Capacidade Calorífica e Calor Específico

$$c = \frac{Q}{\Delta T}$$

$$c = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta q}{dT}$$

c = f (natureza do sistema, estado inicial, processo)

Capacidade Calorífica e Calor Específico

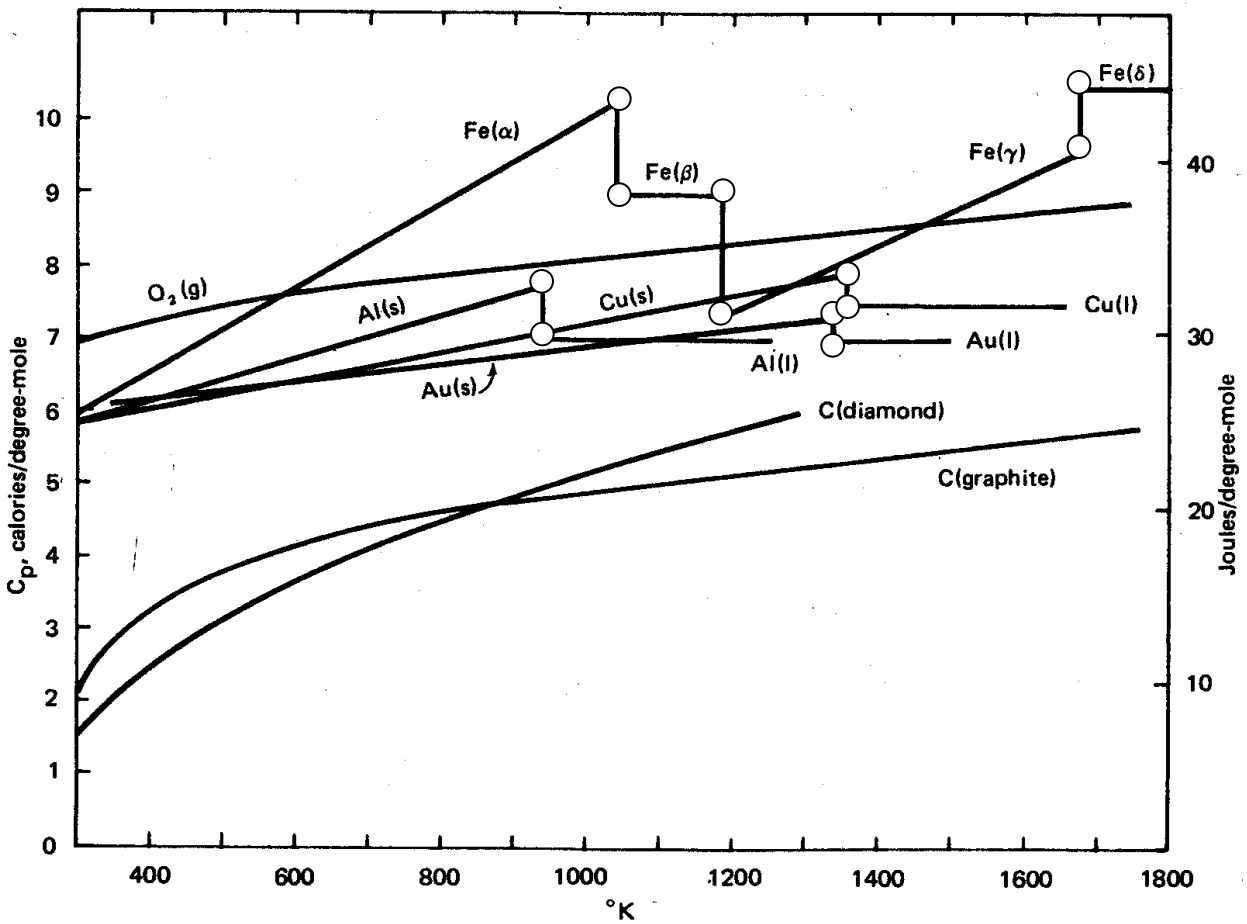


Fig. 6.7. The constant-pressure molar heat capacities of several elements.

Ref.: GASKELL, 1973. Introduction to Metallurgical Thermodynamics, p.125.

Capacidade Calorífica e Calor Específico

Table 6.2

Element	c_p (calories/degree-mole)	Temperature range, °K
Al (solid)	$4.94 + 2.96 \times 10^{-3} T$	$298 - T_m$
Al (liquid)	7.00	$T_m - 1273$
Au (solid)	$5.66 + 1.24 \times 10^{-3} T$	$298 - T_m$
Au (liquid)	7.00	$T_m - 1600$
Cu (solid)	$5.41 + 1.50 \times 10^{-3} T$	$298 - T_m$
Cu (liquid)	7.50	$T_m - 1600$
Fe (α)	$4.18 + 5.92 \times 10^{-3} T$	$273 - 1033$
Fe (β)	9.0	$1033 - 1181$
Fe (γ)	$1.84 + 4.66 \times 10^{-3} T$	$1181 - 1674$
Fe (δ)	10.5	$1674 - T_m$
Fe (liquid)	10.0	$T_m - 1873$
C(diamond)	$2.18 + 3.16 \times 10^{-3} T - 1.48 \times 10^5 / T^2$	$298 - 1200$
C(graphite)	$4.10 + 1.02 \times 10^{-3} T - 2.10 \times 10^5 / T^2$	$298 - 2300$
O_2 (gas)	$7.16 + 1.00 \times 10^{-3} T - 0.40 \times 10^5 / T^2$	$298 - 3000$

Notar líquidos: constante.

Ref.: GASKELL, 1973. Introduction to Metallurgical Thermodynamics, p.124.

A aplicação da 1ª. Lei, ao sistema que passa por uma transformação com processo a P externa constante, mostra a expressão da função H e sua relação com o calor trocado com o meio externo.

Entalpia

- Entalpia: $H = U + PV$
  - ou conteúdo calorífico (*heat content*):
    - é função termodinâmica;
    - aspecto prático e importante desta função é a realização dos Balanços Térmicos dos processos que ocorrem a pressão constante
  - Propriedade Fundamental da Entalpia

$$Q_P = \Delta H$$

Relação dH *vs* δq em processo a P constante.

$$dU = \delta w + \delta q$$

$$dU = -PdV + cdT$$

$$P \text{ constante} \Rightarrow$$

$$\Delta U = -P\Delta V + \int_{T1}^{T2} c_p dT$$

$$U_2 - U_1 = -P(V_2 - V_1) + Q$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q$$

$$H_2 - H_1 = Q$$

$$\Delta H = Q_P$$

$$dU = \delta w + \delta q$$

$$dU = -PdV + cdT$$

$$V \text{ constante} \Rightarrow$$

$$\Delta U = -P\Delta V + \int_{T1}^{T2} c_V dT$$

$$\Delta U = -P(0) + Q$$

$$\Delta U = Q_V$$

Relação dU *vs* δq em processo a V constante.

Para qualquer processo: $\Delta U = ...$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

Se o processo ocorre a volume constante: $Q = ...$

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

Para qualquer processo: $\Delta H = ...$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Se o processo ocorre a pressão constante: $Q = ...$

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Entalpia das Reações (Químicas)

- Calor de Formação de uma substância

✓ *Exemplo: formação de CO* **($C + ½ O_2 = CO$)**

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial} = H_{CO} - (H_C + ½ H_{O2})$$

calor de formação do CO:

$$\Delta H°_{CO,298} = H_{CO,298,1atm}$$

With few exceptions the values given in this part are drawn from: O. Kubaschewski *et al.*: "Metallurgical Thermochemistry," Pergamon Press, London 1967, and the reader is referred to that text for additional data.

Please note that the tables list $-\Delta H^\circ_{298}$, i.e., the enthalpy of formation with opposite sign.

Substance	Mole weight	$-\Delta H^\circ_{298}$ kcal/mole	Accuracy ±kcal	
Ag(s)	107.9	0		
AgCl(s)	143.3	30.3	0.2	
$Ag_2O(s)$	231.7	7.3	0.1	
$Ag_2S(s)$	247.8	7.6	0.2	
Al(s)	27.0	0		
AlF(g)	46.0	61.0	2.0	
$AlF_3(s)$	84.0	356.0	1.0	
AlCl(g)	62.4	11.6	0.8	
$AlCl_3(s)$	133.3	168.6	0.5	
$Al_2O_3(s)$	102.0	400.0	1.5	
AlN(s)	41.0	76.5	1.0	
$Al_4C_3(s)$	144.0	51.5	2.0	
Andalusite	162.1	1.3†	0.5	†Al_2SiO_5 from oxides.
Kyanite	162.1	1.9†	0.5	
Sillimanite	162.1	0.6†	0.5	
Mullite	426.0	−7.0‡	0.5	‡$Al_6Si_2O_{13}$ from oxides.
As(s)	74.9	0		
$As_2O_3(s)$	197.8	156.6	1.0	
$As_2O_5(s)$	229.8	218.5	1.5	
$As_2S_3(s)$	246.0	30.0	3.0	
$As_2S_5(s)$	310.1	35.0	3.0	
B(s)	10.8	0		
BN(s)	24.8	60.5	0.8	
Ba(s)	137.3	0		
$BaCl_2(s)$	208.2	205.4	0.6	
BaO(s)	153.3	139.0	2.0	
$BaO_2(s)$	169.3	152.5	3.0	
$BaSO_4(s)$	233.4	350.2	5.0	
$BaCO_3(s)$	197.3	290.0	7.5	
C(graphite)	12.0	0		
C(diamond)	12.0	−0.454	0.03	
C(coke etc.)	12.0	−3.0	1.5	
$CH_4(g)$	16.0	17.89	0.1	
$CCl_4(l)$	153.8	33.3	0.5	
$CCl_4(g)$	153.8	25.5	0.4	
$COCl_2(g)$	98.9	53.3	1.5	
CO(g)	28.0	26.40	0.03	
$CO_2(g)$	44.0	94.05	0.01	
$CS_2(l)$	76.1	−21.0	1.0	
$CS_2(g)$	76.1	−27.7	1.0	
COS(g)	60.1	33.9	1.0	
Ca(s)	40.1	0		
$CaF_2(s)$	78.1	292.0	3.5	
$CaCl_2(s)$	111.0	191.4	1.0	
CaO(s)	56.1	151.6	0.4	
CaS(s)	72.1	110.0	2.5	
$CaSO_4(s)$	136.1	342.4	3.5	

Substance	Mole weight	$-\Delta H^\circ_{298}$ kcal/mole	Accuracy ±kcal	
$Ca_3P_2(s)$	182.2	120.0	6.0	
$CaC_2(s)$	64.1	14.1	2.0	
$CaCO_3(s)$	100.1	288.4	0.7	
CaSi(s)	68.2	36.0	2.0	
$CaSi_2(s)$	96.3	36.0	3.0	
$Ca_2Si(s)$	108.3	50.0	3.0	
$CaSiO_3(s)$	116.2	21.5*	0.3	
$Ca_2SiO_4(s)$	172.3	30.2*	1.5	*From oxides
$Ca_3SiO_5(s)$	228.3	27.0*	1.5	
$CaAl_2(s)$	94.0	54.0	3.0	
$CaAl_2O_4(s)$	158.0	3.7*	0.4	*From oxides.
$Ca_3Al_2O_6(s)$	270.2	1.6*	0.4	
Cd(s)	112.4	0		
$CdCl_2(s)$	183.3	93.0	0.5	
CdO(s)	128.4	61.1	0.7	
CdS(s)	144.5	34.5	0.5	
$CdSO_4(s)$	208.5	221.4	1.0	
Ce(s)	140.1	0		
$CeO_2(s)$	172.1	260.2	2.5	
Co(s)	58.9	0		
$CoCl_2(s)$	129.8	77.8	4.0	
CoO(s)	74.9	57.1	0.5	
CoS(s)	91.0	21.1	1.0	
$Co_3S_4(s)$	305.0	75.0	3.0	
$CoS_2(s)$	123.1	33.5	4.0	
$CoSO_4(s)$	155.0	207.5	6.0	
Cr(s)	52.0	0		
$CrCl_2(s)$	122.9	97.0	3.5	
$CrCl_3(s)$	158.4	132.0	5.0	
$Cr_2O_3(s)$	152.0	270.0	2.5	
$CrO_3(s)$	100.0	138.5	2.5	
$Cr_4C(s)$	220.0	16.4	1.5	
$Cr_7C_3(s)$	400.0	42.5	2.5	
$Cr_3C_2(s)$	180.0	21.0	2.0	
Cu(s)	63.5	0		
CuCl(s)	99.0	32.2	0.7	
$CuCl_2(s)$	134.4	49.2	2.5	
$Cu_2O(s)$	143.1	40.0	0.7	
CuO(s)	79.5	37.1	0.8	
$Cu_2S(s)$	159.1	19.6	0.4	
CuS(s)	95.6	12.1	0.5	
$CuSO_4(s)$	159.6	184.0	2.5	
Fe	55.8	0		
$FeCl_2(s)$	126.8	81.8	0.2	
$FeCl_3(s)$	162.2	95.7	0.2	
FeO(s)	71.9	63.2§	0.3	§$Fe_{0.95}O$
$Fe_3O_4(s)$	231.6	266.9	1.0	

Substance	Mole weight	$-\Delta H^\circ_{298}$ kcal/mole	Accuracy ±kcal	
$Fe_2O_3(s)$	159.7	196.3	0.8	
FeS(s)	87.9	22.8	0.3	
$FeS_2(s)$	120.0	42.4	1.5	
$FeSO_4(s)$	151.9	220.5	6.0	
$Fe_4N(s)$	237.4	2.6	2.0	
$Fe_2N(s)$	125.7	0.9	2.0	
$Fe_3P(s)$	198.5	39.0	2.0	
$Fe_3C(s)$	179.6	−5.4	1.5	
$FeCO_3(s)$	115.9	178.7	3.0	
FeSi(s)	83.9	19.2	1.5	
$Fe_2SiO_4(s)$	203.8	2.6‖	2.5	‖From 0.1 Fe + 2 $Fe_{0.95}O$ + SiO_2.
$FeCr_2O_4(s)$	223.9	1.3*	2.5	
$H_2(g)$	2.016	0		*From oxides.
HF(g)	20.0	64.8	0.5	
HCl(g)	36.5	22.0	0.1	
$H_2O(g)$	18.0	57.80	0.01	
$H_2O(l)$	18.0	68.32	0.01	
$H_2S(g)$	34.1	4.9	0.1	
Hg(l)	200.6	0		
HgCl(s)	236.0	31.5	0.3	
$HgCl_2(s)$	271.5	55.0	1.5	
HgO(s, red)	216.6	21.7	0.2	
HgS(s, red)	232.7	13.9	1.5	
K(s)	39.1	0		
KF(s)	58.1	134.5	1.0	
KCl(s)	74.6	104.2	0.2	
$K_2O(s)$	94.2	86.4	2.0	
KOH(s)	56.1	101.8	0.5	
$K_2SO_4(s)$	174.3	342.6	1.0	
$K_2CO_3(s)$	138.2	188.55	1.5	
$K_2SiO_3(s)$	154.3	62.5*	7.0	*From oxides.
Mg(s)	24.3	0		
$MgCl_2(s)$	95.2	153.4	0.2	
MgO(s)	40.3	143.7	0.2	
MgS(s)	56.4	83.0	2.0	
$MgSO_4(s)$	120.4	305.5	5.0	
$Mg_2C_3(s)$	84.7	−19.0	8.0	
$MgC_2(s)$	48.3	−21.0	5.0	
$MgCO_3(s)$	84.3	262.0	3.0	
$Mg_2Si(s)$	76.7	19.0	1.0	
$Mg_2SiO_4(s)$	140.7	15.1*	1.0	*From oxides.
$MgSiO_3(s)$	100.4	8.7*	0.7	
Mn(s)	54.9	0		
$MnCl_2(s)$	125.8	115.2	0.5	
MnO(s)	70.9	92.0	0.5	
$Mn_3O_4(s)$	228.8	331.4	1.0	
$Mn_2O_3(s)$	157.9	228.7	1.2	
$MnO_2(s)$	86.9	124.3	0.5	
$Mn_2O_7(s)$	221.9	174.1	2.5	
MnS(s)	87.0	49.0	0.5	
$MnS_2(s)$	119.1	49.5	2.5	
$MnSO_4(s)$	151.0	254.2	1.0	
$Mn_3C(s)$	176.8	3.6	3.0	
$MnCO_3(s)$	115.0	213.9	1.2	

Substance	Mole weight	$-\Delta H^\circ_{298}$ kcal/mole	Accuracy ±kcal	
$MnSiO_3(s)$	131.0	5.9*	0.4	*From oxides.
$Mn_2SiO_4(s)$	202.0	11.8*	0.7	
Mo(s)	95.9	0		
$MoO_2(s)$	127.9	140.0	0.9	
$MoO_3(s)$	143.9	178.2	0.5	
$Mo_2S_3(s)$	288.1	92.5	4.0	
$MoS_2(s)$	160.1	60.4	3.0	
$Mo_2N(s)$	205.9	16.6	0.5	
$Mo_2C(s)$	203.9	−4.2	5.0	
$N_2(g)$	28.0	0		
$NH_3(g)$	17.0	11.0	0.2	
$N_2O(g)$	44.0	−19.6	0.4	
NO(g)	30.0	−21.6	0.4	
$NO_2(g)$	46.0	−8.0	0.2	
Na(s)	23.0	0		
NaF(s)	42.0	137.3	1.0	
NaCl(s)	58.5	98.6	0.2	
$Na_2O(s)$	62.0	100.7	1.2	
NaOH(s)	40.0	102.3	1.2	
$Na_2S(s)$	78.1	92.4	2.0	
$Na_2SO_4(s)$	142.1	333.5	2.0	
$Na_2CO_3(s)$	106.0	271.6	2.5	
$Na_2SiO_3(s)$	122.1	55.5*	3.5	*From oxides.
$Na_2Si_2O_5(s, \alpha)$	182.2	60.5*	3.5	
Nb(s)	92.9	0		
NbO(s)	108.9	98.5	2.0	
$NbO_2(s)$	124.9	190.4	1.5	
$Nb_2O_5(s)$	265.8	455.0	2.0	
NbC(s)	104.9	33.7	1.5	
Ni(s)	58.7	0		
NiCl(g)	129.6	−55.0	9.0	
$NiCl_2(s)$	129.6	73.0	0.5	
NiO(s)	74.7	57.5	0.5	
$Ni_3S_2(s)$	240.3	47.5	2.5	
NiS(s)	90.8	22.2	1.4	
$NiS_2(s)$	122.8	34.0	4.0	
$NiSO_4(s)$	154.8	212.5	5.0	
$Ni_3C(s)$	188.1	−9.0	1.5	
$NiCO_3(s)$	118.7	162.7	3.0	
$Ni(CO)_4(g)$	170.8	36.4¶	1.0	¶From Ni + 4CO.
P(s, white)	31.0	0		
P(s, red)	31.0	4.4	0.4	
$PCl_3(g)$	137.3	66.4	1.0	
$PCl_3(l)$	137.3	74.3	0.8	
$PCl_5(g)$	208.2	87.3	3.0	
$PCl_5(s)$	208.2	106.0	3.0	
$P_2O_5(s)$	141.9	356.6	2.5	
Pb(s)	207.2	0		
$PbCl_2(s)$	278.1	85.8	0.5	
PbO(s, red)	223.2	52.4	0.2	
$Pb_3O_4(s)$	685.6	175.6	4.0	
$PbO_2(s)$	239.2	66.1	1.0	
PbS(s)	239.3	22.5	0.5	
$PbSO_4(s)$	303.3	219.5	0.8	
$PbCO_3(s)$	267.2	167.3	2.5	
$Pb_2SiO_4(s)$	506.5	7.0*	3.5	*From oxides.
$PbSiO_3(s)$	283.3	2.5*	2.0	

ROSENQVIST, T. Principles of Extractive Metallurgy. Tokyo, MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974. – Apêndice A.

ski *et al.*: "Metallurgical Thermochemistry," Pergamon Press, London 1967, reader is referred to that text for additional data.

Please note that the tables list $-\Delta H^{\circ}_{298}$, i.e., the enthalpy of formatio opposite sign.

Substance	Mole weight	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ kcal/mole	Accuracy ± kcal	
Ag(s)	107.9	0		
AgCl(s)	143.3	30.3	0.2	
$Ag_2O(s)$	231.7	7.3	0.1	
$Ag_2S(s)$	247.8	7.6	0.2	
Al(s)	27.0	0		
AlF(g)	46.0	61.0	2.0	
$AlF_3(s)$	84.0	356.0	1.0	
AlCl(g)	62.4	11.6	0.8	
$AlCl_3(s)$	133.3	168.6	0.5	
$Al_2O_3(s)$	102.0	400.0	1.5	
AlN(s)	41.0	76.5	1.0	
$Al_4C_3(s)$	144.0	51.5	2.0	
Andalusite	162.1	1.3†	0.5	†Al_2SiO_5
Kyanite	162.1	1.9†	0.5	from oxides.
Sillimanite	162.1	0.6†	0.5	
Mullite	426.0	−7.0‡	0.5	‡$Al_6Si_2O_{13}$
				from oxides.
As(s)	74.9	0		
$As_2O_3(s)$	197.8	156.6	1.0	

Substance	Mole weight	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ kcal/mole	Accura ± kcal
$Ca_3P_2(s)$	182.2	120.0	6.0
$CaC_2(s)$	64.1	14.1	2.0
$CaCO_3(s)$	100.1	288.4	0.7
CaSi(s)	68.2	36.0	2.0
$CaSi_2(s)$	96.3	36.0	3.0
$Ca_2Si(s)$	108.3	50.0	3.0
$CaSiO_3(s)$	116.2	21.5*	0.3
$Ca_2SiO_4(s)$	172.3	30.2*	1.5
$Ca_3SiO_5(s)$	228.3	27.0*	1.5
$CaAl_2(s)$	94.0	54.0	3.0
$CaAl_2O_4(s)$	158.0	3.7*	0.4
$Ca_3Al_2O_6(s)$	270.2	1.6*	0.4
Cd(s)	112.4	0	
$CdCl_2(s)$	183.3	93.0	0.5
CdO(s)	128.4	61.1	0.7
CdS(s)	144.5	34.5	0.5
$CdSO_4(s)$	208.5	221.4	1.0
Ce(s)	140.1	0	
CeO(s)	172.1	260.2	2.5

$As_2O_3(s)$	197.8	156.6	1.0
$As_2O_5(s)$	229.8	218.5	1.5
$As_2S_3(s)$	246.0	30.0	3.0
$As_2S_5(s)$	310.1	35.0	3.0
B(s)	10.8	0	
BN(s)	24.8	60.5	0.8
Ba(s)	137.3	0	
$BaCl_2(s)$	208.2	205.4	0.6
BaO(s)	153.3	139.0	2.0
$BaO_2(s)$	169.3	152.5	3.0
$BaSO_4(s)$	233.4	350.2	5.0
$BaCO_3(s)$	197.3	290.0	7.5
C(graphite)	12.0	0	
C(diamond)	12.0	−0.454	0.03
C(coke etc.)	12.0	−3.0	1.5
$CH_4(g)$	16.0	17.89	0.1
$CCl_4(l)$	153.8	33.3	0.5
$CCl_4(g)$	153.8	25.5	0.4
$COCl_2(g)$	98.9	53.3	1.5
CO(g)	28.0	26.40	0.03
$CO_2(g)$	44.0	94.05	0.01
$CS_2(l)$	76.1	−21.0	1.0
$CS_2(g)$	76.1	−27.7	1.0
COS(g)	60.1	33.9	1.0
Ca(s)	40.1	0	
$CaF_2(s)$	78.1	292.0	3.5
$CaCl_2(s)$	111.0	191.4	1.0
CaO(s)	56.1	151.6	0.4
CaS(s)	72.1	110.0	2.5
$CaSO_4(s)$	136.1	342.4	3.5

Ce(s)	140.1	0	
$CeO_2(s)$	172.1	260.2	2.5
Co(s)	58.9	0	
$CoCl_2(s)$	129.8	77.8	4.0
CoO(s)	74.9	57.1	0.5
CoS(s)	91.0	21.1	1.0
$Co_3S_4(s)$	305.0	75.0	3.0
$CoS_2(s)$	123.1	33.5	4.0
$CoSO_4(s)$	155.0	207.5	6.0
Cr(s)	52.0	0	
$CrCl_2(s)$	122.9	97.0	3.5
$CrCl_3(s)$	158.4	132.0	5.0
$Cr_2O_3(s)$	152.0	270.0	2.5
$CrO_3(s)$	100.0	138.5	2.5
$Cr_4C(s)$	220.0	16.4	1.5
$Cr_7C_3(s)$	400.0	42.5	2.5
$Cr_3C_2(s)$	180.0	21.0	2.0
Cu(s)	63.5	0	
CuCl(s)	99.0	32.2	0.7
$CuCl_2(s)$	134.4	49.2	2.5
$Cu_2O(s)$	143.1	40.0	0.7
CuO(s)	79.5	37.1	0.8
$Cu_2S(s)$	159.1	19.6	0.4
CuS(s)	95.6	12.1	0.5
$CuSO_4(s)$	159.6	184.0	2.5
Fe	55.8	0	
$FeCl_2(s)$	126.8	81.8	0.2
$FeCl_3(s)$	162.2	95.7	0.2
FeO(s)	71.9	63.2§	0.3
$Fe_3O_4(s)$	231.6	266.9	1.0

Substance	Mole weight	$-\Delta H^\circ_{298}$ kcal/mole	Accuracy ±kcal
S(s,rh.)	32.1	0	
S(s,monocl.)	32.1	−0.07	0.01
S(g)	32.1	−56.8	1.5
S_2(g)	64.1	−31.0	1.0
SCl_4(l)	173.9	13.6	3.0
SO_2(g)	64.1	70.95	0.1
SO_3(g)	80.1	94.4	0.3
Sb(s)	121.8	0	
$SbCl_3$(s)	228.1	91.4	0.5
$SbCl_5$(l)	299.0	104.8	3.0
Sb_2O_3(s)	291.5	169.4	1.0
Sb_2S_3(s, black)	339.7	40.5	5.0
$Sb_2(SO_4)_3$(s)	531.7	575.3	8.0
Si(s)	28.1	0	
SiF_4(g)	104.1	385.0	3.0
$SiCl_4$(l)	169.9	164.0	1.5
SiO(g)	44.1	23.2	2.5
SiO_2(s)**	60.1	217.0	1.0
SiO_2(s)††	60.1	216.1	1.0
SiS_2(s)	92.2	49.0	6.0
SiS(g)	60.2	−28.0	10.0
SiC(s)	40.1	15.0	1.0
Sn(s, white)	118.7	0	
Sn(s, gray)	118.7	0.50	0.05
$SnCl_2$(s)	189.6	83.6	1.5
$SnCl_4$(l)	260.5	130.3	1.5

**α-quartz.
††β-cristobalite.

Substance	Mole weight	$-\Delta H^\circ_{298}$ kcal/mole	Accuracy ±kcal
SnO_2(s)	150.7	138.7	0.2
SnS(s)	150.8	25.1	1.2
SnS_2(s)	182.8	40.0	4.0
Ti(s)	47.9	0	
$TiCl_2$(s)	118.8	122.8	3.0
$TiCl_4$(g)	189.7	181.7	0.8
$TiCl_4$(l)	189.7	191.6	0.6
TiO(s)	63.9	123.9	0.8
Ti_2O_3(s)	143.8	362.9	0.8
Ti_3O_5(s)	223.7	586.9	1.5
TiO_2(s)	79.9	225.5	1.0
TiC(s)	59.9	43.9	1.5
V(s)	50.9	0	
V_2O_3(s)	149.9	293.0	7.0
V_2O_5(s)	181.9	372.3	4.5
Zn(s)	65.4	0	
$ZnCl_2$(s)	136.3	99.5	0.3
ZnO(s)	81.4	83.2	0.3
ZnS(s)	97.4	48.2	2.0
$ZnSO_4$(s)	161.4	233.9	2.0
$ZnCO_3$(s)	125.4	194.2	0.3
Zn_2SiO_4(s)	222.8	7.0*	1.5
Zr(s)	91.2	0	
ZrO_2(s)	123.2	259.5	1.5
ZrN(s)	105.2	87.3	0.5
ZrC(s)	103.2	44.1	1.6

*From oxides.

Entalpia das Reações (Químicas)

•Calor de Transformação de uma substância:

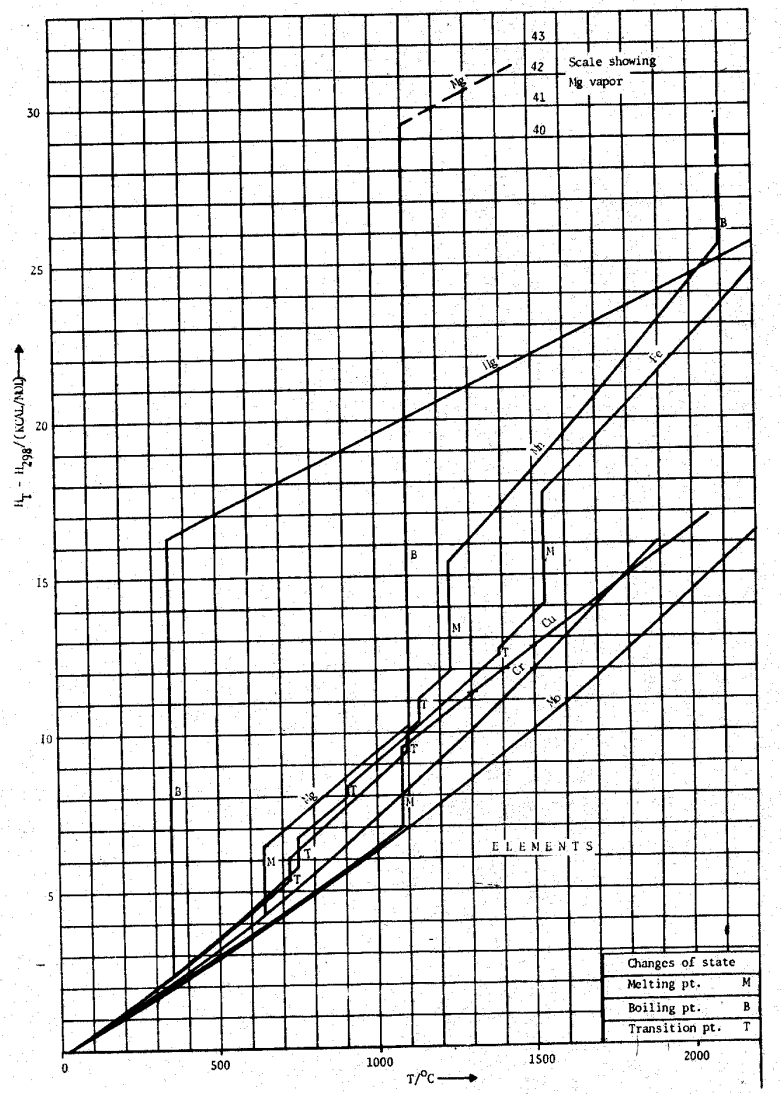
✓Calor trocado com o meio externo quando a transformação ocorre no ponto normal (1 atm) – calor latente.

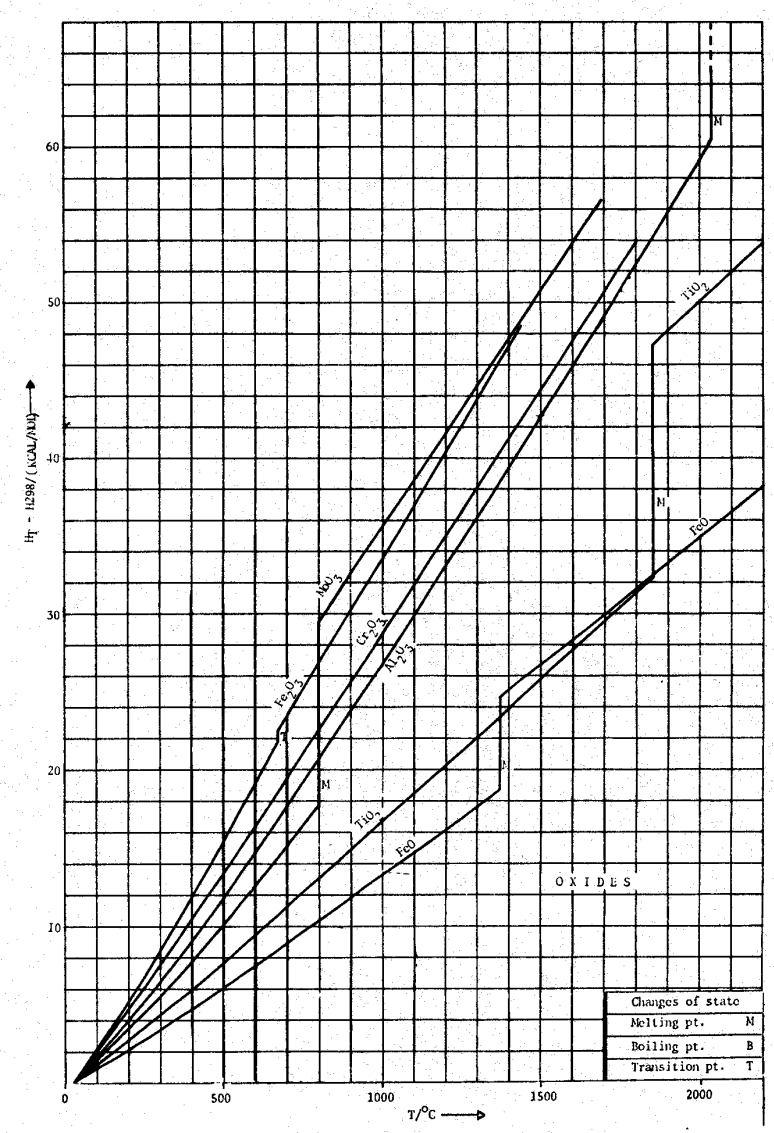
$$s \rightarrow l$$
$$l \rightarrow v$$
$$\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow l$$

•Calor de Reação:

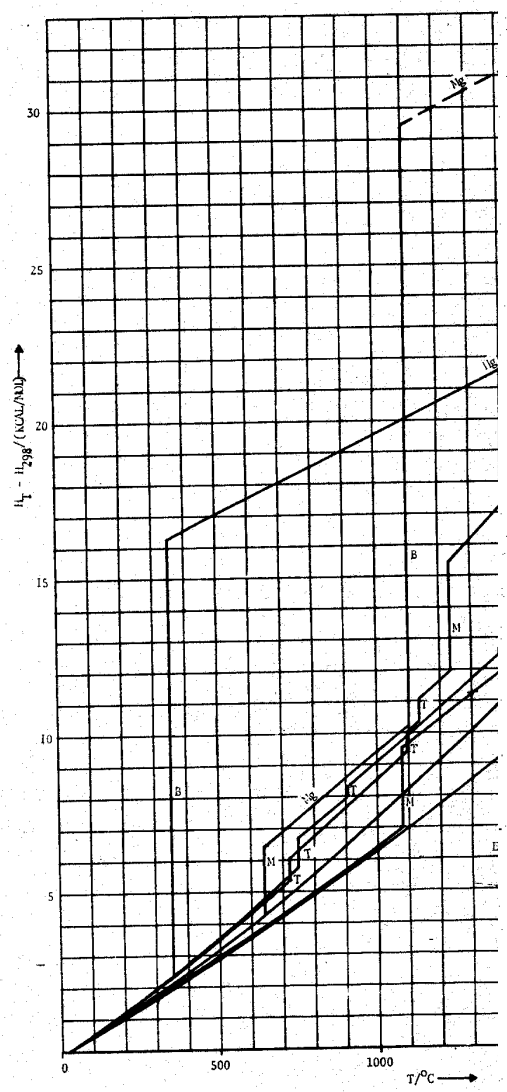
FeO	**+**	**CO**	**=**	**Fe**	**+**	**CO_2**
1000°C		1000°C		1000°C		1000°C
1 atm		1 atm		1 atm		1 atm

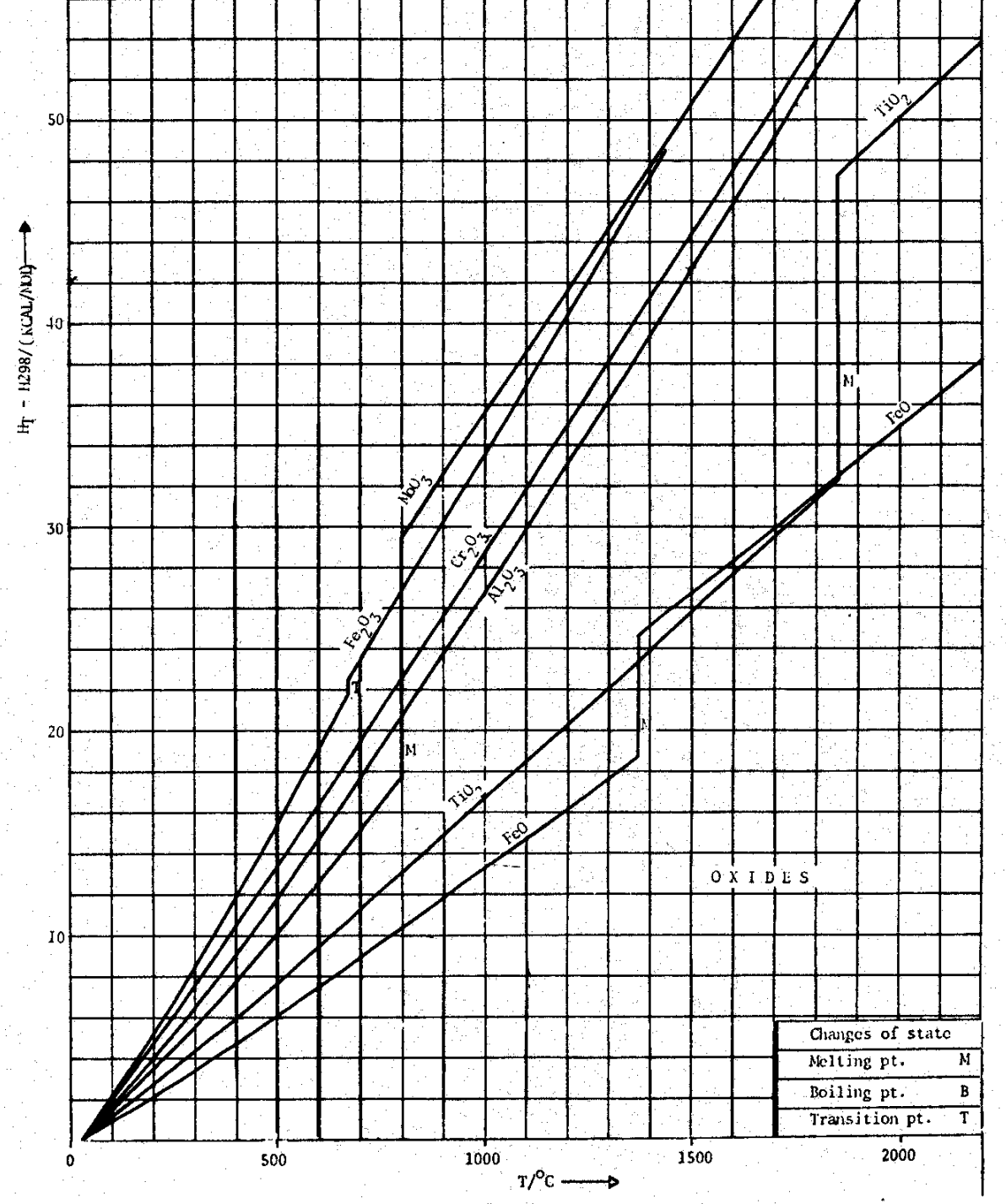
$$\Delta H_{1000°C} = (H_{Fe,1000°C} + H_{CO2,1000°C}) - (H_{FeO,1000°C} + H_{CO,\ 1000°C})$$





ROSENQVIST, T. Principles of Extractive Metallurgy. Tokyo, MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974. – Apêndice B.





ROSENQVIST, T. Principles of Extractiv
MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974. –

Equação de Kirchhoff

$$dH_A = c_{p,A}dT \Rightarrow c_{p,A} = \frac{dH_A}{dT}$$

$$dH_B = c_{p,B}dT \Rightarrow c_{p,B} = \frac{dH_B}{dT}$$

$$c_{p,B} - c_{p,A} = \frac{d(H_B - H_A)}{dT} \Rightarrow$$

$$\Delta c_p dT = d(\Delta H) \Rightarrow$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT = \int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) \Rightarrow$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT = \Delta H_2 - \Delta H_1 \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT}$$

A Equação de Kirchhoff também pode ser obtida aplicando-se a termodinâmica do *loop*.

Balanço Térmico

Procedimento para realização de Balanço Térmico:

1. identificar os materiais de entrada e saída (estado inicial e final);

2. identificar suas quantidades (isto é, realizar um balanço de massa);

3. identificar as temperaturas de cada material;

4. escolher uma temperatura de referência (T_o), onde os dados termodinâmicos existam tabelados na literatura (298K e as temperaturas de transformação no ponto normal);

5. a partir do estado inicial, calcular as variações de entalpia (calor) para colocar cada substância inicial na temperatura T_o;

6. calcular a variação de entalpia para a reação a T_o;

7. calcular as variações de entalpia para colocar cada substância na temperatura final;

8. o calor trocado com o meio externo (Q_P) é igual a variação de entalpia na mudança de estado ($Q_P = \Delta H$) e esta é a soma de todas as variações de entalpia obtidas (como entalpia é função termodinâmica sua variação não depende do caminho de integração, o caminho escolhido neste caso são as etapas 5, 6 e 7).

Exercícios

1. O que é uma função termodinâmica ? Dar exemplos.

2. Descrever a relação entre energia interna (U) e trabalho (W) para processos adiabáticos e não adiabáticos e a conseqüente definição de calor (Q).

3. Qual a definição de entalpia (H) ? Qual sua relação com processos isobáricos ?

4. Deduzir as relações entre c_v e U (capacidade calorífica a volume constante e energia interna) e c_p e H (capacidade calorífica a pressão constante e entalpia).

5. *[Adamson - cap. 5; exerc.: 12]* **Um mol** de um gás monoatômico **ideal** inicialmente a P = 2 atm e T = 273 K, é levado a uma pressão P = 4 atm através de um caminho reversível definido por **P/V = k**, onde k é uma constante. Calcular os valores de V_1, V_2, T_2, ΔU, ΔH, W e Q.

DADOS:

R=0,082 L.atm/K.mol;

c_v=3/2 R ;

c_p=5/2 R;

1 atm.L=24,2 cal.

[Respostas:

ΔU = 100,74 atm.L = 2439 cal; ΔH = 167,90 atm.L ; W = - 33,61 atm. L; Q = +134,35 atm.L*]*

6. Como varia a função capacidade calorífica com a temperatura?

7. Desenvolva a expressão da entalpia (de uma substância) que mostra a sua variação com a temperatura. Considere também os calores de transformação.

8. Calcular a variação de entalpia para o ferro puro quando este é aquecido de 298 K até 1873 K. São dados:

Fe_{α}: $c_p = 4{,}18 + 5{,}92 \times 10^{-3}.T$ (cal/K.mol);

$T_{\alpha\rightarrow\alpha'}$ = 760ºC (1033K); $\Delta H_{\alpha\rightarrow\alpha'}$ = 660 cal/mol (transformação magnética)

$Fe_{\alpha'}$: $c_p = 9{,}0$ cal/K.mol;

$T_{\alpha'\rightarrow\gamma}$ = 910ºC (1183K); $\Delta H_{\alpha'\rightarrow\gamma}$ = 220 cal/mol

Fe_{γ}: $c_p = 1{,}84 + 4{,}66 \times 10^{-3}.T$ (cal/K.mol);

$T_{\gamma\rightarrow\delta}$ = 1400ºC (1673K); $\Delta H_{\gamma\rightarrow\delta}$ = 280 cal/mol

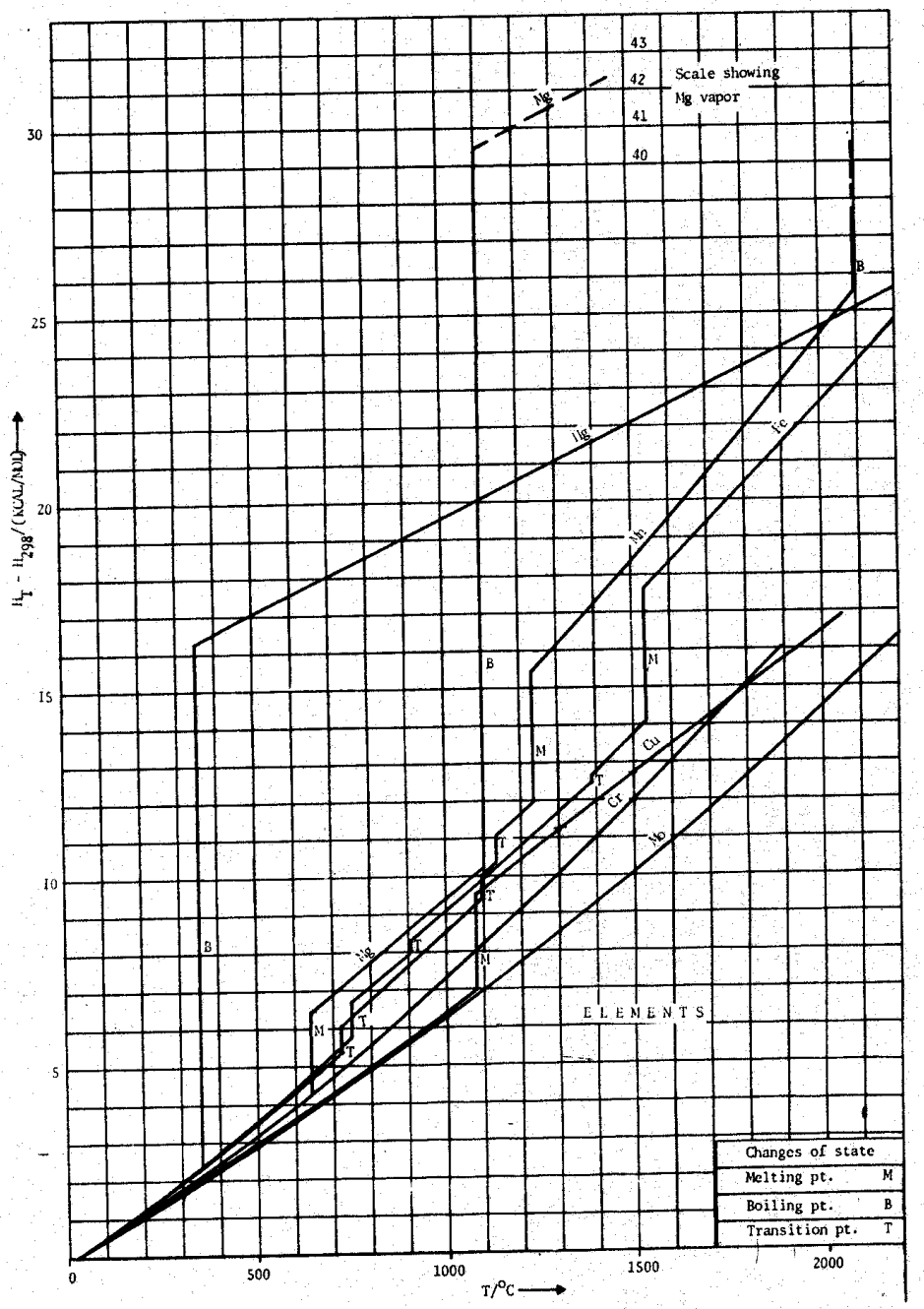
Fe_{δ}: $c_p = 10{,}5$ cal/K.mol;

$T_{\delta\rightarrow l}$ = 1535ºC (1808K); $\Delta H_{\delta\rightarrow l}$ = 3750 cal/mol

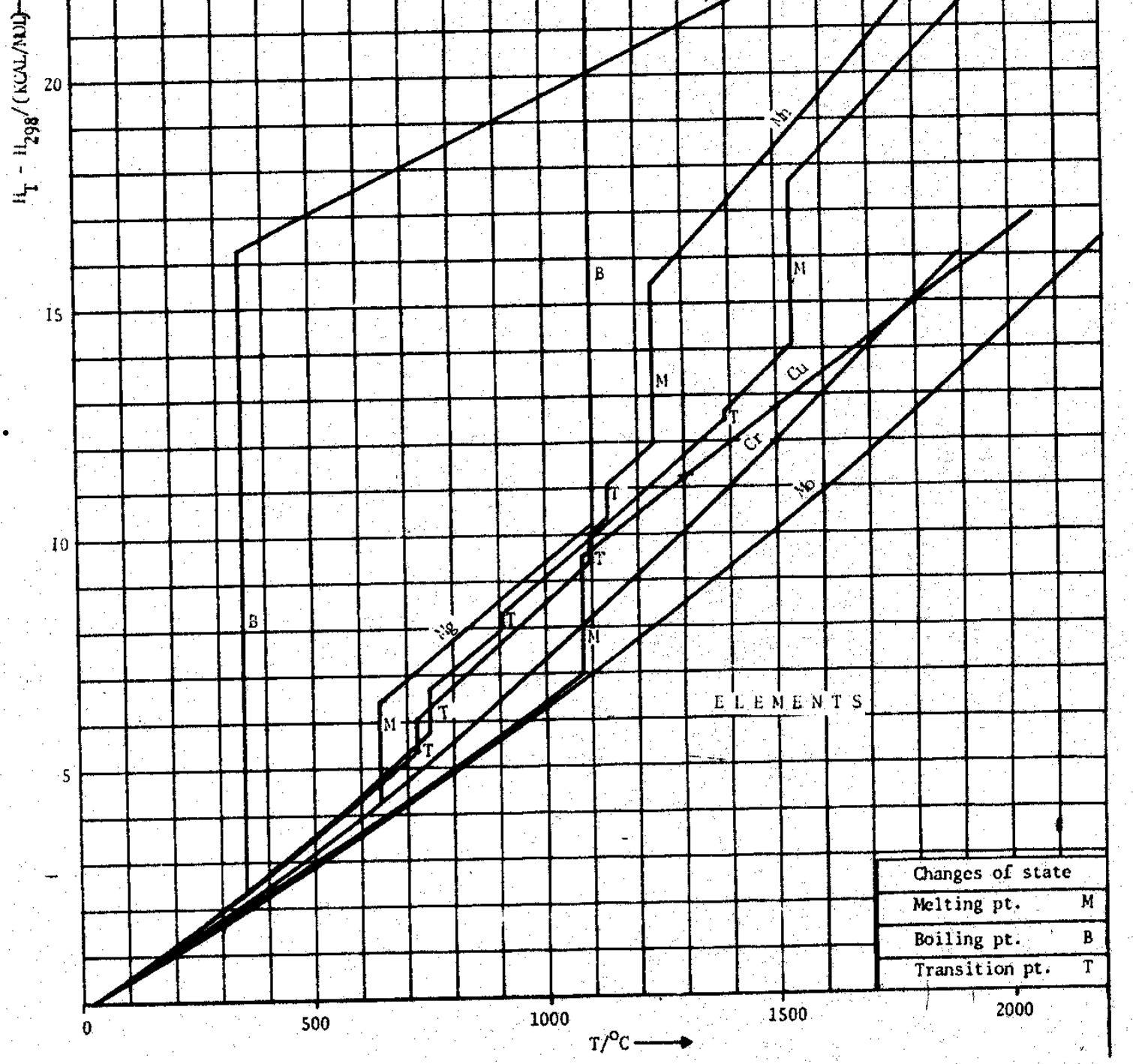
Fe_{l}: $c_p = 10{,}0$ cal/K.mol

[Resposta: H_{1873} = 18458 cal/mol]

9. Resolver o mesmo problema anterior utilizando os gráficos do apêndice B do Rosenqvist.



Exercício 9.


$H_T - H_{298}$/(KCAL/MOL)
20
15
10
5
0
500
1000
1500
2000
T/°C
Mn
Cu
Cr
Mo
Mg
B
M
T
ELEMENTS
Changes of state
Melting pt. M
Boiling pt. B
Transition pt. T

10. Calcular a quantidade de calor trocada com o meio externo quando 1 átomo-grama de Feγ, superresfriado a 850ºC (1123K) e a 1 atm de pressão passa para a forma α'. *[Resposta: -327 cal/mol]*

11. *[Problema 2.6 do Bodsworth and Appleton, p.31-34]*
Calcule o calor da reação de oxidação do Feγ por oxigênio gasoso puro, formando FeO a 1350°C (1623 K). Consulte os dados necessários na literatura. Seu resultado deu próximo de ΔH_{1623} = -62598 cal? Comente a diferença, se houver.

12. Dadas as reações químicas e seus calores de reação:

$Cu_2S + O_2 = 2Cu + SO_2$: $\Delta H_{298} = -51{,}35$ kcal/mol

$S + O_2 = SO_2$: $\Delta H^o_{298} = -70{,}95$ kcal/mol

$2Cu + 1/2\ O_2 = Cu_2O$: $\Delta H^o_{298} = -40{,}00$ kcal/mol

(a) calcular ΔH_{298} para a reação: $Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$;

(b) calcular o mesmo ΔH_{298} utilizando os dados de calor de formação encontrados no apêndice A - Rosenqvist.

13. Um mol de CO, a 298 K é queimado com ½ mol de O_2, a 330°C, proveniente de ar. Os fumos (CO_2 e N_2) saem a 1500°C. Quanto é o calor transferido para o local da combustão (forno)?

14. *[Semelhante ao problema 2.8 do Bodsworth and Appleton, p.37]* Óxido de cromo e pó de alumínio são misturados em quantidades estequiométricas para a reação: $Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$. A ignição da mistura é feita a 25ºC e a reação completa-se inteiramente. Sabendo-se que os produtos atingem 1500ºC, calcular qual a porcentagem de calor que está sendo transferida para o meio externo. Despreza-se o calor da ignição. (Utilizar os apêndices A e B do Rosenqvist, para os dados que se fizerem necessários.) *[Resposta: 48%]*

15. Sulfeto de zinco é ustulado com ar de acordo com a seguinte reação: $ZnS + 3/2\ O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$ utilizando-se no processo um excesso de 50% de ar. O sulfeto de zinco e o ar (80% N_2 e 20% O_2) são introduzidos a 25ºC e os produtos de reação atingem 900ºC. Verifique se o processo é energeticamente auto suficiente. Qual é o excesso de ar a ser injetado para que o sistema não apresente excesso ou falta de calor. *[Resposta: -20,2 kcal; excesso de 90%]*

16. *[Bodsworth and Appleton, problema 2.5, p.30]* Um banho de cobre fundido é superresfriado até 5ºC abaixo do seu ponto de fusão. Nesta temperatura ocorre nucleação de cobre sólido e a solidificação se verifica em condições adiabáticas. Qual é a porcentagem do banho que se solidifica?

São dados:

$\Delta H_{fusão}$ = 3100 cal/atg;

$T_{s \rightarrow l}$ = 1083ºC **(1356 K)**;

$c_{p(s)} = 5{,}41 + 1{,}5 \times 10^{-3}.T$ (cal/atg.K);

$c_{p(l)}$ = 7,5 cal/atg.K.

Leitura recomendada:

1. GASKELL, D. R. Introduction to the Thermodynamics of Materials, Washington, DC, Taylor & Francis, Third edition, 1995 (Copyright 1981, 1973).

-Chapter One: p.1-5; 9-13. *(Introduction and Definition of Terms)*

-Chapter Two: *(The First Law of Thermodynamics)*

-p.15-28.

-2.10 Numerical Examples: p.29-34.

-Problems: p.34-36.

2. BODSWORTH, C.; APPLETON, A. S. Problems in Applied Thermodynamics. London, Longmans, 1965.

-Chapter 2: *Exercise 2.2, p.27 (Calor de formação de PbO_2.)*

Palavras-chave:

- Entalpia
- Capacidade Calorífica
- Calor e suas relações com Energia Interna e Entalpia
- Calor de Formação
- Calor de Transformação
- Calor de Reação
- Equação de Kirchhoff
- Rosenqvist: Calor de Formação e Variação de Entalpia em função da temperatura
- Balanço Térmico