



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 624

DATA: 0409/2013

A P P U N T I

STUDENTE: Marchesi

MATERIA: Siderurgia

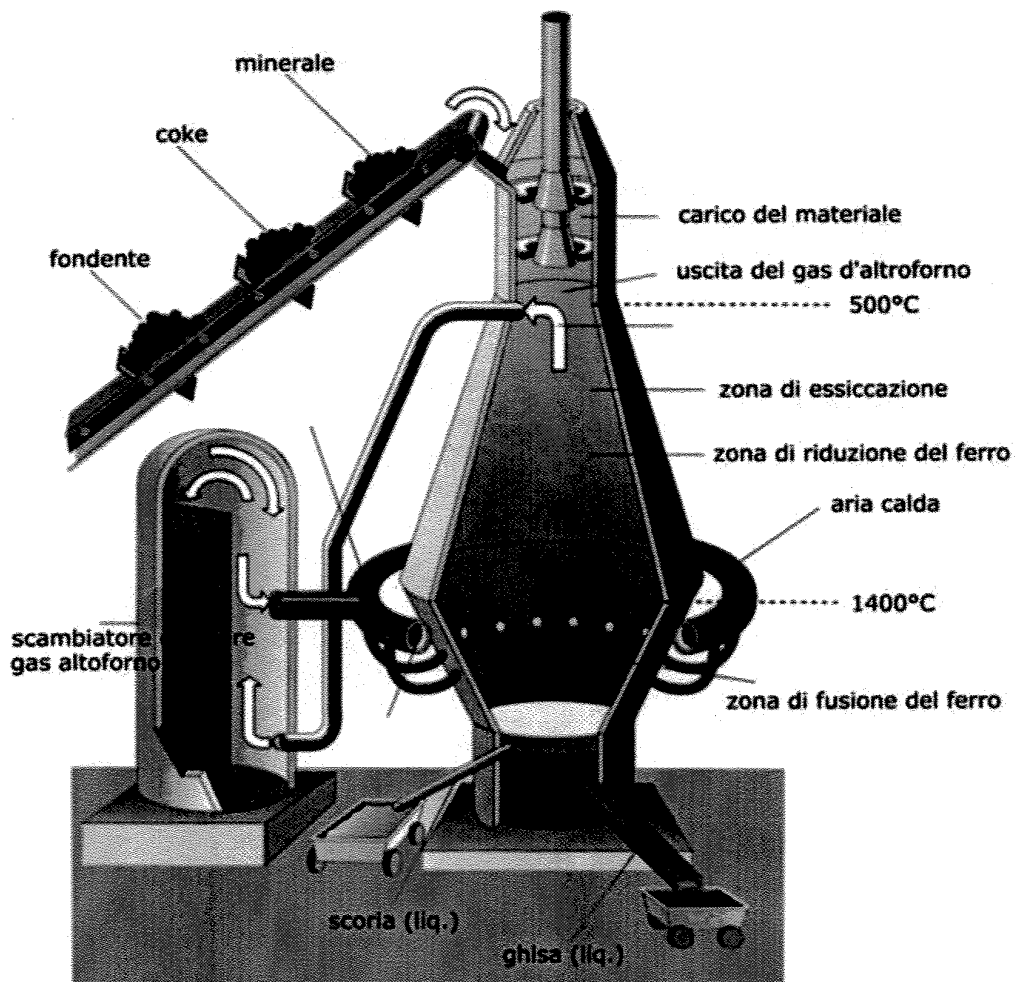
Prof. Firrao

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

Siderurgia



Uso dei magli d'oro che la produzione di manganese aumenta.

Uno delle ruote idraulica per il movimento dei mantici

1200 d.C.

Germania: i forni sono con grandi che sgorga un liquido ferozo molto fragile (ghisa) → "ferro marci"

Questo porta ad un blocco dell'evoluzione dell'altoforno.

Questi forni si chiamano Flussfen

la ghisa viene poi reinvenuta nell'altoforno → viene omolata e convertita in acciaio

Metallo dei Romani

Nelle parti sud dell'Africa ci sono zone di rifiorimento di magma ricche in ferro → avvengono battaglie in queste zone.

Analisi metallografica: reticolo di fronte intorno alla perite (ghisa)

⇒ %C ≈ 0,55%

Il tesoro delle bone nella cappella della Sindone (1650) è simile a quello romano. lo stato esterno non era decarburato. Come mai?

Dal manganese si ottiene un manufatto che viene deformato plasticamente a caldo. A fine di scaldare a $T_{1000}^{\circ}\text{C}$ l'omogeneo dell'acciaio provoca la formazione di cementite in fronte ⇒ il manufatto prodotto era resistente all'attacco degli agenti atmosferici. la struttura frontale è meno attaccabile di quella periteica.

Questi manufatti in ferro battuto non sono ancora stati attaccati dalle ruggine mentre altri (con la stessa %C) lo sono.

Dai Flussfen ai moderni altoforni

Fabbricazione rallentata a causa della scarsità del carbone di legna (gestione delle foreste).

No carboni fossili: contengono elementi volatili e zolfo che inquinano il metallo.

Darby: carbon coke (1600)

- aumento della potenzialità della produzione

- aumento della produzione ($\uparrow T \Rightarrow$ scorie con calcare e meno ossidi di ferro)

Macchina a vapore per azionare le soffianti ⇒ si toglie il vincolo

alla mancanza di vapore d'acqua

Pre-riscaldamento del vento: raddoppia la potenzialità produttiva e dimezza il consumo di carbone.

Casting

All'inizio produzione di lingotti (ingots)

Dal 1950 produzione di billette con colata continua (billet)

Dal 1960 produzione di bramme con colata continua (slab) → facilmente ridotti a lamiera poiché hanno una dimensione più lunga dell'altra.

Più è spessa la sezione della bramma più fessure bisogna fare per fabbricare la lamiera.

Attualmente vengono prodotti prodotti molto solidi

Per gli impianti elettrici si usano nastri di acciaio (strip)

Italia

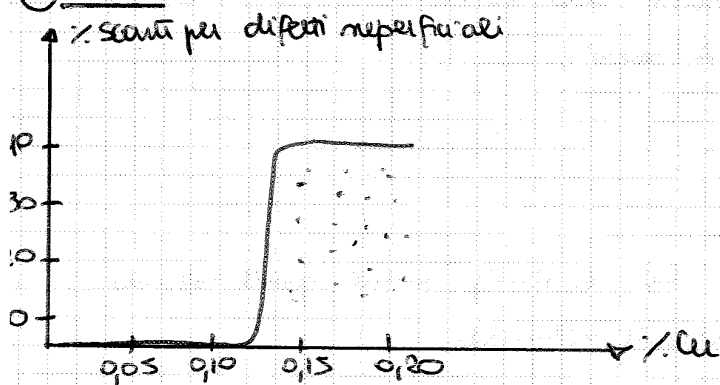
$t_{acc} \cong t_{raf}$

Nel mondo invece l'acciaio prodotto all'altoforno è doppio rispetto a quello prodotto nelle rifinire.

L'Italia si è infatti specializzata nelle rifinire

ELEMENTI CON EFFETTI NOCIVI

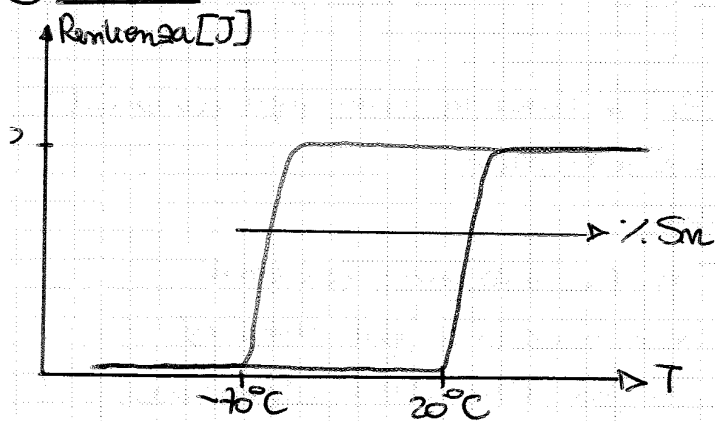
① RAME



Il rame causa l'insorgere di difetti superficiali.

Cel però molto dipendere nei risultati

② STAGNO



0,01% Sn

0,05% Sn

A Taranto il 40% della causa proviene da scarti di fabbricazione in acciaieria.

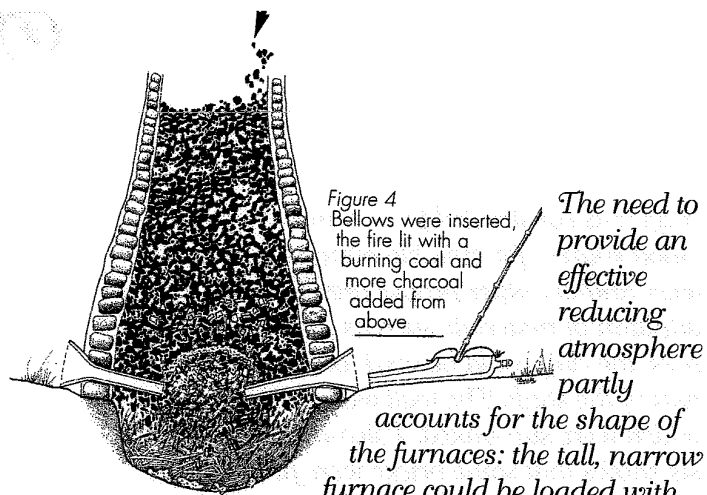


Figure 4
Bellows were inserted, the fire lit with a burning coal and more charcoal added from above

The need to provide an effective reducing atmosphere partly

accounts for the shape of the furnaces: the tall, narrow furnace could be loaded with ore and charcoal, filling the space and keeping the amount of oxygen within to a minimum. Yet oxygen was needed for combustion, and so a means had to be found of supplying it where it was needed for the fire without allowing it to diffuse through the entire structure. The simplest method is to provide holes at the bottom through which the air can pass. Alternatively, the draft can be induced by human action. It is quite likely that bellows were inserted into the open end of the tuyeres (see figure 4).

The loading itself consisted in putting charcoal and ore into the shaft, probably in alternating layers that filled the tall structure. The loaded furnace was lighted with a piece of glowing charcoal inserted through a tuyere into the centre of the furnace at the base. The oxygen introduced through the tuyeres combines with carbon in the charcoal to yield carbon monoxide (CO). It is the carbon monoxide that actually extracts the oxygen from the iron oxide, forming iron and carbon dioxide (CO₂), which escapes up the shaft. The separation of the slag begins at about 1,150°C, the temperature at which the unwanted minerals begin to

liquefy. The working temperature of the furnace must have been between 1,150°C and 1,540°C – remarkable temperature given the simple materials that went into the furnace. The outcome of the reduction was a spongy looking "bloom" of iron, containing charcoal and slag among other impurities. It was removed and then reheated and hammered to purify it. Thereafter the iron was shaped into weapons, tools and ornaments.

Another experimental smelting test was carried out in Rwanda. In a single firing within a small furnace some 95 Kg of charcoal was consumed. To produce that much charcoal required 15 trees, each with a diameter of 14-16 cm.

Iron reduction must have been both labour-intensive and expensive in terms of raw materials. Labour force was needed not only to collect the wood, but also to gather the iron ore, prepare the clay, build the furnace, manufacture the tuyeres and operate the bellows (see figure 5). The co-ordination of the labour force and the control of its product, suggest organisation and perhaps also centralised control. It can be said with confidence, however, that the smelter must have been a person of importance. He was the guardian of a complex ritual knowledge and technical skills that were of great significance for his society.

Prof. Dr. F. Van Noten
Director Royal Museum
of Art and History.
(Brussels)

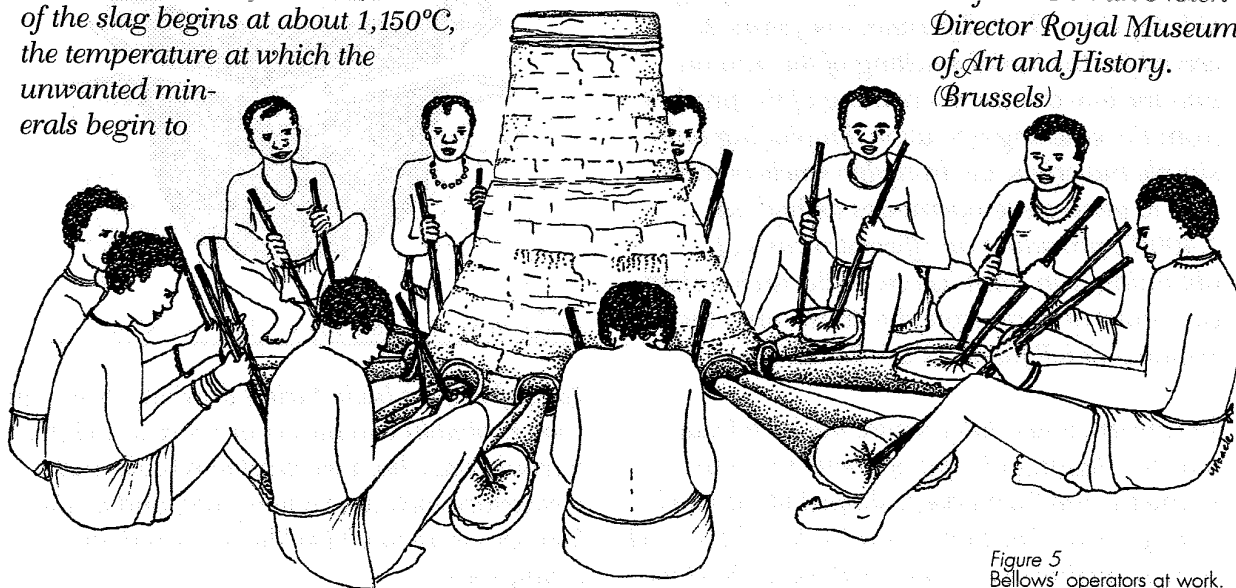


Figure 5
Bellows' operators at work.

natural resources or harming the environment. During the Barcelona summit, the governments of the 15 Member States promoted the concept of "sustainable development" with a view to ensuring a balance between social, economic and environmental aspects in future EU legislation. Industrial sectors – and the steel industry in particular – had been practising the concept since the 1960s at least.

Indeed, under the drivers of mass production, quality control and cost reduction, **technical progress has led to large energy savings and to the systematic use of lean and clean processes.** As a result, energy consumption and CO₂ generation in the European steel industry have decreased by 50% and 60%, respectively, over the past 40 years. Furthermore, this is not simply a reflection of recession in the sector, as the trends in specific values show. Behind these seemingly simple figures there exists a complex set of circumstances where change and modernisation have been carried out in various ways, including the movement from integrated mills to electric arc furnace mills for the manufacture of various types of long products.

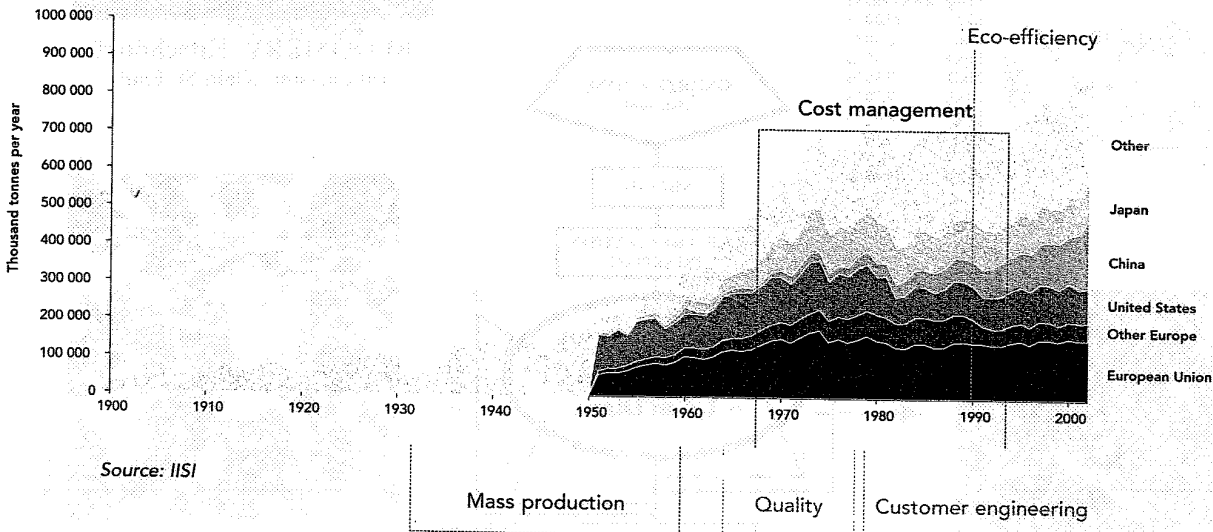
This continuous trend has resulted in very significant progress. Since the beginning of the 1990s, steel-making processes have approached their physical upper limits with respect to energy efficiency.

1.1.2. Creation of a network of collaborative research and development in steel research

During the lifetime of the ECSC, networks of excellence in the core competencies of the steel business were developed between industrial laboratories, governments, academic research centres and public bodies under the umbrella of the EU Institutions. Nowadays, the total network brings together around **8 300 researchers who are collectively engaged in steel research and technological development (RTD) and represent 3.5% of the workforce in the steel industry.**

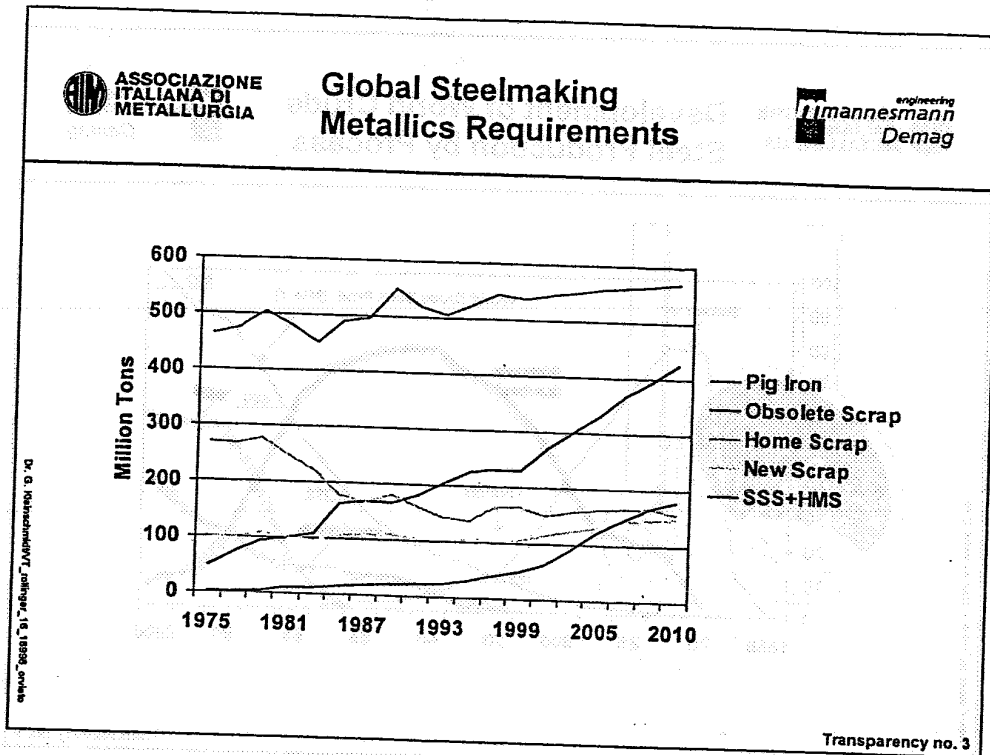
Since the beginning of the 20th century, and particularly since the end of World War II, steel research and technology have been driven by the following chronological concepts (see Fig. 1):

Fig. 1: World crude steel production 1900-2002

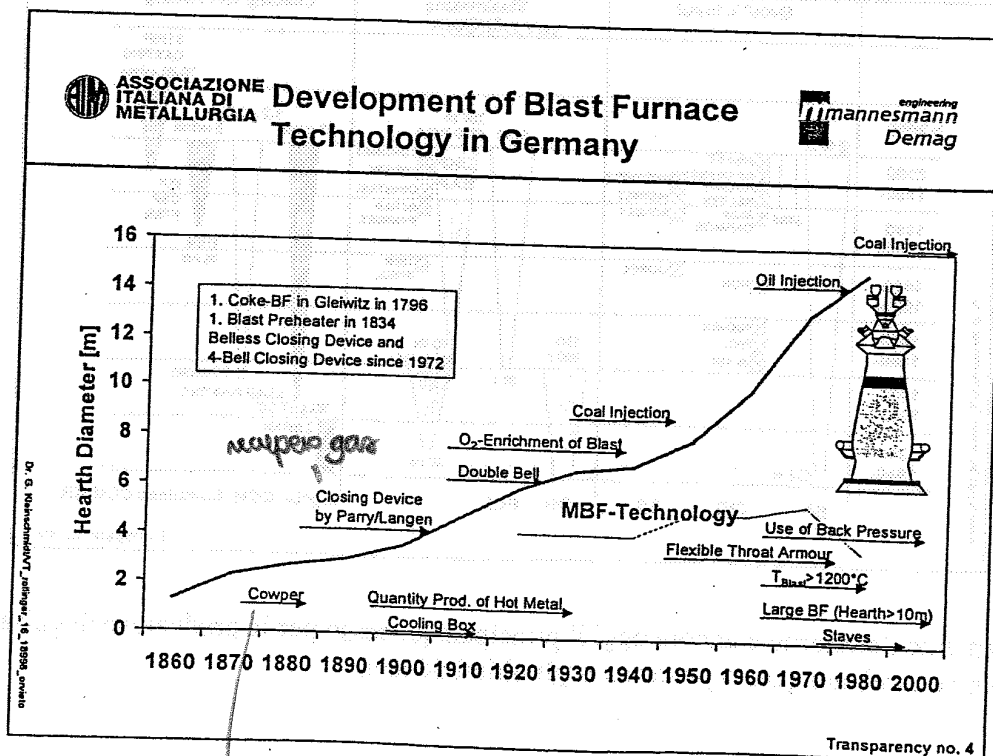


Tecnologia siderurgica all' inizio del 2000 – evoluzione o rivoluzione

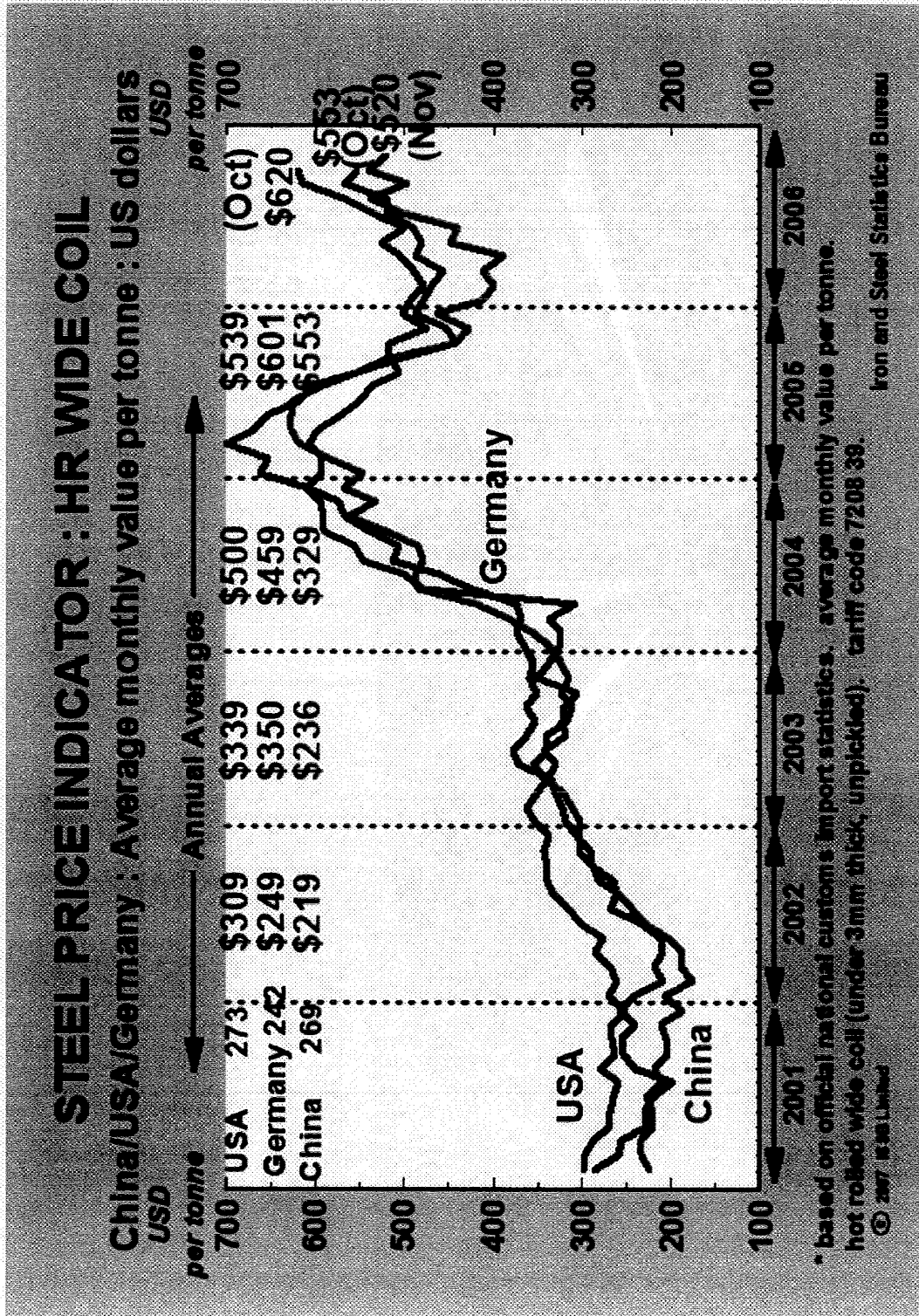
27° CONVEGNO NAZIONALE AIM „Progettiamo il Futuro“
B. Rollinger



A dispetto di tante previsioni pessimistiche l'altoforno, grazie a continui miglioramenti tecnici realizzati su grandi unità (immagine 4), ha raggiunto una produttività estremamente alta e consumi energetici molto bassi. La ghisa liquida del AF è diventata, grazie ai suoi costi di produzione contenuti ed alla connessa energia chimica e fisica, la carica metallica più economica per l'acciaieria. Prova ne è l'elevato sfruttamento a livello mondiale della capacità produttiva dell'altoforno (immagine 5); la particolare situazione dei paesi CSI (Comunità di Stati Indipendenti) ha origini diverse.



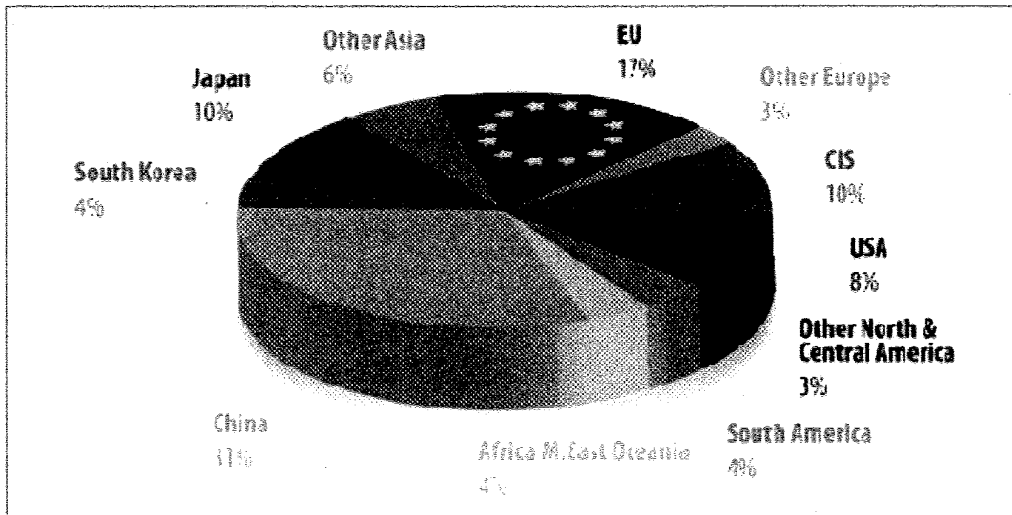
super gas



COSTO DELL'ACCIAIO: 0,3€/kg



EU Crude Steel Production



European Steel Technology Platform

natural resources or harming the environment. During the Barcelona summit, the governments of the 15 Member States promoted the concept of "sustainable development" with a view to ensuring a balance between social, economic and environmental aspects in future EU legislation. Industrial sectors – and the steel industry in particular – had been practising the concept since the 1960s at least.

Indeed, under the drivers of mass production, quality control and cost reduction, technical progress has led to large energy savings and to the systematic use of lean and clean processes. As a result, energy consumption and CO₂ generation in the European steel industry have decreased by 50% and 60%, respectively, over the past 40 years. Furthermore, this is not simply a reflection of recession in the sector, as the trends in specific values show. Behind these seemingly simple figures there exists a complex set of circumstances where change and modernisation have been carried out in various ways, including the movement from integrated mills to electric arc furnace mills for the manufacture of various types of long products.

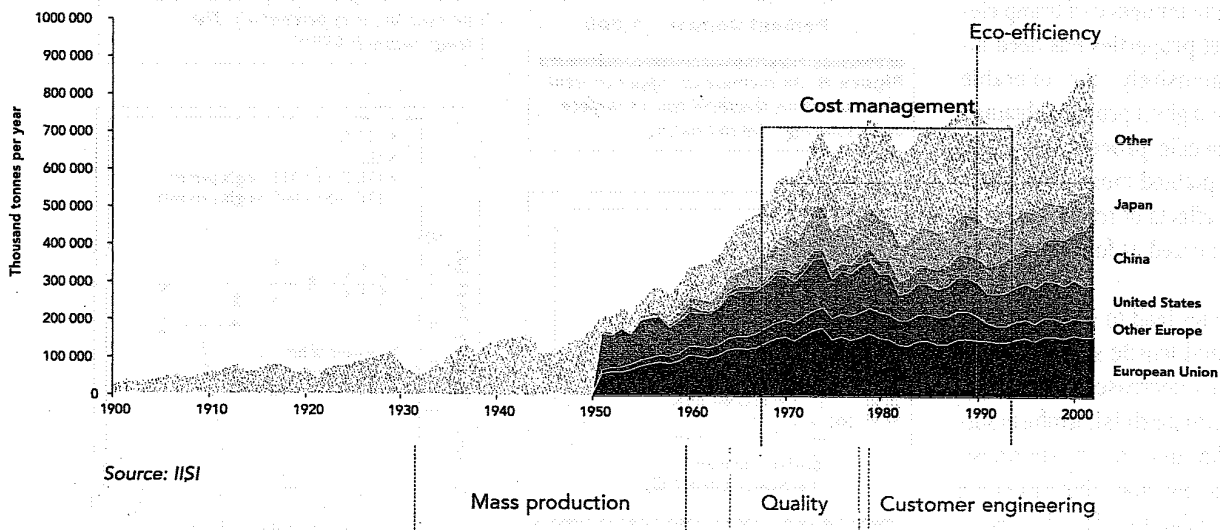
This continuous trend has resulted in very significant progress. Since the beginning of the 1990s, steel-making processes have approached their physical upper limits with respect to energy efficiency.

1.1.2. Creation of a network of collaborative research and development in steel research

During the lifetime of the ECSC, networks of excellence in the core competencies of the steel business were developed between industrial laboratories, governments, academic research centres and public bodies under the umbrella of the EU Institutions. Nowadays, the total network brings together around 8 300 researchers who are collectively engaged in steel research and technological development (RTD) and represent 3.5% of the workforce in the steel industry.

Since the beginning of the 20th century, and particularly since the end of World War II, steel research and technology have been driven by the following chronological concepts (see Fig. 1):

Fig. 1: World crude steel production 1900-2002



Source: IISI

5

	Thousand Metric Tons					Percentage of Total			
	BOF	EAF	OH	Other	Total	BOF	EAF	OH	Other
Argentina	1,499	2,049		69	3,618	41.4	56.6		1.9
Brazil	20,271	4,411		362	25,043	80.9	17.6		1.4
Chile	940	73			1,014	92.8	7.2		
Colombia	277	465			742	37.3	62.7		
Ecuador		29			29		100.0		
Paraguay		90			90		100.0		
Peru	240	276			515	46.5	53.5		
Uruguay		40			40		100.0		
Venezuela		3,634			3,634		100.0		
Total S. America	23,227	11,067		431	34,725	66.9	31.9		1.2
Algeria	826				826	100.0			
Egypt (E)	920	1,620	100		2,640	34.8	61.4	3.8	
Kenya (E)		20			20		100.0		
Libya (E)		860			860		100.0		
Nigeria		36			36		100.0		
South Africa (E)	5,320	3,260		100	8,680	61.3	37.6		1.2
Tunisia	143	58			201	71.3	28.7		
Zimbabwe	210				210	100.0			
Total Africa	7,419	5,854	100	100	13,473	55.1	43.4	0.7	0.7
Iran	1,463	3,233			4,696	31.2	68.8		
Israel (E)		120			120		100.0		
Qatar		606			606		100.0		
Saudi Arabia		2,451			2,451		100.0		
Total Middle East	1,463	6,409			7,872	18.6	81.4		
Bangladesh (E)			100		100			100.0	
P.R. China (3)	58,880	20,000	13,500	588	92,968	63.3	21.5	14.5	0.6
Hong Kong (E)		150			150		100.0		
India (E)	9,400	6,000	4,800	20	20,220	46.5	29.7	23.7	0.1
Indonesia (E)		3,500			3,500		100.0		
Japan	68,842	32,809			101,651	67.7	32.3		
Rep. of Korea	22,872	13,899			36,772	62.2	37.8		
Malaysia (E)		2,300			2,300		100.0		
Pakistan (E)	1,000				1,000	100.0			
Philippines (E)		375	125		500		75.0	25.0	
Singapore		521			521		100.0		
Taiwan (R.o.C.) (E)	6,630	5,000		10	11,640	57.0	43.0		0.1
Thailand (E)		1,500			1,500		100.0		
Vietnam (E)		320			320		100.0		
Total Asia	167,624	86,374	18,525	618	273,141	61.4	31.6	6.8	0.2
Australia (E)	7,650	850			8,500	90.0	10.0		
New Zealand (E)	610	230			840	72.6	27.4		
Total Oceania	8,260	1,080			9,340	88.4	11.6		
World Total	444,867	242,579	54,458	1,157	743,061	59.9	32.6	7.3	0.2

(E) = All data estimated (1) = Estimate based on nine months (2) = Estimate based on six months (3) BOF figure includes about 13,000 metric tons of other (bottom blown, process details not available)

Source: International Iron and Steel Institute

JULY 15, 1995 IISM 11

Sotto il 2% C non interessa se ho C o Fe₃C dato che il carbonio o è in soluzione solida o legato come carburo o come cementite

Ma il 2% C si pone il problema di C e Fe₃C.

Eutettico: $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ o $\gamma + \text{C}$?

Fe₃C è ^{ledeburite} nel diagramma metastabile

Eutettoide: perlite

Betto: ledeburite (non visibile a Taub)

Le ghise sono materiali da getto → alte collaborazioni (uso leghe di composizione eutettica). Io voglio la grafite perché consente il ritiro del getto

Ghisa con 4,3% C

NO cementite } la grafite interompe la matrice metallica
Molto fragile }

Viene usata per le zanne

Viene quindi aggiunto al nido che aumenta l'attività del carbonio

1% Si fa sì che il carbonio si comporti come se ne fosse

lo 0,3% in più!

Quindi sono altre leghe eutettiche anche se %C < 4,3%

⇒ il punto eutettico si sposta a sinistra.

%C = 3,5% %Si = 3,1%

Nell'atto della colata bisogna fare l'inoculazione

si aggiunge 0,1% Si e si ottiene la grafite lamellare uniformemente distribuita (fattore d'intervallo = 13)

se aggiungo magnesio o cerio si ottiene grafite sferoidale (fattore d'intervallo = 3)

3) SOLIDI

Costituiti da atomi (solidi covalenti o metallici), molecole (solidi molecolari), ioni (solidi ionici)

Interazioni molto forti

Gli atomi oscillano attorno alle posizioni di equilibrio

L'ampiezza di oscillazione è funzione della temperatura. Se la temperatura dilata troppo oltre c'è la rottura dei legami (fusione)

Sono incompressibili

Possono essere cristallini o amorfi.

Forma e volume proprio

TERMODINAMICA

Variabili di stato:

- finche: p, T (intensive), V (estensive)
- chimiche: composizione chimica, numero di moli

Funzioni di stato: dipendono solo dallo stato iniziale e finale del sistema

- energia interna U
- entalpia H
- entropia S
- energia libera di Gibbs G
- entalpia libera di Helmholtz F (non usata in ingegneria)

1) ENERGIA INTERNA

Contempla tutte le possibili forme di energia: meccanica, termica, elettrica, chimica.

Gas mobile: elettronica, potenziale, cinetica

Gas ideale: elettronica, potenziale $\rightarrow U_{pot} = 0$ poiché non ci sono attrazioni tra le molecole

Gas poliatomico: elettronica, potenziale, rotazionale, vibrazionale.

Primo principio fondamentale della termodinamica

$$\Delta U_{univ} = \Delta U_{int} + \Delta U_{amb} = 0$$

$$\Delta U_{int} = U_{fin} - U_{iniz}$$

L'energia viene scambiata sotto forma di calore o lavoro

Il lavoro può essere meccanico o elettrico

3) ENTROPIA

È legata allo stato di disordine del sistema

Il disordine può essere termico o di posizione.

ΔS dice se la reazione è spontanea oppure no

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} > 0$$

SECONDO PRINCIPIO della TERMODINAMICA

$\Delta S > 0$ reazione spontanea

Ex: solidificazione acqua: n parte da uno stato disordinato ad uno ordinato
 \Rightarrow l'entropia del sistema diminuisce.

Però è un processo esterno: $T_{amb} \uparrow \Rightarrow S_{amb} \uparrow$

$$\underbrace{\Delta S_{sist}}_{< 0} + \underbrace{\Delta S_{amb}}_{> 0} > 0 \quad \text{e} \quad |\Delta S_{sist}| > |\Delta S_{amb}|$$

4) ENERGIA LIBERA di GIBBS

$$\Delta S_{amb} = - \frac{\Delta H_{sist}}{T}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H_{sist}}{T} = - \frac{\Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}}{T} = - \frac{\Delta G_{sist}}{T}$$

$$\Delta S_{univ} = - \frac{\Delta G_{sist}}{T}$$

$$\Delta S_{univ} > 0 \Rightarrow \underline{\Delta G_{sist} < 0} \quad \text{reazione spontanea}$$

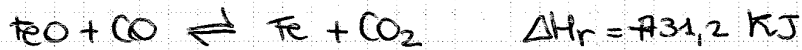
$$\Delta S_{univ} < 0 \Rightarrow \Delta G_{sist} > 0 \quad \text{reazione non spontanea}$$

$$\Delta S_{univ} = 0 \Rightarrow \Delta G_{sist} = 0 \quad \text{reazione in equilibrio}$$

PRINCIPIO di LE CHATELIER

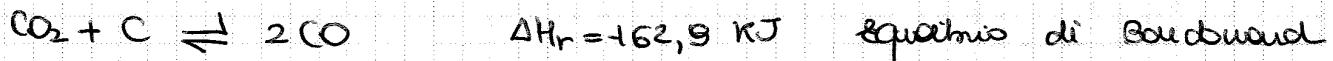
Se in un sistema chimico in equilibrio si fa variare una delle variabili finché o chimiche rispetto ai valori di equilibrio si origina una reazione che evolve in modo da opporsi alla variazione del fattore considerato e cioè si sviluppa una trasformazione che tende a ristabilire l'equilibrio.

Es:



Reazione endotermica

$T \uparrow \Rightarrow K \uparrow \Rightarrow$ equilibrio spostato a destra



Reazione endotermica

Per spostare a destra la reazione bisogna diminuire la temperatura

LEGGE di RIPARTIZIONE

Sistema eterogeneo formato da due fasi con stessa composizione chimica in equilibrio a temperatura costante

$$\frac{C_1}{C_2} = L$$

L = coefficiente di ripartizione

C_i = concentrazione molare della sostanza nelle due fasi

Se si varia la quantità complessiva della specie chimica nel sistema le due concentrazioni soddisfanno sempre la legge di ripartizione.

Eliminazione delle sostanze indesiderabili dal bagno metallico reperibile nelle scorie

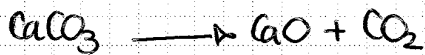
$\frac{[X]}{(X)} = L$

$[X]$ concentrazione delle impurezze nel bagno metallico
 (X) concentrazione delle impurezze nelle scorie

Da L dipendono le possibilità di eliminazione di X dal bagno metallico

Esempi:

1) Decomposizione del carbonato di calcio



$$\nu = (3-1) + 2 - 3 = 1$$

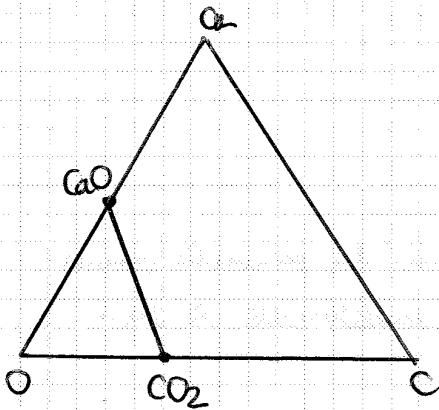
$$O(\text{CaCO}_3) = O(\text{CaO} + \text{CO}_2)$$

$$30 = \text{Ca} + 2\text{C}$$

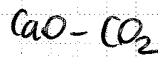
Questa regola si applica anche alle 2 fasi dell'equilibrio

$$\text{CaO} \quad n^{\circ}\text{O} = n^{\circ}\text{Ca}$$

$$\text{CO}_2 \quad n^{\circ}\text{O} = 2 \cdot n^{\circ}\text{C}$$



Il punto rappresentativo del sistema non può essere ovunque ma sta sulla congiungente



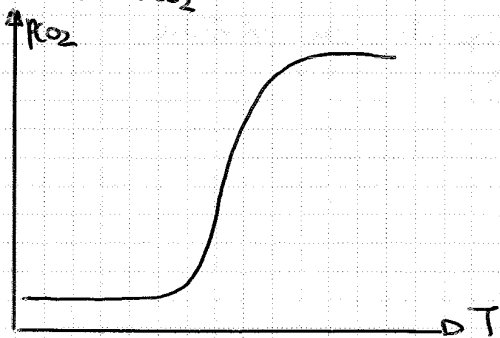
$$\Rightarrow m = 2$$

Questo perché del tipo relazione

$$n^{\circ}\text{O} = n^{\circ}\text{Ca} + 2n^{\circ}\text{C}$$

$\nu = 1 \Rightarrow$ solo un parametro fisico e' indipendente dagli altri

$$K_p = p_{\text{CO}_2} = A e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$



Il punto di flesso si aggiunge a temperature molto alte

Se scaldo il calcare in origine una p_{CO_2} che cresce in modo esponenziale con la temperatura

$$p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm a } 897^{\circ}\text{C}$$

Interpreto questo risultato dicendo che il CaCO_3 si decompone a 900°C .

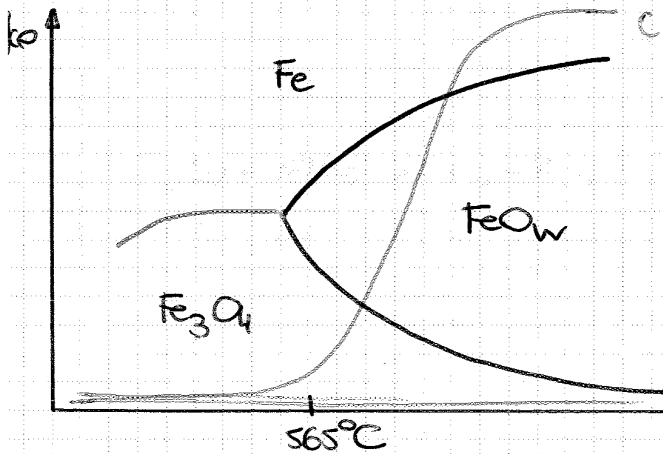
Se però quando il substrato fisico non posso escludere che la CO_2 si liberi dagli strati superficiali. Infatti la pietra e' in contatto con l'atmosfera che non e' una barriera impenetrabile dalla CO_2 che si libera dagli strati superficiali

Quindi

$$m \leq 3 \quad f=1 \quad \varphi=5$$

$$\nu = \underbrace{m}_{4} + \underbrace{f}_{1} - \underbrace{\varphi}_{5} < 0 \Rightarrow \text{Non è ammesso}$$

Quindi non possono essere contemporaneamente 4 fasi



- $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$
- 1 Camp. portata a destra
 - 2
 - 3
 - 4

Ogni curva rappresenta le condizioni di equilibrio della reazione

la reazione 4 tiene presente che la wustite non è stabile sotto i 565°C

Solo perché manco a basse temperature essa non è stabile ma metastabile e non si forma.

la reazione 4 è una CL delle reazioni 2 e 3.

Componenti presenti: $Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO_w, FeO, CO, CO_2$ (6)

Componenti chimici indipendenti: $6 - 3 = 3$

È considerato anche l'equazione 4 sopra.

Per tanto che $\nu < 0$ possono essere presenti massimo 3 fasi.

A 565°C convergono i campi di esistenza di queste 3 fasi: Fe, Fe_3O_4, FeO_w

$$T.T. = - Q_p = - \Delta H$$

TONALITÀ TERMICA

$$T.T. = H_1 - H_2$$

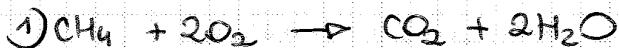
La tonalità termica è la quantità di calore prodotta a p, T costanti durante la reazione.

$TT > 0$ reazione esotermica (diminuzione del livello entalpico del sistema)

$TT < 0$ reazione endotermica

LEGGI di HESS

La tonalità termica di una reazione è una combinazione lineare delle reazioni di formazione dei vari componenti mediante coefficienti che possono essere positivi o negativi.



$$1) = -a) + b) + 2 \cdot c)$$

$$\Rightarrow \Delta H = -(-17,89) + (-94,03) + 2(-57,80) = -192 \text{ kcal/mol}$$

1 mole di CH_4 produce 192 kcal a 298 K e 1 atm.

Da 16 g di materiale ottengo una quantità di calore molto alta.

Non si può produrre calore se non bruciando un combustibile.

Fiamme del metano: bleu - marrone - rosso - giallo - bianco $\rightarrow T$

Bleu: 500-600°C

Rosso: 700-750°C

Solo se la pressione è costante l'entalpia è una funzione di stato e può essere calcolata usando i punti di partenza e arrivo della reazione.

Questi valori valgono però a 25°C \rightarrow Noi lavoriamo a T più alte.

Atmosfere esplosive: % CH_4 = 5-15%.

Se la rete perde molto allora si immette metano + aria

$$\begin{aligned} \text{CO} : \quad c_{p_{\text{CO}}} &= 6 + 1,66 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/mol}^\circ\text{C} \\ \text{CO}_2 : \quad c_{p_{\text{CO}_2}} &= 10 + 3 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/mol}^\circ\text{C} \\ \text{C} : \quad c_{p_{\text{C}}} &= 2,60 + 2,2 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/mol}^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q^{**} - Q^* &= (2073 - 298) \left[\underbrace{(2 \cdot 6)}_{\text{CO}} - \left(\underbrace{1 \cdot 10}_{\text{CO}_2} + \underbrace{1 \cdot 2,60}_{\text{C}} \right) \right] + \\ &+ \left(\frac{2073^2}{2} - 298 \right) \left[\underbrace{(2 \cdot 1,66 \cdot 10^{-3})}_{\text{CO}} - \left(\underbrace{1 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}_{\text{CO}_2} + \underbrace{1 \cdot 2,2 \cdot 10^{-3}}_{\text{C}} \right) \right] = \\ &= 1775 \cdot (-0,60) + (-1,88 \cdot 10^{-3}) \cdot 2,14 \cdot 10^6 = -5021 \quad \text{cal/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_r(2073) = \Delta H_r(298) + Q^{**} - Q^* = 41230 - 5021 = 36209 \quad \text{cal/mol}$$

$\Rightarrow \Delta H_{298}$ è abbondanza indicativo dell'exo/endermicità delle reazioni.

$$\Delta H_r(1173) = +39495 \quad \text{cal/mol}$$

La variazione di ΔH_r per temperature fino ai 1000°C è trascurabile
 K $T > 1000^\circ\text{C}$ allora non si può più fare approssimare $\Delta H_r(298) = \Delta H_r(T)$
 Inoltre ad alte temperature bisognerebbe usare l'espressione estesa del c_p .

Esempio



$$\Delta H_f(298) = -152'000 \quad \text{cal/mol}$$

$$\text{Ca}(\alpha) : \quad c_{p_{\text{Ca}}} = 5,31 + 3,33 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/mol}^\circ\text{C}$$

$$\text{O}_2(\text{g}) : \quad c_{p_{\text{O}_2}} = 5,14 + 3,1 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/mol}^\circ\text{C}$$

$$\text{CaO}(\text{s}) : \quad c_{p_{\text{CaO}}} = 10 + 4,84 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/mol}^\circ\text{C}$$

quante

$$\text{O}_2(\text{g}) : \quad c'_{p_{\text{O}_2}} = 1,16 + 1 \cdot 10^{-3} T - 0,4 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad \text{cal/mol}^\circ\text{C}$$

$$\text{CaO}(\text{s}) : \quad c'_{p_{\text{CaO}}} = 11,96 + 1,08 \cdot 10^{-3} T - 1,66 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad \text{cal/mol}^\circ\text{C}$$

$$(c_{p,p} - c_{p,r}) = c'_{p_{\text{CaO}}} - c_{p_{\text{Ca}}} - \frac{1}{2} c'_{p_{\text{O}_2}} = 2,97 - 2,75 \cdot 10^{-3} T - 1,46 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad \text{cal/mol}^\circ\text{C}$$

ΔH_0 = variazione di entalpia a 0K.

$$\Delta H_{298} = \Delta H_0 + \int_0^{298} \Delta c_{p,r} dT$$

POTENZIALI TERMODINAMICI

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

Se $Q = Q_{rev}$ allora l'entropia è un differenziale esatto

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Nelle trasformazioni reversibili la velocità delle reazioni negli intervalli infinitesimi tende a zero. La reazione avviene come innumeri di passi infinitesimi a velocità quasi nulla.

$$T = \text{cost}$$

$$dL_{tot} = dQ - dU = TdS - dU$$

$$L_{tot} = \Delta(TS - U) = -\Delta(U - TS) = -\Delta F$$

F = potenziale termodinamico di Helmholtz

$$L_{tot} = -\Delta F$$

$$L_{tot} > 0 \Rightarrow \begin{matrix} F_1 > F_2 \\ \text{reag.} & \text{prod.} \end{matrix}$$

F diminuisce nel corso della reazione in modo che possa essere generato un lavoro

L'energia disponibile ^(e' usata) per fare qualche lavoro in reazione e per fare lavoro di volume contro l'ambiente.

Quindi l'energia disponibile è $L_{tot} - p\Delta V$

In queste condizioni $p\Delta V$ è un differenziale esatto ($p = \text{cost}$)

Il lavoro ottenibile in condizioni isoterme isobare è:

$$L_{p,T} = T\Delta S - \Delta U - p\Delta V = \Delta(TS - U - pV) = -\Delta G$$

$$L_{p,T} = -\Delta G$$

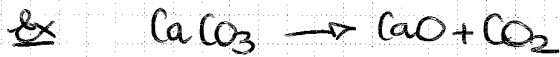
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{dato che } \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$L_{p,T} > 0 \Rightarrow -\Delta G > 0 \Rightarrow \text{la trasformazione può avvenire}$$

Per la reazione



$$K_p = \frac{P_{B_1}^{m_1} \cdot P_{B_2}^{m_2}}{P_{A_1}^{m_1} \cdot P_{A_2}^{m_2}}$$



$$K_p = P_{CO_2}$$

Ido quando $P_{CO_2} = 1$ atm avrò la dissociazione del $CaCO_3$

$$\log K_p = \frac{Q}{4,573 T} + 1,75 \sum_i \nu_{g_i} \log T + \sum_i \nu_{g_i} C$$

EQUAZIONE SEMIEMPIRICA di NERST

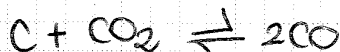
$Q = -\Delta H = T.T.$ della reazione a $25^\circ C$ [cal/mol]

$$4,573 = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot K} (R) \cdot 2,303 \text{ (conversione da ln a log)}$$

$$\sum \nu_{g_i} = (m_1 + m_2) - (m_1 + m_2) \text{ (Ido per sostanze gassose)}$$

$C = 3$ per tutti i gas

EQUILIBRIO di BARDUARD

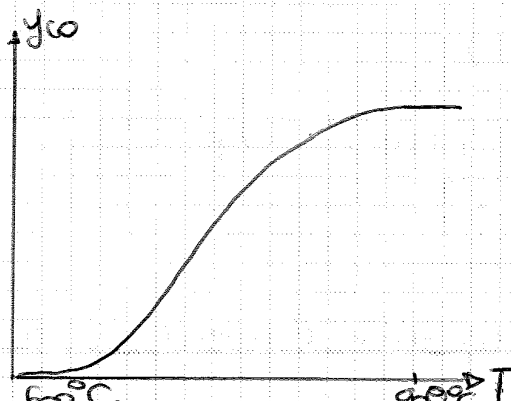


$$\left. \begin{array}{l} Q = -41.230 \text{ cal} \\ \sum \nu_{g_i} = +1 \end{array} \right\} \Rightarrow K_p = 10^{-\frac{9000}{T}} \cdot 10^{1,75 \log T} \cdot 10^3$$

Inoltre $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = P \frac{y_{CO}^2}{y_{CO_2}} = P \frac{y_{CO}^2}{1 - y_{CO}}$

Combinando le 2 equazioni si può calcolare come varia y_{CO} in funzione della temperatura

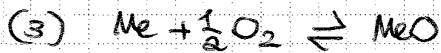
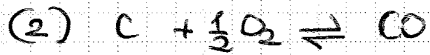
$y_{CO} = 1$ a $900^\circ C$
 y_{CO} è basso a $600^\circ C$



C ₂ H ₄	+12,50	-
C ₂ H ₂ O ₄ ket.	-14,6	-
C ₂ H ₂ O ₄ oss.	-197,6	-
C ₂ H ₅ OH	-56,24	-
CH ₃ COOH	-116,5	-
C ₂ H ₇ N	- 6,6	-
Cloro $\left. \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\}$	-29,012	8,7 + 0,27 x 10 ⁻³ T
	-24,7	-
	-22,063	6,58 + 0,93 x 10 ⁻³ T
	-28,18	-
	-23,40	-
Cobalto	0	a 5,11 + 3,42 x 10 ⁻³ T
	-57	-
	-210	-
	-20,2	10,6 + 2,51 x 10 ⁻³ T
	-102,9	-
Cromo	0	5,35 + 2,36 x 10 ⁻³ T
	-269,7	28,53 + 2,20 x 10 ⁻³ T
	-213,5	-
Ferro $\left. \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{array} \right\}$	0	3,90 + 6,80 x 10 ⁻³ T
	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$	9,85
	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$	7,55 + 1,14 x 10 ⁻³ T
	$\Delta H_{\gamma \rightarrow \delta}$	9,85
	-64,30	12,62 + 1,50 x 10 ⁻³ T
	-196,57	24,72 + 16,04 x 10 ⁻³ T
	-267	41,17 + 18,82 x 10 ⁻³ T
	- 43	2,03 + 39 x 10 ⁻³ T
-23,3	-	
-299,6	-	
-178,70	-	

Fluoro HF (HF) ₆	F ₂	0	6,5 + 1,2 x 10 ⁻³ T
		-64,2 -426	6,50 + 1,90 x 10 ⁻³ T
Fosforo bianco H ₃ PO ₃ H ₃ PO ₄ PCl ₅ POCl ₃		0	13,62 + 28,72 x 10 ⁻³ T
		-232	-
		-306	-
		-95,35	-
		-141,5	4,74 + 100 x 10 ⁻³ T
Idrogeno H ₂ O	H	-52,09	-
	H ₂	0	6,71 + 0,60 x 10 ⁻³ T
		-57,80	7,19 + 2,83 x 10 ⁻³ T
		-68,30	18
Iodio HI HI ₃	I	+25,48	-
	I ₂	+14,87	9
	I ₂	0	-
		-6,20	-
		-57,03	-
Litio Li(OH)		0	3,5 + 8,60 x 10 ⁻³ T
		-116	-
Magnesio Mg(OH) ₂ MgO		+35,90	-
		0	5,33 + 2,45 x 10 ⁻³ T
		-22	-
		-143,84	10,86 + 1,12 x 10 ⁻³ T
MgSO ₄ MgCO ₃		-305	17,81 + 17,21 x 10 ⁻³ T
		-266	10,25 + 27,5 x 10 ⁻³ T
Manganese MnO ₂ MnO Mn(OH) ₂ MnSO ₄ MnCO ₃ MnS		+68,34	5,16 + 3,81 x 10 ⁻³ T
		0	-
		-124	-
		-92	14,39 + 1,20 x 10 ⁻³ T
		-165	-
		-254,2	29,73 + 8,37 x 10 ⁻³ T
		-214	-
		-47	11,55 + 1,30 x 10 ⁻³ T

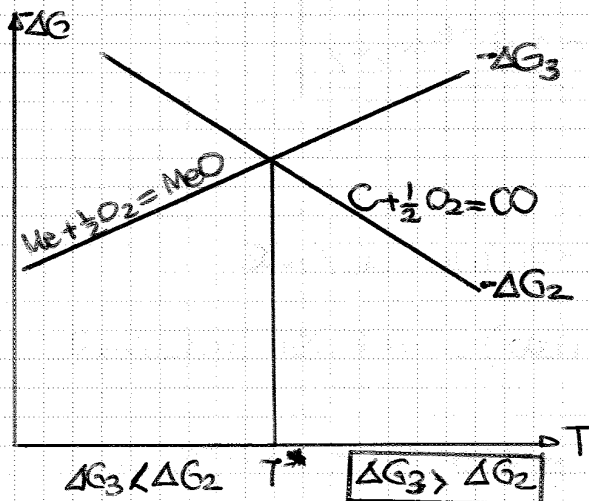
RIDUZIONE dei MINERALI Firmao



$$(1) = (2) - (3)$$

$$-\Delta G_1 = -\Delta G_2 + \Delta G_3$$

Quindi $-\Delta G_1 > 0$ e $-\Delta G_2 > -\Delta G_3 \Rightarrow \Delta G_2 < \Delta G_3$



T^* = temperatura di inversione

la temperatura di inversione e' la temperatura che bisogna superare perché
termodinamicamente la reazione di riduzione possa avvenire.

$$\frac{Q}{T^*} = 32 \div 34$$

FORMULA di NATIGNON
E CHATELIER

$Q = -\Delta H$ (cal) : quantità di calore assorbita per ogni grammo-atomo di ossigeno nella riduzione dell'ossido (calcolata a 298K)

T^* = temperatura di inversione in Kelvin

Nelle reazioni precedenti.

$$-\Delta H_1 = -\Delta H_2 + \Delta H_3$$

\Rightarrow n° e abitato grammo-atomo di O_2

Considerando la reazione per l'eliminazione di 1 grammo-atomo di ossigeno e applicando l'equazione di M.L.C. si costruisce la TABELLA di VLICH

	H_F [cal/mole]	Q [cal/mole]	T^* [°C]	
MgO	-143'840	117'43	3180-3396	OSSIDI
CaO	-152'000	125'590	3420-3651	FORTEMENTE REFRATTARI
Al ₂ O ₃	-399'000	106'590	2862-3057	
SO ₂	-101250	75'000	1930-2090	OSSIDI
MnO	-92'000	65'590	1660-1776	MEDIAMENTE REFRATTARI
NiO	-59'300	32'890	694-754	
FeO	-64'300	37'890	841-911	OSSIDI
CuO	-37'100	10'690	41-64	FACILMENTE RIDUCIBILI
HgO	-21'700	-4'710	Non menz.	RIDUZIONE SPONTANEA

- Ossidi refrattari

Mattone di rivestimento del forno in contatto con il bagno metallico ad alte temperature.

- Silice

$T = 1800^\circ\text{C}$ Massa fredda

$T = 1900^\circ\text{C}$ Massa calda

La miccia è al limite della riducibilità \rightarrow parte della miccia può ridursi ed ossidare nelle ghise

Se voglio produrre ghisa (e quindi voglio il nichio) devo girare in massa calda.

Nelle ghise $C_{eq} = C + \frac{1}{3}Si$ \Rightarrow voglio un alto C_{eq} per ridurre l'intervallo di solidificazione.

La presenza del nichio è limitata al 3%.

- MnO

Tutto il Mn parte nel bagno metallico

- NiO

T minerali di Michel non sono insieme a quelli del forno

Quindi

$$\Delta G^{\circ} = - (G_{O_2} - G_{O_2}^{\circ})$$

$$G = U + PV - TS = H + TS \quad \text{vale per } L = dV \quad (p = \text{cost}, T = \text{cost})$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - Tds - SdT$$

$$\text{Per il primo principio: } dQ - dL = dU \Rightarrow dQ - pdV = dU$$

$$\text{Per il secondo principio: } dQ = Tds$$

$$\Rightarrow Tds - pdV = dU$$

Quindi

$$dG = dU - \frac{(Tds - pdV)}{dU} + VdP - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

Imponiamo che la reazione sia isotermica: $dT = 0$

$$\Rightarrow dG = VdP \quad (\text{Gas perfetto})$$

$$pV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{p}$$

Si integra quindi $-\Delta G^{\circ}$ ma lo stato standard e lo stato di equilibrio

$$-\Delta G^{\circ} = - \int_{p_0=1 \text{ atm}}^{p_{O_2}(\text{eq})} VdP = -RT \int_{p_0=1 \text{ atm}}^{p_{O_2}(\text{eq})} \frac{dP}{P} = -RT \ln p_{O_2}(\text{eq})$$

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln p_{O_2}(\text{eq})$$

$$\ln K_p = - \ln p_{O_2}(\text{eq})$$

Abbiamo riferito le variazioni di G a delle variazioni di p_{O_2} (potenziale di ossigeno)

Questa equazione può essere applicata a qualsiasi reazione di ossidazione isotermica in cui si consumi una mole di ossigeno nella formazione dell'ossido di un metallo

Se nell'espressione $\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}$ si pone $p_{O_2} = \text{cost}$ si ha
 un fascio di rette $\Delta G^\circ = \text{cost} \cdot T$ che si dipartono dall'origine
 a $\Delta G^\circ = 0$ e $T = 0$.

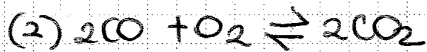
Quando il metallo fonde l'entropia aumenta perché $S_{liq} > S_{sol}$
 \Rightarrow la curva diventa più pendente.

Quando l'ionio fonde l'entropia diminuisce

$$\Delta S_{fus} = 1,3 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$$

$$\Delta S_{vap} = 22 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$$

RIDUZIONE CON CO



Se la reazione di ossidazione e la riduzione 4 sostanze Me, MeO, CO, CO_2
 saranno in equilibrio tra loro.

$$\Delta G = 2G_{MeO} - 2G_{Me} - G_{O_2} = 0$$

$$\Delta G^\circ = 2G^\circ_{MeO} - 2G^\circ_{Me} - G^\circ_{O_2} \neq 0$$

$$-\Delta G^\circ = 2(G_{CO_2} - G^\circ_{CO_2}) - 2(G_{CO} - G^\circ_{CO}) - (G_{O_2} - G^\circ_{O_2})$$

$$-\Delta G^\circ = 2RT \ln p_{CO_2} - 2RT \ln p_{CO} - RT \ln p_{O_2}$$

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 p_{O_2}}$$

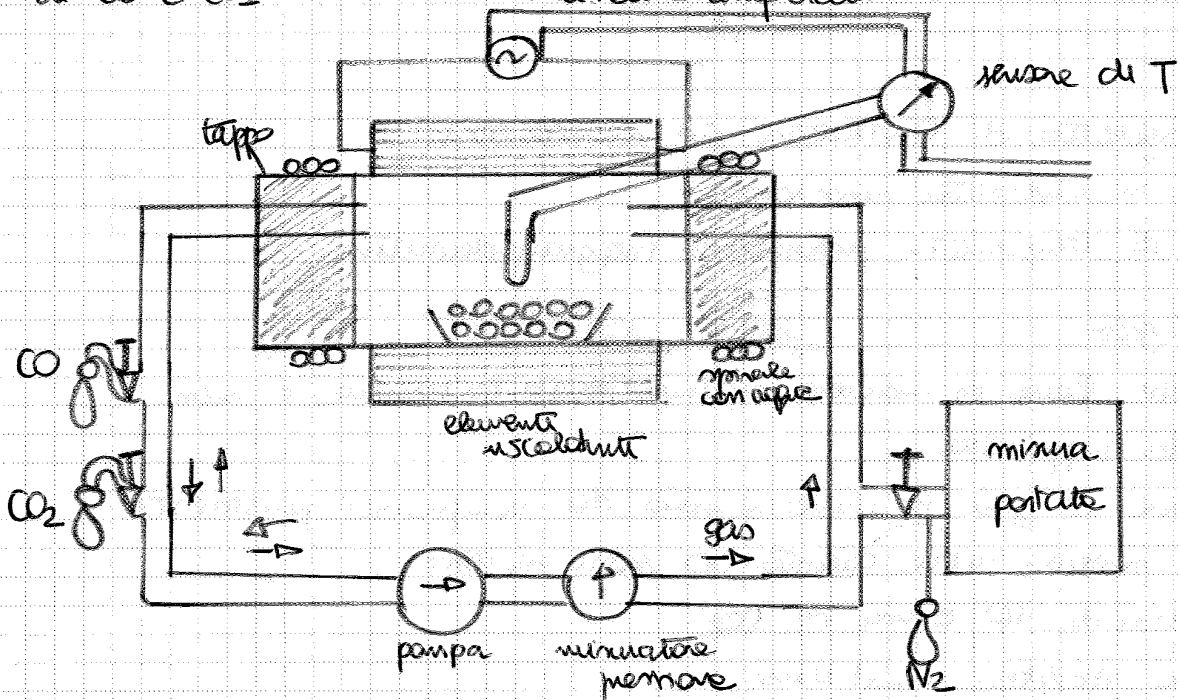
$$RT \ln p_{O_2} = \Delta G^\circ + 2RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

$$RT \ln p_{O_2} = \Delta G^\circ - 2RT \ln \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$$

MISURAZIONE di p_{CO_2}

Bisogna misurare p_{CO_2} in modo poi da ricavare p_{O_2} .

Si mette un ondo di un metallo in equilibrio con una miscela di CO e CO_2 ad una determinata temperatura.



forno tubolare temperato

Riscaldamento grazie a delle resistenze poste intorno alle superficie
 Navicella in materiale refrattario con dentro MeO in polvere

Il forno è chiuso con tappi di gomma, ingrossati con grasso al silicone
 All'interno del forno vi sono delle sonde ricurve d'acqua per
 abbassare la temperatura delle estremità in gomma.

Sulla navicella c'è la punta di una termocoppia per monitorare
 in ogni momento la temperatura interna (dentro ad un tubo in ceramica)

Un ponte Wheatstone regola la temperatura (tipo ON-OFF)

lamina bimetallica: e la T è il punto alta in genere il contatto
 altrimenti lo tiene.

Quando si raggiunge la temperatura prefissata (set point) il forno
 di corrente viene interrotto ma le estremità sono ancora calde
 e quindi continuano a scaldare. La temperatura cede per un
 breve tratto ma dopo un po' inizia a risalire e, quando va sotto
 al set point la corrente riprende a circolare.

lo scostamento di temperatura può essere di $\pm 20^\circ C$

$$-\Delta G^\circ = RT \left(\ln \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} - \ln p_{O_2} \right)$$

$$\ln p_{O_2} = \frac{\Delta G^\circ}{RT} - \ln \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2}$$

è l'equazione di una retta \Rightarrow nel diagramma di Richardson della scala p_{H_2}/p_{H_2O}

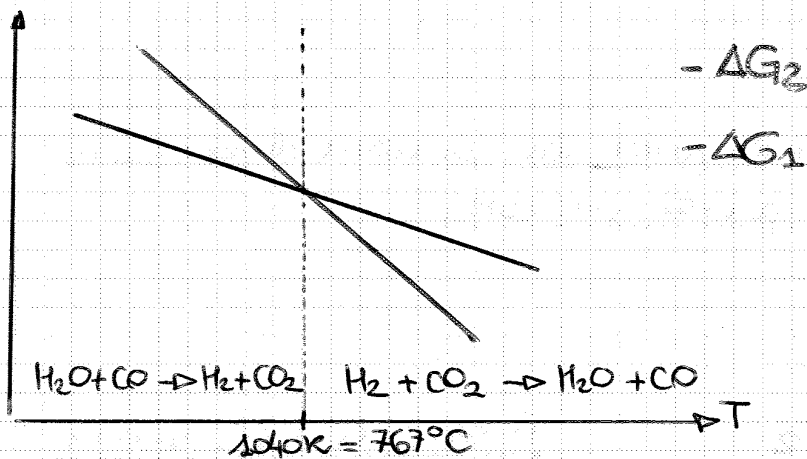
Al fine della riduzione è più efficace CO-CO₂ o H₂-H₂O?
Devo paragonare le 2 reazioni attraverso $-\Delta G(T)$

- (1) $MeO + H_2 \rightarrow Me + H_2O$
- (2) $MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$
- (3) $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$

$$(3) = (1) - (2)$$

$$-\Delta G_3 = -\Delta G_1 - (-\Delta G_2) = \Delta G_2 - \Delta G_1$$

la reazione (3) va verso destra quando $-\Delta G_3 > 0$ cioè quando $-\Delta G_2 < -\Delta G_1$



Basse T: è più efficace il CO

Alte T: è più efficace l'H₂

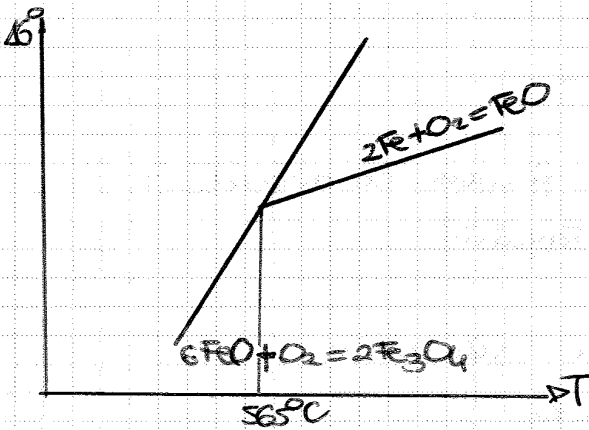
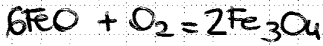
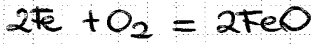
Questo ragionando in termini termodinamici

Ragioniamo ora in termini cinetici:

la velocità di una molecola è $v \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$

$$\Rightarrow v_{H_2} \gg v_{CO}$$

A 1700 K l'idrogeno è più efficace del CO anche per una



Sotto 565°C non si ha più FeO

la quantità di FeO in equilibrio con Fe è più elevata rispetto a quella di FeO in equilibrio con Fe₃O₄

FeO in eq con Fe:

$$\frac{Fe}{O} = 0,945 \text{ a } 565^\circ C$$

$$\frac{Fe}{O} = 0,950 \text{ a } 1371^\circ C$$

FeO in eq con Fe₃O₄

$$\frac{Fe}{O} = 0,945 \text{ a } 565^\circ C$$

$$\frac{Fe}{O} = 0,833 \text{ a } 1371^\circ C$$

A 1371°C esistono 2 FeO con rapporti diversi Fe/O.

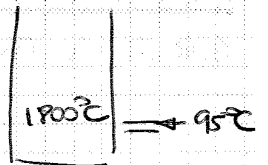
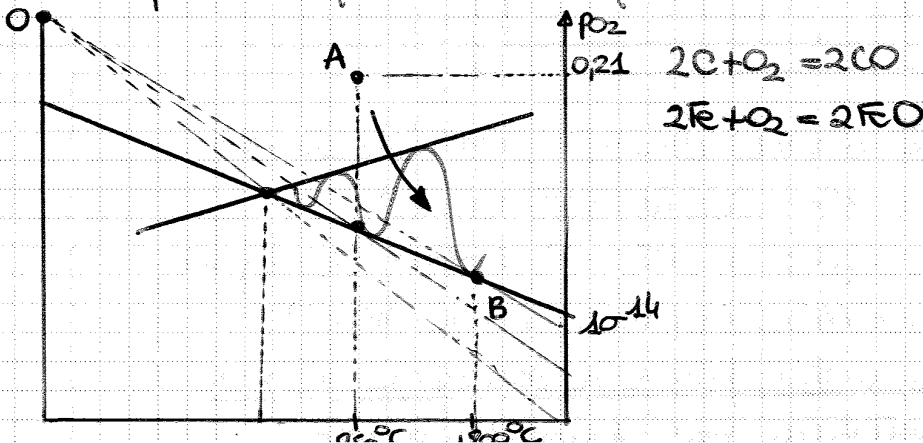
Quindi 2 oggetti devono avere una diversa pO₂.

Introdotta l'aria $\Rightarrow p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ (950°C)

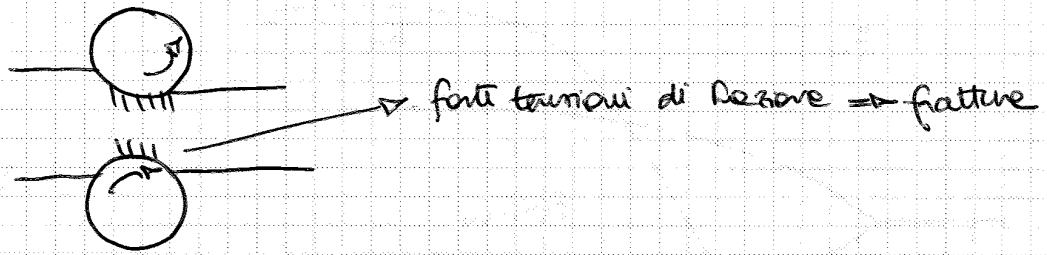
Sono mostrati in alto nel diagramma.

Il carbonio blocca l'omegeneo sottoforma di CO

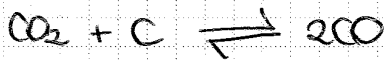
la temperatura più alta che può avere nell'altoforno è 1800°C (in barra)



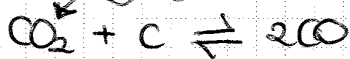
Se l'acciaio contiene Al questo fenomeno non accade.
Questo metodo non è più usato



RIDUZIONE degli OSSIDI di FERRO & EQUILIBRIO di Boudouard.

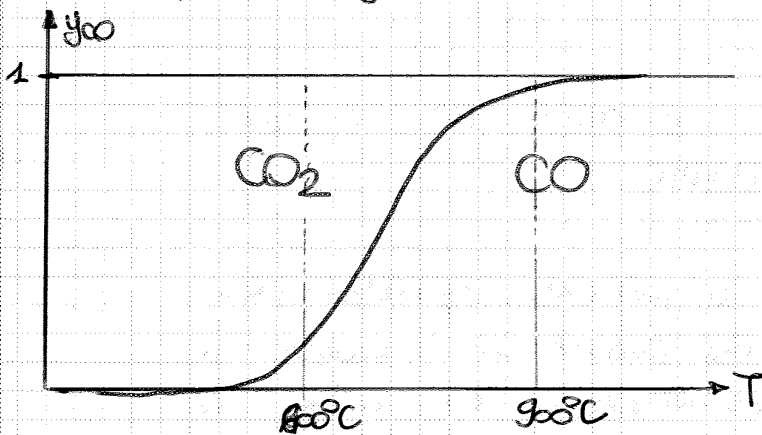


la reazione di riduzione diretta è costituita da :



la CO_2 formata deriva da $C + O_2 \rightarrow CO_2$

$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = p \frac{y_{CO}^2}{y_{CO_2}}$



Rappresentazione dell'equilibrio di Boudouard
 $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$

$y_{CO} \approx 1$	$T > 900^\circ C$
$y_{CO_2} \approx 0$	$T < 600^\circ C$

Se $T = 600 - 900^\circ C$ si importa $\frac{\%CO}{\%CO_2 + \%CO}$

$T \approx 600^\circ C$ la reazione si porta a sinistra

si forma polvere di carbone fine (molto pericoloso perché può scoppiare)

POTENZIALE D'OSSIGENO nel GAS d'ALTOFORNO

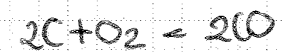
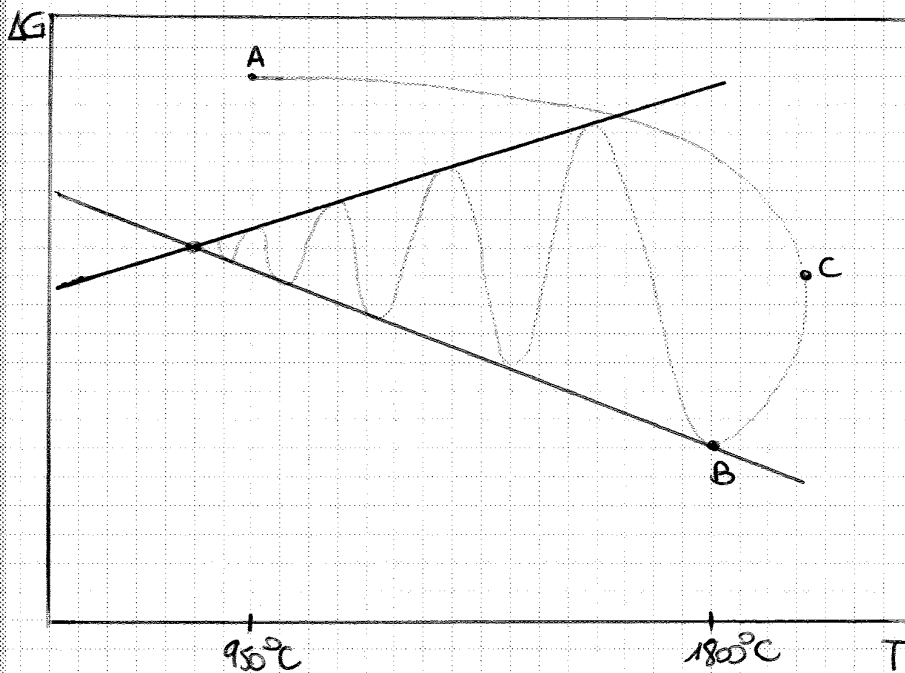
l'omogeneo reagisce con il coke



la temperatura è alta moltissimo (fino a 2000°C)

Immediatamente la CO_2 reagisce con altro coke attenuando l'innalzamento di temperatura.

Storia dell'aria dall'ingresso nell'altoforno all'uscita



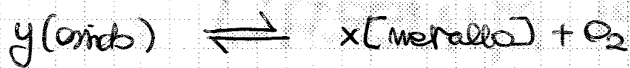
A : $p_{O_2} = 0,21$ atm

B : $p_{O_2} = 10^{-14}$ atm

AC : $C + O_2 = CO_2$

CB : $CO_2 + O_2 = 2CO$

RIDUZIONE degli OSSIDI PURI



La dissociazione è tanto più facile quanto minore è l'affinità del metallo per l'ossigeno.

1) DISSOCIAZIONE per RISCALDAMENTO

Equilibrio monovalente \Rightarrow per ogni T esiste solo una p per cui ossido e metallo sono in equilibrio. (pressione di dissociazione dell'ossido)

$T \uparrow \Rightarrow p_{\text{diss}} \uparrow$ fino a che $p_{\text{diss}} = p_{\text{atm}} \Rightarrow$ decomposizione spontanea dell'ossido in aria.

La temperatura a cui il potenziale del sistema met-ossido del metallo supera il potenziale di ossigeno dell'atmosfera è la

TEMPERATURA di INVERSIONE.

p_2' = pressione parziale di ossigeno nell'atmosfera

p_2 = pressione parziale di ossigeno di equilibrio del sistema met-ossido

La T_{inv} si ha per

$$\Delta \mu_{\text{O}_2} = RT \ln \frac{p_2}{p_2'} = 0$$

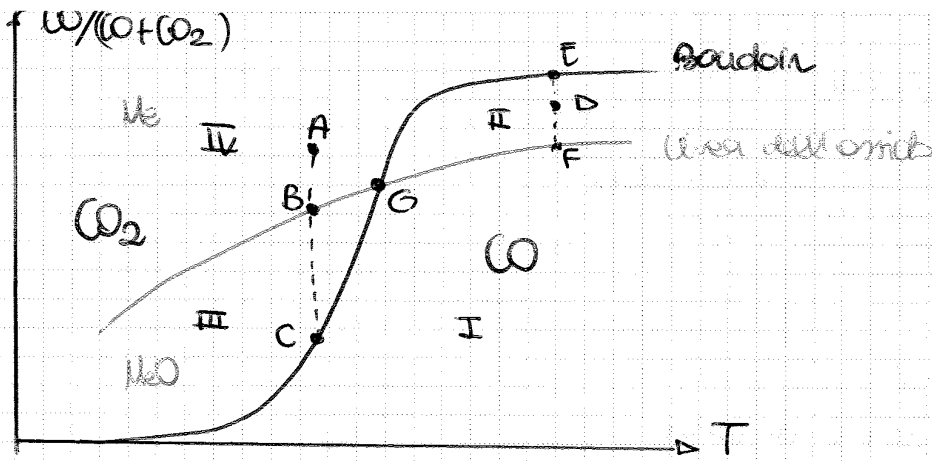
2) INTERVENTO CON AGENTI RIDUTTORI

Agenti riducenti che agiscono con l'ossigeno

si sposta l'ossigeno da un sistema metallo-ossido del metallo ad un sistema caratterizzato da un potenziale di ossigeno inferiore

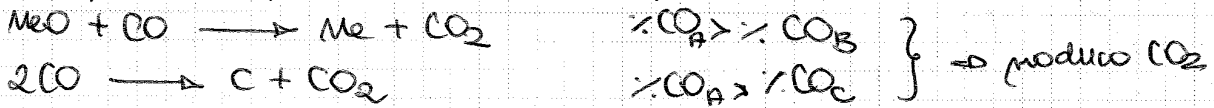
Gli agenti riducenti si ossidano cedendo ossigeno al metallo da ridurre.

- Riduzione con metallo con grande affinità per l'ossigeno
- Riduzione con idrogeno
- Riduzione con carbonio

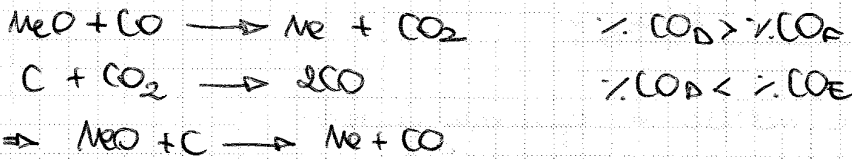


Per avere riduzione dell'ombra con CO (ricicl inelutabile) il punto delle stave nel campo IV (A)

In questo campo le reazioni sono portate a destra:

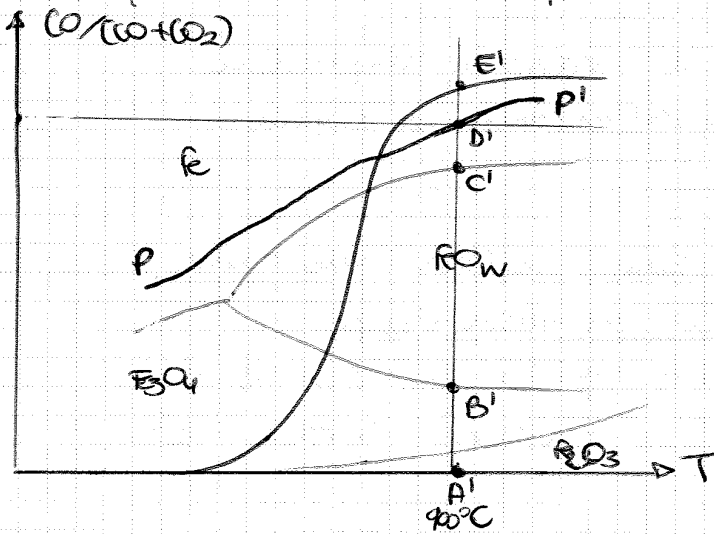


Per avere riduzione diretta il punto delle stave nel campo II (D)



L'agente riducente è sempre il CO e solo formalmente compare il C come agente riducente.

Nel punto G si ha la coesistenza di tutte le fasi in equilibrio



pp' composizione dell'aria gamma nel altoforno
linea di Bunker

INFLUENZA della TEMPERATURA sull'ENERGIA LIBERA di una REAZIONE

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ - \int \Delta C_p / T dT$$

ΔC_p = differenza dei calori specifici tra prodotti e reagenti

Quindi

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Approssimazione di Bellingham :

$$- \Delta C_p = 0$$

- si trascurava la variazione di C_p con la temperatura

$$\Rightarrow \boxed{\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ}$$

Vediamo se questa approssimazione è ragionevole

1) CALCOLO ESATTO

$$C_p = a + bT$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 \quad \text{Equazione di Kirchhoff}$$

$\underbrace{\Delta H_0}_{\text{costante che non dipende da } T}$

$$\int \Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\boxed{\Delta G^\circ = \Delta H_0 - \Delta aT - RT \ln K_p - \frac{1}{2} \Delta bT^2} \quad \text{Equazione di Gibbs-Helmholtz}$$

$$\Rightarrow -RT \ln K_p = \Delta H_0 - \Delta aT - RT \ln K_p - \frac{1}{2} \Delta bT^2$$

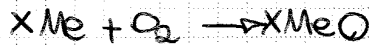
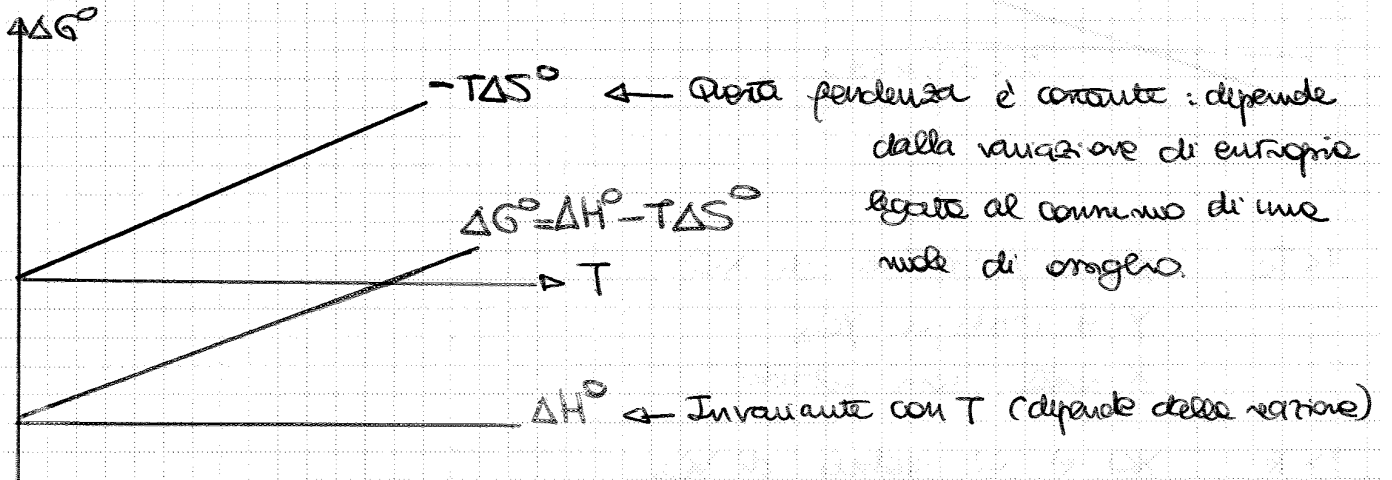
$$\boxed{\log K_p = -\frac{\Delta H_0}{4.57T} - \frac{\Delta a \log T}{4.576} + \frac{1}{2} \frac{\Delta bT}{4.57}}$$

$\Delta a, \Delta b$ noti

$K, \Delta H_0$ da calcolare

Confrontando i calcoli termodinamici esatti, quelli approssimati alle Ellingham e i dati sperimentali si trova un errore molto piccolo.

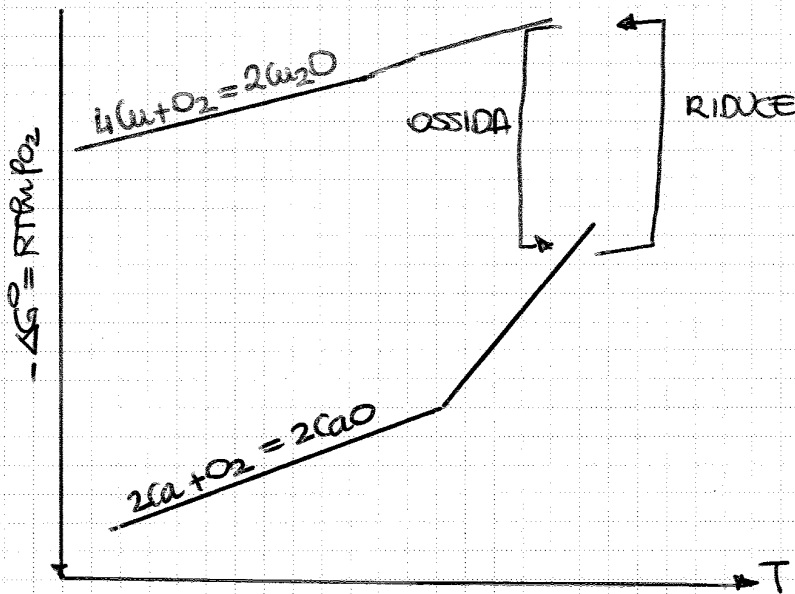
DIAGRAMMA di ELLINGHAM



$\Delta G^\circ < 0$ per molti ossidi metallici

$p_{O_2} = 1 \text{ atm}$

Quando ci sono cambiamenti di stato la pendenza cambia



Più l'ossido è in basso nel diagramma più è stabile

Più è essere usato da riducente verso ossidi che si trovano più in alto

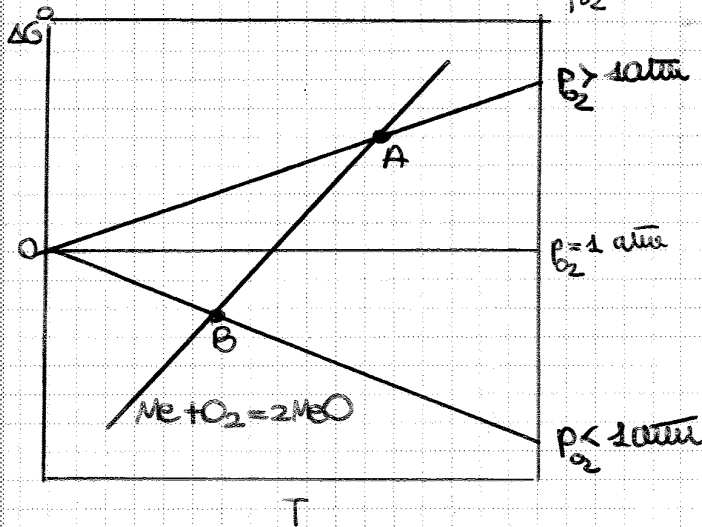
La riduce H_2O fornendo CaO

DIAGRAMMA di RICHARDSON

Diagrammi di Ellingham con delle informazioni aggiuntive

Pressione di ossigeno: può capire quanto la reazione procede utilizzando come parametro la quantità di ossigeno che resta all'equilibrio.

Le linee rappresentano la variazione di energia libera per il passaggio di una mole di O_2 da $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ a $p_{O_2} = x \text{ atm}$



$p_{O_2} > 1 \text{ atm}$: rete con pendenza positiva

$p_{O_2} < 1 \text{ atm}$: rete con pendenza negativa

$p_{O_2} = 1 \text{ atm} \Rightarrow \Delta G^\circ = 0$

A: se i reagenti sono messi in contatto inizialmente a $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ e a T_A allora l'equilibrio si instaurerà a $p_{O_2} > 1 \text{ atm}$

\Rightarrow gli ossidi si decompongono producendo ossigeno

Per decomporre un ossido devo mettermi ad una temperatura e ad una pressione di ossigeno che interseca la rete di Ellingham dell'ossido in una di queste reti.

Maggiore è la pressione di ossigeno a cui corrisponde l'intersezione maggiore sarà la riduzione dell'ossido.

B: se i reagenti sono messi in contatto inizialmente a $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$

e a T_B l'equilibrio si instaurerà a $p_{O_2} < 1 \text{ atm}$

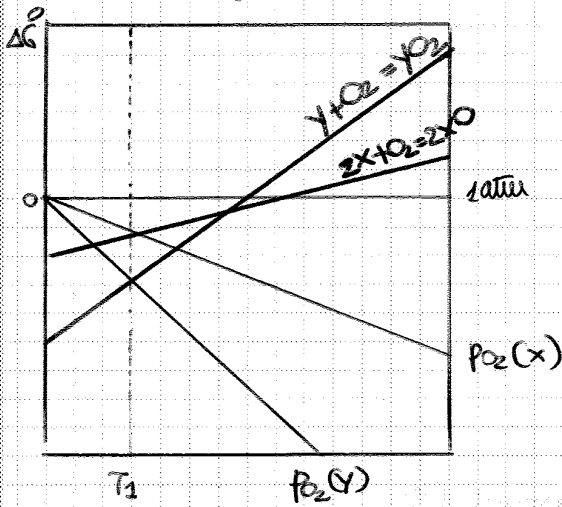
\Rightarrow i metalli si ossidano consumando ossigeno.

Per evitare l'ossidazione del metallo devo mettermi in un ambiente

con una pressione di ossigeno più bassa di quella corrispondente alla rete che interseca la rete di Ellingham di quel metallo alla temperatura interessata.

Nell'aria $O_2/N_2 = 1/5 \Rightarrow p_{O_2} = 10^{-5}$ mbar

In queste condizioni l'ossido di rame sarà totalmente ridotto a Cu metallico ($T > 1000^\circ C$).

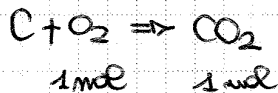


$P = 1 \text{ atm } T = T_1$

Tutti e due i metalli si ossidano e la pressione di ossigeno diminuisce fino a $p_{O_2}(x)$. A questo punto l'ossidazione di x cessa mentre quella di y no. la p_{O_2} continua a scendere \Rightarrow xO diventa instabile e si riduce. All'equilibrio: $x + yO_2 + O_2$

Reazioni del carbonio

Vogliamo vedere quanto il carbonio è riducente verso gli altri ossidi



Piccolo aumento di entropia \Rightarrow linea orizzontale



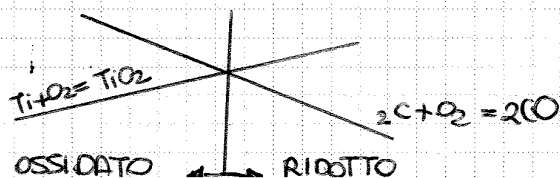
Grande aumento di entropia

Questa retta intercala tutte le rette del diagramma

Ogni volta che la linea di ossidazione del metallo giace sopra quella di ossidazione del carbonio il carbonio diventa un riducente per quel metallo.

Ossido stabile \rightarrow viene ridotto dal carbonio a T molto alte

Ossido instabile \rightarrow viene ridotto dal carbonio a basse T



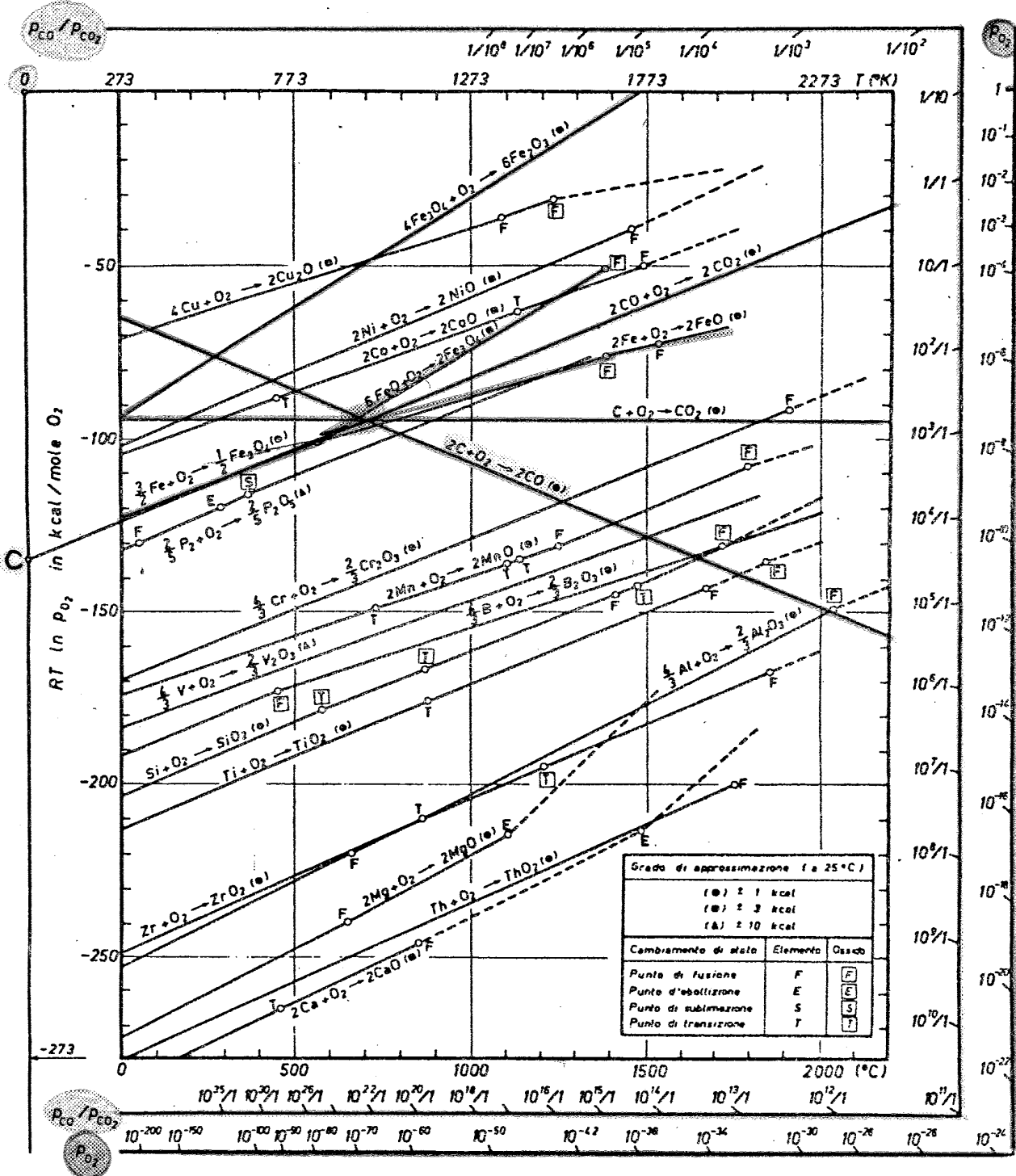
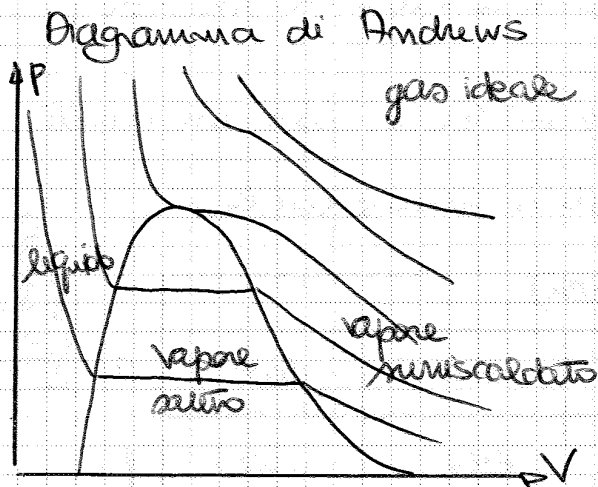


Fig. 3.1

ATTIVITA' & EQUILIBRIO



Sotto la campana di pressione di vapore e funzione della temperatura l'equazione di stato dei gas perfetti si basa sulla teoria cinetica dei gas

- volume delle molecole di gas trascurabile rispetto al volume totale
- molecole non si attraggono
- urti solo con le pareti e non fra molecole

Tutte le molecole hanno la stessa temperatura e la stessa velocità

Nel campo dei vapori surriscaldati bisogna usare la legge di van der Waals

$$\left(p + a \frac{n^2}{V}\right) (V - nb) = nRT$$

EQUAZIONE di
VAN DER WAALS

b = coefficiente (volume occupato dalle molecole)

$\frac{a}{V}$ = termine attrattivo fra le molecole [atm]

Gas	a [$e^2 \text{atm} / \text{mol}^2$]	b [e / mol]
H ₂	0,2444	0,0267
He	0,0341	0,0237
N ₂	1,39	0,0391
Ar	1,35	0,0322
CO ₂	3,59	0,0427
C ₂ H ₂	4,39	0,0514
CCl ₄	20,39	0,1383

legge di Dalton:

$$P_i = X_i P_{TOT}$$

$$P_i = Y_i P_{TOT}$$

gas ideale

$$f_i = y_i P_{TOT}$$

legge di Dalton gas reali

$$dG_i = RT du_i f_i$$

Integrale da f^0 a f_{eq}

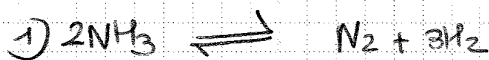
$$G = RT \int_{f^0}^{f_{eq}} du_i f_i = RT u_i \frac{f_{eq}}{f^0}$$

Integrale in modo indefinito

$$G = RT u_i f + C$$

C è mette in modo che $P_{TOT} \rightarrow$ fugacità e pressione parziale coincidano (per gas puro o in soluzione).

Esempio: nitrazione



$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

$$P_{\text{N}_2} = K_p \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3}$$



$$K_p' = \frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

$$\Rightarrow P_{\text{N}_2} = \frac{K_p}{K_p'}$$

Se mirino le pressioni di H_2 e NH_3 nelle due reazioni
non $P_{\text{N}_2} = 1000 \div 2000$ atm.

Quindi non si può parlare di pressione parziale di azoto ma bisogna parlare di fugacità dell'azoto

Intuitando

$$x_B p_{CB} = y_B p_{CT}$$

$$p_{CT} = \frac{x_B}{y_B} p_{CB}$$

$$p_{CT} = \frac{x_A}{y_A} p_{CA}$$

uguagliando

$$\frac{x_B}{y_B} p_{CB} = \frac{x_A}{y_A} p_{CA}$$

$$\boxed{\frac{y_A}{y_B} = \frac{x_A}{x_B} \frac{p_{CA}}{p_{CB}}}$$

Se $p_{CA} > p_{CB}$ (A più volatile di B) allora $\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B}$
 stiamo però applicando la legge di Raoult in tutto
 l'intervallo di concentrazioni \Rightarrow Non va bene!

Utilizziamo quindi la fugacità

$$\boxed{f_i = f_i^0 x_i} \quad \text{FUGACITÀ}$$

f_i = fugacità del componente i forse puro

se $T = \text{cost}$ e $p = \text{sat}$ $\Rightarrow f_i = x_i f_i^0$

f_i^0 = fugacità del componente in condizioni standard

Al posto di x bisogna sostituire l'attività

$$\boxed{a_i = \frac{f_i}{f_i^0}} \quad \text{ATTIVITÀ}$$

Per una sostanza pura $a = f/f^0$

$$\boxed{a_i = \gamma_i x_i}$$

γ_i = coefficiente di attività: tiene conto del comportamento reale della miscela.

Questa ultima relazione sostituisce la legge di Raoult

$$\lim a_i = 1$$

$$x_i \rightarrow 1$$

Deviazioni dell'attività dal comportamento ideale:

- positive: forte preferenza per i legami fra atomi uguali (come)

- negative: non preferenza per i legami fra atomi uguali (miluo)

γ → misura la deviazione delle soluzioni non ideali dallo stato ideale

$\gamma_i = 1$ ideali

$\gamma_i > 1$ deviazioni positive

$\gamma_i < 1$ deviazioni negative

Non uso la figura di CO perché hanno molte fonti dalla liquefazione di CO ed è l'unica fase gassosa che interviene nell'equilibrio.

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\log x = \frac{p_{ix}}{2303}$$

Poi in $\log K \Rightarrow \ln \xrightarrow{2,303} \log \quad R = 1,987 \text{ (in cal)}$

$$\log K_{Mn} = \frac{15020}{T} - 8,884$$

e $T \downarrow \Rightarrow K_{Mn} \uparrow$

Il manganese passa nel bagno metallico ma la sua concentrazione dipende molto dalla temperatura.

$$T = 1350^\circ C \Rightarrow K_{Mn} = 2,40$$

$$T = 1325^\circ C \Rightarrow K_{Mn} = 0,30$$

Scriviamo un'espressione che tenga conto solo di a_{Mn} e a_{MnO} .
Dobbiamo eliminare p_{CO} e a_C .

A $1500^\circ C$ il bagno fuso è saturo di carbonio $\Rightarrow a_C = 1$ e

$p_{CO} = p_{CO}$ (unica sostanza gassosa)

Quindi

$$K_{Mn} = \frac{a_{(MnO)}}{a_{[Mn]}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

Se $T \uparrow \Rightarrow [Mn] \uparrow$

Convertiamo le attività in concentrazioni ramuti i coefficienti di attività: $a = \gamma x$

$$K_{Mn} = \frac{x_{(MnO)} \cdot \gamma_{(MnO)}}{x_{[Mn]} \cdot \gamma_{[Mn]} \cdot p_{CO}}$$

$$\bar{\gamma}_{[Mn]} = 0,80$$

$$L = \frac{x_{[Mn]}}{x_{(MnO)}} = \frac{\gamma_{(MnO)}}{\gamma_{[Mn]} p_{CO} \cdot K_{Mn}} = \frac{\gamma_{(MnO)}}{0,80 K_{Mn}}$$

" " 1 atm

la percentuale di Mn recuperato dipende di $\gamma_{(MnO)}$

$\gamma_{(MnO)}$ dipende dalla composizione della scoria

$$\frac{x_{[Mn]}}{x_{(MnO)}} = 7,4$$

⇒ Il 90% del Mn viene recuperato nel bagno
 Ecco perché acciaio e ghise contengono manganese

Quindi se la basicità della scoria aumenta allora aumenta anche [Mn]

2) se la basicità della scoria diminuisce

$$\frac{CaO}{SiO_2} = 1 \Rightarrow \gamma_{(MnO)} = 0,1 \Rightarrow \frac{x_{[Mn]}}{x_{(MnO)}} = 0,71$$

C'è anche una leggera influenza della temperatura su $\gamma_{(MnO)}$

se $T \downarrow \Rightarrow \gamma_{(MnO)} \uparrow \Rightarrow \frac{x_{[Mn]}}{x_{(MnO)}} \uparrow$

SILICIO



$$\Delta G_1^\circ = 146'000 - 83,2T \text{ cal/mol}$$

Faremo i calcoli come prima si ottiene

$$\log K_{Si} = \frac{31'900}{T} + 17,75$$

$$K_{Si} = \frac{a_{[Si]}}{a_{(SiO_2)}}$$

se $T \uparrow \Rightarrow K_{Si} \uparrow$

Per trovare l'attività della silice bisogna riferirsi al diagramma

ternario $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$.

Si nota che $\%[Si] = 23\%$

è un valore troppo alto che non si raggiunge mai per questioni metalliche. Di solito $\%Si = 92-93\%$

Le ^{piccole} ghise liquide arrivano dall'alto e attraversano la scoria.

Il passaggio attraverso la scoria è molto veloce a causa della grande differenza di densità fra metallo e scoria.

se $T \uparrow \Rightarrow \%[Si] \uparrow$ perché fa andare più velocemente la reazione.

Gli altoforni in manna calda producono una ghisa con un contenuto maggiore di silicio.

$\eta \uparrow$ se basical \uparrow

$a_{[O]}$ è molto bassa a causa delle presenze del carbonio nelle ghise liquide

Non si raggiungono mai le condizioni di equilibrio

Altezza della bobina: $\%[S] = 0,40\%$

Cugnolo: $\%[S] = 0,085\%$

Bisogna tendere a valori ancora minori \Rightarrow Bisogna fare operazioni fuori forno aumentando l'interfaccia.

Lo zolfo è un gran problema perché da origine a eutettici basofondenti e a solfuri che si allungano durante la laminazione.

\Rightarrow Proprietà meccaniche pessime nelle direzioni perpendicolari a quelle di laminazione.

Lo zolfo è presente all'interno dei solfuri del minerale di partenza e in maggior misura proviene dal coke (irraffinare a corte fiamme)

Nell'altoforno lo zolfo passa nella scoria sottofornace di CaS.

Voglio che il bagno sia disossidato e che quindi $a_{[O]}$ sia bassa in modo che η aumenti

① Auto da analite che si trasforma in magnetite

Non cambia la composizione della miscela gassosa perché sono in invarianza

Quando auto a 1,33 ha consumato tutto Fe_2O_3

⇒ diminuire il numero delle fasi ⇒ bisogna aumentare il contenuto di CO nella miscela gassosa
 la percentuale di CO_2 scende al 70%.

② la magnetite si trasforma in wurstite fino a $O/Fe = 1,1$

$$R_{O,Fe} = 1/0,90 = 1,1$$

Non per un gradino netto perché la wurstite ha

$$W = 0,90 \div 0,95$$

Il gradino si ferma a $O/Fe = 1,05$ ($1/0,95$)

Alcuni atomi di ferro sono infatti +2 e altri +3

③ la wurstite si trasforma in ferro puro

Anche il ferro ha una piccola capacità di miscelare l'ossigeno

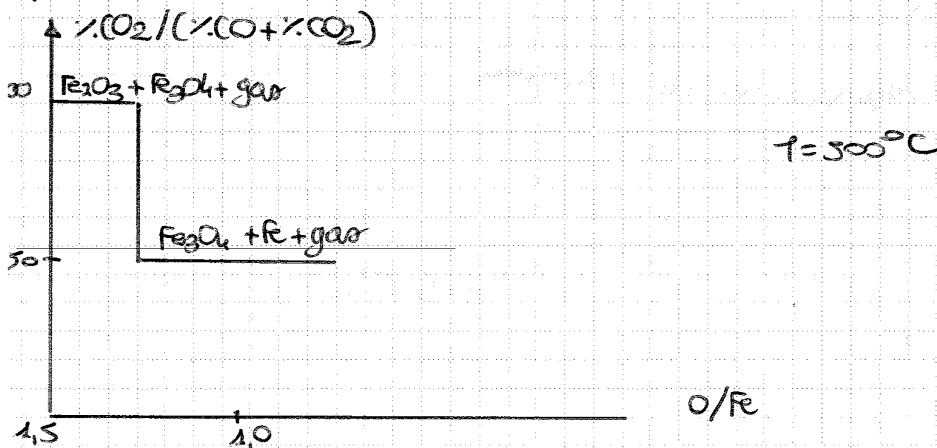
⇒ l'ultimo fatto è in discesa.

Aumentando la temperatura la riduzione delle magnetite a wurstite comincia a $\%CO_2$ più alte.

Al di sotto di $570^\circ C$ la magnetite si riduce direttamente a ferro.

Dall'insieme di tutte le isoterme di riduzione si può ricavare il

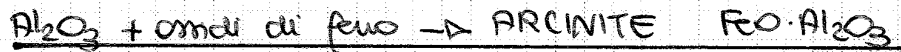
DIAGRAMMA di CHAUDRON



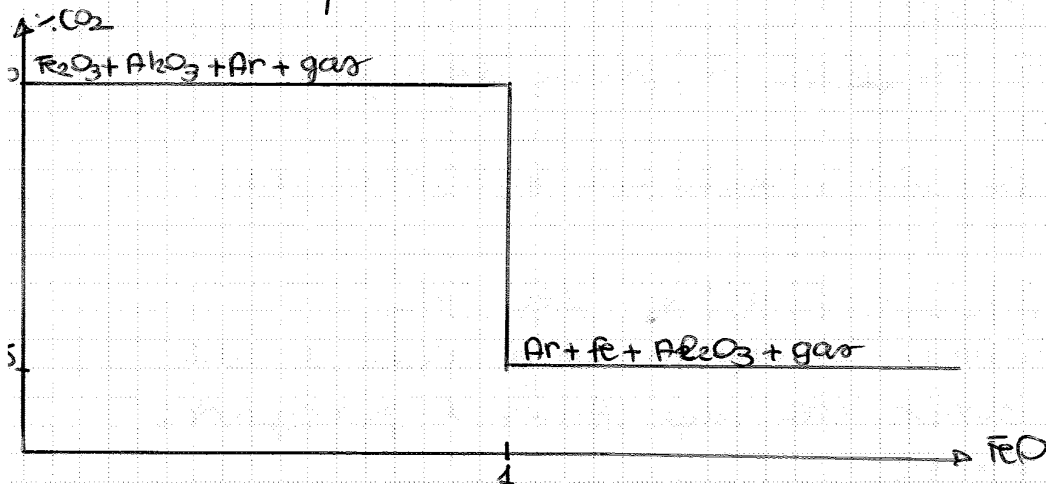
Ce sono quindi 2 possibilità:

- blocco se miscelato con il CaO
- la fayalite va negli strati più bassi dell'altoforno e consumata
il coke idrogenico (ind. chettra a T alte).

EFFETTO dell'ALLUMINA



la formula effettiva sarebbe $\text{FeO}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ poiché ad alte T nell'allumina qualche Al è sostituito da Fe.



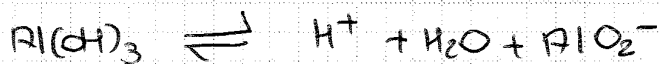
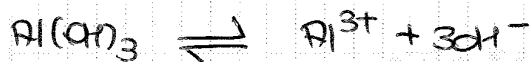
Già con il 500% di CO₂ l'emissione di arcinite.

Bisogna andare a %CO molto alte per ridurre l'arcinite a ferro.

bene fare una selezione diretta.

⇒ Gli ossidi acidi sono negativi!!!

l'allumina può dare comportamenti acido o basico:

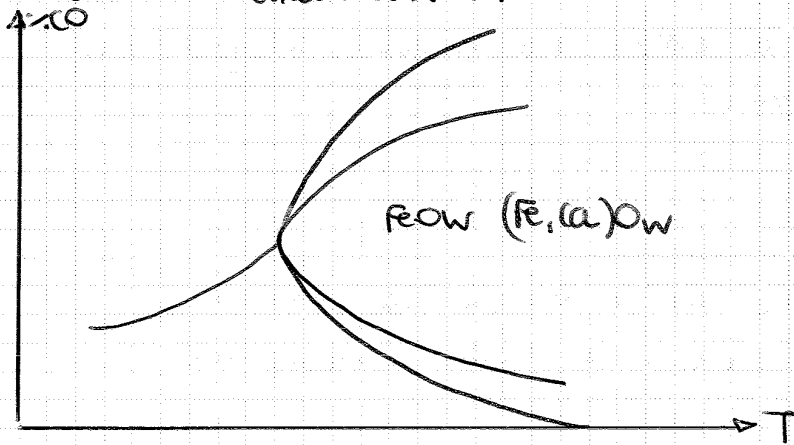


Vantaggio della fayalite: fonde a 2200°C e rende la carica un po' più porosa (sempre non va bene però tappare i buchi del coke da cui dovrebbe passare il gas inconfondibilmente).

Però all'entità che il calcio si riduce nella miscela d'aria (Ca, Fe)Ow
($w > 1$). Non voglio che in questo comparto la %Ca divenga troppo alta:

$$p_{O_2}(CaO) \ll p_{O_2}(FeO)$$

Introducendo Fe con la la linea di Richardson relative a questo nuovo comparto si sposta progressivamente verso il basso
 \rightarrow cioè aumentare la %CO.



Si aumenta il campo di stabilità di Fe^{2+} e lo si tende verso riducevole

EFFETTO dell'ossido di MAGNESIO

Non si formano feriti ma solo soluzioni (Mg, Fe)Ow con ampliamento del campo di stabilità del ferro bivalente.

Non bisogna avere molto MgO.

NON METALLI \rightarrow acidi

METALLI \rightarrow basi

CaO-SiO₂

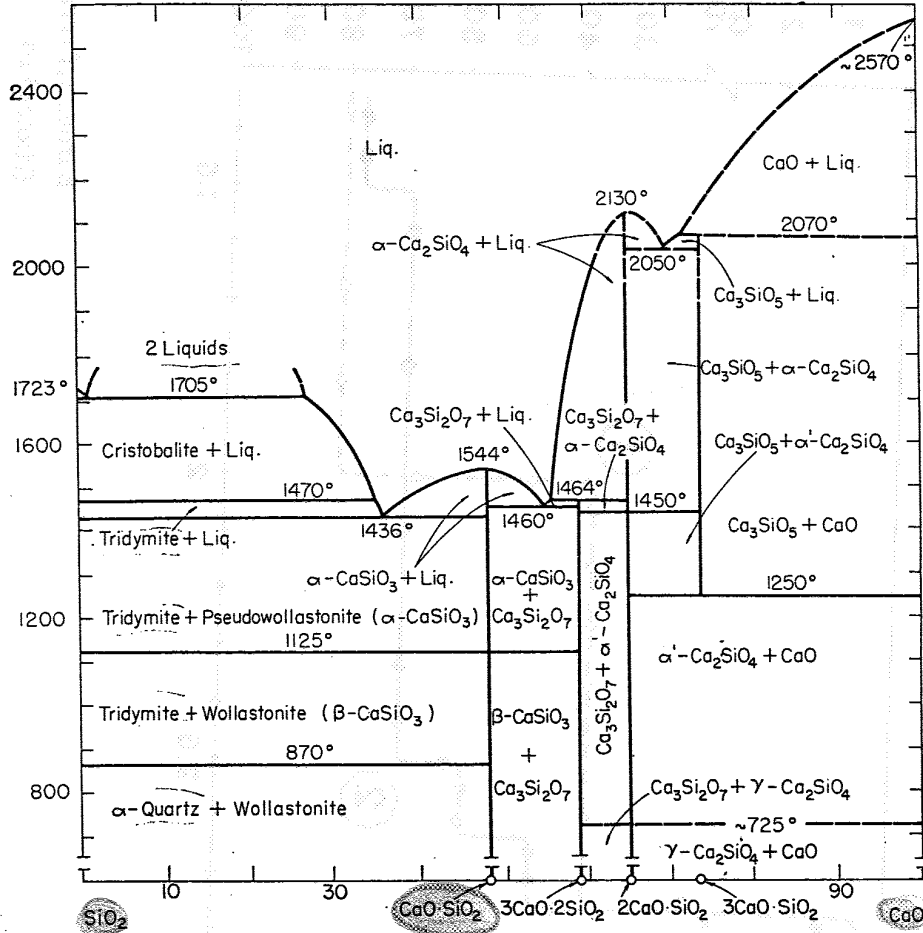


FIG. 237.—System CaO-SiO₂.

Bert Phillips and Arnulf Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [9] 414 (1959).

Based mainly on data of G. A. Rankin and F. E. Wright, *Am. J. Sci.* [4], 39, 5 (1915) and J. W. Greig, *Am. J. Sci.*, [5], 13, 1-44; [74] 133-54 (1927). Changes with respect to stability relations of tricalcium and dicalcium silicates based on data of D. M. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41 [8] 293-99 (1958) and J. H. Welch and W. Gutt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [1] 11-15 (1959).

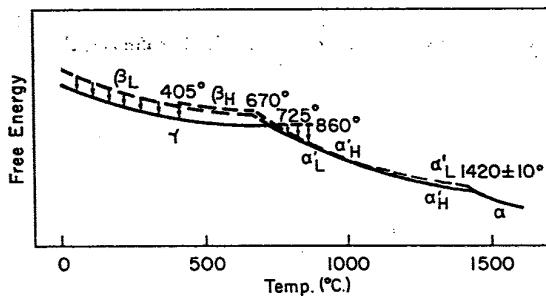


FIG. 238.—System Ca₂SiO₄; hypothetical, schematic free energy-temp. curves. Solid lines indicate stable phases; dashed lines, metastable phases.

Deane K. Smith, A. J. Majumdar, and Fred Ordway, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 [8] 411 (1961).

CaO-TiO₂

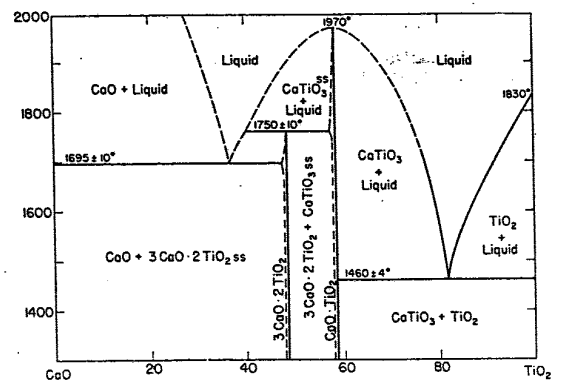


FIG. 239.—System CaO-TiO₂.

R. C. DeVries, R. Roy, and E. F. Osborn, *J. Phys. Chem.*, 58, 1072 (1954).