

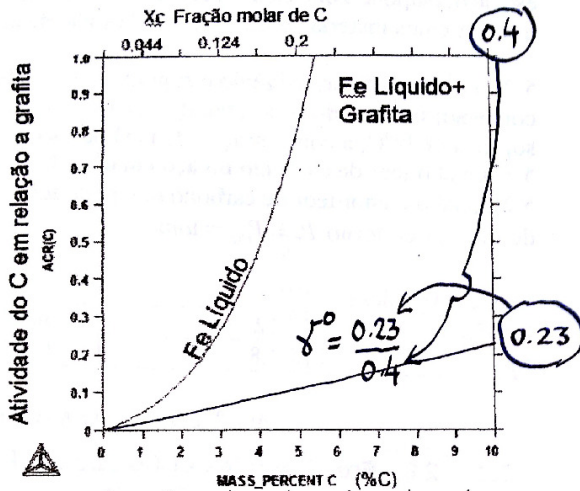
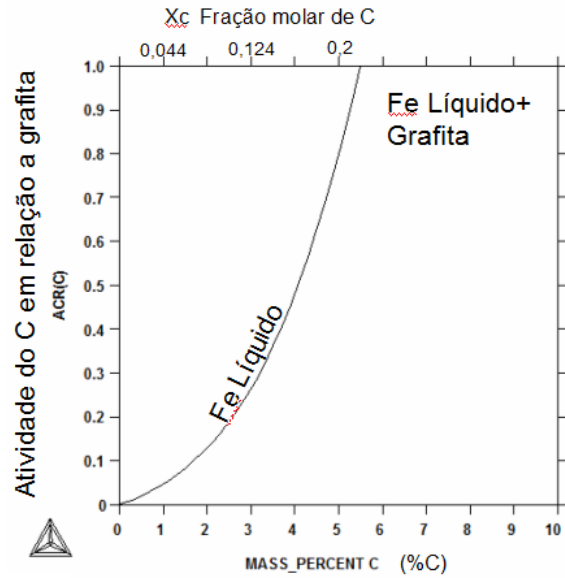
DURAÇÃO: 3,5h ESCOLHA ENTRE A QUESTÃO 4 E A 5. **BONUS:** SE FIZER AMBAS **SEM EXCEDER O TEMPO**, A MELHOR SERÁ APROVEITADA.

1. O gráfico apresenta a atividade do carbono (em relação a grafita) em misturas Fe+C a 1600°C. 1.1 Obtenha graficamente o coeficiente da Lei de Henry, explicando seu procedimento. 1.2 Explique o comportamento da atividade do C a partir de aproximadamente 5,5% na mistura.

1.1 A Lei de Henry se aplica a soluções

diluídas. Logo, o $\gamma_c^0 = \frac{a_c}{X_c}$ no ponto $X_c = 0$.

A medida que se calcula com valores obtidos com $X_c > 0$ obtém-se valores de $\gamma_c \neq \gamma_c^0$.



Tentando tirar uma tangente no ponto zero, obteve-se os valores

$$\text{indicados: } \gamma_c^0 = \frac{a_c}{X_c} = \frac{0.23}{0.4} = 0.575$$

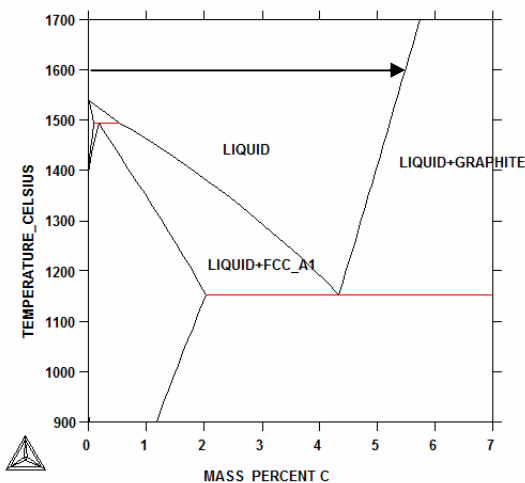
NOTAS:

- 1) Na correção da prova foram aceitos valores bastante diferentes, desde de que, conceitualmente, a Lei de Henry estivesse sendo aplicada.

ERROS COMUNS:

- 1) Usar $\gamma_c^0 = \frac{a_c}{\%C}$
- 2) Tomar dois valores para concentrações "altas" de C e fazer

$$\gamma_c^0 = \frac{\Delta a_c}{\Delta X_c}$$



1.2 A atividade do carbono aumenta a medida que mais carbono se dissolve no ferro líquido. A cerca de 5,5% (em peso) o líquido é saturado em carbono e começa a formação de grafita (entra-se no campo de duas fases do diagrama Fe-C. Neste ponto a solução líquida Fe-C está em equilíbrio com grafita, o estado padrão escolhido para a atividade do C, logo a atividade do C será unitária ($a_c = 1$).

ERROS COMUNS:

1) A Lei de Raoult se aplica quando a fração molar do soluto tende a 1, isto é, o soluto passa a ser o solvente. $X_i \rightarrow 1 \quad \frac{a_i}{X_i} \rightarrow 1$. Observe que não é o caso neste sistema pois:

(a) $X_C \rightarrow 1$ NÃO é verdadeiro. Isto é, estamos muito longe de ter uma solução em que o carbono seja o solvente e o ferro um soluto diluído!! (b) A atividade de C é MUITO DIFERENTE de X_C , próximo a saturação.

2. A Figura abaixo apresenta medidas de pressão de oxigênio em equilíbrio com líquido Fe+O a 1600°C. 2.1 Observando o gráfico verifique se a Lei de Sievert é seguida JUSTIFICANDO a sua resposta. 2.2 Combine a informação desta figura com o “fragmento” do diagrama de equilíbrio Fe+O fornecido e estenda a Figura até 0.35%O no sistema Fe+O. Explique.

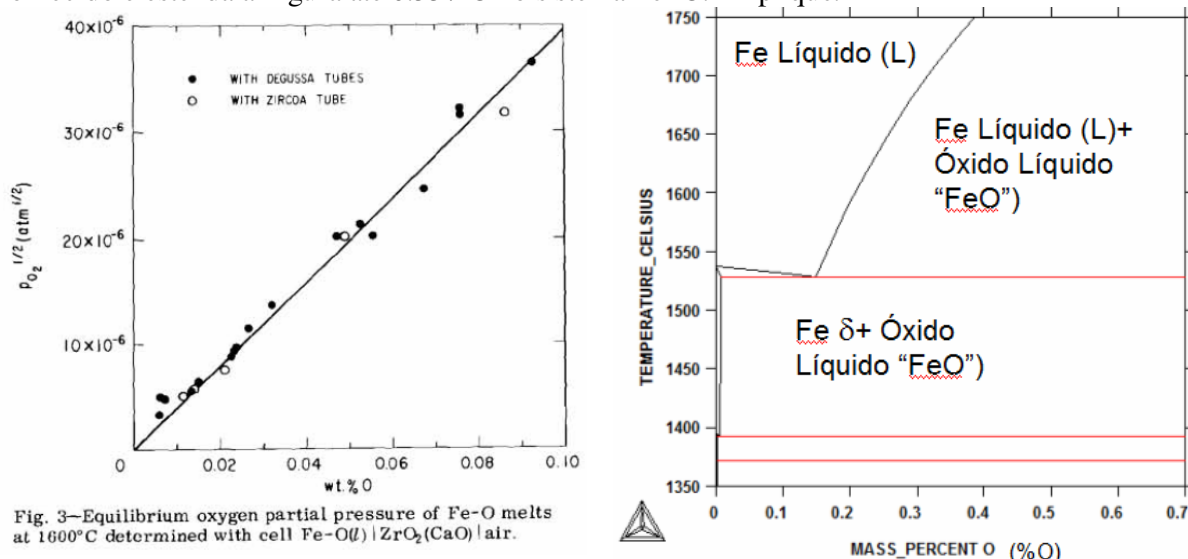


Fig. 3—Equilibrium oxygen partial pressure of Fe-O melts at 1600°C determined with cell Fe-O(l) | ZrO₂(CaO) | air.

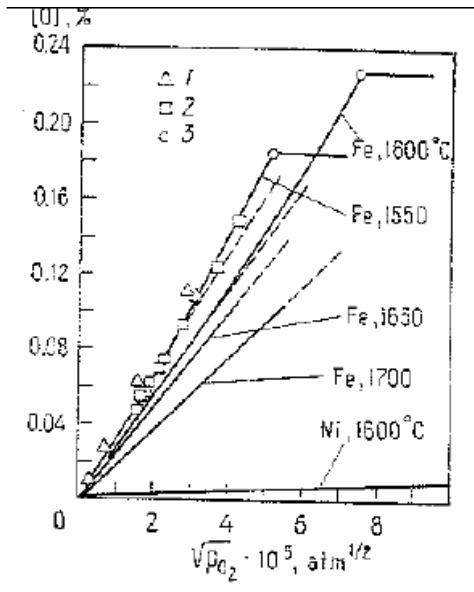
2.1 A Lei de Sievert estabelece que os gases se dissolvem atomicamente nos metais e que, portanto, para gases diatômicos, existe uma proporcionalidade entre a concentração dissolvida e a RAIZ QUADRADA da pressão do gás. No caso do oxigênio, $\%O = k\sqrt{P_{O_2}}$. No gráfico, observa-se esta proporcionalidade, logo, a Lei de Sievert é seguida.

NOTA: O valor do constante da Lei de Sievert para o O no Fe NÃO é, exatamente 2621. Este foi um valor dado em sala, derivado de dados experimentais tão bons (ou tão ruins) quanto os da figura.

2.2) O diagrama Fe-O, a direita, mostra que, a 1600C, o ferro líquido fica saturado em oxigênio com cerca de 0.21% de oxigênio dissolvido no ferro. Logo, este valor nunca será excedido, a esta temperatura, pois o “FeO” se torna mais estável que a solução. Logo, mesmo aumentando-se a pressão parcial do oxigênio sobre o ferro, não se conseguirá dissolver mais O no ferro.

Quando se tem duas fases em equilíbrio em um sistema binário (Fe-O) (ferro líquido e FeO) o potencial químico dos elementos é constante.

Isto foi visto em sala de aula e no exercício que mostra %O em função da $\sqrt{P_{O_2}}$.



O diagrama da prova, entretanto está plotado com os eixos alternados em relação ao diagrama mostrado em sala.

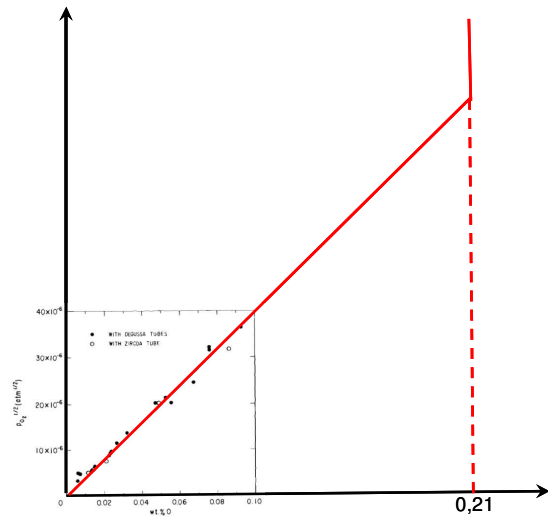
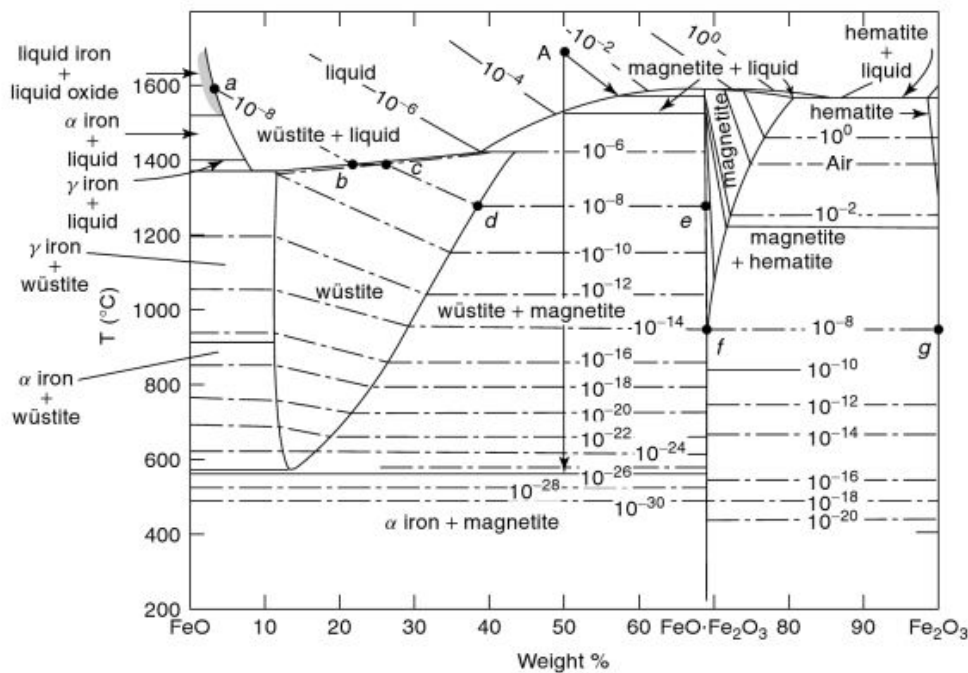


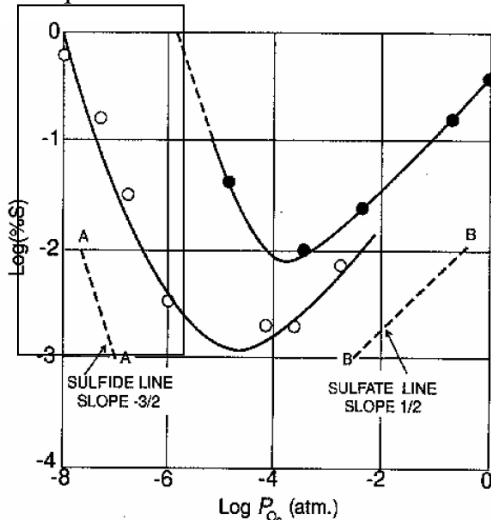
Fig. 3--Equilibrium oxygen partial pressure of Fe-O melts at 1600°C determined with cell Fe-FeO/FeO(Fe₂O₃)-air.

NOTA: Embora não seja parte da questão, o diagrama abaixo é interessante pois mostra que, nos campos bifásicos, a P_{O_2} é sempre constante (Infelizmente, o campo Fe(l)+FeO só aparece parcialmente, pois o diagrama é FeO-Fe₂O₃, isto é, COMEÇA em 50%at de O!!



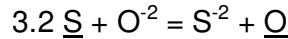
3.A Figura mostra o teor de S que passa para duas escórias diferentes em condições controladas, variando apenas o potencial de oxigênio a 1600°C. 3.1 Explique em que região do gráfico se passa a de-S em condições redutoras. 3.2 Escreva a reação da de-S em condições redutoras e explique os fatores termodinâmicos que favorecem esta reação. 3.3 Uma aciaria adiciona Al durante o processo de de-S e

outra não. As duas começam a de-S com o mesmo nível de desoxidação. Qual deve ser mais efetiva? Porque?



3.1 Marcada no gráfico, para fins de “gabarito”.

NOTA: Analisando corretamente, saberíamos, da primeira questão, por exemplo, que o Fe metálico líquido só existe para P_{O₂} inferiores a cerca de 10⁻⁸ atm, o que cairia “fora” do gráfico. Foi considerada correta a resposta que indicou a região de formação de sulfeto (sulfide), ao invés de sulfato (sulfate).



Favorecem esta reação, termodinamicamente:

- Aumento da atividade do íon O⁻² através do aumento da basicidade.
- Diminuição da atividade do O através de condições

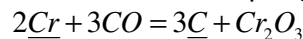
redutoras ou desoxidantes.

- Diminuição da atividade do S⁻² através de uma escória apropriada (com baixo coeficiente de atividade deste íon)
- Aumento da atividade do S, o que só é viável, neste caso, através de elementos que tenham interação com o S e aumentem sua atividade, sem aumentar a QUANTIDADE de S em solução. (ex. carbono, vide exemplo do gusa, em sala)

3.3 A adição de Al favorecerá a de-S baixando o teor de O dissolvido e/ou reagindo com O o formado durante o processo de de-S.

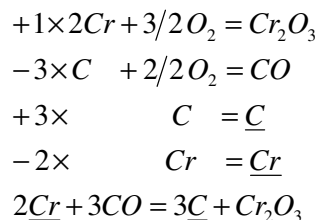
4. Deseja-se produzir um aço inoxidável superferrítico com 26% de Cr e 0.04% de C máximo. Dispõe-se de um forno capaz de atingir 0.005atm de pressão, mínima. Assuma que todo o gás, nesta pressão, seja CO. 4.1 Qual seria a melhor atividade do óxido de cromo para este processo? 4.2 Usando esta atividade, qual a menor temperatura na qual é possível produzir este aço, (supondo que será preciso descarburar até o teor de C desejado: isto é, não é possível supor que usaremos matérias primas SEM C e somente misturaremos no forno).

A reação “global” que desejamos estudar será a competição do C e do Cr pelo oxigênio.



4.1 Como não queremos oxidar o Cr, e sim o C, queremos evitar que esta reação “ande” para a direita. Logo, quanto mais alta a atividade dos produtos, melhor (Lei da ação das massas ou Princípio de Lê Chatelier). Logo, a melhor atividade do oxido de cromo será a máxima, no caso, 1.

4.2 Para obter a reação mencionada, precisamos combinar reações cujos dados termodinâmicos são conhecidos, da seguinte forma:



Usando os dados das tabelas de Turkdogan¹ (fornecidos na prova) tem-se:

	Coef	delta H (J)	delta S (J)
cr2o3	1	-1110300	-247.3
co	-3	-114400	85.8
c	3	22594	42.26
cr	-2	19246	46.86
$\Delta G^{0'}$		-737810	-471.64

Desejamos determinar a temperatura mínima onde a reação ocorre. Como sabemos que, quanto MAIOR a temperatura, mais favorável é a oxidação do C (porque? Veja o ΔS das reações!) a temperatura mínima será aquela em que há equilíbrio. Qualquer temperatura SUPERIOR levará a oxidação do C (teores menores do que o especificado) sem oxidação do Cr.

$$\Delta G = 0 = \Delta G^{0'} + RT \ln \frac{a_{Cr_2O_3} \%C^3}{P_{CO}^3 \%Cr^2}$$

$$0 = \Delta H^{0'} - T\Delta S^{0'} + RT \ln \frac{a_{Cr_2O_3} \%C^3}{P_{CO}^3 \%Cr^2}$$

$$-\Delta H^{0'} = T \left(-\Delta S^{0'} + R \ln \frac{a_{Cr_2O_3} \%C^3}{P_{CO}^3 \%Cr^2} \right)$$

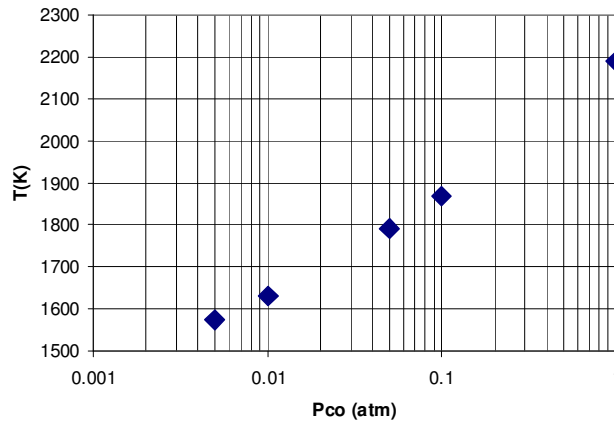
$$T = \frac{-\Delta H^{0'}}{\left(-\Delta S^{0'} + R \ln \frac{a_{Cr_2O_3} \%C^3}{P_{CO}^3 \%Cr^2} \right)}$$

A temperatura assim calculada é de 1572K

NOTAS:

- 1) Como esta temperatura é inferior ao ponto de fusão do ferro e, possivelmente, também ao do aço que estamos produzindo, o resultado é "limitado". Indica que, se existir liga líquida a partir desta temperatura (porque usamos os dados termodinâmicos para dissolver Cr e C no ferro líquido) é possível produzir o aço.
- 2) Alguns alunos observaram, corretamente, que esta temperatura é baixa. Isto se deve ao fato de que estamos trabalhando sob vácuo, que realmente favorece muito a de-C. Observe o efeito da PCO sobre esta temperatura, no gráfico abaixo.

¹ Fruehan R, editor. Making, Shaping, and Treating of Steel, Steelmaking and Refining Volume. 11th Edition. Pittsburgh PA: AISE Steel Foundation; 1998. Capítulo 2, E. Turkdogan.

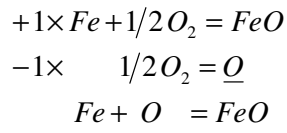


5. Em um conversor, oxigênio é soprado para oxidar o carbono. Assuma que existe equilíbrio no conversor no final do sopro, tanto entre o metal e o gás como entre o metal e a escória. No final do sopro, a 1670°C, a concentração de FeO na escória é de 26% e sua atividade é igual a 0,34.

5.1) Qual o teor de oxigênio no aço em equilíbrio com este FeO da escória?

5.2) Qual o menor teor de carbono que pode ser obtido, no aço, nestas condições, supondo a pressão do interior do forno $P_T = P_{CO} = 1 atm$.

5.1 O primeiro equilíbrio de interesse é $Fe + \underline{O} = FeO$. Para obter a reação mencionada, precisamos combinar reações cujos dados termodinâmicos são conhecidos, da seguinte forma:



Usando os dados das tabelas de Turkdogan¹ (fornecidos na prova) tem-se:

	coef.	deltaH (J)	deltaS (J)
FeO	1	-225500	-41.3
1/2 O ₂	-1	-115750	4.63
$\underline{\Delta G^{0'}}$		-109750	-45.93

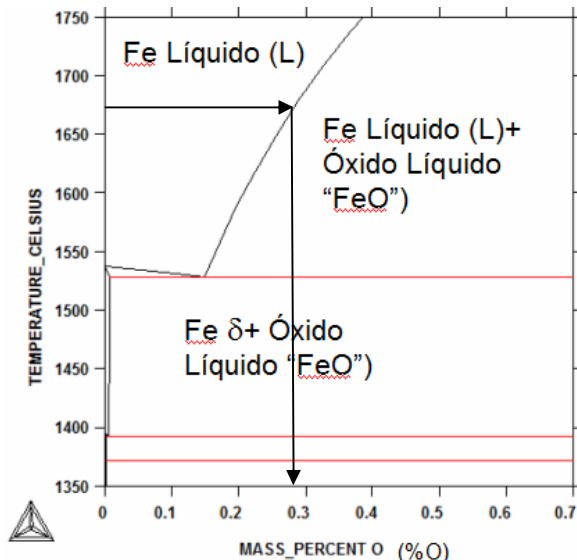
A atividade do ferro pode ser considerada 1 porque o aço é, praticamente, só ferro e, aqui, aplica-se a Lei de Raoult. $X_{Fe} \approx 1 \rightarrow a_{Fe} \approx 1$ (poderíamos calcular o valor de X_{Fe} e depois fazer $a_{Fe} = X_{Fe}$ mas a diferença no resultado será mínima.

$$\begin{aligned}
 \Delta G = 0 &= \Delta G^{0'} + RT \ln \frac{a_{FeO}}{a_{Fe} \% \underline{O}} \\
 \frac{-\Delta G^{0'}}{RT} &= \ln \frac{0,34}{1 \times \% \underline{O}} \\
 \% \underline{O} &= 0,34 \times \exp \left(\frac{-109750 + 45,93 \times (1670 + 273)}{8,314 \times (1670 + 273)} \right) \\
 \% \underline{O} &= 0,096\%
 \end{aligned}$$

NOTA: Podemos verificar que este valor está razoável pois a solubilidade do oxigênio, para FeO puro, está no diagrama Fe-O

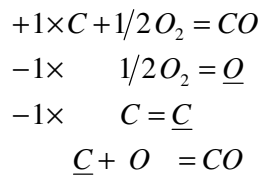
$$\%O = \exp\left(\frac{-109750 + 45,93 \times (1670 + 273)}{8,314 \times (1670 + 273)}\right)$$

$$\%O = 0,096\% / 0,34 = 0,28\%$$



5.2 O limite de descarburização será o ponto em que se atinge este teor de oxigênio pois, a partir daí, não seremos mais capazes de oxidar o C e oxidaremos o Fe.

Logo, precisamos estudar a reação $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$ (supondo que a temperatura é suficientemente alta para que o \underline{CO}_2 seja irrelevante- o que realmente é uma boa aproximação em aciaria):



	coef.	deltaH (J)	deltaS (J)
CO	1	-114400	85.8
1/2 O2	-1	-115750	4.63
<u>C</u>	-1	22594	42.26
$\Delta G^{0'}$		-21244	38.91

$$\Delta G = 0 = \Delta G^{0'} + RT \ln \frac{P_{CO}}{\%C\%O}$$

$$\frac{-\Delta G^{0'}}{RT} = \ln \frac{1}{\%C\%O}$$

$$\%C\%O = \exp\left(\frac{-21244 - 38,91 \times (1670 + 273)}{8,314 \times (1670 + 273)}\right)$$

$$\%C\%O = 0,0025\%$$

Para %O=0,096 o menor carbono possível será, portanto: 0,026%

DADOS NA PROVA ORIGINAL

Massas Atômicas

Fe 55,85	C 12	O 16	S 32	Cr 52
Mn 55	Si 28	P 31	Al 27	Ca 40

$\Delta G_i^{1\%}$ e $\gamma_{i,1873K}^0$ para vários solutos i no Ferro Líquido.

Table 2.8 Free Energies of Solution in Liquid Iron for 1 mass %: (g) gas, (l) liquid, (s) solid. From Ref. 71.

Element i	γ_i^0	$\Delta G_s, \text{Jmol}^{-1}$
Al(l)	0.029	-63,178 - 27.91T
C(gr)	0.57	22,594 - 42.26T
Co(l)	1.07	1,004 - 38.74T
Cr(s)	1.14	19,246 - 46.86T
Cu(l)	8.60	33,472 - 39.37T
$1/2\text{H}_2(\text{g})$	-	36,377 + 30.19T
Mg(g)	-	-78,690 + 70.80T
Mn(l)	1.30	4,084 - 38.16T
$1/2\text{N}_2(\text{g})$	-	3,599 + 23.74T
Ni(l)	0.66	-20,920 - 31.05T
$1/2\text{O}_2(\text{g})$	-	-115,750 - 4.63T
$1/2\text{P}_2(\text{g})$	-	-122,173 - 19.25T
$1/2\text{S}_2(\text{g})$	-	-135,060 + 23.43T
Si(l)	0.0013	-131,500 - 17.24T
Ti(s)	0.038	-31,129 - 44.98T
V(s)	0.10	-20,710 - 45.61T
W(s)	1.20	31,380 - 63.60T
Zr(s)	0.043	-34,727 - 50.00T

Table 2.1 The Standard Free Energies of Formation of Selected Compounds from Compiled Thermochemical Data

	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$			Temp. Range °C
	$-\Delta H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG° ±kJ	
<Al> = {Al}	-10.8	11.5	0.2	660m
2{Al} + 3/2(O ₂) = <Al ₂ O ₃ >	1683.2	325.6	8	660–1700
{Al} + 1/2(N ₂) = <AlN>	328.3	115.5	4	660–1700
<C> + 2(H ₂) = (CH ₄)	91.0	110.7	2	25–2000
<C> + 1/2(O ₂) = (CO)	114.4	-85.8	2	25–2000
<C> + (O ₂) = (CO ₂)	395.3	-0.5	2	25–2000
<Ca> = {Ca}	-8.5	7.7	0.5	842m
{Ca} = (Ca)	153.6	87.4	0.5	842–1500b
{Ca} + 1/2(O ₂) = <CaO>	900.3	275.1	6	842–1500b
{Ca} + 1/2(S ₂) = <CaS>	548.1	103.8	4	842–1500b
<CaO> + <Al ₂ O ₃ > = <CaAl ₂ O ₄ >	19.1	-17.2	8	25–1605m
<CaO> + (CO ₂) = <CaCO ₃ >	161.3	137.2	4	25–880d
2<CaO> + <SiO ₂ > = <Ca ₂ SiO ₄ >	118.8	-11.3	10	25–1700
<CaO> + <SiO ₂ > = <CaSiO ₃ >	92.5	2.5	12	25–1540m
<Cr> = {Cr}	-16.9	7.9	-	1857m
2<Cr> + 3/2(O ₂) = <Cr ₂ O ₃ >	1110.3	247.3	2	900–1650
<Fe> = {Fe}	-13.8	7.6	1	1537m
0.947<Fe> + 1/2(O ₂) = <Fe _{0.947} O>	263.7	64.3	4	25–1371m
{Fe} + 1/2(O ₂) = {FeO}	225.5	41.3	4	1537–1700
3<Fe> + 2(O ₂) = <Fe ₃ O ₄ >	1102.2	307.4	4	25–1597m
2<Fe> + 3/2(O ₂) = <Fe ₂ O ₃ >	814.1	250.7	4	25–1500
<Fe> + 1/2(S ₂) = <FeS>	154.9	56.9	4	25–988m
{Fe} + 1/2(O ₂) + <Cr ₂ O ₃ > = <FeCr ₂ O ₄ >	330.5	80.3	2	1537–1700
2<FeO> + <SiO ₂ > = <Fe ₂ SiO ₄ >	36.2	21.1	4	25–1220m
(H ₂) + 1/2(O ₂) = (H ₂ O)	247.3	55.9	1	25–2000
(H ₂) + 1/2(S ₂) = (H ₂ S)	91.6	50.6	1	25–2000
3/2(H ₂) + 1/2(N ₂) = (NH ₃)	53.7	32.8	0.5	25–2000
1/2(S ₂) + (O ₂) = (SO ₂)	361.7	72.7	0.5	25–1700
<Si> = {Si}	-49.3	30.0	2	1412m
{Si} + 1/2(O ₂) = (SiO)	154.7	-52.5	12	1412–1700
<Si> + (O ₂) = <SiO ₂ >	902.3	172.9	12	400–1412m
{Si} + (O ₂) = <SiO ₂ >	952.5	202.8	12	1412–1723m