

PMT 5838

Termodinâmica para Metalurgia e Materiais

Flávio Beneduce
beneduce@usp.br

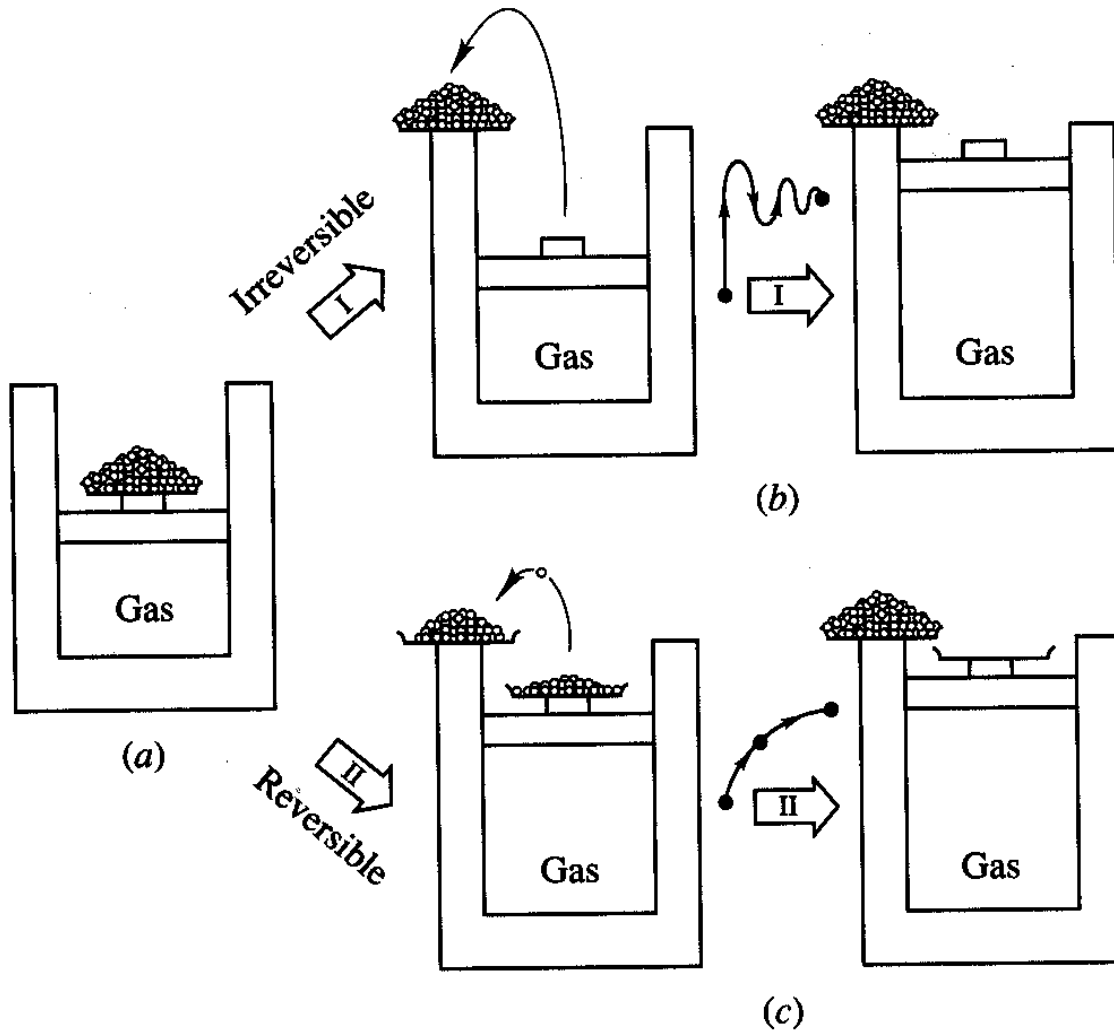
Num sistema duas situações podem ocorrer:

- a. Permanecer no estado em que se encontra → **reversível**;
- b. Mover para outro estado de acordo com a sua preferência. → natural ou espontâneo → **irreversível**

Importante determinar:

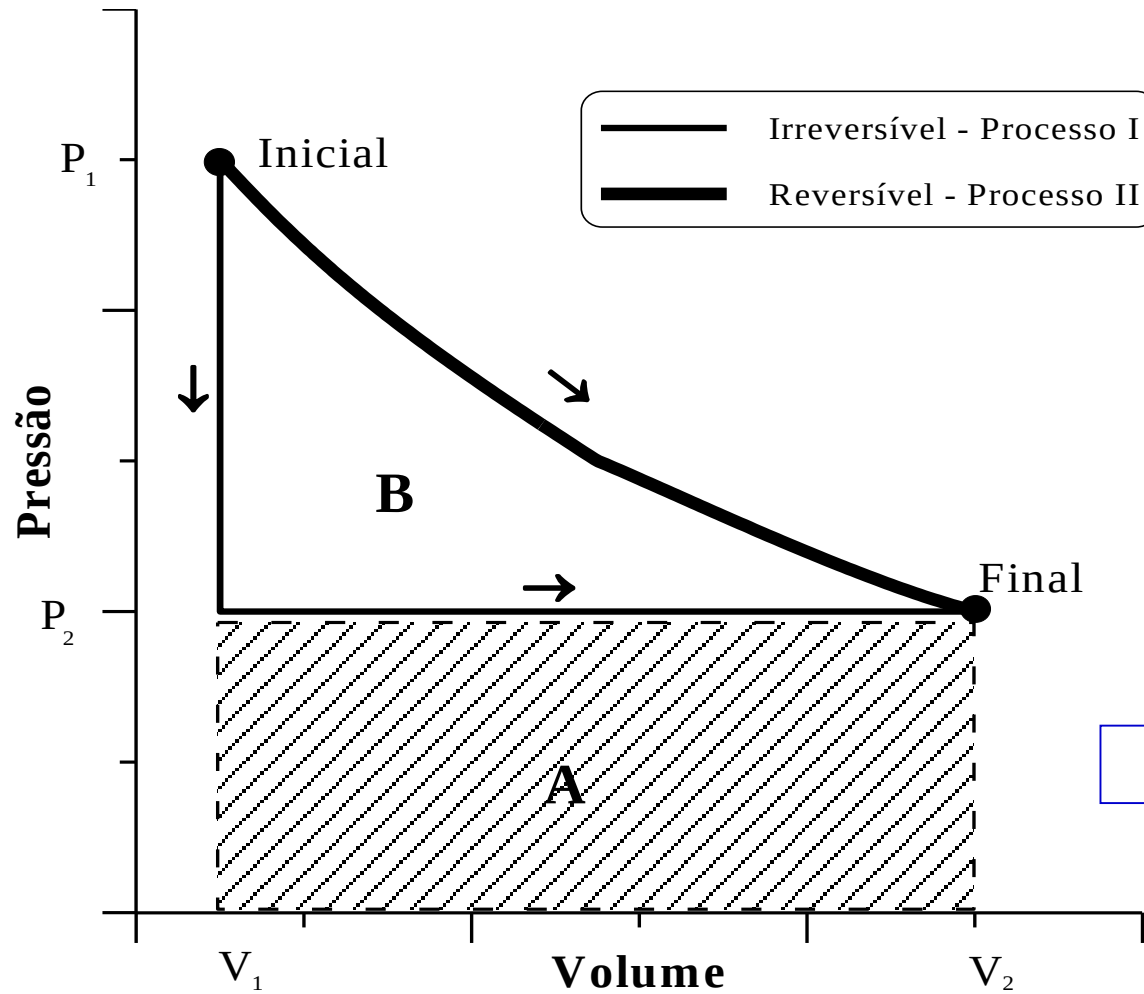
- Processos reversíveis e irreversíveis
- Critério de irreversibilidade

Processos Reversíveis e Irreversíveis



Ocorrem: ∇T ; ∇c_i ; J_Q

Não ocorrem



$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

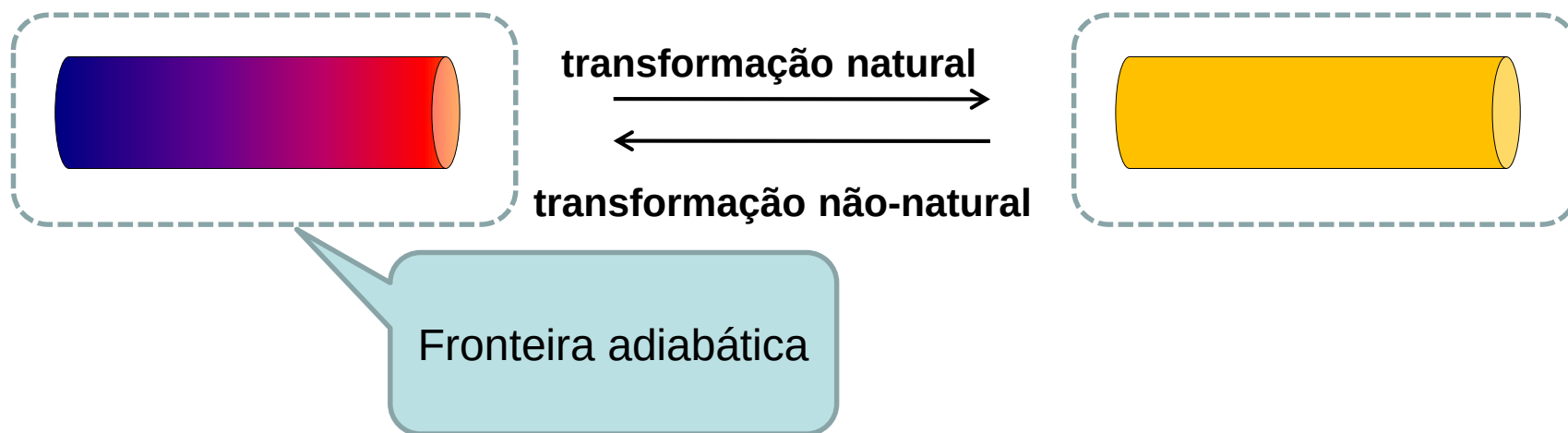
$$|W_{rev}| > |W_{irrev}|$$

$A + B > A$

$$|W_{rev}| - |W_{irrev}| = \text{Degradação} > 0$$

Segunda Lei da Termodinâmica

- Viabilidade de Transformações
 - Primeira Lei: insuficiente; não estabelece critérios de direcionalidade das transformações



- A Primeira Lei é obedecida nos dois sentidos, mas apenas um é viável.

Segunda Lei da Termodinâmica

- Enunciado de Clausius:

"Calor jamais flui espontaneamente de um reservatório de menor temperatura para um de maior temperatura."

- Enunciado de Kelvin-Planck:

"Nenhum processo é possível com a conversão completa de calor em trabalho."

Ciclo de Carnot reversível

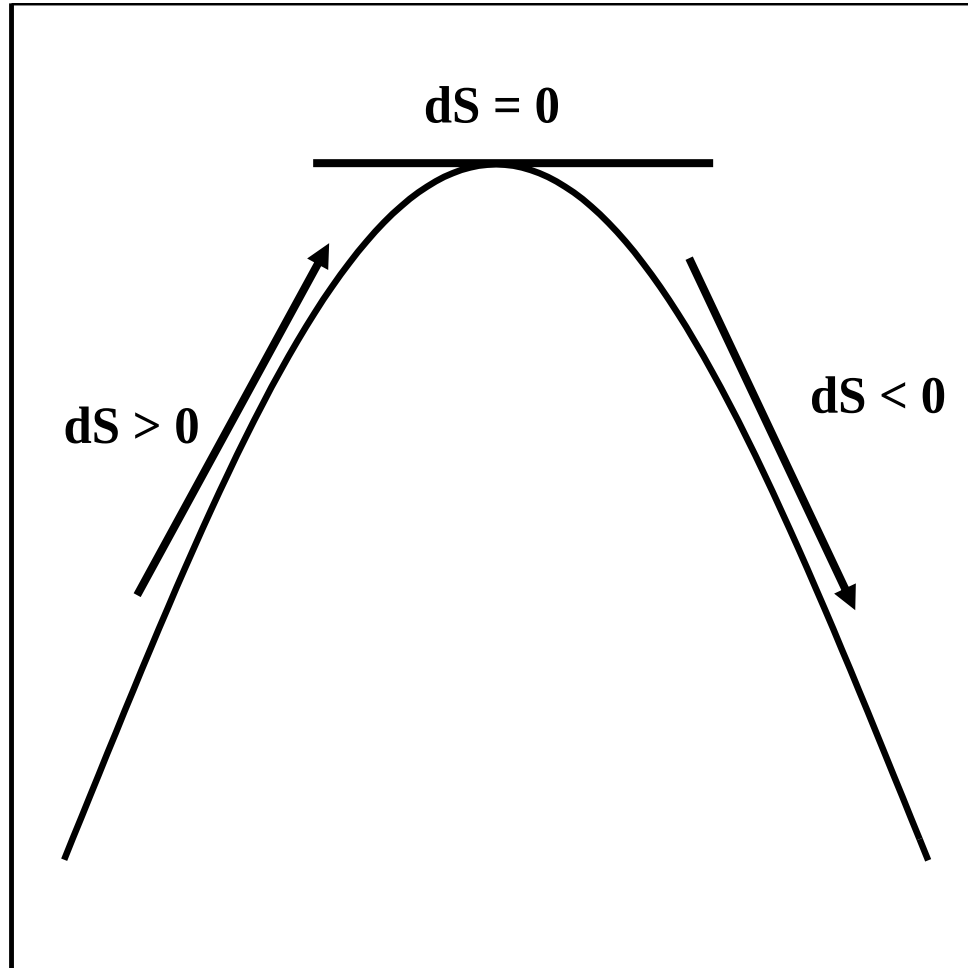
Carnot demonstrou que: $\sum \frac{q_{rev}}{T} = 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$

Propriedade de Estado

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad ; \quad \Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Entropia

Entropia do Universo



Estado do Sistema ou Extensão da Reação

Condição de Equilíbrio:

$$dS_{\text{UNIV}} = 0$$

Em Ponto de Máximo (!!)

Condição de
Espontaneidade:

$$dS_{\text{UNIV}} > 0$$

Segunda Lei da Termodinâmica

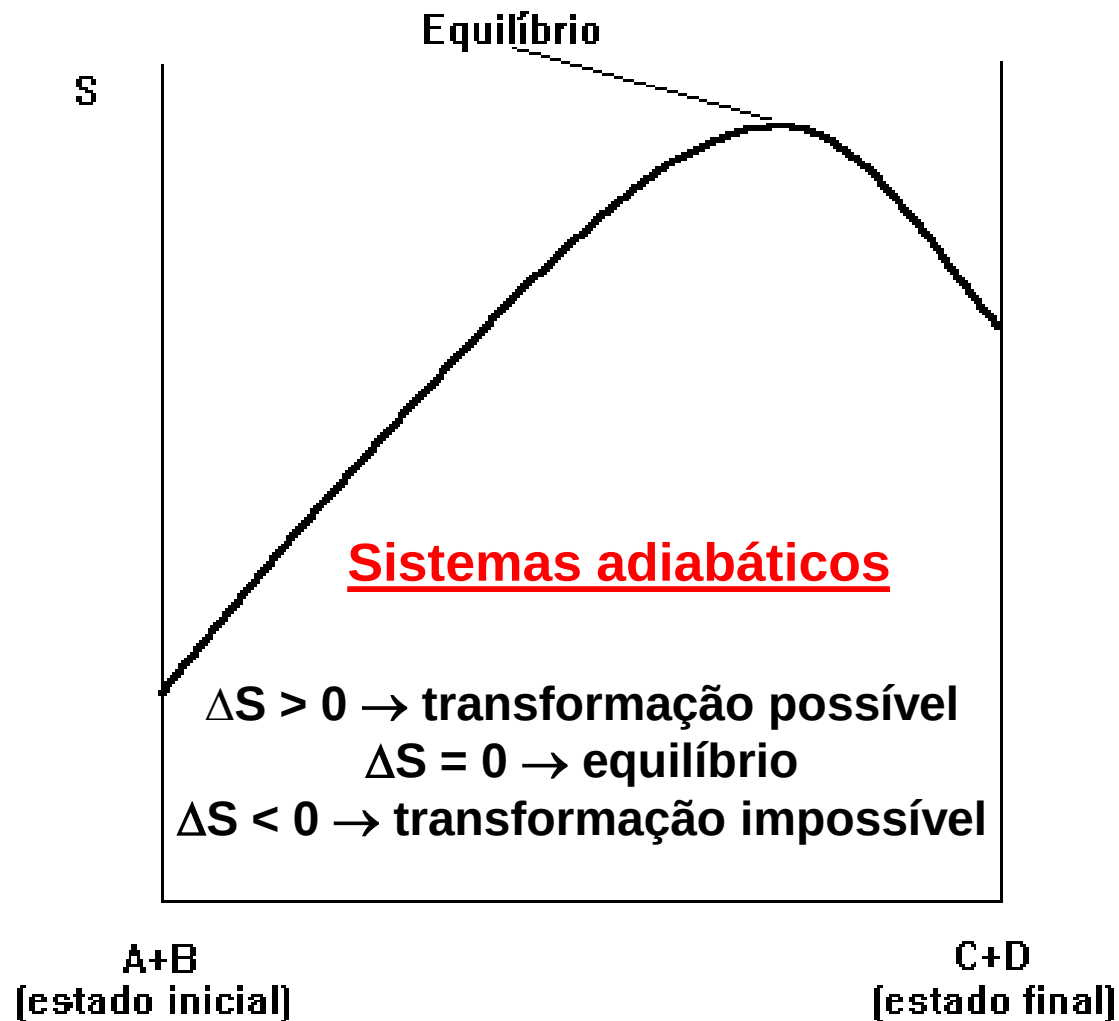
- Outra forma de enunciado:
"Processos irreversíveis aumentam a entropia do universo."
 - Este enunciado, que utiliza a função entropia é particularmente útil na realização de cálculos termodinâmicos que permitem a identificação dos estados de equilíbrio dos sistemas e viabilidade das transformações.

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

ENTROPIA

$$dS = \frac{\partial q}{T}$$

$$\delta q_p = dH = c_p \cdot dT$$
$$dS = c_p \cdot dT/T$$



2ª LEI DA TERMODINÂMICA

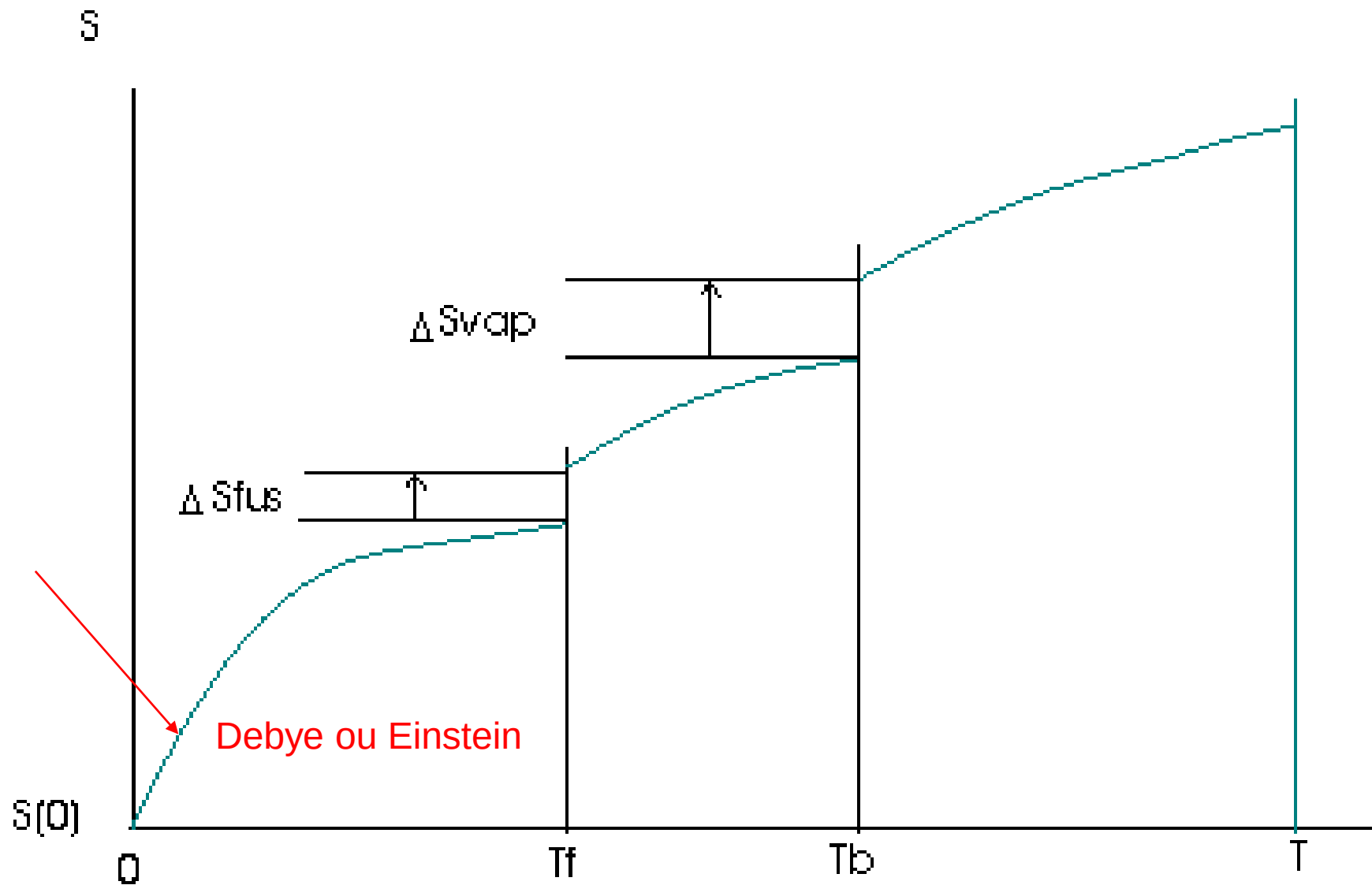
$$\Delta S = S_T - S_o = \int_0^T c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$$S_T = S_o + \int_0^T c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

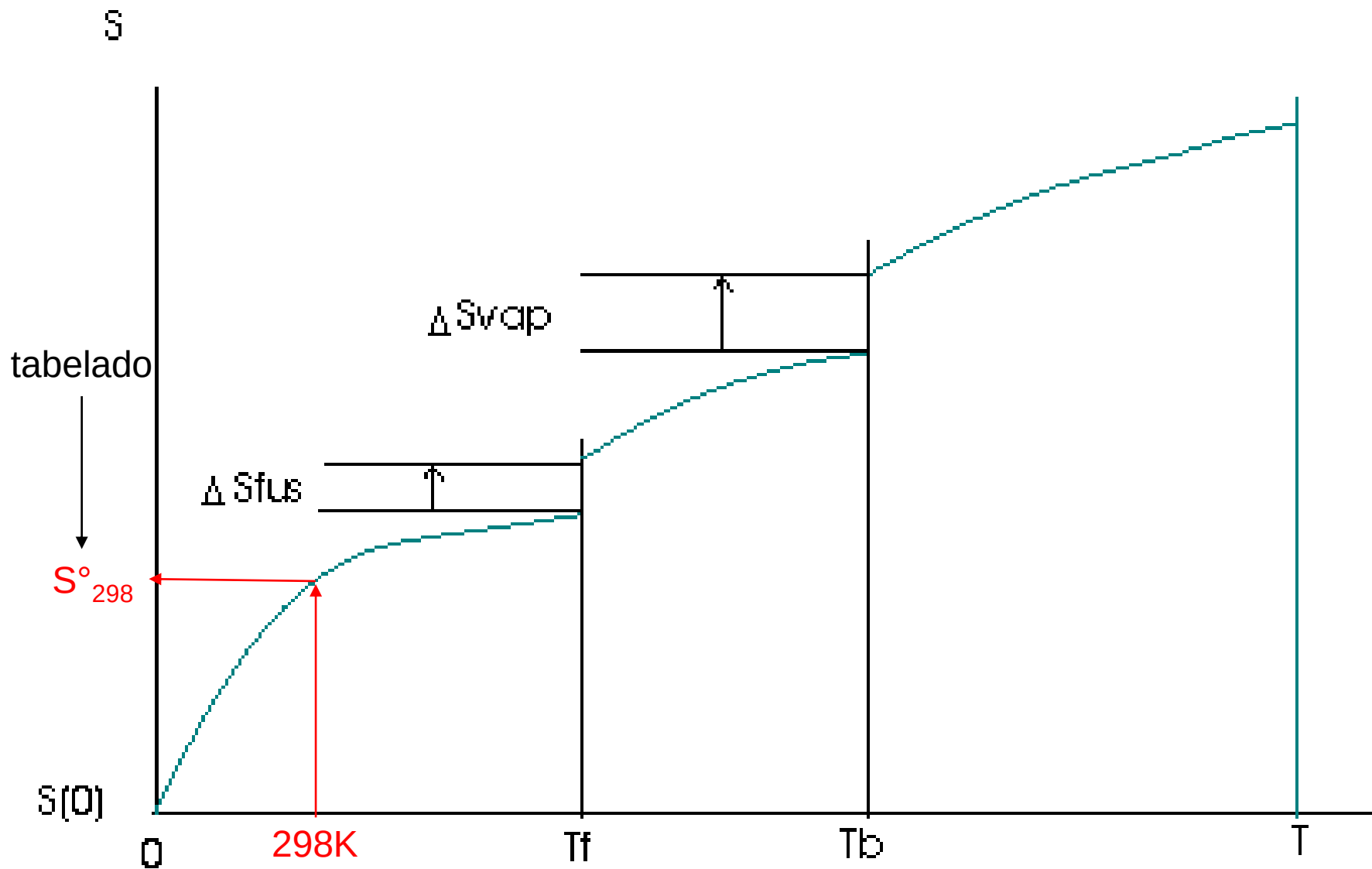
S_o = entropia a 0 K = zero
3ª lei da termodinâmica

$$S_T = \int_0^T c_p \cdot d\ln T$$

2ª LEI DA TERMODINÂMICA



2ª LEI DA TERMODINÂMICA





METMAT

Termodinâmica

Table 13—II. Thermodynamic Data* on Some Elements and Compounds Encountered in Ferrous Metallurgical Processes.

Units: $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ in cal. per mole; S_{fus}° in cal. per deg. per mole; C_p in cal. per deg. per mole; transformation (t.p.), melting (m.p.) and boiling (b.p.) point temperatures in $^{\circ}\text{C}$; heats of transformation and fusion in cal. per mole.

Notations: " " indicate nonstoichiometric compound; underlined m.p. indicates incongruent m.p.; values in () are estimated. dec. = decomposes. Sub. = sublimes.

Substance	$-\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$	S_{fus}°	$C_p = a + bT - cT^{-2}$			Temp. Range $^{\circ}\text{C}$	t.p. $^{\circ}\text{C}$	m.p. $^{\circ}\text{C}$	b.p. $^{\circ}\text{C}$	ΔH_i	ΔH_f	Remarks
			a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$							
Al	0	6.77	4.94	2.96	—	25–659	—	659	2467	—	2,570	(1) Andalusite (2) Kyanite (3) Sillimanite Heats of formation from ox- ides, Al_2O_3 + SiO_2.
Al_2O_3	399,600	12.2	7.00	—	—	659–2400	(1000)	2030	dec.	(20,600)	(26,000)	
Al_2SiO_5	172,900	—	27.49	2.82	8.38	25–1500	—	1100	dec.	—	—	
AlN	76,470	5.0	5.47	7.80	—	25–600	—	dec.	dec.	—	—	
Al_4C_3	35,900	(31.3)	24.08	31.60	—	25–320	—	—	—	—	—	
Al_2SiO_5 (1)	39,900°	22.3	46.24	—	12.53	25–1300	—	—	—	—	—	
(2)	40,000°	20.0	45.52	2.34	16.00	25–1400	—	—	—	—	—	
(3)	46,000°	23.0	40.09	5.86	10.13	25–1300	—	1810	—	—	—	
$\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	—	—	59.65	67.00	—	25–300	—	—	—	—	—	Mullite
B	0	1.40	4.13	1.66	1.76	25–2027	—	2027	3927	—	5,300	Crystalline.
B_2O_3 °	305,300	12.87	7.50	—	—	2027–2700	—	450	(2300)	—	5,500	
B_2O_3 °	301,000	18.58	8.73	25.40	1.31	25–450	—	450	(2300)	—	—	
BN	60,700	3.67	30.50	—	—	450–1700	—	—	—	—	—	
"B ₄ C"	12,200	6.47	2.28	42.10	—	25–450	—	450	(2300)	—	—	
Ba	0	15.50	30.50	—	—	450–1700	—	—	—	—	—	from its oxides. from its oxides.
"BaO"	133,500	16.80	1.82	3.62	—	25–900	370	710	1637	150	1,830	
BaS	106,000	22.0	22.99	5.40	10.72	25–1450	—	—	—	—	—	
Ba_3N_2	87,000	36.4	5.36	3.16	—	25–370	—	1925	(2750)	—	13,800	
BaSiO_3	38,000°	26.8	2.60	6.86	—	370–710	—	2200	—	—	—	
Ba_2SiO_4	64,500°	43.5	7.50	—	—	710–1600	—	dec.	—	—	—	
BaTiO_3	—	—	29.03	2.04	4.58	25–1700	5; 120	1605	—	16; 47	—	
Ba_2TiO_4	—	47.0	43.00	1.60	6.96	25–1700	—	1760	—	—	—	
Be	0	2.28	4.58	2.12	1.14	25–1283	—	1283	2477	—	2,800	
BeO	143,100	3.37	7.50	—	—	1283–2400	—	2530	4120	—	17,000	
BeS	55,900	8.4	8.45	4.00	3.17	25–900	—	—	—	—	—	from its oxides.
Be_3N_2	134,700	—	7.32	30.80	—	25–500	—	—	—	—	—	
Be_2SiO_4	12,000°	15.4	22.84	—	—	25	—	1560	—	—	—	
C (1)	0	1.36	4.03	1.14	2.04	25–2200	—	Sub.	3727°	—	(33,000)	

(1) Graphite;
° Sublimation point.

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

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

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

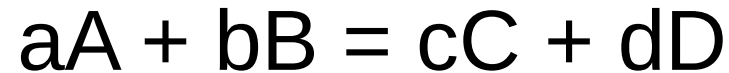
$$S_{T_2} - S_{T_1} = \Delta S_{aquecimento} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

Para as transformações de fase

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Para as Reações Químicas



$$\Delta S_{r,T} = S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}} = cS_C + dS_D - aS_A - bS_B$$

$$\Delta S_{r,T_2} = \Delta S_{r,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta c_p \cdot dT}{T} \right)$$

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Verificar se é possível o aquecimento espontâneo de 1 mol de SiO_2 de 298K a 1000K[29]

Pressure /100000/:
Low temperature limit /298.15/:
High temperature limit /2000/: 1000
Step in temperature /100/:
Output file /SCREEN/:

OUTPUT FROM THERMO - CALC
15. 3.23 6.54.34

Phase : QUARTZ Pressure : 100000.00
Specie: SI02

$$\Delta S_{\text{SiO}_2} = 116,05 - 41,46 = 74,59 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta H_{\text{SiO}_2} = (-8,653 + 9,107) \times 10^5 = 0,454 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{\text{meio}} = -0,454 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = 74,59 - 0,454 \times 10^5 / 298 = -77,76 \text{ J/mol} < 0$$

impossível

T (K)	Cp (Joule/K)	H (Joule)	S (Joule/K)	G (Joule)

298.15	4.45063E+01	-9.10700E+05	4.14600E+01	-9.23061E+05
300.00	4.46413E+01	-9.10618E+05	4.17357E+01	-9.23138E+05
400.00	5.33812E+01	-9.05726E+05	5.57461E+01	-9.28025E+05
500.00	6.06419E+01	-8.99997E+05	6.85003E+01	-9.34247E+05
600.00	6.45434E+01	-8.93717E+05	7.99386E+01	-9.41680E+05
700.00	6.80721E+01	-8.87107E+05	9.01221E+01	-9.50192E+05
800.00	7.63897E+01	-8.79947E+05	9.96704E+01	-9.59683E+05
Stable phase is BETA_QUARTZ				
900.00	6.79532E+01	-8.72178E+05	1.08841E+02	-9.70135E+05
1000.00	6.89408E+01	-8.65334E+05	1.16051E+02	-9.81385E+05

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Verificar se é possível a reação de calcinação do calcário a 25°C e a 1000°C [79]



				$\Delta H^\circ(298\text{K})$ cal/mol	$S^\circ(298\text{K})$ cal/mol.K
CO2	(g)	Carbon Dioxide		-94051	51,07
CaCO3	(calcite)	Calcium Carbonate	Calcite	-288610	21,92
CaO	(c)	Calcium Oxide	Lime	-151790	9,1

		$C_p = a + b.T + c.T^2$ cal/mol				$H_T - H_{298} = A.T + B.T^2 + C.T^{-1} + D$ cal/mol				
	fase	a	b	c	T (K)	A	B	C	D	T(K)
CO2	G	10,55	0,00216	-204000	298-2500	10,57	0,00105	206000	-3936	298-2500
CaCO3	S				298-1200	59,24	0	1168000	-21580	298-1200
CaO	S	11,86	0,00108	-166000	298-1178	11,67	0,00054	156000	-4051	298-1178

$$\Delta S_{r,298} = 9,1 + 51,07 - 21,92 = 38,3 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H_{r,298} = -151790 - 94051 + 288610 = 42.769 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{meio}} = -42.769 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = 38,3 - 42.769/298 = -105,22 \text{ cal/mol} < 0$$

impossível



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

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

Para processos irreversíveis a pressão constante

$$\begin{aligned}dE + PdV - TdS &< 0 \\dH - TdS &< 0 = dG\end{aligned}$$

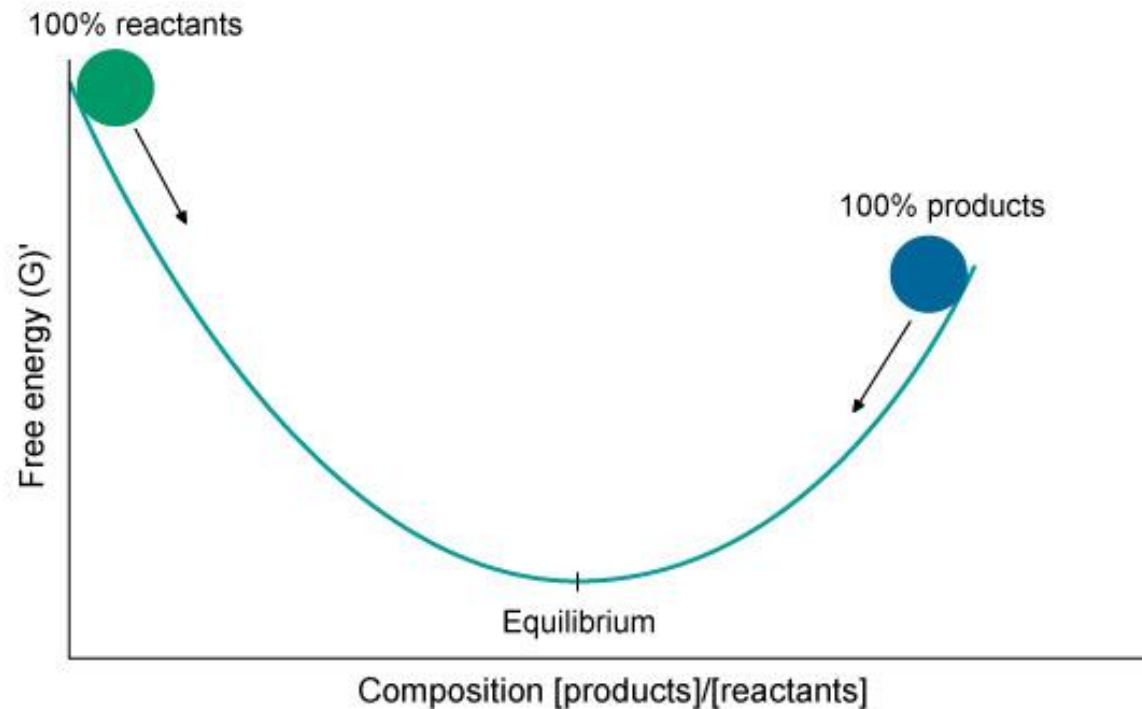
ENERGIA LIVRE DE GIBBS

$$G = H - TS$$

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

TERMODINÂMICA DOS GASES

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

Para uma transformação isotérmica

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

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

$$G(P, T) - G(P^\circ, T) = R. T. \ln \frac{P}{P^\circ}$$

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

TERMODINÂMICA DOS GASES

Para uma mistura gasosa

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

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

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

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

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

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

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

TERMODINÂMICA DOS GASES

$$\bar{G}_i - G_i^0 = R. T. \ln p_i$$



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

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

TERMODINÂMICA DOS GASES

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

$$Q = \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad \text{Quociente de equilíbrio}$$

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

$$\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln \frac{p^*_C^c}{p^*_A^a \cdot p^*_B^b}$$

$$K_P = \frac{p^*_C^c}{p^*_A^a \cdot p^*_B^b}$$

Fora do equilíbrio

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

CÁLCULO DE ΔG°

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

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

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

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

$$\Delta G_T^\circ = \Delta \tilde{H}_{298}^\circ - T \cdot \Delta \tilde{S}_{298}^\circ$$

(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 (°C)	
	ΔH° (cal/mol)	ΔS° (cal/mol.K)		
Reação				
<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

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

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

Equação de Van't Hoff
(forma integrada)

$K_P \uparrow \rightarrow \uparrow T$ – endotérmicas

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

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

Efeito da pressão



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

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

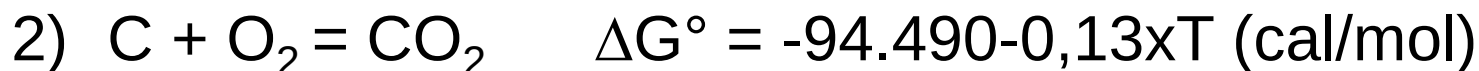
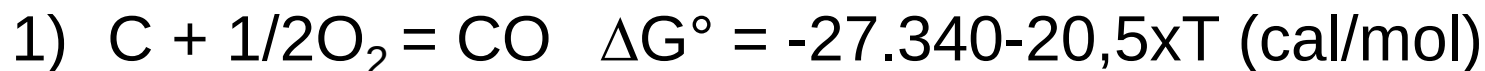
$$\therefore K_P = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

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

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

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

- 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]



$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^\circ + R.T.\ln Q$$

$$0 = \Delta G^\circ + R.T.\ln K$$

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

$$\Delta G^\circ_{298} = -61.079,74 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{1500} = -36.595 \text{ cal/mol}$$

TERMODINÂMICA DOS GASES

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

$$K_{298} = 6,293 \times 10^{44}$$

$$K_{1500} = 2,15 \times 10^5$$

$$Q = \frac{0,4}{0,1 \times 0,5^{0,5}} = 5,657$$

$$Q \neq K$$

Fora do equilíbrio

- Em relação à reação $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, pergunta-se: [25]
 - Em que direção o equilíbrio se desloca quando a temperatura é aumentada;
 - e quando a pressão total do sistema é aumentada?
- Um gás contendo 10%CO, 20%CO₂, 20% H₂, 40%H₂O e 10% N₂ é colocado num forno a 900°C. Qual é a composição de equilíbrio? [26]