



PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

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):**

$$S = k \cdot \ln(W)$$

- A 0K, todas as substâncias são cristais perfeitos: 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: $S = k \cdot \ln(2^{N_o})$
- $S = N_o \cdot k \cdot \ln(2) = R \ln 2 = 5,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K}$

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 $X = N_i/N$

$$S_c = -k \cdot N \cdot [X \cdot \ln(X) + (1-X) \cdot \ln(1-X)]$$

- Se $N = N_0$ (Avogadro): $kN_0 = R$

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

SOLUÇÃO BINÁRIA IDEAL



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

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

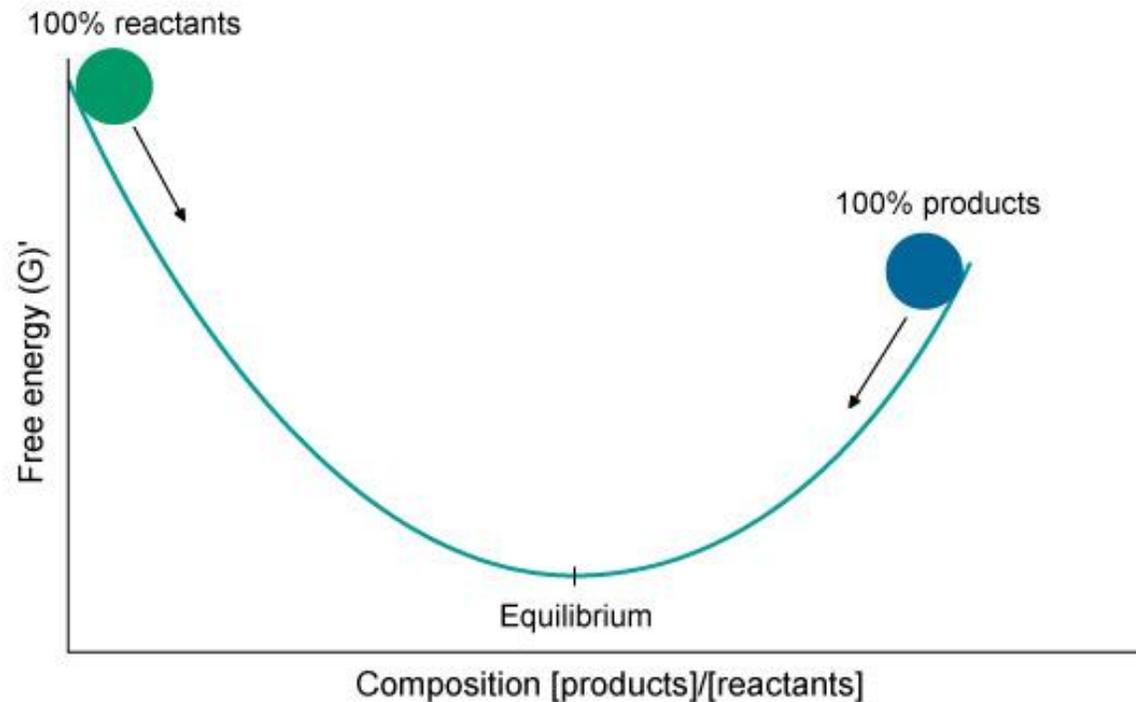
ENERGIA LIVRE DE GIBBS

$$G = H - TS$$

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 $P_2 = P$

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

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

Propriedades Molares Parciais

É a variação da propriedade Z' quando se agrega um mol de componente i a uma grande massa de sistema de tal forma que temperatura, pressão e a composição química permanecem constantes

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z'}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

É o comportamento termodinâmico de uma substância em solução

Energia Livre de Gibbs Molar parcial

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

Para a solução $G' = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots + n_j \bar{G}_j = \sum n_i \cdot \bar{G}_i = \sum n_i \cdot \mu_i$

Energia livre de Gibbs molar $G = X_1 \bar{G}_1 + X_2 \bar{G}_2 + \dots + X_j \bar{G}_j = \sum X_i \bar{G}_i = \sum X_i \cdot \mu_i$

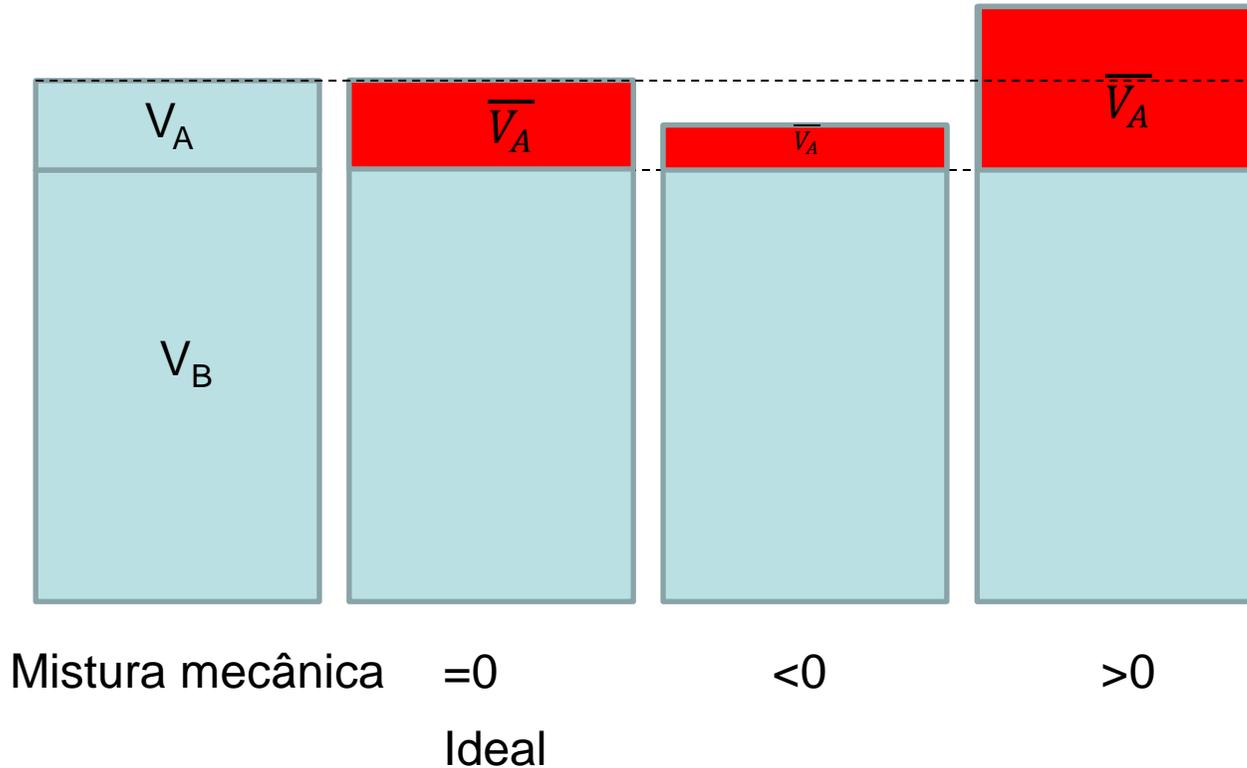
Propriedades Molares Parciais

Volume Molar Parcial

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

Volume Molar V

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



Propriedades Molares Parciais

energia livre molar parcial

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

energia livre de Gibbs molar G

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

$$G = X_1 \cdot \mu_1 + X_2 \cdot \mu_2 + \dots + X_i \cdot \mu_i$$

Entropia molar parcial

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

entropia molar S

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

entalpia molar parcial

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

entalpia molar H

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

TERMODINÂMICA DOS GASES

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

Para uma mistura gasosa (T=cte)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

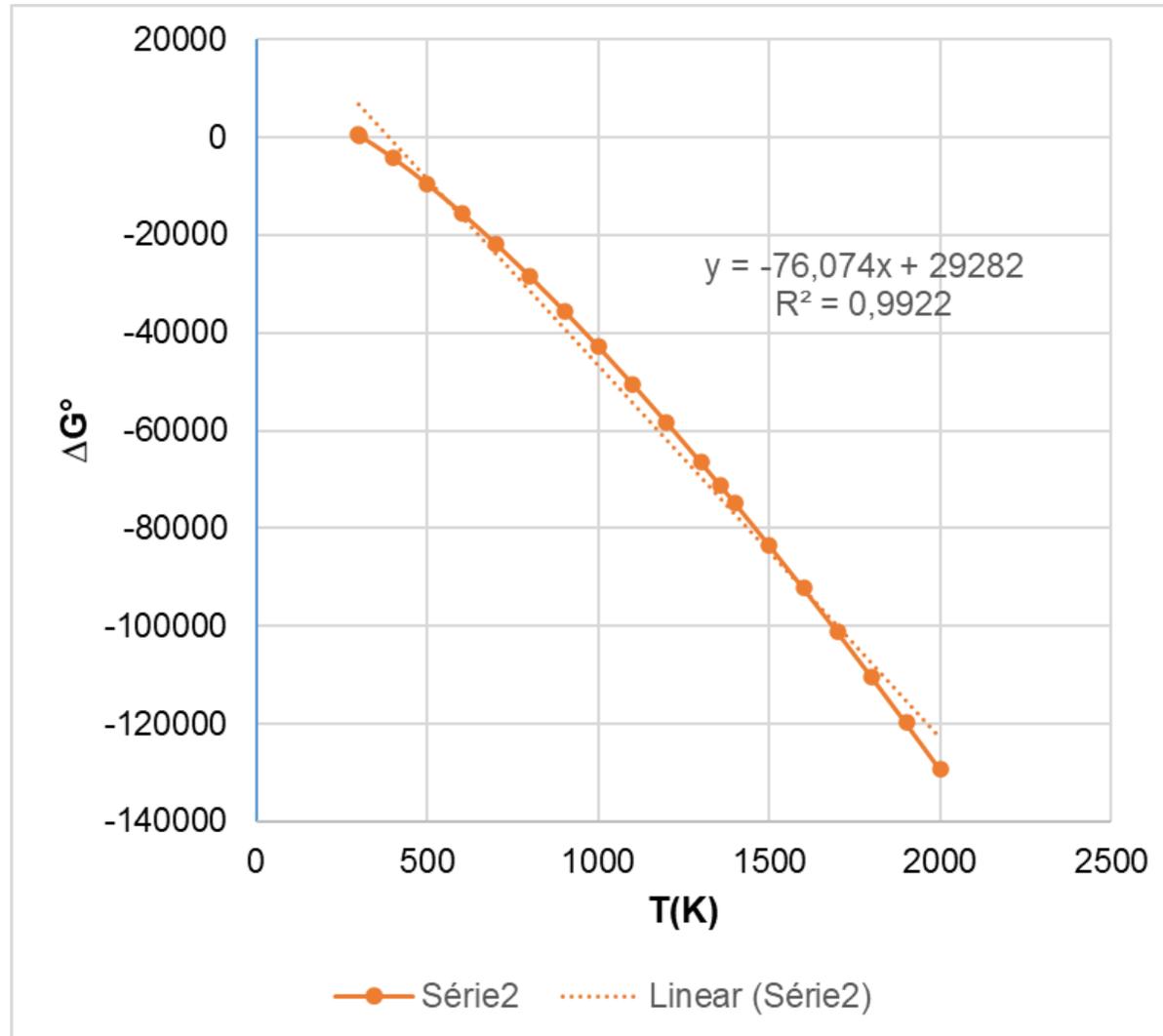
$$\bullet H = m_1 + m_3 T + \frac{m_4}{2} T^2 - m_5 T^{-1} + \frac{m_6}{3} T^3$$

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

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

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°

$\langle \rangle$ 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)	
$\langle \text{AlN} \rangle = \{ \text{Al} \} + 1/2 (\text{N}_2)$	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