

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

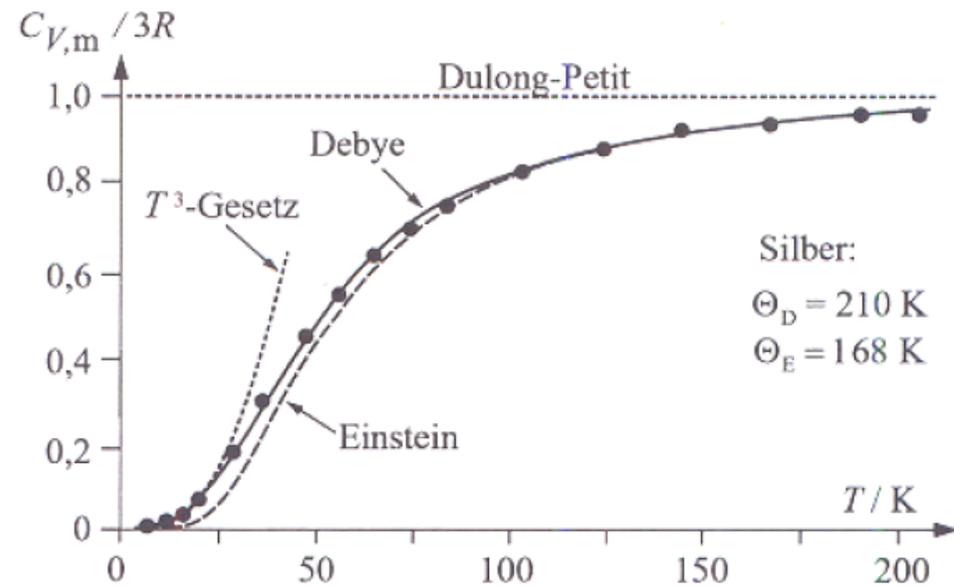
2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Equação de Debye

Modela a variação de c_p quando T tende a zero ($T < 15K$)

$$C_v^{\text{Einstein}} = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2} + aT + bT^2$$

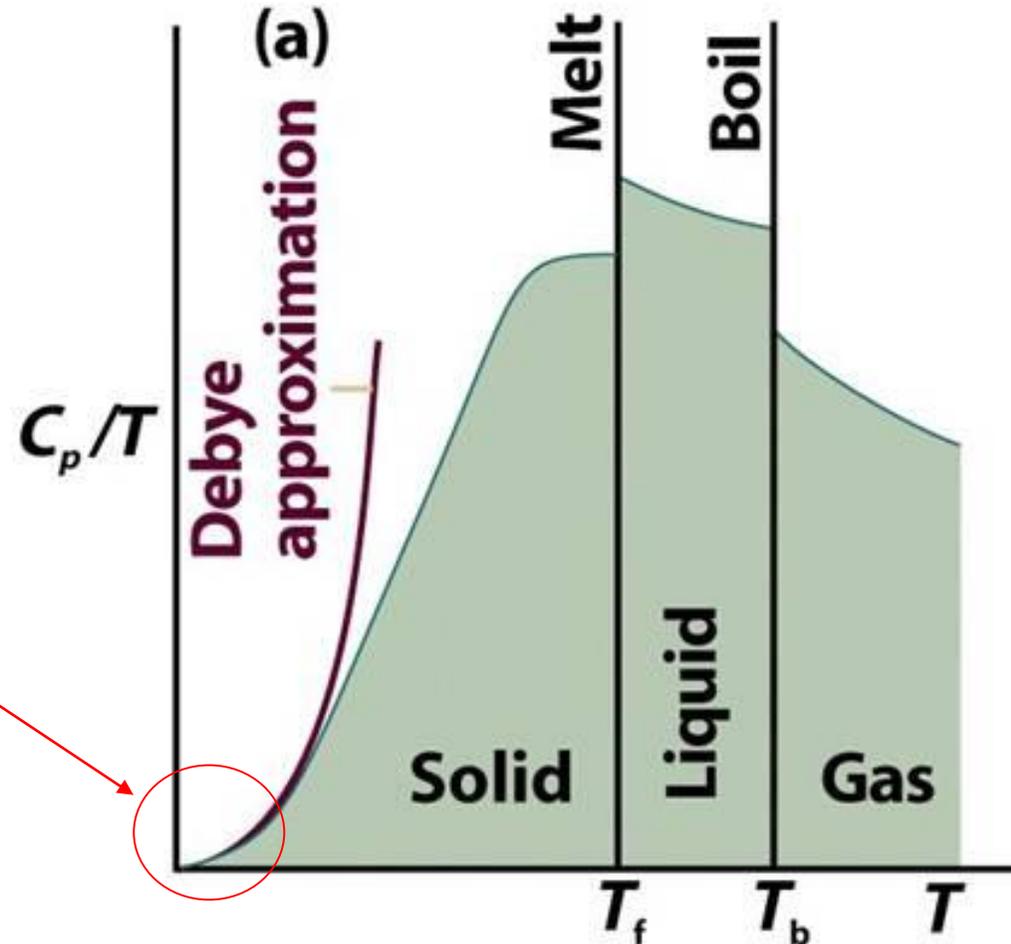
$$C_v^{\text{Debye}} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + aT + bT$$



2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Equação de Debye

$$c_p = a \cdot T^3$$



2ª LEI DA TERMODINÂMICA

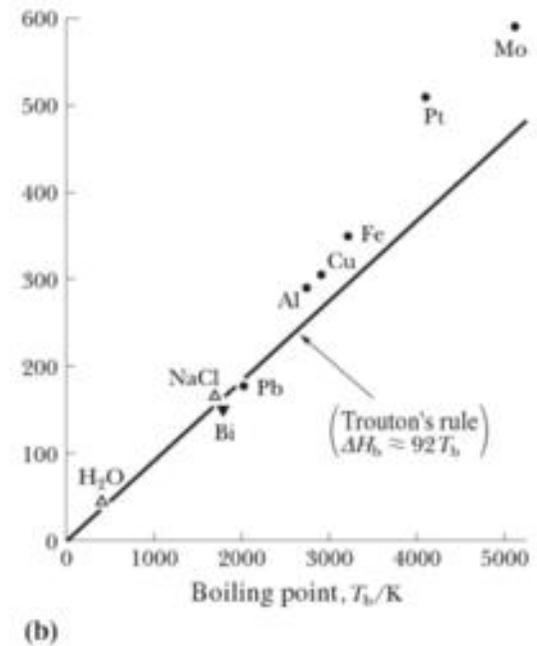
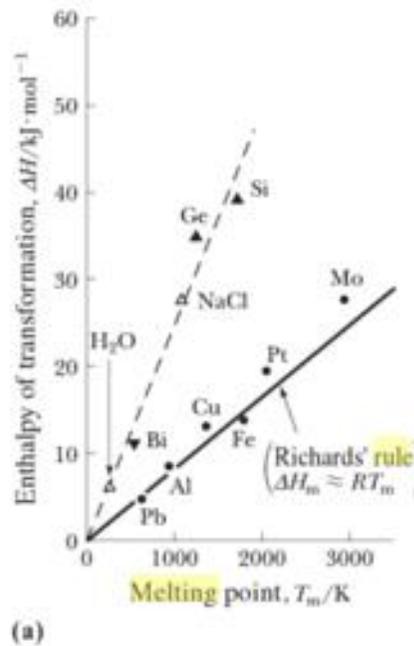
Regras

Trouton: Modela a variação de entropia da evaporação

$$\frac{\Delta H_v}{T_v} = 21 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Richards: Modela a variação de entropia da fusão

$$\frac{\Delta H_m}{T_m} = R \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$



ENTROPIA E PROBABILIDADE

- **Probabilidade termodinâmica (W):** n^o total de maneiras que um dado sistema, num determinado estado termodinâmico pode ocorrer
- **Processo espontâneo:** a entropia e o n^o de maneiras aumentam – há uma relação
- **Equação Boltzmann-Planck (1872/5-1900):**
$$S = k \cdot \ln(W)$$
- Para um cristal perfeito a 0K, só há um arranjo possível – W=1 e S=0



Estátua em Viena

ENTROPIA E PROBABILIDADE

- Quanto mais complexo é o sistema, mais difícil será o estabelecimento da 3ª lei:

- S_{CO} e $S_{\text{N}_2\text{O}}$: 4,6 J/mol.K

- $S_{\text{H}_2\text{O}}$: 3,3 J/mol.K

- Para o CO, a configuração de um cristal perfeito seria:

.....CO CO CO CO.....

- Realidade: (há defeitos).....CO CO OC CO.....

- Há duas configurações possíveis: $W=2$

- Assim: $S = k \cdot \ln(2^{N_o})$

- $S = N_o \cdot k \cdot \ln(2) = R \ln 2 = 5,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K}$

ENTROPIA E PROBABILIDADE

- Para um sistema multicomponente:

- Binário: N_A e N_B

- N° de sítios possíveis: $N = N_A + N_B$

- Formas de distribuir os átomos nos sítios disponíveis: $N!$

- N° de configurações possíveis: $W = \frac{N!}{N_A!.N_B!}$

$$S_c = k \ln(W) = k [\ln(N!) - \ln(N_A!) - \ln(N_B!)]$$

$$k = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J/K.}$$

ENTROPIA E PROBABILIDADE

- Teorema de Stirling: $\ln(N!) = N \ln(N) - N$
- Assim: $S_c = k [N \ln(N) - N_A \ln(N_A) - N_B \ln(N_B)]$
- Se $X = N_i/N$

$$S_c = - kN [X \ln(X) + (1-X) \ln(1-X)]$$

- Se $N = N_o$ (Avogadro): $kN_o = R$

$$S_c = - R [X_A \ln(X_A) + (X_B) \ln(X_B)]$$



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

$$1^{\text{a}} \text{ Lei: } dE = \delta q - \delta w = \delta q - P_{\text{ext}} dV$$

$$2^{\text{a}} \text{ Lei: } dS = \delta q_{\text{rev}}/T$$

Para processos reversíveis ($P_{\text{ext}} = P$)

$$dE = \delta q_{\text{rev}} - PdV = TdS - PdV$$

$$\mathbf{dE + PdV - TdS = 0}$$



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

Para processos irreversíveis

$$dE = \delta q_{\text{irrev}} - PdV$$

$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} = q' > 0, \text{ portanto } dS > \delta q_{\text{irrev}}/T$$

$$\delta q_{\text{irrev}} < TdS$$

$$**dE + PdV - TdS < 0**$$



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

$$dE + PdV - TdS < 0$$

Para processos irreversíveis a volume constante

$$dE - TdS < 0 = dA$$

ENERGIA LIVRE DE HELMOLTZ

$$A = E - TS$$



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

$$dE + PdV - TdS < 0$$

Para processos irreversíveis a pressão constante

$$dE + PdV - TdS < 0$$
$$dH - TdS < 0 = dG$$

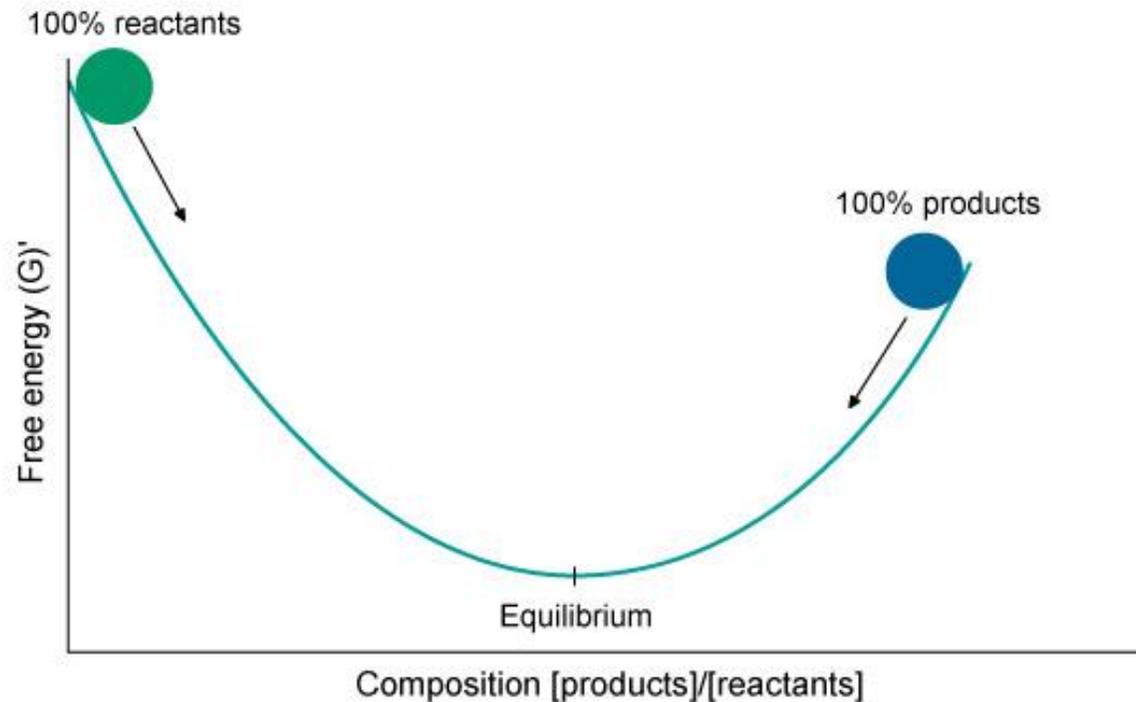
ENERGIA LIVRE DE GIBBS

$$G = H - TS$$

G de um sistema sempre decresce em direção ao equilíbrio

COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

Free Energy and Equilibrium



Dept. Biol. Penn State ©2003.

G de um sistema sempre decresce em direção ao equilíbrio



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

$$G = H - T.S$$

$$dG = dH - TdS - SdT = dH - \delta q_{\text{rev}} - SdT$$

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dE = \delta q - \delta w$$

$$dG = \delta q - \delta w + PdV + VdP - \delta q_{\text{rev}} - SdT$$

$$dG = -S.dT + V.dP$$

Para uma transformação isotérmica

$$dG = V \cdot dP = \frac{R \cdot T}{P} \cdot dP \Rightarrow G(P_2, T) - G(P_1, T) = R \cdot T \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Para uma $P_1 = 1 \text{ atm} = P^\circ$ e $P_2 = P$

$$G(P, T) - G(P_0, T) = R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\mathbf{G = G^\circ + R \cdot T \cdot \ln P}$$

TERMODINÂMICA DOS GASES

$$dG = -S.dT + V.dP$$

Para uma mistura gasosa (T=cte)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\bar{V}_i = \frac{R.T}{p_i}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)\right)_{T, n_j} = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \bar{V}_i$$

$$\int_{G^\circ}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = \int \bar{V}_i . dP = \int_{p_i=1}^{p_i} \frac{R.T}{p_i}$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \bar{G}_i$$

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = R.T . \ln p_i$$

$$\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} = \bar{V}_i \Rightarrow d\bar{G}_i = \bar{V}_i . dP$$

TERMODINÂMICA DOS GASES

$$\bar{G}_i - G_i^{\circ} = R.T.\ln p_i$$



$$\Delta \mathbf{G}_{\text{reação}} = \mathbf{c.G_C - a.G_A - b.G_B}$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^{\circ} + R.T.\ln \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

TERMODINÂMICA DOS GASES

$$Q = \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

Quociente de equilíbrio

No equilíbrio: $\Delta G_{\text{reação}} = 0$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln \frac{p_C^{*c}}{p_A^{*a} \cdot p_B^{*b}}$$

$$K_P = \frac{p_C^{*c}}{p_A^{*a} \cdot p_B^{*b}}$$

Fora do equilíbrio

$\Delta G_{\text{reação}} < 0 \rightarrow$ possível

$\Delta G_{\text{reação}} > 0 \rightarrow$ impossível
(no sentido indicado)

CÁLCULO DE ΔG°

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

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

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

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

$$\Delta G_T^\circ = \Delta \tilde{H}_{298}^\circ - T \cdot \Delta \tilde{S}_{298}^\circ (\text{tabelado } A + BT)$$

$$\Delta G_{Tr}^\circ = \Delta H_{Tr}^\circ - T \cdot \Delta S_{Tr}^\circ = \Delta H_{Tr}^\circ - T \cdot \frac{\Delta H_{Tr}^\circ}{T_{Tr}}$$

CÁLCULO DE ΔG°

< > sólido; { } líquido ; () gás	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ$		faixa de T		
	reação	ΔH° (cal/mol)	ΔS° (cal/mol.K)	(°C)	
	<Al> = {Al}	2.580	2,76		660
	{Al} = (Al)	72.810	26,17	660	2520
	<AlN> = {Al} + 1/2 (N ₂)	78.170	27,61	660	2000
	<Al ₂ O ₃ > = 2 {Al} + 3/2 (O ₂)	403.260	78,11	660	2054
	<C> = (C)	170.520	37,16	1750	3800
	(CH ₄) = <C> + 2 (H ₂)	21.760	26,45	500	2000
	(CO) = <C> + 1/2 (O ₂)	27.340	-20,50	500	2000
	(CO ₂) = <C> + (O ₂)	94.490	-0,13	500	2000
	<Ca> = {Ca}	2.040	1,84		839
	{Ca} = (Ca)	37.720	20,82	839	1491
	<CaF ₂ > = {CaF ₂ }	7.100	4,20		1418
	{CaF ₂ } = (CaF ₂)	73.780	26,29		2533
	<CaF ₂ > = {Ca} + (F ₂)	291.400	38,79	839	1484
	<CaC ₂ > = {Ca} + 2 <C>	14.400	-6,28	839	1484
	<CaCO ₃ > = <CaO> + (CO ₂)	38.560	32,80	700	1200
	<CaSi> = (Ca) + <Si>	36.000	3,70	25	839

Efeito da temperatura

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R.T}\right) \Rightarrow$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{R.T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right)$$

Equação de Van't Hoff

(forma integrada)

$K_p \uparrow \rightarrow \uparrow T$ – endotérmicas

$K_p \uparrow \rightarrow \downarrow T$ – exotérmicas

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R.T^2}$$

“Efeito” da pressão



$$K_p = \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{x_C^c \cdot P^c}{x_A^a \cdot P^a \cdot x_B^b \cdot P^b} = \frac{x_C^c}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot P^{(c-a-b)}$$

$$K_x = \frac{x_C^c}{x_A^a \cdot x_B^b} \text{ e } \Delta n = c - a - b$$

$$\therefore K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

$$\Delta n < 0 - K_x \uparrow \rightarrow \uparrow P_T$$

$$\Delta n = 0 - K_x \text{ independente de } P_T$$

$$\Delta n > 0 - K_x \downarrow \rightarrow \uparrow P_T$$

Para casa

- Determinar se uma mistura gasosa contendo 10%CO, 50%O₂ e 40%CO₂ está em equilíbrio a 298K e a 1500K. Se não, qual é a direção do equilíbrio?[81]