METMAT

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

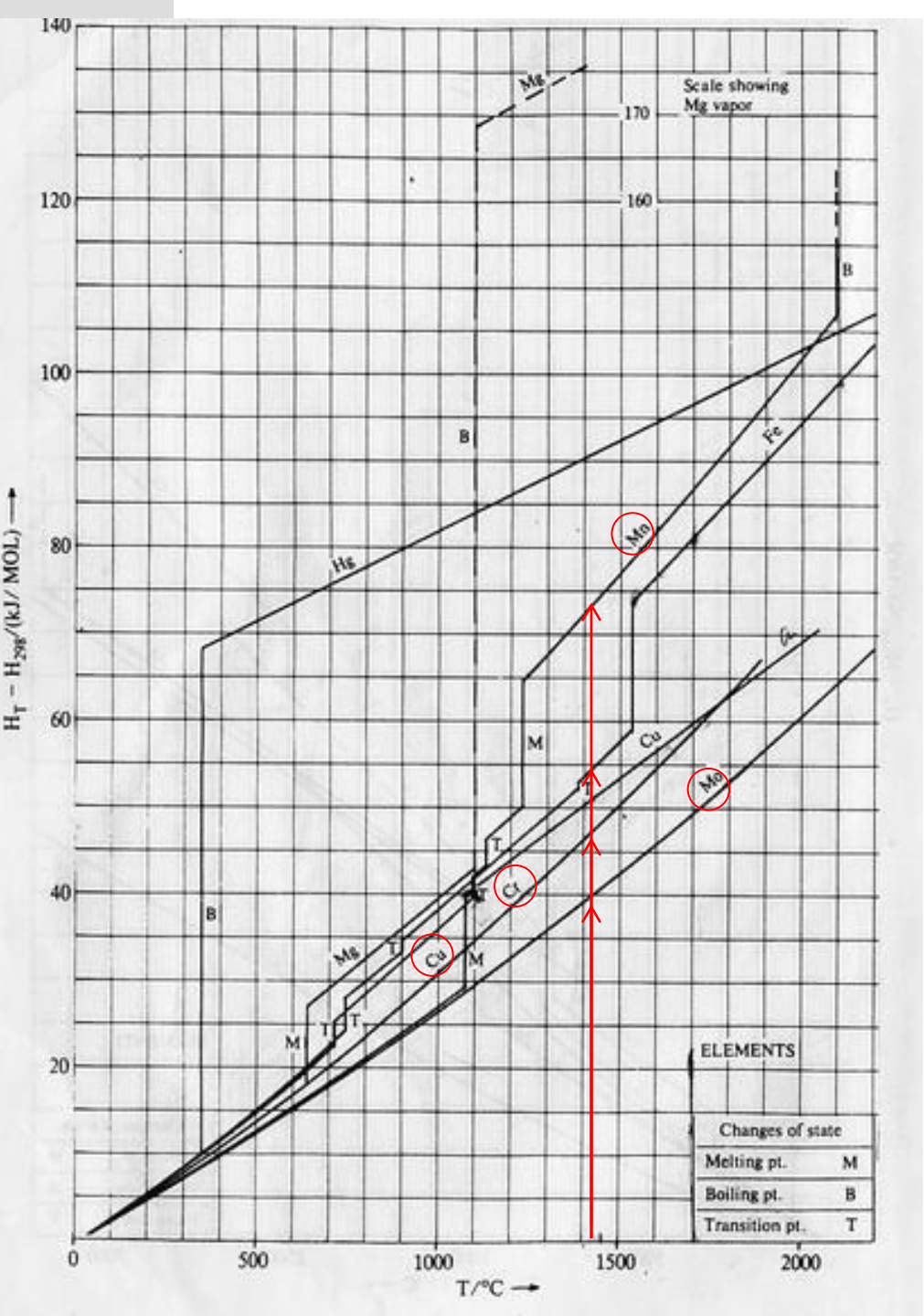
METMAT

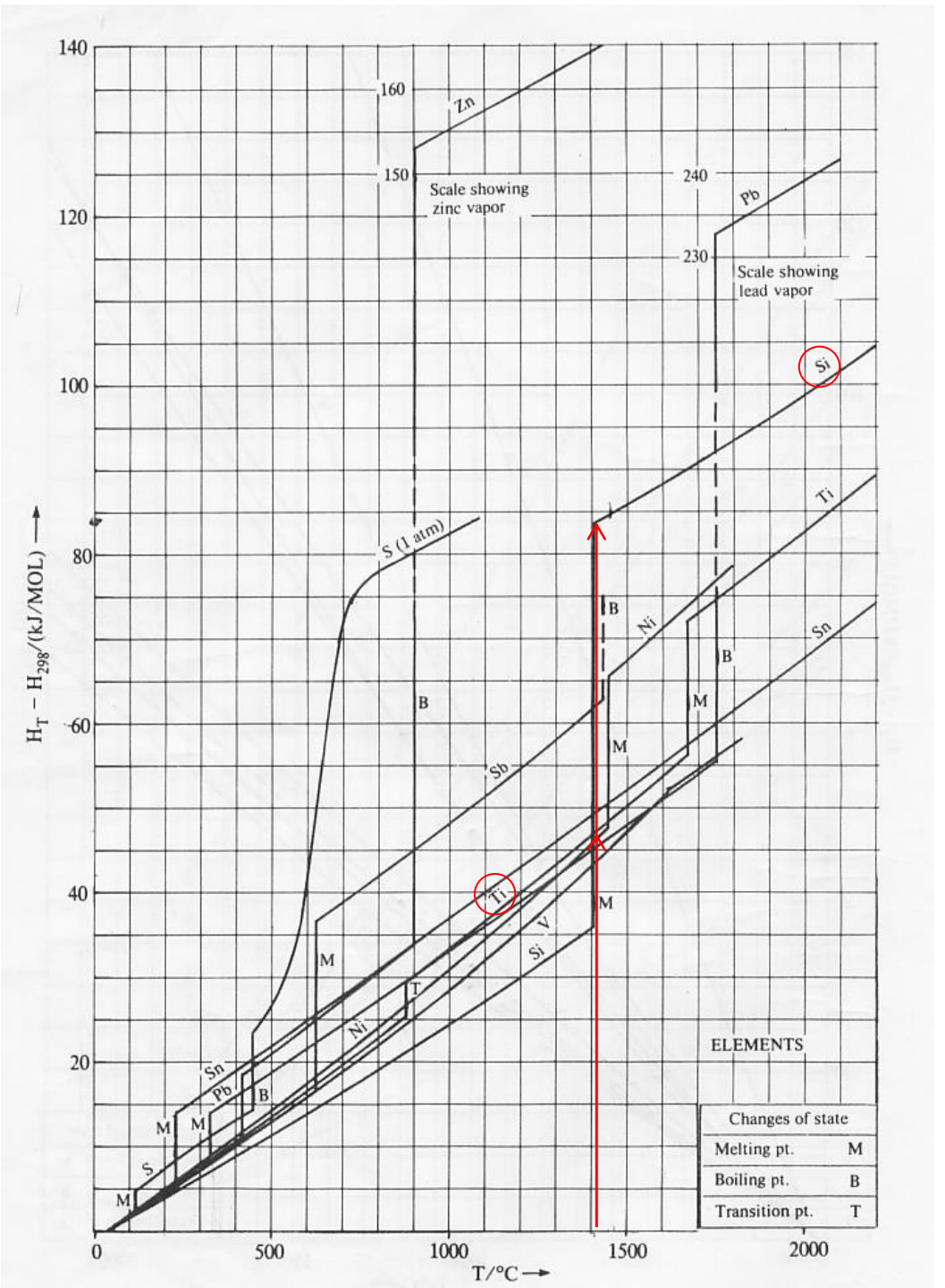
16. Determinar a quantidade de energia necessária para fundir 100 kg de aço a 25ºC com a seguinte composição química: 2%C, 2%Mn, 1%Si, 5%Cr, 5%Mo e 1%Ti sabendo que a sua $T_{liquidus}$=1410°C[20]

Calcular as variações de entalpia dos elementos e somá-las

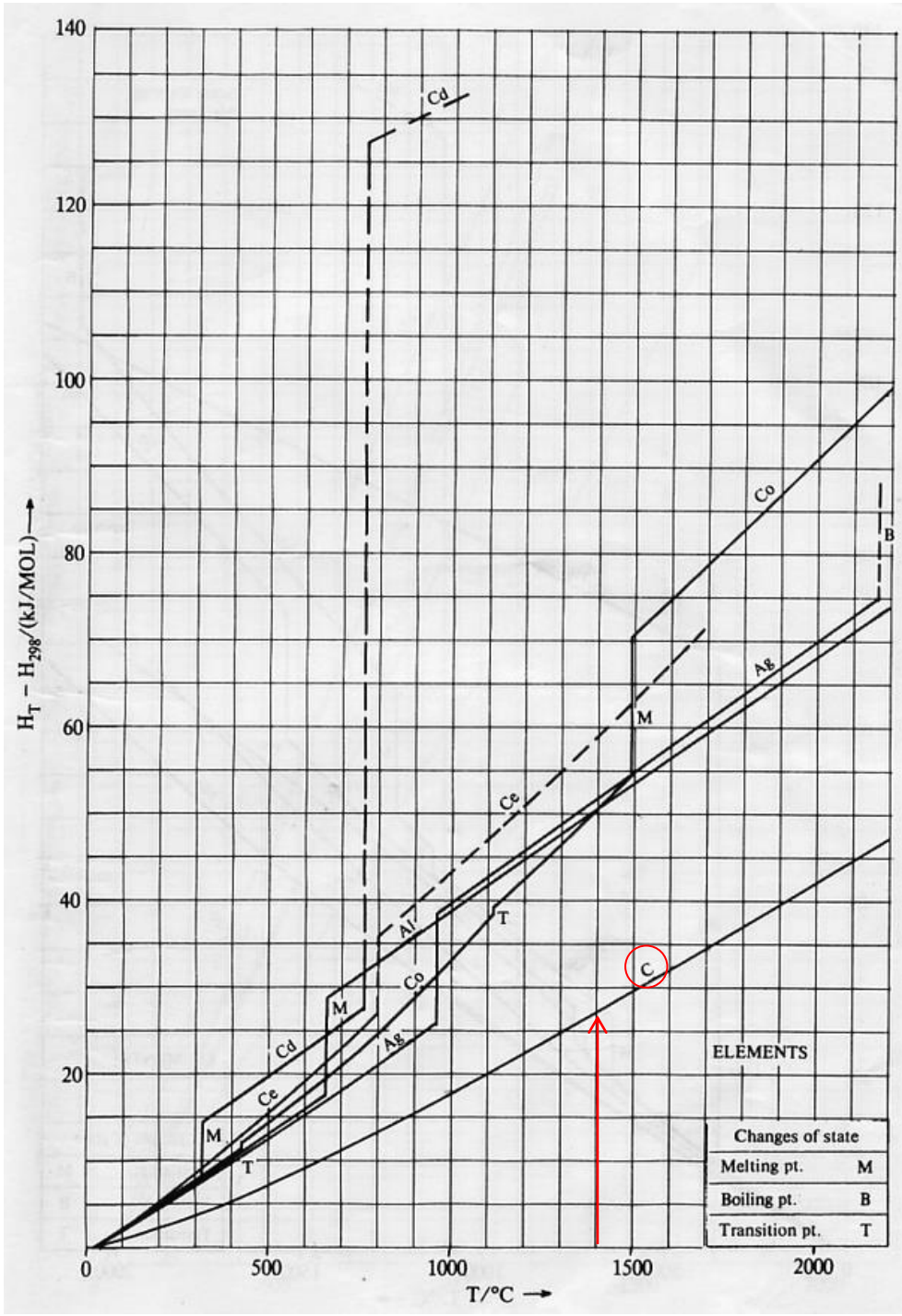
Para cada 100 kg de liga há:

- 84 kg Fe e 84/56 kmol -
- 2 kg C e 2/12 kmol -
- 2 kg Mn e 2/55 kmol -
- 1 kg Si e 1/28 kmol -
- 5 kg Cr e 5/52 kmol -
- 5 kg Mo e 5/96 kmol -
- 1 kg Ti e 1/48 kmol -


$H_T - H_{298}$/(kJ/ MOL) ⟶
T/°C ⟶
0
500
1000
1500
2000
20
40
60
80
100
120
140
Mg
Scale showing Mg vapor
170
160
B
Hg
Fe
Mn
Cu
Cr
Mo
M
T
ELEMENTS
Changes of state
Melting pt. M
Boiling pt. B
Transition pt. T


$H_T - H_{298}$/(kJ/MOL) ⟶
T/°C ⟶
0
500
1000
1500
2000
20
40
60
80
100
120
140
Zn
160
150
Scale showing zinc vapor
Pb
240
230
Scale showing lead vapor
Si
Ti
Ni
Sn
S (1 atm)
Sb
V
B
M
T
ELEMENTS
Changes of state
Melting pt. M
Boiling pt. B
Transition pt. T

METMAT


$H_T - H_{298}$/(kJ/MOL) →
T/°C →
0
500
1000
1500
2000
20
40
60
80
100
120
140
Cd
Co
B
Ag
M
Ce
Al
T
C
ELEMENTS
Changes of state
Melting pt. M
Boiling pt. B
Transition pt. T

METMAT

- Fe: (84.000/56)x(53.429,4+3.300x4,18)=1,01x108J
- C: (2.000/12)x(27.641,7)=4,61x10^6J
- Mn: (2.000/55)x(78.812,5)=2,5x10^6J
- Si: (1.000/28)x(35.925,3+12.100x4,18)=3,09x10^6J
- Cr: (5.000/52)x(45.315,3+4.000x4,18)=5,96x10^6J
- Mo: (5.000/96)x(39.496+6.600x4,18)=3,49x10^6J
- Ti: (1.000/48))x(46.560,4+4.500x4,18)=1,36x10^6J

ΔH_{liga}=1,22x10^8J/100kg

$\Delta h_{liga,TC}$=1,09x10^8J/100kg (~12%)

Termodinâmica

Termoquímica

a.A + b.B = c.C + d.D

$$\Delta H_{reação} = \Sigma H_{produtos} - \Sigma H_{reagentes} =$$
$$c.H_C,(T,P) + d.H_D,(T,P) - a.H_A,(T,P) - b.H_B,(T,P)$$

$\Delta H_{reação} < 0 \rightarrow$ **exotérmica**

$\Delta H_{reação} > 0 \rightarrow$ **endotérmica**

Termodinâmica

•H não é uma propriedade absoluta, só é possível determinar valores relativos.

REFERÊNCIA

•O **zero de entalpia** é escolhido como sendo a entalpia das substâncias elementares puras (elementos químicos e gases mono e diatômicos), em sua fase mais estável, à temperatura de 25˚C e pressão de 1 atm.

SER (**S**tandard **E**lement **R**eference)

Termodinâmica

$$^{SER}H_{Fe} = H_{Fe}^{ccc}(298K, 1atm) = 0$$

$$H_{Fe}^{cfc}(298K, 1atm) \neq 0$$

$$^{SER}H_{C} = H_{C}^{grafite}(298K, 1atm) = 0$$

$$H_{C}^{diamante}(298K, 1atm) \neq 0$$

$$< \mathrm{M} > + \frac{1}{2}(\mathrm{O_2}) =< \mathrm{MO} > \text{ a } 298\mathrm{K}$$

$$\Delta \mathrm{H_{r,298}} = \mathrm{H_{<MO>,298K}} - \mathrm{H_{<M>,298K}} - \frac{1}{2}\mathrm{H_{(O_2),298K}}$$

ou

$$\Delta \mathrm{H_{r,298}} = \mathrm{H_{<MO>,298K}} = \Delta \mathrm{H^{o}_{298}}$$

Variação de entalpia de formação ou reação

Tabelado

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	$-\Delta H^\circ_{298}$	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	
			7.00	—	—	659–2400						
Al_2O_3	399,600	12.2	27.49	2.82	8.38	25–1500	(1000)	2030	dec.	(20,600)	(26,000)	
Al_2S_3	172,900							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 } Heats of formation from oxides, $Al_2O_3 + SiO_2$.
(2)	40,000°	20.0	45.52	2.34	16.00	25–1400						(2) Kyanite }
(3)	46,000°	23.0	40.09	5.86	10.13	25–1300		1810				(3) Sillimanite }
$Al_6Si_2O_{13}$			59.65	67.00	—	25–300						Mullite
B	0	1.40	4.13	1.66	1.76	25–2027	—	2027	3927	—	5,300	
			7.50	—	—	2027–2700						
B_2O_3 °	305,300	12.87	8.73	25.40	1.31	25–450	—	450	(2300)	—	5,500	Crystalline.
			30.50	—	—	450–1700						
B_2O_3 °	301,000	18.58	2.28	42.10	—	25–450		450	(2300)	—	—	Amorphous (glass).
			30.50	—	—	450–1700						
BN	60,700	3.67	1.82	3.62	—	25–900						
"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				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						
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				from its oxides.
C (1)	0	1.36	4.03	1.14	2.04	25–2200	—	Sub.	3727°	—	(33,000)	(1) Graphite;
												°Sublimation point

METMAT

Exemplos:

$$2\ Fe + 3/2\ O_2 = Fe_2O_3$$

$\Delta H^o_{Fe2O3,298K}$ = -194580 cal/mol .... valor tabelado

$\Delta H^o_{reação,\ 298K,1\ atm} = H°_{Fe2O3,298K,1atm} - 2H°_{Fe,298K,1atm} - 3/2\ H°_{O2,298K,1atm}$=-194.580cal/mol

0 cal 0 cal

$$2/3\ Fe_3O_4 + 1/6\ O_2 = Fe_2O_3$$

$\Delta H^o_{Fe2O3,298K}$ = -194580 cal/mol .... valor tabelado
$\Delta H^o_{Fe3O4,298K}$ = -263430 cal/mol .... valor tabelado

$\Delta H^o_{reação,\ 298} = H°_{Fe2O3,298} - 2/3H°_{Fe3O4,298} - 1/6\ H°_{O2,298}$ =-18.960cal/mol

-194580 cal -263430 cal 0

Exemplos:

$$CaO + TiO_2 = CaTiO_3$$

$$\Delta H^o_{reação,298K,1atm} = H^o_{CaTiO3,sólido,298K,1atm} - H^o_{CaO,sólido,298K,1atm} - H^o_{TiO2,sólido,298K,1atm}$$

ou

$$\Delta H^o_{reação,298K,1atm} = \Delta H^o_{CaTiO3,sólido,298K,1atm} - \Delta H^o_{CaO,sólido,298K,1atm} - \Delta H^o_{TiO2,sólido,298K,1atm}$$

-1660200 joules **-635090 joules** **-943210 joules**

$$CaO + TiO_2 = CaTiO_3 \ldots\ldots \Delta H^o_{298} = -81900 \text{ joule/mol}$$

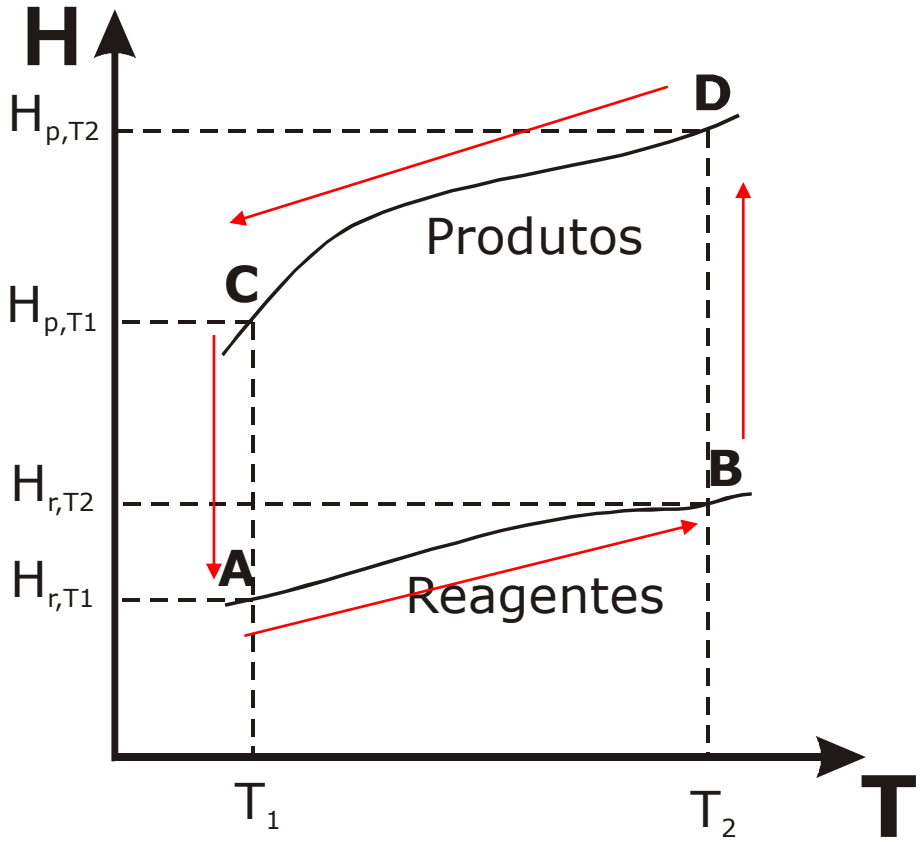
Termodinâmica

$$\Delta H_{A\to B} = \int_{T_1}^{T_2} \sum c_{P,reagentes} \cdot dT$$

$$\Delta H_{B\to D} = \Delta H_{reação,T_2}$$

$$\Delta H_{D\to C} = \int_{T_2}^{T_1} \sum c_{P,produtos} \cdot dT$$

$$\Delta H_{C\to A} = -\Delta H_{reação,T_1}$$



Ciclo Fechado

$$\Delta H_{A\to B} + \Delta H_{B\to D} + \Delta H_{D\to C} + \Delta H_{C\to A} = 0$$

Termodinâmica

$$\Delta H_{reação,T_2} = -\int_{T_2}^{T_1} \sum c_{P,produtos} \,.\, dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum c_{P,reagentes} \,.\, dT + \Delta H_{reação,T_1}$$

$$\Delta H_{reação,T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum c_{P,produtos} - \sum c_{P,reagentes}\right) . dT + \Delta H_{reação,T_1}$$

Regra de Kirchoff

$$\boldsymbol{\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p . dT}$$

REGRA PRÁTICA

1. Levar todos os reagentes para uma temperatura de referência, normalmente 298K - ΔH_a;
2. Fazer a reação química na temperatura de referência - $\Delta H_b = \Delta H_{reação,298K}$;
3. Levar todos os produtos para as temperaturas reais - ΔH_c.

$$\Delta H_{reação} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c$$

Termodinâmica – Balanço térmico

17. Calcular a variação de entalpia das seguintes reações:[80]
    a. Fe (25°C) + ½ O_2(25°C) = FeO(25°C)
    b. Fe (25°C) + ½ O_2(25°C) = FeO(500°C)
    c. Fe (500°C) + ½ O_2(300°C) = FeO(1000°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					
			9.77	0.40	—	1537—2700					
"FeO"*	63 800	13.7	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

a. Fe (25°C) + ½ O_2(25°C) = FeO(25°C)

$\Delta H^o_{reação,298K} = \Delta H^o_{FeO,298K} - \Delta H^o_{Fe,298K} - 0,5.\Delta H^o_{O2,298K}$ = -63.800 cal/mol

b. Fe (25°C) + ½ O_2(25°C) = FeO(500°C)

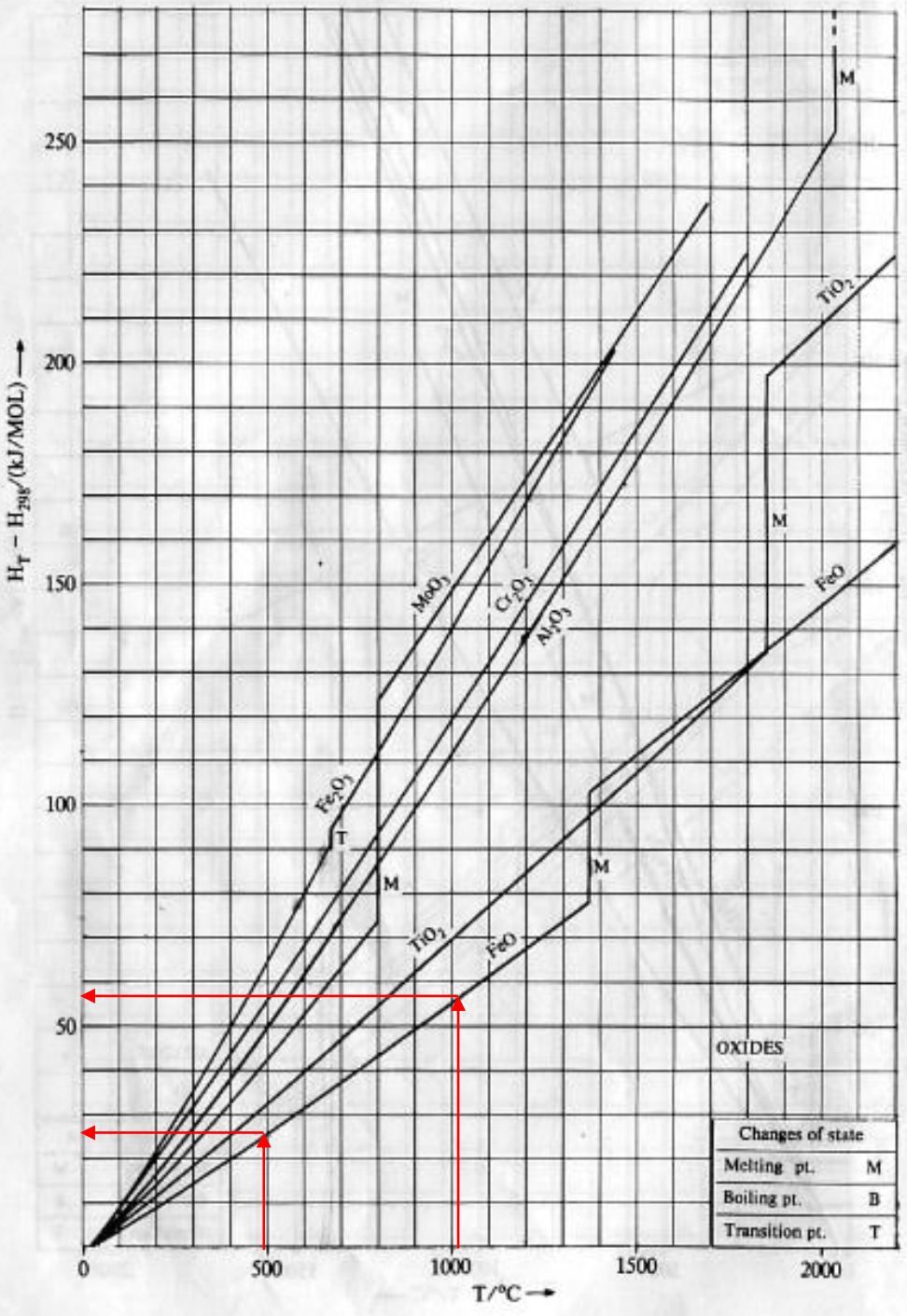
1. ΔH_a = 0 (estão na temperatura de referência)
2. $\Delta H_b = \Delta H^o_{reação,298K} = \Delta H^o_{FeO,298K} - \Delta H^o_{Fe,298K} - 0,5.\Delta H^o_{O2,298K}$ = -63.800 cal/mol
3. $\Delta H_c = \Delta H_{aquec,FeO,298K-773K}$= 25000/4,18=5.981 cal/mol (H_T-H_{298})

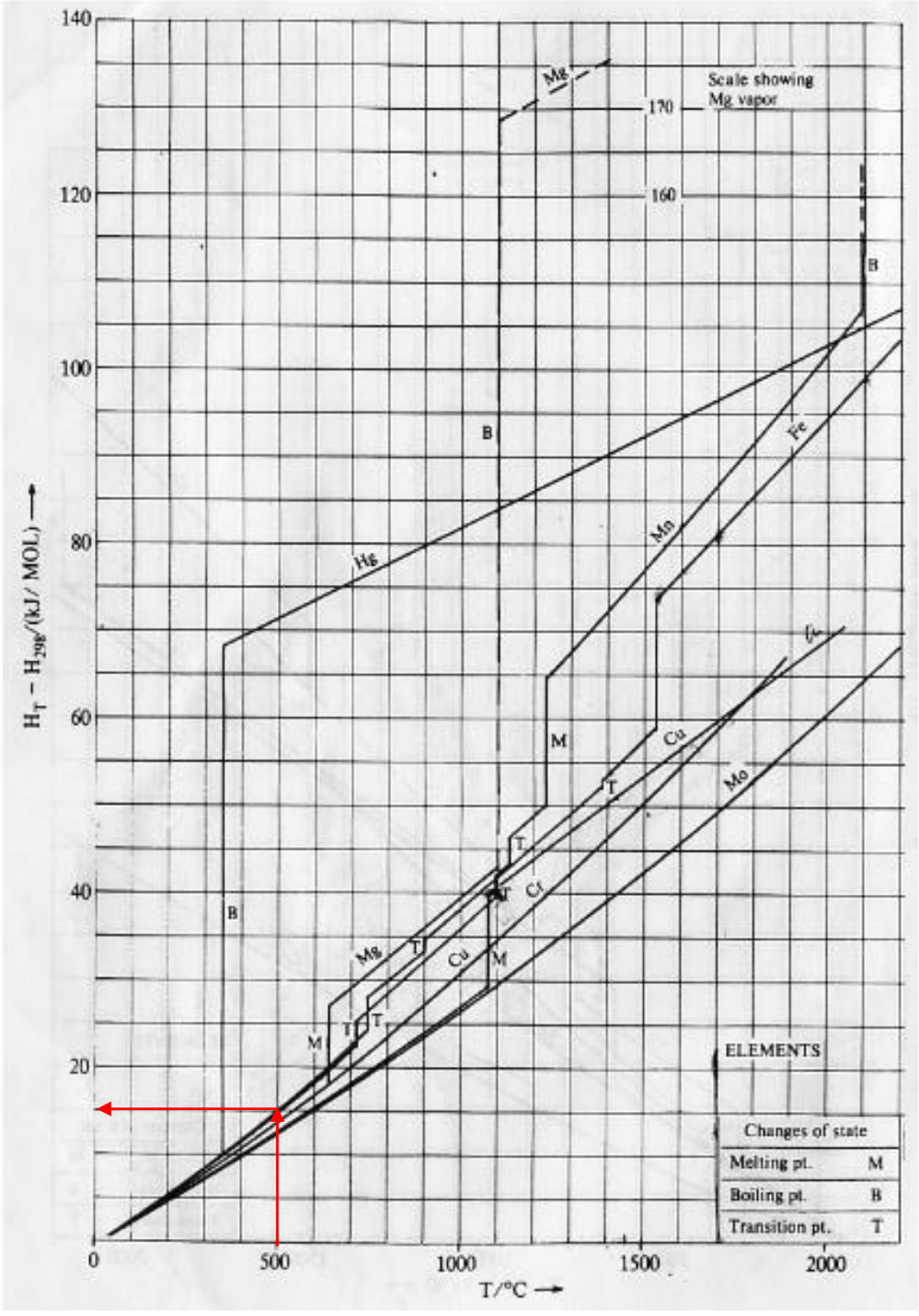
$\Delta H_{reação} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c$=0+(-63.000)+5.981 = -57.819 cal/mol

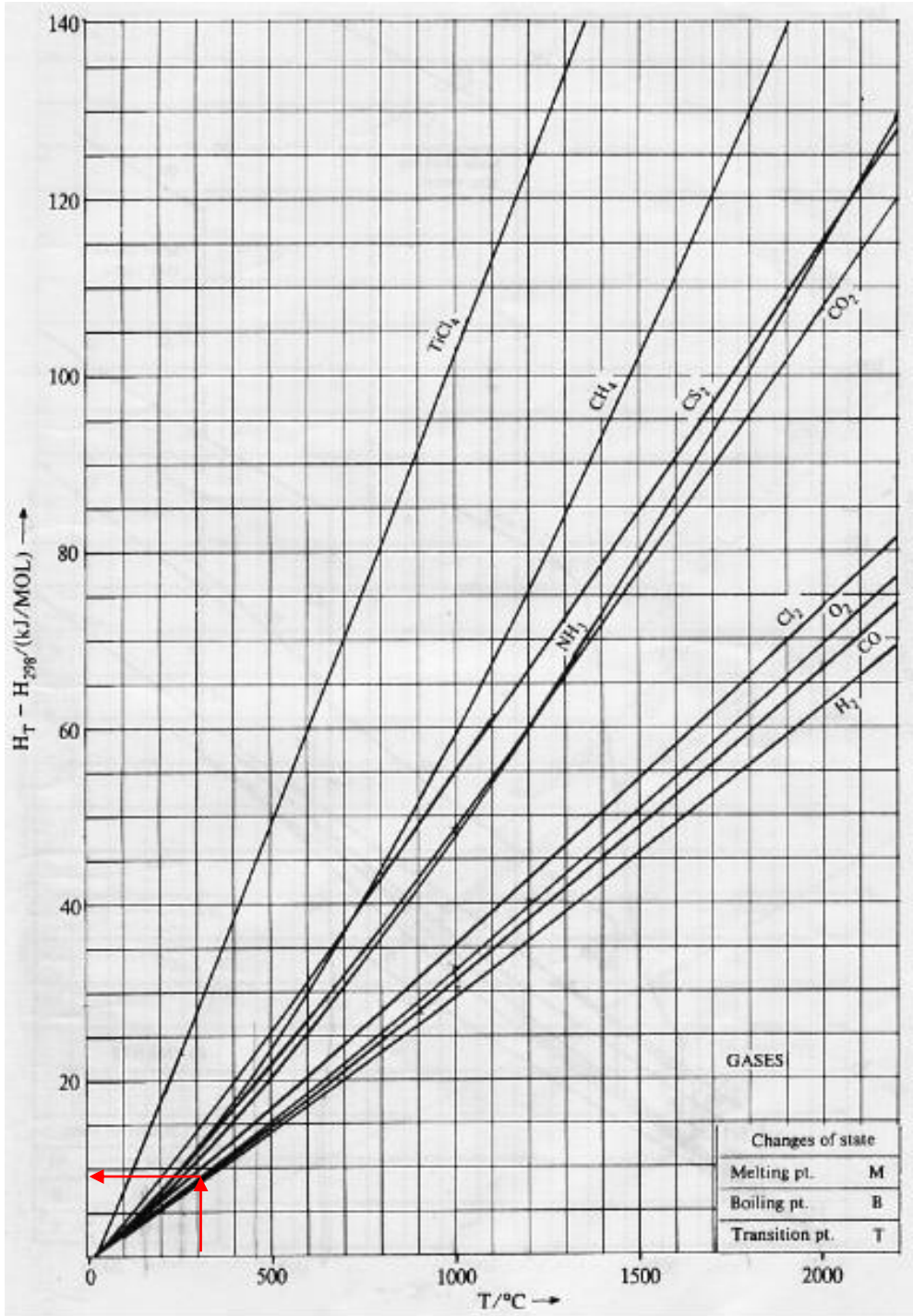
c. Fe (500°C) + ½ O_2(300°C) = FeO(1000°C)

1. $\Delta H_a = \Delta H_{resf,Fe,773K-298K} + 0,5.\Delta H_{resf,O2,573K-298K}$ = (-15.000-0,5x9.000)/4,18= -4.665 cal/mol
2. $\Delta H_b = \Delta H^o_{reação,298K} = \Delta H^o_{FeO,298K} - \Delta H^o_{Fe,298K} - 0,5.\Delta H^o_{O2,298K}$ = -63.800 cal/mol
3. $\Delta H_c = \Delta H_{aquecimento,FeO,298K-1273K}$= 52.500/4,18 = 12.560 cal/mol

$\Delta H_{reação} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c$=-4.665+(-63.000)+12.560 = -55.905 cal/mol


$H_T - H_{298}/(kJ/MOL)$
250
200
150
100
50
0
500
1000
1500
2000
T/°C
M
MoO_3
Cr_2O_3
Al_2O_3
Fe_2O_3
T
TiO_2
FeO
OXIDES
Changes of state
Melting pt. M
Boiling pt. B
Transition pt. T


$H_T - H_{298}/(kJ/MOL)$
140
120
100
80
60
40
20
0
500
1000
1500
2000
T/°C
Mg
Scale showing Mg vapor
170
160
B
Hg
Mn
Fe
M
Cu
T
Mo
Cr
ELEMENTS
Changes of state
Melting pt. M
Boiling pt. B
Transition pt. T


140
120
100
80
60
40
20
0
500
1000
1500
2000
$H_T - H_{298}$°/(kJ/MOL) →
T/°C →
$TiCl_4$
CH_4
CS_2
CO_2
NH_3
Cl_2
O_2
CO
H_2
GASES
Changes of state
Melting pt. M
Boiling pt. B
Transition pt. T

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]

Cr_2O_3	+	2Al	=	2Cr	+	Al_2O_3
298K		298K		2173K		2173K

$\Delta H_{reação,298K} = -1{,}28 \times 10^5$ cal/mol

$\Delta H_{aquecimento,Al2O3} = (-3{,}45 \times 10^5 + 4{,}00 \times 10^5)$ cal/mol

$\Delta H_{aquecimento,Cr} = 2 \times 1{,}70 \times 10^4$ cal/mol

$\Delta H_{reação} = -1{,}28 \times 10^5 + (-3{,}45 \times 10^5 + 4{,}00 \times 10^5) + 2 \times 1{,}70 \times 10^4 = -38.600$ cal/mol

$\Delta H_{reação} = -38600 \times 1000/(2 \times 27) = -714.814{,}82$ cal/kg Al