

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

Efeito da temperatura

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right) \Rightarrow$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right)$$

Equação de Van't Hoff (forma integrada)

$K_p \uparrow \rightarrow \uparrow T$ – endotérmicas

$K_p \uparrow \rightarrow \downarrow T$ – exotérmicas

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T^2}$$

“Efeito” da pressão



$$K_P = \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{x_C^c \cdot P^c}{x_A^a \cdot P^a \cdot x_B^b \cdot P^b} = \frac{x_C^c}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot P^{(c-a-b)}$$

$$K_x = \frac{x_C^c}{x_A^a \cdot x_B^b} \text{ e } \Delta n = c - a - b$$

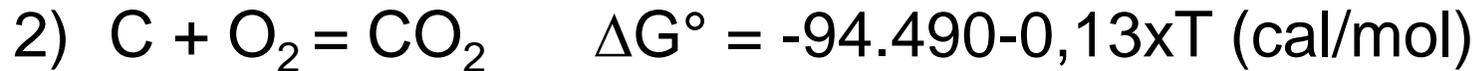
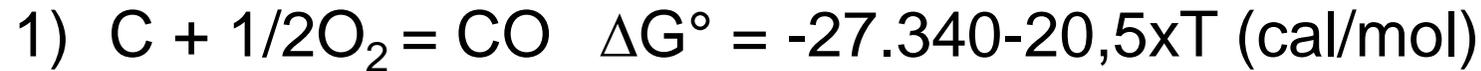
$$\therefore K_P = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

$$\Delta n < 0 - K_x \uparrow \rightarrow \uparrow P_T$$

$$\Delta n = 0 - K_x \text{ independente de } P_T$$

$$\Delta n > 0 - K_x \downarrow \rightarrow \uparrow P_T$$

- Determinar se uma mistura gasosa contendo 10%CO, 50%O₂ e 40%CO₂ está em equilíbrio a 298K e a 1500K. Se não, qual é a direção do equilíbrio?[81]



$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^\circ + R. T. \ln Q$$

$$Q = \frac{0,4}{0,1x0,5^{0,5}} = 5,657$$

$$0 = \Delta G^\circ + R. T. \ln K$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R.T}\right)$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -61.079,74 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{1500} = -36.595 \text{ cal/mol}$$

TERMODINÂMICA DOS GASES

$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\text{A } 298\text{K} \rightarrow \Delta G_{\text{reação}} = -61.079,74 + 1,987 \times 298 \times \ln 5,657 = -60.054 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\text{A } 1500\text{K} \rightarrow \Delta G_{\text{reação}} = -36.595 + 1,987 \times 1500 \times \ln 5,657 = -31.430 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Em ambas temperaturas $\Delta G \neq 0 \therefore$ fora do equilíbrio.

Além disso, $\Delta G < 0 \therefore$ sentido direto

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{R \cdot T}\right)$$

$$K_{298} = 6,293 \times 10^{44}$$

$$K_{1500} = 2,15 \times 10^5$$

$$Q = \frac{0,4}{0,1 \times 0,5^{0,5}} = 5,657$$

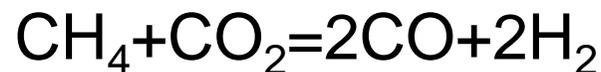
$$Q \neq K$$

Fora do equilíbrio



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?



$\Delta H^\circ = (217760 - 2 \times 27340 + 94490) = 257.570 \text{ cal/mol}$, portanto,

endotérmica $\rightleftharpoons \uparrow T \rightleftharpoons \uparrow K$

$$\Delta n = 2 + 2 - 1 - 1 = +2$$

$$\Delta n > 0 - K_x \downarrow \rightarrow \uparrow P_T$$



- 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

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

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

$$y_1 = -391,95$$

$$y_2 = -1,15$$

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

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

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

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

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



S

- Calcular a composição de H₂, H₂O, CO e CO₂ em um sistema 10 moles

a gasosa ideal de
mente havia no

10 moles CO
10 moles H₂O } 1600 °C

$\left(\begin{array}{l} 33,382\% \text{ H}_2\text{O} \\ 33,382\% \text{ CO} \\ 16,618\% \text{ CO}_2 \\ 16,618\% \text{ H}_2 \end{array} \right) \rightarrow \text{FACT}$

$\frac{y}{10-y} = 0,501 \Rightarrow$
 $\Rightarrow y = 5,01 = 0,501y \Rightarrow$
 $\Rightarrow 1,501y = 5,01 \Rightarrow$
 $\Rightarrow y = 3,338$

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
 $10-y \quad 10-y \quad y \quad y$

$K = \frac{y \times y}{(10-y)^2}$

$\Delta G^\circ = -8000 + 7,02T \Rightarrow \Delta G^\circ_{1873} = -8000 + 7,02 \times 1873 = 5,148 \times 10^3 \text{ cal}$

$K = \exp\left(-\frac{5,148 \times 10^3}{1,917 \times 1873}\right) = 0,251 = \frac{y^2}{10^2 - 20y + y^2} \Rightarrow$

$\Rightarrow 25,1 - 5,02y + 0,251y^2 = y^2 \Rightarrow$

$\Rightarrow 0,749y^2 + 5,02y - 25,1 = 0 \Rightarrow y = \frac{-5,02 \pm \sqrt{5,02^2 + 4 \times 0,749 \times 25,1}}{2 \times 0,749}$

$y_1 = 3,34 \text{ moles}$

$y_2 = -10,16 \text{ moles (impossível)}$

$\therefore \% \text{CO}_2 = \% \text{H}_2 = \frac{3,34}{20} \times 100 = 16,7\%$

$\% \text{CO} = \% \text{H}_2\text{O} = \frac{6,66}{20} = 33,3\%$



TERMODINÂMICA DOS GASES

- Um mol de uma mistura gasosa constituída de 50% CO, 25% CO₂ e 25% H₂ é introduzida em um forno a 800°C e 1 atm. Determinar a composição de equilíbrio em %.[27]

PARA CASA

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 !