

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

17. Calcular a variação de entalpia das seguintes reações: [80]

- a. $\text{Fe (25}^\circ\text{C)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(25^\circ\text{C)} = \text{FeO}(25^\circ\text{C)}$
- b. $\text{Fe (25}^\circ\text{C)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(25^\circ\text{C)} = \text{FeO}(500^\circ\text{C)}$
- c. $\text{Fe (500}^\circ\text{C)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(300^\circ\text{C)} = \text{FeO}(1000^\circ\text{C)}$

Fe	0	6.49	3.04	7.58	-0.60	25—769	760*,910; 1392	1537	3070	326,215, 165	3 670
			11.13	—	—	769—911					
			5.80	1.98	—	911—1392					
			6.74	1.60	—	1392—1537					
"FeO"*	63 800	13.7	9.77	0.40	—	1537—2700					
			11.66	2.00	0.67	25—1377		1377	dec.		7 490
O ₂	0	49.02	7.16	1.00	0.40	25—2700	-250; -229	-219	-183	224,178	106



Termodinâmica – Balanço térmico

18. Deseja-se aquecer 100 kg de Fe de 1000 a 1200°C através da queima de uma mistura gasosa contendo 10%CO, 10% H₂, 50% CO₂ e 30% N₂ a 500°C. O ar disponível está a 300°C e os fumos saem do forno a 900°C. Calcular o volume necessário de gás em Nm³/100 kg de Fe. [21]



Termodinâmica – Balanço térmico

19. Cr_2O_3 puro reage com uma quantidade estequiométrica de Al, ambos inicialmente a 25°C , produzindo alumina e cromo puro. Se a máxima temperatura obtida no cadinho foi de 1900°C , calcular o calor perdido para o meio por kg de Al. [22]

Quando uma reação química ou um processo qualquer ocorre em condições adiabáticas, considera-se que toda energia (gerada ou absorvida) é transferida para os produtos. A temperatura atingida por eles é chamada de:

TEMPERATURA TEÓRICA OU ADIABÁTICA DE REAÇÃO

- Quando os produtos são gasosos: **TEMPERATURA TEÓRICA DE CHAMA**



$$\Delta H_{\text{reação}} = 0$$

Termodinâmica – Balanço térmico

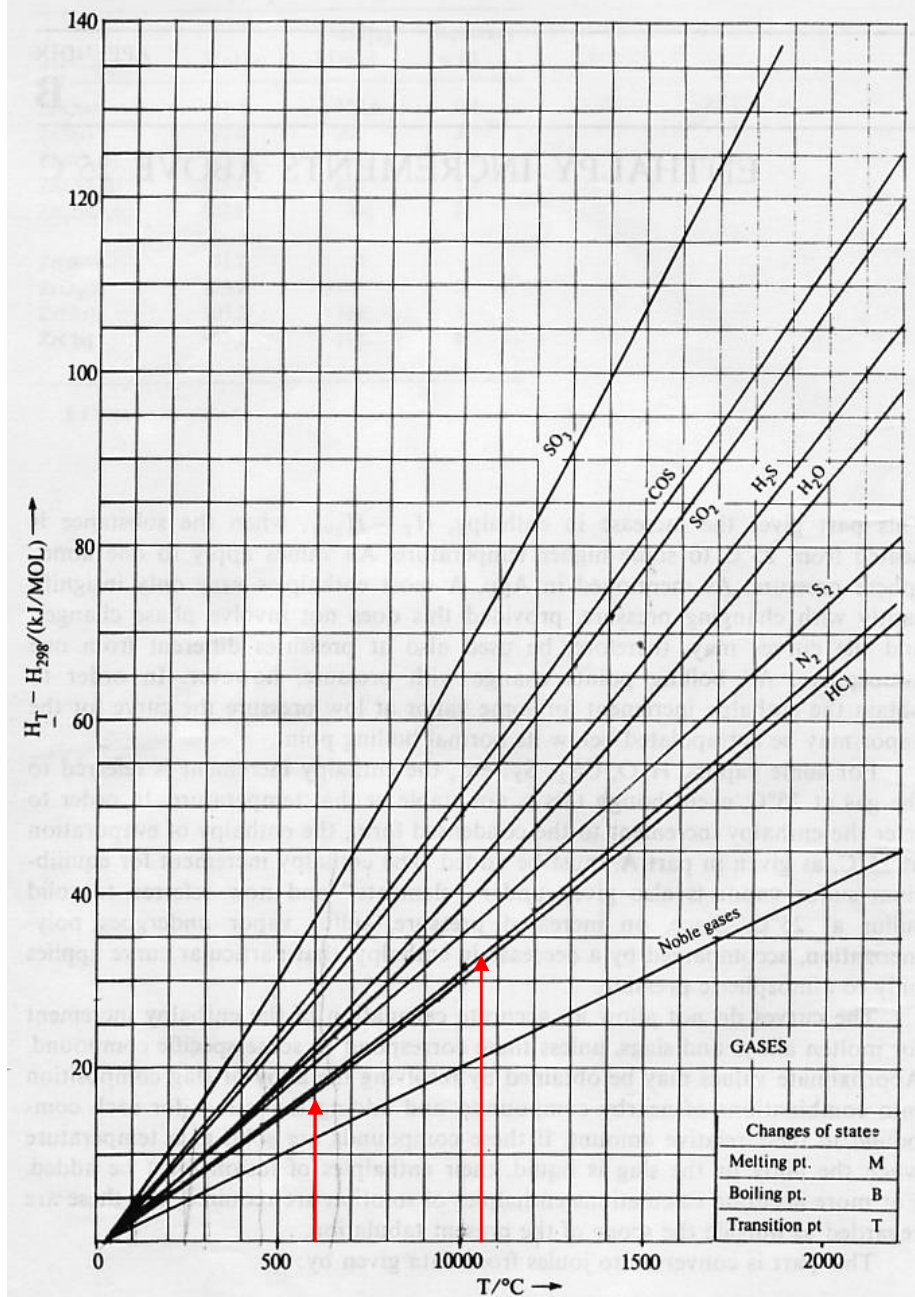
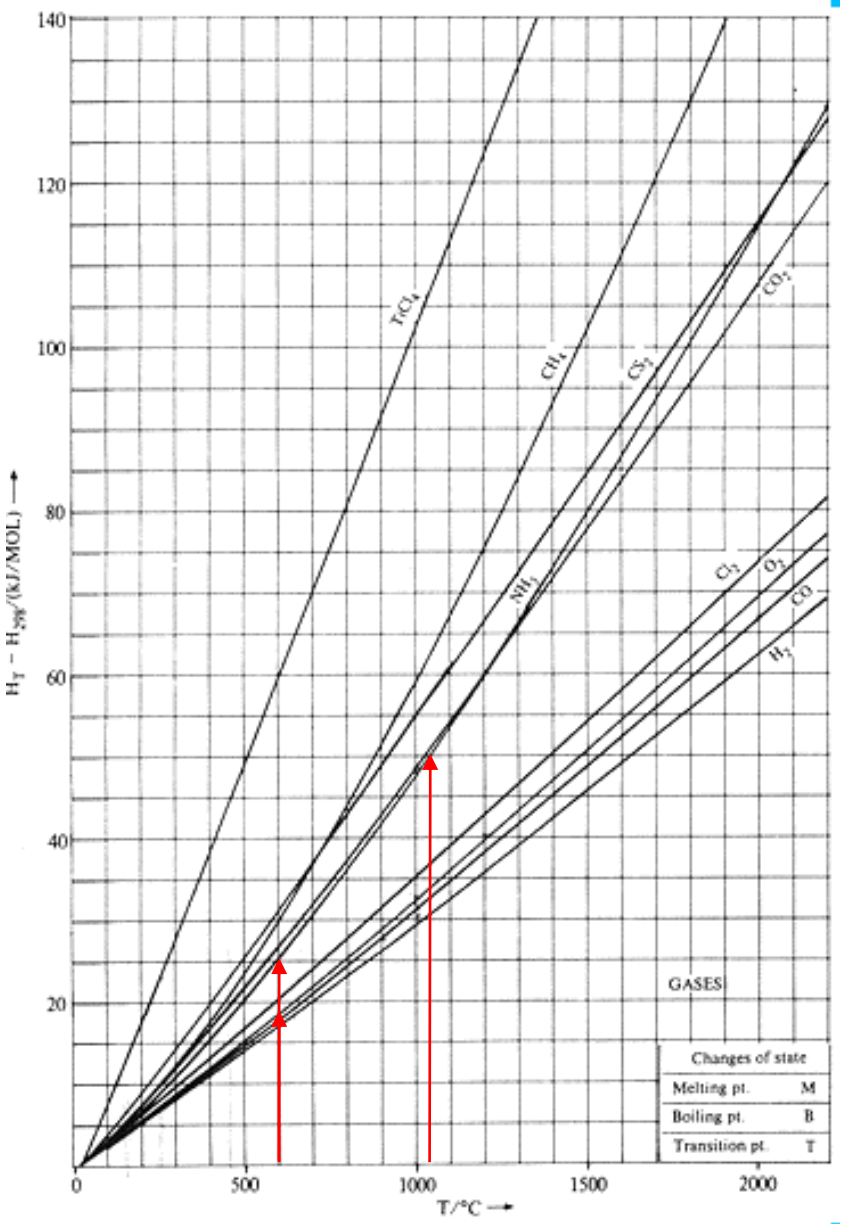
Temperatura teórica de chama (K)

Fuel	Oxigénio como oxidante	Ar como oxidante
Hidrogénio, H_2	3079	2384
Metano, CH_4	3054	2227
Propano, C_3H_8	3095	2268
Octano, C_8H_{18}	3108	2277

20. Calcular a temperatura teórica de chama da queima do CO a 25°C com O₂ puro a 25°C. Compare com a TTC da queima com ar a 25°C. [23]
21. Um gás de alto forno a 600°C é reaproveitado num forno de reaquecimento de placas pela sua queima estequiométrica com ar a 25°C. A composição volumétrica do gás de alto forno é: 20% CO, 10% CO₂ e 70% N₂. Supondo que a composição do ar seja 20% O₂ e 80% N₂ calcular a temperatura teórica de chama. [31]
22. Uma mistura gasosa forno a 600°C é reaproveitada num forno de fusão de Al pela sua queima estequiométrica com ar a 25°C. Os fumos saem a 1050°C. A composição volumétrica da mistura gasosa é: 20% CO, 10% CO₂ e 70% N₂. Supondo que a composição do ar seja 20% O₂ e 80% N₂. Fazer o balanço térmico. [32]



Termodinâmica – Balanço térmico



Num sistema duas situações podem ocorrer:

- a. Permanecer no estado em que se encontra → **reversível**;
- b. Mover para outro estado de acordo com a sua preferência → natural ou espontâneo → **irreversível** (há uma degradação energética)

Importante determinar:

- Processos reversíveis e irreversíveis
- Critério de irreversibilidade

Grau de Irreversibilidade

Calor flui do corpo quente para o corpo frio e esse fluxo pode ocorrer:

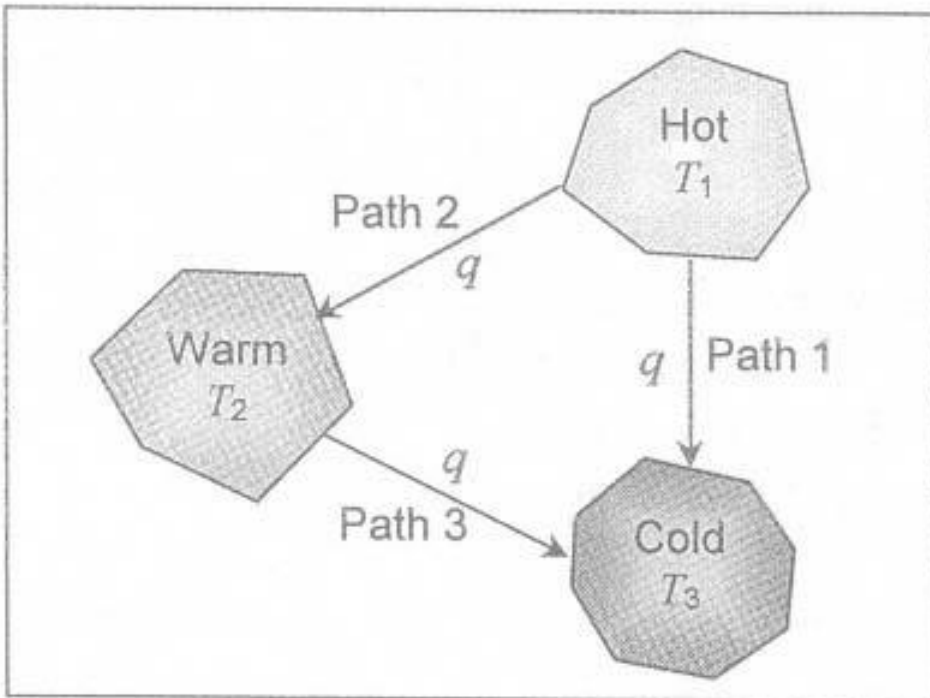
- Pelo passo 1 ou
- Pelo passo 2 e passo 3

Cada um desses processos são espontâneos e portanto irreversíveis, ou seja, degradação ocorre em cada processo

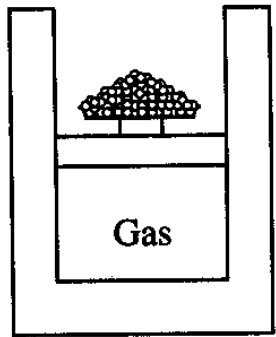
$$\text{Passo 1} = \text{Passo 2} + \text{Passo 3}$$

Assim:

- Degradação no Passo 1 > Degradação no Passo 2,
- Degradação no Passo 1 > Degradação no Passo 3
- Passo 1 é mais irreversível que os Passos 2 ou 3



Processos Reversíveis e Irreversíveis

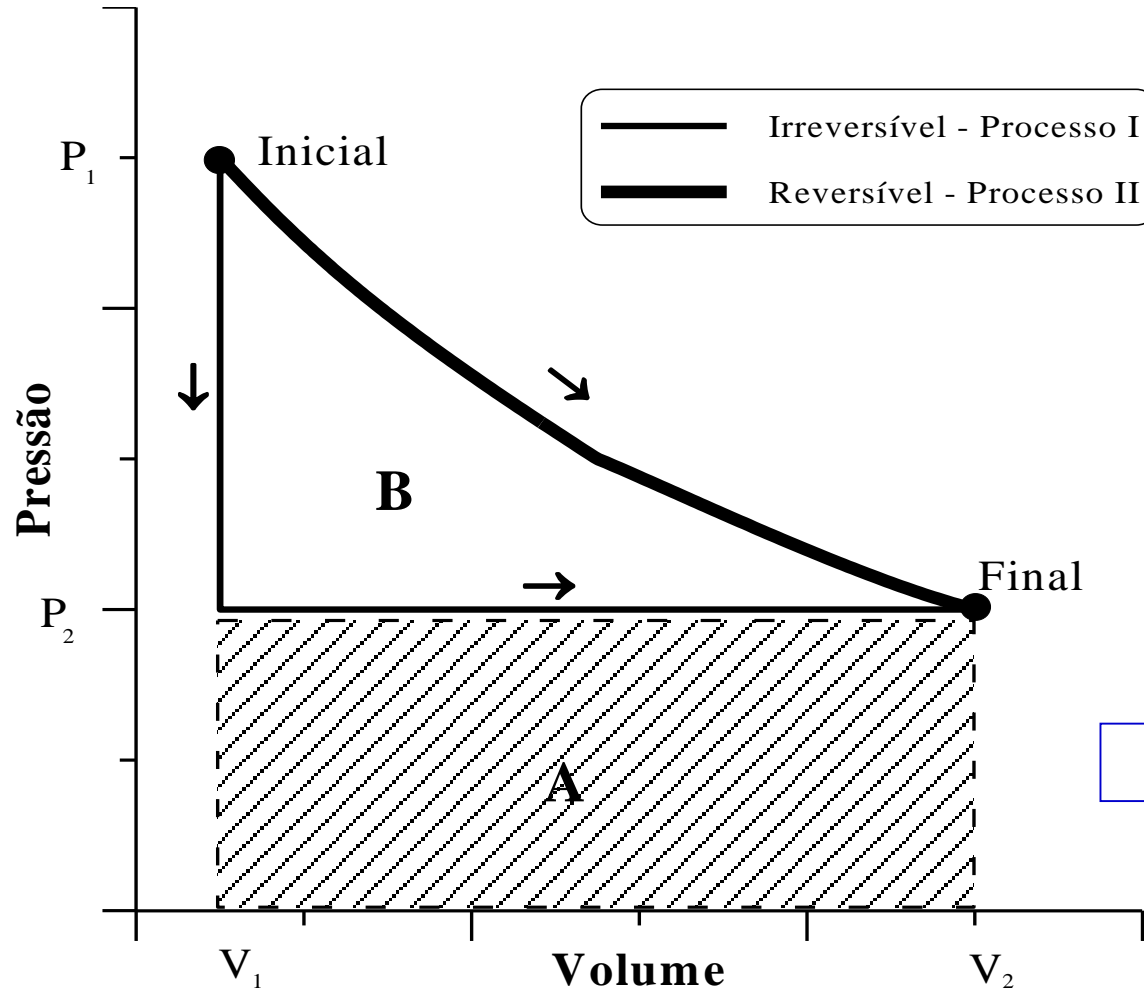


(a)

Ocorrem: ∇T ; ∇c_i ; J_Q

Não ocorrem

Consequência: Degradação



$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

$$|W_{rev}| > |W_{irrev}|$$

$$A + B > A$$

$$|W_{rev}| - |W_{irrev}| = \text{Degradação} > 0$$

Degradação

Em termos da função q

$$\Delta E = q_{\text{rev}} - w_{\text{rev}} = q_{\text{irrev}} - w_{\text{irrev}}$$

$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} - w_{\text{rev}} + w_{\text{irrev}} = 0$$

$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} = w_{\text{rev}} - w_{\text{irrev}} = \text{Degradação} = q' > 0$$

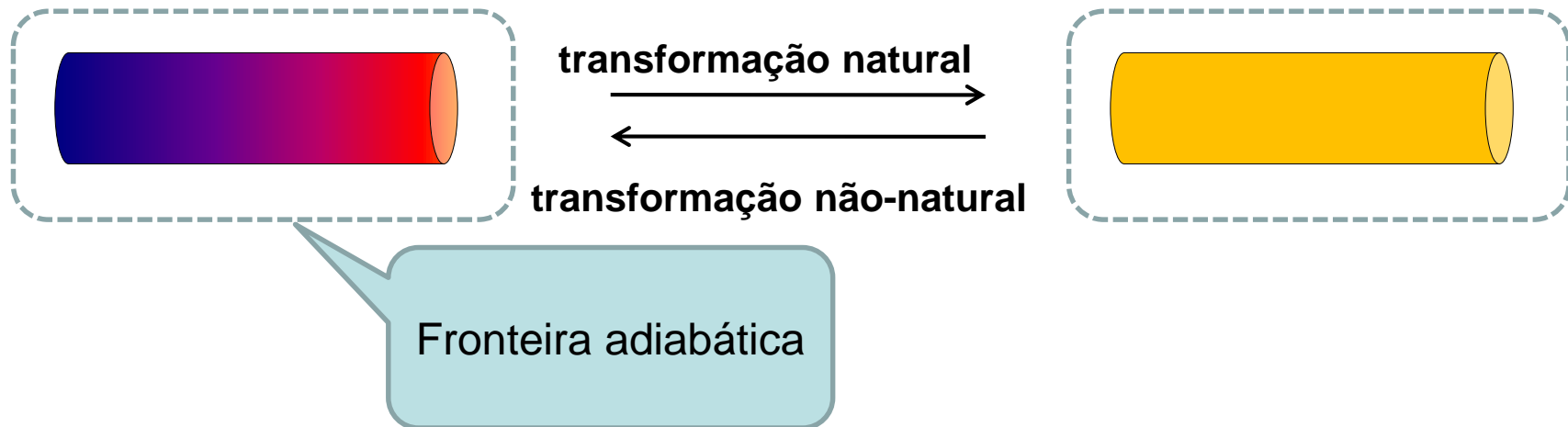
$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} = q' > 0$$

$$q' > 0$$

q' também é chamado “*calor não compensado*”

Segunda Lei da Termodinâmica

- Viabilidade de Transformações
 - Primeira Lei: insuficiente; não estabelece critérios de direcionalidade das transformações



- A Primeira Lei é obedecida nos dois sentidos, mas apenas um é viável.

Segunda Lei da Termodinâmica

- **Enunciado de Clausius:**

"Calor jamais flui espontaneamente de um reservatório de menor temperatura para um de maior temperatura."

- **Enunciado de Kelvin-Planck:**

"Nenhum processo é possível com a conversão completa de calor em trabalho."

- **Enunciado de Gibbs:**

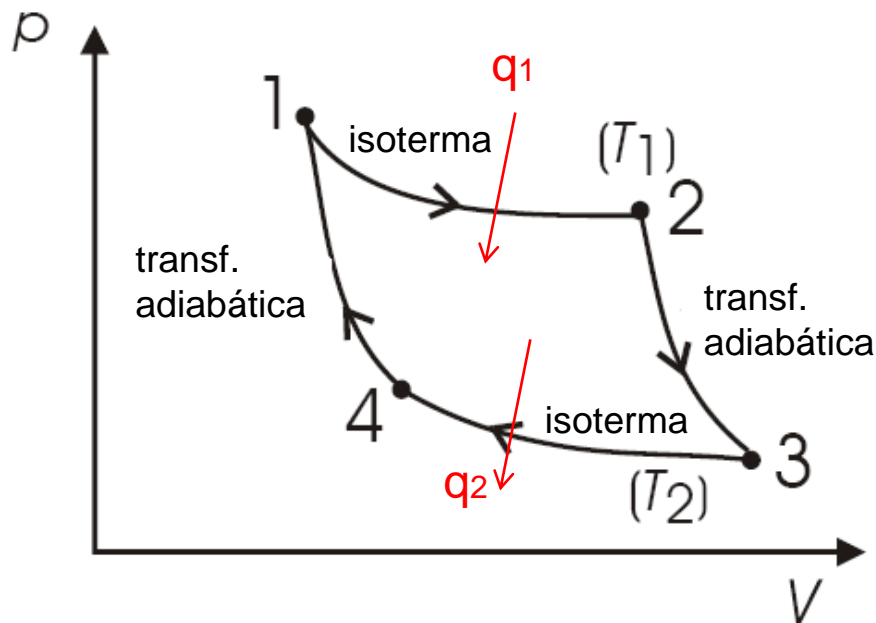
"A entropia mede o grau de "bagunça" de um sistema."

- **Enunciado matemático:**

"Processos irreversíveis aumentam a entropia do universo."

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0 = \Delta S_{\text{sistema, irreversível}} + \Delta S_{\text{meio}}$$

Ciclo de Carnot reversível



1 → 2 expansão isotérmica a T₁ (quente) $\Delta E = q_1 - w_1$

2 → 3 expansão adiabática (q = 0) $\Delta E = w'_1$

3 → 4 compressão isotérmica a T₂ (frio) $\Delta E = q_2 - w_2$

4 → 1 compressão adiabática (q = 0) $\Delta E = w'_2$

Ciclo de Carnot reversível

Carnot demonstrou que:

$$\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

Qualquer processo cíclico reversível pode ser desdobrado na soma de um grande número de pequenos ciclos de Carnot reversíveis:

$$\sum \frac{q_{rev}}{T} = 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad ; \quad \Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Entropia

Propriedade de Estado


Consequência:

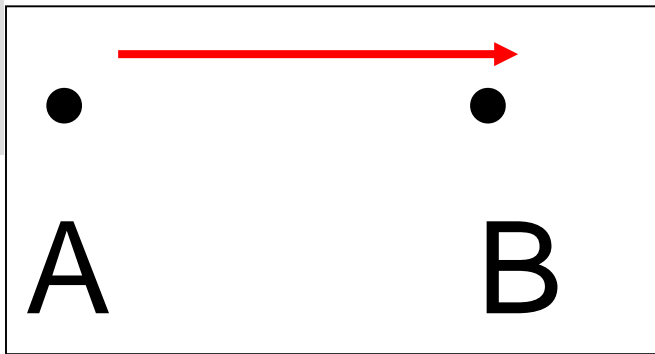
Partindo da expressão de degradação em termos da função q :

$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} = q' > 0$$

$$\frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} - \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} - \int_A^B \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} = \int_A^B \frac{\delta q'}{T} > 0$$


$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

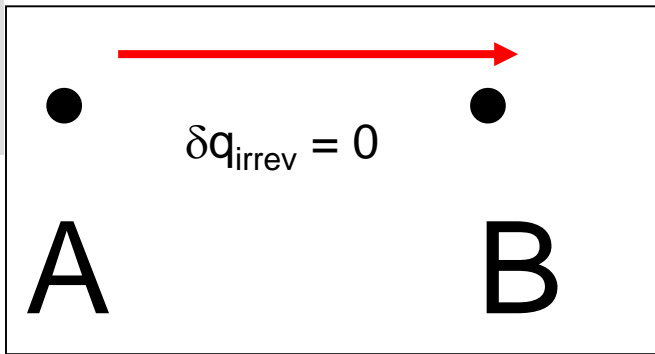


$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

Para a transformação $A \rightarrow B$

quando o processo é irreversível e
adiabático:

$$\delta q_{\text{irrev}} = 0$$



$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

$$\Delta S - 0 > 0$$

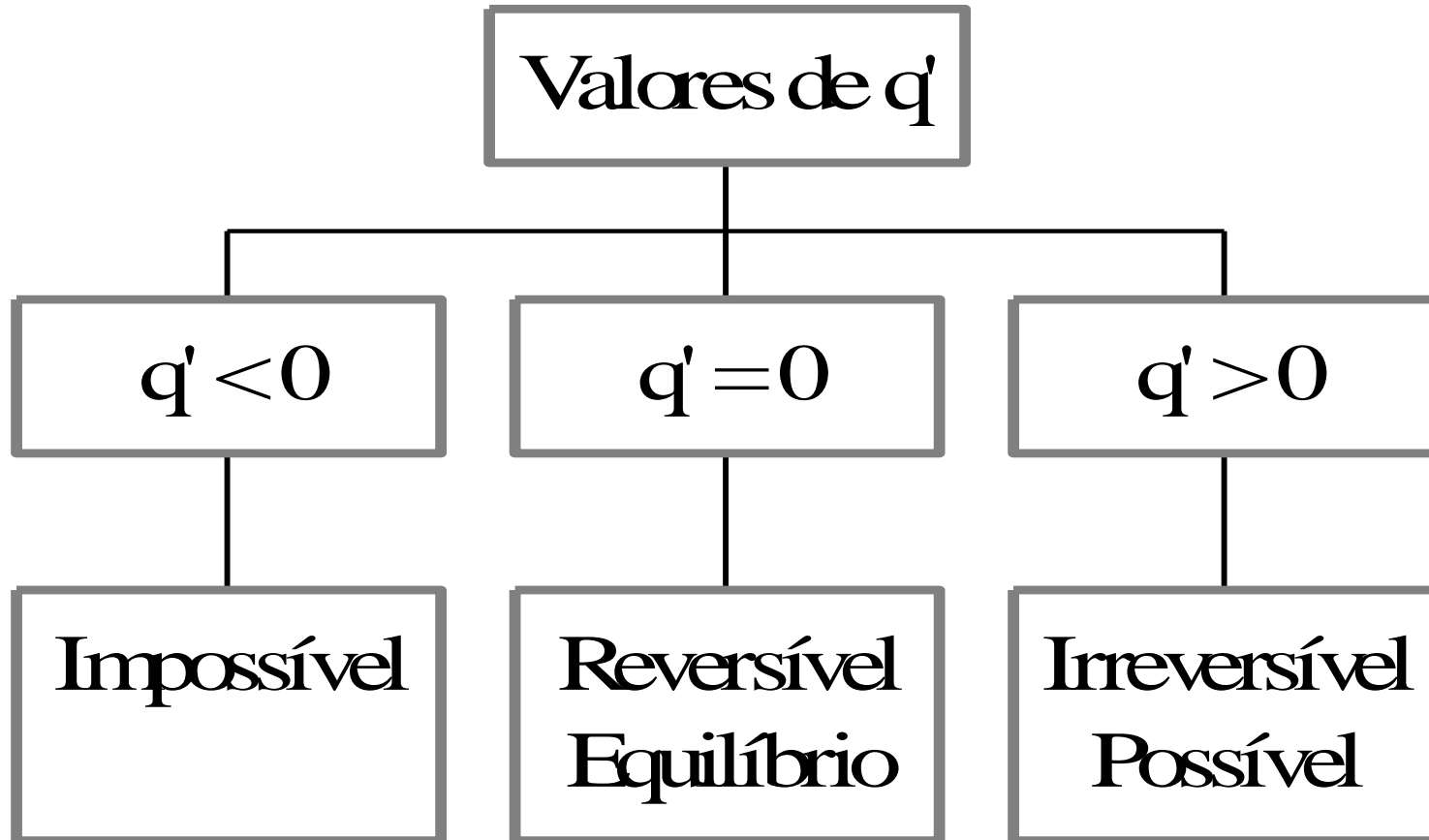
$$\Delta S > 0$$

$$\Delta S = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = S_B - S_A > 0$$

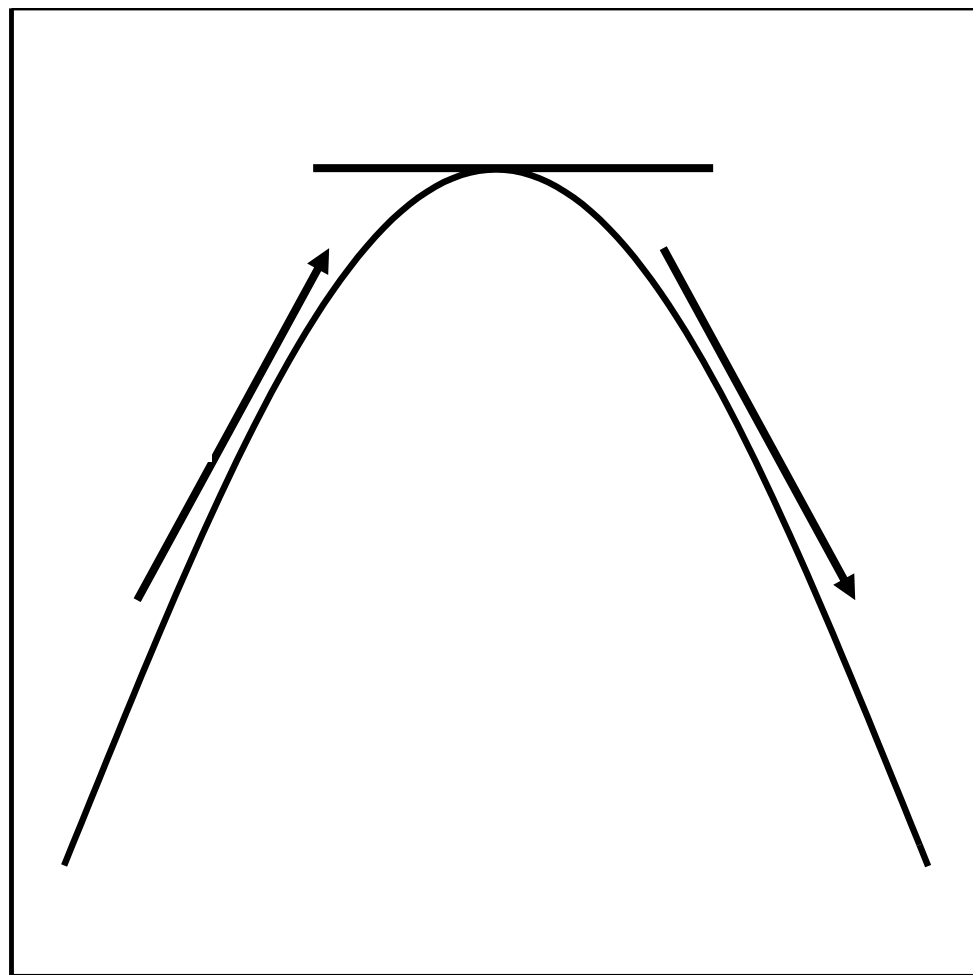
*“Processos irreversíveis sempre aumentam a entropia do **universo**.”*

$$\frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} - \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} > 0$$



Entropia do Universo



Estado do Sistema ou Extensão da Reação

Condição de Equilíbrio:

$$dS_{UNIV} = 0$$

Em Ponto de Máximo (!!)

Condição de
Espontaneidade:

$$dS_{UNIV} > 0$$

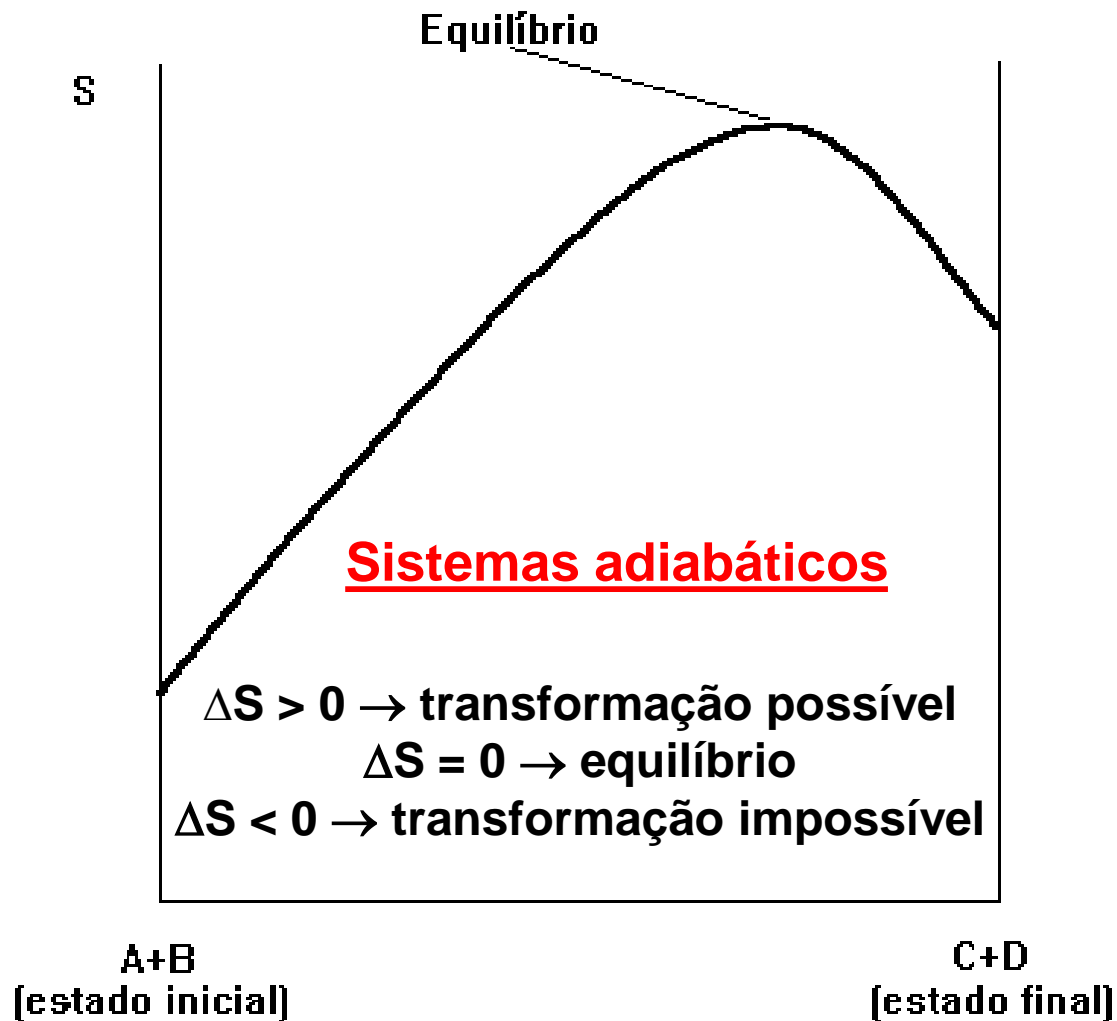
2ª LEI DA TERMODINÂMICA

ENTROPIA

$$dS = \frac{\partial q}{T}$$

$$\delta q_p = dH = c_p \cdot dT$$

$$dS = c_p \cdot dT/T$$



2ª LEI DA TERMODINÂMICA

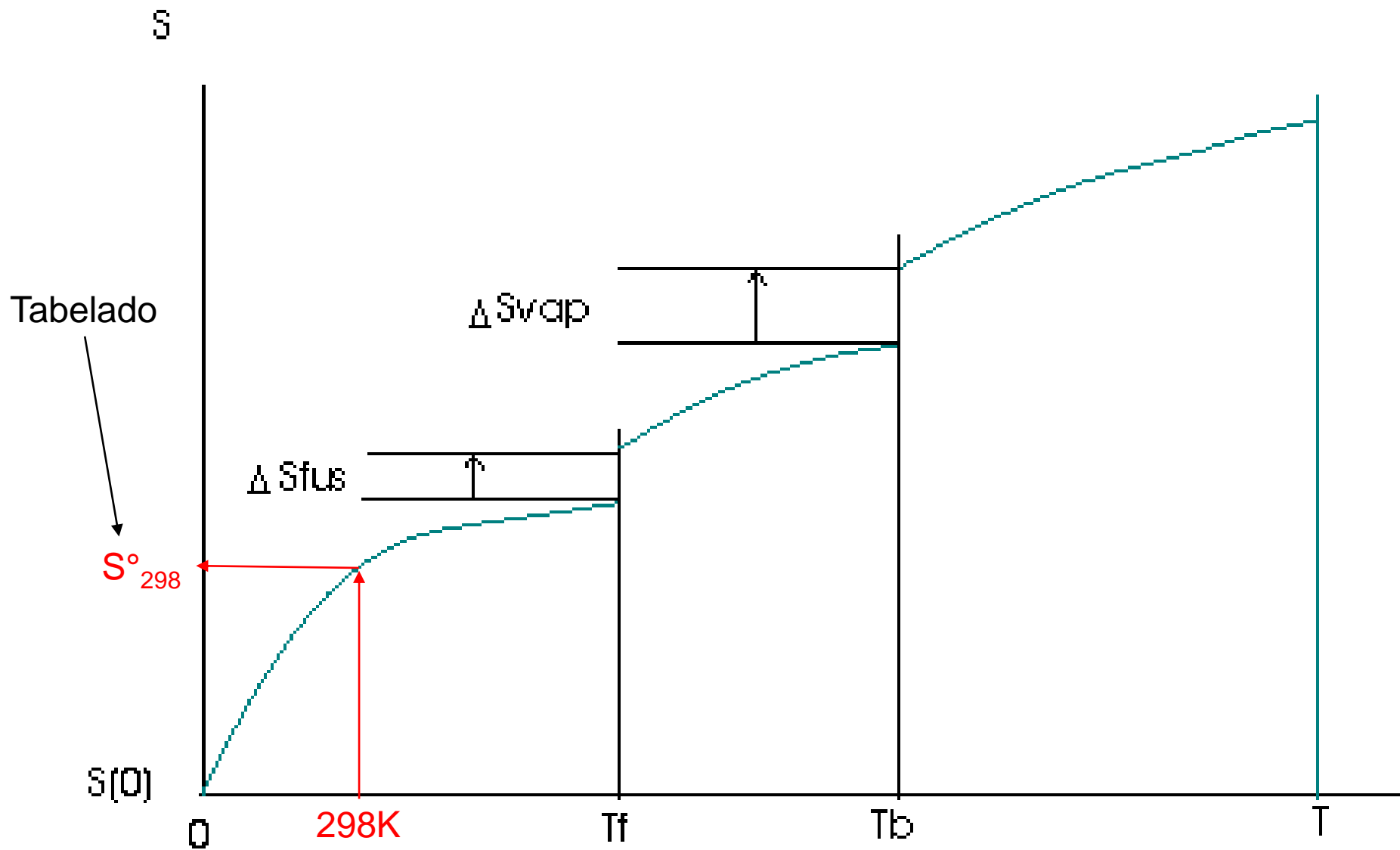
$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$S_0 =$ entropia a 0 K = zero
3ª lei da termodinâmica

$$S_T = \int_0^T c_p \cdot d \ln T$$

2ª LEI DA TERMODINÂMICA





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 °C; heats of 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 °C	t.p. °C	m.p. °C	b.p. °C	ΔH_t	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	(1) Andalusite } (2) Kyanite } Heats of (3) Sillimanite } formation from ox- ides, Al_2O_3 + SiO_2 . Mullite
Al_2O_3	399,600	12.2	7.00	—	—	659–2400	(1000)	2030	dec.	(20,600)	(26,000)	
Al_2S_3	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	—	—	—	—	—	
(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	—	—	—	
$Al_2Si_2O_7$	—	—	59.65	67.00	—	25–300	—	—	—	—	—	
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	—	—	—	—	5,500	
B_2O_3	301,000	18.58	8.73	25.40	1.31	25–450	—	450	(2300)	—	—	
			30.50	—	—	450–1700	—	—	—	—	—	
			2.28	42.10	—	25–450	—	450	(2300)	—	—	
			30.50	—	—	450–1700	—	—	—	—	—	
BN	60,700	3.67	1.82	3.62	—	25–900	—	—	—	—	—	from its oxides. from its oxides.
" B_4C "	12,200	6.47	22.99	5.40	10.72	25–1450	—	—	—	—	—	
Ba	0	15.50	5.36	3.16	—	25–370	370	710	1637	150	1,830	
			2.60	6.86	—	370–710	—	—	—	—	—	
			7.50	—	—	710–1600	—	—	—	—	—	
"BaO"	133,500	16.80	11.79	1.88	0.88	25–1700	—	1925	(2750)	—	13,800	
BaS	106,000	22.0	—	—	—	—	—	2200	—	—	—	
Ba_3N_2	87,000	36.4	—	—	—	—	—	dec.	—	—	—	
$BaSiO_3$	38,000°	26.8	—	—	—	—	—	1605	—	—	—	
Ba_2SiO_4	64,500°	43.5	—	—	—	—	—	1760	—	—	—	
$BaTiO_3$	—	—	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	from its oxides.
			7.50	—	—	1283–2400	—	—	—	—	—	
BeO	143,100	3.37	8.45	4.00	3.17	25–900	—	2530	4120	—	17,000	
BeS	55,900	8.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Be_3N_2	134,700	—	7.32	30.80	—	25–500	—	—	—	—	—	
Be_2SiO_4	12,000°	15.4	22.84	—	—	25	—	1560	—	—	—	
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	
C(1)	0	1.36	4.03	1.14	2.04	25–2200	—	Sub.	3727°	—	(33,000)	(1) Graphite; *Sublimation point.

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

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

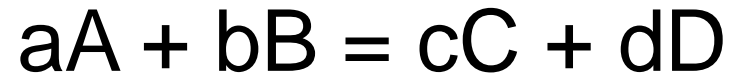
$$S_T - S_{298}^\circ = \Delta S_{aquecimento} = \int_{298}^T c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

Para as transformações de fase

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Para as Reações Químicas



$$\Delta S_{r,T} = S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}} = cS_C + dS_D - aS_A - bS_B$$

$$\Delta S_{r,T_2} = \Delta S_{r,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta c_p \cdot dT}{T} \right)$$

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Verificar se é possível a reação de calcinação do calcário a 25°C e a 1000°C [79]



				$\Delta H^\circ(298\text{K})$ cal/mol	$S^\circ(298\text{K})$ cal/mol.K
CO2	(g)	Carbon Dioxide		-94051	51,07
CaCO3	(calcite)	Calcium Carbonate	Calcite	-288610	21,92
CaO	(c)	Calcium Oxide	Lime	-151790	9,1

		$C_p = a + b.T + c.T^2$ cal/mol				$H_T - H_{298} = A.T + B.T^2 + C.T^{-1} + D$ cal/mol				
	fase	a	b	c	T (K)	A	B	C	D	T(K)
CO2	G	10,55	0,00216	-204000	298-2500	10,57	0,00105	206000	-3936	298-2500
CaCO3	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