

PMT 3205

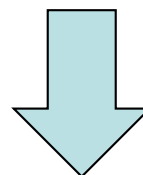
Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

EQUILÍBRIO CONSIDERANDO A COMPOSIÇÃO QUÍMICA

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

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

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP$$



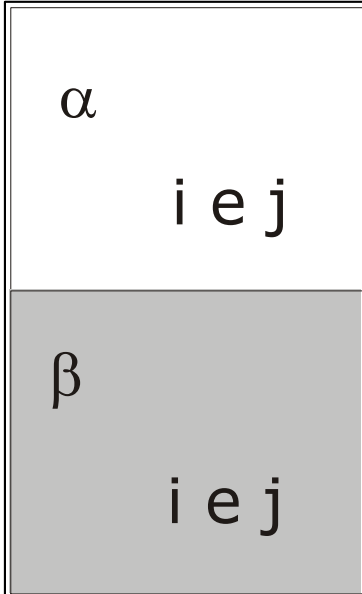
TRABALHO QUÍMICO

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

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

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

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

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

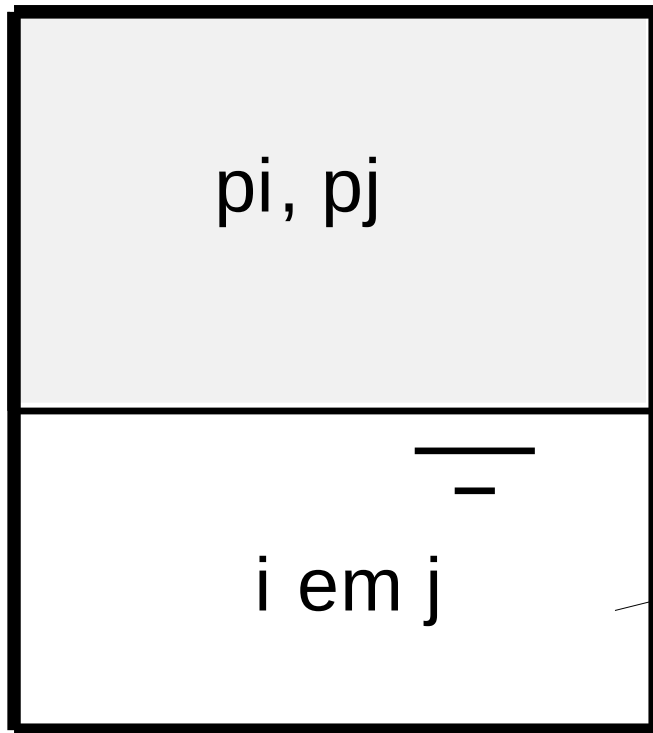
$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

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

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

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

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



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

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

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

CONCEITO DE ATIVIDADE

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

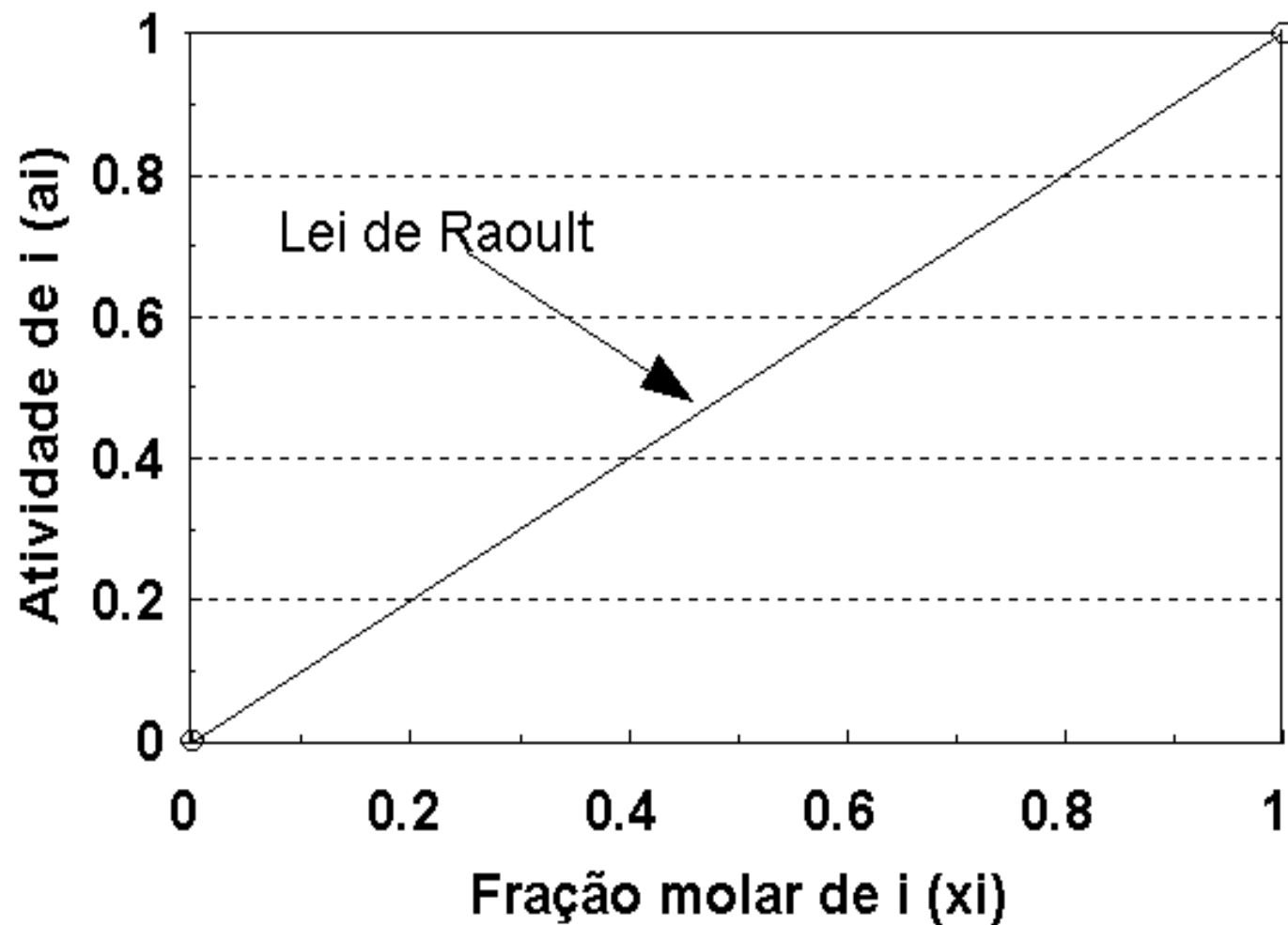
$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} = \frac{x_i}{x_i^0}$$

Para uma referência i puro

$$\mathbf{a_i = x_i}$$

Lei de Raoult

CONCEITO DE ATIVIDADE

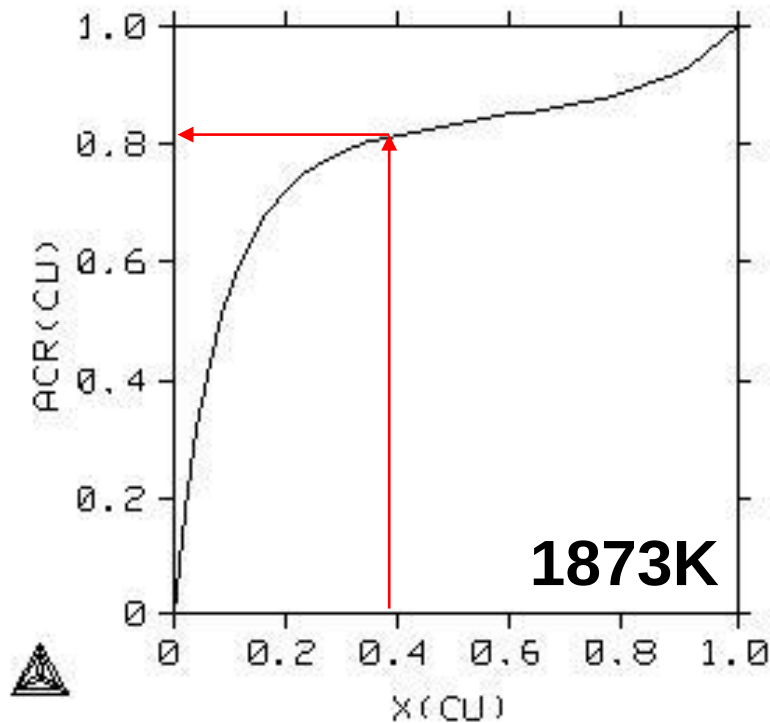


TIPOS DE SOLUÇÃO

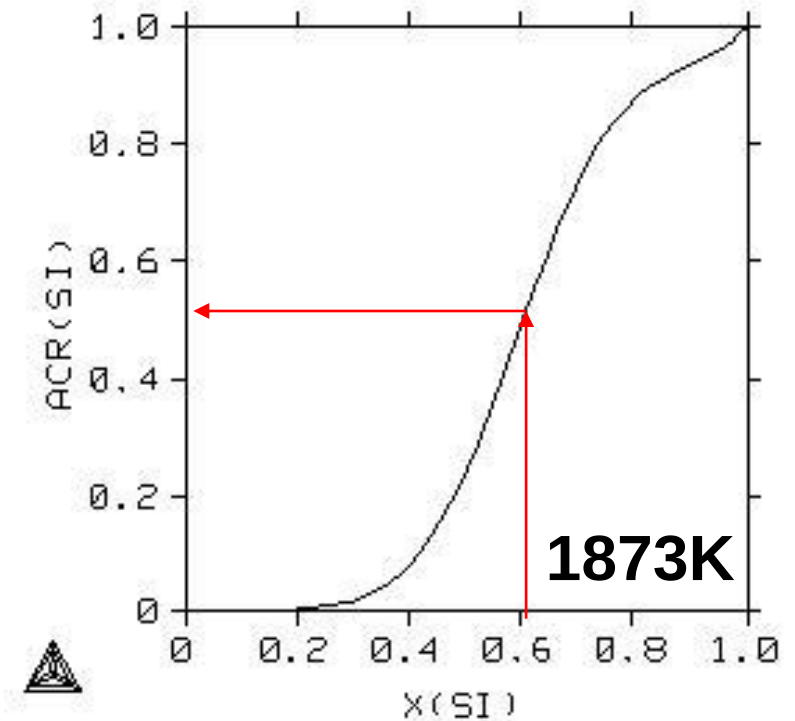
- **ATIVIDADE:** Capacidade de uma espécie química em participar de uma reação química
- **Soluções ideais:** seguem a lei de Raoult
- **Soluções reais:** há desvios

TIPOS DE SOLUÇÃO

Solução real



Desvio Positivo: $a_i > x_i$

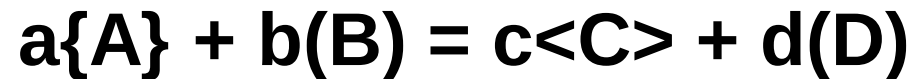


Desvio Negativo: $a_i < x_i$

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

ATIVIDADE TERMODINÂMICA

Máxima para substância condensada pura



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

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

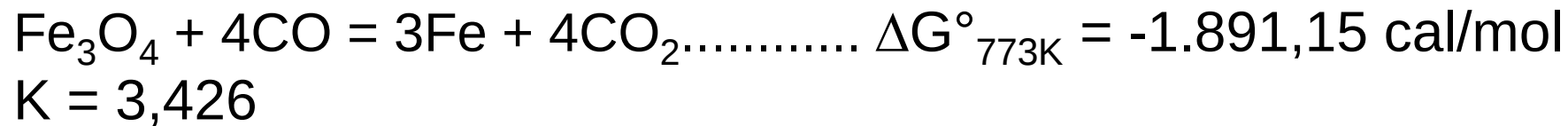


CÁLCULO DE ΔG°

< > sólido; { } líquido ; () gás	$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T.\Delta S^{\circ}$		faixa de T	
reação	ΔH° (cal/mol)	ΔS° (cal/mol.K)	(°C)	
<Al> = {Al}	2.580	2,76		660
{Al} = (Al)	72.810	26,17	660	2520
<AlN> = {Al} + 1/2 (N2)	78.170	27,61	660	2000
<Al2O3> = 2 {Al} + 3/2 (O2)	403.260	78,11	660	2054
<C> = (C)	170.520	37,16	1750	3800
(CH4) = <C> + 2 (H2)	21.760	26,45	500	2000
(CO) = <C> + 1/2 (O2)	27.340	-20,50	500	2000
(CO2) = <C> + (O2)	94.490	-0,13	500	2000
<Ca> = {Ca}	2.040	1,84		839
{Ca} = (Ca)	37.720	20,82	839	1491
<CaF2> = {CaF2}	7.100	4,20		1418
{CaF2} = (CaF2)	73.780	26,29		2533
<CaF2> = {Ca} + (F2)	291.400	38,79	839	1484
<CaC2> = {Ca} + 2 <C>	14.400	-6,28	839	1484
<CaCO3> = <CaO> + (CO2)	38.560	32,80	700	1200
<CaSi> = <Ca> + <Si>	36.000	3,70	25	839

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

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

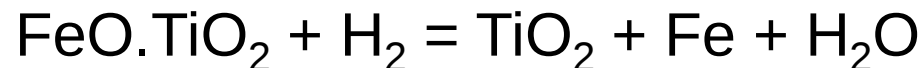
Fora do equilíbrio

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

A reação caminhará no sentido indireto

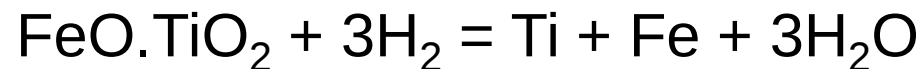
TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- 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]



$$\Delta G^\circ = 6.866,2 \text{ cal/mol}$$

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

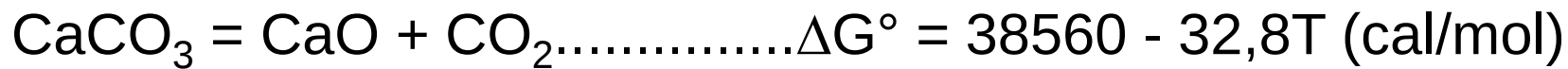


$$\Delta G^\circ = 92.290,9 \text{ cal/mol}$$

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

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]



$$0 = (38560 - 32,8T) + RT \ln[(a_{\text{CaO}} \cdot p_{\text{CO}_2}) / a_{\text{CaCO}_3}]$$

BC: 100 g CaCO_3

$$n_{\text{CaCO}_3} = 90/100 = 0,9$$

$$n_{\text{SiO}_2} = 10/60 = 0,167$$

$$X_{\text{CaCO}_3} = 0,9/1,07 = 0,844 = a_{\text{CaCO}_3}$$



TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

Como o SiO_2 não reage e a relação molar $\text{CaCO}_3/\text{CaO}=1$:

$$X_{\text{CaO}} = 0,9/1,07 = 0,844 = a_{\text{CaO}}$$

$$0 = 38560 - 32,8T + 1,987 \times T \times \ln[0,844 \times 1/0,844]$$

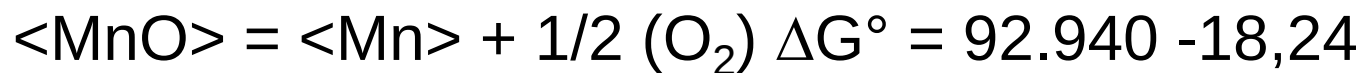
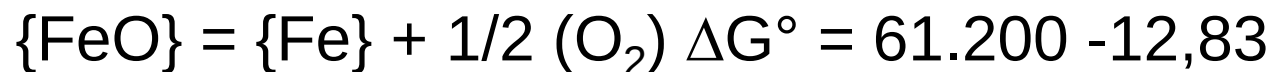
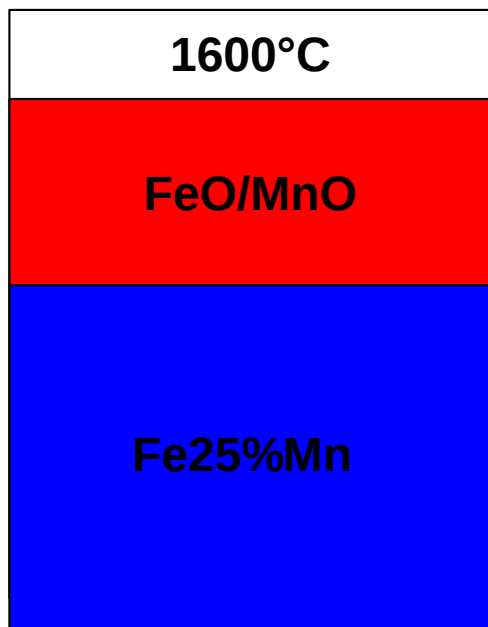
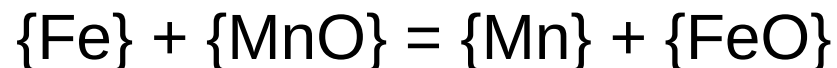
$$T = 1175,61\text{K ou } 902,6^\circ\text{C}$$

$$0 = 38560 - 32,8T + 1,987 \times T \times \ln[0,844 \times 10^{-2}/0,844]$$

$$T = 919,18\text{K ou } 646,18^\circ\text{C}$$

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- 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]

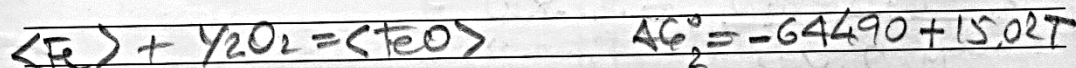
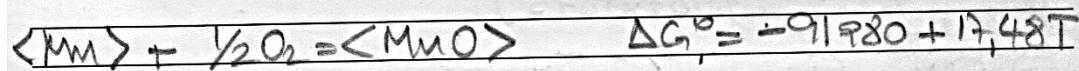
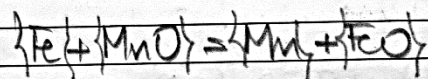
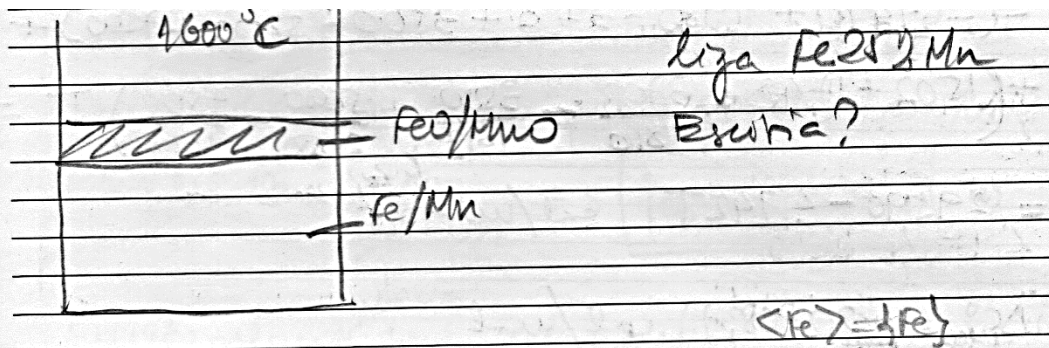


$$\Delta H_{f,\text{MnO}} = 5200$$

$$T_{f,\text{MnO}} = 1785^\circ\text{C}$$



METMAT



$$\Delta H_{f, Fe} = 3700 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{f, MnO} = 5200 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{f, Mn} = 3500 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{f, FeO} = 7500 \text{ cal}$$

$$T_{f, Fe} = 1537^\circ C; T_{f, Mn} = 1244^\circ C; T_{f, FeO} = 1377^\circ C$$

$$T_{f, MnO} = 1785^\circ C$$

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ = & \Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ - \left(\Delta H_{f, Fe} - T \frac{\Delta H_{f, Fe}}{T_{f, Fe}} \right) + \left(\Delta H_{f, Mn} - \right. \\ & \left. - T \frac{\Delta H_{f, Mn}}{T_{f, Mn}} \right) - \left(\Delta H_{f, MnO} - T \frac{\Delta H_{f, MnO}}{T_{f, MnO}} \right) + \left(\right. \\ & \left. + \left(\Delta H_{f, FeO} - T \frac{\Delta H_{f, FeO}}{T_{f, FeO}} \right) = \right. \end{aligned}$$



METMAT

$$= (-64490 + 91980 - 3700 + 3500 - 5200 + 7500) + \\ + \left((15,02 - 17,42 + \frac{3700}{1310} + \frac{3500}{1517} + \frac{5200}{2058} - \frac{7500}{1612}) T \right) =$$

$$\Delta G_r^\circ = 29590 - 4,742T \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{1873}^\circ = 20708,77 \text{ cal/mol}$$

$$K = \exp\left(-\frac{20708,77}{1,987 \times 1873}\right) = 3,83 \times 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{a_{Mn} \cdot a_{FeO}}{a_{MnO} \cdot a_{Fe}} = 3,83 \times 10^{-3}$$

$$BC: 100 \text{ g liga} \left\{ \begin{array}{l} 75 \text{ g Fe} \\ 25 \text{ g Mn} \end{array} \right.$$

$$n_{Fe} = \frac{75}{56} = 1,34$$

$$n_{Mn} = \frac{25}{55} = 0,455$$

$$\left. \begin{array}{l} n_{Fe} = 1,34 \\ n_{Mn} = 0,455 \end{array} \right\} n_T = 1,8 \text{ mol} \left\{ \begin{array}{l} X_{Fe} = 0,747 \\ X_{Mn} = 0,253 \end{array} \right.$$

$$\frac{0,253}{0,747} \cdot \frac{X_{FeO}}{X_{MnO}} = 3,83 \times 10^{-3} = \frac{1 - X_{MnO}}{X_{MnO}} = 1,13 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow X_{MnO} = 0,989$$

$$X_{FeO} = 0,112$$

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- 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]



$$\Delta G^\circ_{923\text{K}} = 24.531,3 \text{ cal/mol, portanto } K = 1,55 \times 10^{-6}$$

$$\therefore p_{\text{O}_2} = 2,41 \times 10^{-12}$$

$$40250 - 17,03 \times T + 1,987 \times T \times \ln \frac{1^2 \times \left(\frac{1 \times 10^{-3}}{760} \right)^{0,5}}{1} = 0$$

$$T = 916,1\text{K ou } 643,1^\circ\text{C}$$

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

PARA CASA

- Fazendo as hipóteses necessárias, 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 contem 20% de Ni.