

Entalpia de Reação

Reações químicas são acompanhadas, freqüentemente, por efeitos térmicos. Para uma reação qualquer, a variação de entalpia pode ser calculada como:



$$\Delta H_{reacao}^T = H_{A_aB_b}^T - aH_A^T - bH_B^T \quad (1)$$

A 298.15K e 1atm tem-se:

$$\Delta H_{reacao}^{298.15} = H_{A_aB_b}^{298.15} - aH_A^{298.15} - bH_B^{298.15} \quad (2)$$

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

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

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

Combinando as reações (1) e (2) tem-se:

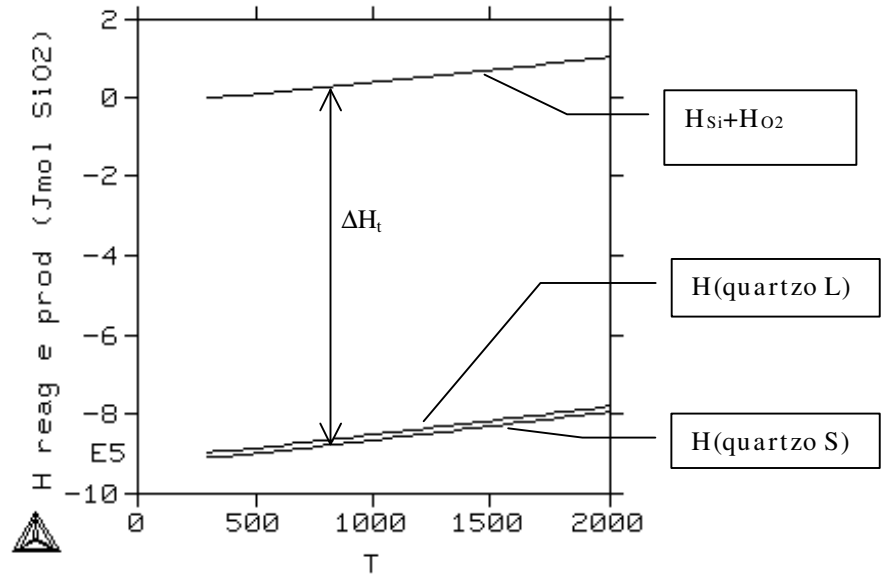
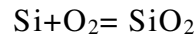
$$\Delta H_{reacao}^T - \Delta H_{reacao}^{298.15} = \int_{298.15}^T c_p^{A_aB_b} dT - a \int_{298.15}^T c_p^A dT - b \int_{298.15}^T c_p^B dT = \int_{298.15}^T \Delta c_p^{reacao} dT$$

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

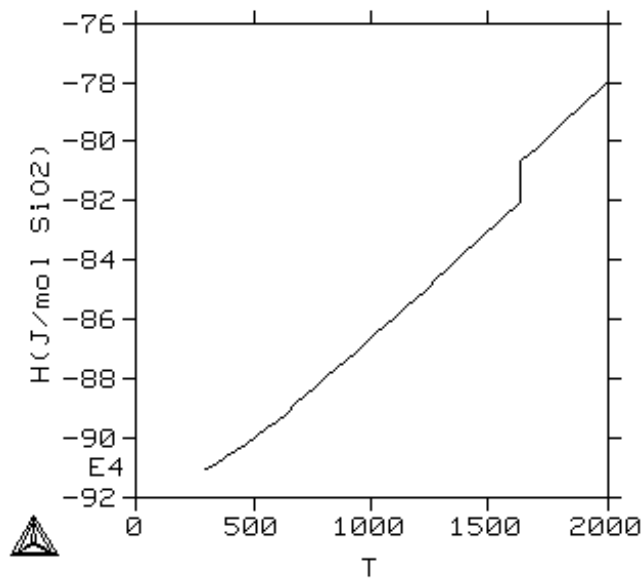
É interessante observar que quando se emprega $H^{SER}=0$ como estado de referência para as entalpias, a entalpia das substâncias, a 298.15K e 1 atm é igual a variação de entalpia de formação destas substâncias. Matematicamente:

$$\Delta H_{A_aB_b,f}^{298.15} = H_{A_aB_b}^{298.15} = \Delta H_{A_aB_b,f}^{O,298.15K}$$

Exemplificando com a reação de formação da sílica (SiO₂) temos:



Entalpia de 1at-g de Si+ 1 mol de O₂, comparada com a entalpia do quartzo (SiO₂). Note a pequena variação do ΔH com a temperatura (Regra de Koop)



Entalpia das fases de equilíbrio do sistema composto de 1at-g de Si+ 1 mol de O₂ referida a SER. (Assumindo que o único produto de oxidação seja quartzo).

O uso de tabelas, também é conveniente para obter os valores de variação de entalpia associada a reações químicas. É evidente que para cálculos não muito exatos, o conhecimento do ΔH^{298.15} é suficiente.

```

OUTPUT FROM THERMO-CALC
98. 6.10          12.21.32
Reaction: O2+SI=O2SI1
O2 stable as GAS
SI stable as SI_S
O2SI1 stable as QUARTZ
*****
T      Delta-Cp      Delta-H      Delta-S      Delta-G
(K)    (Joule/K)        (Joule)     (Joule/K)   (Joule)
*****
298.15 -4.78157E+00 -9.10857E+05 -1.82385E+02 -8.56479E+05
300.00 -4.63979E+00 -9.10866E+05 -1.82414E+02 -8.56141E+05
400.00 1.10080E+00 -9.11017E+05 -1.82889E+02 -8.37861E+05
500.00 4.99989E+00 -9.10704E+05 -1.82206E+02 -8.19601E+05
600.00 8.27139E+00 -9.10037E+05 -1.81000E+02 -8.01437E+05
700.00 1.13312E+01 -9.09056E+05 -1.79494E+02 -7.83411E+05
800.00 1.43531E+01 -9.07772E+05 -1.77784E+02 -7.65545E+05
848. --- O2SI1 becomes QUARTZ_S2 ,delta-H= 732.20
900.00 7.72625E+00 -9.05921E+05 -1.75590E+02 -7.47891E+05
1000.00 7.77967E+00 -9.05147E+05 -1.74774E+02 -7.30373E+05
1080. --- O2SI1 becomes QUARTZ_S3 ,delta-H= 2510.40
1100.00 8.72886E+00 -9.01835E+05 -1.71683E+02 -7.12983E+05
1200.00 8.60474E+00 -9.00967E+05 -1.70929E+02 -6.95853E+05
1300.00 8.40289E+00 -9.00116E+05 -1.70247E+02 -6.78795E+05
1400.00 8.14515E+00 -8.99289E+05 -1.69634E+02 -6.61801E+05
1500.00 7.84630E+00 -8.98489E+05 -1.69082E+02 -6.44866E+05
1600.00 7.51669E+00 -8.97720E+05 -1.68586E+02 -6.27983E+05
1686. --- SI becomes SI_L ,delta-H= 50208.00
1700.00 9.24264E+00 -9.47167E+05 -1.97887E+02 -6.10760E+05
1800.00 9.27489E+00 -9.46241E+05 -1.97357E+02 -5.90998E+05
1900.00 9.29155E+00 -9.45313E+05 -1.96855E+02 -5.71288E+05
1995. --- O2SI1 becomes QUARTZ_L ,delta-H= 10878.40
2000.00 2.11682E+01 -9.33446E+05 -1.90896E+02 -5.51654E+05

```

Exemplo: Calcule o calor gerado quando 1kg de Si se oxida formando SiO_2 a 1600°C . A massa atômica do Si é 28g/at-g.

Exemplo: Suponha que todo o silício de 180t de gusa (%Si=0.4) carregados em um conversor se oxida a sílica a 1600°C . (Nota: Despreze a entalpia de solução do Si no Fe.). Calcule quantas toneladas de sucata de Fe podem ser fundidas e aquecidas até 1600°C com o “calor” gerado nesta oxidação.

Supondo o c_p do ferro líquido constante, calcule qual seria o aumento de temperatura do ferro após a oxidação deste silício.

Liste as simplificações necessárias neste cálculo, e que dados adicionais você gostaria de conhecer para poder calcular o mesmo processo em um conversor.

Balanco Térmico

Balancos são ferramentas importantes em engenharia (em contabilidade, também!). A característica fundamental para a realização de um balanço é que somente grandezas que se conservam podem ser submetidas a um balanço. Energia e momento, por exemplo, são exemplos de grandezas que se conservam. Temperatura ou pressão, por outro lado, são grandezas que não se conservam.

O conceito de balanço térmico é apresentado desde muito cedo no ensino tecnológico, como uma decorrência da primeira lei da Termodinâmica. Como a energia se conserva, é possível realizar balanço de energia. Em geral, somos apresentados a uma integração simples da expressão

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

em que o calor específico (por grama de substância e não molar) é tomado como constante no intervalo de integração e a expressão “clássica” abaixo é obtida.

$$c_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \rightarrow \int_{T_1}^{T_2} dq_p = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$Q_p = \Delta H = c_p \int_{T_1}^{T_2} dT = c_p \Delta T \quad \text{ou,}$$

$$Q'_p = c_p m \Delta T$$

Quando nos deparamos com sistemas complexos, em que não podemos assumir que o calor específico seja constante, e em que ocorrem transformações de fases e reações, frequentemente encontramos sérios problemas para aplicar esta metodologia.

O exemplo abaixo apresenta uma proposta alternativa, baseada na função entalpia.

Balanço Térmico do Conversor

Um conversor se diferencia de um forno por não empregar nenhuma fonte externa de “calor”. O primeiro conversor comercialmente importante foi inventado por Bessemer, no final do século XIX. Como a única fonte de oxigênio em grandes quantidades, na época, era o ar, estes conversores insuflavam ar através do metal líquido, para convertê-lo em aço.

Dois problemas interessantes ocorriam, associados a presença dominante do nitrogênio no ar: a) a dissolução de quantidades elevadas de nitrogênio no aço, com efeito significativo sobre as propriedades

mecânicas e b) perda térmica considerável, em função da necessidade de aquecer o nitrogênio que “atravessava” o processo.

Um balanço térmico simples de um conversor pode ser formulado considerando:

- a) conservação de massa
- b) que a entalpia dos produtos é igual a entalpia da carga.

Pergunta para discussão: É correto supor que a entalpia da carga é igual a dos produtos? Qual a premissa para esta afirmativa. Qual(is) a(s) correção(ões) necessária para um processo real?

Um balanço de massa precisa ser formulado para que se conheça as massas dos produtos. Naturalmente, além da condição da conservação de massa, outras condições devem ser estabelecidas. Se o processo de conversão fosse um processo que conduzisse ao equilíbrio termodinâmico, as demais condições poderiam ser definidas por este equilíbrio. Como o conversor não atinge equilíbrio termodinâmico, é necessário definir algumas relações “empíricas”.

Um balanço simplificado pode ser obtido estabelecendo-se as seguintes condições:

- a) Todo o silício é oxidado a sílica.
- b) A quantidade de “FeO” na escória é o dobro da quantidade de sílica.
- c) Todo o carbono que é oxidado é oxidado até CO, não havendo pós-combustão, isto é não havendo formação de CO₂.
- d) A presença e oxidação de Mn e P, principalmente, são ignoradas.
- e) A quantidade de CaO é calculada para garantir uma certa basicidade “binária”. (Isto é CaO/SiO₂=3, por exemplo)

Para formular um balanço de entalpia (ou qualquer balanço térmico) é necessário escolher uma temperatura de referência. No balanço simplificado proposto, a temperatura de referência escolhida é de 298.15K. Assim, os elementos puros, em sua fase estável a 298.15K e 1 atm, tem entalpia igual a zero nesta temperatura. Como consequência, a entalpia das substâncias, tais como os óxidos, a 298.15K será igual a sua entalpia de formação a esta temperatura. A entalpia a qualquer temperatura diferente será o resultado da integração do calor específico da fase em questão e da soma das variações de entalpia associadas as mudanças de fase.

O livro BOF Steelmaking, fornece fórmulas que aproximam o valor de H(T)-H(298) para diversos elementos e substâncias a temperaturas inferiores a 1000 K e para temperaturas acima de 1400°C. Estas fórmulas podem ser empregadas para calcular as entalpias no balanço térmico (vide tabelas a seguir).

Apenas no caso da CaO, sugere-se um procedimento diferente. Como não existe Ca puro no sistema, nem na carga nem nos produtos, pode-se adotar a entalpia da CaO a 298K como sendo igual a zero. Isto evita que se some um termo constante a entalpia da CaO carregada e da CaO que sai do conversor como parte da escória.

Pergunta para discussão: Qual seria o termo a adicionar a entalpia da CaO se desejássemos adotar Ca puro sólido a 298K como tendo entalpia igual a zero?

Exercício: Como exercício, formule um balanço de massa e de entalpia para um conversor, usando, por exemplo, o programa EXCEL e as equações fornecidas nas tabelas a seguir. Neste balanço:

Verifique qual o efeito das seguintes variações. Explique porque isto ocorre:

- 1) Aumentar o Si do gusa
- 2) Aumentar do mesmo percentual o C do gusa?
- 3) Aumentar o C do aço produzido?
- 4) Aumentar a quantidade de sucata carregada?
- 5) Aumentar a basicidade da escória?
- 6) Diminuir a quantidade relativa de FeO formada?

Exercício: Modificar o balanço, empregando a fórmula do BOF Steelmaking para incluir a formação de CO₂.

Modificações no balanço de massa:

- b) Modificar o cálculo do peso de CO para incluir esta fração
- c) Incluir o cálculo do peso de CO₂, considerando que você sabe quanto carbono foi transformado em CO. Incluir um fator que definirá a fração de C que oxidará para CO.
- Modificações no balanço térmico:
- a) Incluir uma linha nas saídas para a entalpia do CO₂
- b) Modificar a equação da entalpia de saída do Fe para incluir este termo.
- Verifique agora o que ocorre quando a fração de CO₂ formado aumenta.

	A	B	C	D	E	F
1						
2	Balanco de Massa		<i>As células em branco são "entradas".</i>			
3			<i>As células coloridas são resultados.</i>			
4	Massa de Gusa=	233240,5	Kg			
5	C no gusa	4	%			
6	Si no gusa	0,4	%			
7	T gusa	1450	K			
8	Massa de Sucata	0	Kg			
9	Peso de FeO	2	x peso SiO2			
10						
11	Basicidade	3				
12	Aço					
13	C no aço	0,06	%			
14	Massa de aço	220000	Kg			
15	T final	1759	K			
16						
17						
18	Balanco de Ferro	Fe sucata	Fe gusa	Fe escória	Fe no aço	FeO escória
19		0	222977,8727	3109,873	219868	3998,408
20						
21	Balanco de Silicio	Si gusa	SiO2 escória		Peso de Cao	
22		932,9618	1999,20388		5997,612	
23	Balanco de C					
24	C no gusa	C no aço	C no gás	CO gas		
25	9329,618105	132	9197,618105	21461,11		

	A	B	C	D	E	F
1						
2						
3						
4	Entradas	<i>Joules</i>		Saídas	<i>Joules</i>	
5	Fe aço	0		Fe aço	65949683	
6	Fe gusa	53337422		C aço	77351,55	
7	C gusa	4082081		SiO2 esc	-6112457	
8	Si gusa	638607,7		CaO esc	11527737	
9	CaO	0		FeO esc	-1956444	
10				CO gas	-11427759	
11						
12	Total	58058111		Total	58058111	
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						

Table 13-3 BOF Steelmaking, ISS-AIME, 1982, vol II, pg 855					
Enthalpy Changes Due to Temperature					
Material	298 to 1000K		1400 to 2000K		
	Mean	H ₁₀₀₀ -H ₂₉₈ Kcal/Kg	H _T -H ₂₉₈ = A + BT, Kcal/Kg		
	specific heat		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.

Variação das Propriedades no Processo de Mistura

Quando substâncias são misturadas, as propriedades da mistura obtida **não** são, em geral, a combinação 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 H_A+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. 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.

O Processo de Mistura

A variação de uma propriedade (no caso entalpia) de um sistema produzida através da mistura de uma quantidade qualquer de moles de c espécies pode ser expressa em forma diferencial como:

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

Para simplificar (?) definimos as quantidades parciais molares:

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

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, com os números de moles corretos de cada um dos participantes da solução.

Esta integração tem um valor único, pois a entalpia da solução é uma função de estado. Entretanto, o *processo matemático de intergração* pode ser realizada de formas mais simples ou complicadas. O maior complicador é o efeito de cada elemento sobre as quantidades parciais molares pois:

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

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. Assim:

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

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

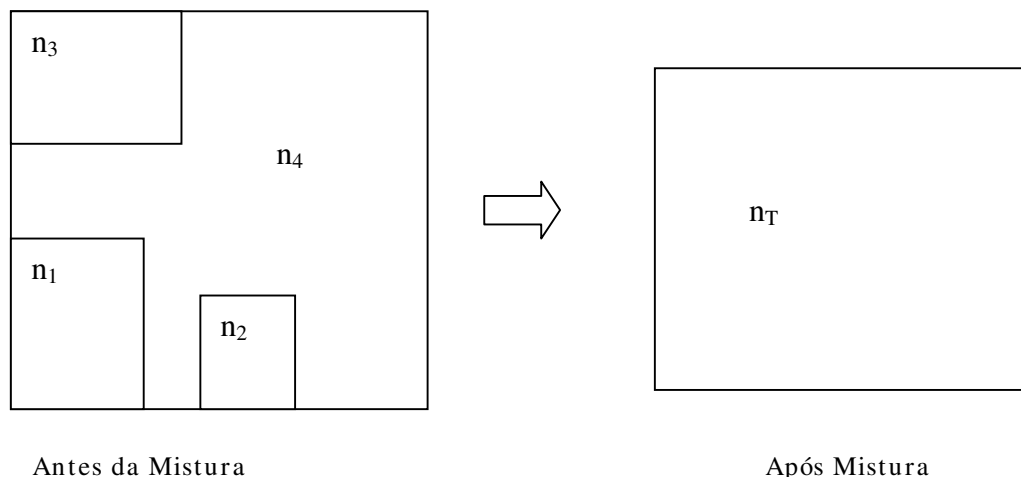
$$H' = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i n_i$$

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

A Variação das Propriedades

Conhecidas a entalpia da mistura, 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.



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

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

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

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

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

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

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

A última das relações 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 binário, por exemplo:

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta H_m + (1 - X_2) \frac{d\Delta H_m}{dX_2}$$

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:

- a) Efeito de uma adição infinitesimal de i sobre a propriedade extensiva do sistema e
- b) 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.

Cálculo do efeito térmico de adições:

No cálculo do balanço térmico do conversor, discutido anteriormente, é evidente que o efeito da variação de entalpia associada a dissolução (ou remoção de solução) dos elementos no ferro líquido (gusa ou aço) não foi considerado. Da mesma forma que, quando adicionamos álcool a água, ambos a temperatura ambiente, ocorre uma variação de temperatura, as adições realizadas ao aço líquido, por exemplo, causam efeito térmico não somente por absorver “calor” para serem aquecidas até a temperatura do aço, mas também devido as interações associadas ao processo de dissolução.

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

- a) a entalpia de dissociação dos compostos eventualmente presentes na ferro-liga,
- b) o calor sensível para aquecer os constituintes da liga até a temperatura do aço e
- c) 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:

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

Exemplo:

Calcular o efeito térmico da adição de Fe-Si com composição 50% at. ao aço para a formação de aço com 1% de silício em solução:

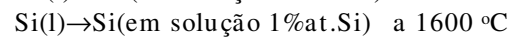
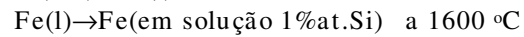
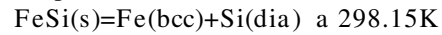
Quais os compostos existentes?

Podemos examinar o diagrama Fe-Si ou tabelas de ΔH ou ΔG para saber quais compostos existem e qual sua entalpia de formação.

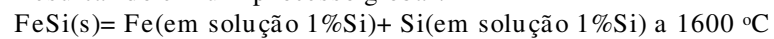
No caso existe o composto FeSi(s), com os seguintes dados



Os processos a considerar, são:



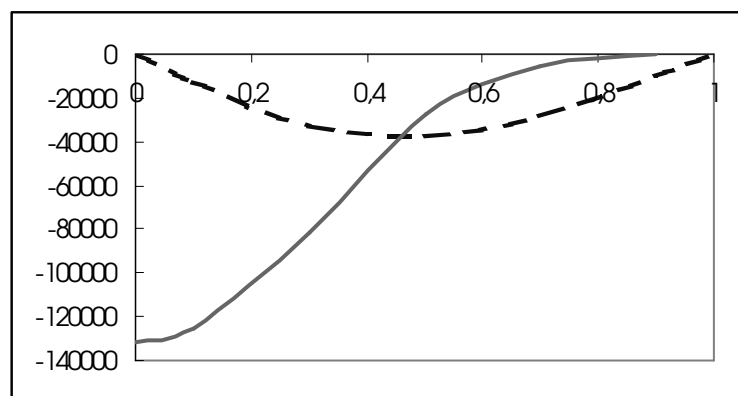
Resultando em um processo global:



Para calcular as variações de entalpia no processo de mistura precisamos conhecer ainda o comportamento das ligas Fe-Si.

Dados de [93Kub]

X Si	ΔH J	ΔH_{Si} (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	



Calculada a variação de entalpia por mol de Fe-Si, podemos considerar que o calor específico da liga formada é aproximadamente igual ao do ferro (46 J/at-g K) e, aplicando a Primeira Lei da termodinâmica, calcular qual a variação de temperatura do banho por kg de ferro-liga adicionada. Massa atômica do Fe 55,85, Si 28.

Para discussão:

Quais as limitações e aproximações realizadas neste método de cálculo? Como seria possível melhorar a estimativa do calor cedido ou absorvido na dissolução de ferro-ligas em um banho de aço?

Um tratamento alternativo do problema através de um programa que calcule as propriedades termodinâmicas de diferentes sistemas pode ser empregado, também.

Calcula-se em primeiro lugar a entalpia de, por exemplo, 1kg de Fe-liga

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

T=298.15, P=100000, X(SI)=5E-1, B=1000

DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 298.15, Pressure 1.000000E+05

Number of moles of components 2.38287E+01, Mass 1.00000E+03

Total Gibbs energy -9.39930E+05, Enthalpy -7.57901E+05, Volume 0.00000E+00

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
FE	1.1914E+01	6.6538E-01	1.4522E-13	-7.3280E+04	SER
SI	1.1914E+01	3.3462E-01	1.0399E-01	-5.6111E+03	SER

FE1SI1#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 2.3829E+01, Mass 1.0000E+03 Mass fractions:

FE 6.65380E-01 SI 3.34620E-01

Calcula-se a seguir a entalpia de, por exemplo, 1 t de Fe puro:

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

T=1873, P=100000, X(SI)=0, B=1000000

DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1873.00, Pressure 1.000000E+05

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

Total Gibbs energy -2.04946E+09, Enthalpy 1.34867E+09, Volume 1.43223E-01

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.state
FE	1.7906E+04	1.0000E+00	6.4283E-04	-1.1446E+05	SER
SI	1.7906E-26	5.0290E-31	3.6439E-36	-1.2708E+06	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 5.02901E-31

Calcula-se a massa total do sistema aço mais ferro-liga, e a entalpia do novo sistema, somando as entalpias das partes. Calcula-se a temperatura para a qual este sistema está em equilíbrio (fixadas as quantidades de material e a entalpia do sistema)

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:

P=100000, B(FE)=1000665, B(SI)=334, H=1.3478E9

DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature **1872.05**, Pressure 1.000000E+05

Total Gibbs energy -2.05277E+09, Enthalpy 1.34780E+09, Volume 1.43302E-01

Number of moles of components 1.79299E+04, Mass 1.0010E+06
 Component Moles W-Fraction Activity Potential Ref.State
 FE 1.7918E+04 9.9967E-01 6.4399E-04 -1.1437E+05 SER
 SI 1.1892E+01 3.3367E-04 6.5671E-09 -2.9327E+05 SER

LIQUID#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
 Number of moles 1.7930E+04, Mass 1.0010E+06 Mass fractions:
 FE 9.99666E-01 SI 3.33667E-04

Observa-se a temperatura calculada. Este é o efeito de 1kg de Fe-liga em 1t de aço.