

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

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

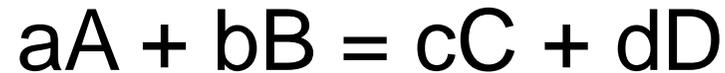
$$S_T - S_{298}^{\circ} = \Delta S_{aquecimento} = \int_{298}^T c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

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 SiO₂ 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

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

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

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

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

Phase : QUARTZ Pressure : 100000.00
Specie: SI02

impossível

```

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

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

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



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

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

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

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

impossível

$$\Delta S_{r,1273} = 33,68 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H_{r,1273} = 39.007 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{meio}} = -39.007 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = 33,68 - 39.007/1273 = +3,04 \text{ cal/mol.K} > 0$$

possível

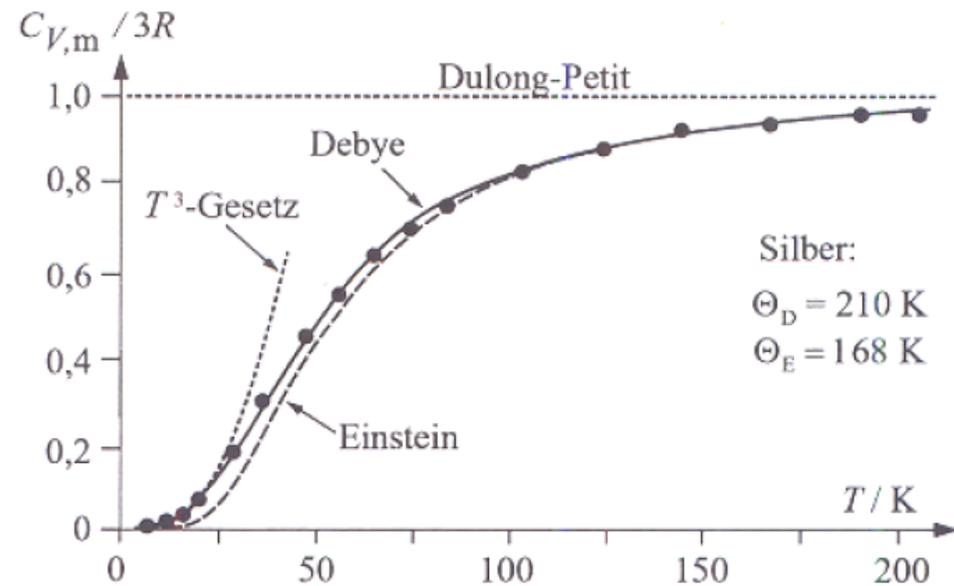
2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Equação de Debye e Einstein

Modelam a variação de c_p quanto T tende a zero (<15K)

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

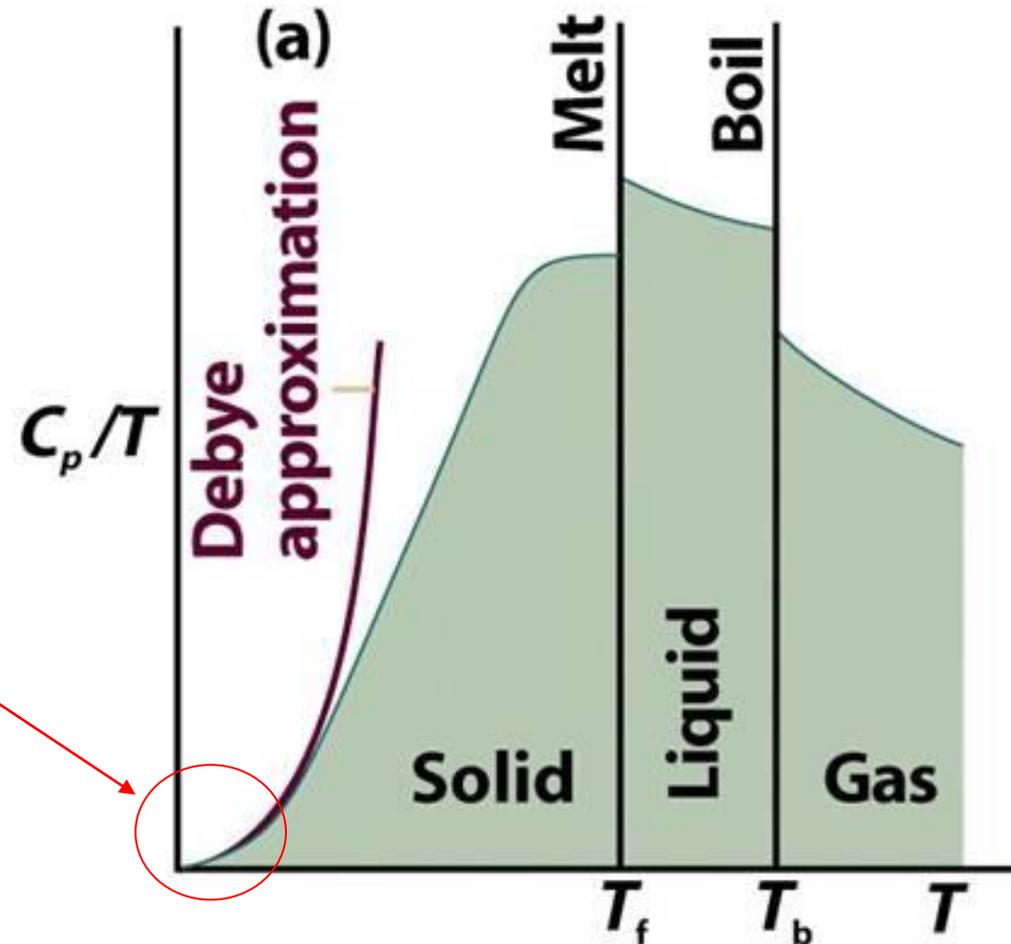
$$C_v^{\text{Debye}} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + aT + bT$$



2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Equação de Debye

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



2ª LEI DA TERMODINÂMICA

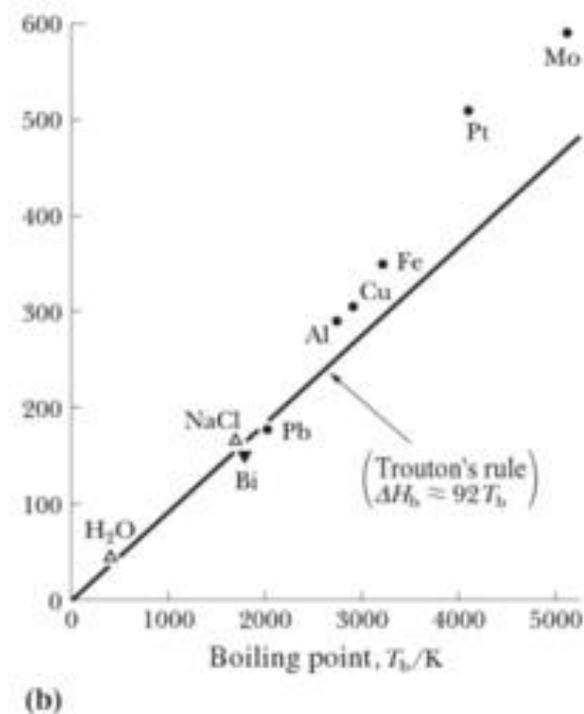
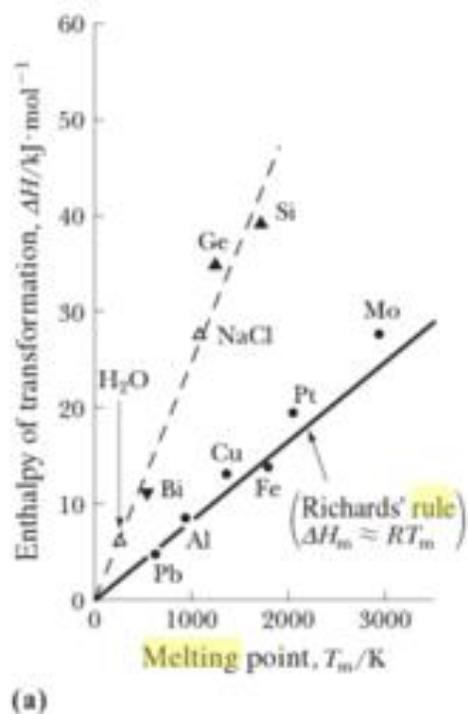
Regras

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: 2

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

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

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

$$A = E - TS$$

A de um sistema sempre
decrece em direção ao
equilíbrio



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

$$dE + PdV - TdS < 0$$

Para processos irreversíveis a pressão constante

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

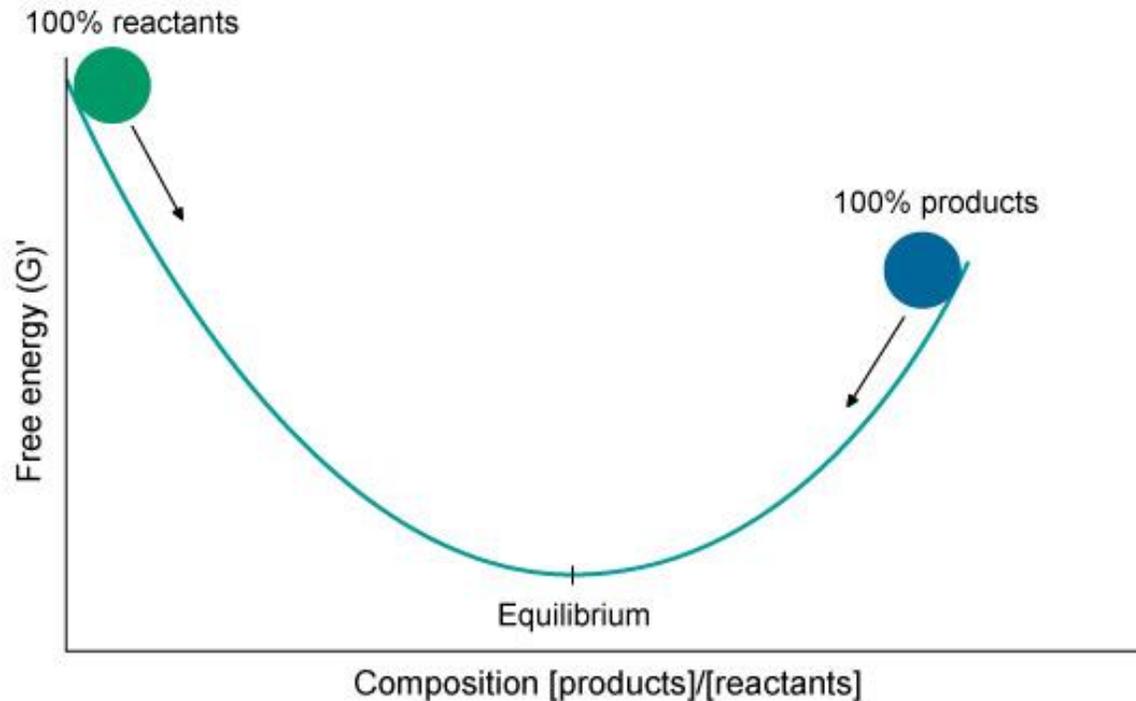
ENERGIA LIVRE DE GIBBS

$$G = H - TS$$

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 (dG ou $\Delta G = 0$)



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

$$G = H - T.S$$

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

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

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

$$dG = \cancel{\delta q} - \cancel{\delta w} + P\cancel{dV} + VdP - \cancel{\delta q}_{\text{rev}} - SdT$$

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

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 $P_1 = 1\text{atm} = P_0$ 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)

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

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

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

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

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

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

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

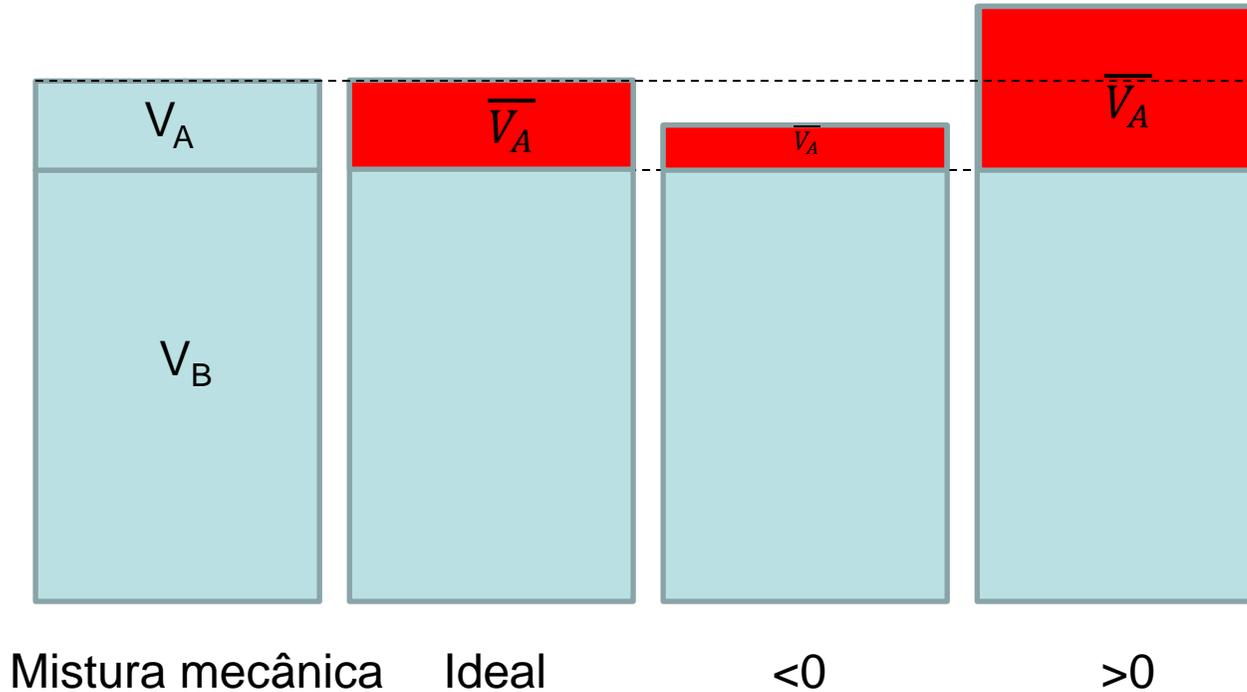
Propriedades Molares Parciais

Volume Molar Parcial

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

Volume Molar V

$$V = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 + \dots + X_i \bar{V}_i$$



TERMODINÂMICA DOS GASES

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



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

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

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

Quociente de equilíbrio

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

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

$$K_P = \frac{p_C^{*c}}{p_A^{*a} p_B^{*b}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

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)

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

FUNÇÕES TERMODINÂMICAS

$$\bullet c_p = m_3 + m_4 T + m_5 T^{-2} + m_6 T^2$$

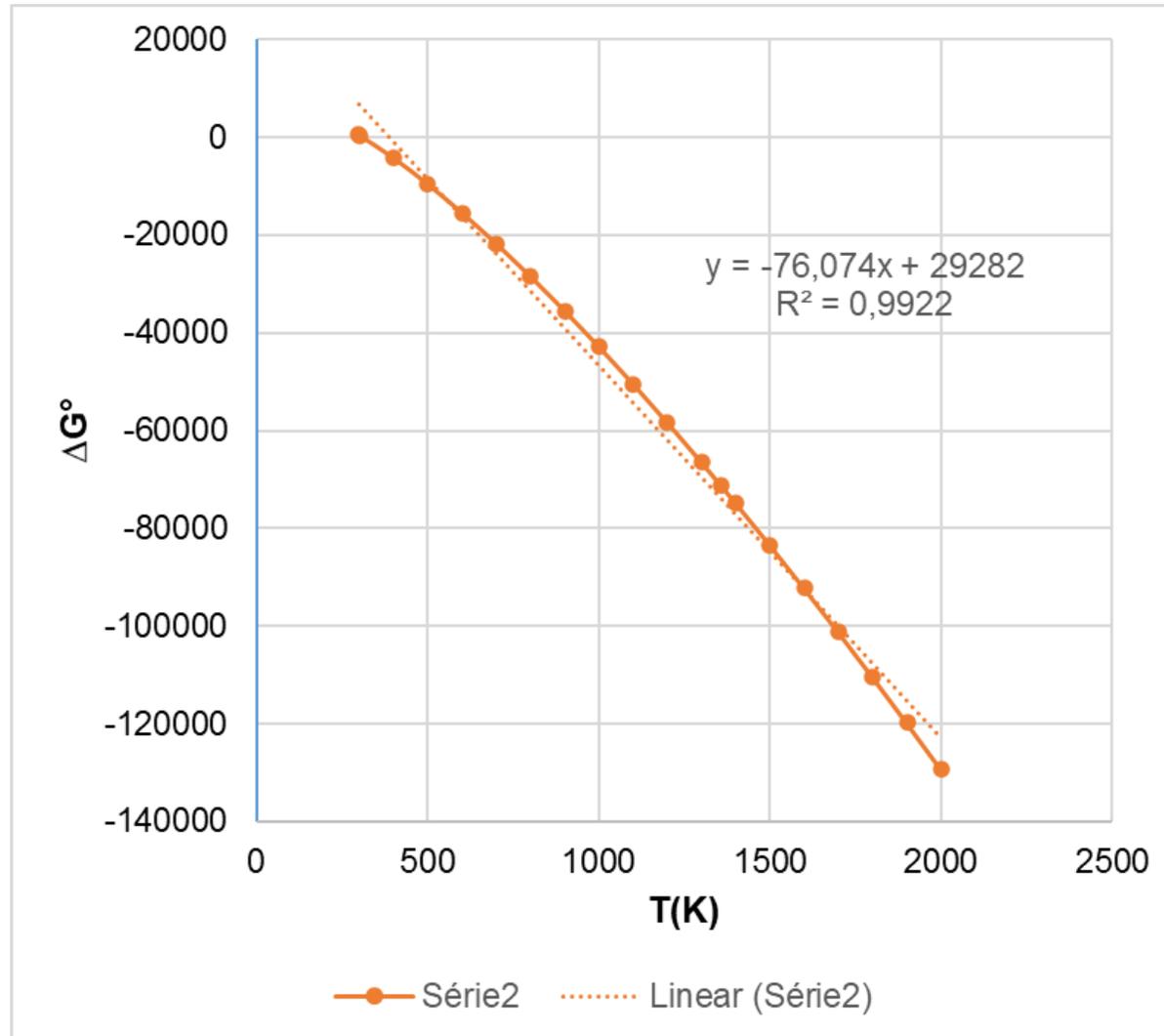
$$\bullet H = m_1 + m_3 T + \frac{m_4}{2} T^2 - m_5 T^{-1} + \frac{m_6}{3} T^3$$

$$\bullet S = m_2 + m_3 \ln T + m_4 T - \frac{m_5}{2} T^{-2} + \frac{m_6}{2} T^2$$

$$\bullet G = m_1 - m_2 T + m_3 T(1 - \ln T) - \frac{m_4}{2} T^2 - \frac{m_5}{2} T^{-1} - \frac{m_6}{6} T^3$$

FUNÇÕES TERMODINÂMICAS

$$\bullet G = m_1 - m_2 T + m_3 T(1 - \ln T) - \frac{m_4}{2} T^2 - \frac{m_5}{2} T^{-1} - \frac{m_6}{6} T^3$$



CÁLCULO DE ΔG°

reação	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ$		faixa de T	
	ΔH° (cal/mol)	ΔS° (cal/mol.K)	(°C)	
$\langle \text{AlN} \rangle = \{ \text{Al} \} + 1/2 (\text{N}_2)$	78.170	27,61	660	2000
$\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \{ \text{Al} \} + 3/2 (\text{O}_2)$	403.260	78,11	660	2054
$(\text{CH}_4) = \langle \text{C} \rangle + 2 (\text{H}_2)$	21.760	26,45	500	2000
$(\text{CO}) = \langle \text{C} \rangle + 1/2 (\text{O}_2)$	27.340	-20,50	500	2000
$(\text{CO}_2) = \langle \text{C} \rangle + (\text{O}_2)$	94.490	-0,13	500	2000
$\langle \text{CaF}_2 \rangle = \{ \text{Ca} \} + (\text{F}_2)$	291.400	38,79	839	1484
$\langle \text{CaC}_2 \rangle = \{ \text{Ca} \} + 2 \langle \text{C} \rangle$	14.400	-6,28	839	1484
$\langle \text{CaCO}_3 \rangle = \langle \text{CaO} \rangle + (\text{CO}_2)$	38.560	32,80	700	1200
$\langle \text{CaSi} \rangle = \langle \text{Ca} \rangle + \langle \text{Si} \rangle$	36.000	3,70	25	839