

O Quociente das Atividades e a Constante de Equilíbrio

Quatro “questões” básicas que podem ser respondidas diretamente empregando a equação:

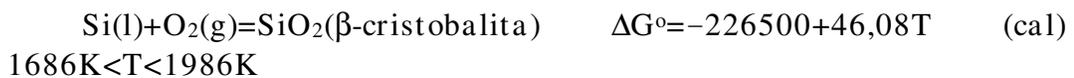
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

(deduzida em sala de aula)

- 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 1

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.

- O que pode ocorrer se silício líquido, oxigênio a 1 atm e cristobalita são colocados em contato a 1600 °C? (assumindo que Si, O e sílica não se misturam)

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

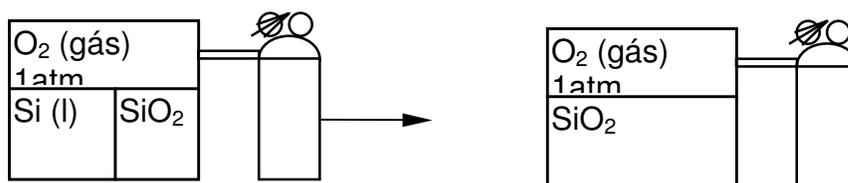
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} a_{\text{O}_2}} = \Delta G^0 + RT \ln 1 = \Delta G^0$$

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 $a_{\text{Si}} = 0,02$ e $a_{\text{SiO}_2} = 0,9$ à mesma temperatura, a reação pode ocorrer?

Podemos calcular o novo quociente de atividades:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} a_{\text{O}_2}} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{0,9}{0,02 \times 1} \\ &= -140192 + 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \times 1873 \times \ln 45 = -140192 + 14167 = -126024 \text{ cal} \end{aligned}$$

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.

$$\begin{aligned} \Delta G = 0 &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} a_{\text{O}_2}} = \\ 0 &= -140192 + 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \times 1873 \times \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}^{eq}}{a_{\text{Si}}^{eq} a_{\text{O}_2}^{eq}} \\ \frac{a_{\text{SiO}_2}^{eq}}{a_{\text{Si}}^{eq} a_{\text{O}_2}^{eq}} &= e^{\frac{140192}{1,987 \times 1873}} = e^{37,669} = 2,29 \times 10^{16} \end{aligned}$$

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*.

Conhecer a atividade, ou o potencial químico de um soluto em uma solução, quando a composição química é conhecida, é uma questão importante para a aplicação da termodinâmica em siderurgia. Uma das maneiras de abordar este problema é avaliar, experimentalmente, o comportamento das soluções.

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.

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.

Por exemplo, na expansão de um gás ideal para uma pressão p_f , pode-se calcular a variação de energia livre associada a esta variação de pressão e calcular sua atividade referida ao gás a pressão inicial, assumida como estado de referência. Usando a expressão da 1ª e 2ª Leis combinadas:

$$dG = VdP - SdT$$

para T constante, e um mol de gás, passando de 1atm até p_f :

$$dG = VdP = \frac{RT}{P} dP$$

$$\int_{G^0}^{G_f} dG = \int_{1atm}^{p_f} \frac{RT}{P} dP \rightarrow G_f - G^0 = RT \ln \left(\frac{p_f}{1} \right)$$

Observando que $G^0=\mu^0$ e que $G_f=\mu$ ve-se que $a=p_f$

Se considerarmos um processo de mistura de gases e assumindo que a Lei de Dalton é válida, isto é $p_i=X_i p_t$ a atividade do gás i será $a_i=X_i$ ($p_t=1atm$)

Nota: Uma dúvida comum é porque G_f e G^0 são iguais aos potenciais químicos. Como o potencial químico é uma quantidade parcial molar, isto é, a variação de G em função do número de moles a T e P constante, e o cálculo é realizado para o gás puro, G_{molar} tem o mesmo valor que o potencial químico.

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:

$$p_i = X_i p_{total}$$

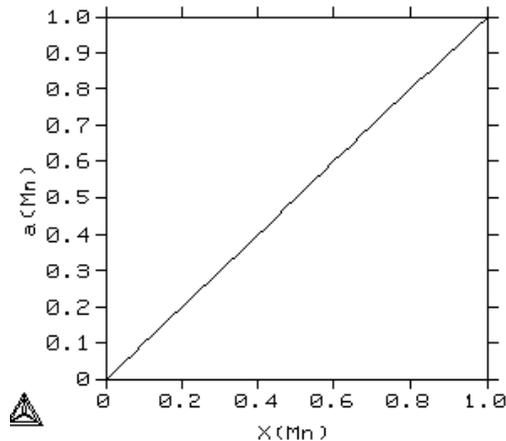
Se a mistura estiver a pressão de 1 atm, tem-se:

$$a_i = p_i = X_i$$

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 Henry

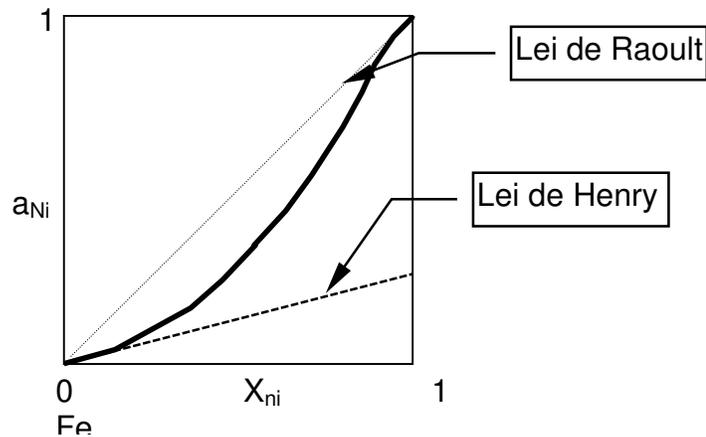
Henry observou que nas soluções muito diluídas, há uma *proporcionalidade* entre a atividade e a concentração.

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

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

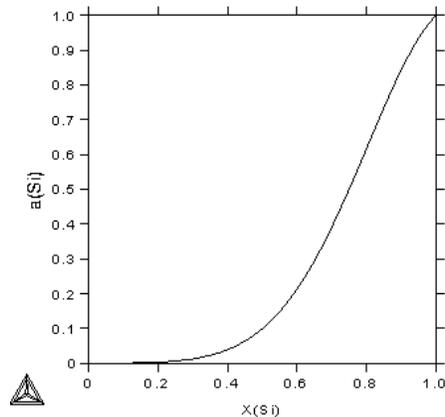
ou

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

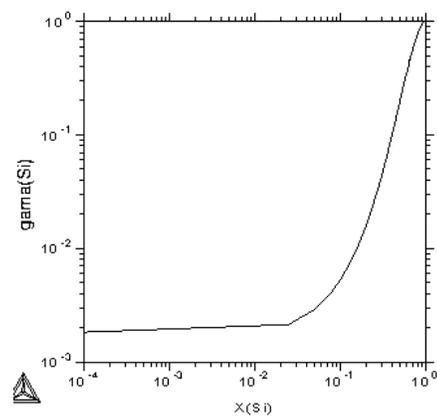


Do gráfico esquemático é evidente que há uma região onde a lei de Henry é uma boa aproximação para o comportamento do soluto (quando a fração molar de Ni é baixa) e uma região em que o comportamento do níquel se aproxima da Lei de Raoult.

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



Coefficiente 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.

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.

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:

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

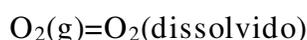
Portanto a atividade na região em que a Lei de Henry é obedecida pode ser aproximada por:

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

Lei de Sievert

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

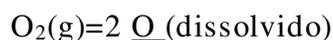
a) Os gases se dissolveriam *molecularmente* nos metais. Neste caso, o processo de solução seria, por exemplo:



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:

$$K(P, T) = \frac{\gamma_{O_2}^0 \%O_2}{P_{O_2}} \quad \text{logo} \quad \frac{\%O_2}{P_{O_2}} = K'(P, T)$$

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:

$$K(P, T) = \frac{(\gamma_{O_2}^0 \%O)^2}{P_{O_2}} \quad \text{logo} \quad \frac{\%O^2}{P_{O_2}} = K'(P, T)$$

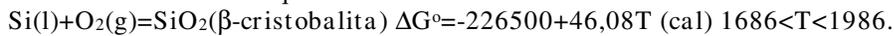
A relação entre pressão de O_2 sobre o metal e $\%O$ dissolvida no metal é diferente nos dois casos, e pode ser usada como um teste para determinar qual o verdadeiro mecanismo. A relação linear indicaria que a primeira hipótese é correta, enquanto uma relação parabólica confirmaria a hipótese da dissolução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

Ficou determinado, que os gases se dissolvem **atomicamente** 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°C.

Exemplo 2

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)

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

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

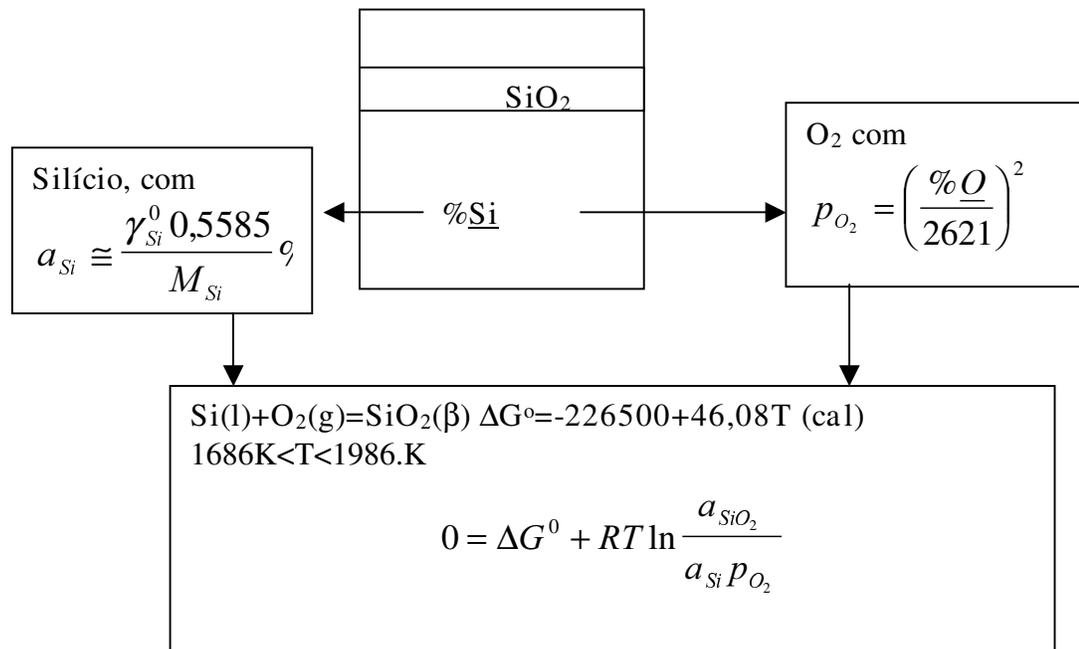
$$a_{\text{Si}}^{eq} = \gamma_{\text{Si}}^0 \frac{0,5585}{M_{\text{Si}}} \% \text{Si} = 0,0013 \frac{0,5585}{28} \% \text{Si} = 2,59 \times 10^{-5} (\% \text{Si})$$

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

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

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

Esta estratégia de cálculo pode ser visualizada, esquematicamente, como mostra a figura abaixo.



Há outras maneiras, equivalentes, de resolver o mesmo problema, que serão vistas na próxima seção.