

## 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 1a).

Da mesma forma, em um sistema mecânico sujeito a um campo potencial como o campo gravitacional (Figura 1b) 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.

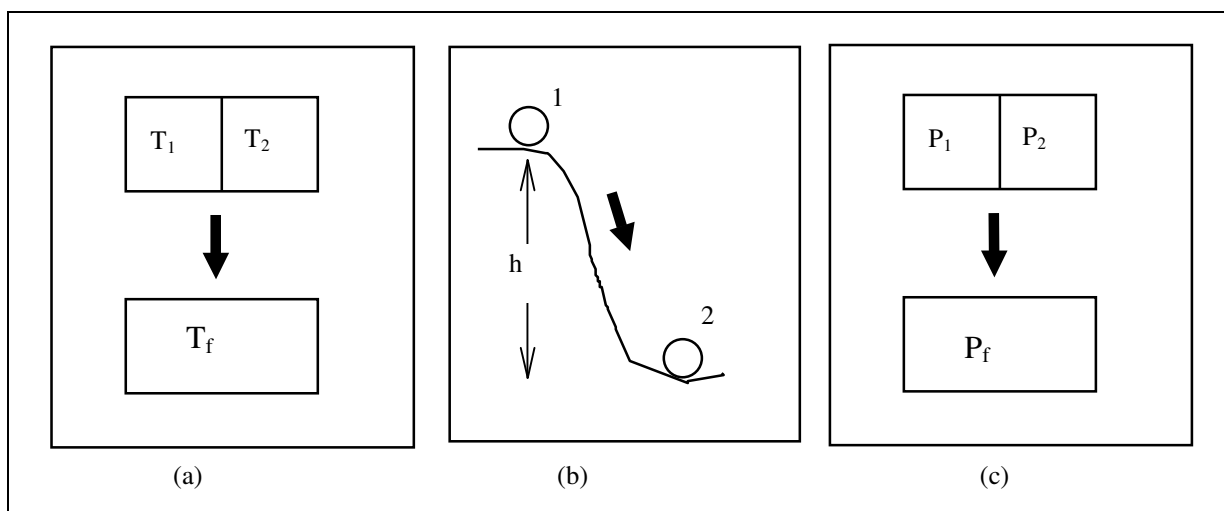


Figura 1

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 das Figuras 1 a, 1 b e 1c, 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.

## 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, existe 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.

## O Enfoque da Termodinâmica e o de outras Ciências

Enquanto outras ciências (como a metalurgia física, por exemplo) buscam a compreensão do **porque** 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.

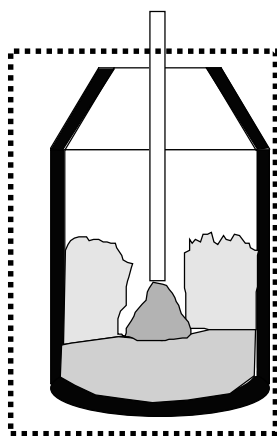
Ao mesmo tempo que esta capacidade da termodinâmica é sua principal força, pode parecer, para alguns, uma limitação. Ao utilizar grandezas macroscópicas a termodinâmica abre mão, deliberadamente, do conhecimento fenomenológico e/ou microscópico do que ocorre no sistema.

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.

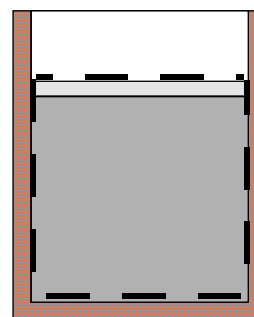
## Conceitos Básicos

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

**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*.

## Variáveis Termodinâmicas

### Quantidade de matéria, “tamanho” e Concentração do Sistema

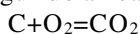
As principais variáveis associadas a quantidade de matéria em um sistema são massa (kg, g, t etc.), número de moles (mol) e número de átomos grama (at-g).

Um **mol** é constituído por  $6.02 \times 10^{23}$  moléculas ou fórmulas unitárias de um composto.

Um **átomo grama** (at-g) é constituído por  $6.02 \times 10^{23}$  átomos de uma substância.

Exemplo:

Na queima do carbono formando CO<sub>2</sub> segundo a reação:



Observa-se que para cada átomo de C é consumida uma molécula de O<sub>2</sub>, formando uma molécula de CO<sub>2</sub>.

Normalmente na tabela periódica dos elementos (também na net)

<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 <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
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 CO<sub>2</sub>. 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=1,013x10<sup>5</sup>Pa Nota: 1Pa=1N/m<sup>2</sup>) 22,4 litros (22,4x10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>). 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 O<sub>2</sub> 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/m<sup>3</sup>), ou densidade (kg/m<sup>3</sup>).

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/m<sup>3</sup>) e  $v$  é o volume específico (m<sup>3</sup>/mol) do sistema.

## 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 peso	%i	$\%i = \frac{\text{Peso de } i}{\sum_{\text{Todosos elementos } j} \text{Peso de } j} \times 100$	Relação entre o peso de um elemento e o peso total, expressa em porcentagem (Soma de Todas=100%)
Fração em peso	w <sub>i</sub>	$w_i = \frac{\text{Peso de } i}{\sum_{\text{Todosos elementos } j} \text{Peso de } j}$	Relação entre o peso de um elemento e o peso total. (Soma de todas=1)
Fração molar	X <sub>i</sub>	$X_i = \frac{\text{Numero at - g de } i}{\sum_{\text{Todosos elementos } j} \text{Numero at - g de } j}$	Relação entre o número de at-g de um elemento e o número total. (Soma de todas=1)
	X <sub>i</sub>	$X_i = \frac{\text{Numero mol de } i}{\sum_{\text{Todosos elementos } j} \text{Numero mol de } j}$	Relação entre o número de mol de um elemento e o número total. (Soma de todas=1)

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

## As Leis da Termodinâmica

### Primeira Lei da Termodinâmica

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

### Segunda Lei da Termodinâmica

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

### 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.

## Definições práticas das Leis da Termodinâmica

### 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:

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

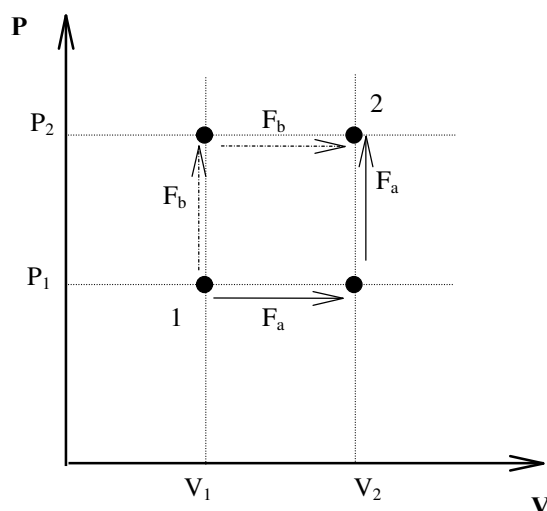
onde Q é o calor que entra no sistema e W é o trabalho que o sistema faz.

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

$$\delta w = Fdx = P \times Adx = PdV$$



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



Exercício: Calcule o trabalho realizado na transformação do ponto 1 ao ponto 2, quando o processo é realizado de duas formas diferentes:  $F_a$  ou  $F_b$ . Como  $\Delta U$  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) como o calor necessário para produzir uma alteração de temperatura no sistema:

$$c_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v$$

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)**:

$$H = U + PV$$

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

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

$$c_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

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 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 cal/(mol °C) ou 1 cal/(g °C).

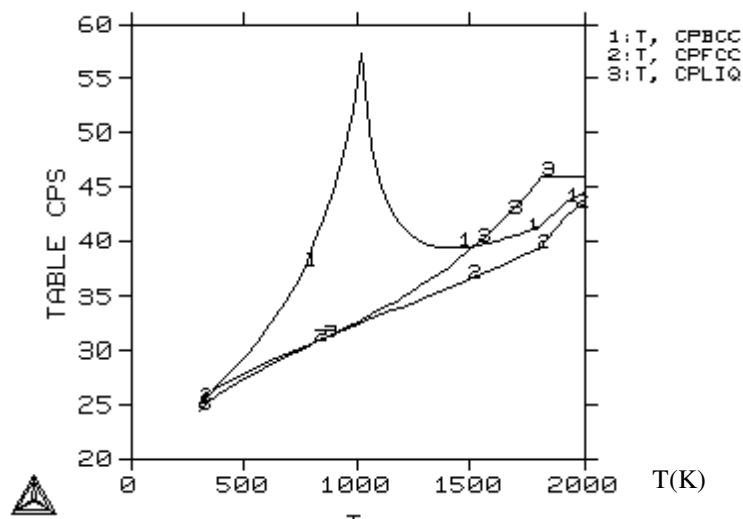
Solução: Para aquecer um mol de água de 10 °C a 38 °C a pressão constante serão necessários:

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

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 têm diferentes valores de calor específico.

No caso do ferro, por exemplo, o  $c_p$  das diferentes fases estáveis a pressão atmosférica é apresentado na figura abaixo:



Calor específico a  $p=1 \times 10^5 \text{Pa}$  para diferentes fases do ferro, em função da temperatura.

Dados do banco de dados bin do programa Thermocalc.

<http://www.thermocalc.se> ou <http://www.met.kth.se>

É comum expressar o  $c_p$  das substâncias para temperaturas acima da temperatura ambiente usando equações da forma:

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

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 tem diferentes variações com a temperatura, as transformações de fases são acompanhadas por variações de entalpia. (por exemplo, o calor que um sólido absorve para fundir,  $\Delta H^{\text{fusão}}$ , é frequentemente chamado “calor latente” de fusão, por não estar associado a uma variação de temperatura)

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 (libera calor, exotérmica) sal e água (absorve calor, endotérmica) e a dissolução do silício no ferro (exotérmica).

Resumindo, há quatro “tipos” principais de variações de entalpia, isto é, as principais alterações ou transformações que tem efeito na entalpia de um sistema, são:

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.

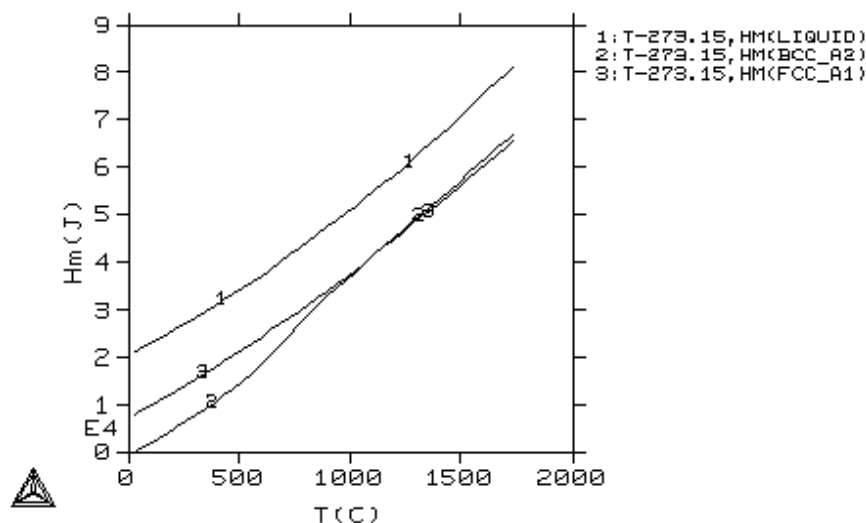
*Nota: As variações de entalpia somente são iguais ao calor trocado se o processo ocorre a pressão constante.*

A entalpia das diferentes fases do ferro pode ser calculada utilizando dados tabelados de  $c_p$  como os da figura anterior. É evidente que, se um polinômio for empregado para descrever  $c_p$  um outro polinômio será obtido para a função entalpia.

$$c_p = m_3 + m_4 T + m_5 / T^2 + m_6 T^2 \quad (1)$$

$$H = m_1 + m_3 T + m_4 T^2/2 + m_5 / T + m_6 T^3/3 \quad (2)$$

O resultado desta integração dependerá do valor da entalpia de cada fase a temperatura inicial da integração. (Do ponto de vista matemático isto é evidente pelo aparecimento da constante de integração no polinômio acima).



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  $1 \times 10^5$  Pa considerada como zero. Dados do banco de dados bin do Thermocalc.

### O “Zero” das Funções de Energia

A figura acima mostra a entalpia das fases CCC, CFC e líquido, do Ferro puro a 1atm, em função da temperatura. Observe que as curvas têm inclinações semelhantes, mas estão separadas. Se a entalpia de cada fase for obtida pela integração do  $c_p$  desta fase em um intervalo de temperatura, o “zero” do gráfico corresponderia sempre a entalpia da fase ou substância nesta temperatura, pois não existe nenhuma Lei da termodinâmica que estabeleça quando a entalpia ou a energia interna de um sistema é zero. Isto não é uma característica excepcional das funções termodinâmicas de energia. Na mecânica, a energia potencial, por exemplo, depende da definição de um referencial. Se para a análise de viagens aéreas o nível do mar pode ser um referencial adequado, certamente não é o melhor referencial para avaliar a queda de corpos em Volta Redonda.

Para que seja possível calcular as variações de entalpia associadas a transformações de fases e a reações químicas, entretanto, é necessário escolher um mesmo zero para todas as fases do elemento, e ter um sistema consistente de referências para todos os elementos.

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

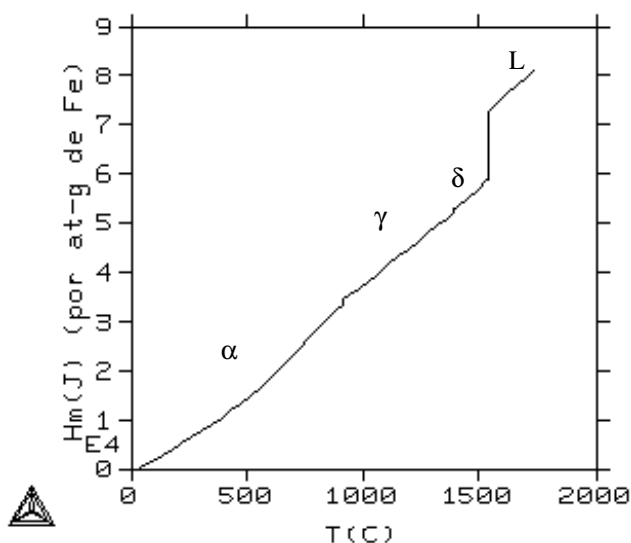
Como o sonho dos alquimistas (a transformação de um elemento em outro) não existe na termodinâmica este zero é escolhido para todos os elementos, quando se usa o padrão SER. É importante lembrar que esta escolha é arbitrária e podem existir outras mais convenientes, em outros casos.

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

$$H_{Fe}^{SER} = H_{Fe}^{CCC, 298.15K, 1atm} = 0$$

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.

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.)



Entalpia (J) por at-g de Fe em função da temperatura em °C. Referência Fe CCC a 25°C,  $1 \times 10^5$  Pa. Calculado com Thermocalc banco de dados bin.

Como o uso de gráficos nem sempre é prático, tabelas podem ser mais convenientes, em especial quando não se tem acesso a tabulações computadorizadas.

## OUTPUT FROM THERMO-CALC

98. 6. 8 16. 6.14

Phase : BCC\_A2 (Fe) Pressure : 100000.00

\*\*\*\*\*

T (K)	Delta-Cp (Joule/K)	Delta-H (Joule)	DELTA-S (Joule/K)	Delta-G (Joule)
298.15	2.48446E+01	6.73586E-01	2.72797E+01	-8.13275E+03
300.00	2.48904E+01	4.66785E+01	2.74335E+01	-8.18336E+03
400.00	2.71299E+01	2.65024E+03	3.49081E+01	-1.13130E+04
500.00	2.93561E+01	5.47278E+03	4.11972E+01	-1.51258E+04
600.00	3.19293E+01	8.53312E+03	4.67698E+01	-1.95287E+04
700.00	3.50984E+01	1.18784E+04	5.19203E+01	-2.44658E+04
800.00	3.92042E+01	1.55837E+04	5.68619E+01	-2.99059E+04
900.00	4.49644E+01	1.97733E+04	6.17900E+01	-3.58377E+04
1000.00	5.42146E+01	2.46898E+04	6.69615E+01	-4.22718E+04
1100.00	4.55851E+01	2.99032E+04	7.19408E+01	-4.92317E+04
1200.00	4.12427E+01	3.42043E+04	7.56859E+01	-5.66188E+04
1300.00	3.97651E+01	3.82418E+04	7.89184E+01	-6.43522E+04
1400.00	3.93571E+01	4.21920E+04	8.18460E+01	-7.23925E+04
1500.00	3.94801E+01	4.61306E+04	8.45633E+01	-8.07144E+04
1600.00	3.99068E+01	5.00980E+04	8.71237E+01	-8.92999E+04
1700.00	4.05216E+01	5.41182E+04	8.95607E+01	-9.81351E+04
1800.00	4.12594E+01	5.82064E+04	9.18973E+01	-1.07209E+05
1900.00	4.32521E+01	6.24331E+04	9.41820E+01	-1.16513E+05
2000.00	4.44635E+01	6.68248E+04	9.64344E+01	-1.26044E+05

## OUTPUT FROM THERMO-CALC

98. 6. 8 16. 6.32

Phase : FCC (Fe) Pressure : 100000.00

\*\*\*\*\*

T (K)	Delta-Cp (Joule/K)	Delta-H (Joule)	DELTA-S (Joule/K)	Delta-G (Joule)
298.15	2.51980E+01	7.97354E+03	3.59016E+01	-2.73053E+03
300.00	2.52336E+01	8.02019E+03	3.60576E+01	-2.79709E+03
400.00	2.67604E+01	1.06252E+04	4.35412E+01	-6.79131E+03
500.00	2.78915E+01	1.33596E+04	4.96383E+01	-1.14595E+04
600.00	2.88709E+01	1.61986E+04	5.48116E+01	-1.66884E+04
700.00	2.97823E+01	1.91316E+04	5.93311E+01	-2.24001E+04
800.00	3.06609E+01	2.21540E+04	6.33656E+01	-2.85385E+04
900.00	3.15232E+01	2.52633E+04	6.70268E+01	-3.50609E+04
1000.00	3.23782E+01	2.84584E+04	7.03924E+01	-4.19340E+04
1100.00	3.32308E+01	3.17388E+04	7.35183E+01	-4.91314E+04
1200.00	3.40840E+01	3.51045E+04	7.64464E+01	-5.66311E+04
1300.00	3.49398E+01	3.85557E+04	7.92083E+01	-6.44151E+04
1400.00	3.57994E+01	4.20926E+04	8.18291E+01	-7.24681E+04
1500.00	3.66636E+01	4.57157E+04	8.43284E+01	-8.07769E+04
1600.00	3.75330E+01	4.94255E+04	8.67223E+01	-8.93302E+04
1700.00	3.84081E+01	5.32225E+04	8.90240E+01	-9.81183E+04
1800.00	3.92892E+01	5.71073E+04	9.12443E+01	-1.07132E+05
1900.00	4.19066E+01	6.11666E+04	9.34387E+01	-1.16367E+05
2000.00	4.35491E+01	6.54470E+04	9.56340E+01	-1.25821E+05

OUTPUT FROM THERMO-CALC  
98. 6. 8                      16. 7. 1  
Phase : LIQ (Fe)              Pressure : 100000.00  
\*\*\*\*\*

T (K)	Delta-Cp (Joule/K)	Delta-H (Joule)	DELTA-S (Joule/K)	Delta-G (Joule)
298.15	2.44276E+01	2.11903E+04	4.34219E+01	8.24404E+03
300.00	2.44657E+01	2.12355E+04	4.35731E+01	8.16357E+03
400.00	2.61225E+01	2.37702E+04	5.08536E+01	3.42875E+03
500.00	2.73837E+01	2.64474E+04	5.68224E+01	-1.96380E+03
600.00	2.84960E+01	2.92421E+04	6.19147E+01	-7.90670E+03
700.00	2.95465E+01	3.21446E+04	6.63868E+01	-1.43262E+04
800.00	3.05753E+01	3.51507E+04	7.03994E+01	-2.11688E+04
900.00	3.16072E+01	3.82597E+04	7.40601E+01	-2.83943E+04
1000.00	3.26625E+01	4.14730E+04	7.74446E+01	-3.59716E+04
1100.00	3.37622E+01	4.47937E+04	8.06088E+01	-4.38759E+04
1200.00	3.49309E+01	4.82277E+04	8.35960E+01	-5.20875E+04
1300.00	3.61989E+01	5.17832E+04	8.64412E+01	-6.05904E+04
1400.00	3.76036E+01	5.54720E+04	8.91743E+01	-6.93720E+04
1500.00	3.91918E+01	5.93100E+04	9.18216E+01	-7.84224E+04
1600.00	4.10207E+01	6.33184E+04	9.44079E+01	-8.77343E+04
1700.00	4.31599E+01	6.75245E+04	9.69572E+01	-9.73028E+04
1800.00	4.56932E+01	7.19635E+04	9.94938E+01	-1.07125E+05
1900.00	4.60000E+01	7.65609E+04	1.01980E+02	-1.17201E+05
2000.00	4.60000E+01	8.11609E+04	1.04339E+02	-1.27518E+05

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

Da tabela de entalpia do Fe líquido podemos interpolar um valor de 7,53265E4 J/at-g para 1873.15K. A entalpia do Fe CCC a 25 °C (298.15K)  $H_{Fe}^{SER}$  é 0 J (ver tabela da fase BCC).

Assim:

J/at-g Fe	at-g Fe/t	J/t (Ws/t)	kWh/Ws	kWh/t Fe
7,53265E4	1000000/55.85	1348728703,671	3600000	<b>374,64</b>

Nota: É importante observar que as três tabelas foram calculadas referidas a  $H_{Fe}^{SER}$ .

Exercício: Qual o “calor” consumido na fusão de 1 at-g de Fe, a 1535°C? Calcule a entalpia do Fe-δ e do Fe-L por interpolação, como no exemplo acima.



## Gerando as curvas e tabelas deste capítulo em Thermocalc:

```
@@ Este macro usa o banco de dados SSOL ou TCFE para fazer um gráfico
@@ do cp das fases do Fe entre 298 e 2000 K
```

```
go data
sw-d ssol
@@ sw-d tcfe
@@ sw-d bin
@@ se não dispuser do ssol, use tcfe ou bin
```

```
define-element fe
reject phase *
restore phase bcc fcc liq
get data
go p-3
set-condition t=300 n=1 p=1e5
```

```
compute-equilibrium
enter function cpbcc=hm(bcc).t;
enter function cpfcc=hm(fcc).t;
enter function cpliq=hm(liq).t;
set-axis-variable 1 T 298 2000,,,,
```

```
step evaluate cpbcc,cpfcc,cpliq
post
enter table cps=cpbcc, cpfcc, cpliq;
set-diagram-axis x T
set-diagram-axis y cps,,,,
set-label-curve d,,,,
```

```
plot,,,,
back
set-inter
```

```
@@ Este macro usa o banco de dados SSOL ou TCFE para fazer um grafico
@@ da entalpia das fases do Fe entre 298 e 2000 K
```

```
go data
switch-data tcfe
define-element fe
reject phase *
restore phase bcc fcc liq
get data
go p-3
set-condition t=300 n=1 p=1e5
compute-equilibrium
set-axis-variable 1 T 298 2000,,,,
step
separate phase
```

```
post
set-diagram-axis x T
set-diagram-axis y hm(*),,,,,
set-label-curve d
plot,,,,
back
set-inter
```

```
@@ Este macro usa o banco de dados SSOL ou TCFE para fazer um grafico
@@ da entalpia das fases ESTAVEIS do Fe entre 298 e 2000 K
go data
switch-data tcfe
define-element fe
reject phase *
restore phase bcc fcc liq
get data
go p-3
set-condition t=300 n=1 p=1e5
compute-equilibrium
set-axis-variable 1 T 298 2000,,,,
step
normal
post
set-diagram-axis x T
set-diagram-axis y hm,,,,
set-label-curve b
plot,,,
back
set-inter
```

```
@@ tabela de entalpia de uma fase do ferro (qual a referência?)
@@
go data
switch-data ssol
define-element fe
reject phases *
restore phase liq bcc fcc
get
go tab
tab-ph bcc,,,,,,,,
@@ na versao M o seguinte comando deve ser usado:
@@ tab-su bcc,,,,,,,,
set-inter
```