

# PMT 5838

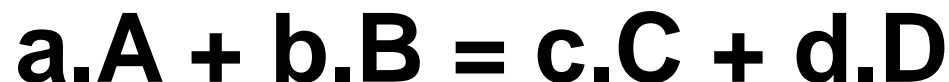
## Termodinâmica para Metalurgia e Materiais

Flávio Beneduce  
beneduce@usp.br



# Termodinâmica

## Termoquímica



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

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

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

- $H$  não é uma propriedade absoluta, só é possível determinar valores relativos.
- O zero de entalpia é escolhido, normalmente, como sendo a entalpia do elemento puro, em sua fase mais estável, à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  e pressão de 1 atm.

## **REFERÊNCIA: entalpia igual a zero**

- Substâncias elementares puras (elementos químicos e gases mono e diatômicos)
- 1 atm
- 298 K ( $25^{\circ}\text{C}$ )
- Estado físico mais estável

**SER (Standard Element Reference)**

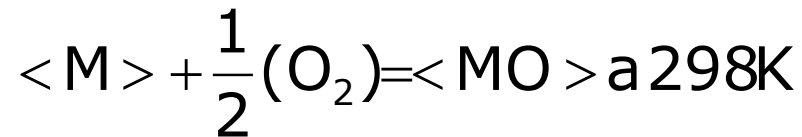
## Termodinâmica

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

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

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

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



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

ou

$$\Delta H_{r,298} = H_{\langle MO \rangle,298K} = \Delta H_{298}^{\circ}$$

**Tabelado**

Varição de entalpia de formação

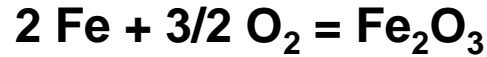
**Table 13—II. Thermodynamic Data\* on Some Elements and Compounds Encountered in Ferrous Metallurgical Processes.**

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 °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	$-\Delta H_{298}^\circ$	$S_{298}^\circ$	$C_p = a + bT - cT^{-2}$			Temp. Range °C	t.p. °C	m.p. °C	b.p. °C	$\Delta H_t$	$\Delta H_f$	Remarks
			$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$							
Al	0	6.77	4.94 7.00	2.96 —	—	25–659 659–2400	—	659	2467	—	2,570	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	399,600	12.2	27.49	2.82	8.38	25–1500	(1000)	2030	dec.	(20,600)	(26,000)	(1) Andalusite } Heats of (2) Kyanite } formation (3) Sillimanite } from ox- } ides, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } + SiO <sub>2</sub> .
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	172,900							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						
(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 7.50	1.66 —	1.76 —	25–2027 2027–2700	—	2027	3927	—	5,300	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> °	305,300	12.87	8.73 30.50	25.40 —	1.31 —	25–450 450–1700	—	450	(2300)	—	5,500	Crystalline.
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> °	301,000	18.58	2.28 30.50	42.10 —	— —	25–450 450–1700		450	(2300)	—	—	Amorphous (glass).
BN	60,700	3.67	1.82	3.62	—	25–900						
"B <sub>4</sub> C"	12,200	6.47	22.99	5.40	10.72	25–1450						
Ba	0	15.50	5.36 2.60 7.50	3.16 6.86 —	— — —	25–370 370–710 710–1600	370	710	1637	150	1,830	
"BaO"	133,500	16.80	11.79	1.88	0.88	25–1700	—	1925	(2750)	—	13,800	
BaS	106,000	22.0						2200				
Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	87,000	36.4						dec.				
BaSiO <sub>3</sub>	38,000°	26.8						1605				from its oxides.
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	64,500°	43.5						1760				from its oxides.
BaTiO <sub>3</sub>			29.03	2.04	4.58	25–1700	5; 120	1705		16; 47		
Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>		47.0	43.00	1.60	6.96	25–1700						
Be	0	2.28	4.58 7.50	2.12 —	1.14 —	25–1283 1283–2400	—	1283	2477	—	2,800	
BeO	143,100	3.37	8.45	4.00	3.17	25–900	—	2530	4120	—	17,000	
BeS	55,900	8.4										
Be <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	134,700		7.32	30.80	—	25–500						
Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	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.

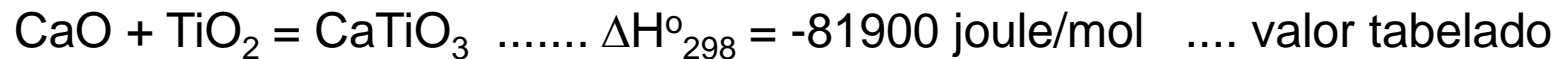
## Exemplos:



$$\Delta H^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3, 298\text{K}} = -196800 \text{ cal/mol} \quad \dots \text{ valor tabelado}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}, 298\text{K}, 1 \text{ atm}} = H^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3, 298\text{K}, 1\text{atm}} - 2H^\circ_{\text{Fe}, 298\text{K}, 1\text{atm}} - 3/2 H^\circ_{\text{O}_2, 298\text{K}, 1\text{atm}} = -196800 \text{ cal/mol}$$

~~0 cal~~
~~0 cal~~



$$\Delta H^\circ_{\text{reação}, 298\text{K}, 1\text{atm}} = H^\circ_{\text{CaTiO}_3, \text{sólido}, 298\text{K}, 1\text{atm}} - H^\circ_{\text{CaO}, \text{sólido}, 298\text{K}, 1\text{atm}} - H^\circ_{\text{TiO}_2, \text{sólido}, 298\text{K}, 1\text{atm}}$$

ou

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}, 298\text{K}, 1\text{atm}} = \Delta H^\circ_{\text{CaTiO}_3, \text{sólido}, 298\text{K}, 1\text{atm}} - \Delta H^\circ_{\text{CaO}, \text{sólido}, 298\text{K}, 1\text{atm}} - \Delta H^\circ_{\text{TiO}_2, \text{sólido}, 298\text{K}, 1\text{atm}}$$

~~-1660200 joules~~
~~-635090 joules~~
~~-943210 joules~~

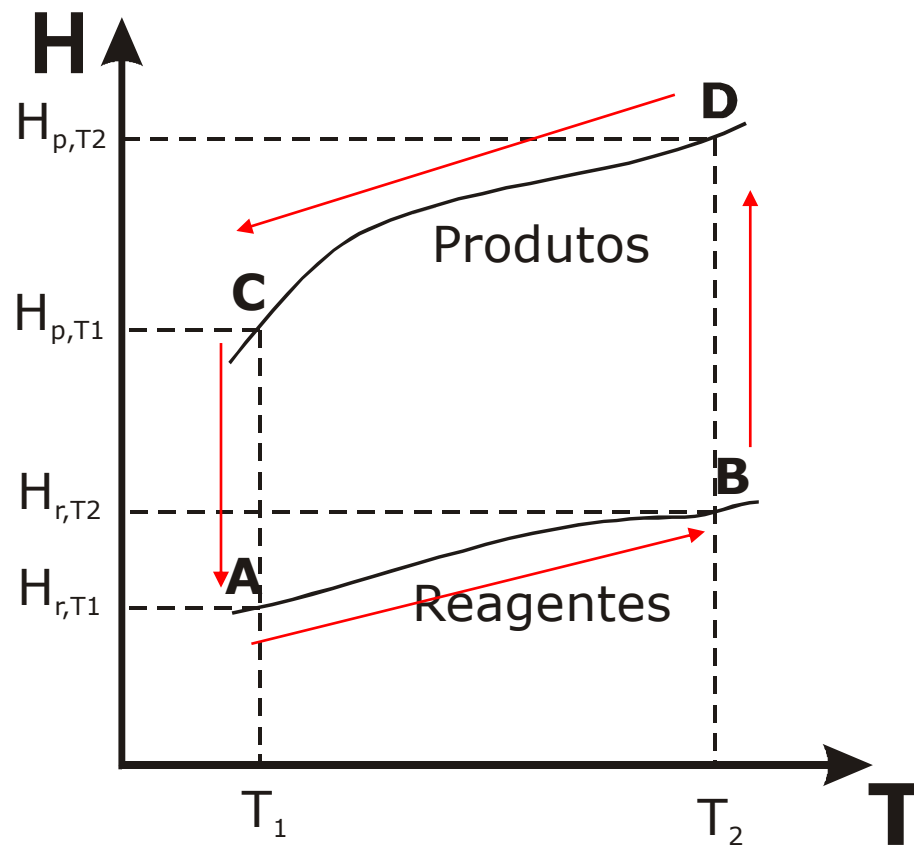
$$\Delta H_{A \rightarrow B} = \int_{T_1}^{T_2} \sum c_{P, \text{reagentes}} \cdot dT$$

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

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

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

**Ciclo Fechado**



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

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

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

## Regra de Kirchoff

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



## REGRA PRÁTICA

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

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



## Termodinâmica – Balanço térmico

Quando uma reação química ou um processo qualquer ocorre em condições adiabáticas, considera-se que toda energia (gerada ou absorvida) é transferida para os produtos. A temperatura atingida por eles é chamada de:

### TEMPERATURA TEÓRICA OU ADIABÁTICA DE REAÇÃO

- Quando os produtos são gasosos: **TEMPERATURA TEÓRICA DE CHAMA**

## Termodinâmica – Balanço térmico

### Temperatura teórica de chama (K)

Fuel	Oxigénio como oxidante	Ar como oxidante
Hidrogénio, $H_2$	3079	2384
Metano, $CH_4$	3054	2227
Propano, $C_3H_8$	3095	2268
Octano, $C_8H_{18}$	3108	2277

## Termodinâmica – Balanço térmico

- Calcular a temperatura teórica de chama da queima do CO a 25°C com O<sub>2</sub> puro a 25°C. Compare com a TTC da queima com ar a 25°C [23]



$$\Delta H_{\text{reação},298\text{K}} = -2,83 \times 10^5 \text{J} = -6,77 \times 10^4 \text{cal}$$

$$\Delta H_{\text{aquecimento},\text{CO}_2,298\text{-TTC}} = 2,83 \times 10^5 \text{J} =$$

$$= 10,55 \times (\text{TTC} - 298) + 0,00216 \times 0,5 \times (\text{TTC}^2 - 298^2) + 204000 \times (1/\text{TTC} - 1/298)$$

$$\text{TTC} = 4640 \text{K}$$



$$\Delta H_{\text{reação},298\text{K}} = -2,83 \times 10^5 \text{J} = -6,77 \times 10^4 \text{cal}$$

$$\Delta H_{\text{aquecimento},\text{CO}_2+\text{N}_2,298\text{-TTC}} = 2,83 \times 10^5 \text{J}$$

$$\text{TTC} = 2600 \text{K} \text{ (PARA CASA)}$$

## Termodinâmica – Balanço térmico

- Um gás de alto forno a  $600^{\circ}\text{C}$  é reaproveitado num forno de reaquecimento de placas pela sua queima estequiométrica com ar a  $25^{\circ}\text{C}$ . Os fumos saem a  $1050^{\circ}\text{C}$ . A composição volumétrica do gás de alto forno é: 20%  $\text{CO}$ , 10%  $\text{CO}_2$  e 70%  $\text{N}_2$ . Supondo que a composição do ar seja 20%  $\text{O}_2$  e 80%  $\text{N}_2$ . Fazer o balanço térmico.  
[32]
- Deseja-se aquecer 100 kg de Fe de  $1000$  a  $1200^{\circ}\text{C}$  através da queima de uma mistura gasosa contendo 10%  $\text{CO}$ , 10%  $\text{H}_2$ , 50%  $\text{CO}_2$  e 30%  $\text{N}_2$  a  $500^{\circ}\text{C}$ . O ar disponível está a  $300^{\circ}\text{C}$  e os fumos saem do forno a  $900^{\circ}\text{C}$ . Calcular o volume necessário de gás em  $\text{Nm}^3/100$  kg de Fe. [21]

### Para casa

- Um gás de alto forno a  $600^{\circ}\text{C}$  é reaproveitado num forno de reaquecimento de placas pela sua queima estequiométrica com ar a  $25^{\circ}\text{C}$ . A composição volumétrica do gás de alto forno é: 20%  $\text{CO}$ , 10%  $\text{CO}_2$  e 70%  $\text{N}_2$ . Supondo que a composição do ar seja 20%  $\text{O}_2$  e 80%  $\text{N}_2$ . Calcular a temperatura teórica de chama. [31]