

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

21. 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% CO_2 e 70% N_2 . Supondo que a composição do ar seja 20% O_2 e 80% N_2 . Fazer o balanço térmico. [32]

- A primeira etapa de um exercício como esse é adotar uma base de cálculo e realizar um balanço de massa
- BC: 100 moles de MG

Termodinâmica – Balanço térmico

- Balanço de massa

Entrada
(600°C)

MG	CO	20	20
	CO ₂	10	10
	N ₂	70	70

(25°C)

ar	O ₂	20	10
	N ₂	80	40

CO	+	0,5O ₂	=	CO ₂
20		10		20
(600°C)		(25°C)		(1050°C)

Saida
(1050°C)

Fumos	CO ₂	30
	N ₂	110

Termodinâmica – Balanço térmico

- A última etapa é a realização do balanço térmico
 - $\Delta H_1 = \Delta H_{aquec, CO_2, MG, 873K \rightarrow 1323K} = 10 \times \int_{873}^{1323} cp_{CO_2} \cdot dt$
 - $\Delta H_2 = \Delta H_{aquec, N_2, MG, 873K \rightarrow 1323K} = 70 \times \int_{873}^{1323} cp_{N_2} \cdot dt$
 - $\Delta H_3 = \Delta H_{aquec, N_2, ar, 298K \rightarrow 1323K} = 40 \times \int_{298}^{1323} cp_{N_2} \cdot dt$
 - $\Delta H_4 = \Delta H_{reação} = 20 \times \int_{873}^{298} cp_{CO} \cdot dt +$
 $10 \times \int_{298}^{298} cp_{O_2} \cdot dt + \Delta H_{reação, 298K} + 20 \times \int_{298}^{1323} cp_{CO_2} \cdot dt$
- $\Delta H_{total} = \Delta H_{útil} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

$$\Delta H_{útil} = -2,395 \times 10^6 \text{ J/100 mols MG}$$

22. Um gás de alto forno a 600°C é reaproveitado num forno de aquecimento de placas pela sua queima estequiométrica com ar a 25°C . A composição volumétrica do gás de alto forno é: 20% CO , 10% CO_2 e 70% N_2 . Supondo que a composição do ar seja 20% O_2 e 80% N_2 calcular a temperatura teórica de chama. [31]

- A primeira etapa de um exercício como esse é adotar uma temperatura qualquer para os fumos e fazer o balanço térmico. No caso obviamente se adotará a temperatura de 1050°C
- Portanto o $\Delta H_{\text{útil}} = -2,395 \times 10^6 \text{ J/100 mols MG}$
- A segunda e última etapa é transferir toda a energia gerada no processo para os fumos que vai aquecê-los da temperatura adotada para a TTC. Assim:

- $\Delta H_{aquec, fumos, 1323K \rightarrow TTC} = +2,395 \times 10^6 =$
 $30 \times \int_{1323}^{TTC} cp_{CO_2} \cdot dt + 110 \times \int_{1323}^{TTC} cp_{N_2} \cdot dt$

$$TTC = 1471^{\circ}C$$

Para casa

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]

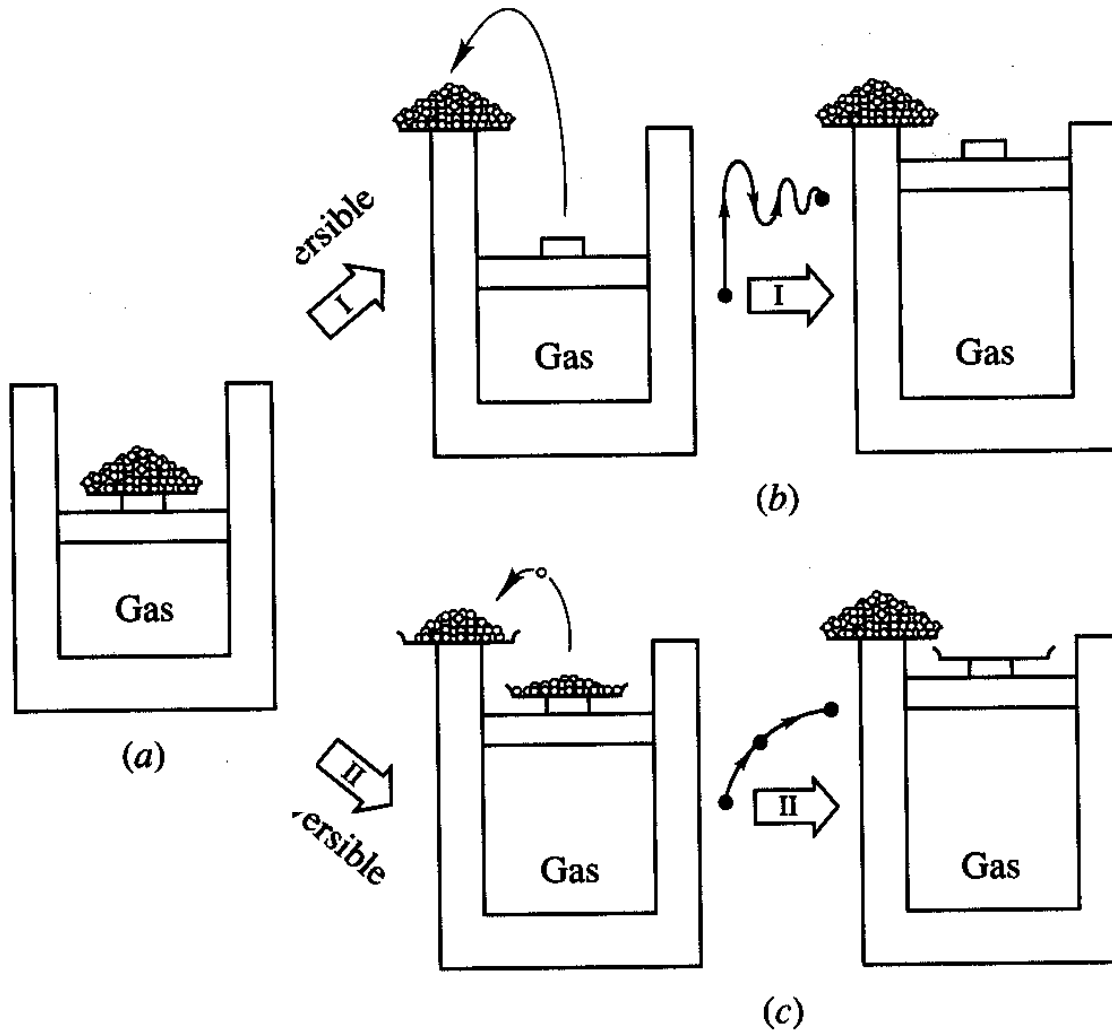
Num sistema duas situações podem ocorrer:

- 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

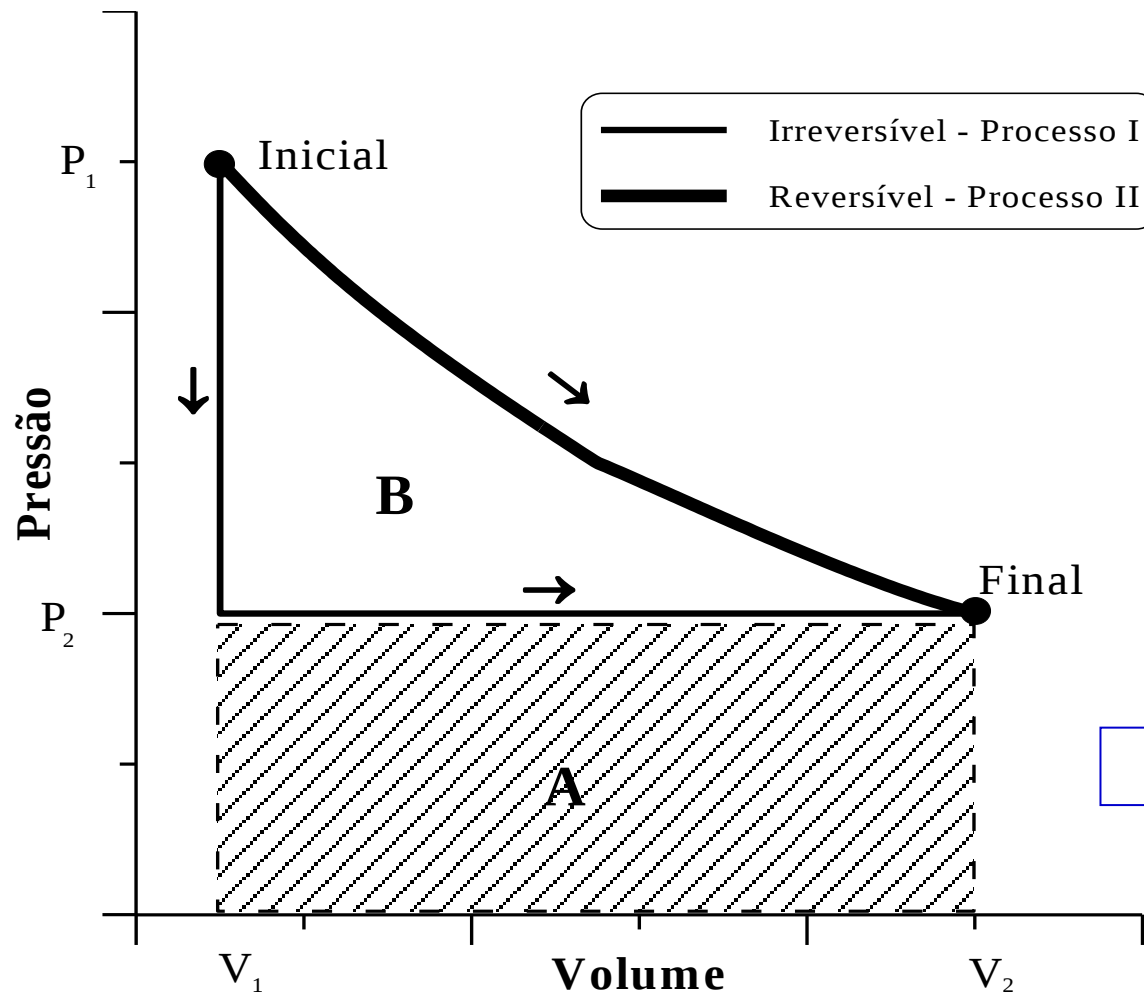
Processos Reversíveis e Irreversíveis



Ocorrem: ∇T ; ∇c_i ; J_Q

Não ocorrem

Consequência: Degradação



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

$$\frac{|W_{rev}|}{|W_{irrev}|} = A + B$$

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

Grau de Irreversibilidade

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

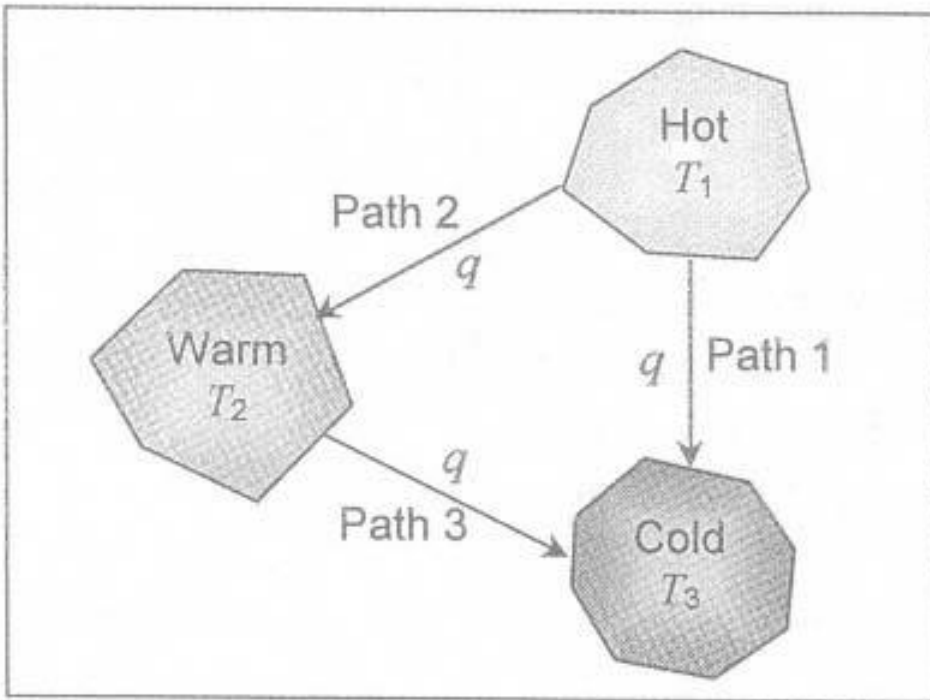
- Pelo passo 1 ou
- Pelo passo 2 e passo 3

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

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

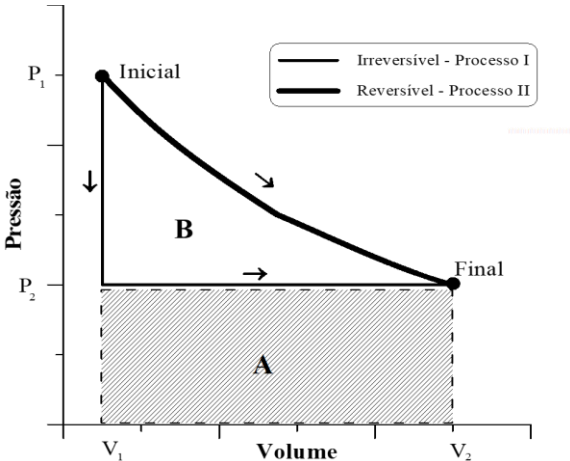
Assim:

- 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



Degradação

Em termos da função q



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

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

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

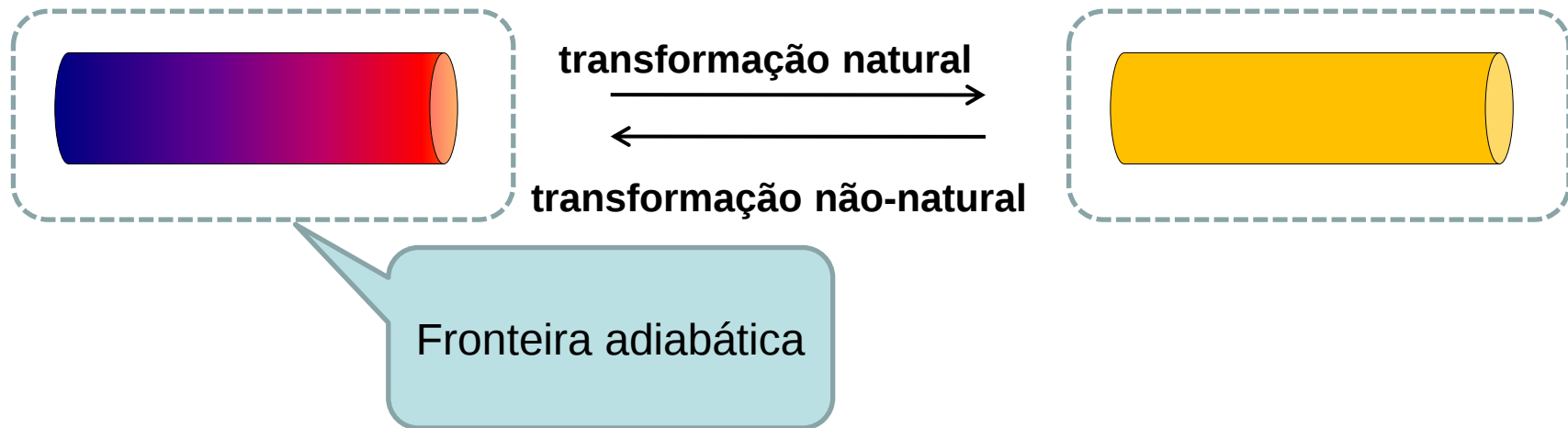
$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} = q' > 0$$

$$q' > 0$$

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:**

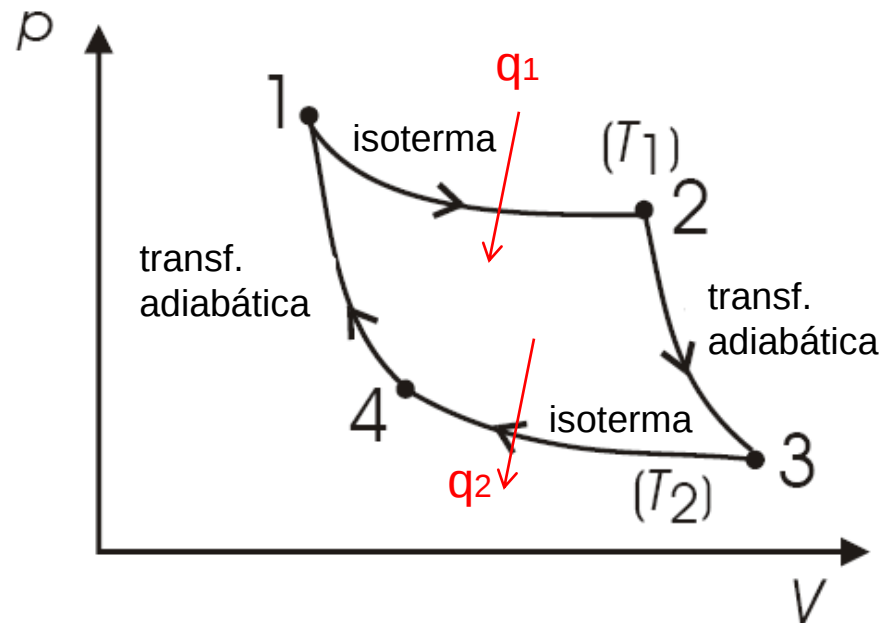
"A entropia mede o grau de "bagunça" de um sistema."

- **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:

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

Propriedade de Estado

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

Entropia

Consequência:

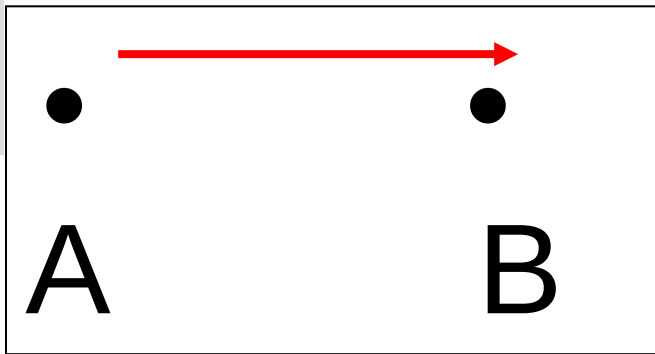
Partindo da expressão de degradação em termos da função q :

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

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

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

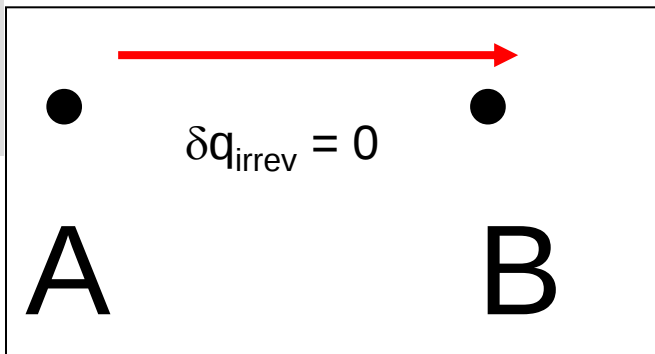

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$



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

Para a transformação $A \rightarrow B$
quando o processo é irreversível e
adiabático:

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



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

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

$$\Delta S - 0 > 0$$

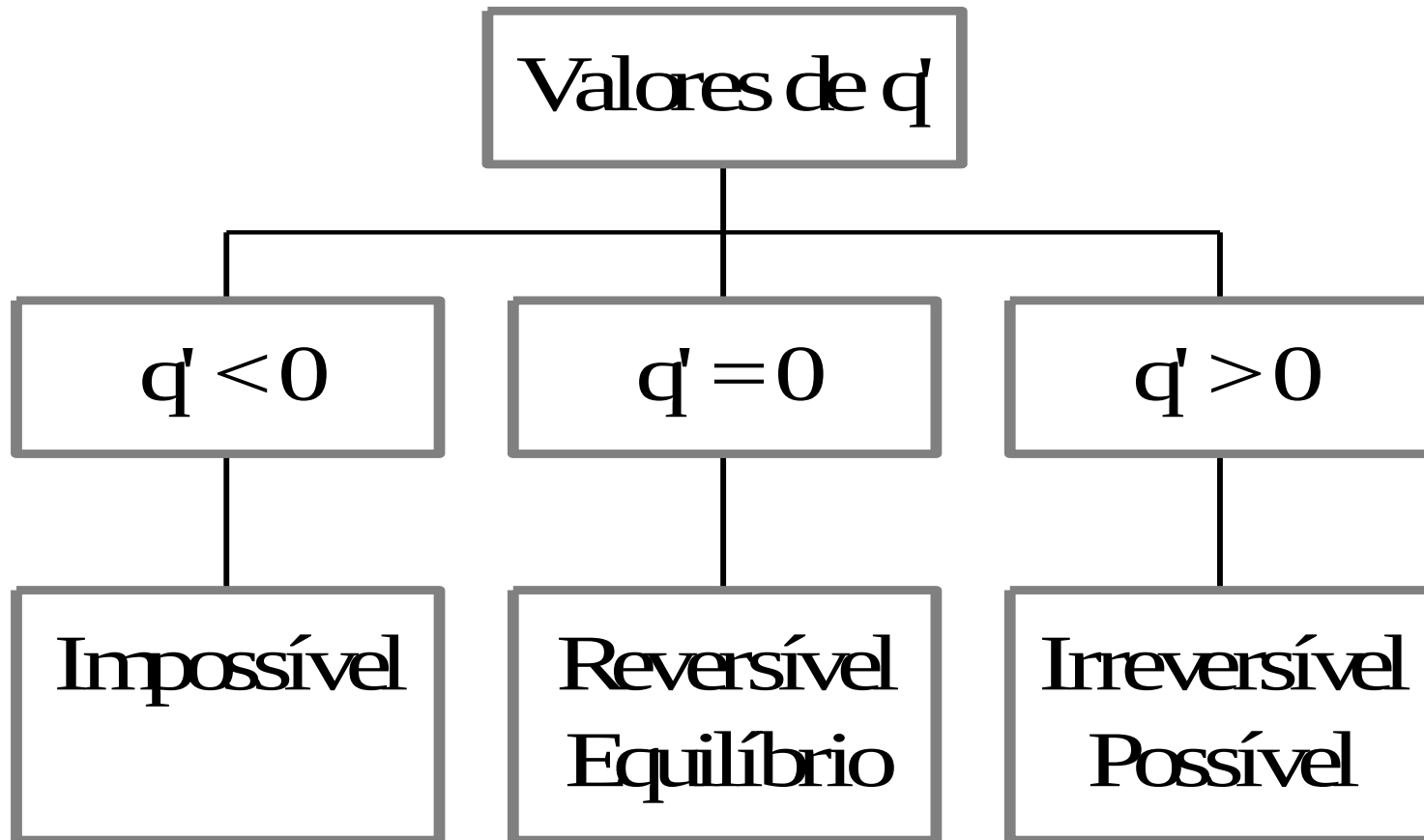
$$\Delta S > 0$$

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

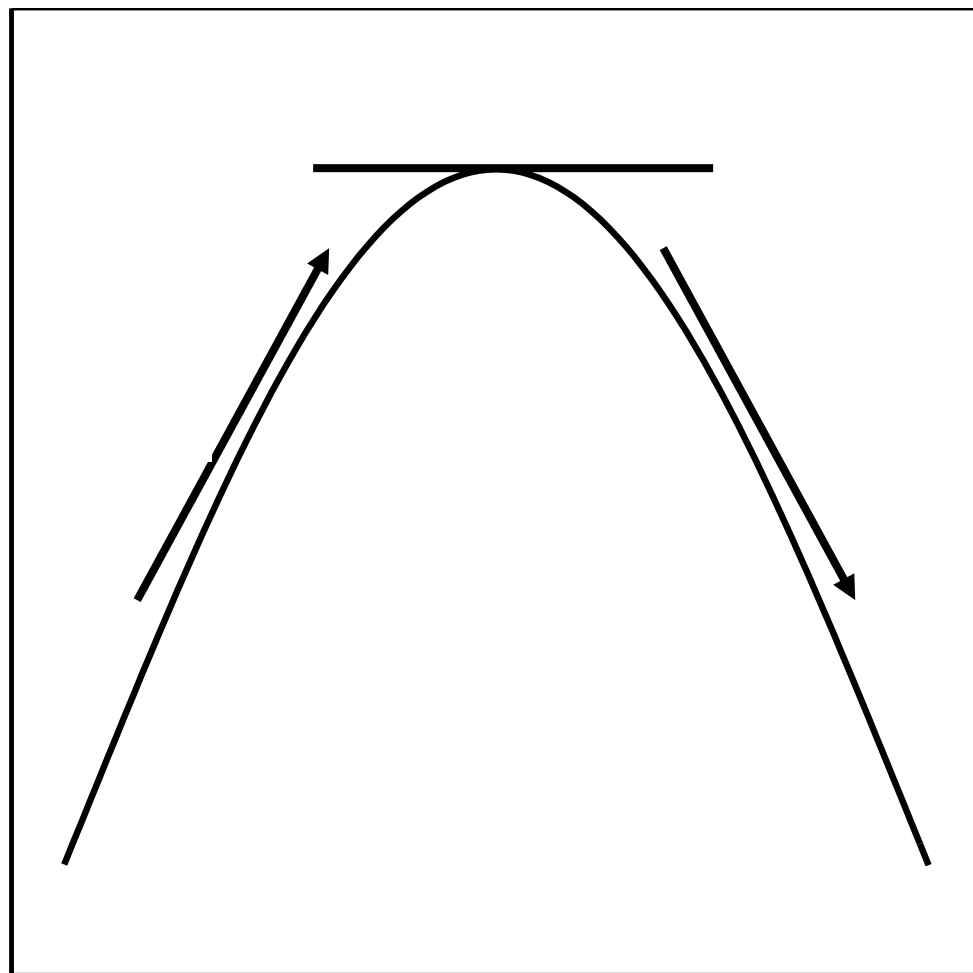
*“Processos irreversíveis sempre aumentam a entropia do **universo**.”*

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

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



Entropia do Universo



Estado do Sistema ou Extensão da Reação

Condição de Equilíbrio:

$$dS_{\text{UNIV}} = 0$$

Em Ponto de Máximo (!!)

Condição de
Espontaneidade:

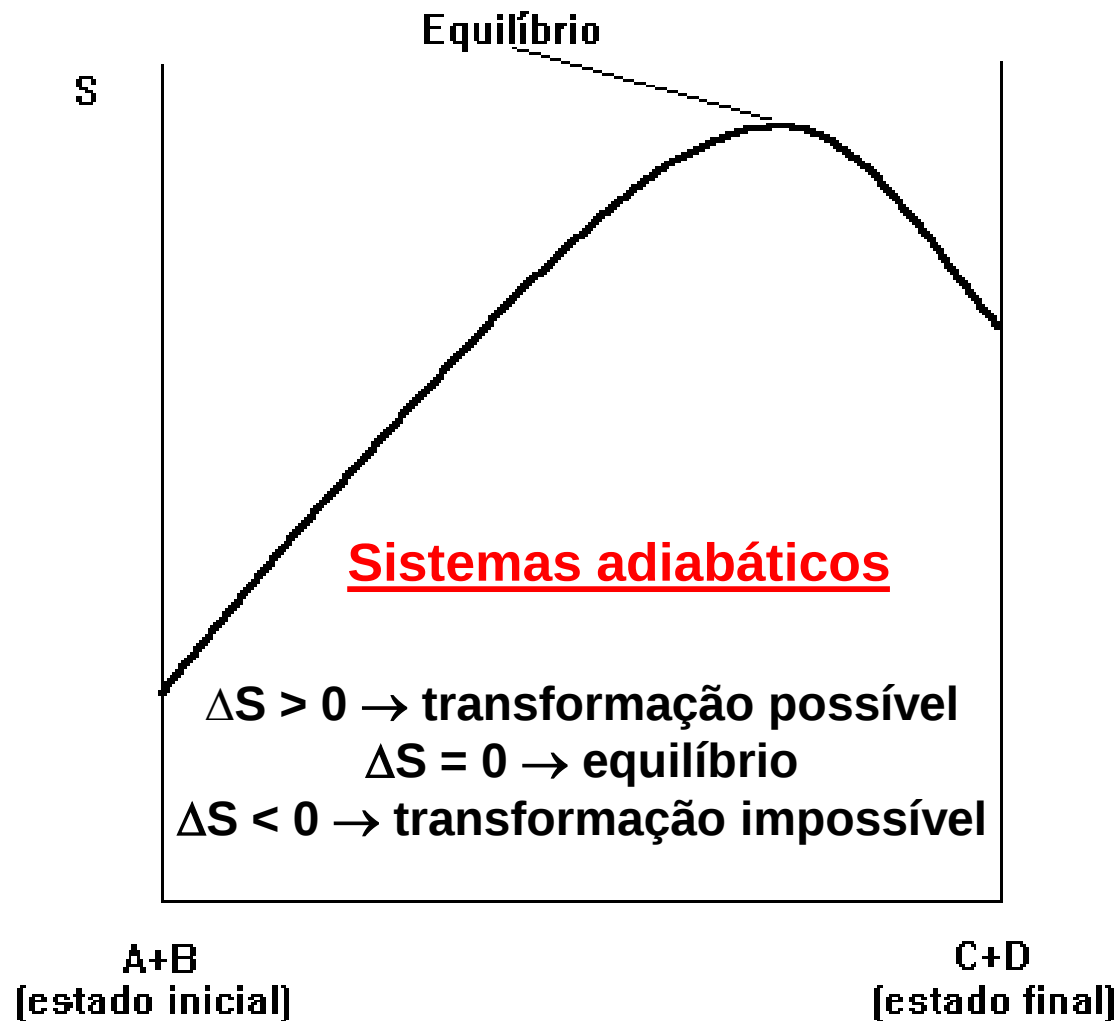
$$dS_{\text{UNIV}} > 0$$

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

ENTROPIA

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

$$\delta q_p = dH = c_p \cdot dT$$
$$dS = c_p \cdot dT/T$$



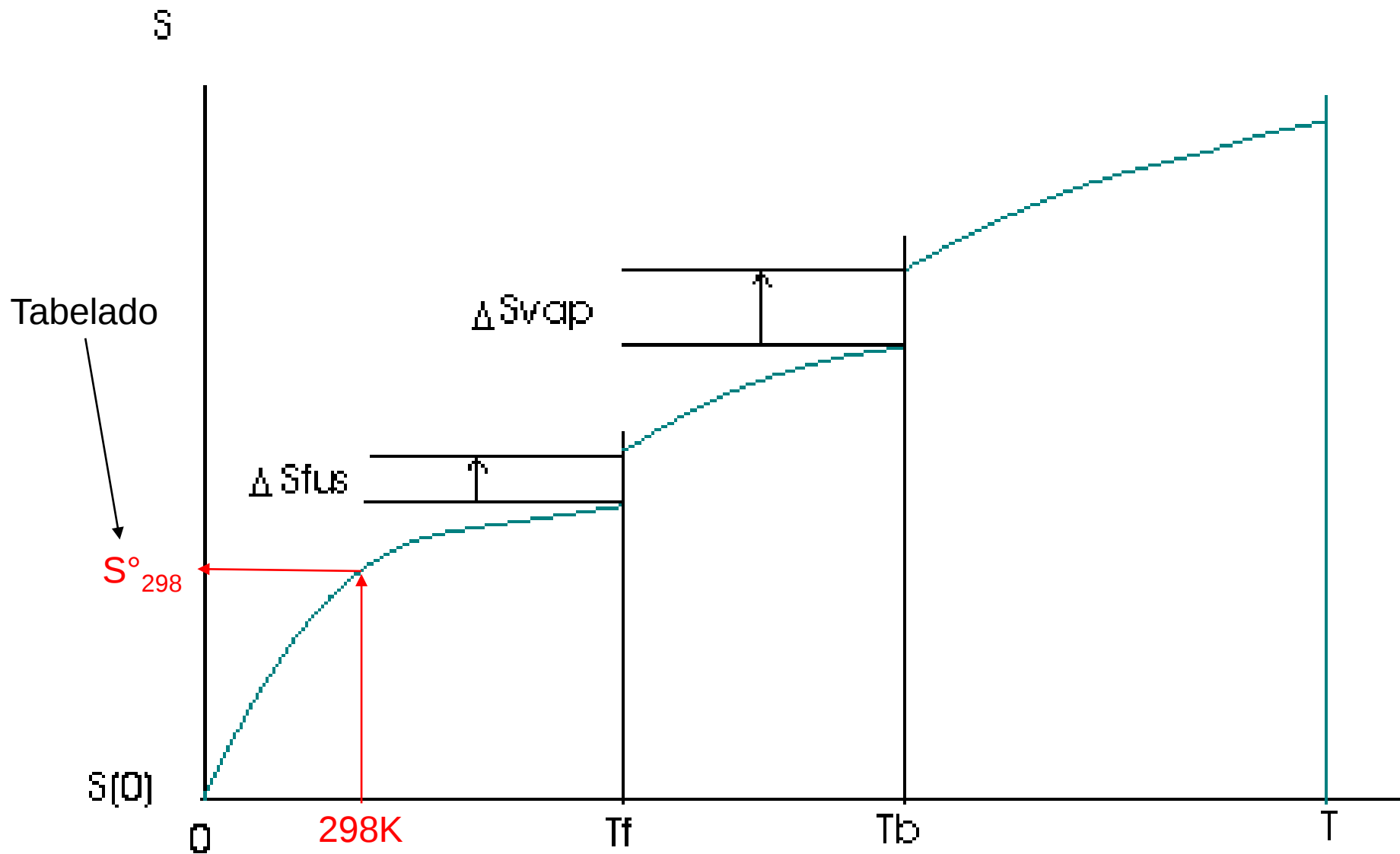
2ª LEI DA TERMODINÂMICA

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

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





METMAT

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 $^\circ\text{C}$; 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 $^\circ\text{C}$	t.p. $^\circ\text{C}$	m.p. $^\circ\text{C}$	b.p. $^\circ\text{C}$	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 (3) Sillimanite Heats of formation from oxides, Al_2O_3 + SiO_2.
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_3C_2	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				
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$			59.65	67.00	—	25–300						Mullite
B	0	1.40	4.13	1.66	1.76	25–2027	—	2027	3927	—	5,300	Crystalline.
B_2O_3	305,300	12.87	7.50	—	—	2027–2700	—	450	(2300)	—	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						
BN	60,700	3.67	30.50	—	—	450–1700						Amorphous (glass).
" B_4C "	12,200	6.47	1.82	3.62	—	25–900	—					
			22.99	5.40	10.72	25–1450						
Ba	0	15.50	5.36	3.16	—	25–370	370	710	1637	150	1,830	from its oxides. from its oxides.
			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.