

PMT 5838

Termodinâmica para Metalurgia e Materiais

Flávio Beneduce
beneduce@usp.br

CONTEÚDO

1. Funções termodinâmicas. Definições. Primeira lei da termodinâmica: entalpia
2. Termoquímica; Balanço térmico
3. Segunda lei da termodinâmica: entropia; aplicações
4. Potenciais termodinâmicos. Equação de Clausius-Clapeyron
5. Termodinâmica e equilíbrio de sistemas abertos. Funções molares
6. Termodinâmica dos sistemas gasosos.
7. Soluções ideais: lei de Raoult
8. Desvios da idealidade: Lei de Henry. Atividade Henriana
9. Escalas de atividade; Conversão de estados de referência
10. Soluções regulares
11. Sistemas multicomponentes
12. Equação de Gibbs-Duhem
13. Propriedades termodinâmicas ligadas aos diagramas de equilíbrio de fase
14. Reações envolvendo fases sólida e líquida. Natureza física das soluções
15. **Uso da termodinâmica computacional - Thermocalc**

BIBLIOGRAFIA

1. DARKEN, L.; GURRY, R. New York, McGraw-Hill, 1953
2. BODSWORTH, C. & APPLETON, A. S., Longmans, 1965
3. GASKELL, D. R. Mc-Graw-Hill, 1973
4. LUPIS, C. H. P., North-Holland, 1983
5. CAVALLANTE, F. L. & LÚCIO, A., ABM, São Paulo, 1984
6. JOHNSON, Donald L.; STRACHER, Glenn B., TMS, v. 1 e v. 2, 1995
7. RAGONE, David V., v. I e v. II, John Wiley & Sons, Inc. - MIT, 1995.

AVALIAÇÃO

- O aluno é avaliado através de 1 prova individual (P) e a média das notas dos exercícios para casa (notas p_i)
- A média final (M) é obtida por:

$$M = \frac{P + 2p_i}{3}$$

CALENDÁRIO

2019 - CALENDÁRIO							
fev	17	18	19	20	21	22	23
	24	25	26	27	28	1	2
março	3	4	5	6	7	8	9
	10	11	12	13	14	15	16
	17	18	19	20	21	22	23
	24	25	26	27	28	29	30
abril	31	1	2	3	4	5	6
	7	8	9	10	11	12	13
	14	15	16	17	18	19	20
	21	22	23	24	25	26	27
maio	28	29	30	1	2	3	4
	5	6	7	8	9	10	11

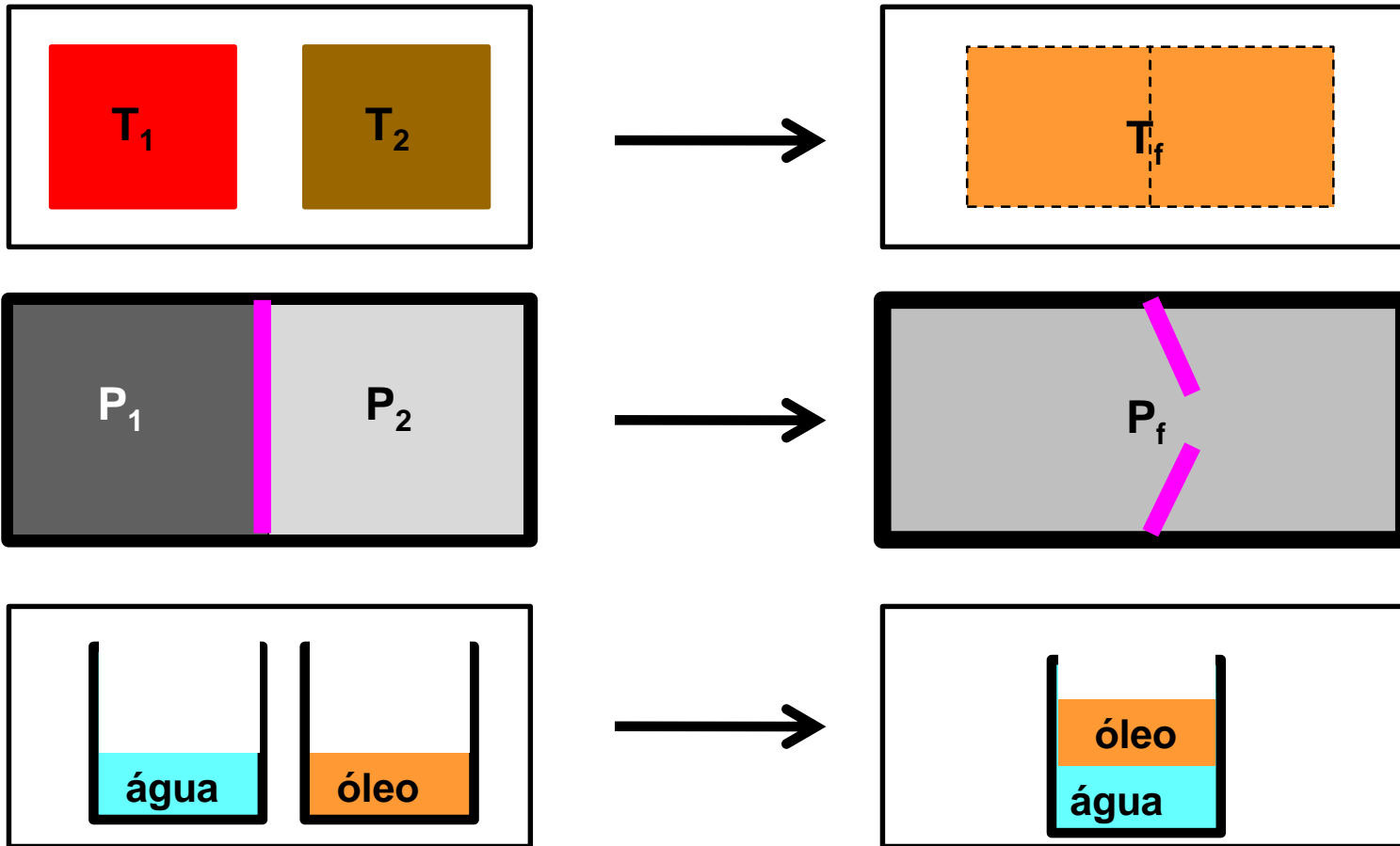
Prova entregue no dia 09/5 para ser devolvida no dia 10/5 até às 12h.



METMAT

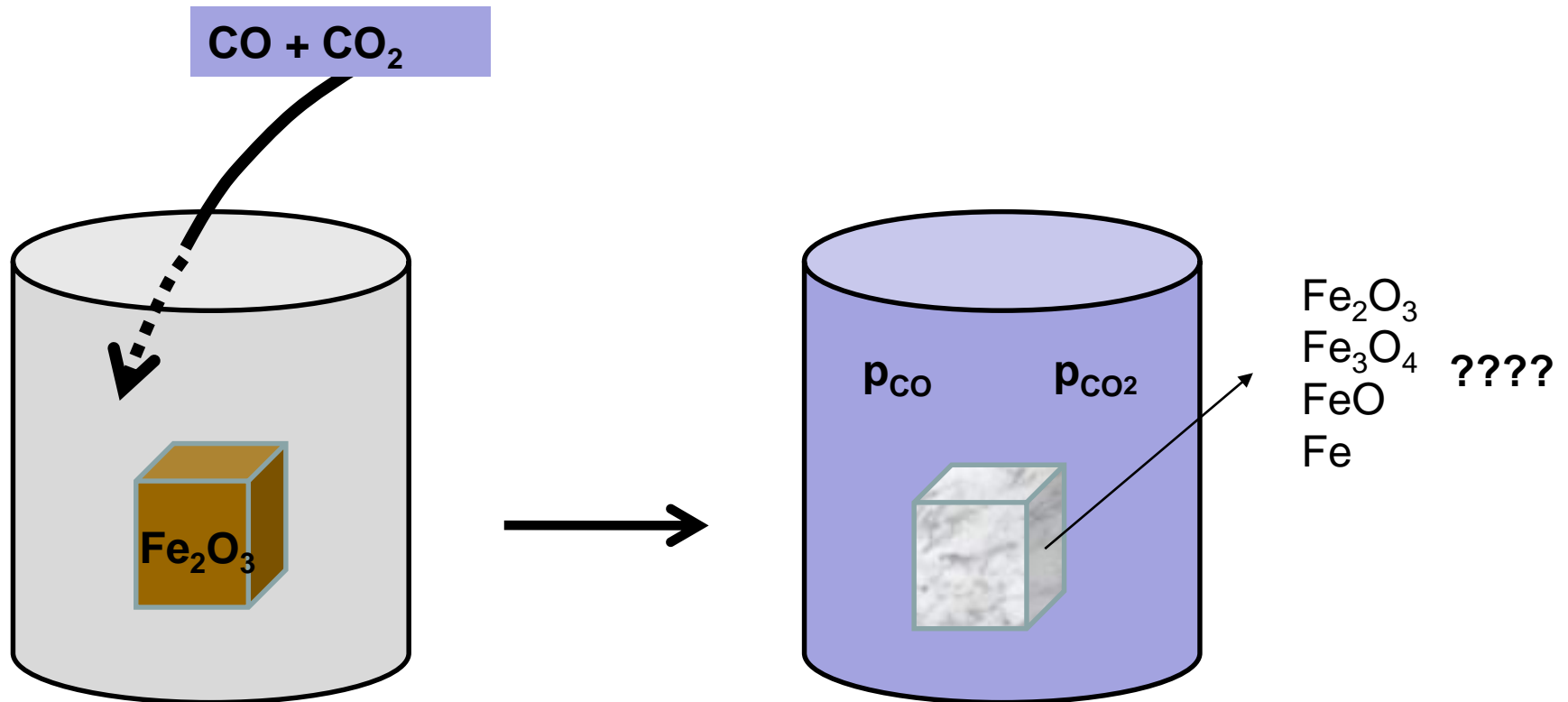
TERMODINÂMICA

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



OBJETIVOS

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

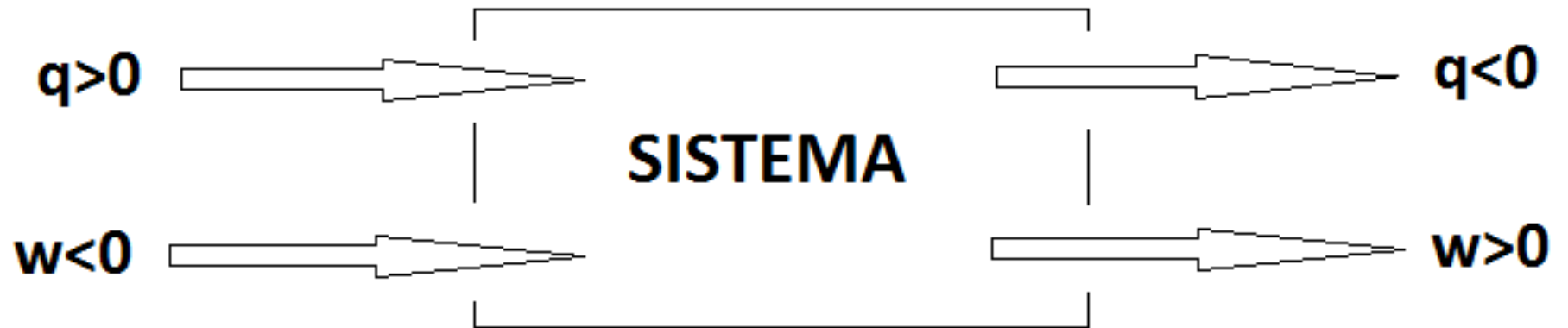
RESULTADOS

- **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.

CONVENÇÃO



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

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

(1ª lei da termodinâmica)

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: $c_p - c_v = R$

Polinômio empírico

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

(cal/mol.K ou J/mol.K ou cal/g.°C)

ou

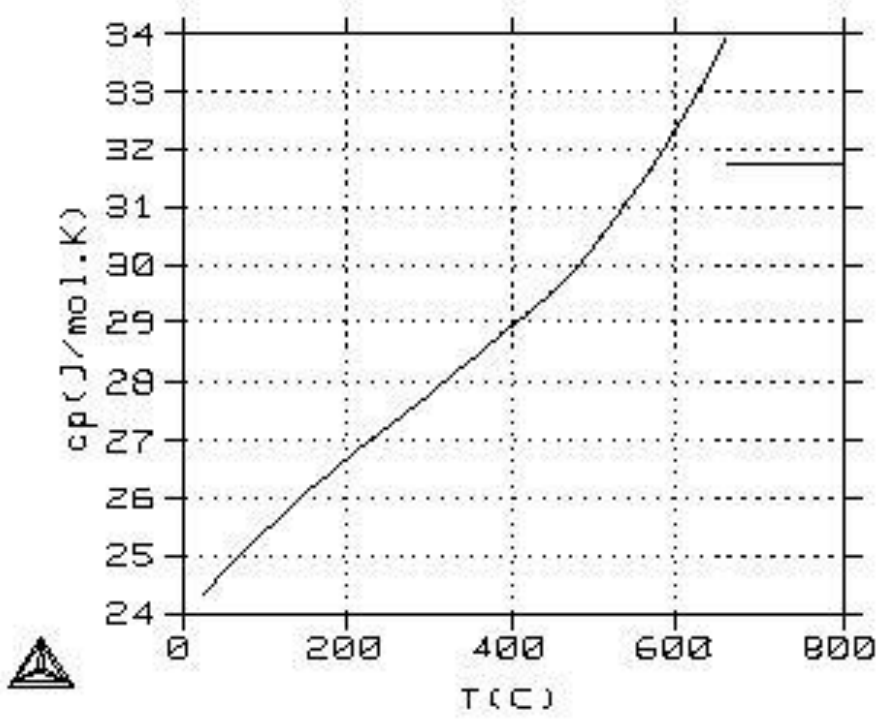
$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \text{ (Kubaschewski)}$$

tabelado

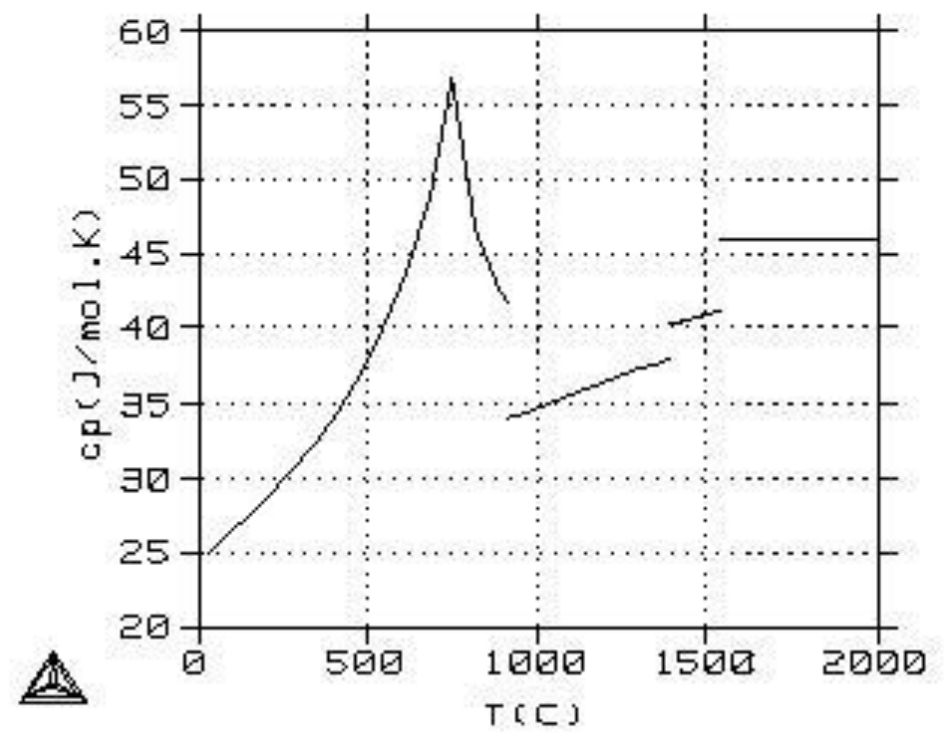
Nas transformações de fase:

c_p não é definido

Termodinâmica



Al



Fe

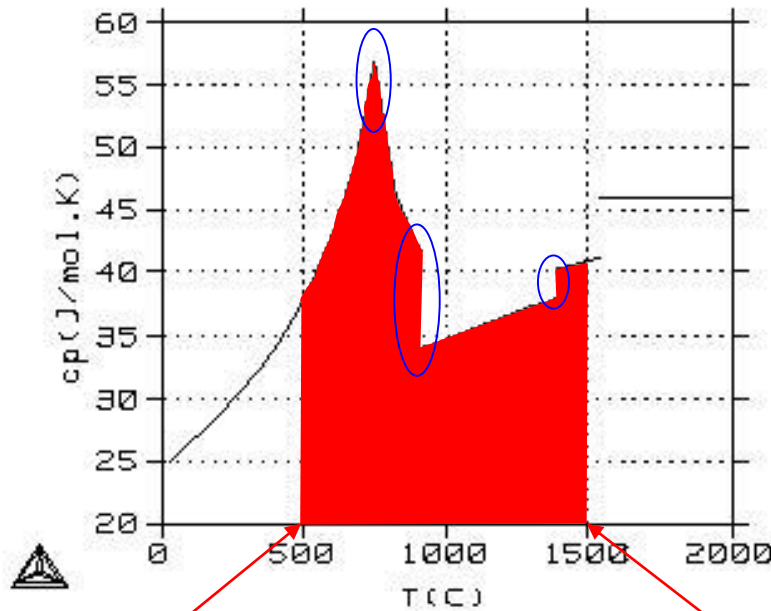
Variação de entalpia no aquecimento ou resfriamento

$$C_P = \frac{dH}{dT} \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_P \cdot dT \quad (\text{cal/mol})$$



Área sobre a curva de c_P

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

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



Modos frequentes de apresentação :

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

Nas transformações de fase há uma variação de entalpia característica:

- Fusão: ΔH_f
- Transformações alotrópicas: ΔH_t

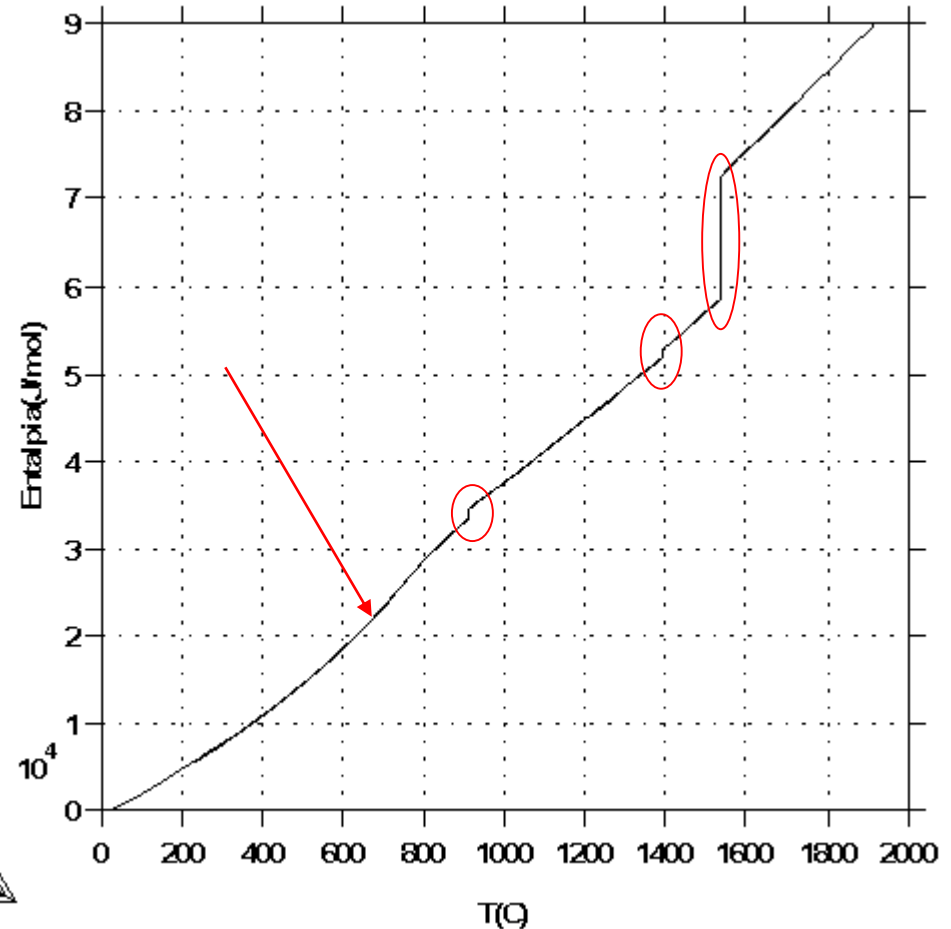
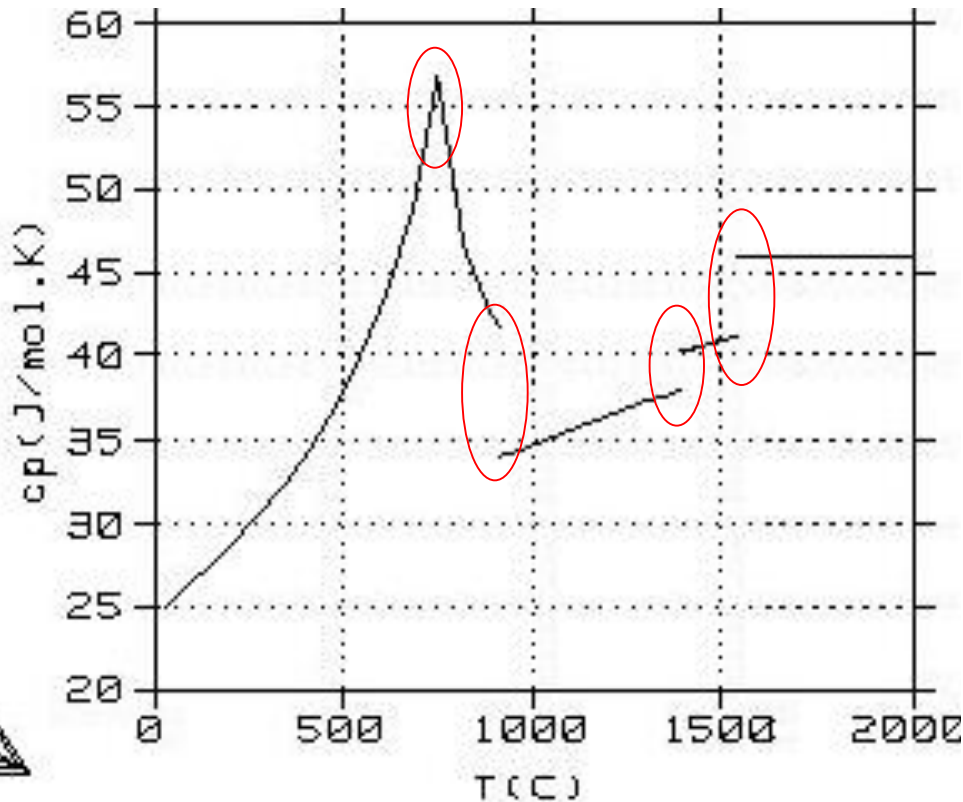


Table 13—II. Thermodynamic Data* on Some Elements and Compounds Encountered in Ferrous Metallurgical Processes.

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 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 $^\circ\text{C}$	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	
<u>Al₂O₃</u>	399,600	12.2	<u>27.49</u>	<u>2.82</u>	<u>8.38</u>	<u>25–1500</u>	(1000)	<u>2030</u>	dec.	(20,600)	(26,000)	
Al ₂ S ₃	172,900		7.00	—	—	659–2400	—	1100	dec.	—	—	
AlN	76,470	5.0	5.47	7.80	—	25–600	—	dec.	dec.	—	—	
Al ₄ C ₃	35,900	(31.3)	24.08	31.60	—	25–320	—	—	—	—	—	
Al ₂ SiO ₅ (1)	39,900°	22.3	46.24	—	12.53	25–1300	—	—	—	—	—	(1) Andalusite (2) Kyanite (3) Sillimanite
(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 ₆ Si ₂ 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 ₂ O ₃ [°]	305,300	12.87	7.50	—	—	2027–2700	—	—	—	—	—	Crystalline.
B ₂ O ₃ [°]	301,000	18.58	8.73	25.40	1.31	25–450	—	450	(2300)	—	5,500	
BN	60,700	3.67	30.50	—	—	450–1700	—	—	—	—	—	Amorphous (glass).
"B ₄ C"	12,200	6.47	2.28	42.10	—	25–450	—	450	(2300)	—	—	
Ba	0	15.50	30.50	—	—	450–1700	—	—	—	—	—	
"BaO"	133,500	16.80	5.36	3.16	—	25–370	370	710	1637	150	1,830	
BaS	106,000	22.0	2.60	6.86	—	370–710	—	—	—	—	—	
Ba ₃ N ₂	87,000	36.4	7.50	—	—	710–1600	—	—	—	—	—	
BaSiO ₃	38,000°	26.8	11.79	1.88	0.88	25–1700	—	1925	(2750)	—	13,800	
Ba ₂ SiO ₄	64,500°	43.5	—	—	—	—	—	2200	—	—	—	
BaTiO ₃			29.03	2.04	4.58	25–1700	5; 120	1605	1760	—	—	from its oxides.
Ba ₂ TiO ₄			43.00	1.60	6.96	25–1700	—	1705	—	16; 47	—	from its oxides.
Be	0	2.28	4.58	2.12	1.14	25–1283	—	1283	2477	—	2,800	
			7.50	—	—	1283–2400	—	—	—	—	—	

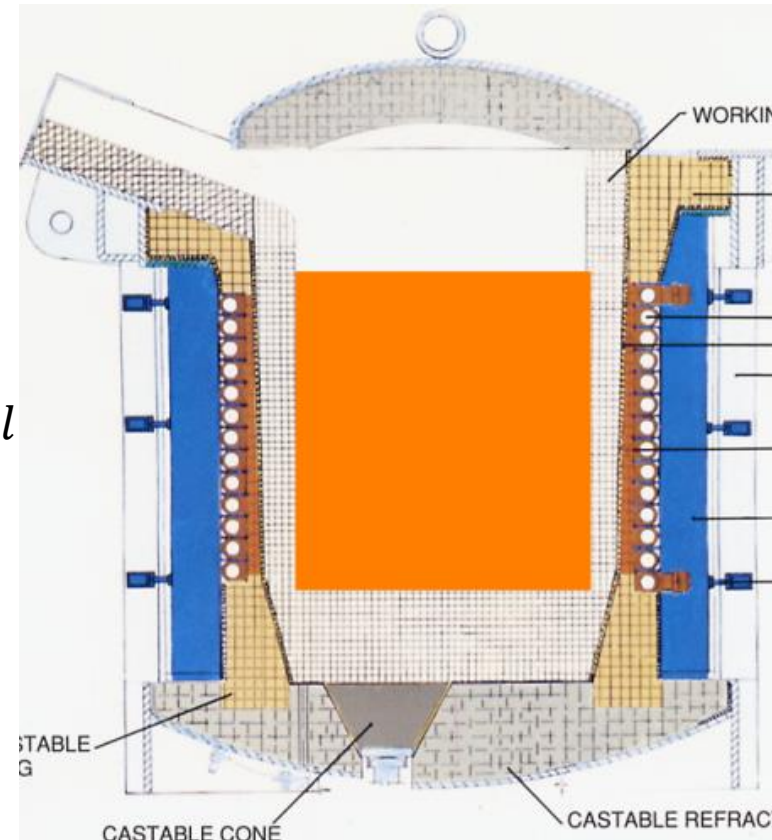
Exemplo de aplicação:

Um forno de indução contém 1000 kg de Ni puro líquido a 1590°C. A potência líquida transferida pelo forno ao metal é 100 kW. Quantos segundos de aquecimento são necessários para aumentar a temperatura do Ni líquido para 1600°C ? [73]

- c_p do Ni líquido: 9,2 cal/mol.K
- 1 kWh = 860,42 kcal; 1W=1J/s; 1cal=4,18J
- Massa atômica do Ni : 58,7 g/mol

$$\Delta H_{ag,Ni(l)} = \frac{1.000.000}{58,7} \times 9,2 \times (1600 - 1590) = 1.576.291,3 \text{ cal}$$

$$t = \frac{\Delta H_{ag,Ni(l)} \times 4,18}{100.000} = 65,51s = 1,1min$$

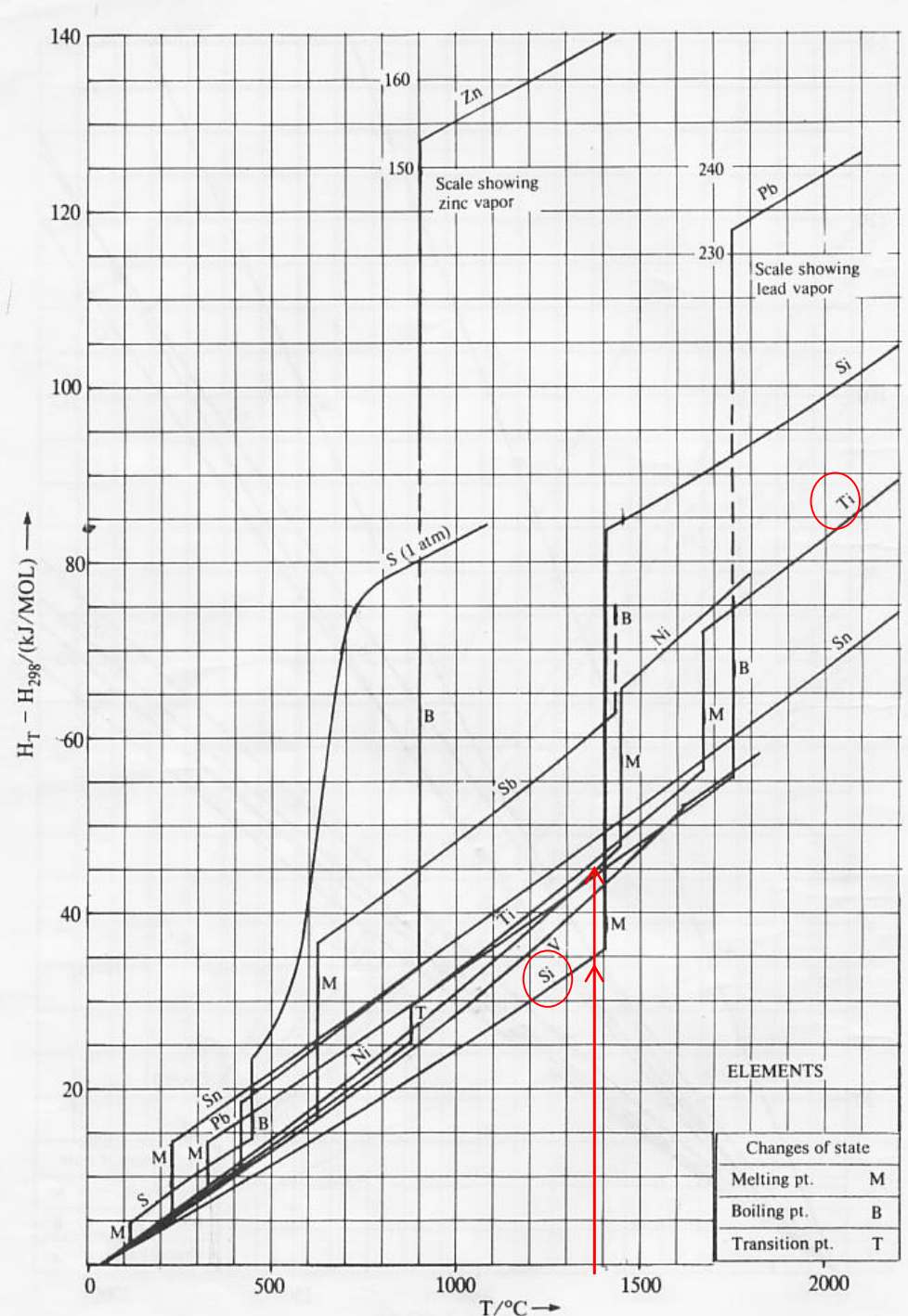
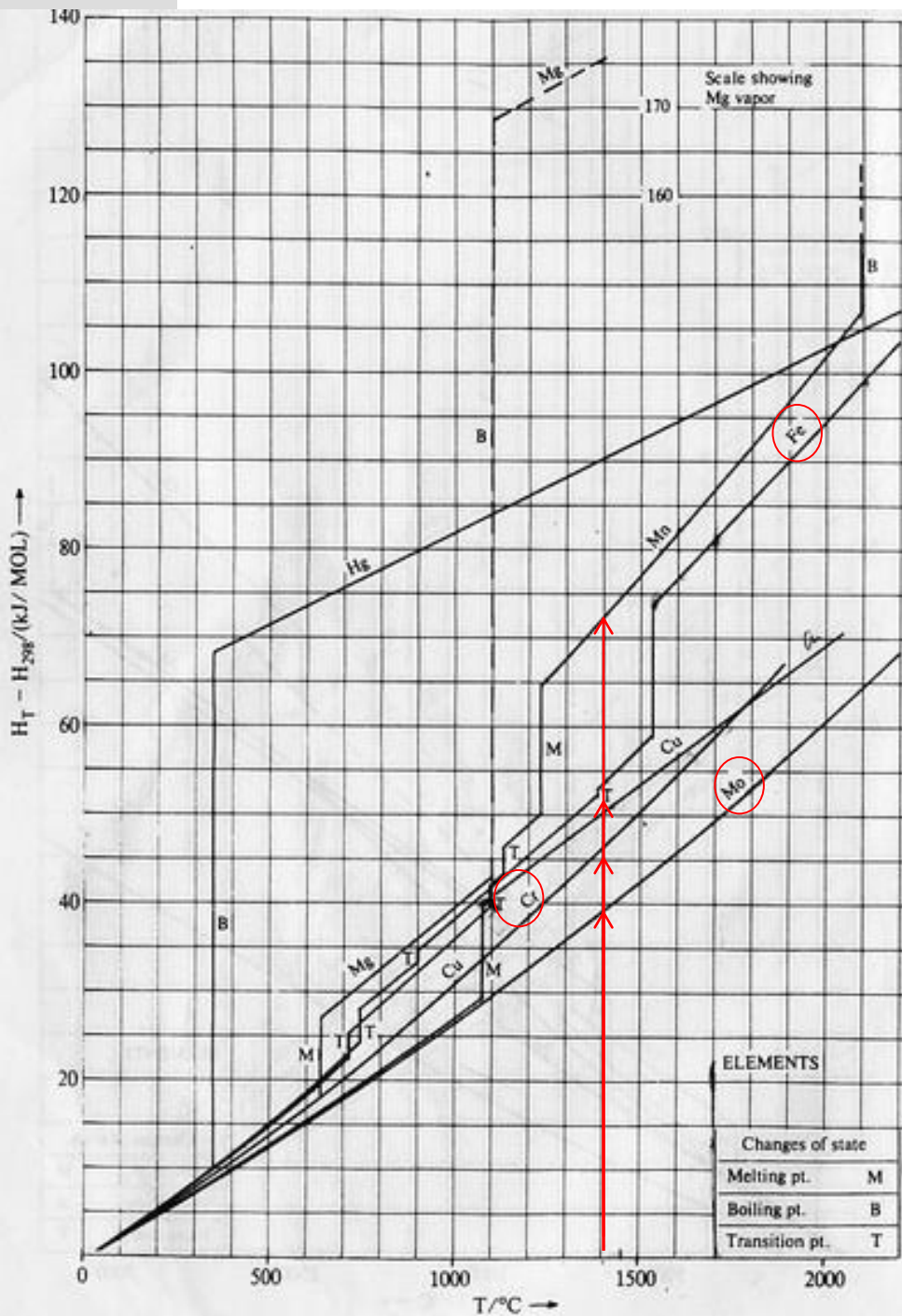


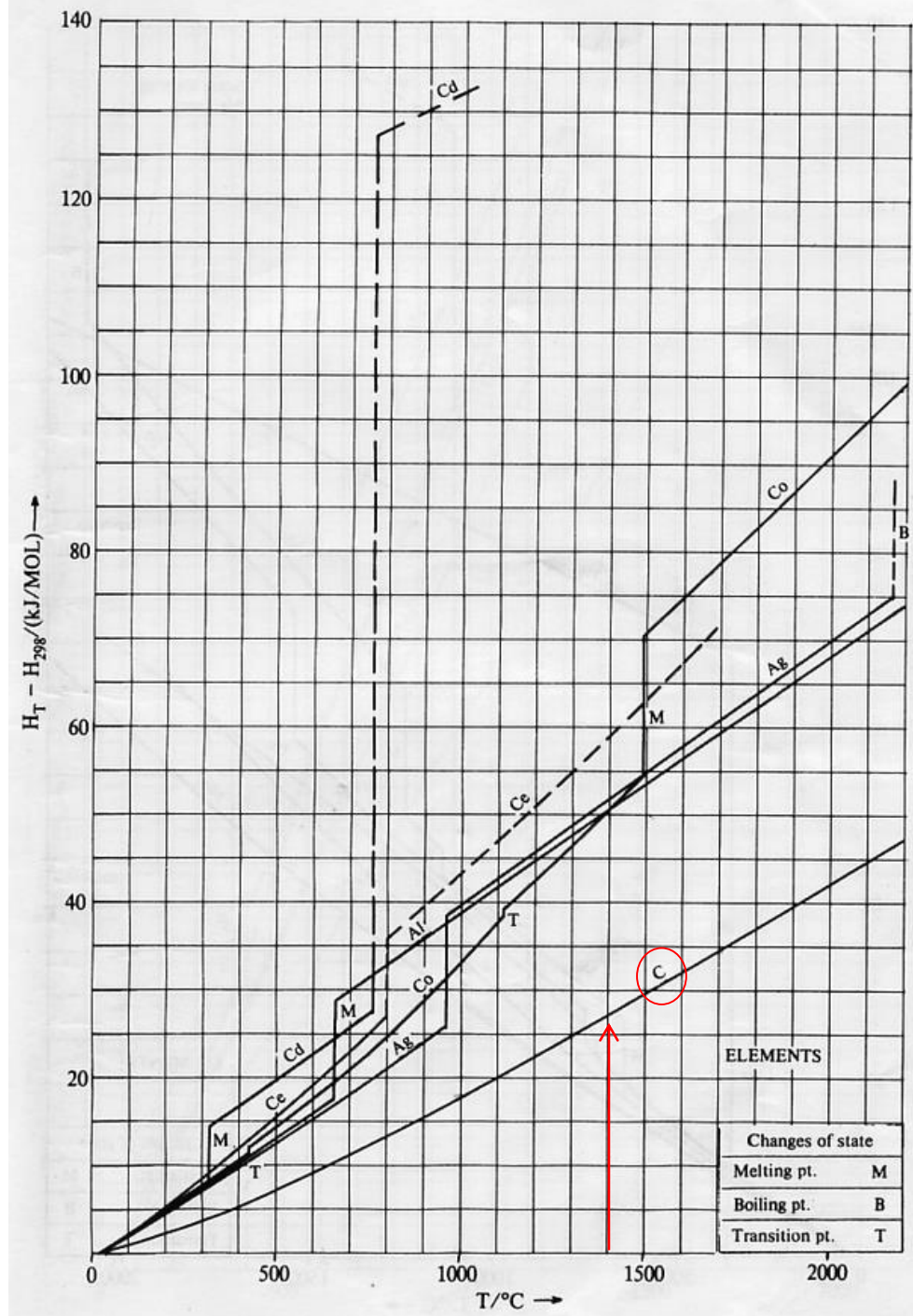
Exemplo de aplicação:

Determinar a quantidade de energia necessária para fundir 100 kg de aço a 25°C com a seguinte composição química: 2%C, 2%Mn, 1%Si, 5%Cr, 5%Mo e 1%Ti sabendo que a sua $T_{\text{liquidus}}=1410^{\circ}\text{C}$ [20]

Para cada 100 kg de liga há:

- 84 kg Fe
- 2 kg C
- 2 kg Mn
- 1 kg Si
- 5 kg Cr
- 5 kg Mo
- 1 kg Ti





ELEMENTS

Changes of state	
Melting pt.	M
Boiling pt.	B
Transition pt.	T

Exemplo de aplicação:

Em uma panela contendo 1 t de aço são injetados 1000 NI/min de argônio durante 40 min. Admitindo que a temperatura do aço inicial é 1600°C e que o argônio sai da panela a 1000°C, calcule a temperatura do aço após tratamento. Despreze as perdas térmicas. [74]

$$V_{ar} = 1000 \times 40 = 40000 \text{ NI}$$

$$\Delta H_{aq,ar} = 20 \times 40000 / 22,4 = 35714,29 \text{ kJ} \quad \blacktriangleright$$

$$\Delta H_{resf,aço} + \Delta H_{aq,Ar} = 0 = \frac{1 \times 10^6}{56} \int_{1873}^T c_{P_{liquido}} \cdot dT + 35714,29 \times 10^3$$

$$T = 1830 \text{ K} = 1557^\circ \text{C}$$

$$\Delta H_C = (27.641,7) \times (2.000/12) = 4,61 \times 10^6 J$$

$$\Delta H_{Mn} = (70.812,5) \times (2.000/55) = 2,58 \times 10^6 J$$

$$\Delta H_{Si} = (35.925,3 + 12.100 \times 4,18) \times (1.000/28) = 3,09 \times 10^6 J$$

$$\Delta H_{Cr} = (45.315,3 + 4.000 \times 4,18) \times (5.000/52) = 3,09 \times 10^6 J$$

$$\Delta H_{Mo} = (39.496,0 + 6.600 \times 4,18) \times (5.000/96) = 3,49 \times 10^6 J$$

$$\Delta H_{Ti} = (46.560,4 + 4.500 \times 4,18) \times (1.000/48) = 1,36 \times 10^6 J$$

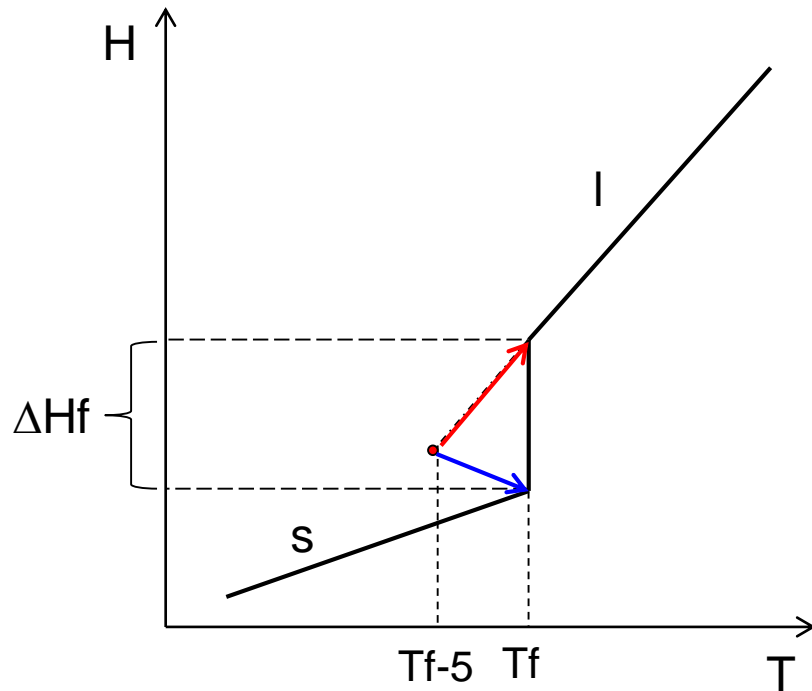
$$\Delta H_{Fe} = (53.429,4 + 3.300 \times 4,18) \times (84.000/28) = 1,01 \times 10^8 J$$

$$\Delta H_{liga} = \sum \Delta H_i = 1,22 \times 10^8 \frac{J}{100kg \text{ de liga}}$$

$$\Delta H_{25}^{1410} = 1,09 \times 10^8 J (\sim 12\%)$$

Pelo Thermo-Calc

Um banho de Cu líquido é superesfriado a 5°C abaixo do seu ponto de fusão. A nucleação de cobre sólido e o restante da solidificação ocorrem sob condições adiabáticas. Qual é a % do banho que se solidifica? [76]

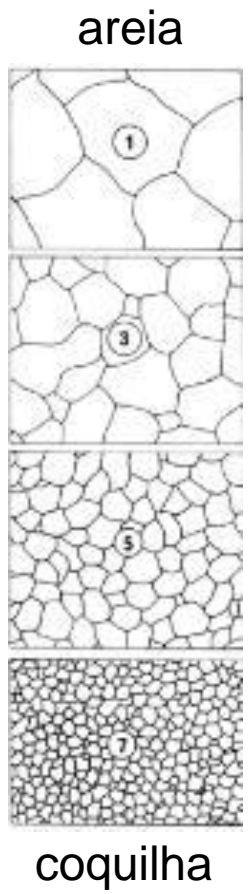


- Líquido metaestável (100 moles)
- Voltar para condição de equilíbrio
 - A temperatura deve aumentar
 - Parte do material solidifica (reação exotérmica) – x moles

$$\Delta H_{liq} = (100 - x) \cdot \int_{Tf-5}^{Tf} c_{P,liq} \cdot dT$$

$$\Delta H_{sol} = x \cdot \left(\int_{Tf-5}^{Tf} c_{P,liq} \cdot dT - \Delta H_f \right)$$

$$\Delta H_{sol} + \Delta H_{liq} = 0 \quad \boxed{x = 1,202}$$



Aumento do ΔT



Etched Aluminium Ingot

Para casa:

Em um reator utiliza-se nitrogênio (N_2) para fazer o aquecimento de um minério de Fe contendo 5% de SiO_2 . O minério entra no reator a $25^\circ C$ e sai a $627^\circ C$. O N_2 entra a $827^\circ C$ e sai a $127^\circ C$. Considerando que são consumidos 700 Nm^3 de N_2 por tonelada de minério, determinar as perdas térmicas. [18]