

PMT 5838

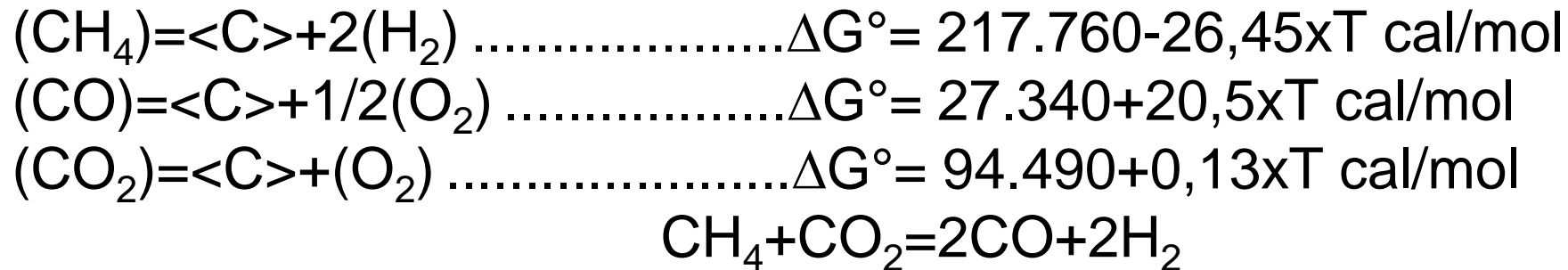
Termodinâmica para Metalurgia e Materiais

Flávio Beneduce
beneduce@usp.br



TERMODINÂMICA DOS GASES

- Em relação à reação $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, pergunta-se: [25]
 - Em que direção o equilíbrio se desloca quando a temperatura é aumentada;
 - e quando a pressão total do sistema é aumentada?



$\Delta H^\circ = 257.570 \text{ cal/mol}$, portanto, endotérmica $\Rightarrow \uparrow T \Rightarrow \uparrow K$
 $\Delta n = 2 + 2 - 1 - 1 = +2$
 $\Delta n > 0 - K_x \downarrow \rightarrow \uparrow P_T$



- Um gás contendo 10%CO, 20%CO₂, 20% H₂, 40%H₂O e 10% N₂ é colocado num forno a 900°C. Qual é a composição de equilíbrio?[26]



BC: 100 moles de MG

CO	+	H ₂ O	=	CO ₂	+	H ₂
10mol		40mol		20mol		20mol.....início
-y		-y		+y		+y.....reagem
10-y		40-y		20+y		20+y.....fim

$$X_{CO} = \frac{10-y}{100}; X_{H_2O} = \frac{40-y}{100}; X_{H_2} = \frac{20+y}{100}; X_{CO_2} = \frac{20+y}{100}$$

$$K = \frac{(20+y)x(20+y)}{(10-y)x(40-y)} = 0,797$$

$$y_1 = -391,95$$

$$y_2 = -1,15$$

$$\text{CO} = 11,15\%$$

$$\text{CO}_2 = 18,85\%$$

$$\text{H}_2 = 18,85\%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 41,15\%$$

$$\text{N}_2 = 10\%$$

FUNÇÕES TERMODINÂMICAS

$$\bullet c_p = m_3 + m_4 T + m_5 T^{-2} + m_6 T^2$$

$$\bullet H = m_1 + m_3 T + \frac{m_4}{2} T^2 - m_5 T^{-1} + \frac{m_6}{3} T^3$$

$$\bullet S = m_2 + m_3 \ln T + m_4 T - \frac{m_5}{2} T^{-2} + \frac{m_6}{2} T^2$$

$$\bullet G = m_1 - m_2 T + m_3 T(1 - \ln T) - \frac{m_4}{2} T^2 - \frac{m_5}{2} T^{-1} - \frac{m_6}{6} T^3$$

G(Fe_L, Fe; 0) 2.98150E+02 +F9449T+15644.6-8.97347268*T;
6.00000E+03 N REF4361 !

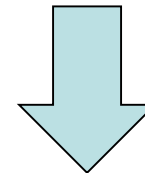
FUNCTION F9449T 2.98150E+02 +1225.73315+124.13367*T-23.5143*T*LN(T)
-.00439752*T**2-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1.18480E+03 Y
-1249.64059+133.270634*T-24.6643*T*LN(T)-.00375752*T**2
-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1.66750E+03 Y
-613.084238+125.483902*T-23.5143*T*LN(T)-.00439752*T**2
-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1.81100E+03 Y
-25628.1275+299.878719*T-46*T*LN(T); 6.00000E+03 N !

EQUILÍBRIO CONSIDERANDO A COMPOSIÇÃO QUÍMICA

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n,\dots} = \mu_i = \text{potencial químico} = \bar{G}_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n,\dots} = \bar{G}_i = \text{energia livre molar parcial}$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n,\dots} \cdot dn_i$$



TRABALHO QUÍMICO

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i . dn_i$$

Para P e T constantes

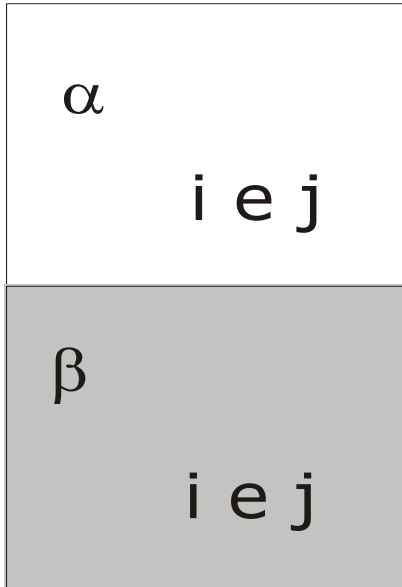
$$dG = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i . dn_i = \sum_{i=1}^{i=n} \bar{G}_i . dn_i$$

Termodinâmica

$$G_{\text{sistema}} = G^{\alpha} + G^{\beta}$$

ou

$$dG_{\text{sistema}} = dG^{\alpha} + dG^{\beta}$$



$$dG_{\text{sistema}} = dG_i^{\alpha} + dG_i^{\beta} = \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} \cdot dn_i^{\beta}$$

no equilíbrio $dG_{\text{sistema}} = 0$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

No equilíbrio químico: os potenciais químicos da espécie química i devem ser iguais em todas as fases do sistema.

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

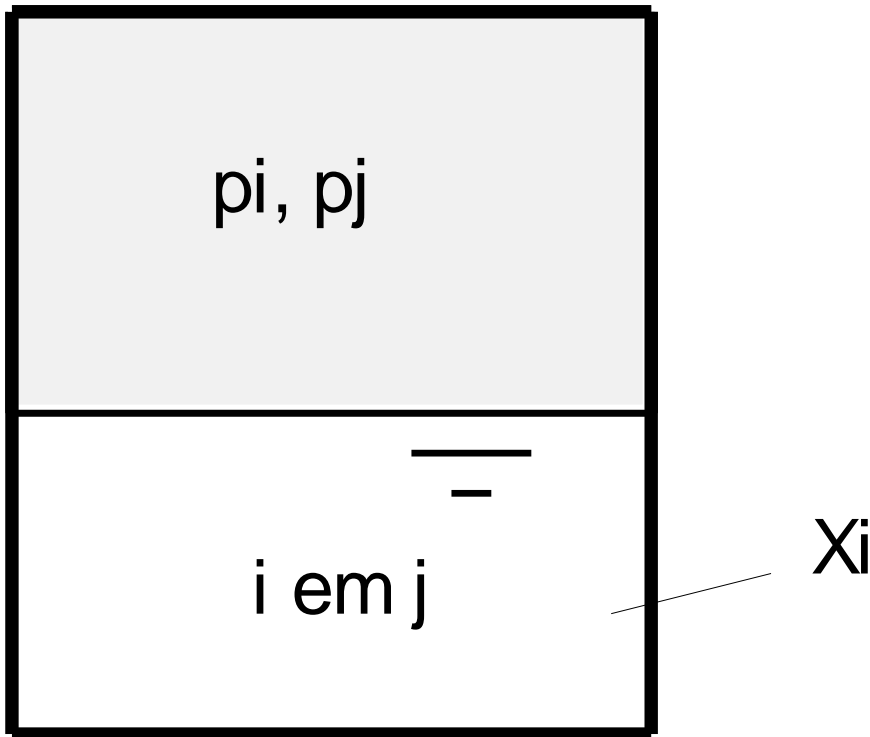
$$\bar{G}_{i,\text{gás}} - G_i^0 = R. T. \ln p_i$$

$$\bar{G}_{i,\text{gás}} = \bar{G}_{i,\text{cond}} = G_i^0 + R. T. \ln p_i$$

$i_{\text{referência}} \rightarrow i_{\text{real}}$

$$\Delta G_i = G_i - G_i^* = R. T. \ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

$$\frac{p_i}{p_i^*} = a_i \text{ com uma referência } x_i^*$$



CONCEITO DE ATIVIDADE

$$a_i = \frac{x_i \cdot P_{\text{Total}}}{x_i^* \cdot P_{\text{Total}}} = \frac{x_i}{x_i^*}$$

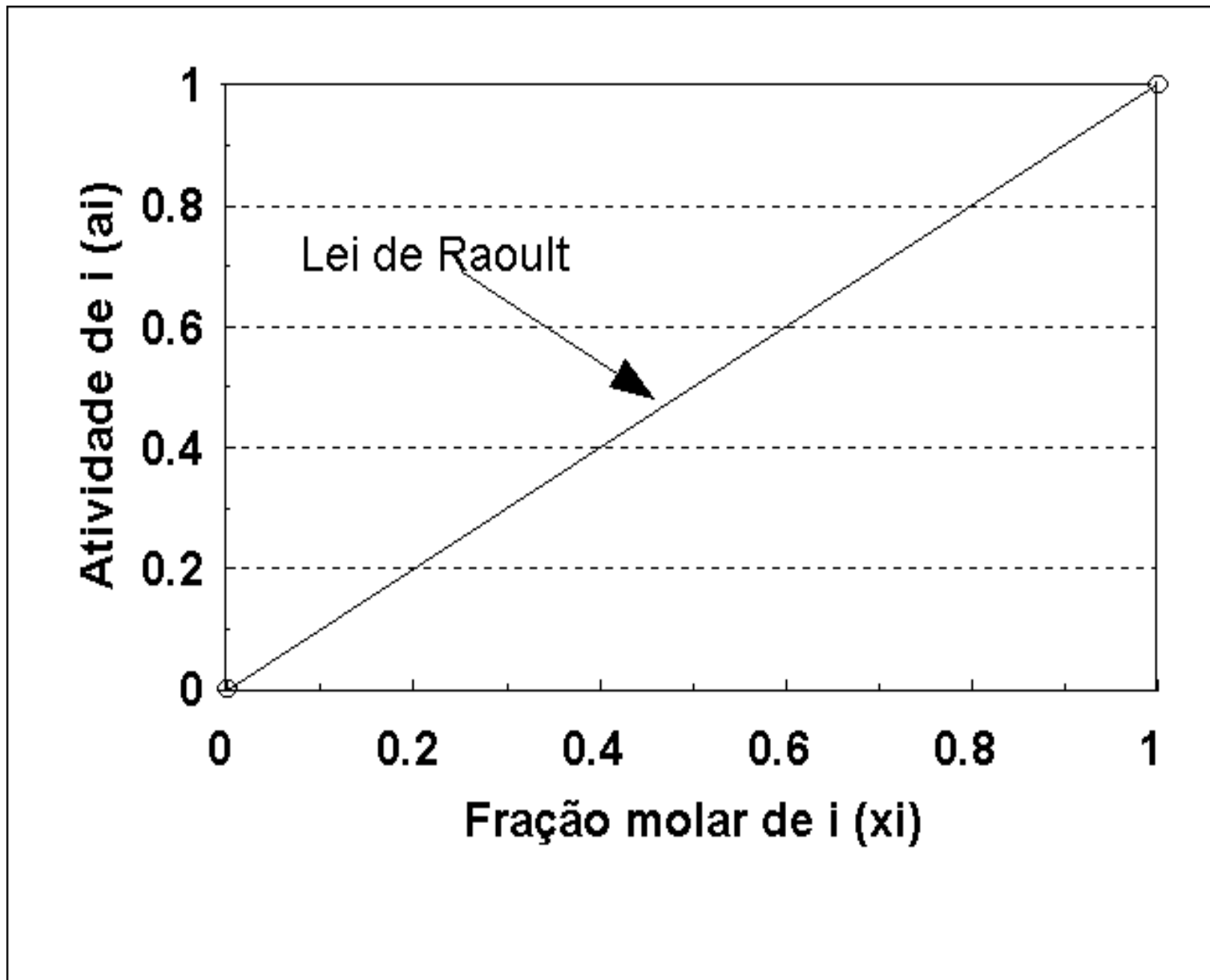
$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} = \frac{x_i}{x_i^0}$$

Para uma referência i puro

$$a_i = x_i$$

Lei de Raoult

CONCEITO DE ATIVIDADE

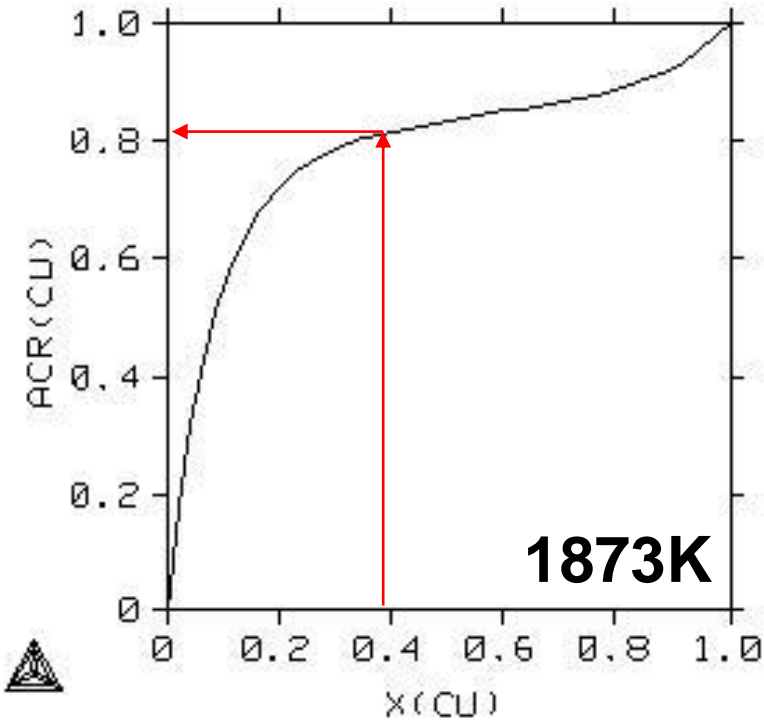


TIPOS DE SOLUÇÃO

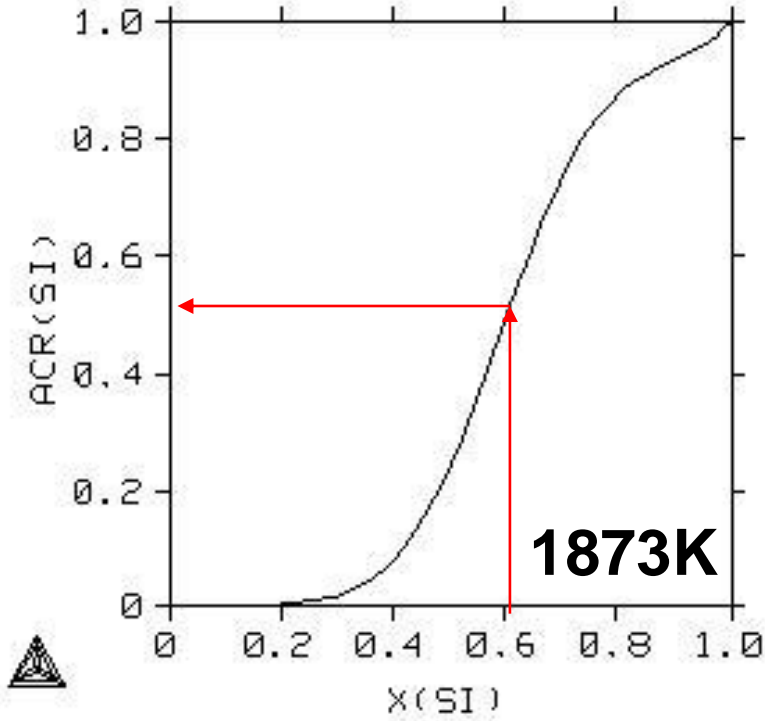
- **ATIVIDADE:** Capacidade de uma espécie química em participar de uma reação química
- **Soluções ideais:** seguem a lei de Raoult
- **Soluções reais:** há desvios

TIPOS DE SOLUÇÃO

Solução real



Desvio Positivo: $a_i > x_i$



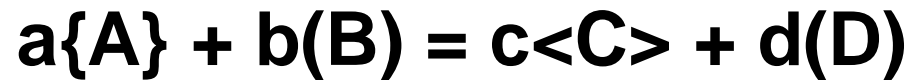
Desvio Negativo: $a_i < x_i$



TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

ATIVIDADE TERMODINÂMICA

Máxima para substância condensada pura



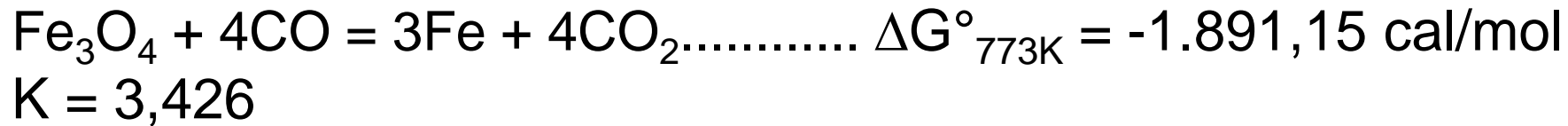
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\langle C \rangle}^c \cdot p_{(D)}^d}{a_{\{A\}}^a \cdot p_{(B)}^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_{(D)}^d}{p_{(B)}^b}$$



TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- Considerando a reação de redução da magnetita pelo CO formando Fe (reação hipotética), determinar o sentido da reação quando a magnetita e o ferro são colocados em contato com uma mistura gasosa contendo 20% de CO e 80% de CO₂ a 500°C [82]



$$Q = \frac{p_{\text{CO}_2}^4}{p_{\text{CO}}^4} = \frac{0,8^4}{0,2^4} = 256$$

$Q \neq K \therefore$ fora do equilíbrio

$Q > K$: A reação caminhará no sentido indireto

$$\Delta G_{773\text{K}} = -1.891,15 + 1,987 \times 773 \times \ln 256 = +6625,97 \text{ cal/mol} \neq 0$$

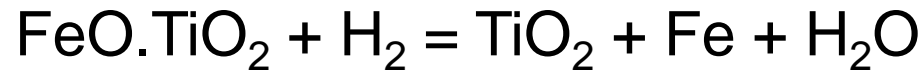
Fora do equilíbrio

$$\Delta G_{773\text{K}} > 0$$

A reação caminhará no sentido indireto

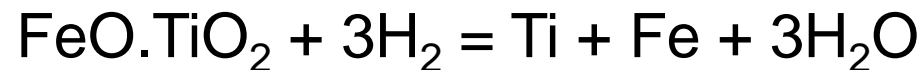
TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- Deseja-se produzir TiO_2 a partir da ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) utilizando um gás redutor contendo H_2O e H_2 . Calcular o teor máximo de H_2 do gás para que este processo a 1000°C seja possível. [83]



$$\Delta G^\circ = 6866,2 \text{ cal/mol}$$

$$K = 6,62 \times 10^{-2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{1 - p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}} \therefore p_{\text{H}_2} = 0,938$$



$$\Delta G^\circ = 92.290,9 \text{ cal/mol}$$

$$K = 1,438 \times 10^{-16} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right)^3 \therefore p_{\text{H}_2} \cong 1$$



TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- Em qual temperatura o CaCO_3 contendo 10% de SiO_2 deve ser aquecido numa atmosfera contendo uma pressão parcial de CO_2 de 1 atm e 10^{-2} atm de maneira que a decomposição do carbonato ocorra? [40]
- As soluções líquidas de MnO em FeO e Mn em Fe podem ser consideradas ideais a 1600°C . Calcule a concentração de MnO na escória (em % peso) que se encontra em equilíbrio com uma liga com 25% Mn (99%MnO e 1%FeO). [41]



TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

PARA CASA

- Uma peça de Cu laminada a frio deve ser recozida a 650°C . Para evitar a oxidação, o tratamento térmico deve ser realizado sob vácuo. Determine qual é a pressão máxima que a peça pode ser recozida sem sofrer oxidação. Determine também em qual temperatura um vácuo de 10^{-3} mmHg pode ser utilizado. [84]
- Determinar a pressão parcial de O_2 mínima necessária para oxidar a FeO uma chapa de aço a 1000°C quando: [42]
 - a) A chapa é de Fe puro;
 - b) A chapa contém 8% de Ni.