

Capítulo 2 Fundamentos de Termodinâmica para o Refino

Capítulo 2 Fundamentos de Termodinâmica para o Refino	1
1. Introdução	3
2. A Estrutura da Termodinâmica	4
2.1. O Enfoque da Termodinâmica e o de outras Ciências	5
3. Conceitos Básicos	5
4. Variáveis Termodinâmicas	7
4.1. Quantidade de matéria, “tamanho” e Concentração do Sistema	7
$PV=nRT$	8
4.2. Medidas de Concentração	9
5. As Leis da Termodinâmica	10
5.1. Primeira Lei da Termodinâmica	10
5.2. Segunda Lei da Termodinâmica	10
5.3. Terceira Lei da Termodinâmica	10
6. Primeira Lei da Termodinâmica	10
6.1. O “Zero” das Funções de Energia	15
6.2. Balanço Térmico de Fornos de Aciaria	21
6.2.1. Balanço de Massa e Balanço Térmico simplificados de um conversor (Primeiro Exemplo)	22
6.2.1.1. Entradas do Conversor	22
6.2.1.2. Saídas do Conversor (todas a mesma temperatura)	23
6.2.1.3. Outras entradas e saídas:	23
6.2.1.4. O Balanço de Massa	23
6.2.1.5. O Balanço Térmico (Balanço de Entalpia)	25
6.3. Entalpia de Reação	28
6.4. Variação das Propriedades no Processo de Mistura	29
6.4.1. O Processo de Mistura	30
6.4.2. A Variação das Propriedades	31
7. Efeitos Térmicos de Adições	34
7.1. Elementos Puros - Exemplo	34
7.1.1. Solução “simples” (semelhante ao balanço do conversor)	34
7.1.1.1. Balanço de Massa	34
7.1.1.2. O Balanço Térmico (Balanço de Entalpia)	34
7.1.2. Solução mais “complexa” (ou explicação mais longa da mesma solução do item 7.1.1)	36
7.1.3. Solução empregando os dados do banco de dados TCFE6	39
7.2. O efeito do solvente	43
7.3. Outras Adições	44
7.3.1. Solução Simples	44
7.3.1.1. Balanço de Massa	44
7.3.1.2. O Balanço Térmico (Balanço de Entalpia)	44
7.3.2. Solução “mais complexa”	46
7.3.3. Solução empregando o banco de dados TCFE6	46
7.4. Ferro-Ligas	48
8. A Segunda Lei da Termodinâmica	49
8.1. Um exemplo de Aplicação da Segunda Lei da Termodinâmica: O conceito de transformação reversível	49
8.1.1. As transformações no reservatório	52

8.1.2.	As transformações no Sistema.....	52
9.	Cálculos de Entropia e a Terceira Lei da Termodinâmica	54
9.1.	Varição de Entropia na Fusão.....	54
9.2.	Varição de Entropia na Vaporização	54
9.3.	Varição da Entropia com a Temperatura.....	55
9.4.	A Primeira e a Segunda Leis Combinadas.....	55
9.5.	Relações entre as funções termodinâmicas, G, H, S e Cp	57
9.6.	Condições de Equilíbrio.....	57
9.7.	Condições de equilíbrio para sistema Unário.....	58
9.8.	Condições de equilíbrio para sistema Multicomponente	59
9.8.1.	Um exemplo da aplicação das condições de equilíbrio em um sistema multi- componente	61
9.8.2.	Atividade	63

1. Introdução

Quando observamos um sistema na natureza, com frequência nos perguntamos se este sistema, se não sofrer influências externas, permanecerá no mesmo estado ou sofrerá alterações com o passar do tempo. Em muitos casos, nossa experiência prática do dia a dia é suficiente para prever se mudanças ocorrerão, ou não. Assim, por exemplo, se duas partes do sistema têm temperaturas diferentes, esperamos que, com o passar do tempo o calor seja transportado do parte quente para a parte fria, até que a temperatura do sistema se equalize (Figura 1).

Da mesma forma, em um sistema mecânico sujeito a um campo potencial como o campo gravitacional (Figura 1) esperamos que o estado mais estável, para o qual o sistema tenderá, será aquele de menor energia potencial.

Outro exemplo em que nosso senso comum (baseado na experiência prática) é suficiente é quando existem porções do sistema com diferentes pressões. Neste caso, esperamos que a pressão se equalize, por exemplo através do fluxo de massa da região de pressão mais alta para a mais baixa.

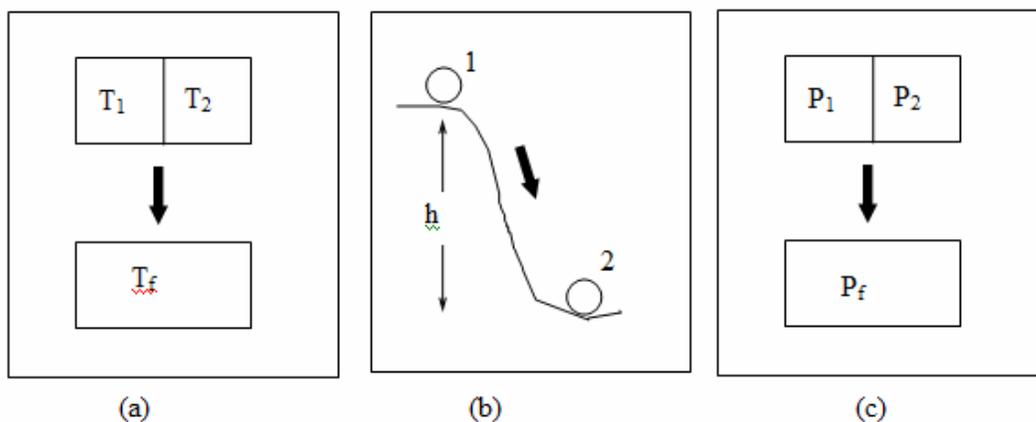


Figura 1 Situações em que a “intuição” é suficiente para prever o estado de equilíbrio do sistema.

A medida que os sistemas se tornam menos simples o emprego do senso comum ou da intuição começa a ter sucesso limitado. Assim, enquanto sabemos que café e leite se misturam em qualquer proporção (e que o processo inverso não ocorre naturalmente), óleo e água nem sempre se misturam. Por fim, quando adicionamos alumínio ao ferro líquido contendo oxigênio dissolvido, nossa intuição pouco nos ajuda na previsão do que ocorrerá no sistema (ou do que não ocorrerá).

É claro que um comentário aplicável a todos estes exemplos é que se, por um lado somos capazes de dizer, com certeza, que determinado estado será mais estável do que outro (no sentido de que transformação pode ocorrer numa direção mas não na direção inversa) não podemos garantir que a transformação efetivamente ocorrerá. Assim, mesmo que a posição 2

seja mais estável que a posição 1 na figura 1b, é possível que o corpo permaneça em 1 por um tempo indefinido se não for perturbado. Entretanto, temos certeza que não há perturbação que torne a passagem de 2 para 1 “esperada”.

Um dos motivos pelo qual a previsão do que ocorre (ou não pode ocorrer) nos casos da Figura 1, é que, nos três casos, temos diferenças de potencial bem caracterizadas (T, h e P, respectivamente) que indicam o sentido da transformação viável. Nas demais transformações mencionadas, não é tão claro que critério podemos aplicar para prever o que ocorrerá.

A termodinâmica é uma ciência cujo objetivo é prever o sentido das transformações viáveis e quantificar as variações que ocorrem nestas transformações.

Em sistemas que envolvem apenas energia sob a forma de calor ou trabalho mecânico, os potenciais pressão e temperatura são adequados para prever transformações.

Quando outras transformações são possíveis, principalmente aquelas que envolvem reações químicas e outros processos que tem efeito sobre a composição química do sistema, outra função potencial tem que ser definida. Esta função, como será visto, é o potencial químico.

2. A Estrutura da Termodinâmica

A termodinâmica é capaz de realizar previsões sobre o comportamento de sistemas utilizando medidas experimentais macroscópicas. Para tal, é estruturada em:

Leis Definições Relações entre variáveis Critérios de equilíbrio.
--

Da mesma forma que nas demais ciências, as leis são baseadas em observações experimentais, e não existem exceções à sua aplicação. Isto é, se aplicam a qualquer sistema, em qualquer processo, a qualquer momento.

Para simplificar o tratamento dos problemas termodinâmicos, uma série de grandezas e funções são definidas. É importante observar que, em todos os casos, existem um objetivo simplificador na introdução de uma nova definição!

As diversas grandezas e funções da termodinâmica estão intimamente relacionadas. Existe um conjunto de relações entre estas grandezas, que tem, freqüentemente, importância prática. Todas as relações podem ser deduzidas matematicamente com base nas leis e nas definições.

Por fim, grande parte do estudo da termodinâmica se destina a permitir a definição das condições que reinam em um sistema quando ele está em equilíbrio. Assim, conhecido o estado de um determinado sistema, será possível dizer, com base na termodinâmica:

a) se este sistema está em equilíbrio (isto é, não sofrerá alteração ao longo do tempo se não for submetido a ações externas) ou não;

- b) no caso do não-equilíbrio, definir em que direção o sistema deveria se modificar para atingir o equilíbrio;
- c) a variação das características do sistema quando passa de um estado de equilíbrio para outro.

2.1. O Enfoque da Termodinâmica e o de outras Ciências

Enquanto outras ciências (como a metalurgia física, por exemplo) buscam a compreensão do *porquê* do comportamento observado em sistemas, a termodinâmica não se ocupa da compreensão do mecanismo segundo o qual os fenômenos por ela estudados ocorrem.

Assim, o estudo da termodinâmica de uma reação química não conduz a compreensão de como os elementos se ligam para formar um composto, ou das propriedades deste composto. Ao adotar, deliberadamente, um enfoque macroscópico para suas variáveis, e abrir mão da compreensão dos mecanismos operantes, a estrutura montada pela termodinâmica se torna *extremamente poderosa* do ponto de vista prático por associar variáveis mensuráveis univocamente com o comportamento dos sistemas. Desta forma, mesmo desconhecendo o mecanismo responsável por determinado processo, é possível prever - com base em medidas macroscópicas bem definidas - sob quais condições este processo pode ou não ocorrer.

Resumo

A termodinâmica é capaz de realizar previsões sobre o comportamento de sistemas utilizando medidas experimentais macroscópicas. Para tal, a termodinâmica é estruturada em Leis, Definições e Relações entre variáveis para que características experimentais medidas possam ser correlacionadas com condições experimentais não conhecidas, onde se deseja fazer as previsões.

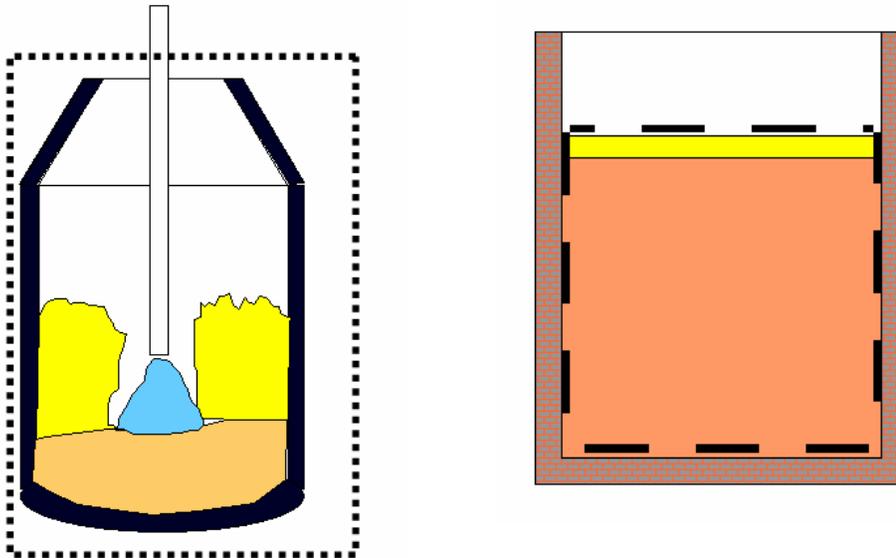
Ao mesmo tempo em que esta capacidade da termodinâmica é sua principal força, pode parecer, para alguns, uma limitação. Ao utilizar grandezas macroscópicas a termodinâmica abre mão, deliberadamente, do conhecimento fenomenológico e/ou microscópico do que ocorre no sistema.

A termodinâmica é uma ciência que nos diz, com certeza, o que não acontece e o que pode acontecer. Infelizmente, vários fatores de caráter prático (como a cinética das reações, por exemplo) fazem com que transformações que podem acontecer, não aconteçam, por exemplo, em períodos de tempo realistas. Entretanto, uma transformação que a termodinâmica prevê não ocorrerá, certamente, não acontece.

3. Conceitos Básicos

No estudo da termodinâmica alguns conceitos básicos devem ser introduzidos, para uniformizar a linguagem:

Sistema: É a porção do universo que estudamos. A única exigência fundamental para a definição de um sistema é que seja possível, sem nenhuma dúvida, definir se um ponto está dentro ou fora do sistema. (Isto implica que o sistema seja limitado por uma superfície fechada imaginária.)



Sistema inclui refratários e atmosfera

Sistema metal-escória na panela

Figura 2 A definição clara dos limites do sistema a ser estudado é fundamental na termodinâmica. Mesmo que haja troca de massa (sistema aberto) é necessário saber, exatamente, onde termina o sistema.

Propriedades: Valores numéricos que indicam as condições de um sistema. *Ex: Temperatura, Pressão, Volume, composição, Entalpia, são propriedades de um sistema.*

Estado de um sistema: É caracterizado pelo conhecimento das condições do sistema. Uma caracterização microscópica pode ser imaginada (conhecimento da posição, velocidade, etc. de todas as partículas de um sistema) ou pode se caracterizar o estado do sistema por suas propriedades macroscópicas, tais como pressão, temperatura, volume, etc.

Processo: É a variação das condições de um sistema.

Durante um processo, calor ou outra forma de energia, assim como massa, pode entrar ou sair do sistema. O resultado final será uma alteração nas propriedades do sistema.

Variáveis: Existem variáveis que só dependem do estado do sistema, e não de como este estado foi atingido. Estas são chamadas variáveis de estado ou propriedades. As demais, variáveis, cuja variação depende não apenas do estado inicial e final do sistema mas também de como o processo é executado, são chamadas variáveis de processo.

4. Variáveis Termodinâmicas

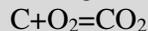
4.1. Quantidade de matéria, “tamanho” e Concentração do Sistema

As principais variáveis associadas a quantidade de matéria em um sistema são massa (kg, g, t etc.), número de moles (mol) e número de átomos grama (at-g).

Um **mol** é constituído por 6.02×10^{23} moléculas ou fórmulas unitárias de um composto.
Um **átomo grama** (at-g) é constituído por 6.02×10^{23} átomos de uma substância.

Exemplo:

Na queima do carbono formando CO₂ segundo a reação:



Observa-se que para cada átomo de C é consumida uma molécula de O₂, formando uma molécula de CO₂.

Normalmente na tabela periódica dos elementos (também na internet)

<http://www.shef.ac.uk/chemistry/web-elements/main/index-nofr.html> ou

<http://www.iqm.unicamp.br/web-elements-I/web-elements-home.html>

encontra-se os pesos atômicos (peso de um átomo grama do elemento) que permite realizar cálculos estequiométricos como este:

	C	O	O ₂	CO ₂
Peso Atômico	12	16		
Peso Molecular			2x16=32	12+2x16=44

Assim, vê-se que para queimar completamente 12 g de carbono puro, precisa-se de 32 g de oxigênio, que gerarão 44 g de CO₂. Frequentemente, desejamos saber não a massa de gás que participa em uma reação, mas sim o volume envolvido, por ser mais fácil de medir, por vezes.

Um mol de um gás ideal, ocupa, a temperatura de 0°C (273.15 K) e a pressão de uma atmosfera (1 atm=1,013x10⁵Pa¹) 22,4 litros (22,4x10⁻³m³). Uma das condições de equilíbrio mais conhecidas na termodinâmica é a chamada Lei dos Gases Perfeitos (ou Ideais):

$$PV=nRT$$

que expressa a relação entre pressão, volume, temperatura e quantidade de gás, em equilíbrio. Nas temperaturas e pressões usuais de aciaria, todos os gases se comportam como gases ideais e o uso desta equação a temperatura e pressão normais para gases reais não causa erros significativos.

Assim o volume de O₂ a temperatura ambiente e pressão atmosférica, necessário para queimar completamente 12 g de carbono puro será calculado como:

$$(1,013 \times 10^5 \text{ Pa}) \times V = (1 \text{ mol}) (8,314 \text{ J/mol K}) (273,15+25)$$

$$\text{Logo } V=0,0244 \text{ m}^3=24,4 \text{ litros}$$

O tamanho de um sistema pode ser medido em número de átomos-grama, massa (kg, p.ex.) ou pelo volume do sistema.

Algumas medidas de tamanho podem ser normalizadas dividindo-as pelo volume do sistema, obtendo-se medidas específicas, tais como densidade molar (at-g/m³), ou densidade (kg/m³).

¹ 1Pa= 1N/m²

A Lei dos Gases Perfeitos, por exemplo, pode ser alterada para:

$$P = \frac{n}{V}RT = n_v RT \quad \text{ou} \quad P \frac{V}{n} = RT = P v = RT$$

onde n_v é a densidade molar (mol/m³) e v é o volume específico (m³/mol) do sistema.

4.2. Medidas de Concentração

Praticamente em todos os problemas reais de siderurgia trabalha-se com misturas de diferentes substâncias, e não com substâncias puras. É necessário estabelecer medidas para quantificar a concentração (quantidade relativa) de cada substância em um sistema ou mistura.

A tabela abaixo apresenta as unidades mais comuns utilizadas para medir concentração. A escolha da medida a empregar depende da situação, como será discutido adiante. Sempre é possível converter entre as diferentes medidas de concentração.

Estas medidas podem ser aplicadas ao sistema como um todo ou a partes dele, como, por exemplo, a cada uma das fases presentes no sistema.

Medida	Símbolo	Fórmula	Significado
Porcentagem em massa	%i	$\%i = \frac{Pesodei}{\sum_{\substack{\text{Todosos} \\ \text{elementos } j}} Pesodej} \times 100$	Relação entre a massa de um elemento e a massa total, expressa em porcentagem (Soma de Todas=100%)
Fração em massa	w _i	$w_i = \frac{Pesodei}{\sum_{\substack{\text{Todosos} \\ \text{elementos } j}} Pesodej}$	Relação entre a massa de um elemento e a massa total. (Soma de todas=1)
Fração molar	X _i	$X_i = \frac{Numeroat - gdei}{\sum_{\substack{\text{Todosos} \\ \text{elementos } j}} Numeroat - gdej}$	Relação entre o número de at-g de um elemento e o número total. (Soma de todas=1)
	X _i	$X_i = \frac{Numeromoldei}{\sum_{\substack{\text{Todosos} \\ \text{elementos } j}} Numeromoldej}$	Relação entre o número de mol de um elemento e o número total. (Soma de todas=1)

Tabela 1 Definições das diferentes unidades de concentração química empregadas em termodinâmica do refino².

² Quando muitas conversões são necessárias, é fácil preparar uma planilha com este fim.

5. As Leis da Termodinâmica

Existem definições “gerais” e amplas das três leis da termodinâmicas. Para cada uma delas, entretanto, há definições “de trabalho” e conseqüências práticas importantes. Após a apresentação das definições gerais, cada uma das leis que tem impacto na compreensão dos processos de refino é discutida e suas conseqüências práticas são analisadas.

5.1. Primeira Lei da Termodinâmica

Existe uma propriedade do universo, chamada ENERGIA, que não pode mudar, independente dos processos que ocorram no universo.

5.2. Segunda Lei da Termodinâmica

Existe uma propriedade do universo, chamada ENTROPIA, que só varia em uma direção, independente dos processos que ocorram no universo.

5.3. Terceira Lei da Termodinâmica

Existe uma escala universal de temperatura, e esta escala tem um valor mínimo, definido como ZERO ABSOLUTO. A entropia de todas as substâncias é a mesma nesta temperatura.

6. Primeira Lei da Termodinâmica

“A energia se conserva”.

A primeira lei da termodinâmica é a lei que tem paralelo na mecânica clássica e, por isso, é de fácil aceitação. Entretanto é conveniente lembrar que o conceito de energia é de difícil definição, sendo normalmente aceita a definição de Lord Kelvin de que "energia é a capacidade de realizar trabalho".

Em geral a primeira lei é formulada através da definição de uma variável de estado **U**, **energia interna**. A existência de uma variável de estado (isto é, independente do processo) que representa a energia de um sistema é equivalente a definição de que a energia se conserva.

A formulação matemática usual da primeira lei é:

$$\Delta U = Q - W \text{ ou } dU = \delta q - \delta w \quad \text{Eq. 1}$$

onde Q é o calor que entra no sistema e W é o trabalho que o sistema faz.

Se o trabalho for realizado contra a pressão externa, pode-se mostrar que:

$$\delta w = F dx = P \times A dx = P dV$$

Eq. 2

É fácil observar que o trabalho realizado em um processo depende de como o processo é realizado, como se pode observar:

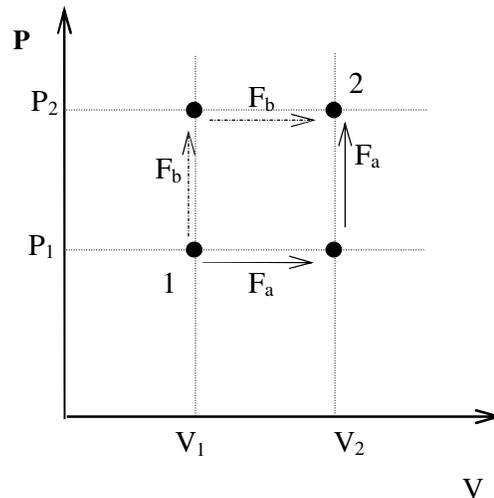


Figura 3 Um ciclo hipotético de um gás. Há várias trajetórias possíveis para sair do estado de equilíbrio 1 para o estado de equilíbrio 2. Embora as variáveis de estado nos dois estados sejam definidas somente pelo estado, as trocas de calor e o trabalho realizado (duas variáveis que NÃO são função de estado) dependem do caminho escolhido para levar o sistema de 1 a 2. Ver o texto para discussão.

Exercício: Calcule o trabalho realizado na transformação do ponto 1 ao ponto 2 da Figura acima, quando o processo é realizado de duas formas diferentes: F_a ou F_b . Como ΔU é o mesmo, calcule o calor absorvido em cada uma das transformações. *Sugestão: Imagine um pistão movido a gás pressurizado, cercado por resistências para aquecê-lo.*

Uma das maneiras clássicas de realizar medidas em termodinâmica é através de calorimetria, isto é, medidas de calor absorvido ou cedido em transformações a que a matéria é submetida. Entretanto, vemos que calor não é uma função de estado, isto é, depende de como o processo é realizado.

Como executar medidas que tenham significado?

A primeira maneira é observando que, quando o volume é constante, e o único trabalho possível é o trabalho mecânico:

$$\delta w = P_{ext} dV = 0 \Rightarrow dU = dq_v$$

Portanto, a medida do calor absorvido ou cedido em uma transformação a volume constante (isométrica) é uma função de estado. Pode-se definir então o **calor específico a volume constante** c_v (J/K)³ como o calor necessário para produzir uma alteração de temperatura no sistema:

$$c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad \text{Eq. 3}$$

Assim, uma medida calorimétrica permite conhecer a variação de uma variável de estado do sistema.

Entretanto, em metalurgia e ciência dos materiais, onde as fases mais comuns são sólidos e líquidos, é muito difícil manter o volume dos sistemas constantes. É muito mais fácil manter a pressão constante.

Observa-se que neste caso:

$$\delta w = P_{ext} dV \quad dU = dq_p - P_{ext} dV \quad dq_p = dU + P_{ext} dV$$

Isto é, o calor trocado é uma combinação de funções de estado. Conseqüentemente, também é uma função de estado.

É conveniente definir uma nova função de estado, a **entalpia (H)**:

$$H = U + PV \quad \text{Eq. 4}$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad P = cte. \Rightarrow dP = 0 \quad e \quad dH = dU + PdV$$

e assim o **calor específico a pressão constante**, c_p :

$$c_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad \text{Eq. 5}$$

Conhecendo-se esta variável para um material ou substância, é possível conhecer o calor necessário para alterar sua temperatura, a pressão constante, um cálculo de grande importância em sistemas metalúrgicos.

Exemplo:

Um chuveiro elétrico de 1kW transfere todo o calor gerado por sua resistência para a água. A água que entra no chuveiro está a 10 °C e a temperatura desejada

³ É comum normalizar esta propriedade por massa (por mol, por kg, etc.) para que seja uma propriedade termodinâmica intensiva de um sistema.

para o banho é de 38 °C. Qual a vazão máxima de água que podemos usar no chuveiro, se o c_p da água é $18,04 \text{ cal}/(\text{mol } ^\circ\text{C})^3$ ou $1 \text{ cal}/(\text{g } ^\circ\text{C})$.

Solução: Para aquecer um mol de água de 10 °C a 38 °C a pressão constante serão necessários:

$$Q = H_{311.15}^{H_2O} - H_{283.15}^{H_2O} = \int_{273.15+10}^{273.15+38} c_p dT \cong c_p (38-10) \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (\text{desde que } c_p \text{ seja constante ou aproximadamente constante na faixa de temperatura da integração})$$

Lembrando que $1\text{kW}=1000\text{J/s}$ é possível calcular a vazão máxima em mols/s e converter para g/s.

Assim como diferentes elementos ou substâncias têm diferentes calores específicos, as diferentes fases de um material também tem diferentes valores de calor específico.

No caso do ferro, por exemplo, o calor específico a pressão constante (c_p) das diferentes fases estáveis a pressão atmosférica é apresentado na figura abaixo, para temperaturas acima da temperatura ambiente:

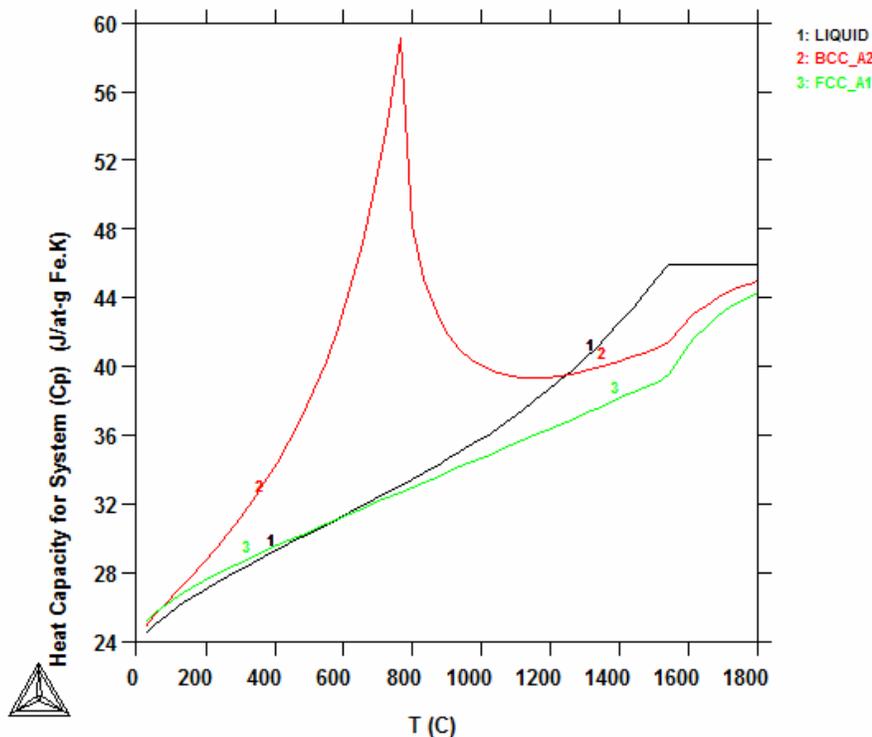


Figura 4 Calor específico a $P=1 \times 10^5 \text{ Pa}$, em J/at-g Fe.K para diferentes fases do ferro, em função da temperatura. Dados do banco de dados TCFE6 do programa Thermocalc®⁴. Observe que o C_p do ferro a temperatura ambiente é aproximadamente 26 J/at.g.K , que corresponde a $0,46 \text{ J/g.K}$. Compare com o C_p da água (uma das substâncias de maior C_p conhecido, aprox. $4,19 \text{ J/g.K}$.)

⁴ TCAB, www.thermocalc.com

Como há vários mecanismos (do ponto de vista físico-químico) pelo qual uma substância pode absorver energia (vibrações atômicas, eletrônicas, transformações magnéticas, etc.) o comportamento do C_p das substâncias em função da temperatura é bastante complexo e tema de várias teorias (como as teorias de Debye e de Einstein, por exemplo).

A baixas temperaturas, o comportamento do calor específico é mais complexo, como mostra a figura:

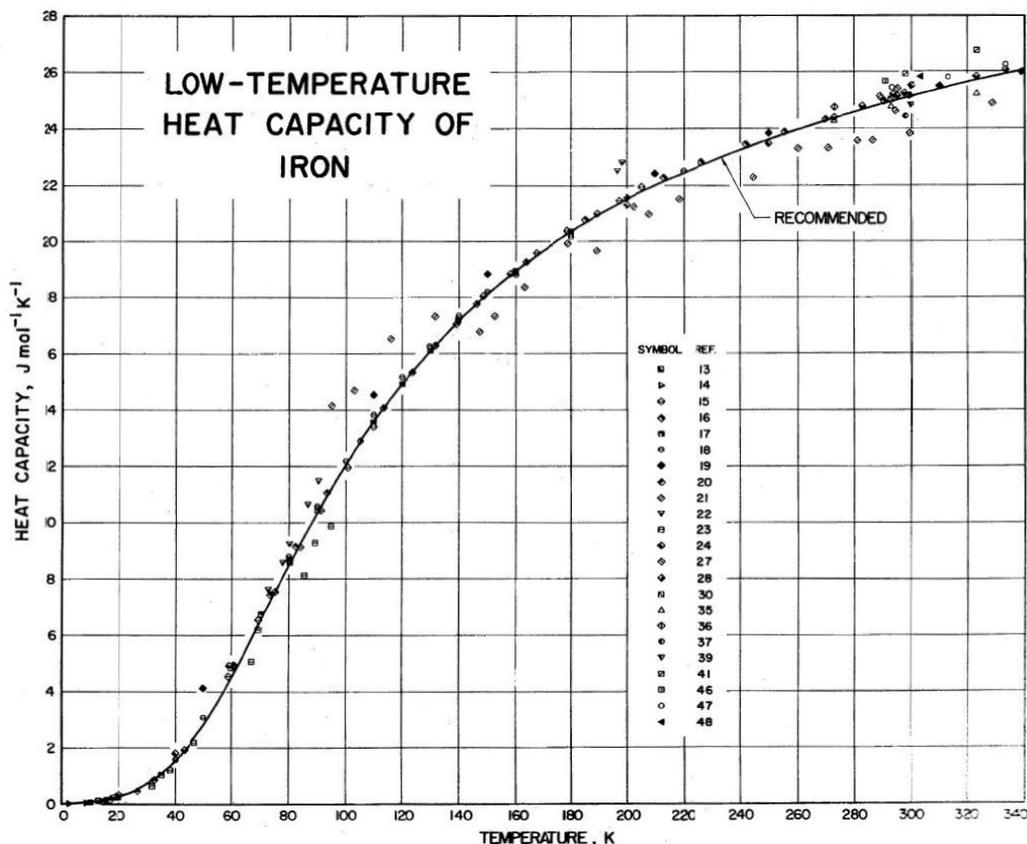


Figura 5 C_p do Ferro entre 0K e 340K. Valores experimentais e recomendados.⁵ Os vários pontos indicados são resultados experimentais de diversos autores (ver referencia citada).

É comum expressar o c_p de grande parte das substâncias, para temperaturas acima da temperatura ambiente, quando as maiores variações com a temperatura já foram ultrapassadas e sem considerar as transições magnéticas (ver curva BCC, Figura 4), usando equações da forma:

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad \text{Eq. 6}$$

⁵ P D Desai, J.Phys.Chem.Ref.Data, 15(3)1985, p.963-983

ou similares. Expressões para um grande número de substâncias e compostos estão disponíveis em Kubaschewski, O., Alcock, C.B., Spencer, P. J., *Materials Thermochemistry*, 6th ed, 1993.

Como os C_p das diferentes fases são diferentes e sofrem diferentes variações com a temperatura, as transformações de fases são, em geral, acompanhadas por variações de entalpia. (por exemplo, o calor que um material absorve para passar do estado sólido para o estado líquido (isto é, para fundir), $\Delta H_{\text{fusão}}$.⁶)

Reações químicas que ocorrem com liberação ou absorção de calor também estão associadas a variações de entalpia, chamadas entalpias de reação ou “calor de reação”. (Por exemplo, a oxidação do alumínio é utilizada para gerar calor em processos de “aluminotermia”, e a oxidação do silício do gusa, no conversor, contribui significativamente para o aumento da temperatura do banho durante o refino).

Quando duas substâncias se misturam, pode ocorrer absorção ou liberação de calor, uma variação de entalpia chamada entalpia de mistura. Exemplos são a mistura de álcool e água (que libera calor, exotérmica) sal e água (que absorve calor, endotérmica) e a dissolução do silício no ferro (exotérmica).

Resumindo, há quatro “tipos” de variações de entalpia:

Entalpia associada a **variação de temperatura**: “Calor” sensível.

Variação de entalpia associada a **transformação de fase**: “Calor” de transformação ou “calor” latente.

Variação de entalpia associada a **reação química**: “calor” de reação.

Variação de entalpia associada a **formação de solução**: “calor” de mistura.

Nota: As variações de entalpia somente são iguais ao calor trocado se o processo ocorre a pressão constante.

A entalpia das diferentes fases do ferro pode ser calculada utilizando dados tabelados de C_p como os da figura anterior.

O resultado desta integração dependerá do valor da entalpia de cada fase a temperatura inicial da integração.

6.1. O “Zero” das Funções de Energia

⁶ Esta variação de entalpia é freqüentemente chamada “calor latente” de fusão, por não estar associado a uma variação de temperatura

Conhecido o C_p de uma substância, é possível calcular variações de entalpia desta substância através da integração do C_p :

$$c_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad dH = c_p dT \quad \int_1^2 dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad \text{Eq. 7}$$

Entretanto, esta integração não define um “zero”. Esta é uma característica comum às funções associadas a energia, como a entalpia. É preciso escolher uma referência para a qual a energia será igual a zero. Não existe nenhuma Lei da termodinâmica que estabeleça quando a entalpia ou a energia interna de um sistema é zero.

No passado, em vista das limitações das ferramentas de cálculo, era comum escolher-se o “zero” para cada problema, visando minimizar os cálculos.

É importante observar que, para que seja possível calcular as variações de entalpia associadas a transformações de fases e a reações químicas um zero consistente deve ser escolhido para todas as substâncias e fases envolvidas no problema.

Hoje, com as ferramentas computacionais, os cálculos não são mais problemas e optou-se por estabelecer um “zero” comum para todos os problemas, de modo que dados possam ser comparados sem dificuldades⁷.

O zero de entalpia é escolhido, normalmente, como sendo a fase mais estável da elemento puro, a temperatura de 25 °C (298.15K) e pressão de 1 atm. Este estado é chamado **SER (Standard Element Reference)**.

Assim, no caso do ferro, por exemplo, tem-se:

$$H_{Fe}^{SER} = H_{Fe}^{CCC, 298.15K, 1atm} = 0 \quad \text{Eq. 8}$$

É evidente que a entalpia das demais fases do ferro, nas mesmas condições de P e T não será nula, como se observa no gráfico.

⁷ A analogia com a energia potencial gravitacional é bastante esclarecedora. Se estudamos a queda livre de um corpo dentro de um apartamento no 3º andar de um prédio, em São Paulo, podemos considerar a energia potencial no piso do 3º andar como zero, para facilitar os cálculos. Se considerarmos, entretanto, a energia potencial igual a zero no térreo do prédio ou ao nível do mar, os resultados do problema serão exatamente os mesmos, apenas os cálculos envolverão diferentes constantes.

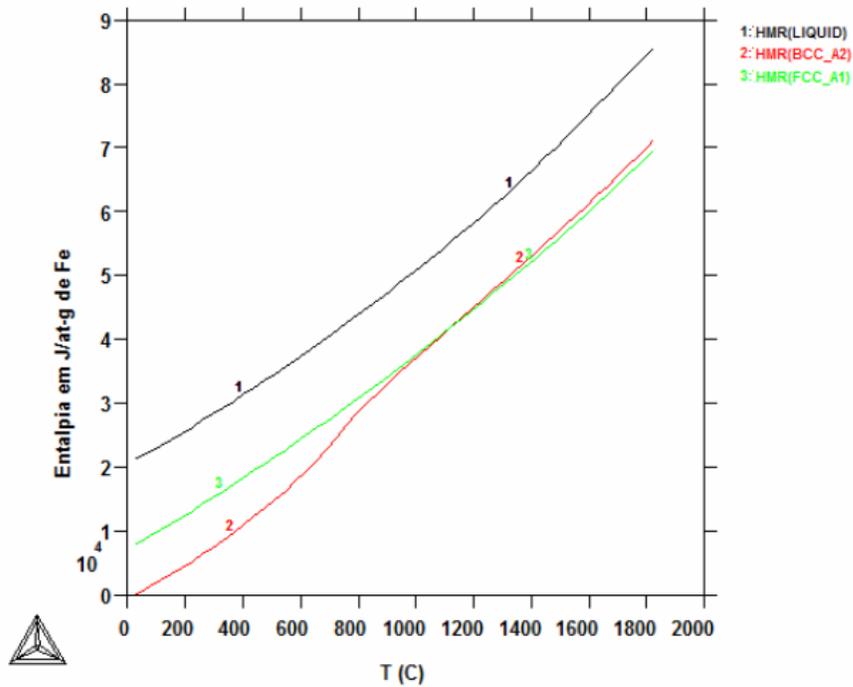


Figura 6 Entalpia (J/at-g) das diferentes fases do Fe, em função da temperatura, a $P=1 \times 10^5$ Pa. Entalpia do Fe BCC a 298.15K e 1×10^5 Pa considerada como zero. Dados do banco de dados TCFE6 do Thermocalc

Para calcular a variação de entalpia quando o ferro é aquecido entre duas temperaturas, é preciso considerar as fases estáveis deste elemento em cada faixa de temperatura. (O critério de estabilidade será discutido adiante. Por enquanto, as transformações de fase serão consideradas conhecidas.)

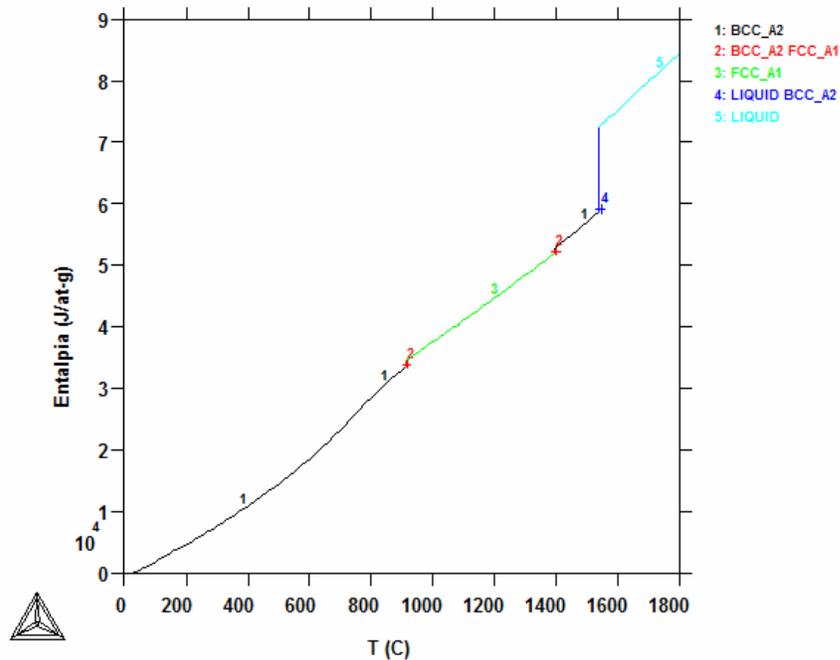


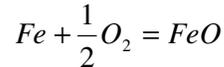
Figura 7 Entalpia do ferro (J/at-g de Fe) em função da temperatura em °C. Referência Fe CCC a 25°C, 1x10⁵Pa (SER). Calculado com banco de dados TCFE6, Thermocalc.

Como o uso de gráficos nem sempre é prático, tabelas também são comumente usadas.

$$H_X(T) - H_X^{SER,298.15K,1atm} = A + BT \quad \text{Eq. 9}$$

Escolhido o estado SER como referencia para os elementos puros, não é possível escolher “zeros” arbitrários para as substâncias, em um sistema consistente.

Tomando como exemplo o óxido de ferro, observa-se que



$$\Delta H_f^T = H_{FeO}^T - H_{Fe}^T - \frac{1}{2}H_{O_2}^T$$

Em particular, a 298.15K,

$$\Delta H_f^{298.15} = H_{FeO}^{298.15} - H_{Fe}^{298.15} - \frac{1}{2}H_{O_2}^{298.15} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\Delta H_f^{298.15} = H_{FeO}^{298.15} - 0 - 0$$

Mas sabe-se que a variação de entalpia na oxidação (queima) do ferro não é nula (basta o experimento doméstico de “queimar bom-bril®” para comprovar experimentalmente, este fato. Conseqüentemente, o valor da entalpia do FeO a 298.15K e 1atm, consistente com o estado SER, é $\Delta H_f^{298.15} = H_{FeO}^{298.15}$.

Assim, para ter-se as entalpias do ferro puro, oxigênio puro e FeO expressas consistentemente em relação a um mesmo “zero” é necessário adotar este valor para a entalpia do FeO nas condições do SER, como mostra a Figura 8.

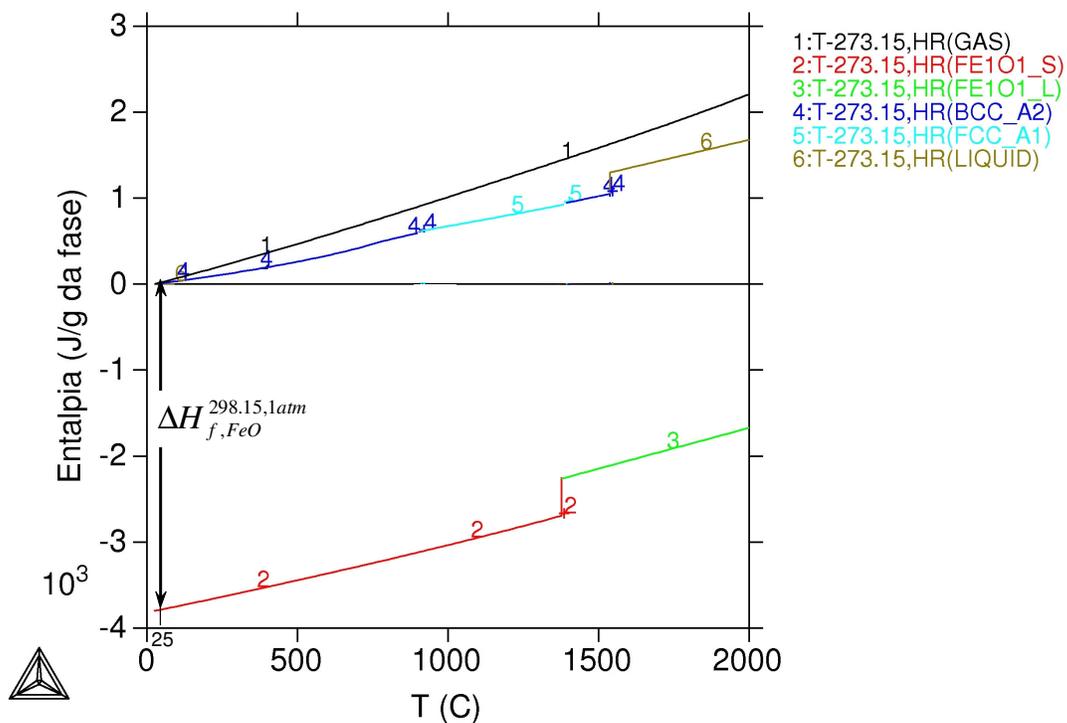


Figura 8 Entalpias (J/ g de fase) em função da temperatura do ferro puro (nas fases estáveis a 1atm), do oxigênio (gas, 1 atm) e do FeO. Calculado com bancos de dados TCFE6 e SSUB4, Thermocalc.

Para fins práticos, quando não se dispõe de softwares mais complexos e dos bancos de dados associados, é comum empregar equações simplificadas, normalmente considerando o C_p das substâncias como constante. Uma tabulação bastante empregada é apresentada na Tabela 2.

Material	Enthalpy Changes Due to Temperature				
	298 to 1000K		1400 to 2000K		
	Mean specific heat	$H_{1000}-H_{298}$ Kcal/Kg	$H_T-H_{298} = A + BT, \text{Kcal/Kg}$		
		A	B		
Al	0.390	274	- 7.2	0.2813	a
Al ₂ O ₃	0.261	183	- 8.4	0.3200	b
C	0.335	235	-260.2	0.4812	c
CO	0.264	185	-124.9	0.3043	d
CO ₂	0.258	181	-147.4	0.3217	d
CaC ₂	0.294	207	-	-	a
CaCO ₃	0.262	184	-	-	e
CaF ₂	0.244	171	- 12.4	0.3060	-
CaO	0.210	147	-104.0	0.3200	b
CaS	0.210	147	-104.0	0.3200	f
Fe	0.148	104	- 46.3	0.1969	-
Fe ₃ C	0.157	110	-	-	-
FeO	0.184	129	- 17.4	0.2366	-
Fe ₃ O ₄	0.217	153	-	-	e
Fe ₂ O ₃ fume	0.214	150	- 68.2	0.2173	-
Fe ₂ O ₃ slag	0.214	150	-114.5	0.3200	b
FeSi	0.161	113	-	-	e
H ₂	3.490	2450	-1582.7	3.9227	d
H ₂ O	0.599	420	-330.8	0.6461	d
L.O.I.	0.258	181	-147.4	0.3217	f
MgO	0.268	188	+ 5.0	0.3200	b
MgCO ₃	0.310	218	-	-	e
Mn	0.155	109	- 34.3	0.2002	-
MnO	0.169	119	-167.6	0.3200	-
N ₂	0.261	183	-124.6	0.3016	d
O ₂	0.241	170	-111.9	0.2768	d
O	0.250	180	-108.0	0.3200	f
P ₂	0.136	95	- 48.2	0.1431	d
P ₂ O ₅	0.251	176	-108.0	0.3200	f
S ₂	0.133	93	- 47.5	0.1401	d
Si	0.207	145	+369.7	0.2171	-
SiC	0.249	175	-	-	e
SiO ₂	0.256	180	- 23.9	0.3200	b

Remarks: a. completely oxidized in furnace
b. liquid specific heat and heat of fusion estimated
c. graphite d. gas e. decomposes in furnace
f. estimated.

Tabela 2 Formulas aproximadas para o calculo de entalpias (como diferenças $H_X(T) - H_X^{298.15K, latm}$ para elementos e substancias importantes para o refino⁸. (Observar que na língua inglesa a vírgula é substituída pelo “ponto decimal”)

⁸ Robert D. Pehlke, W. Fergus Porter, Richard F. Urban, BOF Steelmaking, ISS-AIME, 1982, vol II, pg 855.

Enthalpies of Reaction			
Heats of Solution in Liquid Iron or Steel			
(for heats of decomposition, change sign)			
Heat Effect			
Reaction	Heat Effect, Kcal per Kg of:		
Al(liquid) = <u>Al</u> (dissolved)	-555.94	Al	
C(graphite) = <u>C</u> (dissolved)	451.33 + 31 x % C	C	
Mn(liquid) = <u>Mn</u> (dissolved)	0	Mn	
1/2 O ₂ (gas) = <u>O</u> (dissolved)	-1750.07	O	
1/2 P ₂ (gas) = <u>P</u> (dissolved)	-942.73	P	
1/2 S ₂ (gas) = <u>S</u> (dissolved)	-983.03	S	
Si(liquid) = <u>Si</u> (dissolved)	-1246.17 + 80 x %C + 34x % Si	Si	
Heats of Formation of Compounds from Elements at 298°K, Kilocalories			
Compound	Heat of formation per Kg of:	Heat of formation per Kg.of:	
Al ₂ O ₃	-7405.49	Al	-3919.18 Al ₂ O ₃
CO	-2199.83	C	- 943.23 CO
CO ₂	-7830.97	C	-2137.01 CO ₂
CaC ₂	- 351.80	Ca	- 219.97 CaC ₂
CaO	-3779.94	Ca	-2701.50 CaO
CaS	-3131.24	Ca	-1739.67 CaS
Fe ₃ C	+ 497.92	C	+ 33.30 Fe ₃ C
FeO	-1142.35	Fe	- 887.96 FeO
Fe ₂ O ₃	-1761.86	Fe	-1232.31 Fe ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄	-1598.33	Fe	-1156.55 Fe ₃ O ₄
Fe ₃ P	-1801.74	P	- 281.08 Fe ₃ P
FeS	-1194.64	S	- 435.67 FeS
FeSi	- 343.78	Fe	- 683.52 Si
MnO	-1674.55	Mn	-1296.87 MnO
P ₂ O ₅	-6299.64	P	-2749.05 P ₂ O ₅
SiC	- 534.00	Si	- 374.06 SiC
SiO ₂	-7693.09	Si	-3596.27 SiO ₂
Heats of Formation of Inter-oxide Compounds (from oxides), Kilocalories			
Compounds	Heat of Formation	per Kg of:	
Ca ₃ Al ₂ O ₆	- 15.96	Al ₂ O ₃	
CaCO ₃	- 973.64	CO ₂	
Fe ₂ Ca ₂ O ₃	- 46.34	Fe ₂ O ₃	
Ca ₄ P ₂ O ₉	-1218.10	P ₂ O ₅	
Ca ₂ SiO ₄	- 502.58	SiO ₂	
1/2S ₂ +CaO=1/2O ₂ +CaS	(+890.18	S	
	(+395.61	CaS	

Tabela 3 Fórmulas aproximadas para o cálculo das variações de entalpia na formação de soluções líquidas ricas em ferro e variações de entalpia na formação de diversos substancias importantes para o refino a 1 atm e 298,15K²⁴.
(Observar que na língua inglesa a vírgula é substituída pelo “ponto decimal”)

6.2. Balanço Térmico de Fornos de Aciaria

Os processos de refino, em sua grande maioria, se passam a pressão constante⁹. Neste caso, a aplicação da primeira lei, se o único trabalho mecânico for o trabalho contra a pressão resulta em:

⁹ Mesmo no refino a vácuo, a parte mais importante do processo se passa a pressão constante, menor que 1 atm.

$$\begin{array}{l} \Delta U = Q - W \quad \Delta U = Q - P\Delta V \\ U_2 + PV_2 - (U_1 + PV_1) = Q \\ H_2 - H_1 = Q \end{array}$$

Eq. 11

Nesta equação, Q representa o somatório de todas as entradas de energia externa (ex: energia elétrica convertida em calor) e das perdas térmicas do sistema.

Assim, a condição básica do balanço térmico em aciaria é um balanço de entalpia. Naturalmente, este balanço deve ter TODAS as entalpias referidas a um “zero” consistente.

Ao longo deste texto, balanços térmicos de um conversor e de um forno elétrico serão desenvolvidos. À medida que os conceitos necessários vão sendo apresentados, as premissas simplificadoras vão sendo eliminadas. Ao final do texto, um balanço bastante completo terá sido discutido e construído.

6.2.1. Balanço de Massa e Balanço Térmico simplificados de um conversor (Primeiro Exemplo)

Para a formulação de um balanço térmico, é sempre necessária a formulação de um balanço de massa, pois a entalpia é uma função extensiva. Assim, as quantidades de cada substância ou elemento precisam ser conhecidas, para que se possa realizar o balanço de entalpias proposto no item acima.

Um balanço de massa correto depende, naturalmente, de conhecer o que é adicionado ao conversor e o estado final das reações no conversor. Adiante será visto que o estado final das reações no conversor não é, exatamente, um estado de equilíbrio termodinâmico. Assim, alguns ajustes em relação aos cálculos de equilíbrio termodinâmico precisam ser feitos, em um cálculo real. No estágio atual, os cálculos de equilíbrio ainda não foram apresentados, de modo que o estado final do sistema será considerado como um dado do problema.

6.2.1.1. Entradas do Conversor

- 1) Gusa, contendo 0.5% Si e 4%C a 1400°C. Quantidade 200t
- 2) Sucata contendo 0.05%C a temperatura ambiente. Quantidade 20t, sem óxido de ferro nem contaminantes
- 3) Cal (pureza 100%, sem perda ao fogo) suficiente para atingir basicidade binária de 4.
- 4) Oxigênio suficiente para oxidar o carbono que vai para o gás até CO, o ferro que passa para a escória como FeO e TODO o silício do gusa. Nenhum oxigênio é perdido no gás de saída. Não há oxigênio dissolvido no aço final. O oxigênio entra no sistema a temperatura ambiente.

6.2.1.2. Saídas do Conversor (todas a mesma temperatura)

- 1) Aço com 0,05% de carbono, na quantidade resultante do balanço de massa (sem silício nem oxigênio dissolvidos¹⁰).
- 2) Gás composto apenas por CO, contendo todo o carbono oxidado¹¹.
- 3) Escória contendo 25%FeO¹², toda a CaO adicionada e toda a SiO₂ formada.

6.2.1.3. Outras entradas e saídas:

Não há aportes de energia nem perdas térmicas.

6.2.1.4. O Balanço de Massa

Como ocorrem reações químicas, as equações de balanço de massa devem ser formuladas em termos dos elementos químicos. A exceção é a CaO. Neste caso, como a CaO não se dissocia e não há adição de Ca ao sistema, pode-se fazer um balanço de massa de CaO, diretamente.

¹⁰ A premissa de que não há silício no aço ao fim do sopro é realista. A premissa de que não há oxigênio no aço não é realista mas a quantidade de oxigênio (não o teor de oxigênio) nesta forma é suficientemente baixa para ter pouca influência sobre o resultado.

¹¹ Esta premissa corresponde a assumir que não há pós-combustão no interior do forno.

¹² Este teor é razoável para um aço com 0.05%C no fim de sopro em um conversor.

Elementos presentes: Fe, Si, O, C e “CaO”

Todos os balanços são expressos como quantidade que entra = quantidade que sai.

<p>Balanço de Ferro (massa de)</p> $Fe_{no\ gusa} + Fe_{na\ sucata} = Fe_{no\ aço} + Fe_{na\ escória}$ $\%Fe_{no\ gusa} \cdot \frac{P_{gusa}}{100} + \%Fe_{na\ sucata} \cdot \frac{P_{sucata}}{100} = \%Fe_{no\ aço} \cdot \frac{P_{aço}}{100} + \%FeO_{na\ escória} \cdot \frac{P_{escória}}{100} \frac{56}{(56+16)}$	<p>1 equação 6 dados 2 incógnitas ($P_{aço}$ e P_{esc})</p>
<p>Balanço de Carbono (massa de)</p> $C_{no\ gusa} + C_{na\ sucata} = C_{no\ aço} + C_{no\ gás}$ $\%C_{no\ gusa} \cdot \frac{P_{gusa}}{100} + \%C_{na\ sucata} \cdot \frac{P_{sucata}}{100} = \%C_{no\ aço} \cdot \frac{P_{aço}}{100} + P_{gás} \frac{12}{(12+16)}$	<p>1 equação +3 dados + 1 incógnita ($P_{gás}$)</p>
<p>Balanço de Silício (massa de)</p> $Si_{no\ gusa} = Si_{na\ escória}$ $\%Si_{no\ gusa} \cdot \frac{P_{gusa}}{100} = \%SiO_{2na\ escória} \cdot \frac{P_{escória}}{100} \frac{28}{(28+32)}$	<p>1 equação + 1 dado + 2 incógnitas ($\%SiO_2$ e P_{esc})</p>
<p>Balanço de Oxigênio (massa de)</p> $O_{no\ sopra} = O_{no\ FeO} + O_{no\ gás} + O_{naSiO_2}$ $O_{no\ sopra} = \%FeO_{na\ escória} \cdot \frac{P_{escória}}{100} \frac{16}{(56+16)} + P_{gás} \frac{16}{(12+16)} + \%SiO_{2na\ escória} \cdot \frac{P_{escória}}{100} \frac{32}{(28+32)}$	<p>1 equação nenhuma nova incógnita.</p>
<p>Balanço de CaO (massa de)</p> $CaO_{adicionado} = CaO_{na\ escória}$ $CaO_{adicionado} = \%CaO_{na\ escória} \cdot \frac{P_{escória}}{100}$	<p>1 equação +2 incógnitas</p>
<p>Balanço de massa da escória</p> $\%CaO_{na\ esc} + \%SiO_{2na\ esc} + \%FeO_{na\ esc} = 100$	<p>1 equação nenhuma nova incógnita.</p>
<p>Basicidade</p> $\frac{\%CaO_{na\ esc}}{\%SiO_{2na\ esc}} = 4$	<p>1 equação nenhuma nova incógnita</p>
Equações¹³	7
Incógnitas	7
Tabela 4 Equações para o balanço de massa simplificado do conversor.	

Conhecer os limites do sistema é essencial, como discutido anteriormente, para a formulação de qualquer problema termodinâmico. É importante notar a definição do sistema, neste caso.

¹³ Rigorosamente as duas equações $\%C_{gusa} + \%Si_{gusa} + \%Fe_{gusa} = 100$ e $\%C_{suc} + \%Fe_{suc} = 100$ deveriam ser incluídas na tabela e as duas percentagens de ferro incluídas como incógnitas.

Consideramos que o sistema é o material no interior do conversor, sem considerar interações com as paredes refratárias ou paredes refrigeradas, nem potenciais reações do gás gerado com ar aspirado pela boca do conversor.

No balanço térmico, consideraremos que o gás e a escória estão a mesma temperatura que o metal líquido no final do processo. Embora o gás vá sendo gerado ao longo da corrida, neste balanço considera-se a massa total gerada de um gás de composição e temperatura constante. Como o tempo não é uma variável neste problema, esta premissa é aceitável.

6.2.1.5. O Balanço Térmico (Balanço de Entalpia)

Como assumiu-se que não há aportes de energia nem perdas térmicas, a equação do balanço térmico, a pressão constante, se resume a:

$$H_2 - H_1 = 0 \quad \text{ou} \quad H_2 = H_1 \quad \text{ou} \quad H_{final} = H_{inicial} \quad \text{Eq. 12}$$

Como a entalpia é uma função de estado extensiva, o balanço térmico pode ser expresso como:

$$H_{final} = H_{inicial} \quad \sum_{entradas} m_i H_i(T_i^{entrada}) = \sum_{saídas} m_j H_j(T_j^{saída}) \quad \text{Eq. 13}$$

Assim, pode-se estabelecer cada um dos termos dos dois somatórios, em função dos resultados do balanço de massa e de expressões para a entalpia de cada uma das “entradas” e “saídas” deste balanço, obtidas das Tabela 2 e Tabela 3. **Todas as entalpias serão referidas ao estado SER dos elementos puros.**

Entalpia das “Entradas” (referidas aos elementos puros, SER)		
Material e massa	Expressão para a entalpia (kcal/ kg)	Observação
Gusa P_{gusa}		Neste modelo simplificado, não se considera a entalpia de mistura dos elementos e substâncias em solução. Assim, a entalpia do gusa é a soma da entalpia dos elementos que o constituem.
Ferro no gusa $\frac{\%Fe_{gusa}}{100} P_{gusa}$	$H_{Fe}(T_{gusa}) - H_{Fe}^{SER,298.15K,1atm} = 0,1969 \times T_{gusa} - 46,3$ $H_{Fe}(T_{gusa}) = 0,1969 \times T_{gusa} - 46,3 + H_{Fe}^{SER,298.15K,1atm}$ $H_{Fe}(T_{gusa}) = 0,1969 \times T_{gusa} - 46,3 + 0$	Dados da Tabela 2 coluna 2. Notar o “zero” de entalpia que se repetirá para os demais elementos.
Silício no gusa	$H_{Si}(T_{gusa}) = 0,2171 \times T_{gusa} + 369,7 + 0$	

$\frac{\%Si_{gusa}}{100} P_{gusa}$		
Carbono no gusa $\frac{\%C_{gusa}}{100} P_{gusa}$	$H_C(T_{gusa}) = 0,4812 \times T_{gusa} - 260,2 + 0$	
Sucata P_{sucata}	0	Não considerando a entalpia de mistura e assumindo que a sucata esteja a temperatura ambiente, sua entalpia será zero. Caso existisse pré-aquecimento de sucata, um tratamento similar ao do gusa seria empregado, porém com os dados da primeira coluna da Tabela 2.
Oxigênio $P_{oxigenio\ soprado}$	0	Assumindo que ao atingir a ponta da lança o oxigênio esteja gasoso aproximadamente a temperatura ambiente.
Cal P_{cal}	$H_{CaO}(T_{CaO}) - H_{CaO}^{298.15K, 1atm} = 0,210 \times (T_{CaO} - 298)$ $H_{CaO}(T_{CaO}) = 0,210 \times (T_{CaO} - 298) + H_{CaO}^{298.15K, 1atm}$ $H_{CaO}(T_{CaO}) = 0,210 \times (T_{CaO} - 298) + \Delta H_{f, CaO}^{298.15K}$ $H_{CaO}(T_{CaO}) = 0,210 \times (T_{CaO} - 298) - 2701,50$	<p>Dados da Tabela 2, coluna 1</p> <p>Dados da Tabela 3, coluna 2.</p> <p>Nota: Normalmente, $T_{CaO} = 298K$ (cal a temperatura ambiente)</p>
Entalpia das “Saídas” (referidas aos elementos puros, SER)		
A temperatura T, dos produtos, normalmente é desconhecida ou visada no conversor.		
Aço P_{sucata}		Não considerando a entalpia de mistura
Ferro no aço	$H_{Fe}(T) = 0,1969 \times T_{Aço} - 46,3 + 0$	Dados da Tabela 2 coluna 2. (ver ferro)

$\frac{\%Fe_{aço}}{100} P_{aço}$		no gusa).
Carbono no aço $\frac{\%C_{aço}}{100} P_{aço}$	$H_C(T) = 0,4812 \times T_{aço} - 260,2 + 0$	Dados da Tabela 2 coluna 2. (ver carbono no gusa).
Escória		Neste modelo simplificado, não se considera a entalpia de mistura dos elementos e substâncias em solução. Assim, a entalpia da escória é a soma da entalpia dos elementos que o constituem.
CaO na escória $\frac{\%CaO_{esc}}{100} P_{esc}$	$H_{CaO}(T) - H_{CaO}^{298,15K,1atm} = 0,3200T - 104,0$ $H_{CaO}(T) = 0,3200T - 104,0 + H_{CaO}^{298,15K,1atm}$ $H_{CaO}(T) = 0,3200T - 104,0 + \Delta H_{f,CaO}^{298,15K}$ $H_{CaO}(T) = 0,3200T - 104,0 - 2701,50$	Dados da Tabela 2 coluna 2 e da Tabela 3, coluna 2
SiO ₂ na escória $\frac{\%SiO_{2esc}}{100} P_{esc}$	$H_{SiO_2}(T) = 0,3200T - 23,9 + \Delta H_{f,SiO_2}^{298,15K}$ $H_{SiO_2}(T) = 0,3200T - 23,9 - 3596,27$	Dados da Tabela 2 coluna 2 e da Tabela 3, coluna 2
FeO na escória $\frac{\%FeO_{esc}}{100} P_{esc}$	$H_{FeO}(T) = 0,2366T - 17,4 + \Delta H_{f,FeO}^{298,15K}$ $H_{FeO}(T) = 0,2366T - 17,4 - 887,96$	Dados da Tabela 2 coluna 2 e da Tabela 3, coluna 2
Gas (100%CO)		
P_{gas}	$H_{CO}(T) = 0,3043T - 124,9 + \Delta H_{f,CO}^{298,15K}$ $H_{CO}(T) = 0,3043T - 124,9 - 943,23$	Dados da Tabela 2 coluna 2 e da Tabela 3, coluna 2
Equações		1 (Eq. 12)
Incógnitas		1 (T)
Tabela 5 Equações para o balanço térmico simplificado do conversor		

Exemplo: Uma aciaria elétrica consome 410 kWh/t para aquecer e fundir sucata de aço até 1600 °C. Compare este valor com o consumo teórico para aquecer Ferro puro entre 25 °C e 1600 °C a pressão constante de 1 atm.

Empregando os dados da Figura 7 ou da Tabela 2 é possível estimar o valor teórico em 1348728703,671 J/t e, conseqüentemente, 375kWh/t.

Exercício

Monte uma planilha Excel para realizar o balanço de massa e o balanço térmico apresentado na Tabela 5. Use o “solver” do Excel para determinar a temperatura de fim de sopro que atende o balanço de massa e o balanço térmico.

6.3. Entalpia de Reação

Quando discutiu-se o zero da entalpia das substâncias, verificou-se que este valor está relacionado a definição do zero da entalpia dos elementos puros (Eq. 10). Esta discussão permite definir a entalpia a 298.15K. Por vezes, é desejado conhecer a variação de entalpia de uma reação a uma temperatura qualquer.

Para uma reação qualquer, a variação de entalpia pode ser calculada como:



$$\Delta H_{reacao}^T = H_{A_aB_b}^T - aH_A^T - bH_B^T \quad \text{Eq. 14}$$

A 298.15K e 1atm tem-se:

$$\Delta H_{reacao}^{298.15} = H_{A_aB_b}^{298.15} - aH_A^{298.15} - bH_B^{298.15} \quad \text{Eq. 15}$$

Se A e B forem elementos puros em seu estado estável a 298.15K, naturalmente teremos:

$$\Delta H_{reacao}^{298.15} = H_{A_aB_b}^{298.15}$$

$$\text{pois } H_A^{298.15} = H_A^{SER} = 0 \quad e \quad H_B^{298.15} = H_B^{SER} = 0$$

Combinando as Eq. 14 e Eq. 15 tem-se:

$$\Delta H_{reacao}^T - \Delta H_{reacao}^{298.15} = \int_{298.15}^T c_p^{A_aB_b} dT - a \int_{298.15}^T c_p^A dT - b \int_{298.15}^T c_p^B dT = \int_{298.15}^T \Delta c_p^{reacao} dT$$

A regra de Newman-Koop estabelece que para sólidos e líquidos, a variação de Cp na reação é aproximadamente zero ($\Delta C_p=0$) e, nestes casos a variação de entalpia da reação é praticamente independente da temperatura.

É interessante lembrar, mais uma vez, que quando se emprega $H_{SER}=0$ como estado de referência para as entalpias, a entalpia das substâncias, a 298.15K e 1 atm é igual a variação de entalpia de formação destas substâncias. Matematicamente:

$$\Delta H_{A_a B_b, f}^{298.15} = H_{A_a B_b}^{298.15} = \Delta H_{A_a B_b, f}^{0, 298.15 K} \quad \text{Eq. 16}$$

Exemplificando com a reação de formação da sílica ($\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$) tem-se:

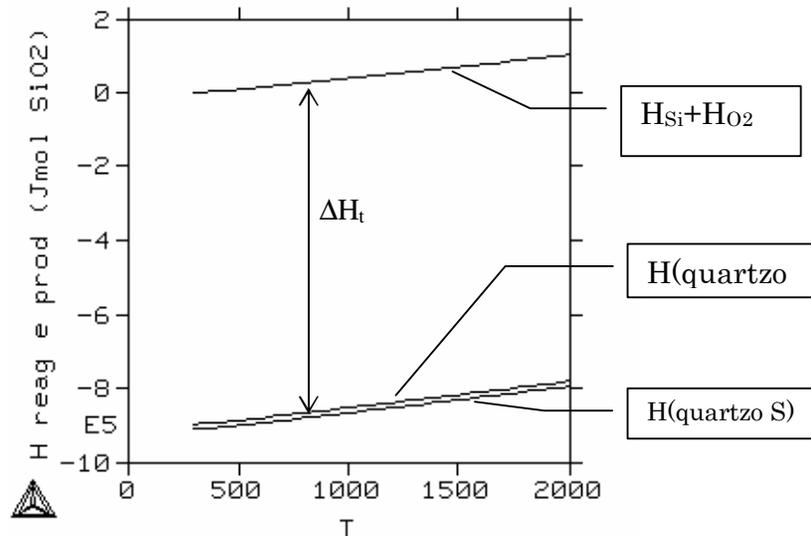


Figura 9 Entalpia de 1at-g de $\text{Si} + 1 \text{ mol de O}_2$, comparada com a entalpia do quartzo (SiO_2). Note a pequena variação do ΔH com a temperatura (Regra de Koop)

6.4. Variação das Propriedades no Processo de Mistura

Quando substâncias são misturadas, as propriedades da mistura obtida não são, em geral, a soma das propriedades das substâncias puras ponderadas pela concentração de cada uma das fases. Isto é, mesmo que não se forme uma nova substância, a entalpia de uma mistura de 1 mol de A e 1 mol de B pode não ser $X_A H_A + X_B H_B$.

Esta é uma característica importante do processo de mistura, e nem mesmo o volume da mistura pode ser considerado, sempre, como $V_m = V_A + V_B$.

Evidências práticas deste fato estão presentes em observações práticas como a absorção de calor quando dissolvemos sal em água, liberação de calor quando dissolvemos silício no ferro ou quando se mistura álcool e água. Em condições controladas é possível medir a variação de volume quando se mistura álcool (anidro) a água.

É necessário, então, estabelecer uma estratégia geral que permita o cálculo das variações das propriedades de um sistema, quando o processo de mistura ocorre. Nos próximos itens, esta estratégia será aplicada para a variação de entalpia no processo de mistura. A estratégia, entretanto, é geral, e será usada, posteriormente, para todas as demais funções termodinâmicas.

Em alguns passos da aplicação da estratégia utilizaremos sistemas binários, para simplificar as expressões obtidas. As relações não são limitadas a sistemas binários. Expressões para sistemas multicomponentes podem ser encontradas em *DeHoff, R. Materials Thermodynamics, 1994* ou *Lupis, C.H., Chemical Thermodynamics of Materials, 1989*, entre outros.

6.4.1. O Processo de Mistura

A variação de uma propriedade (no caso, será usada a entalpia para as deduções, mas elas são gerais para qualquer propriedade extensiva) de um sistema produzida através da mistura de uma quantidade qualquer de moles de c espécies pode ser expressa em forma diferencial como:

$$dH' = \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial H'}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad \text{Eq. 17}$$

Para simplificar (?) definimos as quantidades parciais molares:

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H'}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad \text{Eq. 18}$$

Desde que a pressão e a temperatura permaneçam constantes. O superscrito ' é usado para lembrar que a propriedade em questão é extensiva, isto é, depende do tamanho do sistema.

Esta equação permite calcular a entalpia de uma solução através da soma da contribuição de todos os constituintes da solução sobre sua entalpia. Para tal, basta integrar dH' até a quantidade total de solução, isto é, até o número de moles (ou átomos grama) de cada um dos participantes da solução.

$$H' = \int dH' = \int_0^{n_T} \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial H'}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i$$

Esta integral tem um valor único, independente do processo empregado para ir do estado inicial (0 mol de solução) ao estado final (n_T) moels de solução, pois a entalpia da solução é uma função de estado.

Entretanto, o processo matemático de intergração pode ser realizada de formas mais simples ou mais complicadas. O maior complicador da integração, do ponto de vista matemático, é o efeito de cada elemento sobre as quantidades parciais molares pois cada quantidade parcial molar, a P e T constantes, pode depender da composição química do sistema:

$$\bar{H}_i = f(X_1, X_2, \dots, X_{n-1})$$

Para simplificar o processo de integração, podemos escolher um caminho no qual as concentrações X_i não se alterem, isto é, a entalpia da mistura é calculada supondo um

processo em que todos os elementos são adicionados, *desde o início, na proporção final da mistura*, de modo que as quantidades parciais molares não se alterem e se forme a quantidade de solução n_T . Assim:

$$H' = \int dH' = \int_0^{n_T} \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial H'}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i = \int_0^{n_T} \sum_{i=1}^c \bar{H}_i dn_i$$

como as QPMs não se alteram:

$$= \sum_{i=1}^c \int_0^{n_i} \bar{H}_i dn_i$$

Como o caminho de integração escolhido é tal que as quantidades parciais molares (qpm's) não variam, as integrais também são triviais, obtendo-se:

$$\boxed{H' = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i \int_0^{n_i} dn_i = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i n_i} \quad \text{Eq. 19}$$

Este é um resultado muito importante, pois permite calcular a propriedade total da solução, conhecidas as propriedades parciais molares¹⁴.

6.4.2. A Variação das Propriedades

Conhecidas a entalpia da mistura¹⁵, podemos agora calcular a variação da entalpia na formação da solução, em geral o resultado que nos interessa mais diretamente.

A entalpia dos elementos (ou substâncias) não misturados pode ser obtida somando as propriedades molares dos elementos (ou substâncias) multiplicados pela quantidade de cada um na mistura.

¹⁴ Observar que esta fórmula é válida para qualquer função de estado extensiva, não apenas para a entalpia.

¹⁵ Na verdade, temos apenas uma fórmula que relaciona a entalpia da mistura às QPMs, a Eq. 19.

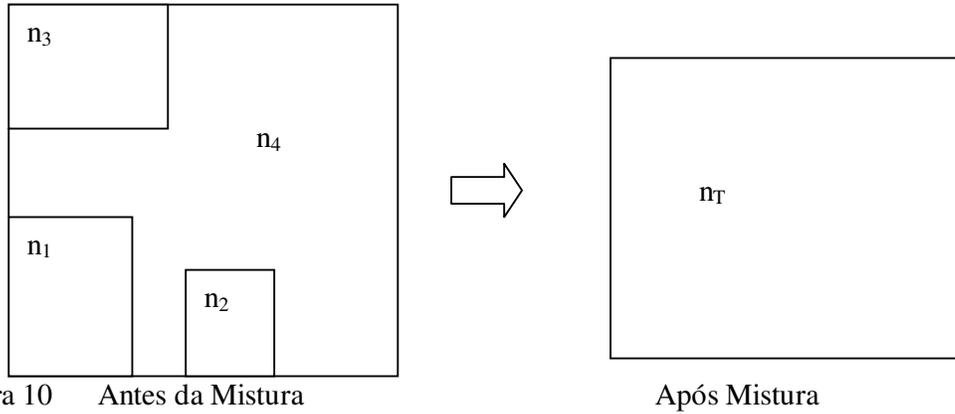


Figura 10 Antes da Mistura

Após Mistura

$$H'_{inicial} = \sum_i^c H_i^{molar} n_i$$

A variação de entalpia na formação da mistura pode então ser calculada como:

$$\Delta H' = H' - H'_{inicial} = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i n_i - \sum_{i=1}^c H_i^{molar} n_i = \sum_{i=1}^c (\bar{H}_i - H_i^{molar}) n_i = \sum_{i=1}^c \Delta \bar{H}_i n_i$$

isto é:

$$\Delta H'_m = H' - H'_{inicial} = \sum_{i=1}^c \Delta \bar{H}_i n_i \quad \text{Eq. 20}$$

onde

$$\Delta \bar{H}_i = H'_i - H_i^{molar}$$

Obtém-se assim as três equações básicas que relacionam propriedades parciais molares com propriedades totais:

$$dH' = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i dn_i \quad \text{Eq. 17}$$

$$H' = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i n_i \quad \text{Eq. 19}$$

$$0 = \sum_{i=1}^c d\bar{H}_i n_i \quad \text{Eq. 21}$$

A última das relações, Eq. 21, é a chamada equação de Gibbs-Duhem e decorre das duas primeiras. **Porque?**

Estas relações são válidas **para todas** as propriedades das misturas, pois a dedução empregada não utilizou nenhuma característica da entalpia.

É conveniente normalizar estas equações **por mol de solução**, através da divisão por n_T . Obtém-se então:

$$dH = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i dX_i$$

$$H = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i X_i$$

$$0 = \sum_{i=1}^c d\bar{H}_i X_i$$

$$d\Delta H = \sum_{i=1}^c \Delta\bar{H}_i dX_i$$

$$\Delta H_m = \sum_{i=1}^c \Delta\bar{H}_i X_i$$

$$0 = \sum_{i=1}^c d\Delta\bar{H}_i X_i$$

Por fim, é possível deduzir fórmulas que permitam a obtenção das propriedades parciais a partir das propriedades totais. No caso de um sistema binário, composto pelos elementos 1 e 2, por exemplo:

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta H_m + (1 - X_2) \frac{d\Delta H_m}{dX_2} \quad \text{Eq. 22}$$

Assim, dispomos agora, do “ferramental” termodinâmico para calcular o efeito térmico, por exemplo, do processo de mistura de dois ou mais elementos. É importante observar que há duas “interpretações” para as qpm’s:

- Efeito de uma adição infinitesimal de i sobre a propriedade extensiva do sistema e
- Efeito da adição de 1 mol de i sobre a propriedade extensiva do sistema quando o sistema é grande o suficiente para que esta adição não altere significativamente a composição do sistema.

7. Efeitos Térmicos de Adições

O efeito térmico da adição de uma ferro-liga a um banho de aço envolve:

- a entalpia de dissociação dos compostos eventualmente presentes na ferro-liga,
- o calor sensível para aquecer os constituintes da liga até a temperatura do aço e
- a variação de entalpia associada a dissolução destes elementos no banho.

Uma das estratégias utilizadas para calcular o efeito térmico destas adições envolve o cálculo destas parcelas, da seguinte forma:

- Dissociação dos compostos existentes a 298.15K,
- Aquecimento dos elementos puros de 298.15K até a temperatura do banho.
- Dissolução dos elementos no banho a temperatura do banho.

7.1. Elementos Puros - Exemplo

Turkdogan propõe em *Fundamentals of Steelmaking, 1997*, expressar o efeito da adição de 1kg de elemento de liga por tonelada de aço a 1630°C. A seguinte tabela é apresentada:

Elemento	C	Cr	Fe	Mn	Si
ΔT °C	-5,85	-1,33	-1,79	-1,90	+1,78

Estes valores podem ser calculados realizando-se um balanço térmico, considerando que a adição é “adiabática” isto é, que não há perda de calor (e a pressão é constante).

7.1.1. Solução “simples” (semelhante ao balanço do conversor)

7.1.1.1. Balanço de Massa

quantidade que entra = quantidade que sai

Balanço de Ferro (massa de) $Fe_{no\ aço} = Fe_{no\ aço\ e\ silício}$	1000 kg
Balanço de Silício (massa de) $Si_{adicionado} = Si_{no\ aço\ e\ silício}$	1 kg
Tabela 6 Equações para o balanço de massa da adição de silício a panela.	

7.1.1.2. O Balanço Térmico (Balanço de Entalpia)

$$H_{final} = H_{inicial} \quad \sum_{entradas} m_i H_i (T_i^{entrada}) = \sum_{saídas} m_j H_j (T_j^{saída})$$

Entalpia das “Entradas” (referidas aos elementos puros, SER)		
Material e massa	Expressão para a entalpia (kcal/ kg)	Observação
Aço inicial	$H_{Fe}(T_{aco}) - H_{Fe}^{SER,298.15K,1atm} = 0,1969 \times T_{aco} - 46,3$ $H_{Fe}(T_{aco}) = 0,1969 \times T_{aco} - 46,3 + H_{Fe}^{SER,298.15K,1atm}$ $H_{Fe}(T_{aco}) = 0,1969 \times T_{aco} - 46,3 + 0$	Dados da Tabela 2 coluna 2. Notar o “zero” de entalpia que se repetirá para os demais elementos.
Silício a adicionar	$H_{Si}^{SER,298.15K,1atm} = 0$	
Entalpia das “Saídas” (referidas aos elementos puros, SER)		
A temperatura T, dos produtos, normalmente é a incógnita do problema.		
Aço com silício	$H_{aco\ c\ silicio}(T) - H_{aco\ c\ silicio}^{T_{aco}} = 0,1969 \times (T - T_{aco})$ $\Delta H_m^{T_{aco}} = H_{aco\ c\ silicio}^{T_{aco}} - H_{Fe}^{T_{aco}} - H_{Si}^{T_{aco}}$ $H_{aco\ c\ silicio}^{T_{aco}} = H_{Fe}^{T_{aco}} + H_{Si}^{T_{aco}} + \Delta H_m^{T_{aco}}$ $H_{Fe}^{T_{aco}} = 0,1969 \times T_{aco} - 46,3$ $H_{Si}^{T_{aco}} = 0,2171 \times T_{aco} + 369,7$	1001 kg Cp do aço formado igual ao Cp do aço sem Si. Dados da Tabela 2 coluna 2.
ΔH_m^{1873K}	<p>Usando valores de variação de entalpia de mistura</p> $-255 \frac{J}{mol\ solução} = -255 \frac{J}{56g\ aço} = -4557,5 \frac{J}{kg\ aço}$ $\Delta H_m^{1873K} = -4557,5 \frac{J}{kg\ aço} = 1,08 \frac{kcal}{kg\ aço}$	Assumindo que ΔH_m varie pouco com a temperatura ¹⁶ . Valor interpolado da Tabela 8. 0,1% de Si é o mesmo que: $X_{Si} = \frac{1}{\frac{1}{28} + \frac{1000}{56}} = 0,002$
	<p>Usando valores da Entalpia parcial de mistura</p> $\Delta \bar{H}_{Si} = -131377 J/mol\ para\ X_{Si} = 0,002$ $\Delta H_m = \sum_{i=1}^c \Delta \bar{H}_i X_i = X_{Si} \Delta \bar{H}_{Si} + X_{Fe} \Delta \bar{H}_{Fe} \approx X_{Si} \Delta \bar{H}_{Si} =$ $= -263 \frac{J}{mol\ solução} = -263 \frac{J}{56g\ aço} = -4693 \frac{J}{kg\ aço}$ $\Delta H_m^{1873K} = -4693 \frac{J}{kg\ aço} = 1,12 \frac{kcal}{kg\ aço}$	Valor interpolado da Tabela 8. Considerando que $X_{Fe} \Delta \bar{H}_{Fe} \approx 0$

Tabela 7 Equações para o balanço térmico da adição de 1kg de Si em 1t Fe.

¹⁶ Assumir que ΔH_m não varia ou varia pouco com a temperatura é razoável. Em soluções “regulares” clássicas isto é rigorosamente verdadeiro.

7.1.2. Solução mais “complexa” (ou explicação mais longa da mesma solução do item 7.1.1)

Para as propriedades extensivas:

$$H_{final} = H_{inicial} \quad \text{Eq. 23}$$

ou

$$H_{liga\ Si,Fe}^{T_f} = H_{Si}^{298K} + H_{Fe}^{1630C}$$

Os dois termos do lado direito são facilmente determinados. É preciso determinar a entalpia da liga, em função da temperatura, entretanto. Observando que:

$$\Delta H_{mistura}^T = H_{liga\ Si,Fe}^T - H_{formadores\ da\ liga}^T$$

$$H_{liga\ Si,Fe}^T = \Delta H_{mistura}^T + H_{formadores\ da\ liga}^T$$

se usarmos os valores intensivos, das entalpias, por kg,

$$1001 \times H_{liga\ Si,Fe}^T = \Delta H_{mistura}^T + 1000 \times H_{Fe}^T + 1 \times H_{Si}^T$$

$$1001 \times H_{liga\ Si,Fe}^T - \Delta H_{mistura}^T = 1000 \times H_{Fe}^T + 1 \times H_{Si}^T$$

É preciso calcular, então: $\Delta H_{mistura}^T$, H_{Fe}^T e H_{Si}^T , a 1630°C para determinar a entalpia da liga a esta temperatura.

A entalpia do Si a 1630°C (1903.15K) será (dados da Tabela 2):

$$H_{Si}^{1903.15} - H_{Si}^{298.15} = 0,2171 \times (1903,15) + 369,7 = 782,9 \text{ kcal / kgSi} = 3,280 \times 10^6 \text{ J / kgSi}$$

A concentração da solução formada será de 1 kg Si/ 1000 kg Fe. Como os dados de entalpia de mistura estão apresentados em função da fração molar (atômica) é necessário converter a concentração:

Elemento	Peso (g)	at-g/g	at-g	X
Si	1000 g	1/28	35,71	0,002
Fe	10 ⁶ g	1/55,85	17905	99,998
Total			17940	1

Consultando¹⁷ e aceitando os valores de 1600°C :

¹⁷ Kubaschewski, O., C. B Alcock, and P. J Spencer. 1993. *Materials Thermochemistry*. 6th ed. Oxford: Pergamon Press.

X Si	$\Delta H_{Si,Fe}^{1873}$ (J)	$\overline{\Delta H}_{Si,Fe}^{1873}$ (qpm) J/mol
0	0	-131377
0,1	-12761	-125101
0,3	-33388	-81170
0,5	-37865	-27820
0,7	-28032	-5606
0,9	-10250	-376
1	0	

Tabela 8 Variação de entalpia no processo de mistura de Fe-Si a 1873K e entalpia parcial molar do silício nas ligas Fe-Si na mesma T.

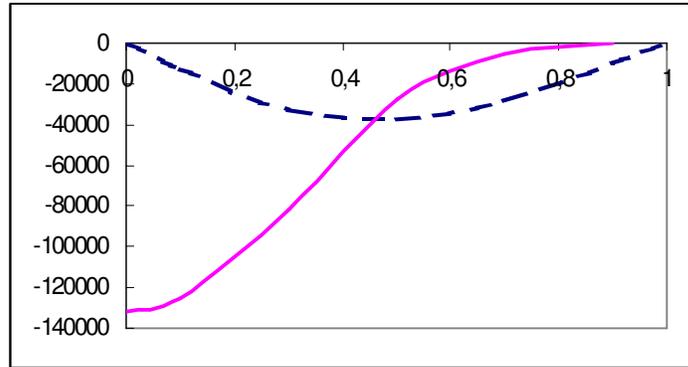


Figura 11 Gráfico dos dados da Tabela 8 (Linha tracejada, $\Delta H_{Si,Fe}^{1873}$; linha sólida $\overline{\Delta H}_{Si,Fe}^{1873}$).

Considerando, na concentração de $X_{Si} = 0,002$ $\overline{\Delta H}_{Si} = -131377 \text{ J/mol}$

Podemos calcular o $\Delta H_{mistura}$ como¹⁸:

$$\Delta H_m = \sum_{i=1}^c \overline{\Delta H}_i X_i = X_{Si} \overline{\Delta H}_{Si} + X_{Fe} \overline{\Delta H}_{Fe} \approx X_{Si} \overline{\Delta H}_{Si} = -263 \text{ J / mol de solução}$$

convertendo para 1kg se silício:

J/mol de Solução	at-g de solução	kJ/kg Si
-263	17940	-4713

Se supusermos que a liga tem o mesmo Cp que o ferro puro uma simplificação razoável pois a solução é bastante diluída, e considerarmos o peso da liga aproximadamente igual ao peso de ferro, temos:

$$1001 \times H_{liga Si, Fe}^T = \Delta H_{mistura}^T + 1000 \times H_{Fe}^T + 1 \times H_{Si}^T \quad \text{Eq. 24}$$

$$1001 \times H_{liga Si, Fe}^{1630} = -4,713 \times 10^6 + 3,280 \times 10^6 + 1000 \times H_{Fe}^{1630}$$

$$1001 \times H_{liga Si, Fe}^{1630} = -1,428 \times 10^6 + 1000 \times H_{Fe}^{1630}$$

¹⁸ Observe que, para o soluto, $\overline{\Delta H}_{Soluta} \rightarrow 0$ quando $X_{Soluta} \rightarrow 1$ porque $\overline{\Delta H}_i = H_i' - H_i^{molar} \cong H_i^{molar} - H_i^{molar}$

para determinarmos a temperatura final, supomos que o Cp da liga é o mesmo do Ferro. Assim,

$$H_{liga\ Si,Fe}^{T_f} - H_{liga\ Si,Fe}^{1630} = C_p (T_f - 1903.15) = C_p \Delta T \quad \text{Eq. 25}$$

$$H_{liga\ Si,Fe}^{T_f} = C_p \Delta T + H_{liga\ Si,Fe}^{1630}$$

Substituindo a Eq. 23 na Eq. 24:

$$H_{liga\ Si,Fe}^{1630} = \frac{-1,428 \times 10^6 + 1000 \times H_{Fe}^{1630}}{1001}$$

$$H_{liga\ Si,Fe}^{T_f} = C_p \Delta T + H_{liga\ Si,Fe}^{1630} = C_p \Delta T + \frac{-1,428 \times 10^6 + 1000 \times H_{Fe}^{1630}}{1001} \quad \text{Eq. 26}$$

E, voltando a Eq. 22:

$$H_{liga\ Si,Fe}^{T_f} = H_{Si}^{298K} + H_{Fe}^{1630C} = C_p \Delta T + \frac{-1,428 \times 10^6 + 1000 \times H_{Fe}^{1630}}{1001}$$

$$H_{Si}^{298K} + H_{Fe}^{1630C} = C_p \Delta T + \frac{-1,428 \times 10^6 + 1000 \times H_{Fe}^{1630}}{1001}$$

$$-C_p \Delta T = \frac{-1,428 \times 10^6}{1001}$$

$$\Delta T = \frac{1,428 \times 10^6}{1001 C_p}$$

O c_p do Fe líquido pode ser considerado constante como 46 J/at-g K (vide Figura 4).

Convertendo para unidades de peso:

J/at-g K	at-g/t	kJ/t °C
46	$10^6/55,85$	823

$$\Delta T(^{\circ}C \text{ ou } K) \cong \frac{1428kJ}{823kJ/tK} = +1,73^{\circ}C/t \quad \text{aco}$$

A Figura 12 apresenta, esquematicamente, o cálculo realizado. Uma aproximação razoável é assumir que, para ligas diluídas:

$$H_{liga\ Si,Fe}^{T_f} - H_{liga\ Si,Fe}^{298.15} \cong H_{Fe}^{T_f} - H_{lFe}^{298.15}$$

$$H_{liga\ Si,Fe}^{298.15} \neq 0$$

Para calcular esta entalpia, calcula-se então, a variação de entalpia na formação da solução (mistura). O resultado é uma “translação” da curva $H=f(T)$ em relação a curva do ferro puro.

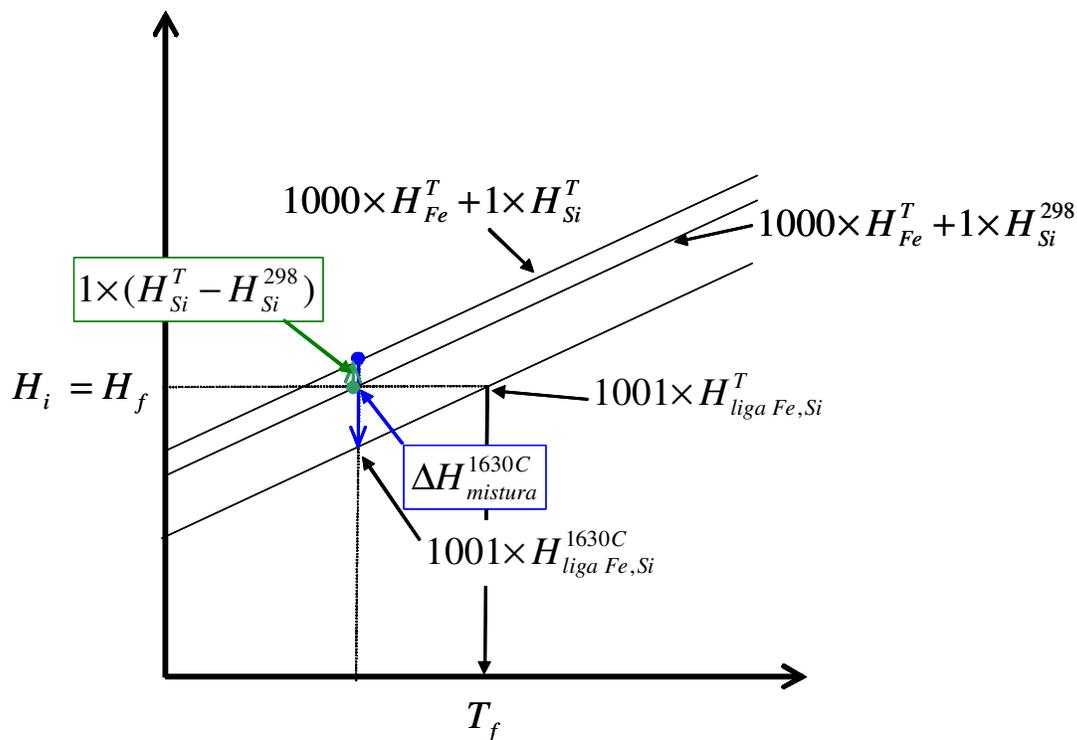


Figura 12 Diagrama esquemático do cálculo da variação de temperatura ocasionada pela adição de 1kg de Si puro a 1000kg de aço a 1630°C

7.1.3. Solução empregando os dados do banco de dados TCFE6

Alternativamente, pode-se realizar o mesmo cálculo utilizando o programa Thermo-calc e o banco de dados TCFE6.

Determina-se, inicialmente, as entalpias do silício puro e do ferro puro.

$$H_{final} = H_{inicial}$$

ou

$$H_{liga\ Si,Fe}^{T_f} = H_{Si}^{298K} + H_{Fe}^{1630C}$$

Database: TCFE6

Conditions:

T=1903.15, P=1.01325E5, B(Fe)=1E6, B(Si)=0

DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1903K (1630C, 2966F), Pressure 1.013250E+05

Number of moles of components 1.79061E+04, Mass 1.00000E+06

Total Gibbs energy -2.10436E+09, Enthalpy 1.37350E+09, Volume 1.43622E-01

Component	Moles	Mass-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
FE	1.7906E+04	1.0000E+00	5.9500E-04	-1.1752E+05	SER
SI	1.7906E-08	5.0291E-13	5.1997E-18	-6.2975E+05	SER

LIQUID#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.7906E+04, Mass 1.0000E+06

Mass fractions:

FE 1.00000E+00 SI 5.02910E-13

Figura 13 Cálculo das propriedades de 1t de ferro a 1630°C. A entalpia referida a SER é $1,37335 \times 10^9 J$

A entalpia do silício puro é zero, não precisando ser calculada pelo Thermo-calc.

Assim:

$$H_{final} = H_{inicial}$$

ou

$$H_{liga\ Si, Fe}^{T_f} = H_{Si}^{298K} + H_{Fe}^{1630C} = 1,37335 \times 10^9 J$$

Calculamos agora a que temperatura uma liga composta por 1t de Ferro e 1kg de silício tem esta entalpia, a pressão atmosférica.

```

Output from POLY-3
Tue Aug 23 2011 20:30:29

Database: TCFE6

Conditions:
P=1.01325E5, B(Fe)=1000, B(Si)=1, H=1.3735E6
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1907K (1634C, 2973F), Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.79417E+01, Mass 1.00100E+03
Total Gibbs energy -2.12226E+06, Enthalpy 1.37350E+06, Volume 1.44074E-04

Component      Moles          Mass-Fraction   Activity         Potential       Ref.State
FE              1.7906E+01    9.9900E-01     5.8764E-04     -1.1797E+05    SER
SI              3.5605E-02    9.9900E-04     2.8277E-08     -2.7563E+05    SER

LIQUID#1 STATUS ENTERED      Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.7942E+01, Mass 1.0010E+03
Mass fractions:
FE 9.99001E-01  SI 9.99001E-04

```

Figura 14 Cálculo da temperatura de 1001kg de ferro aço contendo 0.1%Si. A entalpia referida a SER é $1,37335 \times 10^9$ J. A temperatura é 4K mais alta do que a do aço inicial. (comparar com o cálculo “manual”).

Observa-se que os resultados são significativamente diferentes. Esta diferença decorre, fundamentalmente, dos dados termodinâmicos empregados, especialmente a variação de entalpia na formação da solução. Os valores do banco de dados TCFE6 são obtidos por otimização de um grande conjunto de dados, inclusive da entalpia de mistura¹⁹. A Figura 15 mostra a diferença entre o valor adotado no banco de dados (linha) e os pontos experimentais medidos por diversos autores. Naturalmente, os valores propostos por Kubaschewski e outras fontes também representam um ajuste a dados experimentais. Estes ajustes, entretanto, em geral são realizados somente para a propriedade em questão (variação da entalpia na mistura).

¹⁹ Como todas as propriedades termodinâmicas são interrelacionadas para cada substância, o processo de otimização de um banco de dados termodinâmico envolve ajustar funções termodinâmicas consistentes entre si (através das interrelações mencionadas) e com o melhor ajuste possível a TODAS as informações experimentais disponíveis sobre a substância. Isto será discutido em detalhe no item sobre o “método CALPHAD”.

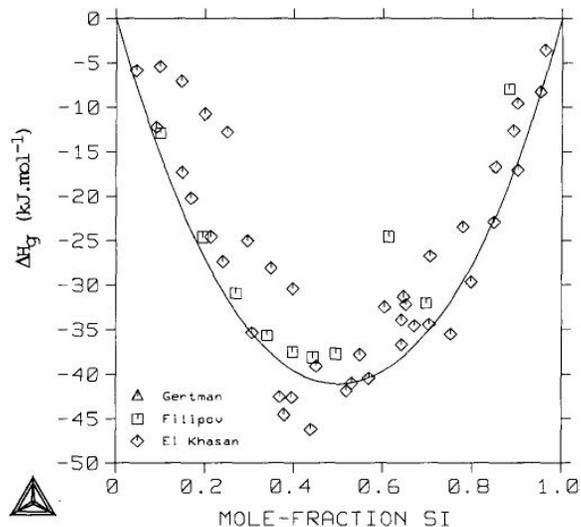


Fig. 10—Calculated variation with composition of the enthalpy of mixing of liquid alloys at 1873 K and comparison with experimental data.^[34,35,36]

Figura 15 Comparação dos valores de variação de entalpia na formação de ligas Fe-Si a 1600°C com dados experimentais de diferentes fontes (figura de Lacaze e Sundman, Metallurgical Transactions, 1991).

Os valores recomendados por Kubaschewski, aqueles recomendados pelo livro BOF Steelmaking (fórmula na Tabela 4) e os valores do banco de dados TCFE6 são comparados nas Figura 16 e Figura 17.

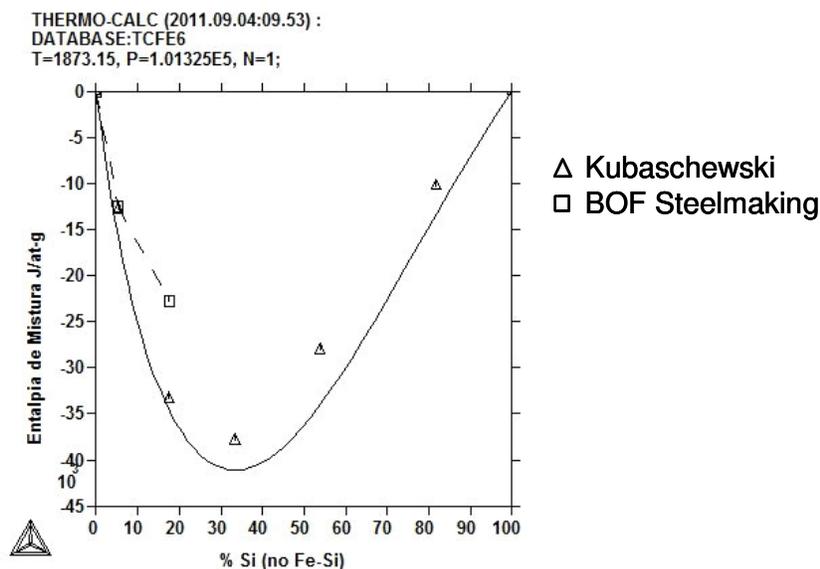


Figura 16 Variação da entalpia na mistura, a 1600 °C de ligas Fe-Si: curva, valores do banco de dados TCFE6. Pontos, como indicado.

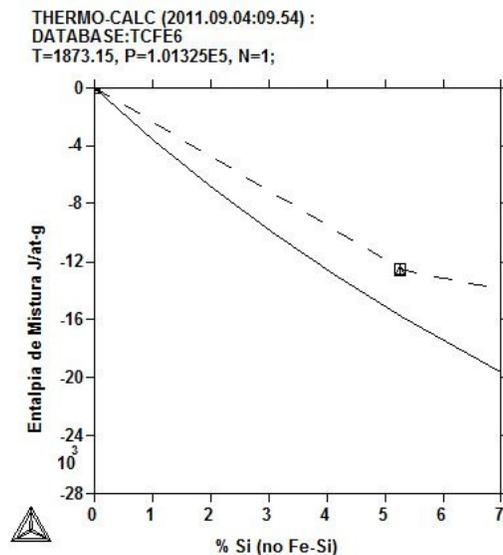


Figura 17 Detalhe da Figura 16, para baixas concentrações de Si.

7.2. O efeito do solvente

Embora seja relativamente evidente, é importante observar que “solventes” muito próximos na tabela periódica (como o ferro e o níquel, por exemplo, com número atômico 26 e 28, respectivamente) podem ter comportamento significativamente diferente como solvente, como mostra a Figura 18.

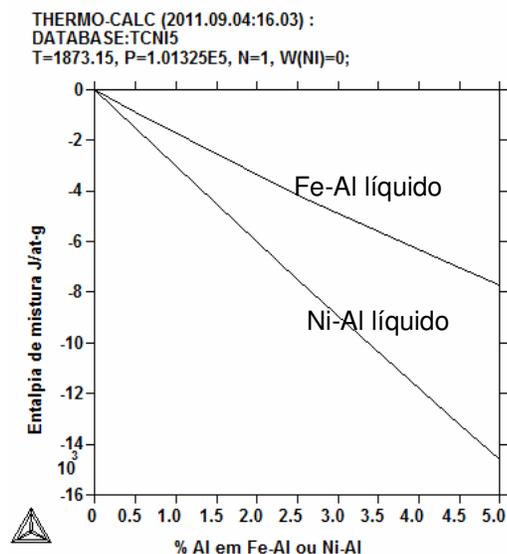


Figura 18 Variação da entalpia no processo de mistura de Fe-Al e de Ni-Al, na fase líquida, a 1600°C. Para um teor de 1% de Al, a variação da entalpia no sistema Ni-Al é aproximadamente o dobro daquela no sistema Fe-Al. O efeito de adicionar 1% de alumínio na elaboração do aço “Nitalloy” ou W.Nr. 1.8550 é bastante diferente do efeito da adição da

mesma quantidade de alumínio em uma liga a base de níquel (Monel K-500, por exemplo²⁰)

7.3. Outras Adições

Uma estimativa do calor absorvido durante a adição de formadores de escória, por exemplo, pode ser obtida de forma simples se forem desprezadas as variações de entalpia na formação da escória (que é uma mistura ou solução!).

Exemplo:

Estimativa da variação de temperatura do aço quando 1kg de CaO é adicionada, desprezando a variação de entalpia na dissolução da CaO na escória.

7.3.1. Solução Simples

7.3.1.1. Balanço de Massa

quantidade que entra = quantidade que sai

Balanço de Ferro (massa de) $Fe_{no\ aço} = Fe_{no\ aço}$	1000 kg
Balanço de CaO (massa de) $CaO_{adicionada} = CaO_{sobre\ aço}$	1 kg
Tabela 9 Equações para o balanço de massa da adição de cal a panela.	

7.3.1.2. O Balanço Térmico (Balanço de Entalpia)

$$H_{final} = H_{inicial} \quad \sum_{entradas} m_i H_i (T_i^{entrada}) = \sum_{saídas} m_j H_j (T_j^{saída})$$

Entalpia das “Entradas” (referidas ao Fe puro, SER e CaO a Ambiente)		
Material e massa	Expressão para a entalpia (kcal/ kg)	Observação
Aço inicial, 1000 kg	$H_{Fe}(T_{aco}) - H_{Fe}^{SER,298.15K,1atm} = 0,1969 \times T_{aco} - 46,3$ $H_{Fe}(T_{aco}) = 0,1969 \times T_{aco} - 46,3 + H_{Fe}^{SER,298.15K,1atm}$ $H_{Fe}(T_{aco}) = 0,1969 \times T_{aco} - 46,3 + 0$	Dados da Tabela 2 coluna 2. Notar o “zero” de entalpia que se repetirá para os demais elementos.
CaO a adicionar, 1kg	$H_{CaO}^{298.15K,1atm} = 0$	Neste problema é bastante conveniente adotar o “zero” da entalpia para a CaO a temperatura ambiente. Isto

²⁰ Monel K500 contém, ainda aproximadamente 30% de Cu. O objetivo é apresentar apenas um exemplo. Inconel 718 seria, também, um exemplo interessante.

		<p>implicaria em que $H_{Ca}^{SER,298.15K,1atm} \neq 0$.</p> <p>Como não existe Ca metálico no problema, esta simplificação não traz conseqüências. O mesmo poderia ser feito no balanço térmico do conversor.</p>
<p>Entalpia das “Saídas” (referidas ao Fe puro, SER e CaO a Ambiente) A temperatura T_f, dos produtos, normalmente é a incógnita do problema.</p>		
Aço	$H_{aco}(T_f) = 0,1969 \times (T_f) - 46,3$ $H_{aço}^{T_f} = 0,1969 \times T_f - 46,3$	Dados da Tabela 2 coluna 2.
CaO	$H_{CaO}^{T_f} = 0,3200T - 104,0 + H_{CaO}^{298.15K,1atm}$ $H_{CaO}^{T_f} = 0,3200T - 104,0$	Dados da Tabela 2 coluna 2.
Tabela 10 Equações para o balanço térmico da adição de 1kg de CaO em 1t Fe.		

Alternativamente os dados do WebBook do NIST podem ser usados

(<http://webbook.nist.gov/chemistry/>):

Solid Phase Heat Capacity (Shomate Equation)

$$C_p^\circ = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + E/t^2$$

$$H^\circ - H_{298.15}^\circ = A \cdot t + B \cdot t^2/2 + C \cdot t^3/3 + D \cdot t^4/4 - E/t + F - \Delta H_{f,298}^\circ$$

$$S^\circ = A \cdot \ln(t) + B \cdot t + C \cdot t^2/2 + D \cdot t^3/3 - E/(2 \cdot t^2) + G$$

C_p = heat capacity (J/mol*K)
 H° = standard enthalpy (kJ/mol)
 $\Delta H_{f,298.15}^\circ$ = enthalpy of formation at 298.15 K (kJ/mol)
 S° = standard entropy (J/mol*K)
 t = temperature (K) / 1000.

[View plot](#) Requires a Java capable browser.

Temperature (K)	A	B	C	D	E	F	G	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (kJ/mol)
298. - 3600.	49.95403	4.887917	-0.352056	0.046187	-0.825097	-652.9718	92.56096	-635.0894

Nota: Estes dados em conjunto com a fórmula acima podem ser introduzidos em um programa de planilhas como Excel para gerar uma tabela de entalpia vs. T. Observe como o ΔH_f aparece na fórmula da entalpia. **Qual o valor de $H_{298.15K}$ nesta fórmula?**

7.3.2. Solução “mais complexa”

Uma solução aproximada, que elimina a necessidade de um método iterativo para determinar T_f pode ser realizada assumindo que a variação de temperatura do aço será “pequena”. Assim, se o aço estiver, inicialmente, a 1600 °C (1873K)

O valor da variação de entalpia da CaO de 298K até 1873K é:

$$H_{CaO}^{T_f} - H_{CaO}^{298,15K,1atm} = 0,3200T - 104,0 = 495,4 \frac{\text{kcal}}{\text{kg CaO}}.$$

A variação da entalpia do aço será:

$$\begin{aligned} H_{aco}(T_f) - H_{aco}(1873K) &= 1000 \times [(0,1969 \times (T_f) - 46,3) - ((0,1969 \times (1873) - 46,3))] = \\ &= 1000 \times [0,1969 \times (T_f - 1873)] \frac{\text{kcal}}{1000 \text{kg } aco} \end{aligned}$$

A soma das duas variações de entalpia deve ser igual a zero (porque?):

$$\begin{aligned} (H_{CaO}^{T_f} - H_{CaO}^{298,15K,1atm}) + H_{aco}(T_f) - H_{aco}(1873K) &= \\ = 495,4 \frac{\text{kcal}}{\text{kg CaO}} + 1000 \times [0,1969 \times (T_f - 1873)] \frac{\text{kcal}}{1000 \text{kg } aco} &= 0 \\ T_f - 1873 = \frac{-495,4}{1000 \times 0,1969} &= -2,5K \end{aligned}$$

O resultado é o mesmo que o obtido pela solução considerando a temperatura final da CaO como T_f e não 1873K.

Note que neste exemplo não se computou a variação de entalpia de formação de mistura da CaO em uma escória, nem a fusão da CaO.

7.3.3. Solução empregando o banco de dados TCFE6

Neste caso, é preciso calcular, separadamente, as entalpias iniciais, somá-las e, então, determinar a entalpia final do sistema contendo 1000kg de Fe e 1 kg CaO²¹.

²¹ As entalpias iniciais precisam ser calculadas separadamente pois a CaO e o aço não estão inicialmente, em equilíbrio (basta observar que as temperaturas são diferentes).

Database: TCFE6

Conditions:

B(CAO)=1, B(Fe)=0, B(O)=0, T=298.15, P=1E5
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 298K (25C, 77F), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 1.78320E-02, Mass 1.00000E+00
Total Gibbs energy -1.15244E+04, Enthalpy -1.13219E+04, Volume 2.49648E-07

Component	Moles	Mass-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
CAO	1.7832E-02	1.0000E+00	5.9893E-114	-6.4628E+05	SER
FE	3.5664E-14	1.9917E-12	6.5601E-05	-2.3877E+04	SER
O	5.3497E-14	8.5588E-13	4.2460E-52	-2.9323E+05	SER

HALITE#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.7832E-02, Mass 1.0000E+00
Mass fractions:
CAO 1.00000E+00 FE 1.99173E-12 O 8.55885E-13

Figura 19 A entalpia de 1g de CaO a temperatura de 298K é calculada como $-1,132 \times 10^4 \text{J}$ (o problema está sendo resolvido como 1g adicionada a 1000g de Ferro).

Database: TCFE6

Conditions:

B(CAO)=0, B(Fe)=1000, B(O)=0, T=1873.15, P=1E5
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1873K (1600C, 2912F), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 1.79061E+01, Mass 1.00000E+03
Total Gibbs energy -2.04973E+06, Enthalpy 1.34879E+06, Volume 1.43225E-04

Component	Moles	Mass-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
CAO	1.7906E-11	1.0042E-12	4.5173E-36	-1.2675E+06	SER
FE	1.7906E+01	1.0000E+00	6.4258E-04	-1.1447E+05	SER
O	2.6783E-10	4.2849E-12	1.1778E-19	-6.7881E+05	SER

LIQUID#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.7906E+01, Mass 1.0000E+03
Mass fractions:
FE 1.00000E+00 O 4.28495E-12 CAO 1.00415E-12

Figura 20 A entalpia de 1000g de Fe a temperatura de 1873K é calculada como $1,348 \times 10^6 \text{J}$ (o problema está sendo resolvido como 1g adicionada a 1000g de Ferro).

Database: TCFE6

Conditions:
 B(CAO)=1, B(Fe)=1000, B(O)=0, P=1E5, H=1.337E6
 DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1871K (1598C, 2908F), Pressure 1.000000E+05
 Number of moles of components 1.79239E+01, Mass 1.00100E+03
 Total Gibbs energy -2.05952E+06, Enthalpy 1.33700E+06, Volume 1.43453E-04

Component	Moles	Mass-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
CAO	1.7832E-02	9.9900E-04	4.9481E-23	-7.9885E+05	SER
FE	1.7906E+01	9.9900E-01	6.4667E-04	-1.1422E+05	SER
O	-2.0073E-18	-1.6893E-20	6.1407E-14	-4.7317E+05	SER

LIQUID#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00
 Number of moles 1.7906E+01, Mass 1.0000E+03
 Mass fractions:
 FE 9.99992E-01 CAO 7.72063E-06 O -2.48740E-08

HALITE#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00
 Number of moles 1.7697E-02, Mass 9.9239E-01
 Mass fractions:
 CAO 9.99891E-01 FE 8.35299E-05 O 2.50650E-05

Show Value of: T-c

Variable	Mnemonic	Value
Temperature [Celsius]	T-C	1597.54
Temperature [Kelvin]	T	1870.69

Figura 21 A entalpia inicial é de 1.337×10^6 J. Estabelecendo esta condição e as massas de CaO e Fe é possível calcular a temperatura de equilíbrio térmico que é cerca de 2,46K abaixo da temperatura inicial.

7.4. Ferro-Ligas

Para o caso de ferro-ligas, deve-se, adicionalmente, considerar o efeito da dissolução dos compostos presentes na Fe-liga (isto é, a entalpia inicial da ferro liga não será igual a zero). (Nota: O efeito térmico das reações químicas resultantes da adição (p.ex. desoxidação pelo Si ou pelo Al) será discutido mais a frente. Em muitos casos este efeito é muito mais importante do que os efeitos até agora calculados).

8. A Segunda Lei da Termodinâmica

A segunda Lei da termodinâmica trata da grandeza denominada entropia. Enquanto temos um conceito estabelecido (mesmo que não bem definido) de energia, o que facilita a compreensão e emprego da Primeira Lei da Termodinâmica, o conceito de entropia é introduzido apenas quando aprendemos termodinâmica, o que em geral causa resistência ao aprendizado. É freqüente associarmos o conceito de diminuição da ordem ao aumento de entropia, e esta associação é, ao menos conceitualmente, correta²². Entretanto, não é necessário, para a compreensão ou emprego da termodinâmica, um “significado físico” para a entropia (ou para qualquer outra grandeza).

Associado a segunda Lei, introduz-se, ainda, uma abstração chamada “processo reversível”. Um processo reversível seria aquele que ocorreria sem se desviar do equilíbrio em nenhum momento. É evidente que jamais observamos ou observaremos um processo reversível. **Todos** os processos naturais são irreversíveis. A abstração é útil, entretanto, para realizar cálculos termodinâmicos.

Uma formulação de trabalho da Segunda Lei é:

A Entropia (S) definida como

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

é uma função de estado e, em um sistema adiabático, $dS \geq 0$.

O exemplo a seguir serve para esclarecer a diferença entre um processo reversível e um processo irreversível e mostrar a aplicação desta definição de entropia a um sistema simples. Evidentemente não é uma demonstração, mas um exercício para facilitar a compreensão do cálculo e aplicação das variações de entropia. (Este é um exemplo “clássico” que pode ser encontrado em *Lewis and Randall, 1963* ou *Gaskell, 1973*, por exemplo). Para metalúrgicos e engenheiros ou cientistas interessados em materiais, certamente é mais interessante e instrutivo do que a discussão clássica da 2ª Lei em torno do Ciclo de Carnot, presente em praticamente todos os textos de termodinâmica.

8.1. Um exemplo de Aplicação da Segunda Lei da Termodinâmica: O conceito de transformação reversível.

Suponha um tanque contendo 2 moles de líquido e 1 mol de seu vapor, em equilíbrio a pressão e temperatura constante. Este é o estado inicial do tanque, denominado Estado 1. A transformação em que estamos interessados é a passagem de 1 mol do estado líquido para o

²² É especialmente curioso que, embora observemos, diariamente, “manifestações” da segunda lei da termodinâmica – a irreversibilidade e espontaneidade do processo de mistura do café com o leite, por exemplo-, normalmente não somos alertados para este fato e demoramos a ter os primeiros contactos com o conceito de entropia: isto é, certamente, um das causas dos problemas na aceitação e utilização da 2ª Lei da termodinâmica pelos estudantes.

estado gasoso, de modo que no Estado 2, no tanque tem-se 1 mol de líquido e 2 moles de gás, a mesma temperatura e pressão que no Estado 1.

Tanque a P e T constante

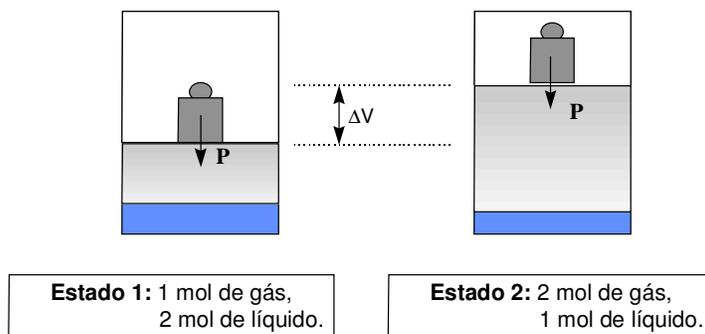


Figura 22 Mudança sofrida pela substância em estudo, dentro de um tanque a P e T constante, levada do estado 1 ao estado 2. Ver texto para a discussão.

Para que a transformação desejada ocorra, alguma perturbação tem que ser introduzida. Não seria natural esperar que este sistema passasse, espontaneamente, do Estado 1 para o Estado 2, sem que algo “provocasse esta passagem.

Neste exemplo, varia-se a pressão externa ao sistema para induzir a transformação. Assim, pode-se imaginar que o peso causador da pressão é diminuído de ΔP , deslocando o sistema do equilíbrio, causando sua expansão. Desde que se disponha de uma fonte de calor (como será visto adiante) para que a temperatura permaneça constante, ocorrerá a evaporação do líquido, até que seja reestabelecida a pressão de equilíbrio.

Este é um processo que ocorreria na natureza espontaneamente.

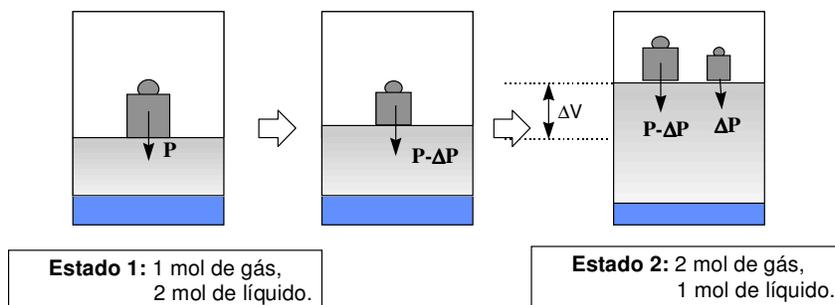


Figura 23 Uma forma espontânea (natural) de conduzir o sistema da Figura 22 do estado 1 ao estado 2. Ver texto para a discussão.

É possível agora introduzir a abstração do processo “**reversível**”. O “desequilíbrio” necessário para causar a passagem de 1→2 foi expresso por ΔP . É possível imaginar que se ΔP for diminuído até se aproximar de zero, atingiremos um processo limite, em que a expansão ocorreria contra uma pressão $P-dP$, com $dP \rightarrow 0$. Neste caso, o processo limite “imaginado”, com $\Delta P \rightarrow 0$ é o **processo reversível**. A abstração é evidente pois se $\Delta P = 0$ não ocorrerá o processo, pois o sistema não deixaria o estado de equilíbrio sem a introdução de alguma perturbação.

Entretanto, este caso limite é extremamente útil no cálculo de grandezas termodinâmicas como a entropia.

Na formulação de trabalho adotada para a segunda Lei, estabelecemos um critério de variação da entropia em sistemas adiabáticos. Para que o sistema possa sofrer a transformação sem absorver “calor” externo, inclui-se um **reservatório térmico**, capaz de ceder ou receber calor a temperatura constante, e **sempre**, de forma reversível.

Nota: Este reservatório não é completamente hipotético. Misturas bi-fásicas de substâncias puras (água e gelo, por exemplo) são capazes de ceder e receber calor a temperatura constante. A questão da reversibilidade é mais complexa, pois estes sistemas sofrem variação de volume ainda que pequenas, quando mudam de fase, realizando trabalho, o que tornaria a absorção o cessão de calor pelo reservatório não completamente reversível. Neste exemplo, entretanto, aceitamos que seja possível dispor de tal reservatório.

Aplica-se então a primeira Lei da Termodinâmica ao tanque, nos dois processos. Como o tanque sofre a mesma transformação nos dois casos, a variação de energia interna tem que ser a mesma, isto é:

ProcessoReversível

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_{\text{processoreversível}} - P\Delta V$$

$$q_{\text{processoreversível}} = \Delta U + P\Delta V$$

Aplicando a definição de entropia estabelecida, temos para a transformação do tanque, em **qualquer caso**:

$$q_{\text{processoreversível}} = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{processoreversível}}}{T} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$$

Nota: É importante observar que ΔS tem de ser o mesmo para o tanque tanto para a transformação reversível como para a irreversível, se desejamos ter uma definição útil. Caso contrário $\Delta S = S_2 - S_1$ dependeria de como o processo é realizado e não apenas dos estados inicial e final, e não seria uma função de estado.

ProcessoIrreversível

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \delta q_{\text{processoirreversível}} - (P - \Delta P)\Delta V$$

$$\delta q_{\text{processoirreversível}} = \Delta U + (P - \Delta P)\Delta V$$

As seguintes observações importantes podem ser feitas:

- a) Existem infinitas maneiras de executar a transformação de forma irreversível, enquanto há apenas uma trajetória reversível.
- b) O calor absorvido na transformação depende de como ela é realizada, e é máximo no caso da transformação reversível.

- c) O trabalho realizado durante a transformação depende também de como ela é realizada e é máximo no caso da transformação reversível.
- d) A variação de entropia é medida através do calor que seria trocado se a transformação fosse realizada de forma reversível, mesmo que ela se processe de forma irreversível. Isto é essencial para que a entropia seja uma função de estado.

8.1.1. As transformações no reservatório

Enquanto o tanque passa do estado 1 para o estado 2, o reservatório sofre transformações reversíveis que dependem de **como** a transformação do tanque ocorre. É fácil verificar que o reservatório cede diferentes quantidades de calor, dependendo de como a transformação ocorre no tanque. O maior valor fornecido corresponde a transformação reversível no tanque. Entretanto, segundo nossa escolha do reservatório, todas as transformações por ele sofridas são reversíveis. Podemos imaginar que as paredes do vaso são totalmente opacas e rígidas, de modo que não há como o reservatório “saber” que tipo de transformação se passa dentro do tanque. O reservatório fornece apenas o calor solicitado, de forma a manter a temperatura constante.

Embora o estado inicial do reservatório seja o mesmo em todas as transformações, é evidente que seu estado final dependerá de como a transformação ocorre no tanque. Assim, mesmo que o tanque vá sempre de 1 para 2, o reservatório atingirá um estado final quando a transformação do tanque for reversível, e outros estados finais para cada uma das possíveis transformações irreversíveis do tanque.

Assim, aplicando a definição de entropia estabelecida, tem-se:

Processo Reversível no Tanque:

Calor cedido pelo reservatório reversivelmente:

$$q = -(\Delta U + P\Delta V)$$

$$\Delta S_{\text{reservatorio}} = \frac{q}{T} = -\frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$$

Processo Irreversível no Tanque:

Calor cedido pelo reservatório reversivelmente:

$$q = -(\Delta U + (P - \Delta P)\Delta V)$$

$$\Delta S_{\text{reservatorio}} = \frac{q}{T} = \frac{-(\Delta U + (P - \Delta P)\Delta V)}{T}$$

8.1.2. As transformações no Sistema

É possível agora totalizar a variação de entropia do sistema nas duas transformações:

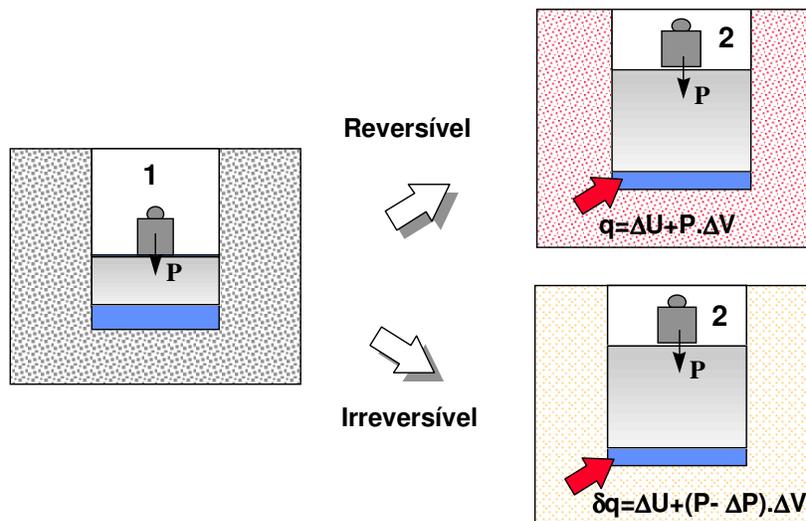


Figura 24 As transformações no sistema composto pelo tanque (Figura 22) e reservatório, quando a substancia no interior do tanque vai do estado 1 ao estado 2. Embora nos dois casos a transformação da substancia no interior do tanque seja a mesma, as tranformações DO SISTEMA não são iguais nos dois casos.

	Reversível	Irreversível
Tanque	$\Delta S_{tanque} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$	$\Delta S_{tanque} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$
Reservatório	$\Delta S_{reservatorio} = -\frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$	$\Delta S_{reservatorio} = \frac{-(\Delta U + (P - \Delta P)\Delta V)}{T}$
SISTEMA	$\Delta S_{sistema} = 0$	$\Delta S_{sistema} = \Delta P\Delta V > 0$

Pode-se observar, então, que neste sistema adiabático, a variação de entropia é zero para processos reversíveis e positiva para processos irreversíveis. Este é um resultado geral da Segunda Lei da Termodinâmica, e fornece o primeiro critério de espontaneidade decorrente das Leis da Termodinâmica:

Num sistema adiabático, a entropia será máxima no equilíbrio.

Evidentemente, este resultado é de aplicação limitada, pois poucas vezes tem-se sistemas adiabáticos em metalurgia e ciência dos materiais. É possível, entretanto, combiná-lo com a primeira Lei, para a obtenção de uma relação mais geral.

9. Cálculos de Entropia e a Terceira Lei da Termodinâmica

Apesar do conceito de entropia ser pouco intuitivo, ele é peça central no ferramental da termodinâmica. Assim, enquanto na seção anterior o objetivo foi apresentar o conceito e definição (macroscópicos) de entropia, nesta seção serão apresentados alguns exemplos de cálculos de entropia, assim como a Terceira Lei e suas implicações.

9.1. Variação de Entropia na Fusão

Na temperatura de fusão de uma substância pura, o processo de fusão (ou solidificação) pode ser considerado reversível²³. Assim, como o “calor” trocado na transformação é $\Delta H^{\text{fusão}}$, a variação de entropia na fusão pode ser calculada diretamente da definição como:

$$\Delta S^{\text{fusao}} = \frac{\Delta H^{\text{fusao}}}{T^{\text{fusao}}}$$

Exemplo: O calor de fusão do ferro é 13800 J/at-g. O ponto de fusão do ferro é 1535 °C. Calcule a variação de entropia na fusão do ferro nesta temperatura.

$$\Delta S^{\text{fusao}} = \frac{13800}{(1535 + 273.15)} = 7.63 \text{ J/molK}$$

Isto é $H_{1808.15}(\text{Fe, liq}) - H_{1808.15}(\text{Fe, ccc}) = 13800 \text{ J/mol}$ e
 $S_{1808.15}(\text{Fe, liq}) - S_{1808.15}(\text{Fe, ccc}) = 7,63 \text{ J/molK}$

9.2. Variação de Entropia na Vaporização

A variação da entropia na vaporização é, em geral, muito maior que na fusão.

O zinco tem pressão de vapor igual a 1 atm a 1180 °C (Note que nossa definição usual de “ferver” é atingir a pressão de vapor igual a 1 atm!). O “calor” de vaporização do Zinco é 114 kJ/at-g. Qual a variação de entropia na vaporização de um at-g de Zn a 1 atm?

$$\Delta S^{\text{vap}} = \frac{114000}{(1180 + 273.15)} = 78.5 \text{ J/molK}$$

Isto é $H_{1453.15}(\text{Zn, v, 1 atm}) - H_{1453.15}(\text{Zn, liq}) = 114000 \text{ J/at-g}$ e
 $S_{1453.15}(\text{Zn, v, 1 atm}) - S_{1453.15}(\text{Zn, liq}) = 78,5 \text{ J/at-g K}$

Observa-se que os valores de variação de entropia são coerentes com o conceito de “desordem” atômica usualmente associados a esta função. A fase gasosa, em que os átomos (ou moléculas) tem maior grau de liberdade para se movimentarem tem entropia muito superior a fase líquida que, por sua vez, tem entropia superior a fase sólida, normalmente a mais “organizada”.

²³ Nesta temperatura, sólido e líquido estão em equilíbrio, isto é, não há “força motriz” para uma fase se transformar na outra.

9.3. Variação da Entropia com a Temperatura

A partir da definição de entropia e de calor específico, pode-se obter relações que permitam calcular a variação da entropia com a temperatura.

Observando-se que:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{Eq. 27}$$

e lembrando que duas relações foram estabelecidas para a obtenção do calor trocado em transformações controladas:

$$dU = dq_v = c_v dT \quad dH = dq_p = c_p dT$$

É possível obter expressões para a entropia em função da temperatura. Em particular, a mais importante para metalurgia é:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} \quad \text{Eq. 28}$$

Observa-se assim que tanto H como S podem ser expressos em função de c_p para qualquer substância e que há uma relação matemática entre as duas grandezas.

Medidas experimentais destas grandezas precisam, portanto, ser consistentes.

9.4. A Primeira e a Segunda Leis Combinadas

Se separarmos o trabalho que o sistema pode realizar em trabalho mecânico (PdV) e outros tipos de trabalho ($\delta w'$), podemos re-apresentar a primeira lei da termodinâmica (Eq. 1) como:

$$dU = \delta q - PdV + \delta w'$$

Para um processo **reversível**, podemos obter uma expressão para o calor trocado através da segunda lei (Eq. 27), e substituir na relação acima:

$$\boxed{dU = TdS - PdV + \delta w'} \quad \text{Eq. 29}$$

Esta é uma relação geral que indica que²⁴:

²⁴ Lembrando o cálculo diferencial, sempre que $df = 0$, tem-se um “extremo” da função $f(x, y, \dots)$. Isto é, a função passa por um máximo ou por mínimo (ou um ponto “de sela”, que não é um extremo!)

- a) Para sistemas isométricos ($dV=0$) e adiabáticos ($dU=0$) que não realizam outro tipo de trabalho ($\delta w'=0$) o equilíbrio corresponde a um extremo (máximo) da função S.
- b) Para sistemas isométricos ($dV=0$) e isoentrópicos ($dS=0$) que não realizam outro tipo de trabalho ($\delta w'=0$) o equilíbrio corresponde a um extremo (mínimo) da função U.

Esta relação será usada para derivar as condições de equilíbrio, no próximo item.

É evidente, entretanto, que as “variáveis de controle” empregadas (S e V) não são práticas, em especial em sistemas metalúrgicos: controlar o volume é difícil ou impossível, e a entropia não é uma variável de fácil medida direta. Seria conveniente dispor de uma relação mais prática, envolvendo como variáveis de controle P e T, por exemplo.

Para tal, define-se a Energia Livre de Gibbs²⁵ como:

$$G = H - TS \quad \text{Eq. 30}$$

de forma que, após diferenciação e uso da expressão combinada da primeira e segunda leis (Eq. 31) obtém-se uma relação de mais fácil emprego:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad \text{mas} \quad H = U + PV$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - PdV + \delta w'$$

Combinando

$$dG = VdP - SdT + \delta w' \quad \text{Eq. 32}$$

Desta relação decorre que a P e T constante, a energia livre de Gibbs, G, terá um valor extremo no equilíbrio (mínimo²⁶).

Esta observação é a base de praticamente todos os cálculos de equilíbrio em siderurgia.

²⁵ Josiah Willard Gibbs, cientista americano, viveu entre 1839 e 1903. Seu trabalho “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” publicado originalmente nas Transactions of the Connecticut Academy, em várias partes, durante os anos 1875-1878, definiu as bases da termodinâmica até hoje empregada em metalurgia e ciência dos materiais.

²⁶ Não é matematicamente trivial demonstrar que G é mínimo no equilíbrio. Até aqui, mostramos que é extremo. É comum argumentar que, como o sinal de S, na expressão, é negativo, S máximo indicaria G mínimo.

9.5. Relações entre as funções termodinâmicas, G, H, S e Cp

É importante observar que todas as funções termodinâmicas de uma substância são interdependentes. Assim, por exemplo, se escolhermos um polinômio como o da

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad \text{para representar o calor específico } c_p \text{ de uma substância,}$$

podemos obter as seguintes relações:

$c_p =$	Eq. 6	$= m_3$	$+ m_4 T$	$+ m_5 / T^2$	$+ m_6 T^2$	
$H =$	$\int C_p dT$ Eq. 7	$= M_1$	$+ m_3 T$	$+ m_4 T^2/2$	$+ m_5 / T$	$+ m_6 T^3/3$
$S =$	$\int \frac{C_p}{T} dT$ Eq. 28	$=$	$m_2 + m_3 \ln T$	$+ m_4 T$	$- m_5 / (2T^2)$	$+ m_6 T^2/2$
$G =$	$H - TS$ Eq. 30	$= \frac{M_1}{T}$	$- m_2 + m_3 T(1 - \ln T)$	$- m_4 T^2/2$	$- m_5 / (2T)$	$- m_6 T^3/6$

9.6. Condições de Equilíbrio

Seguindo a metodologia proposta por DeHoff, podemos derivar as condições de equilíbrio para um sistema isolado, utilizando a combinação da primeira e da segunda leis.

É preciso, neste ponto diferenciar claramente equilíbrio de “estado estacionário”. Um sistema estará em equilíbrio quando mantidas as condições termodinâmicas externas a ele, cessarem todas as alterações possíveis no sistema. Um teste simples para diferenciar um estado de equilíbrio de um “estado estacionário”, é **isolar o sistema** após ter sido um estado invariante com o tempo:

- a. Se o sistema não se altera, está em equilíbrio;
- b. Se as condições do sistema se alteram, havia um estado estacionário.

Um exemplo simples da situação b) é o caso de uma parede homogênea, submetida a uma temperatura constante na face externa e a outra temperatura constante na outra face. Após algum tempo, se estabelecerá um gradiente de temperatura ao longo da espessura da parede que não mais variará com o tempo. Se, entretanto, isolarmos a parede, as temperaturas se alterarão, eliminando o gradiente.

Por outro lado, um sistema metal-escória que atinge o equilíbrio químico (por exemplo $Fe + O = FeO$) pode ser isolado sem que ocorra alteração do potencial de oxigênio²⁷.

²⁷ Nota: Em siderurgia é comum considerar-se que o equilíbrio com a atmosfera demora mais a ser atingido do que os demais equilíbrios. Os casos em que esta premissa não é válida serão discutidos na seção sobre o sistema Fe-O. Este tema será também discutido em mais detalhe na seção sobre equilíbrios meta-estáveis.

Assim, se um sistema em equilíbrio pode ser isolado sem que se alterem as condições termodinâmicas reinantes, as condições de equilíbrio deduzidas para um sistema isolado serão aplicáveis para sistemas não isolados.

Evidentemente, isto não significa que o valor das propriedades que o sistema terá serão os mesmos se este sofrer transformação isolado do universo ou não!

Utilizando este argumento proposto por Gibbs no século XIX, podemos então derivar condições de equilíbrio para sistemas isolados e estendê-las para sistemas não isolados.

9.7. Condições de equilíbrio para sistema Unário

A estratégia para a dedução das condições de equilíbrio é:

- Calcular a variação de entropia (dS) do sistema;
- Aplicar as condições de isolamento do sistema;
- Eliminar as variáveis dependentes;
- Aplicar o Critério de Equilíbrio ($dS=0$).

Para um sistema unário contendo duas fases α e β , podemos calcular dS_{sistema} como a soma das variações da entropia de cada uma das duas fases. Incluindo o efeito da variação do número de moles na combinação da primeira e segunda Leis²⁸:

$$dU' = TdS' - PdV' + \left(\frac{\partial U'}{\partial n} \right)_{S',V'} dn$$

definindo o potencial químico como:

$$\mu = \left(\frac{\partial U'}{\partial n} \right)_{S',V'}$$

Atenção: Como há outras expressões para a primeira e segunda leis combinadas além da Eq. 29, em particular a que envolve G' (Eq. 32), há outras “definições” para o potencial químico, que são equivalentes. Isto é:

$$dG = VdP - SdT + \delta w'$$

$$dG' = V'dP - S'dT + \left(\frac{\partial G'}{\partial n} \right)_{P,T} dn$$

e portanto
$$\mu = \left(\frac{\partial U'}{\partial n} \right)_{S',V'} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n} \right)_{P,T} = \bar{G}$$

²⁸ Basta lembrar que, para uma função de mais de uma variável, por exemplo, $f(x, y, z)$:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

é a diferencial total da função. No caso, estamos expressando a função

$$U = U(S, V, n)$$

Isto é, o potencial químico é uma **quantidade parcial molar**, como definido no item 6.4.2.

$$dS' = \frac{1}{T} dU' + \frac{P}{T} dV' + \frac{\mu}{T} dn$$

Aplicando esta equação para cada uma das fases α e β :

$$dS'_\alpha = \frac{1}{T^\alpha} dU'_\alpha + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV'_\alpha + \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} dn^\alpha$$

$$dS'_\beta = \frac{1}{T^\beta} dU'_\beta + \frac{P^\beta}{T^\beta} dV'_\beta + \frac{\mu^\beta}{T^\beta} dn^\beta$$

As condições de isolamento (sistema rígido, adiabático e fechado) resultam em:

$$dV'_{sistema} = 0 = dV'_\alpha + dV'_\beta$$

$$dU'_{sistema} = 0 = dU'_\alpha + dU'_\beta$$

$$dn_{sistema} = 0 = dn_\alpha + dn_\beta$$

Assim, pode-se calcular a variação total de entropia do sistema e fazê-la igual a zero (S máximo):

$$dS'_{sistema} = 0 = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta}\right) dU'_\alpha + \left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta}\right) dV'_\alpha + \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta}\right) dn^\alpha$$

A única solução geral para esta equação é:

$T^\alpha = T^\beta$ $P^\alpha = P^\beta$ $\mu^\alpha = \mu^\beta$
--

Esta dedução das condições de equilíbrio usando o critério de máxima entropia é importante *pois não emprega T e P como variáveis de controle*. Assim, é possível obter as condições de equilíbrio que estabelecem que a temperatura e a pressão das fases será igual, no equilíbrio.

A maneira alternativa de derivar as condições de equilíbrio, a partir da Energia Livre de Gibbs, usa T e P como variáveis de controle e, portanto, só permite deduzir a igualdade dos potenciais químicos.

9.8. Condições de equilíbrio para sistema Multicomponente

Utilizando a mesma estratégia do item anterior, e observando que, em um sistema multi-componente:

$$dU' = TdS' - PdV' + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U'}{\partial n_i} \right)_{S',V',n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dU' = TdS' - PdV' + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

E que o potencial químico fica definido como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_i} \right)_{S',V',n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i$$

Obtém-se as seguintes condições de equilíbrio para um sistema de f fases e c componentes:

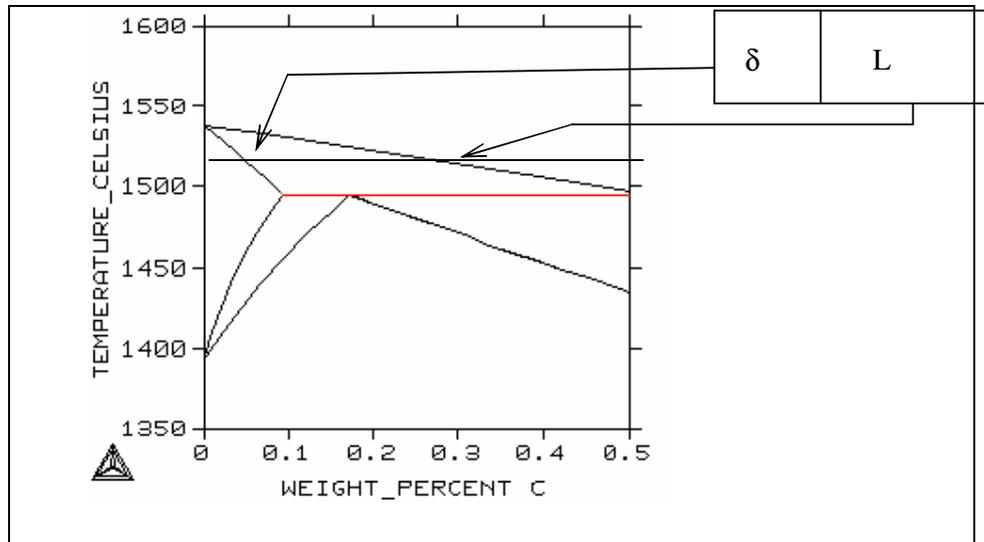
$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^\zeta \\ P^\alpha &= P^\beta = \dots = P^\zeta \\ \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\zeta \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\zeta \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_c^\alpha &= \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^\zeta \end{aligned}$$

Onde, naturalmente, todos os potenciais químicos são quantidades parciais molares e são funções da composição química da fase em questão:

$$\mu_i^\gamma = f(T^\gamma, P^\gamma, X_1^\gamma, X_2^\gamma, \dots, X_{c-1}^\gamma)$$

Estas condições de equilíbrio ressaltam a importância do conhecimento dos potenciais termodinâmicos. Em particular, grande parte da complexidade dos cálculos de equilíbrio em sistemas multi-componentes está em obter relações entre os potenciais químicos e a composição de cada fase.

Exemplo:
Em equilíbrios bifásicos, por exemplo, é possível ter misturas de composição química diferentes, em equilíbrio. Analisando o sistema Fe-C, por exemplo, observa-se que o teor de carbono é significativamente diferente entre fases em equilíbrio. Isto indica claramente que a composição química não influencia o equilíbrio diretamente mas sim através de seu efeito sobre potencial químico.



9.8.1. Um exemplo da aplicação das condições de equilíbrio em um sistema multi-componente

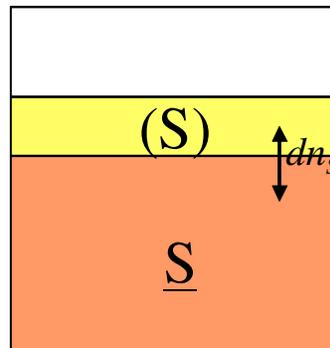


Figura 25 Em um sistema metal escória a P, T constante, calculando a variação de energia livre de Gibbs quando uma quantidade infinitesimal de enxofre passa do aço para a escória, é possível verificar as condições de equilíbrio.

Supondo-se um sistema composto por escória e aço em um forno, a P e T constante, podemos formular uma expressão para a energia livre de Gibbs do sistema:

$$G'_{sistema} = G'_{aço} + G'_{escória}$$

Logo:

$$dG'_{sistema} = dG'_{aço} + dG'_{escória} \quad \text{Eq. 33}$$

Como G' é uma função de estado, $G' = f(P, T, n_{Fe}, n_S, n_{Si}, \dots)$ logo, tanto para o aço como para a escória:

$$dG'_{aço} = \frac{\partial G'_{aço}}{\partial T} dT + \frac{\partial G'_{aço}}{\partial P} dP + \sum_c \frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_i} dn_i \quad \text{Eq. 34}$$

$$dG'_{escória} = \frac{\partial G'_{escória}}{\partial T} dT + \frac{\partial G'_{escória}}{\partial P} dP + \sum_c \frac{\partial G'_{escória}}{\partial n_i} dn_i \quad \text{Eq. 35}$$

Se avaliarmos o efeito de uma quantidade dn_S de enxofre sair do aço e ir para a escória, sem que haja alteração de P ou T ou a passagem de qualquer outro elemento entre as fases, as Eq. 34 e Eq. 35 podem ser simplificadas para:

$$dG'_{aço} = \frac{\partial G'_{aço}}{\partial T} 0 + \frac{\partial G'_{aço}}{\partial P} 0 + \frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_S} dn_S^{aço} = \frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_S} dn_S^{aço} \quad \text{Eq. 36}$$

$$dG'_{escória} = \frac{\partial G'_{escória}}{\partial T} 0 + \frac{\partial G'_{escória}}{\partial P} 0 + \frac{\partial G'_{escória}}{\partial n_S} dn_S^{escória} = \frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_S} dn_S^{escória} \quad \text{Eq. 37}$$

Substituindo na Eq. 33:

$$dG'_{sistema} = dG'_{aço} + dG'_{escória} = \frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_S} dn_S^{aço} + \frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_S} dn_S^{escória}$$

Mas, em um sistema fechado, teremos uma equação que expressa a conservação do enxofre:

$$dn_S^{sistema} = 0 = dn_S^{aço} + dn_S^{escória} = -dn_S + dn_S$$

Logo:

$$dG'_{sistema} = dG'_{aço} + dG'_{escória} = -\frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_S} dn_S + \frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_S} dn_S$$

$$dG'_{sistema} = -\frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_S} dn_S + \frac{\partial G'_{aço}}{\partial n_S} dn_S$$

$$dG'_{sistema} = (\mu_S^{aço} - \mu_S^{escória}) dn_S \quad \text{Eq. 38}$$

Sempre que o potencial químico do enxofre na escória for menor que o potencial químico do enxofre no aço, a variação de energia livre do sistema será negativa e, portanto, a passagem do enxofre do aço para a escória é espontânea.

A tabela abaixo sumariza os resultados da Eq. 38 para um processo hipotético em que uma pequena quantidade de enxofre passa do metal para a escória, como calculado:

$$\begin{array}{ll} \mu_S^{aço} > \mu_S^{escória} \rightarrow dG'_{sistema} < 0 & \text{Aço é desulfurado} \\ \mu_S^{aço} = \mu_S^{escória} \rightarrow dG'_{sistema} = 0 & \text{Equilíbrio aço-escória} \end{array}$$

$$\mu_S^{aço} < \mu_S^{escória} \rightarrow dG'_{sistema} > 0$$

Escória resulfura o aço (reversão de S)

9.8.2. Atividade

Como o potencial químico é uma derivada de uma função de energia (G) seus valores numéricos variam em uma ampla faixa, nem sempre sendo conveniente para o emprego em cálculos termodinâmicos. É comum, portanto, definir uma nova grandeza que varie entre 0 e 1, apenas.

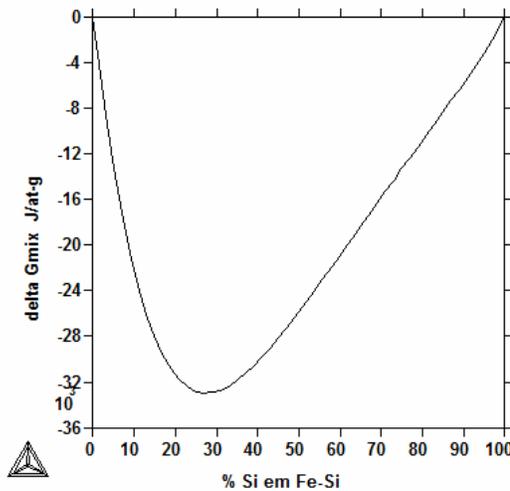


Figura 26 Variação da energia livre na mistura de Fe-Si a 1600°C (banco de dados TCNI5)

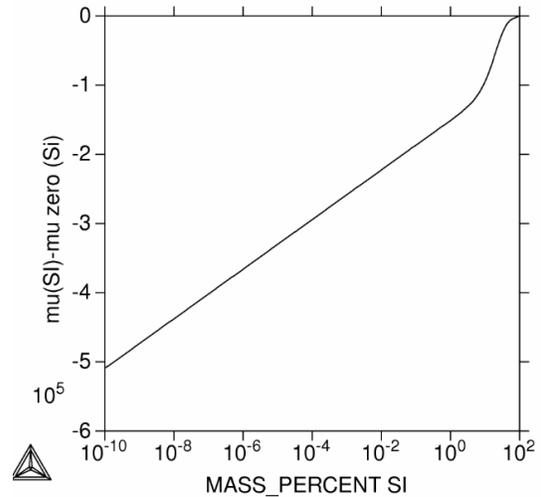


Figura 27 Variação de $\mu_{Si} - \mu_{Si}^0$ em solução Fe-Si a 1600°C (banco de dados TCNI5)

É conveniente, então, definir uma nova grandeza termodinâmica, chamada atividade, que relacione o potencial químico ao potencial químico de um estado de referência e que limite a extensão dos valores numéricos do potencial químico.

Define-se então a atividade de uma espécie, em relação a um estado de referência (no qual a atividade da espécie tem valor unitário) como:

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}}$$

Eq. 39

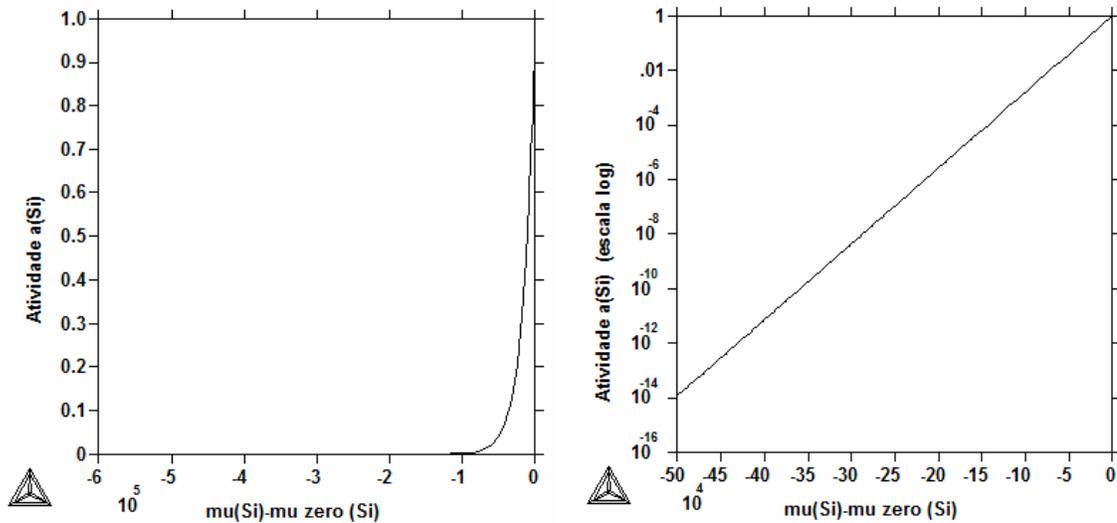


Figura 28 A definição da Eq. 39 é especialmente conveniente por “mapear” uma ampla faixa de valores de $\mu_i - \mu_i^0$ no intervalo [0,1], para todos os elementos e substâncias. Isto permite que se tenha alguma “sensibilidade” em relação aos valores de atividade, o que raramente é possível com os valores do potencial químico.

É possível mostrar que esta definição é coerente com as definições mais “usuais”.

Por exemplo, na expansão de um gás ideal da pressão atmosférica para uma pressão p_f , pode-se calcular a variação de energia livre associada a esta variação de pressão, calculando a atividade do gás referida ao gás a pressão inicial, assumida como estado de referência.

Para T constante, e um mol de gás, a Eq. 32 e a Lei dos Gases Ideais fornecem a seguinte relação:

$$dG = VdP = \frac{RT}{P} dP$$

Quando o gás passa de 1 atm até p_f :

$$\int_{G^0}^{G_f} dG = \int_{1\text{atm}}^{p_f} \frac{RT}{P} dP \rightarrow G_f - G^0 = RT \ln\left(\frac{p_f}{1}\right)$$

Observando²⁹ que $G^0 = \mu^0$ e que $G_f = \mu$ e comparando a definição da Eq. 39:

²⁹ Uma dúvida comum é porque G^f e G^0 são iguais aos potenciais químicos. Como o potencial químico é uma quantidade parcial molar, isto é, a variação de G em função do número de moles a T e P constante, e o cálculo é realizado para o gás puro, G_{molar} tem o mesmo valor que o potencial químico. Isto é

$$G' = nG_{\text{molar}} \quad \mu = \left(\frac{\partial G'}{\partial n}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial(nG_{\text{molar}})}{\partial n}\right)_{P,T} = G_{\text{molar}}$$

$$G_f - G^0 = RT \ln\left(\frac{p_f}{1}\right)$$

$$\mu - \mu^0 = RT \ln(a_i)$$

conclui-se que³⁰ :

$$a = \left(\frac{p_f}{1}\right)$$

Se considerarmos um processo de mistura de gases e assumindo que a Lei de Dalton³¹ é válida, (isto é $p_i = X_i p_t$) a atividade do gás i será $a_i = X_i$ ($p_t = 1 \text{ atm}$).

³⁰ A atividade é a RAZÃO entre a pressão do gás e a pressão do estado de referência. A atividade NÃO é igual a pressão. Imagine, por exemplo, se a pressão for expressa em Pa, qual seria o valor da atividade.

³¹ John Dalton viveu na Inglaterra entre 1776 e 1844, e é famoso também pela descoberta do “daltonismo”, a incapacidade de distinguir cores.