende de fatores específicos, condições operacionais, de cada empresa. Desta forma será considerado uma base de cálculo, o aquecimento e fusão de 1 tonelada de sucata com baixo teor de carbono. Então:

$$n_{Fe} = \frac{1000(kg)}{M_{Fe} \left(\frac{g}{mol} \right)} = \frac{1000}{55,85} = 17,905 \text{ Kmols}$$

e para a temperatura de 1650°C se encontra:

$$(H_{1923K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) = 40,9 \times 1923 + \frac{0,84 \times 1923^2}{1000} - 2805 = 78951,96 \text{ Joules/mol}$$

de forma que o consumo, por tonelada, é:

$$C.E = 17,905 \text{ kmols} \times 78951,96 \text{ J/mol}$$

$$C.E = 1413634,85 \text{ kJ}$$

Como 1 kWh corresponde a 1kW aplicado durante 1 hora, então:

$$1 \text{ kWh} = 1 \text{ k} \left(\frac{J}{s} \right) \times 3600 \text{ (s)} = 3600 \text{ kJ}$$

Sendo o consumo expresso então:

$$C.E = 392,676 \text{ kWh/ton}$$

No caso de carregamento de gusa(4,5%C, 95,5%Fe) a 1400°C, na razão $\frac{M_{gusa}}{M_{aço}} = 0,2$, se pode estimar as massas necessárias para produzir uma tonelada de aço.

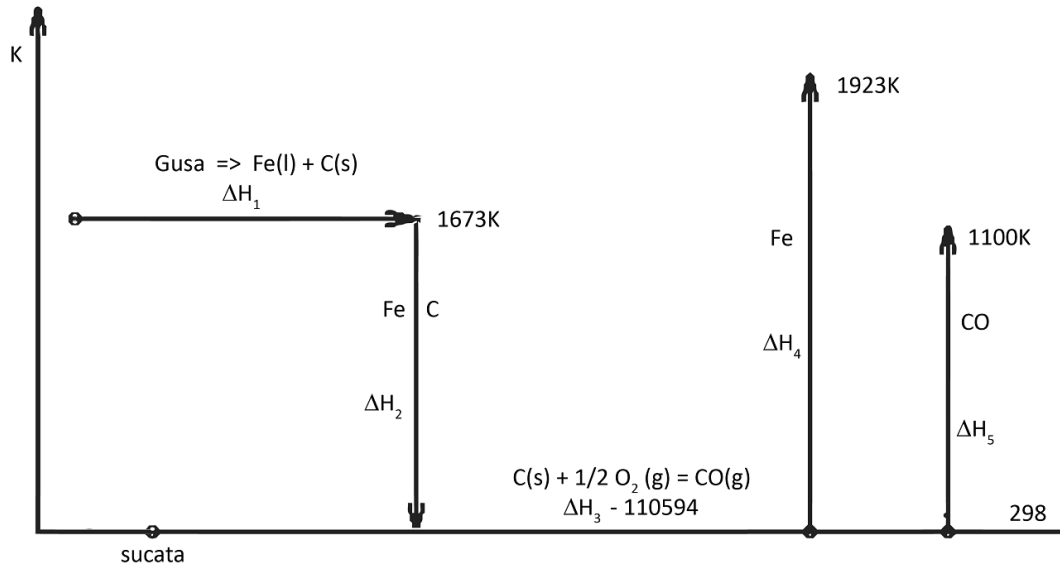
$$1000 = 0,955 \times M_{gusa} + M_{sucata}$$

Como a massa de gusa corresponde a 20% de massa de aço produzida vem:

$$M_{gusa} = 200 \text{ kg}$$

$$M_{sucata} = 800 \text{ kg}$$

Para avaliar a contribuição desta fração de gusa considera-se o balanço de energia:



De acordo com as suposições expostas neste esquema o gusa que entra no reator a 1673K se decompoe em seus elementos, que são resfriados a 298K; daí o carbono é oxidado a monóxido, que sai do forno a 1100K enquanto o aço(ferro) sai a 1923K. Os termos do balanço (levando em conta apenas as transformações que o gusa experimenta para ser refinado a aço) são:

Entradas

a) Decomposição do gusa, com 4,5%C, ou $X_C = 0,18$. Para cada mol de solução são: $\Delta H_C = -36967 \text{ J/mol}$; $\Delta H_{Fe} = +1566 \text{ J/mol}$
 $\Delta H = -5370 \text{ J/mol}$

Como o gusa contém

$$200(\text{kg}) \frac{0,955}{M_{Fe} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 3,420 \text{ kmols Fe}$$

$$200(\text{kg}) \frac{0,045}{M_C \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 0,75 \text{ kmols C}$$

Então resulta:

$$(n_{Fe} + n_C) |\Delta H| = (3,42 + 0,75) \times 5370 = 22392,9$$

b) Resfriamento do Ferro e Carbono do gusa, desde 1673K até 298K.

$$n_{Fe} (H_{1673K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + n_C (H_{1673K}^C - H_{298K}^C) = 3,42 \times 67971,8 + 0,75 \times 27319,41 = 252953,11$$

c) Reação exotérmica de formação do CO

$$n_{CO} |\Delta H_{FCO}| = 0,75 \times 110594 = 82945,5$$

Saídas

a) Aquecimento do ferro até 1923K, e do monóxido até 1100K

$$n_{Fe} (H_{1923K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + n_{CO} (H_{1100K}^{CO} - H_{298K}^{CO}) = 3,42 \times 78951,96 + 0,75 \times 24972,32 = 288743,71$$

Então o processamento desta porção de gusa representa um aporte de energia da ordem de:

$$E.E = \sum \text{Entradas} - \sum \text{Saídas} = 358291,51 - 288743,71$$

$$E.E = 69547 \text{ KJ}$$

Comparando com a rota tradicional, ou fusão de sucata, a quantidade adicional de energia é dada como (não se considera o aquecimento do ferro)

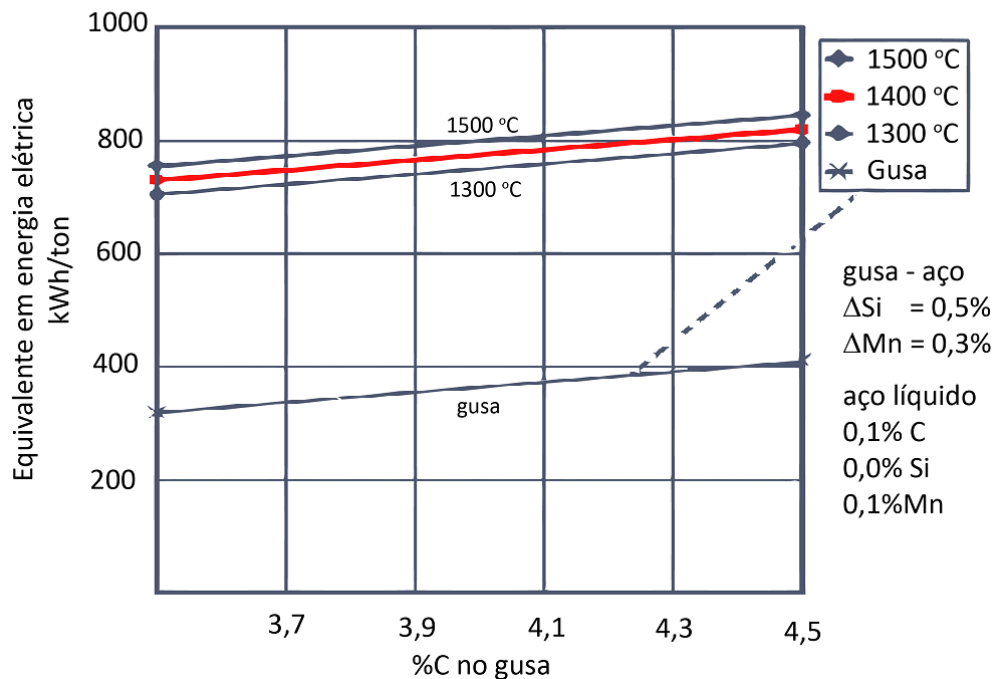
$$22392,9 + 252953,11 + 82945,5 - 0,75 \times 2492,32$$

Isto é, a Economia Líquida de Energia será de $E.L.E = 339562,27 \text{ kJ}$ ou $94,32 \text{ kWh}$. Os valores citados na figura estão na faixa $60 \approx 90 \text{ kWh}$.

Os valores de variação de entalpia de aquecimento foram estimados considerando $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$

	A	B	C	D	$H_{1673} - H_{298}$	$H_{1100} - H_{298}$
Fe _(l)	40,9	0,84		-2805	67971,8	
C _(s)	16,87	2,39	8,54	-8104	27319,41	
CO _(g)	28,42	2,05	0,46	-8812		24972,36

33) Para a operação de um Forno Elétrico a Arco (FEA) é conveniente avaliar o potencial que cargas metálicas alternativas à sucata "fria", como por exemplo gusa sólido, gusa líquido, cementita, sucata pré-aquecida, teriam sobre o balanço de energia. Para tanto é costume se calcular o aporte de energia destas fontes como a soma de "calor de aquecimento, base 298 K" e calor das reações de oxidação de carbono, silício e manganês, traduzido em termos de Energia Elétrica Equivalente, ver figura. Confirme os dados da figura seguinte, calcule os equivalentes para sucata pré-aquecida a 527°C e para cementita.



A diferença entre o processo que usa sucata fria e sucata pré-aquecida a 800K é dada por:

$$H_{800}^{Fe} - H_{298}^{Fe} = 15658,65 \text{ J/mol}$$

E considerando 1 tonelada (17,905 kmols) a Economia Líquida de Energia será

$$E.L.E = 280368,12 \text{ KJ} = 77,88 \text{ kWh}$$

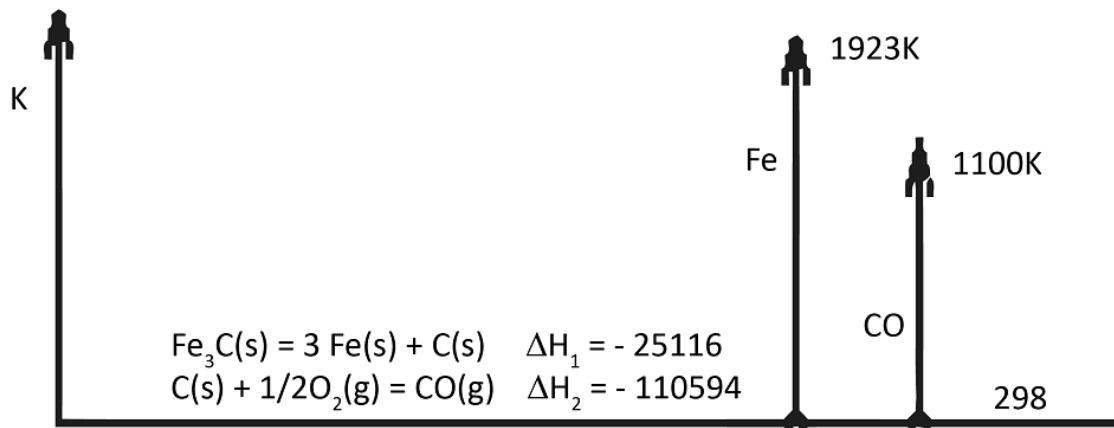
Para o caso de carregamento (injeção de cementita em pó, a 298K) considere-se, por exemplo, que 30% do ferro venha desta fonte. Então, para 1 tonelada de aço se tem 300 kg de Ferro vindos da cementita (6,688%C), isto é 321,50 kg de Fe₃C.

A esta quantidade de Fe₃C correspondem:

$$321,50 \text{ kg} \frac{1,7905 \text{ mols Fe}_3\text{C}}{0,06688} = 1,7905 \text{ kmols C}$$

$$321,50 \text{ kg} \frac{0,93312}{M_{Fe} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = 5,37149 \text{ kmols Fe}$$

Comparativamente, à injeção de sucata a 298K, esta injeção de Fe₃C implica em aportes adicionais de energia correspondentes à decomposição de cementita, formação de CO e aquecimento de CO, ver figura.



isto é, como Economia Líquida de Energia:

$$E.L.E = \{n_{Fe_3C} |\Delta H_1| + n_{CO} |\Delta H_2|\} - n_{CO} (H_{1100K}^{CO} - H_{298K}^{CO})$$

$$E.L.E = 1,7905 \times 25116 + 1,7905 \times 110594 - 1,7905 \times 24972,32$$

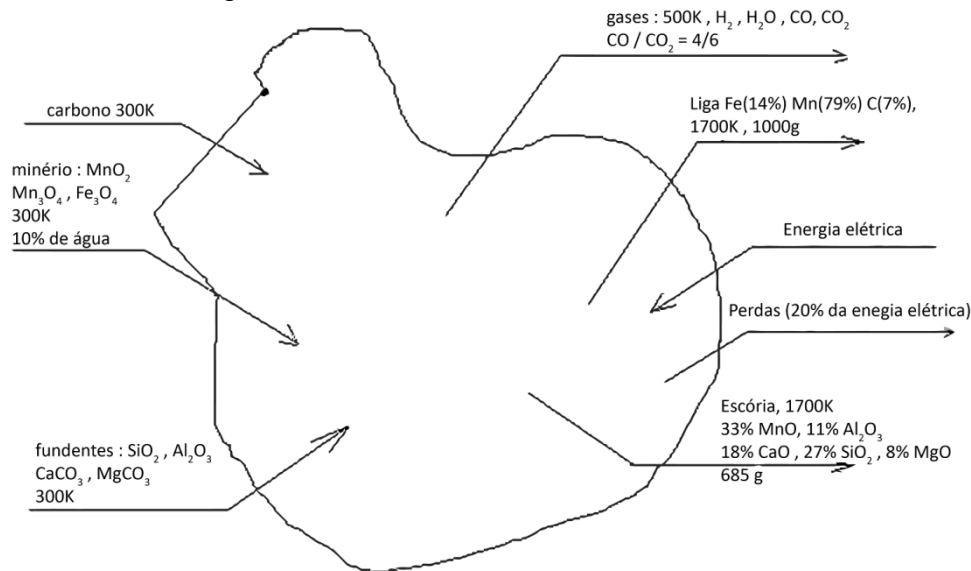
$$E.L.E = 198275,816 \equiv 55,08 \text{ kWh}$$

Os dados da figura podem ser confirmados por procedimento semelhante. Para estes cálculos deve-se observar que a variação de teor de Silício, entre gusa e aço, é da ordem de 0,5%, o que corresponde à formação de sílica; o teor de manganês varia em 0,3%, formando-se MnO.

Nesta figura as linhas identificadas pelas temperaturas 1500°C, 1400°C, 1300°C dizem respeito ao carregamento de HOT METAL (gusa líquido) enquanto aquela identificada como gusa indica PIG IRON (gusa sólido).

34) Num forno elétrico de fabricação de ferro-manganês alto carbono são identificadas as seguintes quantidades de materiais. ENTRADAS: Carbono; minério de manganês com razão molar MnO₂/Mn₃O₄ igual a 3,667; Fe₃O₄; SiO₂; Al₂O₃; CaCO₃ e MgCO₃, todos a 27 °C. O minério contém 10% de umidade. SAIDAS: Gás composto de H₂(5%) , CO e CO₂ em razão molar CO₂/CO =1,5 e H₂O, a 227 °C. Liga Ferro(14%) , Manganês(79%), Carbono(7%), a 1427 °C, 1000 g. Escória, a 1427 °C, contendo 33%MnO, 11% Al₂O₃, 18% CaO, 27 % SiO₂ e 8% MgO, 685 g.

Realize balanços de massa: de Manganês e determine a quantidade carregada de MnO_2 e Mn_3O_4 ; de Ferro e estime a quantidade de Fe_3O_4 . Estime as quantidades de Al_2O_3 , SiO_2 , $CaCO_3$ e $MgCO_3$ carregadas no forno. Observe que o aporte de água é conhecido e que apenas fração desta, α , se decompõe de acordo com a reação $H_2O = H_2 + 1/2 O_2$. Com base nesta informação e sabendo que 5% dos gases é H_2 , faça um balanço de Oxigênio referente à formação dos gases e determine os fluxos de CO e CO_2 , H_2 e H_2O . Através de um balanço de Carbono determine o consumo de Carbono. Faça um balanço de energia e estime o consumo de energia elétrica.



Entalpias em J/mol (Knacke, 1991)

	<i>C</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂O</i>	<i>Fe</i>	<i>Fe₃O₄</i>	<i>Mn</i>	<i>MnO</i>
300K	15	-110475	-393455	53	-285689(l)	46(s)	-1115198	46(s)	-382460
500K	2389	-104462	-384838	5856	-234857(g)	5489(s)	-1080729	5669(s)	-373004
1700K	28009	-64484	-319791	42996	-183853(g)	67850(l)	-826888	70302(l)	-307029
	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>CaCO₃</i>	<i>MgO</i>	<i>MgCO₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>MnO₂</i>	<i>Mn₃O₄</i>	<i>O₂</i>
300K	-1675545	-635011	-1208204	-601632	-1095657	-910774	-521953	-1385869	53
500K	-1656166	-625725	-1189005	-593070	-1077778	-900217	-509393	-1355100	6123
1700K	-1506725	-560901		-531348		-815320		-1102663	47775

Considerando 1000g de liga Fe-Mn-C, em 14% de Fe e 79% Mn, 685g de escória com 33%MnO se pode determinar as quantidades de óxidos de Manganês carregados. O balanço de Manganês é:

$$n_{MnO_2} + 3 n_{Mn_3O_4} = \frac{1000 \times 0,79(g)}{M_{Mn} \left(\frac{g}{mol}\right)} + \frac{615 \times 0,33}{M_{MnO} \left(\frac{g}{mol}\right)}$$

$$n_{MnO_2} + 3n_{Mn_3O_4} = 14,739 + 3,186$$

Isto é, as quantidades de Mn na liga e na escória correspondem a:

$$n_{MnO}^{LIGA} = 14,379 \text{ mols}$$

$$n_{MnO}^{ESC} = 3,186 \text{ mols}$$

Como a razão MnO_2/Mn_3O_4 é igual a 3,667 vem:

$$n_{MnO_2} = 9,6611 \text{ mols}$$

$$n_{Mn_3O_4} = 2,634 \text{ mols}$$

A quantidade enforada de Fe_3O_4 pode ser estimada através de balanço de massa, o qual estabelece que todo Ferro carregado se reporta à liga:

$$n_{Fe}^{LIGA} = \frac{1000 \times 0,14}{M_{Fe} \left(\frac{g}{mol}\right)} = 2,507 = 3 n_{Fe3O4}$$

Quanto às outras substâncias se nota que toda a Al_2O_3 carregada, todo SiO_2 , todo CaO (na forma de $CaCO_3$) carregado e todo MgO (na forma de $MgCO_3$) carregado se reportam a escória. Então:

$$n_{Al_2O_3}^{ESC} = \frac{685 \times 0,11(g)}{M_{Al_2O_3} \left(\frac{g}{mol}\right)} = 0,739 = n_{Al_2O_3}$$

$$n_{SiO_2}^{ESC} = \frac{685 \times 0,27(g)}{M_{SiO_2} \left(\frac{g}{mol}\right)} = 3,083 = n_{SiO_2}$$

$$n_{CaO}^{ESC} = \frac{685 \times 0,18(g)}{M_{CaO} \left(\frac{g}{mol}\right)} = 2,202 = n_{CaCO_3}$$

$$n_{MgO}^{ESC} = \frac{685 \times 0,08(g)}{M_{MgO} \left(\frac{g}{mol}\right)} = 1,37 = n_{MgCO_3}$$

A massa de minério de Manganês corresponde a soma de massas de MnO_2 e Mn_3O_4 e Fe_3O_4 , isto é:

$$M_{MINÉRIO} = n_{MnO_2} M_{MnO_2} + n_{Mn_3O_4} M_{Mn_3O_4} + n_{Fe_3O_4} M_{Fe_3O_4}$$

$$M_{MINÉRIO} = 9,6611(mol) \times 86,94 \left(\frac{g}{mol}\right) + 2,634(mol) \times 228,82 \left(\frac{g}{mol}\right) + 0,8356(mol) \times 231,15$$

$$= 1635,95 \text{ mols}$$

Como citado a massa de água é 10% da massa de minério, isto é $M_{H_2O} = 163,59 \text{ g ou } 9,088 \text{ mols}$

O balanço de Oxigênio pode ser escrito como se fosse um balanço de formação de gases, contabilizando as fontes de Oxigênio e sorvedouro de Oxigênio nos gases.

Então, em mols de Oxigênio:

Oxigênio da redução + Oxigênio carbonatos + Oxigênio da decomposição parcial da água = Oxigênio dos gases.

$$\{(n_{MnO_2} + 2 n_{Mn_3O_4} - n_{MnO}^{ESC} \times 0,5) + 2 n_{Fe_3O_4}\} + \{(n_{CaCO_3} + n_{MgCO_3})\} + \frac{1}{2} n_{H_2O}$$

$$= \left(\frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2}\right) + 0,5 (1 - \alpha) n_{H_2O}$$

$$\{9,6611 + 2 \times 2,634 - 0,5 \times 3,186 + 2 \times 0,836\} + (2,02 + 1,37) + 0,5 \times 9,088$$

$$= \frac{1}{2} n_{CO}^G + n_{CO_2}^G + 0,5(1 - \alpha) \times 9,088$$

ou

$$22,9435 = \frac{1}{2} n_{CO}^G + n_{CO_2}^G + (1 - \alpha) \times 4,544$$

São carregados 1,09 mols de H_2O , sendo que uma fração α se decompõe. Então, nos gases as quantidades de H_2 e H_2O são:

$$n_{H_2O}^G = (1 - \alpha) \times 9,088$$

$$n_{H_2}^G = \alpha \times 9,088$$

E como 5% dos gases é constituído de H_2 vem:

$$0,05 = \frac{n_{H_2}^G}{n_{CO}^G + n_{CO_2}^G + n_{H_2}^G + n_{H_2O}^G} = \frac{n_{H_2}^G}{n_{CO}^G + n_{CO_2}^G + 9,088}$$

Daí

$$n_{CO}^G + n_{CO_2}^G + 9,088 = 20 \cdot n_{H_2}^G = 20 \cdot \alpha \cdot 9,088 \quad (2)$$

Combinando a informação de que $\frac{n_{CO_2}^G}{n_{CO}^G} = 1,5$ com as equações anteriores (1) e (2), resulta $\alpha = 0,1822$

e portanto:

$$n_{H_2}^G = 9,088 \times 0,1822 = 1,656 \text{ mols}$$

$$n_{H_2O}^G = 7,432 \text{ mols}$$

$$n_{CO}^G = 9,6114$$

$$n_{CO_2}^G = 14,4172$$

O balanço de Carbono retrata que Carbono do coque, dos carbonatos se distribui entre liga e gases:

$$n_C + n_{CaCO_3} + n_{MgCO_3} = n_C^{LIGA} + n_{CO}^G + n_{CO_2}^G$$

$$n_C + 2,202 + 1,37 = \frac{1000 \times 0,07}{M_C} + 9,6114 + 14,4172$$

onde:

$$n_C^{LIGA} = \frac{1000 \times 0,07(g)}{M_C \left(\frac{g}{mol}\right)} = 5,8285 \text{ mols}$$

Portanto $n_C = 26,2851 \text{ mols}$ ou $315,68g$

O balanço de energia pode ser escrito na forma:

$$H^{entradas} = H^{saída} - Perdas$$

$$\sum(n_i H_i)^{entradas} = \sum(n_i H_i)^{saídas} + Perdas$$

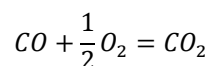
Estes dados estão sintetizados na tabela seguinte.

Entradas				Saídas			
Espécies	n_i	H_i	$n_i H_i$	Espécie	n_i	H_i	$n_i H_i$
MnO ₂	9,611	-521953	-5016490,28	Fe _(l)	2,507	67850	170099,95
Mn ₃ O ₄	2,634	-1385869	-3650378,95	Mn	14,379	70302	1010872,46
Fe ₃ O ₄	0,836	-1115198	-932305,53	C	5,8285	28009	163250,46
C	26,285	15	394,28	H ₂	1,656	5856	9697,54
SiO ₂	3,083	-910774	-2807916,24	H ₂ O	7,432	-234857	-1745457,22
Al ₂ O ₃	0,739	-1675545	-1238227,76	CO	9,6114	-104462	-1004026,07
CaCO ₃	2,202	-1208204	-2660465,21	CO ₂	14,4172	-384838	-5548286,41
MgCO ₃	1,37	-1095657	-1501050,09	SiO ₂	3,083	-815320	-2513631,56
$\sum -17806439,78$ Energia elétrica				Al ₂ O ₃	0,739	-1506725	-1113469,78
				CaO	2,202	-560901	-1235104,00
				MgO	1,37	-531348	-727946,76
				$\sum -12534001,40$			

Como especificado os valores de entalpia da carga são medidos a 300K; para os gases 500K; para escória e liga 1700K.

35) Monóxido de Carbono é queimado com ar(pré-aquecido a 773K, 10% em excesso em relação à quantidade estequiométrica). A combustão é incompleta e nos gases se nota as espécies CO, CO₂, O₂ e N₂. Determine a temperatura de chama.

Para contemplar a possibilidade de que mesmo com excesso de ar, a combustão não seja completa:



pode-se admitir que entram no reator:

1 mol de CO

0,55 mols de O₂ (10% acima da estequiometria)

e que a reação avança ξ unidades (o avanço é unitário quando 1 mol de CO reage com 1/2 mol de O₂ e forma 1 mol de CO₂). Neste caso o n° de mols de cada gás na chama é:

$$\begin{aligned}n_{CO} &= 1 - \xi \\n_{O_2} &= 0,55 - \xi/2 \\n_{CO_2} &= \xi \\n_{N_2} &= \left(\frac{79}{21}\right) \times 0,55\end{aligned}$$

E o balanço térmico sendo escrito:

Entradas:

a)Resfriamento do ar, desde 773K até 298K

$$0,55 \times 14949,69 + 2,069 \times 14426,11 = 38069,95$$

b)Formação de ξ mols de CO₂

$$\xi \times 282964$$

Saídas, compreendendo aquecimento dos gases,CO, CO₂, O₂, e N₂ até a temperatura de chama.

$$\begin{aligned}(1 - \xi) \left\{ 28,42T + 2,05 \frac{T^2}{1000} + \frac{0,46 \times 10^5}{T} - 8812 \right\} + \xi \left\{ 44,25T + \frac{4,4T^2}{1000} + \frac{8,62 \times 10^5}{T} - 16476 \right\} \\+ \left(0,55 - \frac{\xi}{2} \right) \left\{ 29,97T + \frac{2,09T^2}{1000} + \frac{1,67 \times 10^5}{T} - 9682 \right\} \\+ \left(\frac{79}{21} \right) \times 0,55 \left\{ 28,59T + \frac{1,88T^2}{1000} + \frac{0,5 \times 10^5}{T} - 8862 \right\}\end{aligned}$$

Igualando-se entradas e saídas se encontra uma equação e duas incognitas (T e ξ), que pode ser resolvida em conjunto com aquela advinda do equilíbrio químico.



$$\text{Isto é, } \Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}$$

Cada uma das pressões parciais pode ser estimada considerando a lei do gás ideal.

$$P_i = \frac{n_i}{n_T} \cdot P_T$$

Onde P_T representa a pressão total e n_T o número total de mols, isto é:

$$\begin{aligned}n_T &= n_{CO} + n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{N_2} \\n_T &= \left(1,55 + \frac{79}{21} \times 0,21 \right) - \frac{\xi}{2} = 3,619 - \xi/2\end{aligned}$$

Então:

$$\begin{aligned}-282555 + 86,86T &= -8,31 T \ln \left\{ \frac{\xi}{1 - \xi} \times \frac{1}{\left(\frac{0,55 - \frac{\xi}{2}}{3,619 - \frac{\xi}{2}} \times P_T \right)^{1/2}} \right\} \\-282555 + 86,86T &= -8,31 T \ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right) + \frac{8,31}{2} T \ln \left\{ \frac{\left((0,55 - \frac{\xi}{2}) P_T \right)}{3,619 - \frac{\xi}{2}} \right\}\end{aligned}$$

Resolvendo as equações citadas se encontra:

P_T	ξ	T
1	0,839732	2480,122
2	0,857054	2512,86

Note-se que conversão completa implica em $\xi=1$

36) Para a produção de ferro gusa em um alto-forno a carvão vegetal, tem-se as matérias-primas listadas na tabela seguinte, com suas respectivas análises químicas.

Tabela – Análises químicas das matérias-primas disponíveis para produção de gusa.

Matéria-Prima	Análise química (% em peso)						
	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	P
Sinter	58,13	5,42	1,41	6,02	0,80	0,70	0,05
Minério de Ferro	65,42	3,18	1,12	-	-	0,42	0,07
Calcário	4,03	1,31	0,19	54,35	0,20	-	-
Dolomita	1,88	2,10	0,50	31,20	23,40	-	0,04
Quartzo	0,74	94,40	3,66	-	-	-	-
Cinzas (carvão vegetal)	-	15,40	8,40	35,10	15,20	-	-

Os produtos gerados possuem as análises químicas apresentadas nas tabelas seguintes.

Tabela – Massa e Análise Química do Ferro Gusa.

Produto	Massa (kg)	Análise química (% em peso)				
		Fe	C	Si	Mn	P
Ferro Gusa	1000	94,74	4,50	0,39	0,27	0,10

Tabela – Massa e Análises Químicas da Escória e do Pó do Coletor (% em peso)

Produto	Massa (kg)	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO
Escória	200	0,50	40,80	14,30	32,50	6,50	0,34
Pó do Coletor	16	54,50	5,80	1,42	7,52	2,40	0,05

As proporções de sinter e minério de ferro na carga são fixadas em 50 % cada, e a massa das cinzas do carvão vegetal carregado é de 25 kg. Este valor deve ser pré-fixado, pois o consumo de carvão vegetal é definido pelo balanço térmico do alto-forno; entretanto, o balanço térmico só pode ser desenvolvido após o cálculo da carga.

Neste exemplo, será considerada como referência a produção de uma tonelada de ferro gusa e serão determinadas as massas das matérias-primas necessárias ao processo.

São cinco incógnitas a serem determinadas: massas de minério de ferro, sinter, calcário, dolomita e quartzo. Desta forma, para cálculo destas massas, cinco equações de balanço de massa devem ser desenvolvidas. A princípio, quaisquer cinco equações de balanço de massa seriam adequadas. Entretanto, deve-se lembrar que as análises químicas são sujeitas a erros, que normalmente são mais significativos (em termos relativos) para aqueles elementos que aparecem em menores teores. Na escolha dos balanços, é conveniente selecionar os elementos que aparecem em maiores teores, pois certamente para eles os erros de análise química serão menores. Outro fator a ser considerado é a lista de matérias-primas que estão sendo utilizadas. Observando as análises das matérias-primas contata-se, por exemplo, que o calcário está sendo utilizado para fornecer óxido de cálcio (CaO) ao processo. Assim,

um balanço de CaO (ou de Ca) torna-se uma equação a ser adotada nos cálculos. Análise similar pode ser realizada para os casos da carga metálica (minério de ferro e sinter), dolomita e do quartzo. Através desta análise, constata-se que devem ser feitos os balanços de Fe, Si e Mg. A quinta equação deve vir da exigência de que as proporções de sinter e minério de ferro sejam de 50 %. Esta restrição tem relação com a qualidade das matérias-primas. Uma parcela significativa de sinter na carga é importante para se obter elevadas produtividades no alto-forno.

Os critérios de seleção das equações a serem consideradas no cálculo da carga do alto-forno, conforme analisado acima, são absolutamente gerais e podem ser utilizados para cálculos de carga para outros reatores, ou mesmo para o próprio alto-forno, quando se emprega um conjunto de matérias-primas diferente do usado neste exemplo.

a) Balanço de massa para o ferro (Fe)

Usando o princípio de conservação de massa, tem-se:

$$n_{Fe}^{entra} = n_{Fe}^{sai}$$

ou considerando as diferentes entradas e saídas de ferro:

$$n_{Fe}^{sinter} + n_{Fe}^{min.ferro} + n_{Fe}^{calcário} + n_{Fe}^{dolomita} + n_{Fe}^{quartzo} + n_{Fe}^{cinzas} = n_{Fe}^{gusa} + n_{Fe}^{escória} + n_{Fe}^{pó}$$

Avaliando cada uma das parcelas acima, tem-se (nas expressões seguintes as massas atômicas são expressas em g/mol):

$$\begin{aligned} & 1000 MS(kg) \frac{\%Fe_{sinter}}{100} \frac{1}{M_{Fe}} + 1000 MF(kg) \frac{\%Fe_{min.ferro}}{100} \frac{1}{M_{Fe}} + 1000 MC(kg) \frac{\%Fe_{calcário}}{100} \frac{1}{M_{Fe}} \\ & + 1000 MD(kg) \frac{\%Fe_{dolomita}}{100} \frac{1}{M_{Fe}} + 1000 MQ(kg) \frac{\%Fe_{quartzo}}{100} \frac{1}{M_{Fe}} \\ & + 1000 M_{cinza}(kg) \frac{\%Fe_{cinza}}{100} \frac{1}{M_{Fe}} \\ & = 1000 MG(kg) \frac{\%Fe_{gusa}}{100} \frac{1}{M_{Fe}} + 1000 ME(kg) \frac{\%Fe_{escória}}{100} \frac{1}{M_{Fe}} \\ & + 1000 MP(kg) \frac{\%Fe_{pó}}{100} \frac{1}{M_{Fe}} \end{aligned}$$

onde:

MS = massa de sinter (kg);

MF = massa de minério de ferro (kg);

MC = massa de calcário (kg);

MD = massa de dolomita (kg);

MQ = massa de quartzo (kg);

M_{cinza} = massa de cinza (kg);

MG = massa de gusa (kg);

ME = massa de escória (kg);

MP = massa de pó do coletor (kg).

Substituindo os dados fornecidos nas tabelas tem-se:

$$10,41 MS + 11,71 MF + 0,72 MC + 0,34 MD + 0,13 MQ = 17.137,33$$

b) Balanço de massa para o silício (Si)

Seguindo a mesma metodologia adotada no balanço para o ferro, tem-se:

$$n_{Si}^{entra} = n_{Si}^{sai}$$

$$n_{Si}^{sinter} + n_{Si}^{min.ferro} + n_{Si}^{calcário} + n_{Si}^{dolomita} + n_{Si}^{quartzo} + n_{Si}^{cinzas} = n_{Si}^{gusa} + n_{Si}^{escória} + n_{Si}^{pó}$$

$$\begin{aligned}
& 1000 MS(kg) \frac{\%SiO_2_{sinter}}{100} \frac{1}{M_{SiO_2}} + 1000 MF(kg) \frac{\%SiO_2_{min.ferro}}{100} \frac{1}{M_{SiO_2}} \\
& + 1000 MC(kg) \frac{\%SiO_2_{calcário}}{100} \frac{1}{M_{SiO_2}} + 1000 MD(kg) \frac{\%SiO_2_{dolomita}}{100} \frac{1}{M_{SiO_2}} \\
& + 1000 MQ(kg) \frac{\%SiO_2_{quartzo}}{100} \frac{1}{M_{SiO_2}} + 1000 M_{cinza}(kg) \frac{\%SiO_2_{cinza}}{100} \frac{1}{M_{SiO_2}} \\
& = 1000 MG(kg) \frac{\%Si_{gusa}}{100} \frac{1}{M_{Si}} + 1000 ME(kg) \frac{\%SiO_2_{escória}}{100} \frac{1}{M_{SiO_2}} \\
& + 1000 MP(kg) \frac{\%SiO_2_{pó}}{100} \frac{1}{M_{SiO_2}}
\end{aligned}$$

Em todas as parcelas acima, exceto na relativa ao número de mols de Si no ferro gusa, foi calculado o número de mols de SiO₂ contido no material. Esse número é igual ao número de mols de Si, pois cada mol de SiO₂ contém 1 mol de Si.

Substituindo valores das tabelas anteriores na equação acima, obtém-se:

$$0,90 MS + 0,53 MF + 0,22 MC + 0,35 MD + 15,71 MQ = 1.448,18$$

c) Balanço de massa para o Ca.

Realizando a mesma sequência de cálculos dos balanços anteriores, tem-se:

$$n_{Ca}^{sinter} + n_{Ca}^{min.ferro} + n_{Ca}^{calcário} + n_{Ca}^{dolomita} + n_{Ca}^{quartzo} + n_{Ca}^{cinzas} = n_{Ca}^{gusa} + n_{Ca}^{escória} + n_{Ca}^{pó}$$

$$\begin{aligned}
& 1000 MS(kg) \frac{\%CaO_{sinter}}{100} \frac{1}{M_{CaO}} + 1000 MF(kg) \frac{\%CaO_{min.ferro}}{100} \frac{1}{M_{CaO}} \\
& + 1000 MC(kg) \frac{\%CaO_{calcário}}{100} \frac{1}{M_{CaO}} + 1000 MD(kg) \frac{\%CaO_{dolomita}}{100} \frac{1}{M_{CaO}} \\
& + 1000 MQ(kg) \frac{\%CaO_{quartzo}}{100} \frac{1}{M_{CaO}} + 1000 M_{cinza}(kg) \frac{\%CaO_{cinza}}{100} \frac{1}{M_{CaO}} \\
& = 1000 MG(kg) \frac{\%Ca_{gusa}}{100} \frac{1}{M_{Ca}} + 1000 ME(kg) \frac{\%CaO_{escória}}{100} \frac{1}{M_{CaO}} \\
& + 1000 MP(kg) \frac{\%CaO_{pó}}{100} \frac{1}{M_{CaO}}
\end{aligned}$$

Substituindo valores das tabelas anteriores na equação acima, tem-se:

$$1,07 MS + 0,0 MF + 9,69 MC + 5,56 MD + 0,0 MQ + = 1024,04$$

d) Balanço de massa para o Mg

Adotando o mesmo procedimento dos balanços anteriores, tem-se:

$$n_{Mg}^{sinter} + n_{Mg}^{min.ferro} + n_{Mg}^{calcário} + n_{Mg}^{dolomita} + n_{Mg}^{quartzo} + n_{Mg}^{cinzas} = n_{Mg}^{gusa} + n_{Mg}^{escória} + n_{Mg}^{pó}$$

$$\begin{aligned}
& 1000 MS(kg) \frac{\%MgO_{sinter}}{100} \frac{1}{M_{MgO}} + 1000 MF(kg) \frac{\%MgO_{min.ferro}}{100} \frac{1}{M_{MgO}} \\
& + 1000 MC(kg) \frac{\%MgO_{calcário}}{100} \frac{1}{M_{MgO}} + 1000 MD(kg) \frac{\%MgO_{dolomita}}{100} \frac{1}{M_{MgO}} \\
& + 1000 MQ(kg) \frac{\%MgO_{quartzo}}{100} \frac{1}{M_{MgO}} + 1000 M_{cinza}(kg) \frac{\%MgO_{cinza}}{100} \frac{1}{M_{MgO}} \\
& = 1000 MG(kg) \frac{\%Mg_{gusa}}{100} \frac{1}{M_{Mg}} + 1000 ME(kg) \frac{\%MgO_{escória}}{100} \frac{1}{M_{MgO}} \\
& + 1000 MP(kg) \frac{\%MgO_{pó}}{100} \frac{1}{M_{MgO}}
\end{aligned}$$

Expressando as diferentes parcelas em função das massas dos diferentes materiais e teores, obtém-se:

$$0,20 MS + 0,0 MF + 0,05 MC + 5,8 MD + 0,0 MQ = 237,70$$

e) Relação entre as massas de sinter e minério de ferro, $MS/MF = 1$

A relação especificada pode ser colocada na seguinte forma:

$$1,0 MS - 1,0 MF + 0,0 MC + 0,0 MD + 0,0 MQ = 0$$

As equações desenvolvidas formam um sistema de cinco equações lineares, com cinco incógnitas:

$$\begin{aligned}
10,41 MS + 11,71 MF + 0,72 MC + 0,34 MD + 0,13 MQ &= 17.137,33 \\
0,90 MS + 0,53 MF + 0,22 MC + 0,35 MD + 15,71 MQ &= 1.448,18 \\
1,07 MS + 0,0 MF + 9,69 MC + 5,56 MD + 0,0 MQ &= 1.024,04 \\
0,20 MS + 0,0 MF + 0,05 MC + 5,8 MD + 0,0 MQ &= 237,70 \\
1,0 MS - 1,0 MF + 0,0 MC + 0,0 MD + 0,0 MQ &= 0
\end{aligned}$$

Este sistema pode ser resolvido utilizando inversão de matrizes. Em notação matricial, o sistema de equações

$$\|A\| \|M\| = \|B\|$$

onde:

A = matriz dos termos independentes;

M = vetor das massas das matérias-primas (incógnitas);

B = vetor dos termos independentes.

Os valores das massas das matérias-primas podem ser determinados multiplicando a inversa da matriz dos coeficientes pelo vetor dos termos independentes, como indicado a seguir:

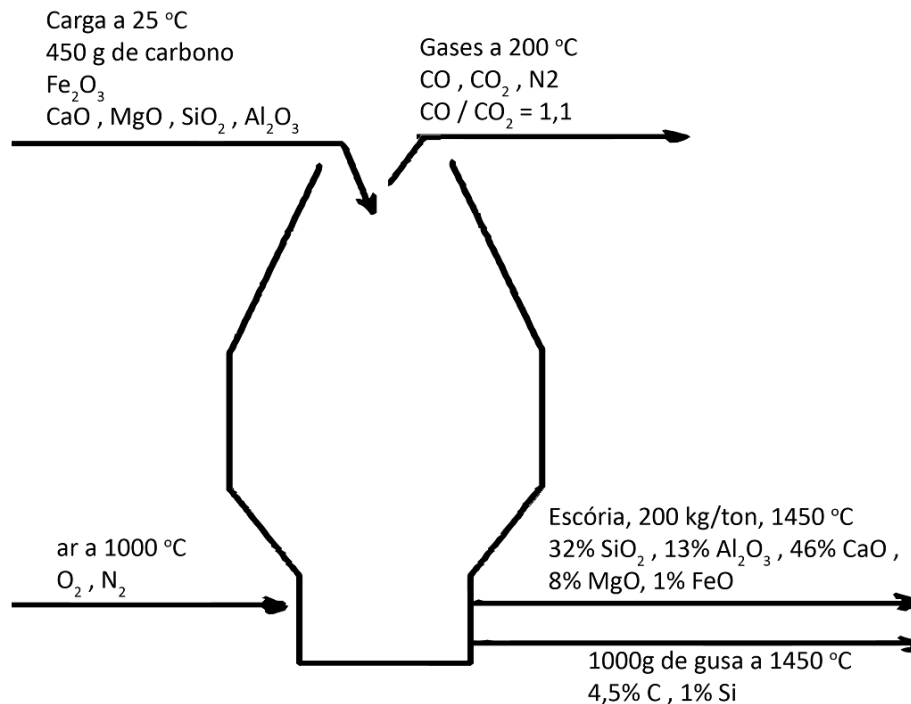
$$\|M\| = \|A\|^{-1} \|B\|$$

Essas operações podem ser facilmente realizadas com auxílio de uma planilha eletrônica. Como resultado se encontra

.Matriz dos coeficientes					Termos independentes
10,41	11,71	0,72	0,34	0,13	17137,33
0,9	0,53	0,22	0,35	15,71	1448,18
1,07	0	9,69	5,56	0	1024,04
0,2	0	0,05	5,8	0	237,7
1	-1	0	0	0	0

Matriz inversa						Solução (kg)
0,04539	-0,00038	-0,00337	0,00059	0,531315	Sinter	774,0078
0,04539	-0,00038	-0,00337	0,00059	-0,46868	Minério de Ferro	774,0078
-0,00413	3,42E-05	0,104019	-0,09947	-0,0484	Calcário	12,07038
-0,00153	1,27E-05	-0,00078	0,173251	-0,0179	Dolomita	14,188,78
-0,00404	0,063687	-0,00113	-0,00252	-0,01355	Quartzo	21,24298

37) Considere, de acordo com a figura seguinte, um balanço de massa simplificado referente à produção de 1000 g de ferro gusa em um alto-forno. Estime as perdas térmicas da operação.



Designando por n_i o número de mols de uma dada espécie i , pode ser escrita uma série de balanços de massa para elementos. Por exemplo, para o Ferro(mols):

$$2 n_{Fe2O3} = \frac{MG \%Fe}{100 M_{Fe}} + \frac{ME \%FeO}{100 M_{FeO}}$$

Onde: n_{Fe2O3} representa o número de mols de hematita que entra no reator; MG a massa de gusa; ME a massa de escória; %Fe a percentagem de ferro no gusa; %FeO a percentagem de FeO na escória; M_{Fe} a massa atômica de ferro; M_{FeO} a fórmula grama de FeO. Com os dados expostos na figura se encontra $n_{Fe2O3} = 8,474$ mols; também que o número de mols de ferro no gusa é $n_{Fe}^{gusa} = \frac{MG \%Fe}{100 M_{Fe}} = 16,92$, enquanto o número de mols de FeO na escória $n_{FeO}^{escória} = \frac{ME \%FeO}{100 M_{FeO}} = 0,0278$

O balanço de Carbono(mols) se escreve como

$$n_C = \frac{450}{12,01} = n_{CO} + n_{CO2} + \frac{MG \%C}{100 M_C}$$

Onde: n_C representa o número de mols de carbono que entra no reator; n_{CO} o número de mols de CO que sai nos gases; n_{CO2} o número de mols de CO_2 que sai nos gases; MG a massa de gusa; %C a percentagem de carbono no gusa no gusa; M_C a massa atômica de carbono. Levando em consideração os dados da figura, e que a razão volumétrica dos gases no topo é tal que $n_{CO}/n_{CO2} = 1,1$ se encontra

$n_{CO_2} = 16,058$ e $n_{CO} = 17,664$. O número de mols de carbono no gusa pode ser facilmente calculado como $n_C^{gusa} = \frac{MG \%C}{100 M_C} = 3,747$.

Os balanços de CaO, Al_2O_3 , MgO são simples, desde que estas espécies não reagem, de modo que se tem

$$n_{CaO} = \frac{ME \%CaO}{100 M_{CaO}} = 1,643$$

Onde n_{CaO} representa o número de mols de CaO que entra no reator; ME a massa de escória; %CaO a percentagem de CaO na escória; M_{CaO} a fórmula grama de CaO. De modo análogo,

$$n_{Al_2O_3} = \frac{ME \%Al_2O_3}{100 M_{Al_2O_3}} = 0,255$$

$$n_{MgO} = \frac{ME \%MgO}{100 M_{MgO}} = 0,397$$

Por outro lado a conservação de Silício(mols) impõe que

$$n_{SiO_2} = \frac{MG \%Si}{100 M_{Si}} + \frac{ME \%SiO_2}{100 M_{SiO_2}} = 1,422$$

Onde: n_{SiO_2} representa o número de mols de sílica que entra no reator; MG a massa de gusa; ME a massa de escória; %Si a percentagem de silício no gusa; %SiO₂ a percentagem de sílica na escória; M_{Si} a massa atômica de silício; M_{SiO_2} a fórmula grama de sílica. Com os dados expostos na figura se encontra $n_{SiO_2} = 1,422$. Naturalmente o número de mols de silício contido no gusa vale $n_{Si}^{gusa} = \frac{MG \%Si}{100 M_{Si}} = 0,357$, enquanto o número de mols de sílica na escória é

$$n_{SiO_2}^{escória} = \frac{ME \%SiO_2}{100 M_{SiO_2}} = 1,065 =$$

Finalmente, o balanço de Oxigênio(mols) é:

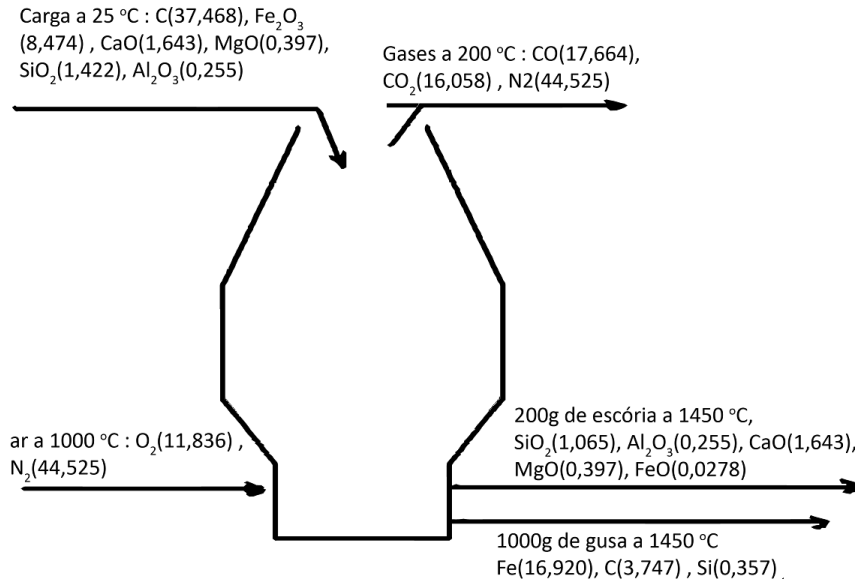
$$\begin{aligned} & 3/2 n_{Fe_2O_3} + n_{SiO_2} + \{1/2 n_{MgO} + 1/2 n_{CaO} + 3/2 n_{Al_2O_3}\} + n_{O_2}^{ar} \\ & = n_{SiO_2}^{escória} + 1/2 n_{FeO}^{escória} + \{1/2 n_{MgO} + 1/2 n_{CaO} + 3/2 n_{Al_2O_3}\} + 1/2 n_{CO} \\ & + n_{CO_2} \end{aligned}$$

Deve-se notar que a somatória de termos entre chaves no primeiro membro representa um aporte de oxigênio através dos óxidos MgO, CaO e Al_2O_3 , enquanto a somatória entre chaves no segundo membro representa saída de oxigênio através dos óxidos mencionados, na escória; estas quantidades são iguais pois se considera que estes óxidos não reagem. Com esta consideração, o balanço corresponde àquele de formação dos gases que contém oxigênio, isto é,

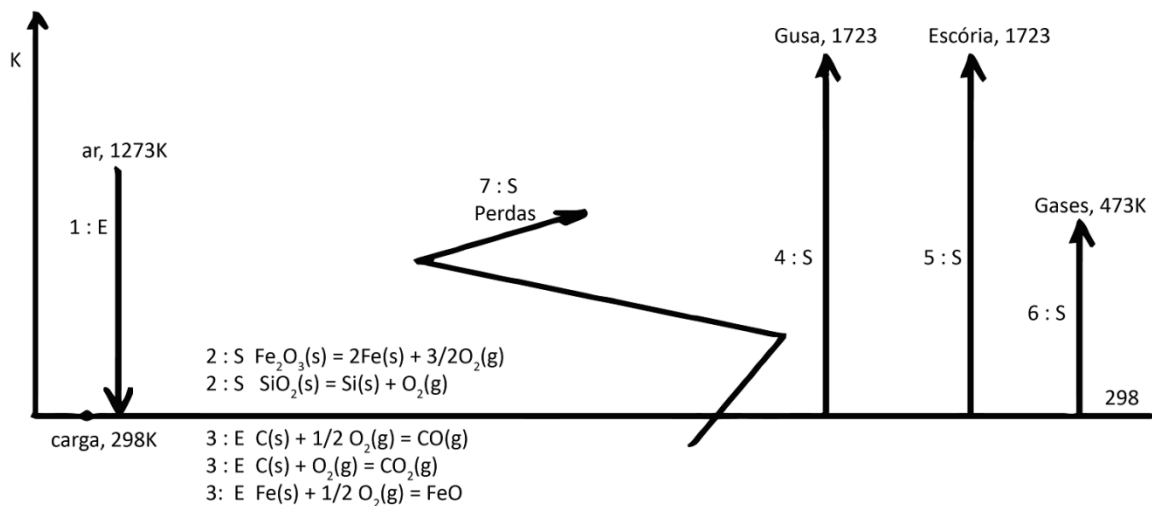
$$3/2 n_{Fe_2O_3} + n_{SiO_2} + n_{O_2}^{ar} = n_{SiO_2}^{escória} + 1/2 n_{FeO}^{escória} + 1/2 n_{CO} + n_{CO_2}$$

o que permite estimar o influxo de oxigênio no ar soprado como $n_{O_2}^{ar} = 11,8359$. Se o ar seco contém 21% de oxigênio, então a entrada de nitrogênio chega a $n_{N_2}^{ar} = 44,525$ mols.

A figura anterior pode então ser retrazada, na forma da figura seguinte, explicitando-se os números de mols entre parênteses.



É possível então estabelecer um caminho imaginário de produção de gusa, tal como o esquematizado na figura seguinte. Neste as várias etapas estão numeradas e identificadas como entrada (E) ou saída (S). De acordo com este caminho os componentes do ar são resfriados até a temperatura de referência (cedendo energia ao volume de controle; entrada de energia); toda a hematita e parte da sílica são decompostas aos respectivos metais e oxigênio (estas reações são endotérmicas, retiram energia do volume de controle; saída de energia); porção do ferro é oxidado a FeO, forma-se o monóxido e o dióxido de carbono que vão aos gases (reações exotérmicas, liberam energia ao volume de controle; entrada de energia); os componentes dos gases, gusa e escória são aquecidos até as respectivas temperaturas de saída (retirando energia do volume de controle; saída de energia); o excesso de energia se perde ao meio ambiente.

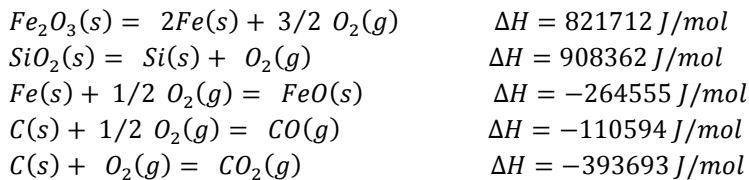


Os valores dos coeficientes A, B, C e D, que permitem o cálculo de “calor de aquecimento”, de acordo com a equação $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$ Joules/mol são mostrados na tabela.

Tabela: Coeficientes para cálculo de calor de aquecimento, Geiger(1993)

Substância	EF	A	B	C	D
O ₂	G	29,97	2,09	1,67	-9682
N ₂	G	28,59	1,88	0,50	8862
CO	G	28,42	2,05	0,46	-8812
CO ₂	G	44,25	4,40	8,62	-16476
C	Grafite	16,87	2,39	8,54	-8104
Fe	L	40,90	0,84	0,00	-2805
Si	L	25,53	0,00	0,00	43534
CaO	S	48,85	2,26	6,53	-16957
MgO	S	42,61	3,64	6,20	-15107
SiO ₂	S	60,32	4,06	0,00	-18649
Al ₂ O ₃	S	115,07	5,90	35,08	-46599
FeO	L	68,23	0,00	0,00	-5023

Os valores de entalpia para as reações citadas, a 298 K, são



De posse destes valores, o balanço de energia se resume ao mostrado na tabela seguinte.

Deve-se notar, no entanto, que o caminho proposto não representa um esquema perfeito, segundo o qual os insumos são transformados em gases, gusa e escória. Por exemplo a etapa 6 contabiliza os valores de entalpia de aquecimento do CO puro, do CO₂ puro e do N₂ puro; estes gases não saem puros do reator, em fluxos separados; saem em conjunto como parte de uma fase gasosa. Então o caminho proposto precisa prever a formação da solução gasosa, figura seguinte. Se nas condições citadas os gases podem ser considerados ideais então a variação de entalpia adicional é nula; por consequência não se incorreria em erro.

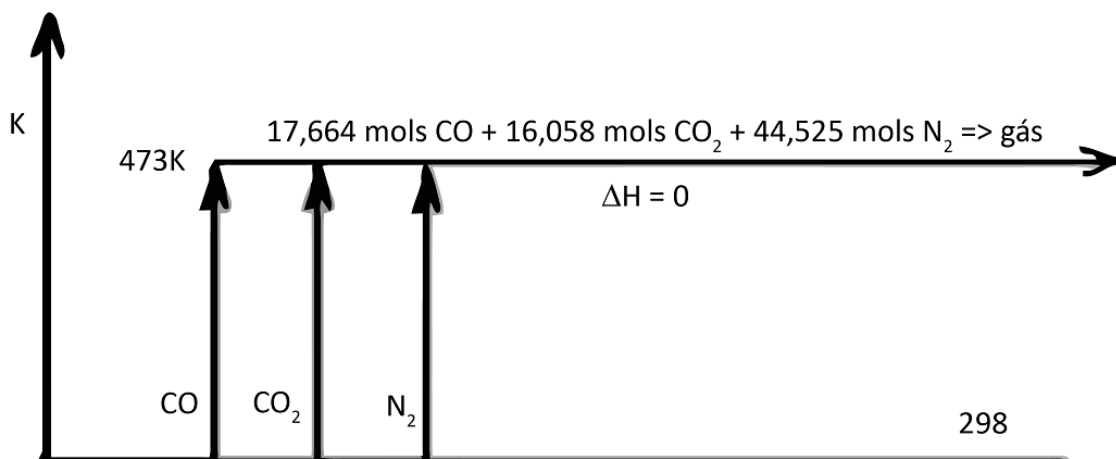
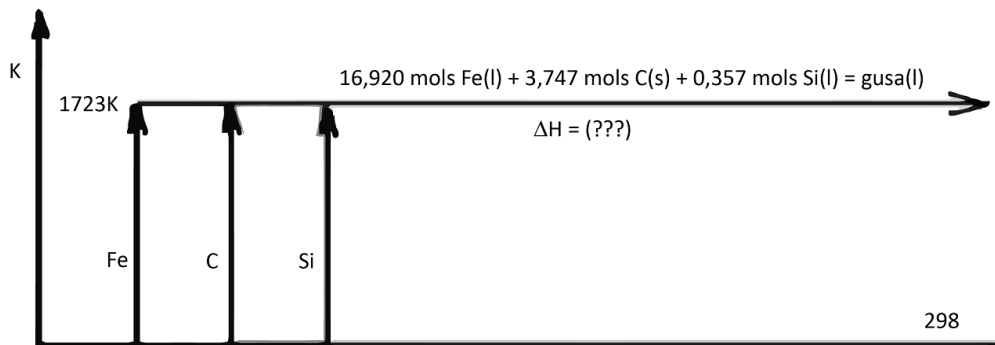


Tabela: Resumo do balanço de energia para fabricação de gusa em Alto-forno.

Balanço de energia, em Joules ; TR = 298 K			
ENTRADAS			
SAÍDAS			
1	Calor de aquecimento do ar	2	Reações endotérmicas
$O_2: n_{O_2}^{ar} (H_{1273} - H_{298})^{O_2} = 11,836 (H_{1273} - H_{298})^{O_2}$ $N_2: n_{N_2}^{ar} (H_{1273} - H_{298})^{N_2} = 44,525 (H_{1273} - H_{298})^{N_2}$		$Fe_2O_3(s) = 2Fe(s) + 3/2 O_2(g)$ $SiO_2(s) = Si(s) + O_2(g)$ $n_{Fe_2O_3} \times 821712 = 8,474 \times 821712$ $n_{Si}^{gusa} \times 908362 = 0,357 \times 908362$	
3	Reações exotérmicas	4	Calor de aquecimento do gusa
$Fe(s) + 1/2 O_2(g) = FeO(s)$ $C(s) + 1/2 O_2(g) = CO(g)$ $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ $n_{FeO}^{escória} \times 264555 = 0,0278 \times 264555$ $n_{CO} \times 110594 = 17,664 \times 110594$ $n_{CO_2} \times 393693 = 16,058 \times 393693$		$Fe: n_{Fe}^{gusa} (H_{1723} - H_{298})^{Fe} =$ $16,92 (H_{1723} - H_{298})^{Fe}$ $C: n_C^{gusa} (H_{1723} - H_{298})^C =$ $3,747 (H_{1723} - H_{298})^C$ $Si: n_{Si}^{gusa} (H_{1723} - H_{298})^{Si} =$ $0,357 (H_{1723} - H_{298})^{Si}$	
		5	Calor de aquecimento da escória
		$FeO: n_{FeO} (H_{1723} - H_{298})^{FeO} =$ $0,0278 (H_{1723} - H_{298})^{FeO}$ $CaO: n_{CaO} (H_{1723} - H_{298})^{CaO} =$ $1,643 (H_{1723} - H_{298})^{CaO}$ $SiO_2: n_{SiO_2}^{escória} (H_{1723} - H_{298})^{SiO_2} =$ $1,065 (H_{1723} - H_{298})^{SiO_2}$ $Al_2O_3: n_{Al_2O_3} (H_{1723} - H_{298})^{Al_2O_3} =$ $0,255 (H_{1723} - H_{298})^{Al_2O_3}$ $MgO: n_{MgO} (H_{1723} - H_{298})^{MgO} =$ $0,397 (H_{1723} - H_{298})^{MgO}$	
		6	Calor de aquecimento dos gases
		$N_2: n_{N_2}^{ar} (H_{473} - H_{298})^{N_2} = 44,525 (H_{473} - H_{298})^{N_2}$ $CO: n_{CO} (H_{473} - H_{298})^{CO} = 17,664 (H_{473} - H_{298})^{CO}$ $CO_2: n_{CO_2} (H_{473} - H_{298})^{CO_2} = 16,058 (H_{473} - H_{298})^{CO_2}$	
		7	Perdas

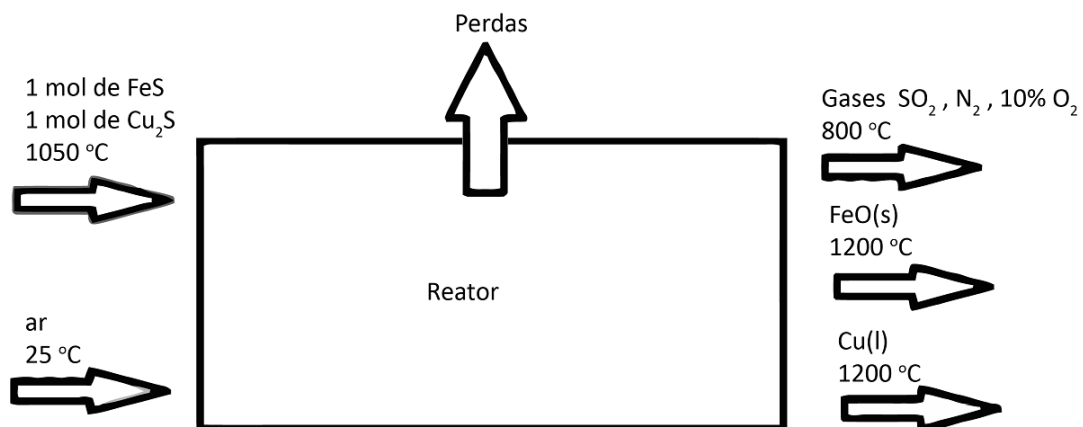
Os mesmos argumentos podem ser levantados quanto aos termos citados nas etapas 4 e 5. A etapa 4 considera a variação de entalpia dos elementos constituintes do gusa, puros: Fe até o estado líquido, C na forma de grafite e Si até o estado líquido. Como antes, estes elementos saem do reator como integrantes de uma solução. Portanto, o caminho imaginário precisa prever a formação da mesma, ver

figura a seguir. Neste caso sabe-se que a variação de entalpia de formação da solução gusa não é nula e a desconsideração deste detalhe leva a erros no balanço térmico (neste exemplo os erros estariam embutidos no valor de perdas). Também não considerar uma etapa de formação da solução escória produz erros.



38) A ustulação de minério sulfetado de cobre e ferro, através da passagem de ar seco, permite a obtenção de cobre líquido, de escória sólida de FeO a 1200°C e gases efluentes (SO₂, N₂ e 10% de O₂) a 800°C. O minério sulfetado entra no reator metalúrgico a 1050°C, e o ar soprado a 25°C. Pedese calcular a quantidade de ar soprado, e as perdas térmicas.

A figura seguinte exhibe as entradas e saídas de materiais em regime estacionário – reagentes e produtos às suas respectivas temperaturas.



a) Balanço de enxofre (a quantidade de enxofre que entra no reator é igual à quantidade de enxofre que escapa do reator)

$$1 \text{ mol de FeS} + 1 \text{ mol de Cu}_2\text{S} = \text{mols de SO}_2$$

$$n_{FeS} + n_{Cu_2S} = n_{SO_2} = 2$$

b) Balanço de ferro (a quantidade de ferro que entra no reator é igual à quantidade de ferro que sai do reator)

$$1 \text{ mol de FeS} = 1 \text{ mol de FeO}$$

$$n_{FeS} = n_{FeO} = 1$$

c) Sejam n_{O_2} e n_{N_2} os números de mols de oxigênio e nitrogênio contidos no ar soprado no reator. Admitindo o ar soprado sem oxigênio em excesso, tem-se que:

$$n_{O_2} = n_{N_2} \frac{21}{79}$$

O processo ocorre de modo que todo o nitrogênio contido no ar soprado escapa pelos gases que saem do reator. Parte do oxigênio do ar soprado oxida todo o ferro e o enxofre da carga e o restante, cerca de 10% escapa nos gases a 800°C. Deste modo, o balanço de oxigênio (quantidade de oxigênio que entra no reator = a quantidade de oxigênio que sai do reator), permite escrever:

$$n_{O_2} = n_{O_2}^{gás} + \frac{n_{FeO}}{2} + n_{SO_2}$$

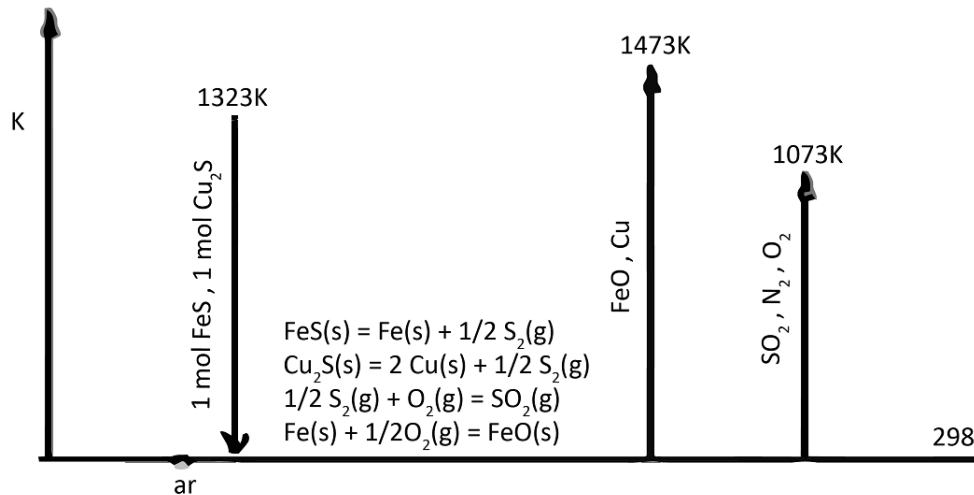
Então, o número de mols de oxigênio em excesso, o qual escapa nos gases efluentes do reator, vale.

$$n_{O_2}^{gás} = n_{O_2} - \frac{n_{FeO}}{2} - n_{SO_2} = n_{O_2} - \frac{1}{2} - 2 = n_{O_2} - 5/2$$

Com isto, considerando-se que o gás que sai do reator contém 10% de oxigênio, resulta que:

$$10\% = \frac{n_{O_2}^{gás} \times 100}{n_{O_2}^{gás} + n_{SO_2} + n_{N_2}} \qquad 10\% = \frac{(n_{O_2} - \frac{5}{2}) \times 100}{(n_{O_2} - \frac{5}{2}) + \frac{79}{21} n_{O_2} + 2}$$

A equação precedente explicita o número de mols de oxigênio no ar soprado para ustulação dos sulfetos de cobre e ferro, a partir do qual as perdas podem ser estimadas. Um caminho imaginário poderia ser tal com mostrado na figura seguinte

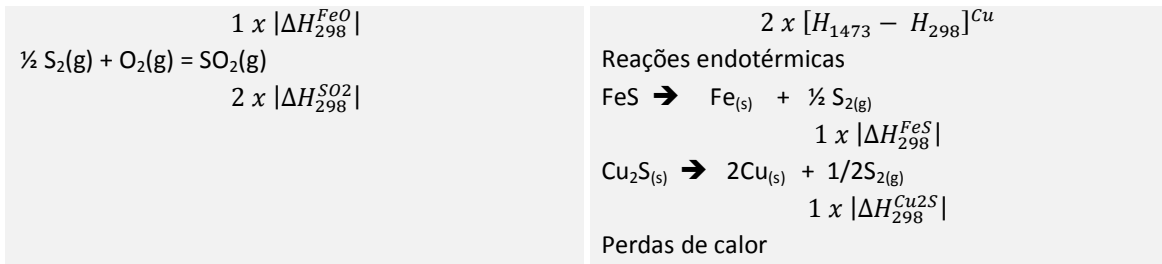


A tabela seguinte resume o balanço de energia correspondente. Para o cálculo de calor de aquecimento podem ser utilizadas equações do tipo (Geiger, 1993)

$$H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D \text{ Joules/mol}$$

Tabela : Balanço de energia para refino de sulfetos a cobre

Entrada de energia (J)	Saída de energia (J)
Calor de aquecimento do ar = zero	Calor de aquecimento dos gases
Calor de aquecimento da mate de cobre e ferro:	$n_{O_2}^{gás} \times [H_{1073} - H_{298}]^{O_2}$
$1 \times [H_{1323} - H_{298}]^{FeS}$	$n_{N_2}^{gás} \times [H_{1073} - H_{298}]^{N_2}$
$1 \times [H_{1323} - H_{298}]^{Cu_2S}$	$2 \times [H_{1073} - H_{298}]^{SO_2}$
Calor liberado pelas reações exotérmicas	Calor de aquecimento do FeO
$Fe(s) + \frac{1}{2} O_{2(g)} = FeO(s)$	$1 \times [H_{1473} - H_{298}]^{FeO}$
	Calor de aquecimento do cobre líquido



39) Certo minério de cobre é tratado em forno flash de modo a produzir mate, escória e gases. A partir dos dados seguintes:

Entradas:

1000g de minério sulfetado contendo 70% em peso de $CuFeS_2$; 20% de FeS_2 , 10% de SiO_2 , a 25°C.

Ar, previamente enriquecido em oxigênio, com composição 40% em volume de oxigênio e 60% de nitrogênio, a 600°C;

Saídas:

“Mate”, solução entre Cu_2S e FeS com razão molar $Cu_2S / FeS = 1,05$, à 1200°C;

Escória de FeO e SiO_2 , à 1250°C;

Gases: N_2 , SO_2 e SO_3 , com razão molar $SO_2/SO_3 = 9$ à 1300°C.

Pede-se:

i- o número de mols de $CuFeS_2$, FeS_2 e de SiO_2 carregados; ii- o balanço de massa de cobre, de modo a se determinar os números de mols de Cu_2S e FeS na “mate”; iii- o balanço de massa de ferro e o número de mols de FeO na escória; iv- o balanço de massa de enxofre e o número de mols de SO_2 e SO_3 nos gases que escapam do reator metalúrgico; v- o balanço de oxigênio e a quantidade de ar necessária para a ustulação do minério sulfetado; vi- o balanço de energia e as perdas térmicas do processo, considerando:

Composto	Cu_2S	FeS	FeO	SO_2	SO_3	$CuFeS_2$	FeS_2
$\Delta H_{f,298} (J/mol)$	-79534	-100464	-264555	-296955	-395912	190463	-17163

A figura seguinte representa esquematicamente o processo de ustulação do minério sulfetado de cobre.



O balanço de massa do processo de conversão do minério sulfetado em mate, escória e gases pode ser resumido como:

a) número de mols de minério sulfetado de cobre e ferro, sulfeto de ferro e de sílica que entra no reator:

$$n_{CuFeS_2}^o = \frac{1000 \times 0,70}{63,5 + 56 + 2 \times 32} = 3,815$$

$$n_{FeS_2}^o = \frac{1000 \times 0,20}{56 + 2 \times 32} = 1,666$$

$$n_{SiO_2}^o = \frac{1000 \times 0,10}{28 + 32} = 1,666$$

b) número de mols de sulfetos de cobre e de ferro na "mate"

$$n_{CuFeS_2}^o = 2 n_{Cu_2S}; \quad \text{o que resulta em } n_{Cu_2S} = 3,815/2 = 1,907$$

Como, $n_{Cu_2S} / n_{FeS} = 1,05$ resulta que $n_{FeS} = 1,817$

c) número de mols de FeO da escória

$$n_{CuFeS_2}^o + n_{FeS_2}^o = n_{FeO} + n_{FeS}$$

$$3,815 + 1,666 = n_{FeO} + 1,817$$

Donde resulta que:

$$n_{FeO} = 3,664$$

d) Número de mols de óxidos de enxofre nos gases

$$2 n_{CuFeS_2}^o + 2 n_{FeS_2}^o = n_{Cu_2S} + n_{FeS} + n_{SO_2} + n_{SO_3}$$

$$2 \times 3,815 + 2 \times 1,666 = 1,907 + 1,817 + n_{SO_2} + n_{SO_3}$$

$$n_{SO_2} + n_{SO_3} = 7,266$$

Como $n_{SO_2} / n_{SO_3} = 9$ se extrai que $n_{SO_2} = 6,503$ e $n_{SO_3} = 0,723$

e) número de mols de nitrogênio e de oxigênio (ar soprado)

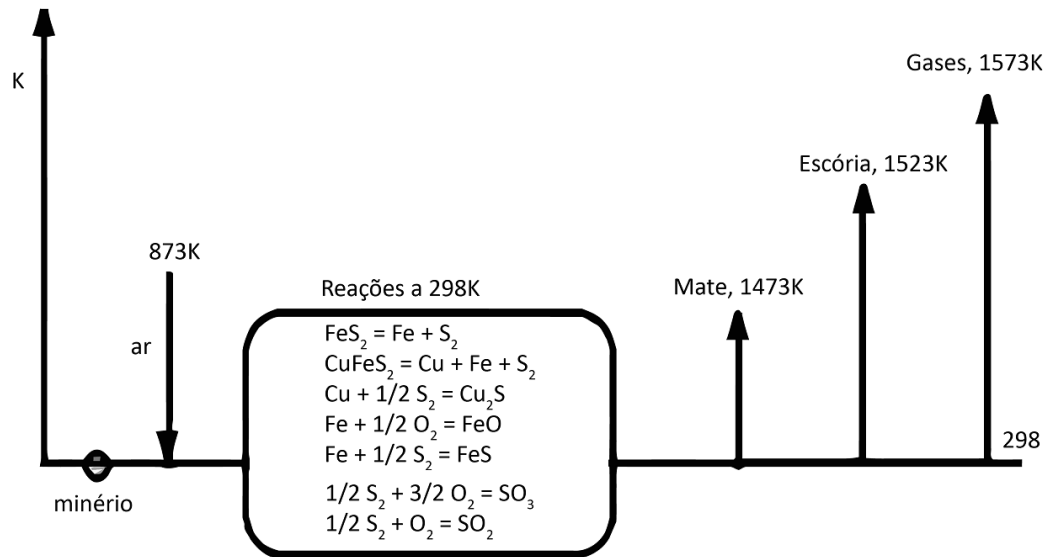
$$n_{O_2}^{ar} + n_{SiO_2} = n_{SiO_2} + n_{SO_2} + 3/2 n_{SO_3} + 1/2 n_{FeO}$$

$$n_{O_2}^{ar} = 6,503 + 3/2 \times 0,723 + 1/2 \times 3,664 = 9,420$$

sendo que o número de mols de nitrogênio no ar enriquecido pode ser expresso como:

$$n_{N_2}^{ar} = \frac{60}{40} \times 9,420 = 14,130$$

A figura que se segue mostra esquematicamente o caminho imaginário concebido para o balanço de energia do processo de ustulação.



A tabela seguinte resume os termos de entradas e saídas de energia no processo metalúrgico idealizado. Valores de entalpia de aquecimento podem ser calculados utilizando equações como: $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$ Joules/mol, ver Geiger (1993), Kelley(1960).

Tabela: Balanço de energia para refino de mate

Entrada de energia (J) (TR = 298K)	Saída de energia (J)
Calor de aquecimento	Calor de aquecimento
Carga sólida	Mate:
CuFeS ₂ = zero	Cu ₂ S: 1,907 [H ₁₄₇₃ - H ₂₉₈] ^{Cu2S}
FeS = zero	FeS: 1,817 [H ₁₄₇₃ - H ₂₉₈] ^{FeS}
SiO ₂ = zero	Escória
Ar	FeO : 3,664 [H ₁₅₂₃ - H ₂₉₈] ^{FeO}
Oxigênio = 9,42 [H ₈₇₃ - H ₂₉₈] ^{O2}	SiO ₂ : 1,666 [H ₁₅₂₃ - H ₂₉₈] ^{SiO2}
Nitrogênio = 14,130 [H ₈₇₃ - H ₂₉₈] ^{N2}	Gases:
Reações exotérmicas	SO ₂ : 6,503 [H ₁₅₇₃ - H ₂₉₈] ^{SO2}
2Cu + ½ S ₂ = Cu ₂ S ΔH = -79534 J	SO ₃ : 0,723 [H ₁₅₇₃ - H ₂₉₈] ^{SO3}
1,9070 x 79534	N ₂ : 14,130 [H ₁₅₇₃ - H ₂₉₈] ^{N2}
Fe + ½ O ₂ = FeO ΔH = -264555 J	Reações endotérmicas
3,664 x 264555	FeS ₂ = Fe + S ₂ ΔH = 171626 J
Fe + ½ S ₂ = FeS ΔH = -100464 J	1,666 x 171626
1,817 x 100464	CuFeS ₂ → Cu + Fe + S ₂ ΔH = 190463 J
½ S ₂ + O ₂ = SO ₂ ΔH = -296955 J	3,815 x 190463
6,503 x 296955	Perdas térmicas
½ S ₂ + 3/2 O ₂ = SO ₃ ΔH = -395912 J	
0,723 x 395912	

40) A análise de um processo de produção de liga ferrosa permitiu a identificação das quantidades explicitadas na tabela:

Tabela: Quantidades de matéria em um processo de produção de liga Fe-C-Si

Entradas	Saídas
<ul style="list-style-type: none"> • Fe₂O₃ a 25°C • 400 g de carbono a 25°C • SiO₂ a 25°C • Ar (21% O₂ e 79% de N₂ a 1000°C) 	<ul style="list-style-type: none"> • 1000g de liga contendo 94% em peso de Fe, 5% de C e 1% de Si a 1500°C • Gases contendo CO, CO₂ e N₂, com razão CO/CO₂ = 1, a 100°C

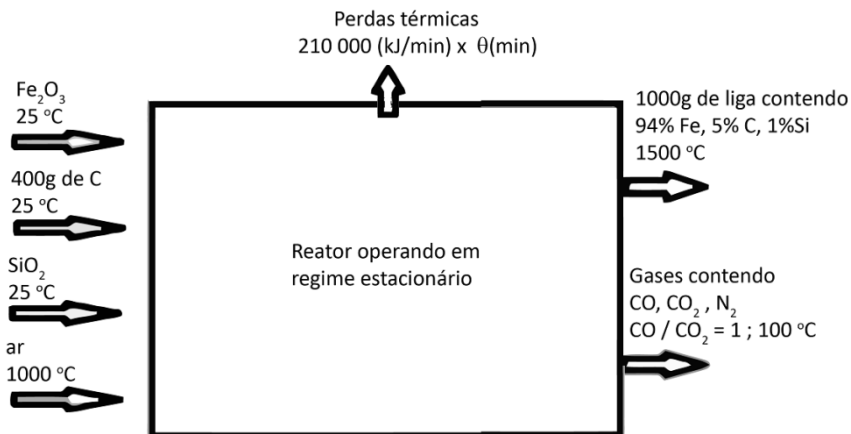
Admitindo-se condição de estado estacionário (permanente), pede-se: 1- o balanço de ferro e a massa de Fe₂O₃; 2- o balanço de silício e a massa de SiO₂; 3- o balanço de carbono e as massas de CO e CO₂; 4- o balanço de oxigênio e as massas de oxigênio e nitrogênio, via ar.

Supondo que a produção da liga é alcançada em θ minutos de funcionamento do reator, e que as perdas térmicas correspondem a 210.000 kJ/minuto, realize o balanço de energia e determine o valor de θ . São conhecidos os dados seguintes:

Variações de entalpia de formação, a 298K

Composto	CO _(g)	CO _{2(g)}	Fe ₂ O _{3(s)}	SiO _{2(s)}
Entalpia (J/mol)	- 110594	- 393710	-821712	-908362

O processo pode ser representado esquematicamente como mostra a figura seguinte:

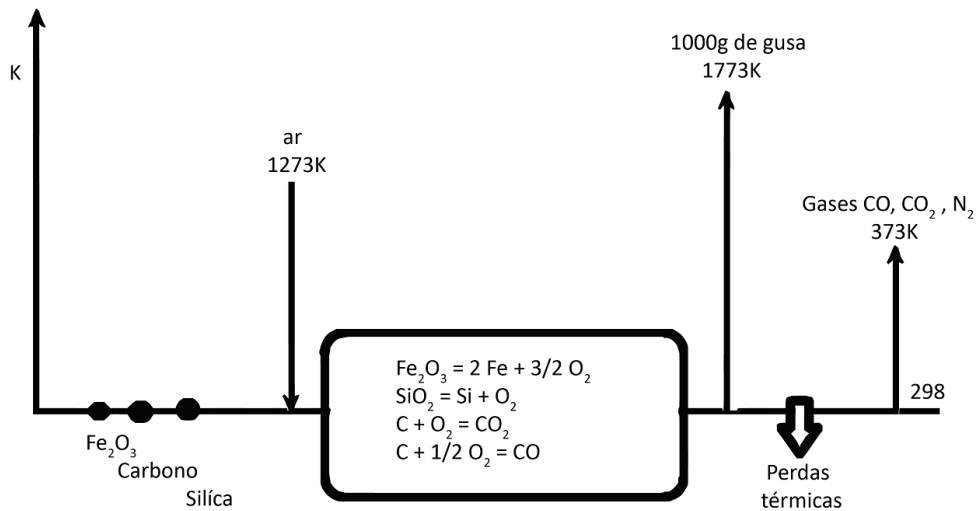


Desta forma os balanços de massa correspondentes estão resumidos na tabela a seguir:

Tabela: Balanços de massa para produção de liga Fe-C-Si

Elemento	Expressão	Resultado
Ferro	$\frac{1000 \times 0,94}{55,85} = 2 n_{Fe2O3}$	$n_{Fe2O3} = 8,415 \text{ mols}$
Silício	$\frac{1000 \times 0,01}{28} = n_{SiO2}$	$n_{SiO2} = 0,350 \text{ mols}$
Carbono	$\frac{400}{12} = \frac{1000 \times 0,05}{12} + n_{CO} + n_{CO2}$	$n_{CO} + n_{CO2} = 14,58 \text{ mols}$
Oxigênio	$n_{O2} + \frac{3}{2} n_{Fe2O3} + n_{SiO2} = \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO2}$	$n_{O2} = 8,93 \text{ mols}$ $n_{N2} = \frac{79}{21} n_{O2} = 33,59 \text{ mols}$

Para o balanço térmico, considerar-se-á o processo imaginário seguinte:



A tabela que se segue explicita os termos de entradas e saídas de energia do processo imaginário considerado. Valores de entalpia de aquecimento podem ser calculados utilizando equações com: $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$ Joules/mol, ver Geiger (1993), Kelley (1960).

Tabela: Balanço de energia para processo de produção de liga Fe-C-Si

Entradas de energia (J)	Saídas de energia (J)
Calor de aquecimento	Calor de aquecimento
Fe ₂ O ₃ = zero	Ferro do gusa
Carbono = zero	16,831 [H ₁₇₇₃ - H ₂₉₈] ^{Fe}
SiO ₂ = zero	Carbono do gusa
Oxigênio do ar a 1273K	4,166 [H ₁₇₇₃ - H ₂₉₈] ^C
8,934 [H ₁₂₇₃ - H ₂₉₈] ^{O₂}	Silício do gusa
Nitrogênio do ar a 1273K	0,357 [H ₁₇₇₃ - H ₂₉₈] ^{Si}
33,59 [H ₁₂₇₃ - H ₂₉₈] ^{N₂}	CO dos gases
Reações exotérmicas	14,58 [H ₃₇₃ - H ₂₉₈] ^{CO}
C + 1/2O ₂ → CO ΔH = -110594 J	CO ₂ dos gases
14,58 x 110594	14,58 [H ₃₇₃ - H ₂₉₈] ^{CO₂}
C + O ₂ → CO ₂ ΔH = -393710 J	N ₂ dos gases
14,58 x 393710	35,59 [H ₃₇₃ - H ₂₉₈] ^{N₂}
Reações endotérmicas	
Fe ₂ O ₃ → 2Fe + 3/2O ₂ ΔH = 821712 J	
8,39 x 821712	
SiO ₂ → Si + O ₂ ΔH = 908362 J	
0,35 x 908362	
Perdas térmicas	
	210000 x θ

41) Siderita, FeCO₃, é calcinada pelos gases provenientes da combustão de carbono. Num processo que ocorre em regime permanente, observaram-se as quantidades apresentadas na tabela:

Tabela: Quantidades de matéria em um processo de calcinação.

Entradas e saídas de massa no reator de calcinação	
Entradas	Saídas
1000g de FeCO ₃ , a 300°C	Fe ₂ O ₃ a 1000°C
250g de carbono a 25°C	Gases :
Ar (25% em excesso) a 500°C	O ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ , com CO ₂ /CO = 9, a 700°C

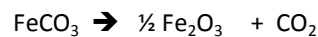
Pede-se: i- o balanço de ferro e o número de mols de Fe₂O₃; ii- o balanço de carbono e os números de mols de CO e CO₂; iii- o balanço de oxigênio e a quantidade estequiométrica de oxigênio, bem como o excesso; iv- o balanço de energia e as perdas térmicas no processo.

Composto	FeCO ₃	CO ₂	CO	Fe ₂ O ₃
Entalpia de formação (J/mol) a 298K e 1 atm	-748038	-393710	-110594	-821712

Então, o balanço de ferro fornece o número de mols de siderita

$$\text{FeCO}_3 \rightarrow 1000 / 116 = 8,620$$

de modo que a decomposição térmica da mesma produz



isto é 4,316 mols de Fe₂O₃.

Por outro lado, o balanço de carbono fornece os números de mols de CO e CO₂;

$$\begin{aligned} n_C + n_{\text{FeCO}_3} &= n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \\ \frac{250}{12} + \frac{1000}{116} &= n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \end{aligned}$$

Como CO₂ / CO = 9 resulta que n_{CO} = 2,947 mols e n_{CO2} = 26,519 mols:

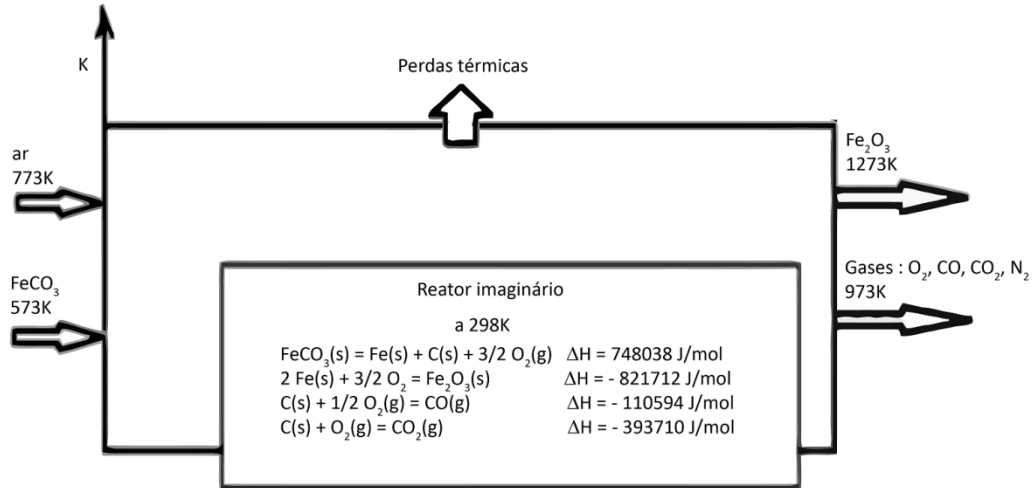
a) O balanço de oxigênio e a quantidade estequiométrica de oxigênio, bem como o excesso:

Finalmente a quantidade de oxigênio necessário (O_2^{esteq}), para conjuntamente com o oxigênio contido no FeCO₃, formar Fe₂O₃, CO e CO₂ que saem do volume de controle, pode se estimar como:

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} n_{\text{FeCO}_3} + O_2^{\text{esteq}} &= \frac{3}{2} n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \frac{1}{2} n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \\ \frac{3}{2} \times 1000/116 + O_2^{\text{esteq}} &= \frac{3}{2} \times 4,31 + \frac{1}{2} \times 2,9454 + 26,519 \end{aligned}$$

Donde se obtém $O_2^{\text{esteq}} = 21,519$ mols, o que resulta em 26,898 mols de oxigênio e 101,191 mols de nitrogênio (ou quantidade de oxigênio em excesso $O_2^{\text{excesso}} = 5,38$ mols, 25% em excesso)

A figura a seguir representa o caminho imaginário, com temperatura de referência igual a 298K



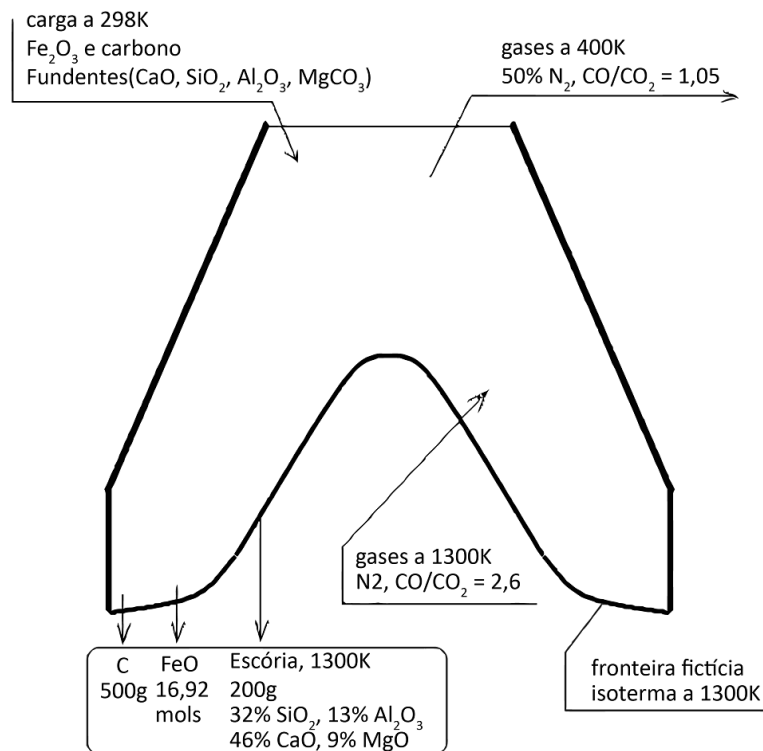
A tabela seguinte explicita os termos de entradas e saídas de energia do reator imaginário de calcinação da Siderita. Valores de entalpia de aquecimento podem ser calculados utilizando equações como: $H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$ Joules/mol, ver Geiger (1993).

Tabela: Balanço de energia de um processo de calcinação de Siderita.

Balanço de energia do processo considerado	
Entrada de energia (J)	Saída de energia (J)
<p>Calor de aquecimento</p> <p>Carbono = zero</p> <p>FeCO₃: 8,632 [H₅₇₃ - H₂₉₈]^{FeCO3}</p> <p>Ar:</p> <p>Oxigênio 26,898 [H₇₇₃ - H₂₉₈]^{O2}</p> <p>Nitrogênio: 101,191 [H₇₇₃ - H₂₉₈]^{N2}</p> <p>Reações exotérmicas</p> <p>2Fe + 3/2O₂ => Fe₂O₃ ΔH = -821712 J/ mol</p> <p>4,316 x 821712</p> <p>C + ½ O₂ => CO ΔH = - 110594 J/ mol</p> <p>2,947 x 110594</p> <p>C + 2O₂ => CO₂ ΔH = - 393710 J/mol</p> <p>26,519 x 393710</p>	<p>Calor de aquecimento</p> <p>Gases:</p> <p>CO: 2,947 [H₉₇₃ - H₂₉₈]^{CO}</p> <p>CO₂: 26,519 [H₉₇₃ - H₂₉₈]^{CO2}</p> <p>O₂: 5,38 [H₉₇₃ - H₂₉₈]^{N2}</p> <p>N₂: 101,19 [H₉₇₃ - H₂₉₈]^{N2}</p> <p>Fe₂O₃: 4,316 [H₁₂₇₃ - H₂₉₈]^{Fe2O3}</p> <p>Reações endotérmicas</p> <p>FeCO₃ => Fe + C + 3/2O₂ ΔH=-748038 J/ mol</p> <p>4,316 x 748038</p> <p>Perdas térmicas</p>

42) A figura que se segue apresenta um esquema (simplificado) da parte superior de um alto-forno de fabricação de gusa, denominada Zona de Preparação. Nesta região pode ser considerado que os óxidos são quimicamente estáveis, exceto os óxidos superiores de ferro e manganês, que são reduzidos a FeO e MnO; também que o carbono contido no redutor não reage com os gases, em decorrência da baixa reatividade associada às temperaturas (relativamente) baixas. As reações relevantes compreendem então decomposição de carbonatos menos estáveis (como MgCO₃), evaporação da água contida na carga e pré-redução, principalmente. Faça balanços de ferro, cálcio, silício, alumínio e magnésio, de

modo a determinar as massas(mols) dos compostos relativos aos “fundentes” e “escória”. Realize balanços de carbono e oxigênio, combine-os com as informações referentes aos gases, mostradas na figura, e encontre as quantidades (mols)de componentes das fases gasosas. Faça um balanço de energia e estime as perdas térmicas.



Considere as entalpias listadas na tabela seguinte.

Tabela : Valores de entalpia, em J/mol (Knacke, 1991)

Subst	E.F.	298 K	400 K	1300 K	Subst	E.F.	298 K	400 K	1300 K
O_2	G	0,0	3.029	33.181	Al_2O_3	S	-1.675.692,0	-1.666.526	-1.559.273,0
N_2	G	0,0	2.984	31.894,0	CaO	S	-635.089,0	-630.531	-583.424,0
CO	G	-110.528,0	-107.527	-78.281,0	MgO	S	-601.701,0	-597.557	-552.800,0
CO_2	G	-393.521,0	-389.413	-342.597,0	C	S	0,0	1.053	18.547,0
FeO	S	-265.955,0	-260.935	-211.115,0	Fe_2O_3	S	-823.411	-811.903	-680.050
SiO_2	S	-910.856	-905.857	-843.879,0	$MgCO_3$	S	-1.095.798	-1.087.296	

Os dados fornecidos permitem construir a tabela que se segue, que indica o número de mols e a temperatura, de cada quantidade que entra e sai do volume de controle.

Tabela: Balanço de massa da zona de preparação de um AF.

Entradas			Saídas		
Subst	Mols	T (K)	Subst	Mols	T(K)
Fe_2O_3	$16,92/2=8,46$	298	FeO	16,92	1300
C	$500/12=41,667$	298	C	41,667	1300
SiO_2	$200 \times 0,32/60=1,067$	298	SiO_2	1,067	1300
Al_2O_3	$200 \times 0,13/102=0,255$	298	Al_2O_3	0,255	1300
CaO	$200 \times 0,46/56=1,642$	298	CaO	1,642	1300
$MgCO_3$	$200 \times 0,09/40=0,45$	298	MgO	0,45	1300

CO	29,884	1300	CO	21.422	400
CO ₂	11,494	1300	CO ₂	20,402	400
N ₂	41,824	1300	N ₂	41,824	400

Os números de mols de monóxido e dióxido de carbono podem ser estimados a partir dos balanços de massa sugeridos. O balanço de carbono (que entra nos gases CO e CO₂ e que entra via carbonato, MgCO₃= MgO + CO₂ ; que sai nos gases CO e CO₂) o qual reflete a evolução da composição dos gases se escreve:

$$n_{CO}^e + n_{CO_2}^e + n_{MgCO_3} = n_{CO}^s + n_{CO_2}^s$$

Ou, como a razão CO/CO₂ é conhecida,

$$(1 + 2,6) n_{CO_2}^e + n_{MgCO_3} = (1 + 1,05) n_{CO_2}^s$$

$$(1 + 2,6) n_{CO_2}^e + 0,45 = (1 + 1,05) n_{CO_2}^s$$

De modo semelhante, o balanço de oxigênio(que entra nos gases CO e CO₂ , vindo do carbonato, MgCO₃ = MgO + CO₂ , vindo da redução da hematita Fe₂O₃ = 2 FeO + ½ O₂ ; que sai nos gases CO e CO₂) é

$$1/2 n_{CO}^e + n_{CO_2}^e + n_{MgCO_3} + 1/2 n_{Fe_2O_3} = 1/2 n_{CO}^s + n_{CO_2}^s$$

Ou, como a razão CO/CO₂ é conhecida,

$$\left(1 + \frac{2,6}{2}\right) n_{CO_2}^e + n_{MgCO_3} + 1/2 n_{Fe_2O_3} = \left(1 + \frac{1,05}{2}\right) n_{CO_2}^s$$

$$\left(1 + \frac{2,6}{2}\right) n_{CO_2}^e + 0,45 + 1/2 n_{Fe_2O_3} = \left(1 + \frac{1,05}{2}\right) n_{CO_2}^s$$

Resolvendo este sistema de equações resulta $n_{CO_2}^e = 11,494$ mols; $n_{CO_2}^s = 20,402$ mols; $n_{CO}^e = 29,884$ mols e $n_{CO}^s = 21,422$ mols.

O balanço de energia pode ser escrito na forma "Energia que entra" = "Energia que sai" :

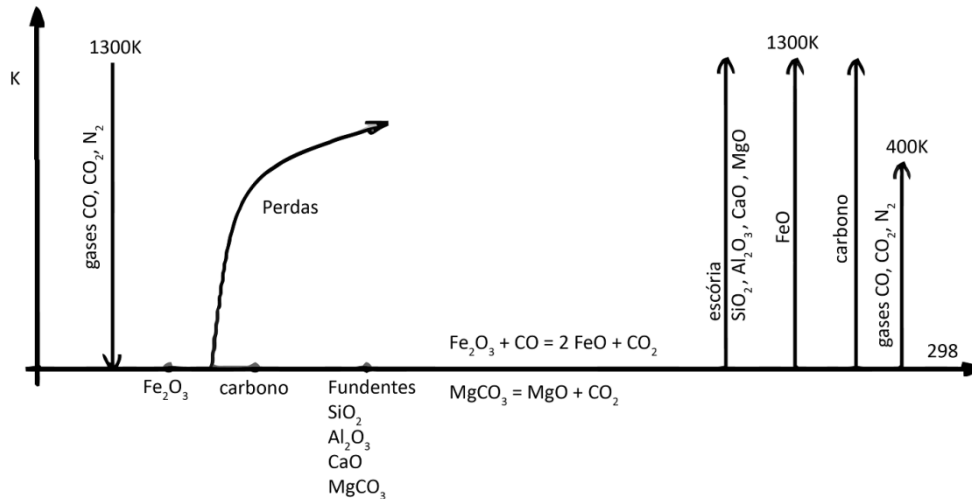
$$\begin{aligned} n_{Fe_2O_3} H_{298}^{Fe_2O_3} + n_C^{redutor} H_{298}^C + n_{CaO} H_{298}^{CaO} + n_{SiO_2} H_{298}^{SiO_2} + n_{Al_2O_3} H_{298}^{Al_2O_3} + n_{MgCO_3} H_{298}^{MgCO_3} \\ + n_{CO}^e H_{1300}^{CO} + n_{CO_2}^e H_{1300}^{CO_2} + n_{N_2}^e H_{1300}^{N_2} \\ = n_{FeO} H_{1300}^{FeO} + n_C^{redutor} H_{1300}^C + n_{CaO} H_{1300}^{CaO} + n_{SiO_2} H_{1300}^{SiO_2} + n_{Al_2O_3} H_{1300}^{Al_2O_3} \\ + n_{MgO} H_{1300}^{MgO} + n_{CO}^s H_{400}^{CO} + n_{CO_2}^s H_{400}^{CO_2} + n_{N_2}^s H_{400}^{N_2} + perdas \end{aligned}$$

Ou ainda

$$\begin{aligned} 8,46 \times (-823.411) + 41,667 \times 0 + 1,642 \times (-635.089,0) + 1,067 \times (-910.856) + 0,255 \times (-1.675.692,0) \\ + 0,45 \times (-1.095.798) + 29,884 \times (-78.281,0) + 11,494 \times (-342.597,0) + 41,824 \times 31.894,0 = \\ 16,92 \times (-211.115,0) + 41,667 \times 18.547,0 + 1,642 \times (-583.424,0) + 1,067 \times (-843.879,0) + 0,255 \times (-1.559.273,0) \\ + 0,45 \times (-552.800,0) + 21,422 \times (-107.527) + 20,402 \times (-389.413) + 41,824 \times 2.984 + \end{aligned}$$

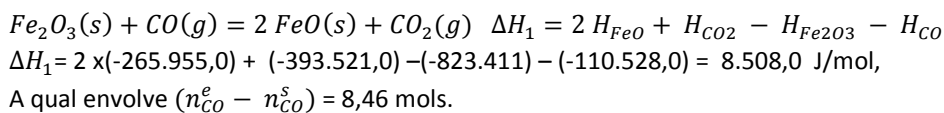
Perdas

43) O problema anterior pode ser resolvido considerando um caminho imaginário, tal como esquematizado a seguir. Nele a temperatura de referência foi escolhida como 298 K; deste modo a contribuição energética (a título de " calor de aquecimento") de Fe₂O₃, carbono e " fundentes" é nula.

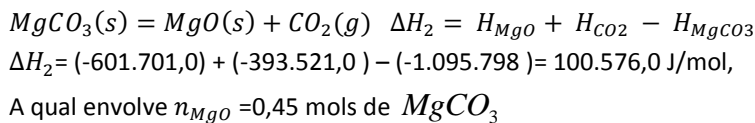


As únicas reações necessárias para transformar insumos em produtos são:

1- redução da hematita pelo monóxido, a 298 K



2- decomposição do carbonato de magnésio, a 298 K,



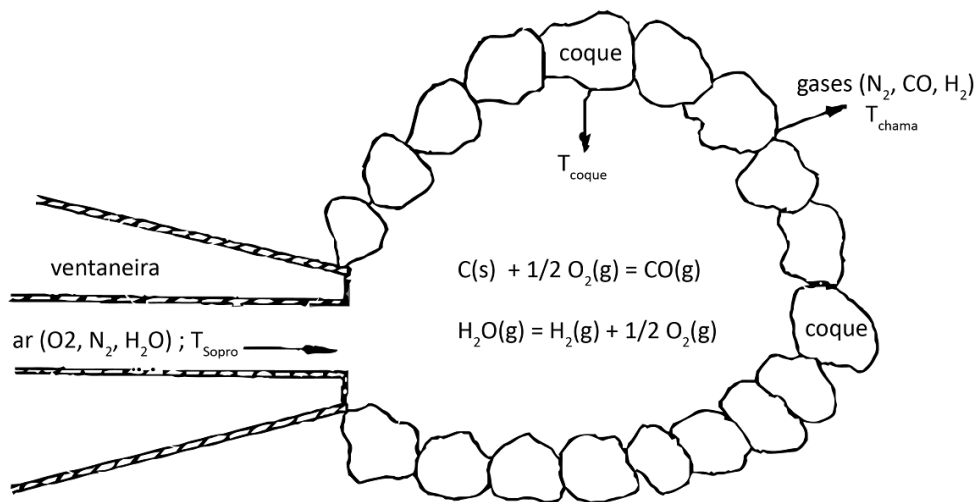
Feitas estas considerações, o balanço de energia é (em Joules) tal como mostrado na tabela seguinte.

Tabela: Resumo de balanço térmico da zona de preparação de um AF

Entradas	Saídas
Aquecimento da carga a 298 K	Aquecimento da carga a 1300 K
$Fe_2O_3 : 0$	$FeO: n_{FeO} [H_{1300} - H_{298}]^{FeO} = 16,92 \{-211.115,0 - (-265.955,0)\}$
$C : 0$	$C: n_C^{reductor} [H_{1300} - H_{298}]^C = 41,67 \{18.547,0 - 0\}$
$SiO_2 : 0$	$SiO_2: n_{SiO_2} [H_{1300} - H_{298}]^{SiO_2} = 1,067 \{-843.879,0 - (-910.856)\}$
$Al_2O_3 : 0$	$Al_2O_3: n_{Al_2O_3} [H_{1300} - H_{298}]^{Al_2O_3} = 0,255\{-1.559.273,0 - (-1.675.692,0)\}$
$CaO : 0$	$CaO : n_{CaO} [H_{1300} - H_{298}]^{CaO} = 1,642\{-583.424,0 - (-635.089,0)\}$
$MgCO_3 : 0$	$MgO : n_{MgO} [H_{1300} - H_{298}]^{MgO} = 0,45\{-552.800,0 - (-601.701,0)\}$
Aquecimento dos gases a 1300 K	Calor de aquecimento dos gases a 400 K
$CO : n_{CO}^e [H_{1300} - H_{298}]^{CO} =$	$CO: n_{CO}^s [H_{400} - H_{298}]^{CO} =$

$29,884\{-78.281,0 - (-110.528,0)\}$	$21,422\{-107.527 - (-110.528,0)\}$
$CO_2: n_{CO_2}^e [H_{1300} - H_{298}]^{CO_2} = 11,494\{-342.597,0 - (-393.521,0)\}$	$CO_2: n_{CO_2}^s [H_{400} - H_{298}]^{CO_2} = 20,402\{-389.413 - (-393.521,0)\}$
$N_2: n_{N_2}^e [H_{1300} - H_{298}]^{N_2} = 41,824\{31.894,0 - 0\}$	$N_2: n_{N_2}^s [H_{400} - H_{298}]^{N_2} = 41,824\{2.984,0 - 0\}$
	Reações endotérmicas
	$Fe_2O_3(s) + CO(g) = 2FeO(s) + CO_2(g)$ $(n_{CO}^e - n_{CO}^s) \Delta H_1 = (29,884 - 21,422) \times 8508$
	$MgCO_3(s) = MgO(s) + CO_2(g)$ mol $n_{MgO} \Delta H_2 = 0,45 \times 100.576,0$
	Perdas = ?

44) Para determinar a temperatura de chama desenvolve-se um balanço térmico na zona de combustão do alto-forno. Nessa região, queima-se carbono com ar úmido, gerando N_2 , CO e H_2 . A figura abaixo mostra uma visão esquemática da zona de combustão de um alto-forno, onde se vê também os materiais que entram e saem dessa região. Nessa figura ainda se observa uma possibilidade de reações químicas a serem consideradas.



Seja então calcular a temperatura adiabática de chama de um alto-forno que apresenta os seguintes dados:

- temperatura de sopro do ar: 1200 K
- umidade do ar, U_{ar} , 18 g/Nm³
- temperatura do carbono que chega à zona de combustão: 0,7 x temperatura da chama (K)

Tomando como base 1Nm³ de ar úmido, tem-se por quantidade de água no sopro:

$$n_{H_2O}^{ar} = \frac{U_{ar}(g/Nm^3)}{M_{H_2O}} = \frac{18}{18} = 1 \text{ mol}$$

A esta quantidade corresponde o volume normal (CNTP):

$$V_{H_2O} = n_{H_2O} \times 22,4 = 22,4 \text{ NL}$$

Desta forma, Oxigênio e Nitrogênio do sopro perfazem:

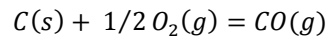
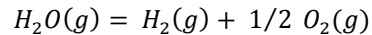
$$V_{O_2} + V_{N_2} = V_{ar} - V_{H_2O} = 1000 - 22,4 \text{ NL}$$

Considerando 21% de Oxigênio e 79% de Nitrogênio na parcela seca do sopro são:

$$V_{O_2} = 0,21 \times 977,60 = 205,30 \text{ NL ou } 9,165 \text{ mols}$$

$$V_{N_2} = 0,79 \times 977,60 = 772,30 \text{ NL ou } 34,478 \text{ mols}$$

As reações que ocorrem na zona de combustão podem ser escritas como:



Nesse caso, assume-se que o vapor d'água se dissocia em hidrogênio e oxigênio, e que esse oxigênio, juntamente com o oxigênio do ar, reage com carbono produzindo CO. Desta forma um balanço de conservação de massa se resume como:

	Entradas	
O ₂	9,165 mols no ar	
N ₂	34,48 mols no ar	34,48 mols
H ₂		1 mol
		H ₂ O = H ₂ + 1/2 O ₂
H ₂ O	1 mol na umidade	
C	2 x 9,165 + 1 = 19,33	
	C + 1/2 O ₂ = CO	
CO		2 x 9,165 + 1 = 19,33
		C + 1/2 O ₂ = CO

O balanço de massa pode ser desenvolvido escolhendo a temperatura de referência como sendo igual a 298 K. As entradas e saídas de energia são então:

Entradas:

1. Calor de resfriamento do ar (oxigênio, nitrogênio e umidade) de 1200 K a 298K

Considerando as expressões (J/mol)

$$[H_T - H_{298}]^{N_2} = 28,59 T + 1,88 \times 10^{-3} T^2 + 0,50 \times 10^5/T - 8862$$

$$[H_T - H_{298}]^{O_2} = 29,97 T + 2,09 \times 10^{-3} T^2 + 1,67 \times 10^5/T - 9682$$

$$[H_T - H_{298}]^{H_2O} = 30,56 T + 5,15 \times 10^{-3} T^2 - 9569$$

Para T = 1200 K, obtém-se:

$$[H_{1200} - H_{298}]^{N_2} = 28201 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1200} - H_{298}]^{O_2} = 29437 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1200} - H_{298}]^{H_2O} = 34514 \text{ J/mol}$$

De modo que esta parcela corresponde a:

$$\Delta E_1 = n_{N_2}^{ar} [H_{1200} - H_{298}]^{N_2} + n_{O_2}^{ar} [H_{1200} - H_{298}]^{O_2} + n_{O_2}^{H_2O} [H_{1200} - H_{298}]^{H_2O}$$

$$\Delta E_1 = 34,48 \times 28201 + 9,17 \times 29437 + 1 \times 34514 = 1276812,6 \text{ J}$$

2. Calor de resfriamento do carbono de 0,7T_{CH} até 298K

Para o carbono, tem-se que (J/mol):

$$[H_T - H_{298}]^C = 16,87 T + 2,39 \times 10^{-3} T^2 + 8,54 \times 10^5/T - 8104$$

Portanto, para T = 0,7T_{CH} resulta:

$$[H_{0,7T_{CH}} - H_{298}]^C = 11,80 T_{CH} + 11,68 \times 10^{-4} T_{CH}^2 + 12,18 \times 10^5/T_{CH} - 8104$$

e logo:

$$\Delta E_2 = n_C [H_{0,7T_{CH}} - H_{298}]^C$$

$$\Delta E_2 = 228,30 T_{CH} + 22,60 \times 10^{-3} T_{CH}^2 + 23,57 \times 10^6 / T_{CH} - 156733,22$$

3. A energia referente à reação exotérmica corresponde a:



e logo:

$$\Delta E_3 = n_c |\Delta H| = 19,34 \times 110594 = 2138890,28 \text{ J}$$

Finalmente, as saídas de energia referem-se a:

1. Calor de aquecimento dos gases (Hidrogênio, Nitrogênio e monóxido de Carbono) de 298K até T_{CH}

Além das expressões anteriores, conhece-se que (J/mol):

$$[H_T - H_{298}]^{CO} = 28,42 T + 2,05 \times 10^{-3} T^2 + 0,46 \times 10^5 / T - 8812$$

$$[H_T - H_{298}]^{H_2} = 27,29 T + 1,63 \times 10^{-3} T^2 - 0,50 \times 10^5 / T - 8812$$

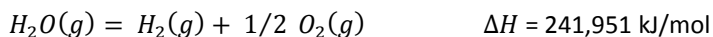
Então, substituindo para $T = T_{CH}$ nas expressões acima e na expressão do N_2 , obtém-se:

$$\Delta E_4 = n_{N_2}^{gás} [H_{T_{CH}} - H_{298}]^{N_2} + n_{CO}^{gás} [H_{T_{CH}} - H_{298}]^{CO} + n_{H_2}^{gás} [H_{T_{CH}} - H_{298}]^{H_2}$$

$$\Delta E_4 = 1562,80 T_{CH} + 106,24 \times 10^{-3} T_{CH}^2 + 25,74 \times 10^5 / T_{CH} - 484081 \text{ J}$$

2.

3. Entalpia da reação endotérmica



$$\Delta E_5 = 1 \times 241951 \text{ J}$$

J

Igualando entradas e saídas de energia, obtém-se:

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 = \Delta E_4 + \Delta E_5$$

$$1276812,6 + 228,30 T_{CH} + 22,60 \times 10^{-3} T_{CH}^2 + 23,57 \times 10^6 / T_{CH} - 156733,22 + 2138890,28 = 1562,80 T_{CH} + 106,24 \times 10^{-3} T_{CH}^2 + 25,74 \times 10^5 / T_{CH} - 484081 + 241951$$

Rearranjando esta expressão e explicitando T_{CH} obtém-se que:

$$T_{CH} = \frac{3501115,35 - 83,64 \times 10^{-3} T_{CH}^2 + 20,993 \times 10^6 / T_{CH}}{1134,49}$$

a qual resolvida por método iterativo indica:

$$T_{CH} = 2.299,11 \text{ K} = 2.026,11^\circ\text{C}$$

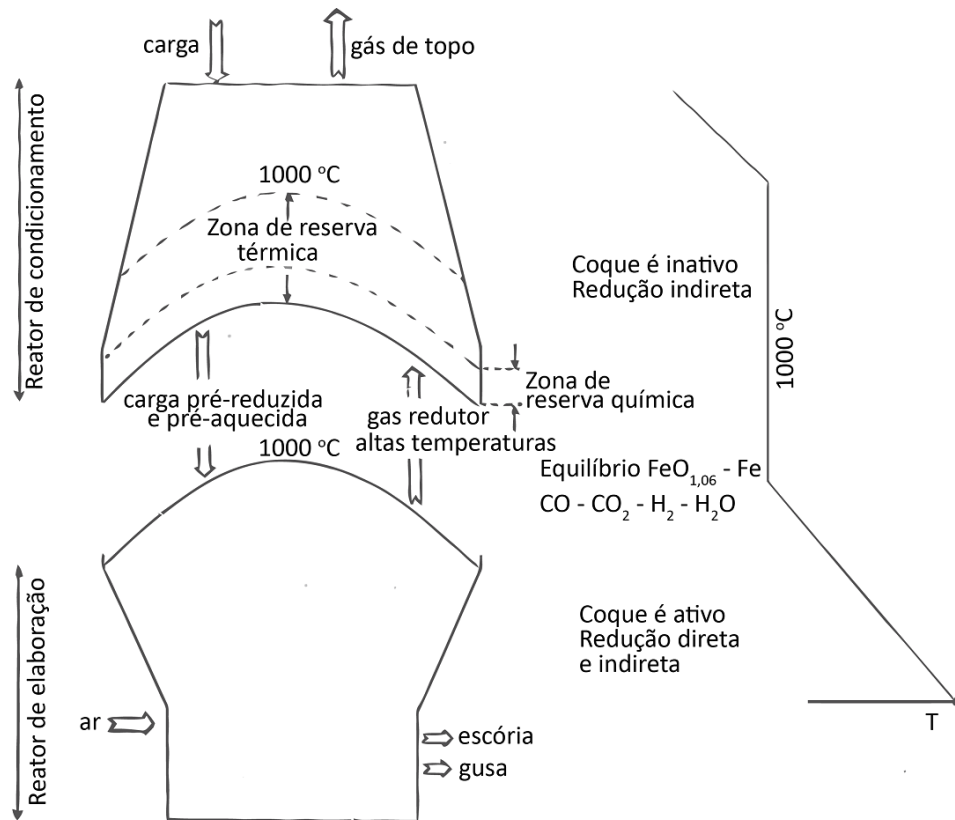
45) O modelo do IRSID (Institute de Recherche de la Sidérurgie), desenvolvido por Rist et al.(1964), pode ser considerado a base dos vários esquemas preditivos de funcionamento do alto-forno de fabricação de gusa, que utilizam balanços estagiados de massa e térmico.

Algumas considerações são comuns.

A existência da zona de reserva térmica bem desenvolvida, na qual a temperatura é essencialmente determinada pela reatividade do carbono a CO_2 (esta reatividade é função das características petrográficas do carvão, condições operacionais da coqueria, presença de catalisadores, tais como: K, Na, na carga do alto-forno). Uma escolha comum para temperatura da zona de reserva térmica é 1000°C .

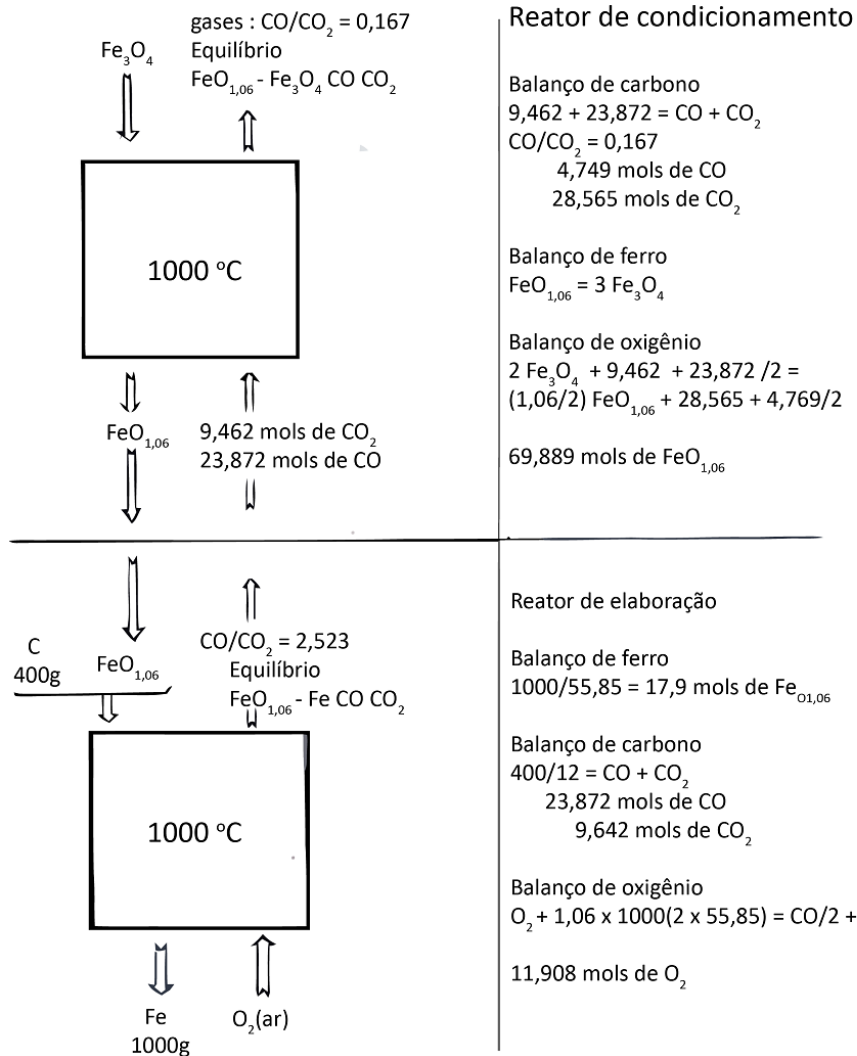
O alto-forno pode ser repartido em dois reatores em série, denominados reator de condicionamento ou de preparação e reator de processamento ou de elaboração. O carbono é completamente inativo sob condições de temperaturas iguais ou inferiores à temperatura da zona de reserva térmica. Esta região, que compreende a zona de reserva térmica e a zona superior de pré-aquecimento, representa o reator de condicionamento. Nesta região do forno, não ocorre a reação de Boudouard ($CO_2 + C = 2CO$). Por isso, nesta região do forno, a redução da carga ocorre em regime de redução indireta. Entretanto, o carbono é ativo no reator processamento, onde as temperaturas são muito superiores à da zona de reserva térmica. Nesta região a reação de Boudouard é ativa e ocorre redução direta pelo carbono. Existe continuidade térmica (temperaturas são iguais) bem como química (equilíbrio químico Fe- Fe- CO

– $\text{CO}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$) na fronteira entre os reatores. Uma representação esquemática é mostrada na figura seguinte.



Quando, ao final do reator de condicionamento, todo o óxido de ferro se encontra reduzido a $\text{FeO}_{1,06}$ (óxido não estequiométrico, em equilíbrio com ferro puro), se diz que a marcha do forno é ideal e que o desvio de Rist é igual a zero.

Finalmente, considera-se que a zona de elaboração dita as necessidades térmicas e químicas do processo. Em outras palavras, nesta região do alto-forno são gerados fluxos gasosos a altas temperaturas e com maiores potenciais de redução comparativamente com os exigidos para o pré-aquecimento e pré-redução da carga no reator de condicionamento. Por exemplo, o gás produzido no reator de processamento é fortemente redutor e capaz de realizar a redução no reator de condicionamento. Esta condição é ilustrada na figura seguinte, que resume um balanço de massa do reator de elaboração considerando a produção de 1000 g de Ferro a partir de 400 g de Carbono, Oxigênio e Wustita; admite-se que os gases saem em equilíbrio com Ferro e Wustita. Nota-se que os gases que saem do reator de elaboração, se alimentados no reator de condicionamento, são capazes de gerar mais Wustita que o necessário para a produção de Ferro.



Também se mostra que os gases efluentes do reator de elaboração são em quantidade e temperatura suficientes para compensar as reações endotérmicas e pré-aquecer a carga no reator de condicionamento. Desta forma, as necessidades térmicas e químicas do reator de elaboração definem o consumo de combustível no alto-forno.

Um exemplo de cálculo levando em conta estas considerações, de consumo de carbono no alto-forno, foi apresentado no Capítulo 3. Aqui se apresenta um cálculo mais detalhado, realizado através de programa de computador especialmente desenvolvido para este fim.

Primeiramente é fornecida a carga referente à produção de 01 tonelada de gusa, tal como na tabela seguinte. Note-se que a quantidade de coque enforado no topo é conhecida, mas que o consumo teórico de coque (calculado através deste balanço estagiado) poderá ser diferente (caso em que o "Homem Morto" absorve a diferença)

Tabela: Carga para produção de 1 tonelada de gusa

	MASSA Kg	% Fe	% Mn	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% CaO	% MgO	% FeO	% TiO ₂	% C. Fixo	% H ₂ O
COQUE	499,49	0,00	0,00	3,90	2,56	0,43	0,14	0,00	0,00	90,22	4,00
SINTER	1608,36	58,41	0,57	4,52	1,73	6,58	0,19	8,31	0,00	,00	2,00
CALCÁRIO	59,94	0,42	0,00	,44	0,17	42,21	10,18	0,00	0,00	,00	,00
QUARTZO	39,96	0,00	0,00	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	,00	,00

Especifica-se também a composição e temperatura objetivadas para o gusa e escória. A partição de elementos entre estas duas fases pode ser imposta ou então calculada a partir de balanços de massa. Dados para este exemplo estão na tabela seguinte.

Tabela: Composição e temperatura de gusa e escória
GUSA a 1500,00°C ESCORIA a 1550,00°C

GUSA a 1500,00°C				ESCORIA a 1550,00°C			
:	:	%	Massa kg	:	:	%	Massa kg
:	Fe	93,85	938,500	:	SiO ₂	37,57	115,570
:	C	5,15	51,500	:	Al ₂ O ₃	13,24	40,714
:	Si	0,60	6,000	:	CaO	43,32	133,258
:	Mn	0,40	4,000	:	MgO	3,20	9,836
:	P	0,00	0,000	:	MnO	2,17	6,673
:	S	0,00	0,000	:	FeO	0,50	1,538
:	Total	100,00	1000,000	:	TiO ₂	0,00	0,000
:				:	P	0,00	0,000
:				:	S	0,00	0,000
:				:	Total	100,00	307,588

Foi imposto um valor de desvio de Rist igual a 0,002, o que indica que na fronteira entre os reatores o óxido de ferro se encontra como FeO ($_{1,06 + 0,002}$), o que caracteriza uma marcha ligeiramente em desvio da marcha ideal. Admitiu-se ar soprado a 950 °C e com 25 g de água por normal metro cúbico.

Com estes dados, é possível realizar o balanço estagiado, a partir das suposições citadas acima.

O primeiro balanço se refere ao reator de elaboração, posto que o mesmo define as necessidades térmicas e químicas do processo. A quantidade de ar soprado e por conseguinte a quantidade de carbono gaseificado a CO e CO₂ não é conhecida. Mas os balanços de conservação de Oxigênio, de Carbono e de Hidrogênio, aliados à restrição de equilíbrio entre os gases e as espécies Ferro e Wustita, permitem escrever expressões para o cálculo dos números de mols de todas as espécies gasosas que deixam o reator de elaboração em termos de uma única variável, por exemplo, volume de ar soprado. Um exemplo simplificado foi apresentado no Capítulo 3 (Seção 3.3) Então o balanço térmico do reator de elaboração permite calcular quanto de ar precisa ser injetado para suprir a demanda de energia desta região. Um exemplo acabado deste balanço está na tabela seguinte.

Tabela: Balanço térmico do reator de elaboração, temperatura de referência, 25°C.

BALANÇO TÉRMICO DO REATOR DE ELABORAÇÃO			
:	:	ENTRADAS (KJ/TONELADA DE GUSA)	SAÍDAS (KJ/TONELADA DE GUSA)
:	:	CALOR AQUECIMENTO	CALOR AQUECIMENTO
:	:	CARGA A 946,24 °C : 1799852,33	ESCORIA A 1550,00 °C : 767196,68
:	:	AR SOPRADO A 950,00 °C : 1333218,81	GUSA A 1500,00 °C : 1367836,19
:	:	N ₂ : 370036,28	GASES A 950,00 °C
:	:	O ₂ : 144271,41	N ₂ : 1333218,81
:	:	H ₂ O : 144271,41	CO : 687702,45
:	:		CO ₂ : 452167,53
:	:		H ₂ : 77065,52
:	:		CH ₄ : ,00
:	:		H ₂ O : 137455,68
:	:		
:	:		REAÇÕES ENDOTÉRMICAS
:	:	FORMAÇÃO DO GUSA	FeO (s) => Fe (s) + 1/2 O ₂ (g) : 4310006,06
:	:	Fe(l) + C(s) => SOLUÇÃO Fe-C : -133052,89	Fe ₂ O ₃ (s) => 2 Fe(s) + 3/2 O ₂ (g) : 190829,82
:	:	Si (l) => Si (dissolvido) : 25482,61	SiO ₂ (s) => Si (s) + O ₂ (g) : 193131,20
:	:	Mn (l) => Mn (dissolvido) : -365,73	MnO ₂ (s) => MnO (s) + 1/2 O ₂ (g) : ,00
:	:	1/2 P ₂ (g) => P (dissolvido) : ,00	MnO => Mn (s) + 1/2 O ₂ (g) : 28038,75
:	:	1/2 S ₂ (g) => S (dissolvido) : ,00	P ₂ O ₅ (s) => 2 P (s) + 5/2 O ₂ (g) : ,00
:	:		CaCO ₃ (s) => CaO(s) + C(s) + O ₂ (g) : 258345,89
:	:	REAÇÕES EXOTÉRMICAS	
:	:	C (s) + 1/2 O ₂ (g) => CO (g) : 2617621,33	DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA
:	:	C (s) + O ₂ (g) => CO ₂ (g) : 3963457,59	
:	:	H ₂ (g) + 1/2 O ₂ (g) => H ₂ O(l) : 494218,83	H ₂ O (l) => H ₂ (g) + 1/2 O ₂ (g) : 518724,93
:	:		
:	:		
:	:		PERDAS TÉRMICAS : 293020,0
:	:	TOTAL : 10614741,7	TOTAL : 10614741,6

As perdas térmicas foram estimadas como sendo cerca de 70% das perdas totais do aparelho, o deve ser apurado previamente. As quantidades e composições dos gases e ar que atendem este balanço estão na tabela seguinte. Como o volume de ar soprado e a quantidade de carbono gaseificada estão relacionados, se pode estimar o “coque-rate” teórico, neste exemplo de 500,16 kg/ton.

Tabela: Volume teórico de ar soprado, volume e composição do gás que sai do reator de elaboração, volume e composição do gás de topo.

GASES	Nm ³	% N ₂	% O ₂	% CO	% CO ₂	% H ₂	% H ₂ O
Ar soprado	1230,620	76,615	20,366	,000	,000	,000	3,019
do reator elaboração	1758,346	53,621	0,000	28,644	12,183	3,426	2,126
de topo (úmido)	1828,520	51,563	0,000	20,611	18,834	2,334	6,658
de topo (seco)	1706,780	55,241	0,000	22,081	20,178	2,500	0,000

É recomendável que ao balanço do reator de elaboração se siga um balanço do reator de condicionamento, este a ser realizado com o objetivo de se estimar a temperatura teórica do gás de topo. Necessariamente, para que a 2ª Lei da termodinâmica não seja violada, é preciso encontrar temperatura de gás no topo superior à temperatura de carregamento. Para garantir que a carga seja efetivamente pré-aquecida e pré-reduzida no reator de condicionamento, é necessário que a razão de fluxos térmicos, Seshadri et al. (2010) , definida como

$$\alpha = \frac{(G C_p)_{\text{sólidos}}}{(G C_p)_{\text{gases}}}$$

onde G representa a vazão em massa, C_p representa o calor específico, seja inferior a um valor crítico. Valores muito pequenos de α (vazões excessivas de gás e então temperaturas de topo altas) significam desperdício de energia; valores comparativamente altos de α sugerem provável deficiência quanto ao aquecimento da carga. Na prática, a temperatura de topo deve se situar pouco acima de 100°C.

A tabela seguinte sumariza o balanço térmico do reator de condicionamento. Um exemplo simplificado foi apresentado no Capítulo 3. Encontrou-se, para temperatura teórica de gás de topo, o valor 97,24°C.

Tabela: Balanço térmico para o reator de condicionamento.

BALANÇO TÉRMICO DO REATOR DE CONDICIONAMENTO			
ENTRADAS (KJ/TONELADA DE GUSA)		SAÍDAS (KJ/TONELADA DE GUSA)	
CALOR AQUECIMENTO	:	CALOR AQUECIMENTO	:
GASES PROVENIENTES DA ZONA DE ELABORAÇÃO A 950 °C	:	CARGA A 946,24 °C	: 1799852,33 :
	:	GASES DO TOPO A 97,24 °C	:
N ₂	:1333218,81 +	N ₂	: 97463,77 :
CO	:687702,45 +	CO	: 38025,45 :
CO ₂	:452167,53 +	CO ₂	: 45183,09 :
H ₂	: 77065,52 +	H ₂	: 4263,11 :
CH ₄	: ,00 +	CH ₄	: ,00 :
H ₂ O	: 137455,68 +	H ₂ O	: 253156,85 :
	:		:
REAÇÕES EXOTÉRMICAS	:	REAÇÕES ENDOTÉRMICAS	:
2 CO(g) + O ₂ (g) => 2 CO ₂ (g)	:1616132,14 +	FeO(s) => Fe(s) + 1/2 O ₂ (g)	: 575281,98 :
2 H ₂ (g) + O ₂ (g) => 2 H ₂ O(l)	: 210552,91 +	Fe ₂ O ₃ (s) => 2 FeO(s) + 1/2 O ₂ (g)	: 1558861,80 :
	:	MgCO ₃ (s) => MgO(s) + CO ₂ (g)	: 16626,42 :
	:	MnO ₂ (s) => MnO(s) + 1/2 O ₂ (g)	: ,00 :
	:		:
	:	PERDAS TÉRMICAS	: 125580,0 :
TOTAL	:4514295,42 +	TOTAL	:4514295,42 :

Este tipo de cálculo pode ser utilizado para antecipar mudanças no processo, em função de alterações nos valores de parâmetros operacionais. A tabela seguinte se refere a um caso base (gusa a 1450°C, escória a 1500°C, perdas no reator de elaboração em 376740 kJ/ton, perdas no reator de condicionamento em 125580 kJ/ton, 25 g de água por Nm³ de ar, ar soprado a 950°C. desvio de Rist igual a 0,0017).

Tabela: Variação da temperatura de gás no topo e do “coque-rate”, em função de alterações em alguns parâmetros operacionais.

Variação da temperatura de gás no topo e do “coque-rate”, em função de temperatura de ar soprado

	900°C	950°C	1000°C
$\Delta T_{gás}$ °C	0	- 21	-42
ΔCR kg/ton	0	- 8,37	-16,29

Variação da temperatura de gás no topo e do coque-rate, em função do grau de umidade do sopro

	25 g/Nm ³	30 g/Nm ³	35 g/Nm ³
$\Delta T_{gás}$ °C	0	+ 7,50	+ 15,00
ΔCR kg/ton	0	+ 4,30	+ 8,67

Variação da temperatura de gás no topo e do coque-rate, em função da quantidade de carvão vegetal injetado pelas ventaneiras

	0	50 kg/ton	100 kg/ton
$\Delta T_{gás}$ °C	0	+ 6,5	+ 12,5
ΔCR kg/ton	0	- 39,82	- 79,70

As tendências mostradas na tabela são esperadas. A temperatura de gás de topo e o “coque-rate” decrescem com o aumento de temperatura de sopro. O contrário se observa quando cresce a umidade do sopro; um maior grau de umidade requer maior consumo de carbono para compensar a endotermia da decomposição da água. Os cálculos sugerem que o grau de substituição do coque (90 %C, 7% de cinzas) pelo carvão vegetal (65 %C, 30 % voláteis, 4,4 % cinzas) é da ordem de 0,80. Naturalmente, este grau de substituição depende da composição do material injetado. Além do mais, para compensar a injeção de material “frio” pelas ventaneiras, é costume associar a injeção com aumento de temperatura de sopro e enriquecimento do ar em oxigênio; estas medidas evitam queda acentuada na temperatura de chama nas ventaneiras e levam a um aumento do grau de substituição (em relação ao calculado neste exemplo).

Os dados da tabela podem ser resumidos pelas expressões:

$$\Delta CR \text{ (kg/ton)} = 0,849 \text{ g (g H}_2\text{O/Nm}^3) - 0,163 \text{ Tar (}^\circ\text{C)} - 0,799 \text{ CV (kg/ton)}$$

$$\Delta T_{gás} \text{ (}^\circ\text{C)} = 1,47 \text{ g (g H}_2\text{O/Nm}^3) - 0,426 \text{ Tar (}^\circ\text{C)} + 0,125 \text{ CV (kg/ton)}$$

47) Determinar as perdas térmicas em um conversor L.D., sabendo-se que:

- temperatura do gusa carregado: 1205°C
- temperatura do aço vazado: 1640°C
- temperatura da escória vazada: 1670°C
- temperatura dos gases produzidos: 1400°C

As demais matérias-primas entram a 25°C.

Desprezar os calores de dissolução dos elementos no ferro e considerar que são formados os seguintes compostos na escória: $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ e $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Com base num balanço de massa já conhecido, tal como o mostrado na tabela seguinte, pode ser realizado o balanço térmico. Por conveniência, toma-se a temperatura de referência igual a 298 K. Admite-se que todos os óxidos da escória, exceção feita à Cal, são oriundos da oxidação de Silício, Manganês, Fósforo e Ferro, do gusa carregado; que gases contendo 80% de CO e 20% de CO₂ são produtos da oxidação parcial do carbono do gusa carregado. Então, tem-se:

Tabela: Resumo de balanço de massa para realização de balanço térmico em um L.D.

ENTRADAS				SAÍDAS			
830 kg de gusa líquido a 1205°C				1000 kg de aço líquido a 1640°C			
Elemento	%	kg	Mols	Elemento	%	kg	Mols
Fe	94,5	831,60	14.889,88	Fe	99,43	994,3	17803,04
C	4,2	36,96	3080	C	0,09	0,9	75
Si	0,58	5,10	181,70	Mn	0,45	4,50	81,91
Mn	0,62	5,46	99,31	P	0,03	0,3	9,687
P	0,10	0,88	28,41				
213 kg de gusa sólido a 25°C				138,373 kg de escória a 1670°C			
Elemento	%	kg	Mols	Óxido	%	Kg	Mols
Fe	91,68	195,28	3496,5	CaO	48,81	67,54	1204,35
C	4,06	8,64	719,83	SiO ₂	14,14	19,57	325,61
Si	1,90	4,04	143,91	FeO	30,29	41,91	583,34
Mn	2,24	4,77	88,76	MnO	5,34	7,39	104,16
P	0,13	0,28	8,961	P ₂ O ₅	1,42	1,96	13,84
Cal pura a 25°C				Gases a 1400°C			
Óxido	%	kg	Mols	Gás	%	kg	Mols
CaO	100	67,54	1204,35	CO	80	83,44	2979,86
Oxigênio puro a 25°C				CO ₂	20	32,78	744,97
Gás	%	kg	Mols				
O ₂	100	94,04	2938,87				

Entradas de Energia

1. Calor de resfriamento do gusa líquido de 1205 a 25°C

Considera-se que a massa de gusa carregado, $m_{\text{gusa}} = 880$ kg, e a composição do gusa : %Fe = 94,5 ; %C = 4,2 ; %Mn = 0,62 ; %Si = 0,58 ; %P = 0,10. Desta forma as quantidades dos elementos presentes no gusa são (ver tabela anterior),

$$n_{\text{Fe}} = 14889,88 \text{ mols} ; n_{\text{C}} = 3080 \text{ mols} ; n_{\text{Mn}} = 99,31 \text{ mols} ; n_{\text{Si}} = 181,70 \text{ mols} ; n_{\text{P}} = 28,41 \text{ mols}$$

As expressões de Entalpia de Aquecimento, $H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D$ Joules/mol e Variação de Entalpia de Formação dos Compostos a 298 K, em J, são aquelas do Anexo do Capítulo 3.

Portanto, pode-se estimar:

$$[H_{1478} - H_{298}]^{\text{Fe}(l)} = 58955,79 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1478} - H_{298}]^{\text{C}(s)} = 22619,13 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1478} - H_{298}]^{\text{Mn}(l)} = 61665,64 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1478} - H_{298}]^{\text{Si}(l)} = 80708,29 \text{ J/mol}$$

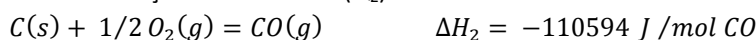
$$[H_{1478} - H_{298}]^{\text{P}(s)} = 40514,03 \text{ J/mol}$$

$$\Delta E_1 = \sum_1^5 n_i [H_{1478} - H_{298}]^i$$

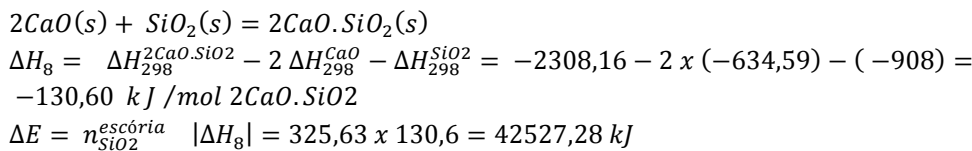
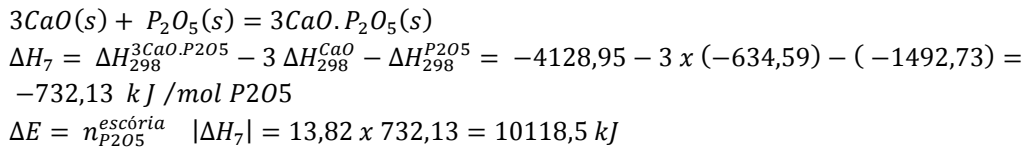
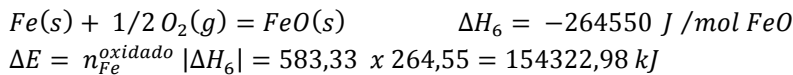
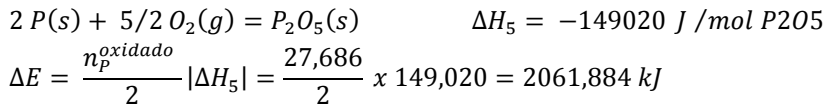
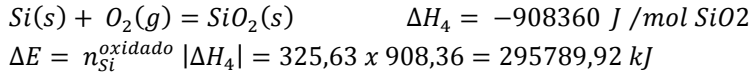
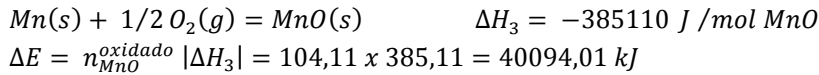
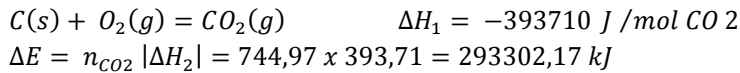
$$\Delta E_1 = 14889,88 \times 58955,79 + 3080 \times 22619,13 + 99,31 \times 61665,64 + 181,7 \times 80708,29 + 28,41 \times 40514,03$$

$$\Delta E_1 = 969451,31 \text{ kJ}$$

2. Calor das reações exotérmicas (Q₂)



$$\Delta E = n_{\text{CO}} |\Delta H_1| = 2979,86 \times 110,594 = 329554,99 \text{ kJ}$$



Desta forma, a somatória das parcelas referentes às reações exotérmicas totaliza:

$$\Delta E_2 = 1186339,99 \text{ kJ}$$

Saídas de calor

1. Calor de aquecimento do aço de 25 a 1640°C

Como são 1000 kg de aço, de composição correspondente a: %Fe = 99,43; %C = 0,09; %Mn = 0,45; %P = 0,03, se pode calcular as quantidades dos constituintes do aço, tal como se mostra na tabela anterior,

$$n_{Fe} = 17803,04 \text{ mols} ; n_C = 75 \text{ mols} ; n_{Mn} = 81,91 \text{ mols} ; n_P = 9,69 \text{ mols}$$

Os valores de entalpia de aquecimento, por mol de constituinte, são:

$$[H_{1913} - H_{298}]^{Fe(l)} = 78495,54 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1913} - H_{298}]^{C(s)} = 33345,59 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1913} - H_{298}]^{Mn(l)} = 82979,08 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1913} - H_{298}]^{P(l)} = 61185,84 \text{ J/mol}$$

$$\Delta E_3 = \sum_1^4 n_i [H_{1913} - H_{298}]^i$$

$$\Delta E_3 = 17803,04 \times 78495,54 + 75 \times 33345,59 + 81,91 \times 82979,08 + 9,69 \times 61185,84$$

$$\Delta E_3 = 1.407.331,44 \text{ kJ}$$

2. Calor de aquecimento da escória de 25 a 1670°C

A massa de escória totaliza $m_{escória} = 138,373 \text{ kg}$ e a composição é dada como: %CaO = 48,81 ; %SiO₂ = 14,14 ; %FeO = 30,29 ; %MnO = 5,34 ; %P₂O₅ = 1,42. Deste modo as quantidades dos componentes da escória podem ser calculadas, ver tabela anterior,

$n_{CaO} = 1204,35 \text{ mols}$; $n_{SiO_2} = 325,61 \text{ mols}$; $n_{FeO} = 583,34 \text{ mols}$; $n_{MnO} = 104,16 \text{ mols}$;
 $n_{P_2O_5} = 13,84 \text{ mols}$

Estima-se também:

$$[H_{1943} - H_{298}]^{CaO} = 166363,07 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1943} - H_{298}]^{SiO_2} = 128652,31 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1943} - H_{298}]^{FeO} = 127551,19 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1943} - H_{298}]^{MnO} = 144835,64 \text{ J/mol}$$

Para obtenção da entalpia de aquecimento do MnO, extrapolou-se a faixa de validade da relação proposta no Anexo do Capítulo 3, e somou-se o calor de fusão. Por falta de dados, desprezou-se o calor de aquecimento do P₂O₅.

$$\Delta E_4 = \sum_1^4 n_i [H_{1943} - H_{298}]^i$$

$$\Delta E_4 = 1204,35 \times 166363,07 + 325,61 \times 128652,31 + 583,34 \times 127551,19 + 104,16 \times 144835,64 \text{ J}$$

$$\Delta E_4 = 331.741,63 \text{ kJ}$$

3 - Calor de aquecimento dos gases de 25 a 1400°C

No gás gerado, tem-se $n_{CO} = 2.979,86 \text{ mols}$ e $n_{CO_2} = 744,97 \text{ mols}$. As entalpias de aquecimento são:

$$[H_{1673} - H_{298}]^{CO} = 44508,57 \text{ J/mol}$$

$$[H_{1673} - H_{298}]^{CO_2} = 70365,07 \text{ J/mol}$$

De forma que

$$\Delta E_5 = n_{CO}[H_{1673} - H_{298}]^{CO} + n_{CO_2}[H_{1673} - H_{298}]^{CO_2}$$

$$\Delta E_5 = 2979,86 \times 44508,57 + 744,97 \times 70365,07 = 185049,16 \text{ kJ}$$

4- Perdas térmicas, a serem determinadas

Finalmente, igualando entradas e saídas de energia:

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5 + \text{Perdas}$$

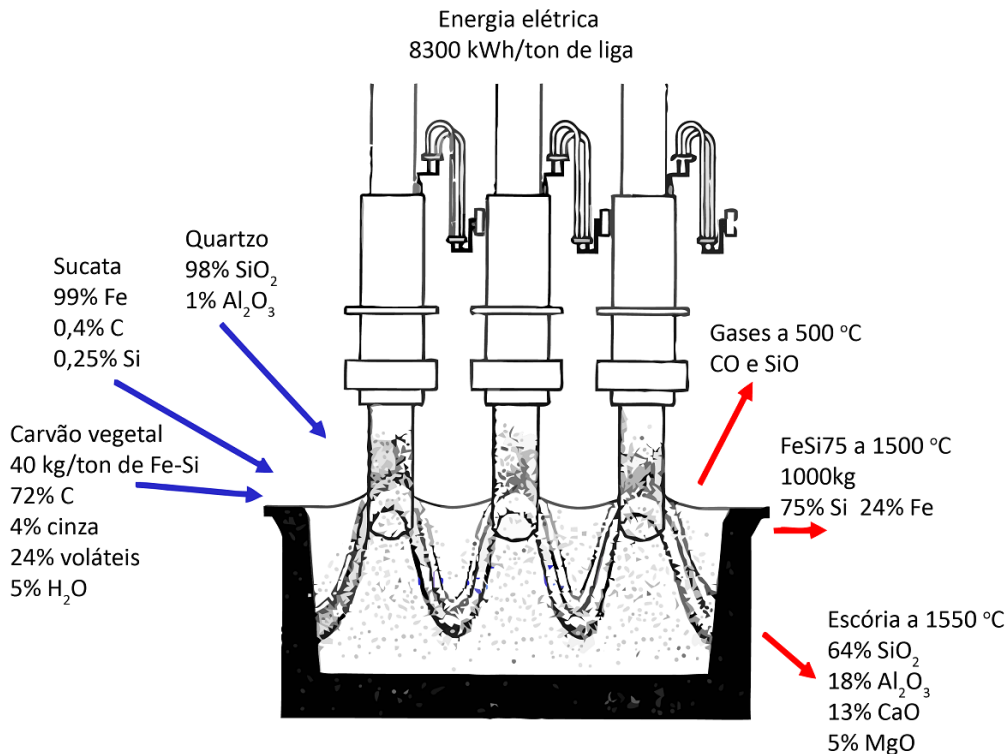
Resulta que PERDAS = 231.669,06 kJ/tonelada de aço

O resumo dos resultados do balanço é visto na tabela a seguir.

Tabela: Resumo de balanço térmico para um conversor L.D.

Entradas de Energia. Referência = 298K			Saídas de Energia		
Item	kJ/ton . aço	%	Item	KJ/ton. aço	%
1-Aquecimento do gusa líquido	969.451,31	45	1-Aquecimento do aço	1.407.331,44	65,3
2-Reações exotérmicas	1.186.339,99	55	2-Aquecimento da escória	331.741,63	15,4
			3-Aquecimento dos gases	185.049,16	8,6
			4-Perdas térmicas	231.669,06	10,7
TOTAL	2.155.791,30	100,0	TOTAL	2.155.791,30	100,0

48) Pretende-se estimar as perdas térmicas do processo de produção da liga Ferro - Silício (75%), a partir de sucata e quartzo, considerando os dados esquemáticos da figura seguinte, além de algumas suposições simplificadoras que serão abordadas a seguir.



Balances de massa podem ser desenvolvidos de modo a se determinar as massas das matérias-primas e dos produtos.

Por exemplo o balanço de ferro, considerando que a única fonte é a sucata e que todo ele se reporta à liga, pode ser escrito como :

$$0,99 \times SU = 1.000 \times 24/100$$

onde SU é a massa de sucata, em kg. Daí vem:

$$SU = 242,4 \text{ kg}$$

O balanço de CaO, considerando que a única fonte é a cinza do carvão vegetal (de composição Fe = 2,3%; SiO₂=18%; Al₂O₃=14%; CaO=33,1%; MgO=1%), que são 40 kg de cinza para cada 1000 kg de liga produzida, retrata o fato que a massa de CaO da cinza deve ser igual à massa de CaO da escória:

$$40 \times 33,1/100 = 13/100 \times \text{massa de escória}$$

Então, encontra-se que:

$$\text{Massa de escória} = 102 \text{ kg}$$

Silício, por outro lado, entra no quartzo, na sucata e pela cinza do carvão vegetal; silício sai na liga, na escória e nos gases na forma de SiO; cada uma destas parcelas pode ser reescrita como um equivalente de sílica. Então,

SiO₂ do Quartzo + SiO₂ da Sucata + SiO₂ da Cinza = SiO₂ da Liga + SiO₂ da Escória + SiO₂ que é reduzida para SiO

Admite-se que 10% de toda SiO₂ que entra no forno é reduzido para SiO, e como se pode calcular:

$$\text{SiO}_2 \text{ do Quartzo} = 98/100 \times MQ$$

$$\text{SiO}_2 \text{ da Sucata} = 0,25/100 \times 242,2 \times 60,09/28,09 = 1,29 \text{ kg}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ da Cinza} = 18/100 \times 40 = 7,2 \text{ kg}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ da Liga} = 75/100 \times 1.000 \times 60,09/28,09 = 1.604 \text{ kg}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ da Escória} = 64/100 \times 102 = 65 \text{ kg}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ que é reduzida para SiO} = 10/100 \times (98/100 \times \text{MQ} + 7,2 + 1,29)$$

então,

$$98/100 \times \text{MQ} + 1,29 + 7,2 = 1.604 + 65 + 10/100 \times (98/100 \times \text{MQ} + 7,2 + 1,29)$$

o que implica em massa de quartzo igual a

$$\text{MQ} = 1.885 \text{ kg/t liga}$$

Daí, a quantidade de SiO do gás, 10% de toda a sílica que entra no forno:

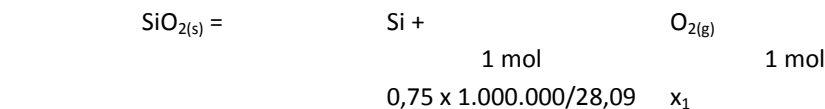
$$10\% \text{ de } (98/100 \times 1.885 + 8,5) \text{ ou } 10\% \text{ de } 1.856 \text{ kg}$$

isto é

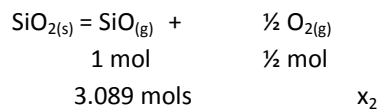
$$\text{Massa de SiO} = 185,6 \times 44,09/60,09 = 136,2 \text{ kg}$$

$$\text{Número de mols de SiO} = 136.200/44,09 = 3.089 \text{ mols}$$

O oxigênio dos gases, contido no SiO e no CO, vem da redução da sílica a silício e a SiO. Então o balanço de Oxigênio (O_2) fornece que:



$$x_1 = 26.700 \text{ mols}$$

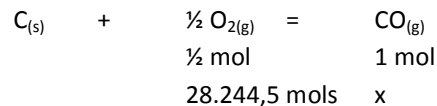


$$x_2 = 1.544,5 \text{ mols}$$

Desta forma, o número de mols de oxigênio total que reage é igual a:

$$x_1 + x_2 = 28.244,5 \text{ mols}$$

Isto implica que a quantidade de monóxido de carbono nos gases pode ser calculada considerando:



o que resulta em número de mols de CO = $2 \times 28.244,5 = 56.489$ mols

Logo, os gases de saída totalizam:

$$\text{SiO} + \text{CO} = 3.089 + 56.489 = 59.487 \text{ mols}$$

o que corresponde a um volume dos gases igual a:

$$59.487 \times 22,4 \times 10^{-3} = 1.333 \text{ Nm}^3/\text{t liga}$$

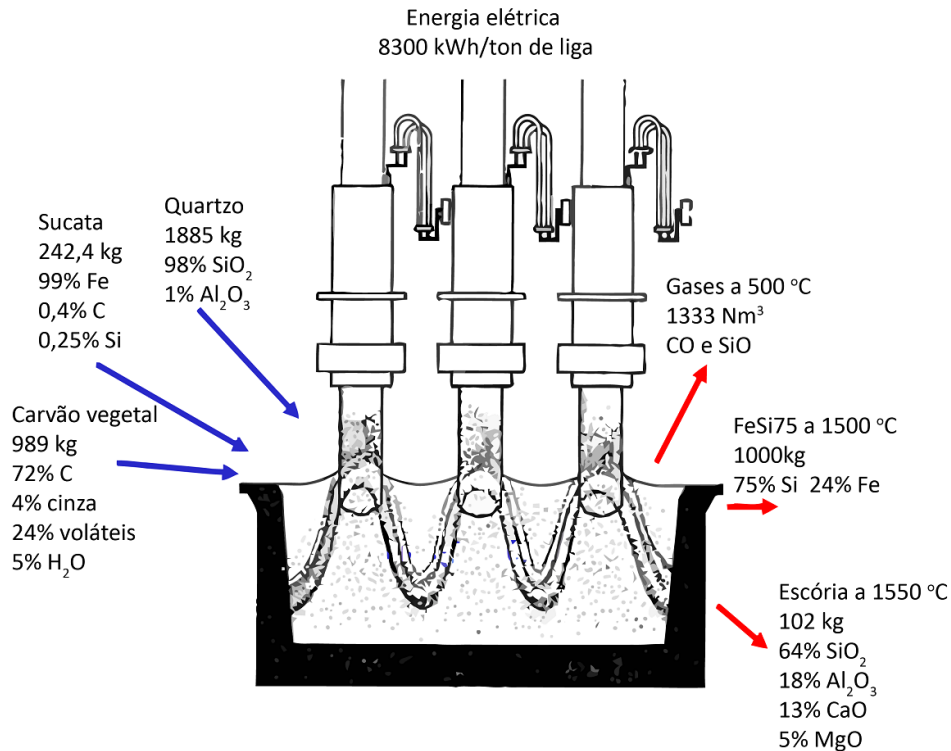
Finalmente, do balanço de Carbono se pode estimar a massa de carvão carregada, assumindo que todo carbono carregado na sucata e no carvão vegetal vai para os gases:

Massa de carbono da Sucata + Massa de carbono do Carvão = Massa de carbono do CO

$$0,4/100 \times 242,3 + 72/100 \times \text{Massa do Carvão} = 56.489 \times 12,01/1.000$$

Logo, a massa do Carvão Vegetal seco será igual a 940 kg/t liga, o que corresponde a Carvão Vegetal úmido na quantidade de $940/0,95 = 989$ kg/t liga.

Estes dados dos balanços de massa estão resumidos na figura a seguir.



O termos a serem considerados para o balanço térmico estão na tabela seguinte.

Tabela: Parcelas do balanço térmico de um forno de produção de Ferro- Silício (75%), temperatura de referência 298 K.

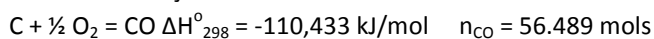
Cálculo das perdas térmicas	
1-Energia elétrica	1-Calor de aquecimento dos gases
2-Calor da reação $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$	2-calor de aquecimento da escória
3-Calor de mistura da liga FeSi75	3-Calor de aquecimento da liga
	4-Calor das reações $SiO_2 = Si + O_2$ $SiO_2 = SiO + \frac{1}{2} O_2$
	5- Perdas térmicas

Cada uma das parcelas pode ser estimada como se segue:

1. Energia Elétrica

$$Q_1 = 8.300 \text{ kWh/t liga} \times 3600 \text{ (J/Wh)} = 29.836.800 \text{ kJ}$$

2. Calor de Reação:



$$Q_2 = 56.489 \times 110,433 = 6.238.250 \text{ kJ}$$

3. Calor de mistura da liga FeSi75

Dados de Hultgreen (1973) indicam que para a formação da solução líquida Fe-Si (75% ou $X_{Si} = 0,8564$), a partir de ferro e silício puros e líquidos a 1873 K, se tem que $\Delta H = -14.337 \text{ J/mol}$ de solução. Em 1000 kg de liga se tem $n_{Si} = 26.699,89 \text{ mols}$ e $n_{Fe} = 4.476,27 \text{ mols}$. Então,

$$Q_3 = 442.950 \text{ kJ}$$

Total das Entradas de Calor = 36.518.000 kJ/t liga

Saídas de Calor

1. Calor de Aquecimento dos gases de 25°C a 500°C (773 K)

i	n _i mols	(H ₇₇₃ - H ₂₉₈) ⁱ kJ/mol	(H ₇₇₃ - H ₂₉₈) ⁱ kJ
CO	56.489	14,421	814.628
SiO	3.089	15,466	47.775
		Total	862.403

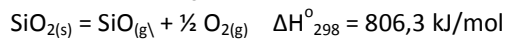
2. Calor de Aquecimento da escória de 25°C a 1.550°C (1.823 K), incluindo a fusão dos óxidos

i	n _i mols	(H ₁₈₂₃ - H ₂₉₈) ⁱ kJ/mol	ΔH _{fusão} kJ/mol	(H ₁₈₂₃ - H ₂₉₈) ⁱ kJ/t liga
SiO ₂	1.086	104,25	15,05	129.555
Al ₂ O ₃	180	184,42	118,29	54.495
CaO	236	79,84	79,42	37.587
MgO	127	74,49	79,42	19.546
			Total	241.183

3. Calor de Aquecimento da liga de 25°C a 1.500°C (1773 K)

l	n _i mols	(H ₁₇₇₃ - H ₂₉₈) ⁱ kJ/mol	(H ₁₇₇₃ - H ₂₉₈) ⁱ kJ/t liga
Fe	4.297,2	72,235	310.407
Si	26.700	88,679	2.367.723
		Total	2.678.130

4. Calor das Reações:



$$n_{\text{Si}} = 75/100 \times 1.000.000/28,09 = 26.700 \text{ mols}$$

$$n_{\text{SiO}} = 3.089 \text{ mols}$$

$$Q_4 = 26.700 \times 903,3 + 3.089 \times 806,3 = 26.608.785 \text{ kJ/t liga}$$

$$\text{Saídas de Calor} = 862.403 + 241.183 + 2.678.130 + 26.608.785 + \text{Perdas Térmicas}$$

$$\text{Saídas de Calor} = 30.390.501 + \text{Perdas Térmicas}$$

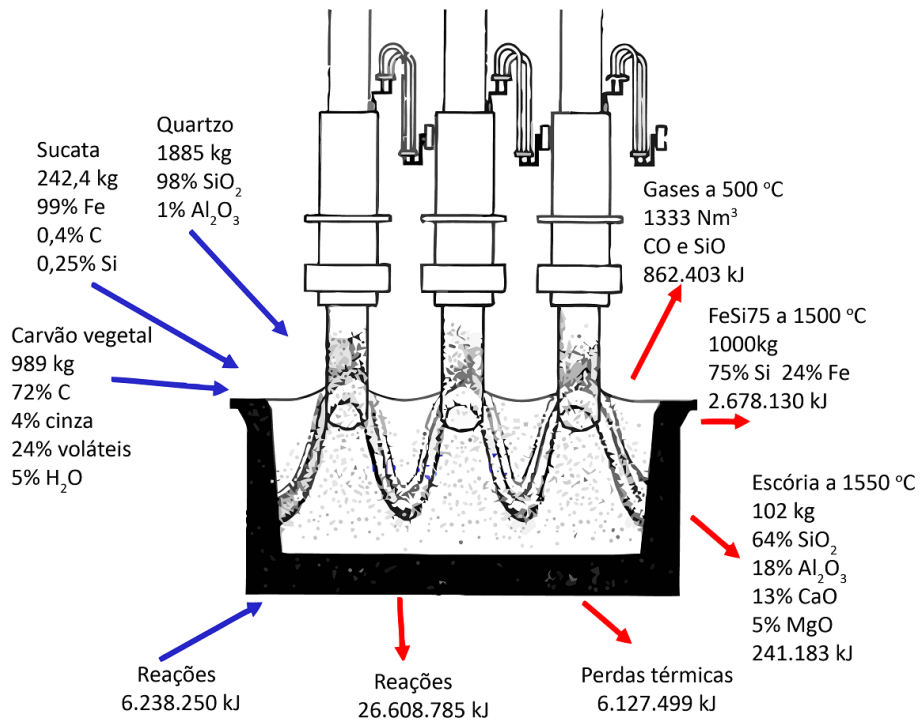
$$\text{Entradas de Calor} = \text{Saídas de Calor}$$

$$36.518.000 = 30.390.501 + \text{Perdas Térmicas}$$

$$\text{Perdas Térmicas} = 6.127.499 \text{ kJ/t liga}$$

Um sumário do balanço de massa e do balanço térmico é apresentado na figura que se segue.

Energia elétrica
8300 kWh/ton de liga
29.836.000 kJ



ENTALPIA DE AQUECIMENTO (CALOR DE AQUECIMENTO) DE ELEMENTOS E COMPOSTOS, EM FUNÇÃO DE TEMPERATURA ⁽¹⁾

VARIÇÃO DE ENALPIA DE FORMAÇÃO DE COMPOSTOS, A 298,15 K E 1 ATM DE PRESSÃO, A PARTIR DOS ELEMENTOS PUROS ^(3,4,6)

A tabela seguinte fornece os valores dos coeficientes, A, B, C e D, para o cálculo da entalpia de aquecimento, de acordo com a expressão:

$$H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D \text{ Joules/mol}$$

Recomenda-se utilizar cada expressão apenas dentro da faixa própria de validade, embora extrapolações possam ser úteis para se estimar a entalpia de fases metaestáveis.

No caso de fases condensadas (sólidos e líquidos) a referência (estado inicial) é a forma mais estável a 1 atm e 298 K. A expressão de entalpia de aquecimento de um líquido já inclui, se houver, a variação de entalpia de fusão, na temperatura de transição. Por exemplo, para o Cobre se tem:

	$\Delta H_{F,298K}$	Estado Físico	Faixa de Validade	A	B	C	D
Cu	0	S	298,0 1357,0	22,65	3,14	0,00	-7032
		L	1357,0 2800,0	31,40	0,00	0,00	-84
	80500	G^\oplus	298,0 2000,0	20,80	0,00	0,00	-6204

A variação de entalpia de fusão do cobre na temperatura de fusão, 1357 K, é 13060 J/mol; note-se que este valor já está incluso na expressão relativa ao cobre líquido. A variação de entalpia de aquecimento do cobre, desde sólido puro a 298,15 K e 1 atm, até se alcançar cobre sólido a 1357 K e 1 atm vale

$$H_{1357} - H_{298} = 22,65 T + \frac{3,14 T^2}{1000} - 7032 = 29478 \text{ J/mol}$$

A variação de entalpia de aquecimento do cobre, desde sólido puro a 298,15 K e 1 atm, até se alcançar cobre líquido a 1357 K e 1 atm vale:

$$H_{1357} - H_{298} = 31,40 T - 84 = 42521 \text{ J/mol}$$

A diferença entre estes valores é a entalpia de fusão.

No caso de gases, a referência (estado inicial) é gás ideal, puro, a 1 atm e 298 K, estes estão identificados pelo símbolo G^\oplus . A variação de entalpia de aquecimento da água, na forma de vapor, desde 298,15 K até a temperatura T é dada por:

$$H_T - H_{298} = 30,56 T + \frac{5,15 T^2}{1000} - 9569 \text{ Joules/mol}$$

No caso do cobre, a linha correspondente ao símbolo G^\oplus permite avaliar a variação de entalpia de aquecimento de cobre gasoso, na pressão de 1 atm, desde 298,15 K (na forma gasosa) até a temperatura requerida. Como aproximação, a variação de Entalpia de aquecimento do cobre, desde sólido puro a 298,15 K e 1 atm, até se alcançar cobre gasoso na temperatura T (T > temperatura de ebulição) e 1 atm pode ser obtida somando-se a variação de entalpia referente ao líquido à variação de entalpia de ebulição, isto é

$$H_T(\text{gás}) - H_{298}(\text{sólido}) = 31,40 T - 84 + 3006834 \text{ J/mol}$$

desde que o ponto de ebulição do cobre é 2570°C e $\Delta H_{Ebulição}$ vale 306834 J/mol, nesta temperatura.

Os dados seguintes são para o Sódio. Os coeficientes da linha simbolizada por G permitem determinar a variação de entalpia de aquecimento do sódio, desde sódio puro e sólido, a 298,15 K e 1 atm, até se alcançar sódio puro e gás, na temperatura T e 1 atm.

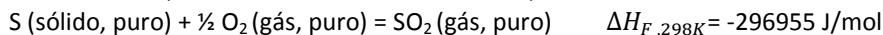
	$\Delta H_{F,298K}$	Estado Físico	Faixa de Validade (K)	A	B	C	D
Na	0	S	298,0 371,0	16,83	18,92	0,00	-6693
		L	371,0 1178,0	28,59	0,00	-4,52	-4634
		G	1178,0 2000,0	20,80	0,00	0,00	101992
	26000	G^\oplus	298,0 3000,0	20,80	0,00	0,00	-6204

Esta variação é dada, alternativamente, como

$$H(gás, T) - H(sólido, 298K) = \{H(gás, T) - H(gás, 298K)\} + \{H(gás, 298K) - H(sólido, 298K)\} \\ = \{20,80 T - 6204\} + 108836 \text{ J/mol}$$

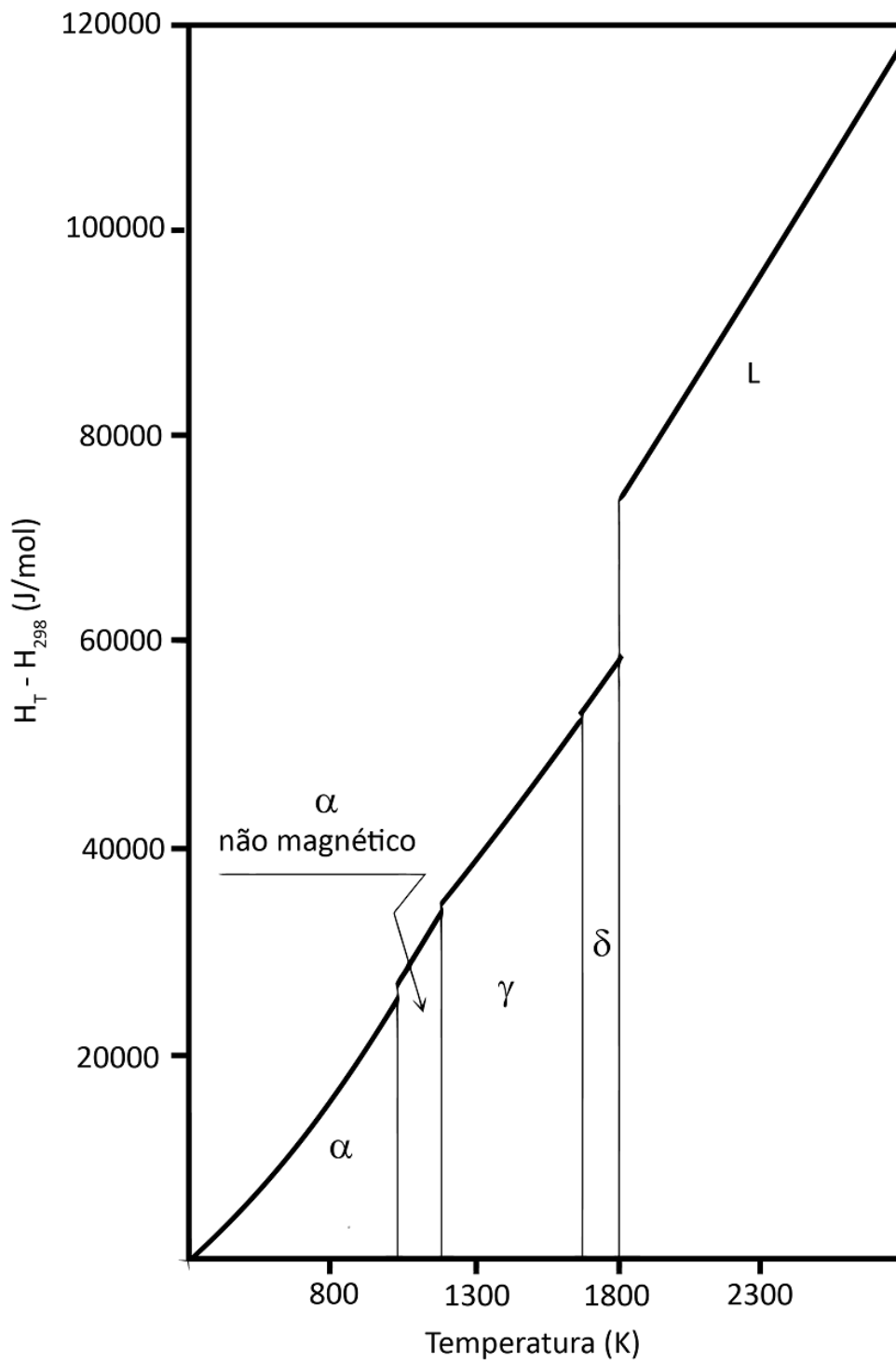
Ainda a título de exemplo, o gráfico seguinte se refere ao Ferro. As fases polimórficas são denominadas α (ccc), β (ccc), γ (fcc), δ (ccc). Na realidade α e β ostentam a mesma estrutura cristalina e a temperatura 1033 K é a Temperatura de Curie para o ferro. Note as descontinuidades entre as curvas, o que indica que as fórmulas já levam em consideração as variações de entalpia das transformações de fases que ocorrem a partir da temperatura de referencia, 298 K.

Os valores de $\Delta H_{F, 298K}$ (J/mol) são referentes à Reação de Formação do elemento ou composto, a partir dos Elementos, em sua forma física mais estável, a 1atm e 298 K. Desta forma se tem



Esta tabela não pretende ser completa. Fornece dados para os metais mais comuns e seus compostos, e alguns gases: espera-se que sejam úteis para a resolução de exercícios contidos neste texto. Dados adicionais podem ser encontrados em:

- 1- Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy (XIII- High temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds); K.K. Kelley; Bulletin 584, US Bureau of Mines, 1960.
- 2- Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes; H.A. Fine, G.H. Geiger, The Minerals, Metals&Materials Society, 1993.
- 3- Metallurgical Thermochemistry; O. Kubaschewski, C.B. Alcock, Pergamon Press, 1983.
- 4- Thermochemical Properties of Inorganic Substances; O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Vol I e II, Springer Verlag, 1991
- 5- Thermochemistry for Steelmaking, J.F. Elliot, M. Gleiser, V. Ramakrishna, Addison-Wesley, 1963.
- 6- Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances a 298.15 K and 1 Bar(10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures; R.A. Robie, B. S. Hemingway, J.R. Fisher, Geological Survey Bulletin 1452, 1978
- 7- JANAF Thermochemical Tables, 3rd edition, Part I-II, M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, American Chemical Society, 1986



SUBSTÂNCIA	$\Delta H_{F,298K}$	E.F.	VALIDADE (k)	A	B	C	D
A	0,0	G^\oplus	298,0 8000,0	20,776	0,000	0,000	-6194,4
	0,0			0,000	0,000	0,000	0,0
Al	0,0	S	298,0 932,0	20,659	6,189	0,000	-6707,9
	0,0	L	932,0 2700,0	29,274	0,000	0,000	1380,1
Al2O3	-1674012,8	S	298,0 1800,0	114,963	5,897	35,045	-46554,0
	0,0			0,000	0,000	0,000	0,0
C (Grafite)	0,0	S	298,0 2500,0	16,853	2,384	8,531	-8096,4
CO	-110488,4	G^\oplus	298,0 2500,0	28,396	2,049	0,460	-8803,1
CO2	-393317,1	G^\oplus	298,0 2500,0	44,204	4,391	8,615	-16460,4
CH4	-74816,0	G^\oplus	298,0 1500,0	23,628	23,921	1,924	-9815,2
C2H2	226622,6	G^\oplus	298,0 2000,0	50,728	8,029	10,288	-19287,4
CaO	-633991,2	S	298,0 2000,0	48,804	2,258	6,524	-16941,3
CaC2	-58966,2	$S\alpha$	298,0 720,0	68,585	5,938	8,657	-23879,2
	0,0	$S\beta$	720,0 1500,0	64,403	4,182	0,000	-13198,4
CaF2	-1219053,0	$S\alpha$	298,0 1424,0	59,803	15,222	-1,966	-18522,1
	0,0	$S\beta$	1424,0 1691,0	107,937	5,228	0,000	-62178,0
	0,0	L	1691,0 2000,0	99,950	0,000	0,000	-4035,6
CaCO3(calcita)	-1206339,7	S	298,0 1200,0	104,466	10,957	25,928	-40816,3
Cr	0,0	S	298,0 2176,0	17,397	7,569	-1,255	-5440,8
	0,0	L	2176,0 3000,0	39,311	0,000	0,000	3722,0
Cr2O3	-1129140,0	$S\beta$	298,0 1800,0	119,312	4,600	15,641	-40808,0
Fe	0,0	$S\alpha$	298,0 1033,0	12,713	15,850	-2,509	-4357,6
	0,0	$S\beta$	1033,0 1183,0	46,546	0,000	0,000	-21273,8
	0,0	$S\gamma$	1183,0 1673,0	24,256	4,140	0,000	204,9
	0,0	$S\delta$	1673,0 1812,0	28,187	3,346	0,000	-3450,2
	0,0	L	1812,0 3000,0	40,858	0,836	0,000	-2801,9
Fe _{0,947} O	-264302,4	S	298,0 1650,0	48,762	4,182	2,802	-15849,8
	0,0	L	1650,0 2000,0	68,167	0,000	0,000	-5018,4
Fe2O3	-820926,6	$S\alpha$	298,0 950,0	98,235	38,893	14,846	-37725,8
	0,0	$S\beta$	950,0 1050,0	150,552	0,000	0,000	-50100,4
	0,0	$S\gamma$	1050,0 1800,0	132,611	3,680	0,000	-35321,2
Fe3O4	-1116175,8	$S\alpha$	298,0 900,0	91,502	100,786	0,000	-36241,2
	0,0	$S\beta$	900,0 1800,0	200,736	0,000	0,000	-52902,3
H2	0,0	G^\oplus	298,0 3000,0	27,267	1,631	-0,502	-8104,7
H2O	-285701,7	L	298,0 373,0	75,443	0,000	0,000	-22495,0
	-241698,7	G^\oplus	298,0 2750,0	30,529	5,144	0,000	-9560,1
KCl	-436475,3	S	298,0 1043	41,360	10,873	-3,220	-12219,8
	0,0	L	1043 1500	66,912	0,000	0,000	-1840,1
Mg	0,0	S	298,0 923,0	20,785	6,357	-0,167	-6707,9
	0,0	L	913,0 1400,0	32,620	0,000	0,000	-3262,0
MgO	-600953,4	S	298,0 2100,0	42,573	3,638	6,189	-15092,8
Mn	0,0	$S\alpha$	298,0 1000,0	23,837	7,068	1,547	-8255,3
	0,0	$S\beta$	1000,0 1374,0	34,836	1,380	0,000	-11186,9
	0,0	$S\gamma$	1374,0 1410,0	44,747	0,000	0,000	-19906,3
	0,0	$S\delta$	1410,0 1517,0	47,257	0,000	0,000	-21620,9
	0,0	L	1517,0 2300,0	46,002	0,000	0,000	-5102,0
MnO	-1674012,8	S	298,0 1800,0	46,462	4,057	3,680	-15448,3
MnO2	0,0	S	298,0 800,0	69,421	5,102	16,226	-26593,3
Mn2O3	0,0	S	298,0 1350,0	103,421	17,523	13,508	-36922,9
Mn3O4	-110488,4	$S\alpha$	298,0 1445 D	144,864	22,625	9,200	-48289,6
		$S\beta$	1445,0 1800,0	209,936	0,000	0,000	-73645,0

N2	0,0	G^{\oplus}	298,0 3000,0	28,563	1,882	0,502	-8853,3
NaCl	-412428,8	S	298,0 1073	45,918	8,155	0,000	-14415,4
	0,0	L	1073 1700	66,912	0,000	0,000	1087,3
Ni	0,0	$S\alpha$	298,0 633,0	16,979	14,721	0,000	-6369,2
	0,0	$S\beta$	633,0 1725,0	25,092	3,764	0,000	-7113,6
	0,0	L	1725,0 3200,0	38,474	0,000	0,000	-1380,1
NiO	-240465,0	$S\alpha$	298,0 525,0	-20,868	78,580	-16,268	4692,2
	0,0	$S\beta$	525,0 565,0	58,046	0,000	0,000	-18179,2
	0,0	$S\gamma$	565,0 2000,0	46,755	4,224	0,000	-13148,2
O2	0,0	G^{\oplus}	298,0 3000,0	29,943	2,091	1,673	-9673,0
S (Romboédrico)	0,0	S	298,0 368,6	14,972	13,048	0,000	-5624,8
S (Monoclínico)	334,6	S	368,6 392,0	25,928	0,000	0,000	-7527,6
	0,0	L	392,0 717,8	36,509	0,000	0,000	-10275,2
S	276848,4	G^{\oplus}	298,0 2400,0	21,997	-0,209	-1,506	-6034,6
	0,0	G^{\oplus}	2400,0 8000,0	20,743	0,209	-2,509	-5361,3
S2	128596,5	G^{\oplus}	298,0 3000,0	36,467	0,335	3,764	-12165,4
S8	99531,6	G^{\oplus}	298,0 1000,0	177,902	2,175	21,077	-60304,4
SO	5018,4	G^{\oplus}	298,0 3000,0	34,543	0,669	4,182	-11759,8
SO2	-296671,1	G^{\oplus}	298,0 2000,0	46,169	3,931	7,695	-16694,5
SO3	-395533,6	G^{\oplus}	298,0 1500,0	58,130	12,755	13,466	-22980,1
Si	0,0	S	298 1685	23,837	1,464	4,349	-8694,4
	0,0	L	1685,0 - 2000,0	25,510	0,000	0,000	43492,8
SiO2 quartzo	-909986,5	$S\alpha$	298,0 - 848,0	46,922	17,146	11,291	-19299,9
SiO2 quartzo		$S\beta$	848,0 - 2000,0	60,263	4,057	0,000	-18630,8

Capítulo 04 - Teoria das Soluções

1) Considere-se que soluções líquidas Cd-Zn sejam estritamente regulares, $RT \ln \gamma_i = 8776 (1 - X_i)^2$ Joules/mol. Determine a composição da solução que, a 900 K, está em equilíbrio com uma solução gasosa equimolar, Cd/Zn.

As pressões de vapor de cada um dos metais, no equilíbrio fase gasosa / fase condensada podem ser determinadas se os valores de atividade forem conhecidos. Por definição a atividade na fase condensada é dada por

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o}$$

onde f_i representa a fugacidade e f_i^o a fugacidade no estado de referência. Se o vapor se comporta idealmente,

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} = \frac{P_i}{P_i^o}$$

onde P_i denota a pressão de vapor sobre a fase condensada e P_i^o a pressão de vapor no estado de referência.

Neste caso, sendo dado que,

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_i &= 8776 (1 - X_i)^2 \text{ (Joules/mol)} \\ \gamma_i &= e^{1056 (1-X_i)^2/T} \\ a_i &= X_i e^{1056 (1-X_i)^2/T} \end{aligned}$$

Desta forma, para cada metal,

$$P_i = a_i P_i^o$$

$$P_i = P_i^o X_i e^{1056 (1-X_i)^2/T}$$

As pressões de vapor sobre Zinco puro e líquido e sobre Cádmiu puro e líquido podem ser calculadas como,

$$\begin{aligned} \log P_{Zn}^{ol} &= -\frac{6620}{T} - 1,255 \log T + 12,34 \text{ (mm Hg)} \\ \log P_{Cd}^{ol} &= -\frac{5819}{T} - 1,257 \log T + 12,287 \text{ (mm Hg)} \end{aligned}$$

Considerando valores para 900K se encontra

$$\begin{aligned} \gamma_{Zn} &= e^{1,173 (1-X_{Zn})^2} \\ \gamma_{Cd} &= e^{1,173 (1-X_{Cd})^2} \end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned} P_{Zn}^{ol} &= 18,918 \text{ mm Hg} \\ P_{Cd}^{ol} &= 128,228 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Daí a condição para que a fase gasosa seja equimolar, isto é, que as pressões de vapor sejam iguais, é alcançada quando,

$$\begin{aligned} P_{Zn}^{ol} X_{Zn} \gamma_{Zn} &= P_{Cd}^{ol} X_{Cd} \gamma_{Cd} \\ 18,918 X_{Zn} e^{1,173 (1-X_{Zn})^2} &= 128,228 (1 - X_{Zn}) e^{1,173 X_{Zn}^2} \end{aligned}$$

isto é $X_{Zn} = 0,9513$.

2) - São dados, para o sistema Ferro-Cobre a 1823K, os coeficientes de atividade e os excessos molares de energia livre de Gibbs (Joules/mol) de formação das soluções líquidas. Trace as curvas de atividade e a variação de energia livre de Gibbs de formação. Calcule os coeficientes de atividade do Ferro para as composições dadas.

X_{Fe}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
γ_{Cu}	1,03	1,12	1,25	1,43	1,66	2,00	2,58	3,57	5,57	9,49
ΔG^{exc}	3056	5233	6653	7409	7660	7409	6572	5149	2972	0

Para cada composição o coeficiente de atividade do Ferro pode ser calculado a partir de

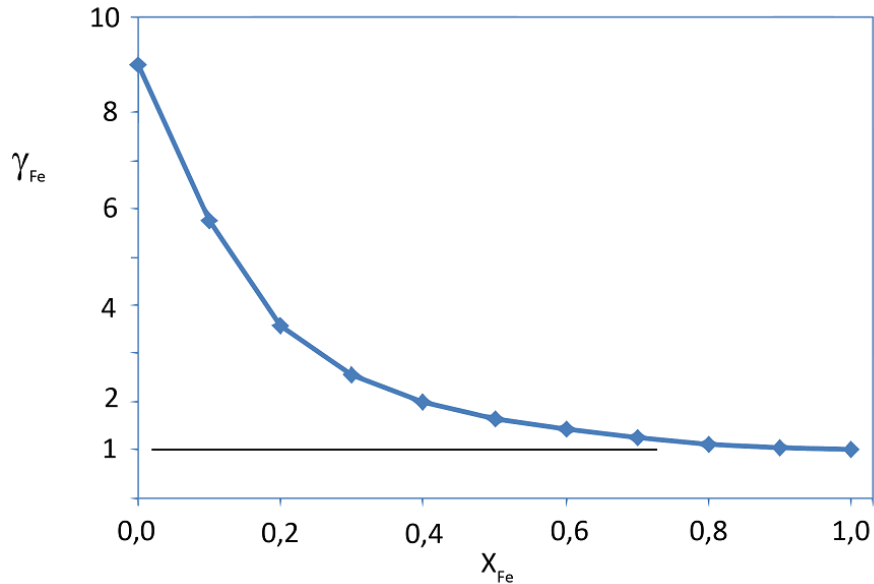
$$G^{exc} = RT\{X_{Cu} \ln \gamma_{Cu} + X_{Fe} \ln \gamma_{Fe}\}$$

Por exemplo, para $X_{Fe} = 0,3$ se encontra que $G^{exc} = 6653$ (Joules) a 1823K. Daí resulta

$$6653 = 8,31 \times 1823 \{0,7 \ln 1,25 + 0,3 \ln \gamma_{Fe}\}$$

$$\gamma_{Fe} = 2,568$$

O valor limite γ_{Fe}^0 foi obtido por extrapolação, ver figura seguinte.



As atividades são dadas como

$$a_i = \gamma_i X_i$$

e, portanto, para a mesma composição citada anteriormente,

$$a_{Fe} = 2,568 \times 0,3 = 0,7704$$

$$a_{Cu} = 1,25 \times 0,7 = 0,875$$

Finalmente, para cada composição, a variação de energia livre de Gibbs de formação da solução pode ser obtida como

$$\Delta G = \Delta G^{ideal} + G^{exc}$$

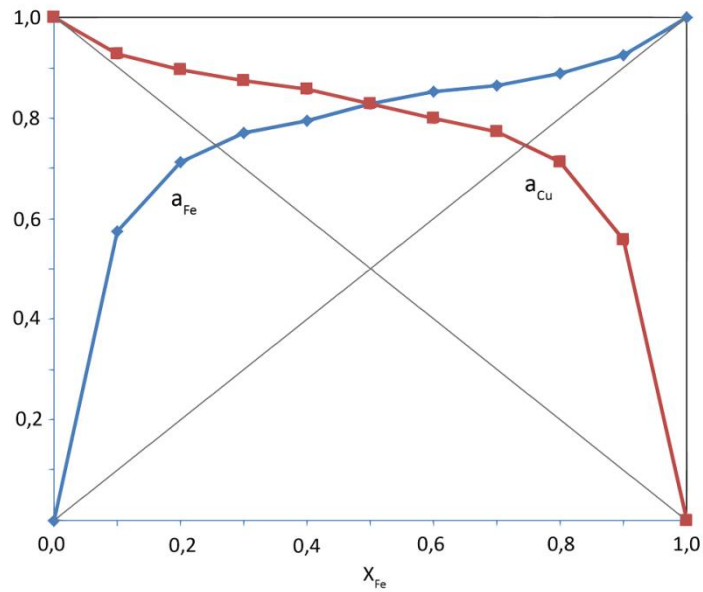
$$\Delta G = RT \{X_{Fe} \ln X_{Fe} + X_{Cu} \ln X_{Cu}\} + G^{exc}$$

Logo, para a composição tal que $X_{Fe} = 0,3$, para a qual $G^{exc} = 6653$ (Joules),

$$\Delta G = 8,31 \times 1823 \{0,3 \ln 0,3 + 0,7 \ln 0,7\} + 6653 = -2601 \text{ (Joules)}$$

Os outros valores na tabela foram obtidos de forma similar. As curvas de atividade são apresentadas a seguir

X_{Fe}	γ_{Cu}	G^{exc}	γ_{Fe}	a_{Fe}	a_{Cu}	ΔG
0	1	0	9,000	0,000	1,000	0,0
0,1	1,03	3054,32	5,755	0,576	0,927	-1870,4
0,2	1,12	5230	3,571	0,714	0,896	-2350,7
0,3	1,25	6652,56	2,568	0,770	0,875	-2601,5
0,4	1,43	7405,68	1,985	0,794	0,858	-2789,9
0,5	1,66	7656,72	1,655	0,828	0,830	-2843,9
0,6	2	7405,68	1,423	0,854	0,800	-2789,9
0,7	2,58	6568,88	1,238	0,866	0,774	-2685,2
0,8	3,57	5146,32	1,112	0,890	0,714	-2434,3
0,9	5,57	2970,64	1,027	0,925	0,557	-1954,1
1	9,49	0	1	1	0	0,0



3) Os seguintes dados foram determinados para soluções líquidas Cu-Zn a 1060 °C. O sistema é ideal? Qual o intervalo de composição em que se segue a lei de Henry? Calcule para $X_{Zn} = 0,3$ a energia livre parcial molar e a energia livre parcial molar em excesso.

X_{Zn}	1,00	0,45	0,30	0,20	0,15	0,10	0,05
P_{Zn} (mm de Hg)	3040	970	456	180	90	45	22

Para aferir se o sistema se comporta idealmente ou não pode ser calculada a atividade de acordo com,

$$a_{Zn} = \frac{P_{Zn}}{P_{Zn}^o}$$

O valor de referência é dado, para $X_{Zn} = 1$, $P_{Zn}^o = 3040$ mm Hg.

Valores de atividade calculados desta forma

$$a_{Zn} = \frac{P_{Zn}}{3040}$$

bem como os valores correspondentes de coeficientes de atividade dados por,

$$\gamma_{Zn} = \frac{a_{Zn}}{X_{Zn}}$$

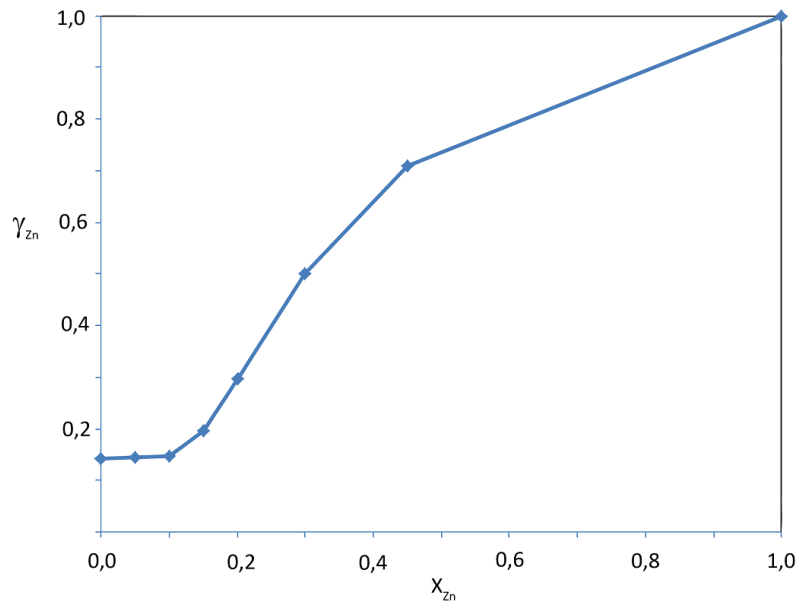
são apresentados na tabela. Como se nota

$$a_{Zn} \neq X_{Zn}$$

$$\gamma_{Zn} \neq 1$$

de sorte que a solução não pode ser considerada ideal. O valor de γ_{Zn}^o pode ser obtido por extrapolação, como se mostra na figura.

X_{Zn}	P_{Zn}	a_{Zn}	γ_{Zn}
1	3040	1,000	1,000
0,45	970	0,319	0,709
0,3	456	0,150	0,500
0,2	180	0,059	0,296
0,15	90	0,030	0,197
0,1	45	0,015	0,148
0,05	22	0,007	0,145
0			0,142



4) O coeficiente de atividade do alumínio nas soluções líquidas Al-Zn é dado pela relação empírica $RT \ln \gamma_{Al} = 7322 X_{Zn}^2$ Joules/mol. Trace as curvas de atividade, ΔG , ΔS , ΔH de formação para 550 °C. Conhece-se que

$$RT \ln \gamma_{Al} = 7322 X_{Zn}^2 \quad \text{Joules/mol}$$

$$RT \ln \gamma_{Zn} = 7322 X_{Al}^2 \quad \text{Joules/mol}$$

Estas expressões são típicas de soluções estritamente regulares, para as quais

$$RT \ln \gamma_i = \Omega (1 - X_i)^2$$

onde Ω é constante, independe de temperatura e composição.

Para soluções Al - Zn estritamente regulares

$$G^{ex} = \Omega X_{Al} X_{Zn}$$

$$G^{ex} = 7322 X_{Al} X_{Zn} \quad \text{Joules/mol}$$

além de que a entalpia em excesso e a energia livre de Gibbs em excesso são iguais

$$\Delta H = H^{ex} = G^{ex} = 7322 X_{Al} X_{Zn} \quad \text{Joules/mol}$$

Para soluções regulares a entropia em excesso é nula, por definição: $S^{ex} = 0$. Portanto as curvas de ΔG , ΔH e ΔS de formação da solução podem ser traçadas de acordo com

$$\Delta G = \Delta G^{ideal} + G^{ex}$$

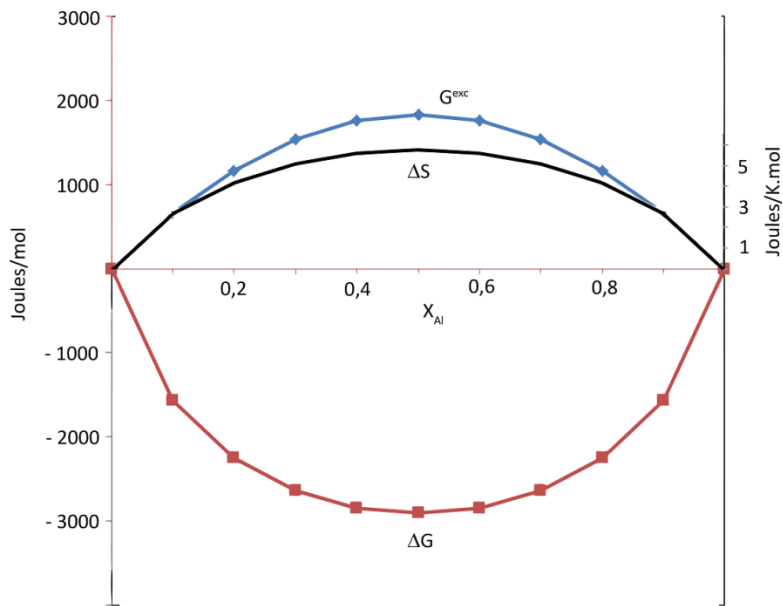
$$\Delta G = RT \{ X_{Zn} \ln X_{Zn} + X_{Al} \ln X_{Al} \} + G^{ex}$$

$$\Delta G = RT \{ X_{Zn} \ln X_{Zn} + X_{Al} \ln X_{Al} \} + 7322 X_{Al} X_{Zn}$$

$$\Delta H = 7322 X_{Al} X_{Zn}$$

$$\Delta S = -R \{ X_{Zn} \ln X_{Zn} + X_{Al} \ln X_{Al} \}$$

como exemplificado na figura e tabela seguintes.



X_{A1}	ΔG^{ideal}	G^{exc}	ΔG	ΔS
0	0,0	0,0	0,0	0,00
0,1	-2223,3	659,0	-1564,3	2,70
0,2	-3422,3	1171,5	-2250,8	4,16
0,3	-4177,8	1537,6	-2640,2	5,08
0,4	-4602,8	1757,3	-2845,5	5,59
0,5	-4740,5	1830,5	-2910,0	5,76
0,6	-4602,8	1757,3	-2845,5	5,59
0,7	-4177,8	1537,6	-2640,2	5,08
0,8	-3422,3	1171,5	-2250,8	4,16
0,9	-2223,3	659,0	-1564,3	2,70
1	0	0	0	0,00

5) Numa solução A-B a 500°C, $a_A = 0,5412$ para $X_A = 0,4$ e $a_A = 0,673$ para $X_B = 0,4$. Sabendo-se que a_A é função linear de X_B , encontre as expressões do coeficiente de atividade de A e B.

A Função de Darken pode ser definida a partir de

$$\alpha_i = \frac{R \ln \gamma_i}{(1 - X_i)^2}$$

ou, mais comumente,

$$\Omega_i = \frac{RT \ln \gamma_i}{(1 - X_i)^2}$$

Portanto, como α_A é função linear de composição

$$\alpha_A = a + b X_B = \frac{R \ln \gamma_A}{(1 - X_A)^2}$$

sendo que os valores dos parâmetros a e b podem ser calculados, pois se conhece que,

$$X_A = 0,4 ; X_B = 0,6 ; a_A = 0,5412$$

$$\gamma_A = \frac{\alpha_A}{X_A} = \frac{0,5412}{0,4} = 1,353$$

$$X_A = 0,6 ; X_B = 0,4 ; a_A = 0,673$$

$$\gamma_A = \frac{\alpha_A}{X_A} = \frac{0,673}{0,6} = 1,122$$

Portanto, de

$$\alpha_A = a + b X_B = \frac{R \ln \gamma_A}{X_B^2}$$

$$a + 0,6 b = 6,9786$$

$$a + 0,4 b = 5,9786$$

vem $b=5$; $a = 3,9786$.

Logo o coeficiente de atividade do componente A é dado por

$$(1 - X_A)^2 (3,9786 + 5 X_B) = R \ln \gamma_A$$

$$R \ln \gamma_A = 3,9786 X_B^2 + 5 X_B^3$$

Finalmente a equação de Gibbs-Duhem pode ser empregada para se determinar a expressão do coeficiente de atividade de B,

$$X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B = 0$$

$$d \ln \gamma_B = - \frac{X_A}{X_B} d \ln \gamma_A$$

$$d R \ln \gamma_B = - \frac{X_A}{X_B} d R \ln \gamma_A$$

Como $d R \ln \gamma_A = \{ 2 x 3,9786 X_B + 3 x 5 X_B^2 \} d X_B$
vem que

$$d R \ln \gamma_B = - \frac{X_A}{X_B} \{ 2 x 3,9786 X_B + 3 x 5 X_B^2 \} d X_B$$

$$d R \ln \gamma_B = X_A \{ 2 x 3,9786 + 3 x 5 X_B \} d X_A$$

$$d R \ln \gamma_B = X_A \{ 22,9572 - 15 X_A \} d X_A$$

esta expressão pode ser integrada considerando o limite inferior, baseado na Referência Raoultiana, $X_A = 0$; $X_B = 1$; $a_B = 1$; $\gamma_B = 1$
resultando em

$$R \ln \gamma_B = 11,4786 X_A^2 - 5 X_A^3$$

6) - Para o sistema A-B, tem-se, entre 1000 e 1500K, $\ln \gamma_A = \frac{A}{T} X_B^3$, onde $A = 2150$. Para $T = 1400K$, encontre as expressões de $\ln \gamma_B$ e ΔG . Trace as curvas de atividade de A e B versus X_B . Trace a curva ΔH_m versus X_B . A solução se forma com contração ou expansão de volume em relação aos elementos puros? Justifique.

Como

$$\ln \gamma_A = \frac{A}{T} X_B^3 ; A = 2150$$

vem, utilizando a equação de Gibbs Duhem,

$$d \ln \gamma_B = - \frac{X_A}{X_B} d \ln \gamma_A$$

$$d \ln \gamma_B = - \frac{X_A}{X_B} 3 \frac{A}{T} X_B^2 d X_B$$

$$d \ln \gamma_B = 3 \frac{A}{T} X_A (1 - X_A) d X_A$$

$$d \ln \gamma_B = 3 \frac{A}{T} (X_A - X_A^2) d X_A$$

Esta pode ser integrada tomando como limite inferior, com base na Referência Raoultiana,

$$X_B = 1 ; a_B = 1 ; \gamma_B = 1$$

fornecendo

$$\ln \gamma_B = 3 \frac{A}{T} \left(\frac{X_A^2}{2} - \frac{X_A^3}{3} \right)$$

$$\ln \gamma_B = 3 \frac{A}{T} X_A^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{X_A}{3} \right)$$

As expressões para o cálculo dos coeficientes de atividade,

$$RT \ln \gamma_A = AR X_B^3 = AR (1-X_A) X_B^2$$

$$RT \ln \gamma_B = 3 AR \left(\frac{1}{2} - \frac{X_A}{3} \right) X_A^2$$

são típicas de soluções regulares. Como se nota, as energias livres parciais molares em excesso são independentes de temperatura.

Portanto

$$\Delta H = H^{exc} = G^{exc}$$

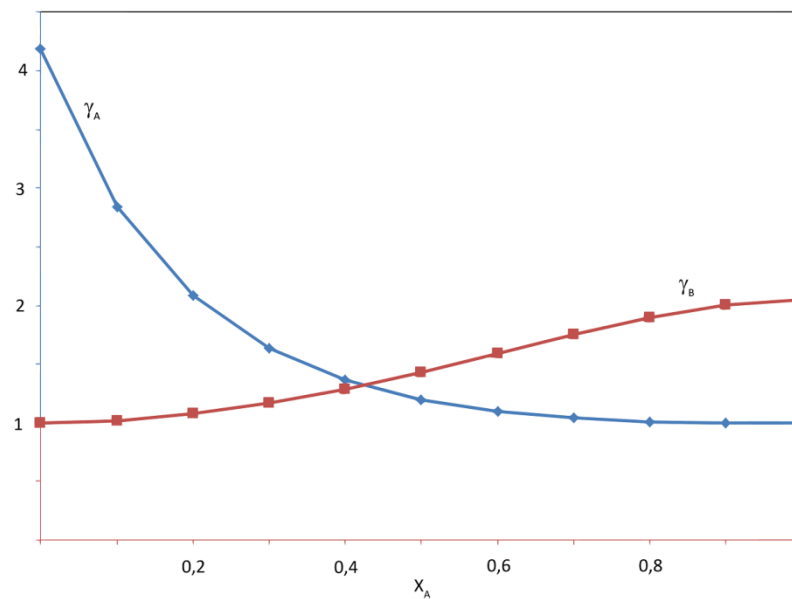
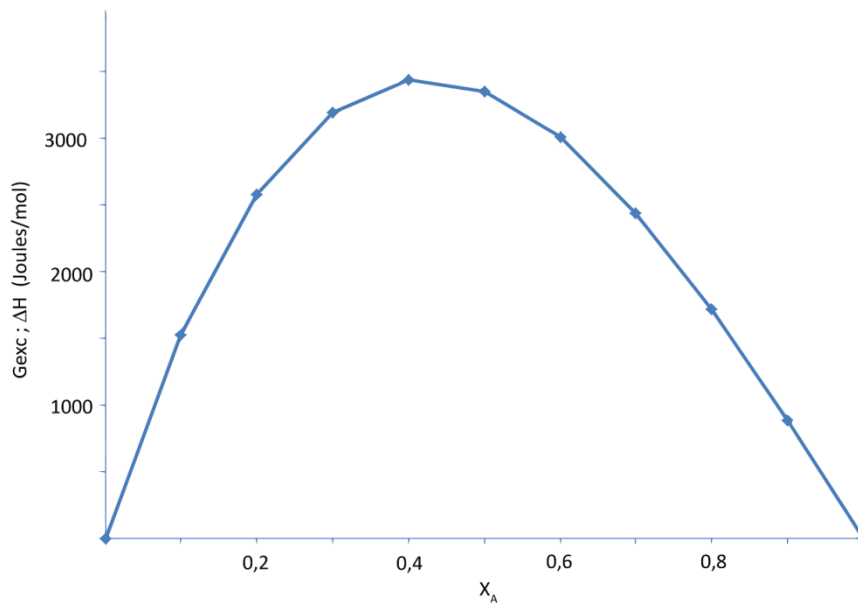
sendo que a energia livre de Gibbs em excesso é dada por

$$G^{exc} = RT (X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$$

$$G^{exc} = X_A \{ AR (1-X_A) X_B^2 \} + X_B \{ 3 AR \left(\frac{1}{2} - \frac{X_A}{3} \right) X_A^2 \}$$

Valores de coeficientes de atividade e de variação de entalpia de formação, calculados como exposto anteriormente, são mostrados na Tabela e Figura seguintes. Se nota que o desvio é positivo, em relação à idealidade, e logo se espera que a variação de volume de formação da solução seja maior que zero,

$$\Delta V > 0$$



7) A solução A-B é regular, e a 1000 °C encontrou-se $\ln \gamma_A = 0,9 X_B^2 + 0,3 X_B^3$. Traçar os diagramas de atividade de ambos os componentes. Traçar os diagramas de ΔH_m , ΔS_m , ΔG_m . Há contração ou expansão volumétrica em relação aos elementos puros? Há absorção ou liberação de calor durante a formação da solução?

Como a solução é dita ser regular então,

$$\Delta H = H^{exc} = G^{exc} = RT (X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$$

$$\Delta S = \Delta S^{ideal} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

e também

$$\Delta G = \Delta G^{ideal} + G^{exc}$$

$$\Delta G = RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + G^{exc}$$

A expressão do coeficiente de atividade do componente A,

$$\ln \gamma_A = 0,9 X_B^2 + 0,3 X_B^3$$

Claramente mostra que, para qualquer valor de composição, se deve encontrar $\gamma_A \geq 1$. Então os desvios são positivos, o que implica em,

$\Delta V > 0$; a solução se forma com expansão em relação os componentes puros;

$\Delta H > 0$; a solução se forma com absorção de calor, a formação da solução é processo endotérmico.

Como

$$\ln \gamma_A = 0,9 X_B^2 + 0,3 X_B^3$$

$$d \ln \gamma_A = (2 \times 0,9 X_B + 3 \times 0,3 X_B^2) dX_B$$

então a equação de Gibbs Duhem,

$$d \ln \gamma_B = -\frac{X_A}{X_B} d \ln \gamma_A$$

$$d \ln \gamma_B = -\frac{X_A}{X_B} (2 \times 0,9 X_B + 3 \times 0,3 X_B^2) dX_B$$

$$d \ln \gamma_B = -X_A (1,8 + 0,9 X_B) (-dX_A)$$

$$d \ln \gamma_B = X_A (2,7 - 0,9 X_A) dX_A$$

$$d \ln \gamma_B = (2,7 X_A - 0,9 X_A^2) dX_A$$

Fornece expressão que pode ser integrada tomando como limite inferior, com base a Referência Raoultiana,

$$X_B = 1; a_B = 1; \gamma_B = 1$$

$$\ln \gamma_B = 1,35 X_A^2 - 0,3 X_A^3$$

Portanto, de

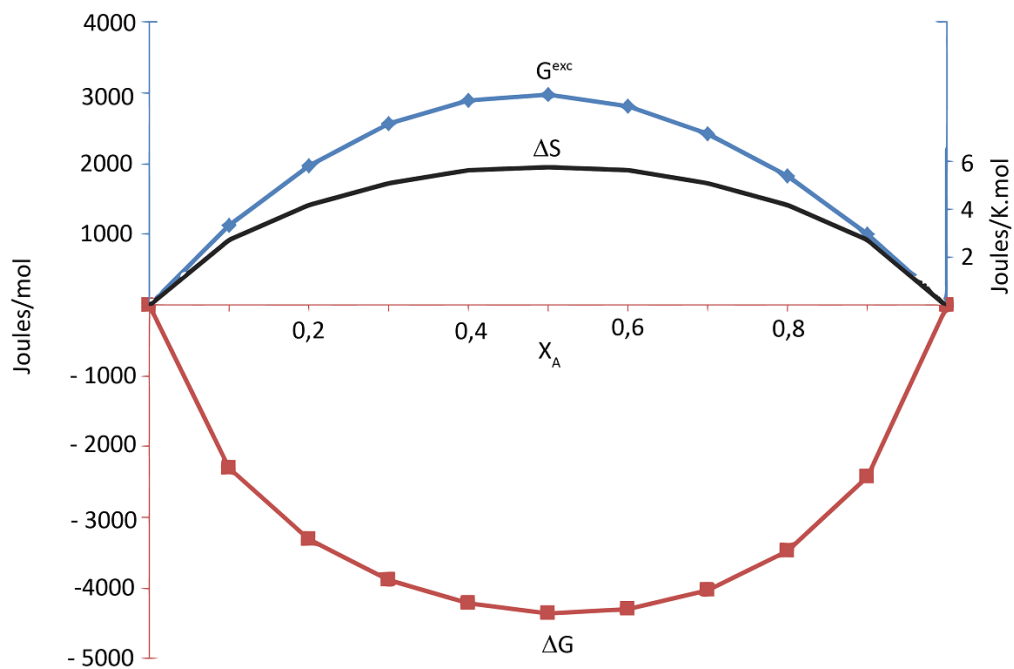
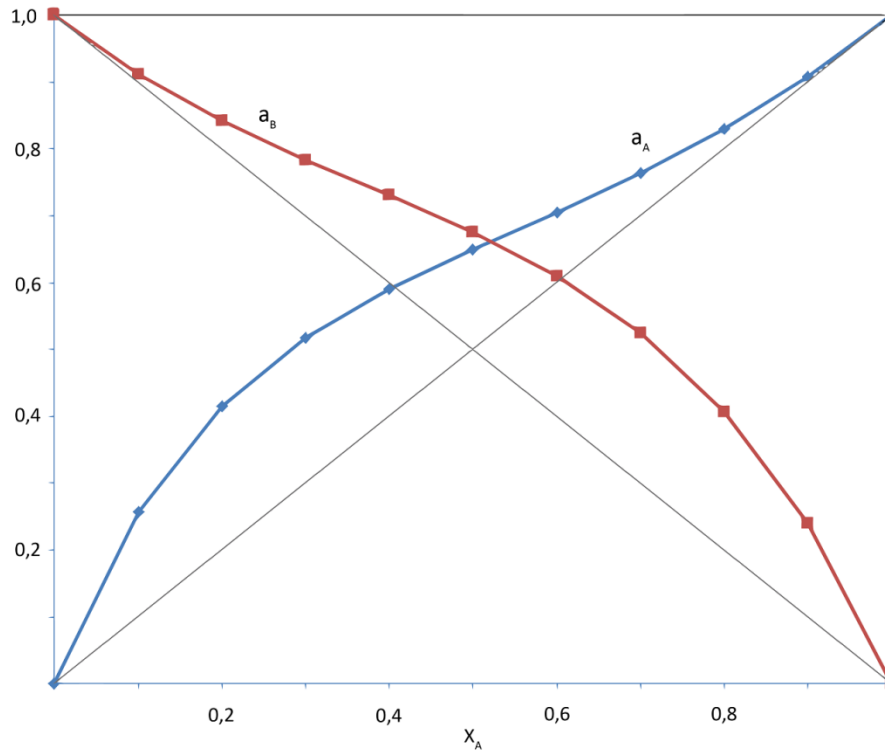
$$G^{exc} = RT (X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$$

$$G^{exc} = RT (X_A (0,9 X_B^2 + 0,3 X_B^3) + X_B (1,35 X_A^2 - 0,3 X_A^3))$$

Os valores da tabela e figura seguintes foram determinados, para 1273K, com base nas expressões anteriores.

X_A	γ_A	γ_B	a_A	a_B	ΔG^{ideal}	G^{exc}	ΔG	ΔS
0	3,320	1,000	0,000	1,000	0,0	0,0	0,0	0,00
0,1	2,580	1,013	0,258	0,912	-3438,9	1128,2	-2310,7	2,70
0,2	2,074	1,053	0,415	0,842	-5293,6	1980,3	-3313,3	4,16
0,3	1,723	1,120	0,517	0,784	-6462,1	2565,8	-3896,3	5,08
0,4	1,475	1,218	0,590	0,731	-7119,5	2894,3	-4225,2	5,59
0,5	1,300	1,350	0,650	0,675	-7332,5	2975,2	-4357,3	5,76
0,6	1,177	1,524	0,706	0,610	-7119,5	2818,1	-4301,4	5,59

0,7	1,093	1,748	0,765	0,524	-6462,1	2432,6	-4029,6	5,08
0,8	1,039	2,035	0,831	0,407	-5293,6	1828,0	-3465,6	4,16
0,9	1,009	2,398	0,908	0,240	-3438,9	1014,0	-2425,0	2,70
1	1,000	2,858	1,000	0,000	0,0	0,0	0,0	0,00



8) Para uma solução binária A-B encontrou-se $\ln \gamma_A = -4600 X_B^2/T$. Pedem-se para a temperatura de 1000 °C, traçar os diagramas de atividade dos dois componentes. Traçar os diagramas de ΔG e ΔH do

sistema A-B. Calcular os valores de $\Delta\bar{H}_A$, $\Delta\bar{H}_B$, $\Delta\bar{G}_A$, $\Delta\bar{G}_B$ para a solução que contém 60% do componente A.

De acordo com a expressão

$$T \ln \gamma_A = -4600 X_B^2$$

se trata de solução estritamente regular, tal que

$$RT \ln \gamma_A = -4600 R X_B^2$$

$$RT \ln \gamma_B = -4600 R X_A^2$$

Isto é, $\Omega = -4600 R$

Para uma solução estritamente regular variação de entalpia de formação da mesma é dada por

$$\Delta H = H^{exc} = G^{exc} = RT (X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) = \Omega X_A X_B = -4600 R X_A X_B$$

e, além do mais, as variações de entalpia parciais molares de dissolução

$$\Delta H_A = \Delta G_A^{exc} = RT \ln \gamma_A = -4600 R X_B^2$$

$$\Delta H_B = \Delta G_B^{exc} = RT \ln \gamma_B = -4600 R X_A^2$$

Por outro lado as variações de energia livre de Gibbs de dissolução dos componentes da solução,

$$\Delta G_i = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln X_i$$

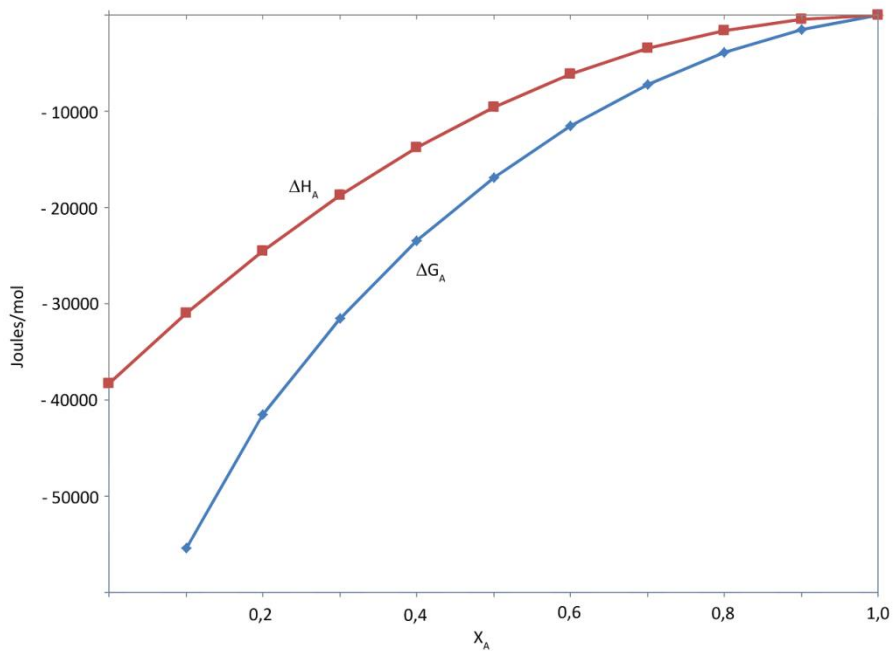
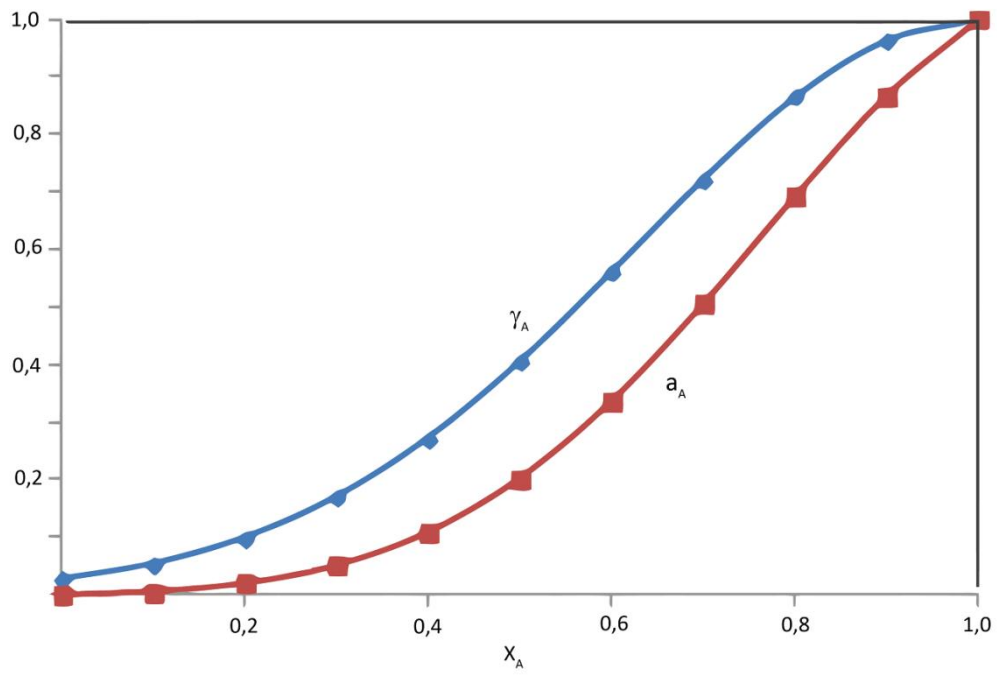
Isto é,

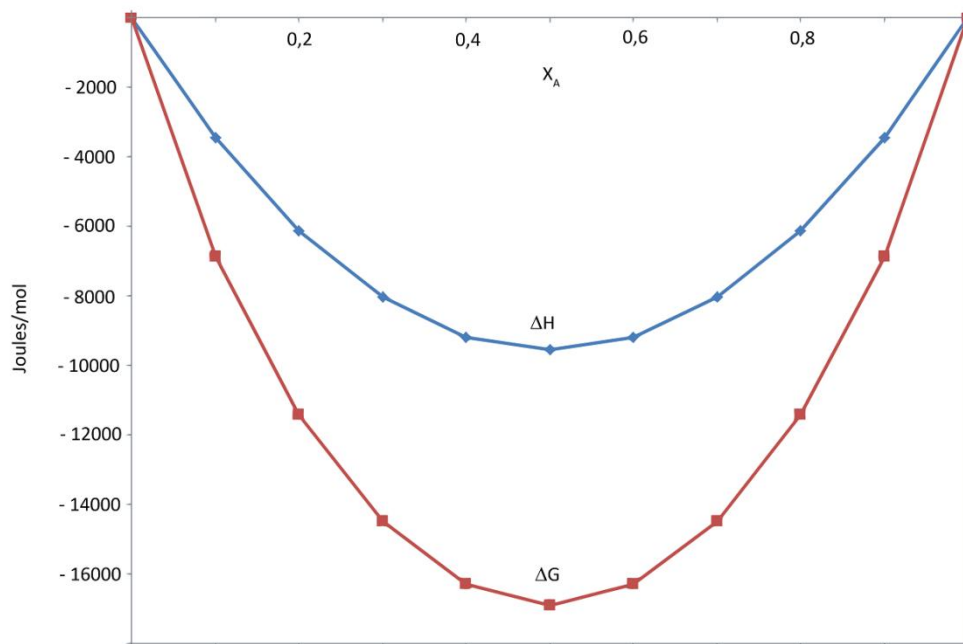
$$\Delta G_A = RT \ln a_A = RT \ln \gamma_A + RT \ln X_A = -4600 R X_B^2 + RT \ln X_A$$

$$\Delta G_B = RT \ln a_B = RT \ln \gamma_B + RT \ln X_B = -4600 R X_A^2 + RT \ln X_B$$

Os gráficos seguintes foram construídos com base nas expressões anteriores, para 1273K.

X_A	γ_A	a_A	ΔG^{exc}	ΔG	ΔG_A	ΔH_A
0	0,027	0,000	0	0	$-\infty$	-38226
0,1	0,054	0,005	-3440	-6879	-55321	-30963
0,2	0,099	0,020	-6116	-11410	-41490	-24465
0,3	0,170	0,051	-8027	-14490	-31467	-18731
0,4	0,272	0,109	-9174	-16294	-23454	-13761
0,5	0,405	0,203	-9557	-16889	-16889	-9557
0,6	0,561	0,337	-9174	-16294	-11520	-6116
0,7	0,722	0,506	-8027	-14490	-7213	-3440
0,8	0,865	0,692	-6116	-11410	-3890	-1529
0,9	0,965	0,868	-3440	-6879	-1497	-382
1	1,000	1,000	0	0	0	0





9) Entre 1000 e 1500K, tem-se, para as soluções líquidas Cobre-Zinco, $RT \ln \gamma_{Zn} = -19255 X_{Cu}^2$ J/mol. Para $T = 1300K$, encontre as curvas de atividade, ΔG_m , ΔH_m e o coeficiente de atividade em função de composição, utilizando as seguintes referências: líquido puro ; sólido puro ; Henryana (“solução infinitamente diluída”) ; Henryana 1% em peso ; Henryana p.p.m.

	Massas atômicas	$T^{fusão} (^{\circ}C)$	$\Delta H^{fusão}(kJ/mol)$
Cu	63,64 g/mol	1083	13,02
Zn	65,37 g/mol	419,5	6,95

São conhecidas as expressões de cálculo de coeficiente de atividade,

$$RT \ln \gamma_{Cu} = -19246 X_{Zn}^2 \quad (\text{Joules/mol})$$

$$RT \ln \gamma_{Zn} = -19246 X_{Cu}^2 \quad (\text{Joules/mol})$$

típicas de soluções estritamente regulares. Estas expressões tomam por base referência Raoultiana,

$$X_{Zn} = 1 ; a_{Zn} = 1 ; \gamma_{Zn} = 1 ; \text{ em relação ao líquido puro}$$

$$X_{Cu} = 1 ; a_{Cu} = 1 ; \gamma_{Cu} = 1 ; \text{ em relação ao líquido puro}$$

Para as mudanças de escala de atividade se deve considerar, por exemplo para o Cobre,

$$\mu_{Cu}^{ol} + RT \ln a_{Cu}^l = \mu_{Cu}^{os} + RT \ln a_{Cu}^s$$

onde a_{Cu}^l e a_{Cu}^s denotam atividades do Cobre, em relação ao líquido puro e em relação ao sólido puro, respectivamente. Então,

$$\mu_{Cu}^{ol} + RT \ln \gamma_{Cu}^l = \mu_{Cu}^{os} + RT \ln \gamma_{Cu}^s$$

resulta em

$$\mu_{Cu}^{ol} - 19246 X_{Zn}^2 = \mu_{Cu}^{os} + RT \ln \gamma_{Cu}^s$$

Ou

$$RT \ln \gamma_{Cu}^s = (\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os}) - 19246 X_{Zn}^2$$

onde γ_{Cu}^s representa o coeficiente de atividade do Cobre na solução, medido em relação ao sólido puro. Como a diferença $(\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os})$ corresponde à variação de energia livre de Gibbs de fusão do Cobre puro pode-se empregar a aproximação

$$\Delta G_{Cu}^{fusão} = (\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os}) \approx \Delta H_{Cu}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Cu}^{fusão}}\right)$$

Daí a expressão para cálculo de coeficiente de atividade fica

$$RT \ln \gamma_{Cu}^s = \Delta H_{Cu}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Cu}^{fusão}}\right) - 19246 X_{Zn}^2$$

As curvas de atividade do Cobre a 1300K, na figura seguinte, foram calculadas com base nas expressões

$$a_{Cu}^l = \gamma_{Cu}^l X_{Cu} \quad \text{sendo} \quad RT \ln \gamma_{Cu}^l = -19246 X_{Zn}^2$$

$$a_{Cu}^s = \gamma_{Cu}^s X_{Cu} \quad \text{sendo} \quad RT \ln \gamma_{Cu}^s = \Delta H_{Cu}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Cu}^{fusão}}\right) - 19246 X_{Zn}^2$$

As curvas de atividade nas outras escalas podem ser obtidas por procedimento semelhante. Na escala % em peso

$$\mu_{Cu}^{ol} + RT \ln a_{Cu}^l = \mu_{Cu}^{o\%} + RT \ln h_{Cu}$$

ou ainda,

$$\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{o\%} = RT \ln \frac{h_{Cu}}{a_{Cu}} = RT \ln \frac{100 M_{Cu}}{\gamma_{Cu}^o M_{Zn}}$$

Na escala ppm em peso

$$\mu_{Cu}^{ol} + RT \ln a_{Cu}^l = \mu_{Cu}^{o\text{ppm}} + RT \ln a_{Cu}^{\text{ppm}}$$

ou ainda,

$$\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{o\text{ppm}} = RT \ln \frac{a_{Cu}^{\text{ppm}}}{a_{Cu}} = RT \ln \frac{10^6 M_{Cu}}{\gamma_{Cu}^o M_{Zn}}$$

onde M_{Cu} e M_{Zn} denotam as massas atômicas do Cobre e Zinco, respectivamente. O valor de γ_{Cu}^o pode ser estimado como o valor limite, quando X_{Cu} tende a zero, referente a

$$\lim_{X_{Cu} \rightarrow 0} RT \ln \gamma_{Cu}^l = RT \ln \gamma_{Cu}^o = \lim_{X_{Cu} \rightarrow 0} -19246 X_{Zn}^2 = -19246$$

$$\gamma_{Cu}^o = 0,1684, \text{ a } 1300\text{K}$$

Note-se que as atividades na escala Raoultiana podem ser convertidas diretamente, de, Escala % em peso

$$h_{Cu} = a_{Cu} \frac{100 M_{Cu}}{\gamma_{Cu}^o M_{Zn}}$$

Escala ppm em peso

$$a_{Cu}^{\text{ppm}} = a_{Cu} \frac{10^6 M_{Cu}}{\gamma_{Cu}^o M_{Zn}}$$

De modo semelhante, para referência Henryana,

$$a_{Cu}^H = \frac{a_{Cu}^l}{\gamma_{Cu}^o}$$

Curvas de atividade baseadas nas expressões anteriores são apresentadas nas figuras seguintes.

Valores de variação de energia livre de Gibbs e variação de entalpia de formação, utilizando referência Raoultiana, podem ser calculados como

$$\Delta G^L = X_{Cu} (\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^{ol}) + X_{Zn} (\mu_{Zn} - \mu_{Zn}^{ol})$$

$$\Delta H^L = X_{Cu} (H_{Cu} - H_{Cu}^{ol}) + X_{Zn} (H - H_{Zn}^{ol})$$

Como a solução é estritamente regular as expressões anteriores podem ser rescritas como

$$\Delta G^L = X_{Cu} (\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^{ol}) + X_{Zn} (\mu_{Zn} - \mu_{Zn}^{ol}) = \Delta G^{ideal} + \Omega X_{Cu} X_{Zn}$$

$$\Delta H^L = X_{Cu} (H_{Cu} - H_{Cu}^{ol}) + X_{Zn} (H - H_{Zn}^{ol}) = \Omega X_{Cu} X_{Zn}$$

Valores de variação de energia livre de Gibbs, ΔG^S , e variação de entalpia de formação, agora utilizando referência os sólidos puros, podem ser calculados através de uma manipulação das expressões anteriores

$$\Delta G^L = X_{Cu} (\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^{ol} \pm \mu_{Cu}^{os}) + X_{Zn} (\mu_{Zn} - \mu_{Zn}^{ol} \pm \mu_{Zn}^{os})$$

$$\Delta H^L = X_{Cu} (H_{Cu} - H_{Cu}^{ol} \pm H_{Cu}^{os}) + X_{Zn} (H - H_{Zn}^{ol} \pm H_{Zn}^{os})$$

É fácil verificar que esta manipulação rende

$$\Delta G^L = X_{Cu} (\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^{os}) + X_{Zn} (\mu_{Zn} - \mu_{Zn}^{os}) - X_{Cu} (\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os}) - X_{Zn} (\mu_{Zn}^{ol} - \mu_{Zn}^{os})$$

$$\Delta G^L = \Delta G^S - X_{Cu} (\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os}) - X_{Zn} (\mu_{Zn}^{ol} - \mu_{Zn}^{os})$$

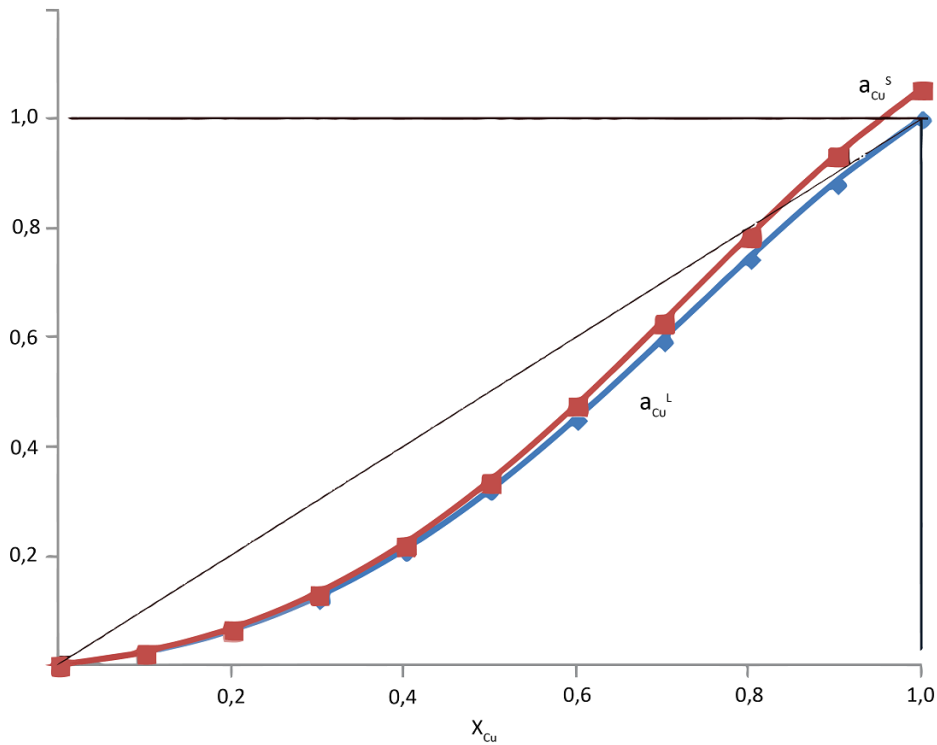
$$\Delta G^L = \Delta G^S - X_{Cu} \Delta H_{Cu}^{fus\tilde{a}o} (1 - T/T_{Cu}^{fus\tilde{a}o}) - X_{Zn} \Delta H_{Zn}^{fus\tilde{a}o} (1 - T/T_{Zn}^{fus\tilde{a}o})$$

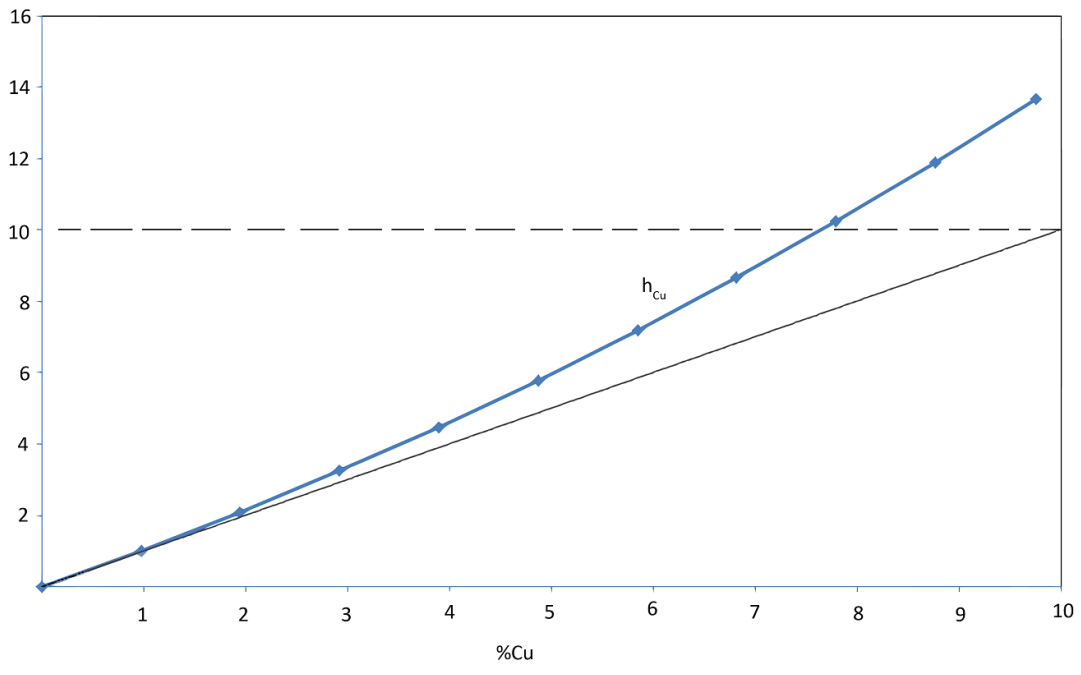
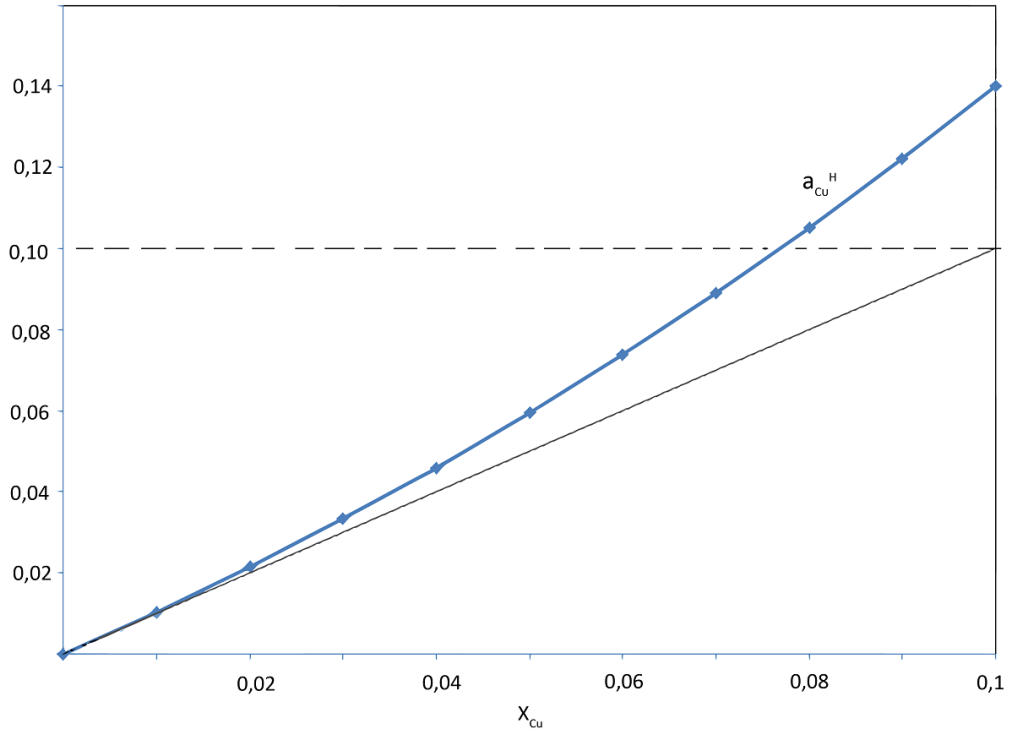
e, de modo semelhante

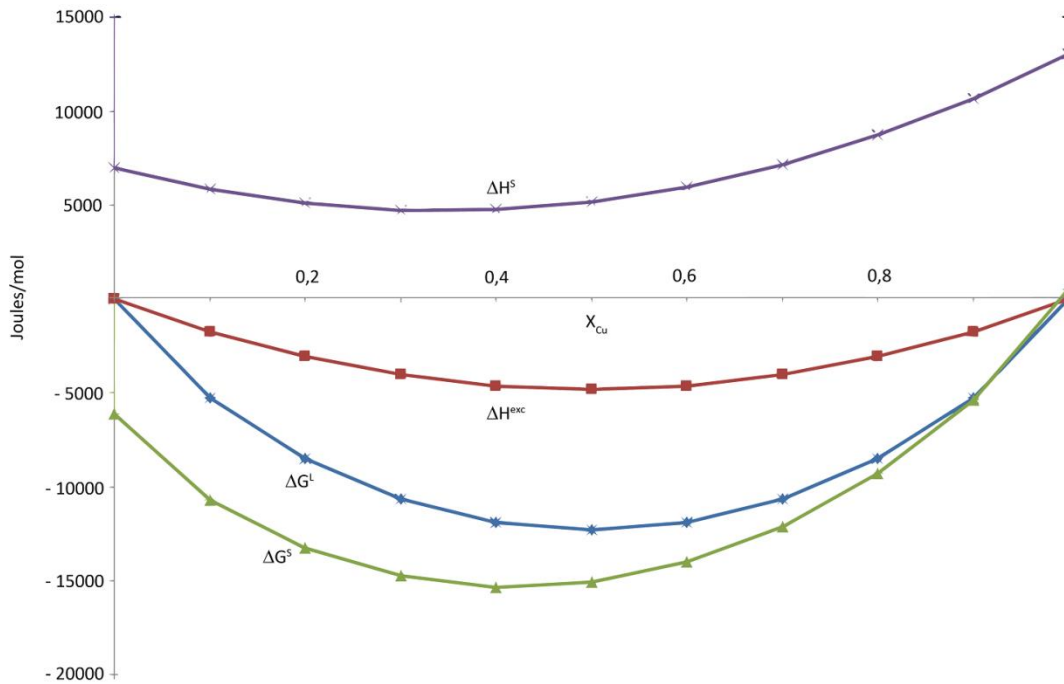
$$\Delta H^L = \Delta H^S - X_{Cu} \Delta H_{Cu}^{fus\tilde{a}o} - X_{Zn} \Delta H_{Zn}^{fus\tilde{a}o}$$

As tabelas e figuras seguintes exemplificam estes cálculos.

%Cu	X_{Cu}	γ_{Cu}^L	γ_{Cu}^S	a_{Cu}^L	a_{Cu}^S	h_{Cu}	a_{Cu}^H	ΔG^L	H^{exc}	ΔG^S	ΔH^S
0,00	0,0	0,169	0,178	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0	-6097	6950
9,75	0,10	0,236	0,249	0,024	0,025	13,941	0,143	-5244	-1732	-10677	5825
19,55	0,20	0,320	0,337	0,064	0,067	37,738	0,388	-8485	-3079	-13255	5085
29,41	0,30	0,418	0,440	0,125	0,132	73,938	0,761	-10641	-4042	-14747	4729
39,32	0,40	0,527	0,555	0,211	0,222	124,263	1,278	-11890	-4619	-15333	4759
49,29	0,50	0,641	0,675	0,320	0,338	188,939	1,944	-12300	-4812	-15079	5174
59,32	0,60	0,752	0,793	0,451	0,476	266,135	2,738	-11890	-4619	-14006	5973
69,40	0,70	0,852	0,898	0,596	0,628	351,709	3,619	-10641	-4042	-12094	7157
79,54	0,80	0,931	0,981	0,745	0,785	439,382	4,521	-8485	-3079	-9274	8727
89,74	0,90	0,982	1,035	0,884	0,932	521,429	5,365	-5244	-1732	-5370	10681
100,00	1,0	1,000	1,054	1,000	1,054	589,775	6,068	0	0	538	13020







10) Para as soluções líquidas Zn-Cd tem-se $\ln \gamma_{Zn} = 1,286 X_{Cd}^2 - 0,0099 X_{Cd}^3$, a 800 K,. Pede-se traçar a curva de atividade do Zn tomando como referência "solução 1% em peso".

Como se tem

$$\ln \gamma_{Zn} = 1,286 X_{Cd}^2 - 0,0099 X_{Cd}^3$$

se obtém (tomando o limite quando X_{Zn} tende a zero) que,

$$\gamma_{Zn}^0 = 3,582$$

Valores de atividade do Zinco, na escala Raoultiana, podem ser calculados considerando

$$\ln \gamma_{Zn} = 1,286 X_{Cd}^2 - 0,0099 X_{Cd}^3$$

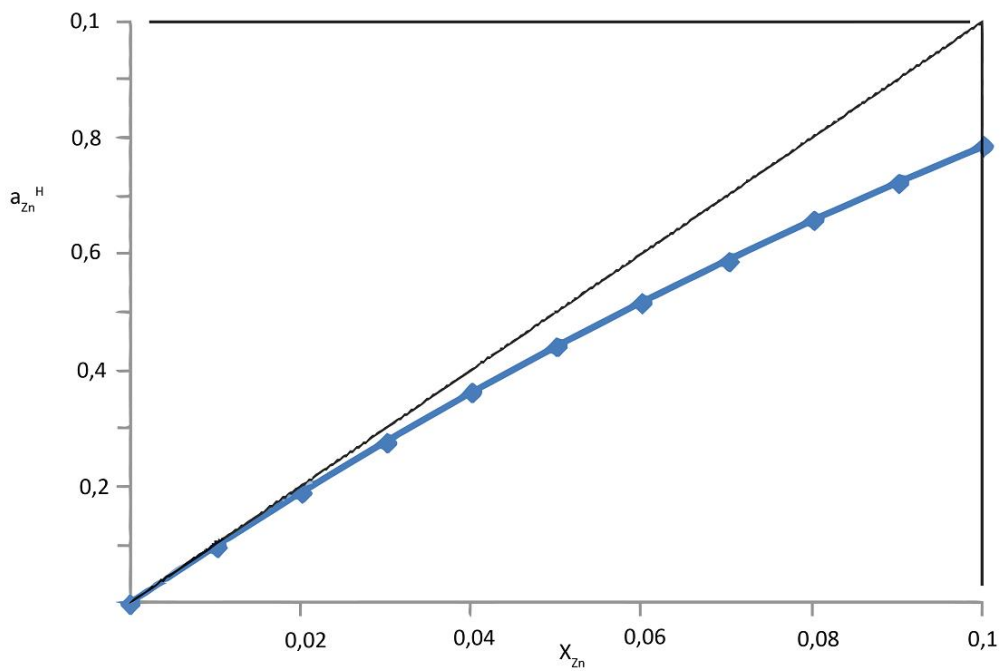
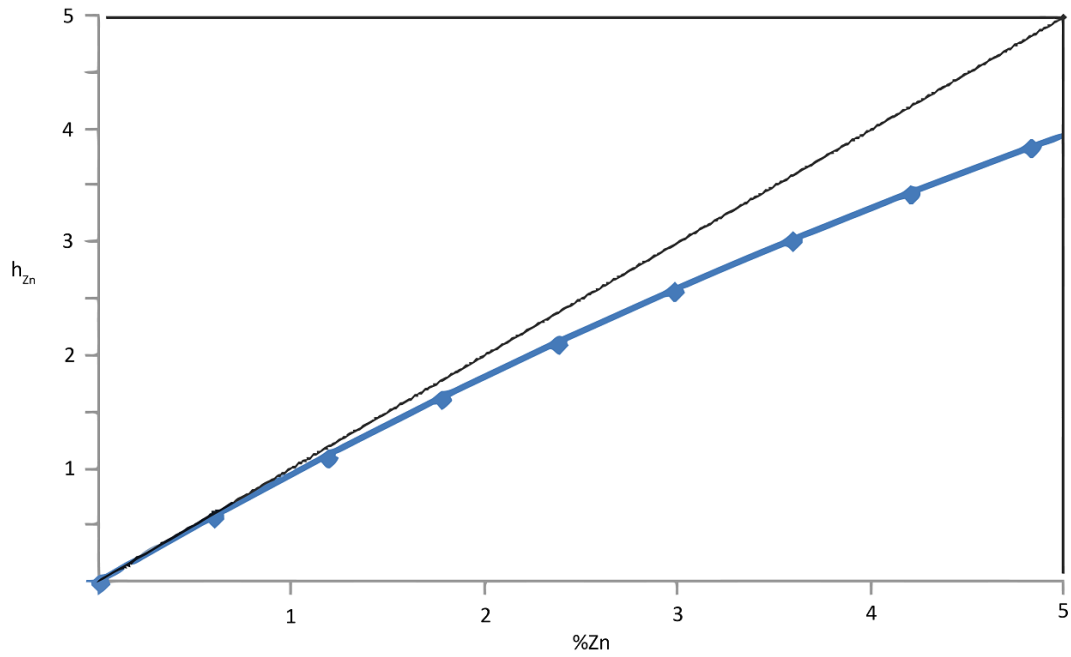
$$a_{Zn} = \gamma_{Zn} X_{Zn}$$

Enquanto que a relação de transformação para escala % em peso é,

$$h_{Zn} = a_{Zn} \frac{100 M_{Zn}}{\gamma_{Zn}^0 M_{Cd}}$$

As tabela e figura seguinte apresenta as curvas de atividade, para 800K, com base nas expressões anteriores.

%Zn	X_{Zn}	γ_{Zn}	a_{Zn}	h_{Zn}	a_{Zn}^H
0,00	0,000	3,583	0,000	0,000	0,000
0,58	0,010	3,493	0,035	0,567	0,010
1,17	0,020	3,407	0,068	1,106	0,019
1,77	0,030	3,323	0,100	1,619	0,028
2,37	0,040	3,243	0,130	2,106	0,036
2,97	0,050	3,165	0,158	2,569	0,044
3,58	0,060	3,090	0,185	3,010	0,052
4,19	0,070	3,017	0,211	3,429	0,059
4,81	0,080	2,947	0,236	3,828	0,066
5,44	0,090	2,879	0,259	4,207	0,072
6,07	0,100	2,814	0,281	4,568	0,079



11) Determinou-se que, para soluções líquidas Al-Ag, γ_{Ag}^o vale 0,471 e 0,384 , à 900 e 700 °C, respectivamente. Encontre a expressão de γ_{Ag}^o , na forma $\ln \gamma_{Ag}^o = a + b/T$, ΔG^o da reação $Ag(l) = Ag(1\%)$. Verifique se a dissolução de Prata em Alumínio é endo ou exotérmica.

Os valores de coeficiente de atividade da Prata, quando a fração molar de Prata tende a zero, são

$$\begin{aligned} \gamma_{Ag}^o &= 0,471 && \text{a } 1173\text{K} \\ \gamma_{Ag}^o &= 0,384 && \text{a } 973\text{K} \end{aligned}$$

Considerando uma relação do tipo

$$\ln \gamma_{Ag}^o = a + b/T$$

se encontra

$$\ln \gamma_{Ag}^o = 0,23764 - 1165,41/T$$

Para a mudança proposta de escala de atividade

$$\mu_{Ag}^{ol} + RT \ln a_{Ag}^l = \mu_{Ag}^{o\%} + RT \ln h_{Ag}$$

O que implica em

$$\begin{aligned} \mu_{Ag}^{o\%} - \mu_{Ag}^{ol} &= RT \ln \frac{a_{Ag}}{h_{Ag}} = RT \ln \frac{\gamma_{Ag}^o M_{Al}}{100 M_{Ag}} \\ \Delta G^o &= \mu_{Ag}^{o\%} - \mu_{Ag}^{ol} = RT \ln \gamma_{Ag}^o + RT \ln \frac{M_{Al}}{100 M_{Ag}} \end{aligned}$$

Portanto resulta

$$\Delta G^o = RT \left(0,23764 - \frac{1165,41}{T} \right) + RT \ln \frac{M_{Al}}{100 M_{Ag}}$$

que pode ser reescrita como

$$\Delta G^o = -1165,41 R + T \left(0,23764 R + R \ln \frac{M_{Al}}{100 M_{Ag}} \right)$$

Esta expressão pode ser comparada com

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

O que permite inferir que o processo é exotérmico

$$\Delta H^o = -1165,41 R$$

12) 9,8 g de zinco puro e sólido, em sua temperatura normal de fusão, 419,5 °C, são adicionados em uma grande quantidade de Cd (líquido a 419,5 °C), sendo no processo, absorvidos 2407 Joules.

Assumindo $\Delta H_{Zn}^{fusão} = 7280$ Joules/mol, e que as soluções sejam estritamente regulares, encontre γ_{Zn}^o .

Para uma solução regular, e considerando referência Raoultiana se tem que

$$\Delta H_i = G_i^{exc} = RT \ln \gamma_i$$

Neste caso,

$$\Delta H_{Zn} = H_{Zn} - H_{Zn}^{ol} = RT \ln \gamma_{Zn}$$

Os valores citados se referem à dissolução de 9,8/65,37 = 0,150 mols de Zinco, sólido, em uma grande quantidade de Cádmiio líquido. Por cada mol de Zinco a variação de entalpia é

$$\Delta H_{Zn} = \frac{2407}{0,15} = 16050,8$$

Isto é (entalpia no estado final –entalpia no estado inicial)

$$\begin{aligned} \Delta H_{Zn} &= H_{Zn} - H_{Zn}^{os} \\ \Delta H_{Zn} &= (H_{Zn} - H_{Zn}^{ol}) + (H_{Zn}^{ol} - H_{Zn}^{os}) \\ \Delta H_{Zn} &= (H_{Zn} - H_{Zn}^{ol}) + \Delta H_{Zn}^{ofusão} \end{aligned}$$

Portanto

$$\begin{aligned} 16050,8 &= (H_{Zn} - H_{Zn}^{ol}) + \Delta H_{Zn}^{ofusão} \\ 16050,8 &= (H_{Zn} - H_{Zn}^{ol}) + 7280 \\ (H_{Zn} - H_{Zn}^{ol}) &= 8770,8 \end{aligned}$$

Finalmente, para a temperatura de 692,5K vem

$$\begin{aligned} (H_{Zn} - H_{Zn}^{ol}) &= RT \ln \gamma_{Zn}^o = 8770,8 \\ (H_{Zn} - H_{Zn}^{ol}) &= 8,314 \times 692,5 \ln \gamma_{Zn}^o = 8770,8 \\ \gamma_{Zn}^o &= 4,6 \end{aligned}$$

13) Para soluções líquidas Al-Cu a 1100 °C, $\ln \gamma_{Al} = 31,60 X_{Al}^2 + 0,90 X_{Al} - 5,204$, quando $X_{Al} < 0,15$. Determine e_{Al}^{Al} .

A expressão dada permite determinar

$$\varepsilon_{Al}^{Al} = \left. \frac{\partial \ln \gamma_{Al}}{\partial X_{Al}} \right|_{X_{Al}=0} = |63,2 X_{Al} + 0,9|_{X_{Al}=0}$$

$$\varepsilon_{Al}^{Al} = 0,9$$

Daí, como

$$\varepsilon_i^j = \frac{230,3 M_j e_i^j}{M_A} + \frac{M_A - M_j}{M_A}$$

Onde M_j e a massa atômica do soluto que produz a alteração sobre o soluto de interesse e M_A e a massa atômica do solvente. Se pode escrever,

$$\varepsilon_{Al}^{Al} = \frac{230,3 M_{Al} e_{Al}^{Al}}{M_{Cu}} + \frac{M_{Cu} - M_{Al}}{M_{Cu}}$$

$$0,9 = \frac{230,3 \times 27 e_{Al}^{Al}}{63,54} + \frac{63,54 - 27}{63,54}$$

$$e_{Al}^{Al} = 0,0033$$

14) Os dados seguintes foram determinados para ligas líquidas Pb-Sn, 1050 K . Determine a atividade do Sn na solução $X_{Pb} = 0,7$, referências Henryana (solução infinitamente diluída) e 1% em peso. Verifique se a solução pode ser considerada estritamente regular.

X_{Sn}	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
γ_{Sn}	6,815	3,485	1,571	1,155	1,042	1,004

O valor de γ_{Sn}^o listado na tabela é igual a 6,815. Valores de atividade podem ser calculados como se segue.

Escala Raoultiana (referência Sn puro e líquido)

$$a_{Sn} = \gamma_{Sn} X_{Sn}$$

Escala Henryana (solução infinitamente diluída)

$$a_{Sn}^H = \frac{a_{Sn}}{\gamma_{Sn}^o} = \frac{\gamma_{Sn}}{\gamma_{Sn}^o} X_{Sn}$$

Escala % em peso

$$h_{Sn} = a_{Sn} \frac{100 M_{Sn}}{\gamma_{Sn}^o M_{Pb}}$$

onde M_{Sn} e M_{Pb} são as massas atômicas de Estanho e Chumbo, 118,69 g/mol e 207,19 g/mol, respectivamente. Por exemplo, para $X_{Sn} = 0,3$ cita-se que $\gamma_{Sn} = 1,571$. Então

$$a_{Sn} = 1,571 \times 0,3 = 0,47$$

$$a_{Sn}^H = \frac{a_{Sn}}{\gamma_{Sn}^o} = \frac{0,47}{6,815} = 0,07$$

$$h_{Sn} = a_{Sn} \frac{100 M_{Sn}}{\gamma_{Sn}^o M_{Pb}} = 0,47 \frac{100 \times 118,69}{6,815 \times 207,19} = 3,95$$

Os outros valores que constam da tabela foram calculados de acordo com esta metodologia.

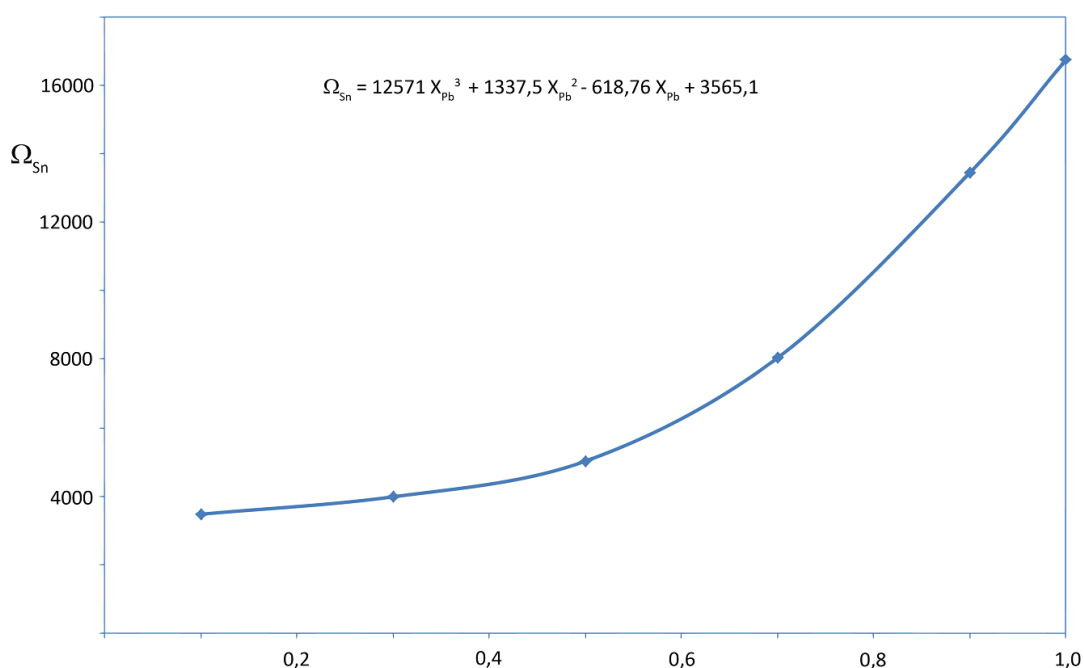
%Sn	X_{Sn}	γ_{Sn}	a_{Sn}	a_{Sn}^H	h_{Sn}	Ω_{Sn}
0,00	0	6,815	0,000	0,000	0,000	16745
5,98	0,1	3,485	0,349	0,051	2,929	13449
19,71	0,3	1,571	0,471	0,069	3,962	8044
36,42	0,5	1,155	0,578	0,085	4,854	5029
57,20	0,7	1,042	0,729	0,107	6,131	3989
83,75	0,9	1,004	0,904	0,133	7,595	3483

Finalmente, se a solução for estritamente regular deve-se observar que a Função de Darken, calculada como

$$\Omega_i = \frac{RT \ln \gamma_i}{(1 - X_i)^2}$$

seja independente de temperatura e composição. Como se nota os valores de Ω_i não são independentes de composição, ver figura seguinte, a solução não é estritamente regular

X_{Sn}	0,1	0,5
X_{Pb}	0,9	0,5
γ_{Sn}	3,485	1,155
Ω_{Sn}	13449	5029



15) A 1000 K e 1 atm estão em equilíbrio uma solução líquida Ag-Bi ($X_{Ag}=0,818$; γ_{Ag} (Referência Raoultiana.)=0,929 ; γ_{Bi} (Referência Raoultiana)=1,098) e uma solução sólida ($X_{Bi}=0,018$). Determine γ_{Bi} (Referência Raoultiana) na solução sólida.

$$T_{Bi}^{fusão} = 544 \text{ K} ; \Delta H_{Bi}^{fusão} = 11302 \text{ J/mol} ; T_{Ag}^{fusão} = 1234 \text{ K} ; \Delta H_{Ag}^{fusão} = 11093 \text{ J/mol}.$$

A condição de equilíbrio entre as fases, já que pressão e temperatura são dadas como 1 atm e 1000K, é que seja respeitada também a restrição de equilíbrio de distribuição

$$\mu_{Ag}(\text{solução líquida}) = \mu_{Ag}(\text{solução sólida})$$

$$\mu_{Bi}(\text{solução líquida}) = \mu_{Bi}(\text{solução sólida})$$

Reescrevendo as restrições anteriores, considerando referência Raoultiana para ambas as soluções

$$\mu_{Ag}^{ol} + RT \ln a_{Ag}^l = \mu_{Ag}^{os} + RT \ln a_{Ag}^s$$

$$\mu_{Bi}^{ol} + RT \ln a_{Bi}^l = \mu_{Bi}^{os} + RT \ln a_{Bi}^s$$

onde a_i^l e a_i^s denotam atividades do componente i, em relação ao líquido puro e ao sólido puro, respectivamente.

Utilizando a aproximação

$$i_{(s)} = i_{(l)} \quad \Delta G_i^{fusão} = \Delta H_i^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_i^{fusão}}\right)$$

as expressões anteriores podem ser reescritas,

$$\mu_{Ag}^{ol} - \mu_{Ag}^{os} = RT \ln \frac{a_{Ag}^s}{a_{Ag}^l} = \Delta H_{Ag}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Ag}^{fusão}}\right)$$

$$\mu_{Bi}^{ol} - \mu_{Bi}^{os} = RT \ln \frac{a_{Bi}^s}{a_{Bi}^l} = \Delta H_{Bi}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Bi}^{fusão}}\right)$$

Aplicando os valores fornecidos

$$11088 \left(1 - \frac{1000}{1234}\right) = 8,31 \times 1000 \ln \frac{\gamma_{Ag}^s \times 0,982}{0,929 \times 0,818}$$

$$11297 \left(1 - \frac{1000}{544}\right) = 8,31 \times 1000 \ln \frac{\gamma_{Bi}^s \times 0,018}{1,098 \times 0,182}$$

Daí

$$\gamma_{Ag}^s \text{ (em relação ao sólido puro)} = 0,997$$

$$\gamma_{Bi}^s \text{ (em relação ao sólido puro)} = 3,552$$

16) Considere os dados seguintes, Joules/mol, relativos à solução líquida Ag-Al a 1273 K e 1 atm.

X_{Al}	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
a_{Al}	1	0,903	0,808	0,703	0,583	0,438	0,263	0,110	0,032	0,008	0
γ_{Al}	1	1,004	1,009	1,004	0,972	0,877	0,657	0,366	0,158	0,075	0,041
$\Delta \bar{H}_{Al}$	0	406	1310	2260	3169	5526	2771	-8983	-18711	-27431	-35581
ΔG	0	-4621	-7727	-10151	-12010	-13270	-13688	-12968	-10632	-6509	0
ΔH	0	280	-167	-1130	-2361	-3943	-5886	-6409	-5341	-3135	0

Determine a composição da solução correspondente ao estado de referência Henryano (solução infinitamente diluída), para o Al. Trace as curvas de coeficiente de atividade do Alumínio, referências Henryana (solução infinitamente diluída), 1% em peso e ppm. Determine ΔG de formação da solução de composição $X_{Al} = 0,3$, utilizando como referências os sólidos puros.

Identificando atividades na escala Raoultiana (neste caso em relação ao Alumínio puro e líquido) por a_{Al} então as atividades nas outras escalas podem ser calculadas a partir da mesma. Portanto

Escala com Base na Lei de Henry, solução infinitamente diluída

$$a_{Al}^H = \frac{a_{Al}}{\gamma_{Al}^o}$$

Escala % em peso

$$h_{Al} = a_{Al} \frac{100 M_{Al}}{\gamma_{Al}^o M_{Ag}}$$

Escala ppm em peso

$$a_{Al}^{ppm} = a_{Al} \frac{10^6 M_{Al}}{\gamma_{Al}^o M_{Ag}}$$

onde, $\gamma_{Al}^o = 0,041$, $M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$, $M_{Ag} = 107,87 \text{ g/mol}$. Por exemplo, para $X_{Al} = 0,1$; $a_{Al} = 0,0075$ e daí,

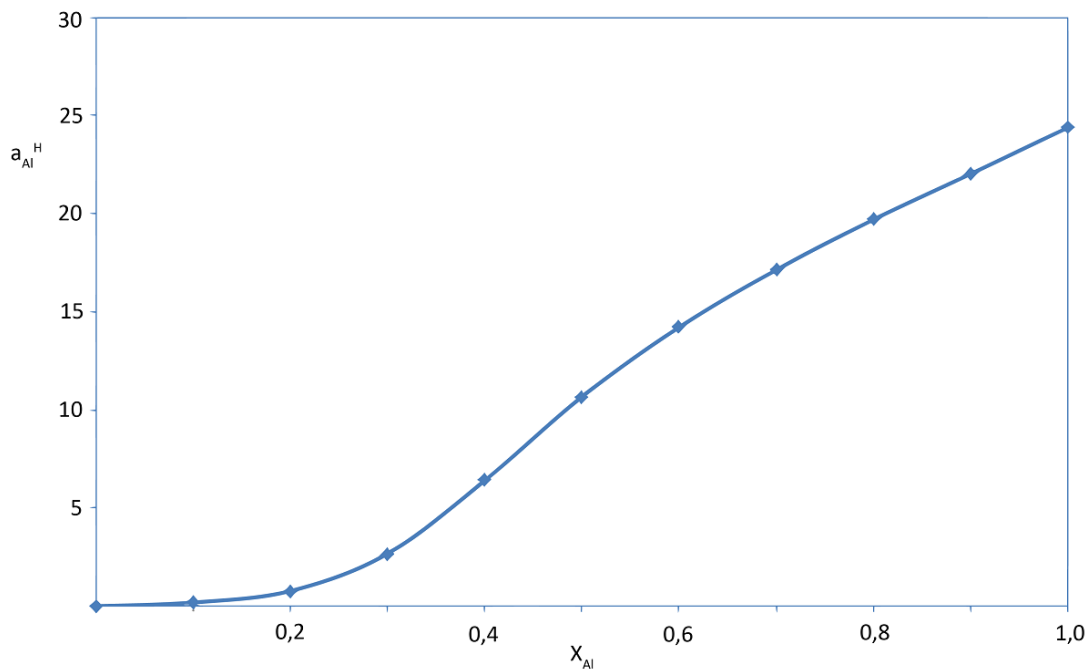
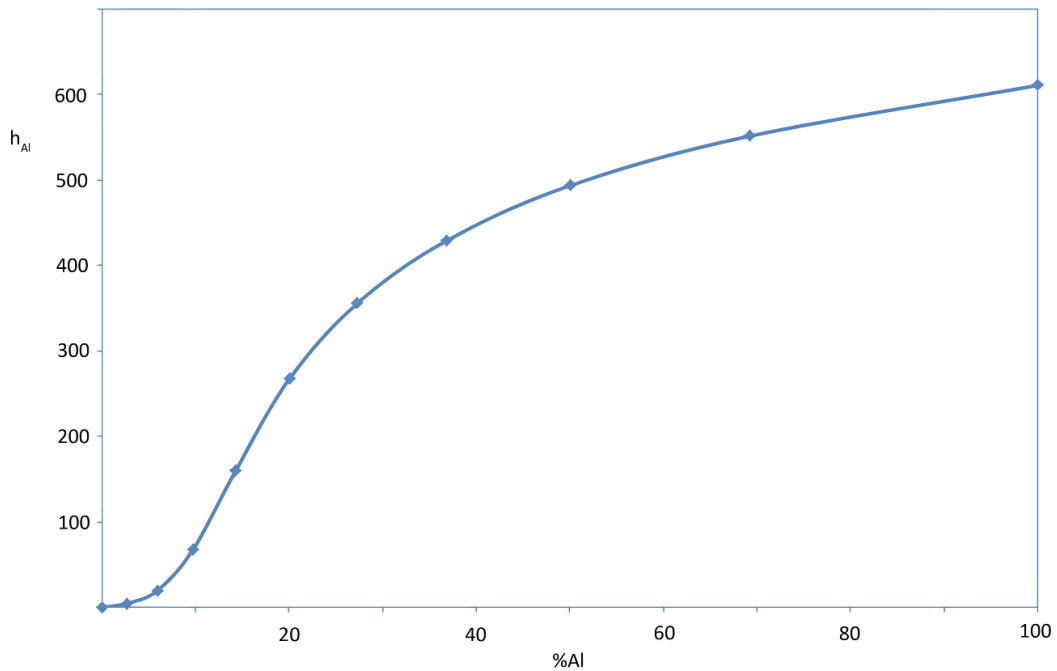
$$h_{Al} = 0,0075 \frac{100 \times 27}{0,041 \times 107,87} = 4,57$$

$$a_{Al}^{ppm} = 0,0075 \frac{10^6 \times 27}{0,041 \times 107,87} = 45700$$

Gráficos mostrando a variação de a_{Al} , h_{Al} e a_{Al}^{ppm} como função de composição são mostrados na figura seguinte. Nota-se, como esperado, que apenas para baixas concentrações se encontra

$$h_{Al} \approx \%Al$$

$$a_{Al}^{ppm} \approx ppm \text{ de Al}$$



Para se encontrar a relação entre variação de energia livre de Gibbs de formação da solução Al-Ag utilizando duas referências se pode escrever, por exemplo

$$\Delta G^l = X_{Al}(\mu_{Al} - \mu_{Al}^{ol}) + X_{Ag}(\mu_{Ag} - \mu_{Ag}^{ol})$$

onde ΔG^l representa a variação de energia livre medida em relação os líquidos puros. Esta expressão pode ser reescrita, de modo a permitir a identificação da variação de energia livre de Gibbs, medida em relação aos sólidos puros, ΔG^s .

$$\begin{aligned} \Delta G^l &= X_{Al}(\mu_{Al} - \mu_{Al}^{ol} \pm \mu_{Al}^{os}) + X_{Ag}(\mu_{Ag} - \mu_{Ag}^{ol} \pm \mu_{Ag}^{os}) \\ \Delta G^l &= X_{Al}(\mu_{Al} - \mu_{Al}^{os}) + X_{Ag}(\mu_{Ag} - \mu_{Ag}^{os}) - X_{Al}(\mu_{Al}^{ol} - \mu_{Al}^{os}) - X_{Ag}(\mu_{Ag}^{ol} - \mu_{Ag}^{os}) \\ \Delta G^l &= \Delta G^s - X_{Al}(\mu_{Al}^{ol} - \mu_{Al}^{os}) - X_{Ag}(\mu_{Ag}^{ol} - \mu_{Ag}^{os}) \\ \Delta G^l &= \Delta G^s - X_{Al}\Delta G_{Al}^{fusão} - X_{Ag}\Delta G_{Ag}^{fusão} \end{aligned}$$

Os valores de energia livre de fusão podem ser aproximados a

$$\Delta G_i^{fusão} = \Delta H_i^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_i^{fusão}}\right)$$

e então, para T=1273 K, se encontra

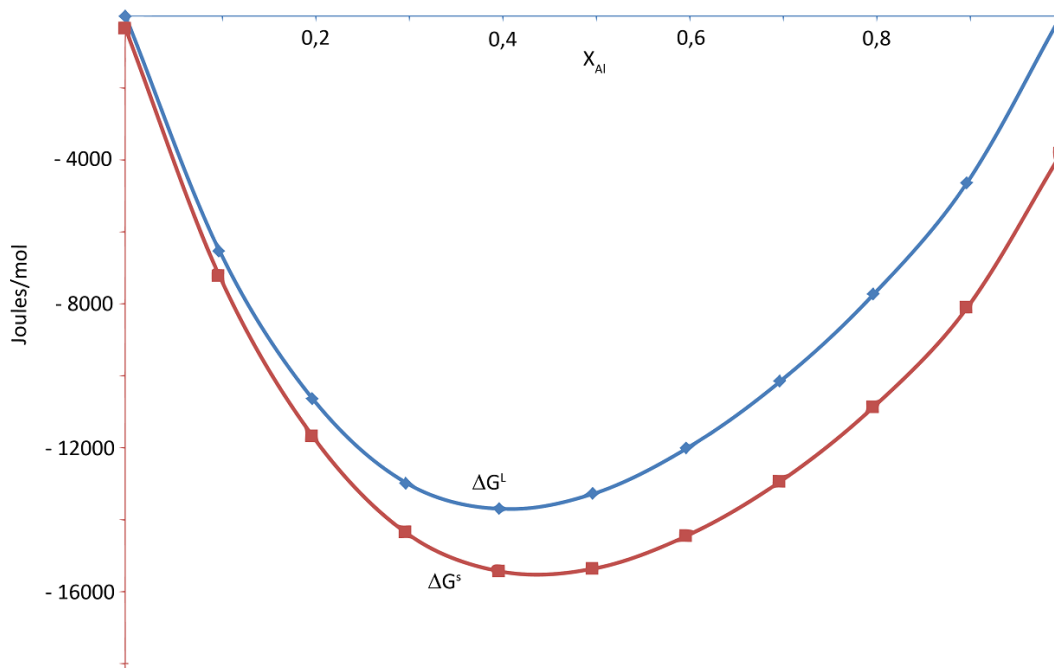
$$\begin{aligned} \Delta G_{Ag}^{fusão} &= \Delta H_{Ag}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Ag}^{fusão}}\right) = 11088 \left(1 - \frac{1273}{1234}\right) = -350 \text{ (Joules)} \\ \Delta G_{Al}^{fusão} &= \Delta H_{Al}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Al}^{fusão}}\right) = 10460 \left(1 - \frac{1273}{932}\right) = -3827 \text{ (Joules)} \end{aligned}$$

Daí vem, para $X_{Al}=0,3$

$$\begin{aligned} -12962 &= \Delta G^s - 0,3(-3827) - 0,7(-350) \\ \Delta G^s &= -14355 \text{ (Joules)} \end{aligned}$$

A tabela seguinte ilustra estes cálculos.

% Al	X_{Al}	a_{Al}	ΔG^L	a_{Al}^H	h_{Al}	a_{Al}^{ppm}	ΔG^S
100,00	1	1	0	24,39	610,49	6104909	-3827
69,26	0,9	0,9036	-4619	22,04	551,64	5516396	-8098
50,03	0,8	0,8072	-7724	19,69	492,79	4927883	-10855
36,87	0,7	0,7028	-10146	17,14	429,05	4290530	-12930
27,30	0,6	0,5832	-12004	14,22	356,04	3560383	-14440
20,02	0,5	0,4385	-13263	10,70	267,70	2677003	-15352
14,30	0,4	0,2628	-13682	6,41	160,44	1604370	-15422
9,69	0,3	0,1098	-12962	2,68	67,03	670319	-14355
5,89	0,2	0,0316	-10627	0,77	19,29	192915	-11673
2,71	0,1	0,0075	-6506	0,18	4,58	45787	-7204
0,00	0	0	0	0,00	0,00	0	-350



17) Para as soluções sólidas Cd-Mg a 543 K e 1 atm determinou-se:

X_{Mg}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
γ_{Mg}	0,036									
G^{exc} J/mol	0	-1473	-2817	-3889	-4588	-4831	-4588	-3885	-2813	-1478
H^{exc} J/mol		-1423	-2909	-4219	-5149	-5534	-5295	-4462	-3194	-1662

Determine os valores correspondentes de atividade (Referência Raoultiana.) do Mg bem como a composição correspondente a referência Henryana (solução infinitamente diluída) para o Mg. Verifique se os valores de coeficiente de atividade se conformam a uma expressão do tipo $RT \ln \gamma_i = \Omega_i (1 - X_i)^2$. A solução pode ser considerada estritamente regular?

Valores de γ_{Mg} podem ser obtidos através do método dos interceptos, isto é,

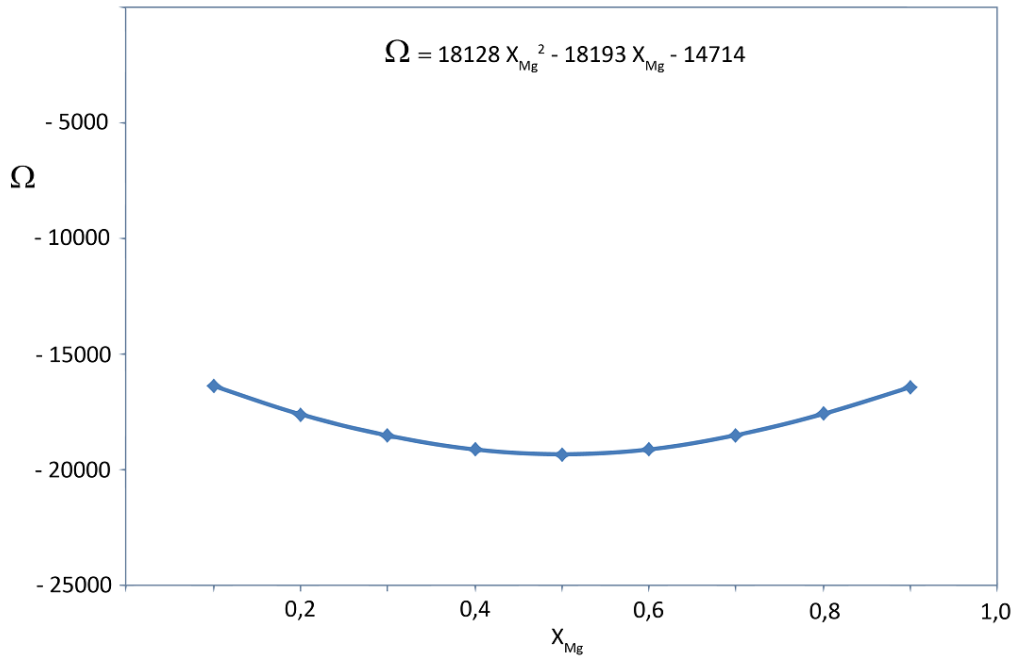
$$G_{Mg}^{exc} = G^{exc} + X_{Cd} \frac{d G^{exc}}{d X_{Mg}} = RT \ln \gamma_{Mg}$$

O valor da derivada em cada ponto pode ser obtido numericamente. Ou analiticamente, após se encontrar uma relação funcional entre G^{exc} e X_{Mg} . Por exemplo a figura seguinte apresenta uma regressão a partir da função de Darken

$$G^{exc} = \Omega X_{Mg} X_{Cd}$$

$$G^{exc} = (18182 X_{Mg}^2 - 18193 X_{Mg} - 14714) X_{Mg} X_{Cd}$$

Isto é $\Omega = 18182 X_{Mg}^2 - 18193 X_{Mg} - 14714$, $r^2 = 0,9987$



Reescrevendo em termos de X_{Mg} se encontra, sucessivamente,

$$G^{exc} = -18182 X_{Mg}^4 + 36375 X_{Mg}^3 - 3479 X_{Mg}^2 - 14714 X_{Mg}$$

$$\frac{d G^{exc}}{d X_{Mg}} = -72728 X_{Mg}^3 + 109125 X_{Mg}^2 - 6958 X_{Mg} - 14714$$

Daí os valores de γ_{Mg} podem ser facilmente calculados, ver tabela seguinte

$$G_{Mg}^{exc} = G^{exc} + X_{Cd} \frac{d G^{exc}}{d X_{Mg}} = RT \ln \gamma_{Mg}$$

$$G_{Mg}^{exc} = (18182 X_{Mg}^2 - 18193 X_{Mg} - 14714) X_{Mg} X_{Cd} + X_{Cd} (-72728 X_{Mg}^3 + 109125 X_{Mg}^2 - 6958 X_{Mg} - 14714)$$

X_{Mg}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
γ_{Mg}	0,038	0,041	0,060	0,106	0,194	0,343	0,548	0,766	0,926	0,992	1,000
a_{Mg}	0,000	0,004	0,012	0,032	0,078	0,171	0,329	0,536	0,741	0,893	1,000
a_{Mg}^H	0,000	0,107	0,314	0,825	2,023	4,470	8,578	13,987	19,313	23,271	26,072

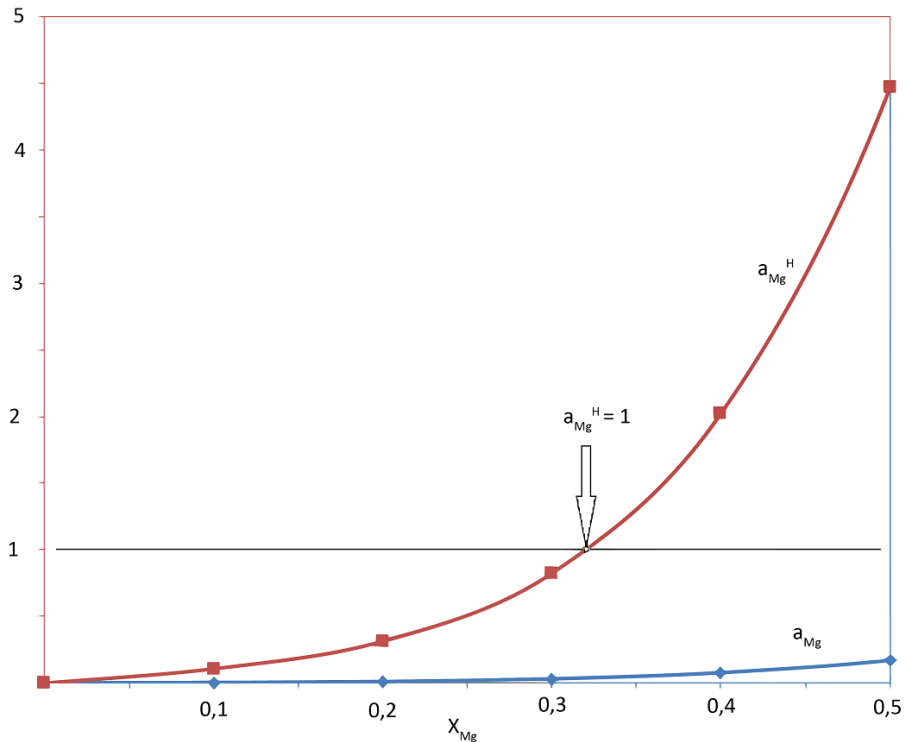
Os valores de atividade forma calculados de acordo com Referência Raoultiana (sólido puro)

$$a_{Mg} = \gamma_{Mg} X_{Mg}$$

Referência solução infinitamente diluída

$$a_{Mg}^H = \frac{a_{Mg}}{\gamma_{Mg}^o}$$

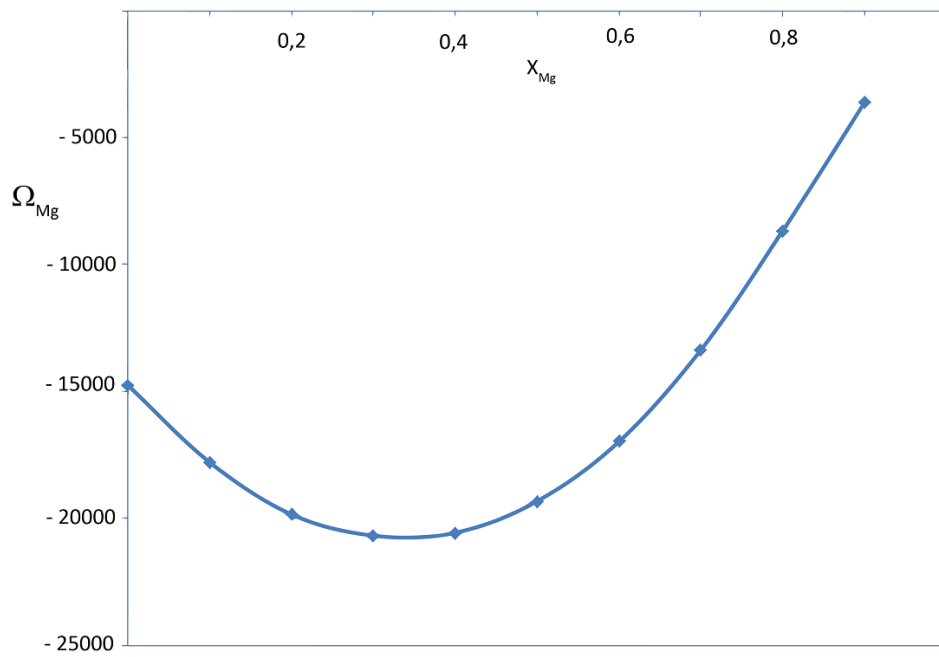
Um gráfico de atividade é apresentado na figura seguinte.



A qualidade da regressão pode ser apreciada na figura, que relaciona Ω_{Mg} , calculada de acordo com

$$\Omega_{Mg} = \frac{RT \ln \gamma_{Mg}}{(1 - X_{Mg})^2}$$

e X_{Mg} . Como se nota Ω_{Mg} não é constante, a solução não pode ser considerada estritamente regular.



18) Para soluções líquidas Fe-Si a 1873 K são dados (Referência Raoultiana)

X_{Fe}	γ_{Fe}	γ_{Si}	G_{Si}^{exc} (J/mol)
1	1		-103319
0,9	0,955		
0,8	0,776		
0,7	0,476	0,0406	

Determine γ_{Si} para X_{Si} igual a 0,1 e 0,2. Verifique se a solução pode ser considerada estritamente regular.

O valor de γ_{Si}^o pode ser encontrado diretamente pois

$$-103269 = RT \ln \gamma_{Si}^o$$

$$\gamma_{Si}^o = 0,00132$$

Os outros valores podem se obtidos por integração através da equação de Gibbs – Duhem

$$d \ln \gamma_{Si} = - \frac{X_{Fe}}{X_{Si}} d \ln \gamma_{Fe}$$

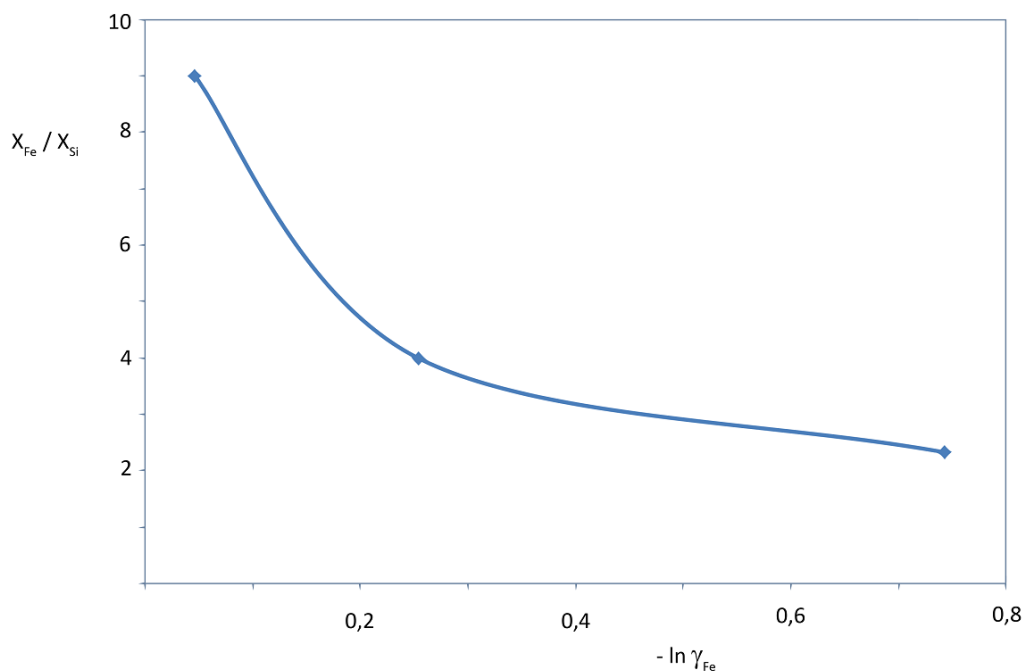
utilizando como limite inferior, por exemplo

$$X_{Fe} = 0,7 ; X_{Si} = 0,3 ; \gamma_{Si} = 0,0406$$

Então, para $X_{Fe} = 0,8$, $X_{Si} = 0,2$, ver gráfico

$$\ln \gamma_{Si} - \ln 0,0406 = - \left\{ \frac{4 + 2,333}{2} (-0,2536 + 0,7023) \right\}$$

$$\gamma_{Si} = 0,0084$$



Enquanto que, para $X_{Fe} = 0,9$, $X_{Si} = 0,1$

$$\ln \gamma_{Si} - \ln 0,0406 = - \left\{ \frac{4 + 2,333}{2} (-0,2536 + 0,7023) + \frac{9 + 4}{2} (-0,046 + 0,2536) \right\}$$

$$\gamma_{Si} = 0,0025$$

A solução poderia ser considerada estritamente regular se fosse encontrado um valor único de função de Darken, aplicável a todas as composições, e calculada como (por exemplo)

$$\Omega_{Si} = \frac{RT \ln \gamma_{Si}}{X_{Fe}^2}$$

$$\Omega_{Fe} = \frac{RT \ln \gamma_{Fe}}{X_{Si}^2}$$

Considerando os valores disponíveis, ver tabela, se nota que não é razoável supor comportamento estritamente regular; o valor da função de Darken varia com a composição.

X_{Fe}	1	0,9	0,8	0,7
Ω_{Fe}		-71666	-98681	-128380
Ω_{Si}	-103195	-115129	-116237	-101773

19) Os dados seguintes dizem respeito à formação de soluções Fe-Si equimolares:

ΔG (solução sólida α , Referência. Raoultiana) = - 43497 + 5,2886 T J/mol

ΔG (solução líquida L, Referência. Raoultiana) = - 37594 + 1,4551 T J/mol

ΔH (1873 K; sol. liq.; Referência. Raoultiana) = -47955 J/mol ; S_{Fe}^{exc} (1873 K; sol. liq.; Referência Raoultiana) = -6,631 J/K.mol

Encontre a expressão de ΔG (solução sólida; referências Fe e Si puros e líquidos). Considere a possibilidade de formação de soluções, sólida e líquida, a 1 atm e 1500 K, a partir de Fe e Si puros e líquidos. Qual a solução é a mais estável, sólida ou líquida? Estime a atividade (Referência Raoultiana) do Fe na solução líquida, a 1500 K, assumindo que as quantidades parciais molares independem da temperatura. Determine a atividade do Silício na mesma solução.

$\Delta H_{Si}^{fusão} = 50575$ J/mol, $T_{Si}^{fusão} = 1685$ K; $\Delta H_{Fe}^{fusão} = 13814$ J/mol, $T_{Fe}^{fusão} = 1803$ K

A temperatura e pressão constantes a configuração mais estável é aquela para a qual a energia livre de Gibbs é mínima. Para se fazer uma análise de estabilidade, baseada em expressões de ΔG de formação, é conveniente expressar as variações de energia livre considerando os mesmos estados de referência (o mesmo estado inicial)

De acordo com os dados, para $X_{Fe} = X_{Si} = 0,5$, se tem que

$$\Delta G^\alpha = X_{Si} (\mu_{Si}^\alpha - \mu_{Si}^{os}) + X_{Fe} (\mu_{Fe}^\alpha - \mu_{Fe}^{os}) = -43476 + 5,2861 T$$

$$\Delta G^L = X_{Si} (\mu_{Si}^L - \mu_{Si}^{ol}) + X_{Fe} (\mu_{Fe}^L - \mu_{Fe}^{ol}) = -37577 + 1,4544 T$$

onde μ_i^{os} e μ_i^{ol} denotam potenciais químicos do componente i, puro e sólido, e puro e líquido, respectivamente. μ_i^α e μ_i^L representam potenciais químicos na solução sólida α e na fase líquida.

Como sugerido pode-se reescrever a expressão de variação de energia livre de formação da solução sólida

$$\Delta G^\alpha = X_{Si} (\mu_{Si}^\alpha - \mu_{Si}^{os}) + X_{Fe} (\mu_{Fe}^\alpha - \mu_{Fe}^{os}) = -43476 + 5,2861 T$$

$$\Delta G^\alpha = X_{Si} (\mu_{Si}^\alpha - \mu_{Si}^{os} \pm \mu_{Si}^{ol}) + X_{Fe} (\mu_{Fe}^\alpha - \mu_{Fe}^{os} \pm \mu_{Fe}^{ol}) = -43476 + 5,2861 T$$

$$\Delta G^{o\alpha} = X_{Si} (\mu_{Si}^\alpha - \mu_{Si}^{ol}) + X_{Fe} (\mu_{Fe}^\alpha - \mu_{Fe}^{ol})$$

$$= -X_{Si} (\mu_{Si}^{ol} - \mu_{Si}^{os}) - X_{Fe} (\mu_{Fe}^{ol} - \mu_{Fe}^{os}) - 43476 + 5,2861 T$$

$$\Delta G^{o\alpha} = X_{Si} (\mu_{Si}^\alpha - \mu_{Si}^{ol}) + X_{Fe} (\mu_{Fe}^\alpha - \mu_{Fe}^{ol}) = -X_{Si} \Delta G_{Si}^{fusão} - X_{Fe} \Delta G_{Fe}^{fusão} - 43476 + 5,2861 T$$

$\Delta G^{o\alpha}$ é a variação de energia livre de formação da solução sólida, tomando como referência os líquidos puros. Portanto $\Delta G^{o\alpha}$ pode ser comparado diretamente a ΔG^L .

Utilizando a aproximação

$$i_{(s)} = i_{(l)} \quad \Delta G_i^{fusão} = \Delta H_i^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_i^{fusão}}\right)$$

$$\Delta G_{Fe}^{fusão} = \Delta H_{Fe}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Fe}^{fusão}}\right) = 13087 \left(1 - \frac{T}{1803}\right) = 13087 - 7,6579 T$$

$$\Delta G_{Si}^{fusão} = \Delta H_{Si}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Si}^{fusão}}\right) = 50551 \left(1 - \frac{T}{1685}\right) = 50551 - 30,0 T$$

Como a expressão é válida para soluções equimolares vem

$$\Delta G^{o\alpha} = -0,5 (50551 - 30,0 T) - 0,5 (13087 - 7,6579 T) - 43476 + 5,2861 T$$

$$\Delta G^{o\alpha} = -75295 + 24,115 T$$

Como consequência se nota que

$$\Delta G^{o\alpha} (\text{formação da solução sólida, em relação aos líquidos puros})$$

$$-39122 \text{ (Joules)}$$

$$\Delta G^L (\text{formação da solução líquida, em relação aos líquidos puros})$$

$$-35395 \text{ (Joules)}$$

<

Portanto a solução sólida é mais estável.

Sabe-se que

$$\Delta G_{Fe}^{exc} = \Delta H_{Fe}^{exc} - T \Delta S_{Fe}^{exc} = RT \ln \gamma_{Fe}$$

logo

$$RT \ln \gamma_{Fe} = -47932 + 6,627 T$$

e, a 1500K, na solução líquida,

$$RT \ln \gamma_{Fe} = -37992 \text{ (Joules)}$$

Por outro lado a energia livre em excesso da solução líquida pode ser calculada a partir da definição

$$\Delta G = \Delta G^{ideal} + G^{exc}$$

$$\Delta G = RT(X_{Si} \ln X_{Si} + X_{Fe} \ln X_{Fe}) + G^{exc}$$

e para a solução equimolar

$$-35395 = 8,314 \times 1500 (0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) + G^{exc}$$

Isto é, $G^{exc} = -26755 \text{ (Joules)}$

Como

$$G^{exc} = X_{Fe} G_{Fe}^{exc} + X_{Si} G_{Si}^{exc}$$

$$G^{exc} = X_{Fe} RT \ln \gamma_{Fe} + X_{Si} RT \ln \gamma_{Si}$$

vem, finalmente

$$RT \ln \gamma_{Si} = -15518$$

$$\gamma_{Si} = 0,287$$

20) A 779 °C e 1 atm estão em equilíbrio três soluções do sistema Ag-Cu: fase sólida α_1 , $X_{Cu} = 0,08$, diluída em Cu, Ag solvente; fase sólida α_2 , $X_{Cu} = 0,92$, diluída em Ag, Cu solvente; fase líquida L, $X_{Cu} = 0,281$. Estime as atividades, utilizando Referência Raoultiana (a_{Cu} , a_{Ag}) nas soluções citadas e também os valores da função de Darken. A 900 °C e 1 atm estão em equilíbrio a fase sólida α_1 , $X_{Cu} = 0,04$, e a fase líquida, que pode ser considerada estritamente regular. Qual a composição desta última? O processo de formação da solução α_1 é exotérmico ou endotérmico? Justifique.

Os estados de referência correspondentes à referência Raoultiana são então

Solução sólida α_1 , Ag solvente, Cu soluto, $X_{Cu} = 0,08$: Ag e Cu puros e sólidos

Solução sólida α_2 , Ag soluto, Cu solvente, $X_{Cu} = 0,92$: Ag e Cu puros e sólidos

Solução líquida L, $X_{Cu} = 0,281$: Ag e Cu puros e líquidos.

Portanto a condição de equilíbrio de distribuição pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\mu_{Cu}^{\alpha_1} &= \mu_{Cu}^{\alpha_2} = \mu_{Cu}^L \\ \mu_{Ag}^{\alpha_1} &= \mu_{Ag}^{\alpha_2} = \mu_{Ag}^L\end{aligned}$$

Isto é,

$$\begin{aligned}\mu_{Cu}^{os} + RT \ln\{a_{Cu}^{\alpha_1}\} &= \mu_{Cu}^{os} + RT \ln\{a_{Cu}^{\alpha_2}\} = \mu_{Cu}^{ol} + RT \ln\{a_{Cu}^L\} \\ \mu_{Cu}^{os} + RT \ln\{\gamma_{Cu}^{o,\alpha_1} X_{Cu}^{\alpha_1}\} &= \mu_{Cu}^{os} + RT \ln\{\gamma_{Cu}^{\alpha_2} X_{Cu}^{\alpha_2}\} = \mu_{Cu}^{ol} + RT \ln\{\gamma_{Cu}^L X_{Cu}^L\}\end{aligned}$$

Nestas expressões $a_{Cu}^{\alpha_1}$, $a_{Cu}^{\alpha_2}$, a_{Cu}^L representam atividades do Cobre nas soluções α_1 , α_2 , e líquida; γ_{Cu}^{o,α_1} , $\gamma_{Cu}^{\alpha_2}$, γ_{Cu}^L , representam coeficientes de atividade do Cobre nas soluções α_1 , α_2 , e líquida; $X_{Cu}^{\alpha_1}$, $X_{Cu}^{\alpha_2}$, X_{Cu}^L representam fração molar do Cobre nas soluções α_1 , α_2 , e líquida.

Como o Cobre é solvente na solução α_2 pode-se assumir obediência à Lei de Raoult,

$$a_{Cu}^{\alpha_2} = \gamma_{Cu}^{\alpha_2} X_{Cu}^{\alpha_2} \approx X_{Cu}^{\alpha_2} = 0,92$$

Também implica da condição de equilíbrio de distribuição

$$\begin{aligned}a_{Cu}^{\alpha_1} &= a_{Cu}^{\alpha_2} \\ a_{Cu}^{\alpha_1} = \gamma_{Cu}^{o,\alpha_1} X_{Cu}^{\alpha_1} &= a_{Cu}^{\alpha_2} = \gamma_{Cu}^{\alpha_2} X_{Cu}^{\alpha_2} \approx X_{Cu}^{\alpha_2} = 0,92\end{aligned}$$

isto é

$$\begin{aligned}a_{Cu}^{\alpha_1} &= \gamma_{Cu}^{o,\alpha_1} X_{Cu}^{\alpha_1} = 0,92 \\ a_{Cu}^{\alpha_1} &= \gamma_{Cu}^{o,\alpha_1} 0,08 = 0,92 \\ \gamma_{Cu}^{o,\alpha_1} &= 11,5\end{aligned}$$

A atividade na fase líquida pode ser obtida de, por exemplo,

$$\mu_{Cu}^{os} + RT \ln\{a_{Cu}^{\alpha_1}\} = \mu_{Cu}^{os} + RT \ln\{a_{Cu}^{\alpha_2}\} = \mu_{Cu}^{ol} + RT \ln\{a_{Cu}^L\}$$

onde

$$a_{Cu}^{\alpha_1} = a_{Cu}^{\alpha_2} = 0,92$$

Daí vem

$$-\{\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os}\} + RT \ln\{a_{Cu}^{\alpha_2}\} = RT \ln\{a_{Cu}^L\}$$

de forma que aproximando a energia livre de fusão como

$$\Delta G_{Cu}^{fusão} = \Delta H_{Cu}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Cu}^{fusão}}\right) = 12970 \left(1 - \frac{T}{1356}\right) \quad (\text{Joules/mol})$$

e considerando a temperatura citada, 1052K

$$\begin{aligned}-12970 \left(1 - \frac{T}{1356}\right) + RT \ln\{a_{Cu}^{\alpha_2}\} &= RT \ln\{a_{Cu}^L\} \\ -2908 + 8,31 \times 1052 \ln 0,92 &= 8,31 \times 1052 \ln\{a_{Cu}^L\} \\ a_{Cu}^L &= 0,66\end{aligned}$$

Para o equilíbrio entre a fase sólida α_1 e o líquido é razoável assumir que, como a fase α_1 é diluída em Cobre, sejam aplicadas as relações

$$\begin{aligned}a_{Cu} &= \gamma_{Cu}^o X_{Cu} && \text{lei de Henry} \\ a_{Cu} &= \gamma_{Cu} X_{Cu} \approx X_{Cu} && \text{lei de Raoult}\end{aligned}$$

Desta forma a expressão referente ao equilíbrio de distribuição da Prata

$$\mu_{Ag}^{os} + RT \ln\{a_{Ag}^{\alpha_1}\} = \mu_{Ag}^{ol} + RT \ln\{a_{Ag}^L\}$$

fornece

$$\begin{aligned}- (\mu_{Ag}^{ol} - \mu_{Ag}^{os}) + RT \ln\{a_{Ag}^{\alpha_1}\} &= RT \ln\{a_{Ag}^L\} \\ -\Delta G_{Ag}^{fusão} + RT \ln\{a_{Ag}^{\alpha_1}\} &= RT \ln\{a_{Ag}^L\}\end{aligned}$$

$$-\Delta H_{Ag}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Ag}^{fusão}}\right) + RT \ln\{a_{Ag}^{\alpha_1}\} = RT \ln\{a_{Ag}^L\}$$

$$-11088 \left(1 - \frac{T}{1234}\right) + RT \ln\{a_{Ag}^{\alpha_1}\} = RT \ln\{a_{Ag}^L\}$$

Portanto a 1173 K vem que,

$$RT \ln\{a_{Ag}^L\} = -946 \text{ (Joules)}$$

Sendo que a solução líquida é estritamente regular resulta

$$RT \ln\{a_{Ag}^L\} = RT \ln\{\gamma_{Ag}^L X_{Ag}^L\}$$

$$RT \ln\{a_{Ag}^L\} = RT \ln\{\gamma_{Ag}^L\} + RT \ln\{X_{Ag}^L\}$$

$$RT \ln\{a_{Ag}^L\} = \Omega (1 - X_{Ag}^L)^2 + RT \ln\{X_{Ag}^L\}$$

$$-946 = \Omega (1 - X_{Ag}^L)^2 + 8,31 \times 1173 \ln\{X_{Ag}^L\}$$

O valor da função de Darken pode ser obtido considerando o cálculo anterior, que informa que, para a solução líquida a 1052K,

$$X_{Cu} = 0,281 ; X_{Ag} = 0,719 ; a_{Cu} = 0,66$$

e logo

$$\gamma_{Cu}^L = \frac{a_{Cu}}{X_{Cu}} = \frac{0,66}{0,281} = 2,35$$

$$\Omega = \frac{RT \ln \gamma_{Cu}^L}{(1 - X_{Cu}^L)^2} = \frac{8,31 \times 1052 \ln 2,35}{(1 - 0,281)^2} = 14440$$

Em consequência, resolvendo a equação

$$-946 = 14440 (1 - X_{Ag}^L)^2 + 9748 \ln\{X_{Ag}^L\}$$

se alcança $X_{Ag}^L = 0,8919$.

A formação da solução líquida, a partir dos líquidos puros, é endotérmica pois

$$G^{ex} = \Delta H = \Omega X_{Cu} X_{Ag} = 14440 X_{Cu} X_{Ag} > 0$$

21) A tabela seguinte é válida para soluções líquidas Au-Cu, a 1550 K e 1 atm. A representa a variação de energia livre parcial molar de dissolução do Au, Referência Raoultiana, J/mol; B representa a entalpia parcial molar em excesso do Au, Referência Raoultiana, J/mol; C simboliza a variação de entalpia de formação das soluções, Referência Raoultiana, J/mol.

X_{Au}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
A	0	-1599	-3839	-6765	-10436	-14952	-20478	-27326	-36154	-49186	$-\infty$
B	0	-222	-867	-1880	-3219	-4839	-6731	-8749	-10942	-13240	-15593
C	0	-1708	-2976	-3830	-4286	-4370	-4102	-3512	-2616	-1436	0

Determine a_{Au}^H para as composições citadas. Estime ΔH de formação das soluções, referência sólidos puros. Considere $T^{fusão}$ (°C): 1064 , 1083 ; Au, Cu, respectivamente

$\Delta H^{fusão}$ (J/mol): 12558 , 13270 ; Au, Cu, respectivamente

Como citado informa-se os valores de

$$\Delta G_{Au} = G_{Au} - G_{Au}^{ol} = RT \ln a_{Au} = A$$

$$\Delta H_{Au} = H_{Au}^{exc} = H_{Au} - H_{Au}^{ol} = B$$

$$\Delta H = X_{Au} \Delta H_{Au} + X_{Cu} \Delta H_{Cu} = C$$

Portanto a atividade do Ouro e o coeficiente de atividade do Ouro podem ser facilmente determinados. Por exemplo, para $X_{Au} = 0,3$, a 1550K,

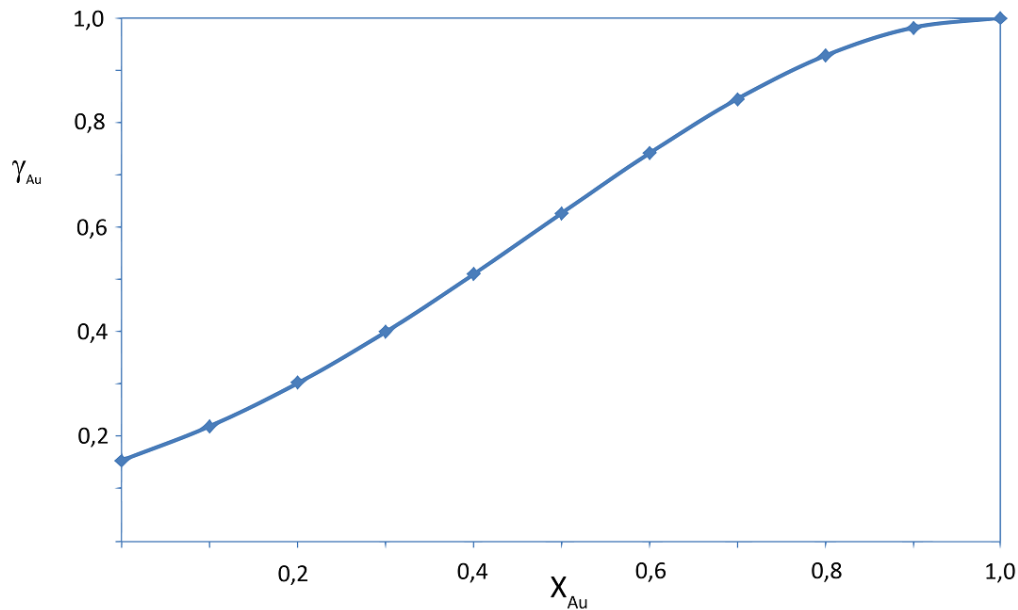
$$RT \ln a_{Au} = -27313$$

$$a_{Au} = 0,119$$

$$\gamma_{Au} = \frac{a_{Au}}{X_{Au}} = \frac{0,119}{0,3} = 0,40$$

Este procedimento pode ser repetido para outras composições, o que permite obter por extrapolação, figura seguinte,

$$\gamma_{Au}^o = 0,155$$



Daí, para cada composição, se escreve que

$$a_{Au}^H = a_{Au} / \gamma_{Au}^o$$

Por exemplo se $X_{Au} = 0,3$ então $a_{Au}^H = 0,119 / 0,155 = 0,774$.

Os valores fornecidos de variação de entalpia são, para referência Raoultiana,

$$\Delta H = X_{Au} \Delta H_{Au} + X_{Cu} \Delta H_{Cu} = C$$

$$\Delta H = X_{Au} (H_{Au} - H_{Au}^{ol}) + X_{Cu} (H_{Cu} - H_{Cu}^{ol}) = C$$

Enquanto que, para formação a partir de sólidos puros

$$\Delta H^1 = X_{Au} (H_{Au} - H_{Au}^{os}) + X_{Cu} (H_{Cu} - H_{Cu}^{os})$$

Subtraindo uma expressão da outra se encontra que

$$\Delta H^1 - C = X_{Au} (H_{Au} - H_{Au}^{os}) + X_{Cu} (H_{Cu} - H_{Cu}^{os}) - \{X_{Au} (H_{Au} - H_{Au}^{ol}) + X_{Cu} (H_{Cu} - H_{Cu}^{ol})\}$$

$$\Delta H^1 - C = X_{Au} (H_{Au}^{ol} - H_{Au}^{os}) + X_{Cu} (H_{Cu}^{ol} - H_{Cu}^{os})$$

Aqui se tem

$$\Delta H_{Au}^{fusão} = (H_{Au}^{ol} - H_{Au}^{os}) = 12552 \text{ (Joules)}$$

$$\Delta H_{Cu}^{fusão} = (H_{Cu}^{ol} - H_{Cu}^{os}) = 13263 \text{ (Joules)}$$

Por exemplo, para $X_{Au} = 0,3$

$$\Delta H^1 - (-3510) = 0,3 \times 12552 + 0,7 \times 13263$$

$$\Delta H^1 = 9540 \text{ (Joules)}$$

Os cálculos estão resumidos na tabela seguinte.

X_{Au}	A	B	C	a_{Au}	γ_{Au}	a_{Au}^H	ΔH^1
1	0	0	0	1,000	1,000	6,452	13050
0,9	-1598	-222	-1707	0,883	0,981	5,699	11343
0,8	-3837	-866	-2975	0,742	0,928	4,790	10075
0,7	-6761	-1879	-3828	0,592	0,845	3,817	9221
0,6	-10431	-3217	-4284	0,445	0,742	2,871	8765
0,5	-14945	-4837	-4368	0,313	0,627	2,022	8682
0,4	-20468	-6728	-4100	0,204	0,510	1,317	8949
0,3	-27313	-8745	-3510	0,120	0,400	0,774	9539
0,2	-36137	-10937	-2615	0,060	0,302	0,390	10435
0,1	-49162	-13234	-1435	0,022	0,220	0,142	11615
0		-15585	0	0,000	0,155	0,000	13050

22) As variações de volume de formação (Referência Raoultiana) das soluções zinco-estanho -- $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ -- líquidas, a 420°C são dadas na tabela abaixo. Destes dados estime a variação de volume parcial molar de dissolução do estanho para $X_{Zn} = 0,8 ; 0,9 ; 1,0$. Através da equação de Gibbs-Duhem determine ΔV_{Zn} , para $X_{Zn} = 0,8$.

X_{Zn}	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
ΔV	0,0539	0,0964	0,1274	0,1542	0,1763	0,1888	0,1779	0,1441	0,0890

Os dados da tabela podem ser utilizados para se encontrar uma equação analítica interligando ΔV e composição. Por exemplo:

$$\Delta V(\text{cm}^3/\text{mol}) = 0,985 X_{Sn} - 1,2889 X_{Sn}^2 \quad (\text{Válida se } X_{Zn} > 0,6)$$

A variação de volume parcial molar de dissolução do Estanho pode ser obtida pelo método dos interceptos:

$$\Delta \bar{V}_{Sn} = \Delta V + X_{Zn} \frac{d \Delta V}{d X_{Sn}}$$

Sabe-se que :

$$\Delta V(\text{cm}^3/\text{mol}) = 0,985 X_{Sn} - 1,2889 X_{Sn}^2$$

daí se encontra:

$$\frac{d \Delta V}{d X_{Sn}} = 0,985 - 2,5778 X_{Sn}$$

Logo:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{V}_{Sn} &= (0,985 X_{Sn} - 1,2889 X_{Sn}^2) + (1 - X_{Sn}) (0,985 - 2,5778 X_{Sn}) \\ \Delta \bar{V}_{Sn} &= -0,3039 + 1,2889 X_{Zn}^2 \end{aligned}$$

A equação de Gibbs Duhem pode ser empregada na forma:

$$\begin{aligned} d \Delta \bar{V}_{Zn} &= - \frac{X_{Sn}}{X_{Zn}} d \Delta \bar{V}_{Sn} \\ d \Delta \bar{V}_{Zn} &= - \frac{X_{Sn}}{X_{Zn}} (2 \times 1,2889 X_{Zn}) d X_{Zn} \\ d \Delta \bar{V}_{Zn} &= 2 \times 1,2889 X_{Sn} d X_{Sn} \end{aligned}$$

Esta equação é válida somente se $X_{Zn} > 0,6$ e logo pode ser utilizado o limite inferior (Considerando Referência Raoultiana):

$$\Delta \bar{V}_{Zn} = 0 ; X_{Zn} = 1$$

Isto é:

$$\Delta \bar{V}_{Zn} = \int_{X_{Sn}=0}^{X_{Sn}} 2 \times 1,2889 X_{Sn} d X_{Sn} = 1,2889 X_{Sn}^2$$

23) Para o processo de formação das soluções sólidas Au-Cu encontrou-se, como aproximação, $\Delta H = -20083 X_{Cu} X_{Au}$ J/mol, equação válida em uma ampla faixa de temperatura (700 a 1000 K). Considerando que a solução possa ser tomada como estritamente regular e temperatura correspondente a 773K determine: ΔH_{Cu} e γ_{Cu}^o ; trace a curva de atividade do cobre, referência 1% em peso.

Se a solução é estritamente regular então

$$\Delta H = G^{exc} = -20083 X_{Cu} X_{Au} \quad (\text{Joules})$$

$$\Delta H = G^{exc} = \Omega X_{Cu} X_{Au}$$

$$\Omega = -20083 \quad (\text{Joules})$$

Também em decorrência da solução ser estritamente regular,

$$G_{Cu}^{exc} = \Delta H_{Cu}^{exc} = RT \ln \gamma_{Cu} = \Omega X_{Au}^2$$

e, logo,

$$RT \ln \gamma_{Cu}^o = \Omega$$

Por exemplo a 773K se tem que,

$$\gamma_{Cu} = e^{-3,1265 X_{Au}^2}$$

$$\gamma_{Cu}^o = 0,0438$$

e logo os valores de atividade na referência Raoultiana são dados por

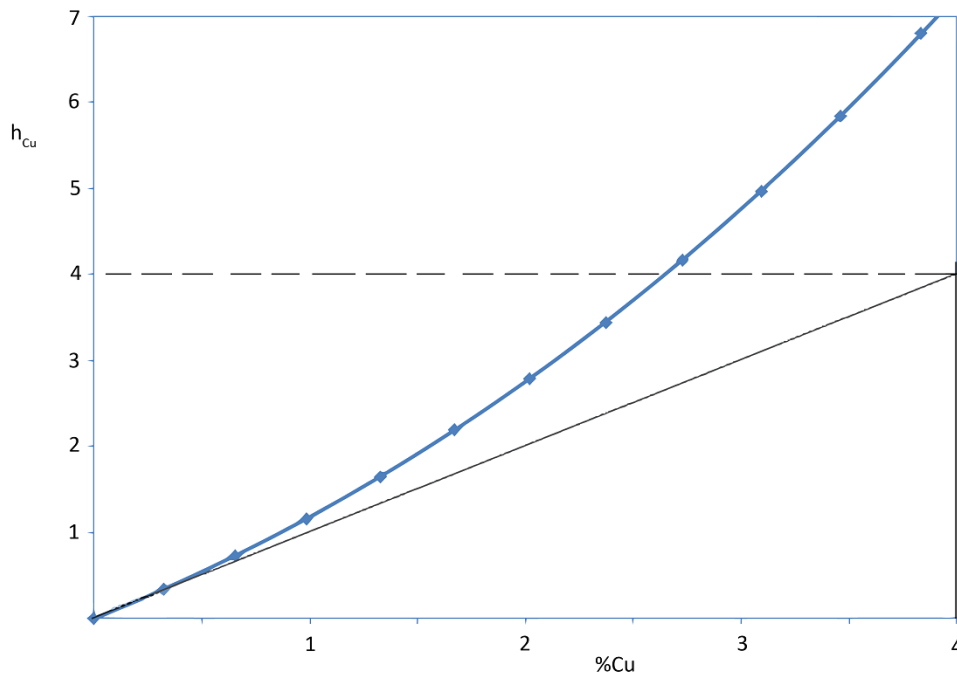
$$a_{Cu} = \gamma_{Cu} X_{Cu} = X_{Cu} e^{-3,1265 X_{Au}^2}$$

A atividade na escala % em peso se relaciona à atividade Raoultiana através de

$$h_{Cu} = a_{Cu} \frac{100 M_{Cu}}{\gamma_{Cu}^o M_{Au}}$$

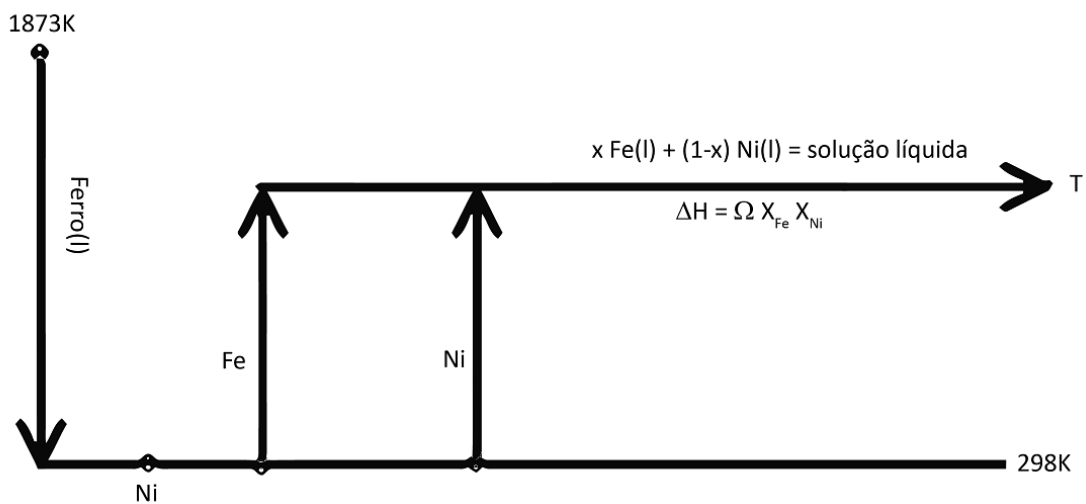
As massas atômicas do Cobre e do Ouro são $M_{Cu} = 63,54$ g/mol e $M_{Au} = 196,97$ g/mol. A curva de atividade do Cobre, h_{Cu} , traçada de acordo com o exposto anteriormente, é apresentada na figura e tabela seguintes.

X_{Cu}	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
%Cu	0,00	1,67	3,46	5,39	7,46	12,15	17,70	24,39	32,61	42,95	56,34	74,38	100
γ_{Cu}	0,04	0,06	0,08	0,10	0,14	0,22	0,32	0,46	0,61	0,75	0,88	0,97	1,0
a_{Cu}	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,06	0,13	0,23	0,36	0,53	0,71	0,87	1,0
h_{Cu}	0,00	2,19	5,84	11,52	19,88	47,67	95,43	168,25	267,51	388,45	519,06	641,36	735



24) Calcule o efeito calorífico da adição de 40 Kg de Ni a uma tonelada de ferro líquido a 1600 C. Suponha que não haja troca de calor com as vizinhanças. Considere, como aproximação, solução líquida estritamente regular, na qual γ_{Ni}^o (1873 K) vale 0,617

Um caminho imaginário, assumindo processo adiabático, pode ser esquematizado como se segue.



De acordo com os dados deve-se considerar que a solução é estritamente regular,

$$RT \ln \gamma_{Ni} = \Omega (1 - X_{Ni})^2$$

$$RT \ln \gamma_{Ni}^o = \Omega$$

Como, para 1873K, se tem $\gamma_{Ni}^o = 0,617$, vem que

$$\Omega = RT \ln \gamma_{Ni}^o = 8,31 \times 1873 \ln 0,617 = -7516 \text{ (Joules)}$$

Também se sabe que, para a solução regular,

$$\Delta H = G^{exc} = \Omega X_{Ni} X_{Fe}$$

$$\Delta H = -7516 X_{Ni} X_{Fe} \text{ (Joules)}$$

Portanto a formação da solução a partir dos líquidos puros é exotérmica; a variação de entalpia de formação da solução independe da temperatura.

As quantidades de Ferro e Níquel envolvidos no processo são,

$$n_{Fe} = \frac{1000 \text{ kg}}{M_{Fe}(\text{g/mol})} = \frac{1000}{55,85} = 17,905 \text{ kmols}$$

$$n_{Ni} = \frac{40 \text{ kg}}{M_{Ni}(\text{g/mol})} = \frac{40}{58,71} = 0,681 \text{ kmols}$$

Então as frações molares são

$$X_{Fe} = 0,9634 \quad ; \quad X_{Ni} = 0,0366$$

O balanço de energia, com temperatura de referência de 198K, se resume então a:

Entradas (em módulo, em Joules)

1- Resfriamento do Ferro a partir do estado líquido, desde 1873K até 298K

$$n_{Fe} (H_{1873K}^{Fe} - H_{298K}^{Fe})$$

$$17,905(\text{kmols}) \left\{ 40,88 T + \frac{0,84 T^2}{1000} - 2803 \right\} \left(\frac{\text{Joules}}{\text{mol}} \right)$$

$$17,905 \times 76696 = 1373246 \quad (\text{kJoules})$$

2-Formação, exotérmica, da solução Ferro-Níquel, a partir dos metais puros e líquidos

$$(n_{Fe} + n_{Ni})(\text{kmols}) \Omega X_{Fe} X_{Ni} \left(\frac{\text{Joules}}{\text{mol}} \right)$$

$$(17,905 + 0,681) \times 7516 \times 0,9634 \times 0,0366 = 4926 \quad (\text{kJoules})$$

Saídas

1-Aquecimento do ferro e Níquel ao estado líquido, até a temperatura T,

$$n_{Fe} (H_T^{Fe} - H_{298K}^{Fe}) + n_{Ni} (H_T^{Ni} - H_{298K}^{Ni})$$

$$17,905 \left\{ 40,88 T + \frac{0,84 T^2}{1000} - 2803 \right\} + 0,681 \{ 38,49 T - 1381 \}$$

Igualando entradas e Saídas se escreve

$$1429300 = 758,168 T + 0,01504 T^2$$

$$T = 1819,53 \text{ K}$$

25) A partir de medidas de pressão de vapor, os seguintes valores foram determinados para a atividade (Referência Raoultiana) do mercúrio na solução líquida mercúrio-bismuto a 320 °C. Calcule a atividade do bismuto na liga de composição X_{Bi} igual a 0,463, a esta temperatura.

X_{Hg}	0,949	0,893	0,851	0,753	0,653	0,537	0,437	0,330	0,207	0,063
a_{Hg}	0,961	0,929	0,908	0,840	0,765	0,650	0,542	0,432	0,278	0,092

Com os dados fornecidos pode ser construída a tabela seguinte. Incluídos nesta tabela estão os valores de função de Darken do Mercúrio, a partir de

$$\Omega_{Hg} = \frac{RT \ln \gamma_{Hg}}{(1 - X_{Hg})^2}$$

Por exemplo, para $X_{Hg} = 0,753$ se tem $a_{Hg} = 0,84$ e $\gamma_{Hg} = 1,115$

$$\Omega_{Hg} = \frac{RT \ln \gamma_{Hg}}{(1 - X_{Hg})^2} = \frac{8,31 \times 593 \ln 1,115}{(1 - 0,753)^2} = 8831 \quad (\text{Joules})$$

O valor de γ_{Hg}^0 (1,52) foi obtido por extrapolação.

Desta forma, ver figura seguinte, pode ser obtida uma equação de regressão na forma

$$\Omega_{Hg} = -82410 X_{Bi}^3 + 166677 X_{Bi}^2 - 111922 X_{Bi} + 28075$$

Daí o valor de coeficiente de atividade do Bismuto pode se obtido através da equação de Gibbs-Duhem,

$$X_{Bi} d G_{Bi}^{exc} + X_{Hg} d G_{Hg}^{exc} = 0$$

$$d(RT \ln \gamma_{Bi}) = - \frac{X_{Hg}}{X_{Bi}} d(RT \ln \gamma_{Hg})$$

$$d(RT \ln \gamma_{Bi}) = - \frac{X_{Hg}}{X_{Bi}} d(\Omega_{Hg} X_{Bi}^2)$$

Como a expressão de Ω_{Hg} é conhecida a diferencial anterior pode ser simplificada a

$$d(RT \ln \gamma_{Bi}) = -(1 - X_{Bi})\{-412050 X_{Bi}^3 + 666708 X_{Bi}^2 - 335766 X_{Bi} + 56150\} dX_{Bi}$$

Esta equação pode ser facilmente integrada considerando-se o limite inferior

$$X_{Bi} = 1 ; \gamma_{Bi} = 1 \text{ (referência Raoultiana)} ; RT \ln \gamma_{Bi} = 0$$

A integração pode ser realizada, também de maneira numérica, no espaço X_{Hg}/X_{Bi} versus $\ln \gamma_{Hg}$, ver figura seguinte. De acordo com a equação de Gibbs-Duhem isto se resume a

$$\int_{X_{Bi}=1}^{X_{Bi}=0,463} d \ln \gamma_{Bi} = - \int_{X_{Bi}=1}^{X_{Bi}=0,463} \frac{X_{Hg}}{X_{Bi}} d \ln \gamma_{Hg}$$

Isto é

$$\ln \gamma_{Bi} = -\left\{ \frac{0 + 0,067}{2} (0,379 - 0,419) + \frac{0,067 + 0,261}{2} (0,295 - 0,379) \right.$$

$$+ \frac{0,261 + 0,493}{2} (0,269 - 0,295) + \frac{0,493 + 0,776}{2} (0,215 - 0,269)$$

$$\left. + \frac{1,16 + 0,776}{2} (0,191 - 0,215) \right\}$$

$$\gamma_{Bi} = 1,14 \text{ para } X_{Bi} = 0,463$$

26) Assuma que a solução ferro-manganês pode ser considerada ideal, e determine a variação da energia livre correspondente à mudança de estado de referência $Mn(l) = Mn(1\% \text{ em peso, ferro líquido})$.

Para a mudança de escala de atividades se pode escrever

$$\mu_{Mn}^{ol} + RT \ln a_{Mn} = \mu_{Mn}^{o\%} + RT \ln h_{Mn}$$

$$\mu_{Mn}^{o\%} - \mu_{Mn}^{ol} = RT \ln \frac{\gamma_{Mn}^o M_{Fe}}{100 M_{Mn}}$$

Como a solução deve ser considerada ideal vem que $\gamma_{Mn}^o = 1$; desde que $M_{Fe} = 55,85 \text{ g/mol}$ e $M_{Mn} = 54,94 \text{ g/mol}$ resulta

$$\Delta G^o = RT \ln \frac{\gamma_{Mn}^o M_{Fe}}{100 M_{Mn}} = 8,31 T \ln \frac{1 \times 55,85}{100 \times 54,94} = -38,13 T \text{ (Joules)}$$

27) Determinou-se os dados seguintes para soluções líquidas Fe-Si (Referência Raoultiana) a 1600 °C. Estime, para $X_{Si} = 0,4$, os valores de G_{Si}^{exc} , γ_{Si} e H_{Si}^{exc} .

X_{Si}	G^{exc} (J/mol)	S_{Si}^{exc} (J/mol.K)
0,3	-23069	
0,4	-25170	-12,692
0,5	-24049	

Uma regressão, com validade limitada ao intervalo contendo os três pontos é

$$G^{exc} = 161050 X_{Si}^2 - 133735 X_{Si} + 2568$$

O que implica em,

$$\frac{d G^{exc}}{d X_{Si}} = 322100 X_{Si} - 133735$$

e, logo, de

$$G_{Si}^{exc} = G^{exc} + X_{Fe} \frac{d G^{exc}}{d X_{Si}}$$

vem,

$$G_{Si}^{exc} = 161050 X_{Si}^2 - 133735 X_{Si} + 2568 + (1 - X_{Si})(322100 X_{Si} - 133735)$$

$$G_{Si}^{exc} = -161050 X_{Si}^2 + 322100 X_{Si} - 131167$$

Logo, para $X_{Si} = 0,4$ vem

$$RT \ln \gamma_{Si} = G_{Si}^{exc} = -28095$$

e daí

$$\gamma_{Si} = 0,164$$

Como

$$G_{Si}^{exc} = H_{Si}^{exc} - T S_{Si}^{exc}$$

resulta $H_{Si}^{exc} = -4327$ (Joules), de

$$-28905 = H_{Si}^{exc} - 1873 \times 12,69$$

28) Foram encontrados os valores seguintes, de entalpia parcial molar de dissolução (Referência Raoultiana) do alumínio -- kJ.mol⁻¹ -- em função de % atômica de Al, a 900 °C, em soluções líquidas Al-Bi.

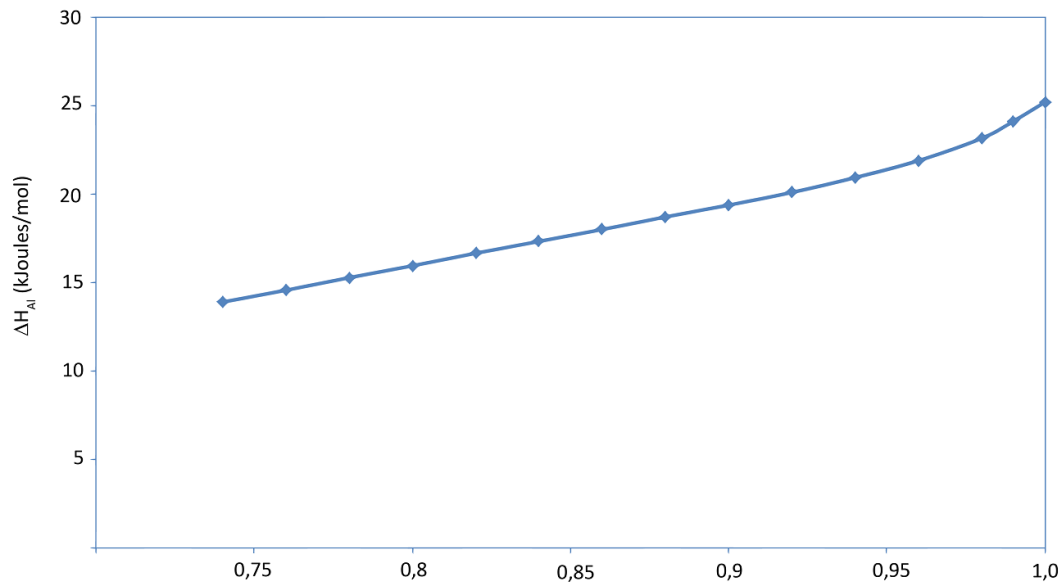
% Al	1	2	4	6	8	10	12
ΔH_{Al}^m	24,11	23,15	21,89	20,93	20,09	19,38	18,71
% Al	14	16	18	20	22	24	26
ΔH_{Al}^m	18,00	17,33	16,66	15,95	15,28	14,57	13,90

Calcule a variação de entalpia parcial molar de dissolução do bismuto na solução com 80% (atômica) de Bi a esta temperatura.

A curva em anexo apresenta valores de variação de entalpia de dissolução do Alumínio líquido, em soluções líquidas Al – Bi , a 1173K. O valor à diluição infinita

$$\Delta H_{Al} (X_{Al} \rightarrow 0) = 25,20 \text{ (kJoules)}$$

foi obtido por extrapolação.



Uma relação que fornece como ΔH_{Al} depende da composição pode ser obtida através de uma regressão do tipo,

$$\Delta H_{Al} = 655,08 X_{Bi}^3 - 1643,8 X_{Bi}^2 + 1404,7 X_{Bi} - 391,01$$

a qual pode ser empregada em conjunto com a equação de Gibbs-Duhem,

$$d \Delta H_{Bi} = - \frac{X_{Al}}{X_{Bi}} d \Delta H_{Al}$$

$$d \Delta H_{Bi} = - \frac{X_{Al}}{X_{Bi}} (1965,24 X_{Bi}^2 - 3287,6 X_{Bi} + 1404,7) d X_{Bi}$$

$$d \Delta H_{Bi} = \left(1965,24 X_{Bi}^2 - 5252,84 X_{Bi} + 4692,3 - \frac{1404,7}{X_{Bi}} \right) d X_{Bi}$$

Esta expressão pode ser integrada considerando limite Inferior baseado na adoção de referência Raoultiana: $X_{Bi} = 1$; $\Delta H_{Bi} = 0$.

Resulta

$$\Delta H_{Bi} = 655,08 X_{Bi}^3 - 2626,42 X_{Bi}^2 + 4692,3 X_{Bi} - 1404,7 \ln X_{Bi} - 2720,96$$

$$\Delta H_{Bi}(X_{Bi} = 0,8) = 0,822 \text{ (kJoules)}$$

29) Os valores seguintes foram determinados para a atividade do carbono a 925 °C em uma liga ferro carbono sólida (austenita), referência carbono puro sólido

$$X_C \quad 0,005 \quad 0,010 \quad 0,015 \quad 0,020 \quad 0,025 \quad 0,030$$

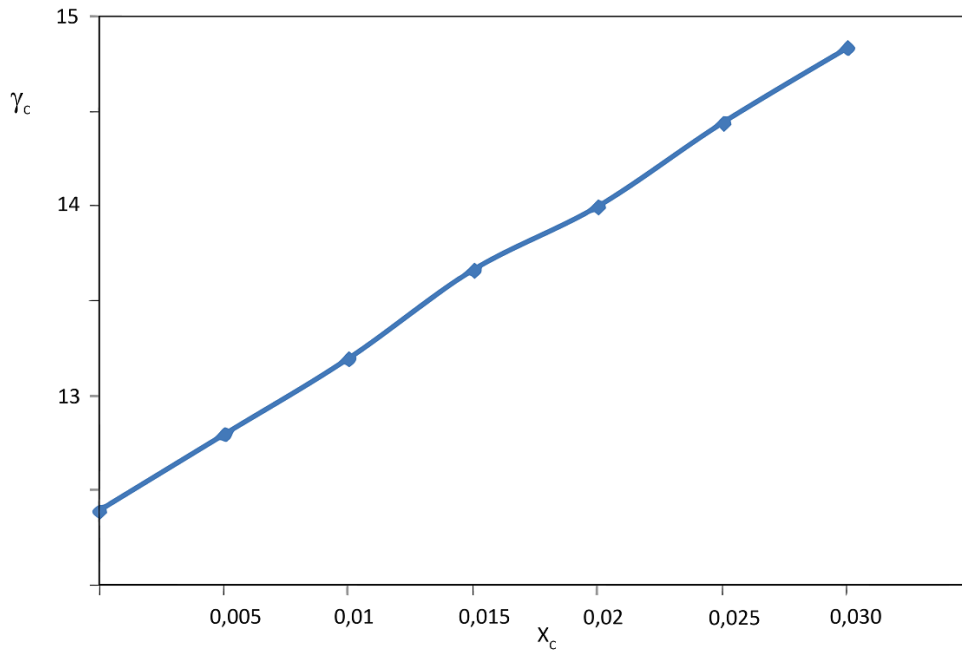
$$a_C \quad 0,064 \quad 0,132 \quad 0,205 \quad 0,280 \quad 0,361 \quad 0,445$$

Determine a atividade do carbono à concentração de 0,5% em peso, referência 1% em peso.

Os valores de atividade fornecidos, em relação ao Carbono puro e sólido, permitem calcular os valores dos coeficientes de atividade e, por extrapolação,

$$\gamma_C^0 = 12,4$$

X_C	0,000	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
a_C	0,000	0,064	0,132	0,205	0,280	0,361	0,445
γ_C	12,400	12,800	13,200	13,667	14,000	14,440	14,833



A

concentração citada, 0,5% em peso de Carbono, corresponde a $X_C = 0,02835$. O valor de atividade (relativa ao sólido puro) para esta concentração pode ser obtido por interpolação

$$a_C = 0,326$$

Isto implica que a atividade na escala % em peso

$$h_C = a_C \frac{100 M_C}{\gamma_C^o M_{Fe}}$$

onde M_C e M_{Fe} são as massas atômicas de carbono e Ferro, 12,01 g/mol e 55,85 g/mol, respectivamente. Logo

$$h_C = 0,326 \frac{100 \times 12,01}{12,4 \times 55,85} = 0,565$$

30) Assuma que as soluções líquidas Cu-Cd sejam estritamente regulares e que a 873 K a entalpia integral molar em excesso de formação das mesmas seja dada por $2626 X_{Cu} X_{Cd}$ Joules/mol. Determine a_{Cu} , quando $X_{Cu} = 0,2$, bem como h_{Cu} para a mesma composição.

Se a solução é estritamente regular tal que

$$H^{exc} = 2615 X_{Cu} X_{Cd} \quad \text{Joules/mol}$$

então

$$\Omega = 2615 \text{ Joules}$$

e

$$RT \ln \gamma_{Cu} = \Omega X_{Cd}^2$$

$$RT \ln \gamma_{Cd} = \Omega X_{Cu}^2$$

Estas expressões implicam, a 873 K, em

$$\gamma_{Cu}^o = \gamma_{Cd}^o = 1,434$$

Para a composição citada, $X_{Cu} = 0,2$, resulta

$$RT \ln \gamma_{Cu} = \Omega X_{Cd}^2$$

$$8,314 \times 873 \ln \gamma_{Cu} = 2615 \times 0,8^2$$

$$\gamma_{Cu} = 1,259$$

e, logo,

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu} X_{Cu}$$

$$a_{Cu} = 1,259 \times 0,2 = 0,2519$$

A mudança de escala de atividades fornece

$$h_{Cu} = a_{Cu} \frac{100 M_{Cu}}{\gamma_{Cu}^o M_{Cd}}$$

onde M_{Cu} e M_{Cd} são as massas atômicas de Cobre e Cádmiio, 63,54 g/mol e 112,40 g/mol, respectivamente. Logo

$$h_{Cu} = 0,2519 \frac{100 \times 63,54}{1,434 \times 112,40} = 9,93$$

31) Ferro e Prata são imiscíveis um no outro e, a 1420 °C, o silício se distribui entre os dois de acordo como se mostra na tabela:

X_{Si} (no ferro)	0,410	0,312	0,245	0,182
X_{Si} (na prata)	0,0399	0,00642	0,00138	0,00057

Sabendo-se que nesta faixa de composição γ_{Si} (na prata, Referência Raoultiana)=2, determine γ_{Si} (no ferro, Referência Raoultiana)

São duas soluções líquidas, $\alpha(Fe - Si)$ e $\beta(Ag - Si)$ a 1693 K. Como condição de equilíbrio de distribuição do Silício se pode escrever

$$\mu_{Si}^{\alpha} = \mu_{Si}^{\beta}$$

$$\mu_{Si}^{ol} + RT \ln a_{Si}^{\alpha} = \mu_{Si}^{ol} + RT \ln a_{Si}^{\beta}$$

O que implica em

$$a_{Si}^{\alpha} = a_{Si}^{\beta}$$

Então, para o par em equilíbrio

$$fase \alpha (X_{Si} = 0,410) = fase \beta (X_{Si} = 0,0399)$$

se pode escrever

$$\gamma_{Si}^{\alpha} X_{Si}^{\alpha} = \gamma_{Si}^{\beta} X_{Si}^{\beta}$$

$$\gamma_{Si}^{\alpha} X_{Si}^{\alpha} = \gamma_{Si}^{\beta} X_{Si}^{\beta}$$

$$\gamma_{Si}^{\alpha} = 0,1946$$

32) O limite de saturação da Prata líquida em Ferro sólido (gama) é dado por $\log \%Ag$ (em peso) = $-6027/T + 2,289$, $234 K < T < 1665 K$. Encontre o valor do coeficiente de atividade henryano da Prata no Ferro sólido, a 1500 K.

Na faixa citada de temperatura, 1234 a 1665K, quando o Ferro(sólido) se satura em Prata a fase precipitada é, na prática, Prata pura e líquida. A condição de equilíbrio de distribuição para a Prata, na condição de saturação, se escreve

$$\mu_{Ag} \text{ (dissolvido no Ferro)} = \mu_{Ag}^{ol}$$

Ou ainda,

$$\mu_{Ag}^{os} + RT \ln a_{Ag} = \mu_{Ag}^{ol}$$

o que permite avaliar a atividade no Ferro(em relação à Prata pura e sólida) como:

$$RT \ln a_{Ag} = \mu_{Ag}^{ol} - \mu_{Ag}^{os} = \Delta H_{Ag}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Ag}^{fusão}}\right)$$

Como $T_{Ag}^{fusão} = 1234 K$ e $\Delta H_{Ag}^{fusão} = 11088$ (Joules) se tem, a 1500K,

$$8,31 \times 1500 \ln a_{Ag} = 11088 \left(1 - \frac{1500}{1234}\right)$$

$$a_{Ag} = 0,825$$

Por outro lado a solubilidade da Prata no Ferro sólido é dada por,

$$\log \%Ag = -\frac{6027}{T} + 2,289$$

e logo

$$\% Ag(\text{em peso}) = 0,01866$$

$$X_{Ag} = 0,0000966$$

Como consequência, desde que

$$a_{Ag} = \gamma_{Ag} X_{Ag}$$

$$0,825 = \gamma_{Ag} 0,0000966$$

$$\gamma_{Ag} = 8539$$

33) Entre 1000K e 1500K, tem-se, para as soluções líquidas Cu-Zn, $RT \ln \gamma_{Zn} = -19255 X_{Cu}^2$ Joules/mol. Para T=1300K encontre as expressões que fornecem as atividades utilizando as referências: líquido puro; sólido puro; henryana (solução infinitamente diluída); 1% em peso. Encontre as expressões que fornecem os valores de ΔG , ΔH utilizando as seguintes referências: líquido puro e sólido puro.

Os valores de coeficientes de atividade, em relação à referência Raoultiana (neste caso líquidos puros) podem se calculados de acordo com,

$$RT \ln \gamma_{Cu} = -19246 X_{Zn}^2 \quad (\text{Joules/mol})$$

$$RT \ln \gamma_{Zn} = -19246 X_{Cu}^2 \quad (\text{Joules/mol})$$

Portanto, a 1300K,

$$\gamma_{Cu} = e^{-1,7816 X_{Zn}^2}$$

$$\gamma_{Zn} = e^{-1,7816 X_{Cu}^2}$$

e ainda $\gamma_{Cu}^o = \gamma_{Zn}^o = 0,1684$.

Logo, tendo por base a escala Raoultiana e notando que se trata de solução regular para a qual $\Omega = -19246$ (Joules)

$$a_{Cu} = X_{Cu} e^{-1,7816 X_{Zn}^2}$$

$$a_{Zn} = X_{Zn} e^{-1,7816 X_{Cu}^2}$$

$$\Delta H^l = G^{exc} = \Omega X_{Cu} X_{Zn} = -19246 X_{Cu} X_{Zn}$$

$$\Delta G^l = \Delta G^{ideal} + G^{exc} = RT(X_{Cu} \ln X_{Cu} + X_{Zn} \ln X_{Zn}) - 19246 X_{Cu} X_{Zn}$$

Para se encontrar a variação de energia livre de Gibbs (ΔG^S) de formação das soluções líquidas Cobre – Zinco, a partir dos sólidos puros, pode-se recorrer a uma manipulação da expressão anterior. Por exemplo

$$\Delta G^l = X_{Cu}(\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^{ol}) + X_{Zn}(\mu_{Zn} - \mu_{Zn}^{ol})$$

pode ser reescrita de modo a permitir a identificação da variação de energia livre de Gibbs ΔG^S

$$\Delta G^l = X_{Cu}(\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^{ol} \pm \mu_{Cu}^{os}) + X_{Zn}(\mu_{Zn} - \mu_{Zn}^{ol} \pm \mu_{Zn}^{os})$$

$$\Delta G^l = X_{Cu}(\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^{os}) + X_{Zn}(\mu_{Zn} - \mu_{Zn}^{os}) - X_{Cu}(\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os}) - X_{Zn}(\mu_{Zn}^{ol} - \mu_{Zn}^{os})$$

$$\Delta G^l = \Delta G^s - X_{Cu}(\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os}) - X_{Zn}(\mu_{Zn}^{ol} - \mu_{Zn}^{os})$$

$$\Delta G^s = \Delta G^l + X_{Cu} \Delta G_{Cu}^{fusão} + X_{Zn} \Delta G_{Zn}^{fusão}$$

Os valores de energia livre de fusão podem ser aproximados a

$$\Delta G_i^{fusão} = \Delta H_i^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_i^{fusão}}\right)$$

$$\Delta G_{Cu}^{fusão} = \Delta H_{Cu}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Cu}^{fusão}}\right) = 13153 \left(1 - \frac{T}{1356}\right)$$

$$\Delta G_{Zn}^{fusão} = \Delta H_{Zn}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Zn}^{fusão}}\right) = 10732 \left(1 - \frac{T}{932}\right)$$

E, por consequência

$$\Delta G^s = \Delta G^l + X_{Cu} \Delta G_{Cu}^{fusão} + X_{Zn} \Delta G_{Zn}^{fusão}$$

$$\Delta G^s = RT(X_{Cu} \ln X_{Cu} + X_{Zn} \ln X_{Zn}) - 19246X_{Cu}X_{Zn} + X_{Cu}\left\{13153\left(1 - \frac{T}{1356}\right)\right\} + X_{Zn}\left\{10732\left(1 - \frac{T}{932}\right)\right\}$$

De forma análoga, no que se refere à variação de entalpia de formação (ΔH^s) das soluções líquidas Cobre – Zinco, a partir dos sólidos puros,

$$\Delta H^l = X_{Cu}(H_{Cu} - H_{Cu}^{ol}) + X_{Zn}(H_{Zn} - H_{Zn}^{ol})$$

pode ser reescrita

$$\begin{aligned} \Delta H^l &= X_{Cu}(H_{Cu} - H_{Cu}^{ol} \pm H_{Cu}^{os}) + X_{Zn}(H_{Zn} - H_{Zn}^{ol} \pm H_{Zn}^{os}) \\ \Delta H^l &= X_{Cu}(H_{Cu} - H_{Cu}^{os}) + X_{Zn}(H_{Zn} - H_{Zn}^{os}) - X_{Cu}(H_{Cu}^{ol} - H_{Cu}^{os}) - X_{Zn}(H_{Zn}^{ol} - H_{Zn}^{os}) \\ \Delta H^s &= \Delta H^l + X_{Cu}\Delta H_{Cu}^{fusão} + X_{Zn}\Delta H_{Zn}^{fusão} \end{aligned}$$

Isto é,

$$\Delta H^s = -19246X_{Cu}X_{Zn} + X_{Cu}13153 + X_{Zn}10732$$

Finalmente, tomando por base a escala Raoultiana, para a qual se calcula

Escala Raoultiana

$$a_{Cu} = X_{Cu} e^{-1,7816 X_{Zn}^2}$$

Escala Henryana, solução diluída

$$a_{Cu}^H = \frac{a_{Cu}}{\gamma_{Cu}^o} = \frac{X_{Cu} e^{-1,7816 X_{Zn}^2}}{0,1684}$$

Escala % em peso

$$h_{Cu} = a_{Cu} \frac{100 M_{Cu}}{\gamma_{Cu}^o M_{Zn}} = 577,20 a_{Cu}$$

Escala sólido puro

$$RT \ln \frac{a_{Cu}^s}{a_{Cu}} = \mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os} \approx \Delta H_{Cu}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{fusão,Cu}}\right)$$

34) A 473 °C a solução líquida Pb-Sn exibe comportamento regular, sendo o coeficiente de atividade do Pb dado por $\log \gamma_{Pb} = 0,32 (1 - X_{Pb})^2$. Construa o diagrama de atividades para este sistema a esta temperatura, e calcule a atividade do chumbo, para $X_{Pb} = 0,5$, a 746K e 1000K. Se 1 mol de Pb a 25 °C é adicionado a uma grande quantidade de liga líquida, com $X_{Pb} = 0,5$, a 473 °C, pede-se calcular a variação de entalpia e a variação de entropia do chumbo, decorrente deste processo

Se a solução é estritamente regular a ela se aplica,

$$RT \ln \gamma_{Pb} = \Omega X_{Sn}^2$$

E como se conhece, a 746 K, que

$$\log \gamma_{Pb} = 0,32 X_{Sn}^2$$

então implica em

$$8,314 \times 748 \{2,303 [\log \gamma_{Pb}]\} = 8,314 \times 748 \times 2,303 [0,32] X_{Sn}^2$$

$$RT \ln \gamma_{Pb} = 4569 X_{Sn}^2 = \Omega X_{Sn}^2$$

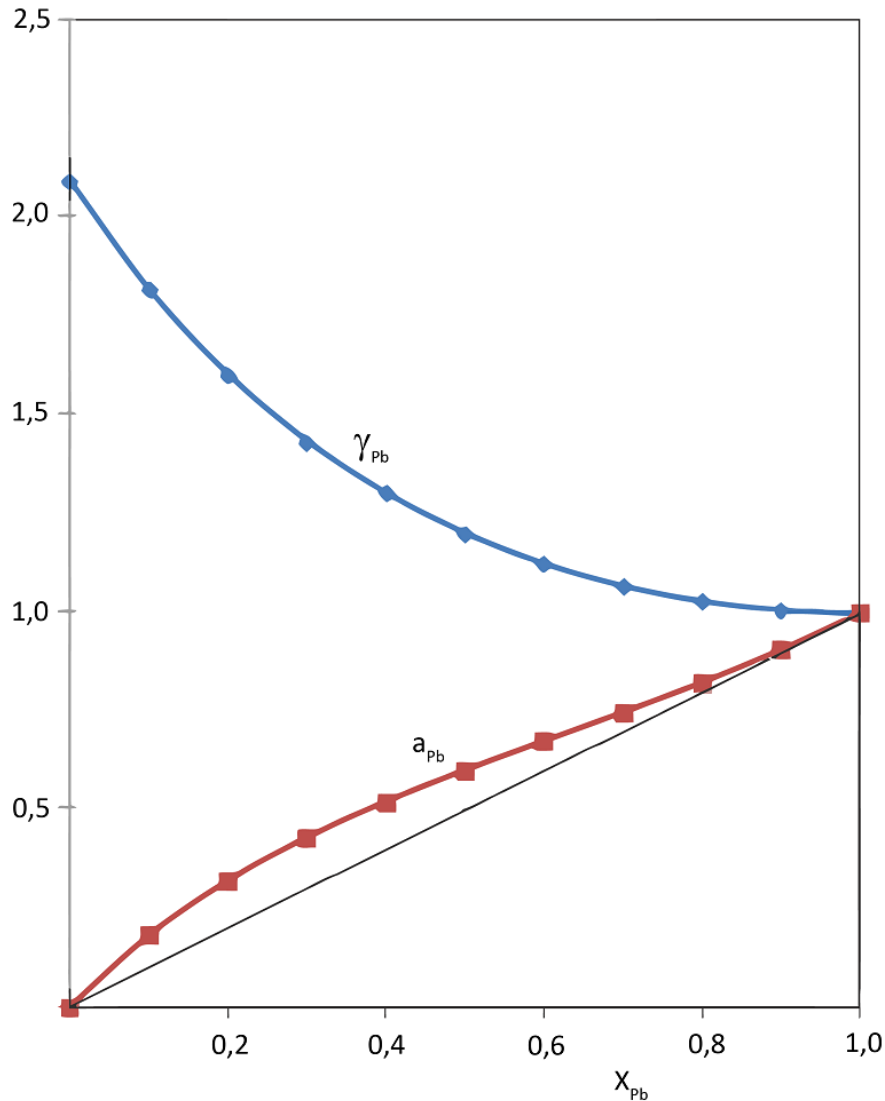
Portanto, para $X_{Pb} = 0,5$

$$T = 746 \text{ K} \quad \gamma_{Pb} = 1,2023 \quad a_{Pb} = 0,601$$

$$T = 1000 \text{ K} \quad \gamma_{Pb} = 1,1473 \quad a_{Pb} = 0,5738$$

Valores de atividade a 746K estão apresentados na figura e tabela seguintes.

X_{Pb}	0,000	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
γ_{Pb}	2,094	1,819	1,605	1,436	1,305	1,203	1,126	1,069	1,030	1,007	1,000
a_{Pb}	0,000	0,182	0,321	0,431	0,522	0,601	0,675	0,748	0,824	0,907	1,000



Sendo a solução estritamente regular se sabe que a entropia em excesso   nula

$$S_{Pb}^{exc} = 0 \quad \Delta S_{Pb} = S_{Pb} - S_{Pb}^{ol} = -R \ln X_{Pb}$$

E que a energia livre de Gibbs em excesso e a entalpia em excesso são iguais,

$$H_{Pb}^{exc} = H_{Pb} - H_{Pb}^{ol} = RT \ln \gamma_{Pb} = \Omega X_{Sn}^2$$

Portanto, para se dissolver 1 mol de Chumbo em uma grande quantidade de solução tal que $X_{Pb} = 0,5$, a 746 K e 1 atm, se tem

$$\Delta H = \int_{298 K}^{600 K} C_p^{Pb,s\acute{o}lido} dT + \Delta H_{Pb}^{fus\acute{o}} + \int_{600 K}^{746 K} C_p^{Pb,l\acute{u}ido} dT + \Omega X_{Sn}^2$$

$$\Delta S = \int_{298 K}^{600 K} \frac{C_p^{Pb,s\acute{o}lido}}{T} dT + \Delta S_{Pb}^{fus\acute{o}} + \int_{600 K}^{746 K} \frac{C_p^{Pb,l\acute{u}ido}}{T} dT - R \ln X_{Pb}$$

35) Para as soluções líquidas Si-Ni   valida a expressão $\ln \gamma_{Ni}^o = 2,8584 - 14620/T$. Esta solução poderia ser considerada regular? Justifique. Determine ΔG^o da transformação $Ni_{(s)} = Ni_{\%}$ sendo dados: $M_{Si} = 28,09$ g/mol ; $M_{Ni} = 58,7$ g/mol; $\Delta H_{Ni}^{fus\acute{o}} = 17163$ J.mol⁻¹ ; $T_{Ni}^{fus\acute{o}} = 1728$ K.

Para uma solução estritamente regular se observa que

$$RT \ln \gamma_i = \Omega (1 - X_i)^2$$

$$\ln \gamma_i^o = \frac{\Omega}{RT}$$

Portanto não atende a este critério uma expressão do tipo

$$\ln \gamma_{Ni}^o = 2,8524 - \frac{14620}{T}$$

De qualquer modo, para a transformação referente à mudança de estado de referência

$$Ni_{(l)} = Ni_{\%} \quad \Delta G^o = \mu_{Ni}^{o\%} - \mu_{Ni}^{ol} = RT \ln \frac{\gamma_{Ni}^o M_{Si}}{100 M_{Ni}}$$

$$\Delta G^o = RT \ln \gamma_{Ni}^o + RT \ln \frac{M_{Si}}{100 M_{Ni}}$$

$$\Delta G^o = RT \left\{ 2,8524 - \frac{14620}{T} \right\} + RT \ln \frac{M_{Si}}{100 M_{Ni}}$$

$$\Delta G^o = -121492 - 20,69 T \quad (\text{Joules})$$

Para a fusão do Níquel se escreve

$$Ni_{(s)} = Ni_{(l)} \quad \Delta G_{Ni}^{fusão} = \Delta H_{Ni}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Ni}^{fusão}} \right)$$

$$\Delta G_{Ni}^{fusão} = 17154 \left(1 - \frac{T}{1728} \right)$$

$$\Delta G_{Ni}^{fusão} = 17154 - 9,93 T \quad (\text{Joules})$$

Combinando os dados

$$Ni_{(l)} = Ni_{\%} \quad \Delta G^o = -121492 - 20,69 T \quad (\text{Joules})$$

$$Ni_{(s)} = Ni_{(l)} \quad 17154 - 9,93 T \quad (\text{Joules})$$

se encontra

$$Ni_{(s)} = Ni_{\%} \quad \Delta G^o = -104338 - 30,62 T \quad (\text{Joules})$$

36) A 1050 °C e 1 atm estão em equilíbrio uma solução Cu-Zn, líquida, $X_{Zn} = 0,1$, e outra solução Cu-Zn, sólida, na qual o Cu é o solvente. Experiências mostraram que, para as soluções líquidas, a entalpia em excesso de formação é independente da temperatura e a entalpia parcial molar em excesso do Zn é igual a $-20930 X_{Cu}^2$ Joules/mol. Escreva uma expressão para a atividade do Cu na solução sólida e determine a composição da mesma, além de γ_{Zn} . Sabendo-se que, a 500 °C, γ_{Zn}^o na solução sólida é igual a 0,014 verifique se a mesma pode ser considerada regular.

$$\Delta H_{Cu}^{fusão} = 13270 \text{ J/mol}; T_{Cu}^{fusão} = 1083 \text{ °C}; \Delta H_{Zn}^{fusão} = 7284 \text{ J/mol}; T_{Zn}^{fusão} = 420 \text{ °C}.$$

Como a solução líquida é tal que a entalpia em excesso é independente da temperatura então a mesma é regular. Portanto para a solução líquida,

$$\Delta H_{Zn} = -20920 X_{Cu}^2 = RT \ln \gamma_{Zn}$$

Como a solução líquida tem composição conhecida, $X_{Zn} = 0,1$, então para esta, a 1323 K,

$$RT \ln \gamma_{Zn} = -20920 X_{Cu}^2 \quad RT \ln \gamma_{Cu} = -20920 X_{Zn}^2$$

$$\gamma_{Zn} = 0,214 \quad \gamma_{Cu} = 0,981$$

$$a_{Zn} = \gamma_{Zn} X_{Zn} = 0,214 \times 0,1 = 0,0214 \quad a_{Cu} = \gamma_{Cu} X_{Cu} = 0,981 \times 0,9 = 0,883$$

A condição de equilíbrio de distribuição do Cobre, entre a solução sólida e a solução líquida é

$$\mu_{Cu}^{ol} + RT \ln a_{Cu}^L = \mu_{Cu}^{os} + RT \ln a_{Cu}^S$$

$$\mu_{Cu}^{ol} - \mu_{Cu}^{os} + RT \ln a_{Cu}^L = RT \ln a_{Cu}^S$$

$$\Delta H_{Cu}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Cu}^{fusão}} \right) + RT \ln a_{Cu}^L = RT \ln a_{Cu}^S$$

$$13263 \left(1 - \frac{1323}{1356} \right) + 8,31 \times 1323 \ln 0,883 = 8,31 \times 1323 \ln a_{Cu}^S$$

$$a_{Cu}^S = 0,909 \quad (\text{na solução sólida})$$

De forma análoga, para o Zinco,

$$\mu_{Zn}^{ol} + RT \ln a_{Zn}^L = \mu_{Zn}^{os} + RT \ln a_{Zn}^S$$

e, assumindo que, na solução sólida, Cobre seja solvente, Zinco seja soluto,

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu} X_{Cu} \approx X_{Cu} = 0,909$$

$$a_{Zn} = \gamma_{Zn}^o X_{Zn}$$

vem

$$\begin{aligned} \mu_{Zn}^{ol} - \mu_{Zn}^{os} + RT \ln a_{Zn}^L &= RT \ln a_{Zn}^S \\ \Delta H_{Zn}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{fusão}}\right) + RT \ln a_{Zn}^L &= RT \ln a_{Zn}^S = RT \ln \gamma_{Zn}^o X_{Zn} \\ 7280 \left(1 - \frac{1323}{693}\right) + 8,31 \times 1323 \ln 0,214 &= 8,31 \times 1323 \ln(\gamma_{Zn}^o 0,091) \\ \gamma_{Zn}^o &= 0,1288 \end{aligned}$$

Finalmente, se a solução é estritamente regular, então, de

$$RT \ln \gamma_{Zn} = \Omega^S X_{Cu}^2$$

vem

$$RT \ln \gamma_{Zn}^o = \Omega^S$$

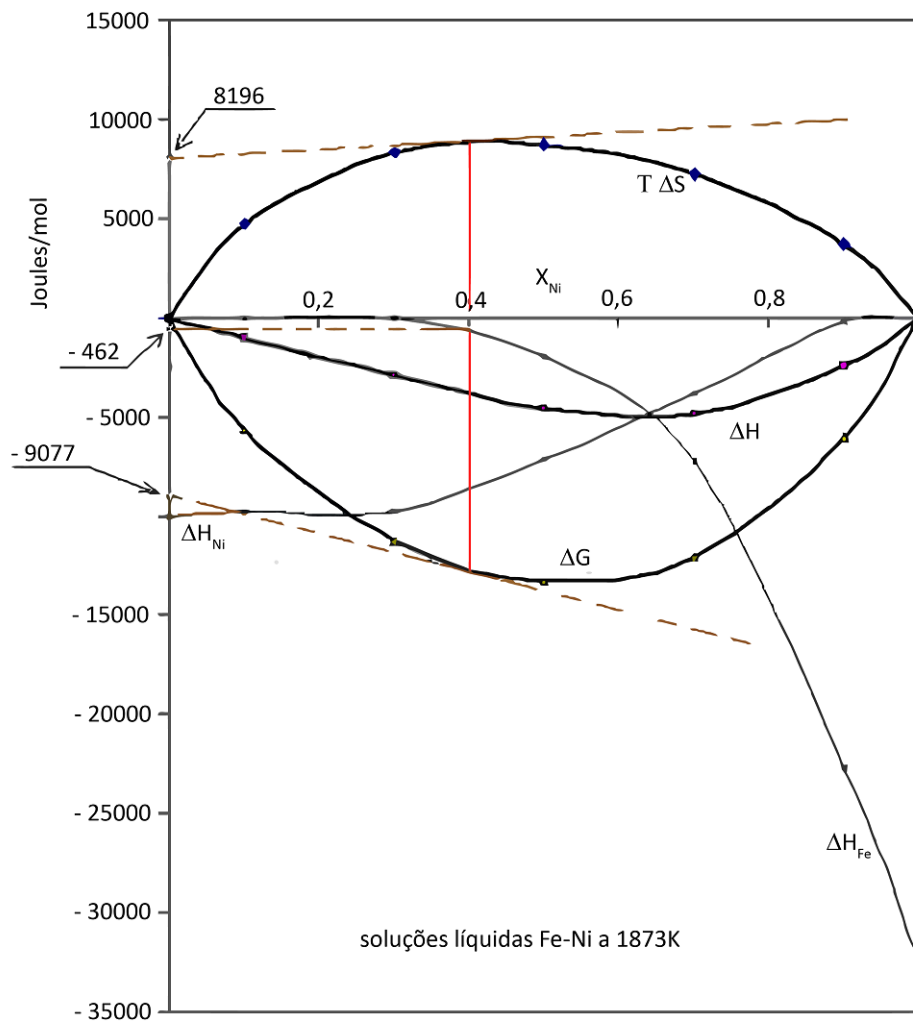
Determinando o valor de Ω^S nas temperaturas citadas

$$T=1323 \text{ K} \quad \gamma_{Zn}^o = 0,1288 \quad \Omega^S = -22532 \text{ (Joules)}$$

$$T=773 \text{ K} \quad \gamma_{Zn}^o = 0,0148 \quad \Omega^S = -27420 \text{ (Joules)}$$

O que não dá suporte à hipótese de independência em relação à temperatura.

37) Considere a solução Ferro-Níquel, líquida, a 1600 °C. Determine a_{Fe} e S_{Fe} para $X_{Fe} = 0,6$



A variação de entalpia parcial molar de dissolução do Ferro pode ser lida diretamente da curva citada

$$\Delta H_{Fe} = H_{Fe} - H_{Fe}^0 = -462 \text{ (Joules)}$$

O cálculo de atividades e variação de entropia parcial molar de dissolução requer a aplicação do método das tangentes ou dos interceptos. Estes valores estão ainda interligados através de

$$\Delta G_i = RT \ln a_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$$

Existe sempre uma incerteza relativa a estes valores, em função de aproximações correspondentes à interpolação dos dados e ao correto posicionamento da tangente que irá produzir o intercepto nos eixos do diagrama. Por isto este recurso gráfico, referente à aplicação do método dos interceptos deve ser tomado como ultima opção.

De qualquer forma a figura ilustra o método, para $X_{Fe} = 0,6$. Os valores sugeridos, determinados como sendo os interceptos das tangentes (no ponto $X_{Fe} = 0,6$) às curvas de termoentropia ($T\Delta S$) e de variação de energia livre (ΔG) sobre o eixo vertical em $X_{Fe} = 1$ são, respectivamente,

$$T\Delta S_{Fe} = 8196 \text{ (Joules)} \quad \Delta S_{Fe} = 4,376$$

$$\Delta G_{Fe} = RT \ln a_{Fe} = -9077 \text{ (Joules)} \quad a_{Fe} = 0,558$$

Como se nota, em função das inconsistências apontadas,

$$\Delta G_{Fe} \neq \Delta H_{Fe} - T\Delta S_{Fe}$$

Melhor seria, se possível, recorrer à versão analítica do método, o que implica conhecer os mesmos dados na forma tabular. Os dados seguintes são de Metallurgical Thermochemistry, O. Kubaschewski, C.B. Alcock, Pergamon Press, 1979.

X_{Fe}	ΔH	ΔH_{Ni}	ΔH_{Fe}	$T \Delta S$	ΔG	ΔS_{Ni}^{exc}	ΔS_{Fe}^{exc}
1	0	-10042	0	0	0	-2,130	0,000
0,9	-1025	-9761	-54	4662	-5687	-2,130	0,000
0,7	-2929	-9724	-17	8305	-11234	-2,347	0,085
0,5	-4602	-7213	-1992	8724	-13327	-1,757	-0,452
0,3	-4853	-3833	-7236	7192	-12046	-1,159	-1,424
0,1	-2427	-205	-22422	3667	-6094	-0,176	-5,866
0	0	0	-30543 *	0	0	0,000	-7,338 *

Obs: * valor obtido por extrapolação

Existe boa concordância entre os valores de ΔG (e ΔG_{Fe} , ΔG_{Ni}) provenientes desta fonte e aqueles de Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, R. Hultgreen, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, American Society for Metals, 1973. A discrepância é maior quando comparados com aqueles de Thermochemistry for Steelmaking; J.F. Elliot, M. Gleiser, V. Ramakrishna, Addison-Wesley Pub. Co, Reading, Massachusetts, 1963.

38) A variação de energia livre molar de fusão do Ferro é dada pela expressão: $13096 - 1,256 \ln T + 2,168 T$ (Joules). A 1477 °C uma solução líquida Ferro-Cobre, na qual $X_{Cu} = 0,12$, está em equilíbrio com uma solução sólida na qual $X_{Cu} = 0,05$. Calcular a atividade do ferro na solução líquida Ferro-Cobre, tomando-se Ferro puro líquido como estado de referência.

São duas soluções Ferro-Cobre, uma sólida, outra líquida. A solução sólida é rica em Ferro (solvente) e pobre em Cobre (soluto); para esta se escreve, de acordo com a lei de Raoult

$$\mu_{Fe} = \mu_{Fe}^{oS} + RT \ln a_{Fe} = \mu_{Fe}^{oS} + RT \ln X_{Fe}^S$$

Por outro lado, para a solução líquida

$$\mu_{Fe} = \mu_{Fe}^{ol} + RT \ln a_{Fe} = \mu_{Fe}^{ol} + RT \ln \gamma_{Fe}^L X_{Fe}^L$$

Como se deve atender ao critério de equilíbrio de distribuição

$$\begin{aligned} \mu_{Fe} &= \mu_{Fe}^{os} + RT \ln X_{Fe}^S = \mu_{Fe}^{ol} + RT \ln \gamma_{Fe}^L X_{Fe}^L \\ RT \ln X_{Fe}^S &= (\mu_{Fe}^{ol} - \mu_{Fe}^{os}) + RT \ln \gamma_{Fe}^L X_{Fe}^L \end{aligned}$$

e desde que se conhece a variação de energia livre de fusão do Ferro

$$(\mu_{Fe}^{ol} - \mu_{Fe}^{os}) = 13096 - 1,256 \ln T + 2,168 T \quad (\text{Joules})$$

então a 1750 K se pode escrever

$$\begin{aligned} RT \ln X_{Fe}^S &= 13096 - 1,26 \ln T + 2,167 T + RT \ln \gamma_{Fe}^L X_{Fe}^L \\ 8,314 \times 1750 \ln 0,95 &= 13096 - 1,26 \ln 1750 + 2,167 \times 1750 + 8,314 \times 1750 \ln \gamma_{Fe}^L X_{Fe}^L \\ a_{Fe} &= \gamma_{Fe}^L X_{Fe}^L = 0,29 \\ a_{Fe} &= \gamma_{Fe}^L \times 0,88 = 0,29 \\ \gamma_{Fe}^L &= 0,338 \end{aligned}$$

39) A partir de medições experimentais do equilíbrio entre soluções gasosas H₂-H₂O, sílica sólida pura e silício dissolvido em ferro líquido, foi determinada a variação da energia livre da transformação

$$Si_{puro,líquido} = Si_{1\% \text{ em peso, Fe líquido}} \quad \Delta G^o = -119301 - 24,28 T \text{ J/mol}$$

A 1600 °C o coeficiente de atividade do silício no ferro, referência Raoultiana, vale 0,0014 em uma solução tal que X_{Si} = 0,01. Calcule o coeficiente de atividade do silício, referência 1% em peso, nesta composição.

Desde que se conhece que, para

$$Si_{(l)} = Si_{\%} \quad \Delta G^o = -119244 - 24,27 T \quad (\text{Joules})$$

então a razão entre atividades medidas na duas escalas citadas é

$$\Delta G^o = -119244 - 24,27 T = \mu_{Si}^{o\%} - \mu_{Si}^{ol} = RT \ln \frac{a_{Si}}{h_{Si}}$$

Como a 1873 K, em uma solução tal que X_{Si} = 0,01, %Si = 0,505, se conhece que γ_{Si} = 0,0014, então

$$\begin{aligned} -119244 - 24,27 \times 1873 &= 8,314 \times 1873 \ln \frac{a_{Si}}{h_{Si}} \\ \frac{a_{Si}}{h_{Si}} &= 2,5373 \times 10^{-5} \\ h_{Si} &= 0,552 \end{aligned}$$

40) A 1600 °C coeficiente de atividade do Vanádio a diluição infinita em ferro líquido, relativo ao vanádio puro e sólido, é 0,068. Calcule a variação de energia livre acompanhando a mudança de estado de referência Vanádio puro => Vanádio 1% em peso, no ferro líquido.

A variação de energia livre correspondente à transformação

$$V_{(s)} = V_{\%,Fe \text{ líquido}}$$

vale

$$\Delta G^o = \mu_V^{o\%} - \mu_V^{os} = RT \ln \frac{\gamma_V^o M_{Fe}}{100 M_V}$$

onde γ_V^o representa o coeficiente de atividade, à diluição infinita, referente ao sólido puro. Logo, como a 1873K, γ_V^o = 0,068, vem

$$\Delta G^o = 8,314 \times 1873 \ln \frac{0,068 \times 55,85}{100 \times 50,942} = -74249 \quad (\text{Joules})$$

41) Considere as soluções líquidas Pb-Sn, a 1050 K e 1 atm, para as quais se determinou

X _{Pb}	1	0,879	0,737	0,657	0,514	0,397	0,282	0,176	0,091
P _{Pb} (atm) x 10 ⁵	4,525	4,253	4,101	3,881	3,621	2,929	2,311	1,555	1,015

Sabe-se ainda que os valores de temperatura de fusão e entalpia de fusão são, para o chumbo, 600,6 K e 4799 J/mol, para o estanho, 505,1 K e 7029 J/mol. Estime atividade, coeficiente de atividade, energia livre parcial molar do chumbo, em relação ao chumbo puro e líquido. Estime atividade, coeficiente de atividade, energia livre parcial molar do estanho, em relação ao estanho puro e sólido

Assumindo que os vapores de Chumbo se comportam idealmente, tomando como referência o Chumbo puro e líquido,

$$P_{Pb}^{ol} = 4,525 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

se encontram os valores de atividade e coeficiente de atividade, referência Raoultiana

$$a_{Pb} = \frac{P_{Pb}}{P_{Pb}^{ol}} \quad ; \text{ em relação ao líquido puro}$$

$$\gamma_{Pb} = \frac{a_{Pb}}{X_{Pb}} \quad ; \text{ em relação ao líquido puro}$$

Por exemplo, para $X_{Pb} = 0,737$

$$a_{Pb} = \frac{P_{Pb}}{P_{Pb}^{ol}} = \frac{4,101}{4,525} = 0,906$$

$$\gamma_{Pb} = \frac{a_{Pb}}{X_{Pb}} = \frac{0,906}{0,737} = 1,229$$

Como o potencial químico não muda quando se altera o estado de referência se pode ainda escrever

$$\mu_{Pb} = \mu_{Pb}^{ol} + RT \ln a_{Pb}^L = \mu_{Pb}^{os} + RT \ln a_{Pb}^S$$

onde os índices *S* e *L* indicam atividades medidas em relação ao sólido puro e ao líquido puro, respectivamente. Deste modo

$$\mu_{Pb}^{ol} - \mu_{Pb}^{os} + RT \ln a_{Pb}^L = RT \ln a_{Pb}^S$$

$$\Delta H_{Pb}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Pb}^{fusão}}\right) + RT \ln a_{Pb}^L = RT \ln a_{Pb}^S$$

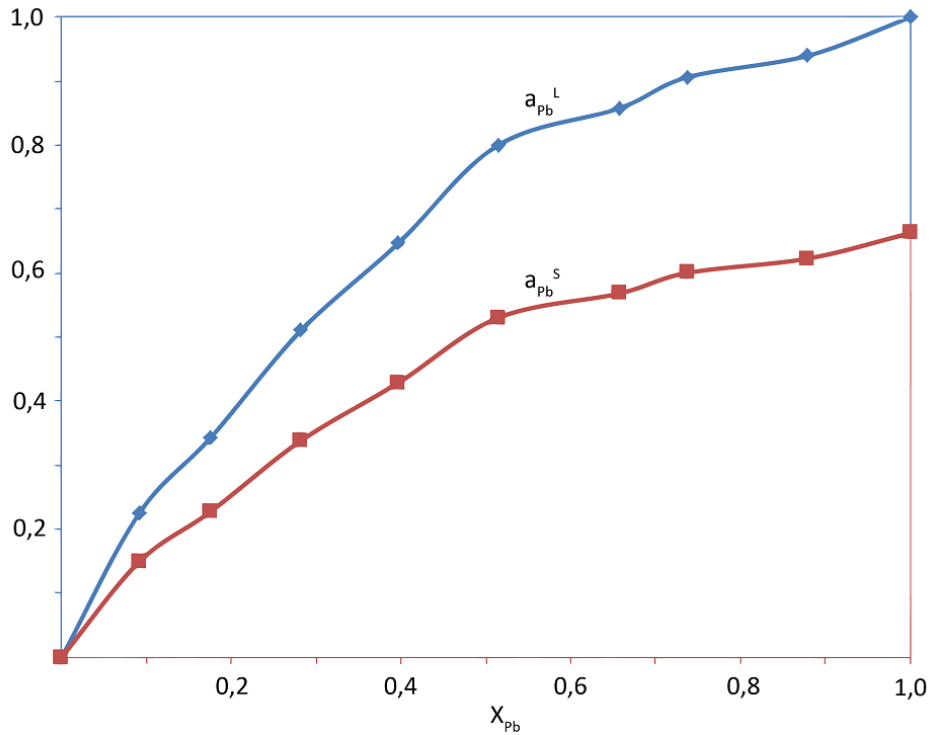
Na temperatura citada, 1050 K e (por exemplo) para $X_{Pb} = 0,737$, vem

$$4799 \left(1 - \frac{1050}{600,6}\right) + 8,314 \times 1050 \ln 0,906 = 8,314 \times 1050 \ln a_{Pb}^S$$

$$a_{Pb}^S = 0,600$$

Outros valores na tabela foram determinados da mesma forma.

X_{Pb}	$P_{Pb} \text{ (atm)} \times 10^5$	a_{Pb}	γ_{Pb}	a_{Pb}^S
1	4,525	1	1	0,662631
0,879	4,253	0,93989	1,069271	0,6228
0,737	4,101	0,906298	1,229713	0,600542
0,657	3,881	0,85768	1,305448	0,568325
0,514	3,621	0,800221	1,55685	0,530252
0,397	2,929	0,647293	1,63046	0,428917
0,282	2,311	0,510718	1,811058	0,338418
0,176	1,555	0,343646	1,952536	0,227711
0,091	1,015	0,224309	2,464938	0,148634
0		0	2,75	0



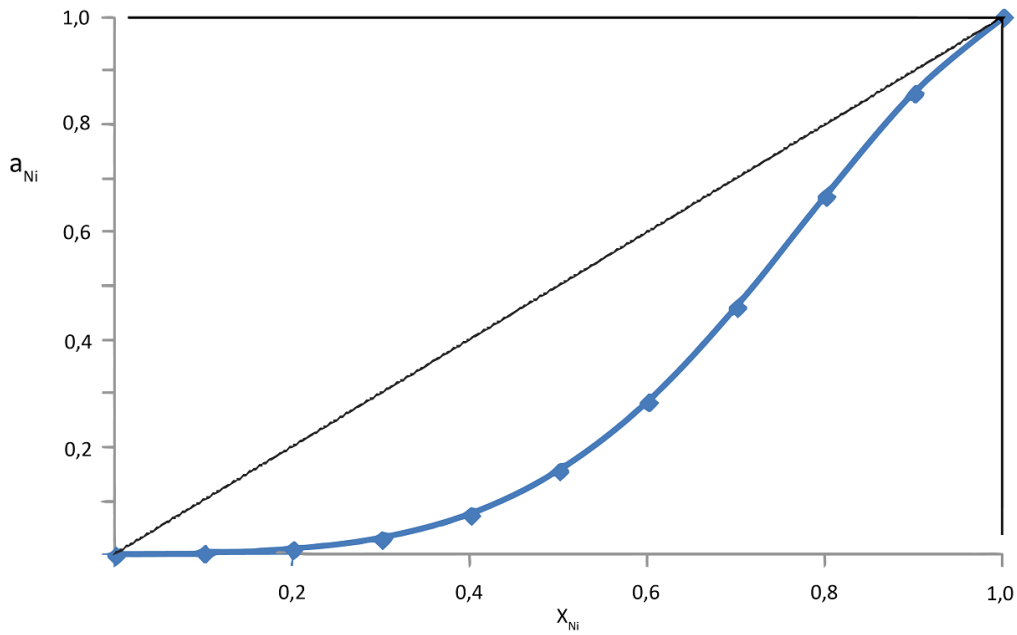
42) Valores de coeficientes de atividade de níquel, referência Raoultiana, em ligas líquidas Ni-Ti a 1700 °C são dados na tabela seguinte:

X_{Ti}	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
γ_{Ni}	0,021	0,023	0,052	0,104	0,189	0,313	0,474	0,659	0,834	0,956	1

Trace a curva de atividade para o titânio; encontre os valores das constantes da Lei de Henry.

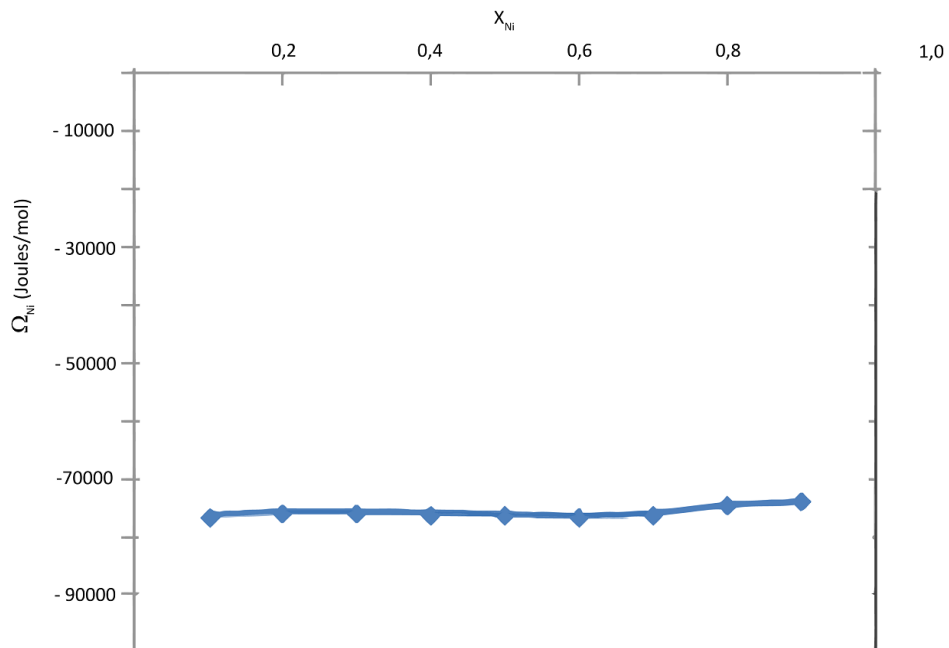
Para estes valores de coeficiente de atividade e temperatura igual a 1973 K se pode calcular o valor de função de Darken, tabela seguinte

X_{Ni}	0,000	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,0
γ_{Ni}	0,021	0,023	0,052	0,104	0,189	0,313	0,474	0,659	0,834	0,956	1,0
a_{Ni}	0,000	0,002	0,010	0,031	0,076	0,157	0,284	0,461	0,667	0,860	1,0
Ω_{Ni}		-76356	-75740	-75733	-75876	-76178	-76501	-75972	-74404	-73776	



Exceção feita ao valor de função de Darken para $X_{Ni} = 0$ praticamente não se nota dependência desta função com a composição, ver figura. Logo se pode adotar o valor médio

$$\Omega = -75615 \text{ (Joules)}$$



Daí se pode aproximar

$$\ln \gamma_{Ti} = -4,6119 X_{Ni}^2$$

$$\ln \gamma_{Ni} = -4,6119 X_{Ti}^2$$

Também se nota que (tomando o valor limite de $\ln \gamma_i = -4,6119 (1 - X_i)^2$ quando X_i tende a zero)

$$\gamma_{Ti}^o = \gamma_{Ni}^o = 0,01$$

43) - Os dados se referem à formação de soluções sólidas Ni-Pt, referência Raoultiana, a 1625 K:

X_{Pt}	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4
ΔG (J/mol)	0	-3830	-7187	-10084	-12529	-14538	-16124	-17297	-18067
ΔH_{Pt} (J/mol)	-36510	-32868	-29428	-26183	-23136	-20281	-17619	-15149	-12872

Encontre o valor da variação de entalpia parcial molar de dissolução do níquel, ΔH_{Ni} , na solução tal que $X_{Pt} = 0,2$; encontre o valor da variação de energia livre parcial molar de dissolução do níquel, ΔG_{Ni} , na solução tal que $X_{Pt} = 0,2$

Os valores fornecidos de variação de energia livre de formação das soluções foram utilizados para calcular o valor em excesso

$$\Delta G = \Delta G^{ideal} + G^{exc}$$

$$\Delta G = RT(X_{Pt} \ln X_{Pt} + X_{Ni} \ln X_{Ni}) + G^{exc}$$

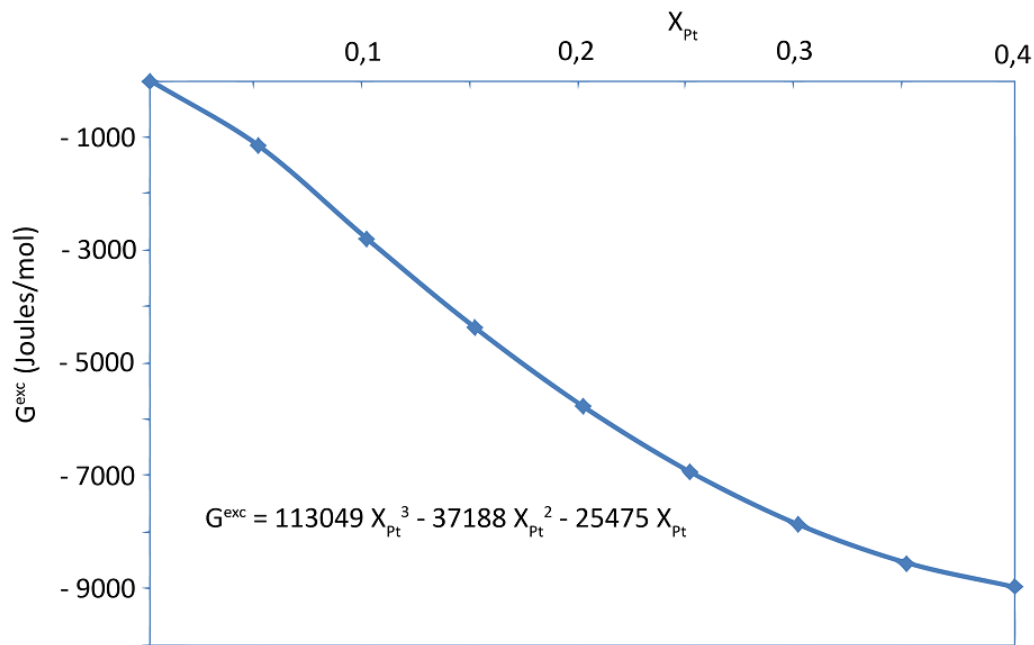
Por exemplo, para $X_{Pt} = 0,4$

$$-18058 = 8,314 \times 1625 (0,4 \ln 0,4 + 0,6 \ln 0,6) + G^{exc}$$

$$G^{exc} = -8970 \text{ (Joules)}$$

Outros valores são apresentados na tabela e figura.

X_{Pt}	ΔG^{ideal}	ΔG	ΔH_{Pt}	G^{exc}	G_{Ni}^{exc}	G_{Pt}^{exc}
0		0	-36492,8	0	0	
0,05	-2681	-3828	-32853	-1148	65	-24183
0,1	-4390	-7184	-29414	-2794	146	-29253
0,15	-5708	-10079	-26171	-4371	74	-29558
0,2	-6757	-12523	-23125	-5765	-321	-27542
0,25	-7594	-14531	-20271	-6937	-1209	-24124
0,3	-8249	-16117	-17610	-7868	-2758	-19791
0,35	-8743	-17288	-15142	-8545	-5138	-14872
0,4	-9088	-18058	-12866	-8970	-8520	-9645



Note-se que, na faixa de composição abordada se pode empregar a equação de regressão

$$G^{exc} = 113049 X_{Pt}^3 - 37188 X_{Pt}^2 - 25475 X_{Pt}$$

Então o valor de G_{Ni}^{exc} pode ser calculado a partir do método das tangentes

$$G_{Ni}^{exc} = G^{exc} + X_{Pt} \frac{d G^{exc}}{d X_{Ni}}$$

$$G_{Ni}^{exc} = G^{exc} - X_{Ni} \frac{d G^{exc}}{d X_{Ni}}$$

Portanto (ver tabela anterior)

$$G_{Ni}^{exc} = RT \ln \gamma_{Ni} = -226098 X_{Pt}^3 + 37188 X_{Pt}^2 \quad (\text{Joules})$$

Note-se que o tipo de desvio em relação à idealidade muda com a composição, para o componente Níquel.

Para $X_{Pt} = 0,2$ se tem que

$$G_{Ni}^{exc} = -321,264 \quad (\text{Joules})$$

Como

$$\Delta G_{Ni} = \Delta G_{Ni}^{ideal} + G_{Ni}^{exc}$$

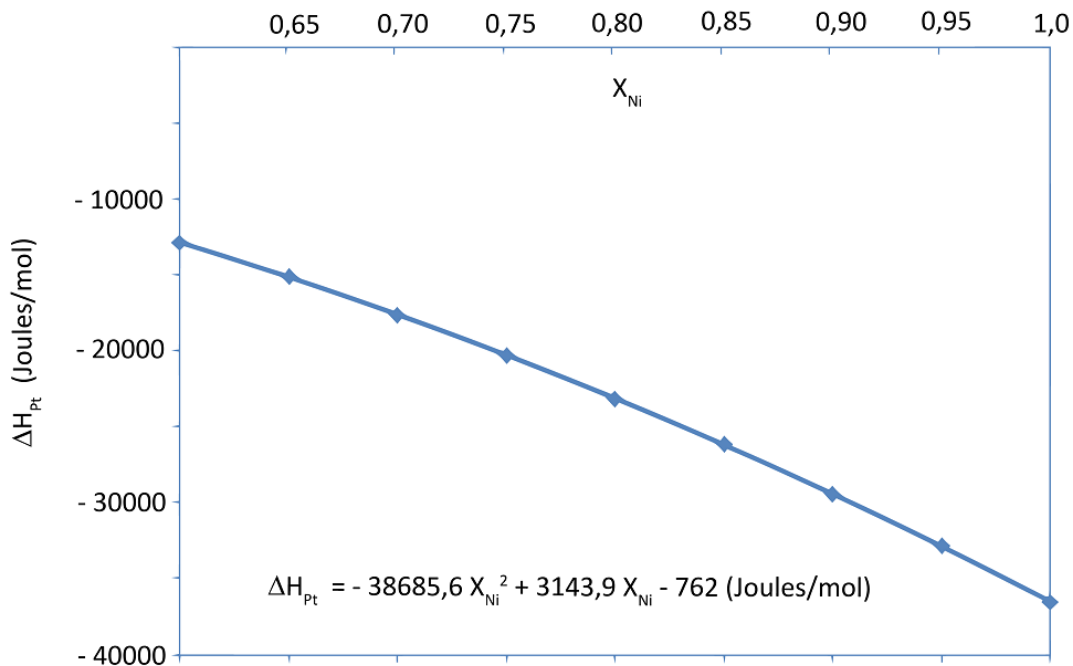
$$\Delta G_{Ni} = RT \ln X_{Ni} + G_{Ni}^{exc}$$

vem

$$\Delta G_{Ni} = 8,314 \times 1625 \ln 0,8 - 321,264 = -3334 \quad (\text{Joules})$$

De modo semelhante se encontra

$$\Delta H_{Pt} = -38852,87 X_{Ni}^2 + 3143,86 X_{Ni} - 762,04 \quad (\text{J/mol})$$



Expressão que pode ser introduzida na equação de Gibbs- Duhem

$$d\Delta H_{Ni} = - \frac{X_{Pt}}{X_{Ni}} d\Delta H_{Pt}$$

$$d\Delta H_{Ni} = - \frac{X_{Pt}}{X_{Ni}} (-2 \times 38852,87 X_{Ni} + 3143,86) dX_{Ni}$$

$$d\Delta H_{Ni} = \left(80849,60 - 2 \times 38852,87 X_{Ni} - \frac{3143,86}{X_{Ni}} \right) dX_{Ni}$$

Esta diferencial pode ser integrada considerando o limite inferior baseado em referência Raoultiana, $\Delta H_{Ni} = 0$; $X_{Ni} = 1$; o que resulta em (J/mol)

$$\Delta H_{Ni} = 80849,60 X_{Ni} - 38852,87 X_{Ni}^2 - 3143,86 \ln X_{Ni} - 41996,73$$

válida para $0,6 \leq X_{Ni} \leq 1$

Portanto, para $X_{Ni} = 0,8$ resulta $\Delta H_{Ni} = -1484,6$ (J/mol)

44) Para as soluções líquidas Fe-Cu a 1823 K são dados (Referência Raoultiana):

X_{Fe}	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	,70	0,80	0,90	1,0
γ_{Cu}	1,032	1,12	1,254	1,428	1,657	2,01	2,598	3,641	5,575	9,512
G^{exc} J/mol	3056	5233	6656	7409	7660	7409	6572	5149	2972	0

Pede-se calcular: a) A variação de energia livre de formação para a solução de composição $X_{Fe} = 0,6$; b) As atividades do Fe e do Cu nesta solução. A formação da solução se dá exotermicamente? A solução poderia ser considerada estritamente regular?

A variação de energia livre de formação da solução pode ser encontrada como

$$\Delta G = \Delta G^{ideal} + G^{exc}$$

$$\Delta G = RT(X_{Cu} \ln X_{Cu} + X_{Fe} \ln X_{Fe}) + G^{exc}$$

Os valores de coeficiente de atividade do Ferro podem ser calculados de acordo com a definição

$$G^{exc} = RT(X_{Cu} \ln \gamma_{Cu} + X_{Fe} \ln \gamma_{Fe})$$

sendo os valores limites obtidos por extrapolação

$$\gamma_{Cu}^0 = 9,512$$

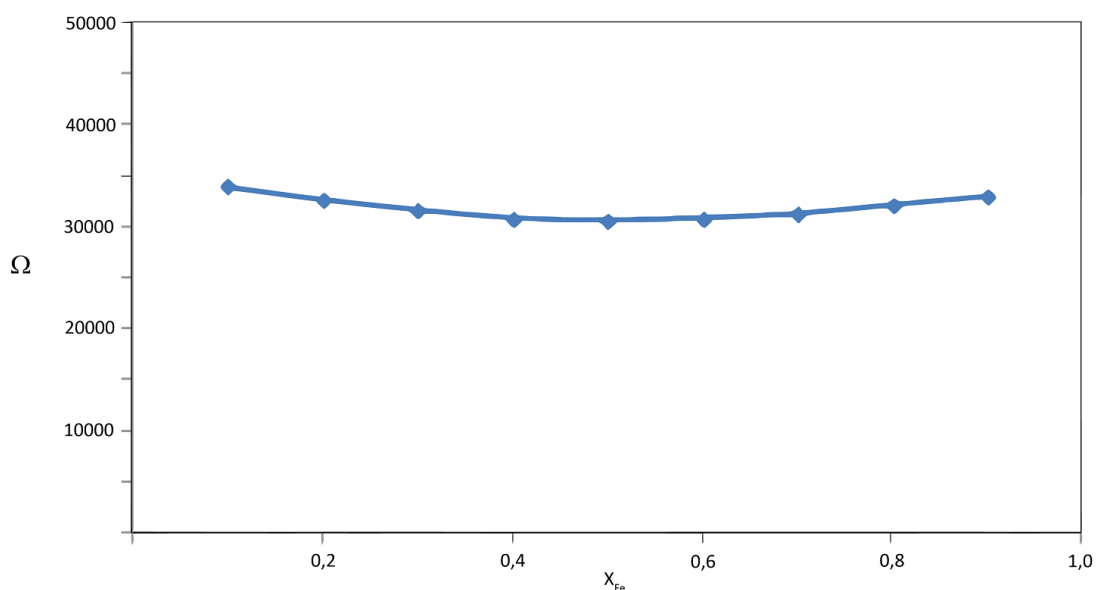
$$\gamma_{Fe}^0 = 9,50$$

Uma solução estritamente regular é tal que

$$G^{exc} = \Omega X_{Cu} X_{Fe}$$

onde Ω , a função de Darken, deve ser independente de composição e temperatura. Como se nota a partir dos dados apresentados na figura os valores de Ω permanecem praticamente inalterados quando a composição é alterada, $\Omega = 31900$ (Joules), mas faltam dados à respeito da dependência em relação à temperatura.

X_{Fe}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
γ_{Cu}	1	1,032	1,12	1,254	1,428	1,657	2,01	2,598	3,641	5,571	9,512
G^{exc}	0	3054	5230	6653	7406	7657	7406	6569	5146	2971	0
γ_{Fe}	9,500	5,656	3,571	2,549	1,989	1,658	1,418	1,234	1,107	1,027	1,000
Ω		33937	32688	31679	30857	30627	30857	31280	32165	33007	



45) A partir de medições do coeficiente de temperatura da força eletromotriz de uma célula galvânica contendo eletrodos de uma solução Ouro-Chumbo líquida, os seguintes valores de variação de entropia parcial molar de formação da solução ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) foram determinados a 1200 K (referência Raoultiana). Encontre a variação de entropia parcial molar de dissolução do ouro, na solução tal que $X_{Pb} = 0,6$.

Tabela: Variação de entropia molar no sistema Au-Pb (Hultgreen, 1973)

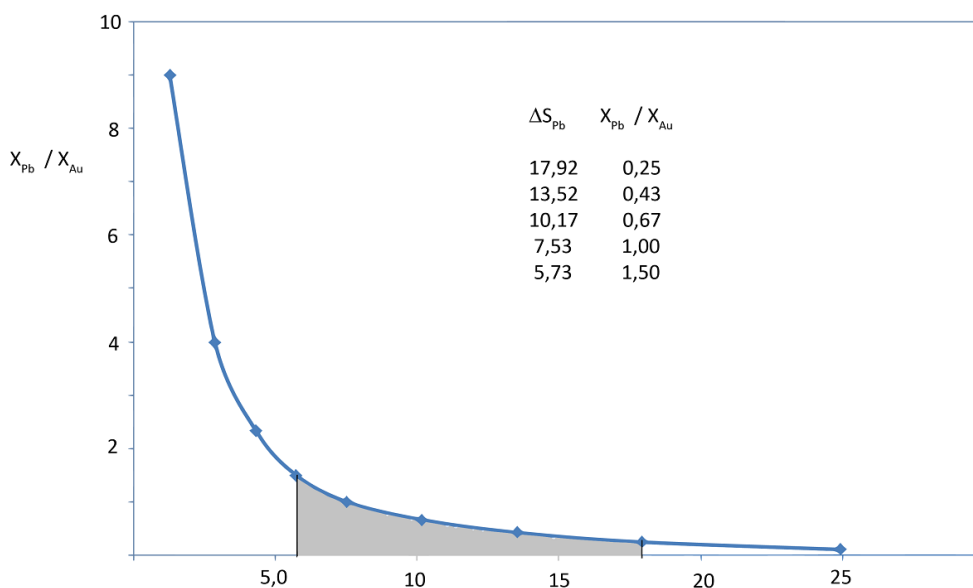
X_{Pb}	0	0,10	0,20	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
ΔS_{Pb}	∞	24,91	17,92	13,52	10,17	7,53	5,73	4,31	2,85	1,26	0
ΔS_{Au}	0		2,14								∞

A equação a ser integrada, para se estimar a variação de entropia de dissolução do ouro é

$$d \Delta S_{Au} = - \frac{X_{Pb}}{X_{Au}} d \Delta S_{Pb}$$

Como a referência é Raoultiana se poderia cogitar como limite inferior de integração $X_{Au}=1$, para a qual $\Delta S_{Au} = 0$. Entretanto, como mostra a figura, a curva $\frac{X_{Pb}}{X_{Au}}$ vs ΔS_{Pb} é assintótica aos eixos coordenados em ambos os extremos de composição, de modo que esta escolha não parece conveniente por levar à imprecisão na determinação do valor da integral. Por este motivo, como se conhece que, para $X_{Au} = 0,8$, $\Delta S_{Au} = 2,14$, este será tomado como limite inferior. O valor da integral corresponde à área hachurada sob a curva e pode ser estimado pela Regra dos Trapézios. Então

$$\Delta S_{Au} (X_{Pb} = 0,6) - \Delta S_{Au} (X_{Pb} = 0,2) = - \int_{\Delta S_{Pb}=17,92}^{\Delta S_{Pb}=5,73} \frac{X_{Pb}}{X_{Au}} d \Delta S_{Pb}$$



Implica em,

$$\Delta S_{Au} - 2,14 = - \{ (0,25+0,4285) \times (13,52 - 17,92) / 2 + (0,6666 + 0,4285) \times (10,17 - 13,52) / 2 + (1+0,6666) \times (7,53 - 10,17) / 2 + (1,5 + 1) \times (5,73-7,53) / 2 \}$$

$$\Delta S_{Au} = 9,908 J / mol. K \text{ (o valor experimental é } 9,724 J/mol.K)$$

46) Um pesquisador planeja determinar as propriedades termodinâmicas das soluções líquidas Fe-Mn a 1600°C e 1 atm. Particularmente, no que se refere à entalpia, dois conjuntos de experimentos são propostos: ΔH versus X_{Fe} e ΔH_{Mn} versus X_{Mn} . Estas experiências podem ser consideradas redundantes? Justifique.

Claramente são redundantes. A grandeza parcial molar pode ser obtida, via método das tangentes, se a dependência entre grandeza extensiva molar e composição for fornecida. No sentido contrário, a grandeza extensiva molar pode ser obtida, via integração via equação de Gibbs-Duhem ou Gibbs-Margulles. Estes métodos foram abordados anteriormente.

47) Mostre, através de um exemplo simples, que mesmo sendo atendidas as restrições referentes às condições gerais de equilíbrio não existe, necessariamente, equilíbrio reacional.

Considere que num recipiente previamente evacuado são admitidos, na temperatura ambiente, CH_4 e O_2 na razão 1/3, perfazendo a pressão total de 1 atm. Decorrido um breve espaço de tempo, em função da alta mobilidade dos gases, poder-se-á considerar que equilíbrio térmico, de pressões e de distribuição foram atingidos. Isto quer dizer a temperatura é uniforme, a pressão é uniforme e a pressão parcial de O_2 é a mesma em cada ponto do recipiente e igual a 0,75atm. As condições gerais de equilíbrio estão sendo respeitadas. Entretanto, pode ser argumentado que o sistema não se encontra em equilíbrio, pois a reação de combustão do metano pelo Oxigênio é, nestas condições, espontânea. A reação não é observada, entretanto, porque a cinética não lhe é favorável; apenas a introdução de uma fagulha ou outra forma de excitação, capaz de ativá-la, faz com que a mesma se desencadeie. Equilíbrios podem então ser parciais.

48) Encontre o valor do potencial químico do Zinco em uma solução líquida Zn – Sn a $700\text{ }^\circ\text{C}$, para a qual $X_{Zn} = 0,484$, sabendo-se que a pressão de vapor de Zn, de equilíbrio, sobre esta liga é 0,0458 atm e que, o Zn puro e líquido a $700\text{ }^\circ\text{C}$ exerce pressão de vapor de 0,0788 atm. Determine também a fugacidade do Zn puro e sólido a esta temperatura.

Considere os dados: $\Delta G_{Zn}^{fusão} = 7284 - 10,51 T \text{ J/mol}$; $\mu_n^{ol} (973K) = -56486 \text{ J/mol}$

O potencial químico do zinco está relacionado à fugacidade do zinco através da relação de definição,

$$d\mu_{Zn} = dRT \ln f_{Zn}$$

de maneira que, escolhendo num caso o Zinco puro e líquido como limite inferior de integração e, noutro, o Zinco puro e sólido, se encontra:

$$\mu_{Zn} = \mu_{Zn}^{ol} + RT \ln \frac{f_{Zn}}{f_{Zn}^{ol}}$$

$$\mu_{Zn} = \mu_{Zn}^{os} + RT \ln \frac{f_{Zn}}{f_{Zn}^{os}}$$

Onde:

$$\mu_{Zn}^{ol} \text{ e } \mu_{Zn}^{os}$$

são os potenciais químicos do Zinco puro e líquido e do Zinco puro e sólido respectivamente. f_{Zn} é a fugacidade do zinco na solução e,

$$f_{Zn}^{ol} \text{ e } f_{Zn}^{os}$$

são as fugacidades do Zn quando este está puro e líquido, e, puro e sólido respectivamente.

Caso o vapor de Zinco se comporte idealmente:

$$f_{Zn} = 0,0458 \text{ atm} \text{ e } f_{Zn}^{ol} = 0,0788 \text{ atm}$$

Subtraindo uma da outra as expressões de μ_{Zn}

$$\mu_{Zn} - \mu_{Zn} = \mu_{Zn}^{ol} + RT \ln \frac{f_{Zn}}{f_{Zn}^{ol}} - \mu_{Zn}^{os} - RT \ln \frac{f_{Zn}}{f_{Zn}^{os}}$$

ou

$$\mu_{Zn}^{ol} - \mu_{Zn}^{os} = RT \ln \frac{f_{Zn}^{ol}}{f_{Zn}^{os}}$$

e, para $T = 973K$ vem:

$$6153 - 10,51 \times 973 = 8,31 \times 973 \ln \frac{0,0788}{f_{Zn}^{os}}$$

$$f_{Zn}^{os} = 0,1299 \text{ atm}$$

O potencial químico do Zn, de acordo com as considerações prévias, será a $700^\circ C$:

$$\mu_{Zn} = \mu_{Zn}^{ol} + RT \ln \frac{f_{Zn}}{f_{Zn}^{ol}} = -56486 + 8,31 \times 973 \ln \frac{0,0458}{0,0788} = -60906 \text{ J/mol}$$

49) Calcular a fugacidade do mercúrio puro líquido a (1000 atm e $25^\circ C$) e a (5atm e $25^\circ C$), sabendo que, a esta temperatura, sua pressão de vapor é $1,89 \times 10^{-3} \text{ mm Hg}$. Considere os dados:

$$\beta \text{ (mercúrio líquido a } 25^\circ C) = 3,84 \times 10^{-11} \text{ m}^2/N = 3,89 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

$$\rho \text{ (mercúrio a } 25^\circ C \text{ e 1atm)} = 13,6 \text{ g/cm}^3$$

$$M_{Hg} = 200 \text{ g/mol.}$$

Como já visto, a fugacidade varia com a pressão de acordo com a fórmula

$$RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i$$

isto é,

$$\int_{f_i^*}^{f_i} d \ln f_i = \int_{P_i^*}^{P_i} \frac{\bar{V}_i}{RT} dP$$

Por definição de coeficiente de compressibilidade,

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

e assumindo que β é constante, então:

$$\int \beta dP = \int \frac{dV}{V} + \text{constante}$$

$$\beta (P - P_o) = - \ln \frac{V}{V_o} = - \ln \left[1 + \frac{V - V_o}{V_o} \right] \sim \frac{V - V_o}{V_o}$$

ou

$$V = V_o (1 - \beta (P - P_o)),$$

expressão válida se $\frac{V - V_o}{V_o}$ é bastante pequeno de modo a admitir aproximações pela fórmula de Taylor.

Então,

$$\bar{V}_{Hg} = \frac{200}{13,6} (1 - 3,89 \times 10^{-6} (P - 1)) \text{ cm}^3$$

$$\bar{V}_{Hg} = 1,47 \times 10^{-2} (1 - 3,89 \times 10^{-6} (P - 1)) \text{ dm}^3; \text{ (pressão em atm).}$$

Logo, pode-se escrever:

$$\int d \ln f_{Hg} = \int \frac{\bar{V}_{Hg}}{RT} dP + \text{constante}$$

$$\ln \frac{f_{Hg}(1000 \text{ atm})}{f_{Hg}(1,89 \times 10^{-3} \text{ mm Hg})} = \int_{1,89 \times 10^{-3} \text{ mm Hg}}^{1000 \text{ atm}} \frac{\bar{V}_{Hg}}{RT} dP$$

e tomando:

$$f_{Hg}(1,89 \times 10^{-3} \text{ mm Hg}) = 1,89 \times 10^{-3} \text{ mm Hg} = 2,48 \times 10^{-6} \text{ atm, vem}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_{Hg}(1000 \text{ atm})}{2,48 \times 10^{-6} \text{ atm}} &= \frac{1}{RT} \int_{2,48 \times 10^{-6}}^{1000} 1,47 \times 10^{-2} (1 - 3,89 \times 10^{-6}(P - 1)) [L] dP [\text{atm}] \\ &= \frac{1}{0,082 \times 298} \int_{2,48 \times 10^{-6}}^{1000} 1,47 \times 10^{-2} (1 - 3,89 \times 10^{-6}(P - 1)) dP \sim 0,6 \end{aligned}$$

Então,

$$f_{Hg}(1000 \text{ atm}) = 1,82 \times 2,48 \times 10^{-6} \text{ atm} = 4,52 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

De modo semelhante, para 5 atm :

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_{Hg}(1000 \text{ atm})}{2,48 \times 10^{-6} \text{ atm}} &= \frac{1}{RT} \int_{2,48 \times 10^{-6}}^5 1,47 \times 10^{-2} (1 - 3,89 \times 10^{-6}(P - 1)) [L] dP [\text{atm}] \\ &= \frac{1}{0,082 \times 298} \int_{2,48 \times 10^{-6}}^5 1,47 \times 10^{-2} (1 - 3,89 \times 10^{-6}(P - 1)) dP \sim 3 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

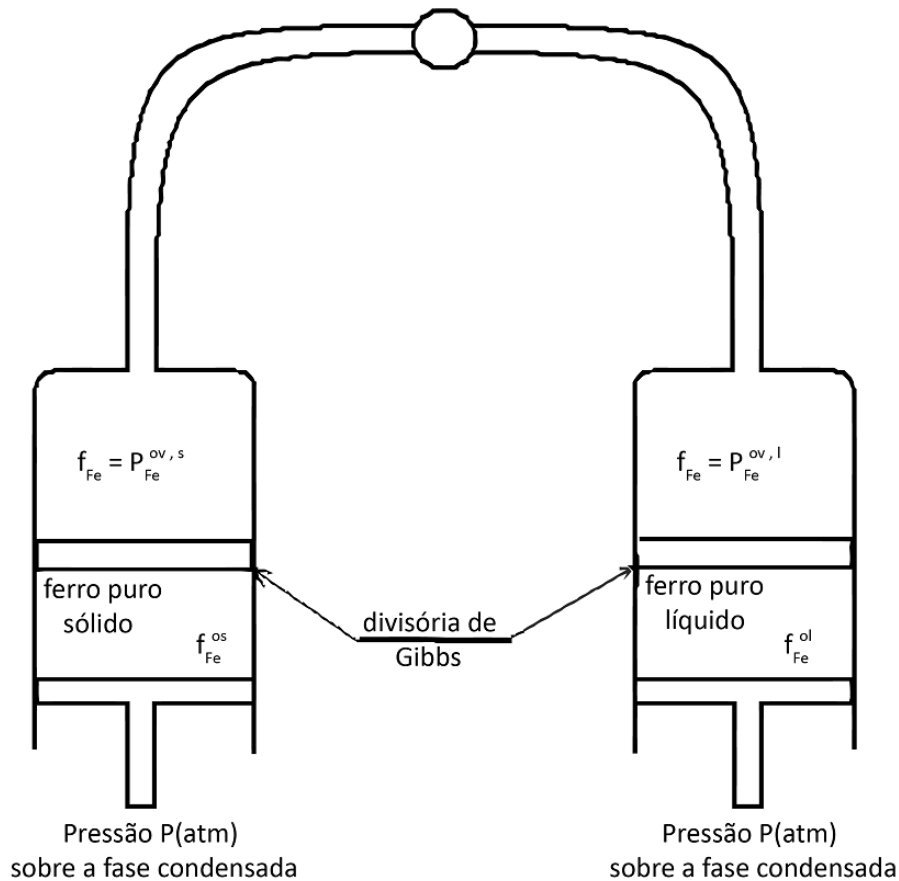
$$f_{Hg}(5 \text{ atm}) = 1,003 \times 2,48 \times 10^{-6} \text{ atm} = 4,52 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

50) É possível encontrar, na literatura (Kubaschewski, 1983), expressão para o cálculo da pressão de vapor sobre uma fase condensada na forma $\log P (\text{mm Hg}) = A/T + B \log T + CT + D$. Valores específicos para ferro sólido e ferro líquido, além das respectivas densidades, estão apresentados na tabela seguinte. Encontre a temperatura de equilíbrio entre ferro puro e sólido e ferro puro e líquido (isto é, a temperatura de fusão) à pressão atmosférica e sob pressão de 100 atm. Qual a relação entre as tendências ao escape, acima da temperatura de equilíbrio?

Tabela: Dados para cálculo de pressão de vapor do ferro.

	A	B	C x 1000	D	ρ [kg/m ³]
Fe(s)	-21080	-2,14		16,861	7600
Fe(l)	-19710	-1,27		13,27	7000

Admite-se primeiramente que as fases condensadas estejam em equilíbrio com seus vapores, como sugere a figura seguinte.



Por meio de um pistão e uma divisória de Gibbs, as fases condensadas (ferro puro e sólido ou ferro puro e líquido) se encontram submetidas a uma pressão $P(\text{atm})$; a porosidade seletiva da divisória permite que apenas vapor a atravesse, de modo que na porção superior se forma uma fase vapor. Como condição de equilíbrio de distribuição se escreve que as tendências ao escape são iguais, considerando as fases em equilíbrio, isto é:

$f_{\text{Fe}}^{\text{os}}$ (fugacidade do ferro puro e sólido) = f_{Fe} (fugacidade do vapor) = $P_{\text{Fe}}^{\text{ov},s}$ (pressão de vapor sobre o ferro puro e sólido)

e

$f_{\text{Fe}}^{\text{ol}}$ (fugacidade do ferro puro e líquido) = f_{Fe} (fugacidade do vapor) = $P_{\text{Fe}}^{\text{ov},l}$ (pressão de vapor sobre o ferro puro e líquido)

As igualdades, entre pressões de vapor e fugacidades, se mantêm apenas se os vapores puderem ser considerados gases ideais, o que ocorreria para uma combinação favorável de baixas pressões e altas temperaturas.

Finalmente, como condição de equilíbrio entre as fases condensadas se deve ter,

$$f_{\text{Fe}}^{\text{os}} = f_{\text{Fe}} = P_{\text{Fe}}^{\text{ov},s} = f_{\text{Fe}}^{\text{ol}} = P_{\text{Fe}}^{\text{ov},l}$$

Deste modo, a temperatura de equilíbrio pode ser estimada a partir da restrição anterior. Por exemplo, as expressões de cálculo de pressão de vapor listadas anteriormente são válidas para pressão ordinária (1 atm) sobre as fases condensadas. Então:

$$\log f_{\text{Fe}}^{\text{os}} (\text{mm Hg}) = -21080/T - 2,14 \log T + 16,861.$$

$$\log f_{\text{Fe}}^{\text{ol}} (\text{mm Hg}) = -19710/T - 1,27 \log T + 13,27$$

e logo

$$-21080/T - 2,14 \log T + 16,861 = -19710/T - 1,27 \log T + 13,27$$

fornece: $T = \frac{1370}{3,591 - 0,87 \log T} = 1810,41 \text{ K}$, por iteração.

Note-se, para esta temperatura, $P_{Fe}^{ov} = 0,0176 \text{ mm de Hg}$, o que justifica a suposição de comportamento ideal do vapor.

Por outro lado o aumento de pressão, até 100 atm, faria com a fugacidade da fase condensada fosse aumentada, o que implica em maior pressão de vapor em equilíbrio. Este efeito de pressão pode ser aferido considerando-se a influência de pressão sobre o potencial químico de uma fase condensada. Por exemplo, levando em conta a definição de fugacidade,

$$d \mu_{Fe} = RT d \ln f_{Fe}$$

para uma transformação isotérmica, o que resulta em

$$d \mu_{Fe} = \bar{V}_{Fe} dP = RT d \ln f_{Fe}$$

$$\mu_{Fe}(T, P) - \mu_{Fe}(T, 1 \text{ atm}) = \int_{1 \text{ atm}}^P \bar{V}_{Fe} dP = RT \ln \frac{f_{Fe}(P)}{f_{Fe}(1 \text{ atm})}$$

Considerando que o volume de uma fase condensada praticamente seja insensível à pressão, a expressão anterior se resume a

$$\bar{V}_{Fe} \int_{1 \text{ atm}}^P dP = RT \ln \frac{f_{Fe}(P)}{f_{Fe}(1 \text{ atm})}$$

$$RT \ln f_{Fe}(P) = RT \ln f_{Fe}(1 \text{ atm}) + \bar{V}_{Fe} \int_{1 \text{ atm}}^P dP$$

Como citado, as expressões fornecidas, de pressão de vapor, na forma

$$\log f (\text{mm Hg}) = \log P (\text{mm Hg}) = A/T + B \log T + CT + D$$

permitem estimar também a fugacidade, sob pressões ordinárias (1atm). Então, podem ser facilmente reescritas como,

$$\log f (\text{atm}) = \log f (\text{mm Hg}) - \log 760$$

E por consequência,

$$RT \ln f (\text{atm}) = 2,303 RT \{ \log f (\text{mm Hg}) - \log 760 \}$$

Por outro lado, os volumes molares podem ser inferidos a partir das densidades e da massa atômica do ferro

$$\bar{V}_{Fe} = M_{Fe}(\text{kg/mol})/\rho (\text{kg/m}^3)$$

e

$$\bar{V}_{Fe}^{os} = 7,348 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} ; \bar{V}_{Fe}^{ol} = 7,978 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Finalmente, escrevendo mais uma vez que as fugacidades de ferro puro sólido e líquido devem ser iguais no equilíbrio,

$$RT \ln f_{Fe}^{os}(1 \text{ atm}) + \bar{V}_{Fe}^{os} \int_{1 \text{ atm}}^P dP = RT \ln f_{Fe}^{ol}(1 \text{ atm}) + \bar{V}_{Fe}^{ol} \int_{1 \text{ atm}}^P dP$$

Ou, utilizando as expressões anteriores,

$$2,303 RT \{-21080/T - 2,14 \log T + 16,861 - \log 760\} + \bar{V}_{Fe}^{os} \int_{1 \text{ atm}}^P dP$$

$$= 2,303 RT \{-19710/T - 1,27 \log T + 13,27 - \log 760\} + \bar{V}_{Fe}^{ol} \int_{1 \text{ atm}}^P dP$$

Que, após breve reordenamento, fica:

$$\frac{\bar{V}_{Fe}^{ol} - \bar{V}_{Fe}^{os}}{2,303 RT} \int_{1 atm}^P dP = \frac{(7,978 - 7,348) \times 10^{-3} [L/mol]}{2,303 \times 0,082 [atm \cdot L/K \cdot mol] T [K]} (100 - 1) [atm]$$

$$= -1310/T - 0,87 \log T + 3,591$$

Note-se que, em relação aos cálculos realizados para pressão ordinária, requer-se apenas um termo de correção,

$$\frac{\bar{V}_{Fe}^{ol} - \bar{V}_{Fe}^{os}}{2,303 RT} \int_{1 atm}^P dP = \frac{(7,978 - 7,348) \times 10^{-3} [L/mol]}{2,303 \times 0,082 [atm \cdot L/K \cdot mol] T [K]} (100 - 1) [atm] = \frac{0,330}{T}$$

Portanto a equação a ser resolvida rende:

$$T = \frac{1370,33}{3,591 - 0,87 \log T} = 1811,28 K.$$

Esta pequena diferença apenas reflete o fato que “a pressão afeta muito pouco a fugacidade de fases condensadas”.

A temperatura de equilíbrio é, neste exemplo, a temperatura de fusão. Portanto acima da temperatura de fusão a fase de maior tendência ao escape deve ser a fase instável (ferro sólido). Por exemplo, para T= 1900 K vem:

$$f_{Fe}^{os} = 10^{\frac{21080}{T} - 2,14 \log T + 16,861} = 0,0562 \text{ mm Hg}$$

$$f_{Fe}^{ol} = 10^{\frac{19710}{T} - 1,27 \log T + 13,27} = 0,0539 \text{ mm Hg}$$

51) Calcule a fugacidade do cobre puro sólido a 1200K sob pressão de 500atm sabendo que sua pressão de vapor é dada pela expressão (Kubaschewski, 1983).

$$\log P(\text{mm Hg}) = \frac{17770}{T} - 0,86 \log T + 12,29$$

Considere os dados:

$$\bar{V}_{Cu} (1200K, 1 atm) = 7,452 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol} \text{ e } \beta_{Cu} (1200K) = 1,04 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}, \text{ sendo que:}$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \text{ é o coeficiente de compressibilidade.}$$

Encontre ainda a atividade do cobre medida em relação ao cobre puro, sólido, a 1200K e 1 atm.

A fórmula anterior fornece a pressão de vapor do cobre puro e sólido, sob pressão ordinária (1atm). A 1200K a mesma fornece $P_{Cu}^{ov} = 8,97 \times 10^{-9} \text{ atm}$, o que permite escrever $f_{Cu}^{os} = P_{Cu}^{ov} = 8,97 \times 10^{-9} \text{ atm}$ como o valor da fugacidade do cobre puro e sólido sob 1atm.

A influência de pressão exercida sobre o cobre puro e sólido pode ser avaliada, considerando que, para uma transformação isotérmica,

$$d \mu_{Cu} = RT d \ln f_{Cu}$$

$$d \mu_{Cu} = \bar{V}_{Cu} dP = RT d \ln f_{Cu}$$

$$\mu_{Cu} (T, P) - \mu_{Cu} (T, P = 1 atm) = \int_{1 atm}^P \bar{V}_{Cu} dP = RT \ln \frac{f_{Cu} (P atm)}{f_{Cu} (1 atm)}$$

Se for levada em conta a compressibilidade do cobre sólido, o que fornece $\bar{V}_{Cu} = \bar{V}_{Cu}^o (1 - \beta P)$ a expressão de cálculo de fugacidade fica:

$$\ln f_{Cu} (P) = \ln f_{Cu} (P = 1 atm) + \int_{P=1atm}^P \frac{\bar{V}_{Cu}^o (1 - \beta P)}{RT} dP$$

Então, para 500atm de pressão tem-se:

$$\ln f_{Cu} (500 \text{ atm}) = \ln 8,97 \times 10^{-9} + \int_1^{500} \frac{7,452 \times 10^{-3} [L/mol](1 - 1,04 \times 10^{-6} [atm^{-1}]P[atm])}{0,082 [atm \cdot L/K \cdot mol]1200[K]} dP$$

o que rende

$$\ln f_{Cu} (500 \text{ atm}) = 9,31 \times 10^{-9} \text{ atm}$$

um aumento de menos de 4% em fugacidade, para um aumento de pressão de cerca de 500 atm.

A atividade se calcula prontamente como a razão entre fugacidades,

$$a_{Cu} = f_{Cu} (500 \text{ atm})/f_{Cu} (1 \text{ atm}) = 1,038$$

o que ressalta a pequena influência da pressão sobre a atividade de espécies condensadas.

52) A 1000 K estão em equilíbrio uma solução sólida A-B (40% em peso de A) e uma solução líquida A-B. Assuma que ambas as fases são ideais. i- expresse a condição de equilíbrio de distribuição de A entre as duas fases e estime a composição da fase líquida; ii- expresse a condição de equilíbrio de distribuição de B entre as duas fases e determine a temperatura de fusão de B; $M_A = 50; M_B = 80; T_A^{fusão} = 800 \text{ K}; \Delta H_A^{fusão} = 12558 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_B^{fusão} = 16744 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Seja α a solução sólida; então:

$$X_A = \frac{\frac{\%A}{M_A}}{\frac{\%A}{M_A} + \frac{\%B}{M_B}} = 0,516$$

Seja β a solução líquida. As condições gerais de equilíbrio se escrevem,

$$T_\alpha = T_\beta \quad ; \quad P_\alpha = P_\beta \quad ; \quad \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{e} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

Daí, pode-se escrever:

$$\ln X_A^\alpha - \ln X_A^\beta = \frac{\Delta H_A^{fusão}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^{fusão}} \right)$$

$$\ln X_B^\alpha - \ln X_B^\beta = \frac{\Delta H_B^{fusão}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^{fusão}} \right)$$

e, em função dos dados fornecidos,

$$\ln 0,516 - \ln X_A^\beta = \frac{12558}{8,31} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{800} \right)$$

$$\ln 0,484 - \ln X_B^\beta = \frac{16774}{8,31} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{T_B^{fusão}} \right)$$

o que resulta em:

$$X_A^\beta = 0,752 \quad \text{e} \quad T_B^{fusão} = 1497,35 \text{ K}$$

53) Experiências mostram que as soluções líquidas de Ferro e de Cobalto são quase ideais. Admitindo que o sistema Fe-Co seja ideal, pede-se:

- 1- Traçar a curva de variação de energia livre de formação de uma solução Fe e Co a 2000 K em função da fração molar do Fe.
- 2- Calcular a variação de energia livre de formação, ΔG , de uma solução a 500g de Fe e 400g de Co a 2000K.
- 3- Calcular as pressões parciais de Fe e Co para a solução do item anterior, considerando os dados da tabela seguinte.

Tabela: Pressões de vapor de Cobalto e Ferro puros

T(K)	1900	2100	T(K)	1873	2033
P_{Co}^o (atm)	10^{-5}	10^{-4}	P_{Fe}^o (atm)	10^{-4}	10^{-3}

:

1- Como a solução é ideal vem que:

$$\Delta G = RT \sum X_i \ln X_i$$

ou seja,

$$\Delta G = RT (X_{Fe} \ln X_{Fe} + X_{Co} \ln X_{Co})$$

A curva ΔG versus X_{Fe} se conforma então à tabela seguinte.

Tabela: Energia livre de formação de soluções ferro-cobalto

X_{Fe}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
ΔG (J/mol)	0	-5402	-8317	-10153	-11185	-11520	-11185	-10153	-8317	-5402	0

2- Para a solução com 500g de Fe e 400g de Co:

$$n_{Co} = \frac{400}{59} = 6,78 \text{ mols} \quad \text{e} \quad n_{Fe} = \frac{500}{55,85} = 8,93 \text{ mols}$$

$$n_T = n_{Co} + n_{Fe} = 6,78 + 8,93 = 15,71 \text{ mols}$$

Logo,

$$X_{Co} = 0,43 \quad \text{e} \quad X_{Fe} = 0,57$$

Finalmente, tem-se:

$$\Delta G \text{ (J/mol)} = RT (X_{Fe} \ln X_{Fe} + X_{Co} \ln X_{Co})$$

$$\Delta G \text{ (j)} = 15,71 \{8,31 \times 2000 (0,57 \ln 0,57 + 0,47 \ln 0,47)\}$$

3- Sabe-se que, para a solução ideal,

$$\frac{P_i}{P_i^o} = X_i = a_i,$$

Onde: P_i é a pressão de vapor de uma espécie i sobre a solução condensada, e P_i^o é a pressão de vapor da mesma espécie quando pura.De posse da tabela fornecida e após interpolação (seguindo relação do tipo $P^o = \alpha e^{-\Delta E/RT}$), tem-se, a 2000K, $P_{Co}^o = 5,5 \times 10^{-5} \text{ atm}$; analogamente, para o ferro, $P_{Fe}^o = 8,14 \times 10^{-4} \text{ atm}$. Logo,

$$P_{Co} = P_{Co}^o X_{Co} = 5,5 \times 10^{-5} \times 0,43 \text{ atm} = 2,36 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

$$P_{Fe} = P_{Fe}^o X_{Fe} = 8,14 \times 10^{-4} \times 0,57 \text{ atm} = 4,64 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

54) Suponha que dois mols de níquel líquido e um mol de cobre líquido se misturam a 1000°C sem apreciável calor de dissolução e sem alteração de volume. Calcule para este processo ΔE , ΔH , ΔS , ΔG e W se o processo é conduzido a vácuo ou em atmosfera de argônio.

Se, de fato, a solução se forma “sem apreciável calor de dissolução e sem alteração de volume” a solução é ideal. Neste caso, para o processo de formação da solução, isobárico e isotérmico,

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V; \quad 0 = \Delta E + P \Delta V,$$

o que implica em $\Delta E = 0$, pois ΔH e ΔV são iguais a zero.

Ainda, como condição de formação de solução ideal,

$$\Delta G = RT (X_{Ni} \ln X_{Ni} + X_{Cu} \ln X_{Cu})$$

$$\Delta S = -R (X_{Ni} \ln X_{Ni} + X_{Cu} \ln X_{Cu})$$

Onde: $X_{Ni} = 0,667$ e $X_{Cu} = 0,333$

Finalmente, num processo isobárico e na ausência de variação de volume,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \cdot \Delta V = 0$$

55) As pressões de vapor (em atm) exercidas pelo sistema A-B, a 1000 K, são apresentadas na tabela

Tabela: Pressões de vapor num sistema A-B hipotético

X_A	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
$P_A \times 10^6$	5	4,4	3,7	2,9	1,8	1,10	0,8	0,6	0,4

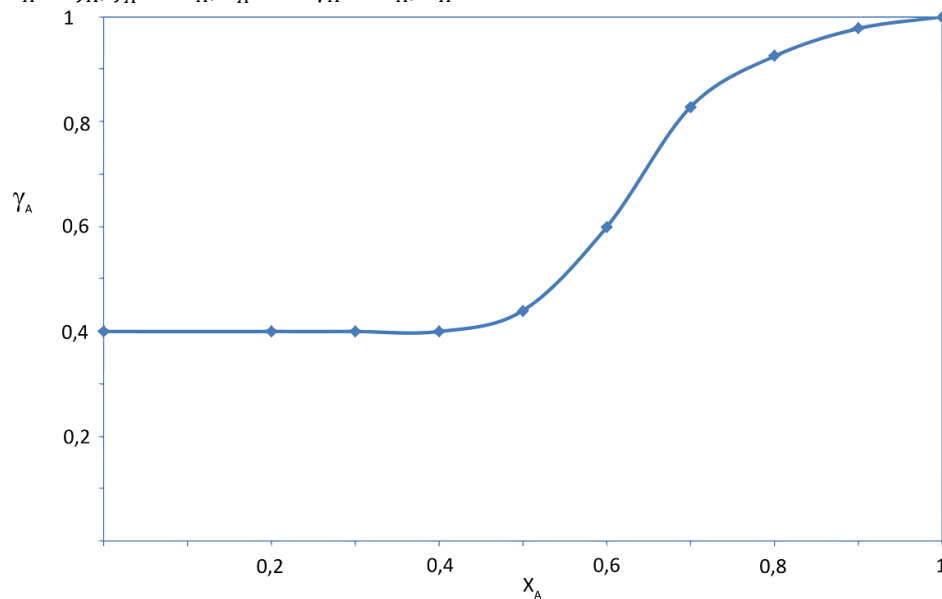
Determine o intervalo de composição onde A obedece à lei de Henry ; $\Delta \bar{H}_A$ no intervalo onde o soluto A obedece a lei de Henry ; e escreva uma equação para ΔH_m em função da composição no intervalo de validade da Lei de Henry. Sabe-se que $\log \gamma_A^o = -109,3/T - 0,2886$.

Tomando componente puro, neste sistema hipotético, como estado de referência, isto é

$$f_A^o = P_A^o = 5 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

se constrói prontamente o gráfico seguinte, posto que, por definição, para cada uma das composições,

$$a_A = f_A/f_A^o = P_A/P_A^o \quad \text{e} \quad \gamma_A = a_A/X_A.$$



Portanto, a região de validade da Lei de Henry se estende até $X_A \sim 0,4$. A aplicação da equação de Gibbs-Helmholtz, nesta faixa de composição, rende:

$$\Delta \bar{H}_A = -RT^2 \frac{d \ln \gamma_A^o}{dT} = -2,303 RT^2 \frac{d \left\{ -\frac{109,3}{T} - 0,2886 \right\}}{dT} = -2,303 \times 8,31 \times 10^3$$

$$= -2093 \text{ J/mol}$$

que é o valor da entalpia de diluição à diluição infinita.

Nesta mesma faixa de composição, o componente B é o solvente, obedecendo a lei de Raoult, $\gamma_B = 1$, de modo que $\Delta \bar{H}_B = 0$, resultando então que

$$\Delta H = X_A \Delta \bar{H}_A + X_B \Delta \bar{H}_B = -2903 X_A \text{ J/mol}$$

56) Para as ligas líquidas Fe-Al a 1600°C é válida a relação $\ln \gamma_{Al} = 2,6 X_{Al} - 1,51$, $0 < X_{Al} < 0,25$. i- determine a atividade do Ferro para $X_{Fe} = 0,9$; ii- determine ΔG de formação da solução, $X_{Fe} = 0,9$; iii- determine a pressão parcial do ferro sobre a solução líquida $X_{Fe} = 0,9$, sabendo-se que $P_{Fe}^{ol} = 10^{-6} \text{ atm}$; iv- determine os valores limites de γ_{Al} quando X_{Al} alcança os valores zero e um, respectivamente.

Inicialmente, aplica-se a equação de Gibbs-Duhem para se determinar o coeficiente de atividade do ferro,

$$d \ln \gamma_{Fe} = - \frac{X_{Al}}{X_{Fe}} d \ln \gamma_{Al} = - \frac{X_{Al}}{X_{Fe}} \times 2,6 = 2,6 \left\{ \frac{1}{X_{Fe}} - 1 \right\} d X_{Fe}$$

Note-se que, esta expressão só tem validade no intervalo $0 < X_{Al} < 0,25$; deste modo é lícito escolher como limite inferior de integração $\gamma_{Fe} = 1$ para $X_{Fe} = 1$. Então, se, $0 < X_{Al} < 0,25$, vem:

$$\ln \gamma_{Fe} = 2,6 \{ \ln X_{Fe} - X_{Fe} + 1 \}$$

Para a composição citada, $X_{Fe} = 0,9$ os valores de coeficientes de atividade e de atividade são:

$$\begin{aligned} \gamma_{Al} &= e^{2,6 X_{Al} - 1,51} = 0,286 & \text{e} & \quad a_{Al} = \gamma_{Al} X_{Al} = 0,0286 \\ \gamma_{Fe} &= e^{2,6 (\ln X_{Fe} - X_{Fe} + 1)} = 0,986 & \text{e} & \quad a_{Fe} = \gamma_{Fe} X_{Fe} = 0,887 \end{aligned}$$

$$\text{o que permite calcular } \Delta G = RT (X_{Al} \ln a_{Al} + X_{Fe} \ln a_{Fe}) = -7215 \text{ J/mol}$$

Como já exposto, a pressão parcial de ferro sobre a solução líquida pode ser estimada a partir da definição de atividade, e da correspondência entre pressão de vapor e fugacidade,

$$a_{Fe} = f_{Fe} / f_{Fe}^{ol} = P_{Fe} / P_{Fe}^{ol}, \quad \text{ou} \quad P_{Fe} = a_{Fe} P_{Fe}^{ol} = 0,887 \times 10^{-6} \text{ atm} .$$

Finalmente, a expressão $\gamma_{Al} = e^{2,6 X_{Al} - 1,51}$ pode tão somente ser utilizada no intervalo $0 < X_{Al} < 0,25$; logo $\gamma_{Al}^0 = 0,221$.

57) Numa célula eletrolítica obteve-se a seguinte equação para o coeficiente de atividade do zinco, em uma liga Cd-Zn a 435 °C (Gaskell, 1981):

$$\ln \gamma_{Zn} = 0,87 (1 - X_{Zn})^2 - 0,30 (1 - X_{Zn})^3 .$$

Pede-se traçar o diagrama de atividade de ambos componentes da solução e a curva de variação de energia livre de formação da solução. Pede-se calcular a variação de energia livre de formação de uma solução com 70% de Zn e 30% de Cd (em peso), na temperatura considerada.

Como se sabe que :

$$\ln \gamma_{Zn} = 0,87 (1 - X_{Zn})^2 - 0,30 (1 - X_{Zn})^3 = 0,87 X_{Cd}^2 - 0,30 X_{Cd}^3$$

a aplicação da equação de Gibbs-Duhem permite determinar a expressão do coeficiente de atividade do cádmio, $\ln \gamma_{Cd}$.

De fato,

$$d \ln \gamma_{Cd} = - \frac{X_{Zn}}{X_{Cd}} d \ln \gamma_{Zn}$$

e diferenciando a expressão de coeficiente de atividade do Zn

$$d \ln \gamma_{Cd} = - \frac{X_{Zn}}{X_{Cd}} \{ 2 \times 0,87 X_{Cd} - 3 \times 0,30 X_{Cd}^2 \} d X_{Cd}$$

pode-se escrever (desde que $X_{Cd} + X_{Zn} = 1$; $d X_{Cd} = -d X_{Zn}$)

$$\begin{aligned} d \ln \gamma_{Cd} &= 1,74 X_{Zn} d X_{Zn} - 0,90 X_{Zn} (1 - X_{Zn}) d X_{Zn} \\ d \ln \gamma_{Cd} &= 0,84 X_{Zn} d X_{Zn} + 0,90 X_{Zn}^2 d X_{Zn} \end{aligned}$$

Finalmente, considerando o limite inferior de integração, $X_{Cd} = 1 = 1$ e $\gamma_{Cd} = 1$, e integrando a expressão anterior, encontra-se:

$$\ln \gamma_{Cd} = 0,42 X_{Zn}^2 + 0,30 X_{Zn}^3$$

Como:

$$a_{Cd} = \gamma_{Cd} X_{Cd} \quad \text{e} \quad a_{Zn} = \gamma_{Zn} X_{Zn}$$

Resulta:

$$\ln a_{Zn} = 0,87 X_{Cd}^2 - 0,30 X_{Cd}^3 + \ln X_{Zn}$$

e

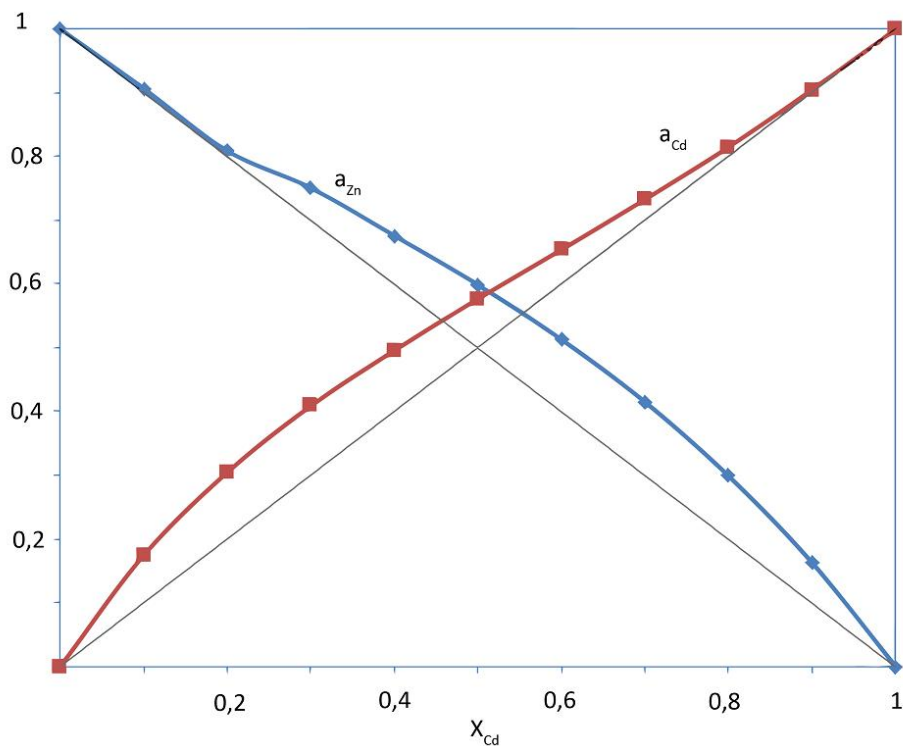
$$\ln a_{Cd} = 0,42 X_{Zn}^2 + 0,30 X_{Zn}^3 + \ln X_{Cd}$$

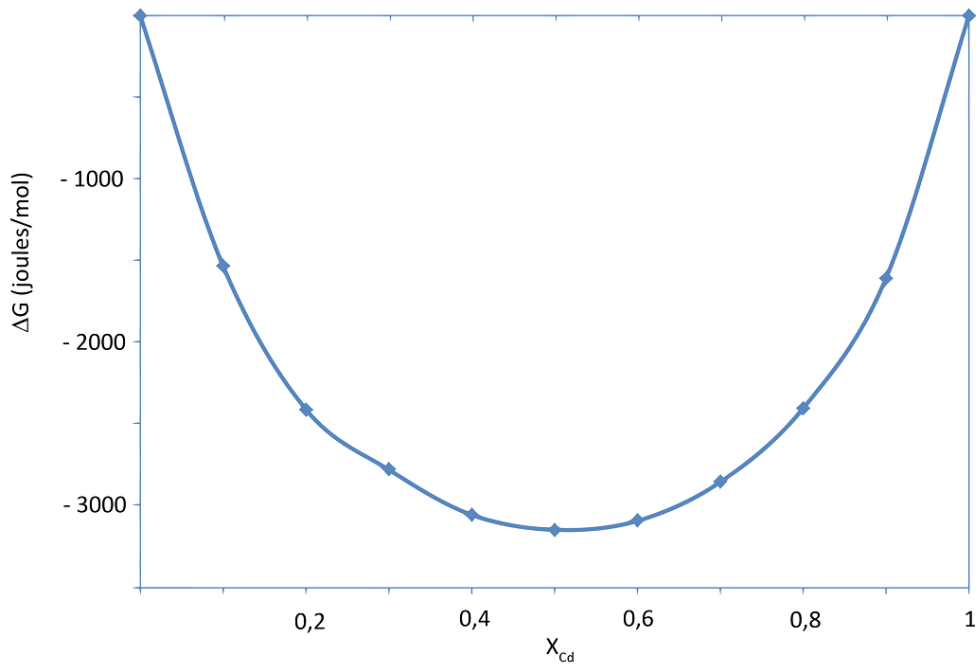
Logo, de $\Delta G = RT (X_{Zn} \ln a_{Zn} + X_{Cd} \ln X_{Cd})$

constrói-se a tabela e os gráficos seguintes.

Tabela: Atividades, referência Raoultiana, sistema Zn-Cd (Hultgreen, 1973)

X_{Cd}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
X_{Zn}	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
γ_{Zn}	1,768	1,626	1,497	1,382	1,282	1,197	1,127	1,073	1,011	1,008	1,000
γ_{Cd}	1,000	1,005	1,019	1,047	1,090	1,153	1,241	1,362	1,526	1,749	2,054
a_{Zn}	0,000	0,163	0,299	0,415	0,513	0,599	0,676	0,751	0,809	0,907	1,000
a_{Cd}	1,000	0,905	0,815	0,733	0,654	0,577	0,496	0,409	0,305	0,175	0,000
$\Delta G(J/mol)$	0	-1607	-2403	-2855	-3093	-3148	-3056	-2780	-2411	-1533	0





58) O coeficiente de atividade do sódio na solução líquida Na-Hg a 25°C é dado pela relação $\log \gamma_{Na} = -12,81 + 15,61 X_{Na} + 7,53 X_{Na}^2$, válida para $X_{Na} < 0,053$, referência sódio líquido puro. Calcule a atividade do Hg em uma solução de 95% (atômica) de Hg.

Como fica evidente, esta relação tem faixa de aplicação bastante restrita e, do mesmo modo, seus resultados. A aplicação da equação de Gibbs-Duhem resulta em:

$$d \log \gamma_{Hg} = -\frac{X_{Na}}{X_{Hg}} d \log \gamma_{Na}$$

$$d \log \gamma_{Hg} = -\frac{X_{Na}}{X_{Hg}} (15,61 + 15,06 X_{Na}) dX_{Na}$$

$$d \log \gamma_{Hg} = \frac{1 - X_{Hg}}{X_{Hg}} (15,61 + 15,06 X_{Na}) dX_{Hg}$$

$$d \log \gamma_{Hg} = \frac{1 - X_{Hg}}{X_{Hg}} (30,66 - 15,06 X_{Hg}) dX_{Hg}$$

$$d \log \gamma_{Hg} = \left[\frac{30,66}{X_{Hg}} - 45,72 + 15,06 X_{Hg} \right] dX_{Hg}$$

A faixa de validade da expressão acima inclui $X_{Na} = 0$ ou $X_{Hg} = 1$, para a qual $\gamma_{Hg} = 1$, de modo que escolhendo esta composição como limite inferior de integração,

$$\log \gamma_{Hg} = 30,66 \ln X_{Hg} - 45,72 (X_{Hg} - 1) + 7,53 (X_{Hg}^2 - 1)$$

$$\log \gamma_{Hg} = 30,66 \ln X_{Hg} - 45,72 (X_{Hg} - 1) + 7,53 (X_{Hg}^2 - 1).$$

Então, para a composição citada, $X_{Hg} = 0,95$, vem $\gamma_{Hg} = 0,953$.

59) Para a solução líquida de Fe-Al a 1600°C se tem $\Delta G_{Al}^{exc} = -44229 + 78383 X_{Al}$ J/mol, válida para $X_{Al} < 0,2$, e a pressão de vapor de ferro puro líquido é dada por $\log P_{Fe} (mm Hg) = -20150/T - 1,27 \log T + 13,98$. Calcule a pressão de vapor do ferro em uma liga contendo 80% (atômica) de Fe, a 1600°C.

A faixa de aplicação da expressão proposta é limitada, $X_{Al} < 0,2$. A equação de Gibbs-Duhem aplicada a esta variável,

$$d \Delta G_{Fe}^{exc} = - \frac{X_{Al}}{X_{Fe}} d \Delta G_{Al}^{exc} = - \frac{X_{Al}}{X_{Fe}} 78383 d X_{Al} = 78383 \frac{1 - X_{Fe}}{X_{Fe}} d X_{Fe}$$

a qual pode ser integrada com o limite inferior de integração, incluído na faixa de validade da expressão original, $X_{Fe} = 1$, $\gamma_{Fe} = 1$ e $\Delta G_{Fe}^{exc} = 0$.

Resulta:

$$\Delta G_{Fe}^{exc} = 78383 [\ln X_{Fe} - X_{Fe} + 1]$$

e, logo, para $X_{Fe} = 0,8$ vem $\Delta G_{Fe}^{exc} = RT \ln \gamma_{Fe} = -433,36$ e $\gamma_{Fe} = 0,890$.

Finalmente, considerando que os vapores sobre a solução líquida ferro-alumínio se comportem idealmente e a definição de atividade,

$$a_{Fe} = f_{Fe}/f_{Fe}^{ol} = P_{Fe}/P_{Fe}^{ol} \quad \text{ou} \quad P_{Fe} = a_{Fe} P_{Fe}^{ol} = \gamma_{Fe} X_{Fe} P_{Fe}^{ol}$$

$P_{Fe} = 0,890 \times 0,80 \times 0,0116$ mm de Hg.

60) Considere a necessidade da determinação de ΔG formação, assumindo solução ideal A-B, $a_A = X_A$. A equação de Gibbs-Margules se escreve (nesta forma pressupõe-se que seja utilizada Referência Raoultiana, de modo que $\Delta Y = 0$ em $X_B = 1$),

$$\frac{\Delta Y}{X_B} = \int_{X_B=1}^{X_B} \Delta \bar{Y}_A \frac{d X_A}{X_B^2}$$

Implica em:

$$\frac{\Delta G}{X_B} = \int_{X_B=1}^{X_B} \Delta \mu_A \frac{d X_A}{X_B^2}$$

sendo que, no caso:

$$\Delta \mu_A = RT \ln X_A$$

Logo,

$$\frac{\Delta G}{X_B} = RT \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{\ln X_A}{X_B^2} d X_A$$

expressão que integrada por partes

$$\int \frac{\ln X_A}{X_B^2} d X_A = \int \ln X_A d \left[\frac{1}{X_B} \right] = \frac{\ln X_A}{X_B} - \int \frac{1}{X_B} \left[\frac{d X_A}{X_A} \right]$$

$$\int \frac{\ln X_A}{X_B^2} d X_A = \frac{\ln X_A}{X_B} - \int \frac{X_A + X_B}{X_B} \left[\frac{d X_A}{X_A} \right]$$

$$\int \frac{\ln X_A}{X_B^2} d X_A = \frac{\ln X_A}{X_B} - \int \left[\frac{d X_A}{X_B} \right] - \int \left[\frac{d X_A}{X_A} \right]$$

$$\int \frac{\ln X_A}{X_B^2} d X_A = \frac{\ln X_A}{X_B} + \int d \ln X_B - \int d \ln X_A$$

ou

$$\frac{\Delta G}{X_B} = RT \left[\frac{\ln X_A}{X_B} + \int d \ln X_B - \int d \ln X_A \right]_{X_B=1}^{X_B}$$

$$\frac{\Delta G}{X_B} = RT \left[\frac{1 - X_B}{X_B} \ln X_A + \ln X_B \right]_{X_B=1}^{X_B}$$

Finalmente, vem:

$$\frac{\Delta G}{X_B} = RT \left[\frac{X_A}{X_B} \ln X_A + \ln X_B \right]$$

E então a fórmula já esperada

$$\Delta G = RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

Por outro lado, para uma solução binária A-B real

$$\Delta \mu_A = RT \ln a_A = RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$

e

$$\frac{\Delta G}{X_B} = \int_{X_B=1}^{X_B} \Delta \mu_A \frac{d X_A}{X_B^2} = RT \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{\ln X_A}{X_B^2} d X_A + RT \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{\ln \gamma_A}{X_B^2} d X_A$$

$$\Delta G = RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] + X_B RT \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{\ln \gamma_A}{X_B^2} d X_A$$

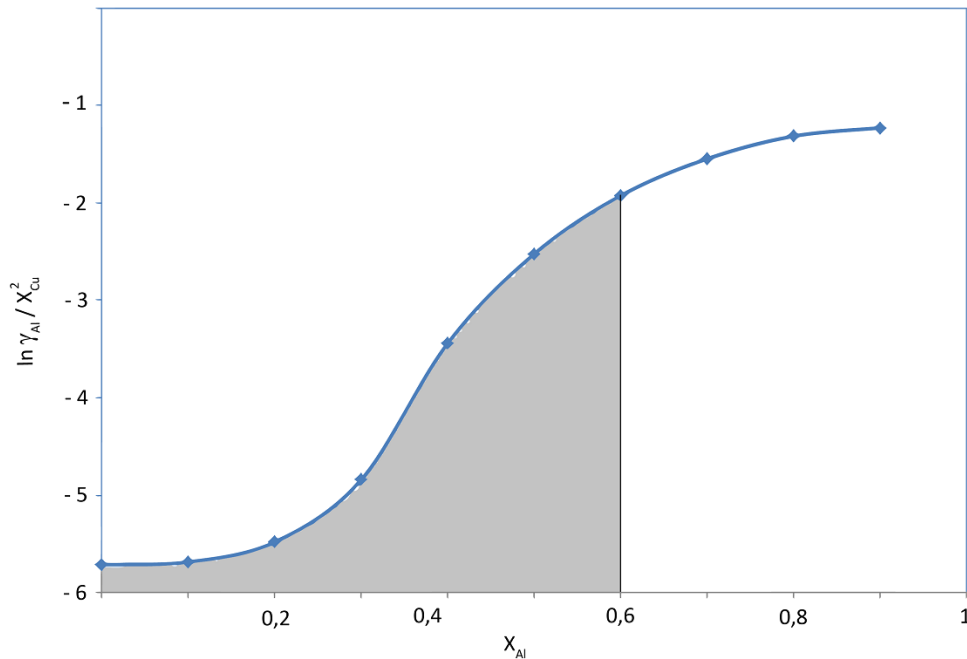
Como aplicação considere-se os dados do sistema Al-Cu, líquido, a 1373K; referências são alumínio e cobre puros e líquidos. Seja determinar a variação de energia livre de formação da solução tal que $X_{Al} = 0,6$. A integral pertinente é

$$\Delta G = RT [X_{Al} \ln X_{Al} + X_{Cu} \ln X_{Cu}] + X_{Cu} RT \int_{X_{Cu}=1}^{X_{Cu}=0,4} \frac{\ln \gamma_{Al}}{X_{Cu}^2} d X_{Al}$$

Dados para esta integração são apresentados na tabela e figura que se seguem e o exemplo ilustra o processo de integração que leva ao segundo termo do segundo membro

Tabela: Dados para integração gráfica via equação de Gibbs-Margulles, sistema Al-Cu (Hultgreen, 1973)

X_{Al}	1,0	0,900	0,800	0,700	0,600	0,500	0,400	0,300	0,200	0,100	0,000
X_{Cu}	0,0	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
a_{Al}	1,0	0,889	0,759	0,609	0,441	0,266	0,116	0,028	0,006	0,001	0,000
γ_{Al}	1,0	0,988	0,949	0,870	0,735	0,532	0,290	0,093	0,030	0,010	0,0033
$\ln \gamma_{Al} / X_{Cu}^2$		-1,230	-1,315	-1,547	-1,924	-2,524	-3,439	-4,840	-5,479	-5,685	-5,714



61) A partir de dados extrapolados, válidos para as soluções sólidas, o coeficiente de atividade do Alumínio nas soluções líquidas Al-Zn, referência Raoultiana, foi determinado como:

$$RT \ln \gamma_{Al} = 12558(1 - X_{Al})^2 \text{ J/mol}$$

Calcule a atividade do Zinco a 653 K na solução equiatômica.

Com base nas considerações sobre a forma da relação $\ln \gamma_i$ em função da composição, resulta que:

$$RT \ln \gamma_{Zn} = 12558(1 - X_{Zn})^2 \text{ J/mol}$$

Desta forma, para $X_{Zn} = 0,5$ vem, para 653 K, $\gamma_{Zn} = 1,78$.

Valores experimentais são mostrados na Tabela 4.33. A aproximação quadrática é muito comum e, neste caso, apresenta diferenças significativas em relação aos dados experimentais.

Tabela 4.33: Coeficientes de atividade do Zn e Al, valores experimentais.

X_{Al}	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,338*
γ_{Al}	1	1,028	1,111	1,243	1,443	1,682	1,827	1,739
γ_{Zn}	8,724	5,410	3,465	2,467	1,865	1,544	1,437	1,477

* saturação na presença de solução sólida, de composição $X_{Al} = 0,022$

62) Para soluções líquidas Al-Cu a 1100°C é válida a expressão:

$$\ln \gamma_{Al} = 31,6 X_{Al}^2 + 0,9 X_{Al} - 5,204 \quad X_{Al} < 0,15$$

Determine a_{Cu} para a solução $X_{Cu} = 0,9$.

A expressão fornecida não obedece aos requisitos propostos, quanto à forma do polinômio $\ln \gamma_{Al} = f(X_{Cu})$. Entretanto, como pretende apenas ser válida na região $X_{Al} < 0,15$ as restrições não se aplicam.

Portanto, de acordo com a equação de Gibbs-Duhem, pode-se escrever:

$$d \ln \gamma_{Cu} = - \frac{X_{Al}}{X_{Cu}} d \ln \gamma_{Al} = - \frac{X_{Al}}{X_{Cu}} \{63,2 X_{Al} + 0,9\} dX_{Al}$$

$$d \ln \gamma_{Cu} = \left\{ \frac{64,1}{X_{Cu}} + 63,2 X_{Cu} - 127,3 \right\} dX_{Cu}$$

que, ao ser integrada com o limite inferior $X_{Cu} = 1$ e $\gamma_{Cu} = 1$ (que pertence ao domínio $X_{Al} < 0,15$) fornece:

$$\ln \gamma_{Cu} = 64,1 \ln X_{Cu} + 31,6 X_{Cu}^2 - 127,3 X_{Cu} + 95,7$$

Então, para $X_{Cu} = 0,9$, vem

$$\gamma_{Al} = 0,00824$$

$$\gamma_{Cu} = 0,973$$

63) A partir de medições de forças eletromotrizes a energia livre parcial molar de dissolução (Referência Raoultiana) do Magnésio -- $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ -- na solução líquida Mg-Pb a 973K foi calculada para várias composições, tal como mostrado na tabela seguinte.

Tabela: Dados termodinâmicos para sistema Mg-Pb a 973 K (Hultgreen, 1973).

X_{Pb}	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$-\Delta\bar{G}_{Mg}$	4,843	9,067	13,948	19,109	24,183	28,975	33,455	38,474	
$-\Delta\bar{G}_{Mg}^{exc}$	3,039	6,179	9,812	13,500	16,765	19,230	20,461	19,833	17,163

Calcule a energia livre de Gibbs integral molar em excesso de uma solução tal que $X_{Pb} = 0,7$.

A energia parcial molar em excesso do Magnésio nesta solução é, por definição,

$$\Delta\bar{G}_{Mg}^{exc} = RT \ln \gamma_{Mg}$$

A equação de Gibbs-Duhem pode ser diretamente aplicada a esta variável,

$$d \Delta\bar{G}_{Pb}^{exc} = - \frac{X_{Mg}}{X_{Pb}} d \Delta\bar{G}_{Mg}^{exc}$$

e, neste caso, uma escolha de limite inferior de integração é $X_{Pb} = 1$, para a qual $\Delta\bar{G}_{Pb}^{exc} = RT \ln \gamma_{Pb} = 0$. Para o propósito desta integração, pode ser construída a tabela seguinte:

Tabela: Dados para integração via Gibbs-Duhem, no sistema Mg-Pb (Hultgreen, 1973)

X_{Pb}	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
X_{Mg}/X_{Pb}	4	2,333	1,5	1	0,666	0,428	0,25	0,111	0
$\Delta\bar{G}_{Mg}^{exc}$	-3,039	-6,179	-9,812	-13,500	-16,765	-19,230	-20,461	-19,833	-17,163
$\Delta\bar{G}_{Pb}^{exc}$									0

Logo vem:

$$\Delta\bar{G}_{Pb}^{exc} = - \int_{X_{Pb}=1}^{X_{Pb}=0,7} \frac{X_{Mg}}{X_{Pb}} d \Delta\bar{G}_{Mg}^{exc}$$

$$\Delta \bar{G}_{Pb}^{exc} = - \left\{ \frac{0 + 0,111}{2} (-19,833 + 17,163) + \frac{0,111 + 0,25}{2} (-20,461 + 19,833) + \frac{0,25 + 0,428}{2} (-19,230 + 20,461) \right\} = -0,155$$

O que corresponde a $\gamma_{Pb} = 0,981$.

Finalmente a energia livre integral molar em excesso é dada por

$$G^{exc} = X_{Pb} \Delta \bar{G}_{Pb}^{exc} + X_{Mg} \Delta \bar{G}_{Mg}^{exc} = 0,7 \times (-0,155) + 0,3 \times (-20,461) \text{ kJ/mol}$$

64) Para as soluções líquidas Fe-Cu a 1823 K são dados (Referência Raoultiana) os valores da tabela que se segue:

Tabela: Valores em excesso, de energia livre de Gibbs, no sistema Fe-Cu (Hultgreen, 1973).

X_{Fe}	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	,70	0,80	0,90	1,0
γ_{Cu}	1,032	1,12	1,254	1,428	1,657	2,01	2,598	3,641	5,575	9,512
G^{exc} J/mol	3056	5233	6656	7409	7660	7409	6572	5149	2972	0

Pede-se calcular a variação de energia livre de formação para a solução de composições $X_{Fe} = 0,6$; bem como as atividades do Fe e do Cu nestas soluções.

Imediatamente, escreve-se:

$$G^{exc} = X_{Cu} \Delta \bar{G}_{Cu}^{exc} + X_{Fe} \Delta \bar{G}_{Fe}^{exc}$$

$$\Delta \bar{G}_{Cu}^{exc} = RT \ln \gamma_{Cu} = 2528,85 \text{ J/mol}$$

e daí,

$$\Delta \bar{G}_{Fe}^{exc} = \frac{G^{exc} - X_{Cu} \Delta \bar{G}_{Cu}^{exc}}{X_{Fe}} = \frac{7409 - 0,4 \times 8,31 \times 1873 \ln 2,01}{0,6} = 5291,48 \text{ J/mol}$$

resultando em:

$$\Delta \bar{G}_{Fe}^{exc} = RT \ln \gamma_{Fe} = 5291,48 \text{ J/mol}$$

$$\gamma_{Fe} = 1,418$$

$$a_{Fe} = \gamma_{Fe} X_{Fe} = 1,418 \times 0,6 = 0,851$$

$$\gamma_{Cu} = 2,01$$

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu} X_{Cu} = 2,01 \times 0,4 = 0,804$$

$$\Delta G = RT (X_A \ln a_A + X_B \ln X_B) = 8,31 \times 1823 (0,4 \ln 0,804 + 0,6 \ln 0,851)$$

$$\Delta G = -2792 \text{ J/mol}$$

65) Foram determinados os dados da tabela para as soluções líquidas Ag-Sn (Referência Raoultiana.):

Tabela: Coeficientes de atividade no sistema Ag-Sn, (Hultgreen, 1973)

	900 K			1250 K		
X_{Ag}	0,6	0,5	0,4	0,6	0,5	0,4
γ_{Ag}	0,683	0,674	0,703	1,079	1,04	0,941
γ_{Sn}	1,162	1,181(1,183)	1,141(1,143)	0,633	0,662	0,717

Utilizando a equação de Gibbs-Duhem, encontre o valor do coeficiente de atividade do Sn na solução líquida, $X_{Ag} = 0,4$, a 900 K. Estime os valores da função $d \ln \gamma_i / d T$ do Sn e Ag, para a solução de composição $X_{Ag} = 0,4$ e então os valores de entalpia parcial molar de dissolução destes.

Aplicando a equação de Gibbs-Duhem, com os valores dados para 900K, tem-se:

$$d \ln \gamma_{Sn} = - \frac{X_{Ag}}{X_{Sn}} d \ln \gamma_{Ag}$$

e, considerando o limite inferior de integração $X_{Ag} = 0,6$, $\gamma_{Sn} = 1,162$, vem:

$$\ln \gamma_{Sn} - \ln 1,162 = - \left\{ \frac{0,6/0,4 + 0,5/0,5}{2} \right\} (\ln 0,674 - \ln 0,683)$$

e

$\gamma_{Sn} = 1,181$ quando $X_{Ag} = 0,5$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Sn} - \ln 1,162 = & - \left\{ \frac{0,6/0,4 + 0,5/0,5}{2} \right\} (\ln 0,674 - \ln 0,683) \\ & - \left\{ \frac{0,5/0,5 + 0,4/0,6}{2} \right\} (\ln 0,703 - \ln 0,674) \end{aligned}$$

e

$\gamma_{Sn} = 1,141$ quando $X_{Ag} = 0,4$

Na tabela anterior, os valores entre parênteses são aqueles experimentais, a título de comparação.

Por outro lado, de acordo com a equação de Gibbs-Helmholtz,

$$\begin{aligned} \frac{d G_i^{exc}/T}{d T} &= - \Delta H_i / T^2 \\ \frac{d R \ln \gamma_i}{d T} &= - \Delta H_i / T^2 \\ \Delta H_i &= -R T^2 \frac{d \ln \gamma_i}{d T} \end{aligned}$$

o que permite inferir, para $X_{Ag} = 0,4$

$$\begin{aligned} \Delta H_{Ag} &= -R T^2 \frac{d \ln \gamma_{Ag}}{d T} \sim - 8,31 T^2 \frac{\Delta \ln \gamma_{Ag}}{\Delta T} = - 8,31 T^2 \frac{\ln 0,941 - \ln 0,703}{1250 - 900} \text{ J/mol} \\ \Delta H_{Sn} &= -R T^2 \frac{d \ln \gamma_{Sn}}{d T} \sim - 8,31 T^2 \frac{\Delta \ln \gamma_{Sn}}{\Delta T} = - 8,31 T^2 \frac{\ln 0,717 - \ln 1,141}{1250 - 900} \text{ J/mol} \end{aligned}$$

66) Ligas sólidas Al-Zn apresentam a seguinte relação a 653K: $RT \ln \gamma_{Zn} = 11110 X_{Al}^2 \text{ J/mol}$. Pede-se calcular a atividade do Al, a 653 K, em uma liga Al-Zn com $X_{Zn} = 0.4$ e analisar o comportamento físico-químico desta liga.

Se, a 653 K,

$$RT \ln \gamma_{Zn} = 11110 X_{Al}^2$$

Então, deve-se ter também que:

$$RT \ln \gamma_{Al} = 11110 X_{Zn}^2$$

Daí, para 653 K e $X_{Zn} = 0.4$, vem: $\gamma_{Zn} = 2,088$ e $\gamma_{Al} = 1,387$. Qualquer que seja a composição, tem-se: $\gamma_i > 1$, desvio positivo.

Espera-se que o desvio em relação à idealidade decresça com o aumento de temperatura; tal, para desvio positivo, implica em coeficiente de atividade decrescente com aumento de temperatura. Também que o desvio em relação à idealidade cresça com o aumento de pressão; tal, para desvio positivo, implica em coeficiente de atividade crescente com aumento de pressão; resulta em coeficiente de atividade crescente com aumento de pressão.

Daí, espera-se que:

$$\Delta H_i = -R T^2 \frac{d \ln \gamma_i}{d T} > 0$$

$$\Delta V_i = RT \frac{d \ln \gamma_i}{d P} > 0$$

a formação desta solução se dê endotermicamente e com aumento de volume em relação ao alumínio e zinco puros, e líquidos. Isto é se trata apenas de inferência, mais apropriado é dispor da relação experimental $\ln \gamma_i = f(T, P)$

67) Determinou-se, para ligas líquidas Sn-Bi a 330 °C, que $\Delta H = 420 X_{Sn} X_{Bi}$ J/mol. Como se deveria estimar o desvio destas ligas? Positivo ou negativo? Justifique. Esta solução deveria se formar com diminuição de volume? Justifique. Determine $\Delta \bar{H}_{Bi}$ na liga tal que $X_{Bi} = 0,37$.

Estima-se que o desvio deve ser positivo, pois os valores de variação de entalpia de formação são positivos, qualquer que seja a composição. Desta forma, a variação de volume de formação, a partir do estanho e bismuto puros e líquidos, também deve ser positiva.

Decorre naturalmente do método das tangentes que:

$$\Delta \bar{H}_{Bi} = \Delta H + (1 - X_{Bi}) \frac{d \Delta H}{d X_{Bi}}$$

$$\Delta \bar{H}_{Bi} = 420 X_{Sn} X_{Bi} + (1 - X_{Bi})(420 X_{Sn} - 420 X_{Bi}) = 420 X_{Sn}^2 \text{ j/mol}$$

Daí, para $X_{Bi} = 0,37$ vem $\Delta \bar{H}_{Bi} = 166,7$ J/mol

68) Medidas de pressão de vapor a 324°C, resultaram nos valores da tabela seguinte, de coeficiente de atividade do mercúrio (referência Raoultiana) em uma amalgama de mercúrio-estanho:

Tabela: Valores de coeficiente de atividade, nos amalgamas de estanho

X_{Hg}	0,2	0,3	0,4	0,5
γ_{Hg}	1,58	1,50	1,44	1,38
Ω	3546,698	4106,217	5206,318	6399,121

Assumindo que este sistema é de comportamento estritamente regular, calcule a energia livre integral de formação da solução com 30% atômico de Hg.

Se solução é regular então $G_{Hg}^{exc} = RT \ln \gamma_{Hg} = \Omega X_{Sn}^2$, onde Ω é constante. Os valores na última linha da tabela anterior foram calculados de acordo com esta definição e sugerem que esta não é uma representação adequada. Sugere-se então uma expressão do tipo

$$G_{Hg}^{exc} = RT \ln \gamma_{Hg} = \Omega_o (1 + b X_{Sn}) X_{Sn}^2$$

Então

$$G_{Hg}^{exc} = RT \ln \gamma_{Hg} = 10201 (1 - 0,8258 X_{Sn}) X_{Sn}^2 .$$

$$RT \ln \gamma_{Hg} = -8422 X_{Sn}^3 + 10201 X_{Sn}^2 \text{ J/mol}$$

Inserida na equação de Gibbs-Duhem vem:

$$RT d \ln \gamma_{Sn} = - \frac{X_{Hg}}{X_{Sn}} RT d \ln \gamma_{Hg} = - \frac{X_{Hg}}{X_{Sn}} (-3 \times 8422 X_{Sn}^2 + 2 \times 10201 X_{Sn}) d X_{Sn}$$

$$RT d \ln \gamma_{Sn} = X_{Hg} \{ -3 \times 8422 (1 - X_{Hg}) + 2 \times 10201 \} d X_{Hg}$$

$$RT d \ln \gamma_{Sn} = \{ -4864 X_{Hg} + 25267 X_{Hg}^2 \} d X_{Hg}$$

que integrada com o limite inferior $X_{Hg} = 0$, $X_{Sn} = 1$ e $\gamma_{Sn} = 1$ implica em:

$$RT \ln \gamma_{Sn} = -2432 X_{Hg}^2 + 8422 X_{Hg}^3 \text{ J/mol}$$

Finalmente, calcula-se energia livre integral molar em excesso como:

$$G^{exc} = X_{Hg} \bar{G}_{Hg}^{exc} + X_{Sn} \bar{G}_{Sn}^{exc} = X_{Hg} \{-8422 X_{Sn}^3 + 10201 X_{Sn}^2\} + X_{Sn} \{-2432 X_{Hg}^2 + 8422 X_{Hg}^3\}$$

69) Assuma que as soluções líquidas Fe-Cr possam ser consideradas ideais. Além do mais, considere que, para soluções sólidas, de composição $X_{Fe} = 0,1$, foram determinados (considerando Referência Raoultiana) $\gamma_{Fe} = 1,441$ e $\Delta \bar{H}_{Fe} = 18963 \text{ J/mol}$, a 1600K. Estime γ_{Fe} a 2000K, para soluções sólidas, de composição $X_{Fe} = 0,1$. Determine a composição da solução líquida, em equilíbrio com a solução sólida, mencionada no item anterior. Encontre a atividade do Cr na solução sólida a 2000K. A solução sólida pode ser considerada estritamente regular? Justifique.

$$\Delta H_{Fe}^{fusão} = 13814 \text{ J/mol}; T_{Fe}^{fusão} = 1536^\circ\text{C}; \Delta H_{Cr}^{fusão} = 16744 \text{ J/mol}; T_{Cr}^{fusão} = 1857^\circ\text{C}$$

Para o cálculo do coeficiente de atividade do ferro na solução sólida tal que $X_{Fe} = 0,1$ e a 2000K, conhecendo-se os valores $\gamma_{Fe} = 1,441$ e $\Delta \bar{H}_{Fe} = 18963 \text{ J/mol}$, a 1600 K se emprega a equação (derivada de Gibbs-Helmholtz)

$$\ln \gamma_i]_{T_2} - \ln \gamma_i]_{T_1} = \frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Então,

$$\ln \gamma_i]_{2000} - \ln \gamma_i]_{1600} = \frac{18963}{8,314} \left(\frac{1}{2000} - \frac{1}{1600} \right)$$

fornece, a 2000K, $\gamma_{Fe} = 1,083$ na solução sólida de composição $X_{Fe} = 0,1$. Se esta solução sólida está em equilíbrio com uma dada solução líquida ideal, então, escreve-se, como condição de equilíbrio de distribuição:

$$\begin{aligned} \mu_{Fe} &= \mu_{Fe}^{ol} + RT \ln X_{Fe}^l = \mu_{Fe}^{os} + RT \ln a_{Fe}^s \\ \mu_{Cr} &= \mu_{Cr}^{ol} + RT \ln X_{Cr}^l = \mu_{Cr}^{os} + RT \ln a_{Cr}^s \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{Fe}^{ol} - \mu_{Fe}^{os} &= RT \ln a_{Fe}^s - RT \ln X_{Fe}^l \\ \mu_{Cr}^{ol} - \mu_{Cr}^{os} &= RT \ln a_{Cr}^s - RT \ln X_{Cr}^l \end{aligned}$$

$$\mu_{Fe}^{ol} - \mu_{Fe}^{os} = \Delta \bar{H}_{Fe} \left(1 - \frac{T}{T_{Fe}^{fusão}} \right) = RT \ln a_{Fe}^s - RT \ln X_{Fe}^l$$

$$\mu_{Cr}^{ol} - \mu_{Cr}^{os} = \Delta \bar{H}_{Cr} \left(1 - \frac{T}{T_{Cr}^{fusão}} \right) = RT \ln a_{Cr}^s - RT \ln X_{Cr}^l$$

e, para 2000K e composições citadas,

$$13814 \left(1 - \frac{2000}{1809}\right) = 8,314 \times 2000 (\ln a_{Fe}^S - \ln X_{Fe}^L)$$

$$16774 \left(1 - \frac{2000}{2130}\right) = 8,314 \times 2000 (\ln a_{Cr}^S - RT \ln X_{Cr}^L)$$

Como se tem $a_{Fe}^S = \gamma_{Fe}^S X_{Fe}^S = 1,083 \times 0,1 = 0,108$ vem $X_{Fe}^L = 0,118$. Daí, $X_{Cr}^L = 0,882$ e $a_{Cr}^S = 0,938$.

Sendo $a_{Cr}^S = \gamma_{Cr}^S X_{Cr}^S = \gamma_{Cr}^S \times 0,9$ resulta $\gamma_{Cr}^S = 1,042$. Os valores de função de Darken podem, desta forma, ser estimados para a solução sólida,

$$\Omega_{Fe} = \frac{RT \ln \gamma_{Fe}^S}{X_{Cr}^2} = 1637 \text{ J/mol}$$

$$\Omega_{Cr} = \frac{RT \ln \gamma_{Cr}^S}{X_{Fe}^2} = 68441 \text{ J/mol}$$

e como não são iguais, a solução sólida não poderia ser tomada como estritamente regular.

70) Admita que latões líquidos possam ser considerados soluções regulares, e que seja válida a relação $RT \ln \gamma_{Zn} = -20930 X_{Cu}^2 \text{ J/mol}$. Para qual estado de referência esta expressão se aplica? Para o **cobre**, encontre as variações de energia livre de Gibbs, de entalpia e entropia de dissolução em uma solução tal que $X_{Cu} = 0,01$, a 1400K.

Note-se que, quando a fração molar de zinco na solução líquida se aproxima da unidade, a solução se torna, na prática, zinco puro e líquido. Neste extremo de composição, $X_{Cu} = 0$ e $X_{Zn} = 1$, se obtém $\gamma_{Zn} = 1$ e, logo $a_{Zn} = \gamma_{Zn} X_{Zn} = 1$. Portanto o estado de referência, para o qual a atividade é unitária, corresponde a zinco puro e líquido, referência Raoultiana.

Como se trata de solução regular, com expressão para cálculo de coeficiente de atividade do tipo $RT \ln \gamma_i = \Omega (1 - X_i)^2$, se obtém, por simetria (ou através da equação de Gibbs-Duhem, se requerido),

$$RT \ln \gamma_{Cu} = -20930 X_{Zn}^2 \text{ J/mol}$$

A variação de energia livre de Gibbs de dissolução do cobre na solução líquida é dada por,

$$\mu_{Cu}(\text{solução líquida}) - \mu_{Cu}(\text{puro e líquido}) = RT \ln a_{Cu} = RT \ln \gamma_{Cu} + RT \ln X_{Cu}$$

$$\Delta \bar{G}_{Cu} = RT \ln \gamma_{Cu} + RT \ln X_{Cu} = -20930 X_{Zn}^2 + RT \ln X_{Cu}$$

Como se trata de solução regular, a variação de entalpia de dissolução do cobre na solução líquida é igual à variação de energia livre de dissolução de cobre, em excesso, isto é,

$$\Delta \bar{H}_{Cu} = \Delta \bar{G}_{Cu}^{exc} = RT \ln \gamma_{Cu} = -20930 X_{Zn}^2$$

Finalmente, a solução é regular e, por consequência, a entropia em excesso é nula; portanto a variação de entropia de dissolução do cobre é a mesma que seria observada se a solução fosse ideal,

$$\Delta \bar{S}_{Cu} = -R \ln X_{Cu}$$

Com estas expressões em mente, considerando $X_{Cu} = 0,01$ e 1400 K, vem:

$$\Delta \bar{G}_{Cu} = -20930 X_{Zn}^2 + RT \ln X_{Cu} = -74138 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu} = -20930 X_{Zn}^2 = -20511 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \bar{S}_{Cu} = -R \ln X_{Cu} = 38,30 \text{ J/K.mol}$$

71) Para as soluções sólidas Au-Ag, à 800K, são válidas as seguintes expressões:

$$\mu_{Ag}^{exc} = -(19046 - 6698 X_{Au}) X_{Au}^2 \text{ J/mol}$$

$$\mu_{Au}^{exc} = -(15698 - 6698 X_{Au}) X_{Ag}^2 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_R = -(20302 - 3349 X_{Au}) X_{Au} X_{Ag} \text{ J/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag} = -(23651 - 6698 X_{Au}) X_{Au}^2 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_{Au} = -(20302 - 6698 X_{Au}) X_{Ag}^2 \text{ J/mol}$$

Traçar as curvas de atividade considerando as referências Raoultiana; Henryana, "1% em peso" ; 1 ppm e Estado físico diverso . Traçar as curvas de variação de entalpia de formação e variação de energia livre de formação com ambos os metais em Referência Raoultiana e Estado físico diverso(líquido)

Considerem-se os dados:

$$M_{Ag} = 108 \text{ g/mol} \quad e \quad M_{Au} = 197 \text{ g/mol}; \quad \Delta H_{Au}^{fusão} = 12767 \text{ J/mol} \quad e$$

$$T_{Au}^{fusão} = 1336K; \quad \Delta H_{Ag}^{fusão} = 11093 \text{ J/mol} \quad e \quad T_{Ag}^{fusão} = 1233K$$

A menos de informação em contrário, os valores em excesso são determinados partir da referência Raoultiana. É o caso deste exemplo, de modo que, para Au e Ag puros e sólidos, à pressão e temperatura de estudo.

$$\mu_{Ag}^{exc} = RT \ln \gamma_{Ag} = -(19046 - 6698 X_{Au}) X_{Au}^2 \text{ J/mol}$$

$$\ln \gamma_{Ag} = -\frac{(19046-6698 X_{Au})}{RT} X_{Au}^2 = (-2,862 + 1,006 X_{Au}) X_{Au}^2$$

$$\mu_{Au}^{exc} = RT \ln \gamma_{Au} = -(15698 - 6698 X_{Au}) X_{Ag}^2$$

$$\ln \gamma_{Au} = -\frac{(15698-6698 X_{Au})}{RT} X_{Ag}^2 = (-2,359 + 1,006 X_{Au}) X_{Ag}^2$$

$$\ln a_{Ag} = \ln \gamma_{Ag} + \ln X_{Ag} = (-2,862 + 1,006 X_{Au}) X_{Au}^2 + \ln X_{Ag}$$

$$\ln a_{Au} = \ln \gamma_{Au} + \ln X_{Au} = (-2,359 + 1,006 X_{Au}) X_{Ag}^2 + \ln X_{Au}$$

Considerando que

$$\Delta G = RT(X_{Au} \ln a_{Au} + X_{Ag} \ln a_{Ag})$$

$$\Delta G = RT\{X_{Au} [(-2,359 + 1,006 X_{Au}) X_{Ag}^2 + \ln X_{Au}] + X_{Ag} [(-2,862 + 1,006 X_{Au}) X_{Au}^2 + \ln X_{Ag}]\}$$

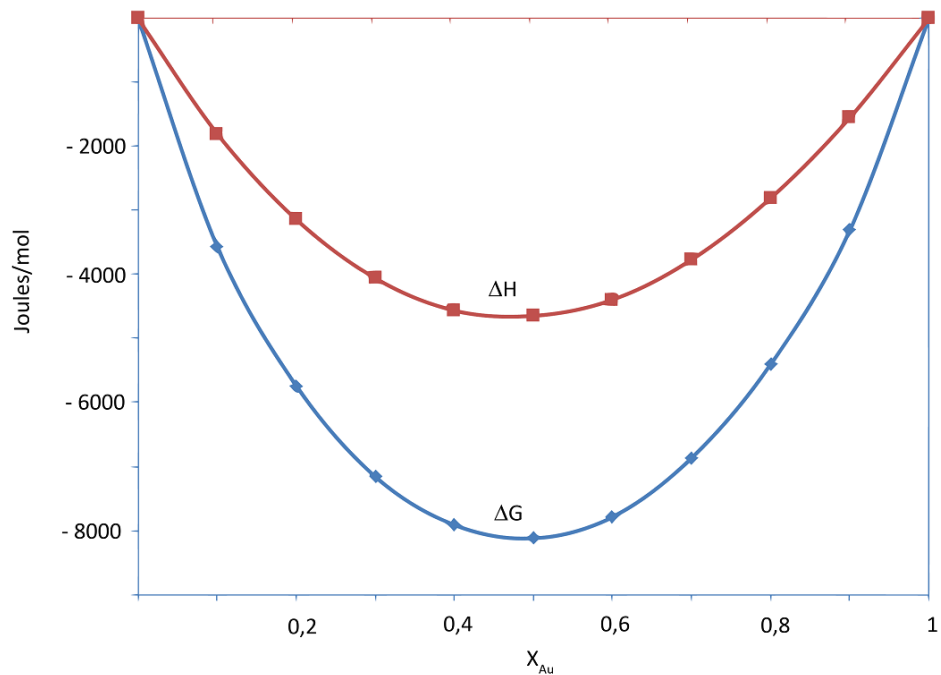
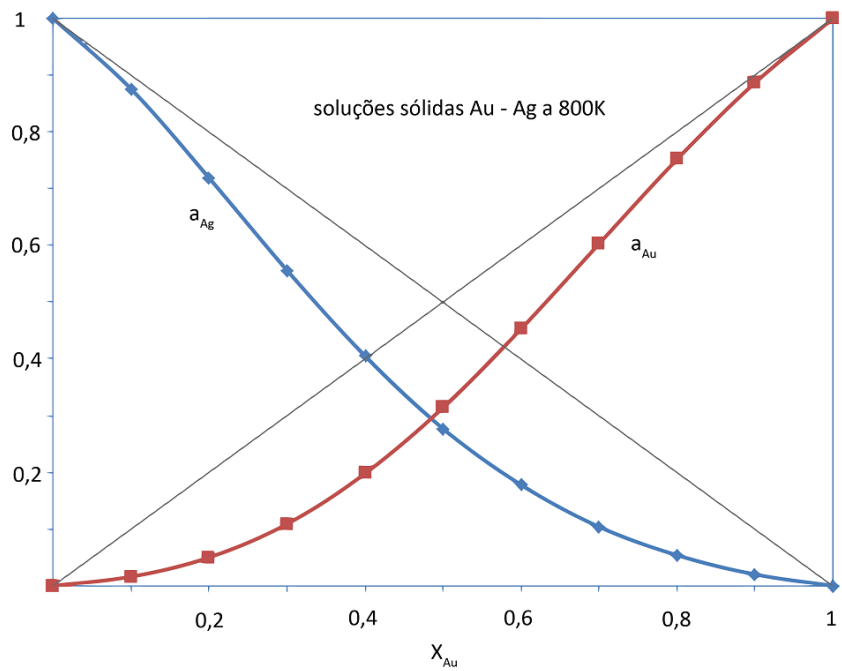
E

$$\Delta H_R = -(20302 - 3349 X_{Au}) X_{Au} X_{Ag}$$

se pode construir a tabela e as figuras seguintes.

Grandezas termodinâmicas(J/mol), sistema sólido Au-Ag a 800K, Ref. Raoultiana (Hultgreen, 1973)

X_{Au}	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
X_{Ag}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
γ_{Ag}	1,000	0,974	0,899	0,794	0,675	0,554	0,444	0,347	0,268	0,205	0,156
a_{Ag}	1,000	0,876	0,719	0,556	0,405	0,277	0,178	0,104	0,054	0,020	0,000
γ_{Au}	0,095	0,160	0,251	0,365	0,494	0,629	0,755	0,862	0,940	0,986	1,000
a_{Au}	0,000	0,016	0,050	0,109	0,198	0,314	0,453	0,603	0,752	0,887	1,000
ΔG	0	-3558	-5735	-7158	-7912	-8121	-7786	-6865	-5400	-3307	0
ΔH	0	-1800	-3140	-4060	-4563	-4646	-4395	-3767	-2805	-1549	0



Como já exposto, para a Referência Henryana (ou “solução infinitamente diluída”) se define um novo estado de referência (escala de atividade) tal que $a_i^H \rightarrow X_i$, quando $X_i \rightarrow 0$. Como o valor de potencial químico não muda pela simples mudança de escala de atividade, se deve ter

$$\mu_i = \mu_i^{os} + RT \ln a_i = \mu_i^{oH} + RT \ln a_i^H$$

expressão válida para todas as concentrações, o que permite escrever,

$$\begin{aligned} \mu_i^{oH} - \mu_i^{os} &= RT \ln a_i - RT \ln a_i^H \\ \mu_i^{oH} - \mu_i^{os} &= RT \ln \frac{a_i}{a_i^H} = RT \ln \frac{\gamma_i X_i}{\gamma_i^H X_i} = RT \ln \frac{\gamma_i}{\gamma_i^H} = RT \ln \gamma_i^o \end{aligned}$$

Valores particulares dos coeficientes Henryanos de atividade, isto é seus valores limites em soluções diluídas, para o ouro e prata podem ser obtidos das expressões

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Ag} &= (-2,862 + 1,006 X_{Au}) X_{Au}^2 \dots \\ \ln \gamma_{Au} &= (-2,359 + 1,006 X_{Au}) X_{Ag}^2 \end{aligned}$$

Desta forma,

$$\gamma_{Au}^o = \lim_{X_{Au} \rightarrow 0} \gamma_{Au} = 0,095$$

$$\gamma_{Ag}^o = \lim_{X_{Ag} \rightarrow 0} \gamma_{Ag} = 0,156$$

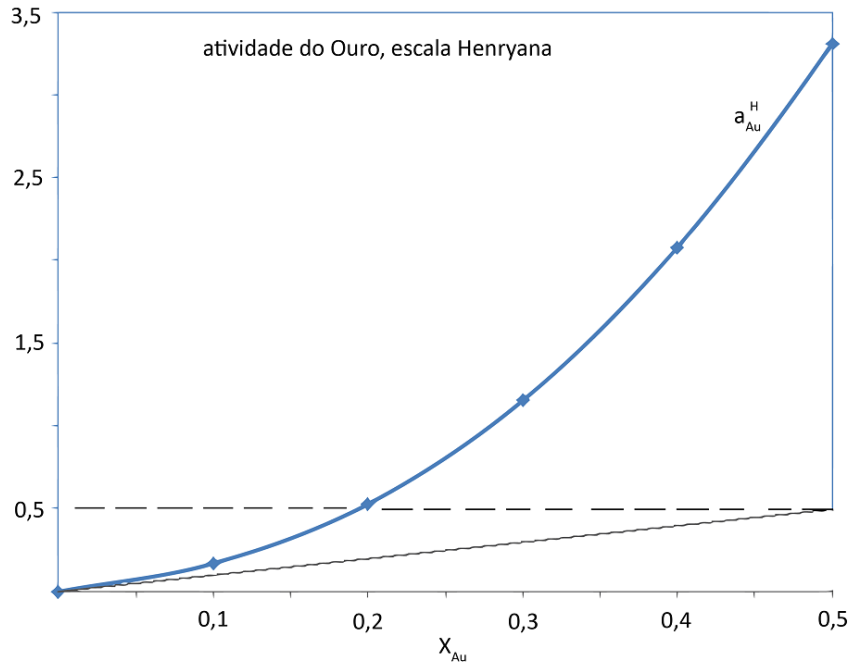
Os valores de atividade e coeficientes de atividade relativos às referências Raoultiana e Henryana estão ligados através das expressões:

$$\begin{aligned} a_i^H &= \frac{a_i}{\gamma_i^o} \\ \gamma_i^H &= \frac{\gamma_i}{\gamma_i^o} \end{aligned}$$

A tabela e a figura seguintes apresentam os resultados finais. Note-se que os valores de atividade e fração molar só se aproximam em soluções diluídas, onde reside a vantagem de se utilizar esta escala.

Tabela: Valores de propriedades termodinâmicas, sistema Au-Ag sólido, referência Henryana.

X_{Ag}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
γ_{Ag}^H	6,410	6,244	5,763	5,090	4,327	3,551	2,846	2,224	1,718	1,314	1,000
a_{Ag}^H	6,410	5,615	4,609	3,563	2,596	1,776	1,138	0,667	0,344	0,131	0,000
γ_{Au}^H	1,000	1,684	2,642	3,842	5,200	6,621	7,947	9,074	9,895	10,379	10,526
a_{Au}^H	0,000	0,168	0,528	1,153	2,080	3,311	4,768	6,352	7,916	9,341	10,526



A escala de atividade correspondente à Referência "1% em peso" (em algumas literaturas também denominada Henryana) é definida de modo que a atividade se confunde com a porcentagem em peso, em soluções diluídas, isto é $h_i \rightarrow \%i$, quando $\%i \rightarrow 0$.

Como já foi exposto, dada à imutabilidade do potencial químico a despeito da referência, se pode escrever

$$\mu_i = \mu_i^{os} + RT \ln a_i = \mu_i^{o\%} + RT \ln h_i$$

$$\mu_i^{o\%} - \mu_i^{os} = RT \ln \frac{a_i}{h_i} = RT \ln \frac{\gamma_i X_i}{f_i \%i} = RT \ln \frac{\gamma_i^o M_j}{100 M_i}$$

Aplicando esta expressão ao par Au-Ag, obtém-se:

$$\mu_{Ag}^{o\%} = \mu_{Ag}^{os} + RT \ln \frac{0,156 \times 197}{100 \times 108} = \mu_{Ag}^{os} - 39006 \text{ J/mol}$$

$$\mu_{Au}^{o\%} = \mu_{Au}^{os} + RT \ln \frac{0,095 \times 108}{100 \times 197} = \mu_{Au}^{os} - 50306 \text{ J/mol}$$

sendo que, ainda,

$$h_{Au} = a_{Au} \frac{100 M_{Au}}{\gamma_{Au}^o M_{Ag}} = 1920 a_{Au}$$

$$h_{Ag} = a_{Ag} \frac{100 M_{Ag}}{\gamma_{Ag}^o M_{Au}} = 351,425 a_{Ag}$$

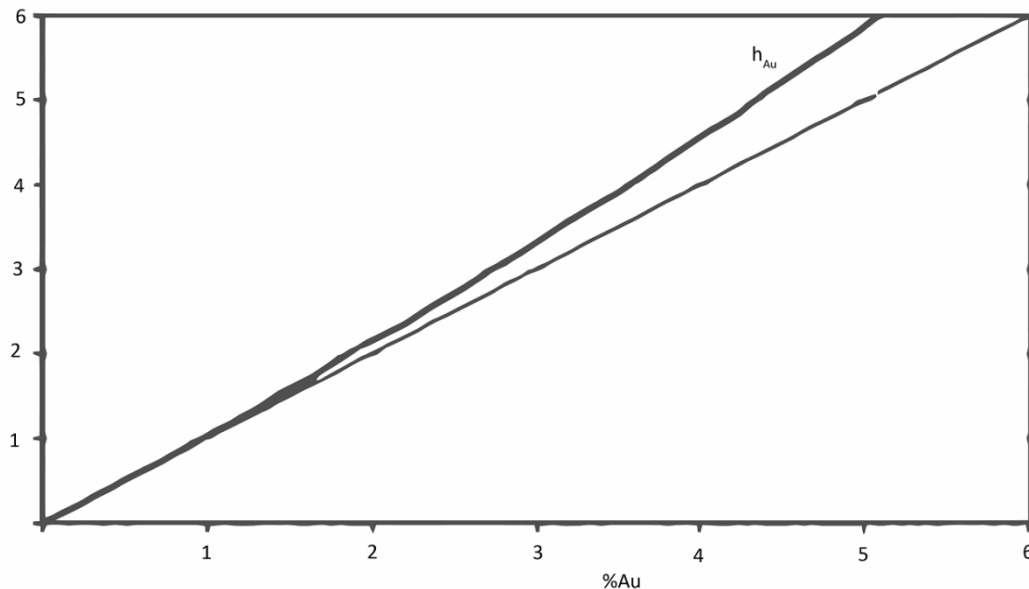
Os resultados destas transformações são apresentados na tabela e figura que se seguem.

Tabela : Valores de propriedades termodinâmicas, sistema sólido Au-Ag, referência 1% em peso

X_{Ag}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
H_{Ag}	351,4	307,8	252,6	195,3	142,3	97,3	62,5	36,5	18,9	7,0	0,00
$\%Ag$	100,0	83,1	68,6	56,1	45,1	35,4	26,7	19,0	12,0	5,7	0,00
X_{Au}	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

h_{Au}	0,000	30,7	96,0	209,2	380,1	602,8	869,7	1157,7	1443,8	1703,0	1920,0
%Au	0,00	16,8	31,3	43,8	54,8	64,5	73,2	80,9	87,9	94,2	100,00

Observe-se, nesta tabela, que os valores de atividade de um dado soluto atingem valores cada vez maiores quando a concentração do mesmo cresce. Embora este exemplo reforce a facilidade com a qual dados de uma referência podem ser relacionados a outras referências, a utilidade da escala 1% em peso se resume à faixa de soluções diluídas, principalmente porque, nesta faixa, se pode escrever $h_i = f_i \% i = \%i$.



A utilidade maior da Referência *ppm* também reside na faixa de soluções diluídas. Nesta referência se escreve que atividade se torna igual à concentração medida em *ppm*, em soluções suficientemente diluídas; isto é, $a_i''' \rightarrow ppm \text{ de } i$ quando $ppm \text{ de } i \rightarrow zero$, ainda que para uma solução de composição qualquer $a_i''' = f_i''' ppm \text{ de } i$. Então, como antes, os potenciais de referência se relacionam a partir de

$$\mu_i = \mu_i^{os} + RT \ln a_i = \mu_i^{o'''} + RT \ln a_i'''$$

$$\mu_i^{o'''} - \mu_i^{os} = RT \ln \frac{a_i}{a_i'''} = RT \ln \frac{\gamma_i X_i}{f_i''' ppm i} = RT \ln \frac{\gamma_i^o M_j}{10^6 M_i}$$

o que fornece

$$a_i''' = a_i \frac{10^6 M_i}{\gamma_i^o M_j}$$

Então, neste caso,

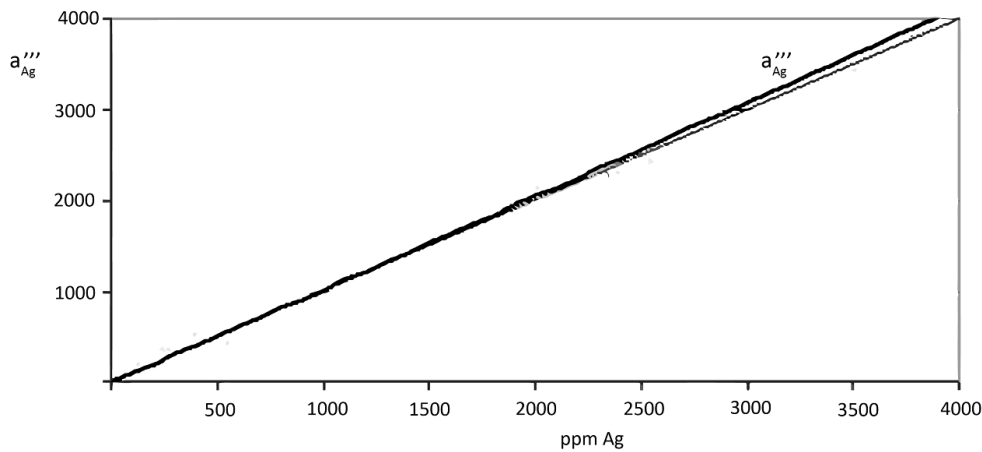
$$a_{Ag}''' = a_{Ag} \frac{10^6 M_{Ag}}{\gamma_{Ag}^o M_{Au}} = a_{Ag} \frac{10^6 \cdot 108}{0,156 \times 197} = 3,515 \times 10^6 a_{Ag}$$

$$a_{Au}''' = a_{Au} \frac{10^6 M_{Au}}{\gamma_{Au}^o M_{Ag}} = a_{Au} \frac{10^6 \cdot 197}{0,095 \times 108} = 19,201 \times 10^6 a_{Au}$$

Os resultados da aplicação destas expressões estão apresentados na tabela que se segue e uma curva de atividade na faixa de soluções diluídas na figura seguinte.

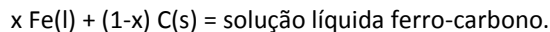
Tabela: Valores de propriedades termodinâmicas, solução Au-Ag a 800 K, referência ppm

X_{Ag}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
$a'''_{Ag} \times 10^{-6}$	3,51	3,07	2,52	1,95	1,42	0,97	0,62	0,36	0,19	0,07	0,000
X_{Au}	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$a'''_{Au} \times 10^{-6}$	0,00	0,30	0,96	2,09	3,80	6,02	8,69	11,57	14,43	17,03	19,20



A referência denominada Estado Físico Diverso é escolhida usualmente em duas ocasiões.

Porque se escolhe como estado de referência aquele correspondente ao estado físico mais estável na temperatura e pressão de estudo. Por exemplo, ligas líquidas ferro-carbono são de importância evidente em Metalurgia; ferro puro e líquido e carbono puro sólido são referências usuais desde que estes são os estados mais estáveis acima de 1536°C. Como consequência, em laboratório, o processo de formação de soluções líquidas ferro carbono pode ser descrito como:



Pode ser necessário comparar valores de variação de energia livre de formação de várias soluções, a partir de uma base de referência única.

Independente do possível motivo, neste caso Estado Físico Diverso quer dizer Ag e Au, puros e líquidos. Deste modo, vem:

$$\mu_i = \mu_i^{os} + RT \ln a_i^S = \mu_i^{OL} + RT \ln a_i^L$$

$$\mu_i^{OL} - \mu_i^{os} = RT \ln \frac{a_i^S}{a_i^L} = RT \ln \frac{\gamma_i^S X_i}{\gamma_i^L X_i} = RT \ln \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^L}$$

o que fornece, como aproximação,

$$\mu_i^{OL} - \mu_i^{os} = \Delta H_i^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_i^{fusão}} \right) = RT \ln \frac{a_i^S}{a_i^L} = RT \ln \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^L}$$

$$RT \ln \frac{a_i^L}{a_i^S} = -\Delta H_i^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_i^{fusão}} \right)$$

Logo, para a prata e ouro se tem:

$$\ln a_{Ag}^L = \ln a_{Ag}^S - 0,586$$

e

$$\ln a_{Au}^L = \ln a_{Au}^S - 0,760$$

ΔG_L e ΔH_L podem ser obtidos por simples manipulação, como se segue:

$$\Delta G_L = X_{Ag}(\mu_{Ag} - \mu_{Ag}^{oL}) + X_{Au}(\mu_{Au} - \mu_{Au}^{oL})$$

$$\Delta G_L = X_{Ag}(\mu_{Ag} - \mu_{Ag}^{oS}) + X_{Au}(\mu_{Au} - \mu_{Au}^{oS}) - \{X_{Ag}(\mu_{Ag}^{oL} - \mu_{Ag}^{oS}) + X_{Au}(\mu_{Au}^{oL} - \mu_{Au}^{oS})\}$$

$$\Delta G_L = \Delta G_S - \{X_{Ag}(\mu_{Ag}^{oL} - \mu_{Ag}^{oS}) + X_{Au}(\mu_{Au}^{oL} - \mu_{Au}^{oS})\}$$

$$\Delta G_L = \Delta G_S - \{X_{Ag} \Delta H_{Ag}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Ag}^{fusão}}\right) + X_{Au} \Delta H_{Au}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Au}^{fusão}}\right)\}$$

$$\Delta G_L = \Delta G_S - 3896 X_{Ag} - 5124 X_{Au} \text{ J/mol}$$

De modo análogo,

$$\Delta H_L = X_{Ag}(\bar{H}_{Ag} - H_{Ag}^{oL}) + X_{Au}(\bar{H}_{Au} - H_{Au}^{oL})$$

se transforma em

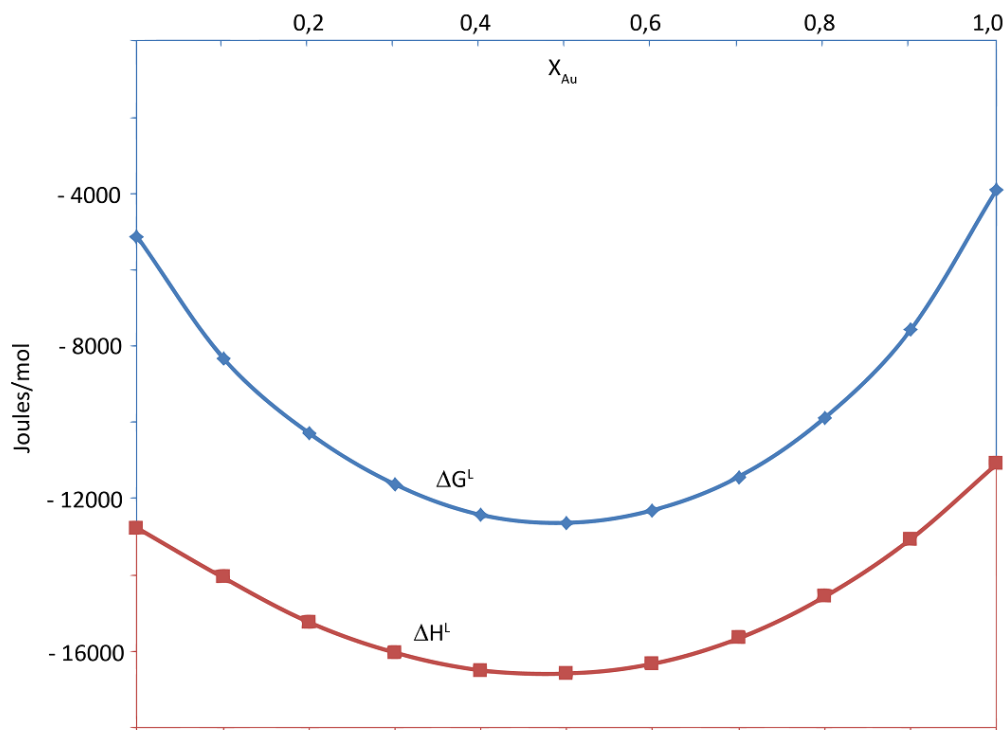
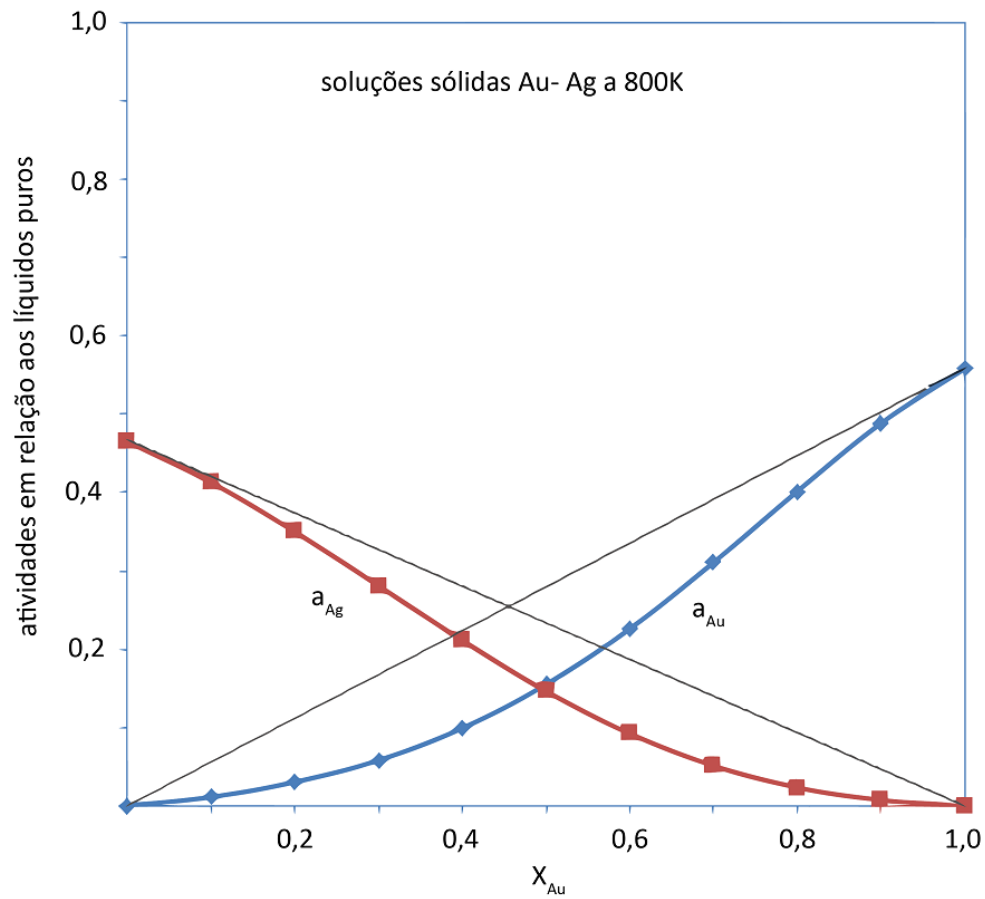
$$\Delta H_L = \Delta H_S - X_{Ag} \Delta H_{Ag}^{fusão} - X_{Au} \Delta H_{Au}^{fusão}$$

$$\Delta H_L = \Delta H_S - 11093 X_{Ag} - 12767 X_{Au} \text{ J/mol}$$

Os valores assim computados estão na tabela e nas figuras seguintes:

Tabela: Valores de propriedades termodinâmicas das soluções sólidas Ag-Au a 800 K, referência Ag e Au puros e líquidos.

X_{Ag}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
a_{Ag}^L	0,559	0,489	0,402	0,311	0,226	0,155	0,099	0,058	0,030	0,011	0,000
X_{Au}	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
a_{Au}^L	0,000	0,007	0,023	0,051	0,092	0,146	0,211	0,281	0,350	0,413	0,465
ΔG_L	-3897	-7577	-9879	-11424	-12298	-12629	-12420	-11620	-10277	-8309	-5124
ΔH_L	-11093	-13060	-14567	-15656	-16325	-16577	-16493	-16032	-15237	-14065	-12767



72: O fator de compressibilidade, definido como a razão entre o volume molar real de um gás e o volume molar se o comportamento fosse ideal, $Z = \bar{V}^{real} / \bar{V}$, é comumente utilizado para expressar o desvio do mesmo em relação à idealidade. Mostre que a fugacidade de gases pode ser encontrada através da expressão

$$\ln \frac{f}{P} = - \int_0^P \frac{1-Z}{P} dP$$

Por definição de fugacidade se pode escrever que

$$RT d \ln f = \bar{V}^{real} dP$$

Expressão que pode ser transformada em

$$RT d \ln f - RT d \ln P = \bar{V}^{real} dP - RT d \ln P$$

$$RT d \ln \frac{f}{P} = Z \bar{V} dP - RT d \ln P$$

$$d \ln \frac{f}{P} = Z \frac{\bar{V}}{RT} dP - d \ln P$$

$$d \ln \frac{f}{P} = Z \frac{dP}{P} - \frac{dP}{P} = -\frac{(1-Z)}{P} dP$$

Esta relação é útil porque valores experimentais de coeficiente de compressibilidade foram determinados para vários gases reais, em função das variáveis

$$\text{Pressão Reduzida : } \frac{P}{P_c} \text{ e Temperatura Reduzida : } \frac{T}{T_c}$$

onde P_c e T_c representam a pressão crítica e a temperatura crítica do gás. De acordo com o princípio dos estados correspondentes um conjunto único de curvas se aplica para todo e qualquer gás, ver Figura seguinte, que reúne dados experimentais para um conjunto de hidrocarbonetos.

Os valores de Z podem também serem obtidos a partir de equações de estado dos gases. Várias equações foram propostas para descrever o comportamento de gases reais, entre elas a de Redlich-Kwong:

$$\left\{ P + \frac{a}{T^{0,5} V (V + b)} \right\} (V - b) = RT$$

Onde a e b são constantes características de cada gás, calculadas como

$$a = \frac{0,42748 R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad b = \frac{0,0866 R T_c}{P_c}$$

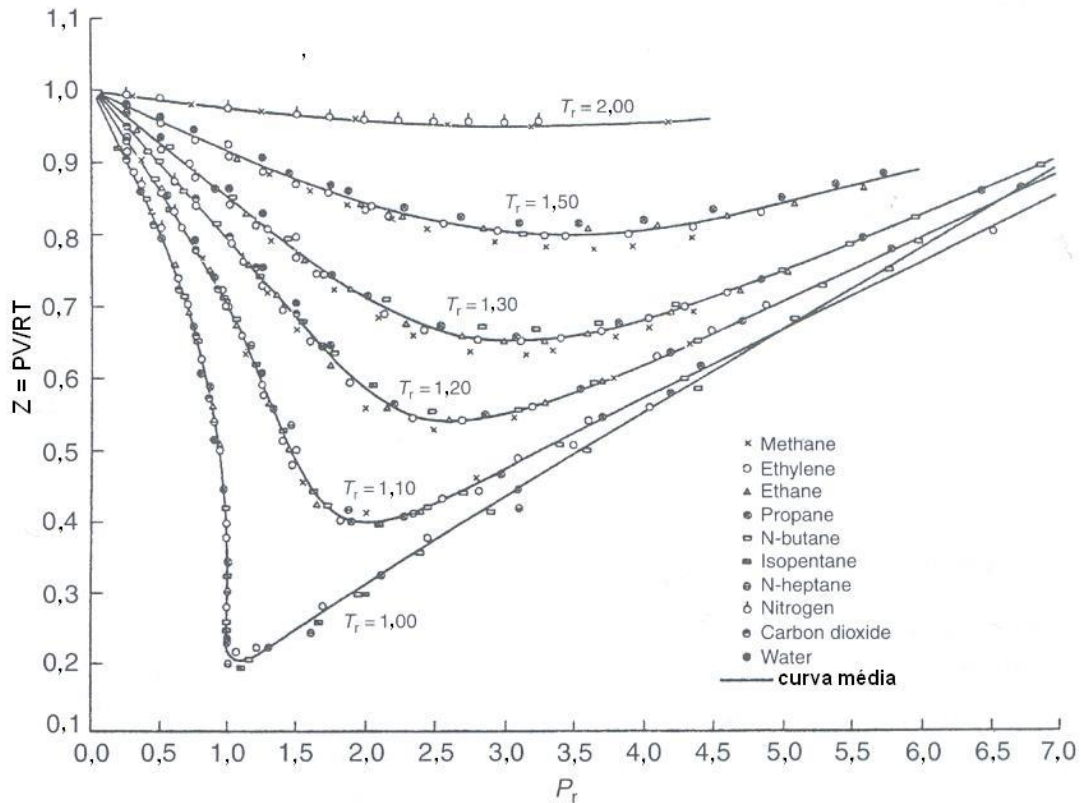


Figura : valores experimentais de coeficiente de compressibilidade em função de temperatura e pressão reduzidas.

Então o fator de compressibilidade pode ser inferido a partir dos valores das constantes críticas e pelas equações anteriores. Para efeito de cálculo a Tabela seguinte apresenta alguns valores de variáveis críticas, para alguns gases de interesse em Metalurgia.

Tabela: valores de Pressão Crítica(MPa) e Temperatura Crítica (K) de alguns gases

gás	P_c	T_c	Gás	P_c	T_c
C2H2	6,14	308,3	NH3	4,39	405,5
Ar	4,86	150,7	CO2	7,38	304,4
CO	35	133,1	Cl2	0,814	417
He	0,229	5,19	HCl	8,26	324,5
H2	1,3	33,2	CH4	4,60	190,6
N2	3,40	126,2	O2	5,08	154,7
SO2	7,89	430,6	H2O	22,12	647,3
F2	5,215	144,3	S	20,7	1314
NO	6,483	180	NO2	10,13	430,8
N2O	7,263	309,5			

73: Estime o fator de compressibilidade para o Oxigênio, a 10,16 MPa e 170,7 K.

Os valores de pressão crítica e temperatura crítica do oxigênio são, respectivamente, 5,08 MPA e 154,7 K. Logo os valores de variáveis reduzidas são $P_r = 2$ e $T_r = 1,1$. De acordo com a Figura anterior o fator de compressibilidade deve ser em torno de 0,4.

De fato, para estas condições se calculam

$$a = \frac{0,42748 R^2 T_c^{2,5}}{P_c} = \frac{0,42748 \times \{0,082 \left(\frac{\text{atm}}{\text{L}} \cdot \text{K}\right)\}^2 \times \{154,7 \text{ (K)}\}^{2,5}}{50,148 \text{ (atm)}} = 17,061$$

$$b = \frac{0,0866 R T_c}{P_c} = \frac{0,0866 \times 0,082 \left(\frac{\text{atm}}{\text{L}} \cdot \text{K}\right) \times 154,7 \text{ (K)}}{50,148 \text{ (atm)}} = 0,0219$$

E daí, resolvida a equação

$$\left\{ P + \frac{a}{T^{0,5} V (V + b)} \right\} (V - b) = RT$$

$$\left\{ 100,296 + \frac{17,061}{170,7^{0,5} V (V + 0,0219)} \right\} (V - 0,0219) = 0,082 \times 170,7$$

Resulta que $V = 0,06075$ L/mol, e

$$Z = \frac{P \bar{V}}{RT} = \frac{100,296 \times 0,06075}{0,082 \times 170,7} = 0,435$$

Este procedimento pode ser repetido para gerar a curva Z (coeficiente de compressibilidade) versus P (pressão) e, por integração, o valor correspondente de fugacidade

74: Estime a fugacidade do oxigênio a 100 atm e 201K.

Para esta temperatura se tem $T_r = \frac{201}{154,7} \sim 1,3$. A curva Z versus P_r para esta temperatura reduzida está inclusa na figura e permite inferir os valores da tabela seguinte

Tabela: Coeficiente de compressibilidade do Oxigênio a 201K

P_r	0	1,00	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	5,00	6,00	7
Z	1	0,848	0,708	0,663	0,647	0,655	0,677	0,747	0,829	0,907
P(atm)	0	50,55	100,40	125,32	150,95	175,87	200,79	250,64	301,19	351,04

Até um valor de pressão da ordem de 100 atm existe uma relação praticamente linear, do tipo, $Z = -0,146 P_r + 1 = -2,91 \times 10^{-3} P + 1$

Daí se tem

$$\ln \frac{f}{P} = - \int_0^P \frac{1-Z}{P} dP = \int_0^P \frac{2,91 \times 10^{-3} P}{P} dP = 2,91 \times 10^{-3} P$$

A figura seguinte apresenta curvas que mostram a relação entre a fugacidade de gases reais e as variáveis reduzidas:

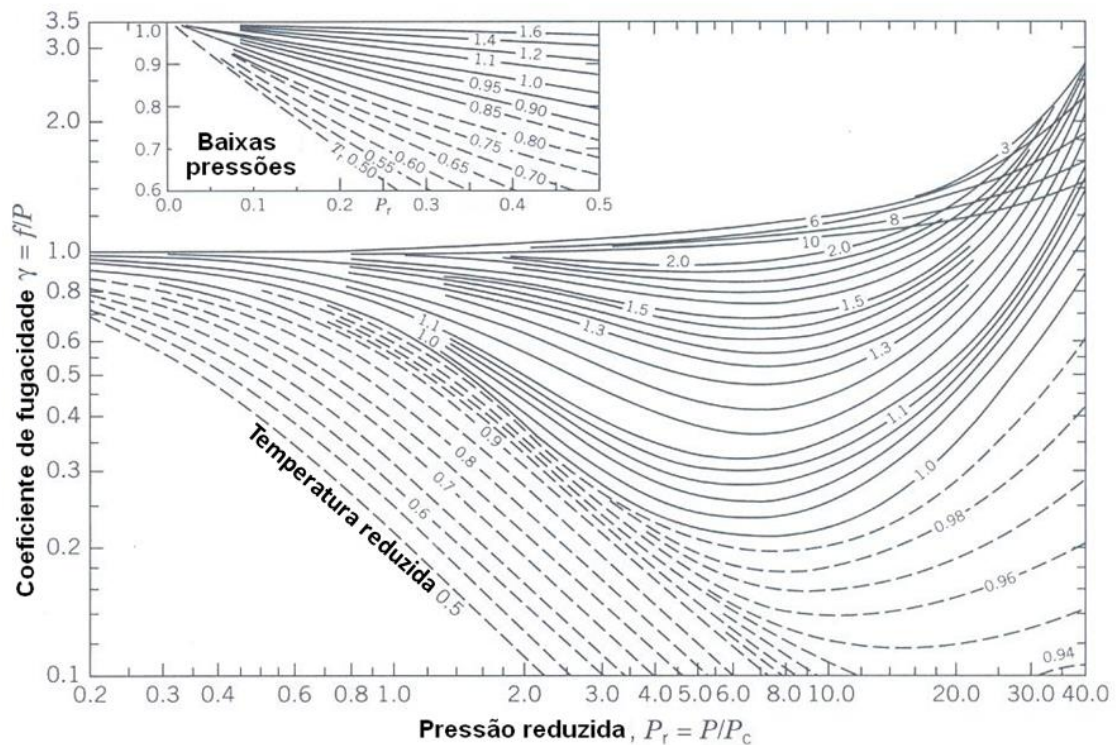


Figura: Coeficiente de fugacidade em função das variáveis temperatura e pressão reduzidas.

Desta forma a fugacidade de um gás pode ser facilmente estimada. Para misturas de gases reais se propõe aplicar a fórmula de Lewis e Randall, segundo a qual, numa mistura de gases

$$f_i = X_i f_i^*$$

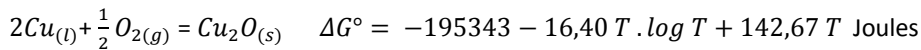
onde X_i e f_i^* representam a fração molar e a fugacidade do gás, na mesma temperatura e se estivesse submetido à pressão total dos gases.

Capítulo 05 - Equilíbrio Químico

Soluções aos exercícios deste capítulo envolvem, em geral, o emprego de valores de Energia Livre Padrão, ΔG° , e de Parâmetros de Interação. Uma lista simplificada destes valores segue em anexo.

1)- Ar a 1,3 atm é soprado sobre um líquido Cu-Au rico em cobre a 1500K. Se só o cobre é oxidado, formando Cu_2O puro e sólido, qual a menor concentração de Cu que pode ser atingida? Considere γ_{Cu}^o (a 1550 K) = 0,155 ΔH_{Cu}^∞ (entalpia de dissolução, à diluição infinita) = -15593 J/mol

Assumindo que o produto de reação seja Cu_2O puro e sólido se pode escrever para a reação,



de forma que a 1500 K, e desde que $a_{Cu_2O} = 1$ se tem:

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 118,25 = \frac{a_{Cu_2O}}{a_{Cu}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}} = \frac{1}{a_{Cu}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

Desde que a pressão parcial de oxigênio pode ser avaliada como:

$$P_{O_2} = X_{O_2} \cdot P_T = 0,21 \times 1,3 = 0,273 \text{ atm}$$

resulta, para a atividade do cobre

$$a_{Cu} = 0,127$$

Para o sistema Au-Cu, a 1550k, tomando como referência Au e Cu puros e líquidos, se sabe que:

X_{Cu}	a_{Cu}^{1550K}	$\Delta H_{Cu} (J/mol)$	a_{Cu}^{1500K}
0,2	0,061	-10937	0,059
0,3	0,120	-8745	0,117
0,4	0,204	-6694	0,200

Estes valores de atividade podem ser corrigidos considerando o efeito da temperatura:

$$\ln \frac{a_i^{T_2}}{a_i^{T_1}} = \frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

O que permite encontrar os valores de atividade a 1500K mostrados na tabela. A interpolação linear dos dados a_{Cu} versus X_{Cu} sugere $X_{Cu} = 0,312$

Se fosse utilizada a aproximação dada pela lei de Henry, o que pressupõe solução diluída em cobre

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu}^\circ \cdot X_{Cu} \\ 0,127 = 0,155 \cdot X_{Cu}$$

o valor inferido de composição é:

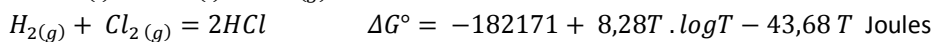
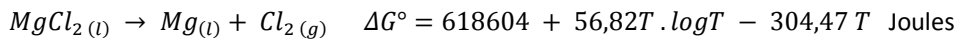
$$X_{Cu} = 0,82$$

o que não dá suporte à hipótese de solução diluída.

2)- Magnésio pode ser removido da solução líquida Mg-Al pela formação seletiva do cloreto $MgCl_2$. Calcule a menor concentração de Mg, que pode ser atingida, no sistema líquido Mg-Al a $800^\circ C$ através da reação dessa solução com uma mistura $H_2 - HCl$ ($P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ e $P_{HCl} = 10^{-5} \text{ atm}$) que forma $MgCl_2$ puro líquido. Considere γ_{Mg}^0 (a 1073 K) = $0,168$; ΔH_{Mg}^∞ (entalpia de dissolução, à diluição infinita) = -14559 J/mol .

X_{Mg}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
γ_{Mg}	0,168	0,301	0,464	0,623	0,763	0,871	0,942	0,982	0,997	1,0

A reação de interesse pode ser obtida pela composição de



Assumindo que equilíbrio é atingido à 1073 K se pode calcular:

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 4,23 \times 10^{-14} = \frac{P_{HCl}^2 \cdot a_{Mg}}{a_{MgCl_2} \cdot P_{H_2}}$$

Desde que seja formado $MgCl_2$ puro e líquido se terá que

$$a_{MgCl_2} = 1$$

e como as pressões parciais de H_2 e HCl são dadas, se pode concluir que:

$$K_{eq} = 4,23 \times 10^{-14} = \frac{P_{HCl}^2 \cdot a_{Mg}}{a_{MgCl_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{(10^{-5})^2 \cdot a_{Mg}}{1 \times 1}$$

Isto é, $a_{Mg} = 4,23 \times 10^{-14}$

É razoável sempre que este valor de atividade seja característico de soluções diluídas em cobre para as quais se aplica a lei de Henry.

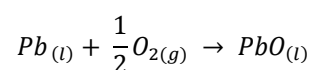
$$a_{Mg} = \gamma_{Mg}^\circ \cdot X_{Mg}$$

Então: $4,23 \times 10^{-14} = 0,168 \cdot X_{Mg}$

$$X_{Mg} = 0,00252$$

3)-A pressão parcial de oxigênio em equilíbrio parcial com chumbo puro líquido e PbO líquido puro a 1200 K é 10^{-8} atm . Se uma certa quantidade de SiO_2 é adicionada ao PbO líquido tal que P_{O_2} do equilíbrio Pb líquido puro – solução $PbO - SiO_2$ atinge o valor $2,5 \times 10^{-9} \text{ atm}$, qual é a atividade do PbO nesta solução?

A reação de interesse pode ser escrita como



para a qual $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -RT \ln \frac{a_{PbO}}{a_{Pb} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$

A 1200 K se sabe que, na presença de Pb puro e líquido, isto é

$$a_{Pb} = 1$$

e de PbO puro e líquido, o que implica em

$$a_{PbO} = 1$$

a pressão parcial de oxigênio de equilíbrio vale

$$P_{O_2} = 10^{-8} \text{ atm}$$

Sob estas condições, então, se tem

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{PbO}}{a_{Pb} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2}$$

$$\Delta G^\circ = \frac{1}{2} \times 8,31 \times 1200 \times \ln 10^{-8} = -91846 \text{ Joules e } K_{eq} = 10^4$$

Sob as novas condições, quando o PbO participa da escória $PbO - SiO_2$ e, ainda na presença de Pb puro e líquido, a 1200K, se tem

$$K = \frac{a_{PbO}}{a_{Pb} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

sendo que $P_{O_2} = 2,5 \times 10^{-9} \text{ atm}$

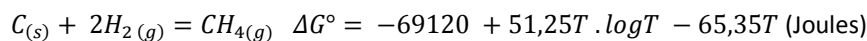
Logo

$$10^4 = \frac{a_{PbO}}{1 \times (2,5 \times 10^{-9})^{1/2}}$$

$$a_{PbO} = 0,5$$

4)-Uma solução $CH_4 - H_2$ a 1 atm , na qual $P_{H_2} = 0,955 \text{ atm}$, está em equilíbrio com uma liga Fe-C a 1000K. Calcule a atividade do carbono em relação à grafita, nesta liga. Qual é o valor de P_{CH_4} na mistura gasosa ($P_T = 1 \text{ atm}$) de modo a saturar o ferro em grafita?

A reação que descreve o equilíbrio é dada como



e logo, a 1000K, se tem que

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 0,0983 = \frac{P_{CH_4}}{a_C \cdot P_{H_2}^2}$$

Num eventual equilíbrio no qual

$$P_{H_2} = 0,955 \text{ atm e } P_{CH_4} = 0,005 \text{ atm}$$

se encontra que

$$0,0983 = \frac{0,005}{a_C \times (0,955)^2}$$

$$a_C = 0,0558$$

A condição de saturação, referente à presença de carbono puro e sólido, e de liga Fe-C, se alcança quando:

$$a_C = 1$$

$$\text{Logo } K_{eq} = \frac{P_{CH_4}}{a_C \cdot P_{H_2}^2} = \frac{P_{CH_4}}{1 \cdot P_{H_2}^2}$$

$$\text{e } P_{CH_4} = K_{eq} \cdot P_{H_2}^2$$

Desde que as pressões somam a 1atm se tem que:

$$P_{total} = P_{CH_4} + P_{H_2}$$

$$1 = K_{eq} \cdot P_{H_2}^2 + P_{H_2}$$

$$1 = 0,0983 \cdot P_{H_2}^2 + P_{H_2}$$

Daí vem que

$$P_{H_2} = 0,917 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = 0,083 \text{ atm}$$

5) Calcule a atividade do FeO em uma solução líquida $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$, abaixo da qual o FeO não pode ser reduzido a Fe líquido por uma mistura CO/CO_2 tal que $P_{CO}/P_{CO_2} = 10^5$ a $1600^\circ C$.

A condição a partir da qual a redução não ocorre acontece no equilíbrio. Valores de ΔG° podem ser combinados.

$$CO_{(g)} = C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 111713 + 87,65 T \text{ (Joules)}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -394133 - 0,84 T \text{ (Joules)}$$

$$FeO_{(l)} = Fe_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 232714 - 45,31 T \text{ (Joules)}$$

$$\hline FeO_{(l)} + CO_{(g)} = Fe_{(l)} + CO_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -49706 + 41,50 T \text{ (Joules)}$$

Desta forma a $1873K$ se encontra:

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 0,1652 = \frac{P_{CO_2} \cdot a_{Fe}}{a_{FeO} \cdot P_{CO}}$$

Considerando a presença de ferro puro e líquido

$$a_{Fe} = 1$$

e FeO dissolvido na escória, em condição tais que $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 10^{-5}$ a expressão da constante de equilíbrio indica

$$0,1652 = \frac{10^{-5} \cdot 1}{a_{FeO}}$$

Isto é: $a_{FeO} = 6,05 \times 10^{-5}$

6) Uma solução gasosa contendo 97% de H_2O 3% de H_2 oxida o níquel a $1000K$?

A reação de interesse se escreve a partir da combinação de

$$Ni_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = NiO_{(s)} \quad \Delta G^\circ = -148114 \text{ (Joules)}$$

$$H_2O_{(g)} = H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 190790 \text{ (Joules)}$$

$$Ni_{(s)} + H_2O_{(g)} = NiO_{(s)} + H_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 42676 \text{ (Joules)}$$

O critério de espontaneidade e equilíbrio se refere ao cálculo do valor de

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{NiO} P_{H_2}}{a_{Ni} P_{H_2O}}$$

e, logo, admitindo

$a_{Ni} = 1$; presença de Ni puro e sólido;
 $a_{NiO} = 1$; presença de NiO puro e sólido;
 $P_{H_2} = 0,03 P_T$ atm ;
 $P_{H_2O} = 0,97 P_T$ atm

se tem que

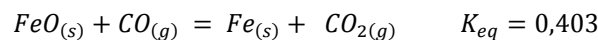
$$\Delta G = 42676 + 8,31 \times 1000 \times \ln \frac{1 \times 0,03 \times P_T}{1 \times 0,97 \times P_T}$$

$$\Delta G = +13879$$

Como resulta que $\Delta G > 0$ a reação tal como escrita (reação direta $Ni + H_2O = NiO + H_2$) não é espontânea; implica que a reação reversa (redução do NiO; $NiO + H_2 = Ni + H_2O$) é espontânea.

7) A obtenção do ferro quimicamente puro pode ser conseguida passando-se uma corrente gasosa contendo CO sobre FeO. Operando-se a 1atm e 1000°C, com uma mistura de 20% de CO e 80% de N_2 , qual seria a massa de ferro obtida por metro cúbico de gás seco?

Sendo para a reação, a 1273K



então considerando 1m³ de gás a 1 atm e 1273K são

$$PV = n_T RT$$

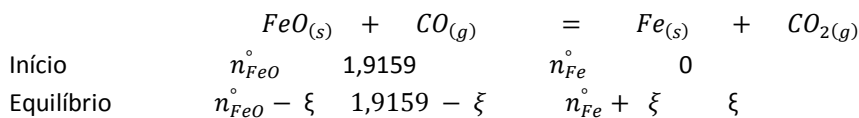
$$1 \text{ atm} \times 1000L = n_T \times 0,082 \left(\frac{\text{atm} \cdot L}{K \cdot \text{mol}} \right) \times 1273K$$

$$n_T = 9,579 \text{ mols}$$

$$n_{CO} = 1,9159 \text{ mols}$$

$$n_{N_2} = 7,6638 \text{ mols}$$

Daí considerando o avanço de reação ξ vem



No equilíbrio FeO e Fe permanecem puros e sólidos

$$a_{Fe} = 1$$

$$a_{FeO} = 1$$

e logo implica que, de $P_i = X_i \cdot P_T$:

$$P_{CO} = \frac{1,9159 - \xi}{9,579} P_T$$

$$P_{CO_2} = \frac{\xi}{9,579} P_T$$

se encontra que

$$K_{eq} = 0,403 = \frac{P_{CO_2} a_{Fe}}{P_{CO} a_{FeO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{\xi}{1,9159 - \xi}$$

e, portanto $\xi = 0,5503$ mols.

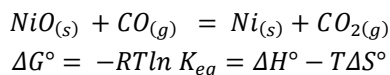
Conclui-se que, cada m³ de gás(1atm, 1273K, 20% CO, 80% N2) seria capaz de produzir 0,5503 mols de ferro.

8) Para a reação $NiO(s) + CO(g) = Ni(s) + CO_2(g)$ foram observados os seguintes valores de constante de equilíbrio

T(K)	671	765
K	4570	1584

Estime o valor de ΔH° para a reação. Verifique se o NiO seria reduzido a 663°C em atmosfera com 20% de CO e 80% CO_2

Os valores de constantes de equilíbrio podem ser relacionados aos valores de ΔG° , através da reação:



Então

T(K)	$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \text{ (Joules)}$
671	$\Delta G^\circ = -8,31 \times 671 \times \ln 4570 = -46990$
765	$\Delta G^\circ = -8,31 \times 765 \times \ln 1584 = -46838$

O que permite aproximar $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -48075 + 1,617 T \text{ (Joules)}$

Portanto uma estimativa de variação da entalpia de reação será $\Delta H^\circ = -48075 \text{ Joules}$.

A espontaneidade da reação pode ser investigada comparando

Q (quociente de atividades) e K (Constante de equilíbrio)

isto é:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

De forma que a reação é possível, $\Delta G < 0$, se $Q < K$

Neste exemplo específico:

$$Q = \left\{ \frac{a_{Ni} P_{CO_2}}{a_{NiO} P_{CO}} \right\}_{Real} \quad K = \left\{ \frac{a_{Ni} P_{CO_2}}{a_{NiO} P_{CO}} \right\}_{Equilíbrio}$$

e, se Ni e NiO permanecerem puros e sólidos:

$$a_{Ni} = 1$$

$$a_{NiO} = 1$$

vem que

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)_{Real}}{\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)_{Equilíbrio}} \right]$$

Portanto, a 671K

$$K = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)_{Equilíbrio} = 4570$$

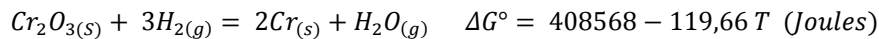
E para,

$$Q = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)_{Real} = \frac{0,8}{0,2} = 4$$

vem $\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln \left(\frac{4}{4570} \right) < 0$. Portanto a reação de redução é espontânea.

9) A variação de energia livre padrão que corresponde a redução do óxido de cromo, pelo hidrogênio é dada por $Cr_2O_3(s) + 3 H_2(g) = 2 Cr(s) + 3 H_2O(g)$ $\Delta G^\circ = 408763 - 119,72 T$ J. Encontre a composição da mistura gasosa em equilíbrio com o cromo a 1 atm e 1500K. A oxidação do cromo pelo vapor d'água é endo ou exotérmica?

Desde que para a reação



vem, assumindo a presença de Cromo e Cromita puros e sólidos.

$$a_{Cr} = 1$$

$$a_{Cr_2O_3} = 1$$

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 1,053 \times 10^{-8} = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^3 \cdot \frac{a_{Cr}^2}{a_{Cr_2O_3}}$$

$$\text{Isto é } \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 2,192 \times 10^{-3}$$

Como $P_T = P_{H_2} + P_{H_2O}$

$$1 = \frac{P_{H_2O}}{2,192 \times 10^{-3}} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2O} = 2,18 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$P_{H_2} \sim 1 \text{ atm}$$

Por outro lado, desde que

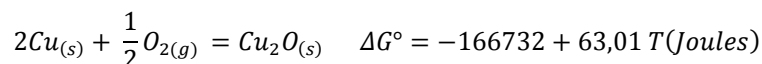
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 408568 - 119,66 T \text{ (Joules)}$$

resulta que $\Delta H^\circ = 408568 \text{ Joules}$; reação endotérmica.

10) Um estágio na produção de N_2 purificado é a remoção de pequenas quantidades de O_2 residual. Passa-se o gás sobre o cobre aquecido a 1atm e 500°C. Admitindo-se que o equilíbrio é alcançado nesse processo, com a formação de Cu_2O sólido, calcular a pressão parcial de O_2 ainda presente no nitrogênio. Refaça os cálculos para 800°C. Qual o efeito de uma maior pressão?

Para o equilíbrio:



$$\text{Logo vem } K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{a_{Cu_2O}}{a_{Cu}^2 \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

Daí a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio será:

$$P_{O_2} = \left(\frac{a_{Cu_2O}}{a_{Cu}^2 K_{eq}} \right)^{1/2}$$

Se Cu_2O e Cu estão presentes como sólidos puros, a 1 atm, então:

$$a_{Cu} = 1$$

$$a_{Cu_2O} = 1$$

de forma que,

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_{eq}^2}$$

Alterações pequenas de pressão não afetam de forma significativa a atividade de fases condensadas (sólidos ou líquidos). Portanto a menos que a pressão seja muito maior que 1 as atividades de Cu_2O e Cu permanecem (quase) iguais à unidade e os resultados (praticamente) não mudam.

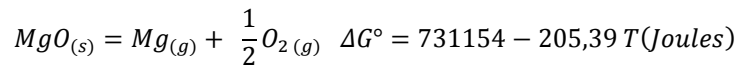
Portanto:

$T(K)$	K_{eq}	$P_{O_2}(atm)$
773	$9,46 \times 10^{-7}$	$1,116 \times 10^{-16}$
1073	66947	$2,22 \times 10^{-10}$

11) Pretende-se fundir, sob vácuo, ferro puro (contendo 0,1% a 0,7% em átomos de oxigênio) em um cadinho de magnésia (MgO). A $1600^\circ C$ encontra-se a relação seguinte, entre pressões parciais de oxigênio e oxigênio dissolvido no ferro. A operação seria viável?

O/Fe (fração atômica)	$1,05 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	7×10^{-3}
$P_{O_2}(atm)$	$1,61 \times 10^{-10}$	$6,75 \times 10^{-10}$	$4,50 \times 10^{-9}$	$9,65 \times 10^{-9}$

Nota-se que a quantidade de oxigênio dissolvido é função da pressão parcial de oxigênio. De forma a estimar a pressão parcial de oxigênio neste cadinho, submetido a vácuo, pode-se assumir a decomposição do refratário a partir de



Assumindo que em função da estequiometria de reação, sejam produzidos 0,5 mols de O_2 para cada mol de Mg se pode escrever.

$$P_{Mg} = 2 P_{O_2}$$

E logo, vem de

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{P_{Mg} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{MgO}}$$

$$2,17 \times 10^{-10} = P_{Mg} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = 2P_{O_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$P_{O_2} = 2,27 \times 10^{-7} atm$$

A maior pressão admissível é $9,65 \times 10^{-9} atm$, para a qual a concentração de oxigênio corresponde a 0,7% (atômica). Como

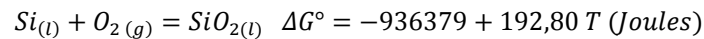
$$P_{O_2} = 2,27 \times 10^{-7} > 9,5 \times 10^{-9} atm$$

a concentração do oxigênio estará acima do permitido.

12) Tem-se numa mistura, silício líquido puro, sílica líquida pura e oxigênio na pressão de $10^{-30} atm$, a $1800^\circ C$. O sistema está em equilíbrio? Se não, o que deverá ocorrer?

Calcule a quantidade de oxigênio em equilíbrio com 0,16% de Si, em ferro líquido a $1600^\circ C$, e $SiO_2(l)$, considerando as interações.

A reação de interesse é



De forma que, na presença de silício e sílica puros e líquidos

$$a_{Si} = 1$$

$$a_{SiO_2} = 1$$

se pode escrever

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln \left\{ \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} P_{O_2}} \right\}$$

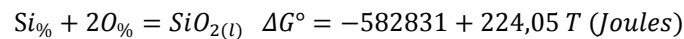
$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln P_{O_2}$$

$$\Delta G = -936379 + 192,80 \times 2073 - 8,31 \times 2073 \ln 10^{-30}$$

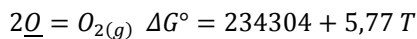
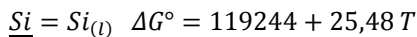
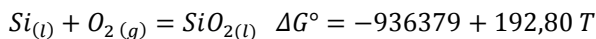
$$\Delta G = 653268 \text{ (Joules)} > 0$$

Portanto a formação de Sílica não será possível.

As quantidades de oxigênio e silício dissolvidas em ferro líquido, e em presença de sílica pura e líquida, podem ser encontradas considerando o equilíbrio.



Estes dados provém da combinação de



No equilíbrio, a 1873K, se tem:

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 35752 = \frac{a_{SiO_2}}{h_{Si} \cdot h_O^2}$$

Como as interações devem ser consideradas, se escreve

$$h_{Si} = f_{Si} \% Si$$

$$h_O = f_O \% O$$

onde

$$\log f_{Si} = e_{Si}^{Si} \% Si + e_{Si}^O \% O$$

$$\log f_O = e_O^O \% O + e_O^{Si} \% Si$$

Portanto

$$\log K_{eq} = -\log h_{Si} - 2 \log h_O$$

$$\log K_{eq} = -\{e_{Si}^{Si} \% Si + e_{Si}^O \% O + \log \% Si\} - 2\{e_O^O \% O + e_O^{Si} \% Si + \log \% O\}$$

Valores de parâmetro de interação, de solutos em ferro líquido a 1873K, são

$$e_O^{Si} = -0,666 \quad e_{Si}^{Si} = 0,103$$

$$e_O^O = -0,17 \quad e_{Si}^O = -0,119$$

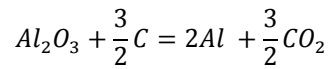
Resulta para %Si = 0,16

$$\log 35752 = -\{0,103 \times 0,16 - 0,119 \% O + \log 0,16\} - 2\{-0,17 \% O - 0,666 \times 0,16 + \log \% O\}$$

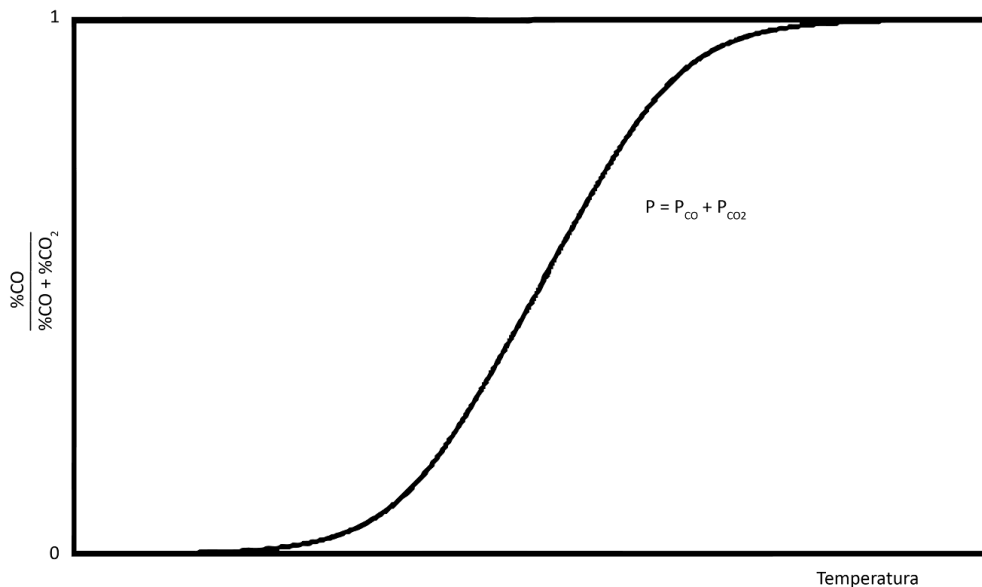
Cuja resolução fornece %O = 0,01334

13) É possível reduzir o Al_2O_3 pelo carbono a $500^\circ C$, em atmosfera com 20 % de CO e CO_2 e 80% de N_2 ?

A proposta sugere analisar a viabilidade de uma reação como:



No entanto, se o carbono é reativo a fases gasosas contendo CO e CO_2 estabelecem equilíbrio com o mesmo tal como esquematizado:



Em baixas temperaturas predomina o CO_2 , em altas temperaturas predomina o CO . Por exemplo, considerando pressão total a 1,0 atm e 80% de N_2 na fase gasosa.

$$P_T = 0,2 = P_{CO} + P_{CO_2}$$

que combinada com a restrição de equilíbrio:



resultado de:



fornece:

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 3,774 \times 10^{-3} = \frac{P_{CO}^2}{a_c \cdot P_{CO_2}}$$

Assumindo $a_c = 1$, presença de carbono puro e sólido, se pode determinar a composição da fase gasosa

$$P_{CO} = 0,02565 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 0,17435 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 0,8 \text{ atm}$$

através da resolução do sistema de equações,

$$0,2 = P_{CO} + P_{CO_2}$$

$$0,2 = P_{CO} + \frac{P_{CO}^2}{K_{eq}}$$

A estes valores de pressão corresponde um valor específico de pressão parcial de oxigênio, que é uma medida do potencial químico de oxigênio no sistema, definido por



Isto é, a 773K

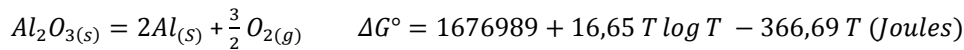
$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 1,359 \times 10^{12} = \frac{P_{CO}}{a_c \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

Portanto, neste equilíbrio,

$$P_{O_2} = 3,557 \times 10^{-28} \text{ atm}$$

O que confirma que a fase gasosa é constituída majoritariamente de CO , CO_2 e N_2 .

Finalmente pode-se verificar se esta pressão de oxigênio seria capaz de garantir a estabilidade do Al_2O_3



Então assumindo a presença de Al e Al_2O_3 puros e sólidos vem:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left\{ \frac{a_{Al}^2 P_{O_2}^{\frac{3}{2}}}{a_{Al_2O_3}} \right\}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln P_{O_2}^{\frac{3}{2}}$$

$$\Delta G = 1676989 + 16,65 \times 773 \log 773 - 366,69 \times 773 + 8,31 \times 773 \times \ln\{3,557 \times 10^{-28}\}^{\frac{3}{2}}$$

$$\Delta G = 1430710 - 608993 = 821716 (\text{Joules}) > 0.$$

Como o valor de ΔG para a reação direta (decomposição da $Al_2O_{3(s)}$) é positivo, esta não é espontânea; espontânea é a reação reversa, de formação de $Al_2O_{3(s)}$ e portanto a redução pretendida não é possível.

14) Um certo tipo de aço contém determinada percentagem de oxigênio a uma temperatura de 1600°C. Sabendo-se que a pressão parcial do oxigênio em equilíbrio com o oxigênio dissolvido no aço é de $1,457 \times 10^{-11} \text{ atm}$, qual é a atividade do oxigênio dissolvido?

Considerando o equilíbrio, a 1873K,



se tem que

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 1308 = \frac{h_0}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

Assumindo ser válida a lei de Henry para o soluto Oxigênio, isto é:

$$h_0 = f_0 \cdot \%O = \%O$$

se encontra, para $P_{O_2} = 1,457 \times 10^{-11} \text{ atm}$

$$1308 = \frac{\%O}{(1,457 \times 10^{-11})^{\frac{1}{2}}}$$

$$\%O = 0,005$$

15) A atividade do carbono na austenita foi medida utilizando-se o equilíbrio $2 \text{CO}(g) = \underline{C} + \text{CO}_2(g)$, à 1000°C , e tomando como estado de referência a grafita pura obteve-se:

X_C	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
a_C	0,09	0,20	0,33	0,47	0,66	0,85

A constante de equilíbrio da reação $2 \text{H}_2(g) + \text{C}(s) = \text{CH}_4(g)$ é, a 1000°C , $9,6 \times 10^{-3}$. Calcule X_C e a percentagem em peso de carbono na austenita em equilíbrio com uma mistura de 99,5 % H_2 e 0,5% CH_4 . Considere pressão total de 1 atm.

Tendo sido fornecido o valor da constante de equilíbrio para a reação
 $2\text{H}_2(g) + \text{C}(s) = \text{CH}_4(g) \quad K = 9,6 \times 10^{-3}$

e considerando gases ideais, o que implica em

$$P_{\text{H}_2} = 0,995 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CH}_4} = 0,005 \text{ atm}$$

se encontra que

$$K_{eq} = 9,6 \times 10^{-3} = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot a_C}$$

$$9,6 \times 10^{-3} = \frac{0,005}{(0,995)^2 \cdot a_C}$$

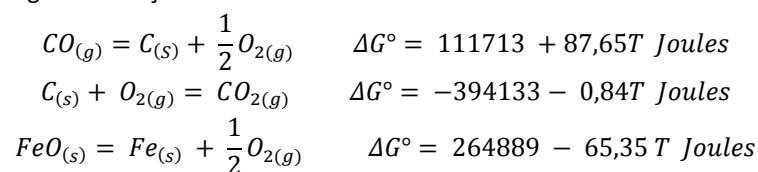
Isto é $a_C = 0,526$

Para se estimar a concentração referente a esta atividade pode ser feita uma interpolação, considerando os dados seguintes.

X_C	0,04	?	0,05
a_C	0,47	0,526	0,66

O que fornece $X_C = 0,0429$

16) Considere as seguintes reações:



Pede-se a pressão parcial mínima de CO capaz de impedir a oxidação do ferro, à 800°C , bem como a pressão total, considerando a mistura como sendo CO e CO_2 . Sabe-se ainda que o carbono é proveniente do coque, tendo portanto uma atividade igual a 1,8 em relação ao carbono grafitico.

A condição a partir da qual a redução não ocorre acontece no equilíbrio. Considerando que estejam presentes a fase gasosa (contendo CO, CO_2 e O_2) além de Ferro puro e sólido, FeO puro e sólido e Carbono no coque se pode escrever que:

$$a_{\text{Fe}} = 1; a_{\text{FeO}} = 1; a_C = 1,8$$

Daí, do equilíbrio $\text{FeO}(s) = \text{Fe}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g)$

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{a_{\text{Fe}} \times P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{FeO}}} = P_{\text{O}_2}^{1/2} = 3,26 \times 10^{-10}$$

$$P_{O_2} = 1,065 \times 10^{-19} \text{ atm}$$

De forma análoga, para o equilíbrio $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ se encontra

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2} \times a_C} = \frac{P_{CO_2}}{1,065 \times 10^{-19} \times 1,8} = 1,74 \times 10^{19}$$

$$P_{CO_2} = 3,335 \text{ atm}$$

Finalmente do equilíbrio $CO_{(g)} = C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{a_C \times P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}} = \frac{1,8 \times (1,065 \times 10^{-19})^{1/2}}{P_{CO}} = 9,51 \times 10^{-11}$$

$$P_{CO} = 6,178 \text{ atm}$$

Logo a pressão total é próxima de 9,51 atm.

17) Uma solução líquida Fe-Ti contendo Ti, a $h_{Ti} = 1$ está em equilíbrio com o TiO_2 puro sólido e uma mistura $H_2 - H_2O$ na qual $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 2,58 \times 10^{-3}$ a 1600°C . Calcule γ_{Ti}^o a 1600°C .

Valores relevantes de ΔG° são

$$TiO_{2(s)} = Ti_{(s)} + O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 935124 - 173,85 T (\text{Joules})$$

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} \quad \Delta G^\circ = -503754 + 116,65 T (\text{Joules})$$

$$Ti_{(s)} = Ti_{(l)} \quad \Delta G^\circ = 15481 - 7,95 T (\text{Joules})$$

se pode encontrar

$$TiO_{2(s)} + 2H_{2(g)} = Ti_{(l)} + 2H_2O_{(g)} \quad \Delta G^\circ = 446851 - 65,15 T (\text{Joules})$$

Desta forma, considerando a presença de TiO_2 , puro e sólido.

$$a_{TiO_2} = 1$$

se tem, para as condições citadas:

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 8,64 \times 10^{-10} = \frac{a_{Ti} \cdot P_{H_2O}^2}{a_{TiO_2} \cdot P_{H_2}^2}$$

$$8,64 \times 10^{-10} = a_{Ti} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2 = a_{Ti} \times (2,58 \times 10^{-3})^2$$

Isto é, considerando como referência Titânio puro e líquido,

$$a_{Ti} = 1,298 \times 10^{-4}$$

Para as mesmas condições $h_{Ti} = 1$. A relação entre as atividades, nas duas escalas de referência, pode ser encontrada através da comparação

$$\mu_{Ti} = \mu_{Ti}^{ol} + RT \ln a_{Ti} = \mu_{Ti}^{\%} + RT \ln h_{Ti}$$

a qual acarreta

$$\mu_{Ti}^{ol} - \mu_{Ti}^{\%} = RT \ln \frac{h_{Ti}}{a_{Ti}} = RT \ln \left\{ \frac{100 \cdot M_{Ti}}{\gamma_{Ti}^o M_{Fe}} \right\}$$

Logo:

$$\frac{h_{Ti}}{a_{Ti}} = \frac{100 \cdot M_{Ti}}{\gamma_{Ti}^o M_{Fe}}$$

e daí

$$\frac{1}{1,218 \times 10^{-4}} = \frac{100 \times 47,90}{\gamma_{Ti}^{\circ} \cdot 55,85}$$

$\gamma_{Ti}^{\circ} = 0,011$, tomando como referência o Titânio puro e líquido.

18) Estime o valor de γ_V° a 1600°C, numa solução líquida Fe-V, sabendo que

$$V_{(s)} = V_{1\% \text{ em Fe Líquido}} = -15488 - 45,63 T \quad J$$

Se uma solução líquida Fe-V está em equilíbrio com VO puro sólido e uma solução gasosa contendo oxigênio a uma pressão de $6,58 \times 10^{-11} \text{ atm}$, calcule a atividade do V na solução líquida: em relação ao vanádio puro sólido; em relação ao vanádio puro líquido; em relação a referência 1% em peso. Considere os dados:

$$\Delta H_V^{fusão} = 17581 \text{ J/mol} \quad T_V^{fusão} = 2185 \text{ K}$$

Como se sabe que:

$$\mu_V^{os} - \mu_V^{o\%} = RT \ln \frac{h_V}{a_V} = RT \ln \frac{100 \times M_V}{\gamma_V^{\circ} \cdot M_{Fe}}$$

então,

$$15488 + 45,63T = RT \ln \frac{100 \times M_V}{\gamma_V^{\circ} M_{Fe}}$$

Para T igual a 1873K e sendo M_V igual a $50,94 \frac{g}{mol}$, vem que

$\gamma_V^{\circ} = 0,139$, tomando como referência o Vanádio puro e sólido.

Quanto ao equilíbrio de atmosfera gasosa contendo oxigênio sob pressão igual a $6,58 \times 10^{-11} \text{ atm}$, em presença de VO puro e sólido, se pode escrever:

$$2VO_{(s)} = 2V_{(s)} + O_{2(g)} \quad \Delta G^{\circ} = 861486 - 150,21 T \text{ (Joules)}$$

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}} = 6,596 \times 10^{-17} = \frac{a_V^2 \cdot P_{O_2}}{a_{VO}^2}$$

Como $a_{VO} = 1$ resulta então em:

$$a_V = 1 \times 10^{-3}, \text{ em relação ao Vanádio puro e sólido}$$

Como o potencial químico do Vanádio não se altera com a mudança de referência se pode escrever

$$\mu_V = \mu_V^{os} + RT \ln a_V^s = \mu_V^{ol} + RT \ln a_V^l = \mu_V^{o\%} + RT \ln h_V$$

Daí resultam as expressões de transformação

$$a) \frac{h_V}{a_V^s} = \frac{100 M_V}{\gamma_V^{\circ} M_{Fe}}$$

$$h_V = a_V^s \cdot \frac{100 M_V}{\gamma_V^{\circ} M_{Fe}} = 1 \times 10^{-3} \times \frac{100 \times 50,94}{0,139 \times 55,85}$$

$$h_V \cong 0,657$$

$$b) \mu_V^{ol} - \mu_V^{os} = RT \ln \frac{a_V^s}{a_V^l}$$

Como a diferença no primeiro membro representa a variação de energia livre de fusão, que pode ser aproximada a:

$$\Delta G_V^{fusão} = \Delta H_V^{fusão} (1 - T/T_V^{fusão})$$

Onde, ΔH_f e T_f são a variação de entalpia de fusão e temperatura de fusão então:

$$17573 \left(1 - \frac{T}{2185}\right) = 8,31 \times T \ln \frac{a_V^s}{a_V^l}$$

A 1873K se conclui que

$$1,175 = \frac{a_V^S}{a_V^L}$$

Isto é $a_V^L = 8,51 \times 10^{-4}$

19) Estime o conteúdo de oxigênio em equilíbrio numa liga Fe-C-O, que a 1600°C contém 0,4% em peso de Carbono, sob 1,3atm de CO. Considere os dados:

$$\begin{aligned} C_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} &= CO_{(g)} \quad \Delta G^\circ = -111766 - 87,70 T \text{ J} \\ C_{(s)} &= C_{1\% \text{ em Fe líquido}} = 22604 - 42,28 T \text{ J} \\ 1/2 O_{2(g)} &= O_{1\% \text{ em Fe líquido}} = -117208 - 2,89 T \text{ J} \\ e_C^C &= 0,23 \quad e_C^O = -0,097 \quad e_O^O = 0,20 \quad e_O^C = -0,13 \end{aligned}$$

A partir dos dados fornecidos pode escrever:

$$C_{\%} + O_{\%} = CO_{(g)} \quad \Delta G^\circ = -22384 - 39,66 T (\text{Joules})$$

e logo, a 1873K

$$K_{eq} = 498,04 = \frac{P_{CO}}{h_O h_C}$$

ou ainda

$$\begin{aligned} \log K_{eq} &= \log P_{CO} - \log h_O - \log h_C \\ \log K_{eq} &= \log P_{CO} - \log f_O - \log \%O - \log f_C - \log \%C \end{aligned}$$

Nesta forma os coeficientes de atividade dos solutos podem ser obtidos utilizando os parâmetros de interação

$$\log f_i = \sum e_i^j \%j$$

$$\log f_O = e_O^O \%O + e_O^C \%C = -0,17 \%O - 0,421 \%C$$

$$\log f_C = e_C^C \%C + e_C^O \%O = 0,243 \%C - 0,32 \%O$$

Como foi dado que a pressão parcial de CO seria 1,3 atm e a concentração de carbono igual a 0,4%, então,

$$\log 498,04 = \log 1,3 + 0,17 \%O + 0,421 \times 0,4 - \log \%O - 0,243 \times 0,4 + 0,32 \%O - \log 0,4$$

$$2,1142 = 0,32 \%O - \log \%O$$

$$\%O = 0,0077$$

20) Determine a percentagem em peso de oxigênio em equilíbrio com 0,03% de Al no aço a 1600°C. Suponha que o produto de desoxidação seja alumina pura e sólida e que o aço contenha também 0,27% de C e 0,5% de Si. Considere as interações:

$$\begin{aligned} e_{Al}^O &= -1,6 \quad ; \quad e_{Al}^{Al} = 0,048 \quad ; \quad e_{Al}^C = 0,11 \quad ; \quad e_{Al}^{Si} = 0,06 \\ e_O^O &= -0,2 \quad ; \quad e_O^{Al} = -0,94 \quad ; \quad e_O^C = -0,13 \quad ; \quad e_O^{Si} = -0,14 \end{aligned}$$

O aço contém, como solutos, Oxigênio, Alumínio, Carbono e Silício. Logo considerando as interações.

$$\log f_{Al} = e_{Al}^{Al} \%Al + e_{Al}^O \%O + e_{Al}^C \%C + e_{Al}^{Si} \%Si$$

$$\log f_O = e_O^O \%O + e_O^{Al} \%Al + e_O^C \%C + e_O^{Si} \%Si$$

$$\log f_{Al} = 0,043 \%Al - 1,98 \%O + 0,091 \%C - 0,056 \%Si$$

$$\log f_O = 0,17 \%O - 1,17 \%Al - 0,421 \%C - 0,066 \%Si$$

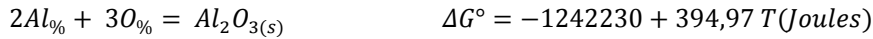
e como $\%Si = 0,5 \quad \%C = 0,27 \quad \%Al = 0,03$

vem:

$$\log f_{Al} = 0,0539 - 1,98 \%O$$

$$\log f_O = -0,1818 - 0,17 \%O$$

Daí, como para a reação, na presença de Al_2O_3 puro e sólido



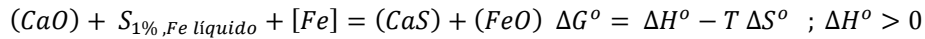
$$K_{eq} = 1,046 \times 10^{14} = \frac{a_{Al_2O_3}}{h_{O^3} h_{Al^2}} = \frac{1}{h_{O^3} h_{Al^2}}$$

$$14,0197 = -3 \{ \log f_O + \log \%O \} - 2 \{ \log f_{Al} + \log \%Al \}$$

$$10,5361 = -3 \log \%O + 4,47 \%O$$

$$\%O = 3,08 \times 10^{-4} \sim 3 \text{ ppm}$$

21) Num determinado processo metalúrgico deseja-se que ocorra a reação:



(CaO) , (CaS) e (FeO) participam de uma escória, enquanto que o enxofre está, juntamente com outras impurezas, dissolvido no ferro. Admita que esta reação atinge o equilíbrio. Analise a influência de: temperatura, concentração de FeO , CaO e FeO , na escória, concentração de impurezas no ferro e na quantidade de enxofre que permanece no banho metálico. As outras impurezas são C, P, Si e Mn, sendo que e_S^C , e_S^P , e_S^{Si} são maiores que zero e e_S^{Mn} é menor que zero. Sugere-se explicitar $\ln \%S$ e analisar as influências separadamente

Segundo as sugestões e considerações que o máximo rendimento de dessulfuração ocorre no equilíbrio se escreve, sucessivamente.

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}} = \frac{a_{FeO} a_{CaS}}{a_{Fe} a_{CaO} h_s}$$

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} = \ln a_{FeO} + \ln a_{CaS} - \ln a_{Fe} - \ln a_{CaO} - \ln h_s$$

$$\log K_{eq} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2,303RT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{2,303RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{2,303R} = \log a_{FeO} + \log a_{CaS} - \log a_{Fe} - \log a_{CaO} - \log h_s$$

Então,

$$\log h_s = \log a_{FeO} + \log a_{CaS} - \log a_{Fe} - \log a_{CaO} + \frac{\Delta H^{\circ}}{2,303RT} - \frac{\Delta S^{\circ}}{2,303R}$$

O coeficiente de atividade do enxofre pode ser estimado

$$\log f_S = \sum e_S^i \%i$$

onde i representa um soluto qualquer. Desta forma como o Ferro é solvente

$$a_{Fe} \sim X_{Fe} \sim 1$$

a expressão acima se simplifica a

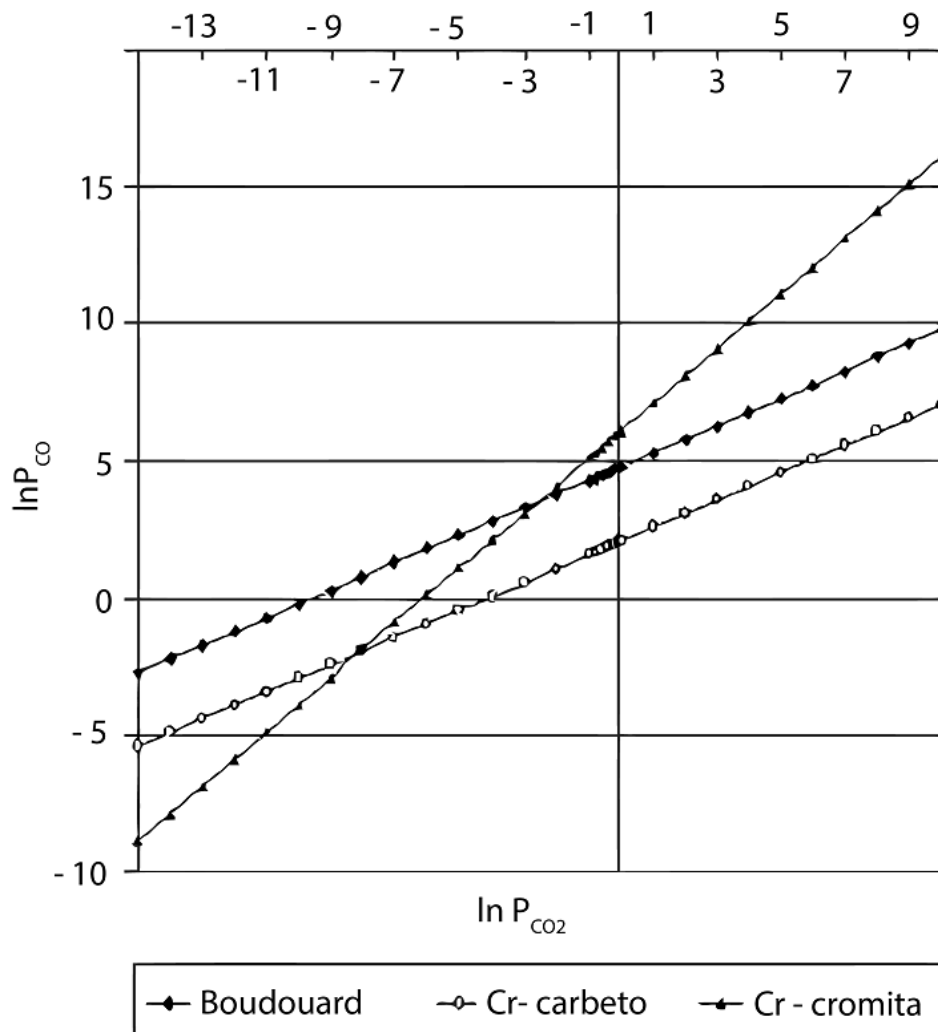
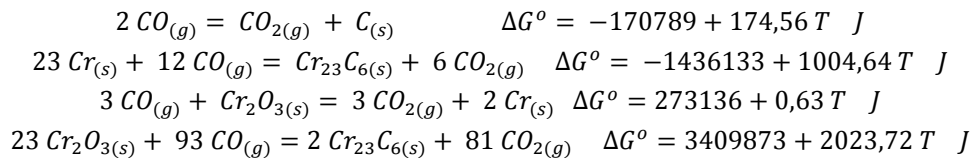
$$\log \%S = -\sum e_S^i \%i + \log a_{FeO} + \log a_{CaS} - \log a_{CaO} + \frac{\Delta H^{\circ}}{2,303RT} - \frac{\Delta S^{\circ}}{2,303R}$$

Maior grau de dessulfuração (isto é menores teores de enxofre) serão alcançados quando

- 1) Maiores forem as concentrações de solutos que aumentam a atividade do enxofre, $e_S^i > 0$; por exemplo Silício, Carbono.
- 2) Menor a atividade do FeO na escória, ou maior o grau de desoxidação do metal, ou menos oxidante for a escória.
- 3) Menor a concentração de enxofre na escoria, o que leva a um menor valor de atividade de CaS ; isto pode justificar emprego de Ca de baixo enxofre.

- 4) Maior o valor de atividade de CaO , isto é com o emprego de escórias básicas.
- 5) A reação é endotérmica, $\Delta H^\circ > 0$, de modo que a expressão apenas confirma que quanto maior a temperatura menor será o teor final de enxofre.

22) - Com base nas expressões seguintes e supondo que Cr , Cr_2O_3 , $Cr_{23}C_6$, e C permaneçam nos seus respectivos estados de referência, foi construído, para a temperatura de 1800K, o seguinte diagrama:



Trace a reta correspondente ao equilíbrio cromita-carbeto e determine as regiões de estabilidade das fases. Pergunta-se qual(is) a(s) fase(s) estável(is) sob a pressão de 2atm e 100atm.

São quatro possíveis fases condensadas, Cromo, Cromita, Carbeto de Cromo e Grafita. Para todas elas se considera atividade unitária. Então, para as fases contendo Cromo se pode escrever reações que expressam equilíbrio entre os pares.

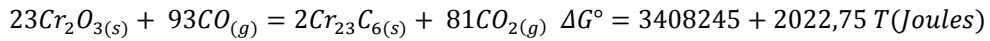
- 1) Cromo –Carbeto
 $6 \ln P_{CO_2} - 12 \ln P_{CO} = -24,862$

2) Cromita–Cromo

$$\ln P_{CO_2} - \ln P_{CO} = -6,106$$

3) Cromita –Carbeto

Esta reação pode ser encontrada a partir da combinação linear das duas primeiras (de modo a se eliminar o Cromo).



Daí se encontra

$$81 \ln P_{CO_2} - 93 \ln P_{CO} = -471,062$$

As curvas referentes aos equilíbrios citados, bem como aquela relativa ao equilíbrio de Boudouard,

$$2CO_{(g)} = CO_{2(g)} + C_{(s)} \quad K_{eq} = \frac{P_{CO_2} a_C}{P_{CO}^2}$$

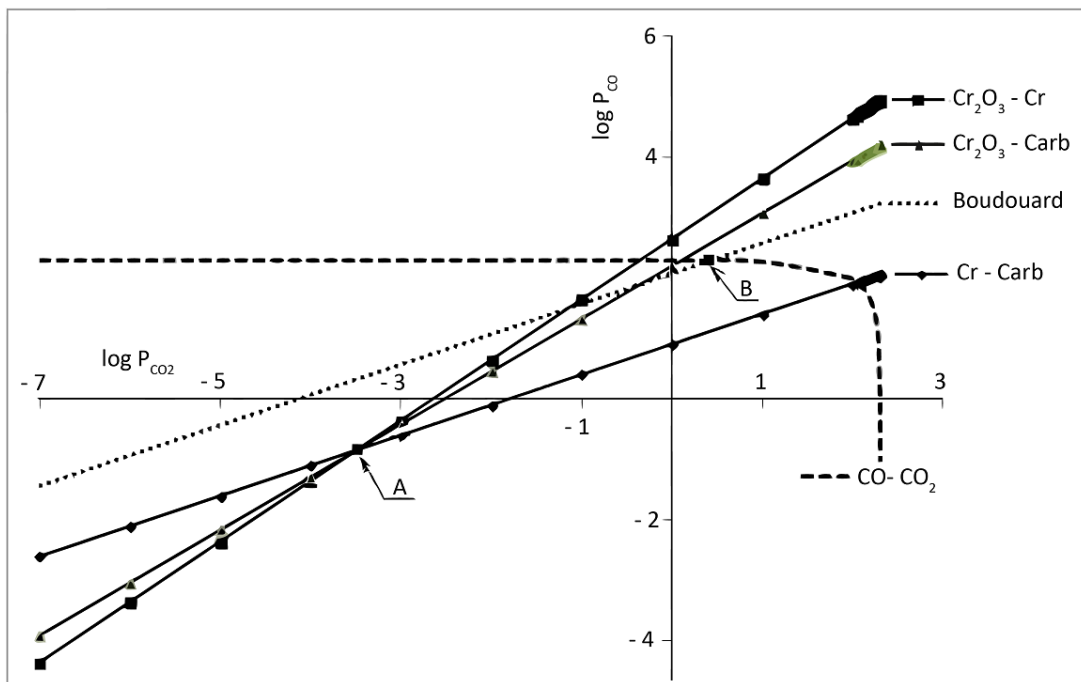
$$\ln P_{CO_2} - 2 \ln P_{CO} = -9,579$$

foram traçadas na figura seguinte. Além delas a restrição que impõe que a pressão total seja igual a 200 atm

$$P_{CO} + P_{CO_2} = 200$$

$$P_{CO} = 200 - P_{CO_2}$$

$$\ln P_{CO} = \ln(200 - P_{CO_2})$$



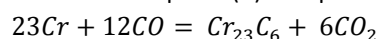
A composição da fase gasosa no equilíbrio com a grafita pode ser encontrada na intersecção das linhas

$$\ln P_{CO_2} - 2 \ln P_{CO} = -9,579$$

$$\ln P_{CO} = \ln(200 - P_{CO_2})$$

o que resulta no ponto (B). O ponto (A) corresponde ao equilíbrio simultâneo entre as fases Cromo, Cromita e Carbono.

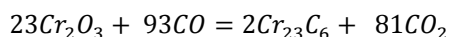
Note-se que a pressão parcial de CO referente ao ponto(B). é superior à do equilíbrio Cromo/Carbeto;



Portanto Cromo seria convertido em carbeto e o carbeto é mais estável que o Cromo

$Cr_{23}C_6$ mais estável que Cr

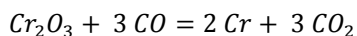
De modo análogo a pressão parcial de CO referente ao ponto (B) é inferior à do equilíbrio Cromita/Carbeto



e logo o carbeto se transforma em cromita; a cromita é mais estável que o carbeto.

Cr_2O_3 mais estável que $Cr_{23}C_6$

Finalmente como a pressão parcial relativa ao ponto (B) é inferior à do equilíbrio Cromita/Cromo



se conclui que o Cromo será convertida em cromita; a cromita é mais estável que o cromo,

Cr_2O_3 mais estável que Cr

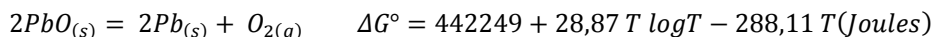
Portanto

Cr_2O_3 mais estável que $Cr_{23}C_6$ mais estável que Cr

A cromita é o composto mais estável.

23) -Chumbo e estanho podem ser obtidos através da redução de PbO e SnO_2 com carbono. Encontre as temperaturas a partir das quais os metais podem ser produzidos por misturas $CO - CO_2$ sob pressão de 1atm e 3atm. Determine o estado físico do produto da redução.

O procedimento de cálculo é o mesmo para ambos os óxidos. Será abordado o caso do PbO . Para este óxido se encontra.



$$298 \leq T \leq 600K$$

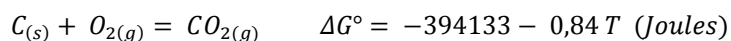
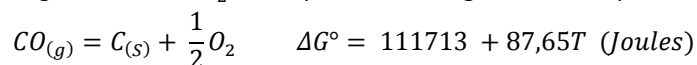


$$600 \leq T \leq 760K$$

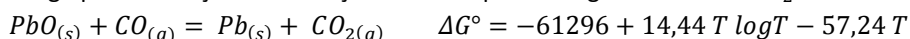


$$760 \leq T \leq 1150K$$

Os dados indicam que o Chumbo se funde a $600K$. Além disto se considera que a redução será realizada por uma fase gasosa $CO - CO_2$, em equilíbrio com a grafita. Daí se pode escrever:



E logo para as reações de redução do óxido por fases gasosas $CO - CO_2$



$$760 > T > 600K$$



$$1150 > T > 760K$$

As razões $\frac{CO}{CO_2}$ do equilíbrio $\frac{PbO}{Pb}$ podem ser estimadas assumindo atividades unitárias do Chumbo e de seu óxido, isto é $\ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{P_{CO_2} a_{Pb}}{P_{CO} a_{PbO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

$$\ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = -\frac{7376}{T} + 1,74 \log T - 6,89 \quad ; \text{equilíbrio Pb(s) / PbO(s)}$$

$$\ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = -\frac{6923}{T} - 2,79 \quad ; \text{equilíbrio Pb(l) / PbO(s)}$$

$$\ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = -\frac{7150}{T} - 2,49 \quad ; \text{equilíbrio Pb(l) / PbO(s)}$$

Estas expressões são apresentadas na figura seguinte, explicitando a razão $\frac{CO}{CO_2}$

de equilíbrio em função de temperatura. Para uma determinada temperatura, se a razão $\frac{CO}{CO_2}$ na atmosfera for superior à razão $\frac{CO}{CO_2}$ de equilíbrio, então a redução será espontânea.

Finalmente a razão $\frac{CO}{CO_2}$ na fase gasosa pode ser considerada como aquela do equilíbrio de Boudouard.



a ser estabelecida sob pressão de 3 atm. Isto é

$$P_{CO} + P_{CO_2} = 3$$

e considerando

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-20542/T + 20,99} = \frac{P_{CO}^2}{a_C P_{CO_2}} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

$$\text{Logo, de } P_{CO} + \frac{P_{CO}^2}{K} - 3 = 0$$

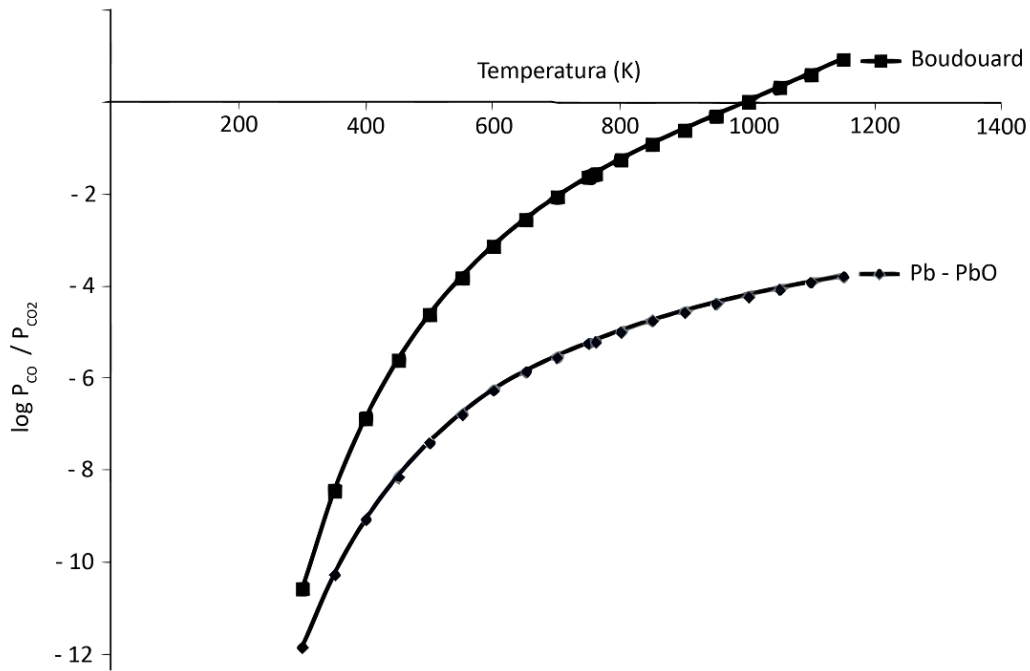
$$K P_{CO} + P_{CO}^2 - 3K = 0$$

determina-se a composição da fase gasosa, a cada temperatura:

$$P_{CO} = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 12K}}{2}$$

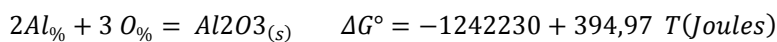
Por exemplo, para $T = 700K$: $P_{CO} = 0,026 \text{ atm}$; $P_{CO_2} = 2,974 \text{ atm}$

Os dados deste equilíbrio também estão apresentados na figura. Como se nota a razão $\frac{CO}{CO_2}$ proporcionada pelo equilíbrio com a grafita é sempre superior aquela sugerida pela reação. Logo a redução é espontânea em toda faixa de temperatura.

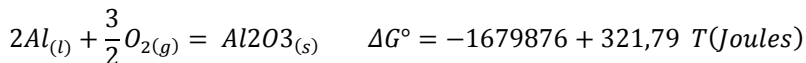
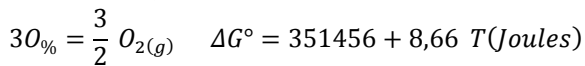
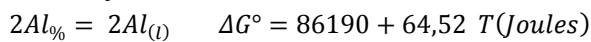


24) Compare os poderes desoxidantes do alumínio e do titânio para o aço, supondo que os produtos da desoxidação sejam, Al_2O_3 e Ti_2O_3 puros e sólidos, respectivamente.

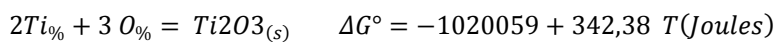
As reações de interesse são



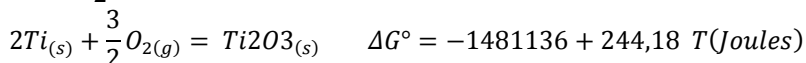
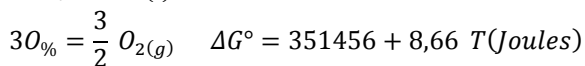
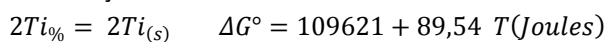
combinação



e



combinação de



Assumindo que os produtos de desoxidação sejam sólidos e puros, isto é,

$$a_{Al_2O_3} = 1 ; a_{Ti_2O_3} = 1$$

e temperatura "típica" de desoxidação igual a 1873K se encontra que, para o equilíbrio:

Al / Al_2O_3

$$\%Al^2 \%O^3 = 9,56 \times 10^{-15}$$

Ti / Ti_2O_3

$$\%Ti^2 \%O^3 = 2,70 \times 10^{-11}$$

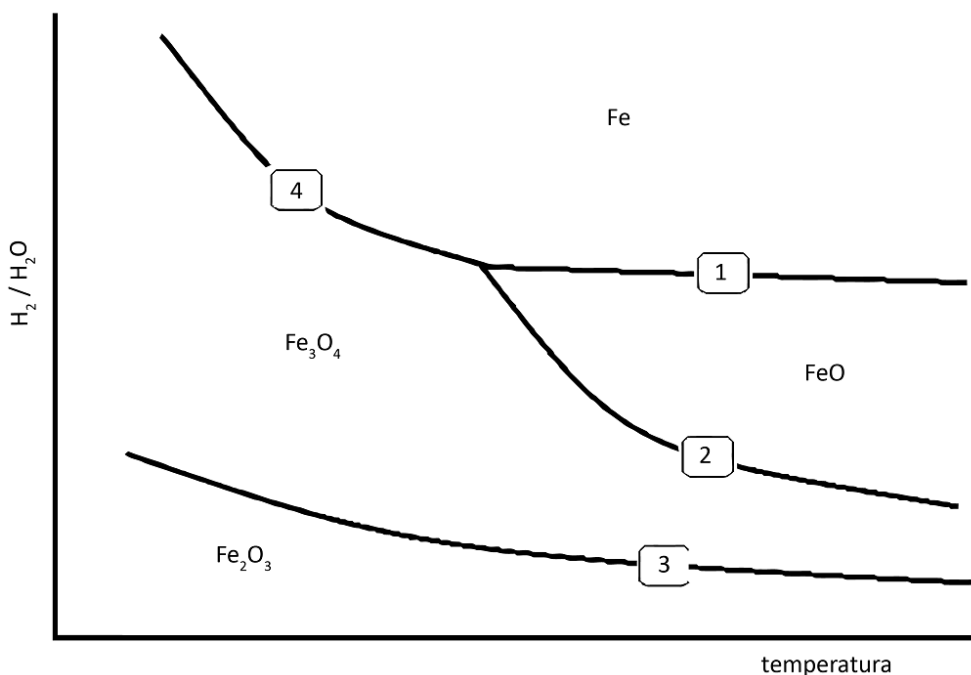
Estas relações indicam que, para se atingir o mesmo teor de oxigênio, se deve ter

$$\frac{\%Ti}{\%Al} = 53$$

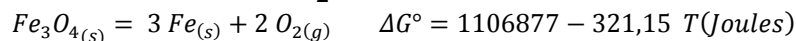
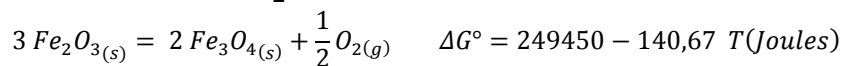
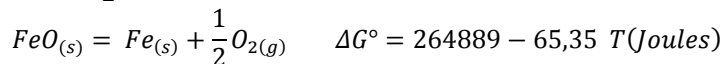
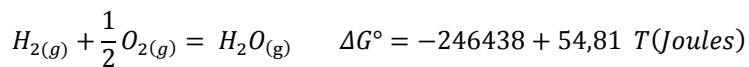
Portanto o Alumínio é um desoxidante mais potente.

25) Construa um diagrama de fases que mostre que fase, entre Fe , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , é estável sob as várias condições de temperatura e razão H_2/H_2O na fase gasosa

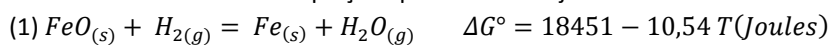
Uma das opções é construir um diagrama no espaço H_2/H_2O vs Temperatura. O resultado se encontra esquematizado na figura seguinte.



As curvas deste diagrama podem ser encontradas pela combinação dos dados termodinâmicos:

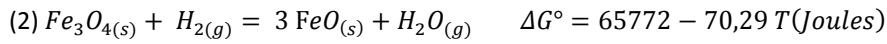


Destes dados resultam as equações para as curvas já citadas



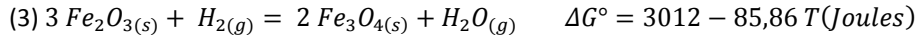
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

$$\ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{2220}{T} - 1,27$$



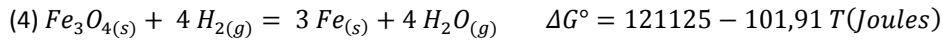
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{7915}{T} - 8,46$$



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$$

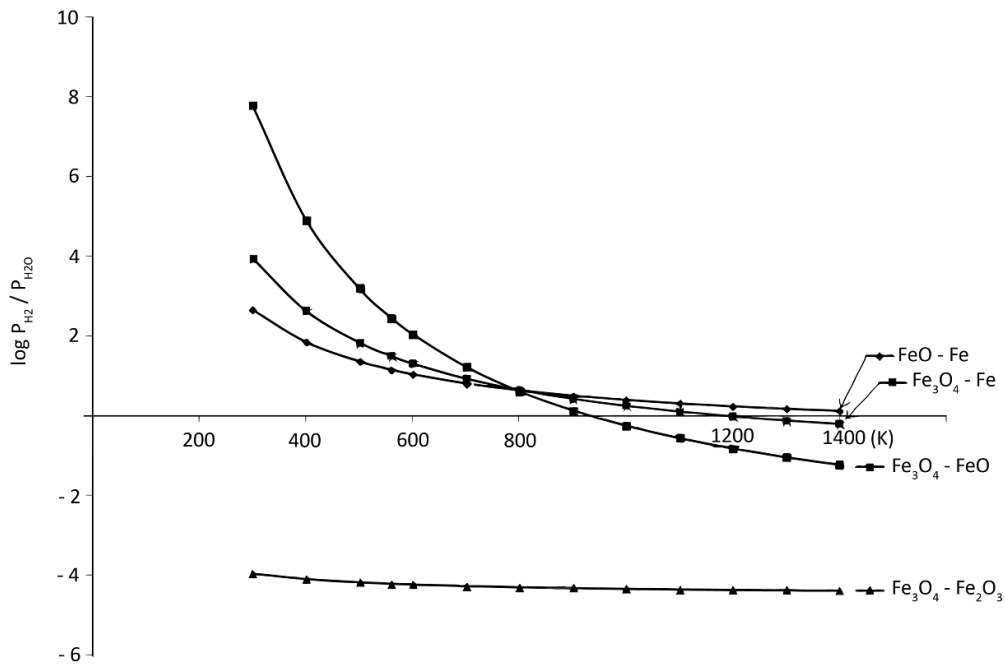
$$\ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{362}{T} - 10,33$$

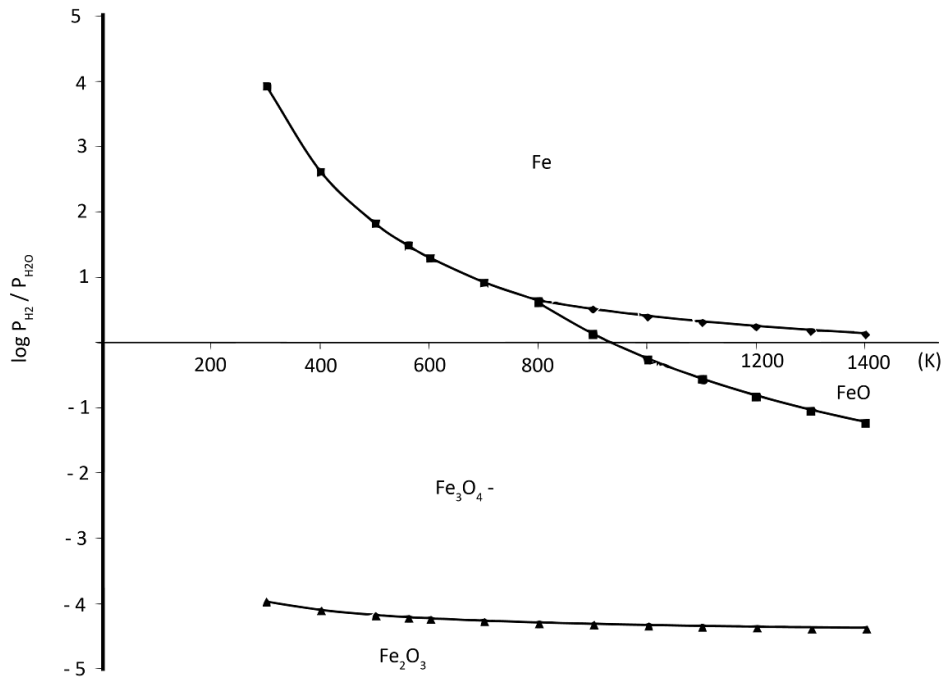


$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -4 \times RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3644}{T} - 3,06$$

As duas figuras seguintes mostram o diagrama com as curvas que incluem os equilíbrios metaestáveis e, na sequência, após a eliminação destes, o diagrama ressaltando apenas as áreas de estabilidade das fases.





26) Encontre as pressões parciais de nitrogênio e hidrogênio em equilíbrio a 1540°C com ferro líquido contendo 0,01% de nitrogênio e 0,0005% de hidrogênio. A esta temperatura, ferro líquido contém 0,039% de nitrogênio em equilíbrio com N_2 a 1atm e 0,0025% de hidrogênio em equilíbrio com H_2 a 1atm.

Os dados fornecidos podem ser utilizados para se estimar as constantes de equilíbrio das reações de solubilização, em ambos os casos como

$$A_{2(g)} = 2A_{\%} \quad K = \frac{\%A^2}{P_{A2}}$$

Então, para o Nitrogênio, a 1540 °C

$$K_N = \frac{0,039^2}{1} = 1,521 \times 10^{-3} = \frac{\%N^2}{P_{N2}}$$

Logo, para %N = 0,01 se encontra

$$P_{N2} = \frac{\%N^2}{K_N} = \frac{0,01^2}{1,521 \times 10^{-3}} = 0,066 \text{ atm}$$

De maneira análoga, para o Hidrogênio, a 1540 oC,

$$K_H = \frac{0,0025^2}{1} = 6,25 \times 10^{-6} = \frac{\%H^2}{P_{H2}}$$

Logo, para %H = 0,0005 se encontra

$$P_{H2} = \frac{\%H^2}{K_H} = \frac{0,0005^2}{6,25 \times 10^{-6}} = 0,04 \text{ atm}$$

27) Foram encontradas as seguintes quantidades de H_2 , em cm^3 (medidas nas CNTP) que 100 gramas das soluções líquidas dissolvem sob pressão de 1 atm. Encontre K , ΔH° , ΔG° para a reação $H_2(g) \rightarrow 2 H_{1\%,na \text{ liga}}$.

	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
100% Cu		5,73	7,34	9,37
88,5% Cu 11,5% Sn	3,09	4,11	5,35	6,85
78,5% Cu 21,7% Sn	2,11	2,97	3,94	5,10

O procedimento é o mesmo, independente da liga líquida. A reação de dissolução é dada como

$$H_{2(g)} = 2H_{\%} \quad K = \frac{\%H^2}{P_{H_2}}$$

admitindo-se que as concentrações são baixas, que a Lei de Henry seja seguida.

Por exemplo para a dissolução no cobre líquido, sob pressão de 1 atm de Hidrogênio\;

1- a 1100°C, são dissolvidos $5,73 \times 10^{-3}$ Litros nas CNTP;

$$5,73 \times 10^{-3} / 22,4 \text{ mols de } H_2;$$

$$(5,73 \times 10^{-3} / 22,4 \text{ mols de } H_2) \times 2 \left(\frac{g}{mol}\right);$$

e, logo, em 100g de liga

$$5,116 \times 10^{-4} \% \text{ de Hidrogênio}$$

2- a 1200°C, são dissolvidos $7,34 \times 10^{-3}$ Litros nas CNTP;

$$6,553 \times 10^{-4} \% \text{ de Hidrogênio}$$

3- a 1300°C, são dissolvidos $9,37 \times 10^{-3}$ Litros nas CNTP;

$$8,366 \times 10^{-4} \% \text{ de Hidrogênio}$$

Daí, para a reação citada se escreve

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{\%H^2}{P_{H_2}} = -RT \ln \frac{\%H^2}{1}$$

de forma que se pode construir a tabela seguinte.

T(K)	$\Delta G^\circ = -2 RT \ln \%H$ (Joules)
1373	-172924
1473	-179458
1573	-185255

$$\text{Então } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -88395 - 61,66 T \text{ (Joules)}$$

28) Foram medidas as seguintes solubilidades de oxigênio em 100 gramas de prata líquida a 1705°C.

Mostre se estas observações concordam com a Lei de Sieverts

Pressão de O_2 (mm de Hg)	128	488	760	1203
Oxigênio dissolvido, cm^3 (CNTP)/100 g de Hg	81,5	156,9	193,6	247,8

De acordo com a reação de dissolução

$$O_{2(g)} = 2O_{\%} \quad K = \frac{h_{O_2}^2}{P_{O_2}} = \frac{f_{O_2}^2 \%O^2}{P_{O_2}}$$

O coeficiente de atividade do Oxigênio é representado por f_{O_2} e, na faixa de concentração na qual a Lei de Henry é obedecida, o mesmo é igual à unidade; logo

$$K = \frac{h_{O_2}^2}{P_{O_2}} = \frac{\%O^2}{P_{O_2}}$$

Então a tabela pode ser reescrita como a seguir

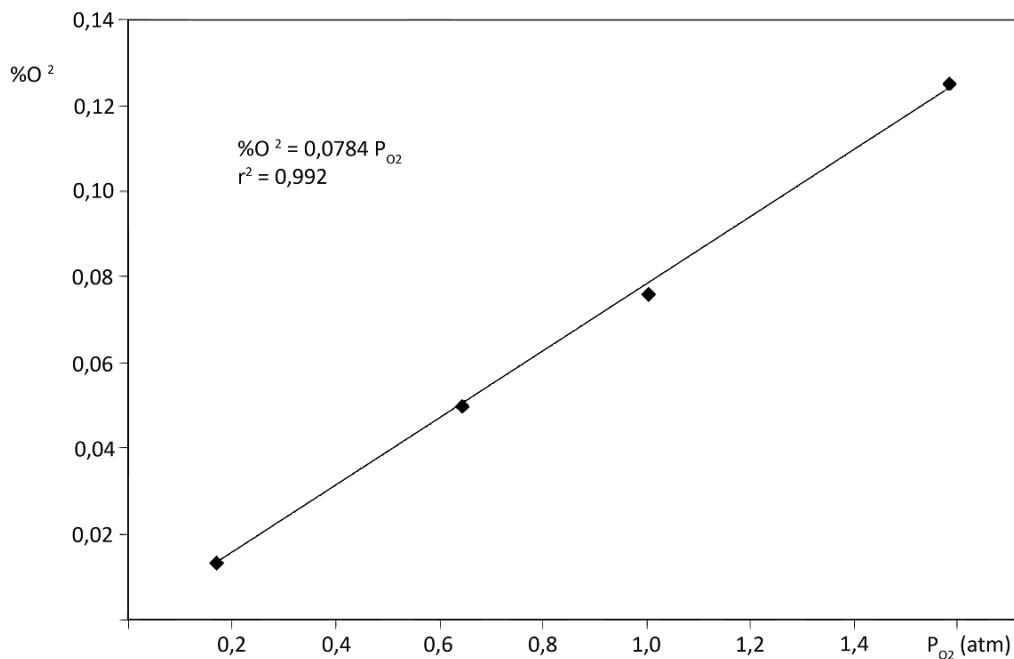
P_{O_2} (mm Hg)	128	488	760	1203	
P_{O_2} (atm)	$128/760 = 0,1684$	$488/760 = 0,6421$	$760/760 = 1$	$1203/760$	=

				1,5821
%O	0,1164	0,2241	0,2766	0,354
%O ²	0,0135	0,0502	0,0765	0,1253
$K = \frac{\%O^2}{P_{O_2}}$	0,0805	0,0782	0,0765	0,0792

A concentração de Oxigênio foi calculada considerando

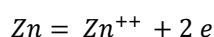
$$\%O = \frac{\frac{v(\text{cm}^3 \text{ CNTP}) \times 10^{-3} \left(\frac{\text{Litros}}{\text{cm}^3}\right)}{22,4 \left(\frac{\text{Litros}}{\text{mol}}\right)} \cdot 32 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{100 (\text{g liga})} \times 100$$

A obediência à Lei de Henry pressupõe uma relação linear entre %O² e P_{O₂}. Como se nota na figura seguinte existe um bom ajuste, com %O² = 0,784 P_{O₂}, r² = 0,992.



29) A f.e.m. de uma célula, na qual um eletrodo é constituído de liga líquida Zn-Sn ($X_{Zn} = 0,5$) e outro de Zn líquido puro, vale 10,8 mV a 479°C. À mesma temperatura a f.e.m. de uma célula semelhante na qual ambos os eletrodos são constituídos de liga líquidas Zn-Sn, uma com $X_{Zn} = 0,5$ e outra com $X_{Zn} = 0,173$ vale 26,9 mV. Calcular a atividade do zinco na liga com $X_{Zn} = 0,173$.

No primeiro caso é assumido que a reação de interesse corresponde à transferência de Zinco entre o eletrodo de Zinco puro e líquido e Zinco dissolvido na solução líquida Zn-Sn ($X_{Zn} = 0,5$). Considerando a reação de meia-célula



e

$$\Delta G_{Zn} = -z F E = \mu_{Zn} - \mu_{Zn}^{ol} = RT \ln a_{Zn}$$

vem que

$$-2 \times 96480 \times 0,0108 = 8,31 \times 752 \times \ln a_{Zn}$$

$a_{Zn} = 0,716$, na liga tal que $X_{Zn} = 0,5$.

No caso da célula em que um dos eletrodos é uma liga Zn-Sn ($X_{Zn} = 0,5$) e outro uma liga Zn-Sn ($X_{Zn} = 0,173$) é possível combinar as expressões referentes a

Célula Zinco puro / solução $X_{Zn} = 0,5$; $\Delta G_{Zn} = -z F E_1 = RT \ln a_{Zn}^1$

Célula Zinco puro / solução $X_{Zn} = 0,173$; $\Delta G_{Zn} = -z F E_2 = RT \ln a_{Zn}^2$

Então subtraindo estas expressões, membro a membro,

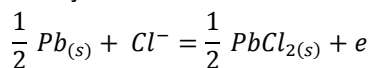
$$-z F (E_1 - E_2) = RT \ln a_{Zn}^1 - RT \ln a_{Zn}^2$$

$$-2 \times 96480 \times 0,0269 = 8,31 \times 752 \ln a_{Zn}^1 - 8,31 \times 752 \ln 0,716$$

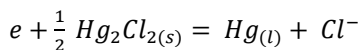
$a_{Zn}^1 = 0,312$ quando $X_{Zn} = 0,173$

30) A 25°C a força eletromotriz da célula $Pb(s)|PbCl_2(s) : Hg_2Cl_2 |Hg$ é 0,5357 Volts e seu coeficiente de temperatura $1,45 \times 10^{-4}$ Volts/grau, quando metais e cloretos estão puros. Escreva as reações de meia célula pertinentes, estime a variação de entropia, de entalpia e de energia livre da reação. Se o eletrodo da célula é substituído por uma liga Hg-X, na qual $X_{Ag} = 0,3$ e X é inerte, a força eletromotriz da célula cresce de 0,0089 Volts. Encontre a atividade do Hg na liga a 25°C.

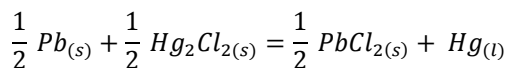
A reação no anodo é



enquanto que a reação no catodo



de forma que a reação global é



Para esta reação

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Hg} a_{PbCl_2}^{1/2}}{a_{Pb}^{1/2} a_{Hg_2Cl_2}^{1/2}}$$

$$-zFE = -zFE^\circ + RT \ln \frac{a_{Hg} a_{PbCl_2}^{1/2}}{a_{Pb}^{1/2} a_{Hg_2Cl_2}^{1/2}}$$

e como se admite presença de metais e cloretos puros, de atividades unitárias,

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ = -1 \times 96480 \times 0,5357 = -51684 \text{ Joules}$$

Sob as mesmas condições se pode calcular

$$\Delta S^\circ = z F \frac{d E^\circ}{d T} = 1 \times 96480 \times 1,45 \times 10^{-4} = 13,99 \left(\frac{\text{Joule}}{K} \right)$$

Então a variação de entalpia resulta de

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

$$-51684 = \Delta H^\circ - 298 \times 13,99$$

$$\Delta H^\circ = -47515 \text{ (Joules)}$$

Finalmente, na ocasião em que o eletrodo catódico é substituído por uma liga Hg-X,

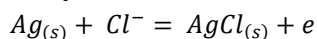
$$-zFE = -zFE^o + RT \ln \frac{a_{Hg} a_{PbCl_2}^{1/2}}{a_{Pb}^{1/2} a_{Hg_2Cl_2}^{1/2}}$$

se resume a

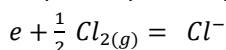
$$\begin{aligned} -zFE &= -zFE^o + RT \ln a_{Hg} \\ -zF(E - E^o) &= RT \ln a_{Hg} \\ -1 \times 96480 \times 0,0089 &= 8,31 \times 298 \ln a_{Hg} \\ a_{Hg} &= 0,707 \end{aligned}$$

31) - A força eletromotriz da célula $Ag(s) | AgCl_2(s) | Cl_2(g, 1 atm), Pt$ é dada por $E = 0,977 + 5,7 \times 10^{-4} (350 - T) - 4,8 \times 10^{-7} (350 - T)^2$ Volts na faixa de temperatura de 100°C a 450°C (nesta expressão emprega-se temperatura em graus Celsius). Encontre o ΔH para a reação correspondente.

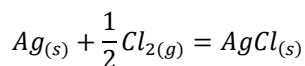
A reação no anodo é



enquanto que a reação no catodo



de forma que a reação global é



Para esta reação se observou que,

$$E = 0,977 + 5,7 \times 10^{-4} (350 - T) - 4,8 \times 10^{-7} (350 - T)^2 \text{ Volts}$$

e daí, como $\Delta G = -zFE$

$$\Delta G = -1 \times 96480 \times \{0,977 + 5,7 \times 10^{-4} (350 - T) - 4,8 \times 10^{-7} (350 - T)^2\} \text{ (Joules)}$$

$$\Delta G = -96480 \{0,977 + 5,7 \times 10^{-4} (350 - T) - 4,8 \times 10^{-7} (350 - T)^2\} \text{ (Joules)}$$

Por outro lado se sabe que

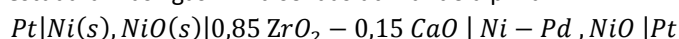
$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

$$\Delta S = -96480 \{-5,7 \times 10^{-4} + 2 \times 4,8 \times 10^{-7} (350 - T)\}$$

$$\Delta S = -96480 \{-5,7 \times 10^{-4} + 9,6 \times 10^{-7} (350 - T)\} \left(\frac{\text{Joules}}{\text{K}}\right)$$

Finalmente, a variação de Entalpia pode ser estimada como $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$

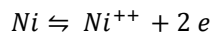
32) Bidwell e Speiser estudaram as ligas Ni-Pd sólidas utilizando a pilha



Os resultados obtidos, de força eletromotriz da pilha (mV), se encontram no quadro seguinte. Determine, para a temperatura de 900°C e para os valores correspondentes de X_{Pd} , os valores de a_{Ni} , ΔH_{Ni} , ΔS_{Ni} .

X_{Pd}	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	E (mV)
0,107	3,51	4,09	4,69	5,27	5,86	6,45	0,0059 T -2,2164
0,191	6,25	7,32	8,39	9,47	10,55	11,63	0,0108 T -4,228
0,287	10,45	12,3	14,15	15,98	17,83	19,68	0,0184 T -7,4976
0,382	17,43	20,13	22,75	25,41	28,03	30,69	0,0265 T -8,3047
0,474	26,75	30,4	34	37,65	41,3	44,9	0,0363 T -8,5790
0,564	41,4	46,4	51,4	56,35	61,35	66,35	0,0499 T - 7,1178
0,681	66,3	73,05	79,8	86,5	93,3	100,05	0,0675 T + 0,6312
0,777	93,4	102,15	110,85	119,55	128,2	136,9	0,087 T +8,8264
0,865	132,85	144,05	155,05	166,25	177,25	188,35	0,1109 T +24,45

A força eletromotriz da célula pode ser relacionada à reação



e

$$\Delta G_{Ni} = -z F E = \mu_{Ni} - \mu_{Ni}^{os} = RT \ln a_{Ni}$$

Por exemplo, para $X_{Pd}=0,287$ e 1173K se tem $E = 14,15$ mV. Portanto

$$\begin{aligned} \Delta G_{Ni} &= -z F E = \mu_{Ni} - \mu_{Ni}^{os} = RT \ln a_{Ni} \\ -2 \times 96480 \times 0,01415 &= \Delta G_{Ni} = \mu_{Ni} - \mu_{Ni}^{os} = RT \ln a_{Ni} \\ a_{Ni} &= 0,756 \end{aligned}$$

O cálculo da variação de Entropia requer conhecer o coeficiente de temperatura da célula, pois,

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = zF \frac{\partial E}{\partial T}$$

Neste caso,

$$\Delta S_{Ni} = zF \frac{\partial E}{\partial T}$$

O coeficiente de temperatura pode ser obtido através de um ajuste dos dados, de fem versus temperatura,

para cada composição. O resultado deste ajuste foi incluído na tabela anterior. Por exemplo, para $X_{Pd}=0,287$:

$$E = 0,0184 T(K) - 7,4976 \quad (mV)$$

e, logo,

$$\Delta S_{Ni} = zF \frac{\partial E}{\partial T} = 2 \times 96480 \times \frac{0,0184}{1000} = 3,55 \quad \left(\frac{\text{Joules}}{\text{K.mol}}\right)$$

A equação de Gibbs Helmholtz permite calcular a variação de Entalpia

$$\Delta H_{Ni} = -T^2 \frac{\partial \frac{\Delta G_{Ni}}{T}}{\partial T}$$

Por exemplo, para $X_{Pd}=0,287$ se tem

$$E = 0,0184 T(K) - 7,4976 \quad (mV)$$

$$\Delta G_{Ni} = -zFE = -2 \times 96480 \times \frac{0,0184 T - 7,4976}{1000}$$

$$\Delta G_{Ni} = -3,55 T + 1446,74$$

Portanto

$$\Delta H_{Ni} = -T^2 \frac{\partial \frac{\Delta G_{Ni}}{T}}{\partial T}$$

$$\Delta H_{Ni} = -T^2 \frac{\partial \frac{-3,55 T + 1446,74}{T}}{\partial T} = 1446,67$$

Naturalmente como, neste caso, a expressão de variação de energia livre é linear em Temperatura se pode comparar as expressões

$$\Delta G_{Ni} = \Delta H_{Ni} - T \Delta S_{Ni}$$

$$\Delta G_{Ni} = 1446,74 - 3,55 T$$

Os valores da tabela seguinte foram calculados desta forma

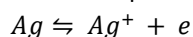
X_{Pd}	Valores de atividade do Níquel						$\Delta G_{Ni} = \Delta H_{Ni} - T \Delta S_{Ni}$	
	973 (K)	1073(K)	1173(K)	1273(K)	1373(K)	1473(K)	ΔH_{Ni}	ΔS_{Ni}
0,107	0,920	0,915	0,911	0,908	0,906	0,903	427,68	1,14
0,191	0,861	0,854	0,847	0,841	0,837	0,832	815,83	2,08
0,287	0,779	0,766	0,756	0,747	0,740	0,733	1446,74	3,55
0,382	0,660	0,647	0,637	0,629	0,622	0,616	1602,47	5,11
0,474	0,528	0,518	0,510	0,503	0,497	0,493	1655,40	7,00
0,564	0,372	0,366	0,362	0,358	0,354	0,351	1373,45	9,63
0,681	0,206	0,206	0,206	0,206	0,206	0,207	-121,80	13,02
0,777	0,108	0,110	0,111	0,113	0,114	0,116	-1703,14	16,79
0,865	0,042	0,044	0,046	0,048	0,050	0,051	-4717,87	21,40

33) Na célula $Ag(s) | AgCl | Ag(\text{solução sólida } Ag - Au)$ foram medidos os seguintes valores de força eletromotriz a 400°C:

X_{Ag}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
E (Volts)	0	0,0110	0,0231	0,0367	0,0527	0,0725	0,0963	0,1292	0,1782

Calcule a atividade da prata a cada composição. Determinar a atividade do ouro a cada composição, utilizando a equação de Gibbs-Duhem.

Neste caso as reações anódica e catódica podem ser representadas por



e

$$\Delta G_{Ag} = -z F E = \mu_{Ag} - \mu_{Ag}^{os} = RT \ln a_{Ag}$$

Por exemplo, para $X_{Ag} = 0,7$

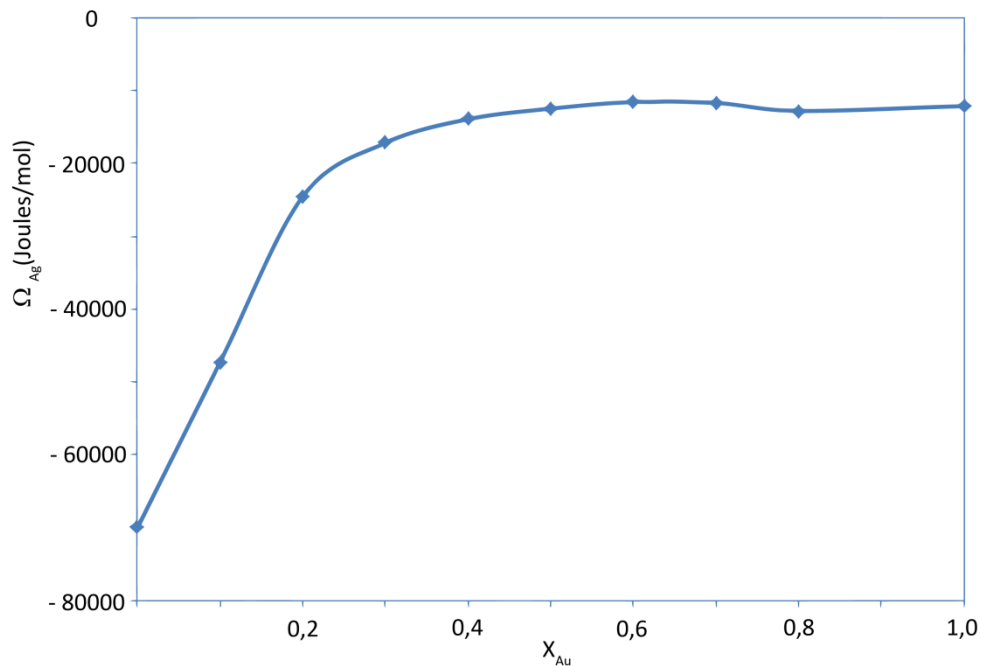
$$\begin{aligned} \Delta G_{Ag} &= -z F E = \mu_{Ag} - \mu_{Ag}^{os} = RT \ln a_{Ag} \\ \Delta G_{Ag} &= -1 \times 96480 \times 0,0367 = 8,31 \times 673 \ln a_{Ag} \\ a_{Ag} &= 0,531 \end{aligned}$$

Os outros valores de atividade foram determinados de forma análoga. Para facilitar a integração de acordo com a equação de Gibbs-Duhem foram calculados também valores da Função de Darken,

$$\Omega_{Ag} = \frac{RT \ln \gamma_{Ag}}{(1-X_{Ag})^2}$$

Na tabela seguinte, os valores de Função de Darken nos extremos de composição foram obtidos por extrapolação.

X_{Au}	X_{Ag}	Volts	a_{Ag}	γ_{Ag}	Ω_{Ag} (Joules/mol)
0	1	0	1,000	1,000	-69889
0,1	0,9	0,011	0,827	0,919	-47203,8
0,2	0,8	0,0231	0,671	0,839	-24518,2
0,3	0,7	0,0367	0,531	0,758	-17178,5
0,4	0,6	0,0527	0,403	0,671	-13922,7
0,5	0,5	0,0725	0,286	0,573	-12473,1
0,6	0,4	0,0963	0,190	0,475	-11573,7
0,7	0,3	0,1292	0,108	0,359	-11697,6
0,8	0,2	0,1782	0,046	0,231	-12799,6
1					-12135

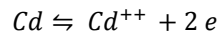


34) Os dados seguintes se aplicam à célula. $Cd(l) | CdCl_2 - LiCl | Cd(\text{solução líquida } Cd - Sb)$, operada a 753K.

X_{Cd}	0,8960	0,8180	0,7497	0,6760	0,5880	0,5590	0,4340	0,4006	0,3745	0,3444
E, mV	3,31	7,20	11,56	18,96	29,69	33,85	52,00	56,51	59,90	63,95

Calcule a atividade (ref. líquido puro) do cádmio em cada solução. Sabendo-se que para a reação $Cd_{(l)} = Cd_{(g)}$ $\Delta G^o = 109296 + 20,80 T \log T - 168,07 T$ (Joules) qual é a pressão de vapor do cádmio sobre soluções de fração molar de Cd igual a 0,75 a 753K?

Neste caso as reações anódica e catódica podem ser representadas por



e

$$\Delta G_{Cd} = -z F E = \mu_{Cd} - \mu_{Cd}^{ol} = RT \ln a_{Cd}$$

Por exemplo, para $X_{Ag} = 0,6760$

$$\begin{aligned} \Delta G_{Cd} &= -z F E = \mu_{Cd} - \mu_{Cd}^{os} = RT \ln a_{Cd} \\ \Delta G_{Cd} &= -2 \times 96480 \times 0,01896 = 8,31 \times 753 \ln a_{Cd} \\ a_{Cd} &= 0,557 \end{aligned}$$

Outros valores da tabela seguinte forma calculados da mesma forma.

X_{Cd}	mV	V	a_{Cd}	γ_{Cd}
0,896	3,31	0,00331	0,903	1,008
0,818	7,2	0,0072	0,801	0,979
0,7497	11,56	0,01156	0,700	0,934
0,676	18,96	0,01896	0,557	0,824
0,588	29,69	0,02969	0,400	0,681
0,559	33,85	0,03385	0,352	0,630
0,434	52	0,052	0,201	0,464
0,4006	56,51	0,05651	0,175	0,437
0,3745	59,9	0,0599	0,158	0,421
0,3444	63,95	0,06395	0,139	0,404

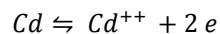
No equilíbrio, a 753K, se pode calcular,

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 0,0118 = \frac{P_{Cd}}{a_{Cd}}$$

e, portanto, para $X_{Cd} = 0,75$ vem $P_{Cd} = 0,00824 \text{ atm}$

35) Numa célula eletrolítica, um eletrodo é de Cd líquido e o outro de liga líquida Cd-Pb. O eletrólito é de mistura $LiCl - KCl - CdCl_2$ fundida. Quando a fração molar do Cd na liga é 0,5, a força eletromotriz da célula é 10,80mV a 500°C e o coeficiente de temperatura dE/dT é $36 \times 10^{-3} \left(\frac{mV}{K}\right)$. Calcule a atividade e o coeficiente de atividade do cádmio na liga. Determine a variação de entropia de dissolução de um mol de cádmio puro líquido na liga acima.

Neste caso as reações anódica e catódica podem ser representadas por



e

$$\Delta G_{Cd} = -z F E = \mu_{Cd} - \mu_{Cd}^{ol} = RT \ln a_{Cd}$$

Para a composição dada, $X_{Ag} = 0,500$

$$\begin{aligned} \Delta G_{Cd} &= -z F E = \mu_{Cd} - \mu_{Cd}^{os} = RT \ln a_{Cd} \\ \Delta G_{Cd} &= -2 \times 96480 \times 0,0108 = 8,31 \times 773 \ln a_{Cd} \\ a_{Cd} &= 0,723 \end{aligned}$$

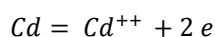
A variação de entropia é dada por

$$\begin{aligned} \Delta S_{Cd} &= zF \frac{\partial E}{\partial T} \\ \Delta S_{Cd} &= 2 \times 96480 \times \frac{0,036}{1000} = 6,95 \left(\frac{\text{Joules}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right) \end{aligned}$$

36) A f.e.m. da célula $Cd(l) | KCl - NaCl - LiCl - CdCl_2 | \text{liga líquida } Cd - Zn (X_{Cd} = 0,258)$ é igual a 0,0324 Volts a 483°C. Calcular: $\mu_{Cd} - \mu_{Cd}^{ol}$; a_{Cd} na liga, tomando como referência o cádmio puro e líquido; a pressão de vapor do cádmio sobre a liga, sabendo-se que a pressão de vapor do cádmio puro e líquido é de 9,23 mm de Hg a 483°C; o coeficiente de atividade do cádmio na liga.

Esta é uma célula simples de concentração na qual se compara o comportamento termodinâmico do Cádmio puro e líquido com o do cádmio dissolvido na solução líquida ($X_{Cd} = 0,258$).

Portanto, considerando que a transferência de Cádmio se dá de acordo com a reação eletroquímica



e

$$\Delta G_{Cd} = -z F E = \mu_{Cd} - \mu_{Cd}^{ol} = RT \ln a_{Cd}$$

vem que

$$-2 \times 96480 \times 0,0324 = 8,31 \times 756 \times \ln a_{Cd}$$

$$a_{Cd} = 0,370$$

A pressão de vapor do Cádmio sobre o Cádmio puro e líquido é citada ser igual a

$P_{Cd}^o = 9,23$ mm Hg e, finalmente, por definição de atividade

$$a_{Cd} = \frac{P_{Cd}}{P_{Cd}^o}$$

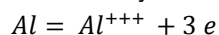
Por consequência $P_{Cd} = 3,42$ mm Hg

37) A 900°C, foram obtidos os seguintes valores para as f.e.m. de células para as quais um eletrodo é alumínio puro e líquido e o outro de ligas líquidas alumínio-chumbo.

X_{Al}	0,0017	0,0067	0,0084	0,0131	0,0165	0,0404
f.e.m. (mV)	100,8	56,2	48,9	35,5	29,4	6,15

Calcular as atividades do alumínio nas ligas acima, utilizando referência Henryana e traçar a curva correspondente.

Esta é uma célula de concentração na qual se compara o comportamento termodinâmico do Alumínio puro e líquido com o do Alumínio dissolvido nas soluções líquidas Alumínio-Chumbo. Considerando que a transferência de Alumínio se dá de acordo com a reação eletroquímica



e

$$\Delta G_{Al} = -z F E = \mu_{Al} - \mu_{Al}^{ol} = RT \ln a_{Al}$$

vem que, para cada composição,

$$-3 \times 96480 \times fem = 8,31 \times 1173 \times \ln a_{Al}$$

Daí se pode calcular a atividade do Alumínio, em relação ao líquido puro (Referência Raoultiana), tal como mostrado na tabela. A tabela mostra também os valores de coeficiente de atividade, calculados como

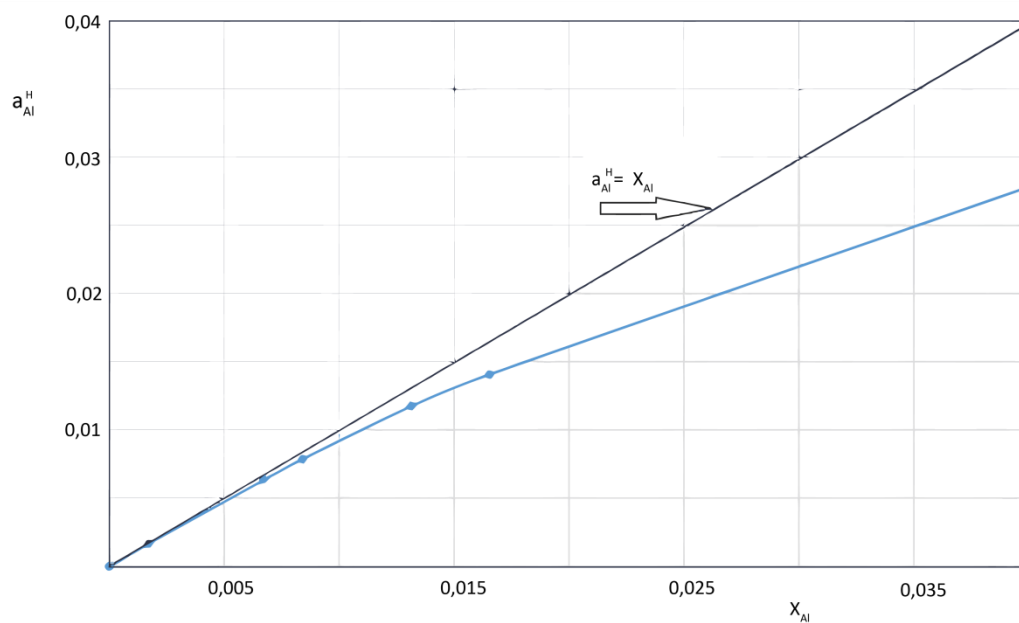
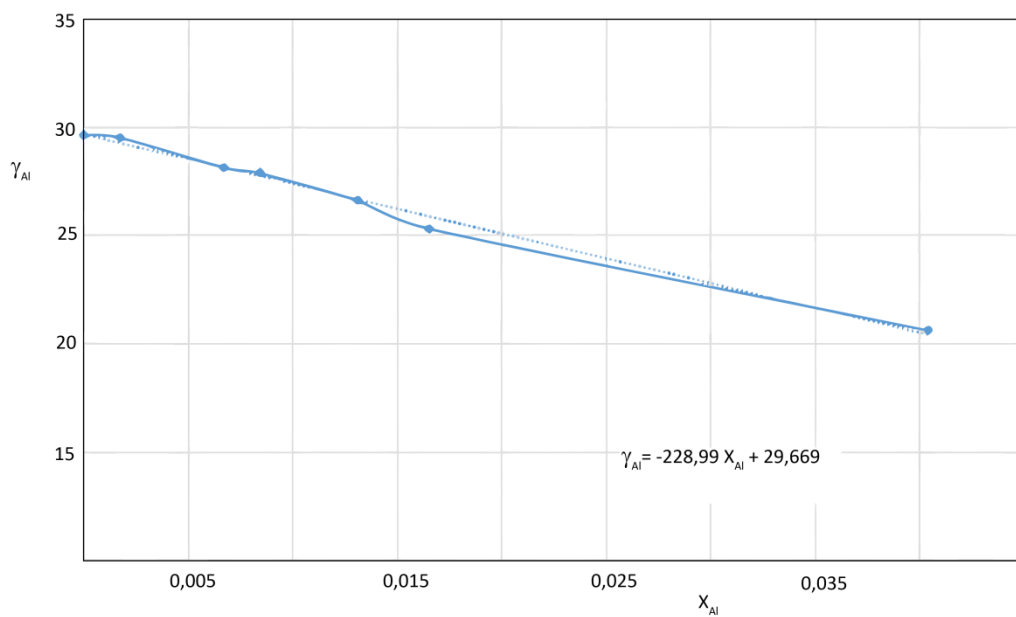
$$\gamma_{Cd} = \frac{a_{Al}}{X_{Al}}$$

O valor de γ_{Al}^o é o valor limite do coeficiente de atividade quando a fração molar de Alumínio tende a zero, obtido por extrapolação, isto é $\gamma_{Al}^o = 29,67$.

X_{Al}	mV	ΔG_{Al}	a_{Al}	γ_{Al}	a_{Al}^H
0			0	29,67	0
0,0017	100,8	-29175,6	0,050204	29,53202	0,001692
0,0067	56,2	-16266,5	0,188631	28,15382	0,006358
0,0084	48,9	-14153,6	0,234264	27,88855	0,007896
0,0131	35,5	-10275,1	0,348678	26,61661	0,011752
0,0165	29,4	-8509,54	0,417878	25,32596	0,014084
0,0404	6,15	-1780,06	0,833163	20,62284	0,028081

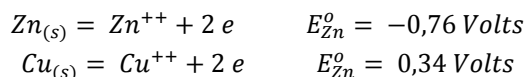
Finalmente a atividade na escala Henryana pode ser calculada a partir da atividade na escala Raoultiana, ver gráfico,

$$a_{Al}^H = \frac{a_{Al}}{\gamma_{Al}^o}$$

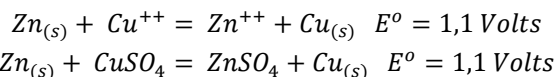


38) Na célula de Daniell ocorre a reação $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$. Para a temperatura de 25°C encontre ε° da célula e a atividade do Cu em uma liga (na qual $X_{Cu} = 0,2$) que serve de eletrodo no caso em que o outro é de zinco puro e ambas as soluções eletrolíticas estão saturadas. Neste caso $\varepsilon = 1,1337$ Volts.

Potenciais padrão de meia célula do Zinco e Cobre, a 25 °C, estão tabelados



Desta forma, para a reação



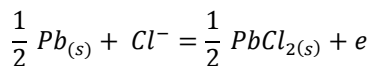
Então, desde que as soluções estão saturadas em sulfatos, $a_{ZnSO_4}=1$, $a_{CuSO_4}=1$, desde que um dos eletrodos é de Zinco puro e sólido, $a_{Zn} = 1$,

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_{Cu} a_{ZnSO_4}}{a_{Zn} a_{CuSO_4}} = RT \ln a_{Cu}$$

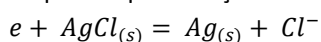
$$\begin{aligned} -2 \times 96480 \times 1,1337 &= -2 \times 96480 \times 1,1 + 8,31 \times 298 \ln a_{Cu} \\ a_{Cu} &= 0,072 \end{aligned}$$

39) A f.e.m. da célula $Pb(s)|PbCl_2(s)|HCl(aquoso)|AgCl(s)|Ag(s)$, onde todos os componentes estão presentes como sólidos puros em contato com o eletrólito de HCl, é, a 25°C, 0,490 Volts, e a esta temperatura seu coeficiente de f.e.m. é $-1,84 \times 10^{-4}$ Volts/grau. Escreva as reações da célula e calcule as variações de energia livre e entropia da reação a 298K.

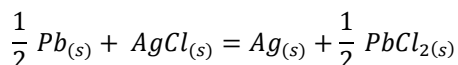
A reação no anodo é



enquanto que a reação no catodo



De forma que a reação global é,



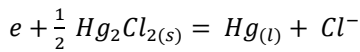
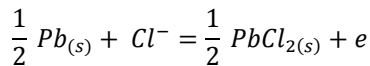
Valores de Energia Livre de Gibbs e de Entalpia de reação são, respectivamente,

$$\Delta G^o = -zFE^o = -1 \times 96480 \times 0,490 = -47275 \text{ Joules}$$

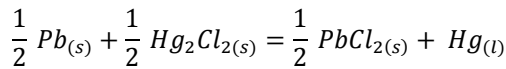
$$\Delta S^o = zF \frac{dE^o}{dT} = 1 \times 96480 \times (-1,84 \times 10^{-4}) = -17,75 \left(\frac{\text{Joule}}{K} \right)$$

40) A 25°C a força eletromotriz da célula $Pb(s)|PbCl_2(s)|Hg_2Cl_2|Hg$, é 0,5357 Volts e seu coeficiente de temperatura $1,45 \times 10^4$ Volts/grau, quando metais e cloretos estão puros. Calcular: o trabalho máximo disponível por mol de Pb que reage a 25°C; a variação de entropia de reação da célula; o calor absorvido pela célula a 25°C, por mol de Pb reagido, para operação reversível; o trabalho máximo disponível a 500K, por mol de Pb reagido, supondo que ΔC_p da reação da célula seja nulo.

As reações no anodo e catodo são, respectivamente,



Logo a reação global é



Para esta reação

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Hg} a_{PbCl_2}^{1/2}}{a_{Pb}^{1/2} a_{Hg_2Cl_2}^{1/2}}$$

$$-zFE = -zFE^\circ + RT \ln \frac{a_{Hg} a_{PbCl_2}^{1/2}}{a_{Pb}^{1/2} a_{Hg_2Cl_2}^{1/2}}$$

e como se admite presença de metais e cloretos puros, de atividades unitárias,

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ = -1 \times 96480 \times 0,5357 = -51684 \text{ Joules}$$

Também se pode se calcular

$$\Delta S^\circ = zF \frac{dE^\circ}{dT} = 1 \times 96480 \times 1,45 \times 10^{-4} = 13,99 \left(\frac{\text{Joule}}{K} \right)$$

e então a variação de entalpia

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

$$-51684 = \Delta H^\circ - 298 \times 13,99$$

$$\Delta H^\circ = -47515 \text{ (Joules)}$$

O trabalho máximo disponível (na ausência de trabalho de expansão, do tipo $P \Delta V$) é a própria variação de energia livre

$$W = \Delta G^\circ = -51684 \text{ Joules}$$

Enquanto a quantidade de calor trocado é igual a

$$q = T \Delta S^\circ = 298 \times 13,99 = 4169,02 \text{ Joules}$$

Assumir que ΔC_p é nulo representa o mesmo que admitir que variação de entalpia e variação de entropia são independentes de temperatura, isto é, a 500K se pode empregar

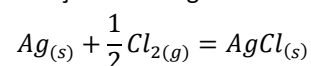
$$\Delta G^\circ = -47515 - 13,99 T \text{ (Joules)}$$

41) A f.e.m. da célula $Ag(s)|AgCl_2(s)|Cl_2(1 \text{ atm}), Pt$ foi determinada como

$$E = 0,977 + 5,7 \times 10^{-4} (623 - T) - 4,8 \times 10^{-7} (623 - T)^2 \text{ Volts}$$

Onde T é a temperatura em Kelvin, sendo esta expressão válida na faixa de temperatura de 100°C a 450°C. Encontre o valor de ΔC_p para a reação da célula.

De acordo com os dados fornecidos a variação de energia livre da reação



é dada por

$$\Delta G = -zFE$$

$$\Delta G = -96480 \{0,977 + 5,7 \times 10^{-4} (623 - T) - 4,8 \times 10^{-7} (623 - T)^2\} \text{ (Joules)}$$

$$\Delta G = -96480 \{1,14581 + 2,808 \times 10^{-5} T - 4,8 \times 10^{-7} T^2\} \text{ (Joules)}$$

Então aplicando a equação de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta H = -T^2 \frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T}$$

$$\Delta H = -T^2 \frac{\partial \frac{-96480 \{1,14581 + 2,808 \times 10^{-5} T - 4,8 \times 10^{-7} T^2\}}{T}}{\partial T}$$

$$\Delta H = -T^2 \frac{\partial \{-96480 \left\{ \frac{1,14581}{T} + 2,808 \times 10^{-5} - 4,8 \times 10^{-7} T \right\}\}}{\partial T}$$

$$\Delta H = 96480 T^2 \left\{ -\frac{1,14581}{T^2} - 4,8 \times 10^{-7} \right\}$$

$$\Delta H = -96480 \{1,14581 + 4,8 \times 10^{-7} T^2\}$$

Finalmente, como

$$\Delta C_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T}$$

se encontra que

$$\Delta C_p = -96480 \times 9,6 \times 10^{-7} T^2 \left(\frac{\text{Joule}}{\text{mol.K}} \right)$$

42) A partir de medições experimentais do equilíbrio entre soluções gasosas $H_2 - H_2O$, sílica sólida pura e silício dissolvido em ferro líquido, foi determinada a variação da energia livre seguinte

$$Si \text{ (puro, líquido)} = Si_{1\%, \text{Ferro líquido}} \quad \Delta G^o = -119301 - 24,28 T \text{ J/mol}$$

A 1600 °C o coeficiente de atividade do silício no ferro, referência Raoultiana, vale 0,0014 em uma solução tal que $X_{Si} = 0,01$. Calcule o coeficiente de atividade do silício, referência 1% em peso, nesta composição.

Os dados fornecem

$$\mu_{Si}^{o\%} - \mu_{Si}^{ol} = \Delta G^o = -119244 - 24,27 T \text{ (Joules)}$$

o que corresponde também a

$$\mu_{Si}^{o\%} - \mu_{Si}^{ol} = RT \ln \frac{a_{Si}}{h_{Si}} = -119244 - 24,27 T \text{ (Joules)}$$

Para a composição tal que $X_{Si} = 0,01$, a qual corresponde a 0,5055 %Si, se sabe que $\gamma_{Si} = 0,0014$, a 1873 K.

Então,

$$RT \ln \frac{a_{Si}}{h_{Si}} = RT \ln \frac{\gamma_{Si} X_{Si}}{f_{Si} \%Si} = -119244 - 24,27 T$$

$$\frac{\gamma_{Si} X_{Si}}{f_{Si} \%Si} = 2,537 \times 10^{-5}$$

$$f_{Si} = 1,091$$

43) Hidrogênio puro (com traços de oxigênio) é circulado em um sistema fechado, sobre o zircônio puro aquecido a 800 °C e sobre o níquel aquecido a mesma temperatura, para remover oxigênio do níquel. Qual a pressão parcial de oxigênio no equilíbrio com zircônio e zircônia? A solubilidade de oxigênio no

níquel -- em equilíbrio com o óxido NiO(s) e oxigênio sob pressão de 1atm -- é de 0,019% em peso a esta temperatura. Se o oxigênio dissolvido no níquel se conforma à lei de Henry, calcule a concentração do oxigênio remanescente no mesmo, assumindo que o equilíbrio zircônia-zircônio controla a pressão parcial de oxigênio.

Como a pressão parcial de Oxigênio é controlada pelo equilíbrio Zircônio/Zircônia a 1073K então, de $ZrO_{2(s,\alpha)} = Zr_{(s,\alpha)} + O_{2(g)}$ $\Delta G^\circ = 1087589 + 18,12 T \log T - 247,36 T(\text{Joules})$

vem, assumindo atividades unitárias de Zr e ZrO_2 ,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln P_{O_2} = 1087589 + 18,12 T \log T - 247,36 T(\text{Joules})$$

isto é,

$$P_{O_2} = 1,22 \times 10^{-43} \text{ atm}$$

Como esta é, também, a pressão imposta sobre o Níquel contendo oxigênio dissolvido, se encontra, de

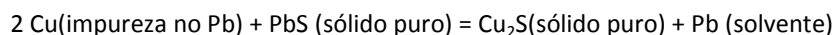
$$O_{2(g)} = 2O_{\%,\text{Níquel}} \quad K = \frac{\%O^2}{P_{O_2}}$$

e, portanto,

$$K = \frac{\%O^2}{P_{O_2}} = \frac{0,019^2}{1} = \frac{\%O^2}{1,22 \times 10^{-43}}$$

$$\%O = 6,78 \times 10^{-24}$$

44) Em um processo de refino do chumbo, cobre é removido do mesmo através de uma reação com sulfeto de chumbo (PbS) de maneira a formar sulfeto de cobre (Cu_2S). A reação pertinente, a 400 °C, é



A solubilidade máxima do cobre no chumbo líquido, a esta temperatura, corresponde a uma porcentagem atômica de 0,40% (a saturação se dá com precipitação de cobre sólido). Encontre o valor do coeficiente henryano de atividade do cobre no chumbo líquido, γ_{Cu}° . Encontre a concentração de cobre no equilíbrio.

Quando o Cobre se dissolve no Chumbo até a precipitação de Cobre puro e sólido então se pode escrever,

$$\mu_{Cu}(\text{dissolvido no Pb}) = \mu_{Cu}(\text{puro e sólido})$$

$$\mu_{Cu}^{os} + RT \ln a_{Cu} = \mu_{Cu}^{os}$$

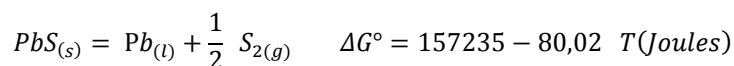
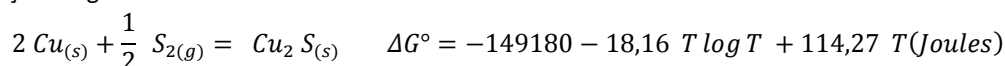
isto é, a atividade do Cobre se torna unitária, se a referência for Cobre puro e sólido. Desta forma, como a concentração de saturação é pequena, $X_{Cu} = 0,004$, se pode estimar

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu}^\circ X_{Cu}$$

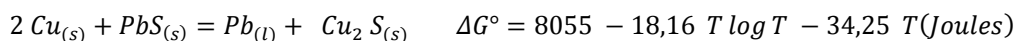
$$1 = \gamma_{Cu}^\circ 0,004$$

$$\gamma_{Cu}^\circ = 250$$

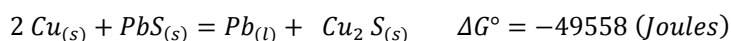
As reações seguintes



forneem



e, a 673 K



$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 7023,67 = \frac{a_{Pb} a_{Cu_2S}}{a_{Cu}^2 a_{PbS}}$$

Assumindo que as atividades dos sulfetos PbS e Cu_2S sejam unitárias (assumindo a presença de sulfetos puros e sólidos), assumindo que Chumbo seja solvente e obedece a Lei de Raoult

$$a_{Pb} = X_{Pb} \sim 1$$

que o Cobre seja soluto e obedece a Lei de Henry,

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu}^0 X_{Cu} = 250 X_{Cu}$$

então a constante de equilíbrio fornece

$$7023,67 = \frac{1 \times 1}{a_{Cu}^2 \times 1}$$

$$a_{Cu} = 0,0119$$

$$a_{Cu} = 0,0119 = 250 X_{Cu}$$

$$X_{Cu} = 4,77 \times 10^{-5}$$

45) Uma fase gasosa contendo CS_2 , CS , S_2 e S está em equilíbrio com C , à 1500K e 1,2atm. Determine as pressões parciais de equilíbrio. Se as quantidade iniciais são 1 mol de CS_2 , 2 mols de CS , 1 mol de S_2 , qual a quantidade de carbono formado? Valores de potencial químico, em J/mol, são, a 1500 K:

	C(s)	S ₂ (g)	S(g)	CS(g)	CS ₂ (g)
μ_i^0	-27389	-256758	-2397	-75435	-305497

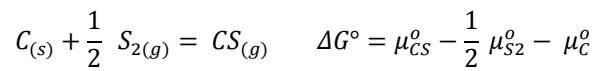
Considere-se que as espécies gasosas seja gases ideais

$$a_i = P_i$$

e que o carbono permanece puro e sólido, de atividade unitária,

$$a_C = 1$$

Desta forma as pressões parciais podem ser encontradas a partir das restrições advindas das reações independentes, a 1500K



$$\Delta G^0 = 80933 \text{ (Joules)}$$



$$\Delta G^0 = -21350 \text{ (Joules)}$$



$$\Delta G^0 = -251964 \text{ (Joules)}$$

Portanto resulta

$$K_1 = 1,5889 \times 10^{-3} = \frac{P_{CS}}{P_{S_2}^{1/2}}$$

$$K_2 = 5,5444 = \frac{P_{CS_2}}{P_{S_2}}$$

$$K_3 = 6,0076 \times 10^8 = \frac{P_{S_2}}{P_S^2}$$

restrições que podem ser combinadas com

$$P_T = P_S + P_{S_2} + P_{CS} + P_{CS_2} = 1,2$$

Então de

$$1,2 = \left\{ \frac{P_{S_2}}{K_3} \right\}^{1/2} + P_{S_2} + K_1 P_{S_2}^{1/2} + K_2 P_{S_2}$$

vem

$$P_{S_2} = 0,18325 \text{ atm}$$

$$P_{CS} = 6,8 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{CS_2} = 1,0160 \text{ atm}$$

$$P_S = 1,74 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

Finalmente um balanço de conservação de enxofre permite determinar a quantidade total de gases, n_T , mols. O balanço de Enxofre (S) é:

$$2 + 2 + 2 = 2 n_{CS_2} + n_{CS} + 2 n_{S_2} + n_S$$

e como cada pressão parcial pode ser calculada como

$$P_i = \frac{n_i}{n_T} P_T$$

onde n_i representa o número de mols da espécie gasosa, ao se multiplicar a expressão do balanço por P_T/n_T se obtém uma relação envolvendo as pressões parciais

$$6 \times \left\{ \frac{P_T}{n_T} \right\} = 2 P_{CS_2} + P_{CS} + 2 P_{S_2} + P_S$$

Como as pressões parciais e a pressão total são conhecidas, da expressão anterior se calcula o total de número de mols

$$6 \times \frac{1,2}{n_T} = 2 \times 1,016 + 6,8 \times 10^{-4} + 2 \times 0,18325 + 1,74 \times 10^{-5}$$

isto é $n_T = 3 \text{ mols}$. Considerando novamente a expressão que fornece a pressão parcial de cada gás

$$P_i = \frac{n_i}{n_T} P_T$$

se encontra

$$\begin{aligned} n_{S_2} &= 0,4581 \text{ mols} \\ n_{CS} &= 1,7 \times 10^{-3} \text{ mols} \\ n_{CS_2} &= 2,54 \text{ mols} \\ n_S &= 4,35 \times 10^{-5} \text{ mols} \end{aligned}$$

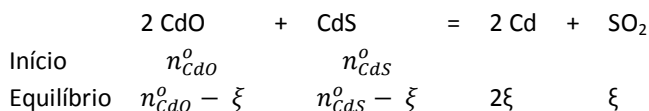
Finalmente se escreve o balanço de carbono

$$1 + 2 = n_{CS_2} + n_{CS} + n_C$$

do qual se extrai que $n_C = 0,4583 \text{ mols}$.

46) Uma mistura CdO(s)/CdS(s) é evaporada em um fluxo de gás inerte a 800K, de modo a formar Cd(g) e SO₂. Calcule as pressões parciais de Cd e SO₂. Determine a pressão de O₂. Verifique se é possível precipitar Cd(l).

Assumindo que a reação consuma apenas parcialmente os reagentes CdO e CdS então a estequiometria da mesma informa que a pressão parcial do Cd deve ser o dobro daquela do SO₂



isto é

$$P_{Cd} = 2 P_{SO_2}$$

Para a reação citada se encontra, a 800K,

$$\begin{aligned} 2 CdO_{(s)} + CdS_{(s)} &= 2 Cd_{(g)} + SO_{2(g)} & \Delta G^o &= 2 \mu_{Cd}^o + \mu_{SO_2}^o - 2 \mu_{CdO}^o - \mu_{CdS}^o \\ \Delta G^o &= 295399 \text{ (Joules)} \end{aligned}$$

de forma que, assumindo presença de CdO e CdS puros e sólidos, de atividade unitária,

$$a_{CdO} = 1; a_{CdS} = 1$$

se pode escrever

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = P_{Cd}^2 P_{SO_2}$$

$$K = 5 \times 10^{-20} = (2 P_{SO_2})^2 P_{SO_2}$$

$$P_{SO_2} = 2,32 \times 10^{-7} \text{ atm}$$

$$P_{Cd} = 4,65 \times 10^{-7} \text{ atm}$$

para verificar se a precipitação de Cd(l) seria possível pode-se estudar o equilíbrio $Cd(g) = Cd(l)$; para este equilíbrio a pressão de vapor do Cádmió é dada por

$$\log P_{Cd}^{o,l} (\text{mm Hg}) = -5819/T - 1,257 \log T = 12,287$$

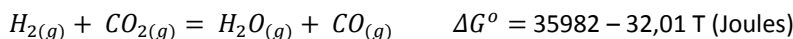
de maneira que, a 800 K

$$P_{Cd}^{o,l} = 23,124 \text{ mm Hg ou } 0,030 \text{ atm.}$$

A pressão requerida para a precipitação, 0,030 atm, é então superior que a pressão gerada pela reação; da reação não se precipita Cd(l)

47) 10 mols de H_2 a 827° C e 10 mols de CO_2 a 527°C são reagidos ao equilíbrio em um reator adiabático, a 1atm. Determine a temperatura e composição dos gases H_2 , CO_2 , H_2O , CO .

Admite-se que a reação



atinge o equilíbrio, mas não se conhece em qual temperatura, que deve ser determinada através de um balanço térmico. Denominando por ξ o avanço desta reação no equilíbrio então as quantidades de cada gás serão:

$$n_{H_2} = 10 - \xi$$

$$n_{CO_2} = 10 - \xi$$

$$n_{H_2O} = \xi$$

$$n_{CO} = \xi$$

Estas quantidades devem obedecer à restrição imposta pela constante de equilíbrio,

$$\Delta G^\circ = 35982 - 32,01 T = -RT \ln \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{CO_2}}$$

Como cada pressão parcial pode ser calculada como

$$P_i = \frac{n_i}{n_T} P_T$$

onde n_i , n_T , P_T , representam, respectivamente, o número de mols da espécie gasosa, o total de mols de gases (neste caso 20 mols) e a pressão total, então a restrição de equilíbrio pode ser reescrita como,

$$\Delta G^\circ = 35982 - 32,01 T = -RT \ln \frac{\xi^2}{(10-\xi)^2}$$

$$-\frac{4330,01}{T} + 3,85 = \ln \frac{\xi^2}{(10-\xi)^2}$$

O balanço de energia, com temperatura de referência igual a 298K, reflete o fato que a energia contida no H_2 e no CO_2 , pré-aquecidos, é utilizada para compensar a endotermicidade da reação (a 298K se tem que $\Delta H = 41169 \text{ Joules}$) e aquecer os produtos da reação até a temperatura de chama. Valores dos coeficientes A,B,C e D, necessários para o cálculo da entalpia de aquecimento dos gases, de acordo com

$$H_T - H_{298} = AT + \frac{BT^2}{1000} + \frac{C \times 10^5}{T} + D \quad \left(\frac{\text{Joules}}{\text{mol}} \right)$$

são apresentados na tabela seguinte.

Espécies	A	B	C	D	$H_{1100K} - H_{298K}$	$H_{800K} - H_{298K}$
CO	28,42	2,05	0,46	-8812		
CO ₂	44,25	4,4	8,62	-16476		22817,5
H ₂	27,29	1,63	-0,5	-8112	23833,85	
H ₂ O (g)	30,56	5,15	0	-9569		

Os termos do balanço, Entradas (entalpia do CO₂ a 800K; entalpia do H₂ a 1000K) = Saídas (entalpia da reação; variação de entalpia de aquecimento de CO, H₂O, CO₂ e H₂), são então,

$$10 \times 23885,85 + 10 \times 22817,5 = 41169 \xi + \xi \left\{ 28,42 T + \frac{2,05 T^2}{1000} + \frac{0,46 \times 10^5}{T} - 8812 \right\} + \xi \left\{ 30,56 T + \frac{5,15 T^2}{1000} - 9569 \right\} + (10 - \xi) \left\{ 44,25 T + \frac{4,4 T^2}{1000} + \frac{8,62 \times 10^5}{T} - 16476 \right\} + (10 - \xi) \left\{ 27,29 T + \frac{1,63 T^2}{1000} - \frac{0,5 \times 10^5}{T} - 8812 \right\}$$

Resolvendo as equações anteriores se encontra

$$T = 781K \quad e \quad \xi = 3$$

48) 1,6 mols de H₂S, 0,8 mols de H₂ e 1,2 mols de S₂ são equilibrados a 1600K e 0,6atm. Sendo as espécies contidas no equilíbrio H₂S, H₂, HS, S₂, e S determine as pressões parciais.

Valores de potencial químico, em J/mol, são a 1600 K:

	H ₂ (g)	HS(g)	H ₂ S(g)	S ₂ (g)	S(g)
μ_i^o	-250017	-218090	-404501	-285519	-22847

As reações independentes entre as espécies em equilíbrio podem ser escritas como

$$H_2S_{(g)} = H_{2(g)} + \frac{1}{2} S_{2(g)} \quad \Delta G^o = \mu_{H_2}^o + \frac{1}{2} \mu_{S_2}^o - \mu_{H_2S}^o$$

$$\Delta G^o = 11724,5 \text{ (Joules)}$$

$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 0,414 = \frac{P_{H_2} P_{S_2}^{1/2}}{P_{H_2S}}$$

$$HS_{(g)} = \frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} S_{2(g)} \quad \Delta G^o = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^o + \frac{1}{2} \mu_{S_2}^o - \mu_{HS}^o$$

$$\Delta G^o = -49678 \text{ (Joules)}$$

$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 41,943 = \frac{P_{H_2}^{1/2} P_{S_2}^{1/2}}{P_{HS}}$$

$$S_{2(g)} = 2S_{(g)} \quad \Delta G^o = 2 \mu_S^o - \mu_{S_2}^o$$

$$\Delta G^o = 239825 \text{ (Joules)}$$

$$K_3 = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,467 \times 10^{-8} = \frac{P_S^2}{P_{S_2}}$$

Pode-se determinar, também, relações adicionais entre as pressões parciais, advindas dos balanços de massa:

$$H_2: \quad 1,6 + 0,8 = 2,4 = n_{H_2S} + n_{H_2} + \frac{1}{2} n_{HS}$$

$$S: \quad 1,6 + 2 \times 1,2 = 4 = n_{H_2S} + n_{HS} + n_S + 2 n_{S_2}$$

Comparando estas duas expressões se encontra

$$\frac{2,4}{4} = \frac{n_{H_2S} + n_{H_2} + \frac{1}{2} n_{HS}}{n_{H_2S} + n_{HS} + n_S + 2 n_{S_2}}$$

ou, desde que todas as espécies são consideradas gases ideais,

$$0,6 = \frac{P_{H_2S} + P_{H_2} + \frac{1}{2} P_{HS}}{P_{H_2S} + P_{HS} + P_S + 2 P_{S_2}}$$

A quinta restrição independente entre as pressões parciais, que permite escrever um sistema com 5 incógnitas (as 5 pressões parciais) 5 equações independentes entre elas, é:

$$P_T = 0,6 \text{ atm} = P_{H_2S} + P_{H_2} + P_{HS} + P_S + P_{S_2}$$

49) 0,12 mols de H₂S são introduzidos em um reator de volume interno igual a 1 litro e a 1000K, e levado ao equilíbrio onde as espécies H₂S, H₂, HS, S₂, e S foram detectadas. Determine as pressões de equilíbrio. Valores de potencial químico, em J/mol, são a 1000 K:

	H ₂ (g)	HS(g)	H ₂ S(g)	S ₂ (g)	S(g)
μ_i^o	-145516	-72460	-245395	-117213	97503

As reações independentes entre as espécies em equilíbrio podem ser escritas como

$$H_2S_{(g)} = H_{2(g)} + \frac{1}{2} S_{2(g)} \quad \Delta G^o = \mu_{H_2}^o + \frac{1}{2} \mu_{S_2}^o - \mu_{H_2S}^o$$

$$\Delta G^o = 41272,5 \text{ (Joules)}$$

$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 6,97 \times 10^{-3} = \frac{P_{H_2} P_{S_2}^{1/2}}{P_{H_2S}}$$

$$HS_{(g)} = \frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} S_{2(g)} \quad \Delta G^o = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^o + \frac{1}{2} \mu_{S_2}^o - \mu_{HS}^o$$

$$\Delta G^o = -58904,5 \text{ (Joules)}$$

$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 1198 = \frac{P_{H_2}^{1/2} P_{S_2}^{1/2}}{P_{HS}}$$

$$S_{2(g)} = 2S_{(g)} \quad \Delta G^o = 2 \mu_S^o - \mu_{S_2}^o$$

$$\Delta G^o = 312219 \text{ (Joules)}$$

$$K_3 = e^{-\Delta G^o/RT} = 4,81 \times 10^{-17} = \frac{P_S^2}{P_{S_2}}$$

Pode-se determinar, também, relações adicionais entre as pressões parciais, advindas dos balanços de massa:

$$H_2: \quad 0,12 = n_{H_2S} + n_{H_2} + \frac{1}{2} n_{HS}$$

$$S: \quad 0,12 = n_{H_2S} + n_{HS} + n_S + 2 n_{S_2}$$

Comparando estas duas expressões se encontra

$$n_{H_2} = 1/2 n_{HS} + 2 n_{S_2} + n_S$$

$$P_{H_2} = 1/2 P_{HS} + 2 P_{S_2} + P_S$$

Além do mais, o volume total ocupado pelos gases é de 1 Litro, a 1000 K; como os gases são ideais,

$$\frac{P_T V}{n_T} = \frac{RT}{V} = \frac{0,082 \times 1000}{1} = 82$$

Multiplicando ambos os lados das equações dos balanços de massa por

$$\frac{P_T}{n_T} = 82$$

se encontra relações adicionais entre as pressões parciais,

$$0,12 \times 82 = P_{H_2S} + P_{H_2} + \frac{1}{2} P_{HS}$$

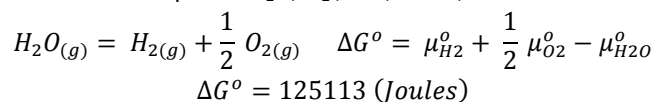
$$0,12 \times 82 = P_{H_2S} + P_{HS} + P_S + 2 P_{S_2}$$

São 5 pressões parciais a serem determinadas e 5 equações independentes entre elas, o que permite alcançar uma solução.

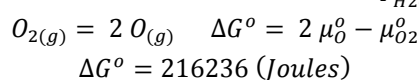
50) 4 mols de H₂ e 2,05 mols de O₂ são equilibrados a 1atm e 2200K, de modo a formar as espécies H₂, H, O₂, O, H₂O. Determine as pressões de equilíbrio. Valores de potencial químico, em J/mol, são, a 2200 K:

	H ₂ (g)	H(g)	H ₂ O(g)	O(g)	O ₂ (g)
μ_i^o	-362019	-86275	-753312	-158062	-532360

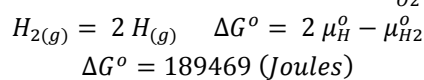
As reações independentes entre as espécies H₂O, H₂, O₂, H e O, são



$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,066 \times 10^{-3} = \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$$



$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 7,29 \times 10^{-6} = \frac{P_O^2}{P_{O_2}}$$



$$K_3 = e^{-\Delta G^o/RT} = 3,15 \times 10^{-5} = \frac{P_H^2}{P_{H_2}}$$

Cinco valores de pressões parciais precisam ser calculados. Além das três restrições independentes relativas às constantes de equilíbrio citadas anteriormente se pode considerar,

$$P_T = 1 = P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{O_2} + P_O + P_H$$

E, ainda, os balanços de massa,

$$H_2: \quad 4 = n_{H_2O} + n_{H_2} + \frac{1}{2} n_H$$

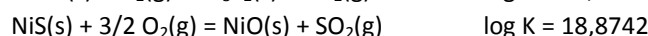
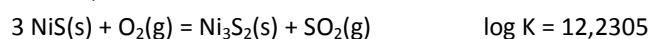
$$O_2 \quad 2,05 = \frac{1}{2} n_{H_2O} + n_{O_2} + \frac{1}{2} n_O$$

Os quais fornecem a última restrição entre pressões,

$$4 n_{O_2} + 2 n_O = 0,05 n_{H_2O} + 2,05 n_{H_2} + 1,025 n_H$$

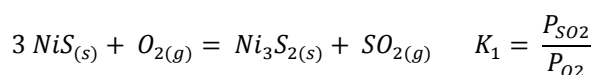
$$4 P_{O_2} + 2 P_O = 0,05 P_{H_2O} + 2,05 P_{H_2} + 1,025 P_H$$

51) Sendo dados, para 1000 °C,

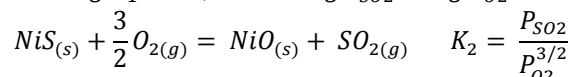


determine qual a fase mais estável se $P_{O_2} = 10^{-1}$ e $P_{SO_2} = 10^{-12}$ atm.

Assumindo que o óxido e os sulfetos de Níquel permanecem puros e sólidos, com atividades unitárias, podem ser encontradas três relações que expressam a estabilidade relativa destas fases. Considerando os equilíbrios

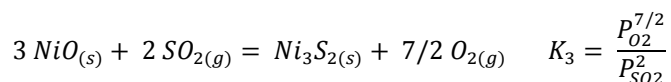


$$\log K_1 = 12,2305 = \log P_{SO_2} - \log P_{O_2}$$



$$\log K_2 = 18,8742 = \log P_{SO_2} - \frac{3}{2} \log P_{O_2}$$

Estas duas relações podem ser combinadas (1ª reação - 3 x 2ª reação) para gerar uma terceira,



$$\log K_3 = \log K_1 - 3 \log K_2 = -2 \log P_{\text{SO}_2} + \frac{7}{2} \log P_{\text{O}_2}$$

$$\log K_3 = -44,3921 = -2 \log P_{\text{SO}_2} + \frac{7}{2} \log P_{\text{O}_2}$$

Estas relações de equilíbrio podem ser utilizadas para traçar o diagrama de estabilidade seguinte. O ponto correspondente a $\log P_{\text{O}_2} = -1$ e $\log P_{\text{SO}_2} = -12$, ponto A na figura, se encontra na região de estabilidade do NiO. Isto pode ser estabelecido comparando-se as estabilidades relativas. Por exemplo, considerando que, em relação à linha 1), do equilíbrio NiS - Ni₃S₂, pontos acima da mesma representam estabilidade do Ni₃S₂ (pois a pressão de oxigênio é superior àquela do equilíbrio), se tem que:

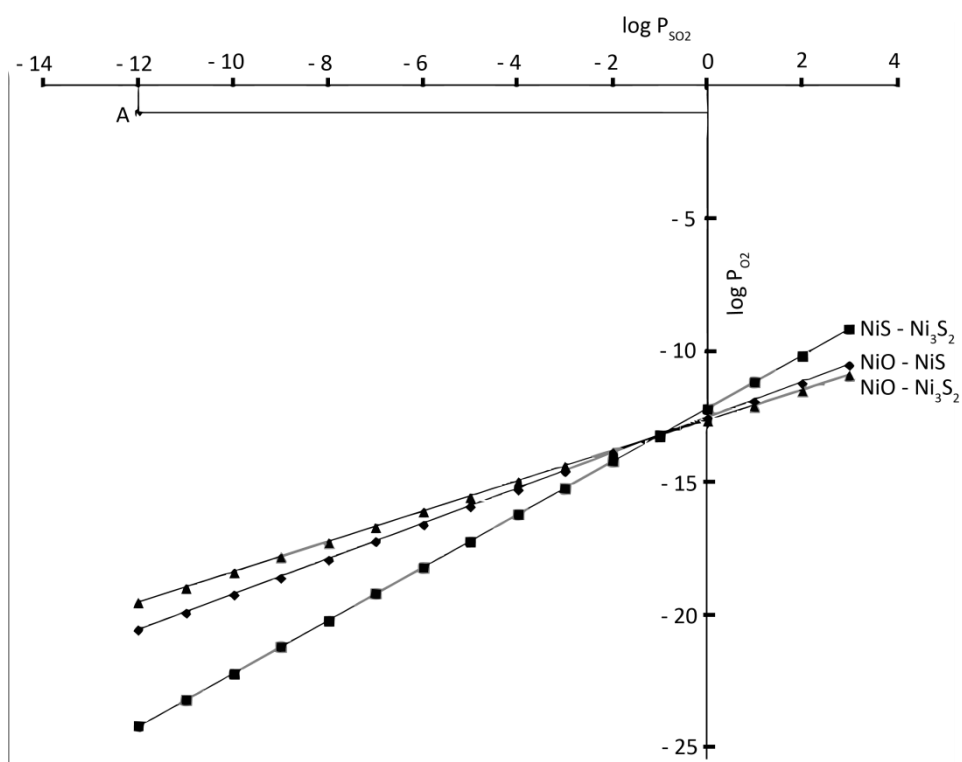
Ni₃S₂ é mais estável que NiS

Em relação à linha 3), do equilíbrio NiO - Ni₃S₂, pontos acima da mesma indicam pressões de oxigênio acima da pressão de equilíbrio, de forma que o NiO é mais estável ;

NiO é mais estável que Ni₃S₂

Combinando estes argumentos se tem que:

NiO é mais estável que Ni₃S₂ que é mais estável que NiS



52) Cloreto cuproso é contactado com hidrogênio praticamente puro (1% de H₂O), a 900K e 1atm. Determine a composição do gás, assumindo que as espécies presentes são CuCl(l), H₂, H₂O, HCl, Cu₃Cl₃. Quanto cobre é formado, por cada 100 mols de gás?

Com base nos dados fornecidos se pode assumir a presença de CuCl puro e líquido e de Cobre puro e sólido, isto é,

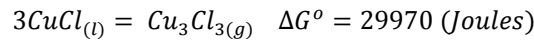
$$a_{\text{CuCl}} = 1 ; a_{\text{Cu}} = 1$$

Como o número inicial de mols de fase gasosa é conhecido (100 mols, 1% H₂O, 99% H₂) se pode escrever os balanços de massa seguintes:

$$\text{H}_2: \quad 100 = n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} n_{\text{HCl}}$$

$$\text{O}: \quad 1 = n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{O}_2}$$

Ao se estabelecer que a fase gasosa é composta de H₂, H₂O, HCl e Cu₃Cl₃ (sem oxigênio), se admite, de antemão, que a pressão parcial de oxigênio é comparativamente pequena. Esta hipótese pode ser testada. Então, do equilíbrio



$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{P_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3}}{a_{\text{CuCl}}^3} = P_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3}$$

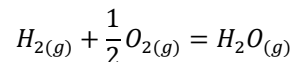
$$P_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3} = 0,01818 \text{ atm}$$

Desta forma

$$P_T = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3} + P_{\text{HCl}} = 1$$

$$P_T - P_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HCl}} = 0,9818$$

Como o gás admitido no sistema contém apenas 1% de H₂O então o equilíbrio

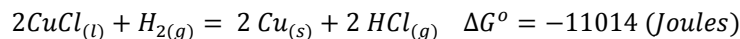


se dá sob esta restrição. Implica que parte do H₂O precisa se decompor e que o teor desta espécie deve se situar em torno de 1%(ou menos). Daí se pode aproximar,

$$P_T - P_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HCl}} = 0,9818$$

$$P_T - P_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3} \approx P_{\text{H}_2} + P_{\text{HCl}} = 0,9818$$

Considerando agora o equilíbrio,



$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 4,4136 = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

e

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{HCl}} = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{4,4136} + P_{\text{HCl}} = 0,9818$$

vem que

$$P_{\text{HCl}} = 0,8269 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 0,1549 \text{ atm}$$

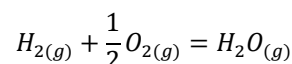
Pode-se então verificar se são razoáveis as aproximações empregadas, que assumem serem desprezíveis as pressões parciais de Oxigênio de água. Por exemplo, combinando os já citados balanços de massa se encontra,

$$99 n_{\text{H}_2\text{O}} + 200 n_{\text{O}_2} = n_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} n_{\text{HCl}}$$

$$99 P_{\text{H}_2\text{O}} + 200 P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{HCl}}$$

$$99 P_{\text{H}_2\text{O}} + 200 P_{\text{O}_2} = 0,56835$$

A partir do equilíbrio



$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 61,27 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$61,27 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{0,1549 \left\{ \frac{0,56835 - 99 P_{\text{H}_2\text{O}}}{200} \right\}^{1/2}}$$

O que fornece

$$P_{H_2O} = 0,00574 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 4,5 \times 10^{-7} \text{ atm}$$

Finalmente a quantidade de Cobre depositada pode ser estimada a partir da quantidade de HCl formada.

$$100 = n_{H_2} + n_{H_2O} + \frac{1}{2}n_{HCl}$$

$$1 = n_{H_2O} + 2n_{O_2} \approx n_{H_2O}$$

$$99 = n_{H_2} + \frac{1}{2}n_{HCl}$$

Estando H_2 e HCl na proporção $\frac{n_{H_2}}{n_{HCl}} = 0,1549/0,8269$ resulta que

$$n_{H_2} = 26,982 \text{ mols}$$

$$n_{HCl} = n_{Cu} = 144,036 \text{ mols}$$

53) Os gases de uma retorta vertical de produção de zinco contem 45% de Zn, 0,4% de Cd, 0,6% de Pb, 54% de CO, e são admitidos em um condensador que opera a 750 Torr. Determine: i- a temperatura de início de condensação de Pb, Cd, e Zn; ii- a % de Pb condensado antes do Zn; iii- % de Zn nos gases ao início de condensação do Cd

Pode-se assumir, para fins de cálculo, que 100 mols de gás entram no condensador a 750/760 atm.

Desta forma

$$45 \text{ mols de Zn ; } P_{Zn} = 0,444 \text{ atm}$$

$$0,4 \text{ mols de Cd ; } P_{Cd} = 3,947 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$0,6 \text{ mols de Pb ; } P_{Pb} = 5,92 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$54 \text{ mols de CO ; } P_{CO} = 0,493 \text{ atm}$$

As pressões parciais foram avaliadas assumindo ausência de condensados. A condensação, por sua vez, ocorre quando a pressão parcial da espécie de interesse ultrapassa a pressão de vapor de equilíbrio com o líquido. Para o equilíbrio

$$M_{(l)} = M_{(g)}$$

a pressão de vapor de equilíbrio com o líquido é dada por

$$\log P_{Zn} \text{ (mm Hg)} = -\frac{6620}{T} - 1,255 \log T + 12,34$$

$$\log P_{Cd} \text{ (mm Hg)} = -\frac{5819}{T} - 1,257 \log T + 12,287$$

$$\log P_{Pb} \text{ (mm Hg)} = -\frac{10130}{T} - 0,985 \log T + 11,16$$

Igualando a pressão de vapor e a pressão parcial no reator, para cada metal, se pode determinar o ponto de orvalho, temperatura de início de condensação; por exemplo, para o Zinco:

$$\log 0,45 \times 750 = -\frac{6620}{T} - 1,255 \log T + 12,34$$

$$T_{Zn}(\text{orvalho; condensação}) = 1104,72 \text{ K}$$

De forma análoga

$$T_{Cd}(\text{orvalho; condensação}) = 707,28 \text{ K}$$

$$T_{Pb}(\text{orvalho; condensação}) = 1365,50 \text{ K}$$

Então, durante o resfriamento, o primeiro metal a se condensar é o Chumbo, o que ocorre até se atingir a temperatura de orvalho do Zinco, 1104,72 K.

A 1104,72 K a pressão de vapor do Chumbo é

$$\log P_{Pb} \text{ (mm Hg)} = -\frac{10130}{T} - 0,985 \log T + 11,16$$

$$\log P_{Pb} \text{ (mm Hg)} = -\frac{10130}{1104,72} - 0,985 \log 1104,72 + 11,16$$

$$P_{Pb} = 0,0983 \text{ mm Hg}$$

Comparando-se com a pressão original de Chumbo nos gases, 750 x 0,006 mm Hg, se pode estimar as percentagens de Chumbo

% residual nos gases = 2,185

% precipitada = 97,815

Quando os gases são posteriormente resfriados até 707,28 K as pressões parciais do Zinco e Chumbo são, respectivamente,

$$\log P_{Zn} \text{ (mm Hg)} = -\frac{6620}{T} - 1,255 \log T + 12,34$$

$$\log P_{Pb} \text{ (mm Hg)} = -\frac{10130}{T} - 0,985 \log T + 11,16$$

$$P_{Zn} = 0,253 \text{ mm Hg}$$

$$P_{Pb} = 1,07 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$$

Estes valores indicam que a composição do gás efluente, em termos de Zinco, será da ordem de

$$\%Zn = \frac{P_{Zn}}{P_T} \times 100 = \frac{0,253 \times 100}{750} = 0,034$$

54) Gases produzidos em uma retorta de produção de Zinco contem 42% de Zn, 53% de CO, 2,2% de N₂, 2% de CO₂, 0,6% de Cd e 0,2% Pb, e são admitidos em um condensador no qual se formam as fases: solução líquida Zn($\gamma_{Zn}^R=1$)/Pb($\gamma_{Pb}^R= 22,4$)/Cd ($\gamma_{Cd}^R= 3,74$); ZnO(s), CdO(s) e PbO(s); gases Zn, Pb, Cd, CO, CO₂. O equilíbrio se dá a 527° C e 750 Torr. Determine: i- razão CO/CO₂; ii- composição do líquido; iii- pressões de CO e CO₂; iv- composição do gás; v- quantidade de cada uma das fases, por cada 100 moles de gás de retorta.

Determinar, como solicitado, as condições de equilíbrio, requer conhecer a composição dos gases

$$P_{Zn}, P_{Pb}, P_{Cd}, P_{CO}, P_{CO_2}$$

E da fase líquida, na qual o Zinco é o solvente, Cádmi e Chumbo são solutos,

$$X_{Zn}, X_{Pb}, X_{Cd}$$

Para tanto, desde que os coeficientes de atividade para a solução líquida são conhecidos, é possível empregar a definição de atividade, de modo a interligar composição e pressão parcial

$$P_i = \gamma_i X_i P_i^o$$

onde P_i^o é a pressão de vapor do componente puro, γ_i é o coeficiente de atividade e X_i é a fração molar. A 500K as pressões parciais dos componentes puros são,

$$\log P_{Zn} \text{ (mm Hg)} = -\frac{6620}{T} - 1,255 \log T + 12,34 \quad ; P_{Zn}^o = 3,474 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$\log P_{Cd} \text{ (mm Hg)} = -\frac{5819}{T} - 1,257 \log T + 12,287 \quad ; P_{Cd}^o = 0,0304 \text{ atm}$$

$$\log P_{Pb} \text{ (mm Hg)} = -\frac{10130}{T} - 0,985 \log T + 11,16 \quad ; P_{Pb}^o = 5,717 \times 10^{-8} \text{ atm}$$

Portanto se pode escrever,

Equilíbrio solução – vapor de Zinco

$$a_{Zn} = \frac{P_{Zn}}{P_{Zn}^o} \quad ; \quad P_{Zn} = \gamma_{Zn} X_{Zn} P_{Zn}^o \quad ; P_{Zn} = 1 \times X_{Zn} \times 3,474 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

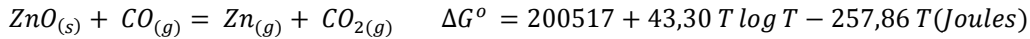
Equilíbrio solução – vapor de Chumbo

$$a_{Pb} = \frac{P_{Pb}}{P_{Pb}^o} \quad ; \quad P_{Pb} = \gamma_{Pb} X_{Pb} P_{Pb}^o \quad ; P_{Pb} = 22,4 \times X_{Pb} \times 5,717 \times 10^{-8} \text{ atm}$$

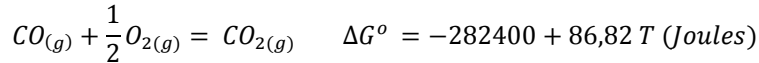
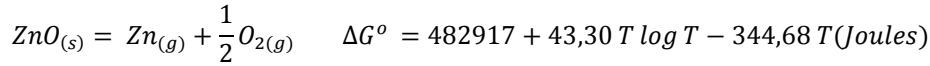
Equilíbrio solução – vapor de Cádmi

$$a_{Cd} = \frac{P_{Cd}}{P_{Cd}^o} \quad ; \quad P_{Cd} = \gamma_{Cd} X_{Cd} P_{Cd}^o \quad ; \quad P_{Cd} = 3,74 \times X_{Cd} \times 0,0304 \text{ atm}$$

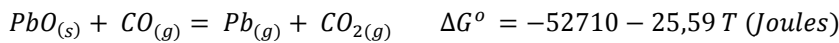
Como equilíbrios químicos independentes podem ser citados



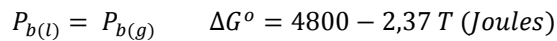
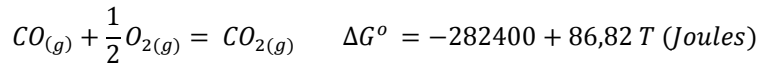
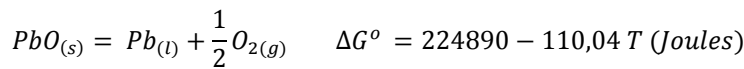
combinação de



$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 6,42 \times 10^{-7} = \frac{P_{CO_2} P_{Zn}}{a_{ZnO} P_{CO}} = \frac{P_{CO_2} P_{Zn}}{P_{CO}}$$



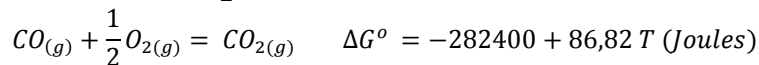
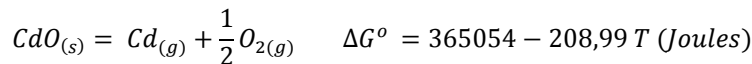
combinação de



$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 6,0362 \times 10^4 = \frac{P_{CO_2} P_{Pb}}{a_{PbO} P_{CO}} = \frac{P_{CO_2} P_{Pb}}{P_{CO}}$$



combinação de



$$K_3 = e^{-\Delta G^o/RT} = 9,66 = \frac{P_{CO_2} P_{Cd}}{a_{CdO} P_{CO}} = \frac{P_{CO_2} P_{Cd}}{P_{CO}}$$

Além destas restrições pode ser considerado que a somatória das frações molares na fase líquida é igual a 1,

$$X_{Zn} + X_{Cd} + X_{Pb} = 1$$

E que as pressões parciais devem se somar à pressão total(excluindo o Nitrogênio), de forma que

$$0,965 = P_{Zn} + P_{Pb} + P_{Cd} + P_{CO} + P_{CO_2}$$

As relações anteriores podem ser combinadas de forma a se determinar as pressões parciais e

composição da liga. Por exemplo designando por φ a razão $\frac{CO_2}{CO}$ nos gases vem

$$K_1 = \frac{P_{CO_2} P_{Zn}}{P_{CO}} = \varphi P_{Zn} \quad ; \quad P_{Zn} = \gamma_{Zn} X_{Zn} P_{Zn}^o \quad ; \quad K_1 = \varphi \gamma_{Zn} X_{Zn} P_{Zn}^o$$

$$X_{Zn} = \frac{K_1}{\varphi \gamma_{Zn} P_{Zn}^o}$$

$$K_2 = \frac{P_{CO_2} P_{Pb}}{P_{CO}} = \varphi P_{Pb} \quad ; \quad P_{Pb} = \gamma_{Pb} X_{Pb} P_{Pb}^o \quad ; \quad K_2 = \varphi \gamma_{Pb} X_{Pb} P_{Pb}^o$$

$$X_{Pb} = \frac{K_2}{\varphi \gamma_{Pb} P_{Pb}^o}$$

$$K_3 = \frac{P_{CO_2} P_{Cd}}{P_{CO}} = \varphi P_{Cd} \quad ; \quad P_{Cd} = \gamma_{Cd} X_{Cd} P_{Cd}^o \quad ; \quad K_3 = \varphi \gamma_{Cd} X_{Cd} P_{Cd}^o$$

$$X_{Cd} = \frac{K_3}{\varphi \gamma_{Cd} P_{Cd}^o}$$

e como as frações molares somam a 1,

$$1 = X_{Zn} + X_{Pb} + X_{Cd} = \frac{K_1}{\varphi \gamma_{Zn} P_{Zn}^o} + \frac{K_2}{\varphi \gamma_{Pb} P_{Pb}^o} + \frac{K_3}{\varphi \gamma_{Cd} P_{Cd}^o}$$

$$1 = \frac{6,42 \times 10^{-7}}{\varphi \cdot 3,474 \times 10^{-3}} + \frac{6,0362 \times 10^4}{\varphi \cdot 22,4 \times 5,717 \times 10^{-8}} + \frac{9,66}{\varphi \cdot 3,74 \times 0,0304}$$

se pode calcular o valor de $\varphi = 4256$. Retornando com estes valores às expressões anteriores se pode estimar as frações molares

$$X_{Zn} = \frac{K_1}{\varphi \gamma_{Zn} P_{Zn}^o} = \frac{6,42 \times 10^{-7}}{4256 \times 3,474 \times 10^{-3}} = 4,34 \times 10^{-4}$$

$$X_{Pb} = \frac{K_2}{\varphi \gamma_{Pb} P_{Pb}^o} = \frac{6,0362 \times 10^4}{4256 \times 22,4 \times 5,717 \times 10^{-8}} = 0,9799$$

$$X_{Cd} = \frac{K_3}{\varphi \gamma_{Cd} P_{Cd}^o} = \frac{9,66}{4256 \times 3,74 \times 0,0304} = 0,01998$$

Estes resultados não confirmam a hipótese de que o Zinco é o solvente da solução. A hipótese inicial pode ser reavaliada, verificando-se a possibilidade de formação dos óxidos, a partir dos gases admitidos no condensador: 42% de Zn, 53% de CO, 2,2% de N₂, 2% de CO₂, 0,6% de Cd e 0,2% Pb, a 750 Tor. Daí as pressões parciais são:

$$P_{Zn} = 0,415 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = 0,523 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 0,0217 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 0,0197 \text{ atm}$$

$$P_{Cd} = 0,00592 \text{ atm}$$

$$P_{Pb} = 0,00197 \text{ atm}$$

Para as reações

$$ZnO_{(s)} + CO_{(g)} = Zn_{(g)} + CO_{2(g)}$$

$$K_1 = 6,42 \times 10^{-7} = \frac{P_{CO_2} P_{Zn}}{P_{CO}} = \frac{P_{CO_2} \times 0,415}{P_{CO}} \quad ; \quad \frac{CO_2}{CO} = 1,545 \times 10^{-6}$$

$$PbO_{(s)} + CO_{(g)} = Pb_{(g)} + CO_{2(g)}$$

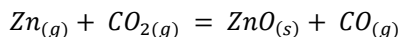
$$K_2 = 6,0362 \times 10^4 = \frac{P_{CO_2} P_{Pb}}{P_{CO}} = \frac{P_{CO_2} \times 0,00197}{P_{CO}} \quad ; \quad \frac{CO_2}{CO} = 3,064 \times 10^7$$

$$CdO_{(s)} + CO_{(g)} = Cd_{(g)} + CO_{2(g)}$$

$$K_3 = 9,66 = \frac{P_{CO_2} P_{Cd}}{P_{CO}} = \frac{P_{CO_2} \times 0,00592}{P_{CO}} \quad ; \quad \frac{CO_2}{CO} = 1631,76$$

enquanto que, na fase gasosa, $\frac{CO_2}{CO} = \frac{2}{53} = 0,0378$. Portanto não seria possível formar PbO e CdO, pois o estado de oxidação dos gases é insuficiente para tal. Com base nestes resultados as hipóteses agora são a presença de gases contendo Zn, CO, N₂, CO₂, Cd e Pb, solução líquida contendo Zn, Pb e Cd, além do óxido ZnO(s).

Designando por a , b , c as quantidades condensadas de Zinco, Chumbo e Cádmiu, respectivamente, e por ξ o avanço da reação



é possível construir a tabela seguinte, que indica as quantidades e cada espécie nas fases gás e metal.

	gás				Metal
	Inicial	Reação	Condensado	Final	Final
CO	53	ξ		$53 + \xi$	
CO ₂	2	$-\xi$		$2 - \xi$	
N ₂	2,2			2,2	
Zn	42	$-\xi$	$-a$	$42 - a - \xi$	a
Pb	0,2		$-b$	$0,2 - b$	b
Cd	0,6		$-c$	$0,6 - c$	c
Total	100			$n_T = 100 - a - b - c - \xi$	$n_L = a + b + c$

Com base nesta tabela se escreve um sistema de 4 equações e 4 incógnitas, baseado nas informações:
Equilíbrio solução – vapor de Zinco

$$P_{Zn} = \gamma_{Zn} X_{Zn} P_{Zn}^o ; \frac{42-a-\xi}{100-a-b-c-\xi} \frac{750}{760} = \gamma_{Zn} \frac{a}{a+b+c} P_{Zn}^o$$

Equilíbrio solução – vapor de Chumbo

$$P_{Pb} = \gamma_{Pb} X_{Pb} P_{Pb}^o ; \frac{0,2-b}{100-a-b-c-\xi} \frac{750}{760} = \gamma_{Pb} \frac{b}{a+b+c} P_{Pb}^o$$

Equilíbrio solução – vapor de Cádmi

$$P_{Cd} = \gamma_{Cd} X_{Cd} P_{Cd}^o ; \frac{0,6-c}{100-a-b-c-\xi} \frac{750}{760} = \gamma_{Cd} \frac{c}{a+b+c} P_{Cd}^o$$

Equilíbrio químico

$$\begin{aligned} ZnO_{(s)} + CO_{(g)} &= Zn_{(g)} + CO_{2(g)} \\ K_1 &= 6,42 \times 10^{-7} = \frac{P_{CO_2} P_{Zn}}{P_{CO}} = \frac{(2-\xi)(42-a-\xi)}{53+\xi} \end{aligned}$$

Uma solução aproximada pode ser encontrada, assumindo que, no metal,

$$X_{Zn} \approx 1$$

$$P_{Zn} = P_{Zn}^o = 3,474 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

o que resulta em

$$K_1 = 6,42 \times 10^{-7} = \frac{P_{CO_2} P_{Zn}}{P_{CO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} 3,474 \times 10^{-3}$$

e, logo, desde que a relação acima implica em

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} = 1,848 \times 10^{-4}$$

$$n_{CO} + n_{CO_2} = 53 + 2 = 55$$

vem

$$n_{CO} = 54,9898$$

$$n_{CO_2} = 0,0102$$

$$\xi = 1,9898$$

Ainda a título de aproximação pode ser assumida uma incorporação parcial do chumbo e do Cádmi ao metal; em função dos altos valores de coeficientes de atividade, por exemplo,

$$b \approx 0,2$$

$$c \approx 0,6$$

Daí a quantidade de Zinco condensada pode ser estimada,

$$\begin{aligned} \frac{42-a-\xi}{100-a-b-c-\xi} \frac{750}{760} &= \gamma_{Zn} \frac{a}{a+b+c} P_{Zn}^o \\ \frac{40,0102-a}{97,2102-a} \frac{750}{760} &= \frac{a}{a+0,8} 3,474 \times 10^{-3} \quad a \approx 39,8081 \text{ mols} \end{aligned}$$

e os valores de b e c recalculados, para conferência,

$$\frac{0,2-b}{100-a-b-c-\xi} \frac{750}{760} = \gamma_{Pb} \frac{b}{a+b+c} P_{Pb}^o$$

$$\frac{0,2-b}{57,4021} \frac{750}{760} = 22,4 \frac{b}{40,6081} 5,717 \times 10^{-8} \quad b \approx 0,1999 \text{ mols}$$

$$\frac{0,6-c}{100-a-b-c-\xi} \frac{750}{760} = \gamma_{Cd} \frac{c}{a+b+c} P_{Cd}^o$$

$$\frac{0,6-c}{57,4021} \frac{750}{760} = 3,74 \frac{c}{40,6081} 0,0304 \quad c \approx 0,5160 \text{ mols}$$

55) 2 mols de Sb e 1,5 mols de O₂ comercial (1,2% de N₂) são colocados em um reator de 5 litros a 1000K. Verifique em que quantidades as espécies Sb(l), Sb, Sb₂, Sb₄, O₂, N₂, Sb₄O₆ estarão presentes no equilíbrio. Valores de potencial químico, em J/mol, são, a 1000 K:

	Sb(l)	Sb(g)	Sb ₂ (g)	Sb ₄ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	Sb ₄ O ₆ (g)
μ_i^o	-61130	74687	-42441	-185247	-220916	-207037	-1764212

Reações químicas entre as várias espécies podem ser escritas como,

$$Sb(l) = Sb(g) \quad \Delta G^o = \mu_{Sb}^{og} - \mu_{Sb}^{ol} = 135817 \text{ (Joules)}$$

$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 7,98 \times 10^{-8} = \frac{P_{Sb}}{a_{Sb}} = P_{Sb}$$

$$2 Sb(g) = Sb_2(g) \quad \Delta G^o = \mu_{Sb_2}^{og} - 2 \mu_{Sb}^{og} = -191815 \text{ (Joules)}$$

$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,058 \times 10^{10} = \frac{P_{Sb_2}}{P_{Sb}^2}$$

$$4 Sb(g) = Sb_4(g) \quad \Delta G^o = \mu_{Sb_4}^{og} - 4 \mu_{Sb}^{og} = -483995 \text{ (Joules)}$$

$$K_3 = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,967 \times 10^{25} = \frac{P_{Sb_4}}{P_{Sb}^4}$$

$$4 Sb(g) + 3 O_2(g) = Sb_4O_6(g) \quad \Delta G^o = \mu_{Sb_4O_6}^{og} - 4 \mu_{Sb}^{og} - 3 \mu_{O_2}^o = -1400212 \text{ (Joules)}$$

$$K_4 = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,505 \times 10^{73} = \frac{P_{Sb_4O_6}}{P_{Sb}^4 P_{O_2}^3}$$

Nesta sequência os cálculos são imediatos mas, para se determinar os valores das pressões parciais de O₂ e Sb₄O₆ se faz necessário uma restrição adicional, vinda dos balanços de massa.

$$O_2 \quad 0,988 \times 1,5 = n_{O_2} + 3 n_{Sb_4O_6}$$

$$Sb \quad 2 = n_{Sb}^{líquido} + n_{Sb} + 2 n_{Sb_2} + 4 n_{Sb_4} + 4 n_{Sb_4O_6}$$

$$N_2 \quad 0,012 \times 1,5 = n_{N_2}$$

Como o volume do reator e a temperatura são conhecidos, a lei do gás ideal permite escrever,

$$\frac{P_T}{n_T} = \frac{RT}{V} = \frac{0,082 \times 1000}{5} = 16,4 \text{ atm/mol}$$

Multiplicando ambos os membros do balanço de conservação de Oxigênio e do Nitrogênio pela razão $\frac{P_T}{n_T}$

vem

$$\frac{P_T}{n_T} \{0,988 \times 1,5\} = \frac{P_T}{n_T} \{n_{O_2} + 3 n_{Sb_4O_6}\}$$

$$24,3048 = P_{O_2} + 3 P_{Sb_4O_6}$$

$$\frac{P_T}{n_T} \{0,012 \times 1,5\} = \frac{P_T}{n_T} \{n_{N_2}\}$$

$$0,2952 = P_{N_2}$$

Desta forma a pressão de P_{Sb} pode ser calculada considerando

$$P_{Sb} = 7,98 \times 10^{-8} \text{ atm}$$

$$24,3048 = P_{O_2} + 3 P_{Sb_4O_6}$$

$$K_4 = 1,505 \times 10^{73} = \frac{P_{Sb_4O_6}}{P_{Sb}^4 P_{O_2}^3}$$

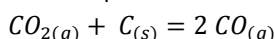
56) A 1000°C determinou-se, para o carbono dissolvido em Fe sólido, a relação seguinte, entre concentração de carbono dissolvido e composição de fase gasosa:

% C	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	sat.
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

P_{CO}^2/P_{CO2}	5,6	11,1	23,7	38,7	55,7	75	97,2	122,8	137,2
--------------------	-----	------	------	------	------	----	------	-------	-------

Determine a_C (em relação à grafita pura) e ΔG^o da reação $C(s) = C_{1\%,Fe,\square}$

Para o equilíbrio



se pode escrever, para a constante de equilíbrio

$$K = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO2}} \frac{1}{a_C}$$

De acordo com a tabela a liga se encontra saturada em Carbono quando $\frac{P_{CO}^2}{P_{CO2}} = 137,2$ e, nesta condição

$a_C = 1$. Logo resulta

$$K = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO2}} \frac{1}{a_C} = \frac{137,2}{1} = 137,2$$

Para as outras concentrações se calcula a atividade como

$$a_C = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO2}} \times \frac{1}{K}$$

O que permite concluir a tabela. Nela se inclui o coeficiente de atividade, $\gamma_C = \frac{a_C}{X_C}$.

Extrapolação destes valores de γ_C para a condição em que X_C se torna igual a zero sugere,

$$\gamma_C^o = 8,8$$

Para a transformação

$$C_{(s)} = C_{\%} \quad \Delta G^o = \mu_C^{o\%} - \mu_C^{oS} = RT \ln \frac{a_C}{h_C} = RT \ln \frac{\gamma_C^o M_{Fe}}{100 \times M_C}$$

E, logo, a 1873K

$$\Delta G^o = RT \ln \frac{\gamma_C^o M_{Fe}}{100 \times M_C} = 8,31 \times 1873 \ln \frac{8,8 \times 55,85}{100 \times 12,01} = -9452 \text{ (Joules)}$$

%C	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	Sat
P_{CO}^2/P_{CO2}	5,6	11,1	23,7	38,7	55,7	75	97,2	122,8	137,2
a_C	0,0408	0,0809	0,1727	0,2821	0,4059	0,5466	0,7085	0,8950	
γ_C	8,809	8,762	9,422	10,331	11,231	12,184	13,251	14,450	

57) A tabela seguinte apresenta os valores de energia livre integral molar em excesso(Raoultiana), para soluções líquidas Fe-Si a 1580°C. Determine: i- γ_{Si}^o ; ii- ΔG^o (Raoultiana => 1% em mpeso); %Si em equilíbrio com $SiO_2(s)$ e $P_{O2} = 10^{-10}$ atm.

X_{Si}	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$G^{exc}(J)$	-1578	-12043	-22885	-28343	-30897	-31583

Como

$$G_{Si}^{exc} = RT \ln \gamma_{Si}$$

$$\text{vem que } \lim_{X_{Si} \rightarrow 0} G_{Si}^{exc} = RT \ln \gamma_{Si}^o$$

Com os dados apresentados pode ser determinada uma equação de regressão do tipo,

$$G^{exc} = -992733 X_{Si}^4 + 951808 X_{Si}^3 - 114063 X_{Si}^2 - 120014 X_{Si}$$

a qual pode ser aplicada de acordo com o método das tangentes,

$$G_{Si}^{exc} = G^{exc} + X_{Fe} \frac{d G^{exc}}{d X_{Si}}$$

Para $X_{Si} = 0$ vem que,

$$G^{exc} = 0$$

$$\frac{d G^{exc}}{d X_{Si}} = -120014$$

e, logo

$$-120014 = RT \ln \gamma_{Si}^o$$

Daí resulta

$$\gamma_{Si}^o = 4,12 \times 10^{-4}$$

Como para a transformação (dissolução)

$$Si_{(l)} = Si_{\%} \quad \Delta G^o = \mu_{Si}^{o\%} - \mu_{Si}^{ol} = RT \ln \frac{\gamma_{Si}^o M_{Fe}}{100 \times M_{Si}}$$

se encontra que

$$Si_{(l)} = Si_{\%} \quad \Delta G^o = -180353 \text{ (Joules)}$$

Por outro lado se sabe que,

$$Si_{(l)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)} \quad \Delta G^o = -947676 + 198,74 T \text{ (Joules)}$$

De forma que, a 1853 K,

$$Si_{(l)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)} \quad \Delta G^o = -579411$$

$$Si_{(l)} = Si_{\%} \quad \Delta G^o = -180353$$

fornecem

$$Si_{\%} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)} \quad \Delta G^o = -399058 \text{ (Joules)}$$

Como

$$K = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,798 \times 10^{11} = \frac{a_{SiO_2}}{h_{Si} P_{O_2}}$$

e considerando presença de sílica pura e sólida, $a_{SiO_2} = 1$, vem

$$h_{Si} = 0,0556 = \%Si$$

58) Gás natural, CH_4 , é misturado com vapor d'água na razão H_2O/CH_4 igual a 1,4, e o sistema é conduzido ao equilíbrio a $850^\circ C$ e 1atm. Assumindo que as espécies presentes sejam CO , CO_2 , H_2O , H_2 e CH_4 , determine a composição.

Desde que se fornece que a razão inicial $\frac{H_2O}{CH_4}$ é igual a 1,4, então, sendo n^o o número inicial de mols da fase gasosa se encontra que:

$$n_{CH_4}^o = \frac{n^o}{2,4}$$

$$n_{H_2O}^o = n^o \frac{1,4}{2,4}$$

Desta forma a razão entre átomos de Oxigênio e átomos de Carbono deve ser:

$$\frac{n_O}{n_C} = 1,4 = \frac{n_{CO} + n_{H_2O} + 2 n_{CO_2}}{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4}} = \frac{P_{CO} + P_{H_2O} + 2 P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4}}$$

Isto é

$$1,4 = \frac{P_{CO} + P_{H_2O} + 2 P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4}} \quad (i)$$

De forma análoga a razão entre átomos de Hidrogênio e átomos de Carbono deve ser:

$$\frac{n_H}{n_C} = 6,8 = \frac{4 n_{CH_4} + 2 n_{H_2} + 2 n_{H_2O}}{n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2}} = \frac{4 P_{CH_4} + 2 P_{H_2} + 2 P_{H_2O}}{P_{CH_4} + P_{CO} + P_{CO_2}}$$

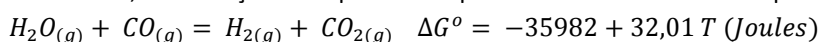
O que implica em

$$6,8 = \frac{4 P_{CH_4} + 2 P_{H_2} + 2 P_{H_2O}}{P_{CH_4} + P_{CO} + P_{CO_2}} \quad (II)$$

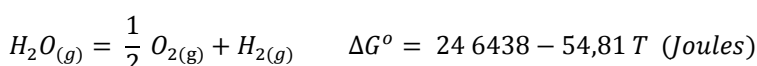
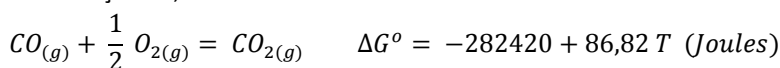
As pressões parciais somam a 1 atm, o que implica em,

$$1 = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CH_4} \quad (III)$$

Finalmente, duas reações independentes podem ser citadas. Por exemplo:



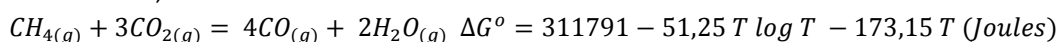
combinação de,



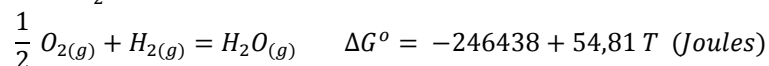
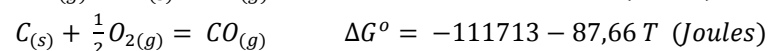
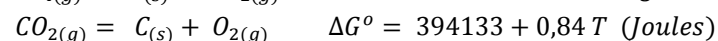
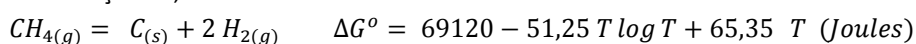
O que fornece

$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,004 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad (IV)$$

Além do mais,



combinação de,



O que implica em

$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 512 = \frac{P_{H_2O}^2 P_{CO}^4}{P_{CH_4} P_{CO_2}^3} \quad (V)$$

Este sistema de equações, de I a V, pode ser resolvido para fornecer as pressões parciais.

59) Vapor de Zinco pode ser produzido aquecendo-se ZnO(s) e C(s) em uma retorta. Assumindo que as espécies ZnO(s), C(s), Zn, CO e CO₂ estão presentes no equilíbrio, calcule as pressões parciais e a pressão total para temperatura igual a 900°C e 1500°C. Verifique a possibilidade de formação de Zn(l) e refaça os cálculos, se necessário.

Na retorta são carregados apenas ZnO puro e sólido e Carbono, que reagem parcialmente, para formar os gases Zn, CO e CO₂. Desta forma balanços de conservação de massa fornecem:

$$Zn: \quad n_{ZnO}^o = n_{ZnO}^{sólido} + n_{Zn}$$

$$O: \quad n_{ZnO}^o = n_{ZnO}^{sólido} + n_{CO} + 2 n_{CO_2}$$

$$C: \quad n_C^o = n_C^{sólido} + n_{CO} + n_{CO_2}$$

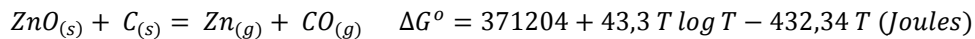
Subtraindo membro a membro as duas primeiras restrições se encontra que,

$$n_{Zn} = n_{CO} + 2 n_{CO_2}$$

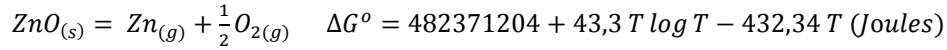
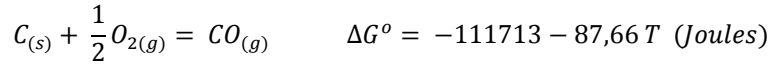
o que implica em

$$P_{Zn} = P_{CO} + 2 P_{CO_2}$$

Duas reações independentes podem ser citadas, por exemplo,



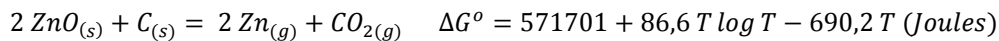
combinação de



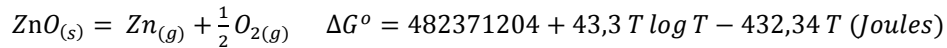
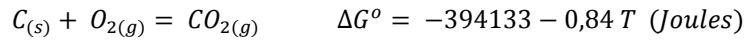
No equilíbrio, a 1173 K, considerando a presença de ZnO e Carbono puros e sólidos, de atividades unitárias, se tem então,

$$K_1 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 0,129 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{Zn}}}{a_{\text{C}} a_{\text{ZnO}}} = P_{\text{CO}} P_{\text{Zn}}$$

De modo análogo,



combinação de



Implica em

$$K_2 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 4,57 \times 10^{-5} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{Zn}}^2}{a_{\text{C}} a_{\text{ZnO}}^2} = P_{\text{CO}_2} P_{\text{Zn}}^2$$

Deste conjunto de restrições,

$$P_{\text{Zn}} = P_{\text{CO}} + 2 P_{\text{CO}_2}$$

$$P_{\text{Zn}} = \frac{K_1}{P_{\text{Zn}}} + 2 \frac{K_2}{P_{\text{Zn}}^2}$$

encontra-se

$$P_{\text{Zn}} = 0,359519 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = 0,358812 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 3,53 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

A precipitação de Zinco será possível se a pressão de Zinco nos gases, $P_{\text{Zn}} = 0,359519 \text{ atm}$, for superior à pressão de vapor de equilíbrio com o líquido, dada por

$$\log P_{\text{Zn}}^{\text{ol}} (\text{mm Hg}) = -\frac{6620}{T} - 1,255 T \log T + 12,34$$

60) $\text{CuSO}_4(\text{s})$ é colocado em um reator evacuado, e o sistema aquecido até 1000°K, sendo detectadas no equilíbrio as espécies $\text{CuSO}_4(\text{s})$, $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4(\text{s})$, SO_2 , SO_3 , O_2 . Determine as pressões parciais.

Valores de potencial químico, em J/mol, são a 1000 K:

	$\text{CuSO}_4(\text{s})$	$\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4(\text{s})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
μ_i°	-941404	-1172043	-568586	-684669	-220916

Como as espécies presentes no equilíbrio são devidas à dissociação do $\text{CuSO}_4(\text{s})$, parcial, então balanços de massa fornecem,

$$\text{S: } n^\circ = n_{\text{CuSO}_4} + n_{\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{SO}_3}$$

$$\text{O: } 4 n^\circ = 4 n_{\text{CuSO}_4} + 5 n_{\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4} + 2 n_{\text{SO}_2} + 3 n_{\text{SO}_3}$$

$$\text{Cu: } n^\circ = n_{\text{CuSO}_4} + 2 n_{\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4}$$

As expressões destes balanços podem ser multiplicadas por fatores tais que, após combinação linear, restem apenas os termos contendo espécies gasosas. Por exemplo,

$$\begin{aligned} 1 x \{ n^o &= n_{CuSO_4} + n_{CuO.CuSO_4} + n_{SO_2} + n_{SO_3} \} \\ \alpha \{ 4 n^o &= 4 n_{CuSO_4} + 5 n_{CuO.CuSO_4} + 2 n_{SO_2} + 3 n_{SO_3} \} \\ \beta \{ n^o &= n_{CuSO_4} + 2 n_{CuO.CuSO_4} \} \end{aligned}$$

Isto é

$$\begin{aligned} n^o (1 + 4 \alpha + \beta) &= 0 \\ n_{CuSO_4} (1 + 4 \alpha + \beta) &= 0 \\ n_{CuO.CuSO_4} (1 + 5 \alpha + 2 \beta) &= 0 \end{aligned}$$

o que resulta em $\alpha = -1/3$ e $\beta = 1/3$.

Logo, realizando as multiplicações citadas, somando membro a membro as expressões, vem,

$$\begin{aligned} 0 &= n_{SO_2} + n_{SO_3} - \frac{1}{3}(2 n_{SO_2} + 3 n_{SO_3} + 2 n_{O_2}) \\ 0 &= \frac{1}{3} n_{SO_2} - \frac{2}{3} n_{O_2} \end{aligned}$$

o que implica em,

$$P_{SO_2} = 2 P_{O_2}$$

Assumindo que as fases, CuO e CuO.CuSO4 permanecem puras e sólidas, portanto com atividades unitárias, podem ser escritas as restrições seguintes, advindas de reações químicas independentes, a 1000K

$$SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = SO_{3(g)} \quad \Delta G^o = \mu_{SO_3}^{og} - \mu_{SO_2}^{og} - \frac{1}{2} \mu_{O_2}^{og} = -5625 \text{ (Joules)}$$

$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,9678 = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}$$

$$2 CuSO_{4(s)} = CuO.CuSO_{4(s)} + SO_{3(g)} \quad \Delta G^o = 26096 \text{ (Joules)}$$

$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 0,0437 = \frac{P_{SO_3} a_{CuO.CuSO_4}}{a_{CuSO_4}^2} = P_{SO_3}$$

Resolvendo este sistema de três equações e três incógnitas vem,

$$P_{SO_3} = 0,0437 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0,0494 \text{ atm}$$

$$P_{SO_2} = 0,0989 \text{ atm}$$

61) -Qual a composição de um gás S_2 , SO_2 , SO_3 , O_2 em equilíbrio com Cu(s), Cu_2O e Cu_2S a 750K? Qual a pressão total?

Assumindo que as fases condensadas Cu(s), Cu_2O (s) e Cu_2S (s) permanecem puras e sólidas, com atividades unitárias, podem ser escritas relações de restrição providas das reações químicas em equilíbrio. Por exemplo,

$$Cu_2O(s) = 2 Cu(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \quad \Delta G^o = 166523 - 70,63 T \text{ (Joules)}$$

$$k = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,23 \times 10^{-8} = \frac{a_{Cu}^2 P_{O_2}^{1/2}}{a_{Cu_2O}} = P_{O_2}^{1/2}$$

$$P_{O_2} = 1,52 \times 10^{-16} \text{ atm}$$

$$Cu_2S(s) = 2 Cu(s) + \frac{1}{2} S_2(g) \quad \Delta G^o = 142884 + 26,02 T \log T - 120,25 T \text{ (Joules)}$$

$$k = e^{-\Delta G^o/RT} = 2,64 \times 10^{-8} = \frac{a_{Cu}^2 P_{S_2}^{1/2}}{a_{Cu_2S}} = P_{O_2}^{1/2}$$

$$P_{S_2} = 6,87 \times 10^{-16} \text{ atm}$$

Daí vem a pressão parcial de SO_2

$$S_2(g) + 2 O_2(g) = 2 SO_2(g) \quad \Delta G^o = -724836 + 144,85 T \text{ (Joules)}$$

$$k = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 8,31 \times 10^{42} = \frac{P_{SO_2}^2}{P_{O_2} \cdot P_{S_2}}$$

$$P_{SO_2} = 0,01148 \text{ atm}$$

$$S_2(g) + 3O_2(g) = 2SO_3(g) \quad \Delta G^\circ = -913953 + 323,59 T \text{ (Joules)}$$

$$k = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 5,68 \times 10^{46} = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{S_2} \cdot P_{O_2}^3}$$

$$P_{SO_3} = 1,17 \times 10^{-8} \text{ atm}$$

62) -Gás contendo 12% de SO_2 , 6% O_2 e 82% N_2 é equilibrado a 900K e 1atm, apresentando no final as espécies SO_2 , O_2 , SO_3 e N_2 . Calcule a composição de equilíbrio

Como a quantidade de gases é irrelevante pode-se admitir que o número total de mols de gases é igual, por exemplo, a 100. Então, no início

$$12 \text{ mols } SO_2; 6 \text{ mols } O_2; 82 \text{ mols } N_2$$

Daí o balanço de massa fornece

$$S: \quad 12 = n_{SO_2} + n_{SO_3}$$

$$O: \quad 36 = 2n_{SO_2} + 2n_{O_2} + 3n_{SO_3}$$

$$N: \quad 82 = n_{N_2}$$

Daí, independente das reações químicas, os balanços de S e O fornecem

$$n_{SO_2} = 2n_{O_2}$$

$$P_{SO_2} = 2P_{O_2} \quad (I)$$

De forma análoga os balanços de N_2 e O indicam

$$\frac{n_{N_2}}{82} = \frac{n_{SO_2}}{12} + \frac{n_{SO_3}}{12}$$

$$P_{N_2} = \frac{82}{12}P_{SO_2} + \frac{82}{12}P_{SO_3} \quad (II)$$

Uma outra relação vem do equilíbrio químico, a 900K

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO_3(g) \quad \Delta G^\circ = -94558 + 89,37 T \text{ (Joules)}$$

$$k = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 6,604 = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (III)$$

Finalmente se tem a somatória das pressões,

$$P_{SO_2} + P_{SO_3} + P_{O_2} + P_{N_2} = 1 \quad (IV)$$

o que permite determinar as pressões parciais.

As relações II e IV fornecem:

$$7,833P_{SO_2} + 7,833P_{SO_3} + P_{O_2} = 1$$

que combinado com

$$P_{SO_2} = 2P_{O_2}$$

isto é

$$7,833(2P_{O_2}) + 7,833P_{SO_3} + P_{O_2} = 1$$

$$7,833P_{SO_3} + 16,33P_{O_2} = 1$$

Então a equação a ser resolvida poderia ser

$$6,604 = \frac{(1 - 16,333 P_{O_2})/7,833}{2P_{O_2} \times P_{O_2}^{1/2}}$$

Resulta então em:

$$P_{O_2} = 0,02936 \text{ atm}$$

$$P_{SO_2} = 0,05872 \text{ atm}$$

$$P_{SO_3} = 0,06644 \text{ atm}$$

63) Determine a composição de equilíbrio quando um mol de CH_4 é equilibrado com 4 mols de H_2O de modo a formar H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 a 1atm e 627°C. Verifique se seria possível a precipitação de C(s).

As espécies presentes no equilíbrio são H_2 , H_2O , CO , CO_2 , e CH_4 . Como são conhecidas as quantidades iniciais vem que

$$n_{CH_4}^{\circ} = 1$$

$$n_{H_2O}^{\circ} = 4$$

Balancos de conservação permitem relacionar as pressões parciais, por exemplo

$$C: \quad 1 = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4}$$

$$H_2: \quad 2 + 4 = n_{H_2} + n_{H_2O} + 2n_{CH_4}$$

$$O: \quad 4 = n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O}$$

implicam em

$$3 n_{CO} + 2n_{CO_2} + 4n_{CH_4} = n_{H_2O}$$

$$6 n_{CO} + 6n_{CO_2} + 4n_{CH_4} = n_{H_2} + n_{H_2O}$$

expressões que multiplicadas pela razão entre pressão total e total de mols na fase gasosa, P_T/n_T , resultam em

$$3 P_{CO} + 2P_{CO_2} + 4P_{CH_4} = P_{H_2O} \quad (I)$$

$$6 P_{CO} + 6P_{CO_2} + 4P_{CH_4} = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad (II)$$

Estas restrições podem ser combinadas com outras

$$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CH_4} = 1 \quad (III)$$

e aquelas referentes aos equilíbrios independentes, a 900K,

$$H_2O(g) + CO(g) = H_2(g) + O_2(g) \quad \Delta G^{\circ} = -35982 + 32,01 T \text{ (Joules)}$$

$$K_1 = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 2,609 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (IV)$$

e

$$CH_4(g) + 3CO_2(g) = 4CO(g) + 2H_2(g)$$

$$\Delta G^{\circ} = 311791 - 51,25 T \log T - 173,15 T \text{ (Joules)}$$

$$K_2 = 0,0718 = \frac{P_{CO}^4 \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}^3} \quad (V)$$

As relações I a V formam um sistema de 5 equações independentes e 5 incógnitas, que pode ser resolvido para fornecer as pressões parciais. A possibilidade de precipitação do carbono puro e sólido pode ser investigada considerando a reação de Boudouard.

$$2CO(g) = CO_2(g) + C(s) \quad \Delta G^{\circ} = -170703 + 174,47 T \text{ (Joules)}$$

A precipitação será possível se ΔG reação anterior for menor que zero

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln\left(\frac{a_c \cdot P_{CO_2}}{P_{CO}^2}\right) = \Delta G^{\circ} + RT \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2}\right)$$

$$\Delta G = -170703 + 174,47T + 8,31 \times T \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2}\right)$$

64) Uma fase gasosa contendo 1,8 mols de CH₄, 6,4 mols de H₂O, 0,2 mols de H₂ e 0,4 mols de CO é equilibrada a 900K e 5atm. Se as espécies presentes são CH₄, H₂O, H₂, CO₂ e CO, determine a composição do gás. Verifique se seria possível a deposição de C(s) e refaça os cálculos, se necessário.

Considerando que os elementos são conservados balanços de massa podem ser escritos:

$$\begin{aligned} C: & 1,8 + 0,4 = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} = 2,2 \\ H_2: & 3,6 + 6,4 + 0,2 = n_{H_2} + n_{H_2O} + 2n_{CH_4} = 10,2 \\ O: & 6,4 + 0,4 = n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O} = 6,8 \end{aligned}$$

Daí as razões entre quantidades de elementos se calculam como

$$\alpha = \frac{10,2}{2,2} = \frac{n_{H_2} + n_{H_2O} + 2n_{CH_4}}{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4}}$$

ou, convertida em relação entre pressões

$$\alpha = \frac{P_{H_2} + P_{H_2O} + 2P_{CH_4}}{P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4}}$$

De forma análoga

$$\beta = \frac{6,8}{2,2} = \frac{n_{CO} + n_{H_2O} + 2n_{CO_2}}{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4}}$$

isto é

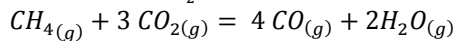
$$\beta = \frac{P_{CO} + P_{H_2O} + 2P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4}}$$

A solução resulta do sistema de equações formado pelas relações anteriores e ainda de

$$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CH_4} = 1$$

$$H_2O_{(g)} + CO_{(g)} = H_2_{(g)} + CO_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -35982 + 32,01T \text{ (Joules)}$$

$$K_1 = 2,609 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$



$$\Delta G^\circ = 311791 - 51,25 T \log T - 173,15 T \text{ (Joules)}$$

$$K_2 = 0,0718 = \frac{P_{CO}^4 P_{H_2O}^2}{P_{CO_2}^3 P_{CH_4}}$$

65) K₂O(s) e C(s) são aquecidos, em reator evacuado, até 1000°K. Observa-se o equilíbrio entre K₂O(s), C(s), K, CO, CO₂. Determine as pressões parciais. Valores de potencial químico, em J/mol, são a 1000 K:

	K ₂ O(s)	C(s)	K(g)	CO(g)	CO ₂ (g)
μ _i ^o	-502959	-15260	-81727	-323738	-630311

No equilíbrio se formam as espécies K₂O_(s), C_(s), K_(g), CO_(g) e CO_{2(g)} a partir do contato entre K₂O_(s) e C_(s). Reações independentes podem ser citadas como:

$$\begin{aligned} 1) K_2O_{(s)} + C_{(s)} &= 2K_{(g)} + CO_{(g)} & \Delta G^\circ &= 2\mu^\circ_K + \mu^\circ_{CO} - \mu^\circ_{K_2O} - \mu^\circ_C \\ & & \Delta G^\circ &= 31027 \text{ (Joules)} \end{aligned}$$

$$K_1 = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 0,0239 = \frac{P_{CO} P_K^2}{a_c a_{K_2O}}$$

e assumindo presença de carbono puro e sólido e K_2O puro e sólido,

$$a_C = 1$$

$$a_{K_2O} = 1$$

resulta
$$K_1 = P_{CO} \cdot P_K^2$$



$$K_2 = 4,54 \times 10^{-3} = P_{CO_2} \cdot P_K^4$$

Simbolizado por $n^\circ_{K_2O}$ e n°_C as quantidades iniciais de K_2O e C admitidas no sistema se pode também escrever balanços de conservação de massa

$$K: \quad 2n^\circ_{K_2O} = 2n_{K_2O} + n_K$$

$$C: \quad n^\circ_C = n_C + n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$O: \quad n^\circ_{K_2O} = n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{K_2O}$$

Combinando estas relações de modo a encontrar uma relação que envolve apenas espécies gasosas (combinado os balanços de K e O)

$$n_K = 2n_{CO} + 4n_{CO_2}$$

$$P_K = 2P_{CO} + 4P_{CO_2}$$

Logo

$$P_K = 2 \frac{K_1}{P_K^2} + 4 \frac{K_2}{P_K^4}$$

que resolvida fornece $P_K = 0,4955 \text{ atm}$

66) $CdO(s)$ e $C(s)$ são aquecidos em reator evacuado a $600^\circ C$. Assuma que as espécies presentes são $CdO(s)$, $C(s)$, Cd e CO e CO_2 . Calcule as pressões parciais e verifique a possibilidade de formação de $Cd(l)$. Refaça os cálculos, se necessário.

As espécies presentes no equilíbrio são $CdO_{(s)}$, $C_{(s)}$, e os gases CO , CO_2 e Cd . São formadas a partir do contato entre CdO e C , de forma que balanço de conservação fornece:

$$Cd: \quad n^\circ_{CdO} = n_{CdO} + n_{Cd}$$

$$O: \quad n^\circ_{CdO} = n_{CdO} + n_{CO} + 2n_{CO_2}$$

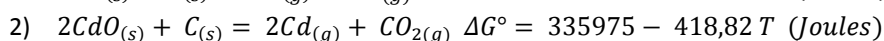
$$C: \quad n^\circ_C = n_C + n_{CO} + n_{CO_2}$$

Combinação dos balanços de Cd e O resulta em

$$n_{Cd} = n_{CO} + 2n_{CO_2}$$

$$P_{Cd} = P_{CO} + 2P_{CO_2}$$

Equilíbrios independentes podem ser escritos como:



Considerando atividades unitárias de $CdO(s)$ e $C(s)$ se pode escrever, a $873K$

$$K_1 = 2,174 = P_{CO} P_{Cd}$$

$$K_2 = 59,603 = P_{CO_2} P_{Cd}^2$$

e logo, de

$$P_{Cd} = P_{CO} + 2 P_{CO_2}$$

$$P_{Cd} = \frac{K_1}{P_{Cd}} + 2 \frac{K_2}{P_{Cd}^2}$$

vem

$$P_{Cd} = 5,068 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = 0,4289 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 2,320 \text{ atm}$$

A precipitação de Cd(l) será possível se, para a reação $Cd(l) = Cd(g)$ se determinar um valor de ΔG positivo. Então, estimando a variação de energia livre de ebulição como

$$\Delta G_{eb} = \Delta H_{eb} \left(1 - \frac{T}{T_{eb}}\right)$$

$$\Delta G_{eb} = 99998 \left(1 - \frac{T}{1038}\right) \text{ (joules)}$$

pode ser escrito

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln P_{Cd} = 99998 \left(1 - \frac{T}{1038}\right) + RT \ln P_{Cd}$$

$$\Delta G = 26760 \text{ (Joules)} > 0$$

de forma que Cd(l) pode ser formado a partir dos gases. Alternativamente a pressão parcial de Cd pode ser comparada à pressão de vapor do mesmo, em equilíbrio como metal líquido. Esta pressão de vapor é dada por

$$\log P_{Cd}^{ol} \text{ (mm Hg)} = \frac{-5819}{T} - 1,257 \log T + 12,287$$

A 873K se encontra $P_{Cd}^{ol} = 0,1106 \text{ atm}$, confirmando-se a espontaneidade da precipitação.

Os balanços de massa deixam de ser válidos, pois não levam em consideração a presença de Cádmiio líquido. Reescritos informam,

$$Cd: \quad n^o_{Cdo} = n_{Cdo} + n_{Cd} + n_{Cd}^{liquido}$$

$$O: \quad n^o_{Cdo} = n_{Cdo} + n_{CO} + 2n_{CO_2}$$

$$C: \quad n^o_C = n_C + n_{CO} + n_{CO_2}$$

As restrições de equilíbrio permanecem as mesmas e se somam à do equilíbrio entre Cádmiio líquido e Cádmiio vapor. Para este equilíbrio se calculou $P_{Cd}^{ol} = 0,1106 \text{ atm}$. Então resulta, para este valor de pressão parcial de Cádmiio

$$K_1 = 2,174 = P_{CO} P_{Cd} \quad P_{CO} = 19,65 \text{ atm}$$

$$K_2 = 59,603 = P_{CO_2} P_{Cd}^2 \quad P_{CO_2} = 4872,56 \text{ atm}$$

67) Calcule as pressões do equilíbrio PbO(s), Pb(l), C(s), CO e CO₂ a 750K. Considere que são carregados 1 mol de C e 3 mols de PbO e calcule o consumo de carbono.

As espécies são PbO(s), Pb(l), CO e CO₂. As quantidades carregadas são conhecidas, 1 mol de C e 3 mols de PbO. Balanços de massa podem ser úteis para se determinar o rendimento químico do processo; por exemplo qual seria o consumo de carbono. São eles,

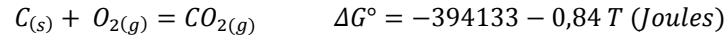
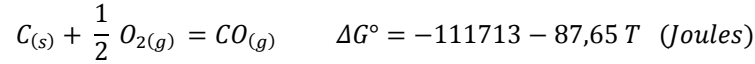
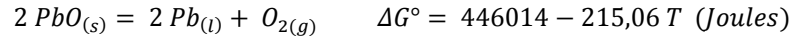
$$Pb: \quad n^o_{Pbo} = 3 = n_{Pbo} + n_{Pb}^{liquido} + n_{Pb}$$

$$O: \quad n^o_{Pbo} = 3 = n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{Pbo}$$

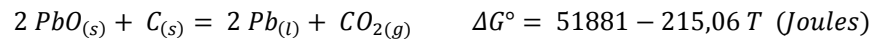
$$C: \quad n^o_C = 1 = n_{CO} + n_{CO_2} + n_C$$

Estes balanços incluem a possibilidade de que a presença de vapores de Chumbo seja significativa; isto porque se trata de metal com alta pressão de vapor, bastante volátil.

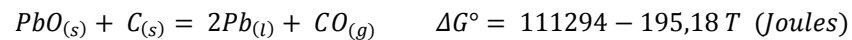
Combinado os dados referentes a,



se encontra que, a 750K, assumindo a presença de Pb puro e líquido, PbO puro e sólido, e Carbono puro e sólido,



$$K_1 = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = P_{CO_2} = 429,404 \times 10^6 \text{ atm}$$



$$K_2 = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = P_{CO} = 32,718 \times 10^3 \text{ atm}$$

Estes valores sugerem que no equilíbrio:

$$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} = \frac{32,718 \times 10^3}{429,404 \times 10^6} = 7,62 \times 10^{-5}$$

E logo, como $n_{CO} + n_{CO_2} = 1$, vem que

$$n_{CO_2} = 0,9999 \text{ mols}$$

$$n_{CO} = 7,62 \times 10^{-5} \text{ mols}$$

Os cálculos anteriores assumem que todo o carbono foi, na prática, gaseificado, isto é:

$$1 = n_{CO} + n_{CO_2} + n_C$$

$$1 \cong n_{CO} + n_{CO_2}$$

Desta forma se pode calcular quanto de $Pb_{(l)}$ se forma:

$$3 = n_{PbO} + n_{CO} + 2n_{CO_2}$$

$$n_{PbO} \cong 1$$

e (desconsiderando a pressão de vapor do chumbo),

$$3 = n_{PbO} + n_{Pb}^{liquido}$$

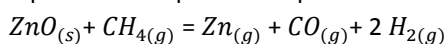
$$n_{Pb}^{liquido} = 1,999 \text{ mols}$$

O consumo específico de carbono será dado como:

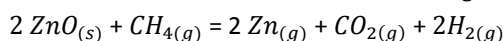
$$\frac{n_C}{n_{Pb}} \cong \frac{1}{2}$$

68) $ZnO(1,2 \text{ mols})$ e $CH_4(1 \text{ mol})$ são equilibrados a 1100K e 1,8atm. Determine as pressões parciais de Zn, CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O . Haverá formação de $Zn(l)$? De $C(s)$?

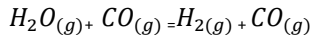
Se no equilíbrio são observadas as espécies $ZnO_{(s)}$, $CH_{4(g)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$ então equilíbrios independentes podem ser escritos como:



$$\Delta G^\circ = 440324 - 7,95 T \log T - 366,98 T \text{ (Joules)}$$



$$\Delta G^\circ = 640821 + 35,25 T \log T - 624,85 T \text{ (Joules)}$$



$$\Delta G^\circ = -35982 + 32,01 T \text{ (Joules)}$$

Estes valores de ΔG° foram obtidos através de combinação entre os dados seguintes:

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)} \quad \Delta G^\circ = -111713 - 87,65 T \text{ (Joules)}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -394133 - 0,84 T \text{ (Joules)}$$

$$H_2O_{(g)} = H_2_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 246438 - 54,81 T \text{ (Joules)}$$

$$ZnO_{(s)} = Zn_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 482917 + 43,30 T \log T - 344,68 T \text{ (Joules)}$$

$$C_{(s)} + 2H_2_{(g)} = CH_4_{(g)} \quad \Delta G^\circ = -69120 + 51,25 T \log T - 65,35 T \text{ (Joules)}$$

Daí, considerando a presença de ZnO puro e sólido, isto é $a_{ZnO} = 1$, vem que

$$K_1 = 0,3331 = \frac{P_{Zn} \times P_{CO} \times P_{H_2}^2}{a_{ZnO} \times P_{CH_4}} = \frac{P_{Zn} \times P_{CO} \times P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad (I)$$

$$K_2 = 4,046 \times 10^{-4} = \frac{P_{Zn}^2 \times P_{CO_2} \times P_{H_2}^2}{a_{ZnO}^2 \times P_{CH_4}} = \frac{P_{Zn}^2 \times P_{CO_2} \times P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad (II)$$

$$K_3 = 1,088 = \frac{P_{H_2} \times P_{CO_2}}{P_{H_2O} \times P_{CO}} \quad (III)$$

Relações adicionais, que permitem determinar as pressões parciais incluem:

$$1,8 = P_{Zn} + P_{CH_4} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CO} + P_{CO_2} \quad (IV)$$

E aquelas obtidas através dos balanços de conservação:

$$Zn: \quad 1,2 = n_{ZnO} + n_{Zn}$$

$$O: \quad 1,2 = n_{ZnO} + n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2}$$

$$C: \quad 1 = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2}$$

$$H_2: \quad 2 = 2n_{CH_4} + n_{H_2} + n_{H_2O}$$

Combinando os balanços de Zn e O vem

$$\begin{aligned} n_{Zn} &= n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} \\ P_{Zn} &= P_{H_2O} + P_{CO} + 2P_{CO_2} \end{aligned} \quad (V)$$

Combinando os balanços de C e H_2 se escreve

$$\begin{aligned} n_{H_2} + n_{H_2O} &= 2n_{CO} + 2n_{CO_2} \\ P_{H_2} + P_{H_2O} &= 2P_{CO} + 2P_{CO_2} \end{aligned} \quad (VI)$$

As equações I a VI formam um conjunto de seis equações independentes entre seis incógnitas (as pressões parciais dos gases) o qual pode ser resolvido para apresentar a solução ao problema.

De posse dos valores de pressões parciais outras hipóteses podem ser testadas. A formação de Zn será possível se a pressão parcial de Zn for superior à pressão de equilíbrio, $Zn_{(l)} = Zn_{(g)}$, a qual pode ser determinada considerando

$$\log P_{Zn} \text{ (mmHg)} = \frac{-6620}{T} - 1,255 \log T + 12,34$$

A precipitação de carbono pode ser viável se, para as pressões parciais de CO e CO_2 determinadas anteriormente, o valor de ΔG da reação seguinte for menor que zero,

$$2CO_{(g)} = C_{(s)} + CO_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -170703 + 174,47 T \text{ (Joules)}$$

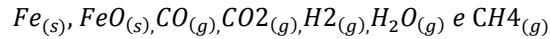
Então, se

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{CO_2} \times a_C}{P_{CO}^2}$$

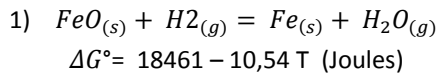
$$\Delta G = -170703 + 174,47 T + RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} < 0$$

69) 1 mol de Fe_3O_4 é levado ao contato com 1 mol de CH_4 a 1200K e 1atm. Determine as pressões parciais no equilíbrio Fe, FeO, CO, CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 . Determine a produção de Fe.

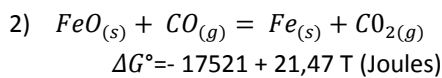
Independentemente das condições iniciais pressupõe-se, no equilíbrio, a presença das espécies



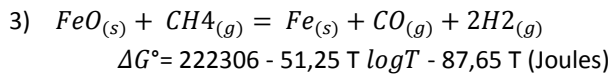
Entre elas, podem ser escritas as reações, independentes



$$K_1 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{P_{H_2O} \times a_{Fe}}{P_{H_2} \times a_{FeO}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

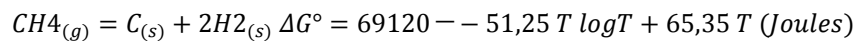
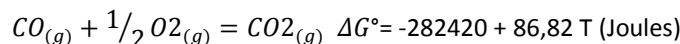
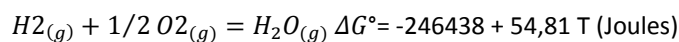
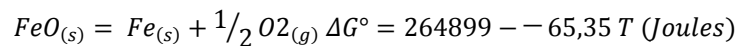
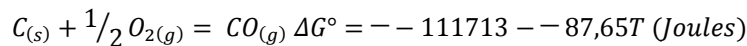


$$K_2 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{P_{CO_2} \times a_{Fe}}{P_{CO} \times a_{FeO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$



$$K_3 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{a_{Fe} \times P_{CO} \times P_{H_2}^2}{a_{FeO} \times P_{CH_4}} = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$$

Aqui se considerou presença de Fe e FeO puros e sólidos, com atividades unitárias. Os valores de ΔG° foram obtidos considerando os valores de:



A 1200 K os valores das constantes de equilíbrio são:

$$K_1 = 0,558 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (I)$$

$$K_2 = 0,438 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (II)$$

$$K_3 = 1400,59 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad (III)$$

Como as pressões parciais somam 1atm :

$$1 = P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4} \quad (IV)$$

Relações adicionais são obtidas dos balanços de conservação de elementos,

$$\text{Fe: } 3 = n_{FeO} + n_{Fe} \quad \text{C: } 1 = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4}$$

$$\text{O: } 4 = n_{FeO} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2n_{CO_2} \quad \text{H}_2: \quad 2 = 2n_{CH_4} + n_{H_2} + n_{H_2O}$$

A razão H_2/C nos gases é igual a:

$$2 = \frac{2n_{CH_4} + n_{H_2} + n_{H_2O}}{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4}}$$

O que implica em:

$$2P_{CO} + 2P_{CO_2} = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad (V)$$

Resolvido este sistema de equações (I a V), encontra-se:

$$P_{H_2} = 0,427886 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = 0,238760 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = 0,231976 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 0,101526 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = 3 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

Finalmente, como para os gases a razão entre pressões é igual à razão entre número de mols, a quantidade de cda gás pode ser estimada a partir dos balanços de conservação. Por exemplo,

$$\frac{n_{CH_4}}{n_{CO}} = \frac{P_{CH_4}}{P_{CO}} = \frac{3 \times 10^{-5}}{0,231976}$$

$$\frac{n_{H_2}}{n_{CO}} = \frac{P_{H_2}}{P_{CO}} = \frac{0,427886}{0,231976}$$

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{0,101526}{0,231976}$$

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{CO}} = \frac{0,238760}{0,231976}$$

Portanto, de

$$2 = 2n_{CH_4} + n_{H_2} + n_{H_2O}$$

$$\text{vem } n_{CO} = 0,6953; n_{CH_4} = 9 \times 10^{-5}; n_{H_2} = 1,2835; n_{H_2O} = 0,7162; n_{CO_2} = 0,3045.$$

E, logo, de

$$4 = n_{FeO} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2n_{CO_2}$$

$$\text{Resulta } n_{FeO} = 1,9795; n_{Fe} = 1,0205$$

70) 5 mols de CH_4 , 1 mol de H_2O e 1 mol de CO são equilibrados a 1atm e 1100K. Determine as pressões parciais de CH_4 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , O_2 . Haverá formação de C?

As espécies presentes no equilíbrio são CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O e O_2 .

Reações independentes entre elas podem ser escritas como:

- 1) $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -282420 + 86,82T$
 2) $H_2O_{(g)} + CO_{(g)} = H_2(g) + CO_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -35982 + 32,01T$
 3) $CH_{4(g)} + 3CO_{2(g)} = 4CO_{(g)} + 2H_2O_{(g)} \quad \Delta G^\circ = 311791 - 51,25T \log T - 173,15T$

A 1100K, considerando equilíbrio, se encontra:

$$K_1 = 759,61 \times 10^6 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (I)$$

$$K_2 = 1,088 = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (II)$$

$$K_3 = 240,89 = \frac{P_{CO}^4 \cdot P_{H_2O}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}^3} \quad (II)$$

Outras restrições são:

$$1 = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{O_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CH_4} \quad (IV)$$

E aquelas do balanço de massa

$$C: \quad 5 + 1 = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 6$$

$$O: \quad 1 + 1 = n_{CO} + n_{H_2O} + 2 n_{CO_2} + 2n_{O_2} = 2$$

$$H_2: \quad 2 \times 5 + 1 = n_{H_2} + n_{H_2O} + 2 n_{CH_4} = 11$$

Isto é:

$$\frac{6}{2} = \frac{n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2}}{n_{CO} + n_{H_2O} + 2 n_{CO_2} + 2n_{O_2}}$$

$$3 = \frac{P_{CH_4} + P_{CO} + P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{H_2O} + 2 P_{CO_2} + 2P_{O_2}} \quad (V)$$

$$\frac{11}{6} = \frac{n_{H_2} + n_{H_2O} + 2 n_{CH_4}}{n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2}}$$

$$\frac{11}{6} = \frac{P_{CO} + P_{H_2O} + 2 P_{CH_4}}{P_{CH_4} + P_{CO} + P_{CO_2}} \quad (VI)$$

As expressões I a VI podem ser resolvidas para fornecer as pressões parciais.

71) Determine as pressões parciais do equilíbrio Al_2O_3 , C, $AlCl_3(g)$, CO, CO_2 , $COCl_2$, Cl_2 , a 1atm e 1000K, assumindo que no início apenas Al_2O_3 , C, e Cl_2 estão presentes. Valores de potencial químico, em J/mol, são, a 1000 K:

$Al_2O_{3(s)}$	$C_{(s)}$	$AlCl_{3(g)}$	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$COCl_{2(g)}$	$Cl_{2(g)}$
-1778633	-15260	-938149	-323738	-630311	-537690	-241199

As espécies presentes no equilíbrio são $Al_2O_{3(s)}$, $C_{(s)}$, $AlCl_{3(g)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $COCl_{2(g)}$, $Cl_{2(g)}$. As reações independentes entre as espécies podem ser escritas, por exemplo, a partir da matriz de átomos.

$$Al_2O_3 - 2AlCl_3 + 3Cl_2 - 3(CO - C) = 0$$

$$2(Al_2O_3 - 2AlCl_3 + 3Cl_2) - 3(CO_2 - C) = 0$$

$$Al_2O_3 - 2AlCl_3 + 3Cl_2 - 3(COCl_2 - Cl_2 - C) = 0$$

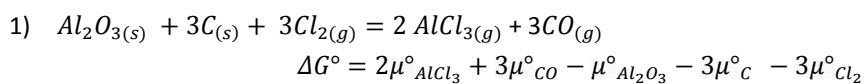
	<i>Cl</i>	<i>Al</i>	<i>C</i>	<i>O</i>		
L1	Cl_2	2				
L2	$AlCl_3$	3	1			$L2 \times 2 - L1 \times 3 \Rightarrow L2$
L3	Al_2O_3		2		3	
L4	C			1		
L5	CO			1	1	
L6	CO_2			1	2	
L7	$COCl_2$	2		1	1	$L7 - L1 \Rightarrow L7$

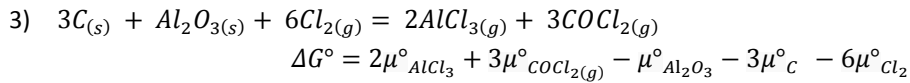
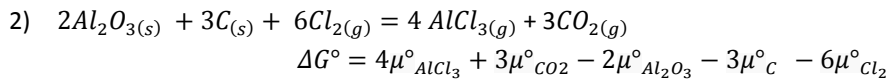
	<i>Cl</i>	<i>Al</i>	<i>C</i>	<i>O</i>		
L1	Cl_2	2				
L2	$2AlCl_3 - 3Cl_2$	0	2			
L3	Al_2O_3		2		3	$L3 - L2 \Rightarrow L3$
L4	C			1		
L5	CO			1	1	
L6	CO_2			1	2	
L7	$COCl_2 - Cl_2$	0		1	1	

	<i>Cl</i>	<i>Al</i>	<i>C</i>	<i>O</i>		
L1	Cl_2	2				
L2	$2AlCl_3 - 3Cl_2$	0	2			
L3	$Al_2O_3 - 2AlCl_3 + 3Cl_2$		0		3	$L3 \Leftrightarrow L4$
L4	C			1		
L5	CO			1	1	
L6	CO_2			1	2	
L7	$COCl_2 - Cl_2$	0		1	1	

	<i>Cl</i>	<i>Al</i>	<i>C</i>	<i>O</i>		
L1	Cl_2	2				
L2	$2AlCl_3 - 3Cl_2$	0	2			
L3	C			1		
L4	$Al_2O_3 - 2AlCl_3 + 3Cl_2$		0		3	
L5	CO			1	1	$L5 - L3 \Rightarrow L5$
L6	CO_2			1	2	$L6 - L3 \Rightarrow L6$
L7	$COCl_2 - Cl_2$	0		1	1	$L7 - L3 \Rightarrow L7$

	<i>Cl</i>	<i>Al</i>	<i>C</i>	<i>O</i>		
L1	Cl_2	2				
L2	$2AlCl_3 - 3Cl_2$	0	2			
L3	C			1		
L4	$Al_2O_3 - 2AlCl_3 + 3Cl_2$		0		3	
L5	$CO - C$			0	1	
L6	$CO_2 - C$			0	2	
L7	$COCl_2 - Cl_2 - C$	0		0	1	





A 1000K os valores de ΔG° e respectivas constantes de equilíbrio resultam em:

$$\Delta G^\circ_1 = -299502 \text{ Joules}$$

$$K_1 = 4,493 \times 10^{15} = \frac{P_{CO}^3 \cdot P_{AlCl_3}^2}{P_{Cl_2}^3} \quad (I)$$

$$\Delta G^\circ_2 = -593289 \text{ Joules}$$

$$K_2 = 1,015 \times 10^{31} = \frac{P_{CO_2}^3 \cdot P_{AlCl_3}^4}{P_{Cl_2}^6} \quad (II)$$

$$\Delta G^\circ_3 = -217761 \text{ Joules}$$

$$K_3 = 2,40 \times 10^{11} = \frac{P_{COCl_2}^3 \cdot P_{AlCl_3}^2}{P_{Cl_2}^6} \quad (III)$$

As pressões parciais somam 1 atm, isto é:

$$1 = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{COCl_2} + P_{AlCl_3} + P_{Cl_2} \quad (IV)$$

e como todas as espécies provém das quantidades iniciais de Al_2O_3 , C e Cl_2 , isto é:

$$Al: \quad 2n^\circ_{Al_2O_3} = 2n_{Al_2O_3} + n_{AlCl_3}$$

$$O: \quad 3n^\circ_{Al_2O_3} = n_{CO} + 3n_{Al_2O_3} + 2n_{CO_2} + n_{COCl_2}$$

$$C: \quad n^\circ_C = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{COCl_2}$$

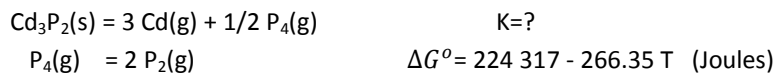
$$Cl_2: \quad n^\circ_{Cl_2} = n_{COCl_2} + \frac{3}{2}n_{AlCl_3} + n_{Cl_2}$$

A combinação dos balanços de Al e O fornece outra restrição,

$$3n_{AlCl_3} = 2n_{CO} + 4n_{CO_2} + 2n_{COCl_2}$$

$$3P_{AlCl_3} = 2P_{CO} + 4P_{CO_2} + 2P_{COCl_2} \quad (V)$$

72) Cd_3P_2 se decompõe de acordo com as reações



Determine o valor de K (a 936 K) sabendo-se que a esta temperatura a pressão total vale 266,35 Torr.

Implica que, no equilíbrio, estarão presentes as espécies $Cd_3P_2(s)$, $Cd(g)$, P_4 , P_2 todas oriundas da decomposição de n° mols de Cd_3P_2 .

Então balanços de massa fornecem:

$$Cd: \quad 3n^\circ = 3n_{Cd_3P_2} + n_{Cd}$$

$$P_2: \quad n^\circ = n_{Cd_3P_2} + 2n_{P_4} + n_{P_2}$$

O que fornece, $n_{Cd} = 6n_{P_4} + 3n_{P_2}$

$$P_{Cd} = 6P_{P_4} + 3P_{P_2}$$

Como citado, para a reação a 936K:

$$P_{4(g)} = 2P_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -24986,6 \text{ Joules}$$

$$K_1 = 24,838 = \frac{P_{P_2}^2}{P_{P_4}}$$

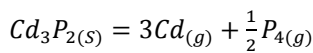
As pressões somam a 266,35 Torr ou 0,305 atm, isto é

$$P_{P_4} + P_{P_2} + P_{Cd} = 0,305$$

Estas equações podem ser resolvidas formando

$$\begin{aligned} P_{P_2} &= 0,075836 \text{ atm} \\ P_{P_4} &= 2,365 \times 10^{-4} \text{ atm} \\ P_{Cd} &= 0,22892 \text{ atm} \end{aligned}$$

Daí, na mesma temperatura, para a reação



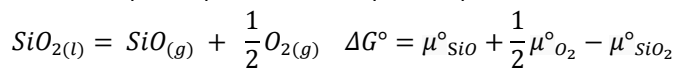
$$K_2 = \frac{P_{Cd}^3 \cdot P_{P_4}^{\frac{1}{2}}}{a_{Cd_3P_2}} = P_{P_4}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{Cd}^3 = 0,22892 \times (2,365 \times 10^{-4})^{\frac{1}{2}}$$

$$K_2 = 1,8448 \times 10^{-4}$$

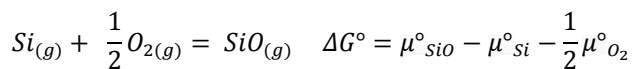
73) Calcule as pressões parciais de Si, O₂, e SiO sobre SiO₂(l) a 2100K, admitindo decomposição a partir da SiO₂. Valores de potencial químico, em Joules/mol, são a 2100 K:

SiO ₂ (l)	Si(g)	O ₂ (g)	SiO(g)
-1146021	48294	-505218	-619406

Entre as espécies presentes no equilíbrio podem ser citadas as reações a 2100K.



$$\Delta G^\circ = 274006 \text{ Joules} \quad K_1 = 1,5168 \times 10^{-7} = \frac{P_{SiO} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{SiO_2}}$$



$$\Delta G^\circ = -415091 \quad K_2 = 2,138 \times 10^{10} = \frac{P_{SiO}}{P_{Si} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

Como as espécies gasosas são advindas da decomposição de n° de mols de SiO₂, decomposição ainda que parcial, o balanço de conservação fornece.

$$Si: \quad n^\circ = n_{SiO_2} + n_{Si} + n_{SiO}$$

$$O_2: \quad n^\circ = n_{SiO_2} + n_{O_2} + \frac{1}{2} n_{SiO}$$

O que implica em:

$$n_{O_2} = n_{Si} + \frac{1}{2} n_{SiO}$$

$$P_{O_2} = P_{Si} + \frac{1}{2} P_{SiO}$$

Este sistema de equações pode ser resolvido considerando que por exemplo:

$$\frac{K_1}{K_2} = P_{Si} \cdot P_{O_2} \quad e \quad K_1 = P_{SiO} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Daí,

$$P_{O_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{1}{P_{O_2}} + \frac{1}{2} \frac{K_1}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{K_1^2}{P_{SiO}^2} = \frac{P_{SiO}^2}{K_2 \cdot K_1} + 0,5 P_{SiO}$$

$$\frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{1}{P_{Si}} = P_{Si} + 0,5 (K_2 \cdot K_1 \cdot P_{Si})^{\frac{1}{2}}$$

$$P_{O_2} = 1,7916 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

$$P_{Si} = 3,9598 \times 10^{-13} \text{ atm}$$

$$P_{SiO} = 3,5835 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

74) Calcule as pressões parciais de Si, Si₂, Si₃ e SiO sobre SiO₂(l) a 2000 K e P_{O₂} = 10⁻⁴ atm.

As espécies citadas são O_{2(g)}, SiO_{2(l)}, SiO_(g), Si_(g), Si_{2(g)} e Si_{3(g)}. A 2000K valores pertinentes de variação de energia livre de Gibbs de formação(JANAF), em Joules/mol são:

$$SiO_{2(l)}[-550907]; SiO_{(g)}[-256774]; Si_{(g)}[166799]; Si_{2(g)}[242513];$$

$$Si_{3(g)}[267969]; O_{2(g)}[0]$$

Considerando as reações independentes e respectivas constantes de equilíbrio.

$$SiO_{2(l)} = SiO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{SiO} + \frac{1}{2} \Delta G^\circ_{O_2} - \Delta G^\circ_{SiO_2}$$

$$\Delta G^\circ = 294133 \text{ (Joules)} \quad K_1 = 2,061 \times 10^{-8} = \frac{P_{SiO} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{SiO_2}}$$

$$SiO_{(g)} = Si_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{Si} + 1/2 \Delta G^\circ_{O_2} - \Delta G^\circ_{SiO}$$

$$\Delta G^\circ = 423573 \text{ (Joules)} \quad K_2 = 8,544 \times 10^{-12} = \frac{P_{Si} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{SiO}}$$

$$2SiO_{(g)} = Si_{2(g)} + O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{Si_2} + \Delta G^\circ_{O_2} - 2\Delta G^\circ_{SiO}$$

$$\Delta G^\circ = 756061 \text{ (Joules)} \quad K_3 = 1,752 \times 10^{-20} = \frac{P_{Si_2} \cdot P_{O_2}}{P_{SiO}^2}$$

$$3SiO_{(g)} = Si_{3(g)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{Si_3} + \frac{3}{2} \Delta G^\circ_{O_2} - 3\Delta G^\circ_{SiO}$$

$$\Delta G^\circ = 1038291 \text{ (Joules)} \quad K_3 = 7,389 \times 10^{-28} = \frac{P_{Si_3} \cdot P_{O_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{SiO}^3}$$

Como a pressão de oxigênio é dada, P_{O₂} = 10⁻⁴ atm e assumindo a presença de sílica pura e líquida se pode calcular, sucessivamente.

$$P_{SiO} = 2,061 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

$$P_{Si} = 1,761 \times 10^{-15} \text{ atm}$$

$$P_{Si_2} = 7,44 \times 10^{-28} \text{ atm}$$

$$P_{Si_3} = 6,468 \times 10^{-39} \text{ atm}$$

75) Para ligas Cu(solvente)-S-O, líquidas, determinou-se

$$S_{1\%} + 2 O_{1\%} = SO_2(g) \quad \Delta G^\circ = - 71 295 + 10,376 T \text{ (Joules)}$$

$$S_{1\%} + 3 O_{1\%} = SO_3(g) \quad \Delta G^\circ = - 82 173 + 82,508 T \text{ (Joules)}$$

$$S_{1\%} + O_{1\%} = SO(g) \quad \Delta G^\circ = 147 135 - 48,744 T \text{ (Joules)}$$

e a 1206° C, $e_O^O = -0,1571$ $e_S^S = -0,1904$ $e_O^S = -0,164$ $e_S^O = -0,33$. Calcule, nesta temperatura, as pressões parciais sobre uma liga com 0,2% de S e 0,5% de O.

Enxofre e oxigênio são os solutos da liga. Os valores de atividades dos mesmos podem ser calculados de acordo com:

$$\log f_i = \sum e_i^j \%j$$

Então considerando os dados fornecidos

$$\log f_O = e_O^O \%O + e_O^S \%S = -0,1571 \times 0,5 - 0,164 \times 0,2$$

$$\log f_S = e_S^S \%S + e_S^O \%O = 0,1904 \times 0,2 - 0,33 \times 0,5$$

Isto é:

$$f_O = 0,774$$

$$f_S = 0,626$$

$$h_O = f_O \cdot \%O = 0,387$$

$$h_S = f_S \cdot \%S = 0,125$$

Como são fornecidos os valores de ΔG° , podem ser calculados os valores de constantes de equilíbrio, a 1479K.

$$\underline{S} + 2\underline{O} = SO_{2(g)} \quad K_1 = 94,84 = \frac{P_{SO_2}}{h_S h_O^2} \quad P_{SO_2} = K_1 \cdot h_S \cdot h_O^2 = 1,775 \text{ atm}$$

$$\underline{S} + 3\underline{O} = SO_{3(g)} \quad K_2 = 0,0309 = \frac{P_{SO_3}}{h_S h_O^3} \quad P_{SO_3} = K_2 \cdot h_S \cdot h_O^3 = 2,83 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

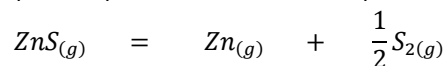
$$\underline{S} + \underline{O} = SO_{(g)} \quad K_3 = 2,24 \times 10^{-3} = \frac{P_{SO}}{h_S h_O} \quad P_{SO} = K_3 \cdot h_S \cdot h_O = 1,08 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

76) As seguintes espécies, ZnS(g), Zn(g), S₂(g) estão presentes em um reator, sob pressão de 0,32 atm e 1800 K. Assumindo



e as quantidades iniciais 0,6; 0,24 e 0,36 mols, respectivamente, calcule as concentrações de equilíbrio.

As concentrações parciais podem ser calculadas a partir de definição de avanço de reação, ξ ,



Início	0,6	0,24	0,36
--------	-----	------	------

Equilíbrio	0,6 - ξ	0,24 + ξ	0,36 + 0,5 ξ
------------	-------------	--------------	------------------

Então o número total de mols na fase gasosa vale

$$n_T = 1,2 + 0,5\xi$$

De forma que as pressões parciais podem ser calculados como:

$$P_i = X_i \cdot P_T$$

$$P_{ZnS} = \frac{0,6 - \xi}{1,2 + 0,5\xi} \cdot P_T \quad (1,21 \times 10^{-3} \text{ atm, após finalização dos cálculos})$$

$$P_{Zn} = \frac{0,24 + \xi}{1,2 + 0,5\xi} \cdot P_T \quad (0,17832 \text{ atm, após finalização dos cálculos})$$

$$P_{S_2} = \frac{0,36 + 0,5 \xi}{1,2 + 0,5 \xi} \cdot P_T \quad (0,1404 \text{ atm, após finalização dos cálculos})$$

Como a pressão total é conhecida, $P_T = 0,32 \text{ atm}$, e também o valor da constante de equilíbrio a $1800K$,

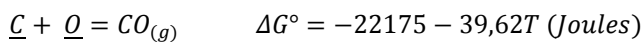
$$K = 55,21 = \frac{P_{Zn} \cdot P_{S_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{ZnS}}$$

$$P_{Zn} = \frac{(0,24 + \xi)(0,36 + 0,5 \xi)^{\frac{1}{2}}}{(0,6 - \xi)(1,2 + 0,5 \xi)^{\frac{1}{2}}} \cdot P_T^{\frac{1}{2}}$$

Daí vem $\xi = 0,59433$

77) Um reator contém aço, a 1600 C , contendo 400 ppm de oxigênio e 500 ppm de carbono. Faz-se vácuo, de modo a se atingir $0,01 \text{ atm}$. A descarbonização seria possível? Qual o teor final de carbono?

A viabilidade termodinâmica da reação de descarbonização pode ser avaliada considerando:



Isto é, se é menor que zero o valor de

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{CO}}{h_C h_O}$$

Neste caso, a $1873K$

$$\Delta G = -96383 + 8,31 \times 1873 \cdot \ln \frac{0,01}{0,04 \times 0,05}$$

$$\Delta G = -96383 + 25050 = -71332 \text{ (Joules)} < 0$$

Logo a descarbonização é possível.

Para se determinar os teores finais de carbono e oxigênio pode ser considerada a estequiometria da reação. Então, se $\%O$ representa o teor final de oxigênio e $M_{aço}(g)$ a massa de aço, então o número de mols de oxigênio consumido na reação será:

$$M_{aço}(g) \cdot \frac{(0,04 - \%O)}{100 M_O} \quad (\text{mols})$$

onde M_O é a massa atômica de oxigênio, 16 g/mol . Esta mesma quantidade de mols de carbono será consumida, o que corresponde a uma massa de:

$$M_{aço} \cdot \frac{(0,04 - \%O)}{100} \cdot \frac{M_C}{M_O} \quad (g)$$

onde M_C simboliza a massa atômica do carbono, $12,01 \text{ g/mol}$.

Logo a variação do teor de carbono, em porcentagem será

$$\Delta \%C = \frac{M_{aço} \cdot \frac{(0,04 - \%O)}{100} \cdot \frac{M_C}{M_O}}{M_{aço}} \times 100 = (0,04 - \%O) \frac{M_C}{M_O}$$

De forma que o teor final de carbono será

$$\%C = 0,05 - \Delta \%C = 0,05 - (0,04 - \%O) \frac{M_C}{M_O}$$

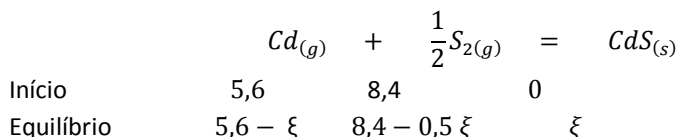
Finalmente, no equilíbrio a $1873K$

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 489 = \frac{P_{CO}}{h_c h_o} \approx \frac{P_{CO}}{\%O \cdot \%C}$$

$$K = 489 = \frac{0,01}{\%O \cdot \left[0,05 - (0,04 - \%O) \cdot \frac{M_C}{M_O} \right]}$$

Isto é: $\%O = 0,000987$; $\%C = 0,020716$

78) Um gás, contendo inicialmente 5,6 mols de Cd e 8,4 mols de S₂ se encontra confinado em um reator, a 1500K e pressão de 0,4atm. Será possível a formação de CdS(s)? Caso positivo, quantos mols? Assumindo que a reação seja possível se escreve:



e ξ precisa resultar positivo. No equilíbrio a atividade do CdS pode ser tomada como sendo unitária, enquanto que as pressões parciais são dadas por.

$$P_i = X_i \cdot P_T = \frac{n_i}{n_T} \cdot P_T$$

onde n_T representa o n° de mols na fase gasosa. Logo:

$$P_{Cd} = \frac{5,6 - \xi}{14 - 1,5 \xi} \cdot P_T$$

$$P_{S_2} = \frac{8,4 - 0,5 \xi}{14 - 1,5 \xi} \cdot P_T$$

Confere-se que, para a reação citada o valor de

$$\Delta G^\circ = \mu_{CdS}^{og} - \mu_{Cd}^{og} - \frac{1}{2} \mu_{S_2}^{og} = -330626 - 165206 - 0,5 x (-256758) = -37041 \text{ (Joules)}$$

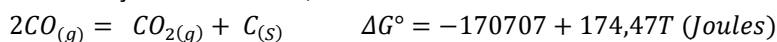
E logo

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 19,495 = \frac{a_{CdS}}{P_{Cd} P_{S_2}^{1/2}} = \frac{(14 - 1,5 \xi)^{1,5}}{(5,6 - \xi) (8,4 - 0,5 \xi)^{1/2}} \cdot \frac{1}{P_T^{1,5}}$$

Daí ξ = 3,6171 mols.

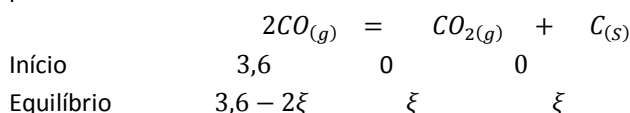
79) 3,6 mols de CO puro são levados a se dissociar, sob pressão de 5atm e a 800K, de acordo com a reação 2 CO = CO₂ + C. Qual a quantidade de C depositada?

Para a reação citada se tem, a 800K.



$$K = 108,068 = \frac{a_C P_{CO_2}}{P_{CO}^2}$$

Assumindo atividade unitária do carbono e que a reação haja avançado de ξ unidades, as pressões parciais serão



$$P_{CO} = \frac{3,6 - 2\xi}{3,6 - \xi} \cdot P_T$$

$$P_{CO_2} = \frac{\xi}{3,6 - \xi} \cdot P_T$$

Portanto

$$K = \frac{\xi (3,6 - \xi)}{(3,6 - 2\xi)^2 \cdot P_T}$$

Isto é

$$108,068 = \frac{\xi (3,6 - \xi)}{(3,6 - 2\xi)^2 \cdot 5}$$

$\xi = 1,7613$ mols, valor que corresponde à quantidade de carbono precipitada.

80) ΔG° da reação $F_2(g) = 2 F(g)$ vale 5247 (Joules) a 1250K. Inicialmente o sistema contém 1,4 mols de F_2 e 0,2 mols de F. Calcule as composições de equilíbrio sob as pressões de 5 e 1 atm.

As quantidades presentes no equilíbrio podem ser estimadas a partir do avanço da reação, ξ .

	$F_{2(g)}$	=	$2F_{(g)}$
Início	1,4		0,2
Equilíbrio	$1,4 - \xi$		$0,2 + 2 \xi$

Em termos do avanço o total de mols na fase gasosa vale:

$$n_T = 1,6 + \xi$$

de forma que as pressões parciais serão

$$P_i = \frac{n_i}{n_T} \cdot P_T$$

onde P_T representa a pressão total. Portanto:

$$P_{F_2} = \frac{1,4 - \xi}{1,6 + \xi} \cdot P_T$$

$$P_F = \frac{0,2 + 2 \xi}{1,6 + \xi} \cdot P_T$$

Como a constante de equilíbrio é conhecida vem, a 1250K,

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 0,6034 = \frac{P_F^2}{P_{F_2}}$$

$$K = \frac{(0,2 + 2 \xi)^2}{(1,4 - \xi)(1,6 + \xi)} \cdot P_T$$

Expressão que resolvida indica, para

$$P_T = 1 \text{ atm} \quad \xi = 0,4430 \text{ mols}$$

$$P_T = 5 \text{ atm} \quad \xi = 0,1567 \text{ mols}$$

81) Uma solução sólida Au-Cu ($X_{Cu}=0,303$) está em equilíbrio com Cu_2O , puro e sólido, e O_2 sob pressão igual a $1,04 \times 10^{-3}$ mm Hg a 897K. Determine a_{Cu} na liga.

A reação de interesse é:



Então, a 897K e considerando $P_{O_2} = 1,368 \times 10^{-6}$ atm e presença de Cu_2O puro e sólido, resulta:

$$K = 1,025 \times 10^6 = \frac{a_{Cu_2O}}{a_{Cu} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$a_{Cu} = 8,34 \times 10^{-4} \quad \text{em relação ao cobre puro e sólido}$$

82) Uma fase gasosa contendo 6,6 mols de $AlCl$ e 1,2 mols de $AlCl_3$ é equilibrada sob pressão de 1,16 atm e 1400K. Determine o número de mols de Al que se precipitam.

Havendo a deposição de alumínio puro e líquido a reação de interesse será:

	$3AlCl_{(g)}$	=	$2Al_{(l)}$	+	$AlCl_{3(g)}$	
Início	6,6		0		1,2	mols

Equilíbrio $6,6 - 3\xi$ 2ξ $1,2 + \xi$ *mols*

onde ξ representa o avanço. Portanto o número de mols na fase gasosa será

$$n^\circ = 7,8 - 2\xi$$

O que permite calcular as pressões parciais em

$$P_{AlCl} = \frac{6,6 - 3\xi}{7,8 - 2\xi} \cdot P_T$$

$$P_{AlCl_3} = \frac{1,2 + \xi}{7,8 - 2\xi} \cdot P_T$$

O valor de ΔG° pode ser obtido considerando que

$$AlCl_{(g)} = Al_{(l)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 54099 - 24,69 T \log T + 150,41 T \text{ (Joules)}$$

$$Al_{(l)} + \frac{3}{2} Cl_{2(g)} = AlCl_{3(g)} \quad \Delta G^\circ = -587434 + 10,46 T \log T + 29,50 T \text{ (Joules)}$$

Isto é

$$\Delta G^\circ = -425137 - 63,61 T \log T + 480,73 T \text{ (Joules)}$$

Para temperatura igual a 1400K vem

$$K = 593,25 = \frac{P_{AlCl_3} a_{Al}^2}{P_{AlCl}^3} = \frac{P_{AlCl_3}}{P_{AlCl}^3}$$

$$K = \frac{(1,2 + \xi)(7,8 - 2\xi)^2}{(6,6 - 3\xi)^3 \cdot P_T^2}$$

E por consequência, para a pressão de 1,16 atm

$$\xi = 2,07345 \text{ mols}$$

83) Durante o refino do Pb, a impureza Sb é removida da solução líquida Pb-Sb a 905K através da oxidação com o ar. Assuma γ_{Sb}° (905 K ; R. Raoultiana) = 0,779 e que para a reação



e determine o teor mínimo em Sb.

Por hipótese a injeção de ar forma óxido de Chumbo, que reage com o Antimônio de acordo com a reação citada. Assumindo presença de *PbO* puro e líquido

$$a_{PbO} = 1$$

que o chumbo seja solvente e obedeça a lei de Raoult

$$a_{Pb} = X_{Pb} \sim 1$$

e que, por consequência o antimônio seja soluto

$$a_{Sb} = \gamma_{Sb}^\circ X_{Sb}$$

que o óxido de antimônio esteja presente puro e líquido

$$a_{Sb_2O_3} = 1$$

se pode escrever, a partir da constante de equilíbrio, a 905K,

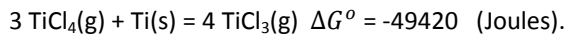
$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 1,063 \times 10^7 = \frac{a_{Sb_2O_3} \cdot a_{Pb}^3}{a_{Sb}^2 \cdot a_{PbO}^3} = \frac{1}{a_{Sb}^3}$$

Isto é

$$a_{sb} = 3,066 \times 10^{-4} = 0,779 X_{sb}$$

$$X_{sb} = 3,937 \times 10^{-4}$$

84) Uma fase gasosa contendo 14% de $TiCl_4$ e 86% de A é contatada, a 1100K e 1,112 atm, com Ti(s) de modo a formar o tri-cloreto

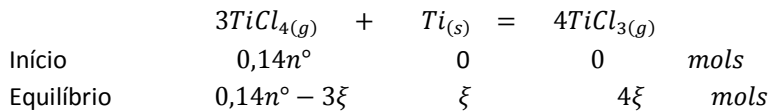


Assumindo que se alcança o equilíbrio, qual a velocidade de corrosão de Ti, quando o fluxo gasoso é de 2,4 litros.min⁻¹ ?

A velocidade de corrosão (ou de reação) pode ser calculada assumindo que o gás entra em equilíbrio com o Titânio. Se o fluxo gasoso corresponde a n° mols/min, sendo que n° vale

$$n^\circ = \frac{P \dot{V}}{RT} = \frac{1,112 \text{ (atm)} \times 2,4 \left(\frac{L}{min}\right)}{0,082 \left(\frac{atm}{L \cdot K}\right) \times 1100K} = 0,02959 \frac{mols}{min}$$

então a estequiometria da reação fornece, em termos da variável avanço:



que as pressões parciais são:

$$P_{TiCl_4} = \frac{0,14n^\circ - 3\xi}{0,14n^\circ + \xi} \cdot P_T$$

$$P_{TiCl_3} = \frac{4\xi}{0,14n^\circ + \xi} \cdot P_T$$

Considerando atividade unitária do Titânio e a constante de equilíbrio

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 222,83 = \frac{P_{TiCl_3}^4}{a_{Ti} P_{TiCl_4}^3} = \frac{P_{TiCl_3}^4}{P_{TiCl_4}^3}$$

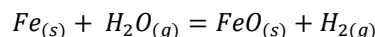
$$K = \frac{(4\xi)^4 \cdot P_T}{(0,14n^\circ + \xi) (0,14n^\circ - 3\xi)^3}$$

isto é

$$\xi = 0,001135 \text{ mols/min}$$

85) Uma fase gasosa contendo 64% de H_2 e 36% de H_2O a 1 atm, está em equilíbrio com Fe₂ puro e FeO puro, a 950°C. Na mesma série de experimentos constatou-se que uma solução Fe-Ni ($X_{Ni} = 0,19$) e wustita estão em equilíbrio com um gás contendo 59% de H_2 e 41% de H_2O . Encontre o coeficiente de atividade do Fe na liga Fe-Ni.

Em qualquer dos casos a reação de interesse é



Do primeiro conjunto de dados, referente ao equilíbrio entre Fe e FeO puros e sólidos com atmosfera gasosa $H_2(64\%) / H_2O(36\%)$, a 950 °C, se encontra a constante de equilíbrio,

$$K = \frac{a_{FeO} P_{H_2}}{a_{Fe} P_{H_2O}} = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{0,64 P_T}{0,36 P_T} = 1,778$$

Quando o Ferro participa de uma solução Fe-Ni a atividade do mesmo diminui, mas a constante de equilíbrio é a mesma

$$K = 1,778 = \frac{a_{FeO} P_{H_2}}{a_{Fe} P_{H_2O}} = \frac{P_{H_2}}{a_{Fe} P_{H_2O}} = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \frac{1}{a_{Fe}} = \frac{59}{41} \frac{1}{a_{Fe}}$$

$$a_{Fe} = 0,809$$

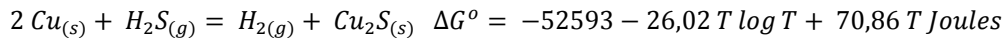
$$a_{Fe} = \gamma_{Fe} X_{Fe}$$

$$0,809 = \gamma_{Fe} \times 0,81$$

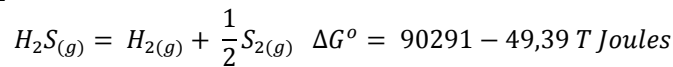
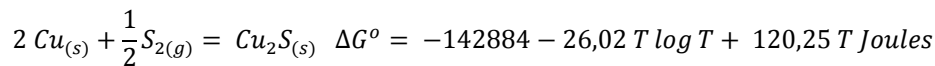
$$\gamma_{Fe} = 0,999$$

86) Uma fase gasosa contendo inicialmente H_2 , H_2S , e 40% de He é levada ao equilíbrio com $Cu(s)$ e $Cu_2S(s)$ a $600^\circ C$, de acordo com a reação $2 Cu + H_2S = H_2 + Cu_2S$. Calcule as pressões parciais de H_2 e H_2S sob pressão total de 3,2 atm. Qual o coeficiente de atividade do cobre numa solução sólida Au-Cu ($X_{Cu}=0,175$) que está em equilíbrio com uma fase gasosa He, H_2 , H_2S a $600^\circ C$, tal que a razão H_2S/H_2 seja igual a $6,81 \times 10^{-4}$.

Para a reação



resultado da combinação entre



Então a 873K se encontra

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 2783,07 = \frac{a_{Cu_2S} P_{H_2}}{a_{Cu}^2 P_{H_2S}}$$

Inicialmente de considera o caso em que Cu_2S e Cu são sólidos e puros, de atividades unitárias

$$a_{Cu_2S} = 1 ; a_{Cu} = 1$$

e que 60% da fase gasosa seja constituída de H_2 e H_2S . Neste caso

$$0,6 \times 3,2 = P_{H_2} + P_{H_2S}$$

$$K = 2783,07 = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$$

resulta em

$$P_{H_2S} = 6,896 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = 1,9193 \text{ atm}$$

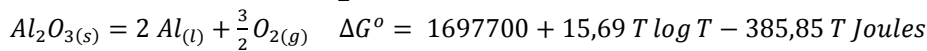
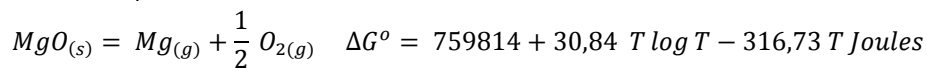
Para o caso em que o Cobre se encontra dissolvido em Ouro, e que a razão H_2S / H_2 é igual a $6,81 \times 10^{-4}$ se escreve

$$K = 2783,07 = \frac{a_{Cu_2S} P_{H_2}}{a_{Cu}^2 P_{H_2S}} = \frac{1}{a_{Cu}^2} \frac{1}{6,81 \times 10^{-4}}$$

o que permite determinar $a_{Cu} = 0,7268$, em relação ao Cobre puro e sólido.

87) Determine a temperatura na qual $MgO(s)$, $Al_2O_3(s)$ e Al estão em equilíbrio com oxigênio e $Mg(g)$, este último sob pressão de 1atm.

As espécies em equilíbrio são $MgO_{(s)}$, $Al_2O_{3(s)}$, $Al_{(l)}$, $O_{2(g)}$, $Mg_{(g)}$, de forma que se pode escrever, como equilíbrios independentes,



No caso de equilíbrio envolvendo MgO puro e sólido, isto é $a_{MgO} = 1$, e sob pressão parcial de Magnésio igual a 1 atm se pode escrever

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{P_{Mg} P_{O_2}^{1/2}}{a_{MgO}} = -RT \ln P_{O_2}^{1/2}$$

o que resulta em potencial de Oxigênio igual a

$$RT \ln P_{O_2} = -2 \Delta G^\circ = -1519628 - 61,68 T \log T + 633,46 T$$

De forma análoga, para o equilíbrio $Al_2O_{3(s)} / Al_{(l)}$ se pode definir que

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{Al}^2 P_{O_2}^{3/2}}{a_{Al_2O_3}} = -RT \ln P_{O_2}^{3/2}$$

$$RT \ln P_{O_2} = -\frac{3}{2} \Delta G^\circ = -1131800 - 10,46 T \log T + 257,23 T$$

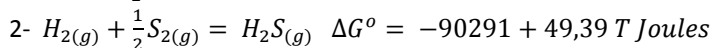
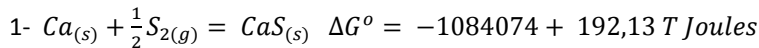
O equilíbrio simultâneo requer o mesmo valor de temperatura e o mesmo valor de pressão parcial de Oxigênio; portanto

$$-1131800 - 10,46 T \log T + 257,23 T = -1519628 - 61,68 T \log T + 633,46 T$$

$$T=1857,25K$$

88) Determine a pressão de S_2 e a razão H_2/H_2S que pode coexistir com $Ca(s)$ e $CaS(s)$ a $1200^\circ C$.

Considerando as espécies citadas se pode escrever os equilíbrios independentes



A $1473K$ se encontra para valor de constante de equilíbrio

$$K_1 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 2,558 \times 10^{28} = \frac{a_{CaS}}{P_{S_2}^{1/2} a_{Ca}} = \frac{1}{P_{S_2}^{1/2}}$$

e, logo, $P_{S_2} = 1,4345 \times 10^{-57} \text{ atm}$. Este valor corresponde à presença de CaS puro e sólido, e de Cálcio puro e sólido(o Cálcio se funde a $1124K$).

Para o segundo equilíbrio se tem que

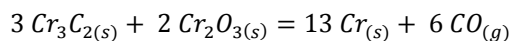
$$K_2 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 4,1908 = \frac{P_{H_2S}}{P_{S_2}^{1/2} P_{H_2}}$$

e portanto

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 1,5873 \times 10^{-28}$$

89) Cr_3C_2 e Cr_2O_3 estão em equilíbrio de modo que os únicos produtos são o CO e $Cr(s)$. Qual a pressão de CO a $1700K$

Se os únicos produtos de reação entre Cr_3C_2 e Cr_2O_3 são Cr e CO , então a reação em equilíbrio pode ser reescrita como



Logo, quando o Cromo, Cromita e carbetto de Cromo permanecem puros e sólidos, com atividades unitárias,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{CO}^6 a_{Cr}^{13}}{a_{Cr_3C_2}^3 a_{Cr_2O_3}^2} = -RT \ln P_{CO}^6$$

$$\Delta G^\circ = -6 RT \ln P_{CO}$$

Como ΔG° vale, a $1700K$,

$$\Delta G^\circ = 13 \mu_{Cr}^\circ + 6 \mu_{CO}^\circ - 3 \mu_{Cr_3C_2}^\circ - 2 \mu_{Cr_2O_3}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 13x(-83687) + 6x(-495326) - 3x(429647) - 2x(1464512) = 158078 \text{ Joules}$$

resulta que

$$P_{CO} = 0,1549 \text{ atm}$$

90) $ZrO_2(s)$ e $C(s)$ são colocados em um vaso evacuado de modo que no equilíbrio, além destas espécies, se encontram ZrC , CO , CO_2 , e O_2 . Determine as pressões parciais dos gases a $1200K$. Valores de potencial químico, em J/mol , são a $1200 K$:

ZrO2(s)	C(s)	ZrC(s)	CO(g)	CO2(g)	O2(g)
-1212372	-18019	-279134	-371442	-685576	-270282

As espécies presentes no equilíbrio são ZrO_2 , C , ZrC , CO , CO_2 , e O_2 , todas oriundas de quantidades não especificadas de ZrO_2 e C . Denotando por n^0 e n^1 estas quantidades os balanços de massa fornecem

$$Zr: n^0 = n_{ZrO_2} + n_{ZrC}$$

$$O_2: n^0 = n_{ZrO_2} + \frac{1}{2} n_{CO} + n_{CO_2} + n_{O_2}$$

$$C: n^1 = n_{ZrC} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_C$$

Estas relações poderiam ser úteis se fosse possível, delas, encontrar uma relação entre número de mols de espécies na fase gasosa e, logo, uma relação adicional entre pressões parciais. Este não é o caso. Por outro lado as reações independentes permitem calcular as pressões parciais. Por exemplo, considerando que as fases sólidas permaneçam puras, com atividades unitárias, se pode escrever:

$$\begin{aligned} \text{ZrO}_{2(s)} + 3\text{C}_{(s)} &= \text{ZrC}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)} \\ \Delta G^\circ &= 2\mu_{\text{CO}}^\circ + \mu_{\text{ZrC}}^\circ - \mu_{\text{ZrO}_2}^\circ - 3\mu_{\text{C}}^\circ = 244441 \text{ (Joules)} \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln \frac{a_{\text{ZrC}} P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{ZrO}_2} a_{\text{C}}^3} = -RT \ln P_{\text{CO}}^2 \end{aligned}$$

o que resulta em

$$P_{\text{CO}} = 4,762 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

De forma análoga

$$\begin{aligned} \text{ZrO}_{2(s)} + 2\text{C}_{(s)} &= \text{ZrC}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \\ \Delta G^\circ &= \mu_{\text{CO}_2}^\circ + \mu_{\text{ZrC}}^\circ - \mu_{\text{ZrO}_2}^\circ - 2\mu_{\text{C}}^\circ = 283700 \text{ (Joules)} \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln \frac{a_{\text{ZrC}} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{ZrO}_2} a_{\text{C}}^2} = -RT \ln P_{\text{CO}_2} \end{aligned}$$

resulta em

$$P_{\text{CO}_2} = 4,41 \times 10^{-13} \text{ atm}$$

Finalmente, de

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} &= \text{CO}_{2(g)} \\ \Delta G^\circ &= \mu_{\text{CO}_2}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^\circ - \mu_{\text{CO}}^\circ = -178993 \text{ (Joules)} \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \end{aligned}$$

permite calcular

$$P_{\text{O}_2} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

91) Considere o equilíbrio $\text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_{1\% \text{Al, líquido}}$. Sob a mesma pressão de H_2 foram determinadas, a 800°C , as solubilidades [$\text{cm}^3 \text{H}_2(\text{CNTP})/100 \text{g}$ de Alumínio líquido]:

$\log S = -2550/T + 2,62$ (em Al puro) e $\log S' = -2950/T + 2,90$ (em Al-Cu(2%))

Estime e_H^{Cu} a 800°C

A reação de dissolução é dada como

$$\text{H}_{2(g)} = 2\text{H}_{\%} \quad K = \frac{h_H^2}{P_{\text{H}_2}}$$

Então se pode escrever, quando Hidrogênio e Cobre são solutos no Alumínio líquido

$$\log K = 2 \log h_H - \log P_{\text{H}_2}$$

e, em termos de parâmetros de interação

$$\begin{aligned} \log K &= 2 \log \%H + 2 \log f_H - \log P_{\text{H}_2} \\ \log K &= 2 \log \%H + 2 (e_H^H \%H + e_H^{\text{Cu}} \%Cu) - \log P_{\text{H}_2} \end{aligned}$$

São fornecidas expressões para cálculo de solubilidade do Hidrogênio no Alumínio líquido (em cm^3 de H_2 nas CNTP / 100 g de Al) na forma

$$\begin{aligned} \log S &= \frac{A}{T} + B \\ S &= 10^{A/T+B} \quad (\text{cm}^3 \text{H}_2/100 \text{g}) \end{aligned}$$

a qual pode ser transformada de maneira a refletir solubilidade em % em peso de Hidrogênio:

$$S(\% \text{H}_2) = S \frac{10^{-3} \left(\frac{\text{litros}}{\text{cm}^3} \right) \times 2 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{22,4 \left(\frac{\text{Litros}}{\text{mol}} \right)} = (8,92 \times 10^{-5}) S = \delta S$$

onde $\delta = 8,92 \times 10^{-5}$ representa um fator de conversão. Portanto

$$\log \%H = \log S + \log \delta$$

Finalmente, como a constante de equilíbrio não muda (se trata de experimentos à mesma temperatura, 1073K) se pode escrever, caso a caso:

Dissolução em Alumínio puro:

$$\begin{aligned} \log K &= 2 \log \%H + 2 (e_H^H \%H + e_H^{Cu} \%Cu) - \log P_{H_2} \\ \log K &= 2 \log \%H - \log P_{H_2} \\ \log K &= 2 \left(-\frac{2550}{1073} + 2,62 \right) - \log P_{H_2} \end{aligned}$$

Dissolução em Alumínio com 2% de Cobre

$$\begin{aligned} \log K &= 2 \log \%H + 2 (e_H^H \%H + e_H^{Cu} \%Cu) - \log P_{H_2} \\ \log K &= 2 \left(-\frac{2950}{1073} + 2,90 \right) + 2 (e_H^H \%H + e_H^{Cu} \%Cu) - \log P_{H_2} \end{aligned}$$

Comparando as expressões anteriores, realizando as simplificações devidas, e assumindo que o Hidrogênio obedece a Lei de Henry, isto é, $e_H^H = 0$, vem

$$2 \left(-\frac{2550}{1073} + 2,62 \right) = 2 \left(-\frac{2950}{1073} + 2,90 \right) + 2 e_H^{Cu} \%Cu$$

isto é $e_H^{Cu} = 0,186$

92) Uma solução líquida { Fe, 0,6% de C, 0,06% de S }, $e_S^S = -0,028$, está em equilíbrio a 1600 °C com um gás tal que H_2S/H_2 é igual a $1,64 \times 10^{-4}$. Estime e_S^C .

A reação de interesse é

$$\begin{aligned} H_2S_{(g)} &= H_{2(g)} + \frac{1}{2} S_{2(g)} \quad \Delta G^o = 90291 - 49,39 T \text{ Joules} \\ \frac{1}{2} S_{2(g)} &= S_{\%} \quad \Delta G^o = -131880 + 22,05 T \text{ Joules} \end{aligned}$$

isto é,

$$H_2S_{(g)} = H_{2(g)} + S_{\%} \quad \Delta G^o = -41589 - 27,34 T \text{ Joules}$$

Logo, a 1873K,

$$K = e^{-\Delta G^o/RT} = 388,40 = h_S \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$$

Considerando que $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 1,64 \times 10^{-4}$ resulta em $h_S = 0,0634$.

Este valor de atividade pode ser calculado a partir dos coeficientes de interação

$$\begin{aligned} \log h_S &= \log \%S + \log f_S \\ \log h_S &= \log \%S + e_S^S \%S + e_S^C \%C \end{aligned}$$

Daí vem

$$\begin{aligned} \log 0,0634 &= \log 0,06 - 0,028 \times 0,06 + e_S^C \times 0,6 \\ e_S^C &= 0,0426 \end{aligned}$$

93) O residual de O_2 em uma solução Cu-O-S pode ser controlado através da sua reação com CO/CO₂. Calcule a razão CO/CO₂ de modo que a 1206°C, o teor de O_2 seja reduzido a 0,01%, sabendo-se que, para a reação $1/2 O_2(g) = O_{1\%, Cu, líquido}$, $\Delta G^o = -85354 + 18,535 T$ (Joules)

A reação de interesse pode ser obtida como a combinação de

$$\begin{aligned} CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} &= CO_{2(g)} \quad \Delta G^o = -282420 + 86,81 T \text{ (Joules)} \\ O_{\%} &= \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^o = 85354 - 18,535 T \text{ (Joules)} \end{aligned}$$

isto é,

$$CO_{(g)} + O_{\%} = CO_{2(g)} \quad \Delta G^o = -197066 + 68,275 T \text{ (Joules)}$$

Portanto, no equilíbrio a 1479K, se encontra que

$$K = e^{-\Delta G^o/RT} = 2485 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \frac{1}{h_O}$$

e assumindo $h_O = \%O = 0,01$ se encontra

$$P_{CO_2}/P_{CO} = 24,85$$

94) Determine a temperatura para a qual Ni(s), NiO(s), Co(s), CoO(s), O₂, CO e CO₂ estão em equilíbrio. Determine as pressões parciais.

Os metais e seus respectivos óxidos estarão em equilíbrio sob a condição de que as pressões parciais de Oxigênio de equilíbrio sejam idênticas

$$P_{O_2} \text{ (equilíbrio Co/CoO)} = P_{O_2} \text{ (equilíbrio Ni/NiO)}$$

Assumindo atividades unitárias de metais e óxidos então (R.G. Ward, An Introduction to the Physical Chemistry of iron & Steel Making, Edward Arnold LTD, 1962)

$$2 NiO_{(s)} = 2 Ni_{(s)} + O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 499503 - 194,134 T \text{ (Joules)}$$

$$\Delta G^\circ = 499503 - 194,134 T = -RT \ln \frac{a_{Ni}^2 P_{O_2}}{a_{NiO}^2} = -RT \ln P_{O_2}$$

De forma análoga

$$2 CoO_{(s)} = 2 Co_{(s)} + O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 474952 - 155,321 T \text{ (Joules)}$$

$$\Delta G^\circ = 474952 - 155,321 T = -RT \ln \frac{a_{Co}^2 P_{O_2}}{a_{CoO}^2} = -RT \ln P_{O_2}$$

Então, igualando as pressões de equilíbrio vem,

$$T = 632,5 \text{ K}$$

Desta forma a pressão parcial de Oxigênio pode ser estimada de

$$474952 - 155,321 T = -RT \ln P_{O_2}$$

$$P_{O_2} = 7,773 \times 10^{-32} \text{ atm}$$

A razão CO / CO₂ pode ser encontrada assumindo o equilíbrio, a 632,5K

$$CO_{2(g)} = CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 282420 - 86,81 T \text{ (Joules)}$$

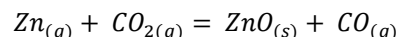
$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 1,623 \times 10^{-9} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} P_{O_2}^{1/2}$$

$$1,623 \times 10^{-9} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} (7,773 \times 10^{-32})^{1/2}$$

$$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 5,82 \times 10^{-4}$$

95) Uma fase gasosa contendo 46% de Zn, 52% de CO e 2% de CO₂, inicialmente a 1000°C e 1atm, é resfriada à pressão constante. A que temperatura ZnO(s) começará a se formar?

O ZnO será precipitado a partir(abaixo) da temperatura em que o valor de ΔG da reação seguinte for igual a zero,

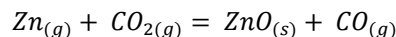


Combinando os dados de

$$CO_{2(g)} = CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 282420 - 86,81 T \text{ (Joules)}$$

$$Zn_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = ZnO_{(s)} \quad \Delta G^\circ = -482917 - 43,40 T + 344,68 T \text{ (Joules)}$$

vem



$$\Delta G^\circ = -200497 - 43,40 T \log T + 257,87 T \text{ (Joules)}$$

Assumindo que os gases sejam ideais e que o ZnO seja precipitado como sólido puro vem que,

$$P_{CO} = 0,52 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 0,02 \text{ atm}$$

$$P_{Zn} = 0,46 \text{ atm}$$

$$a_{ZnO} = 1$$

Logo, de

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{ZnO} P_{CO}}{P_{Zn} P_{CO_2}} = 0$$

$$\Delta G = -200497 - 43,40 T \log T + 257,87 T + 8,314 x T \ln \frac{1 x 0,52}{0,46 x 0,02} = 0$$

vem

$$T = 1278K$$

96) Mg, presente como impureza no Al líquido, pode ser removido pela injeção de gases CO/Cl₂ (1000K, 20% de CO, 80% de Cl₂, 1 atm). Assumindo que o controle se dá via reação $Mg + 2/3 AlCl_3 = 2/3 Al + MgCl_2$, e que $\alpha_{Mg} = \ln \gamma_{Mg} / X_{Al}^2 = -1,7182 X_{Al}$, determine a concentração mínima de Mg.

Valores de potencial químico, em J/mol, são, a 1000 K:

Mg(l)	AlCl ₃ (l)	Al(l)	MgCl ₂ (l)
-47162	-938149	-42599	-773824

Para a reação citada se tem que

$$Mg_{(l)} + \frac{2}{3} AlCl_{3(l)} = \frac{2}{3} Al_{(l)} + MgCl_{2(l)}$$

$$\Delta G^o = \frac{2}{3} \mu_{Al}^o + \mu_{MgCl_2}^o - \frac{2}{3} \mu_{AlCl_3}^o - \mu_{Mg}^o = -129629 \text{ (Joules)}$$

No equilíbrio, assumindo que os cloretos de Alumínio e de Magnésio permaneçam puros e líquidos (é preciso verificar se são ou não miscíveis; caso sejam miscíveis será preciso obter dados de atividade na solução de cloretos)

$$a_{MgCl_2} = 1$$

$$a_{AlCl_3} = 1$$

e que o Alumínio seja solvente, obedecendo a Lei de Raoult,

$$a_{Al} = X_{Al} \approx 1$$

e que o Magnésio seja soluto, obedecendo a Lei de Henry

$$a_{Mg} = \gamma_{Mg}^o X_{Mg}$$

vem que

$$K = e^{-\Delta G^o / RT} = 5,951 x 10^6 = \frac{a_{MgCl_2} a_{Al}^{2/3}}{a_{Mg} a_{AlCl_3}^{2/3}} = \frac{1}{a_{Mg}}$$

isto é,

$$a_{Mg} = 1,68 x 10^{-7}$$

O valor de γ_{Mg}^o pode ser estimado a partir da relação fornecida (considerando $X_{Al} = 1$)

$$\ln \gamma_{Mg} = -1,7182 X_{Al}^3$$

$$\gamma_{Mg}^o = 0,18$$

O que confirma que a solução é, de fato, diluída em Magnésio

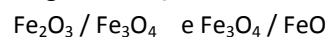
$$a_{Mg} = \gamma_{Mg}^o X_{Mg}$$

$$1,68 x 10^{-7} = 0,18 X_{Mg}$$

$$X_{Mg} = 9,36 x 10^{-7}$$

97) Uma mistura CoO/Fe₃O₄ é processada em um forno a 800°C, de modo a produzir Cobalto. É necessário entretanto que a magnetita permaneça como tal, inalterada. Determine se o gás constituído por 22,4% de CO, 34,6% CO₂ e 43% de N₂ seria recomendável para o processo.

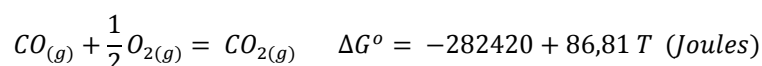
A 800 °C o campo de estabilidade da Magnetita, Fe₃O₄, se encontra entre as fronteiras



O que indica que a fase gasosa deve ser capaz de reduzir Fe₂O₃ a Fe₃O₄ e deve ser incapaz de reduzir Fe₃O₄ a FeO. Alternativamente, a 1073 K,

P_{O₂} (equilíbrio Fe₂O₃ / Fe₃O₄) > P_{O₂} (equilíbrio CO / CO₂) > P_{O₂} (equilíbrio Fe₃O₄ / FeO)

A pressão de Oxigênio na atmosfera do forno, definida pela razão CO / CO₂, pode ser calculada considerando

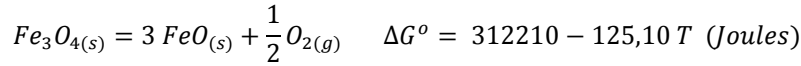


$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 1,6528 \times 10^9 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}$$

Como $P_{CO_2}/P_{CO} = 34,6/22,4$ vem que

$$P_{O_2} \text{ (atmosfera do forno)} = 8,73 \times 10^{-19} \text{ atm}$$

Para o equilíbrio Fe_3O_4 / FeO



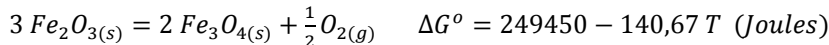
ou

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 2,145 \times 10^{-9} = \frac{P_{O_2}^{1/2} a_{FeO}^3}{a_{Fe_3O_4}} = P_{O_2}^{1/2}$$

o que implica em

$$P_{O_2} \text{ (equilíbrio } Fe_3O_4 - FeO) = 4,6 \times 10^{-18} \text{ atm}$$

De forma análoga, considerando o equilíbrio Fe_2O_3 / Fe_3O_4



ou

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 1,59 \times 10^{-5} = \frac{P_{O_2}^{1/2} a_{Fe_3O_4}^2}{a_{Fe_2O_3}^3} = P_{O_2}^{1/2}$$

resulta em

$$P_{O_2} \text{ (equilíbrio } Fe_3O_4 - Fe_2O_3) = 2,53 \times 10^{-10} \text{ atm}$$

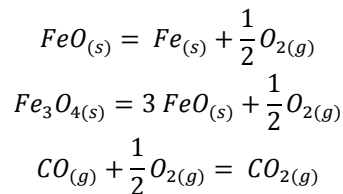
Portanto a atmosfera do forno contém Oxigênio com pressão parcial ($8,73 \times 10^{-19} \text{ atm}$) inferior à do equilíbrio $Fe_3O_4 - Fe_2O_3$ ($2,53 \times 10^{-10} \text{ atm}$); como consequência Fe_2O_3 seria reduzido a Fe_3O_4 .

De forma semelhante a pressão parcial de Oxigênio na atmosfera ($8,73 \times 10^{-19} \text{ atm}$) é menor que aquela do equilíbrio $Fe_3O_4 - FeO$ ($4,6 \times 10^{-18} \text{ atm}$); isto implica em que o Fe_3O_4 seja reduzido a FeO .

A operação não seria viável.

98) Calcule a temperatura em que FeO , Fe , Fe_3O_4 , CO , CO_2 e O_2 estão em equilíbrio. Verifique se sob a pressão total de 1atm seria possível a deposição de C. Caso positivo, determine a pressão a partir da qual não haverá deposição.

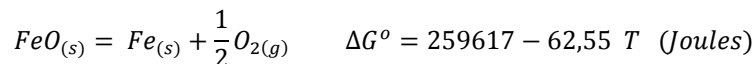
São 6 espécies (FeO , Fe , Fe_3O_4 , CO , CO_2 e O_2) e 4 fases (FeO , Fe , Fe_3O_4 e gases); as reações independentes são 3:



Logo, de acordo com a Regra das Fases,

$$V = (S - \mathbb{R}) - F + 2 = (6 - 3) - 4 + 2 = 1$$

equilíbrio monovariante. Pode ser exercido um grau de liberdade, por exemplo ao se especificar a pressão total, P_T . Desta forma, de



$$\Delta G^0 = 259617 - 62,55 T = -RT \ln \frac{a_{Fe} P_{O_2}^{1/2}}{a_{FeO}} = -RT \ln P_{O_2}^{1/2}$$

$$RT \ln P_{O_2} = -519234 + 125,1 T \text{ (Joules)}$$

De forma análoga, considerando



$$\Delta G^0 = 312210 - 125,10 T = -RT \ln \frac{a_{FeO}^3 P_{O_2}^{1/2}}{a_{Fe_3O_4}} = -RT \ln P_{O_2}^{1/2}$$

$$RT \ln P_{O_2} = -624420 + 250,20 T \text{ (Joules)}$$

A condição de equilíbrio $FeO / Fe / Fe_3O_4$ requer que a pressão parcial de Oxigênio seja única; portanto,

$$RT \ln P_{O_2} = -624420 + 250,20 T = -519234 + 125,1 T$$

o que ocorre para $T = 840,8K$

Nesta temperatura (840,8 K) a pressão parcial de Oxigênio é dada como

$$RT \ln P_{O_2} = -624420 + 250,20 T = -519234 + 125,1 T$$

$$P_{O_2} = 1,835 \times 10^{-26} \text{ atm}$$

A razão CO / CO_2 pode ser estimada a partir do equilíbrio

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -282420 + 86,81 T \text{ (Joules)}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = 1,04 \times 10^{13} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}$$

Daí vem

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 1,408$$

Os valores de pressões parciais serão dependentes do valor especificado de pressão total. Podem ser determinadas a partir da resolução do sistema de equações

$$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{O_2} \approx P_{CO} + P_{CO_2} = P_T$$

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 1,408$$

Por exemplo, para $P_T = 2 \text{ atm}$ vem $P_{CO} = 0,831 \text{ atm}$, $P_{CO_2} = 1,169 \text{ atm}$.

Por outro lado a pressão total acima da qual haverá deposição de Carbono puro e sólido pode ser estimada levando em conta o equilíbrio de Boudouard (Solution Loss)

$$2 CO_{(g)} = C_{(s)} + CO_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = -170707 + 174,47 T \text{ (Joules)}$$

No equilíbrio a 840,8K, para esta reação

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = 31,08 = \frac{P_{CO_2} a_C}{P_{CO}^2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2}$$

e as pressões parciais devem ainda atender à restrição anterior,

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 1,408$$

isto é,

$$P_{CO} = \frac{P_T}{2,408} \quad ; \quad P_{CO_2} = 1,408 \times \frac{P_T}{2,408}$$

Por consequência vem

$$K = 31,08 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = \frac{1,408 \times \frac{P_T}{2,408}}{\left(\frac{P_T}{2,408}\right)^2}$$

e $P_T = 0,109 \text{ atm}$

99) Para a mudança de estado de referência

$$Ti_{(s)} = Ti_{\%, Niquel \text{ líquido}} \quad \Delta G^\circ = -118407 - 44,601 T \text{ (Joules)}$$

Calcular o valor de γ_{Ti}^o a 1600 °C. Se uma solução líquida Ni-Ti está em equilíbrio com TiO_2 puro sólido e uma solução gasosa contendo oxigênio a uma pressão de 10^{-10} atm , pede-se calcular concentração de Ti na solução líquida, bem como a atividade do mesmo em relação ao Ti puro sólido.

Valores de ΔG° foram fornecidos, de acordo com,

$$TiO_{2(s)} = Ti_{(s)} + O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 934230 - 173,679 T \text{ (Joules)}$$

$$Ti_{(s)} = Ti_{\%} \quad \Delta G^\circ = -118407 - 44,601 T \text{ (Joules)}$$

isto é

$$TiO_{2(s)} = Ti_{\%} + O_{2(g)} \quad \Delta G^\circ = 815823 - 218,28 T \text{ (Joules)}$$

então, como $a_{TiO_2} = 1$ se encontra, a 1873K,

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 4,4 \times 10^{-12} = \frac{P_{O_2} h_{Ti}}{a_{TiO_2}}$$

e logo $h_{Ti} = 0,044$ para $P_{O_2} = 10^{-10} \text{ atm}$.

O valor de γ_{Ti}^0 , na solução Ni-Ti, pode ser calculado através da relação

$$\mu_{Ti}^{os} + RT \ln a_{Ti} = \mu_{Ti}^{o\%} + RT \ln h_{Ti}$$

isto é,

$$\mu_{Ti}^{o\%} - \mu_{Ti}^{os} = RT \ln \frac{\gamma_{Ti}^0 M_{Ni}}{100 M_{Ti}}$$

onde M_{Ni} (58,71 g/mol) e M_{Ti} (47,90 g/mol) representam as massas atômicas do solvente (Níquel) e soluto (Titânio), respectivamente. Então,

$$\mu_{Ti}^{o\%} - \mu_{Ti}^{os} = -118407 - 44,601 T = RT \ln \frac{\gamma_{Ti}^0 M_{Ni}}{100 M_{Ti}}$$

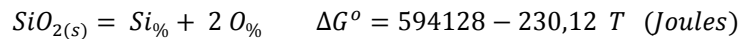
e a 1873K

$$\gamma_{Ti}^0 = 1,89 \times 10^{-4}$$

100) Calcular o teor de oxigênio residual no ferro líquido contendo 0,1% em peso de silício e em equilíbrio com sílica sólida pura a 1600°C, considerando as interações.

$$e_{Si}^{Si} = 0,32 \quad e_{Si}^O = -0,24 \quad e_O^O = -0,20 \quad e_O^{Si} = -0,14$$

A reação relevante é



de modo que, a 1873K se tem que,

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 2,81 \times 10^{-5} = \frac{h_{Si} h_O^2}{a_{SiO_2}}$$

Considerando 0,1% de Silício e as interações,

$$\log f_O = e_O^O \%O + e_O^{Si} \%Si = -0,20 \%O - 0,14 \times 0,1$$

$$f_O = 10^{-0,20 \%O - 0,014}$$

e, também,

$$\log f_{Si} = e_{Si}^{Si} \%Si + e_{Si}^O \%O = 0,32 \times 0,1 - 0,24 \%O$$

$$f_{Si} = 10^{0,032 - 0,24 \%O}$$

se encontra que, no equilíbrio,

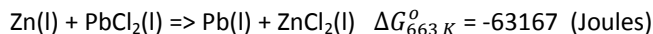
$$K = 2,81 \times 10^{-5} = \{0,10 \times 10^{0,032 - 0,24 \%O}\} x \{ \%O \times 10^{-0,20 \%O - 0,014} \}^2$$

$$K = 2,81 \times 10^{-5} = 0,1 \%O^2 \times 10^{-0,64 \%O + 0,004}$$

Desta forma resulta que

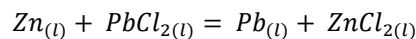
$$\%O = 0,016895$$

101) Zinco, presente como impureza no Pb líquido pode ser removido do mesmo através da reação



Assumindo que a escória $PbCl_2-ZnCl_2$, $X_{ZnCl_2} = 0,983$ se comporta idealmente e que a energia livre de Gibbs, parcial molar em excesso, do Zn vale 18569 (Joules), à mesma temperatura, calcule a atividade e concentração de Zn no equilíbrio.

O equilíbrio pertinente é



para o qual, 663K, $\Delta G^0 = -63137 \text{ (Joules)}$, e, logo,

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 94779 = \frac{a_{ZnCl_2} a_{Pb}}{a_{PbCl_2} a_{Zn}}$$

Como a solução de cloretos deve ser considerada ideal,

$$a_{ZnCl_2} = 0,983$$

$$a_{PbCl_2} = 0,017$$

e tendo sido dado que

$$G_{Zn}^{exc} = RT \ln \gamma_{Zn} = 18560 \text{ (Joules)}$$

$$\gamma_{Zn} = 29,04$$

além de que o Chumbo deve ser considerado solvente(obedecendo a Lei de Raoult)

$$a_{Pb} = X_{Pb} \approx 1$$

resulta

$$K = 94779 = \frac{0,983 \times 1}{0,017 \times 29,04 X_{Zn}}$$

$$X_{Zn} = 2,10 \times 10^{-5}$$

o que justifica as suposições feitas.

102) Um certo tipo de aço contém 0,002% de O e 1% de V a 1600°C. São dados

$$2 V_{1\%} + 3 O_{1\%} = V_2O_3 (s) \quad \Delta G^\circ = -780773 + 267,90 T \text{ (Joules)}$$

$$e_O^\circ = -0,2 ; e_O^V = -0,3 ; e_V^\circ = -0,015 ; e_V^O = -0,97$$

Determine h_O e h_V e verifique se é possível a formação de $V_2O_3(s)$.

Como os solutos são conhecidos se pode calcular as atividades a partir dos parâmetros de interação

$$\log f_O = e_O^\circ \%O + e_O^V \%V = -0,20 \times 0,002 - 0,3 \times 1$$

$$f_O = 0,50$$

$$\log f_V = e_V^\circ \%V + e_V^O \%O = -0,015 \times 1 - 0,97 \times 0,002$$

$$f_V = 0,962$$

Daí vem,

$$h_O = f_O \%O = 0,50 \times 0,002 = 0,001$$

$$h_V = f_V \%V = 0,962 \times 1 = 0,962$$

Portanto a reação será possível se valor de ΔG , da reação seguinte, for menor que zero:

$$2 V_{\%} + 3 O_{\%} = V_2O_3(s) \quad \Delta G^\circ = -780400 + 267,78 T \text{ (Joules)}$$

Então, a 1873 K,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{V_2O_3}}{h_V^2 h_O^3}$$

$$\Delta G = -780400 + 267,78 \times 1873 + 8,31 \times 1873 \ln \frac{1}{0,962^2 \times 0,001^3} = 44908 \text{ (Joules)}$$

e a reação não é espontânea.

103) Considere o equilíbrio entre as espécies $Mo(s)$, $MoO_3(s)$, O_2 , SO_2 , SO_3 . Especifique quantas e quais são as espécies e fases presentes. Determine o número de reações independentes e escreva um conjunto de reações compatível. Calcule o número de graus de liberdade e, de maneira coerente com o valor encontrado, equacione matematicamente o sistema de equações que permite definir o estado termodinâmico do sistema.

Pode-se escrever a matriz de átomos seguinte

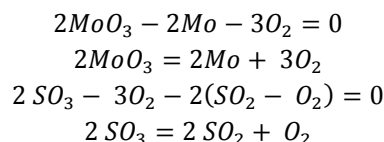
	Mo	O	S	operação
Mo	1			
O ₂		2		
MoO ₃	1	3		L ₃ - L ₁ → L ₃
SO ₂		2	1	
SO ₃		3	2	

	Mo	O	S	operação
Mo	1			
O ₂		2		
MoO ₃ - Mo	0	3		2L ₃ - 3L ₂ → L ₃
SO ₂		2	1	L ₄ - L ₂ → L ₄
SO ₃		3	2	2L ₅ - 3L ₂ → L ₅

	Mo	O	S	operação
Mo	1			
O ₂		2		
2MoO ₃ - 2Mo - 3O ₂	0	0	0	
SO ₂ - O ₂		0	1	
2SO ₃ - 3O ₂		0	2	L ₅ - 2L ₄ → L ₅

	Mo	O	S	operação
Mo	1			
O ₂		2		
2MoO ₃ - 2Mo - 3O ₂	0	0	0	
SO ₂ - O ₂		0	1	
2SO ₃ - 3O ₂ - 2(SO ₂ - O ₂)		0	0	

Desta forma as reações independentes são



As fases são 3, Mo (sólido), MoO₃ (sólido) e gases (contendo SO₃, SO₂, O₂). Então a Regra das Fases indica que

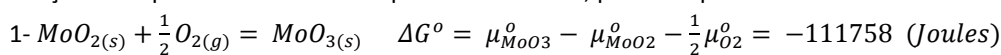
$$V = (S - \mathbb{R}) - F + 2 = (5 - 2) - 3 + 2 = 2$$

o equilíbrio é bivariante. Seria preciso especificar duas variáveis, por exemplo temperatura e pressão.

104) Considere o equilíbrio entre as espécies MoS₂(s), MoO₂(s), MoO₃(s), O₂, SO₂ e SO₃ a 500K. Escreva a reação que expresse o equilíbrio entre MoO₂ e MoO₃ e determine a pressão de oxigênio de equilíbrio. Escreva a reação que expressa o equilíbrio entre MoO₂, MoS₂, SO₂ e O₂ e determine a pressão de SO₂ de equilíbrio. Determine a pressão de SO₃ de equilíbrio. Valores de potencial químico, em J/mol, são, a 500 K:

MoS ₂ (s)	MoO ₂ (s)	MoO ₃ (s)	O ₂ (g)	SO ₂ (g)	SO ₃ (g)
-311087	-614508	-778398	-104264	-423327	-527484

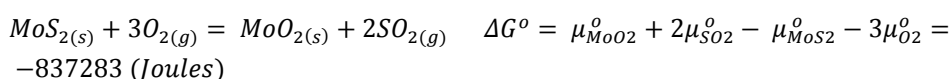
Reações independentes entre as espécies citadas são, por exemplo:



$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 4,8 \times 10^{11} = \frac{a_{MoO3}}{a_{MoO2} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}}$$

o que fornece $P_{O_2} = 4,338 \times 10^{-24}$, assumindo a presença de óxidos puros.

2-



$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 3,278 \times 10^{87} = \frac{P_{SO2}^2 a_{MoO2}}{a_{MoS2} P_{O_2}^3} = \frac{P_{SO2}^2}{P_{O_2}^3}$$

Então, assumindo atividades unitárias para o óxido e o sulfeto, a pressão de SO₂ pode ser calculada

$$P_{SO2} = \sqrt{P_{O_2}^3} = 5,173 \times 10^8 \text{ atm}$$

De forma análoga, para o equilíbrio,

$$3-SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = SO_{3(s)} \quad \Delta G^o = \mu_{SO_3}^o - \mu_{SO_2}^o - \frac{1}{2}\mu_{O_2}^o = -52025 \text{ (Joules)}$$

$$K_3 = e^{-\Delta G^o/RT} = 2,74 \times 10^5 = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}$$

o que indica $P_{SO_3} = 295 \text{ atm}$

Estes resultados são baseados na suposição de que os gases se comportam idealmente (o que pressupõe uma combinação adequada de altas temperaturas e baixas pressões) e que as atividades de óxidos e sulfetos são unitárias (o que supõe que sejam puros e que a pressão aplicada sobre eles não é muito maior que a atmosférica). Neste exemplo a pressão total é da ordem de

$$P_{O_2} + P_{SO_2} + P_{SO_3} \approx 10^8 \text{ atm}$$

e é muito alta para ser ignorada. Os valores de pressão precisam ser trocados pelas respectivas fugacidades e as atividades dos sólidos precisam ser corrigidas considerando o efeito de pressão,

$$d\mu_i = V_i dP \quad ; \quad RT \ln a_i = V_i \Delta P$$

Desta forma pode ser implementado um procedimento de cálculo iterativo.

105) Injeta-se cloro sob pressão de 1,5 atm em um banho Al(solvente)-Mg(0,3%)-Si(0,02%), a 1000K. Determine a atividade do Mg, considerando as possíveis interações. Escreva a reação que representa a formação do cloreto de magnésio, determine o valor de ΔG^o e verifique se a mesma é espontânea. Considere os parâmetros de interação

$$e_{Mg}^{Si} = -0,037 \quad ; \quad e_{Si}^{Mg} = -0,044 \quad ; \quad e_{Mg}^{Mg} = 0$$

e os valores seguintes de potencial químico, em Joules/mol

$$MgCl_2(l, 1000 \text{ K}) = -771153 \quad ; \quad Mg(l, 1000 \text{ K}) = -47189 \quad ; \quad Cl_2(g, 1000 \text{ K}) = -241155$$

$$Mg(l) = Mg(1\%, \text{ Al líq.}) \quad \Delta G^o = -14550 - 38,66 T J$$

A atividade do Magnésio, considerando as interações, pode ser estimada considerando,

$$\log f_{Mg} = e_{Mg}^{Mg} \%Mg + e_{Mg}^{Si} \%Si = 0 \times \%Mg - 0,037 \times 0,02$$

$$f_{Mg} = 0,998$$

e por consequência

$$h_{Mg} = f_{Mg} \%Mg = 0,998 \times 0,3 = 0,2994$$

A reação pertinente pode ser escrita levando em conta, a 1000K

$$Mg_{(l)} + Cl_{2(g)} = MgCl_{2(l)} \quad \Delta G^o = -482578 \text{ (Joules)}$$

$$Mg_{\%} = Mg_{(l)} \quad \Delta G^o = 53210 \text{ (Joules)}$$

isto é,

$$Mg_{\%} + Cl_{2(g)} = MgCl_{2(l)} \quad \Delta G^o = -429368 \text{ (Joules)}$$

A mesma será espontânea se o valor de ΔG da reação for menor que zero,

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_{MgCl_2}}{h_{Mg} P_{Cl_2}}$$

$$\Delta G = -429368 + 8,314 \times 1000 \ln \frac{1}{0,2994 \times 1,5} = -422713 \text{ (Joules)}$$

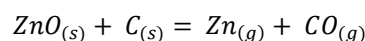
Portanto a reação é espontânea.

106) No processo de retorta de redução do Zinco, ZnO(sólido) e C(sólido) são aquecidos a 1000°C. Admita que o processo de redução se dê de acordo com a reação, $ZnO(s) + C(s) = Zn(g) + CO(g)$ e determine a pressão parcial de Zinco no equilíbrio. Dados:

$$ZnO(s) = Zn(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \quad \Delta G^o = 483148 + 43,33 T \log T - 344,84 T \text{ (Joules)}$$

$$C(s) + \frac{1}{2} O_2(s) = CO(g) \quad \Delta G^o = -111766 - 87,70 T \text{ (Joules)}$$

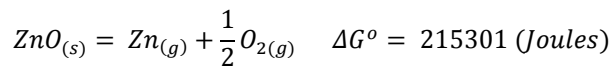
Assumindo o processo de redução de acordo com



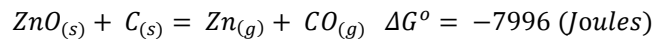
se pode inferir que

$$P_{CO} = P_{Zn}$$

Daí, a 1273K, no equilíbrio,



isto é,

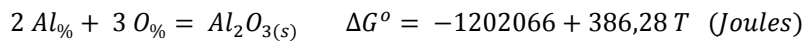


$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 2,129 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{Zn}}}{a_{\text{ZnO}} a_{\text{C}}}$$

ou $P_{\text{CO}} = P_{\text{Zn}} = 1,46 \text{ atm}$, assumindo óxido e carbono puros e sólidos.

107)-Uma solução líquida Fe/O a 1600°C contem, inicialmente, 600 ppm de oxigênio. 0,8 Kg de alumínio puro são adicionados a 01 tonelada de solução. Determine os teores finais de Al e O, no equilíbrio.

Assumindo que 0,8 kg de Alumínio se dissolvem em 1000 kg de solução se tem, aproximadamente, $\%Al = \frac{0,8 \times 100}{1000} = 0,08$. O teor inicial de Oxigênio é igual a 0,06% e, no equilíbrio, os teores destes solutos devem obedecer à restrição,



$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 2,255 \times 10^{13} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{h_{\text{Al}}^2 h_{\text{O}}^3} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\%Al^2 \%O^3}$$

Se Alumínio e Oxigênio são consumidos de acordo com a estequiometria da reação então, por exemplo,

$$\%O = 0,06 - \frac{M_{\text{O}} \times 3}{M_{\text{Al}} \times 2} (0,08 - \%Al)$$

$$\%Al = 0,08 - \frac{M_{\text{Al}} \times 2}{M_{\text{O}} \times 3} (0,06 - \%O)$$

Onde $M_{\text{O}} = 16,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ e $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g/mol}$ são as massas atômicas de Oxigênio e Alumínio. Então, resolvendo

$$K = 2,255 \times 10^{13} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\%Al^2 \%O^3} = \frac{1}{(0,08 - \frac{M_{\text{Al}} \times 2}{M_{\text{O}} \times 3} (0,06 - \%O))^2 \%O^3}$$

vem $\%O = 0,00063203622$

108)-Considere o processo de cloração do BeO(s), no qual o mesmo é levado a se equilibrar com Cl₂(g) e C(s) a 1400 K. BeO, C e Cl₂ são as únicas espécies presentes inicialmente e, no equilíbrio, além destas, estão presentes BeCl₂ e CO. Determine a relação entre as pressões parciais de BeCl₂ e CO. Considere que a pressão total seja igual a 1,2atm e determine as pressões parciais dos gases.

Valores de potencial químico, em J/mol, são a 1400 K:

	BeO(s)	C(s)	Cl ₂ (g)	BeCl ₂ (g)	CO(g)
μ_i°	-669090	-24095	-350570	-773190	-420274

No equilíbrio estão presentes as espécies $\text{BeO}_{(s)}$, $\text{C}_{(s)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$, $\text{BeCl}_{2(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$, todas providas da reação parcial entre $\text{BeO}_{(s)}$, $\text{C}_{(s)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$. Então, balanços de conservação de elementos fornecem,

$$\text{C: } n_{\text{C}}^\circ = n_{\text{C}} + n_{\text{CO}}$$

$$\text{Be: } n_{\text{BeO}}^\circ = n_{\text{BeO}} + n_{\text{BeCl}_2}$$

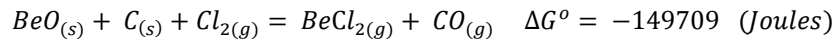
$$\text{O: } n_{\text{BeO}}^\circ = n_{\text{BeO}} + n_{\text{CO}}$$

$$\text{Cl}_2: n_{\text{Cl}_2}^\circ = n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{BeCl}_2}$$

Combinados os balanços de Carbono e Berílio fornecem

$$\begin{aligned}n_{BeCl_2} &= n_{CO} \\ P_{BeCl_2} &= P_{CO}\end{aligned}$$

A reação de carbocloração pode ser escrita como



$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 387795 = \frac{P_{BeCl_2} P_{CO}}{a_{BeO} a_C P_{Cl_2}} = \frac{P_{BeCl_2} P_{CO}}{P_{Cl_2}}$$

sendo que foi assumida a presença de $BeO_{(s)}$ e $C_{(s)}$ puros e sólidos, de atividades unitárias.

Então, resolvendo o sistema de equações

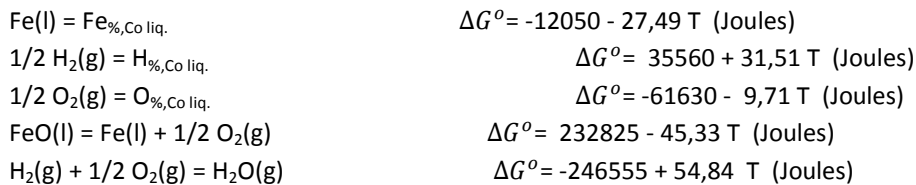
$$\begin{aligned}P_{CO} + P_{BeCl_2} + P_{Cl_2} &= 11,2 \text{ atm} \\ P_{CO} &= P_{BeCl_2}\end{aligned}$$

$$K = \frac{P_{BeCl_2} P_{CO}}{P_{Cl_2}}$$

isto é,

$$\begin{aligned}2 P_{CO} + \frac{P_{CO}^2}{K} &= 1,2 \\ P_{CO} &= 0,60 \text{ atm}\end{aligned}$$

109) Uma fase gasosa constituída de H_2 , H_2O e O_2 está em equilíbrio com outras duas, uma delas FeO puro e líquido e a outra uma solução líquida Co-Fe-O-H onde Fe, O, H são impurezas. Assuma que as porcentagens em peso de O e H são, respectivamente, 1% e 0,003% a 1880K. Determine as pressões parciais de equilíbrio de O_2 , H_2 e H_2O , bem como a % de Fe.



Para se determinar a pressão parcial de oxigênio se pode escrever:



Isto é, para 1880K se tem que $\Delta G^{\circ} = -79884,8 \text{ (Joules)}$ o que implica em

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 166,22 = \frac{\%O}{P_{O_2}^{1/2}} = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$P_{O_2} = 3,619 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

De forma análoga, para o hidrogênio:



e para 1880K vem ΔG° é igual a 94798,8 (Joules). Daí,

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 2,31 \times 10^{-3} = \frac{\%H}{P_{H_2}^{1/2}} = \frac{0,003}{P_{H_2}^{1/2}}$$

$$P_{H_2} = 1,687 \text{ atm}$$

A reação de formação do vapor de água pode ser utilizada para se determinar a pressão deste:



Sendo então para 1880K que ΔG^0 vale - 143456 (Joules) e,

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 9725,21 = \frac{P_{H_2O}}{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}$$

$$P_{H_2O} = 98,698 \text{ atm}$$

Finalmente admite-se o ferro como uma impureza, soluto, dissolvido no Cobalto líquido. Logo,

$$h_{Fe} = f_{Fe} \%Fe$$

onde $f_{Fe} \approx 1$ pois se trata de uma solução diluída. Considerando as reações:



Isto é,



Se encontra que, para 1880 K, assumindo presença de FeO puro e líquido:

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 4,66 \times 10^{-3} = \frac{P_{O_2}^{1/2} h_{Fe}}{a_{FeO}}$$

$$\%Fe = 0,775$$

110)-Aço líquido contém 0,08% C, 0,90% Cr, 0,85% Mn, e 0,03% S. Calcule h_c no banho (neste cálculo despreze a influência do oxigênio). Calcule a quantidade de oxigênio dissolvido no banho em equilíbrio com CO e 1 atm e 1600°C. Considere as interações:

$$e_c^C = 0,22; e_c^{Cr} = -0,024; e_c^{Mn} = 0; e_c^S = 0,09; e_c^O = -0,09$$

$$e_o^C = -0,13; e_o^{Cr} = -0,041; e_o^{Mn} = 0; e_o^S = -0,091; e_o^O = -0,20$$

A atividade do carbono pode ser calculada a partir de

$$\log f_c = e_c^C \%C + e_c^{Cr} \%Cr + e_c^{Mn} \%Mn + e_c^S \%S + e_c^O \%O$$

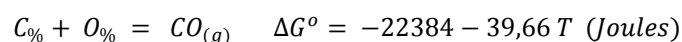
$$\log f_c = 0,22 \times 0,08 - 0,024 \times 0,90 + 0 \times 0,85 + 0,09 \times 0,03$$

$$f_c = 0,997$$

Logo

$$h_c = f_c \%C = 0,997 \times 0,08 = 0,797$$

Para o equilíbrio, a 1873K



$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 498,04 = \frac{P_{CO}}{h_c h_o} = \frac{1}{0,797 h_o}$$

$$h_o = 0,0252$$

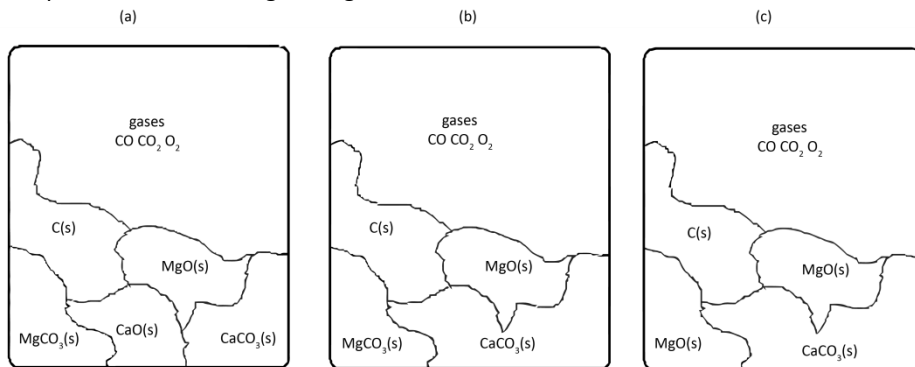
Como

$$\begin{aligned} \log f_o &= e_o^O \%O + e_o^C \%C + e_o^{Cr} \%Cr + e_o^{Mn} \%Mn + e_o^S \%S \\ \log f_o &= -0,20 \%O - 0,13 \times 0,08 - 0,041 \times 0,90 + 0 \times 0,85 - 0,091 \times 0,03 \\ \log f_o &= -0,20 \%O - 0,05 \end{aligned}$$

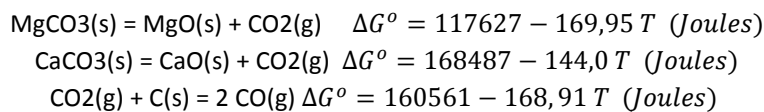
se pode escrever que

$$\begin{aligned} \log f_o &= \log 0,0252 = -0,20 \%O - 0,05 \\ \%O &= 0,028631 \end{aligned}$$

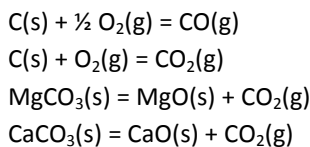
111)- Oxigênio, carbono gráfico, magnesita pura e calcário puro são aquecidos juntos sob pressão total de 1,1 atm, até a temperatura de 700K. Analisa-se que as possibilidades de equilíbrio, de acordo com os exemplos mostrados na figura seguinte.



Para cada caso identifique quantas e quais são as espécies, as fases, as reações químicas independentes, e o número de graus de liberdade. Para cada caso verifique se seria possível, independentemente, fixar valores de temperatura e pressão, como proposto. Para os casos em que é possível fixar pressão e temperatura determine quais fases estariam presentes. Considere os dados seguintes:



No caso (a) são 8 espécies e as reações independentes incluem

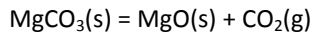
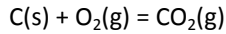
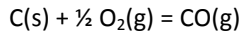


As fases são 6, a saber: C(s), MgCO₃(s), MgO(s), CaCO₃(s), CaO(s) e gases. Portanto de acordo com a Regra das Fases

$$V = (S - \mathbb{R}) - F + 2 = (8 - 4) - 6 + 2 = 0$$

O número de graus de liberdade é igual a zero; portanto pressão(1,1 atm) e temperatura(700K) não podem ser especificados, como proposto.

No caso (b) são 7 as espécies e as reações são



São 5 fases: C(s), MgCO₃(s), MgO(s), CaCO₃(s) e gases. Portanto de acordo com a Regra das Fases

$$V = (S - \mathbb{R}) - F + 2 = (7 - 3) - 5 + 2 = 1$$

O equilíbrio é univariante. Logo, valores de duas variáveis, por exemplo pressão(1,3 atm) e temperatura(700K) não podem ser arbitrados, como proposto.

No caso (c) as espécies químicas são 6, e as fases são 4(C(s), MgO(s), CaCO₃(s), e gases). As reações químicas incluem

$$\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO(g)} \quad K_1 = \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{C}} P_{\text{O}_2}}$$

De acordo com a Regra das Fases

$$V = (S - \mathbb{R}) - F + 2 = (6 - 2) - 4 + 2 = 2.$$

O equilíbrio é bivariante. Logo, valores de duas variáveis podem ser arbitrados. Por exemplo pressão(1,1 atm) e temperatura(700K).

Se esta configuração é estável ou não pode ser aferido assumindo que a fase gasosa controla o processo. Desta forma a composição da mesma pode ser obtida considerando que as fases condensadas permanecem puras e sólidas, de atividades unitárias, e a partir de,

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2} = 1,1 \text{ atm}$$

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

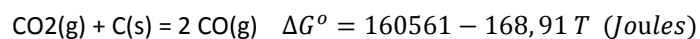
$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{C}} P_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}}$$

Isto é, resolvendo a equação

$$K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} + K_2 P_{\text{O}_2} + P_{\text{O}_2} = 1,1 \text{ atm}$$

Como aproximação pode-se antever que, nestas circunstâncias o valor de pressão parcial de Oxigênio seja desprezível(em relação à P_{CO} e P_{CO_2}), o que permite simplificar a solução do problema a

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1,1 \text{ atm}$$



$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 6,92 \times 10^{-4} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

Então, de

$$P_{\text{CO}} + \frac{P_{\text{CO}}^2}{K} = 1,1$$

$$P_{\text{CO}} = 0,0272 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 1,073 \text{ atm}$$

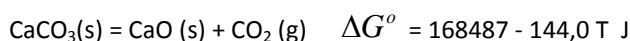
Por outro lado a pressão de CO₂ referente aos equilíbrios de decomposição dos carbonatos são:

$$\begin{aligned} \text{MgCO}_3(\text{s}) &= \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta G^\circ = 117627 - 169,95 T \text{ (Joules)} \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln P_{\text{CO}_2} = 117627 - 169,95 T \text{ (Joules)} \\ P_{\text{CO}_2} &= 1,258 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3(\text{s}) &= \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta G^\circ = 168487 - 144,0 T \text{ (Joules)} \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln P_{\text{CO}_2} = 168487 - 144,0 T \text{ (Joules)} \\ P_{\text{CO}_2} &= 8,93 \times 10^{-6} \text{ atm} \end{aligned}$$

Como a pressão parcial de CO_2 na atmosfera (1,073 atm) é inferior à pressão de decomposição do carbonato de Magnésio (1,258 atm) então este carbonato não é estável; forma-se MgO. Por outro lado pressão parcial de CO_2 na atmosfera (1,073 atm) é superior à pressão de decomposição do carbonato de Cálcio ($8,93 \times 10^{-6} \text{ atm}$) então este carbonato não se dissocia.

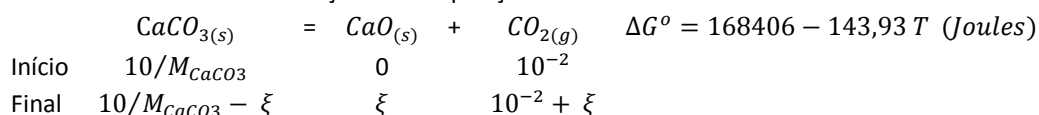
112)-10 g de CaCO_3 são colocados em uma câmara, de volume interno igual a 5 litros, e contendo inicialmente CO_2 a 800 °C e 0,1759atm. Assuma, para os cálculos a seguir, que se pode desprezar o volume das fases condensadas. Determine o número inicial de mols de CO_2 . Assuma que se atinge equilíbrio a 800 °C, e determine a pressão de equilíbrio da reação $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. Determine o avanço de equilíbrio da reação e a quantidade restante de CaCO_3 . Determine o avanço correspondente à completa dissociação do CaCO_3 e a temperatura a partir da qual isto acontece.



A quantidade inicial de CO_2 presente no recipiente é dada por

$$\begin{aligned} PV &= n^\circ RT \\ 0,1759 \text{ (atm)} \times 5 \text{ (Litros)} &= n^\circ \times 0,082 \text{ (atm.Litro/K.mol)} \times 1073 \text{ (K)} \\ n^\circ &= 10^{-2} \text{ mols de } \text{CO}_2 \end{aligned}$$

Por outro lado considerando a reação de composição



A 1073K deve haver CO_2 no recipiente de modo que a pressão parcial seja igual à do equilíbrio $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{CO}_2$, que é dado por

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 168406 - 143,93 T \text{ (Joules)} = -RT \ln P_{\text{CO}_2} \\ P_{\text{CO}_2} &= 0,208 \text{ atm} \end{aligned}$$

O que implica em

$$\begin{aligned} PV &= n RT \\ 0,208 \text{ (atm)} \times 5 \text{ (Litros)} &= (10^{-2} + \xi) \times 0,082 \text{ (atm.Litro/K.mol)} \times 1073 \text{ (K)} \\ \xi &= 1,82 \times 10^{-3} \text{ mols} \end{aligned}$$

Com o aumento de temperatura uma quantidade maior de CO_2 precisa ser formada por decomposição. Este processo avança até que virtualmente todo o CaCO_3 carregado seja decomposto (10 g de CaCO_3). Quando isto ocorre, numa dada temperatura T, o total de mols de CO_2 na atmosfera será

$$n^\circ + \frac{10}{M_{\text{CaCO}_3}} = 10^{-2} + 10^{-1} = 0,11 \text{ mols}$$

A este valor corresponde um valor de pressão dado por,

$$P = \frac{n RT}{V} = \frac{0,11 \times 0,082}{5} T = 1,802 \times 10^{-3} T \text{ atm}$$

Esta deve ser, também, a pressão de equilíbrio. Logo

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln P_{CO_2}$$

$$168406 - 143,93 T = -RT \ln\{1,802 \times 10^{-3} T\}$$

O que fornece $T = 1226,269$ K.

113) Pode-se retirar o cobre(impureza) de um banho de chumbo líquido, através da reação $2 \text{Cu} + \text{PbS}(s) = \text{Cu}_2\text{S}(s) + \text{Pb}(l)$, onde os sulfetos são puros e sólidos. Assumindo que a solubilidade máxima de cobre em chumbo líquido seja dada por $\ln X_{Cu}^{sat} = -8060,5/T + 5,207$, qual o grau de refino possível a 800°C ?

Considere-se que, a 800°C , o Cobre puro se encontra sólido, se puro. Então, na condição de saturação

$$\mu_{Cu}^{os}(\text{puro e sólido}) = \mu_{Cu}(\text{impureza na solução Pb - Cu})$$

$$\mu_{Cu}^{os} = \mu_{Cu}^{os} + RT \ln a_{Cu}$$

o que implica, para esta escolha de estado de referência,

$$a_{Cu} = 1 = \gamma_{Cu} X_{Cu}$$

Como é dado que, na saturação a concentração de Cobre é pequena, a 1073K

$$\ln X_{Cu} = -\frac{8060,5}{T} + 5,207$$

$$X_{Cu} = 0,099$$

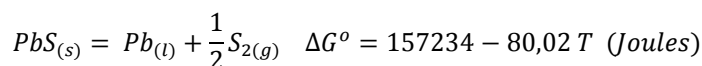
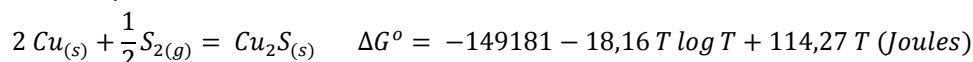
então parece razoável supor que, nestas soluções, a Lei de Henry seja aplicável até a saturação

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu}^{\circ} X_{Cu}$$

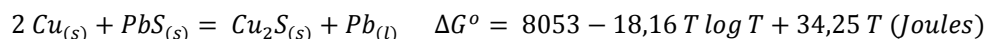
$$a_{Cu} = \gamma_{Cu}^{\circ} X_{Cu} = \gamma_{Cu}^{\circ} 0,099 = 1$$

$\gamma_{Cu}^{\circ} = 10,02$, em relação ao Cobre puro e sólido.

Por outro lado, a partir dos dados referentes a



se encontra



Portanto considerando sulfetos puros e sólidos, com atividades unitárias, $a_{PbS} = 1$, $a_{Cu_2S} = 1$, e a reação anterior

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 4,944 = \frac{a_{Cu_2S} a_{Pb}}{a_{PbS} a_{Cu}^2} = \frac{a_{Pb}}{a_{Cu}^2}$$

vem, desde que seja razoável supor que Chumbo é o solvente, obedece a Lei de Raoult

$$a_{Pb} = X_{Pb} \approx 1$$

e que Cobre seja soluto, obedece a Lei de Henry

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu}^{\circ} X_{Cu} = 10,02 X_{Cu}$$

e, por consequência,

$$K = 4,944 = \frac{a_{Pb}}{a_{Cu}^2} = \frac{1}{(10,02 X_{Cu})^2}$$

$$X_{Cu} = 0,0448$$

114) Uma solução líquida ferro / 1% em peso de vanádio é equilibrada a 1623°C com uma fase gasosa $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ contendo 5% em volume de vapor. O metal contém 0,033% em peso de oxigênio. Assumindo que o oxigênio dissolvido no ferro obedece a lei de Henry, encontre o valor da atividade do mesmo e o parâmetro de interação do vanádio sobre o oxigênio.

Como o Oxigênio dissolvido em Ferro líquido obedece a Lei de Henry vem, por pressuposto, $e_O^{\circ} = 0$.

Então os coeficientes de atividade dos solutos, Oxigênio e Vanádio, podem ser encontrados como,

$$\log f_O = e_O^{\circ} \%O + e_O^V \%V = e_O^V \%V$$

$$\log f_V = e_V^{\circ} \%O + e_V^V \%V = e_V^{\circ} \%O - 0,27 \%V$$

Como as concentrações de Vanádio(1%) e Oxigênio(0,033%) são conhecidas resulta

$$\log f_o = e_o^V \times 1$$

$$\log f_v = e_v^O \times 0,033 - 0,27 \times 1$$

Deve-se lembrar, ainda, que existe uma relação adicional entre e_o^V e e_v^O . Por exemplo,

$$\varepsilon_j^i = \varepsilon_i^j$$

$$\varepsilon_i^j = \frac{230,3 M_j e_i^j}{M_{solvente}} + \frac{M_{solvente} - M_j}{M_{solvente}}$$

e, daí,

$$\frac{230,3 M_o e_v^O}{M_{Fe}} + \frac{M_{Fe} - M_o}{M_{Fe}} = \frac{230,3 M_v e_o^V}{M_{Fe}} + \frac{M_{Fe} - M_v}{M_{Fe}}$$

Simplificando vem,

$$e_v^O = \frac{M_v}{M_o} e_o^V + \frac{M_o - M_v}{230,3 M_o}$$

Finalmente considerando o equilíbrio, a 1896K,

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(g)} \quad \Delta G^o = -246438 + 54,81 T \text{ (Joules)}$$

$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 8480 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}$$

e a composição da fase gasosa, $\%H_2O/\%H_2 = 5/95$, se pode calcular a pressão parcial de Oxigênio no ambiente,

$$P_{O_2} = 3,852 \times 10^{-11} \text{ atm}$$

A reação de desoxidação pode ser analisada levando em conta os dados seguintes,

$$2 V_{(s)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} = V_2O_{3(s)} \quad \Delta G^o = -1200808 + 225,94 T \text{ (Joules)}$$

$$2 V_{\%} = 2 V_{(s)} \quad \Delta G^o = 30962 + 63,35 T \text{ (Joules)}$$

$$3 O_{\%} = \frac{3}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^o = 351456 + 8,66 T \text{ (Joules)}$$

isto é, a 1896K

$$2 V_{\%} + 3 O_{\%} = V_2O_{3(s)} \quad \Delta G^o = -818390 + 297,95 T \text{ (Joules)}$$

$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 9,70 \times 10^6 = \frac{a_{V_2O_3}}{h_v^2 h_o^3}$$

Finalmente o valor do coeficiente de interação se obtém(considerando atividade unitária do óxido de Vanádio) a partir da equação anterior,

$$\log K_2 = \log a_{V_2O_3} - 2 \log h_v - 3 \log h_o$$

$$\log K_2 = -2\{\log f_v + \log \%V\} - 3\{\log f_o + \log \%O\}$$

e como $\%V = 1$, $\%O = 0,033\%$,

$$\log K_2 = -2\{\log f_v + \log 1\} - 3\{\log f_o + \log 0,033\}$$

e, ainda,

$$\log f_o = e_o^V$$

$$\log f_v = e_v^O \times 0,033 - 0,27$$

vem,

$$\log K_2 = -2\{0,033 e_v^O - 0,27\} - 3\{e_o^V + \log 0,033\}$$

Introduzindo nesta expressão a relação entre coeficientes de interação,

$$e_v^O = \frac{M_v}{M_o} e_o^V + \frac{M_o - M_v}{230,3 M_o}$$

resulta

$$\log K_2 + 0,54 - 4,444 = -0,066 \left\{ \frac{M_v}{M_o} e_o^V + \frac{M_o - M_v}{230,3 M_o} \right\} - 3e_o^V$$

Como $M_v = 50,942 \text{ g/mol}$ e $M_o = 16,01 \text{ g/mol}$, vem $e_o^V = -0,96$

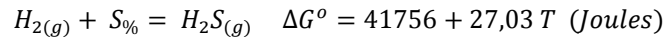
115)- A razão P_{H_2S}/P_{H_2} no equilíbrio do ferro líquido contendo 0,04% em peso de enxofre e 1,2% em peso de carbono é $1,4 \times 10^{-4}$ a 1600 °C. O parâmetro de interação e_S^S é igual a -0,028. Encontre o valor da atividade de enxofre e o parâmetro de interação do carbono sobre o enxofre. Considere:

$$1/2 S_2(g) = S_{(1\% \text{ em peso, em Fe})} \quad \Delta G^\circ = -131943 + 22,06 T \text{ (Joules)}$$

Para os solutos Enxofre e Carbono se aplica,

$$\log f_i = \sum e_i^j \%j$$

Mas, neste caso, sendo o equilíbrio descrito por



apenas se precisa considerar

$$\log f_S = e_S^S \%S + e_S^C \%C$$

Desta forma, a 1873K,

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 2,644 \times 10^{-3} = \frac{P_{H_2S}}{h_S P_{H_2}}$$

Isto é,

$$\log K = \log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} - \log h_S$$

$$\log K = \log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} - \log \%S - \{e_S^S \%S + e_S^C \%C\}$$

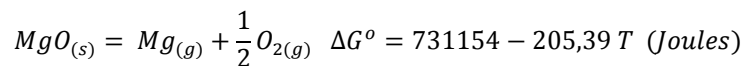
O que implica em

$$\log 2,644 \times 10^{-3} = \log 1,4 \times 10^{-4} - \log 0,04 - \{-0,028 \times 0,04 + e_S^C \times 1,2\}$$

$$e_S^C = 0,102$$

116) -A solubilidade de oxigênio em ferro puro líquido é 0,230% (atômica) a 1600 °C e, dentro deste campo de solubilidade, o coeficiente de atividade do oxigênio dissolvido é dado por $\log f_O = -0,20[\%O]$. Determine o oxigênio contido no ferro líquido em um cadinho de magnésia se o equilíbrio é estabelecido a 1600 C sob um vácuo de 0,001 atm

Admite-se, em função da combinação entre vácuo e alta temperatura, que se estabeleça um equilíbrio do tipo,



A 1873K e assumindo primeiramente que a decomposição se dê de acordo com a estequiometria da reação, isto é,

$$P_{Mg} = 2 P_{O_2}$$

vem

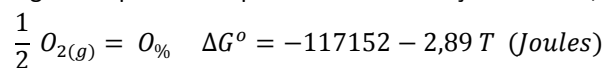
$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 2,152 \times 10^{-10} = \frac{P_{Mg} P_{O_2}^{1/2}}{a_{MgO}}$$

Para um refratário MgO-C (Carbon bonded, mistura MgO-Carbono), $a_{MgO} = 1$, e, logo

$$2,152 \times 10^{-10} = 2 P_{O_2}^{3/2}$$

$$P_{O_2} = 2,26 \times 10^{-7} \text{ atm}$$

Esta pressão parcial de Oxigênio representa o potencial de dissolução no Ferro, de acordo com a reação



$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 2629,59 = \frac{h_O}{P_{O_2}^{1/2}}$$

O que resulta em $h_O = 1,25$

Como $h_O = f_O \%O$

$$\log h_O = \log f_O + \log \%O$$

$$\log h_O = -0,20 \%O + \log \%O$$

$$0,0969 = -0,20 \%O + \log \%O$$

Entretanto não existe solução para esta equação, no espaço $0 < \%O < 100$. Desta forma, considerando como sugerido,

$$K = 2,152 \times 10^{-10} = P_{Mg} P_{O_2}^{1/2}$$

$$P_{O_2} + P_{Mg} = 0,001 \text{ atm}$$

se pode estimar

$$P_{O_2} = 4,63 \times 10^{-14} \text{ atm}$$

Para esta pressão parcial se encontra

$$K = 2629,59 = \frac{h_o}{P_{O_2}^{1/2}} = \frac{h_o}{(4,63 \times 10^{-14})^{1/2}}$$

$$h_o = 5,65 \times 10^{-4}$$

Daí resulta

$$\log h_o = -0,20 \%O + \log \%O$$

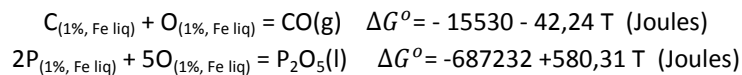
$$-3,247 = -0,20 \%O + \log \%O$$

$$\%O = 5,66 \times 10^{-4}$$

117)- Durante uma etapa do refino do aço líquido, a composição do banho é

ELEMENTO	C	S	P	Mn
% EM PESO	0,06	0,028	0,025	0,13

A temperatura amostrada foi de 1570 °C e a atividade do P₂O₅ na escória 9,6 x 10⁻¹⁹, relativo ao P₂O₅ puro líquido como estado de referência. Assumindo que a pressão parcial do monóxido de carbono era 1 atm, e, de acordo com os dados seguintes, determine se a reação de oxidação do carbono e fósforo estavam em equilíbrio :



	C	S	P	Mn
e_C^X	0,25	0,045	0,047	-0,002
e_P^X	0,12	0,041	0	-0,012

Carbono, Fósforo, Manganês e Oxigênio são solutos em Ferro líquido. Para os mesmos os coeficientes de atividade podem ser calculados considerando que,

$$\log f_i = \sum e_i^j \%j$$

Então, como a composição é dada,

$$\log f_o = e_o^O \%O + e_o^P \%P + e_o^C \%C + e_o^{Mn} \%Mn$$

$$\log f_c = e_c^C \%C + e_c^P \%P + e_c^O \%O + e_c^{Mn} \%Mn + e_c^S \%S$$

$$\log f_c = 0,25 \times 0,06 + 0,047 \times 0,025 + e_c^O \%O - 0,002 \times 0,13 + 0,045 \times 0,028$$

$$\log f_c = 0,01718 + e_c^O \%O$$

$$\log f_p = e_p^P \%P + e_p^S \%S + e_p^C \%C + e_p^{Mn} \%Mn + e_p^O \%O$$

$$\log f_p = 0 \times 0,025 + 0,041 \times 0,028 + 0,12 \times 0,06 - 0,012 \times 0,13 + e_p^O \%O$$

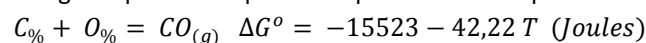
$$\log f_p = 0,0026 + e_p^O \%O$$

Desta forma as atividades do Carbono e do Fósforo são dadas como

$$h_c = f_c \%C = 10^{0,01718 + e_c^O \%O} \%C$$

$$h_p = f_p \%P = 10^{0,0026 + e_p^O \%O} \%P$$

Valores de atividade do Oxigênio para cada qual dos equilíbrios citados podem se calculados, a 1843K,



$$K_1 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 443,27 = \frac{P_{CO}}{h_c h_o}$$

Isto é,

$$h_o^{(1)} = \frac{P_{CO}}{K_1 h_c} = \frac{1}{443,27 \times 10^{0,01718 + e_c^o \%O} \times 0,06}$$

$$h_o^{(1)} = \frac{0,0376}{10^{0,01718 + e_c^o \%O}}$$

Por outro lado, para a desfosforação,

$$2 P_{\%} + 5 O_{\%} = P_2 O_{5(l)} \quad \Delta G^o = -686904 + 580,03 T \quad (\text{Joules})$$

$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 6,838 \times 10^{10} = \frac{a_{P_2O_5}}{h_p^2 h_o^5}$$

Isto é,

$$h_o^{(2)} = \left\{ \frac{a_{P_2O_5}}{K_2 h_p^2} \right\}^{1/5} = \left\{ \frac{9,16 \times 10^{-19}}{6,838 \times 10^{10} (10^{0,0026 + e_p^o \%O} \times \%P)^2} \right\}^{1/5}$$

$$h_o^{(2)} = \left\{ \frac{a_{P_2O_5}}{K_2 h_p^2} \right\}^{1/5} = \left\{ \frac{9,16 \times 10^{-19}}{6,838 \times 10^{10} (10^{0,0026 + e_p^o \%O} \times 0,025)^2} \right\}^{1/5}$$

$$h_o^{(2)} = \frac{7,349 \times 10^{-6}}{10^{0,0011 + 0,4 e_p^o \%O}}$$

A condição de equilíbrio, se ele existe, é que o Potencial Químico de todo e qualquer elemento seja o mesmo, uniforme, através do sistema. Isto implica que, no equilíbrio,

$$h_o^{(1)} = h_o^{(2)}$$

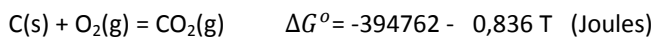
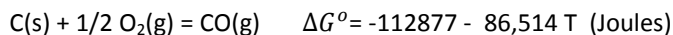
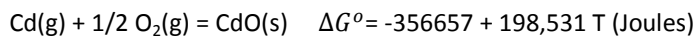
Valores de e_c^o e e_p^o são sugeridos como sendo -0,097 e 0,135, respectivamente. A igualdade acima precisa ser aferida para um dado valor de %O. Como este não foi fornecido se escreve, como primeira aproximação,

$$h_o^{(1)} = \frac{0,0376}{10^{0,01718 + e_c^o \%O}} = \frac{0,0376}{10^{0,01718}} = 0,0361$$

$$h_o^{(2)} = \frac{7,349 \times 10^{-6}}{10^{0,0011 + 0,4 e_p^o \%O}} = \frac{7,349 \times 10^{-6}}{10^{0,0011}} = 7,33 \times 10^{-6}$$

Como se nota estes valores são muito discrepantes, de modo que não se considera a hipótese de equilíbrio.

118) n_1 mols de CdO e n_2 mols de C são equilibrados a 1000 °C. Observa-se que as espécies no equilíbrio são C(s), CdO(s), Cd(g), CO(g) e CO₂(g). Escreva o sistema de equações que permita o calculo das pressões parciais através da seguinte sequência: i- determine o número de reações independentes; ii- escreva um conjunto de reações independentes compatível com o problema; iii- determine o valor numérico e expresse as constantes de equilíbrio em termos das várias pressões parciais ; iv- faça um balanço de massa de conservação dos elementos e determine uma relação adicional entre as pressões parciais. Considere os dados:



Um conjunto de reações independentes pode ser obtido através da manipulação da matriz de átomos.

Um possível conjunto é,



$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 77,40 \times 10^3 = \frac{P_{Cd} P_{CO}}{a_{CdO} a_C} = P_{Cd} P_{CO}$$



$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 52,13 \times 10^6 = \frac{P_{Cd}^2 P_{CO_2}}{a_{CdO}^2 a_C} = P_{Cd}^2 P_{CO_2}$$

Os valores acima de constantes de equilíbrio foram calculados considerando temperatura de 1273K; como simplificação se admite presença de CdO e Carbono puros e sólidos, com atividades unitárias.

Estes valores de constantes de equilíbrio, significativamente elevados, indicam que se pode esperar por valores de P_{Cd} também altos. Desta forma a precipitação de Cd(l) pode ser possível. Se for este o caso a hipótese inicial, de presença unicamente de $C_{(s)}$, $CdO_{(s)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $Cd_{(g)}$, precisaria ser reformulada para incluir $Cd_{(l)}$.

Antes reformular a proposição se pode escrever balanços de massa (desconsiderando a precipitação)

$$Cd: n_1 = n_{CdO} + n_{Cd}$$

$$O : n_1 = n_{CdO} + n_{CO} + 2 n_{CO_2}$$

$$C : n_2 = n_C + n_{CO} + n_{CO_2}$$

A combinação dos dois primeiros fornece,

$$n_{Cd} = n_{CO} + 2 n_{CO_2}$$

$$P_{Cd} = P_{CO} + 2 P_{CO_2}$$

Daí se pode resolver o sistema de equações

$$P_{Cd} = \frac{K_1}{P_{Cd}} + 2 \frac{K_2}{P_{Cd}^2}$$

Obtendo-se,

$$P_{Cd} = 525,26 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = 147,36 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 188,95 \text{ atm}$$

Como se nota a pressão de Cádmió é suficientemente alta para assegurar a precipitação de Cádmió líquido. No caso de precipitação os balanços de massa podem ser reescritos como

$$Cd: n_1 = n_{CdO} + n_{Cd} + n_{Cd}^{ol}$$

$$O : n_1 = n_{CdO} + n_{CO} + 2 n_{CO_2}$$

$$C : n_2 = n_C + n_{CO} + n_{CO_2}$$

A relação adicional entre pressões, $P_{Cd} = P_{CO} + 2 P_{CO_2}$, não se aplica. Entretanto a pressão de vapor do Cádmió sobre o Cádmió puro e líquido, referente ao equilíbrio

$$Cd_{(l)} = Cd_{(g)}$$

é conhecida,

$$\log P_{Cd} \text{ (mm Hg)} = -\frac{5819}{T} - 1,257 \log T + 12,287$$

A 1273K, então,

$$P_{Cd} = 0,0596 \text{ atm}$$

e daí se pode calcular as pressões de CO e CO₂ através das relações

$$K_1 = 77,40 \times 10^3 P_{Cd} P_{CO} \quad \text{e} \quad K_2 = 52,13 \times 10^6 = P_{Cd}^2 P_{CO_2}$$

119) -Uma fase líquida Fe(solvente)/C/S/O a 1600 °C contem 0,6% de C ; 0,5% de S e 0,01% de O. Determine h_C , h_O levando em conta as interações. Encontre P_{O_2} de equilíbrio. Encontre P_{CO} de equilíbrio. Considere os dados seguintes

$$\frac{1}{2} O_2(g) = O_{1\%} \quad \Delta G^o = -117208 - 2,89 T \text{ (Joules)}$$

$$C_{1\%} + O_{1\%} = CO (g) \quad \Delta G^o = -22395 - 39,68 T \text{ (Joules)}$$

$$e_C^O = -0,097 ; e_C^C = 0,22 ; e_C^S = 0,09 ; e_O^C = -0,13 ; e_O^O = -0,20 ; e_O^S = -0,091$$

O coeficiente de atividade do Oxigênio pode ser calculado como

$$\log f_O = e_O^O \%O + e_O^C \%C + e_O^S \%S$$

$$\log f_O = -0,20 \times 0,01 - 0,13 \times 0,6 - 0,091 \times 0,5$$

$$f_O = 0,749$$

De modo que a atividade do Oxigênio vale,

$$h_O = f_O \%O = 0,749 \times 0,01 = 0,0075$$

Considerando, a 1873K,

$$\frac{1}{2} O_2(g) = O_{\%} \quad \Delta G^o = -117152 - 2,89 T \text{ (Joules)}$$

$$K = e^{-\Delta G^o/RT} = 2629,59 = \frac{h_O}{P_{O_2}^{1/2}}$$

resulta em $P_{O_2} = 8,135 \times 10^{-12} \text{ atm}$

De forma semelhante a atividade do carbono se calcula como

$$\begin{aligned} \log f_C &= e_C^C \%C + e_C^S \%S + e_C^O \%O \\ \log f_C &= 0,22 \times 0,6 + 0,09 \times 0,5 - 0,097 \times 0,01 \\ f_C &= 1,50 \\ h_C &= f_C \%C = 1,50 \times 0,6 = 0,90 \end{aligned}$$

Portanto, de,

$$C_{\%} + O_{\%} = CO_{(g)} \quad \Delta G^{\circ} = -22384 - 39,66 T \text{ (Joules)}$$

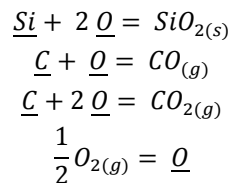
vem que, a 1873K,

$$\begin{aligned} K &= e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 498,05 = \frac{P_{CO}}{h_C h_O} = \frac{P_{CO}}{0,9 \times 0,0075} \\ P_{CO} &= 3,36 \text{ atm} \end{aligned}$$

120) -Estão em equilíbrio as espécies Fe,C,Si,O (dissolvidas em uma solução líquida onde o Fe é o solvente), além de O_2, CO, CO_2 (que formam uma fase gasosa) e $SiO_2(s)$. i- quantas variáveis devem ser especificadas de modo a se determinar o estado termodinâmico do sistema? Exemplifique. Determine e escreva um conjunto de reações independentes compatível com a situação

As espécies presentes são Fe, C, Si, e O, dissolvidos em uma solução em que o Ferro é o solvente; três outras espécies em fase gasosa, CO, CO_2 e O_2 ; e uma fase sólida constituída da espécie $SiO_2(s)$.

A matriz de átomos pode ser utilizada para se determinar um conjunto de reações independentes. Um possível conjunto é



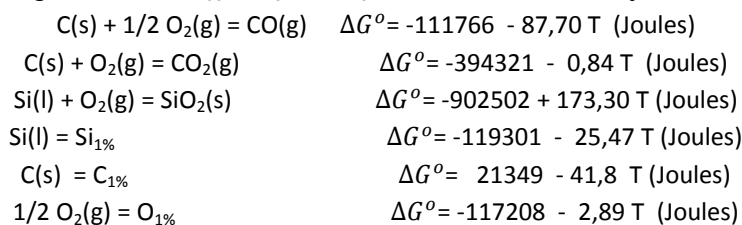
Portanto, de acordo com a Regra das Fases,

$$\begin{aligned} \text{Número de fases} & \quad F=3 \\ \text{Numero de reações independentes} & \quad \mathbb{R} = 4 \\ \text{Número de espécies} & \quad S = 8 \end{aligned}$$

$$\text{e } V = (S - \mathbb{R}) - F + 2 = (8-4)-3 + 2 = 3$$

O equilíbrio é trivariante; se faz necessário especificar valores de 3 variáveis termodinâmicas de forma a se determinar o estado do sistema.

121) -Uma solução contendo Fe(solvente),C,Si,O está em equilíbrio com uma fase gasosa contendo CO, CO_2, O_2 e uma escória contendo SiO_2 . Determine: i- a %O a 1600°C, dado que a solução contem 0,1% de carbono e a pressão parcial de CO é igual a 1 atm ; ii- a %Si se a atividade do SiO_2 (referência sólido puro) na escória for igual a 0,1 ; iii- P_{CO_2} e P_{O_2} ; iv- h_C , considerando as interações.



$$e_C^C = 0,22; e_C^{Si} = 0,10; e_C^O = -0,097$$

Inicialmente as interações serão desconsideradas. Assim, a 1873K, se pode escrever,

$$C_{\%} + O_{\%} = CO_{(g)} \quad \Delta G^{\circ} = -22384 - 39,66 T \text{ (Joules)}$$

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 498,5 = \frac{P_{CO}}{h_C h_O} = \frac{P_{CO}}{\%C \%O}$$

Como se sabe que $P_{CO} = 1 \text{ atm}$, $\%C = 0,1$ resulta que

$$\%O = 0,02.$$

De forma semelhante, para

$$\text{SiO}_{2(s)} = \text{Si}_{\%} + 2\text{O}_{\%} \quad \Delta G^{\circ} = 594128 - 230,12 T \text{ (Joules)}$$

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 2,81 \times 10^{-5} = \frac{h_{\text{Si}} h_{\text{O}}^2}{a_{\text{SiO}_2}} = \frac{\% \text{Si} \% \text{O}^2}{a_{\text{SiO}_2}}$$

Com a presença de Sílica pura e sólida, $a_{\text{SiO}_2} = 1$, se tem

$$2,81 \times 10^{-5} = \frac{\% \text{Si} 0,02^2}{1}$$

$$\% \text{Si} = 0,070.$$

A pressão parcial de Oxigênio pode ser encontrada de

$$\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{O}_{\%} \quad \Delta G^{\circ} = -117152 - 2,89 T \text{ (Joules)}$$

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 2629,59 = \frac{h_{\text{O}}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{\% \text{O}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{0,02}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$P_{\text{O}_2} = 5,785 \times 10^{-11} \text{ atm}$$

De forma semelhante o equilíbrio

$$\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{\%} = 2 \text{CO}_{(g)} \quad \Delta G^{\circ} = 139327 - 127,19 T \text{ (Joules)}$$

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 574,87 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} h_{\text{C}}} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \% \text{C}}$$

Como $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$, $\% \text{C} = 0,1$, vem que

$$P_{\text{CO}_2} = 0,0175 \text{ atm}.$$

A atividade de Carbono pode ser recalculada considerando as interações,

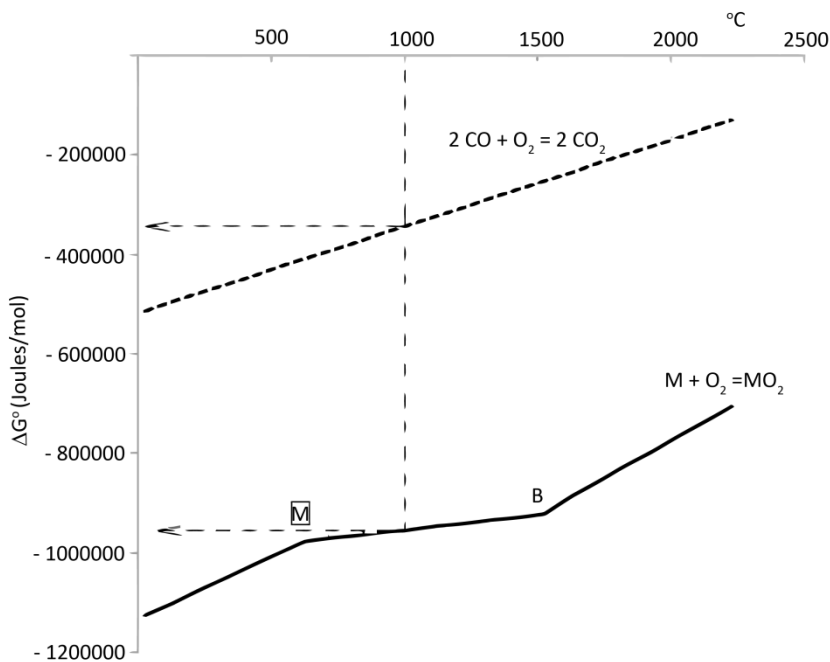
$$\log f_{\text{C}} = e_{\text{C}}^{\text{C}} \% \text{C} + e_{\text{C}}^{\text{O}} \% \text{O} + e_{\text{C}}^{\text{Si}} \% \text{Si}$$

$$\log f_{\text{C}} = 0,22 \times 0,1 - 0,097 \times 0,02 + 0,1 \times 0,070$$

$$f_{\text{C}} = 1,064$$

Como $h_{\text{C}} = f_{\text{C}} \% \text{C} = 1,064 \times 0,1 = 0,106$, este resultado sugere que, para uma primeira avaliação, não seria necessário refazer os cálculos considerando as interações.

122) – Considere o diagrama de Ellingham seguinte, esquemático. Especifique os estados de referência correspondentes ao valor de ΔG° de formação do óxido MO_2 a 1000 °C e 1500°C. Determine se seria possível a formação do óxido em uma atmosfera tal que $\text{CO}/\text{CO}_2 = 10$



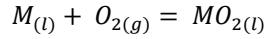
Considerando o significado da simbologia

\overline{M} melting point, ou ponto de fusão do óxido

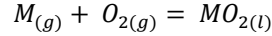
B boiling point, ou ponto de ebulição do metal

se observa que 1000 °C corresponde a um valor de temperatura acima do ponto de fusão do óxido e abaixo do ponto de ebulição do metal.

Logo,



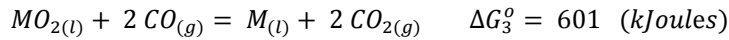
De forma semelhante, a 1500 °C,



Para se determinar a viabilidade, a 1273K, da reação de redução do óxido por uma fase CO – CO₂ se escreve



Os valores de ΔG^o foram lidos do diagrama. Portanto, de



vem que, na presença de metal puro e líquido, de óxido puro e líquido, o que implica em atividades unitárias,

$$a_M = 1 ; a_{MO_2} = 1$$

Isto é,

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_M P_{CO_2}^2}{a_{MO_2} P_{CO}^2}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2} = \Delta G^o + 2 RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

$$\Delta G = 601000 + 2x 8,31, x 1273 \ln \frac{1}{10} = 552284 \text{ (Joules)}$$

Portanto a reação não é espontânea.

123)- $-\Delta G^o$ de dissolução do Mn em Co líquido, Mn(l) = Mn(1%, Co, líquido) é dado por - 37,7 T (Joules). Assuma que a solução acima seja estritamente regular e determine a forma da função $\Delta G^o = f(T)$. Assuma que a solução seja ideal e determine a forma da função $\Delta G^o = f(T)$. Com base nos itens anteriores determine a variação de entalpia de formação da solução de concentração $X_{Mn} = 0,37$. Considere que a solução Co-Mn, $X_{Mn} = 0,37$, 1500°C, se faz contatar com oxigênio, sob pressão de 0,25atm. Verifique qual metal seria oxidado.



$$\Delta H_{Co}^{fusão} = 15488 \text{ J/mol} ; T_{Co}^{fusão} = 1495 \text{ °C} ; M_{Mn} = 54,93 \text{ g/mol} ; M_{Co} = 58,93 \text{ g/mol}$$

A relação de transformação entre diferentes escalas de atividade provém do princípio de invariância do potencial químico, quando se altera apenas a referência. Neste caso, para o Manganês,

$$\mu_{Mn}^{ol} + RT \ln a_{Mn} = \mu_{Mn}^{o\%} + RT \ln h_{Mn}$$

$$\mu_{Mn}^{o\%} - \mu_{Mn}^{ol} = RT \ln a_{Mn} - RT \ln h_{Mn} = RT \ln \frac{\gamma_{Mn}^o M_{Co}}{100 M_{Mn}}$$

Como $M_{Co} = 58,93 \left(\frac{g}{mol}\right)$ e $M_{Mn} = 54,94 \left(\frac{g}{mol}\right)$ se encontra

$$\Delta G^o = \mu_{Mn}^{o\%} - \mu_{Mn}^{ol} = RT \ln \gamma_{Mn}^o + RT \ln \frac{M_{Co}}{100 M_{Mn}}$$

$$\Delta G^o = RT \ln \gamma_{Mn}^o - RT \ln 93,23$$

No caso de uma solução estritamente regular o coeficiente de atividade do Manganês é dado como

$$RT \ln \gamma_{Mn} = \Omega X_{Co}^2$$

O que implica em

$$RT \ln \gamma_{Mn}^o = \Omega$$

Desta forma a expressão de ΔG^o é do tipo

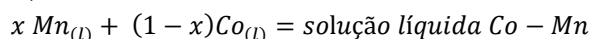
$$\Delta G^o = RT \ln \gamma_{Mn}^o - RT \ln 93,23$$

$$\Delta G^o = \Omega - RT \ln 93,23$$

Se a solução for ideal então Ω é igual a zero, o que implica em γ_{Mn} unitário. Neste caso

$$\Delta G^o = -RT \ln 93,23 = -37,68 T \text{ (Joules)}$$

Portanto a expressão fornecida é a esperada, se a solução é ideal. Logo a variação de entalpia de formação da solução é nula, se conduzida de acordo com



Quanto à possibilidade de formação dos óxidos se tem:

$$MnO_{(s)} = Mn_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad \Delta G^o = 399154 - 82,42 T \text{ (Joules)}$$

e, a 1773K, sob pressão de Oxigênio igual a 0,25 atm, considerando a presença de MnO puro e sólido,

$$a_{MnO} = 1$$

vem

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_{Mn} P_{O_2}^{1/2}}{a_{MnO}} = \Delta G^o + RT \ln \frac{X_{Mn} P_{O_2}^{1/2}}{1}$$

$$\Delta G = 253023 + 8,31 \times 1773 \times \ln 0,37 \times 0,25^2 = 197524 \text{ (Joules)}$$

Portanto como $\Delta G > 0$ se encontra que o óxido é estável, pode ser formado.

De forma semelhante, para o Cobalto,

$$CoO_{(s)} = Co_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad \Delta G^o = 233886 - 70,71 T \text{ (Joules)}$$

$$Co_{(s)} = Co_{(l)} \quad \Delta G^o = \Delta H_{Co}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{Co}^{fusão}}\right) = 15480 \left(1 - \frac{T}{1768}\right) \text{ (Joules)}$$

e daí

$$CoO_{(s)} = Co_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad \Delta G^o = 249366 - 79,47 T \text{ (Joules)}$$

Então, a 1773K, sob pressão de Oxigênio igual a 0,25 atm, considerando a presença de CoO puro e sólido,

$$a_{CoO} = 1$$

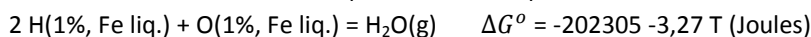
vem

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_{Co} P_{O_2}^{1/2}}{a_{CoO}} = \Delta G^o + RT \ln \frac{X_{Co} P_{O_2}^{1/2}}{1}$$

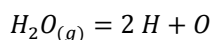
$$\Delta G = 108466 + 8,31 \times 1773 \times \ln 0,63 \times 0,25^2 = 91446 \text{ (Joules)}$$

Portanto como $\Delta G > 0$ também o óxido de Cobalto é estável, pode ser formado.

124)- Ferro líquido entra em contato com vapor d'água, sob pressão de 0,1atm , de modo que a reação $H_2O = 2 H + O$ atinge o equilíbrio a 1600°C. Assuma que n mols de H2O se dissociam, e encontre a relação entre as percentagens em peso de H e O. Determine a %O no equilíbrio. Quais os efeitos, sobre %O de equilíbrio, oriundos de um aumento de pressão? de temperatura?



Assumindo que, inicialmente, o Ferro se encontra puro, isento de solutos, e que a incorporação destes se dá unicamente através da reação



então existe uma relação entre as massas de solutos, que são incorporados ao banho. Dada a razão molar $n_H/n_O = 2$ implica em razão em massa $m_H/m_O = 2/16$. Logo

$$\frac{\%H}{\%O} = 1/8$$

Portanto considerando, a 1873K, o equilíbrio,

$$H_2O_{(g)} = 2 H_{\%} + O_{\%} \quad \Delta G^{\circ} = 202209 + 3,29 T \text{ (Joules)}$$

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 1,538 \times 10^{-6} = \frac{h_H^2 h_O}{P_{H_2O}} = \frac{\%H^2 \%O}{P_{H_2O}}$$

Pela expressão anterior admite-se que, para os solutos, a atividade seja igual à porcentagem em peso. Daí resulta, desde que $P_{H_2O} = 0,1 \text{ atm}$

$$1,538 \times 10^{-6} = \frac{\%H^2 \%O}{P_{H_2O}} = \frac{\%H^2 (8 \%H)}{0,1}$$

$$\%H = 2,678 \times 10^{-3}$$

$$\%O = 0,214$$

125)- A 1600°C, soluções líquidas MnO/FeO e as soluções líquidas Mn/Fe são aproximadamente ideais. Determine a porcentagem em peso do manganês na solução Fe/Mn, a qual está em equilíbrio com uma solução FeO/MnO (fração molar de MnO igual a 0,30).

Considerando que as soluções são ideais e adotando referência Raoultiana se pode escrever

$$MnO_{(l)} + Fe_{(l)} = Mn_{(l)} + FeO_{(l)}$$

$$K = \frac{a_{FeO} a_{Mn}}{a_{MnO} a_{Fe}} = \frac{X_{FeO} X_{Mn}}{X_{MnO} X_{Fe}}$$

Onde as frações moles de FeO e MnO são medidas na escória (e se somam a 1) e as frações molares de Mn e Fe são medidas no metal (também se somam a 1). Portanto,

$$K = \frac{X_{FeO} X_{Mn}}{(1 - X_{FeO})(1 - X_{Mn})}$$

Considerando

$$MnO_{(l)} = Mn_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^{\circ} = 346654 - 60,65 T \text{ (Joules)}$$

$$\frac{1}{2} O_{2(g)} + Fe_{(l)} = FeO_{(l)} \quad \Delta G^{\circ} = -238070 + 49,45 T \text{ (Joules)}$$

vem

$$MnO_{(l)} + Fe_{(l)} = Mn_{(l)} + FeO_{(l)} \quad \Delta G^{\circ} = 108584 - 11,20 T$$

Isto é

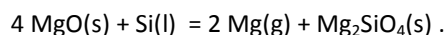
$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 3,6 \times 10^{-3} = \frac{X_{FeO} X_{Mn}}{(1 - X_{FeO})(1 - X_{Mn})}$$

$$3,6 \times 10^{-3} = \frac{0,7 X_{Mn}}{(1 - 0,7)(1 - X_{Mn})}$$

O que implica em

$$X_{Mn} = 1,54 \times 10^{-3}$$

126)- Óxido de magnésio sólido é misturado intimamente com silício sólido e aquecido a 1400 °C, quando então a seguinte reação ocorre:



Determine a pressão de vapor do magnésio em equilíbrio com a mistura sólida.

Para MgO puro e líquido, Silício puro e sólido, Mg_2SiO_4 puro e sólido, isto é, com atividades unitárias, se tem

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = \frac{P_{Mg}^2 a_{2MgO.SiO_2}}{a_{MgO}^4 a_{Si}} = P_{Mg}^2$$

Os valores de potencial químico (em Joules/mol) a 1700K são dados

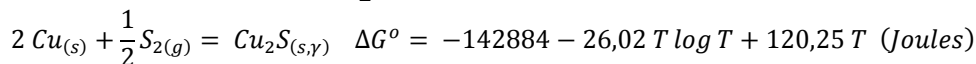
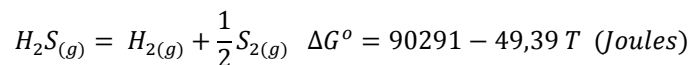
$Mg_{(g)}$	$2MgO.SiO_{2(s)}$	$Si_{(l)}$	$MgO_{(s)}$
-138060	-2576097	-69472	-719807

e permitem calcular $\Delta G^{\circ} = 96483 \text{ (Joules)}$ e

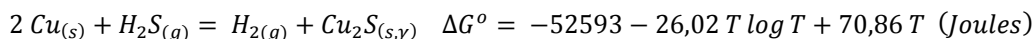
$$P_{Mg} = 0,032 \text{ atm}$$

127)- Calcule a relação P_{H_2S}/P_{H_2} no equilíbrio entre o cobre puro e sulfeto de cobre, Cu_2S a $500^\circ C$. Se o valor da relação no equilíbrio com uma solução Cu-Au ($X_{Cu} = 0,85$) é $2,88 \times 10^{-4}$ na mesma temperatura, calcule o coeficiente de atividade do cobre na liga.

A reação pertinente corresponde à combinação de



Resultando em,



A 773 K vem que

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 6025,31 = \frac{a_{Cu_2S}}{a_{Cu}^2} \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$$

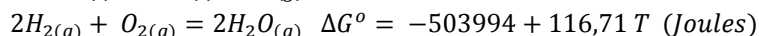
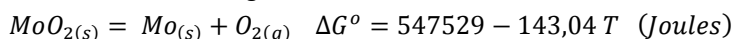
Desta forma para o equilíbrio entre Cu_2S puro e sólido e o Cobre dissolvido numa solução com o Ouro resulta, considerando $P_{H_2S}/P_{H_2} = 2,88 \times 10^{-4}$

$$6025,31 = \frac{1}{a_{Cu}^2} \frac{1}{2,88 \times 10^{-4}}$$

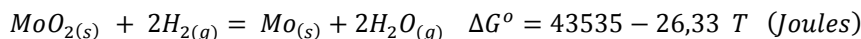
$$a_{Cu} = 0,759$$

128)-Determine a máxima temperatura que o molibdênio pode ser aquecido sem a formação do óxido MoO_2 em uma atmosfera de 69% de H_2 e 31% de vapor d'água.

Assumindo a presença de metal e óxido puros e sólidos, de atividades unitárias, e comportamento ideal dos gases, se pode combinar os dados seguintes:



isto é,



Daí, para a reação, tal como escrita,

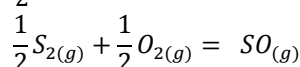
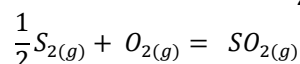
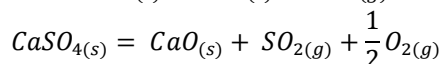
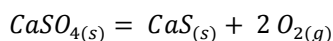
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{H_2O}^2 a_{Mo}}{P_{H_2}^2 a_{MoO_2}} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2}$$

$$\Delta G = 43535 - 26,33 T + 8,31 T \ln \frac{(0,31 P)^2}{(0,69 P)^2} = 43535 - 26,33 T - 13,30 T = 43535 - 39,63 T$$

Nesta expressão P indica a pressão total. De acordo com a mesma a reação atinge equilíbrio para $\Delta G = 0$, isto é $T = 1098K$. Acima desta temperatura ΔG da reação, de redução, é menor que zero. Acima de 1098K a redução é possível. Abaixo de 1098K se forma o óxido.

129)- $CaSO_4(s)$ se decompõe parcialmente, em um reator inicialmente evacuado, em CaO , CaS , SO_2 , SO , O_2 e S_2 a 1400K. Determine as pressões parciais de equilíbrio.

Neste equilíbrio são 7 as espécies: $CaSO_4$, CaO , CaS , O_2 , S_2 , SO_2 e SO . Entre elas se pode escrever 4 reações independentes, por exemplo:



Como são 4 as fases, a saber, $CaSO_4$, CaO , CaS e gases, então o número de graus de liberdade é

$$V = (S - \mathbb{R}) - F + 2 = (7 - 4) - 4 + 2 = 1$$

equilíbrio monovariante. Pode ser útil verificar se existe ou não alguma relação independente entre as pressões parciais dos gases, provinda dos balanços de massa. Por exemplo, sendo n_o o número de mols de $CaSO_4$ antes da dissociação, os balanços podem ser escritos,

$$\text{Ca: } n_o = n_{CaSO_4} + n_{CaO} + n_{CaS} \quad \times \alpha$$

$$\text{S: } n_o = n_{CaSO_4} + n_{CaS} + n_{SO} + n_{SO_2} + 2 n_{S_2} \quad \times \beta$$

$$\text{O: } 4 n_o = 4 n_{CaSO_4} + n_{CaO} + n_{SO} + 2 n_{SO_2} + 2 n_{O_2} \quad \times \delta$$

As expressões destes balanços podem ser multiplicadas por operadores não nulos (α, β, δ) e somadas membro a membro, fazendo-se a exigência que restem apenas as informações relativas aos gases. Se for possível identificar os valores destes operadores existe então uma relação adicional envolvendo as espécies gasosas, do tipo,

$$0 = \beta (n_{SO} + n_{SO_2} + 2 n_{S_2}) + \delta (n_{SO} + 2 n_{SO_2} + 2 n_{O_2})$$

$$0 = \beta (P_{SO} + P_{SO_2} + 2 P_{S_2}) + \delta (P + 2 P_{SO_2} + 2 P_{O_2})$$

Isto implica em,

$$n_{CaSO_4} (\alpha + \beta + 4 \delta) = 0$$

$$n_{CaO} (\alpha + \delta) = 0$$

$$n_{CaS} (\alpha + \beta) = 0$$

A interpretação destas relações é como se segue. Se CaO e CaS estão presentes em equilíbrio então n_{CaO} e n_{CaS} são diferentes de zero. Então $\alpha + \beta = 0$ e $\alpha + \delta = 0$. Portanto se requer que

$$n_{CaSO_4} (\alpha + \beta + 4 \delta) = n_{CaSO_4} (4 \delta) = 0$$

o que implica em ausência de $CaSO_4$, n_{CaSO_4} igual a zero. Desta forma a proposição não faria sentido, a decomposição haveria de ser completa, nenhum equilíbrio envolvendo $CaSO_4$ pode ser escrito.

O equilíbrio é univariante e especificar a temperatura como sendo 1400K deve permitir determinar todas as variáveis de equilíbrio. De fato, a partir das reações químicas independentes se encontra

$$CaSO_{4(s)} = CaS_{(s)} + 2 O_{2(g)} \quad \Delta G^o = \mu_{CaS}^o + 2 \mu_{O_2}^o - \mu_{CaSO_4}^o = 469787$$

$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 2,9 \times 10^{-18} = \frac{P_{O_2}^2 a_{CaS}}{a_{CaSO_4}} = P_{O_2}^2$$

$$P_{O_2} = 1,70 \times 10^{-9} \text{ atm}$$

$$CaSO_{4(s)} = CaO_{(s)} + SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta G^o = \mu_{CaO}^o + \mu_{SO_2}^o + \frac{1}{2} \mu_{O_2}^o - \mu_{CaSO_4}^o = 122004$$

$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 2,79 \times 10^{-5} = \frac{P_{SO_2}^{1/2} P_{SO_2} a_{CaO}}{a_{CaSO_4}} = P_{O_2}^{1/2} P_{SO_2}$$

$$P_{SO_2} = 21399,07 \text{ atm}$$

$$\frac{1}{2} S_{2(g)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)} \quad \Delta G^o = \mu_{SO_2}^o - \mu_{O_2}^o - \frac{1}{2} \mu_{S_2}^o = -260101,5$$

$$K_3 = e^{-\Delta G^o/RT} = 5,123 \times 10^9 = \frac{P_{SO_2}}{P_{S_2}^{1/2} P_{O_2}}$$

$$P_{S_2} = 6,037 \times 10^6 \text{ atm}$$

$$\frac{1}{2} S_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = SO_{(g)} \quad \Delta G^o = \mu_{SO}^o - \frac{1}{2} \mu_{O_2}^o - \frac{1}{2} \mu_{S_2}^o = -68530,5$$

$$K_4 = e^{-\Delta G^o/RT} = 361,60 = \frac{P_{SO}}{P_{O_2}^{1/2} P_{S_2}^{1/2}}$$

$$P_{SO} = 36,632 \text{ atm}$$

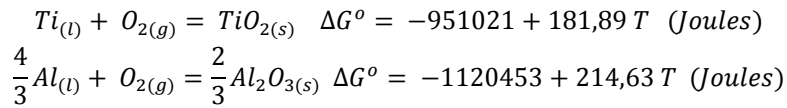
Valores de Potencial Químico a 1400K, em Joules/mol, utilizados para a determinação dos valores de ΔG^o , são dados na tabela seguinte

$CaSO_4$	CaO	CaS	O_2	S_2	SO_2	SO
-1718078	-740599	-606631	-320830	-228257	-695060	-343074

130)- Utilize o diagrama de Ellingham para verificar se seria possível fundir titânio metálico em cadinhos de alumina. Existe a preocupação de que uma reação do tipo $3/2 Ti(l) + Al_2O_3(s) = 2 Al(l) + 3/1 TiO_2 (s)$ possa levar às perdas metálicas não suportáveis. Considere a temperatura de 2200K. Repita análise,

tomando em consideração o diagrama de fases seguinte, e que o teor de oxigênio residual deve ser quase nulo.

As reações pertinentes, de formação dos óxidos de Titânio e Alumínio, são



Como o Potencial de Oxigênio pode ser calculado como

$$\Delta\mu_{O_2} = \Delta G^{\circ} = RT \ln P_{O_2}$$

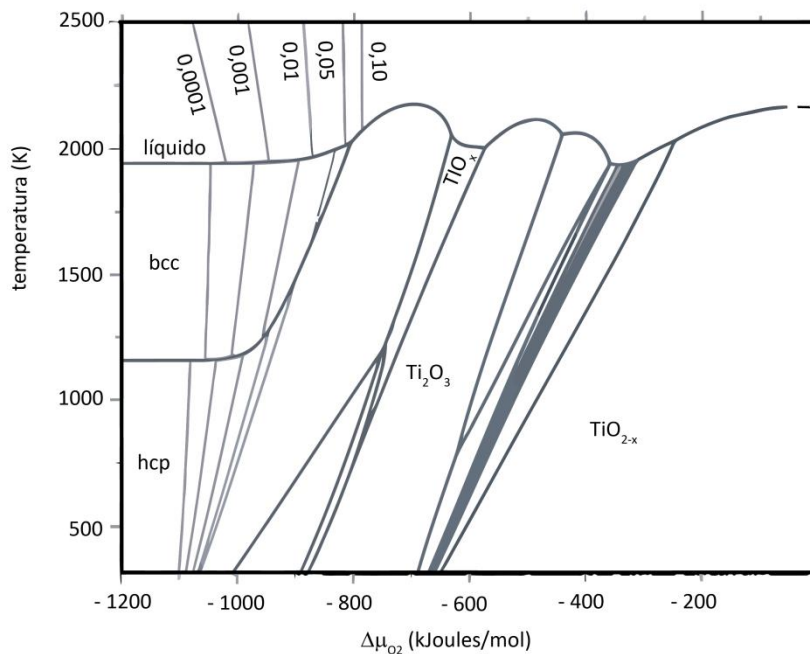
então, a 2200K, é possível estimar a pressão de Oxigênio de equilíbrio:

	$\Delta\mu_{O_2} = \Delta G^{\circ} \text{ (J/mol)}$	$P_{O_2} \text{ (atm)}$
$Ti - TiO_2$	-550863	$8,21 \times 10^{-14}$
$Al - Al_2O_3$	-648267	$3,98 \times 10^{-16}$

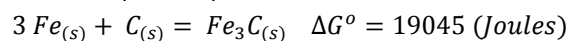
O óxido mais estável é aquele de menor pressão de Oxigênio de equilíbrio (ou de menor valor de ΔG° , assumindo presença de metal e óxido puros), portanto a alumina. Implica que o Titânio é incapaz de reduzir o material do cadinho e a fusão pode ser feita.

Numa situação desfavorável, em que se nota uma contaminação da atmosfera do cadinho, tal que a formação de TiO_2 seja iminente, se pode estimar o Potencial de Oxigênio como

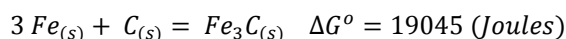
$\Delta\mu_{O_2} \approx -550 \text{ (kJoules)}$, a 2200K. Como sugere o diagrama seguinte (Y. Austin Chang, W. Alan Oates, Materials Thermodynamics, John Wiley and Sons, 2010) para esta combinação de potencial e temperatura o teor de Oxigênio dissolvido no Titânio líquido seria superior a 0,1%. Portanto parece ser essencial controlar a pressão parcial de Oxigênio no ambiente. Também se nota que para se obter Titânio puro (por exemplo %O < 0,001) é preciso empregar potenciais de Oxigênio tão baixos quanto -1000 kJoules; nestas condições o cadinho de Al_2O_3 não é estável, a Alumina iria se decompor em Alumínio e Oxigênio (que iria contaminar o banho),



131)- Estime qual é a pressão requerida para estabilizar a cementita a 298K, considerando que:



A pressão necessária para estabilizar a Cementita a 298K é aquela que torna(ao menos) igual a zero o valor de ΔG da reação



Note-se que o valor citado de ΔG^o é válido para 1 atm e que as atividades das fases envolvidas são próximas da unidade apenas para pressões ordinárias(em torno da pressão atmosférica). Pressões suficientemente elevadas exigem correções sobre os valores de atividade. Para cada uma das fases a influência da pressão sobre a atividade pode ser estimada a partir de

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP$$

E a temperatura constante,

$$d\mu_i = V_i dP$$

$$\mu_i^o(P) - \mu_i^o(1 \text{ atm}) = RT \ln a_i = \int_{1 \text{ atm}}^{P \text{ atm}} V_i dP$$

Assumindo que as fases sejam praticamente incompressíveis vem, então,

$$RT \ln a_{Fe_3C} = V_{Fe_3C} (P - 1,013 \times 10^5)$$

$$RT \ln a_{Fe} = V_{Fe} (P - 1,013 \times 10^5)$$

$$RT \ln a_C = V_C (P - 1,013 \times 10^5)$$

Finalmente, como os volumes molares podem ser calculados a partir das densidades

	Fe_3C	Fe	C
$\rho_i \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7,649	7,87	2,25
$V_i \text{ (m}^3\text{/mol)}$	$23,475 \times 10^{-3}$	$7,096 \times 10^{-3}$	$5,338 \times 10^{-3}$

então o valor de ΔG , sob pressão P(Pascal) é dado por

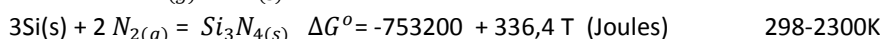
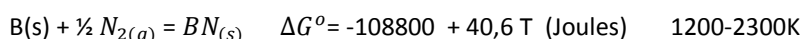
$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_{Fe_3C}}{a_{Fe}^3 a_C}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln a_{Fe_3C} - 3 RT \ln a_{Fe} - RT \ln a_C$$

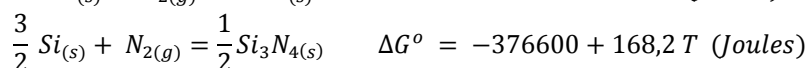
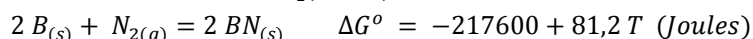
$$\Delta G = 19045 + \{V_{Fe_3C} - 3V_{Fe} - V_C\} \{P - 1,013 \times 10^5\}$$

o que implica em $P = 5,94 \times 10^6 \text{ Pa} = 58,66 \text{ atm}$, para que ΔG seja igual a zero.

132)- Faça uma predição sobre as estabilidades relativas de Si_3N_4 e BN , em função de temperatura. Assuma que, para



Se trata de construir um diagrama de Ellingham, para a formação de Nitretos. As reações pertinentes devem ser escritas em termos de 1 mol de N_2 , isto é,



de forma a permitir uma comparação direta em termos de valores de ΔG^o .

Como se nota as retas ΔG^o versus T se cruzam quando

$$-217600 + 81,2 T = -376600 + 168,2 T$$

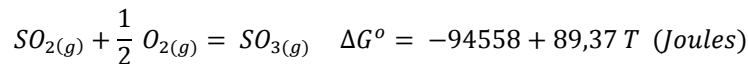
$$T = 1828K$$

Acima desta temperatura, por exemplo 2300K,

$$\Delta G_{BN}^o = -30840 < \Delta G_{Si_3N_4}^o = 10260$$

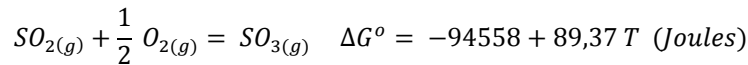
de forma que o nitreto de Boro é mais estável.

133) - Uma mistura gasosa contendo 1 mol de SO_2 e 0,6 mols de O_2 é introduzida em um reator a 1atm e 1000K, onde se estabelece o equilíbrio



Determine as pressões parciais.

A 1000 K, considerando o equilíbrio,



se tem que,

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 1,87 = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}$$

Como os gases provêm da reação entre 1 mol de SO_2 e 0,6 mols de O_2 , balanços de massa fornecem,

$$O_2: 1 + 0,6 = 1,6 = n_{SO_2} + \frac{3}{2}n_{SO_3} + n_{O_2}$$

$$S: 1 = n_{SO_2} + n_{SO_3}$$

Desta forma vem

$$1,6 (n_{SO_2} + n_{SO_3}) = n_{SO_2} + \frac{3}{2}n_{SO_3} + n_{O_2}$$

$$0,6 n_{SO_2} + 0,1 n_{SO_3} = n_{O_2}$$

Ou ainda,

$$0,6 P_{SO_2} + 0,1 P_{SO_3} = P_{O_2}$$

Além desta relação pode ser citada ainda

$$P_{SO_2} + P_{SO_3} + P_{O_2} = 1$$

Expressão que, combinada com a anterior, fornece,

$$P_{SO_3} = 1,2 - 3,2 P_{O_2}$$

$$P_{SO_2} = -0,2 + 2,2 P_{O_2}$$

Portanto resolvendo a restrição de equilíbrio,

$$1,87 = \frac{(1,2 - 3,2 P_{O_2})}{(-0,2 + 2,2 P_{O_2})P_{O_2}^{1/2}}$$

Vem

$$P_{O_2} = 0,2622 \text{ atm}$$

$$P_{SO_2} = 0,3769 \text{ atm}$$

$$P_{SO_3} = 0,3609 \text{ atm}$$

134) Considere as fases condensadas do sistema Ni-O-S : Ni , NiO , NiS , $NiSO_4$, Ni_3S_2 . Quais são os possíveis equilíbrios independentes entre um par destas fases condensadas e uma atmosfera gasosa contendo SO_2 , O_2 e SO_3 ? Trace o diagrama de predominância.

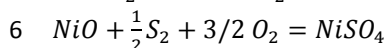
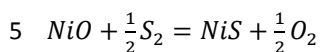
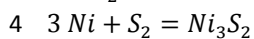
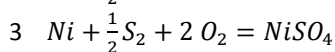
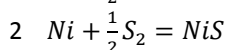
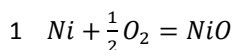
O número de equilíbrios independentes entre as fases condensadas é dado por

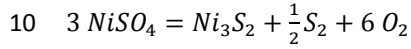
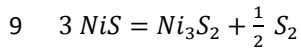
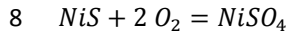
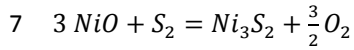
$$C_2^N = \frac{N!}{2!(N-2)!}$$

onde N é número de fases. Neste caso N=5 e, logo,

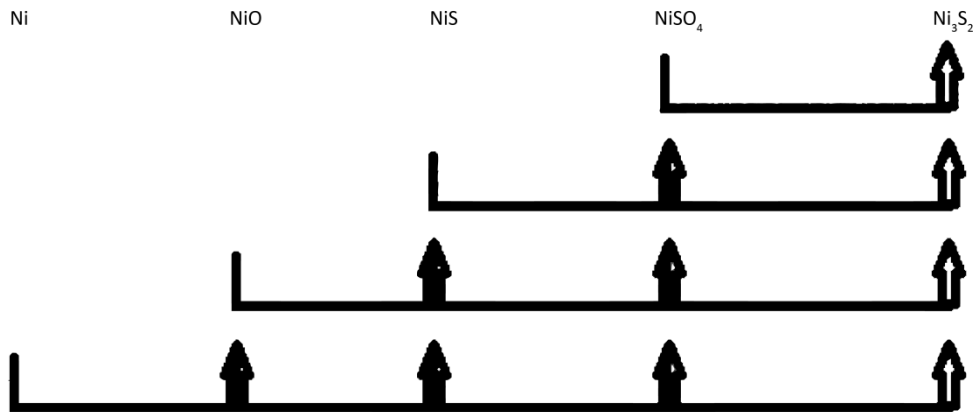
$$C_2^5 = \frac{5!}{2!(5-2)!} = 10$$

São eles,



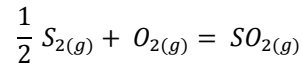


Estas reações forma obtidas através do algoritmo representado na figura seguinte.

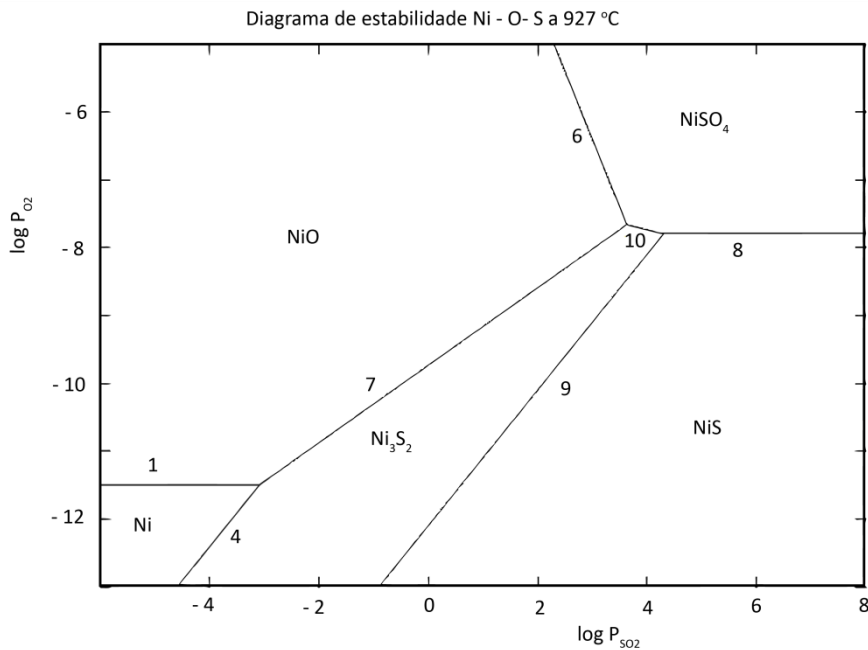


Diagramas de estabilidade no sistema M-S-O procuram refletir a possibilidade termodinâmica da formação das várias fases (metal, sulfetos, óxidos, etc) em função de condições específicas de temperatura, potencial de Oxigênio e potencial de Enxofre.

É comum apresentar diagramas de estabilidade à temperatura constante, havendo como coordenadas $\log P_{\text{SO}_2}$ e $\log P_{\text{O}_2}$. Para esta opção as reações anteriores podem ser combinadas com



de forma a eliminar o Enxofre destas reações. Um exemplo desta opção, obtido por meio do software HSC é apresentado na figura seguinte. Nesta figura as fronteiras entre os campos de estabilidade de fases estão identificadas de acordo com as reações correspondentes.



135)- Uma mistura gasosa contendo 50% H_2S e 50% O_2 é introduzida em um forno, tal que o equilíbrio $H_2S_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}S_{2(g)}$ se estabelece a 3atm e a 1000K . Qual a composição de equilíbrio?

As espécies presentes são $H_2S_{(g)}$, $O_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$ e $S_{2(g)}$ sendo formadas a partir de quantidades conhecidas de H_2S e O_2 . Por exemplo, considerando uma quantidade inicial de n^o mols de gases, os balanços de massa indicam que,

$$S: \quad 0,5 n^o = n_{H_2S} + 2 n_{S_2}$$

$$H_2: \quad 0,5 n^o = n_{H_2S} + n_{H_2O}$$

$$O_2: \quad 0,5 n^o = n_{O_2} + \frac{1}{2}n_{H_2O}$$

Combinando estes balanços (Enxofre e Hidrogênio) se encontra que

$$I- \quad P_{H_2O} = 2 P_{S_2}$$

E ainda (Hidrogênio e Oxigênio)

$$II- \quad \frac{1}{2}P_{H_2O} + P_{H_2S} = P_{O_2}$$

Por outro lado, de

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(g)} \quad \Delta G^o = -246438 + 54,81 T \text{ (Joules)}$$

$$H_2S_{(g)} = H_{2(g)} + \frac{1}{2}S_{2(g)} \quad \Delta G^o = 90291 - 49,39 T \text{ (Joules)}$$

vem

$$H_2S_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}S_{2(g)} \quad \Delta G^o = -156147 + 5,42 T \text{ (Joules)}$$

e, a 1000K

$$III- \quad K = e^{-\Delta G^o/RT} = 7,538 \times 10^7 = \frac{P_{H_2O} P_{S_2}^{1/2}}{P_{H_2S} P_{O_2}^{1/2}}$$

Ainda se sabe que

$$IV- \quad P_{H_2S} + P_{H_2O} + P_{O_2} + P_{S_2} = 3$$

As expressões anteriores, de I a IV, podem ser combinadas. Por exemplo,

I e II rendem $P_{S_2} + P_{H_2S} = P_{O_2}$; I e IV rendem $3 P_{S_2} + P_{H_2S} + P_{O_2} = 3$. Destas vem

$$P_{O_2} = 1,5 - P_{S_2}$$

E, então

$$P_{H_2S} = 1,5 - 2 P_{S_2}$$

Daí, resolvendo

$$7,538 \times 10^7 = \frac{2 P_{S_2} P_{S_2}^{1/2}}{(1,5 - 2 P_{S_2}) (1,5 - P_{S_2})^{1/2}}$$

resulta

$$P_{S_2} = 0,75 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0,75 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = 1,50 \text{ atm}$$

$$P_{H_2S} = 1,989 \times 10^{-8} \text{ atm}$$

136)- Os sólidos ZnO e ZnS são equilibrados a 2000K, com uma mistura gasosa contendo H_2S , H_2O (0,5atm), H_2 (0,0421atm), O_2 , S_2 e Zn gás. Determine as pressões parciais restantes.

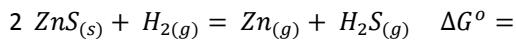
Entre as espécies $ZnO_{(s)}$, $ZnS_{(s)}$, $H_2S_{(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $S_{2(g)}$ e $Zn_{(g)}$ podem ser escritas reações independentes como

$$1 ZnO_{(s)} + H_{2(g)} = Zn_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad \Delta G^o =$$

$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = \frac{P_{Zn} P_{H_2O}}{a_{ZnO} P_{H_2}}$$

Como as pressões parciais de H_2O e H_2 são dadas, e considerando que ZnO e ZnS sejam sólidos e puros, com atividades unitárias, se pode calcular

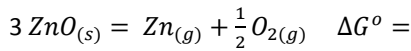
$$P_{Zn} = K_1 \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = K_1 \frac{0,0421}{0,5}$$



$$K_2 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{P_{Zn} P_{H_2S}}{a_{ZnS} P_{H_2}}$$

Como a pressão de H_2 é dada, e a pressão de Zn foi determinada no cálculo anterior, então a pressão de H_2S pode ser estimada,

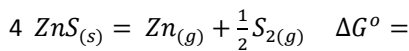
$$P_{H_2S} = K_2 \frac{P_{H_2}}{P_{Zn}} = K_2 \frac{0,0421}{P_{Zn}}$$



$$K_3 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{P_{Zn} P_{O_2}^{1/2}}{a_{ZnO}}$$

E, de forma semelhante

$$P_{O_2} = \left(\frac{K_3}{P_{Zn}}\right)^2$$



$$K_4 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{P_{Zn} P_{S_2}^{1/2}}{a_{ZnS}}$$

fornece,

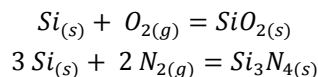
$$P_{S_2} = \left(\frac{K_4}{P_{Zn}}\right)^2$$

Os valores das constantes de equilíbrio foram calculados considerando dados de potencial químico padrão (substâncias puras a 1 atm), a 2000K, em Joules/mol:

ZnO(s) : -539208 S₂(g) : -402882 ZnS(s) : -434648 O₂(g) : -478259
 H₂O(g) : -699769 Zn(g) : -235310 H₂S(g) : -517322 H₂(g) : -323983

137) - Os sólidos puros Si, SiO₂ e Si₃N₄ estão em equilíbrio com uma fase gasosa contendo O₂ e N₂ a 1000K. Quantos são os graus de liberdade?

As espécies presentes no equilíbrio são 5, a saber, Si_(s), SiO_{2(s)}, Si₃N_{4(s)}, O_{2(g)}, N_{2(g)}. Estão distribuídas em 4 fases (as três fases sólidas e o gás). Um conjunto de possíveis reações independentes inclui,

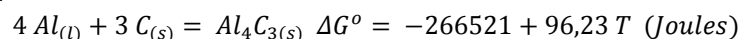


Portanto, de acordo com a Regra das Fases,

$$V = (S - \mathbb{R}) - F + 2 = (5 - 2) - 4 + 2 = 1$$

O que indica equilíbrio univariante. Como foi especificado o valor de temperatura, em 1000K, este grau de liberdade já foi efetivamente exercido.

138) - A solubilidade do carbono no alumínio líquido é de 6ppm a 960°C e e 12,5ppm a 1000°C. Estime a solubilidade a 660°C. Verifique se é possível formar carbetos de alumínio a partir da solução saturada a 660 °C, sabendo que



A solubilidade do carbono em alumínio líquido é, como se nota, bastante pequena. As soluções podem então ser consideradas diluídas, de forma que,

$$a_C = \gamma_C^\circ X_C$$

Por exemplo, a 1233K, a solubilidade é de 6 ppm em peso, o que corresponde a

$$X_C^{saturação} = \frac{\left\{ \frac{ppm C}{10^6} \right\} M_{Al}}{M_C}$$

$$X_C^{saturação} = 1,348 \times 10^{-5}$$

E, a condição de saturação sendo que, em relação ao Carbono puro e sólido,

$$a_C = 1$$

$$a_C = \gamma_C^o X_C = \gamma_C^o \times 1,348 \times 10^{-5}$$

$$\gamma_C^o (1233K) = 74139$$

De forma semelhante, a 1273K, a solubilidade de 12,5 ppm de carbono corresponde a

$$X_C^{saturação} = 2,813 \times 10^{-5}$$

$$\gamma_C^o (1273K) = 35556$$

Em geral a relação funcional entre γ_i e temperatura é do tipo,

$$\ln \gamma_i = A + B/T$$

e, daí,

$$\ln \gamma_C^o = -12,1724 + 28835/T$$

Portanto, a 660 °C (933K) se tem que,

$$\gamma_C^o (933K) = 136697$$

e, por consequência,

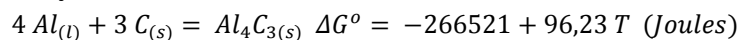
$$X_C^{saturação} = \frac{1}{\gamma_C^o} = 7,315 \times 10^{-9}$$

o que corresponde a 0,003 ppm de Carbono.

Independente do valor de concentração de Carbono, na situação de saturação se tem que, em relação ao Carbono puro e sólido, a atividade é unitária,

$$a_C = 1$$

Desta forma para a reação,



vem que

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_{Al_4C_3}}{a_{Al}^4 a_C^3} = \Delta G^o + RT \ln \frac{1}{1^4 1^3} = \Delta G^o$$

$$\Delta G \equiv \Delta G^o = -266521 + 96,23 T \text{ (Joules)}$$

Neste caso foi assumido que se trata de Alumínio puro (pois contém apenas 0,003 ppm de Carbono) e líquido e de carbeto de Alumínio puro e sólido, ambos, portanto, de atividade unitária.

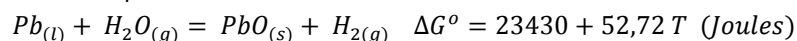
Logo, como,

$$\Delta G = -266521 + 96,23 \times 933 = -176738 \text{ (Joules)}$$

a reação de precipitação de carbeto é possível.

139)- A razão P_{H_2}/P_{H_2O} de equilíbrio entre chumbo puro e líquido e um banho de silicato de chumbo ($X_{PbO}=0,7$) é $5,66 \times 10^{-4}$ a 900°C; a 1200°C vale $1,2 \times 10^{-3}$. Qual a variação de entalpia parcial molar de dissolução do PbO líquido nesta escória?

Como reação de interesse pode-se escrever



O valor de ΔG^o foi encontrado considerando-se,

$$H_2O_{(g)} = H_2_{(g)} + \frac{1}{2} O_2_{(g)} \quad \Delta G^o = 246438 - 54,81 T \text{ (Joules)}$$

$$Pb_{(l)} + \frac{1}{2} O_2_{(g)} = PbO_{(s)} \quad \Delta G^o = -223008 + 107,54 T \text{ (Joules)}$$

Desta forma, a 1173K,

$$K = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,588 \times 10^{-4} = \frac{a_{PbO}}{a_{Pb}} \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

e, sendo P_{H_2}/P_{H_2O} igual a $5,66 \times 10^{-4}$ vem

$a_{PbO} = 0,2806$ (em relação ao PbO puro e sólido).

Do mesmo modo, a 1473K,

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 2,59 \times 10^{-4} = \frac{a_{PbO}}{a_{Pb}} \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

e, para P_{H_2}/P_{H_2O} igual a $1,2 \times 10^{-3}$ resulta

$a_{PbO} = 0,2159$ (em relação ao PbO puro e sólido).

Estes dois valores de atividade são para a mesma composição de escória, apenas em temperaturas diferentes. A relação entre atividades, temperatura e variação de entalpia de dissolução é dada por,

$$\ln \frac{a_{PbO}^{T_2}}{a_{PbO}^{T_1}} = \frac{\Delta H_{PbO}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Onde $a_{PbO}^{T_2}$, $a_{PbO}^{T_1}$ representam as atividades nas temperaturas T_2 e T_1 , respectivamente, e ΔH_{PbO} a variação de entalpia de dissolução.

Logo

$$\ln \frac{0,2159}{0,2806} = \frac{\Delta H_{PbO}}{R} \left(\frac{1}{1473} - \frac{1}{1173} \right)$$

Implica em $\Delta H_{PbO} = 12545$ Joules.

Esta variação corresponde à dissolução de 1 mol de PbO puro e sólido na solução; a variação de entalpia relativa à dissolução de 1 mol de PbO puro e líquido pode ser obtida considerando a transformação,

PbO(puro e sólido) \Rightarrow PbO(puro e líquido) \Rightarrow PbO(dissolvido)

$$\Delta H_{PbO} = 12545 = (H_{PbO}^{ol} - H_{PbO}^{os}) + (H_{PbO}^{dissolvido} - H_{PbO}^{ol})$$

O que resulta em

$$(H_{PbO}^{dissolvido} - H_{PbO}^{ol}) = 12545 - (H_{PbO}^{ol} - H_{PbO}^{os})$$

$$(H_{PbO}^{dissolvido} - H_{PbO}^{ol}) = 12545 - \Delta H_{PbO}^{fusão}$$

140)- Uma fase gasosa P_{H_2}/P_{H_2S} (10:1) foi equilibrada com ferro puro e líquido a 1850K, tendo sido encontrado teor de enxofre igual a 0,8% em peso. Sabendo que $e_S^S = -0,028$ e que, para $H_{2(g)} + \frac{1}{2}S_{2(g)} = H_2S_{(g)}$ $\Delta G^{\circ} = 690$ J, qual o valor de ΔG° para a reação $\frac{1}{2}S_{2(g)} = S_{\%}$?

Para a reação

$$H_2S_{(g)} = H_{2(g)} + S_{\%} \quad \Delta G_1^{\circ} = -RT \ln K_1$$

o valor de ΔG° pode ser encontrado como a combinação de

$$H_2S_{(g)} = H_{2(g)} + \frac{1}{2}S_{2(g)} \quad \Delta G_2^{\circ} = -690$$

$$\frac{1}{2}S_{2(g)} = S_{\%} \quad \Delta G_3^{\circ} = \beta$$

$$\text{Logo } \Delta G_1^{\circ} = -RT \ln K_1 = -690 + \beta$$

Como K_1 pode ser avaliado a partir de

$$K_1 = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} h_S$$

onde,

$$h_S = \%S \cdot f_S$$

$$h_S = \%S \cdot 10 \{ e_S^S \%S \}$$

$$h_S = 0,8 \times 10 \{ -0,028 \times 0,8 \}$$

$$h_S = 0,759$$

$$\text{e } \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} = 10$$

isto é $K_1 = 7,597$

resulta

$$-RT \ln K_1 = -690 + \beta$$

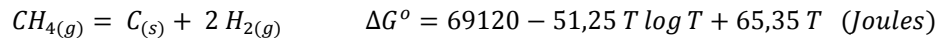
$$-31175 = -690 + \beta$$

Portanto

$$\Delta G_3^0 = \beta = -31865 \text{ (Joules)}$$

141)- Uma fase gasosa $CH_4(0,64\%)/H_2$ a 1 atm e 925°C se encontra em equilíbrio com aço contendo 0,6% de carbono. Qual a atividade do carbono no aço? Qual fase CO/CO₂ estaria em equilíbrio com tal aço?

O equilíbrio entre CH_4 (0,0064 atm), H_2 (0,9936 atm) e Carbono dissolvido no aço pode ser expresso como,

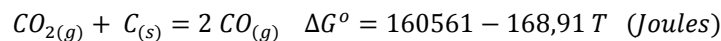


Portanto, a 1198K, se tem que

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 65,279 = a_c \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$$

o que fornece $a_c = 0,423$

A composição correspondente à fase CO/CO₂ é regulada pelo equilíbrio, a 1198K,



$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 66,56 = \frac{P_{CO}^2}{a_c P_{CO_2}}$$

O que implica em,

$$28,153 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

Se a pressão total for igual a 1 atm resulta que

$$P_{CO} + P_{CO_2} = 1$$

e, então

$$P_{CO} = 0,9668 \text{ atm}$$

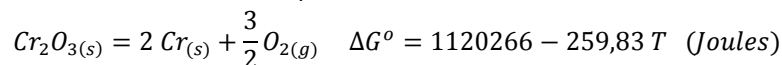
$$P_{CO_2} = 0,0332 \text{ atm}$$

142)- Uma solução sólida Cr-Mn, ideal, com 15% (% atômica) de Cromo reage com uma fase gasosa H_2O / H_2 para formar(somente) Cr_2O_3 a 1000°C. Qual a composição de equilíbrio da fase gasosa?

Se a solução sólida Cr-Mn é ideal então

$$a_{Cr} \text{ (em relação ao Cromo puro e sólido)} = X_{Cr} = 0,15$$

Considerando este valor de atividade e o equilíbrio,



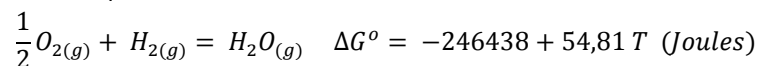
se pode calcular a pressão parcial de equilíbrio de Oxigênio, a 1273K, como

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 3,8709 \times 10^{-33} = \frac{a_{Cr}^2 P_{O_2}^{3/2}}{a_{Cr_2O_3}}$$

Pois, para $a_{Cr_2O_3} = 1$ se tem,

$$P_{O_2} = 3,093 \times 10^{-21} \text{ atm}$$

A proposição relativa ao equilíbrio envolvendo H_2 e H_2O se encontra considerando



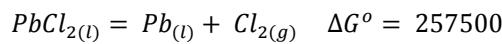
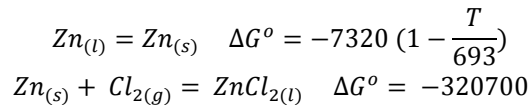
$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = 1,789 \times 10^7 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}$$

isto é $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 9,95 \times 10^{-4}$

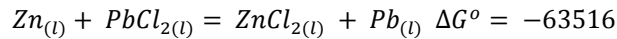
143)- Zinco, uma impureza em chumbo líquido, pode ser retirado do mesmo através da reação $Zn_{(l)} + PbCl_{2(l)} = ZnCl_{2(l)} + Pb_{(l)}$. Encontre o residual possível de ser atingido a 663K, sabendo que os

cloretos formam uma solução ideal. Considere $\Delta G_{PbCl_2}^o$ (de formação, a 663K) = - 257,5 kJ , $\Delta G_{ZnCl_2}^o$ (de formação, a 663K) = - 320,7 kJ/mol, que a composição de fase cloreto corresponde a $X_{ZnCl_2} = 0,983$ e que $\ln \gamma_{Pb}^o = 2798/T - 0,962$.

A partir dos valores fornecidos de ΔG^o de formação se escreve que (o Zinco se funde a 693K, $\Delta H_{Zn}^F = 7320$ Joules)



Isto é, a 663K,



Portanto,

$$K = e^{-\Delta G^o/RT} = 9,589 \times 10^4 = \frac{a_{Pb} a_{ZnCl_2}}{a_{Zn} a_{PbCl_2}}$$

Se os cloretos formam solução ideal então

$$\begin{aligned} a_{ZnCl_2} &= X_{ZnCl_2} = 0,983 \\ a_{PbCl_2} &= X_{PbCl_2} = 0,017 \end{aligned}$$

e, assumindo que Chumbo seja solvente e praticamente puro (logo obedece a Lei de Raoult)

$$a_{Pb} = X_{Pb} \approx 1$$

vem,

$$a_{Zn} = 5,69 \times 10^4$$

Este resultado confirma que, de fato, o Zinco é uma impureza. Por outro lado

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Zn}^o &= \frac{2798}{663} - 0,962 \\ \gamma_{Zn}^o &= 26 \end{aligned}$$

o que implica em,

$$\begin{aligned} a_{Zn} &= \gamma_{Zn}^o X_{Zn} \\ a_{Zn} = 5,69 \times 10^4 &= \gamma_{Zn}^o X_{Zn} = 26 X_{Zn} \\ X_{Zn} &= 2,19 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

144)- Uma dada solução, ferro líquido contendo 0,5% em peso de silício e 2% em peso de carbono, se encontra a 1900K. Estime os valores de h_{Si} e μ_{Si} , sabendo que $\gamma_{Si}^o = 1,37 \times 10^{-3}$; $e_{Si}^C = 0,18$ e $e_{Si}^{Si} = 0,11$. O coeficiente de atividade do Silício vale

$$\begin{aligned} \log f_{Si} &= e_{Si}^{Si} \%Si + e_{Si}^C \%C \\ \log f_{Si} &= 0,11 \times 0,5 + 0,18 \times 2 \\ f_{Si} &= 2,6 \end{aligned}$$

e, por consequência o valor de atividade é,

$$h_{Si} = f_{Si} \%Si = 2,6 \times 0,5 = 1,3$$

Por outro lado a razão entre atividades, considerando as possíveis referências é dada a partir de,

$$\mu_{Si}^{ol} + RT \ln a_{Si} = \mu_{Si}^{o\%} + RT \ln h_{Si}$$

$$\mu_{Si}^{o\%} - \mu_{Si}^{ol} = RT \ln a_{Si} - RT \ln h_{Si} = RT \ln \frac{a_{Si}}{h_{Si}} = RT \ln \frac{\gamma_{Si}^o M_{Fe}}{100 M_{Si}}$$

Portanto se pode calcular,

$$\begin{aligned} \frac{a_{Si}}{h_{Si}} &= \frac{\gamma_{Si}^o M_{Fe}}{100 M_{Si}} \\ \frac{a_{Si}}{1,3} &= \frac{1,37 \times 10^{-3} \times 55,85}{100 \times 28,09} \\ a_{Si} &= 3,541 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Como o valor de μ_{Si}^{ol} é conhecido (a 1900K, -88140 Joules/mol) então se pode calcular o potencial químico do Silício

$$\mu_{Si} = \mu_{Si}^{ol} + RT \ln a_{Si} = -88140 + 8,31 \times 1900 \times \ln 3,541 \times 10^{-5} \quad (\text{Joules})$$

145)- Qual o valor de ΔG^o para $Cu_{(l)} = Cu_{1\%,Fe}$ líquido a 1550°C, se $\log \gamma_{Cu} = 1,45 X_{Fe}^2 - 1,86 X_{Fe}^3 + 1,41 X_{Fe}^4$?

Como $\log \gamma_{Cu}^o = 1$ vem que $\gamma_{Cu}^o = 10$.

A relação de transformação,

$$Cu_{(l)} = Cu_{\%,Fe} \text{ líquido}$$

é dada como

$$\Delta G^o = \mu_{Cu}^{o\%} - \mu_{Cu}^{ol} = RT \ln \frac{\gamma_{Cu}^o M_{Fe}}{100 M_{Cu}}$$

E, logo, a 1873K

$$\Delta G^o = 8,31 \times 1873 \times \ln \frac{10 \times 55,85}{100 \times 63,54} \quad (\text{Joules})$$

146)- Aço líquido a 1600 °C contém carbono e oxigênio, em equilíbrio relativo à reação de formação de monóxido de carbono. Considere pressões parciais de monóxido de carbono e de oxigênio iguais a 1,5 atm e $5,25 \times 10^{-10}$ atm, respectivamente. Considere as interações, $e_C^C = 0,22$; $e_C^O = -0,097$; $e_O^O = -0,20$; $e_O^C = -0,13$ e encontre os valores de concentração de oxigênio e carbono, sabendo-se que

$$C(s) + 1/2 O_2(g) = CO(g) \quad \Delta G^o = -111766 - 87,70 T \quad (\text{Joules})$$

$$C(s) = C_{\%} \quad \Delta G^o = 21349 - 41,8 T \quad (\text{Joules})$$

$$\frac{1}{2} O_2 = O_{\%} \quad \Delta G^o = -117208 - 0,84 T \quad (\text{Joules})$$

Os valores de coeficientes de atividades podem ser obtidos considerando as expressões

$$\log f_O = e_O^O \%O + e_O^C \%C$$

$$\log f_C = e_C^C \%C + e_C^O \%O$$

Por outro lado as atividades podem ser calculadas considerando os equilíbrios

$$C(s) + 1/2 O_2(g) = CO(g) \quad \Delta G^o = -111766 - 87,70 T \quad (\text{Joules})$$

$$C(s) = C_{\%} \quad \Delta G^o = 21349 - 41,8 T \quad (\text{Joules})$$

Ou

$$C_{\%} + 1/2 O_2(g) = CO(g) \quad \Delta G^o = -133115 - 45,9 T \quad (\text{Joules})$$

$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 1,297 \times 10^6 = \frac{P_{CO}}{h_C P_{O_2}^{1/2}}$$

$$\log K_1 = 6,113 = \log P_{CO} - \log h_C - \frac{1}{2} \log P_{O_2}$$

$$\log K_1 = 6,113 = \log 1,5 - \log h_C - \frac{1}{2} \log 5,25 \times 10^{-10}$$

$$\log h_C = -1,297$$

De forma análoga, para o equilíbrio

$$\frac{1}{2} O_2 = O_{\%} \quad \Delta G^o = -117208 - 0,84 T \quad (\text{Joules})$$

$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 2062,12 = \frac{h_O}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$\log K_2 = 3,314 = \log h_O - \frac{1}{2} \log P_{O_2}$$

$$\log K_2 = 3,314 = \log h_O - \frac{1}{2} \log 5,25 \times 10^{-10}$$

$$\log h_O = -1,326$$

Como as atividades são dadas por

$$h_C = f_C \%C$$

$$h_O = f_O \%O$$

Ou

$$\log h_C = \log f_C + \log \%C$$

$$\log h_O = \log f_O + \log \%O$$

vem

$$-1,297 = e_C^C \%C + e_C^O \%O + \log \%C$$

$$-1,326 = e_O^O \%O + e_O^C \%C + \log \%O$$

Isto é

$$-1,297 = 0,22 \%C - 0,097 \%O + \log \%C$$

$$-1,326 = -0,20 \%O - 0,13 \%C + \log \%O$$

Expressões que resolvidas simultaneamente fornecem

$$\%O = 0,049$$

$$\%C = 0,04975$$

147) Considere a reação $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$, em meio gasoso, a 1000 K e 1,3atm de pressão, contendo inicialmente 11% de H_2 e 89% de O_2 . Os valores de potenciais químicos destes gases, puros e ideais, a 1atm de pressão e 1000K são: -145516J/mol de H_2 , -448913J/mol de H_2O e -220916J/mol de O_2 . Encontre a expressão da curva G vs ξ .

Se for especificado que a reação avança de uma unidade quando 1 mol de hidrogênio reage com $1/2$ mol de oxigênio para formar 1 mol de água, então os diversos números de mols podem ser relacionados ao avanço como se segue:

$$n_{H_2} = n_{H_2}^o - \xi = 11 - \xi$$

$$n_{O_2} = n_{O_2}^o - 1/2 \xi = 89 - 1/2 \xi$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O}^o + \xi = \xi$$

De modo que o número total de mols, as frações molares e as pressões parciais serão, ver tabela seguinte, dadas como,

$$n_T = n_{H_2} + n_{O_2} + n_{H_2O} = n_{H_2O}^o + n_{O_2}^o + n_{H_2}^o - 1/2 \xi = 100 - 1/2 \xi$$

Tabela – Fração molar e pressão parcial das espécies químicas da reação de composição da água

Espécie	Fração molar	Pressão parcial
H_2	$(11 - \xi)/(100 - 1/2 \xi)$	$(11 - \xi)P_T / (100 - 1/2 \xi)$
O_2	$(89 - 1/2 \xi)/(100 - 1/2 \xi)$	$(89 - 1/2 \xi) P_T / (100 - 1/2 \xi)$
H_2O	$\xi / (100 - 1/2 \xi)$	$\xi P_T / (100 - 1/2 \xi)$

P_T representa a pressão total. Como os gases foram considerados ideais, para cada um deles se escreve

$$\mu_i = \mu_i^o(\text{gás puro, ideal, a 1atm}) + RT \ln P_i$$

E, para a fase gasosa

$$G = n_{H_2} \mu_{H_2} + n_{O_2} \mu_{O_2} + n_{H_2O} \mu_{H_2O}$$

Então, notando os valores fornecidos, de potencial padrão dos gases, a expressão solicitada fica

$$G = (11 - \xi) \{-145516 + RT \ln\{(11 - \xi)P_T/(100 - 1/2 \xi)\}\} + (89 - 1/2 \xi) \{-220916 + RT \ln\{(89 - 1/2 \xi)P_T/(100 - 1/2 \xi)\}\} + \xi \{-448913 + RT \ln\{\xi P_T/(100 - 1/2 \xi)\}\}$$

A esta expressão corresponde um valor de declividade dado por

$$dG/d\xi = -\mu_{H_2} - 1/2 \mu_{O_2} + \mu_{H_2O}$$

$$dG/d\xi = -\{-145516 + RT \ln \frac{(11 - \xi)P_T}{100 - 1/2 \xi}\} - 1/2 \{-220916 + RT \ln \frac{(89 - 1/2 \xi)P_T}{100 - 1/2 \xi}\} + \{-448913 + RT \ln \frac{\xi P_T}{100 - 1/2 \xi}\}$$

Nestas condições o valor máximo admissível de avanço é igual a 11, o que corresponde ao consumo de todo o reagente limitante, o Hidrogênio. A condição de equilíbrio pode ser determinada procurando-se o valor de avanço que minimiza a função

$$G = n_{H_2} \mu_{H_2} + n_{O_2} \mu_{O_2} + n_{H_2O} \mu_{H_2O}$$

Ou que torna igual a zero a função

$$dG/d\xi = -\mu_{H_2} - 1/2 \mu_{O_2} + \mu_{H_2O}$$

Isto ocorre para $\xi = 10,9999999991433$. Isto é, no equilíbrio a quase totalidade de hidrogênio seria consumida. De fato, se pode mostrar que no equilíbrio

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} = 1,21 \times 10^{10} .$$

148) Calcule a quantidade de alumínio necessária para desoxidar, à 1606°C, 30 toneladas de aço, que contém 0,1% de oxigênio antes da adição e deve conter ao fim do processo, $2,3 \times 10^{-3} \%$ de oxigênio. Desconsidere as interações e suponha que ao final da operação forma-se uma escória com 40% SiO_2 , 41% de CaO e 19% de Al_2O_3 , na qual à 1600°C, a atividade da alumina (em relação à alumina pura e líquida) é 0,0027. Se o processo se der adiabaticamente, qual a variação de temperatura?

$$\begin{aligned} 2 Al_{1\%,Fe \text{ líq}} + 3 O_{1\%,Fe \text{ líq}} &= Al_2O_3(l) & \Delta G^o &= -1133987 + 347,90 T J \\ O_2(g) &= 2 O_{1\%,Fe \text{ líq}} & \Delta G^o &= -234416 - 5,88 T J \\ 2 Al(l) + 3/2 O_2(g) &= Al_2O_3(l) & \Delta G^o &= -1571843 + 274,68 T J \\ C_p^{Al,os} &= 20,68 + 12,39 \times 10^{-3} T & & J/K.mol \\ C_p^{Al,ol} &= 29,3 & & J/K.mol \\ C_p^{Fe,ol} &= 41,8 & & J/K.mol \\ T_{Al}^{fusão} &= 670 \text{ } ^\circ C & ; \Delta H_{Al}^{fusão} &= 10465 J/mol \end{aligned}$$

Para o cálculo do Al necessário considere-se que para a reação

$$2 Al_{1\%,Fe \text{ líq}} + 3 O_{1\%,Fe \text{ líq}} = Al_2O_3(l) \quad \Delta G^o = -1133987 + 347,90 T J$$

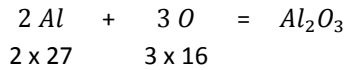
$$\frac{h_O^3 \cdot h_{Al}^2}{a_{Al_2O_3}} = 4,37 \times 10^{-14} \text{ a } 1606^\circ C,$$

o que resulta em teor residual de alumínio igual

$$\%Al = \sqrt{\frac{K \cdot a_{Al_2O_3}}{\%O^3}} = \sqrt{\frac{4,37 \times 10^{-14} \times 0,0027}{(2,3 \times 10^{-3})^3}} = 9,848 \times 10^{-5}$$

$$\% Al \text{ (residual)} = 9,85 \times 10^{-5}$$

Além do alumínio residual, consome-se uma certa quantidade para reduzir o teor de oxigênio desde 0,1% até $2,3 \times 10^{-3}$ % e esta quantidade pode ser obtida por estequiometria



e como a massa de oxigênio retirada do aço é

$$(\% \text{ inicial de oxigênio} - \% \text{ final de oxigênio}) \frac{\text{massa de aço}}{100}, \text{ vem}$$

$$\text{alumínio consumido } 30000 \frac{9,85 \times 10^{-5}}{100} + 30000 \frac{0,1 - 2,3 \times 10^{-3}}{100} \frac{2 \times 27}{3 \times 16} = 33 \text{ kg} .$$

A variação de temperatura se estima considerando-se que o efeito calorífico da adição de ligas em banho metálico pode ser determinado de acordo com as etapas:

- variação de temperatura da liga desde a temperatura inicial (usualmente a ambiente) até a temperatura do banho;
- encaminhamento do processo, que inclui dissoluções, reações químicas e intercâmbio de matéria entre as fases envolvidas, de maneira isobárica e isotérmica;
- aproveitamento do calor despreendido ou absorvido nas etapas anteriores para levar a massa resultante da adição desde a temperatura inicial do banho até uma temperatura final (desconhecida).

Com base nisto, pode-se propor, para o caso em questão, as etapas:

I-Aquecimento, isobárico, de 33kg de Al desde 25°C até 670°C

$$\Delta H_I = n_{Al} \int_{298}^{943} C_p^{os} dT = \frac{33000}{27} \int_{298}^{943} (20,68 + 12,39 \times 10^{-3}) dT = 22353 \text{ kJ}$$

II-Fusão do alumínio (33kg)

$$\Delta H_{II} = \frac{33000}{27} \times 10,465 = 12788 \text{ kJ}$$

III-Aquecimento, isobárico, de 1222 mols (33kg) de alumínio desde 670°C até 1606°C

$$\Delta H_{III} = 1222 \int_{943}^{1876} C_p^{ol} dT = \int_{943}^{1876} 29,3 dT = 33513 \text{ kJ}$$

IV-Dissolução do alumínio do aço; apenas a quantidade residual, pois o complemento vai para a escória na forma de Al_2O_3 .

$$\text{Alumínio residual} = 9,85 \times 10^{-5} \times \frac{30000}{100} = 2,95 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

De onde resulta que:

$$\frac{29,5}{27} = 1,1 \text{ mols de Al}$$

O calor de dissolução do Al à diluição infinita é dado por

$$\bar{H}_{Al} - \bar{H}_{Al}^{ol} = -43,12 \text{ kJ/mol}$$

E, então:

$$\Delta H_{IV} = 1,1 \times (-43,12) = -47,43 \text{ kJ}$$

V-Uma certa quantidade de oxigênio é retirada do aço devido à desoxidação, e logo o calor envolvido nesta etapa deve ser considerado.

$$\Delta H_V = \text{número de mols de oxigênio que deixam o aço} \\ \times (-)\text{calor de dissolução do oxigênio à diluição infinita}$$

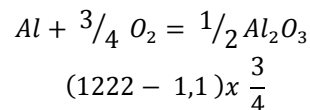
Como para a transferência

$$O_2(g) = 2 O_{1\%, Fe \text{ líq}} \quad \Delta G^o = -234416 - 5,88 T J$$

então, se o oxigênio segue a lei de Henry

$$2 \bar{H}_O (\text{diluição infinita}) - H_{O_2}(\text{puro gás}) = -234416 J$$

Já que o número de mols que deixam o aço é, de acordo com a estequiometria da reação de desoxidação

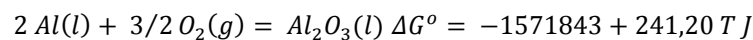


$$\Delta H_V = (1222 - 1,1) \times \frac{3}{4} \times 234416 = 214645 \text{ kJ}$$

VI - Dissolução da alumina na escória, cujo efeito, por falta de dados, será desconsiderado.

$$\Delta H_{VI} \sim 0$$

VII – Reação de desoxidação



que ocorre em $\frac{1222-1,1}{2}$ unidades de avanço, isto é,

$$\Delta H_{VII} = -1571843 \times 610 = -959532 \text{ kJ}$$

Finalmente,

$$\Sigma H_i = -m C_p \Delta T \\ 22353 + 12788 + 33513 - 47,18 + 214646 - 959532 = -m C_p \Delta T \\ -676492,22 = -m C_p \Delta T$$

onde m é a massa do conjunto metal-escória e C_p sua capacidade calorífica. Na ausência de informação a respeito da quantidade de escória e sua capacidade calorífica, supõe-se que apenas o aço seja afetado, isto é:

$$\Sigma H_i = -m C_p \Delta T \sim -m_{aço} C_p^{Fe} \Delta T \text{ kJ}$$

Portanto,

$$-676492,22 = -\frac{30000}{55,85} \times 41,8 \Delta T$$

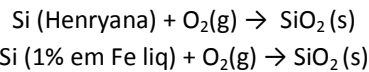
$$\Delta T = 30 ; T = T_{inicial} + \Delta T = 1606 + 30 = 1636 \text{ } ^\circ C$$

Deve-se observar que a precisão dos cálculos fica comprometida pelas suposições que ΔH_{Vl} que a escória não absorve calor, que a transformação seja adiabática (isto é, não existe perda de calor para o ambiente). Além do mais, como é presumível pela análise do princípio de Le Chatelier, variações de temperatura se traduzem em alterações nas concentrações de equilíbrio.

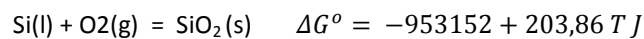
149) Experimentalmente, foi verificado que para ligas líquidas Fe-Si se tem:

$$\log \gamma_{Si}^o = -6230/T + 0,37$$

Encontre ΔG^o para as reações:



Determine a % Si num banho Fe-Si a 1600°C, sob uma pressão de O_2 igual a $5,36 \times 10^{-12}$ atm, primeiramente sem considerar interações e depois considerando interações. Dados termodinâmicos relevantes são



E, por sua vez, os potenciais químicos das referências Henryana e Raoultiana estão interligados pela expressão:

$$\mu_i^{oH} = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i^o$$

isto é,

$$\mu_i^{oH} = \mu_i^{ol} + RT \ln \gamma_i^o$$

e a transformação Si (puro, líquido) \rightarrow Si (referência Henryana) terá como variação de energia livre

$$\Delta G^o = \mu_i^{oH} - \mu_i^{ol} = RT \ln \gamma_i^o$$

Então:

$$\text{Si(l)} = \text{Si(Henryana)} \quad \Delta G^o = RT \ln \gamma_{Si}^o = -119229 + 7,080 T J$$

que combinada com:



resulta em:



De maneira semelhante, os potenciais químicos das referências 1% em peso e Raoultiana se interligam por:

$$\mu_i^{o\%} = \mu_i^o + RT \ln \frac{\gamma_i^o M_j}{100 M_i}$$

sendo que no caso; $M_i = M_{Si} = 28 \text{ g/mol}$ e $M_j = M_{Fe} = 55,85 \text{ g/mol}$, o que implica em:

$$\mu_{Si}^{o\%} = \mu_{Si}^{ol} + RT \ln \gamma_{Si}^o + RT \ln \frac{M_{Fe}}{100 M_{Si}}$$

e a transformação Si (puro líquido) \rightarrow Si (1% em Fe) terá por variação de energia livre

$$\Delta G^o = \mu_{Si}^{o\%} - \mu_{Si}^{ol} = RT \ln \gamma_{Si}^o + RT \ln \frac{M_{Fe}}{100 M_{Si}}$$

$$Si(l) = Si(1\% \text{ em Fe}) \quad \Delta G^o = -119229 - 25,43 T J$$

Esta última expressão combinada com:

$$Si(l) + O_2(g) = SiO_2(s) \quad \Delta G^o = -953152 + 203,86 T J$$

Resulta:

$$Si(\%) + O_2(g) = SiO_2(s) \quad \Delta G^o = -833923 + 229,29 T J$$

Finalmente, a concentração de silício, % de Si, pode ser estimada:

a) Sem considerar as interações

$$Si(\%) + O_2(g) = SiO_2(s) \quad \Delta G^o = -833923 + 229,29 T J$$

permite escrever

$$\Delta G^o = -833923 + 229,29 T J = -RT \ln K, \quad K = \frac{a_{SiO_2}}{P_{O_2} h_{Si}}$$

Supondo que a sílica permaneça pura e sólida, se escreve

$$K = \frac{1}{P_{O_2} h_{Si}}$$

e

$$RT \ln P_{O_2} h_{Si} = -833923 + 229,29 T$$

$$\text{e } \ln P_{O_2} h_{Si} = -25,98 \text{ (a } 1873 \text{ K)}$$

Como $P_{O_2} = 5,36 \times 10^{-12} \text{ atm}$ vem:

$$h_{Si} = f_{Si} \%Si \sim \%Si = 0,97 \text{ (se a lei de Henry for aplicável), isto é } \%Si = 0,97$$

b) Considerando as interações

O anexo fornece como valores para parâmetros de interação

$e_0^{Si} = -0,16, e_0^O = 0$ (este valor não é nulo, ao arbitrá-lo assim se está antecipando que o teor de oxigênio deve ser pequeno, o que permitiria desprezar esta contribuição; numericamente os cálculos são simplificados), $e_{Si}^O = -0,262, e_{Si}^{Si} = 0,32$.

Pode-se então escrever:

$$\log f_o = e_0^{Si} \%Si + e_0^O \%O$$

$$\ln f_o = -0,37 \%Si$$

E

$$\log f_{Si} = e_{Si}^O \%O + e_{Si}^{Si} \%Si$$

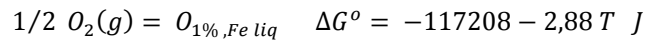
$$\ln f_{Si} = -0,6 \%O + 0,74 \%Si$$

Desta forma, resulta:

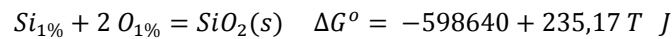
$$\ln h_O = \ln f_O + \ln \%O = -0,37 \%Si + \ln \%O$$

$$\ln h_{Si} = \ln f_{Si} + \ln \%Si = -0,6 \%O + 0,74 \%Si + \ln \%Si$$

Como se sabe que, para a reação,



se mostra que:



O que permite calcular a constante de equilíbrio a partir de:

$$-RT \ln K = -598640 + 235,17 T$$

E, como:

$$K = \frac{a_{SiO_2}}{h_{Si} h_O^2} = \frac{1}{h_{Si} h_O^2}$$

implica em:

$$\ln h_{Si} + 2 \ln h_O = -10,16$$

Substituindo nesta expressão as anteriormente determinadas de $\ln h_{Si}$ e $\ln h_O$, tem-se:

$$-0,6 \%O + 0,74 \%Si + \ln \%Si - 0,74 \%Si + 2 \ln \%O = -10,9$$

Por outro lado, para a reação



E então

$$-RT \ln K = -117208 - 2,88 T \text{ J}$$

ou

$$\ln K = \frac{14104}{T} + 0,34 = \ln \frac{h_O}{P_{O_2}^{1/2}} = 7,87$$

Portanto,

$$\ln h_O = -5,11 = \ln \%O - 0,37 \%Si$$

Resulta na equação seguinte a resolver, que tem por solução $\%Si = 0,743$:

$$\ln \%Si - 0,6 e^{0,37 \%Si - 5,11} + 0,74 \%Si - 10,34 = -10,16$$

150) Observa-se no equilíbrio as fases sólidas e puras Fe, C, Fe_3C , e uma fase gasosa contendo CO, CO_2 e O_2 . Através de uma matriz de átomos, determine o conjunto de reações independentes. Determine o número de graus de liberdade. Seria possível encontrar as condições de equilíbrio se temperatura e pressão total forem definidas, 1053K e 1,8atm? A matriz de átomos é:

Linha	Espécie	Átomos		
		Fe	C	O
1	Fe(s)	1		
2	C(s)		1	
3	Fe ₃ C(s)	3	1	
4	CO(g)		1	1
5	CO ₂ (g)		1	2
6	O ₂ (g)			2

Tomando o elemento (1,1) como pivô e reduzindo a zero todos aqueles abaixo dele, na primeira coluna (isto é substituindo a linha 3 por linha 3 menos 3 vezes a linha 1) vem:

Linha	Espécie	Átomos		
		Fe	C	O
1	Fe(s)	1		
2	C(s)		1	
3	Fe ₃ C(s) – 3 Fe(s)		1	
4	CO(g)		1	1
5	CO ₂ (g)		1	2
6	O ₂ (g)			2

Repetindo procedimento análogo, agora tendo o elemento (2,2) como pivô, isto é, substituindo a linha 3 por linha 3 menos linha 2; substituindo a linha 4 por linha 4 menos linha 2; substituindo a linha 5 por linha 5 menos linha 2, resulta:

Linha	Espécie	Átomos		
		Fe	C	O
1	Fe(s)	1		
2	C(s)		1	
3	Fe ₃ C(s) – 3 Fe(s) – C(s)			
4	CO(g) – C(s)			1
5	CO ₂ (g) – C(s)			2
6	O ₂ (g)			2

Alternando linhas 3 e 4, para que o pivô (3,3) não seja nulo,

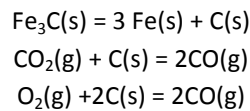
Linha	Espécie	Átomos		
		Fe	C	O
1	Fe(s)	1		
2	C(s)		1	
3	CO(g) – C(s)			1
4	Fe ₃ C(s) – 3 Fe(s) – C(s)			
5	CO ₂ (g) – C(s)			2
6	O ₂ (g)			2

Finalmente, considerando o pivô (3,3)

e, substituindo a linha 5 por linha 5 menos 2 vezes a linha 3; substituindo a linha 6 por linha 6 menos 2 vezes a linha 3 implica em:

Linha	Espécie	Átomos		
		Fe	C	O
1	Fe(s)	1		
2	C(s)		1	
3	CO(g)- C(s)			1
4	Fe ₃ C(s) – 3 Fe(s) - C(s)			
5	CO ₂ (g) – C(s) – 2CO(g) + 2C(s)			
6	O ₂ (g) – 2CO(g) + 2C(s)			

As reações independentes são então (três, de acordo com as linhas em que todos os elementos da matriz são nulos)



O número de fases é igual a quatro (ferro, cementita, carbono e gás) e então o número de graus de liberdade, de acordo com a Regra das Fases, é,

$$V = (S-R) - F + 2 = (6-3) - 4 + 2 = 1, \text{ sistema monovariante,}$$

pois a lista de espécies inclui seis, (CO, CO₂, O₂, Fe, Fe₃C, C).

Claramente, apenas um grau de liberdade pode ser exercido. Por exemplo, considerando que para a formação da cementita,



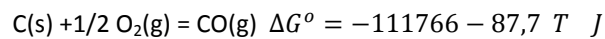
e, se a pressão total for escolhida como 1atm, então as atividades do Ferro, Carbono e Cementita poderão ser tomadas como unitárias, desde que permaneçam puros. Logo, para o equilíbrio anterior se tem T= 1062,27K, desde que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Fe}_3\text{C}}}{a_{\text{C}} a_{\text{Fe}}^3} \equiv \Delta G^\circ = 12139 - 11,43 T = 0$$

Considerando, então, as duas outras reações independentes, encontra-se que:



$$K_2 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 5,241 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} P_{\text{CO}_2}}$$



$$K_3 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 1,18 \times 10^{10} = \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Uma solução aproximada pode ser alcançada assumindo que a pressão parcial de oxigênio seja pequena, em comparação às outras. Neste caso, de

$$P_T = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1$$

$$K_2 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 5,241 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} P_{\text{CO}_2}}$$

Vem:

$$P_{CO} = 0,8592 \text{ atm}, P_{CO_2} = 0,1408 \text{ atm} \text{ e } P_{O_2} = 5,3 \times 10^{-21} \text{ atm.}$$

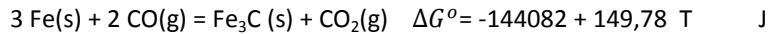
Considerando ainda pressão total de 1 atm, que carbono, cementita e ferro permaneçam puros e sólidos, se encontra para a reação ($840^\circ\text{C} < T < 1537^\circ\text{C}$)



que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ = 12139 - 11,43 T < 0 \text{ se a temperaturas for superior a } T = 1062,27 \text{ K ou } 790^\circ\text{C}$$

Cementita pode também ser depositada através da reação ($190^\circ\text{C} < T < 840^\circ\text{C}$)

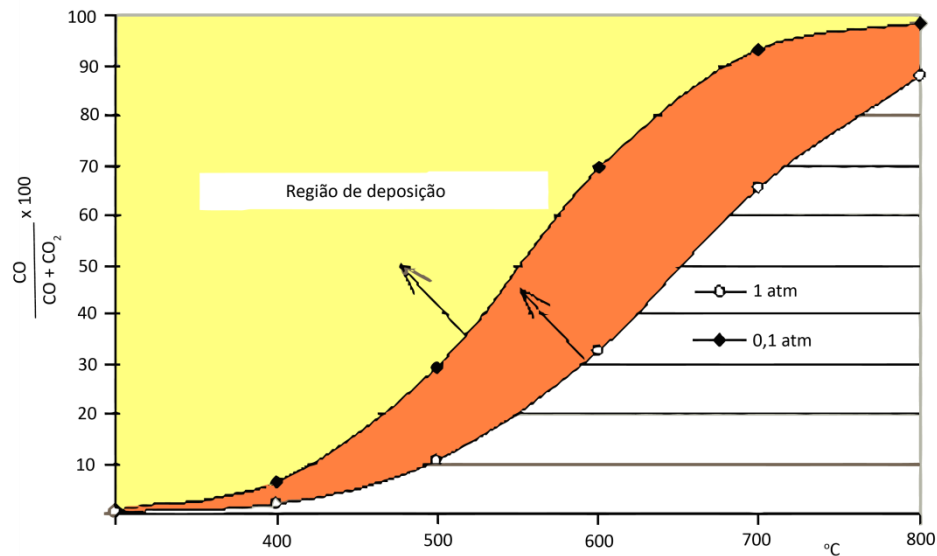


Para este equilíbrio, se as atividades de ferro e cementita forem unitárias e os gases ideais, se a pressão total for conhecida, se pode escrever que,

$$P_T = P_{CO} + P_{CO_2}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{17323/T-18} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2}$$

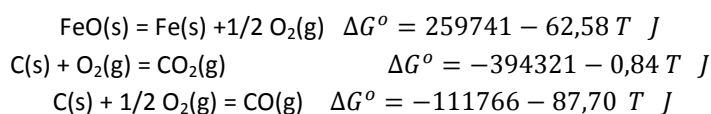
A figura seguinte apresenta valores da razão $R = 100 \times P_{CO}/(P_{CO} + P_{CO_2})$ referente ao equilíbrio acima, para dois valores de pressão total. A cementita é passível de ser precipitada sempre que esta razão for excedida.



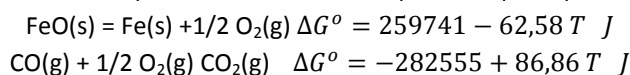
Razão $R = 100 \times P_{CO}/(P_{CO} + P_{CO_2})$ em função de temperatura, para o equilíbrio $3 \text{ Fe}(\text{s}) + 2 \text{ CO}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

A deposição, na prática, só ocorre quando esta razão de equilíbrio é excedida de forma significativa, em função de impedimentos cinéticos. A figura ilustra a área de deposição, encontrada na prática de altos-fornos.

151) Quais seriam as reações independentes em um sistema contendo as espécies $CO, CO_2, O_2, FeO(s)$ e $Fe(s)$? Se 1 mol de FeO e 1 mol de Fe são levados ao contato com 1 mol de mistura equimolar de CO e CO_2 , qual é a configuração de equilíbrio a $1073^\circ C$ e $1,5 atm$?



Reações independentes entre as espécies citadas são duas, por exemplo representadas por,



Podem ser identificadas, deste modo, 5 espécies químicas, 2 reações químicas independentes entre elas, 3 fases, o que indica:

$$V = (S-R) - F + 2 = 2,$$

equilíbrio bivariante. Estes dois graus de liberdade já teriam sido exercidos ao serem especificadas pressão total e temperatura. De fato, considerando a presença de ferro e wustita puros e sólidos, que a pressão total não é muito diferente de $1 atm$, se pode argumentar que as atividades de ferro e wustita serão unitárias; se os gases forem ideais vem, portanto,

$$\begin{aligned} FeO(s) &= Fe(s) + 1/2 O_2(g) \quad \Delta G^\circ = 259741 - 62,58 T \quad J \\ K_1 &= e^{-\Delta G^\circ/RT} = 1,55 \times 10^{-7} = \frac{a_{Fe} P_{O_2}^{1/2}}{a_{FeO}} = P_{O_2}^{1/2} \end{aligned}$$

e

$$P_{O_2} = 2,42 \times 10^{-14} \text{ atm.}$$

Considerando também que $P_T = P_{CO} + P_{CO_2} = 1,5 \text{ atm}$ e



$$K_2 = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 2,664 \times 10^6 = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}^{1/2} P_{CO}}$$

Ou

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 0,414$$

Resulta que:

$$P_{CO} = 1,061 \text{ atm e } P_{CO_2} = 0,439 \text{ atm}$$

Finalmente, podem ser escritos balanços de conservação de elementos, carbono, oxigênio e ferro, por exemplo em átomos-grama:

$$\begin{aligned} 1 &= n_{CO} + n_{CO_2} \\ 2,5 &= n_{CO} + 2 n_{CO_2} + n_{FeO} + 2 n_{O_2} \\ 2 &= n_{Fe} + n_{FeO} \end{aligned}$$

Os quais, combinados com relação $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 0,414$ e com a sugestão de que a pressão parcial de oxigênio é desprezível, sugere $n_{CO} = 0,707$; $n_{CO_2} = 0,293$ e por consequência $n_{FeO} = 1,207$. Então, parte do ferro é oxidado.

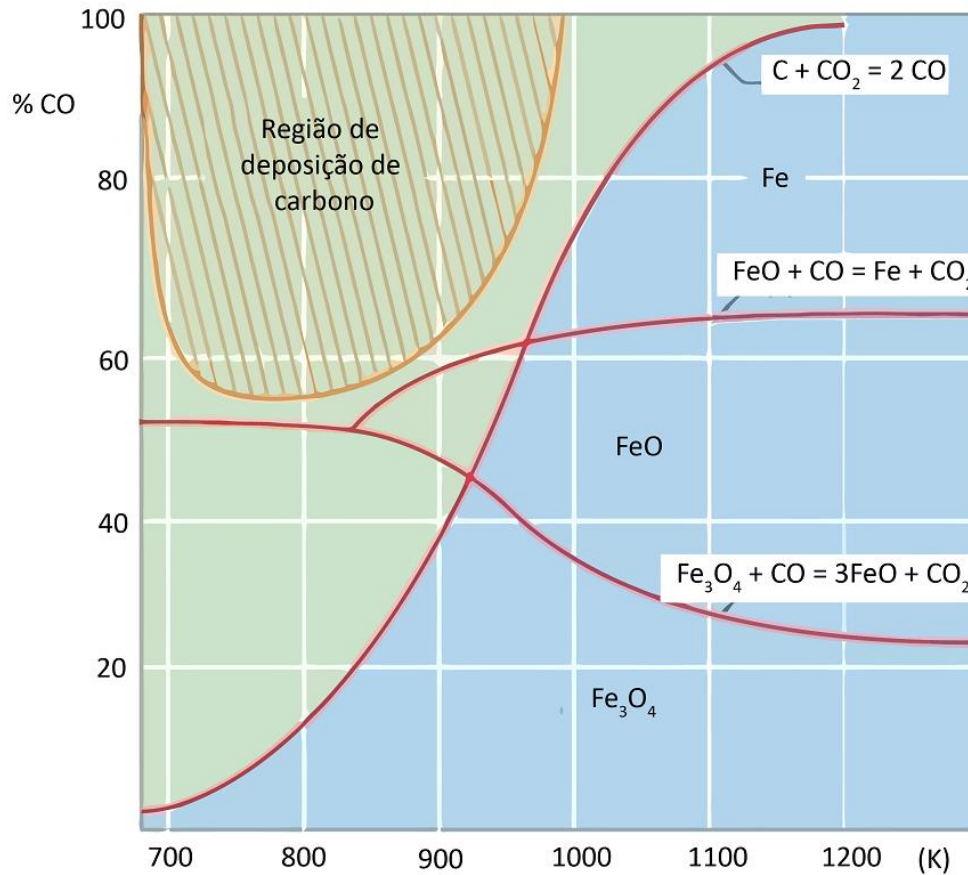
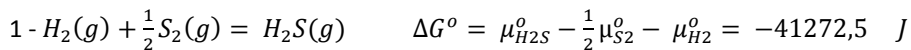


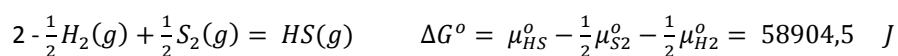
Diagrama de oxi-redução dos óxidos de ferro, evidenciando a área de deposição de carbono (adaptado de W. Baukisch em www.jfe-21st-cf.or.jp, acessado em 08/05/2014)

152) n° (0,10) mols de $H_2S(g)$ são decompostos em um reator previamente evacuado, de 1 litro, a 1000K. No equilíbrio encontram-se as espécies gasosas $H_2S(g)$, $H_2(g)$, $HS(g)$ e $S_2(g)$. Os valores de potenciais químicos destas espécies puras, em J, a 1000K e 1atm, são -245395 , -145516 , -72460 e -117213 , respectivamente. Encontre as pressões parciais no equilíbrio.

Podem ser escritas duas reações independentes para este equilíbrio, por exemplo:



$$K_1 = e^{-\Delta G^o/RT} = 143,538 = \frac{P_{H_2S}}{P_{S_2}^{1/2} P_{H_2}}$$



$$K_2 = e^{-\Delta G^o/RT} = 8,347 \times 10^{-4} = \frac{P_{HS}}{P_{S_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}$$

A Regra das Fases fornece, então:

$$V = (S-R) - F + 2$$

onde S é o número de espécies (4, H_2S , H_2 , HS e S_2), R o número de reações independentes entre as espécies (2) e F o número de fases (1). Então $V = 3$, o que indica que três variáveis termodinâmicas precisam ser especificadas de modo que o estado do sistema seja conhecido (neste caso, para que as pressões parciais sejam conhecidas).

Um grau de liberdade se encontra exercido ao se fixar a temperatura como 1000K. Por outro lado balanços de conservação de elementos fornecem as expressões seguintes:

$$\begin{array}{ll} 1- \text{ conservação de } H_2 & n^o = n_{H_2S} + n_{H_2} + \frac{1}{2}n_{HS} \\ 2- \text{ conservação de S} & n^o = n_{H_2S} + 2 n_{S_2} + n_{HS} \end{array}$$

Estas expressões, entre os números de mols de cada espécie, podem ser combinadas de modo a eliminar o número inicial de mols de H_2S , n^o , fornecendo:

$$0 = n_{H_2} - \frac{1}{2}n_{HS} - 2 n_{S_2}$$

Multiplicando esta última equação pela razão entre pressão total e número total de mols no equilíbrio, P_T/n_T , a transforma em uma relação adicional e independente das anteriores, entre as pressões parciais. A saber:

$$0 = P_{H_2} - \frac{1}{2}P_{HS} - 2 P_{S_2}$$

Por outro lado, nota-se que a informação relativa ao volume do reator, 1 litro, não foi utilizada e não parece ser de emprego evidente.

Considere-se então o valor de $n^o = 0,10$ mols de H_2S . Como o número total de mols no equilíbrio precisa ser dado pela soma

$$n_T = n_{H_2S} + n_{HS} + n_{H_2} + n_{S_2}$$

então, se pode argumentar o menor grau de decomposição de H_2S (isto é, decomposição alguma) levará a que $n_T = n_{H_2S} = n^o = 0,10$ (ver balanço de conservação de H_2)

De acordo com a lei do gás ideal, a pressão correspondente a este número de mols é dada por,

$$PV = nRT ; P_T = 0,10 \times 0,082 \times 1000/1 = 8,2 \text{ atm}$$

De forma análoga, a dissociação completa de H_2S levaria a $n_T = n_{H_2} + n_{S_2} = 1,5$ (ver balanços de conservação de H_2 e S). Neste caso a pressão atingiria valor de 12,30 atm.

Como a resposta deve estar entre estes extremos pode-se escolher, arbitrariamente, um valor de pressão total, por exemplo:

$$P_T = P_{H_2S} + P_{HS} + P_{S_2} + P_{H_2} = 10 \text{ atm}$$

Estes argumentos permitem escrever um sistema de 4 incógnitas (as pressões parciais) e quatro equações, a saber:

$$K_1 = 143,538 = \frac{P_{H_2S}}{P_{S_2}^{1/2} P_{H_2}} \quad (1)$$

$$K_2 = 8,347 \times 10^{-4} = \frac{P_{HS}}{P_{S_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}} \quad (2)$$

$$0 = P_{H_2} - \frac{1}{2} P_{HS} - 2 P_{S_2} \quad (3)$$

$$P_T = P_{H_2S} + P_{HS} + P_{S_2} + P_{H_2} = 10 \quad (4)$$

A resolução deste sistema pode ser alcançada considerando que:

$$K_1 P_{S_2}^{1/2} P_{H_2} = P_{H_2S}$$

$$K_2 P_{S_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} = P_{HS}$$

Logo, da relação 3 e da relação 4 pode-se escrever:

$$0 = P_{H_2} - \frac{1}{2} K_2 P_{S_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} - 2 P_{S_2}$$

$$2 P_{S_2} + \left\{ \frac{1}{2} K_2 P_{H_2}^{1/2} \right\} P_{S_2}^{1/2} - P_{H_2} = 0$$

e

$$P_T = K_1 P_{S_2}^{1/2} P_{H_2} + K_2 P_{S_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + P_{S_2} + P_{H_2}$$

$$0 = \{K_1 P_{S_2}^{1/2} + 1\} P_{H_2} + \{K_2 P_{S_2}^{1/2}\} P_{H_2}^{1/2} - \{P_T - P_{S_2}\}$$

Estas expressões (equações do segundo grau), resolvidas iterativamente para $P_T=10\text{atm}$, fornecem:

$$P_{S_2}^{1/2} = \frac{-\left\{\frac{1}{2} K_2 P_{H_2}^{1/2}\right\} + \sqrt{\left\{\frac{1}{2} K_2 P_{H_2}^{1/2}\right\}^2 + 8 P_{H_2}}}{2} = 0,3231$$

$$P_{H_2}^{1/2} = \frac{-\{K_2 P_{S_2}^{1/2}\} + \sqrt{\{K_2 P_{S_2}^{1/2}\}^2 + 4 \{K_1 P_{S_2}^{1/2} + 1\} \{P_T - P_{S_2}\}}}{2 \{K_1 P_{S_2}^{1/2} + 1\}} = 1,23 \times 10^{-4}$$

Então, $P_{S_2} = 0,1044\text{atm}$; $P_{H_2} = 0,20886\text{atm}$; $P_{H_2S} = 9,68662\text{atm}$; $P_{HS} = 1,233 \times 10^{-4}\text{atm}$. De posse destes valores de pressão, os números de mols de cada espécie podem ser recalculados, considerando a lei do gás ideal,

$$P_i V = n_i R T \quad ; n_i = P_i V / R T$$

ou

$$n_i = P_i \times 1/0,082 \times 1000 = 0,012195 P_i$$

Então,

$$n_{H_2S} = 0,012195 P_{H_2S} = 0,11813 \text{ mols}$$

$$n_{HS} = 0,012195 P_{HS} = 1,50 \times 10^{-6} \text{ mols}$$

$$n_{H_2} = 0,012195 P_{H_2} = 0,00255 \text{ mols}$$

$$n_{S_2} = 0,012195 P_{S_2} = 0,00127 \text{ mols}$$

Claramente, estes valores não obedecem às restrições dos balanços de conservação de massa

$$n^0 = n_{H_2S} + n_{H_2} + \frac{1}{2} n_{HS}$$

$$n^o = n_{H_2S} + 2 n_{S_2} + n_{HS}$$

pois:

$$0,10 < n_{H_2S} + n_{H_2} + \frac{1}{2}n_{HS} = 0,1206$$

$$0,10 < n_{H_2S} + 2 n_{S_2} + n_{HS} = 0,1206$$

Chegou-se a esta dificuldade porque, então, a informação sobre o volume era relevante, constituía um grau de liberdade a ser respeitado; em consequência a pressão total não poderia ser fixada arbitrariamente.

A metodologia de cálculo não precisa, entretanto, ser abandonada. Pode ser montado um processo iterativo no qual a pressão total seja sistematicamente alterada, até que os balanços de conservação sejam obedecidos. Isto leva a uma solução final tal que:

$$P_{S_2} = 0,09207 \text{ atm}; P_{H_2} = 0,18419 \text{ atm};$$

$$P_{H_2S} = 8,02197 \text{ atm}; P_{HS} = 1,087 \times 10^{-4} \text{ atm},$$

sob pressão total de 8,2983 atm.

153) Num processo envolvendo CVD (Chemical Vapor Deposition), o gás $SiHCl_3$ se decompõe em $Si(s)$, o qual se deposita num substrato, e nas espécies gasosas, $SiCl_3$, H_2 , Cl_2 , $SiCl_2$, $SiCl_4$, $SiHCl_4$, SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , HCl . Quais as reações independentes?

Uma possível matriz de átomos poderia ser:

Linha	Espécie	Átomos		
		Si	H	Cl
1	Si	1		
2	H_2		2	
3	Cl_2			2
4	$SiCl_3$	1		3
5	$SiHCl_3$	1	1	3
6	$SiCl_2$	1		2
7	$SiCl_4$	1		4
8	$SiHCl_4$	1	1	4
9	SiH_3Cl	1	3	1
10	SiH_2Cl_2	1	2	2
11	HCl		1	1

Uma primeira série de operações com o pivô (1,1) rende:

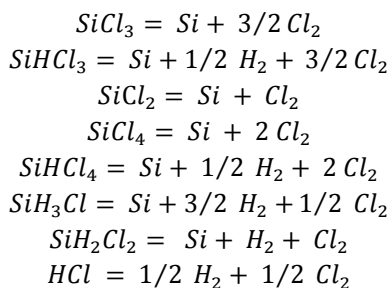
Linha	Espécie	Átomos		
		Si	H	Cl
1	Si	1		
2	H_2		2	
3	Cl_2			2
4	$SiCl_3 - Si$			3
5	$SiHCl_3 - Si$		1	3
6	$SiCl_2 - Si$			2
7	$SiCl_4 - Si$			4
8	$SiHCl_4 - Si$		1	4
9	$SiH_3Cl - Si$		3	1
10	$SiH_2Cl_2 - Si$		2	2
11	HCl		1	1

Trabalhando com o pivô (2,2) vem:

Linha	Espécie	Átomos		
		Si	H	Cl
1	Si	1		
2	H_2		2	
3	Cl_2			2
4	$SiCl_3 - Si$			3
5	$SiHCl_3 - Si - 1/2 H_2$			3
6	$SiCl_2 - Si$			2
7	$SiCl_4 - Si$			4
8	$SiHCl_4 - Si - 1/2 H_2$			4
9	$SiH_3Cl - Si - 3/2 H_2$			1
10	$SiH_2Cl_2 - Si - H_2$			2
11	$HCl - 1/2 H_2$			1

Finalmente, considerando o pivô(3,3) podem ser identificadas as reações independentes.

Linha	Espécie	Átomos		
		Si	H	Cl
1	Si	1		
2	H_2		2	
3	$1/2 Cl_2$			1
4	$SiCl_3 - Si - 3/2 Cl_2$			
5	$SiHCl_3 - Si - 1/2 H_2 - 3/2 Cl_2$			
6	$SiCl_2 - Si - Cl_2$			
7	$SiCl_4 - Si - 2 Cl_2$			
8	$SiHCl_4 - Si - 1/2 H_2 - 2 Cl_2$			
9	$SiH_3Cl - Si - 3/2 H_2 - 1/2 Cl_2$			
10	$SiH_2Cl_2 - Si - H_2 - Cl_2$			
11	$HCl - 1/2 H_2 - 1/2 Cl_2$			



154) $MnSO_4(s)$ se decompõe em um reator evacuado, e no equilíbrio contabilizam-se $MnSO_4(s)$, $Mn_3O_4(s)$, O_2 , S_2 , SO , SO_2 , SO_3 . Utilize a matriz de átomos e determine as reações independentes e o número de graus de liberdade. Verifique se existe alguma restrição adicional a ser obtida pelos balanços de conservação de elementos. Determine a composição de equilíbrio a 1000K.

Uma possível matriz de átomos é:

Linha	Espécie	Átomos		
		Mn	O	S
1	$MnSO_4$	1	4	1
2	Mn_3O_4	3	4	
3	O_2		2	
4	S_2			2
5	SO		1	1
6	SO_2		2	1
7	SO_3		3	1

Transformada através do pivô(1,1)

Linha	Espécie	Átomos		
		Mn	O	S
1	MnSO ₄	1	4	1
2	Mn ₃ O ₄ – 3 MnSO ₄		-8	-3
3	O ₂		2	
4	S ₂			2
5	SO		1	1
6	SO ₂		2	1
7	SO ₃		3	1

Alternando-se linhas 5 e 2,
de modo a definir um
novo pivô (2,2)

Linha	Espécie	Átomos		
		Mn	O	S
1	MnSO ₄	1	4	1
2	SO		1	1
3	O ₂		2	
4	S ₂			2
5	Mn ₃ O ₄ – 3 MnSO ₄		-8	-3
6	SO ₂		2	1
7	SO ₃		3	1

Realizando as transformações
por meio do pivô(2,2)

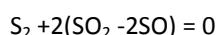
Linha	Espécie	Átomos		
		Mn	O	S
1	MnSO ₄	1	4	1
2	SO		1	1
3	O ₂ – 2 SO			-2
4	S ₂			2
5	Mn ₃ O ₄ – 3 MnSO ₄ + 8SO			5
6	SO ₂ - 2 SO			-1
7	SO ₃ – 3 SO			-2

Intercambiando linhas 3 e 6,
definindo novo pivô (3,3)
e realizando as combinações lineares

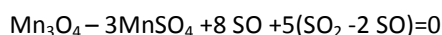
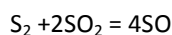
Linha	Espécie	Átomos		
		Mn	O	S
1	MnSO ₄	1	4	1
2	SO		1	1
3	SO ₂ - 2 SO			-1
4	S ₂			2
5	Mn ₃ O ₄ – 3 MnSO ₄ + 8SO			5
6	O ₂ – 2 SO			-2
7	SO ₃ – 3 SO			-2

Linha	Espécie	Átomos		
		Mn	O	S
1	MnSO ₄	1	4	1
2	SO		1	1
3	SO ₂ - 2 SO			-1
4	S ₂ + 2(SO ₂ - 2 SO)			
5	Mn ₃ O ₄ - 3 MnSO ₄ + 8 SO + 5(SO ₂ - 2 SO)			
6	O ₂ - 2 SO - 2(SO ₂ - 2 SO)			
7	SO ₃ - 3 SO - 2(SO ₂ - 2 SO)			

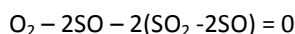
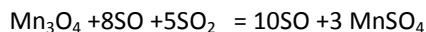
Desta maneira, são identificadas as reações químicas independentes,



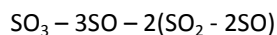
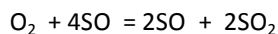
Ou



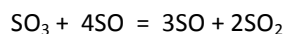
ou



ou



ou



Finalmente, pode-se verificar a possível existência de uma restrição adicional entre as pressões parciais, considerando-se os balanços de conservação de massa de manganês, enxofre e oxigênio, em átomos grama. Então,

$$\begin{aligned} n_{MnSO_4}^o &= n_{MnSO_4} + 3 n_{Mn_3O_4} \\ n_{MnSO_4}^o &= n_{MnSO_4} + 2 n_{S_2} + n_{SO} + n_{SO_2} + n_{SO_3} \\ 4 n_{MnSO_4}^o &= 4 n_{MnSO_4} + 4 n_{Mn_3O_4} + n_{SO} + 2 n_{SO_2} + 3 n_{SO_3} + 2 n_{O_2} \end{aligned}$$

Estes balanços podem ser combinados de modo a eliminar os números de mols de sulfato e óxido de manganês,

$$(n_{MnSO_4}^o = n_{MnSO_4} + 3 n_{Mn_3O_4}) - (n_{MnSO_4}^o = n_{MnSO_4} + 2 n_{S_2} + n_{SO} + n_{SO_2} + n_{SO_3})$$

$$n_{Mn_3O_4} = \frac{2 n_{S_2} + n_{SO} + n_{SO_2} + n_{SO_3}}{3}$$

$$\begin{aligned} 4 (n_{MnSO_4}^o = n_{MnSO_4} + 2 n_{S_2} + n_{SO} + n_{SO_2} + n_{SO_3}) - (4 n_{MnSO_4}^o \\ = 4 n_{MnSO_4} + 4 n_{Mn_3O_4} + n_{SO} + 2 n_{SO_2} + 3 n_{SO_3} + 2 n_{O_2}) \end{aligned}$$

$$8 n_{S_2} + 4 n_{SO} + 4 n_{SO_2} + 4 n_{SO_3} = 4 n_{Mn_3O_4} + n_{SO} + 2 n_{SO_2} + 3 n_{SO_3} + 2 n_{O_2}$$

$$8 n_{S_2} + 3 n_{SO} + 2 n_{SO_2} + n_{SO_3} = 4 n_{Mn_3O_4} + 2 n_{O_2}$$

$$8 n_{S_2} + 3 n_{SO} + 2 n_{SO_2} + n_{SO_3} = \frac{4}{3} (2 n_{S_2} + n_{SO} + n_{SO_2} + n_{SO_3}) + 2 n_{O_2}$$

$$16 n_{S_2} + 5 n_{SO} + 2 n_{SO_2} = n_{SO_3} + 6 n_{O_2}$$

Esta última expressão envolve apenas número de mols de espécies gasosas; se for multiplicada pela razão P_T/n_T , entre pressão total e número total de mols de espécies gasosas rende:

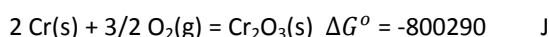
$$16 P_{S_2} + 5 P_{SO} + 2 P_{SO_2} = P_{SO_3} + 6 P_{O_2}$$

que é a restrição adicional sugerida. Resumindo, para fins de cálculo de Graus de Liberdade, $S = 7$; $R = 4$; $F = 3$ e $RA = 1$, isto é $V = 1$.

155) Valores de potenciais químicos, em J/mol, a 1300 K, para algumas espécies importantes do equilíbrio Cromo-Oxigênio são como se segue. $Cr(s)$: -55233; $Cr(g)$: 151988 ; $CrO(g)$: -154047 ; $Cr_2O_3(s)$: -1353883 ; $CrO_2(g)$: -470961 ; $CrO_3(g)$: -701896 ; $O_2(g)$: -295418.

Determine a pressão parcial de oxigênio do equilíbrio $Cr(s) - Cr_2O_3(s)$ e indique a faixa de pressão na qual o cromo é estável. Construa um diagrama de estabilidade para o sistema cromo-oxigênio, o qual apresenta as pressões parciais das espécies gasosas em função da pressão de oxigênio, seja em equilíbrio com o cromo seja em equilíbrio com a cromita. Neste diagrama, trace a curva de pressão total de espécies contendo cromo. Utilize escala logarítmica.

Para o equilíbrio cromo-cromita, a reação relevante é



O que fornece, considerando que metal e óxido sejam sólidos puros, um valor de pressão parcial de oxigênio, de equilíbrio, $P_{O_2} = 3,56 \times 10^{-22}$ atm. Portanto, o cromo é estável abaixo desta pressão de oxigênio e a cromita acima.

Na faixa de estabilidade do cromo, as pressões parciais são definidas pelos equilíbrios (considera-se a presença de cromo puro e sólido e gases ideais):



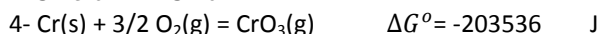
$$\log P_{Cr} = -8,329$$



$$\log P_{CrO} = 0,5 \log P_{O_2} - 1,965$$



$$\log P_{CrO_2} = \log P_{O_2} + 4,836$$



$$\log P_{CrO_3} = 1,5 \log P_{O_2} + 8,181$$

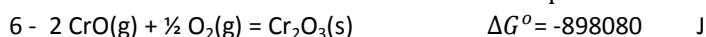
Nesta faixa de pressões a pressão total de espécies contendo cromo é dada por

$$P_T = 10^{-8,329} + 10^{0,5 \log P_{O_2} - 1,965} + 10^{\log P_{O_2} + 4,836} + 10^{1,5 \log P_{O_2} + 8,181}$$

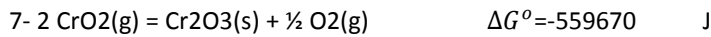
De maneira semelhante, para os equilíbrios envolvendo cromita pura e sólida,



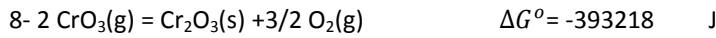
$$\log P_{Cr} = -\frac{3}{4} \log P_{O_2} - 24,412$$



$$\log P_{CrO} = -\frac{1}{4} \log P_{O_2} - 18,049$$



$$\log P_{CrO_2} = \frac{1}{4} \log P_{O_2} - 11,247$$

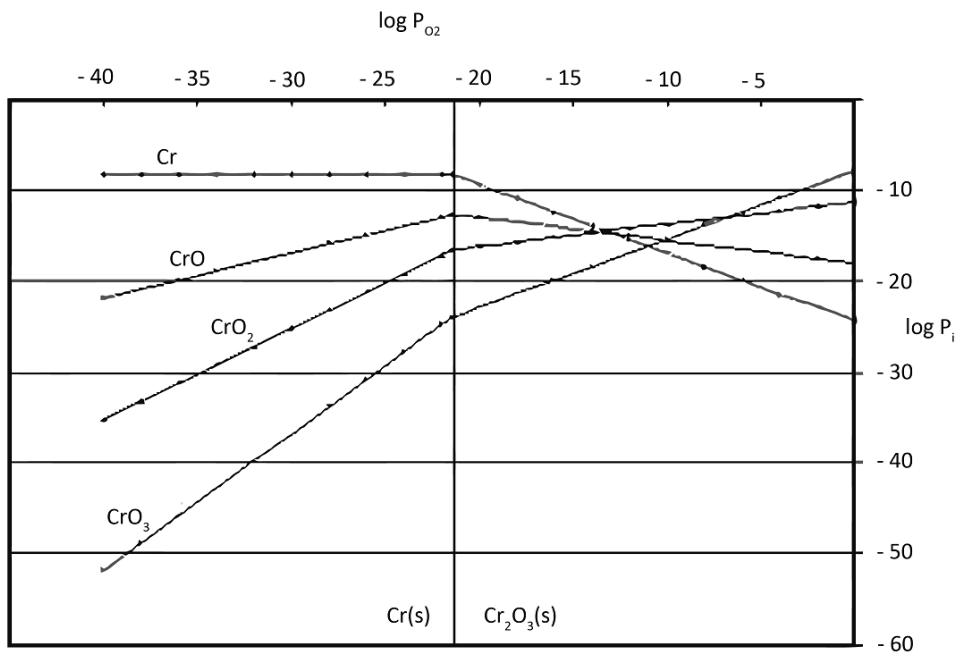


$$\log P_{CrO_3} = \frac{3}{4} \log P_{O_2} - 7,902$$

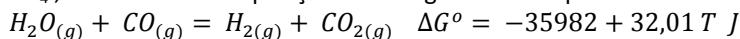
Portanto, nesta faixa de pressões, a pressão total de espécies contendo cromo é dada por

$$P_T = 10^{-\frac{3}{4} \log P_{O_2} - 24,412} + 10^{-\frac{1}{4} \log P_{O_2} - 18,049} + 10^{\frac{1}{4} \log P_{O_2} - 11,247} + 10^{\frac{3}{4} \log P_{O_2} - 7,902}$$

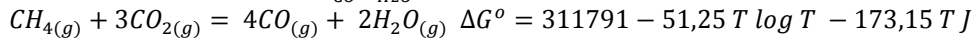
A relação entre pressões parciais de espécies contendo cromo e pressão parcial de oxigênio, conforme determinadas pelos equilíbrios anteriores, é mostrada na Figura 5.45.



156- Gás natural, CH₄, é misturado com vapor d'água na razão H₂O/CH₄ igual a 1,4, e o sistema é conduzido ao equilíbrio a 850°C e 1atm. Assumindo que as espécies presentes sejam CO, CO₂, H₂O, H₂ e CH₄, determine a composição da fase gasosa em equilíbrio. Sabe-se que:



$$K_1 = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 1,004 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$



$$K_2 = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = 512 = \frac{P_{H_2O}^2 P_{CO}^4}{P_{CH_4} P_{CO_2}^3}$$

A descrição do estado de equilíbrio requer especificar valores de variáveis termodinâmicas como temperatura, pressão e composição de cada fase presente. A determinação dos valores destas variáveis pode ser feita por meio de vários métodos. Por exemplo (a temperatura e pressão constantes) por via de métodos de minimização de energia livre de Gibbs ou, usualmente, resolvendo um conjunto de equações lineares em termos de concentrações das espécies, acoplado a equações geométricas envolvendo as atividades das mesmas. As relações lineares são, via de regra, advindas de balanços de conservação; as geométricas correspondem às constantes de equilíbrio. Esta combinação de características, equações lineares e geométricas, pode tornar a solução numérica (que é a técnica mais

comum de resolução) bastante complexa, quando o número de equações aumenta (várias espécies presentes e várias reações químicas operando no sistema).

Uma possível ferramenta auxiliar para a solução destes casos é a Igualdade Aritmética Geométrica (IAG). Esta estabelece que, se A, B e C são números reais e positivos, então a soma

$$A + B + C = K$$

Pode ser reescrita na forma de um produto

$$\left[\frac{A}{P_1}\right]^{P_1} \cdot \left[\frac{B}{P_2}\right]^{P_2} \cdot \left[\frac{C}{P_3}\right]^{P_3} = K$$

Onde P_1, P_2, P_3 são pesos a serem determinados. Os valores dos pesos são tais que

$$P_1 + P_2 + P_3 = 1$$

$$P_1 = \frac{A}{A+B+C} \quad ; \quad P_2 = \frac{B}{A+B+C} \quad ; \quad P_3 = \frac{C}{A+B+C}$$

A IAG permite transformar restrições lineares em restrições geométricas; posterior aplicação do operador logaritmo permite então que todas as restrições sejam linearizadas no espaço logarítmico, dentro do qual um método padronizado de solução de um sistema de equações lineares pode ser empregado.

Por exemplo considerem-se as restrições seguintes

$$\frac{n_O}{n_C} = 1,4 = \frac{n_{CO} + n_{H_2O} + 2 n_{CO_2}}{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4}} = \frac{P_{CO} + P_{H_2O} + 2 P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4}}$$

Que implica em

$$0,40 P_{CO} + 1,4 P_{CH_4} = 0,60 P_{CO_2} + P_{H_2O}$$

E

$$1 = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{H_2} + P_{CH_4}$$

E também

$$\frac{n_H}{n_C} = 6,8 = \frac{4 n_{CH_4} + 2 n_{H_2} + 2 n_{H_2O}}{n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2}} = \frac{4 P_{CH_4} + 2 P_{H_2} + 2 P_{H_2O}}{P_{CH_4} + P_{CO} + P_{CO_2}}$$

Que resulta em

$$3,4 P_{CO} + 3,4 P_{CO_2} + 1,4 P_{CH_4} = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

$$K_1 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$

$$K_2 = \frac{P_{H_2O}^2 P_{CO}^4}{P_{CH_4} P_{CO_2}^3}$$

Seguindo o argumento exposto anteriormente as relações lineares podem ser transformadas,

$$\left[\frac{0,40 P_{CO}}{W_1}\right]^{W_1} \left[\frac{1,40 P_{CH_4}}{1 - W_1}\right]^{1 - W_1} = \left[\frac{0,60 P_{CO_2}}{P_1}\right]^{P_1} \left[\frac{P_{H_2O}}{1 - P_1}\right]^{1 - P_1}$$

$$1 = \left[\frac{P_{CO}}{Q_1}\right]^{Q_1} \left[\frac{P_{CO_2}}{Q_2}\right]^{Q_2} \left[\frac{P_{H_2O}}{Q_3}\right]^{Q_3} \left[\frac{P_{H_2}}{Q_4}\right]^{Q_4} \left[\frac{P_{CH_4}}{1 - \sum Q_i}\right]^{1 - \sum Q_i}$$

$$\left[\frac{3,4 P_{CO}}{S_1}\right]^{S_1} \left[\frac{3,4 P_{CO_2}}{S_2}\right]^{S_2} \left[\frac{1,4 P_{CH_4}}{1 - S_1 - S_2}\right]^{1 - S_1 - S_2} = \left[\frac{P_{H_2O}}{R_1}\right]^{R_1} \left[\frac{P_{H_2}}{1 - R_1}\right]^{1 - R_1}$$

Então as expressões anteriores podem ser linearizadas no espaço logarítmico

$$\begin{aligned}
& W1 \log P_{CO} + (1 - W1) \log P_{CH4} \\
& = P1 \log P_{CO2} + (1 - P1) \log P_{H2O} - \log \left\{ \left[\frac{0,4}{W1} \right]^{W1} \left[\frac{1,4}{1 - W1} \right]^{1 - W1} \right\} \\
& + \log \left\{ \left[\frac{0,6}{P1} \right]^{P1} \left[\frac{1}{1 - P1} \right]^{1 - P1} \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 = & Q1 \log P_{CO} + Q2 \log P_{CO2} + Q3 \log P_{H2O} + Q4 \log P_{H2} \\
& + (1 - Q1 - Q2 - Q3 - Q4) \log P_{CH4} \\
& - \log \{ Q1^{Q1} Q2^{Q2} Q3^{Q3} Q4^{Q4} (1 - \sum Qi)^{1 - \sum Qi} \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S1 \log P_{CO} + S2 \log P_{CO2} + (1 - S1 - S2) \log P_{CH4} \\
= & R1 \log P_{H2O} + (1 - R1) \log P_{H2} - \log \{ R1^{R1} (1 - R1)^{1 - R1} \} \\
& - \log \left\{ \left(\frac{3,4}{S1} \right)^{S1} \left(\frac{3,4}{S2} \right)^{S2} \left(\frac{1,4}{1 - S1 - S2} \right)^{1 - S1 - S2} \right\}
\end{aligned}$$

Finalmente se torna possível formar um sistema linear de equações, do tipo,

$$\begin{aligned}
W1 \log P_{CO} - P1 \log P_{CO2} - (1 - P1) \log P_{H2O} + (1 - W1) \log P_{CH4} \\
= -\log \left\{ \left[\frac{0,4}{W1} \right]^{W1} \left[\frac{1,4}{1 - W1} \right]^{1 - W1} \right\} + \log \left\{ \left[\frac{0,6}{P1} \right]^{P1} \left[\frac{1}{1 - P1} \right]^{1 - P1} \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q1 \log P_{CO} + Q2 \log P_{CO2} + Q3 \log P_{H2O} + Q4 \log P_{H2} \\
+ (1 - Q1 - Q2 - Q3 - Q4) \log P_{CH4} \\
= \log \{ Q1^{Q1} Q2^{Q2} Q3^{Q3} Q4^{Q4} (1 - \sum Qi)^{1 - \sum Qi} \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S1 \log P_{CO} + S2 \log P_{CO2} - R1 \log P_{H2O} - (1 - R1) \log P_{H2} - (1 - S1 - S2) \log P_{CH4} \\
= -\log \{ R1^{R1} (1 - R1)^{1 - R1} \} - \log \left\{ \left(\frac{3,4}{S1} \right)^{S1} \left(\frac{3,4}{S2} \right)^{S2} \left(\frac{1,4}{1 - S1 - S2} \right)^{1 - S1 - S2} \right\}
\end{aligned}$$

$$\log P_{CO} - \log P_{CO2} + \log P_{H2O} - \log P_{H2} = - \log K1$$

$$4 \log P_{CO} - 3 \log P_{CO2} + 2 \log P_{H2O} - \log P_{CH4} = \log K2$$

Este sistema pode ser resumido pela matriz Σ

Incógnita					Independente
Log P _{CO}	Log P _{CO2}	Log P _{H2O}	Log P _{H2}	Log P _{CH4}	
W1	- P1	-(1-P1)		(1-W1)	$-\log \left\{ \left[\frac{0,4}{W1} \right]^{W1} \left[\frac{1,4}{1 - W1} \right]^{1 - W1} \right\} + \log \left\{ \left[\frac{0,6}{P1} \right]^{P1} \left[\frac{1}{1 - P1} \right]^{1 - P1} \right\}$
Q1	Q2	Q3	Q4	(1-Q1-Q2-Q3-Q4)	$\log \{ Q1^{Q1} Q2^{Q2} Q3^{Q3} Q4^{Q4} (1 - \sum Qi)^{1 - \sum Qi} \}$
S1	S2	-R1	-(1-R1)	-(1-S1-S2)	$-\log \{ R1^{R1} (1 - R1)^{1 - R1} \} - \log \left\{ \left(\frac{3,4}{S1} \right)^{S1} \left(\frac{3,4}{S2} \right)^{S2} \left(\frac{1,4}{1 - S1 - S2} \right)^{1 - S1 - S2} \right\}$
1	-1	1	-1		$- \log K1$
4	-3	2		-1	$\log K2$

Os valores dos pesos não são conhecidos. A técnica exige uma solução iterativa, até convergência.

1º passo: são arbitrados valores dos pesos, por exemplo W1 = 0,5 ; P1 = 0,5 ; Q1 = Q2 = Q3 = Q4 = 0,2 ; S1 = S2 = 0,33 ; R1 = 0,5.

2º passo: com estes valores de peso a matriz é resolvida, resultando em valores das variáveis P_{CO} , P_{CO2} , P_{H2O} , P_{H2} , P_{CH4}

3º passo: os pesos são recalculados, desde que, por definição

$$\begin{aligned}
W1 &= \frac{0,40 P_{CO}}{0,40 P_{CO} + 1,4 P_{CH_4}} \\
P1 &= \frac{0,60 P_{CO_2}}{0,60 P_{CO_2} + P_{H_2O}} \\
Q1 &= \frac{P_{CO}}{P_{CO} + P_{CO_2} + \frac{P_{H_2O}}{P_{CO_2}} + P_{H_2} + P_{CH_4}} \\
Q2 &= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2} + \frac{P_{H_2O}}{P_{CO_2}} + P_{H_2} + P_{CH_4}} \\
Q3 &= \frac{P_{H_2O}}{P_{CO} + P_{CO_2} + \frac{P_{H_2O}}{P_{CO_2}} + P_{H_2} + P_{CH_4}} \\
Q4 &= \frac{P_{H_2}}{P_{CO} + P_{CO_2} + \frac{P_{H_2O}}{P_{CO_2}} + P_{H_2} + P_{CH_4}} \\
S1 &= \frac{3,4 P_{CO}}{3,4 P_{CO} + 3,4 P_{CO_2} + 1,4 P_{CH_4}} \\
S2 &= \frac{3,4 P_{CO_2}}{3,4 P_{CO} + 3,4 P_{CO_2} + 1,4 P_{CH_4}} \\
R1 &= \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O} + P_{H_2}}
\end{aligned}$$

Daí então os passos 2 e 3 são repetidos até convergência. Para este exemplo se obtém que $P_{CO} = 0,1985 \text{ atm}$, $P_{CO_2} = 0,01975 \text{ atm}$, $P_{H_2O} = 0,07029 \text{ atm}$, $P_{H_2} = 0,7095 \text{ atm}$, $P_{CH_4} = 0,001947 \text{ atm}$

157: Quantidade considerável de Hidrogênio pode ser absorvida pelo aço durante processamento no estado líquido e parte dela pode ficar retida no aço sólido. A solubilidade do Hidrogênio (que se dissolve na forma atômica) diminui bruscamente com a queda de temperatura. Assuma, para o ferro sólido α , $2 H_{ppm} = H_2(g)$ $\log K = \frac{2836}{T} - 3,256$

Considere um conteúdo de 3 ppm de Hidrogênio e estime a pressão de equilíbrio a 150°C . A constante de equilíbrio da reação indica

$$K = \frac{f_{H_2}}{[ppm H]^2}$$

Onde f_{H_2} simboliza a fugacidade do gás. Para uma combinação favorável de "altas temperaturas e baixas pressões" o comportamento do gás se aproxima do ideal o que permite assumir $f_{H_2} = P_{H_2}$.

Neste caso, assumindo que esta hipótese simplificadora não se aplica, se encontra

$$f_{H_2} = K [ppm H]^2 = 25277,5 \text{ atm}$$

A relação entre fugacidade e pressão pode ser estimada como se segue. Assumindo que o comportamento do Hidrogênio possa ser descrito pela equação de Redlich-Kwong:

$$\left\{ P + \frac{a}{T^{0,5} V (V + b)} \right\} (V - b) = RT$$

$$a = \frac{0,42748 R^2 T_c^{2,5}}{P_c}$$

$$b = \frac{0,0866 R T_c}{P_c}$$

E os valores de constantes críticas para o Hidrogênio $P_c = 1,3 \text{ MPa}$ e $T_c = 33,2 \text{ K}$ se encontra

$$a = \frac{0,42748 R^2 T_c^{2,5}}{P_c} = \frac{0,42748 \times \{0,082 \left(\frac{\text{atm}}{\text{L}} \cdot \text{K}\right)\}^2 \times \{33,2 \text{ (K)}\}^{2,5}}{12,83 \text{ (atm)}} = 1,423$$

$$b = \frac{0,0866 R T_c}{P_c} = \frac{0,0866 \times 0,082 \left(\frac{\text{atm}}{\text{L}} \cdot \text{K}\right) \times 33,2 \text{ (K)}}{12,83 \text{ (atm)}} = 0,01837$$

Inserindo estes valores na equação de estado se tem

$$\left\{ P + \frac{1,423}{423^{0,5} V (V + 0,01837)} \right\} (V - 0,01837) = 0,082 \times 423$$

É possível encontrar, para cada valor de pressão, o valor do Volume Molar e daí o valor do coeficiente de compressibilidade, como indica a tabela:

Tabela: Coeficiente de compressibilidade do Hidrogênio a 423K, estimados a partir da equação de Redlich-Kwong

P(atm)	V(L/mol)	Z=PV/RT	1-Z	f _{H2} (atm)
100	0,363512	1,048008	-0,04801	105,4219
200	0,190304	1,097296	-0,0973	222,2754
300	0,132676	1,147518	-0,14752	351,4904
400	0,103922	1,198432	-0,19843	494,0637
500	0,086706	1,24987	-0,24987	651,0641
1000	0,052423	1,511359	-0,51136	1695,538
2000	0,035405	2,041458	-1,04146	5749,697
3000	0,02975	2,573084	-1,57308	14623,24
4000	0,026921	3,104538	-2,10454	33059,02
5000	0,025222	3,635761	-2,63576	70066,02
6000	0,024088	4,166753	-3,16675	142559,5
7000	0,023276	4,697342	-3,69734	282000,9
8000	0,022667	5,227931	-4,22793	546449,3
9000	0,022192	5,758173	-4,75817	1042341
10000	0,021813	6,288704	-5,2887	1963699

Estes dados se ajustam de acordo com a equação

$$1 - Z = -5,28 \times 10^{-4} P$$

Então a relação fugacidade – pressão se escreve

$$\ln \frac{f}{P} = - \int_0^P \frac{1 - Z}{P} dP = \int_0^P \frac{5,28 \times 10^{-4} P}{P} dP = 5,28 \times 10^{-4} P$$

O que permite estimar

$$\ln \frac{25277}{P} = 5,28 \times 10^{-4} P$$

$$P = 3660 \text{ atm}$$

Anexos

Coefficiente Raoultiano de atividade do soluto i, em diluição infinita no Ferro
 ΔG° da reação de dissolução $i(g,l,s) = i(\%)$
 (Adaptado de SteelMaking Data Sourcebook , 1988)

	E. F. do ferro	γ_i°	Temp. (K)	ΔG° $i(g,l,s) = i(\%)$ (J/mol)	Faixa temperatura (K)
Ag(l)	L	200	1873	82400 – 43,76T	
Al(l)	L	0,049	1873	-71100 – 19,4T	(fusão-1873)
Al(l)	δ	0,027	1673	-71900 – 19,3T	(1673-fusão)
B(s)	L	0,022	1873	-65300 – 21,55T	
C(s)	L	0,538	1873	17230 – 39,87T	(1773-2073)
C(s)	γ	7,49	1273	72180 +52,05T log T -227,03T	(1173-1673)
C(s)	α	313	1073	83720 -55,76T	(923-1073)
Ca(l)	L	2270	1880		
Ce(l)	L	0,322	1873	-16700 – 46,44T	
Co (l)	L	0,55	1873		
Cr(l)	L	1,0	1873	-37,70T	
Cr(s)	L	1,14	1873	19200 –46,86T	
Cu(l)	L	8,58	1873	33500 –39,37T	
$\frac{1}{2}H_2(g)$	L		1873	36460+30,46T	
$\frac{1}{2}H_2(g)$	δ		1773	28650 +45,35T	
$\frac{1}{2}H_2(g)$	γ		1273	22630 +45,35T	
$\frac{1}{2}H_2(g)$	α		1073	28650 +45,35T	
La(l)	L	9,3	1873	125900 – 94,6T	
Mn(l)	L	1,44	1843		
Mo(l)	L	1,0	1823		
Mo(s)	L	2,2	1823		
$\frac{1}{2}N_2(g)$	L		1873	9916 + 20,17T	
$\frac{1}{2}N_2(g)$	δ		1773	29090 + 19,91T	
$\frac{1}{2}N_2(g)$	γ		1273	-8620 + 37,42T	
$\frac{1}{2}N_2(g)$	α		1073	29090 + 19,91T	
Nb(l)	L	0,2	1873		
Nb(s)	L	1,4	1873	23000 - 52,3T	
Ni(l)	L	0,66	1873	-20900+31,1T	
$\frac{1}{2}O_2(g)$	L		1873	-117110 - 3,39T	
$\frac{1}{2}P_2(g)$	L		1873	-157700 + 5,4T	
Pb(l)	L	837	1873		
$\frac{1}{2}S_2(g)$	L		1873	-125100 + 18,5T	
Si(l)	L	0,0013	1873	-131500 - 17,24T	
Sn(l)	L	2,58	1873		

Ta(l)	L	0,04	1873	
Ti(l)	L	0,004	1873	
Ti(s)	L	0,009	1873	
U(l)	L	0,027	1873	-56100 - 50,3T
V(l)	L	0,08	1873	-42300 - 36,0T
V(s)	L	0,1	1873	-20700 - 45,6T
W(l)	L	1	1873	-48,1T
W(s)	L	7,6	1873	
Zr(l)	L	0,037	1873	-51000 - 42,38T
Zr(s)	L	0,043	1873	-34700 - 50,00T

Valores de ΔG° de reações químicas (adaptado de KUBASCHEWSKI et al, 1983)

Reação	$\Delta G^\circ = A + BT \log T + CT \text{ Joules}$			\pm kJ	Faixa temperatura (K)
	A	B	C		
2 Ag2S (s α) = 4 Ag(s) + S2(g)	187533		-92,51	4	298-452
2 Ag2S (s β) = 4 Ag(s) + S2(g)	175728		-69,15	4	452-1115
2 Ag2S(l) = 4 Ag(l) + S2(g)	216835		-101,85	6	1234-1500
2 Al(s) + Cl2(g) = 2 AlCl(g)	-89413	49,19	-320,23	13	298-933
2 Al(l) + Cl2(g) = 2 AlCl(g)	-108250	49,39	-300,97	13	933-2000
Al (s) + 1 ½ Cl2(g) = AlCl3(g)	-578338	10,38	19,88	21	453-933
Al(l) + 1 ½ Cl2(g) = AlCl3(g)	-587714	10,47	29,51	33	>933
2 Al(s) + 3 Cl2(g) = Al2Cl6(g)	-1274386	20,72	17,71	38	453-933
Al2O3(s) = 2 Al(s) + 1 ½ O2(g)	1677791	16,66	-366,86	13	298-923
Al2O3(s) = 2 Al(l) + 1 ½ O2(g)	1698511	15,70	-386,03	17	923-1800
2 AlN(s) = 2 Al(s) + N2(g)	644644		-186,28	67	298-923
Al4C3(s) = 4 Al(s) + 3 C(s)	215998		-41,86	8	298-932
Al4C3(s) = 4 Al(l) + 3 C(s)	266648		-96,28	8	932-2000
Al2Se3(l) + 4 Al(l) = 3 Al2Se(g)	704504		-406,46	21	1300-1500
2 BaO(s) = 2 Ba(s) + O2(g)	1136918		-194,23	33	298-983
2 BaO(s) = 2 Ba(l) + O2(g)	1163708		-222,70	42	983-1600
BaO(s) + SiO2(s) = BaSiO3(s)	-112185		0,42	13	298-1600
Ba3N2(s) = 3 Ba(s) + N2(g)	364182		-240,28	38	298-1000
BeF2(s) = Be(s) + F2(g)	1018035	64,46	-342,83	21	298-818
BeF2(l) = Be(s) + F2(g)	993254	82,17	-364,18	21	818-1455
BeF2(g) = Be(l) + F2(l)	745108	23,65	-8,37	21	> 1557
BeF2(g) + Be(s) = 2 BeF(g)	383019		-185,44		1425-1675
BeCl2(g) + Be(l) = 2 BeCl(l)	372973		-164,93	21	1573-1723
2BeO (s) = 2 Be(s) + O2(g)	1200963	13,90	-234,83	42	298-1557
2 BeO(s) = 2 Be(l) + O2(g)	1221893	13,90	-248,31	54	1557-2000
Be3N2(s) = 3 Be(s) + N2(g)	563854		-169,95	50	298-1000
2/3 BiCl3(s) = 2/3 Bi(s) + Cl2(g)	261206	50,44	-278,79	13	298-503
2/3 BiCl3(l) = 2/3Bi(l) + Cl2(g)	266104	73,26	-349,11	17	544-714
2/3 BiCl3(g) = 2/3Bi(l) + Cl2(g)	189751	-16,58	14,32	21	714-1500
BiCl3(g) + 2Bi(l) = 3BiCl(g)	301392		-226,04	21	873-973
BiBr3(g) + 2Bi(l) = 3BiBr(g)	279206		-226,04	21	870-980
Bi2S3(s) + 3H2(g) = 2Bi(s) + 3H2S(g)	102557	116,08	-480,13	13	298-544
Bi2O3(s) = 2Bi(l) + 1 ½ O2(g)	577208		-265,52	4	773-1093
C(s) + 2H2(g) = CH4(g)	-69153	51,28	-65,39	4	298-1200
C(s) + 2F2(g) = CF4(g)	-920920		150,70	21	298-1500
C(s) + 2Cl2(g) = CCl4(g)	-109883	-21,60	206,45	4	350-800
C(s) + ½ O2(g) = CO(g)	-111766		-87,70	4	298- 2500
C(s) + O2(g) = CO2(g)	-394321		-0,84	4	298- 2000
C(s) + ½ S2(g) = CS(g)	246974		-95,23	29	1873-2073
C(s) + S2(g) = CS2(g)	-12977		-7,24	4	298-1600
2CO(g) + S2(g) = 2COS(g)	-191384		156,56	13	298-1500
Grafite = Diamante	1298		4,73	1	298-1500
CaF2(s α) = Ca(s) + F2(g)	1227754	32,23	-269,58	21	298-1123
CaF2(s α) = Ca(l) + F2(g)	1245754	70,74	-411,69	25	1123-1424
CaF2(s β) = Ca(l) + F2(g)	1193010		-146,51	29	144-'i756

$\text{CaCl}_2(\text{s}) = \text{Ca}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	794921		-142,32	13	298-1055
$\text{CaCl}_2(\text{l}) = \text{Ca}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	817944	102,31	-471,34	21	1120-1900
$2\text{CaO}(\text{s}) = 2\text{Ca}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	1266893		-198,08	13	298-1124
$2\text{CaO}(\text{s}) = 2\text{Ca}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$	1285521		-214,66	13	1124-1760
$2\text{CaO}(\text{s}) = 2\text{Ca}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	1591517		-390,30	21	1760- 2500
$2\text{CaS}(\text{s}) = 2\text{Ca}(\text{s } \alpha) + \text{S}_2(\text{g})$	1083630		-190,97	8	298-673
$2\text{CaS}(\text{s}) = 2\text{Ca}(\text{s } \beta) + \text{S}_2(\text{g})$	1084593		-192,22	8	673-1124
$2\text{CaS}(\text{s}) = 2\text{Ca}(\text{l}) + \text{S}_2(\text{g})$	1103262		-208,80	13	1124-1760
$2\text{CaS}(\text{s}) = 2\text{Ca}(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$	1409468		-382,77	21	1760-2000
$\text{Ca}_3\text{N}_2(\text{s}) = 3\text{Ca}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g})$	439530		-209,30	46	298-1100
$\text{Ca}(\text{s } \alpha) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{CaC}_2(\text{s})$	-56930		-24,70	13	298- 720
$\text{Ca}(\text{s } \beta) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{CaC}_2(\text{s})$	-48641		-35,16	13	720-1123
$\text{Ca}(\text{l}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{CaC}_2(\text{s})$	-57348		-28,46	13	1123-1963
$\text{Ca}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{CaC}_2(\text{s})$	-214365		51,49	21	1963-2200
$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	168487		-144,00	4	449-1150
$\text{Ca}(\text{s}) + \text{Si}(\text{s}) = \text{CaSi}(\text{s})$	-150696		-2,09	17	298-1123
$\text{Ca}(\text{l}) + \text{Si}(\text{s}) = \text{CaSi}(\text{l})$	-107790		-27,54	21	1520-1717
$2\text{Ca}(\text{l}) + \text{Si}(\text{s}) = \text{Ca}_2\text{Si}(\text{l})$	-178324		-19,46	21	1200-1717
$\text{CaO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{CaSiO}_3(\text{s } \alpha)$	-89162		0,50	4	298-1483
$\text{CaO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{CaSiO}_3(\text{s } \beta)$	-83301		-3,43	8	1483-1813
$2\text{CaO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$	-126417		-5,02	10	298-1700
$2\text{CdO}(\text{s}) = 2\text{Cd}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	730457		-418,18		1242-1379
$\text{CeCl}_3(\text{s}) = \text{Ce}(\text{s}) + 1 \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$	1068267	77,02	-480,97	17	298-900
$\text{CeO}_2(\text{s}) = \text{Ce}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	1092127	20,93	-273,14	13	298-1000
$2\text{CeS}(\text{s}) = 2\text{Ce}(\text{s}) + \text{S}_2(\text{g})$	1117662		-167,44	42	298- 2200
$2\text{CeN}(\text{s}) = 2\text{Ce}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g})$	653016		-240,70	71	298-1000
$\text{CeC}(\text{s}) = \text{Ce}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	116789		-34,33		815-940
$2\text{CoCl}_3(\text{g}) = 2\text{CoCl}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	141487		-151,95	8	900-1100
$\text{CoCl}_2(\text{s}) = \text{Co}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	329438	28,88	-226,55	13	298-1000
$\text{CoCl}_2(\text{l}) = \text{Co}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	302229	38,51	-228,22	17	1000-1323
$\text{CoCl}_2(\text{g}) = \text{Co}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	132696	-57,77	200,09	17	1323-1786
$\text{CoF}_2(\text{s}) = \text{Co}(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g})$	661388		-141,07	25	298-1450
$2\text{CoO}(\text{s}) = 2\text{Co}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	467995		-141,49	8	298-1400
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s}) = 3\text{CoO}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	183347		-148,18	13	298-1300
$1/4 \text{Co}_9\text{S}_8(\text{s}) = 9/4 \text{Co}(\text{s}) + \text{S}_2(\text{g})$	331699		-166,64	8	298-1048
$1/2 \text{Co}_9\text{S}_8(\text{s}) + \text{S}_2(\text{g}) = 3/2 \text{Co}_3\text{S}_4(\text{s})$	-216165		142,45	13	600- 750
$3\text{CoS}_2(\text{s}) = \text{Co}_3\text{S}_4(\text{s}) + \text{S}_2(\text{g})$	209970		-211,02	13	600-900
$\text{Co}_2\text{C}(\text{s}) = 2\text{Co}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	-16535		8,71	21	298-1200
$\text{CrCl}_2(\text{s}) = \text{Cr}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	393065	36,42	-230,23	13	298- 1088
$\text{CrCl}_2 = \text{Cr}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	363763	34,99	-198,84	13	1088-1577
$\text{CrCl}_2(\text{g}) = \text{Cr}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	115952	-26,20	154,88	21	1577-2100
$2/3 \text{CrCl}_3(\text{s}) = 2/3 \text{Cr}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	365856	31,06	-244,46	21	298-1200
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Cr}(\text{s}) + 1 \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	1120802		-259,95	8	298-2100
$2\text{Cr}_2\text{N}(\text{s}) = 4\text{Cr}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g})$	217253	48,14	-276,28	21	298-1400
$4\text{CrN}(\text{s}) = 2\text{Cr}_2\text{N}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g})$	267904	48,14	-348,28	21	298-1400
$1/6 \text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{s}) = 23/6 \text{Cr}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	68567		6,45	13	298-1673
$23/27 \text{Cr}_7\text{C}_3(\text{s}) = 7/27\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	42069		11,93	13	298-1673
$7/5 \text{Cr}_3\text{C}_2(\text{s}) = 3/5\text{Cr}_7\text{C}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	13395		0,84	13	298-1673
$\text{CuCl}(\text{g}) + 1/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$	-182761	-17,46	133,16	8	298-1300
$\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) = 3\text{Cu}(\text{s}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$	-18837		-39,35	8	1300

Cu ₂ O(s) = 2Cu(s) + ½ O ₂ (g)	169533	16,41	-123,49	4	298-1356
<i>ou</i>	166603		-70,66		-
Cu ₂ O(s) = 2'Cu'(l) + 1/2 O ₂ (g)	195486	16,41	-142,74	6	1356- 1503
2CuO(s) = Cu ₂ O(s) + 1/2 O ₂ (g)	146301	25,53	-185,44	2	298-1300
Cu ₂ S(s α) = 2Cu(s) + 1/2 S ₂ (g)	149252	18,17	-114,32	4	298-376
Cu ₂ S(s α) = Cu ₂ S(s β)	-2051	-36,13	98,50	4	-
Cu ₂ S(s γ) = 2Cu(s) + 1/2 S ₂ (g)	142952	26,04	-120,31	4	623-1360
FeCl ₂ (s) = Fe(s α) + Cl ₂ (g)	346475	29,22	-212,82	4	298-950
FeCl ₂ (l) = Fe(s) + Cl ₂ (g)	286532		-63,71	4	950-1300
FeCl ₂ (g) = Fe(s γ) + Cl ₂ (g)	105697	-96,28	375,27	17	1300-1812
2FeCl ₃ (s) = 2FeCl ₂ (s) + Cl ₂ (g)	108417		-162,00	4	400-500
2 FeCl ₃ (g) = Fe ₂ Cl ₆ (g)	-136254		132,49	4	778-978
FeF ₂ (s) = Fe(s) + F ₂ (g)	699062		-133,11	25	298-1350
2 FeBr ₃ (g) = 2 FeBr ₂ (g) + Br ₂ (g)	186696		-141,07	8	750
FeI ₂ (s) = Fe(s) + I ₂ (g)	191593	28,88	-214,32	21	298-867
FeI ₂ (l) = Fe(s) + I ₂ (g)	169952	48,14	-245,30	25	867-1208
2FeI ₃ (g) = 2FeI ₂ (g) + I ₂ (g)	133952		-133,95	8	700-1000
<u>FeO(s)</u> = Fe(s) + 1/2 O ₂ (g)	265016		-65,39	13	298-1642
<u>FeO(l)</u> = Fe(l) + 1/2 O ₂ (g)	232825		-45,33	13	1808-2000
Fe ₃ O ₄ (s) = 3 <u>FeO(s)</u> + 1/2 O ₂ (g)	312359		-125,16	13	298-1642
3Fe ₂ O ₃ (s) = 2Fe ₃ O ₄ (s) + 1/2 O ₂ (g)	249569		-140,73	33	298-1460
Fe(s) + 2 H ₂ O(g) = Fe(OH ₂)(g) + H ₂ (g)	178742		-30,60	8	1573-1733
2FeS(s α) = 2Fe(s α) + S ₂ (g)	311104		-130,52	4	298-412
2FeS(s β) = 2Fe(s α) + S ₂ (g)	300639		-105,15	4	412-1179
2FeS(s β) = 2Fe(s γ) + S ₂ (g)	301978		-106,66	8	1179-1261
<u>2FeS₂(s) = 2FeS(s) + S₂(g)</u>	362926		-376,74	13	600-1100
Fe ₄ N(s) = 4Fe(s) + 1/2 N ₂ (g)	837	-48,64	104,02		298-950
Fe ₃ P(s) = 3Fe(s) + 1/2 P ₂ (g)	213486		-47,30	33	298-1439
3FeCO ₃ (s) = Fe ₃ O ₄ (s) + 2 CO ₂ (g) + CO(g)	205976		493,70	59	298-700
2Fe(s) + O ₂ (g) + SiO ₂ (s) = Fe ₂ SiO ₄ (s)	-566366		144,00	13	298-1478
2Fe(s) + O ₂ (g) + 2TiO ₂ (s) = 2FeTiO ₃ (s)	-540915		108,25	8	1173-1400
2Fe(s) + O ₂ (g) + 2Cr ₂ O ₃ (s) = 2FeCr ₂ O ₄ (s)	-550878		101,30	13	1173-1700
2Fe(s) + O ₂ (g) + 2Al ₂ O ₃ (s) = 2FeAl ₂ O ₄ (s)	-627900		174,97	33	1100-1400
Ga ₂ O ₃ (s) = 2Ga(l) + 11/2 O ₂ (g)	1085597		-326,97	4	820-1073
2GeI ₂ (s) = .Ge(s) + (GeI ₄)	136045	77,02	-396,00	13	298-643
GeO(g) = ½ Ge(s) + 1/2GeO ₂ (s)	-228556	-28,88	259,53	17	298-860
GeO ₂ (s) = Ge(s) + O ₂	574863		-187,78	4	600-1173
2 HF(g) = H ₂ (g) + F ₂ (g)	545017		7,95		298-2500
1/2 H ₂ (g) + 1/2 Cl ₂ (g) = HCl(g)	-91129	4,14	-21,85	3	298-2100
H ₂ (g) + 1/2O ₂ (g) = H ₂ O(g)	-239649	18,75	-9,25	1	298-2500
	-246555		54,84	4	298-2500
H ₂ (g) + S(s) = H ₂ S(g)	-13898	49,06	-186,49	3	298-392
2H ₂ (g) + S ₂ (g) = 2 H ₂ S(g)	-168319	30,35	-5,07	3	298-1750
	-180668		98,83	4	298-1800
1/2 N ₂ (g) + 1 1/2 H ₂ (g) = NH ₃ (g)	-43534	29,72	15,86	2	298-1000
	-50441		111,77	8	298-1000
ln ₂ O ₃ (s) + 3(H ₂) = 2ln(l) + 3H ₂ O(g)	188203	14,02	-207,75	13	430-1123
ln ₂ O ₃ (s) = 2ln(l) + 11/2 O ₂ (g)	902292		-304,03	4	800-1123

$\text{InS(s)} + (\text{H}_2) = \text{In(l)} + \text{H}_2\text{S(g)}$	175393	11,51	-173,30	13	298-1000
$\text{IrO}_2(\text{s}) = \text{Ir(s)} + \text{O}_2(\text{g})$	218509	52,95	-323,37	17	298-1366
$\text{Ir(s)} + 11/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{IrO}_3(\text{g})$	17372		45,21		1473-1673
$2/3\text{Ir}_2\text{S}_3(\text{s}) = 4/3 \text{Ir (s)} + \text{S}_2(\text{g})$	269997		-186,95	21	1000-1600
$\text{KCl(s)} = \text{K(l)} + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g})$	439111		-100,46	4	298-1043
$\text{KCl(l)} = \text{K(g)} + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g})$	488088		-147,35	6	1043-1680
$\text{KCl(g)} = \text{K(g)} + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g})$	276276	-67,39	196,07	8	1680-2300
$\text{K}_2\text{O(s)} = 2\text{K(s)} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	362508	19,26	-186,70	13	298-
$\text{La}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{La(s)} + 3/2\text{O}_2(\text{g})$	1871979	38,51	-405,62	17	298-1000
$\text{LaN(s)} = \text{La(s)} + 1/2 \text{N}_2(\text{g})$	301811		-104,65	38	298-1000
$2\text{LiOH(s)} = \text{Li}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$	146259		-108,75	13	648-795
$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{l}) = \text{Li}_2\text{O(l)} + \text{CO}_2(\text{g})$	326299		-288,83		Fusão-1125
$\text{MgF}_2(\text{s}) = \text{Mg(s)} + \text{F}_2(\text{g})$	1118499		-168,28	13	298-923
$\text{MgF}_2(\text{s}) = \text{Mg(l)} + (\text{F}_2)$	1127290		-177,91	13	923-1276
$\text{MgCl}_2(\text{s}) = \text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g})$	646486	41,36	-285,40	4	298-923
$\text{MgCl}_2(\text{l}) = \text{Mg(l)} + \text{Cl}_2(\text{g})$	618900	56,85	-304,62	6	987-1376
$\text{MgCl}_2(\text{l}) = \text{Mg(g)} + \text{Cl}_2(\text{g})$	770643	86,69	-508,68	6	1380-1691
$(\text{MgCl}_2(\text{g}) = \text{Mg(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}))$	563017	-9,59	-75,10	21	1691-2000
$\text{MgO(s)} = \text{Mg(s)} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	604249	12,35	-142,11	6	298-923
$\text{MgO(s)} = \text{Mg(l)} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	608435	1,00	-112,81	6	923-1380
$\text{MgO(s)} = \text{Mg(g)} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	760178	30,85	-316,88	13	1380-2500
$\text{Mg(OH}_2(\text{s})) = \text{MgO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$	46046		-100,46		653-923
$\text{MgS(s)} = \text{Mg(s)} + 1/2 \text{S}_2(\text{g})$	417135		-95,44	21	298-923
$\text{MgS(s)} = \text{Mg(l)} + 1/2 \text{S}_2(\text{g})$	426135		-107,37	21	923-1380
$\text{MgS(s)} = \text{Mg(g)} + 1/2 \text{S}_2(\text{g})$	562389		-204,07	21	1380- 2000
$\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s } \alpha) = 3\text{Mg(s)} + \text{N}_2(\text{g})$	458786		-198,46	13	298-823
$\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s } \beta) = 3\text{Mg(l)} + \text{N}_2(\text{g})$	485450		-227,30	13	923-1061
$\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s } \gamma) = 3\text{Mg(l)} + \text{N}_2(\text{g})$	484530		-226,42	13	1061-1300
$\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{MgO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$	117627		-169,95	17	298-1000
$\text{MgO(s)} + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{MgSiO}_3(\text{s})$	-37255		4,60	4	298-1600
$2\text{MgO(s)} + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})$	-63292		0,00	8	298-1700
$\text{MnCl}_2(\text{s}) = \text{Mn(s } \alpha) + \text{Cl}_2(\text{g})$	486832	35,04	-234,42	4	298-923
$\text{MnCl}_2(\text{l}) = \text{Mn(s } \beta) + \text{Cl}_2(\text{g})$	451962	38,13	-205,74	4	993-1373
$\text{MnCl}_2(\text{l}) = \text{Mn(s } \delta) + \text{Cl}_2(\text{g})$	443423	17,04	-133,28	6	1400-1504
$\text{MnCl}_2(\text{g}) = \text{Mn(l)} + \text{Cl}_2(\text{g})$	223742	-68,65	285,49	8	1517-
$\text{MnO(s)} = \text{Mn(s)} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	384903		-72,84	13	298-1500
$\text{MnO(s)} = \text{Mn(l)} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	399344		-82,46	13	1500-2050
$\text{MnS(s)} = \text{Mn(s } \alpha) + 1/2 \text{S}_2(\text{g})$	267904		-64,13	6	298-1000
$\text{MnS(s)} = \text{Mn(s } \beta) + 1/2 \text{S}_2(\text{g})$	270164		-66,39	6	1000-1374
$\text{MnS(s)} = \text{Mn(s } \delta) + 1/2 \text{S}_2(\text{g})$	274225		-69,32	6	1410-1517
$\text{MnS(s)} = \text{Mn(l)} + 1/2 \text{S}_2(\text{g})$	288876		-78,95	8	1517-1803
$\text{MnS(l)} = \text{Mn(l)} + 1/2 \text{S}_2(\text{g})$	262755		-64,46	8	1803-2000
$'\text{Mn}_3\text{C}'(\text{s}) = 3\text{Mn(s)} + \text{C(s)}$	13939		1,09	13	298-1010
$\text{MnSiO}_3(\text{s}) = \text{MnO(s)} + \text{SiO}_2(\text{s})$	24781		-12,56	17	298-1600
$\text{MoI}_2(\text{g}) = \text{Mo(s)} + 2(\text{l})$	104650		39,77	8	1050-1500
$\text{MoO}_2(\text{s}) = \text{Mo(s)} + \text{O}_2(\text{g})$	588133	19,26	-237,76	25	298-1300
$\text{MoO}_3(\text{s}) = \text{MoO}_2(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	161998		-81,63	13	298-1300
$2\text{Mo}_2\text{N(s)} = 4\text{Mo(s)} + \text{N}_2(\text{g})$	143998	38,51	-242,37	33	298-1300
$2/3 \text{Mo}_2\text{S}_3(\text{g}) = 4/3\text{Mo(s)} + \text{S}_2(\text{g})$	358740		-152,41	8	1123-1473

$\text{NaF(s)} = \text{Na(l)} + \frac{1}{2} \text{F}_2\text{(g)}$	573482		-104,23	13	271-1156
$\text{NaCl(s)} = \text{Na(l)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2\text{(g)}$	414414		-98,79	6	298-1073
$\text{NaCl(l)} = \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2\text{(g)}$	478460		-149,86	8	1183-1738
$\text{Na}_2\text{S(s)} = 2\text{Na(l)} + \frac{1}{2} \text{S}_2\text{(g)}$	440577		-131,65	21	371-1187
$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{(s)} = \text{Na}_2\text{O(s)} + \text{SiO}_2\text{(s)}$	232532		5,86	33	298-1361
	180333		44,16	42	1361-1600
$2\text{NbCl}_4\text{(s)} = \text{NbCl}_3\text{(s)} + \text{NbCl}_5\text{(g)}$	118464		-196,74	4	475-590
$2\text{NbO(s)} = 2\text{Nb'(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$	831758	48,14	-322,32	17	298-
$2\text{NbO}_2\text{(s)} = 2\text{NbO(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$	774829	48,14	-332,79	17	298-
$2\text{Nb}_2\text{O}_5\text{(s)} = 4\text{NbO}_2\text{(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$	626644	48,14	-288,42	21	298-
$\text{NbC(s)} = \text{Nb(s)} + \text{C(s)}$	130185		-1,67	0	1180-1370
$\text{NdCl}_3\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{NdOCl(s)} + \text{HCl(g)}$	87529		-126,88	13	785
$\text{NiCl}_2\text{(s)} + \text{H}_2 = \text{Ni(s)} + 2\text{HCl(g)}$	121708	25,74	-245,01	3	298-1260
$\text{NiO(s)} = \text{Ni(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$	234458		-85,27	8	298-1725
$\text{NiO(s)} = \text{Ni(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$	262253		-108,75	13	1725-2200
$\text{Ni}_3\text{C(s)} = 3\text{Ni(s)} + \text{C(s)}$	-33948		7,12	13	298-1000
$\text{Ni}_3\text{S}_2\text{(s)} = 3\text{Ni(s)} + \text{S}_2$	331699		-163,30	8	650-800
$2\text{NiS(s)} = 2\text{Ni(s)} + \text{S}_2$	292853		-144,04	13	670-850
$\text{P}_4\text{(g)} = 2 \text{P}_2\text{(g)}$	225458	18,21	-209,51	13	298-1200
$\text{PCl}_5\text{(g)} = \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$	95650	18,29	-235,34	17	298-1000
$\text{PbCl}_2\text{(s)} = \text{Pb(l)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$	355810		-143,58	8	298-771
$\text{PbCl}_2\text{(l)} = \text{Pb(l)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$	349950	59,11	-306,83	13	771-1224
$\text{PbCl}_2\text{(g)} = \text{Pb(l)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$	158231	-68,23	242,45	13	1224-1500
$2\text{PbO(s)} = 2\text{Pb(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$	442460	28,88	-288,25	17	298-600
$2\text{PbO(s)} = 2\text{Pb(l)} + \text{O}_2\text{(g)}$	449995		-220,18	17	600-760
$2\text{PbO(s)} = 2\text{Pb(l)} + \text{O}_2\text{(g)}$	446228		-215,16	17	760-1150
$2\text{PbS(s)} = 2\text{Pb(s)} + \text{S}_2$	304364		-143,04	13	298-600
$2\text{PbS(s)} = 2\text{Pb(l)} + \text{S}_2$	314620		-160,11	13	600-1380
$\text{PbSe(s)} = \text{Pb(s)} + \text{Se(l)}$	106073		-15,91	8	473-573
$\text{PdCl}_2\text{(s)} = \text{Pd(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$					
$\text{PdCl}_2\text{(l)} = \text{Pd(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$					
$\text{PdO(s)} = \text{Pd(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$	93766	24,07	-154,46	8	298-1133
$\text{PrCl}_3\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{PrOCl(s)} + 2\text{HCl(g)}$	90125		-125,87	13	785
$\text{PtO}_2\text{(g)} = \text{Pt(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$	-164384		3,89	8	1373-1823
$2\text{PtS(s)} = 2\text{Pt(s)} + \text{S}_2\text{(g)}$	276695		-182,51	21	1000-1700
$2\text{PtS}_2\text{(s)} = 2\text{PtS(s)} + \text{S}_2\text{(g)}$	183138		-183,35	21	700-1100
$\text{ReS}_2\text{(s)} = \text{Re(s)} + \text{S}_2\text{(g)}$	268741	38,51	-287,16	21	298-1500
$\text{RhO}_2\text{(s)} = \text{Rh(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$	-188956		20,68	4	1473-1773
$\text{RuCl}_4\text{(g)} = \text{Ru(s)} + 2 \text{Cl}_2\text{(g)}$	90627	-20,22	-35,16	8	298-1400
$\text{RuCl}_3\text{(s)} = \text{Ru(s)} + 1 \frac{1}{2} \text{Cl}_2\text{(g)}$	258695	43,33	-362,09		

$\text{RuO}_2(\text{s}) = \text{Ru}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	308090	28,88	-261,21		298-1850
$\text{S}_2(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{S}_4(\text{g})$	-59441		66,72	10	298-1300
$\text{S}_2(\text{g}) = \frac{1}{3} \text{S}_6(\text{g})$	-88911		96,70	4	298-1300
$\text{S}_2(\text{g}) = \frac{1}{4} \text{S}_8(\text{g})$	-96445		105,91	8	298-1300
$\text{S}_2(\text{g}) = 2 \text{S}(\text{g})$	323369		-124,32	42	298-2000
$2 \text{SO}(\text{g}) = \text{S}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	128929		11,72	29	298-2000
$\text{S}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_2(\text{g})$	-725183		144,92	4	298-2000
$\text{S}_2(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$	-914390		323,75	13	318-1800
$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Sb}(\text{s}) + 1 \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	687927		-241,20	4	773-900
$\text{SiCl}_4(\text{g}) = \text{Si}(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g})$	651342	15,24	-183,77	13	298-1000
$\text{Si}(\text{s}) + \text{SiCl}_4(\text{g}) = 2 \text{SiCl}_2(\text{g})$	347438	50,23	-374,23	13	298-1800
$\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Si}(\text{s}) = 2 \text{SiO}(\text{g})$	709946	54,00	-520,32	13	298-1700
$\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	902502		-173,72	13	700-1700
$\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Si}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$	953152		-203,86	13	1700- 2000
$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) = 3\text{Si}(\text{s}) + 2 \text{N}_2(\text{g})$	740922	24,11	-403,11	25	298-1686
$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) = 3\text{Si}(\text{l}) + 2 \text{N}_2(\text{g})$	874874		-405,20	4	1686-1973
$\text{SiC}(\text{s}) = \text{Si}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	58604	5,44	-23,78	10	298-1686
$\text{SiO}(\text{s}) = \text{Si}(\text{l}) + \text{C}(\text{s})$	113441	11,43	-75,77	8	1686-2000
$\text{SiS}(\text{g}) = \text{Si}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g})$	53330		-80,29	8	863-1680
$\text{SnCl}_2(\text{l}) = \text{Sn}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	333206		-118,46	17	520-925
$\text{SnCl}_4(\text{g}) = \text{Sn}(\text{l}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$	512785		-150,70	10	500-1200
$\text{SnO}_2(\text{s}) = \text{Sn}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$	586793		-215,66	4	770-980
$\text{TaCl}_5(\text{g}) = \text{TaCl}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$	140650		-131,02		-
$2\text{TaCl}_4(\text{s}) = \text{TaCl}_3(\text{s}) + \text{TaCl}_5(\text{g})$	113022		-202,18		-
$3\text{TaCl}_3(\text{s}) = 2 \text{TaCl}_4(\text{g}) + \text{TaCl}_5(\text{g})$	139812		-135,21		-
$\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{s}) + 3\text{TaCl}_5(\text{g}) = 5\text{TaOCl}_3(\text{g})$	414414		-397,67		854-1026
$\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{s}) = 2\text{Ta}(\text{s}) + 2 \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	2055326	86,65	-704,92	21	298-2000
$2\text{Ta}_2\text{N}(\text{s}) = 2\text{Ta}(\text{s}) + \text{N}_2$	493111	57,77	-333,62	29	298-2240
$\text{TaC}(\text{s}) = \text{Ta}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	146091		-2,09	0	1250-1400
$\text{TeO}_2(\text{s}) = \text{Te}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$	314452		-172,38	4	773-973
$\text{ThO}_2(\text{s}) = \text{Th}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	1228172	6,74	-199,67	21	298-1800
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2(\text{s}) = \text{Th}(\text{s}) + \text{S}_2(\text{g}) + 4\text{O}_2(\text{g})$	2700598	138,98	-1385,78		-
$\text{Th}_3\text{N}_4(\text{s}) = 3\text{Th}(\text{s}) + 2 \text{N}_2(\text{g})$	1299334		-375,48	84	298- 2000
$\text{ThC}_2 = \text{Th}(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s})$	188370		-10,88	42	298-2300
$2\text{TiCl}_3(\text{s}) = \text{TiCl}_2(\text{s}) + \text{TiCl}_4(\text{g})$	169533	77,02	-403,53	17	298-1000
$\text{TiCl}_4(\text{g}) = \text{Ti}(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g})$	756410	7,53	-145,04	13	298-1700
$2\text{TiI}_2(\text{s}) = \text{Ti}(\text{s}) + \text{TiI}_4(\text{g})$	211812	57,77	-320,23	33	298-1000
$\text{TiO}'(\text{s}) = \text{Ti}'(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	511948		-89,16	17	600- 2000
$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{TiO}'(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	477832		-79,74	17	298-2000
$2\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s}) = 3\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	370461		-82,46	13	700- 2000
$3\text{TiO}_2'(\text{s}) = \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	305578		-96,28	13	298- 2123
$2\text{TiN}'(\text{s}) = 2\text{Ti}(\text{s } \alpha) + \text{N}_2(\text{g})$	671853		-185,86	17	298-1155
$2\text{TiN}'(\text{s}) = 2\text{Ti}(\text{s } \beta) + \text{N}_2(\text{g})$	676876		-190,63	17	1155-1500
$\text{TiC}'(\text{s}) = \text{Ti}'(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	183138		-10,09	13	298-1155
$\text{Ti C}'(\text{s}) = \text{Ti}'(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$	186696		-13,23	13	1155-2000

$UF_4(s) = U(s) + 2 F_2(g)$	1877421		-282,14		298-1309
$UF_4(l) = U(s) + 2 F_2(g)$	1812957		-232,74		1309-1405
$UF_4(l) = U(l) + 2 F_2(g)$					1405-1730
$UF_6(s) = UF_4(s) + F_2(g)$	305578		-127,25		298-337
$UF_6(g) = UF_4(s) + F_2(g)$	260788		11,72		298-1309
$UF_6(g) = UF_4(l) + F_2(g)$	313531		-29,72		1309-1730
$UCl_4(s) = U(s) + 2 Cl_2(g)$	1059477	59,86	-472,18		298-861
$UCl_4(l) = U(s) + 2 Cl_2(g)$	990826		-217,67		861-1060
$UCl_6(g) = UCl_4(s) + Cl_2(g)$	-10884		6,28		450-900
$UBr_4(s) = U(s) + 2(Br_2)$	883246		-296,79		298- 792
$UBr_4(l) = U(s) + 2 Br_2(g)$	812084		-205,95		792-1050
$UO_2(s) = U(s) + O_2(g)$	1079988		-167,44		298-1405
$UO_2(s) = U(l) + O_2(g)$	1128964	64,46	-406,04		1405-2000
$2U_4O_9(g) = 8UO_2(g) + O_2(g)$	362926	96,28	-440,79		298-1395
$U_3O_8(s) = 3UO_2(s) + O_2(g)$	317299		-142,32		298-1395
$UN(s) = U(s) + \frac{1}{2} N_2(g)$	293020		-85,81		298-1405
$UN(s) = U(l) + \frac{1}{2} N_2(g)$	298043		-90,00		1405-2000
$UC(s) = U(s) + C(s)$	90418		6,28	6	298-fusão
$UC(s) = U(l) + C(s)$	102976		-5,02	6	fusão-2500
$UC_2(s) = U(l) + 2C(s)$	115952		-10,88	8	fusão-2050
$2VCl_3(s) = VCl_2(s) + VCl_4(g)$	159068		-165,77		698-928
$2VBr_3(s) + Br_2(g) = 2VBr_4(g)$	80371		-137,72		523-873
$2'VO'(s) = 2V(s) + O_2(g)$	861897		-150,28	25	900-1800
$2V_2O_3(s) = 4'VO'(s) + O_2(g)$	733806		-169,53	21	823-1385
$4'VO_2'(s) = 2V_2O_3(s) + O_2(g)$	430321		-140,23	17	1020-1180
$2'V_2O_5'(s) = 4VO_2(s) + O_2(g)$	269913		-190,88	13	298-943
$2'V_2O_5'(l) = 4VO_2(s) + O_2(g)$	352880		-168,70	17	943- 1800
$VC(s) = V(s) + C(s)$	100883		-6,28		1180-1370
$WO_2(s) = W(s) + O_2(g)$	579761		-153,21	21	298-1500
$'WO_3'(s) = W(s) + 1 \frac{1}{2} O_2(g)$	843479	-383,86	-383,86	21	298-1400
$WS_2(s) = W(s) + S_2(g)$	261039	-96,28	-96,28	42	298-1400
$WC(s) = W(s) + C(s)$	37674	-1,67	-1,67	13	298- 2000
$ZnCl_2(s) = Zn(s) + Cl_2(g)$	424398	-315,83	-315,83	13	298-586
$ZnCl_2(l) = Zn(s) + Cl_2(g)$	393275	-114,49	-114,49	21	586-1005
$ZnCl_2(g) = Zn(g) + Cl_2(g)$	392647	-161,58	-161,58	21	1180-1800
$ZnO(s) = Zn(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$	352043	-184,77	-184,77	6	298-693
$ZnO(s) = Zn(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	483148	-344,84	-344,84	8	1170- 2000
$ZnS(s) = Zn(s) + \frac{1}{2} S_2(g)$	266439	-153,54	-153,54	17	298-693
$ZnS(s) = Zn(g) + \frac{1}{2} S_2(g)$	397544	-313,62	-313,62	21	1120-2000
$2ZnO(s) + SiO_2(s) = Zn_2SiO_4(s)$	-29846	0,96	0,96	8	300- 1300
$ZrCl_4(s) = Zr(s) + 2 Cl_2(g)$	976385	-290,76	-290,76	4	298-700
$'ZrO_2'(s \alpha) = 'Zr(s \alpha) + O_2(g)$	1088109	-247,48	-247,48	-17	298-1143
$'ZrO_2'(s \beta) = 'Zr'(s \beta) + O_2(g)$	1089197	-276,23	-276,23	17	1478-2138
$2'ZrN'(s) = 2Zr(s \alpha) + N_2(g)$	728364	-186,74	-186,74	13	298-1135
$2'ZrN'(s) = 2Zr(s \beta) + N_2(g)$	736108	-193,48	-193,48	13	1135-1500
$'ZrC'(s) = Zr(s) + C(s)$	184603	-9,21	-9,21	13	298-2200

