

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

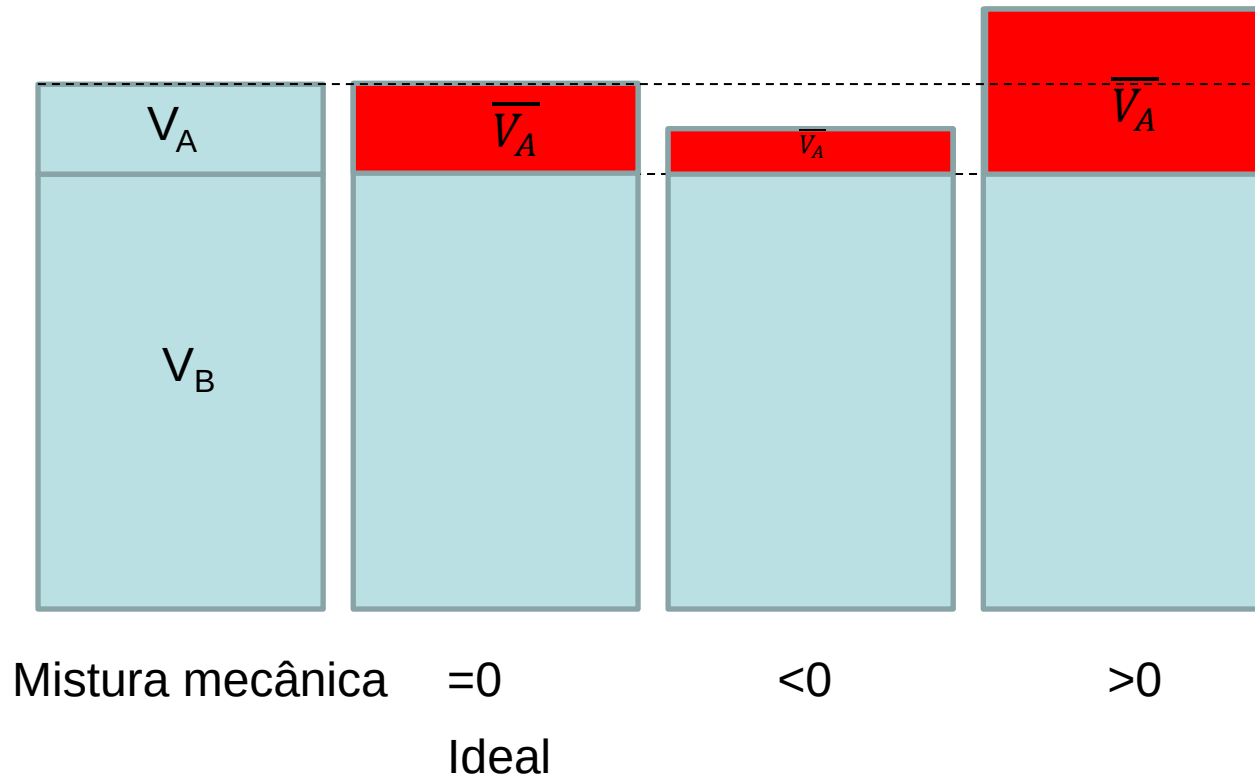
Propriedades Molares Parciais

Volume Molar
Parcial

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

Volume Molar V

$$V = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 + \dots + X_i \bar{V}_i$$



Propriedades Molares Parciais

energia livre
molar parcial

$$\overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

energia livre de Gibbs molar G

$$G = X_1 \overline{G}_1 + X_2 \overline{G}_2 + \dots + X_i \overline{G}_i$$

$$G = X_1 \cdot \mu_1 + X_2 \cdot \mu_2 + \dots + X_i \cdot \mu_i$$

Entropia molar
parcial

$$\overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

entropia molar S

$$S = X_1 \overline{S}_1 + X_2 \overline{S}_2 + \dots + X_i \overline{S}_i$$

entalpia
molar parcial

$$\overline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

entalpia molar H

$$H = X_1 \overline{H}_1 + X_2 \overline{H}_2 + \dots + X_i \overline{H}_i$$

TERMODINÂMICA DOS GASES

$$dG = -S.dT + V.dP$$

Para uma mistura gasosa (T=cte)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\bar{V}_i = \frac{R \cdot T}{p_i}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)\right)_{T, n_j} = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \bar{V}_i$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \bar{G}_i$$

$$\int_{G^\circ}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = \int \bar{V}_i \cdot dP = \int_{p_i=1}^{p_i} \frac{R \cdot T}{p_i}$$

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = R \cdot T \cdot \ln p_i$$

$$\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} = \bar{V}_i \Rightarrow d\bar{G}_i = \bar{V}_i \cdot dP$$

TERMODINÂMICA DOS GASES

$$\bar{G}_i - G_i^0 = R. T. \ln p_i$$



$$\Delta G_{\text{reação}} = c.G_C - a.G_A - b.G_B$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^{\circ} + R. T. \ln \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

TERMODINÂMICA DOS GASES

$$Q = \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

Quociente de equilíbrio

No equilíbrio: $\Delta G_{\text{reação}} = 0$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln \frac{p_C^{*c}}{p_A^{*a} p_B^{*b}}$$

$$K_P = \frac{p_C^{*c}}{p_A^{*a} p_B^{*b}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

Fora do equilíbrio

$\Delta G_{\text{reação}} < 0 \rightarrow$ possível

$\Delta G_{\text{reação}} > 0 \rightarrow$ impossível
(no sentido indicado)

CÁLCULO DE ΔG°

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_P \cdot dT$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_P \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\therefore \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_P \cdot dT - T \cdot \Delta S_{298}^\circ - T \cdot \int_{298}^T \Delta c_P \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta \tilde{H}_{298}^\circ - T \cdot \Delta \tilde{S}_{298}^\circ$$

(tabelado A + BT)

$$\Delta G_{Tr}^\circ = \Delta H_{Tr}^\circ - T \cdot \Delta S_{Tr}^\circ = \Delta H_{Tr}^\circ - T \cdot \frac{\Delta H_{Tr}^\circ}{T_{Tr}}$$

FUNÇÕES TERMODINÂMICAS

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

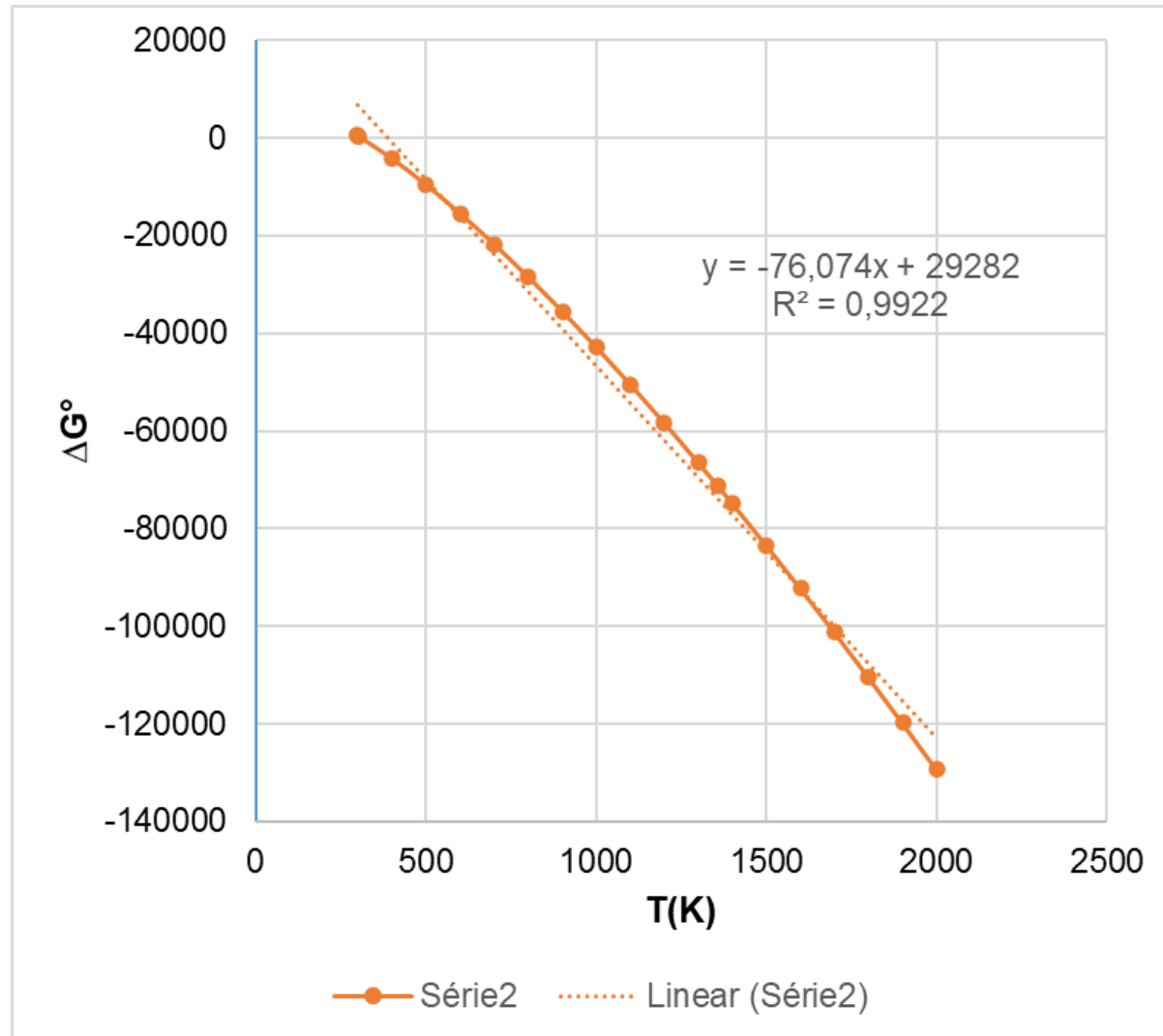
$$\bullet H = m_1 + m_3 T + \frac{m_4}{2} T^2 - m_5 T^{-1} + \frac{m_6}{3} T^3$$

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

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

FUNÇÕES TERMODINÂMICAS

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





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)		
<AlN> = {Al} + 1/2 (N ₂)	78.170	27,61	660	2000	
<Al ₂ O ₃ > = 2 {Al} + 3/2 (O ₂)	403.260	78,11	660	2054	
(CH ₄) = <C> + 2 (H ₂)	21.760	26,45	500	2000	
(CO) = <C> + 1/2 (O ₂)	27.340	-20,50	500	2000	
(CO ₂) = <C> + (O ₂)	94.490	-0,13	500	2000	
<CaF ₂ > = {Ca} + (F ₂)	291.400	38,79	839	1484	
<CaC ₂ > = {Ca} + 2 <C>	14.400	-6,28	839	1484	
<CaCO ₃ > = <CaO> + (CO ₂)	38.560	32,80	700	1200	
<CaSi> = <Ca> + <Si>	36.000	3,70	25	839	

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



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

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

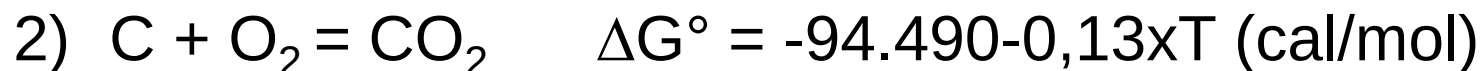
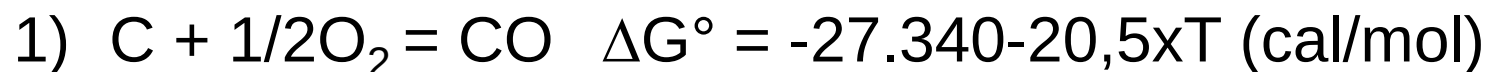
$$\therefore K_P = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

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

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

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

- 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

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

$$\text{A } 298K \rightarrow \Delta G_{\text{reação}} = -61.079,74 + 1,987 \times 298 \times \ln 5,657 = -62.106 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\text{A } 1500K \rightarrow \Delta G_{\text{reação}} = -36.595 + 1,987 \times 1500 \times \ln 5,657 = -41.760 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

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

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

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

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

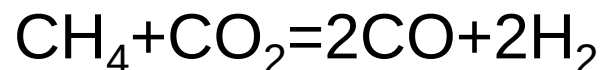
$$K_{1500} = 2,15 \times 10^5$$

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

$$Q \neq K$$

Fora do equilíbrio

- 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

$$X_{\text{CO}} = \frac{10-y}{100}; X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{40-y}{100}; X_{\text{H}_2} = \frac{20+y}{100}; X_{\text{CO}_2} = \frac{20+y}{100}$$

$$K = \frac{(20+y)x(20+y)}{(10-y)x(40-y)} = 0,904$$

$$y_1 = -887,05$$

$$y_2 = -0,45$$

$$\text{CO} = 10,45\%$$

$$\text{CO}_2 = 19,55\%$$

$$\text{H}_2 = 19,55\%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 40,45\%$$

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

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