METMAT

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

EQUILÍBRIO CONSIDERANDO A COMPOSIÇÃO QUÍMICA

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

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

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

TRABALHO QUÍMICO

METMAT

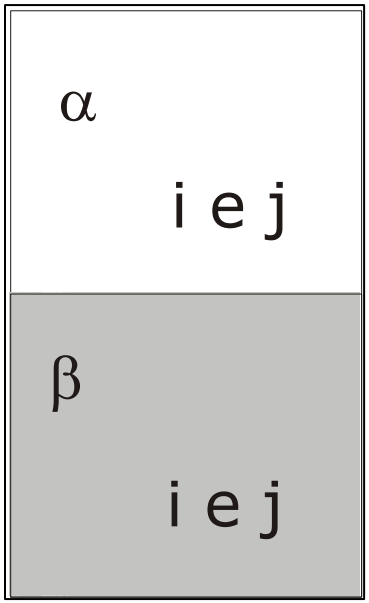
Termodinâmica

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

Para P e T constantes

$$dG = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i \,.\, dn_i = \sum_{i=1}^{i=n} \overline{G}_i \,.\, dn_i$$

Termodinâmica



$$G_{sistema} = G^{\alpha} + G^{\beta}$$

ou

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

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

no equilíbrio $dG_{sistema} = 0$

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

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

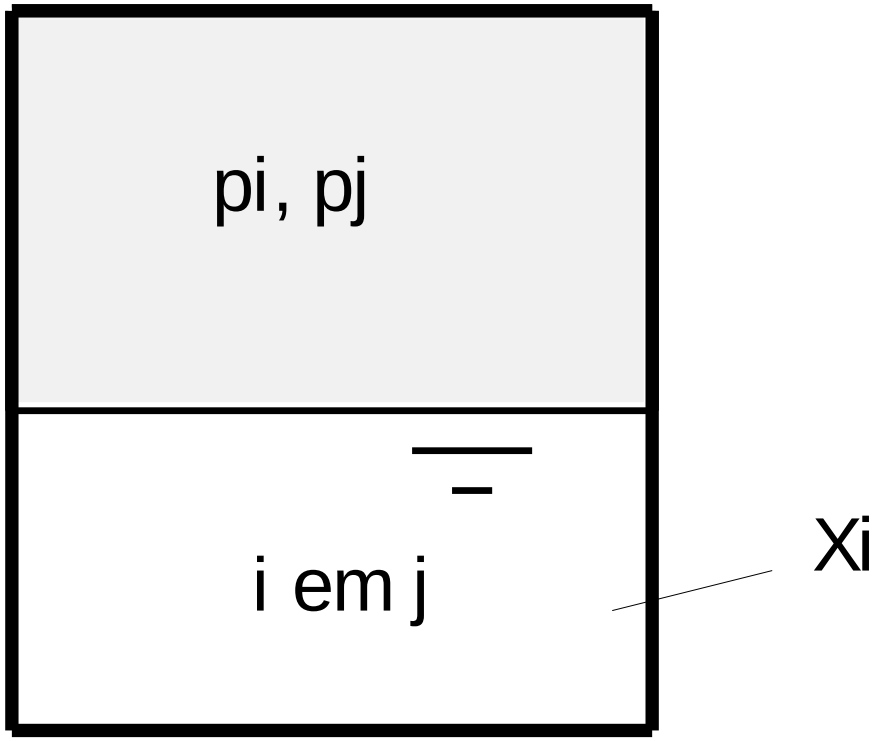
TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

$$\overline{G}_{i,gás} - G^{o}_{i,gás} = R.T.\ln p_i$$

$$\overline{G}_{i,gás} = G^{o}_{i,gás} + R.T.\ln p_i = \overline{G}_{i,cond}$$

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

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



$$\frac{p_i}{p^{*}_i} = a_i \text{ com uma referência } x^{*}_i$$

METMAT

CONCEITO DE ATIVIDADE

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^*} = \frac{x_i . P_{Total}}{x_i^* . P_{Total}} = \frac{x_i}{x_i^*}$$

Para uma referência i puro (x_i=1; *=°)

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

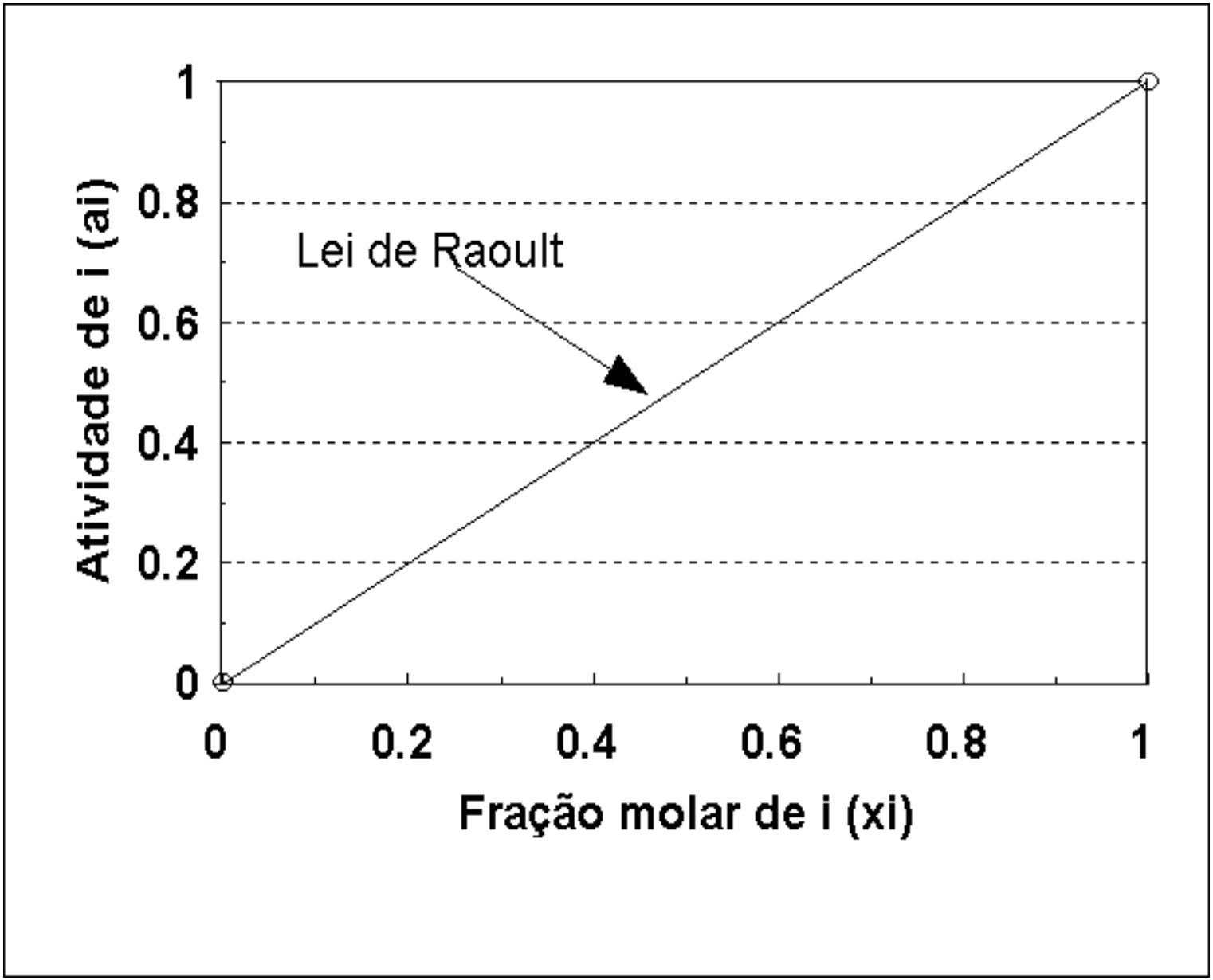
$a_i = x_i$

Lei de Raoult

$$\Delta G_i = \overline{G}_i - G_i^o = R.T.\ln\frac{p_i}{p_i^o} = R.T.\ln a_i = R.T.\ln x_i$$

METMAT

CONCEITO DE ATIVIDADE



METMAT

TIPOS DE SOLUÇÃO

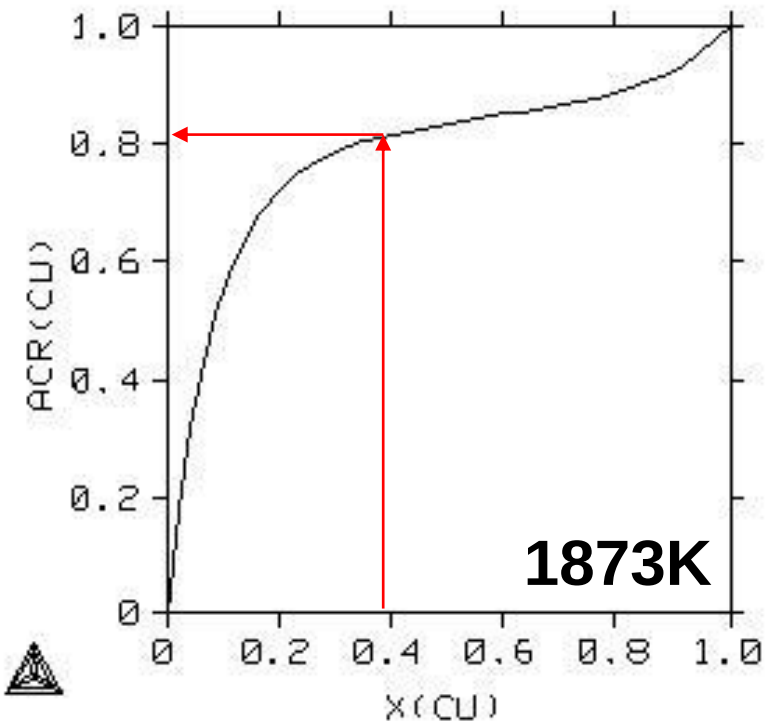
- **ATIVIDADE:** Capacidade de uma espécie química em participar de uma reação química

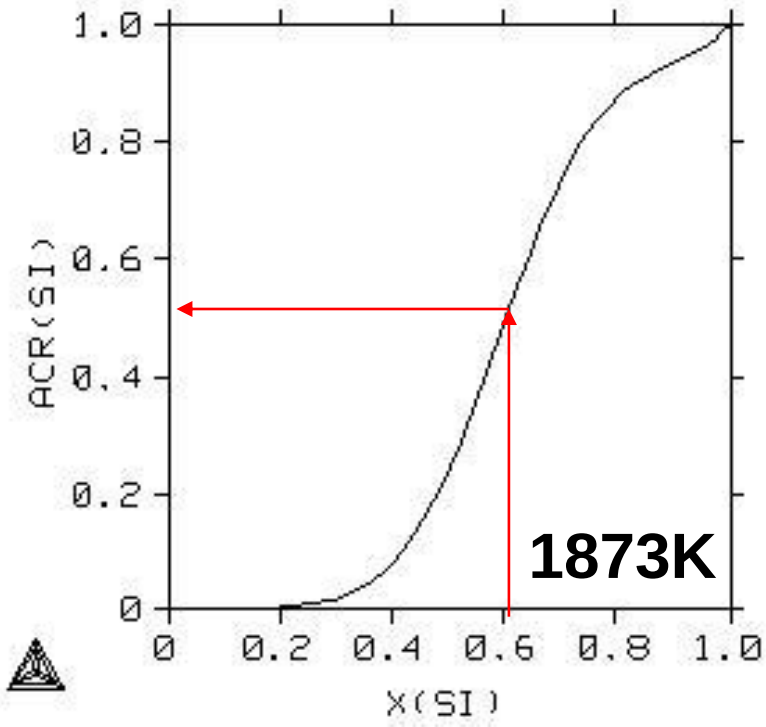
  - **Soluções ideais:** seguem a lei de Raoult

  - **Soluções reais:** há desvios

TIPOS DE SOLUÇÃO

Solução real





Desvio Positivo: $a_i > x_i$

Desvio Negativo: $a_i < x_i$

METMAT

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

ATIVIDADE TERMODINÂMICA

Máxima para substância condensada pura

a{A} + b(B) = c<C> + d(D)

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

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

METMAT

CÁLCULO DE ΔG°

< > sólido; { } líquido ; ( ) gás	ΔG° = ΔH° - T.ΔS°		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 CO_2 a 500°C[82]

$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$..... $\Delta G°_{773K}$ = -1.891,15 cal/mol

K = 3,426

$$Q = \frac{p_{CO2}^4}{p_{CO}^4} = \frac{0{,}8^4}{0{,}2^4} = 256$$

$$Q \neq K \therefore fora\ do\ equilíbrio$$

Q>K: A reação caminhará no sentido indireto

ΔG_{773K} = -1.891,15+1,987x773xln256= +6625,97 cal/mol$\neq 0$

Fora do equilíbrio

ΔG_{773K} >0

A reação caminhará no sentido indireto

METMAT

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- Deseja-se produzir TiO_2 a partir da ilmenita ($FeO.TiO_2$) utilizando um gás redutor contendo H_2O e H_2. Calcular o teor máximo de H_2 do gás para que este processo a 1500°C seja possível. [83]

$$FeO.TiO_2 + H_2 = TiO_2 + Fe + H_2O$$

$\Delta G° = 6.515,2$ cal/mol

$K = 0,157 = \frac{p_{H2O}}{p_{H2}} = \frac{1-p_{H2}}{p_{H2}} \therefore p_{H2} = 0,86$

$$FeO.TiO_2 + 3H_2 = Ti + Fe + 3H_2O$$

$\Delta G° = 8,43x10^4$ cal/mol

$K = 4,09x10^{-11} = (\frac{p_{H2O}}{p_{H2}})^3 \therefore p_{H2} \cong 1$

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

- Em qual temperatura de um calcário 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]

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \Delta G° = 38560 - 32{,}8T \text{ (cal/mol)}$$

$$0 = (38560-32{,}8T) + RT\ln[(a_{CaO}.p_{CO2})/a_{CaCO3})]$$

BC: 100 g calcário

$n_{CaCO3} = 90/100=0{,}9$

$n_{SiO2} = 10/60=0{,}167$

$X_{CaCO3} = 0{,}9/1{,}07 = 0{,}844 = a_{CaCO3}$

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

Como o SiO_2 não reage e a relação molar $CaCO_3/CaO=1$:

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

$0 = 38560-32,8T+1,987xTxln[0,844x1/0,844]$

$T = 1175,61K$ ou $902,6°C$

$0 = 38560-32,8T+1,987xTxln[0,844x10^{-2}/0,844]$

$T = 919,18K$ ou $646,18°C$