



Exercícios – Termodinâmica de Materiais

Equilíbrio Heterogêneo: composição variável da fase gasosa (Capítulo 5 do livro: Thermodynamic – Loop Applications in Materials Systems)

1) a) Calcule a pressão de equilíbrio de $O_{2(g)}$ sobre o $Fe_{(s)}$ e o $FeO_{(s)}$ a $1200^{\circ}C$, contidos em um recipiente rígido e fechado.

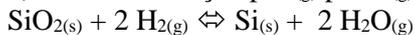
Dado: $Fe_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons FeO_{(s)} \quad \Delta G^{\circ}_T = -259600 + 62,55 T \quad [J/mol]$

b) Também, relativo à reação anterior, determine os valores de $\Delta_r H^{\circ}$ e $\Delta_r S^{\circ}$ a $1200^{\circ}C$;

c) A partir da reação acima, em equilíbrio a $1200^{\circ}C$, determine o que acontecerá no interior do recipiente se o conectarmos a uma garrafa de $O_{2(g)}$ e mantivermos a pressão no interior do recipiente constante e igual a 10^{-6} atm;

d) resolva a questão do item (a) através do diagrama de Ellingham para óxidos (Figure E.2, pág. 180 do livro) e compare os resultados

2) Calcule a relação $p_{H_{2(g)}}/p_{H_2O_{(g)}}$ relativo à reação seguinte em equilíbrio $1400^{\circ}C$:



Dados:

$$Si_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons SiO_{2(s)} \quad \Delta G^{\circ}_T = -881235 - 12,55 T \log T + 218,51 T \quad [J/mol]$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} \quad \Delta G^{\circ}_T = -246460 + 54,82 T \quad [J/mol]$$

Você acha que o $H_{2(g)}$ pode ser interessante para produzir $Si_{(s)}$ a partir de $SiO_{2(s)}$ a $1400^{\circ}C$?

3) Determine se é possível a formação de $BN_{(s)}$ e $Si_{(s)}$ a partir da reação: $Si_3N_{4(s)} + 4 B_{(s)} \rightleftharpoons 4 BN_{(s)} + 3Si_{(s)}$ a $1000^{\circ}C$ e 1 atm de pressão total.

Dados:

$$B_{(s)} + \frac{1}{2} N_{2(g)} \rightleftharpoons BN_{(s)} \quad \Delta G^{\circ}_T = -108750 + 40,59 T \quad [J/mol]$$

$$2 N_{2(g)} + 3 Si_{(s)} \rightleftharpoons Si_3N_{4(s)} \quad \Delta G^{\circ}_T = -753190 + 336,43 T \quad [J/mol]$$

4) Com base na Figure E.4 (Appendix E; pág. 182, livro), determine qual composto é mais estável a $500^{\circ}C$, $CrN_{(s)}$ ou $BN_{(s)}$? Explique.

5) Plote um gráfico de $\log [p_{N_{2(g)}}]^{1/2}_{\text{equil}}$ vs $10^4/T$ para a reação: $3 Be_{(s)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons Be_3N_{2(s)}$

Dados: $\Delta G^{\circ}_T = -563640 + 169,90 T \quad [J/mol]$

6) Com base nos dados da Fig. E4 (Appendix E; pág. 182, livro), determine a equação de ΔG°_T , na forma $\Delta G^{\circ}_T = A + B T$ [J/mol] para a reação $Cr_{(s)} + \frac{1}{2} N_{2(g)} \rightleftharpoons CrN_{(s)}$. Esta reação é endotérmica ou exotérmica?

7) Considere a reação $\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)}$. Se as pressões parciais de $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ e $NH_{3(g)}$ são respectivamente 0,3 atm, 0,15 atm e 0,3 atm e a temperatura é de $1000^{\circ}C$, pergunta-se: o sistema está em equilíbrio? Caso não esteja, para qual dos lados (reagentes; produtos) a reação estará se deslocando?

Dados:

$$\Delta_f H^{\circ}(NH_3, g, 298 K) = -46,02 \text{ kJ/mol}; S^{\circ}(NH_3, g, 298 K) = 192,34 \text{ J/mol.K}; S^{\circ}(N_2, g, 298 K) = 191,52 \text{ J/mol.K}$$

$$S^{\circ}(H_2, g, 298 K) = 130,68 \text{ J/mol.K}$$

Assuma que ΔH° e ΔS° não variam com a temperatura.

8) Assuma que a reação $A \Rightarrow B$ está em equilíbrio. Pode-se afirmar que $\Delta G^{\circ}_T = 0$? Explique.

9) A energia de Gibbs de um gás ideal, numa mistura de gases, aumenta ou diminui quando a pressão parcial do gás aumenta à temperatura constante?