



# **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



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

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

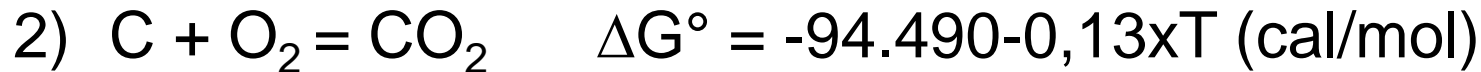
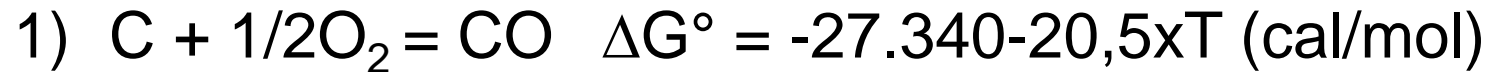
$$\therefore K_P = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

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

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

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

- Determinar se uma mistura gasosa contendo 10%CO, 50%O<sub>2</sub> e 40%CO<sub>2</sub> 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*

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

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

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

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

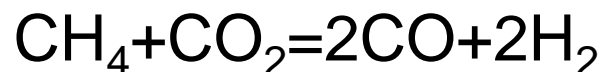
$$Q \neq K$$

**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%CO<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub>, 40%H<sub>2</sub>O e 10% N<sub>2</sub> é colocado num forno a 900°C. Qual é a composição de equilíbrio?[26]



BC: 100 moles de MG

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

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

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

$$y_1 = -391,95$$

$$y_2 = -1,15$$

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

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

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

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

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



# TERMODINÂMICA DOS GASES

- Um mol de uma mistura gasosa constituída de 50% CO, 25% CO<sub>2</sub> e 25% H<sub>2</sub> 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 !

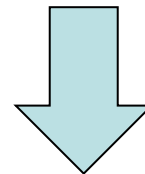
**FUNCTION F9449T** 2.98150E+02 +1225.73315+124.13367\*T-23.5143\*T\*LN(T)  
-.00439752\*T\*\*2-5.89269E-08\*T\*\*3+77358.5\*T\*\*(-1); 1.18480E+03 Y  
-1249.64059+133.270634\*T-24.6643\*T\*LN(T)-.00375752\*T\*\*2  
-5.89269E-08\*T\*\*3+77358.5\*T\*\*(-1); 1.66750E+03 Y  
-613.084238+125.483902\*T-23.5143\*T\*LN(T)-.00439752\*T\*\*2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

# EQUILÍBRIO CONSIDERANDO A COMPOSIÇÃO QUÍMICA

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

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

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



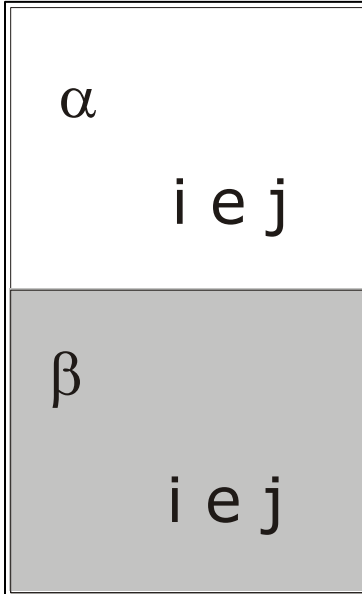
**TRABALHO QUÍMICO**

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

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.