



# **PMT 3205**

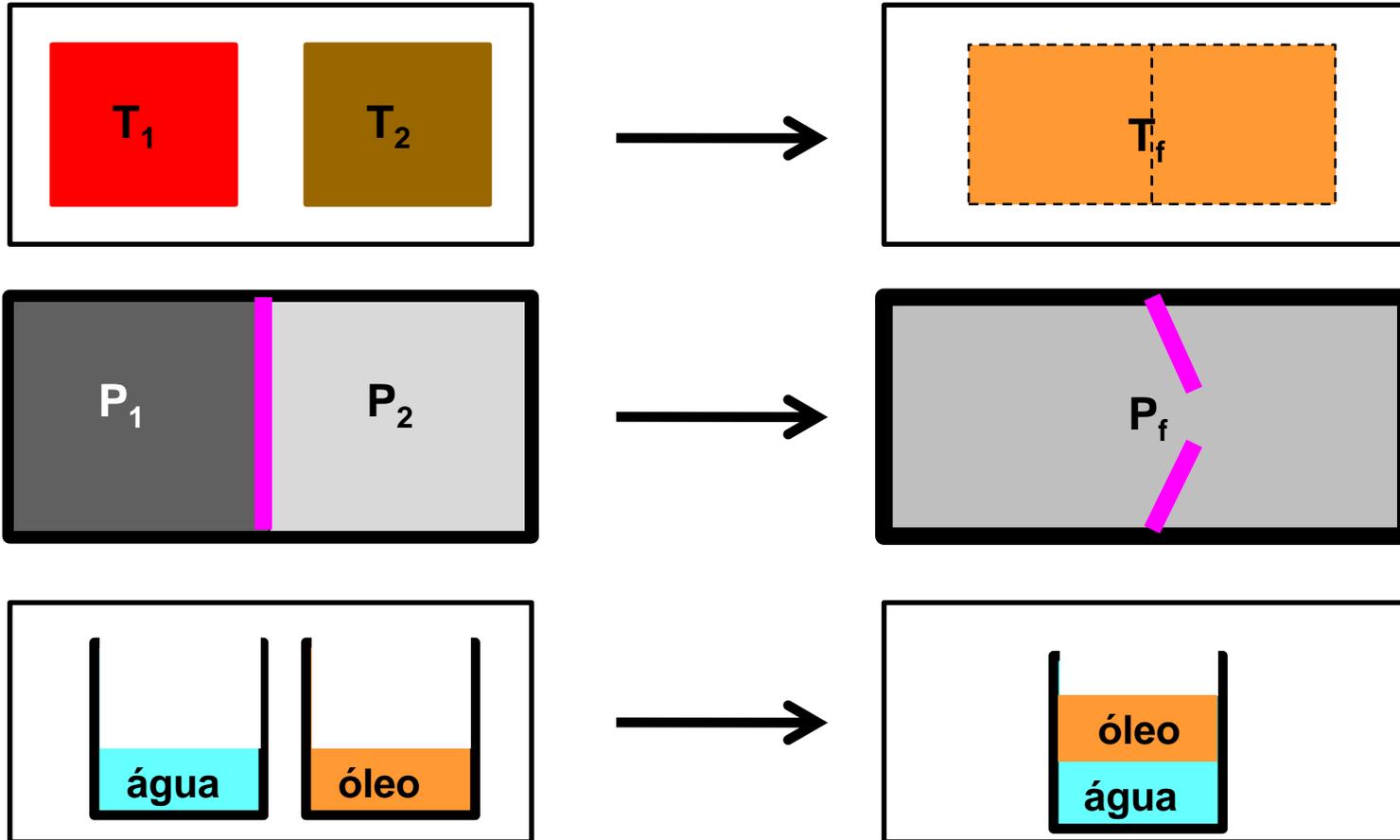
## **Físico-Química para Metalurgia e Materiais I**



METMAT

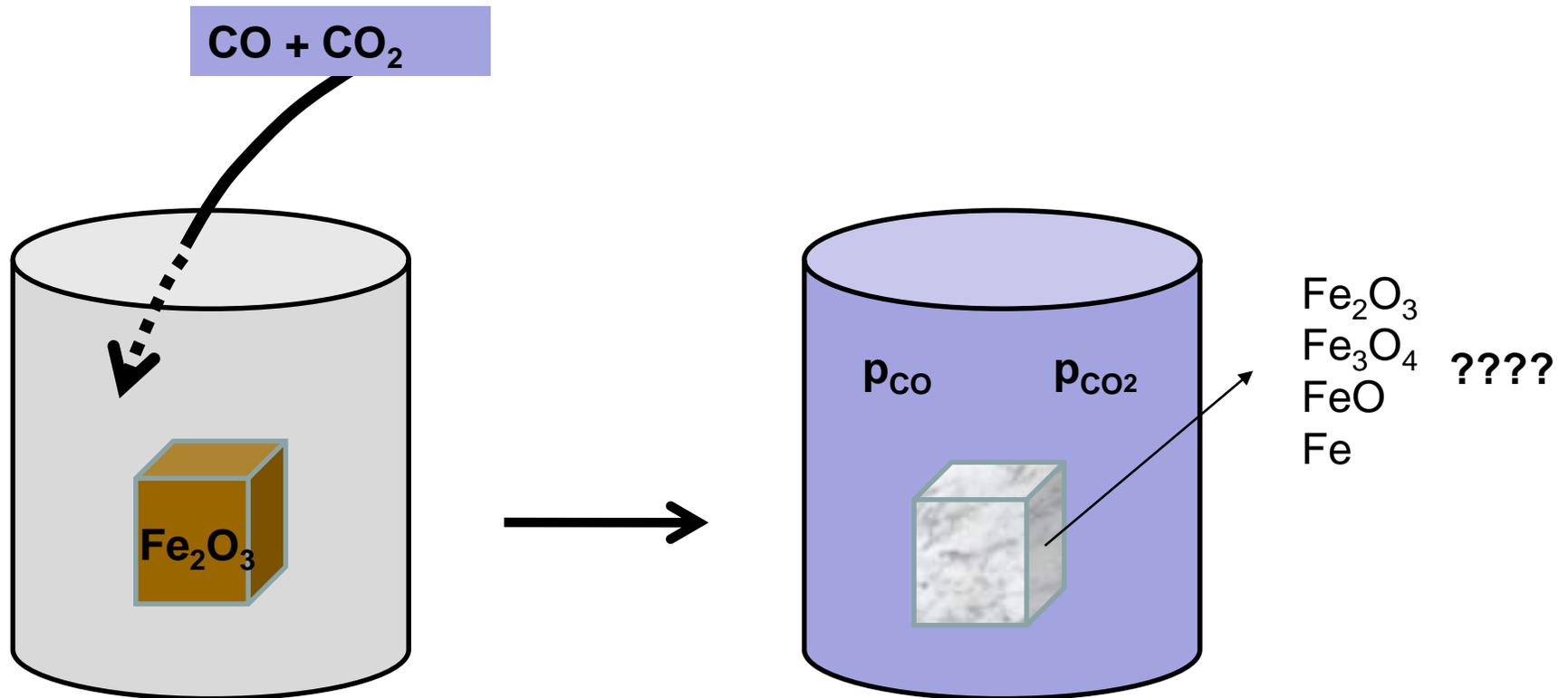
# TERMODINÂMICA

# 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/CO<sub>2</sub>



## 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

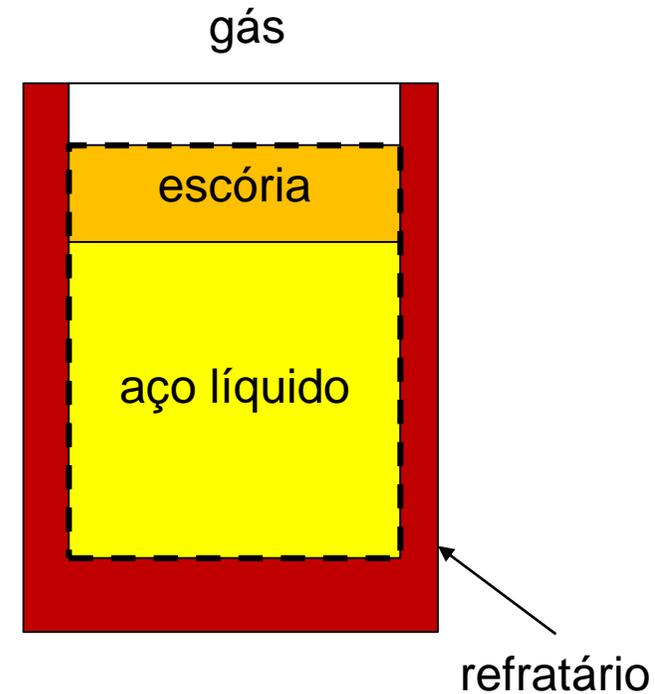
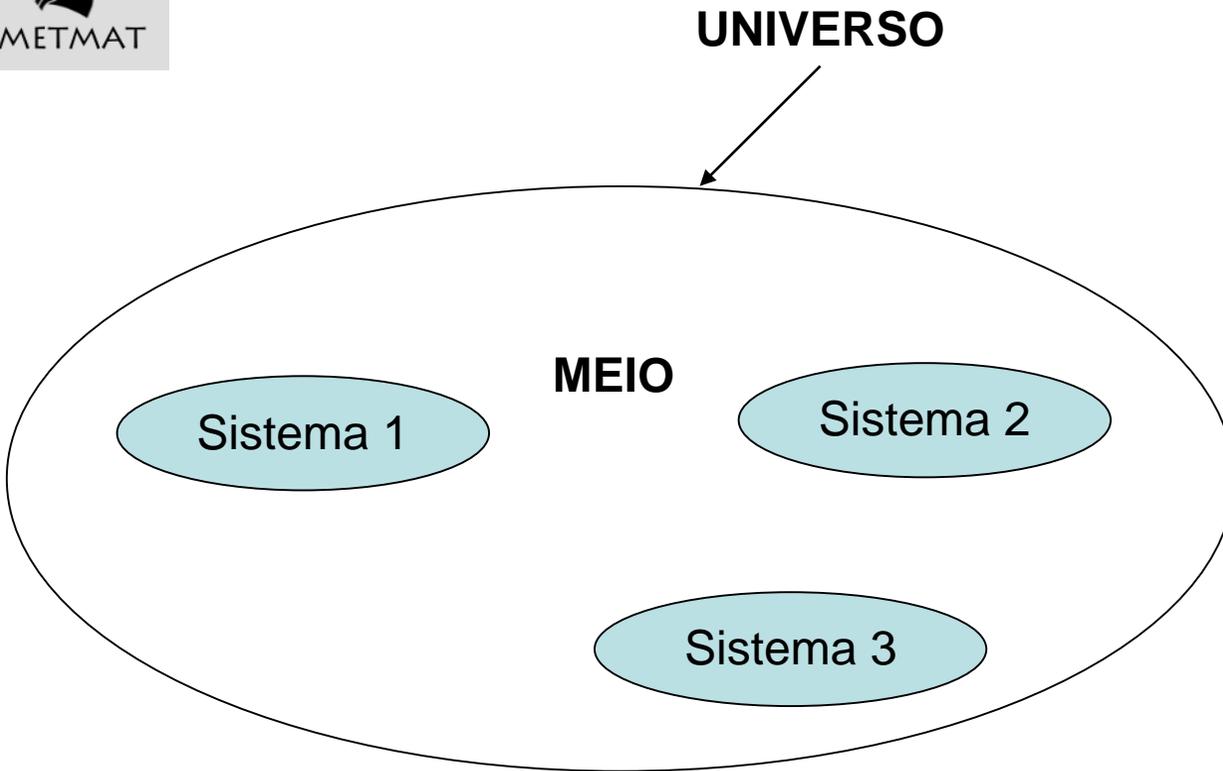
## **Questões fundamentais a serem respondidas:**

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.

# Termodinâmica



**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:  $\Delta q \neq 0/\Delta m=0$



# Termodinâmica

**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 termodinâmica geral

**Transformação**:  $\Delta \text{estado}$

**Propriedades termodinâmicas**:

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

**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

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.

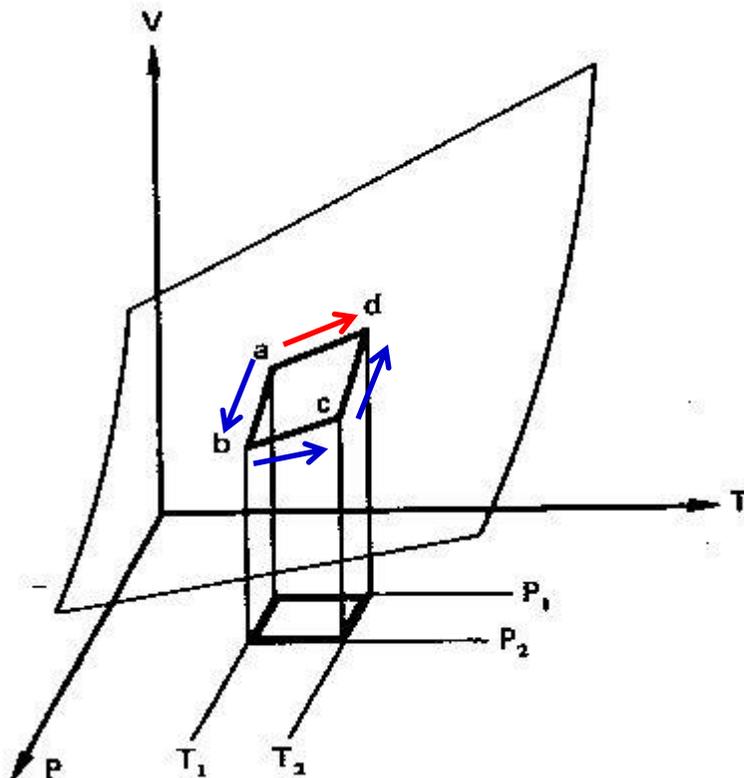
# Propriedades das diferenciais exatas

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

$$\oint df = 0$$

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

# Propriedade Fundamental das Funções Termodinâmicas

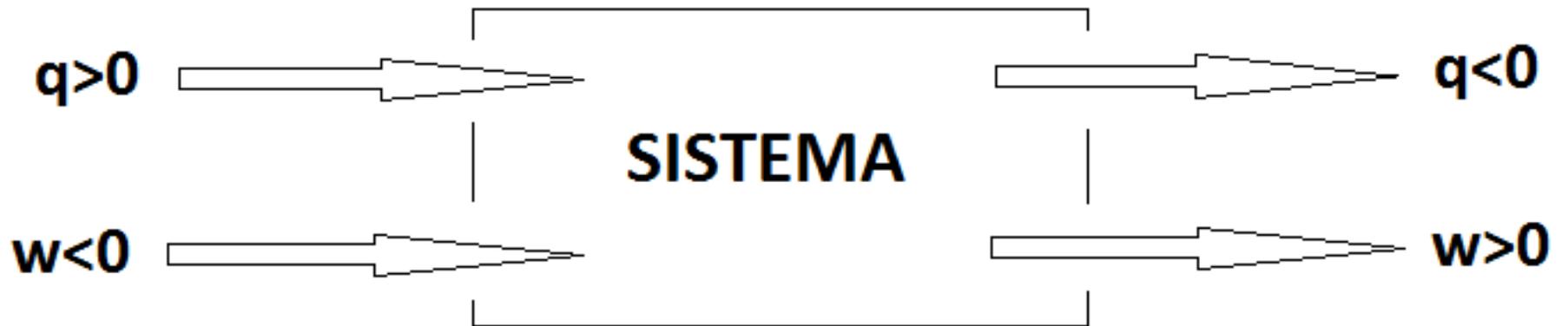


Os caminhos de integração:  
 $a \rightarrow d$  e  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$  têm a mesma  
variação  $\Delta V$

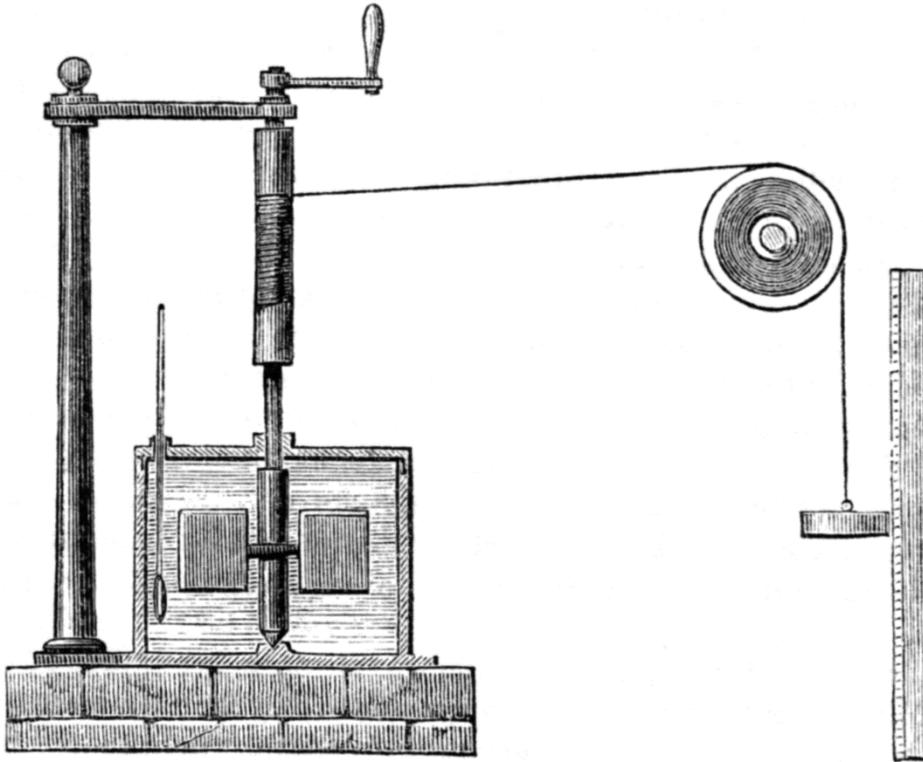
$dV$  é diferencial exata

$V$  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)



# Termodinâmica

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		
$T_1$	$T_2$	$\alpha$	0	$\gamma$	$\delta$	$\alpha$	elétrico
$T_1$	$T_2$	$\alpha$	0	$\gamma$	$\delta$	$\alpha$	mecânico
$T_1$	$T_2$	$\alpha$	0	$\gamma$	$\delta$	$\alpha$	expansão

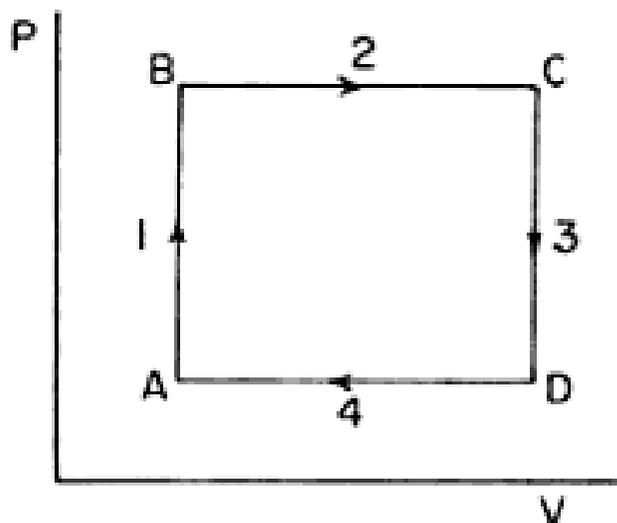
$$\Delta E = q - w \text{ (ou } U)$$

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

## Exercício

### Primeira Lei

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



Considerando o processo cíclico 1, 2, 3 e 4

- Quantidade de calor envolvida em cada etapa:  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  e  $q_4$
- Quantidade de trabalho envolvida em cada etapa:  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_3$  e  $w_4$
- No ciclo inteiro:  $(\Delta E)_{\text{ciclo}} = \Sigma q_i - \Sigma w_i$
- Hipóteses:
  1.  $\Delta E < 0$ : há destruição de energia - IMPOSSÍVEL
  2.  $\Delta E > 0$ : há criação de energia – IMPOSSÍVEL

$$\Delta E = 0 - \text{propriedade de estado}$$

- A pressão constante

$$q = q_p \text{ e } w = P.V$$

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

- Em conseqüência:

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

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

- A volume constante

$$q = q_v \text{ e } w = 0$$

$$q_v = E$$

- 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

- O conceito de capacidade térmica já era conhecido antes do Joule
- A relação entre a energia (calor) e a diferença de temperatura e a massa de um corpo tinha como coeficiente de proporcionalidade o C

$$Q = c.m.\Delta T$$

- Ela mede a quantidade de energia colocada ou retirada de um corpo de massa **m** que gera uma variação de temperatura  **$\Delta T$**

# Capacidade Térmica molar

## Polinômio empírico

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

(cal/mol.K ou J/mol.K ou cal/g.°C)

ou

tabelado

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

Nas transformações de fase:

$c_p$  não é definido



# Termodinâmica

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

Units:  $\Delta H_{298}^\circ$  in cal. per mole;  $S_{298}^\circ$  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	$-\Delta H_{298}^\circ$	$S_{298}^\circ$	$C_p = a + bT - cT^{-2}$			Temp. Range $^\circ\text{C}$	t.p. $^\circ\text{C}$	m.p. $^\circ\text{C}$	b.p. $^\circ\text{C}$	$\Delta H_i$	$\Delta H_f$	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>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></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 <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	172,900		7.00	—	—	659–2400	—	1100	dec.	—	—	
AlN	76,470	5.0	5.47	7.80	—	25–600	—	dec.	dec.	—	—	
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	35,900	(31.3)	24.08	31.60	—	25–320	—	—	—	—	—	
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (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 <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>			59.65	67.00	—	25–300	—	—	—	—	—	Mullite
B	0	1.40	4.13	1.66	1.76	25–2027	—	2027	3927	—	5,300	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>°</sup>	305,300	12.87	7.50	—	—	2027–2700	—	—	—	—	—	Crystalline.
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>°</sup>	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 <sub>4</sub> 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 <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	87,000	36.4	7.50	—	—	710–1600	—	—	—	—	—	
BaSiO <sub>3</sub>	38,000°	26.8	11.79	1.88	0.88	25–1700	—	1925	(2750)	—	13,800	
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	64,500°	43.5	—	—	—	—	—	2200	—	—	—	
BaTiO <sub>3</sub>			29.03	2.04	4.58	25–1700	5; 120	1605	—	—	—	from its oxides.
Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>			43.00	1.60	6.96	25–1700	—	1760	—	—	—	from its oxides.
Be	0	2.28	4.58	2.12	1.14	25–1283	—	1283	2477	—	2,800	
			7.50	—	—	1283–2400	—	—	—	—	—	

$$q_p = E + P.V = H$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} + P \cdot \frac{\partial V}{\partial T}$$

$$c_p = \frac{\partial H}{\partial T}$$

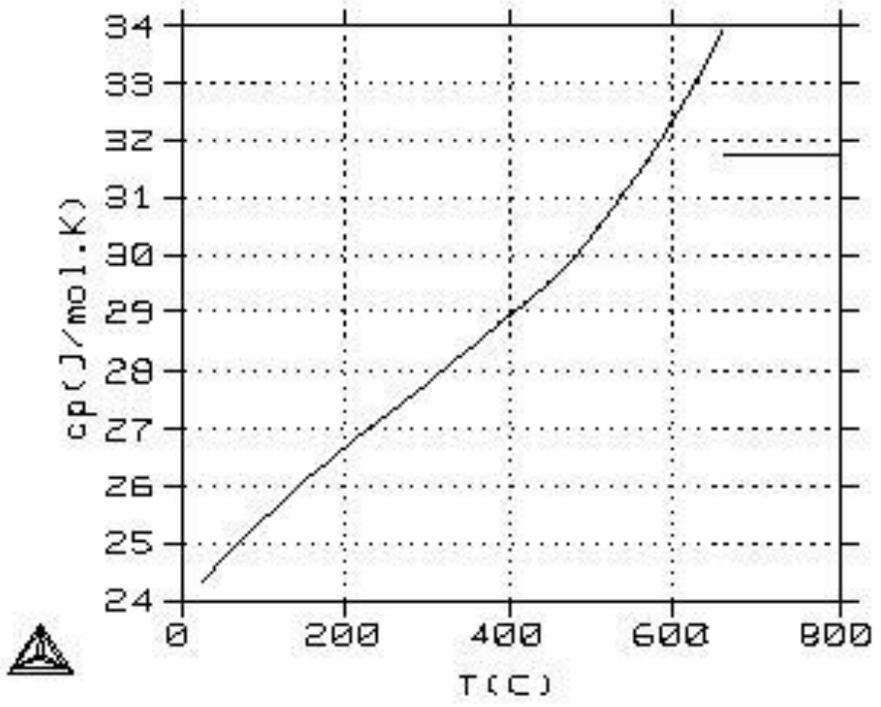
$$c_v = \frac{\partial E}{\partial T}$$

*Para gases ideais*

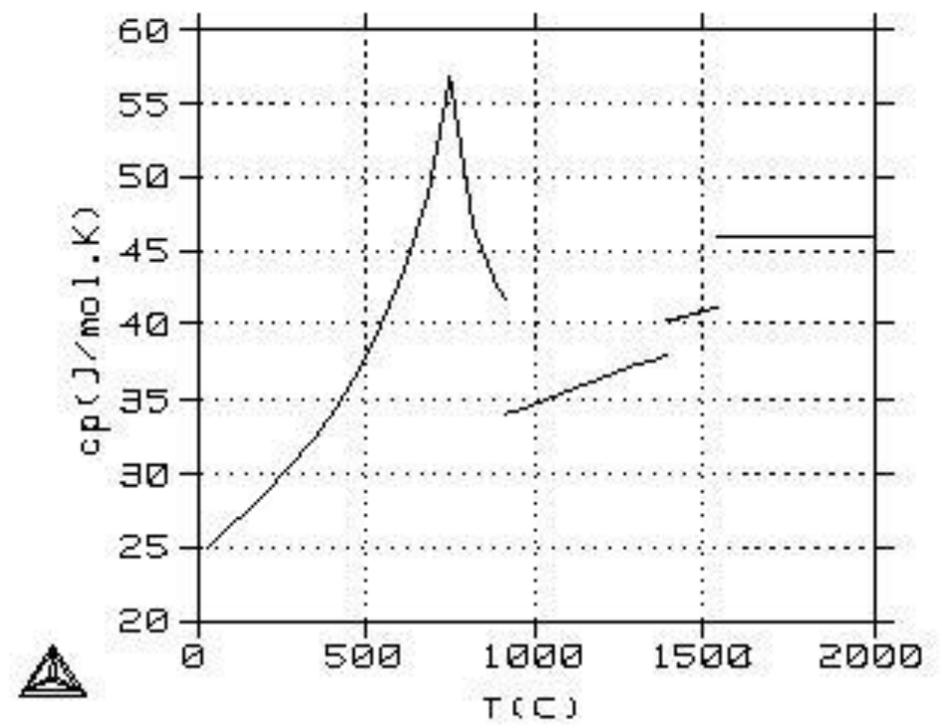
$$PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{R \partial T}{P \partial T} = \frac{R}{P}$$

Portanto:  $c_p - c_v = R$

# Termodinâmica



**Al**



**Fe**

## Varição 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  $T_2$

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

