

1) Deduzindo-se um modelo em que a energia interna de uma solução binária A-B seja a soma da energia de interação dos pares (modelo de solução regular) obteve-se, considerando que a variação de volume seja nula: $\Delta U_m^{regular} = \Delta H_m^{regular} = N_0 Z (\epsilon_{A-B} - \frac{1}{2} \epsilon_{A-A} + \frac{1}{2} \epsilon_{B-B}) X_A X_B = \alpha X_A X_B$

1.1) Porque é preciso assumir que $\Delta V_m^{regular} = 0$ para chegar a este resultado?

Se a mistura se passa a pressão constante:

$$\Delta H_m = \Delta U_m + P \Delta V_m$$

Logo, para que $\Delta U_m^{regular} = \Delta H_m^{regular}$ é preciso que $\Delta V_m^{regular} = 0$

1.2) Se as interações forem muito fortes, qual a falha do modelo?

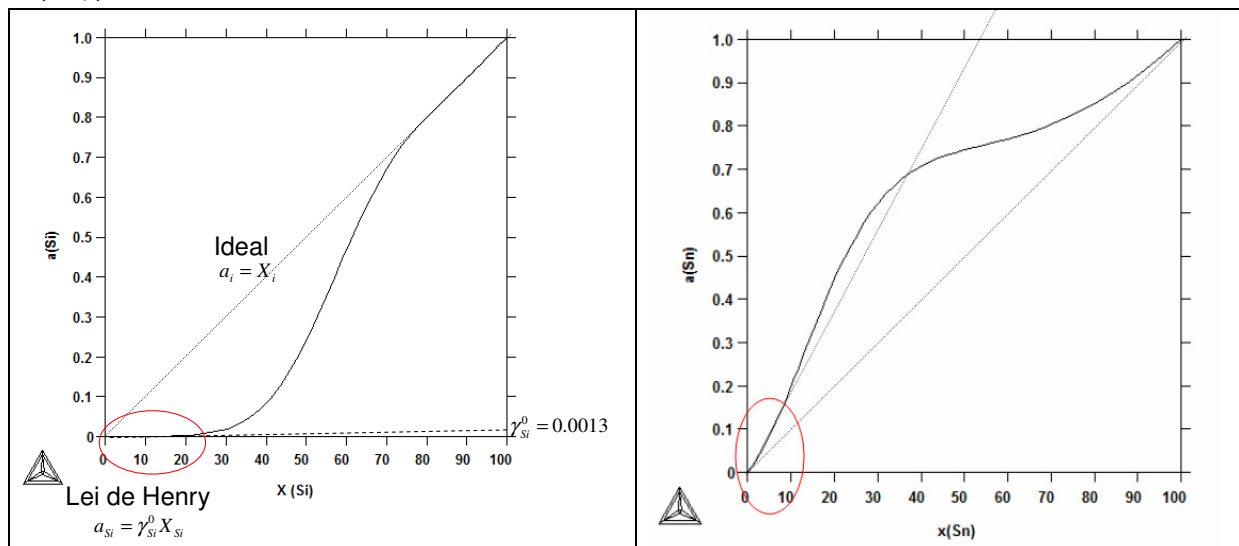
O modelo assume que os tipos de pares são aleatórios, em função da concentração de A e de B. Se houver interação forte, haverá tendência a formar mais pares mistos (quando $\alpha < 0$) do que a quantidade aleatória e ao contrário, quando $\alpha > 0$ a tendência será não se formarem tantos pares mistos.

2) Os gráficos abaixo apresentam, para soluções líquidas a 1600°C, Fe-Si e Fe-Sn, o valor de

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X(i)}$$

2.1) Desenhe, esquematicamente, gráficos de $a_i = f(X(i))$ para os dois casos, traçando, também, a linha correspondente a uma solução ideal nos dois gráficos.

Tabelando os valores de γ_i para alguns valores de $X(i)$ é possível calcular valores de $a_i = \gamma_i X(i)$ e construir o gráfico como indicado abaixo.



2.2) Indique a região aproximada onde a lei de Henry se aplica, em cada gráfico, se for o caso.

Ver gráficos.

2.3) O que acontece com as atividades do Si e do Sn quando a fração molar destes elementos se aproxima de 1.

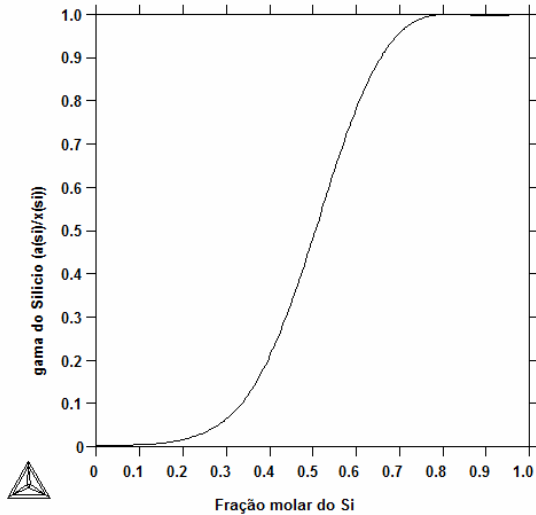
A Lei de Raoult é seguida e $a_i \approx X(i)$

2.3) Indique o sinal de α_{Si} e α_{Sn} se o modelo da solução regular fosse aplicado a estas soluções.

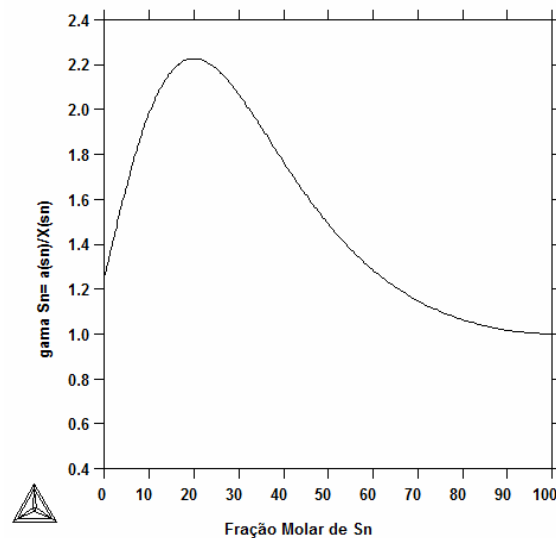
Para a solução do Si no Fe, a atividade apresenta um desvio negativo em relação a idealidade, isto é, $\alpha_{Si} < 0$. Para o Sn, o oposto acontece.

2.4) Compare o seu gráfico da $a_{Si} = f(X(Si))$ com os dados das tabelas anexas.

Ver o valor de γ_{Si}^0 mostrado no gráfico acima.



Coefficiente de atividade do silício nas ligas Fe-Si líquidas a 1600C, em função da fração molar de silício.



Coefficiente de atividade do silício nas ligas Fe-Sn líquidas a 1600C, em função da fração molar de estanho.

3) 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 1650°C, a concentração de FeO na escória é de 25% e sua atividade é igual a 0,35.

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

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

3.1 Qual o teor de oxigênio em equilíbrio com FeO com $a=0,35$ a 1650°C?

Precisamos a reação: $Fe + \underline{O} = FeO$

Consultando as tabelas:

$1x \{Fe\} + \frac{1}{2}(O_2) = \{FeO\}$	225.5	41.3
$-1x \frac{1}{2}O_2(g)$	-	-115,750 - 4.63T

$$Fe + \underline{O} = FeO \quad \Delta G^0 = -109750 + 45.93T \quad \text{a } 1650C \quad \Delta G^0 = -21426.61J.$$

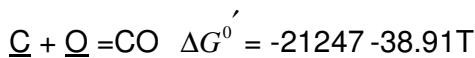
$$\Delta G^0 = 0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{FeO}}{\%O} \quad \text{resultado, para } a_{FeO} = 0,35 \text{ tem-se } \%O = 0.091$$

Uma verificação “aproximada” é lembrar que a solubilidade do O no Fe a 1600C é cerca de 0,22%.

Logo, a 1600C $\frac{a_{FeO}}{\%O} = \frac{1}{0,22}$ Usando esta constante para 1650C, tem-se 0.077% O em solução, que indica que a ordem de grandeza do nosso cálculo mais preciso, acima está correta.

3.2 Precisamos analisar a reação $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$ sabendo o teor de oxigênio no aço e a pressão de CO.

1x $\underline{C} + \frac{1}{2}(\underline{O}_2) = \underline{CO}$		114.4		-85.8
-1x $\frac{1}{2}O_2(g)$	-	-115,750	-	4.63T
-1x $\underline{C}(gr)$	0.57	22,594	-	42.26T



$\Delta G^{\circ} = 0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{P_{CO}}{\%O\%C}$ com a pressão de 1 e o teor de oxigênio calculado em 3.1, o valor da %C= 0.0268%

4) Na fabricação de aços para fins elétricos, deseja-se obter baixos teores de carbono e teores de silício da ordem de 3%. 4.1) Quais as condições termodinâmicas que podem ser controladas para viabilizar a produção destes aços? 4.2) Supondo que se deseje obter 0.04%C e 3%Si, trabalhando com um forno que só pode atingir 1700°C, e que não pode trabalhar com atividade da sílica superior a 0,3, defina as melhores condições de operação, do ponto de vista termodinâmico, para produzir este aço.

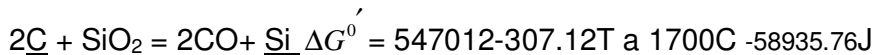
4.1 Precisamos oxidar o carbono sem oxidar o silício. Trata-se de uma competição entre Si e C pelo oxigênio.

Logo, precisamos pensar na reação $2\underline{C} + \underline{SiO}_2 = 2\underline{CO} + \underline{Si}$

Para favorecer a oxidação do C sem oxidar o Si, isto é, deslocar a reação para a direita, cooperam, do ponto de vista termodinâmico: Aumentar a atividade da \underline{SiO}_2 , diminuir a pressão de CO e variar a T, possivelmente aumentá-la.

4.2 Para obter a reação $2\underline{C} + \underline{SiO}_2 = 2\underline{CO} + \underline{Si}$

2x $\underline{C} + \frac{1}{2}(\underline{O}_2) = \underline{CO}$		114.4		-85.8
-2x $\underline{C}(gr)$	0.57	22,594	-	42.26T
-1x $\underline{Si} + (\underline{O}_2) = \underline{SiO}_2$		952.5		202.8
1x $\underline{Si}(l)$	0.0013	-131,500	-	17.24T



$$\Delta G^{\circ} = 0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{P_{CO}^2 \%Si}{a_{SiO_2} \%C^2} \quad \text{logo} \quad \frac{P_{CO}^2 \%Si}{a_{SiO_2} \%C^2} = 3,634E1$$

$\frac{P_{CO}^2 \times 3}{0,3 \times \% (0,04)^2} = 3,634E1$ Logo $P_{CO} = 0.076$ atm é a maior pressão de CO que pode ser empregada neste processo.

5) Dois engenheiros, ex-alunos da UFF, foram contratados para trabalhar em uma aciaria. Nesta aciaria, é padrão operacional adicionar 0,3% na panela de aço, sob a forma de Fe-75%Si, após o vazamento. Como o padrão de operação é vago, um dos ex-alunos adiciona o silício durante o vazamento, com aço ainda oxidado, com 700 ppm de oxigênio dissolvido. O outro adiciona o silício depois da desoxidação com alumínio, quando o aço chega ao forno panela, já com 6 ppm de oxigênio dissolvido. Conversando na hora do almoço, o primeiro deles diz que a adição de silício tem sido muito exotérmica enquanto que o segundo diz que adição não é muito exotérmica. 5.1) Como você poderia formular um balanço térmico para decidir qual dos dois tem razão? 5.2) Qual pode ser a diferença importante entre as duas práticas? 5.3) Qual deveria ser, neste balanço, o zero de entalpia para o Ferro, para o Silício e para a Sílica? 5.4) Escreva as equações do balanço de massa e do balanço térmico, (se não fez no item 5.1).

5.1 O balanço térmico deve ser expresso como:

Entalpia Inicial (aço sem adição+ adição a T ambiente)= Entalpia Final (aço com a adição já realizada)

Naturalmente um balanço de massa dos elementos Si, O e Fe precisa ser feito, para viabilizar o cálculo das entalpias.

5.2 Na prática em que o silício é adicionado antes da desoxidação, deve haver formação de sílica, exotérmica. O efeito térmico da adição será a soma da dissolução do Si no ferro e do calor gerado na formação de sílica.

$$5.3 \quad H_{Fe}^{298,1atm} = H_{Si}^{298,1atm} = H_{O2}^{298,1atm} = 0$$

$$H_{SiO2}^{298,1atm} = \Delta H_{SiO2, formação}^{298,1atm}$$

5.4

Fe no aço inicial = Fe no aço final

Si na adição = **Si dissolvido no aço** + Si na sílica

O no aço inicial = **O dissolvido no aço** + O na sílica

Os termos em *italico* são conhecidos. Os termos em **negrito** são calculados pelo equilíbrio termodinâmico:

$$\mathbf{Si \text{ dissolvido no aço} \times (O \text{ dissolvido no aço})^2 = K(T)}$$