



# **PMT 3205**

## **Físico-Química para Metalurgia e Materiais I**

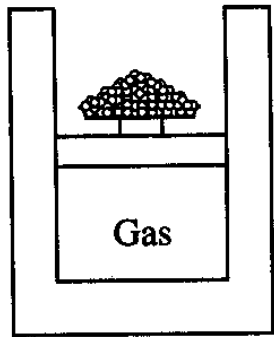
Num sistema duas situações podem ocorrer:

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

**Importante determinar:**

- Processos reversíveis e irreversíveis
- Critério de irreversibilidade

# Processos Reversíveis e Irreversíveis

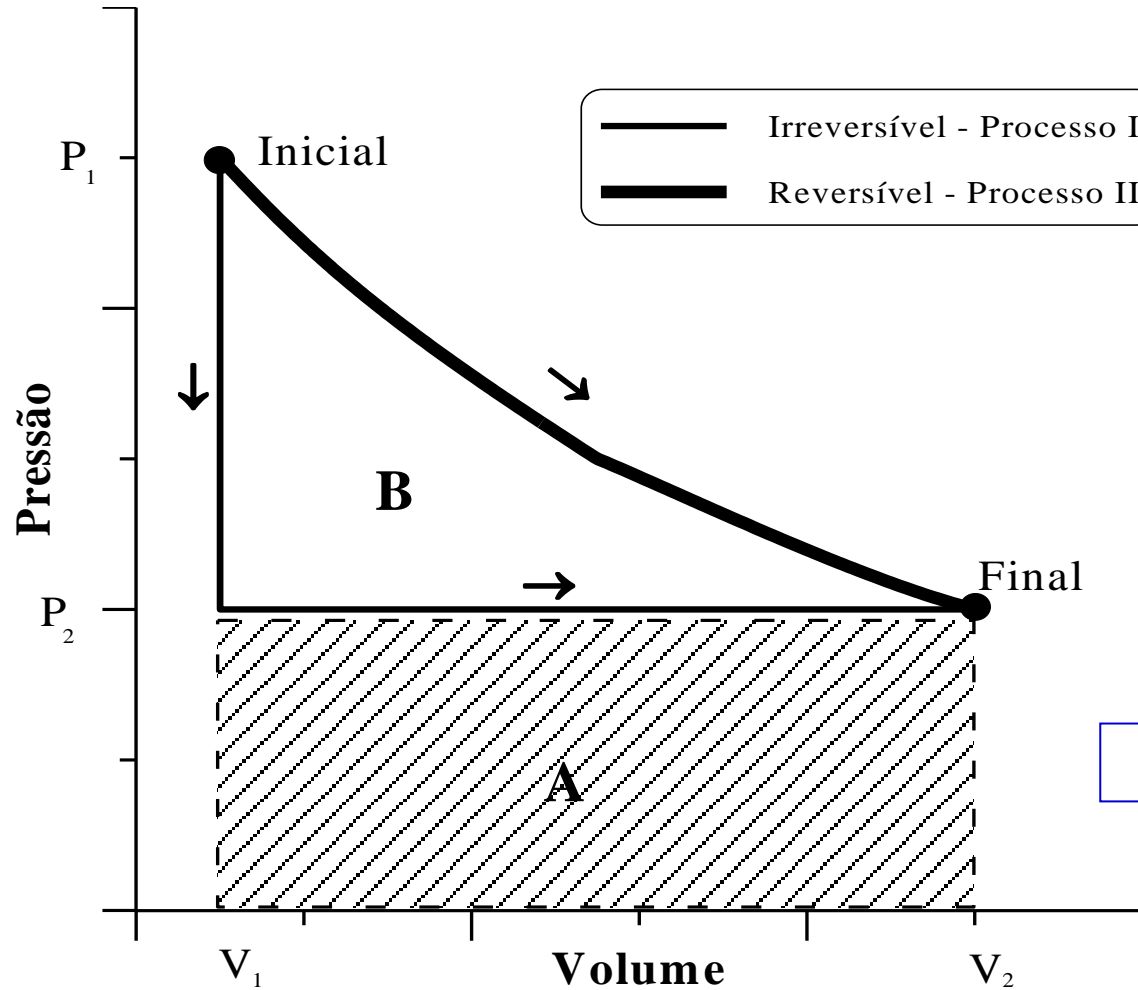


(a)

Ocorrem:  $\nabla T$ ;  $\nabla c_i$ ;  $J_Q$

Não ocorrem

# Consequência: Degradação



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

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

$$A + B > A$$

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

# Grau de Irreversibilidade

Calor flui do corpo quente para o corpo frio e esse fluxo pode ocorrer:

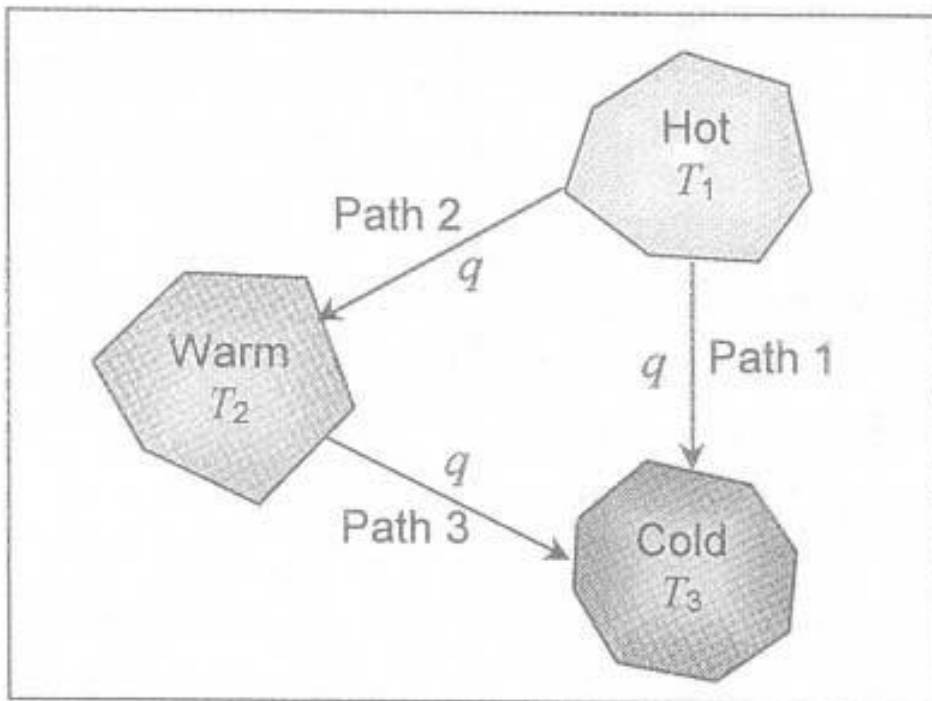
- Pelo passo 1 ou
- Pelo passo 2 e passo 3

Cada um desses processos são espontâneos e portanto irreversíveis, ou seja, degradação ocorre em cada processo

$$\text{Passo 1} = \text{Passo 2} + \text{Passo 3}$$

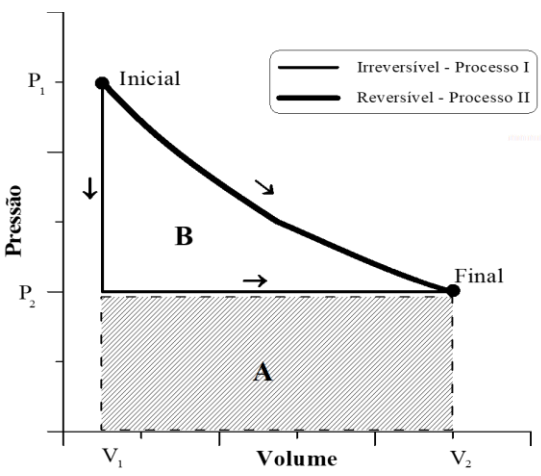
Assim:

- Degradação no Passo 1 > Degradação no Passo 2,
- Degradação no Passo 1 > Degradação no Passo 3
- Passo 1 é mais irreversível que os Passos 2 ou 3



# Degradação

## Em termos da função q



$$\Delta E = q_{\text{rev}} - w_{\text{rev}} = q_{\text{irrev}} - w_{\text{irrev}}$$

$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} - w_{\text{rev}} + w_{\text{irrev}} = 0$$

$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} = w_{\text{rev}} - w_{\text{irrev}} = \text{Degradação} = q' > 0$$

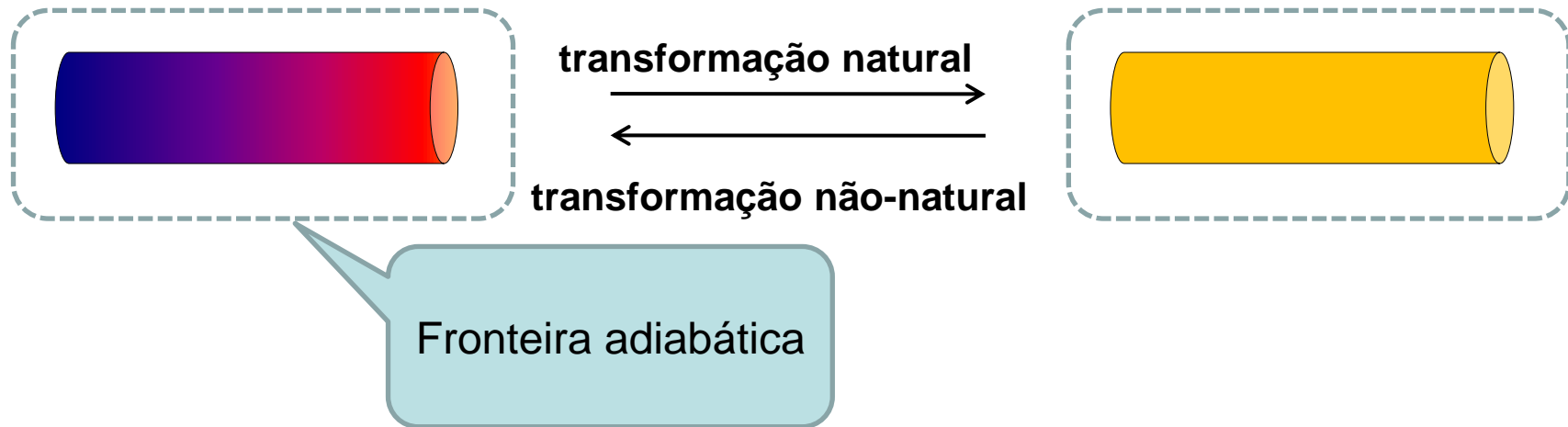
$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} = q' > 0$$

$$q' > 0$$

**q'** também é chamado "*calor não compensado*"

# 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."*



# Segunda Lei da Termodinâmica

- **Enunciado de Gibbs:**

- “é uma grandeza termodinâmica que mede o grau de desordem ou de aleatoriedade de um sistema físico.

Sólido – Líquido – Gás



Aumento de S

# Segunda Lei da Termodinâmica

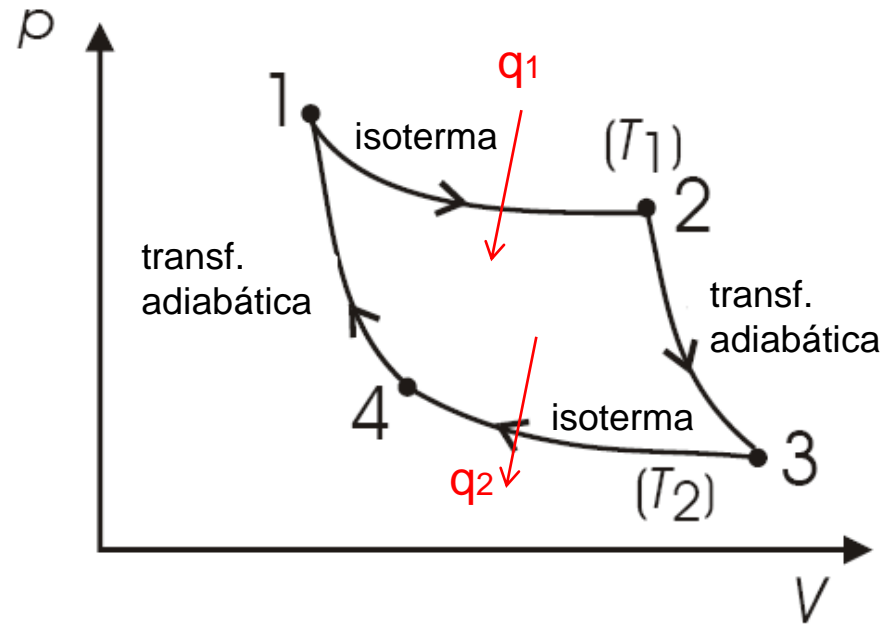
- **Enunciado matemático:**

*"Processos irreversíveis aumentam a entropia do universo."*

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0 = \Delta S_{\text{sistema, irreversível}} + \Delta S_{\text{meio}}$$

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.

# Ciclo de Carnot reversível



**1 → 2** expansão isotérmica a  $T_1$  (quente)  $\Delta E = q_1 - w_1$

**2 → 3** expansão adiabática ( $q = 0$ )  $\Delta E = w'_1$

**3 → 4** compressão isotérmica a  $T_2$  (frio)  $\Delta E = q_2 - w_2$

**4 → 1** compressão adiabática ( $q = 0$ )  $\Delta E = w'_2$

# Ciclo de Carnot reversível

Carnot demonstrou que:

$$\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

Qualquer processo cíclico reversível pode ser desdobrado na soma de um grande número de pequenos ciclos de Carnot reversíveis:

$$\sum \frac{q_{rev}}{T} = 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$$

Propriedade de Estado

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

Entropia


## Consequência:

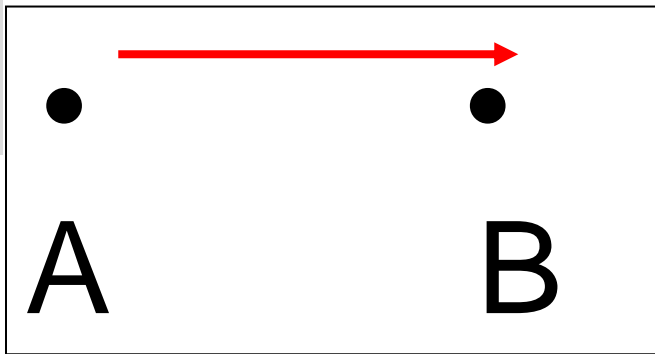
Partindo da expressão de degradação em termos da função  $q$ :

$$q_{rev} - q_{irrev} = q' > 0$$

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T} - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta q'}{T} > 0$$


$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$

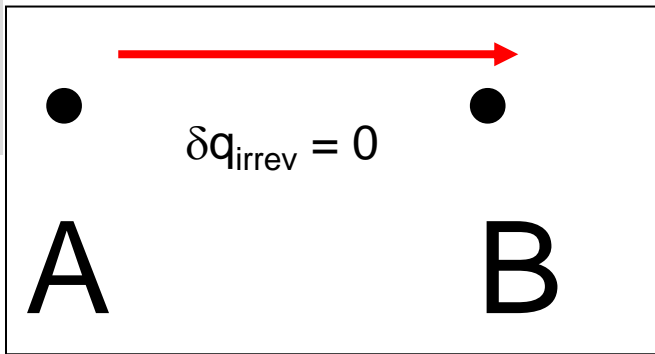


$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$

Para a transformação  $A \rightarrow B$

quando o processo é irreversível e  
adiabático:

$$\delta q_{irrev} = 0$$



$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

$$\Delta S - 0 > 0$$

$$\Delta S > 0$$

$$\Delta S = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = S_B - S_A > 0$$

*“Processos irreversíveis sempre aumentam a entropia do **universo**.”*

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$

Valores de q'



$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

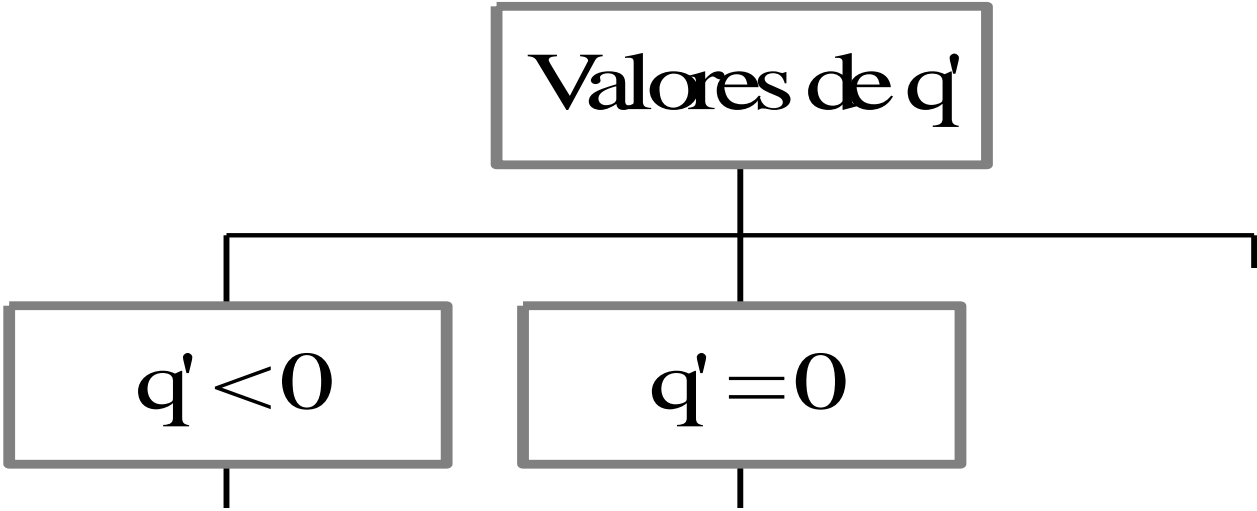
$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$

Valores de  $q'$

$$q' < 0$$

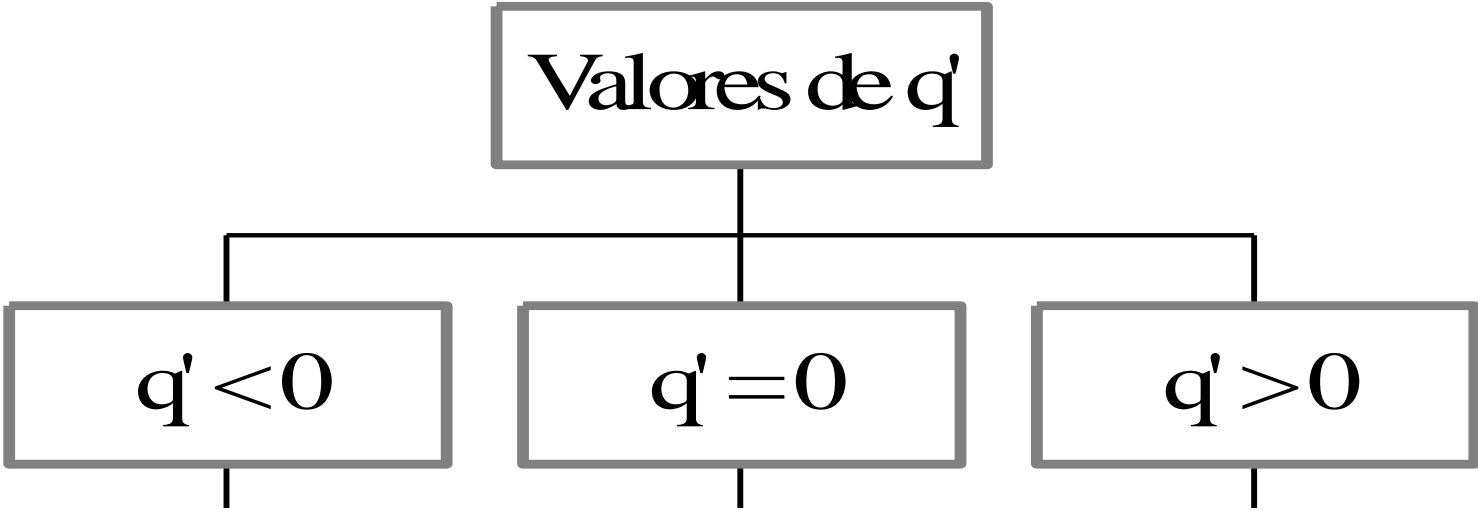
$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$



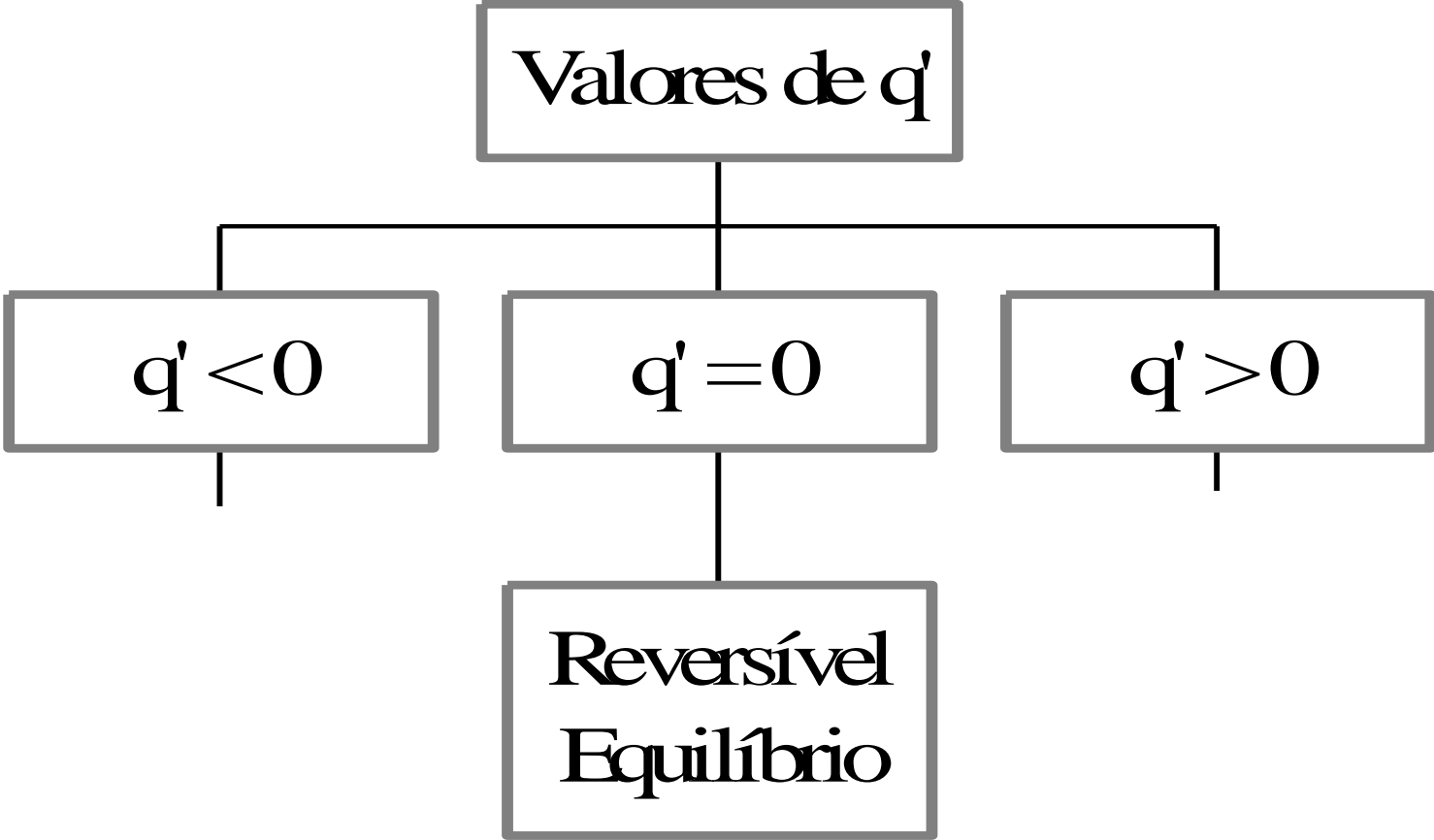
$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$



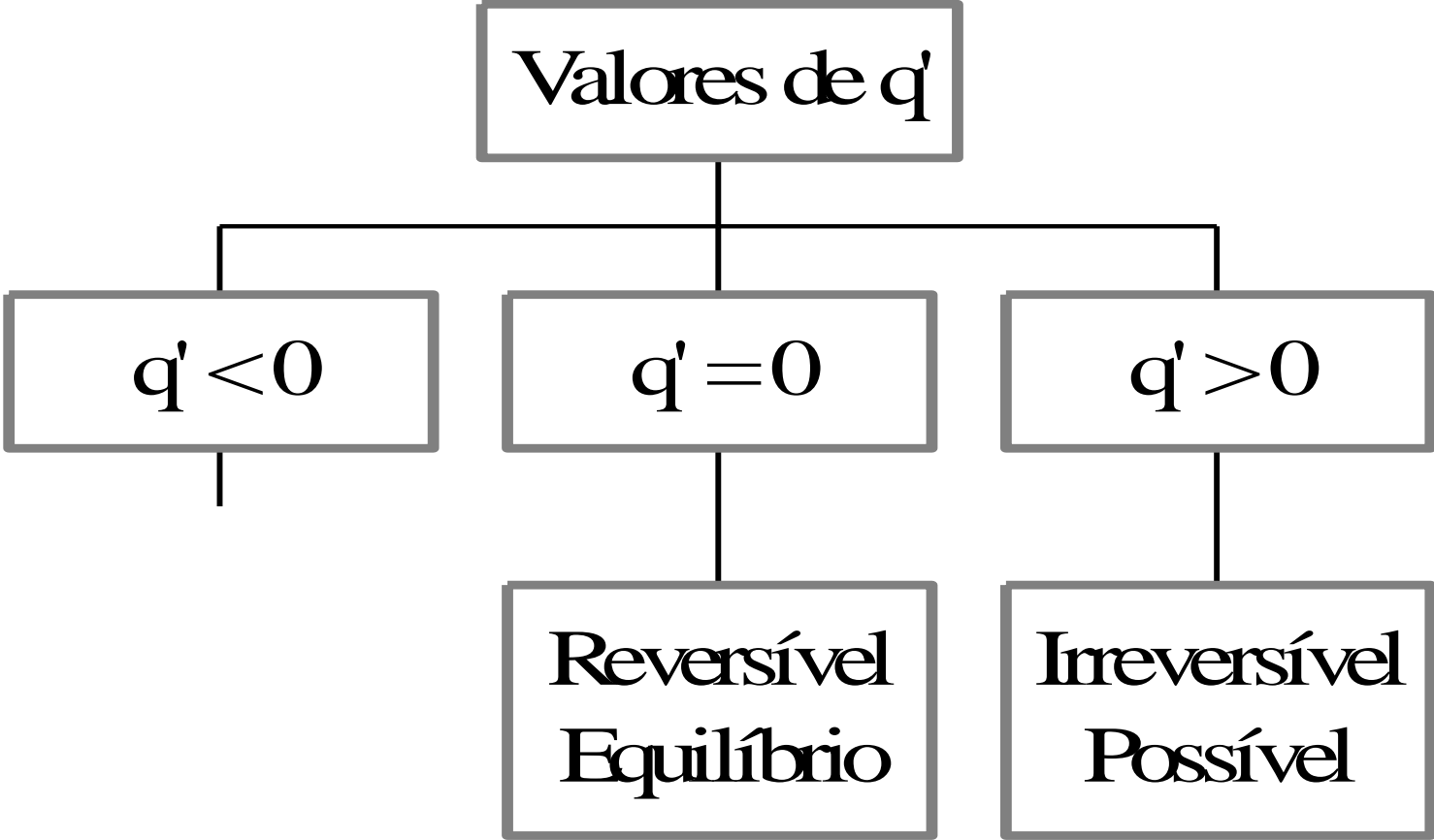
$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$



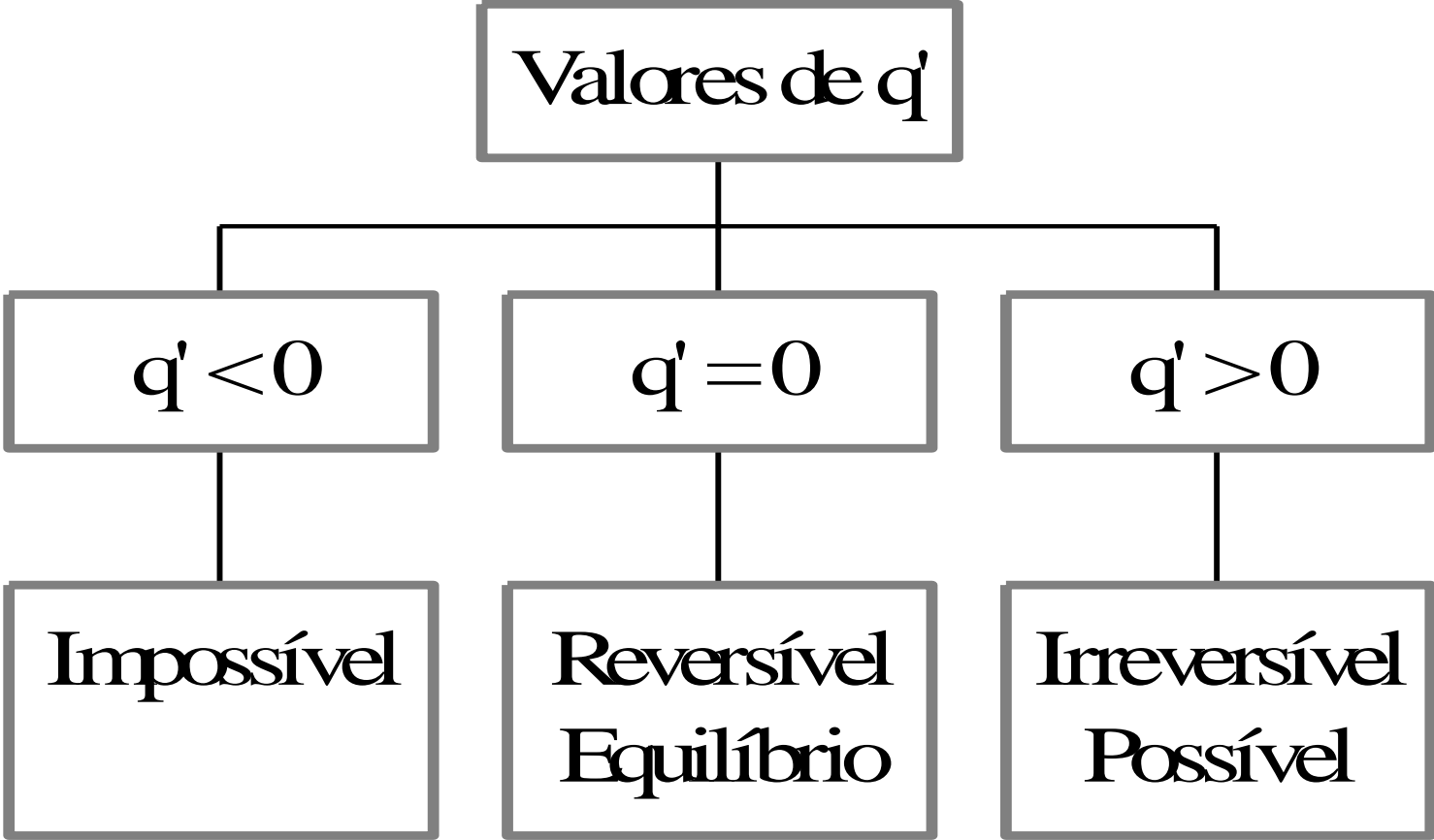
$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$

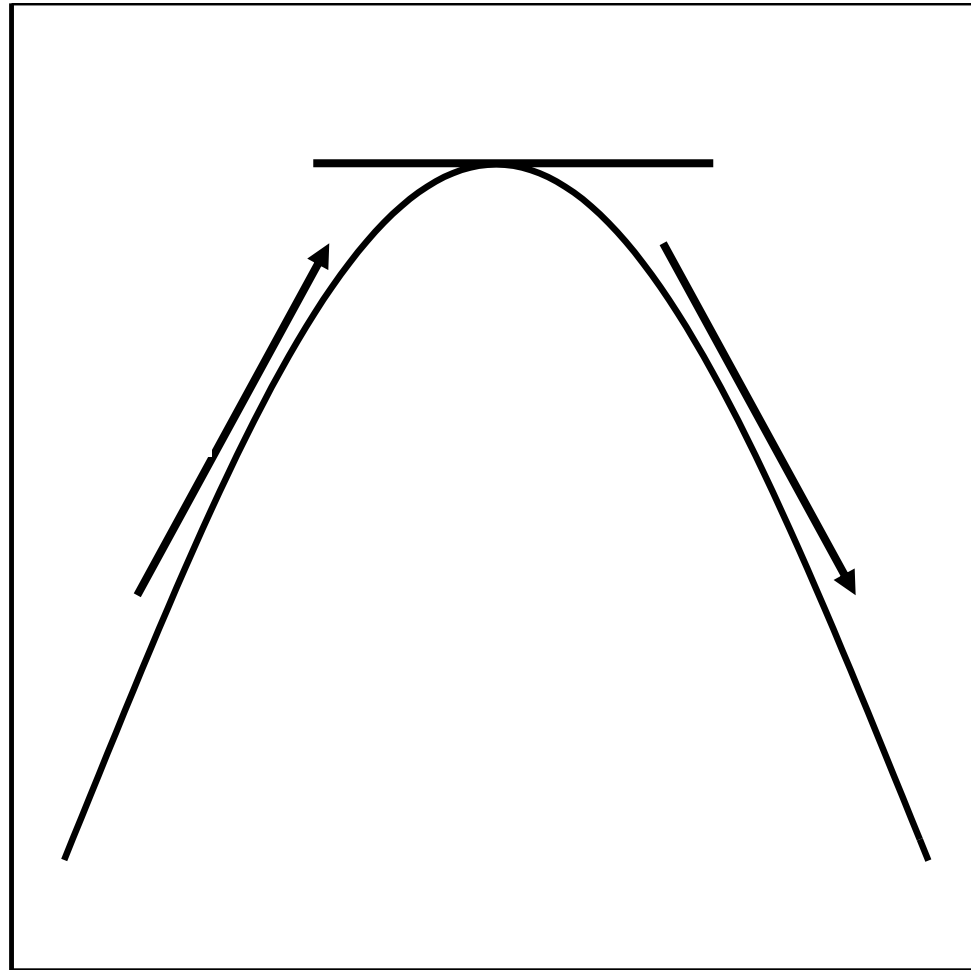


$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} > 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} > 0$$



Entropia do Universo



Estado do Sistema ou Extensão da Reação

Condição de Equilíbrio:

$$dS_{UNIV} = 0$$

**Em Ponto de Máximo (!!)**

Condição de  
Espontaneidade:

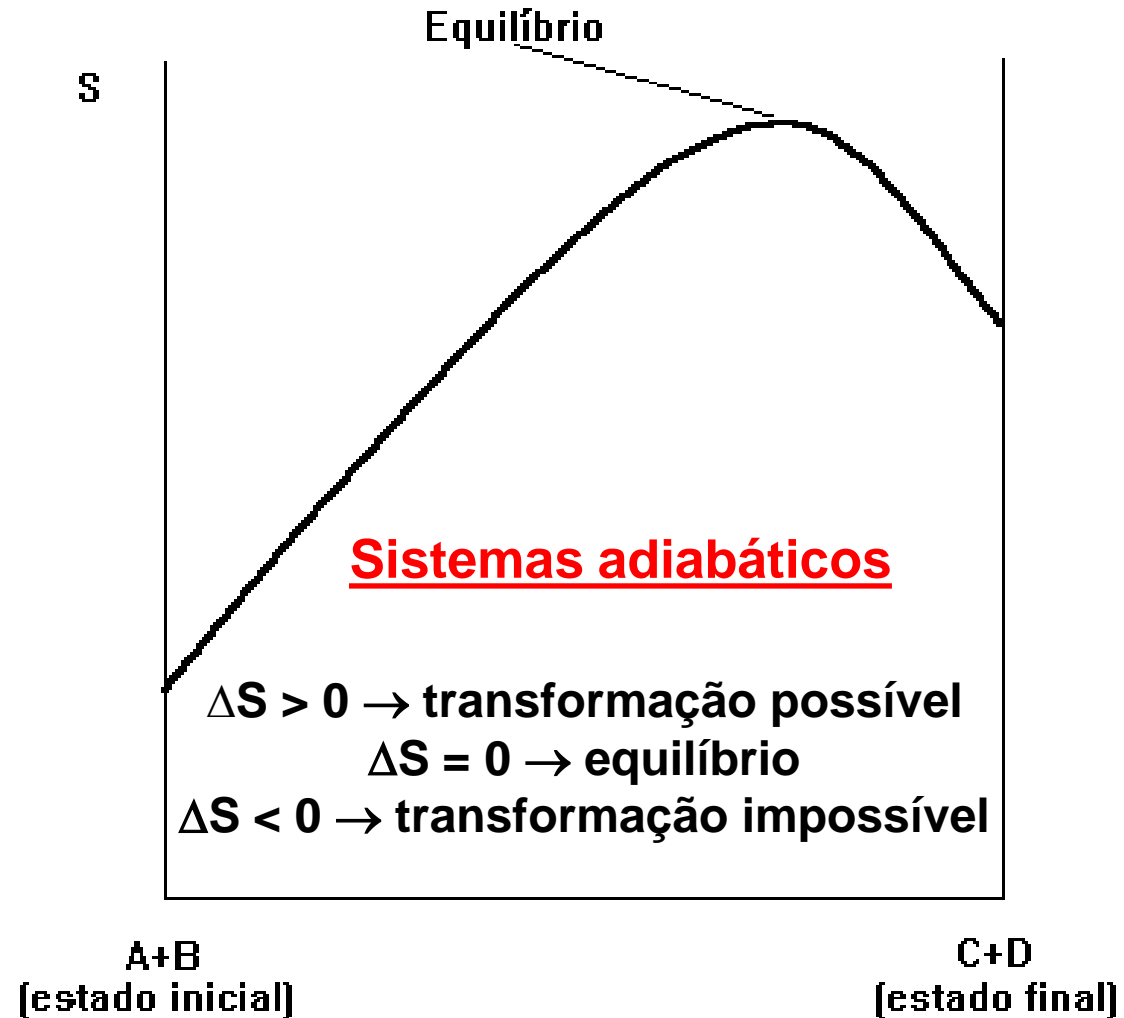
$$dS_{UNIV} > 0$$

## 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

### ENTROPIA

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

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





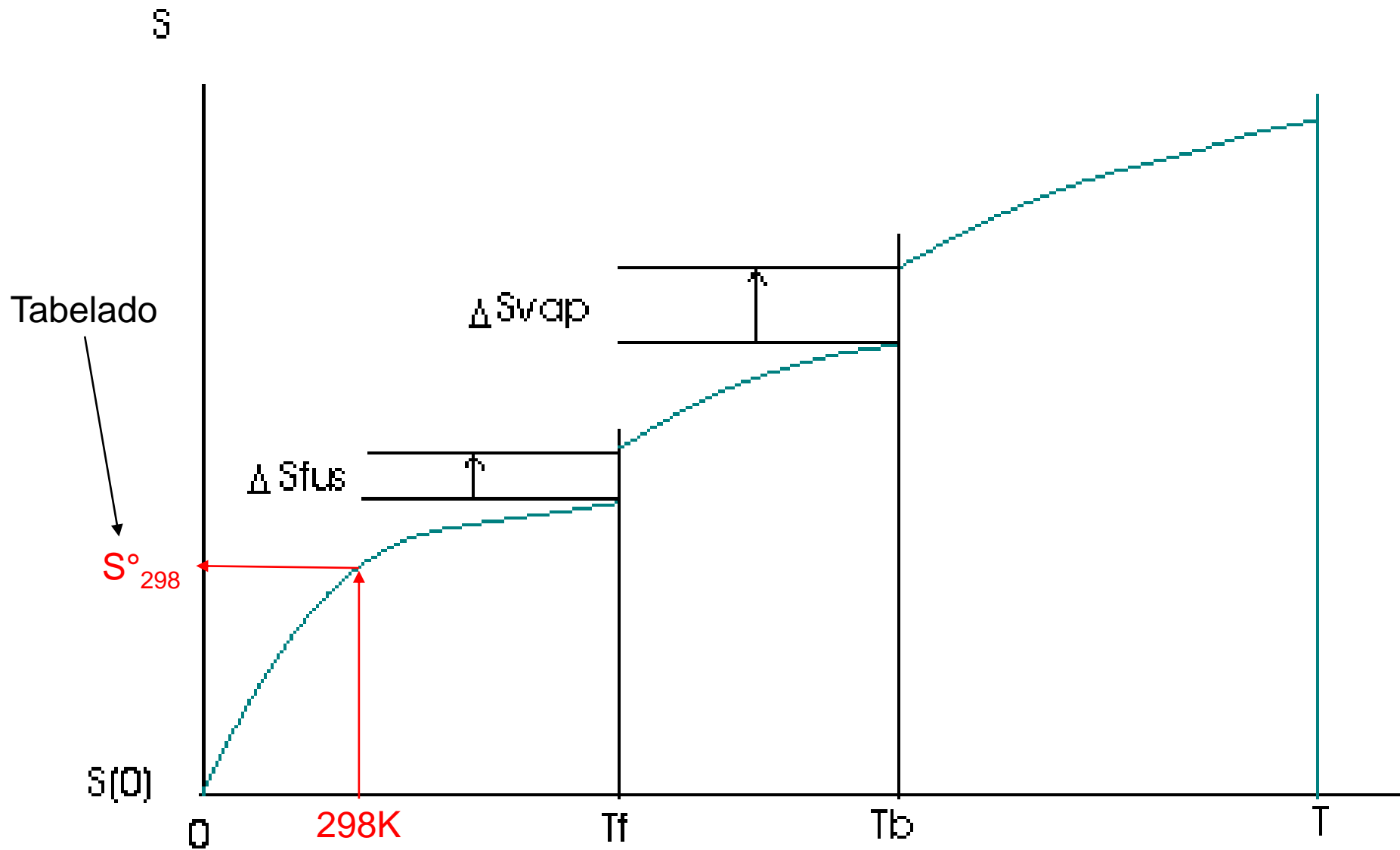
# 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

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

**$S_0$  = entropia a 0 K = zero**  
**3ª lei da termodinâmica**

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

# 2ª LEI DA TERMODINÂMICA





# Termodinâmica

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

Units:  $\Delta H_{298}^\circ$  in cal. per mole;  $S_{298}^\circ$  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 °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	$-\Delta H_{298}^\circ$	$S_{298}^\circ$	$C_p = a + bT - cT^{-2}$			Temp. Range °C	t.p. °C	m.p. °C	b.p. °C	$\Delta H_t$	$\Delta H_f$	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 } Heats of (3) Sillimanite } formation from ox- ides, $Al_2O_3$ + $SiO_2$ .  Mullite
$Al_2O_3$	399,600	12.2	7.00	—	—	659–2400	(1000)	2030	dec.	(20,600)	(26,000)	
$Al_2S_3$	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.	—	—	
$Al_3C_2$	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	—	—	—	
$Al_2Si_2O_7$	—	—	59.65	67.00	—	25–300	—	—	—	—	—	
B	0	1.40	4.13	1.66	1.76	25–2027	—	2027	3927	—	5,300	
$B_2O_3$	305,300	12.87	7.50	—	—	2027–2700	—	—	—	—	5,500	
$B_2O_3$	301,000	18.58	8.73	25.40	1.31	25–450	—	450	(2300)	—	—	
			30.50	—	—	450–1700	—	450	(2300)	—	—	
			2.28	42.10	—	25–450	—	—	—	—	—	
			30.50	—	—	450–1700	—	—	—	—	—	
BN	60,700	3.67	1.82	3.62	—	25–900	—	—	—	—	—	from its oxides. from its oxides.
" $B_4C$ "	12,200	6.47	22.99	5.40	10.72	25–1450	—	—	—	—	—	
Ba	0	15.50	5.36	3.16	—	25–370	370	710	1637	150	1,830	
			2.60	6.86	—	370–710	—	—	—	—	—	
			7.50	—	—	710–1600	—	—	—	—	—	
"BaO"	133,500	16.80	11.79	1.88	0.88	25–1700	—	1925	(2750)	—	13,800	
BaS	106,000	22.0	—	—	—	—	—	2200	—	—	—	
$Ba_3N_2$	87,000	36.4	—	—	—	—	—	dec.	—	—	—	
$BaSiO_3$	38,000°	26.8	—	—	—	—	—	1605	—	—	—	
$Ba_2SiO_4$	64,500°	43.5	—	—	—	—	—	1760	—	—	—	
$BaTiO_3$	—	—	29.03	2.04	4.58	25–1700	5; 120	1705	—	16; 47	—	
$Ba_2TiO_4$	—	47.0	43.00	1.60	6.96	25–1700	—	—	—	—	—	
Be	0	2.28	4.58	2.12	1.14	25–1283	—	1283	2477	—	2,800	from its oxides.
			7.50	—	—	1283–2400	—	—	—	—	—	
BeO	143,100	3.37	8.45	4.00	3.17	25–900	—	2530	4120	—	17,000	
BeS	55,900	8.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
$Be_3N_2$	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

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

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

Para as transformações de fase

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