



PMT – 2305/3205

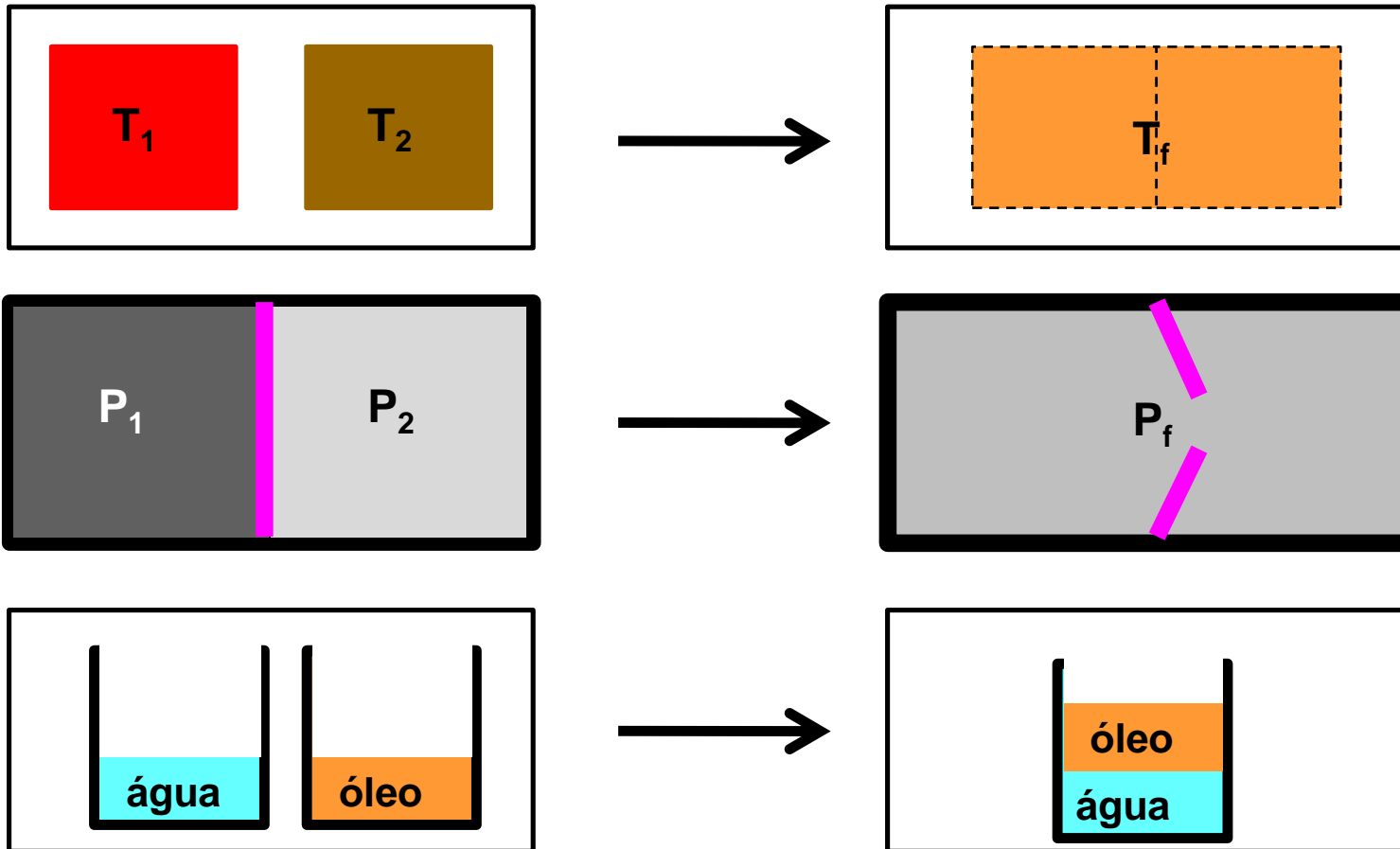
**Físico-Química para
Metalurgia e Materiais I**



METMAT

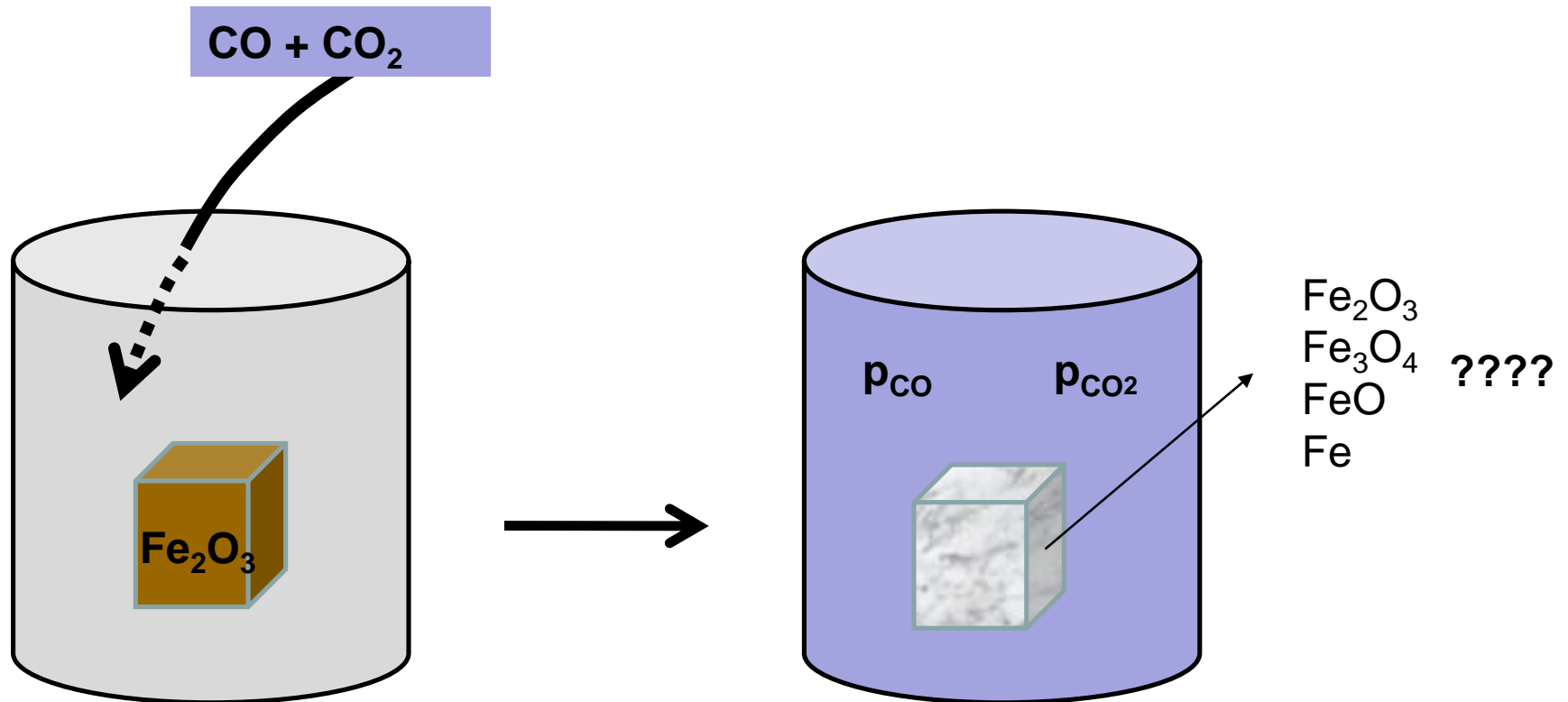
TERMODINÂMICA

O que acontecerá com os sistemas?....



- o senso comum nos diz o que acontecerá
- o senso comum é baseado na diferença de potencial
- reconhecemos esta diferença de potencial

Redução de minério de Ferro com uma mistura gasosa CO/CO₂



Remoção de Ferro de uma liga líquida Sn-Fe



Liga Fe-Sn líquida
a 1600°C

Si metálico
a 25°C

Separação entre as duas
ligas após fusão e
solidificação

O que acontecerá com os sistemas? O processo é viável?....
Somente a termodinâmica pode responder

OBJETIVOS

- Estabelecer os limites de otimização
- Determinar soluções de problemas
- Realizar projeto de reatores

RESULTADOS

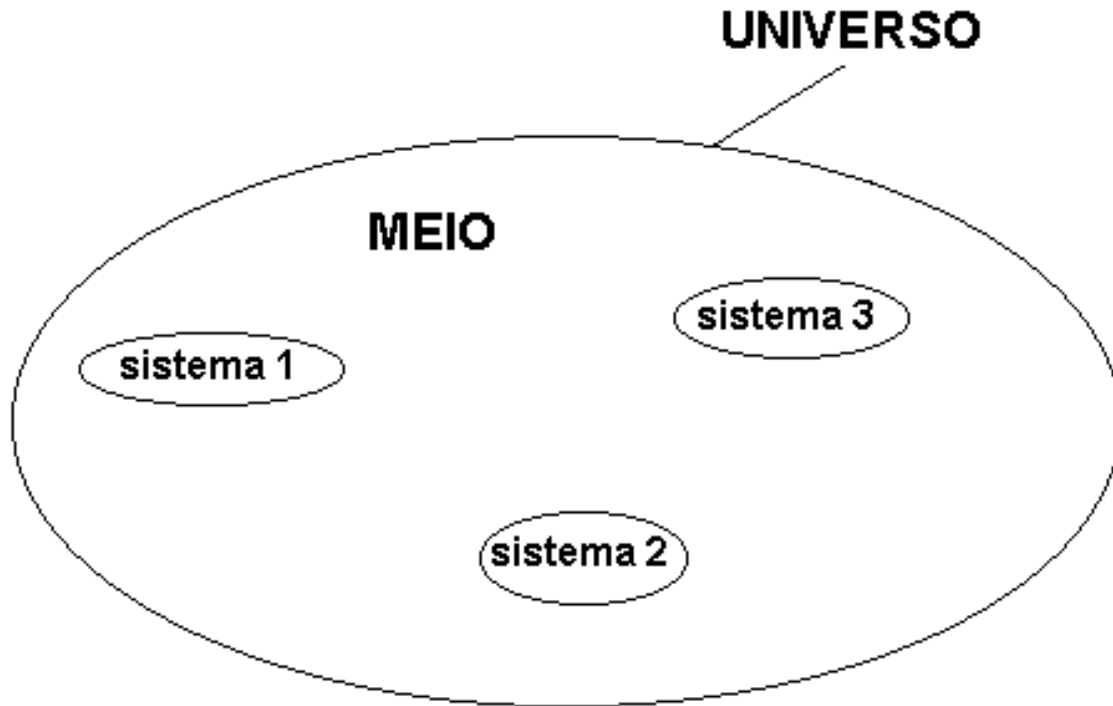
- Redução de emissões
- Diminuição do consumo de energia
- Aumento de produtividade

Questões fundamentais a serem respondidas:

1. Verificar se uma transformação (reação) é possível ou não;
2. Se a transformação for impossível, qual é a modificação que o sistema deve sofrer para torná-la possível;
3. Qual é o estado de equilíbrio antes e após (principalmente) da transformação.

Físico-Química - Cinética

- Qual a velocidade da transformação;
- Qual o mecanismo da transformação.



Sistema: região do universo objeto do estudo termodinâmico -
reações químicas

- Isolado: $\Delta q=0/\Delta m=0$
- Aberto: $\Delta q \neq 0/\Delta m \neq 0$
- Fechado: $\Delta q \neq 0/\Delta m=0$

Fronteira: interface sistema/meio (real ou imaginária)

- Diatérmica: $\Delta q \neq 0$
- Adiabática: $\Delta q = 0$
- Permeável: $\Delta q \neq 0 / \Delta m \neq 0$
- Rígida: $\Delta V = 0$ ($w = 0$)

Estado: situação geral

Transformação: Δ estado

Propriedades termodinâmicas:

- Intensivas: não dependem (T, P, ρ);
- Extensivas: dependem do tamanho (V, E, m); se divididas pela massa tornam-se intensivas

Propriedades das diferenciais exatas

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

$$\oint df = 0$$

$$\int_1^2 df = f_2 - f_1$$

Em análises termodinâmicas correntemente é necessário o conhecimento do valor da *variação da função* com a *transformação*; o processo geralmente *não é conhecido* e, não é necessário conhecê-lo para a análise termodinâmica.

Propriedades de estado: definem o estado do sistema

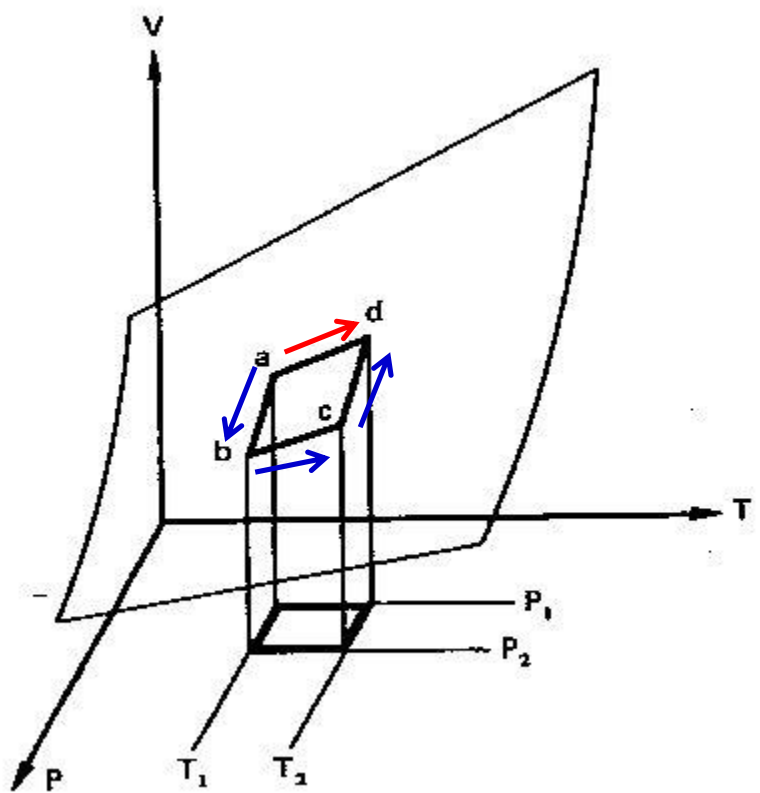
- Diferencial exata
- Integração não dependem do caminho tomado
- $\int_{\text{cíclica}} = 0$

Equações de estado: Relações entre propriedades de estado

$$PV=nRT$$

Vantagens: cálculo do sistema \neq do real

Propriedade Fundamental das Funções Termodinâmicas

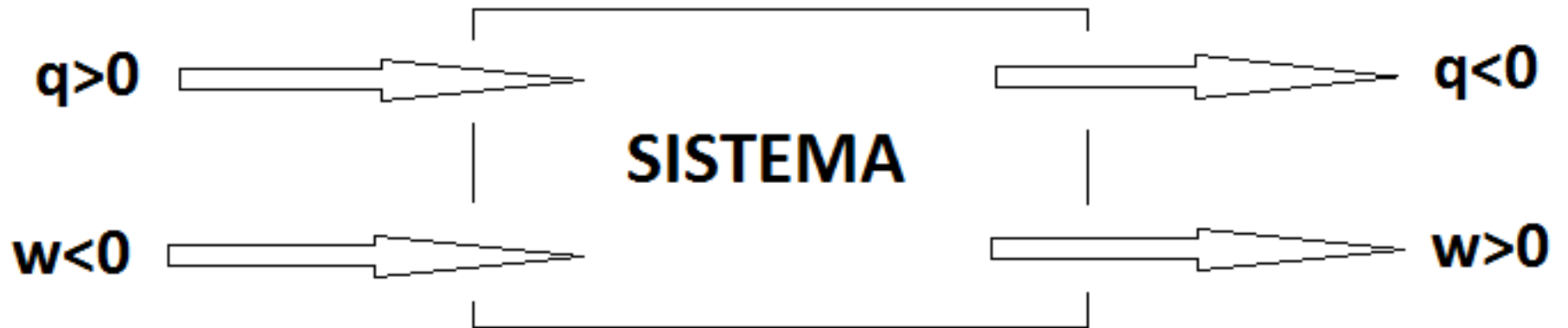


Os caminhos de integração:
 $a \rightarrow d$ e $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ têm a mesma
variação ΔV

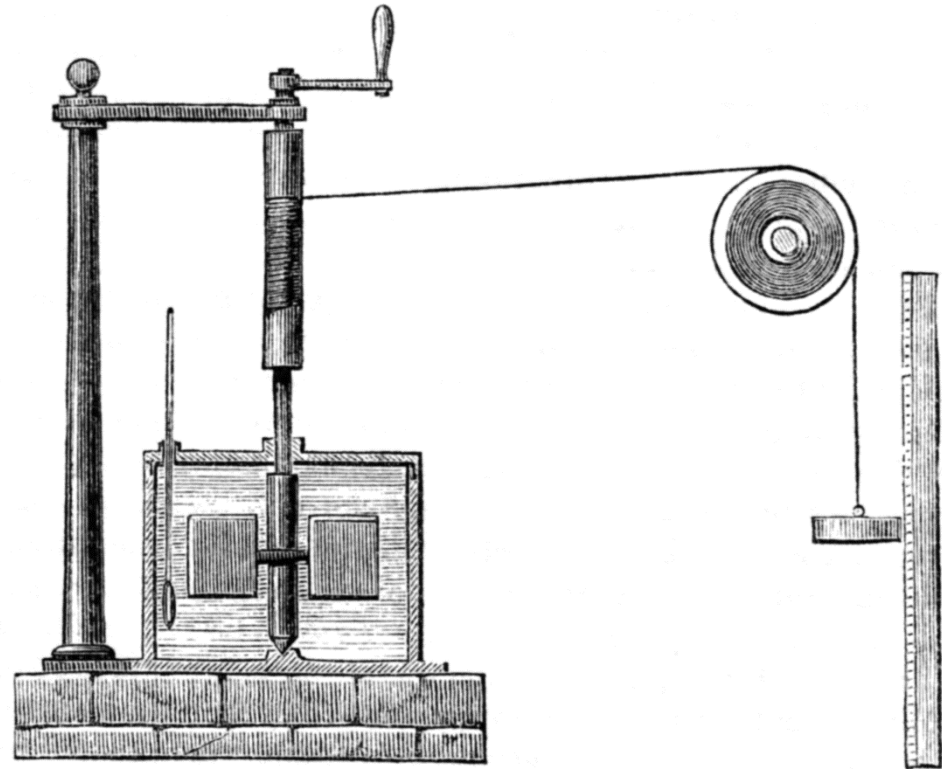
dV é diferencial exata

V é uma propriedade de estado
assim como P e T

CONVENÇÃO



- Sempre foi possível perceber a relação entre calor e trabalho
- Matemáticação: James Prescott **Joule** (1845)



Esquema dos resultados das experiências de Joule e a relação da Primeira Lei.

Estados		Adiabático		Diatérmico		q - w	Processo
Inicial	Final	w	q	w	q		
T_1	T_2	α	0	γ	δ	α	elétrico
T_1	T_2	α	0	γ	δ	α	mecânico
T_1	T_2	α	0	γ	δ	α	expansão

$$\Delta E = q - w \text{ (ou } U)$$

$$dE = \delta q - \delta w$$

Para casa: Provar que E ou U é uma propriedade de estado

- A pressão constante

$$q_p = E + P.V = H \text{ (entalpia)}$$

- Em consequência:

$$\Delta H = q_p$$
$$dH = \delta q$$

A variação de entalpia de um processo a pressão constante é simplesmente igual ao calor fornecido ou retirado do sistema

- A volume constante

$$q_v = E$$

- Em consequência:

$$\Delta E = q_v$$

$$dE = \delta q$$

A variação de energia interna de um processo a volume constante é simplesmente igual ao calor fornecido ou retirado do sistema

Capacidade térmica

- Relação entre a energia gerada ou absorvida e a consequente variação de temperatura
- Depende somente do material
- Normalizada para 1 mol de substância (molar)

A pressão constante

$$C_P = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT}$$

A volume constante

$$C_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = \frac{dE}{dT}$$

Capacidade Térmica molar

Para gases ideais: $c_p - c_v = R$

Para casa: provar a equação anterior

Polinômio empírico

$$c_p = a + bT + cT^{-2}$$

(cal/mol.K ou J/mol.K ou cal/g.°C)

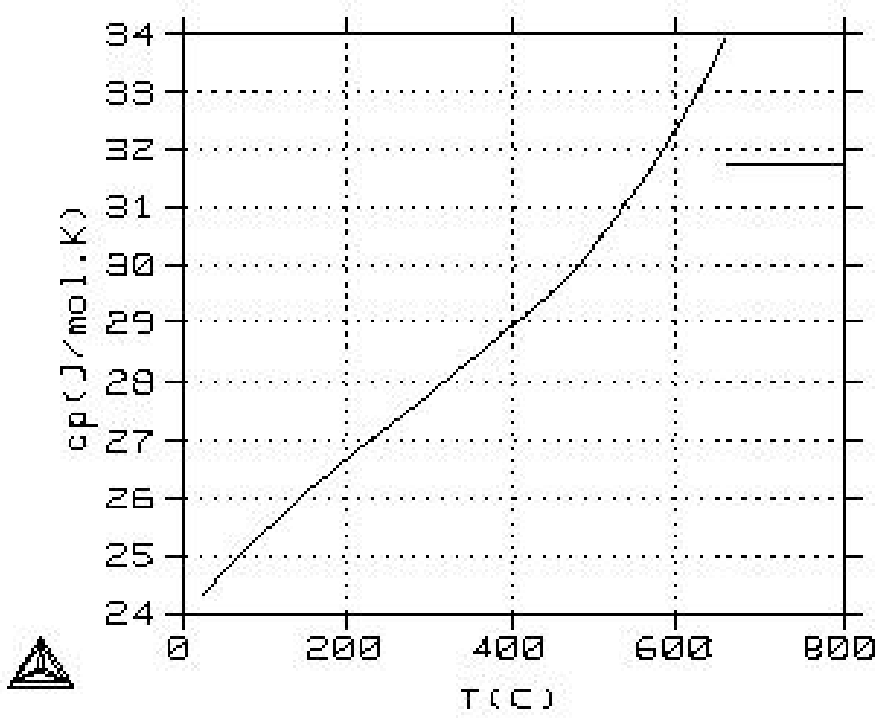
ou

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \text{ (Kubaschewski)}$$

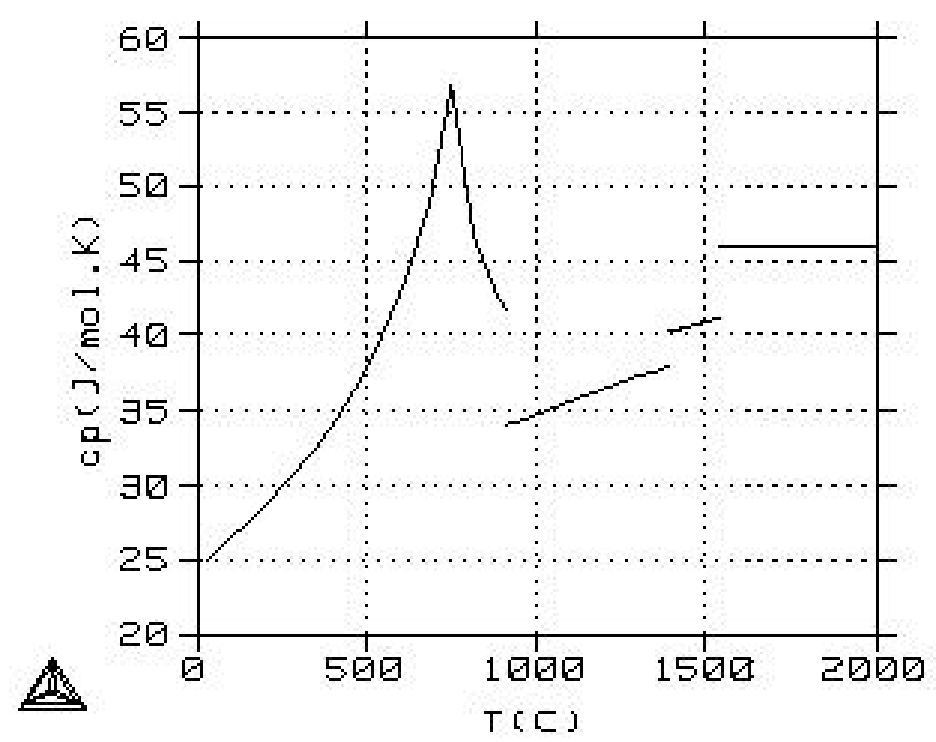
Nas transformações de fase,

c_p não é definido

Termodinâmica



Al



Fe



Varição de entalpia no aquecimento ou resfriamento: $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT$ (cal/mol)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (a + b.T + c.T^{-2}) \cdot dT = a(T_2 - T_1) + (b/2) \cdot (T_2^2 - T_1^2) - c \cdot (T_2^{-1} - T_1^{-1})$$

Modos frequentes de apresentação :

- Tabelas de ΔH : $H_T - H_{298} = A.T + B.T^2 + C.T^{-1} + D$
- Gráficos de $H_T - H_{298}$

Nas transformações de fase há uma variação de entalpia característica:

- Fusão: ΔH_f
- Transformações alotrópicas: ΔH_t

Área sobre a curva de c_p

Energia necessária para aquecer ou resfriar 1 mol de substância de T_1 a T_2



Termodinâmica

Table 13—II. Thermodynamic Data* on Some Elements and Compounds Encountered in Ferrous Metallurgical Processes.

Units: ΔH_{298}° in cal. per mole; S_{298}° in cal. per deg. per mole; C_p in cal. per deg. per mole; transformation (t.p.), melting (m.p.) and boiling (b.p.) point temperatures in $^\circ\text{C}$; heat transformation and fusion in cal. per mole.

Notations: " " indicate nonstoichiometric compound; underlined m.p. indicates incongruent m.p.; values in () are estimated. dec. = decomposes. Sub. = sublimes.

Substance	$-\Delta H_{298}^\circ$	S_{298}°	$C_p = a + bT - cT^{-2}$			Temp. Range $^\circ\text{C}$	t.p. $^\circ\text{C}$	m.p. $^\circ\text{C}$	b.p. $^\circ\text{C}$	ΔH_i	ΔH_f	Remarks
			a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$							
Al	0	6.77	4.94	2.96	—	25–659		659	2467		2,570	
Al_2O_3	399,600	12.2	7.00	—	—	659–2400	(1000)	2030	dec.	(20,600)	(26,000)	
Al_2SiO_5	172,900		27.49	2.82	8.38	25–1500		1100	dec.			
AlN	76,470	5.0	5.47	7.80	—	25–600		dec.	dec.			
Al_4C_3	35,900	(31.3)	24.08	31.60	—	25–320						
Al_2SiO_5 (1)	39,900°	22.3	46.24	—	12.53	25–1300						(1) Andalusite } (2) Kyanite } Heat (3) Sillimanite } form from oxides, + Si
(2)	40,000°	20.0	45.52	2.34	16.00	25–1400						
(3)	46,000°	23.0	40.09	5.86	10.13	25–1300		1810				
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$			59.65	67.00	—	25–300						Mullite
B	0	1.40	4.13	1.66	1.76	25–2027	—	2027	3927	—	5,300	
B_2O_3 °	305,300	12.87	7.50	—	—	2027–2700	—	450	(2300)	—	5,500	Crystalline.
B_2O_3 °	301,000	18.58	8.73	25.40	1.31	25–450	—	450	(2300)	—	—	Amorphous (glass).
BN	60,700	3.67	30.50	—	—	450–1700	—			—		
" B_4C "	12,200	6.47	2.28	42.10	—	25–450	—			—		
			30.50	—	—	450–1700	—			—		
Ba	0	15.50	1.82	3.62	—	25–900	370	710	1637	150	1,830	
			22.99	5.40	10.72	25–1450	—					
			2.60	6.86	—	370–710						
"BaO"	133,500	16.80	7.50	—	—	710–1600	—	1925	(2750)	—	13,800	
BaS	106,000	22.0	11.79	1.88	0.88	25–1700	—	2200				
Ba_3N_2	87,000	36.4						dec.				
BaSiO_3	38,000°	26.8						1605				from its oxides.
Ba_2SiO_4	64,500°	43.5						1760				from its oxides.
BaTiO_3			29.03	2.04	4.58	25–1700	5; 120	1705		16; 47		
Ba_2TiO_4		47.0	43.00	1.60	6.96	25–1700						
Be	0	2.28	4.58	2.12	1.14	25–1283	—	1283	2477	—	2,800	
			7.50	—	—	1283–2400						



		$C_p = a + b.T + c.T^{-2}$ cal/mol				$H_T - H_{298} = A.T + B.T^2 + C.T^{-1} + D$ cal/mol				fusão cal/mol		
	fase	a	b	c	faixa T (K)	A	B	C	D	faixa T (K)	T_f	ΔH_f
Al	S	4,94	0,00296	0	298-934	4,94	0,00148	0	-1604	298-934	934	2580
Al	L	7,00	0	0	934-1273	7,00	0	0	330	934-1273		
Al ₂ O ₃	S	25,48	0,00425	-682000	298-1800	27,49	0,00141	838000	-11132	298-1800	2327	26680
Bi	S	4,49	0,00540	0	298-545	4,49	0,00270	0	-1579	298-545	545	2700
Bi	L	4,78	0,00147	505000	545-820	7,50	0	0	180	545-820		
C	diamante	2,18	0,00316	-148000	298-1200	2,27	0,00153	154000	-1329	298-1200		
C	grafite	4,10	0,00102	-210000	298-2300	4,03	0,00057	204000	-1936	298-2300		
CO	G	6,79	0,00098	-11000	298-2500	6,79	0,00049	11000	-2105	298-2500		
CO ₂	G	10,55	0,00216	-204000	298-2500	10,57	0,00105	206000	-3936	298-2500		
CaCO ₃	S				298-1200	59,24	0	1168000	-21580	298-1200		
CaO	S	11,86	0,00108	-166000	298-1178	11,67	0,00054	156000	-4051	298-1178	3200	19000
Co	α	5,11	0,00342	-21000	298-700	4,74	0,00200	0	-1591	298-700		
Co	β	3,30	0,00586	0	700-1394	2,16	0,00351	0	-422	700-1394		
Co	γ	9,60	0	0	1394-1768	17,49	-0,00246	0	-10190	1394-1768	1768	3700
Co	L	8,30	0	0	1768-1900					1768-1900		
CoO	S	11,54	0,00204	40000	298-1800	9,00	0	0	1230	298-1800		
Cr	S	5,84	0,00236	-88000	298-2130	4,16	0,00181	-30000	-1301	298-2130	2130	
Cr	L	9,40	0	0	2123-	9,40	0	0	890	2123-		
Cr ₂ O ₃	S	28,53	0,00220	-374000	298-1800	28,53	0,00110	374000	-9758	298-1800		
Cu	S	5,41	0,00150	0	298-1358	5,41	0,00075		-1680	298-1358	1358	3120
Cu	L	7,50	0	0	1356-1600	7,50	0	0	-20	1356-1600		
Cu ₂ O	S	14,90	0,00570	0	298-1200	14,90	0,00285	0	-4696	298-1200	1517	15353



METMAT

OUTPUT FROM THERMO - CALC
2015. 2.23 7.52.51

Phase : AL2O3_S Pressure : 100000.00
Specie: AL2O3

```

*****
T          Cp          H          S          G
(K)       (Joule/K)    (Joule)   (Joule/K)  (Joule)
*****
298.15    7.90146E+01    -1.67569E+06  5.09400E+01 -1.69088E+06
300.00    7.94296E+01    -1.67555E+06  5.14301E+01 -1.69097E+06
400.00    9.60844E+01    -1.66669E+06  7.67903E+01 -1.69741E+06
500.00    1.06132E+02    -1.65654E+06  9.93944E+01 -1.70624E+06
600.00    1.12545E+02    -1.64558E+06  1.19356E+02 -1.71720E+06
700.00    1.16899E+02    -1.63410E+06  1.37051E+02 -1.73003E+06
800.00    1.20122E+02    -1.62224E+06  1.52881E+02 -1.74455E+06
900.00    1.22674E+02    -1.61010E+06  1.67182E+02 -1.76056E+06
1000.00   1.24797E+02    -1.59772E+06  1.80219E+02 -1.77794E+06
1100.00   1.26627E+02    -1.58515E+06  1.92202E+02 -1.79657E+06
1200.00   1.28248E+02    -1.57240E+06  2.03290E+02 -1.81635E+06
1300.00   1.29711E+02    -1.55950E+06  2.13614E+02 -1.83720E+06
1400.00   1.31050E+02    -1.54646E+06  2.23277E+02 -1.85905E+06
1500.00   1.32289E+02    -1.53330E+06  2.32361E+02 -1.88184E+06
1600.00   1.33373E+02    -1.52001E+06  2.40934E+02 -1.90551E+06
1700.00   1.34304E+02    -1.50663E+06  2.
1800.00   1.35132E+02    -1.49315E+06  2.
1900.00   1.35894E+02    -1.47960E+06  2.
2000.00   1.36616E+02    -1.46598E+06  2.

```

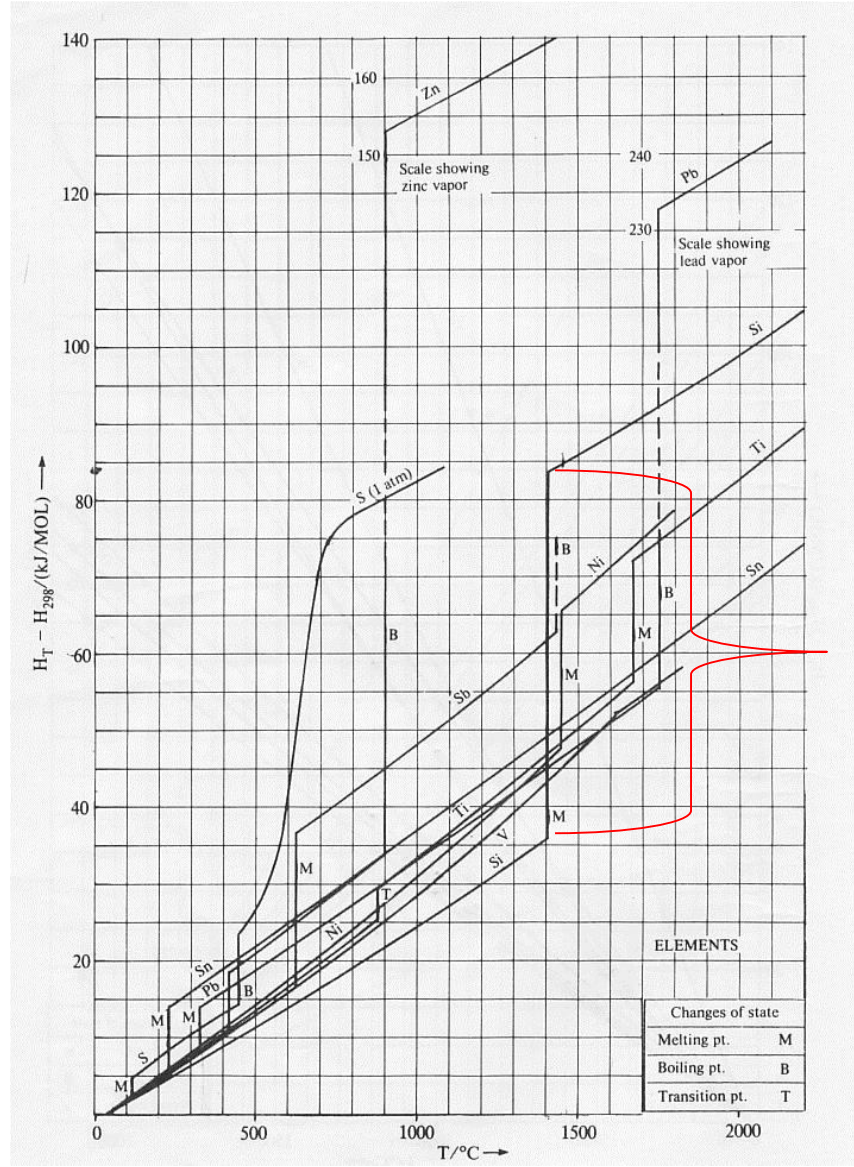
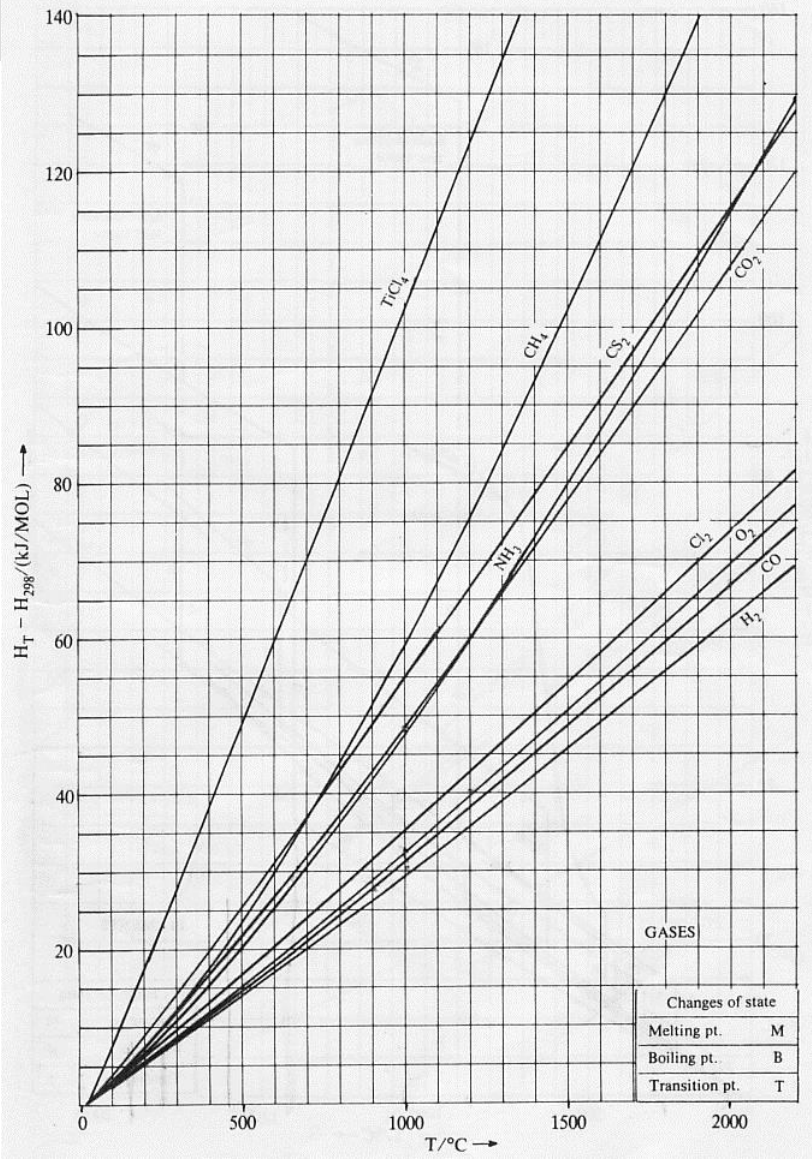
OUTPUT FROM THERMO - CALC
2015. 2.23 7.56.40

Phase : FE_S Pressure : 100000.00
Specie: FE

```

*****
T          Cp          H          S          G
(K)       (Joule/K)    (Joule)   (Joule/K)  (Joule)
*****
298.15    2.48446E+01    2.17972E-06  2.72800E+01 -8.13353E+03
300.00    2.48905E+01    4.60049E+01  2.74338E+01 -8.18414E+03
400.00    2.71299E+01    2.64957E+03  3.49085E+01 -1.13138E+04
500.00    2.93561E+01    5.47211E+03  4.11976E+01 -1.51267E+04
600.00    3.19293E+01    8.53245E+03  4.67701E+01 -1.95296E+04
700.00    3.50985E+01    1.18777E+04  5.19207E+01 -2.44667E+04
800.00    3.92042E+01    1.55830E+04  5.68623E+01 -2.99068E+04
900.00    4.49645E+01    1.97726E+04  6.17903E+01 -3.58387E+04
1000.00   5.42147E+01    2.46891E+04  6.69619E+01 -4.22728E+04
1100.00   4.55851E+01    2.99025E+04  7.19412E+01 -4.92328E+04
$ Stable phase is FE_S2
1200.00   3.40840E+01    3.51037E+04  7.64466E+01 -5.66322E+04
1300.00   3.49398E+01    3.85549E+04  7.92086E+01 -6.44162E+04
1400.00   3.57994E+01    4.20918E+04  8.18293E+01 -7.24692E+04
1500.00   3.66636E+01    4.57149E+04  8.43287E+01 -8.07780E+04
1600.00   3.75330E+01    4.94247E+04  8.67226E+01 -8.93314E+04
$ Stable phase is FE_S3
1700.00   4.05217E+01    5.41173E+04  8.95609E+01 -9.81363E+04
1800.00   4.12595E+01    5.82055E+04  9.18975E+01 -1.07210E+05
$ Stable phase is FE_L
1900.00   4.60000E+01    7.74165E+04  1.02377E+02 -1.17099E+05
2000.00   4.60000E+01    8.20165E+04  1.04736E+02 -1.27456E+05

```

$\Delta H_{f, \text{Si}}$