

O Quociente das Atividades e a Constante de Equilíbrio

A equação deduzida acima, permite calcular a variação de energia livre de Gibbs quando uma reação ocorre com reagentes e produtos fora de seus estados padrão. Permite ainda, determinar em que condições a variação de energia livre de Gibbs será nula. Como sabemos que a energia livre de Gibbs é mínima no equilíbrio a P e T constante, a condição “variação de energia livre de Gibbs nula” corresponde a condição de equilíbrio.

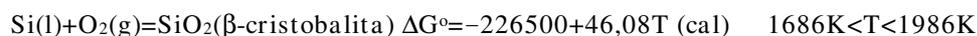
Assim, há quatro “questões” básicas que podem ser respondidas diretamente empregando a equação:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

- A reação pode ocorrer com reagentes e produtos em seu estado padrão?
- Para uma determinada condição dos reagentes e produtos, a reação pode ocorrer?
- Qual condição dos reagentes e produtos corresponde ao equilíbrio?
- A qual temperatura uma determinada condição dos reagentes e produtos corresponde ao equilíbrio?

Exemplo:

O seguinte valor é tabelado em *“Electric Furnace Steelmaking, 1985, ISS-AIME”* para a oxidação do silício, em função da temperatura:



Nota: Δc_p é considerado nulo neste caso.

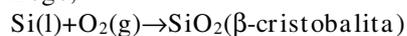
a) O que pode ocorrer se silício líquido, oxigênio a 1 atm e cristobalita são colocados em contato a 1600 °C?

Como todos os reagentes e produtos estão em seus estados de referência, suas atividades são unitárias e o quociente de atividades é 1.

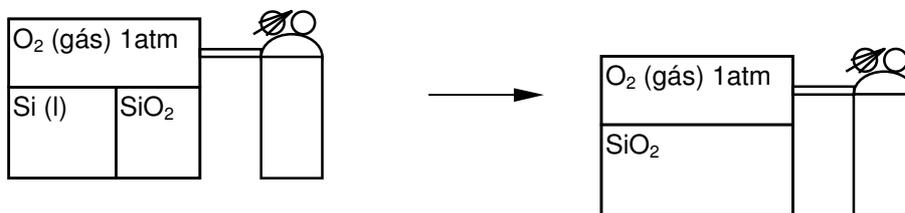
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} a_{\text{O}_2}} = \Delta G^0 + RT \ln 1 = \Delta G^0$$

Assim, o $\Delta G = -140192,16 \text{ cal} < 0$. Isto indica que se a reação ocorrer no sentido de formar produtos (SiO_2) haverá redução de energia livre de Gibbs, isto é, o sistema se deslocará para uma situação mais próxima do equilíbrio.

Logo,



Se analisarmos até que ponto esta reação pode ocorrer, verificamos que, desde que as atividades dos reagentes e produtos não variem, a transformação dos reagentes em produtos é sempre favorável.



b) Se $a_{Si}=0,02$ e $a_{SiO_2}=0,9$ à mesma temperatura, a reação pode ocorrer? Podemos calcular o novo quociente de atividades:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} a_{O_2}} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{0,9}{0,02 \times 1} \\ &= -140192 + 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \times 1873 \times \ln 45 = -140192 + 14167 = -126024 \text{ cal}\end{aligned}$$

Observa-se que para estas condições, expressas pelo novo quociente de atividades, o processo de oxidação ainda conduz a redução da energia livre de Gibbs.

c) Qual condição dos reagentes e produtos corresponde ao equilíbrio?

Neste caso, desejamos determinar em condições, ΔG será nulo, isto é, não ocorrerá redução ou aumento da energia livre de Gibbs quando a reação ocorre.

$$\begin{aligned}\Delta G = 0 &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} a_{O_2}} = \\ 0 &= -140192 + 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \times 1873 \times \ln \frac{a_{SiO_2}^{eq}}{a_{Si}^{eq} a_{O_2}^{eq}} \\ \frac{a_{SiO_2}^{eq}}{a_{Si}^{eq} a_{O_2}^{eq}} &= e^{\frac{140192}{1,987 \times 1873}} = e^{37,669} = 2,29 \times 10^{16}\end{aligned}$$

Observa-se que sempre que as atividades dos reagentes e produtos forem tais que o quociente de atividades atinja este valor, ΔG será zero a esta temperatura (e pressão!) e haverá equilíbrio. *Este valor* do quociente de atividades é chamado de *constante de equilíbrio*.

O quociente de atividades pode tomar quaisquer valores, dependendo das condições em que reagentes e produtos se encontram no sistema. Existe um valor particular do quociente de atividades, para o qual $\Delta G=0$, isto é, para o qual existirá equilíbrio a uma dada pressão e temperatura. Este valor único para P e T conhecidos é chamado de *constante de equilíbrio*.

Soluções

O cálculo do equilíbrio em sistemas reativos envolve, em geral, a aplicação da equação para a variação da energia livre de Gibbs deduzida na seção anterior:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

Para um sistema a P e T constante, vimos que o equilíbrio corresponderá a G mínimo, conseqüentemente $dG=0$ e $\Delta G=0$.

A variação de energia livre associada a mudança dos reagentes para produtos no estado padrão (ΔG^0) é o dado usualmente tabelado. Além disto, como tabelas de FEF ou G são disponíveis para elementos e substâncias puras, é possível calcular ΔG^0 para as reações de interesse.

Para calcular a variação da energia livre de Gibbs em um estado qualquer dos produtos e reagentes, é necessário conceber estratégias para conhecer as atividades dos elementos e substâncias quando **não** estão em seu estado padrão.

Isto ocorre, em geral, quando os elementos ou substâncias estão em misturas ou soluções. Como os dados normalmente conhecidos sobre as soluções são as concentrações dos elementos presentes, busca-se estabelecer relações entre concentração e atividade em diferentes sistemas. Em particular, procura-se estabelecer regras gerais, que facilitem a aplicação destes dados.

Leis Experimentais do Comportamento das Soluções

A observação do comportamento das soluções levou a formulação de diversas leis que visam descrever famílias de soluções que tenham características comuns.

Na seção anterior mostrou-se que a atividade de um gás ideal é dada pela relação $a = p_f / p^0$, onde p^0 , a pressão do estado de referência é normalmente fixada como 1 atm.

Lei de Dalton

A Lei de Dalton estabelece que, para misturas de gases ideais, a pressão parcial de cada gás depende apenas de sua fração molar na mistura, isto é, independe de quais são os outros gases na mistura.

Assim, para um gás ideal:

$$p_i = X_i p_{total}$$

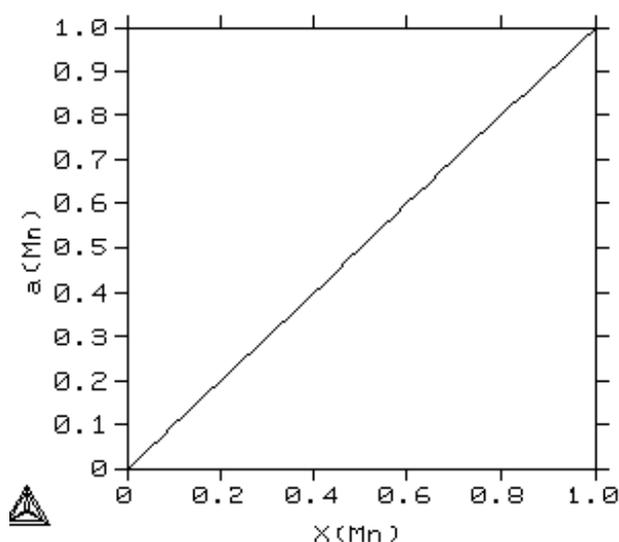
Se a mistura estiver a pressão de 1 atm, tem-se:

$$a_i = p_i = X_i$$

Para as temperaturas e pressões usuais em que ocorrem as reações de siderurgia, é razoável assumir que todos os gases se comportam de forma ideal. Assim, estas relações podem ser aplicadas para as espécies presentes na fase gasosa.

Sempre que uma mistura tem o comportamento descrito pela relação acima, ela é chamada de mistura ou solução ideal.

Neste caso, o comportamento, em um sistema binário pode ser representado como exemplificado para o sistema Fe-Mn a 1600 °C:



Atividade em uma solução ideal (líquida). (Sistema Fe-Mn a 1600 °C). Estado de referência Mn (liq, puro) a 1600 °C

Lei de Raoult

Raoult observou que todos os solventes tendem a ter comportamento próximo ao comportamento de uma solução ideal, quando a concentração do solvente se aproxima de $X_{\text{solvente}} = 1$.

É conveniente definir o **coeficiente de atividade** γ_i , como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i}$$

Assim, uma *solução ideal* é aquela para a qual:

$$\gamma_i = 1$$

para qualquer concentração do elemento i na solução.

Quando o solvente obedece a *Lei de Raoult*:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quando } X_i \rightarrow 1$$

ou

$$a_i \cong X_i \text{ quando } X_i \rightarrow 1$$

Lei de Henry

Henry observou que nas soluções muito diluídas, há uma *proporcionalidade* entre a atividade e a concentração.

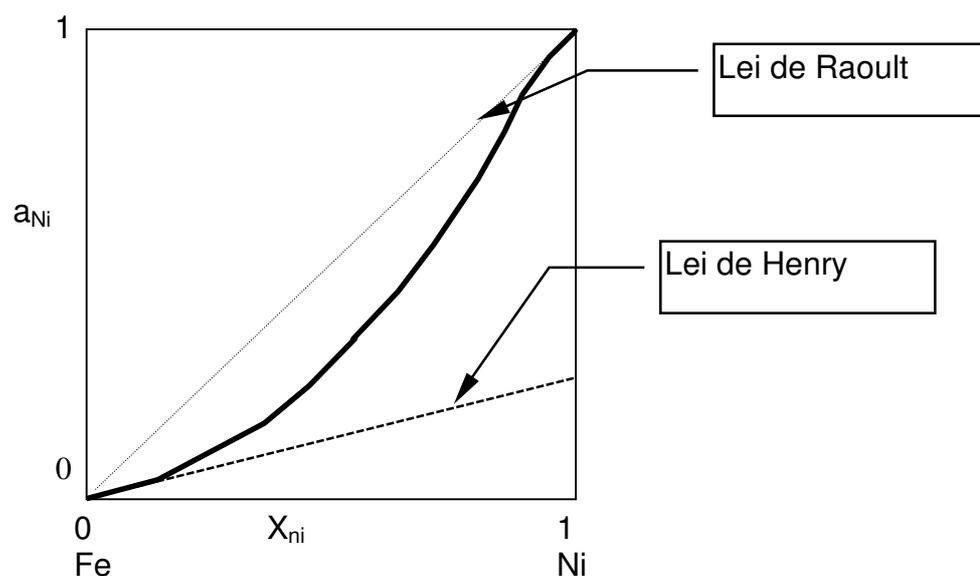
Matematicamente pode-se expressar a Lei de Henry da seguinte forma, para um soluto i na solução.

$$\gamma_i \rightarrow \gamma_i^0 \text{ quando } X_i \rightarrow 0$$

ou

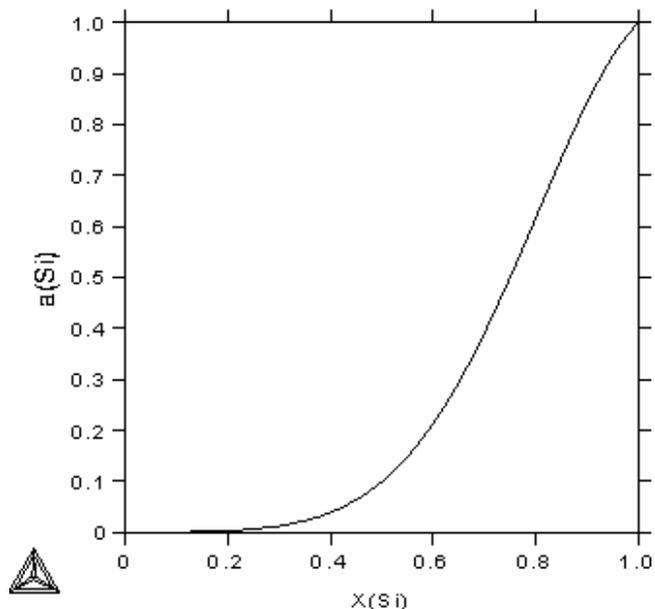
$$a_i \cong \gamma_i^0 X_i \text{ quando } X_i \rightarrow 0$$

Nota: Um erro muito comum é não atentar para a diferença entre γ_i e γ_i^0 . Enquanto γ_i varia com a composição da solução, γ_i^0 é uma constante que é utilizada apenas na região em que a lei de Henry pode ser considerada uma boa aproximação.

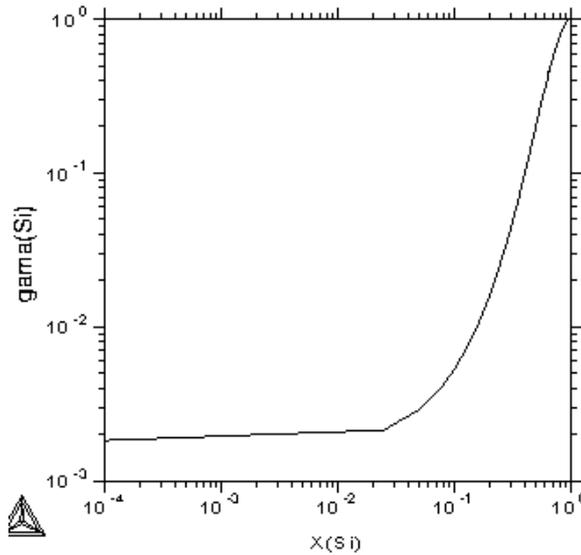


Do gráfico esquemático é evidente que há uma região onde a lei de Henry é uma boa aproximação para o comportamento do soluto (quando a fração molar de Ni é baixa) e uma região em que o comportamento do níquel se aproxima da Lei de Raoult.

O comportamento de uma solução pode ser visualizado, também, através de gráficos γ versus X , como mostra o exemplo abaixo para o sistema Fe-Si a 1600 °C.



Atividade em uma solução real (líquida). (Sistema Fe-Si a 1600 °C). Estado de referência Si (liq, puro) a 1600 °C



Coeficiente de atividade em uma solução real (líquida). (Sistema Fe-Si a 1600 °C).
Estado de referência Si (liq, puro) a 1600 °C

A região em que a Lei de Henry é uma boa aproximação $\gamma_{Si} \cong \gamma_{Si}^0$ é claramente visível neste tipo de gráfico

Cálculo da Atividade na Região da Lei de Henry

Para soluções que obedecem a Lei de Henry quando diluídas, é comum tabelar-se γ_i^0 para temperaturas definidas ou como uma função da temperatura. No caso de ligas a base de ferro, os valores mais usualmente tabelados são os de γ_i^0 a 1600°C (1873K).

Conhecido o valor de γ_i^0 é possível calcular a atividade de qualquer solução diluída como:

$$a_i = \gamma_i^0 X_i$$

Entretanto, a fração molar é uma unidade muito pouco utilizada em siderurgia. É mais conveniente expressar a atividade em função da percentagem em peso. Para tal, é preciso relacionar a fração molar do soluto com sua percentagem em peso.

A fórmula geral para a percentagem em peso é:

$$\%i = \frac{\text{Peso de } i}{\text{Peso total da mistura}} \times 100 = \frac{\text{Peso de } i}{\sum_{\text{todos os elementos da solução}} \text{Peso dos elementos na mistura}} \times 100$$

Conhecidas as frações molares dos elementos (X_i) e suas massas atômicas (M_i) pode-se calcular o peso de cada elemento em 1 mol de solução como $X_i M_i$. Assim:

$$\%i = \frac{X_i M_i}{\sum_{j=1}^c X_j M_j} \times 100$$

Esta equação não nos permite explicitar X_i como uma função simples de $\%i$ pois $X_i M_i$ está tanto no numerador como no somatório do denominador.

Para contornar este problema, observamos que a fórmula só deve ser aplicada a casos em que a solução é diluída em solutos, rica em ferro, portanto. Assim, aproximamos, *no denominador*, $X_{Fe} \cong 1$ e $X_j \cong 0$ para todos os solutos j .

Logo:

$$\%i \cong \frac{X_i M_i}{M_{Fe}} \times 100$$

Obtém-se uma expressão simples que relaciona as duas medidas de concentração, em uma solução diluída onde o solvente é o ferro:

$$X_i \cong \frac{M_{Fe}}{100 M_i} \%i = \frac{0,5585}{M_i} \%i$$

Portanto a atividade na região em que a Lei de Henry é obedecida pode ser aproximada por:

$$a_i \cong \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} \%i$$

Exercício:

Estime o erro associado a fórmula de conversão de concentrações apresentada acima para aço com 0,1%C, 1%Mn e para gusa com 4%C 0,6%Si 0,6%Mn.

A estimativa pode ser feita calculando-se as frações molares através da fórmula aproximada e, posteriormente, calculando as percentagens em peso exatas correspondentes a estas frações molares. Quanto menor a discrepância, tanto mais exata a aproximação.

Usando:

$$X_i = \frac{0,5585}{M_i} \%i$$

Aço	C	Mn	Si
% peso conhecida	0,1%	1%	
X_i aproximada	4,65E-3	0,01	
% peso "exata"	$\frac{4,65E-3 \times 12}{4,65E-3 \times 12 + 0,01 \times 55 + (1 - 4,65E-3 - 0,01) \times 55,85} = \frac{55,8E-3}{55,64} = 0,1003\%$		0,988%

Gusa	C	Mn	Si
% peso conhecida	4%	0,6%	0,6%
X_i aproximada	0,1862	0,0061	0,012
% peso "exata"	$\frac{0,1862 \times 12}{0,1862 \times 12 + 0,0061 \times 55 + 0,012 \times 28 + (1 - 0,1862 - 0,0061 - 0,012) \times 55,85} = \frac{2,2344}{47,346} \times 100 = 4,72\%$		0,709%

Observa-se que o erro associado a esta estimativa é tanto maior quanto maior for a percentagem de elementos com peso atômico significativamente diferente do peso atômico do ferro.

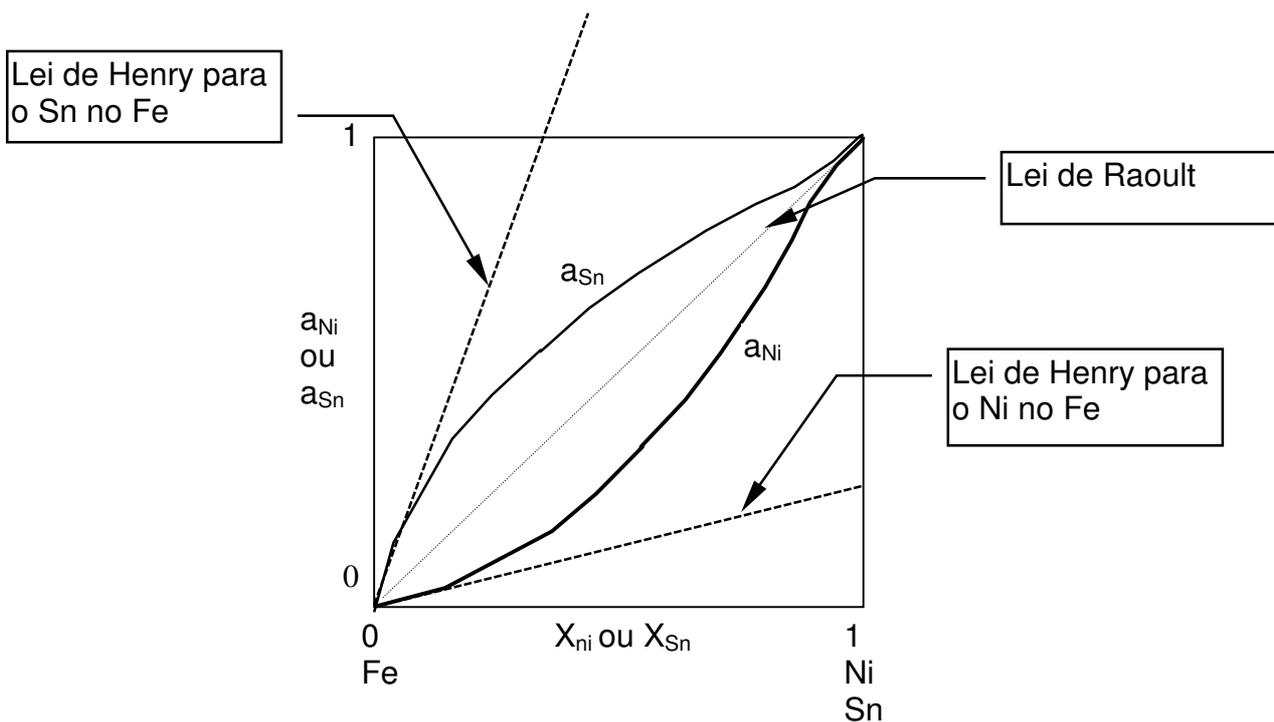
Desvio da Idealidade

As soluções que obedecem a Lei de Henry desviam-se do comportamento ideal. Este desvio pode ser correspondente a um valor de $\gamma^0 > 1$, chamado *desvio positivo* em relação a idealidade ou $\gamma^0 < 1$, chamado *desvio negativo* em relação a idealidade.

Sob o ponto de vista fisico-químico, sistemas em que há tendência a formação de compostos (ou seja, há "atração" entre os constituintes) tendem a apresentar desvio negativo em relação a idealidade. Por outro lado, quando os elementos apresentam tendência a imiscibilidade, o desvio é positivo.

É interessante observar que este comportamento está intimamente ligado a variação das propriedades termodinâmicas durante o processo de mistura. Como será demonstrado adiante, sistemas em que o processo de mistura é acompanhado de decréscimo de entalpia (liberação de "calor") tem desvio negativo da idealidade, e é possível relacionar estas propriedades (γ^0 e $\Delta H_{\text{mistura}}$). Um exemplo já analisado é o caso do sistema Fe-Si. Anteriormente calculamos a variação de entalpia quando Fe e Si são misturados e observamos que o ΔH do processo de mistura é negativo, sendo este, dentre os processos usuais de mistura em aciaria, um dos mais exotérmicos. As figuras acima mostram que o sistema Fe-Si (líquido) tem um forte desvio negativo da idealidade, com $\gamma_{\text{Si}}^0 \ll 1$.

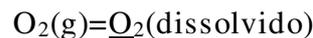
O esquema abaixo ilustra os dois tipos de desvios possíveis, em sistemas com miscibilidade completa. É claro que nenhum sistema pode, a mesma temperatura, apresentar os dois tipos de desvio.



Lei de Sievert

Sievert investigou a dissolução de gases em metais. Havia duas hipóteses a testar.

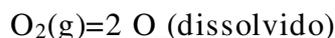
a) Os gases se dissolveriam *molecularmente* nos metais. Neste caso, o processo de solução seria, por exemplo:



Sievert observou que, como os teores de gases dissolvidos nos metais, em geral, são baixos, a Lei de Henry deveria ser seguida pelo gás dissolvido. Assim, a constante de equilíbrio para este processo seria:

$$K(P, T) = \frac{\gamma_{\text{O}_2}^0 \% \text{O}_2}{p_{\text{O}_2}} \quad \text{logo} \quad \frac{\% \text{O}_2}{p_{\text{O}_2}} = K'(P, T)$$

b) Os gases se dissolveriam *atomicamente* nos metais. Neste caso, o processo de solução seria, por exemplo:

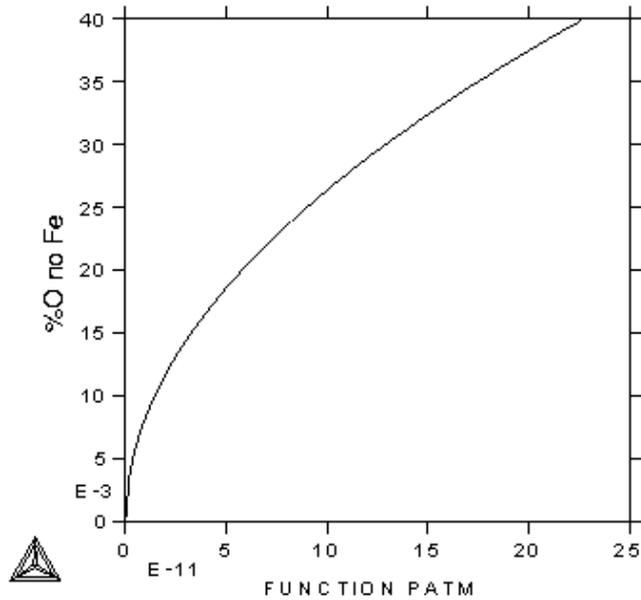


A constante de equilíbrio para este processo seria:

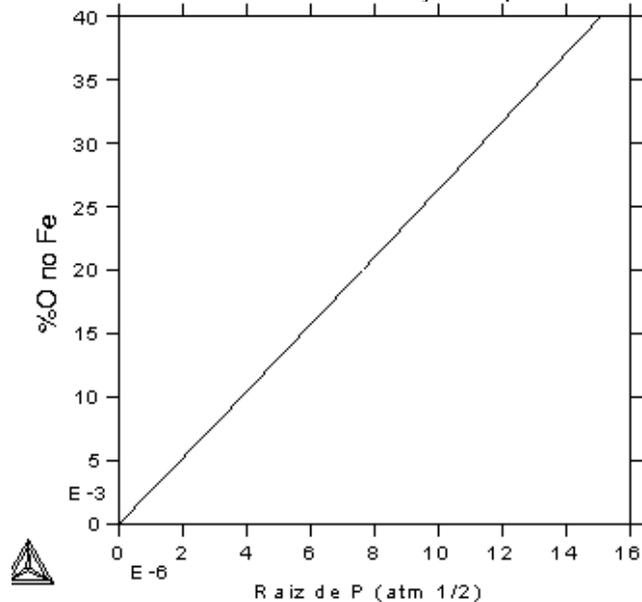
$$K(P, T) = \frac{(\gamma_{\text{O}}^0 \% \text{O})^2}{p_{\text{O}_2}} \quad \text{logo} \quad \frac{\% \text{O}^2}{p_{\text{O}_2}} = K'(P, T)$$

A relação entre pressão de O_2 sobre o metal e % O dissolvida no metal é diferente nos dois casos, e pode ser usada como um teste para determinar qual o verdadeiro mecanismo. A relação linear indicaria que a primeira hipótese é correta, enquanto uma relação parabólica confirmaria a hipótese da dissolução atômica.

Ficou determinado, que os gases se dissolvem **atômicamente** nos metais, isto é, existe uma relação linear entre a quantidade do gás dissolvido no metal e a raiz quadrada da pressão do gás. A Figura abaixo exemplifica esta relação no sistema Fe-O a $1600^\circ C$.



Oxigênio dissolvido no Fe a $1600^\circ C$ em função da pressão de O_2 em atm.



Oxigênio dissolvido no Fe a $1600^\circ C$ em função da raiz quadrada da pressão de O_2 em atm.

Assim, para gases dissolvidos em metais não é usual apresentar valores de γ^0 tabelados, mas sim a constante de proporcionalidade da Lei de Sievert.

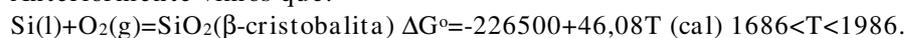
Para o oxigênio no ferro, a 1600°C, por exemplo:

$$\%O = 2621\sqrt{p_{O_2}} \text{ (atm)}$$

Exemplo:

Calcule a constante de equilíbrio para a desoxidação do aço com silício, a 1600 °C, assumindo a formação de SiO₂(β-cristobalita).

Anteriormente vimos que:



Logo, a 1873K, $\Delta G^\circ = -140192$ cal

O valor da constante de equilíbrio:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} a_{\text{O}_2}} =$$

$$0 = -140192 + 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \times 1873 \times \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}^{eq}}{a_{\text{Si}}^{eq} a_{\text{O}_2}^{eq}}$$

$$\frac{a_{\text{SiO}_2}^{eq}}{a_{\text{Si}}^{eq} a_{\text{O}_2}^{eq}} = e^{\frac{140192}{1,987 \times 1873}} = e^{37,669} = 2,29 \times 10^{16}$$

$\gamma_{\text{Si}}^0 = 0,0013$ (tabelado para 1873K)

$$\frac{a_{\text{SiO}_2}^{eq}}{a_{\text{Si}}^{eq} a_{\text{O}_2}^{eq}} = 2,29 \times 10^{16} = \frac{1}{a_{\text{Si}}^{eq} a_{\text{O}_2}^{eq}}$$

$$a_{\text{Si}}^{eq} a_{\text{O}_2}^{eq} = 4,367 \times 10^{-17}$$

$$a_{\text{Si}}^{eq} = \gamma_{\text{Si}}^0 \frac{0,5585}{M_{\text{Si}}} \% \underline{\text{Si}} = 0,0013 \frac{0,5585}{28} \% \underline{\text{Si}} = 2,59 \times 10^{-5} (\% \underline{\text{Si}})$$

$$a_{\text{O}_2}^{eq} = p_{\text{O}_2} = \left(\frac{\% \underline{\text{O}}}{2621} \right)^2 = \frac{\% \underline{\text{O}}^2}{6,87 \times 10^6}$$

$$\% \underline{\text{Si}} \% \underline{\text{O}}^2 = \frac{4,367 \times 10^{-17}}{2,59 \times 10^{-5} \times \frac{1}{6,87 \times 10^6}} = 1,158 \times 10^{-5}$$

Este produto é chamado “produto de solubilidade” da sílica no aço a 1600 °C.

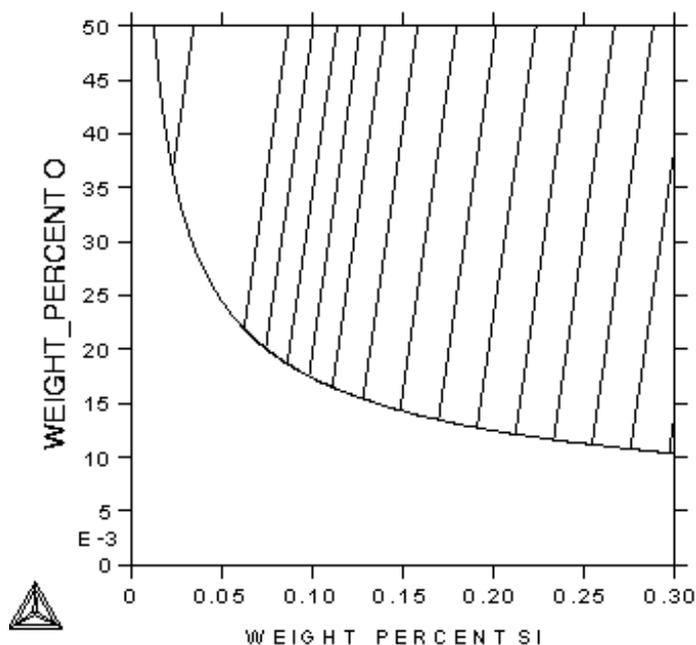
O cálculo do equilíbrio desta reação e do produto de solubilidade pode também ser realizado usando um programa de termodinâmica computacional como Thermocalc.

Exemplo:	
Calculo do equilíbrio $\text{Si}+2\text{O}=\text{SiO}_2$ a 1600°C usando Thermocalc.	
Comando	COMENTÁRIOS
go d	IR PARA O MÓDULO BANCO DE DADOS (GO DATABASE)
sw-d slag	SWITCH_DATABASE SLAG
de-e si	DEFINE-ELEMENT Si (Fe e O DEFINIDOS AUTO NESTE CASO)
l-sy p	LIST-SYSTEM PHASE (Quais as fases neste sistema?)
rej ph *	REJECT PHASE *=TODAS (Elimina todas as fases)
res ph fe_liq, sio2	RESTORE PHASE (Restaura as fases que vamos usar)
get	GET (Ler os dados do banco de dados)
go p-3	IR PARA O MÓDULO POLY-3 (CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO)
s-c t=1873 n=1 w(o)=0.0200e-2 w(si)=0.1e-2	SET-CONDITION Estabelecer condições termodinâmicas que permitam definir exata e univocamente um equilíbrio (eliminar todos os graus de liberdade em um sistema EXTENSIVO) T=temperatura em K, P=pressão em Pa w(i)=fração em peso de i no sistema x(i)=fração molar de i no sistema w(fase,i)= fração em peso de i na fase fase. a(i)= atividade referida a SER de i acr(i)=atividade de i referida a outro estado. HM= entalpia molar do sistema G= energia livre de Gibbs do sistema b(i)= quantidade de i (em gramas) n=número de moles de átomos no sistema
l-c	LIST-CONDITION Como ainda há 1 grau de liberdade, fixar mais uma condição.
s-c p=1e5	
c-e	COMPUTE-EQUILIBRIUM
c-e	
l-e	LIST-EQUILIBRIUM
TERMINAL	Aonde?
VWCS	Opções (W= concentrações em peso)
en fun	ENTER-SYMBOL FUNCTION (Vamos calcular o produto de solubilidade)
prod	Nome da função
w(fe_1,o)*w(fe_1,o)*w(fe_1,si)*(100*100*100)	DEFINIÇÃO DA FUNÇÃO
sh-v prod	SHOW-VALUE (Exibe o valor de)
l-a-v	LIST-AXIS-VARIABLE Há dois comandos para cálculos repetitivos: STEP (usa só uma variável) e MAP (usa no mínimo duas variáveis). As variáveis termodinâmicas que deverão ser alteradas sistematicamente para cada cálculo são definidas como eixos.
s-a-v 1 w(si)	SET-AXIS-VARIABLE 1(número do eixo) w(si) (variável)
0	valor mínimo
0.3e-2	valor máximo
7.5E-05	incremento
s-a-v 2 w(o)	SET-AXIS-VARIABLE 2(número do eixo) w(o) (variável)
0	
0.0500e-2	

```

1.25E-05
l-a-v          LIST-AXIS-VARIABLE
map           MAP varia sistematicamente os eixos definidos, calculando o
equilíbrio para cada incremento das variáveis
pos          POST é o pós-processador gráfico do módulo POLY-3
plot         Usando os eixos default
SCREEN       Na tela (PORQUE NÃO APARECE O GRÁFICO?)
             Mude a escala dos eixos do gráfico!
s-sc-st x n 0 0.3e-2 SET-SCALE-STATUS x (eixo) n (automático?) 0 (min) 0.3e-2 (max.)
s-sc-st y n 0 0.05e-2 SET-SCALE-STATUS y (eixo) n (automático?) 0 (min) 0.05e-2 (max.)
plot
SCREEN
s-d-a x w-p si SET-DIAGRAM-AXIS x(eixo) w-p (weight-percent) si (elemento)
s-d-a y w-p o  SET-DIAGRAM-AXIS x(eixo) w-p (weight-percent) o (elemento)
plot
SCREEN
s-sc-st x n 0 0.3          Nova escala para %
s-sc-st y n 0 0.05       Nova escala para %
pl
SCREEN
s-t-s 10                SET-TIELINE-STATUS 10 (plotar uma a cada 10 calculadas)
pl
SCREEN
exit                    FIM

```



Porção do diagrama de equilíbrio Fe-Si-O a 1600 °C. Campos monofásico Fe(l) e bifásico Fe(l)+SiO₂(β). A equação da linha que separa os dois campos é o “produto de solubilidade”.