

SMM0562 –
Termodinâmica dos Materiais

Prof. Eduardo Bellini Ferreira

Departamento de Engenharia de Materiais –
EESC/USP

Porque estudar termodinâmica

1. A termodinâmica é universal.

Se aplica a todo elemento de volume em qualquer sistema e em qualquer tempo.

Porque estudar termodinâmica

2. A termodinâmica é abrangente.

Com as ferramentas da termodinâmica podemos lidar com os tipos mais complexos de

- Sistemas: metais, cerâmicas, polímeros, compósitos, sólidos, líquidos, gases, soluções, cristais com defeitos
- Aplicações: materiais estruturais, materiais para eletrônica, materiais resistentes a corrosão, materiais para aplicações nucleares, biomateriais, nano materiais
- Influências: térmicas, mecânicas, químicas, interfaciais, elétricas, magnéticas, etc.

Porque estudar termodinâmica

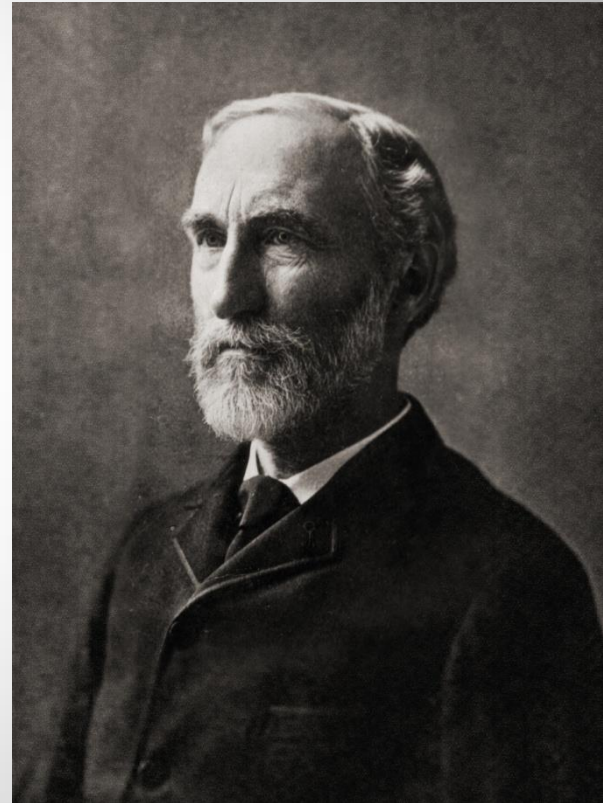
3. A termodinâmica é uma ciência estabelecida.

J. Williard Gibbs estabeleceu a essência da termodinâmica em 1883 com seu clássico paper: *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*.

Desde então, a explosão científica e tecnológica de mais de um século não necessitou modificar significativamente o aparato desenvolvido por Gibbs!

Josiah Willard Gibbs

- **Nasceu:** 11 de fevereiro 1839
New Haven, Connecticut, EUA
- **Morreu:** 28 de abril de 1903
(idade 64)
- **Áreas:** física, química,
matemática
- **Instituição:** Yale University
- **Se formou em:** Yale University



Porque estudar termodinâmica

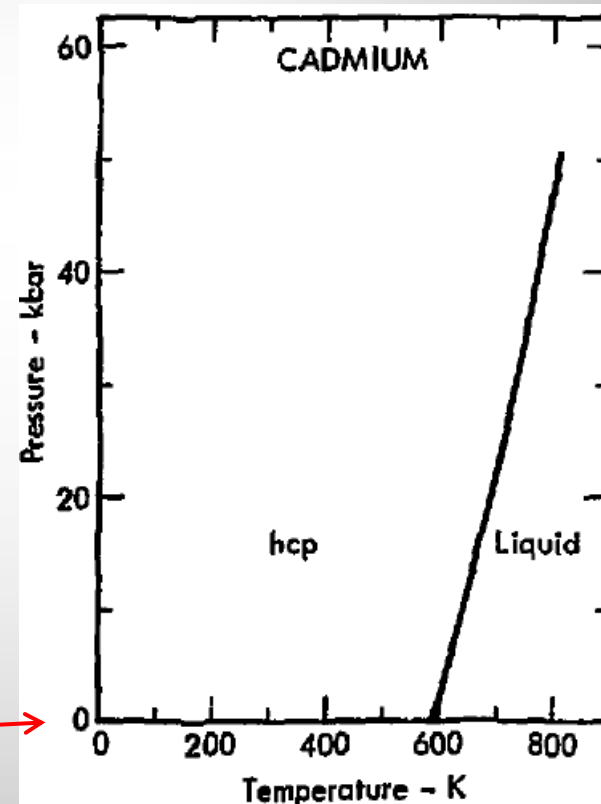
4. A termodinâmica fornece a base para organizar informações de como a matéria se comporta.
 - Identifica as propriedades científica e tecnologicamente importantes dos sistemas, para um grande número de aplicações.
 - Identifica o subconjunto dessas propriedades suficiente para calcular todas as demais.
 - Essas propriedades são medidas ou calculadas em laboratórios ao redor do mundo, e são organizadas em bancos de dados, desde a época de Gibbs.
 - A termodinâmica fornece então as relações entre os dados dos bancos de dados e as propriedades necessárias para prever o comportamento da matéria.

Porque estudar termodinâmica

5. A termodinâmica permite gerar **mapas dos estados de equilíbrio**, que são usados para responder a uma série imensa de questões de importância prática na ciência e na indústria:
 - Cádmió estará fundido à 545°C?
 - Se a temperatura cair 20°C, haverá neblina?
 - Se uma determinada liga Nb-Ti-Al for aquecida a 1100°C em ar, ela oxidará?
 - Um dado solvente (existente na prateleira) pode dissolver completamente 25% PMMA à temperatura ambiente?
 - Como podemos prevenir a oxidação do carvão de silício em um processo de prensagem à quente à 1350°C?
 - Como podemos controlar a concentração de defeitos em uma determinada membrana de célula combustível?
 - Que fonte de calor deveríamos usar para codepositar um filme 40:60 Ge-Si a partir da fase vapor?
 - Fibras de carvão de silício reagem com uma matriz de nitrato de alumínio à 1300°C?
 - Titânio sofre corrosão na água do mar?

Porque estudar termodinâmica

Cádmio estará fundido a 545°C?



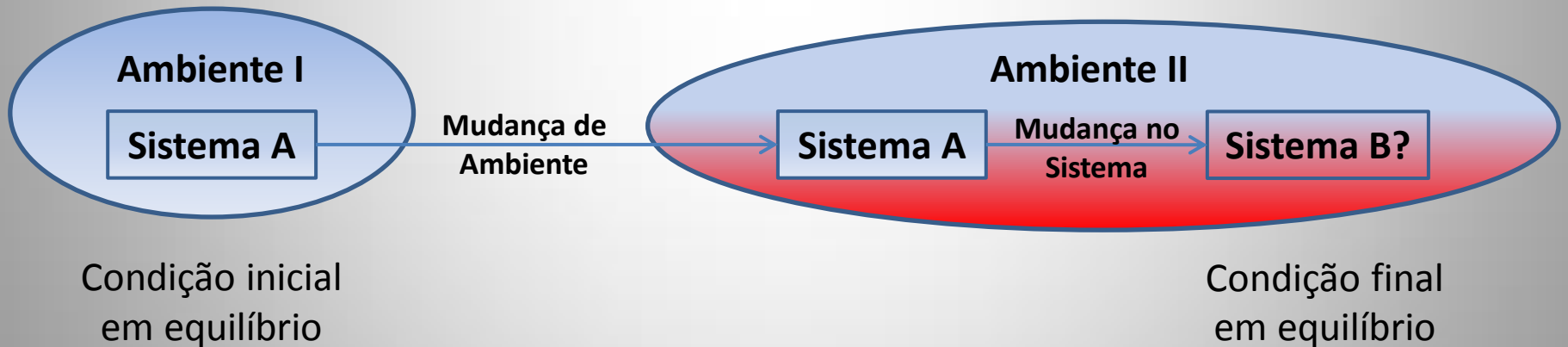
1 atm = 1,01325 bar

Uma advertência do DeHoff

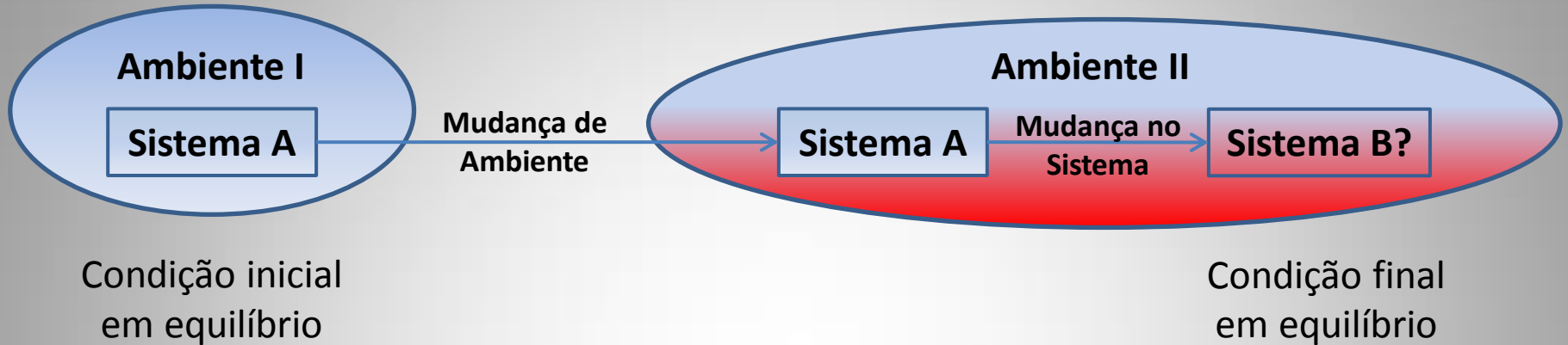
- Termodinâmica é muito racional.
- Sua lógica é muito linear: C segue de B, que resulta de A.
- Mesmo assim, as previsões da termodinâmica são cheias de surpresas.
- Dessa forma, a intuição aplicada à termodinâmica pode ser perigosa e levar a erros, particularmente para *iniciantes*.
- Estudantes para os quais a intuição é importante no processo de aprendizado podem ter dificuldades com a termodinâmica.
- É importante entender as leis e estratégias da termodinâmica e deixar sua lógica lhe levar onde quer que ela vá.
- **Nota do prof. Edu:** garanta que a matemática esteja correta, e que seus argumentos também estejam corretos e completos!

A questão genérica da termodinâmica

- se um **Sistema A** (exemplo: barra de aço) é transferido do **Ambiente I (bancada)** para o **Ambiente II (forno)**, o que acontecerá?

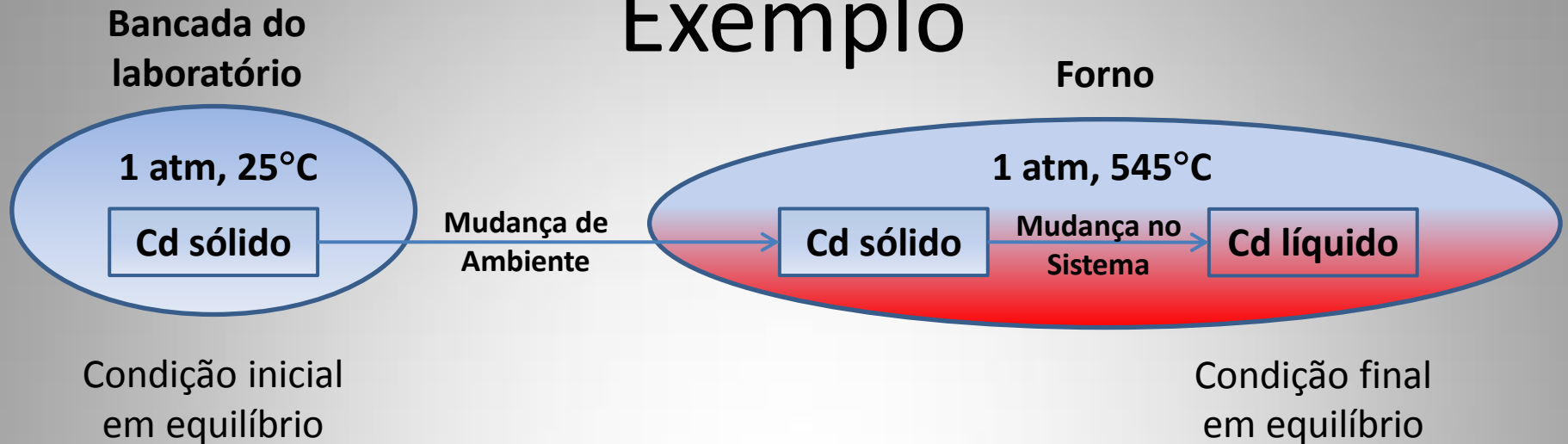


Algumas definições



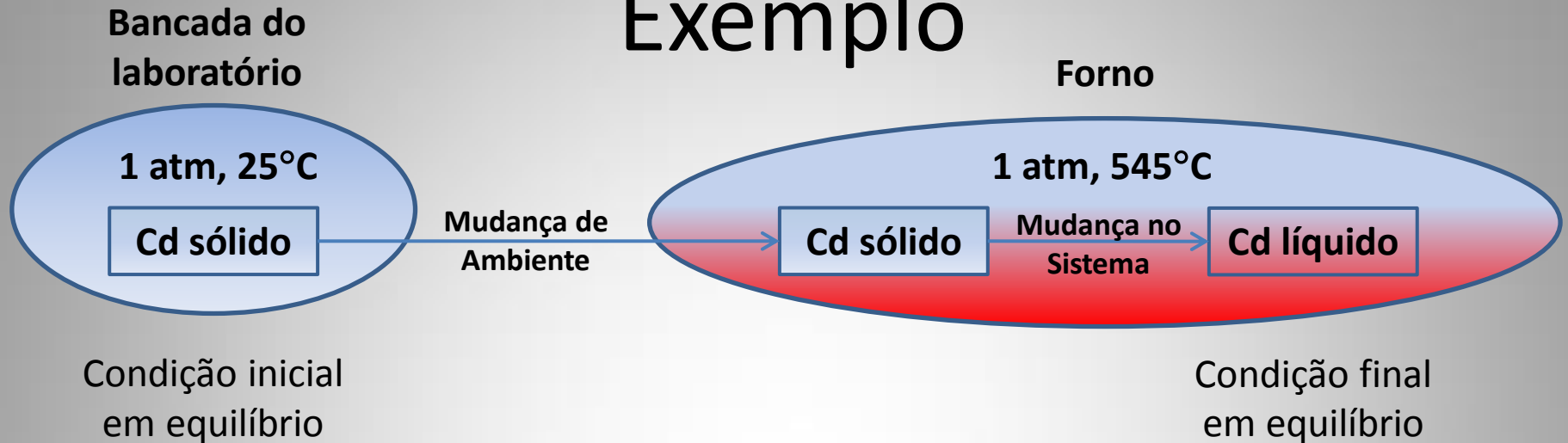
- **Sistema:** é a porção de matéria cujo comportamento é o foco da questão.
- **Ambiente (ou entorno, vizinhança):** é a matéria na vizinhança do sistema e que é afetada (alterada) pela interação com o sistema.
- **Contorno:** implícito no conceito de um sistema e seu ambiente; limita as trocas que podem ocorrer entre os dois.
- **Propriedades:** informações necessárias para a descrição da condição de um sistema e seu entorno.

Exemplo



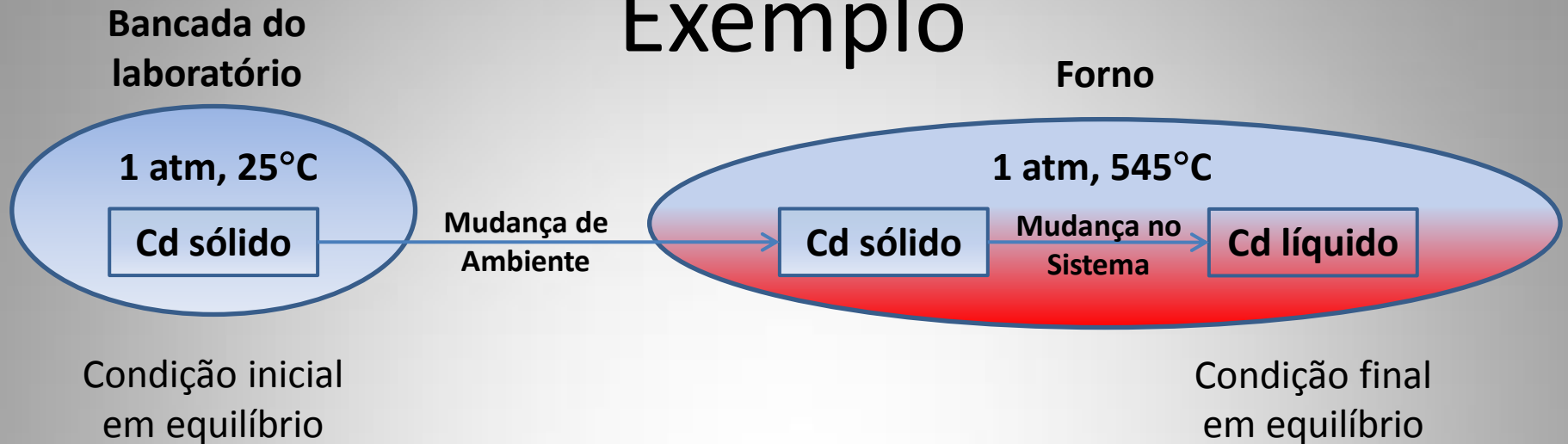
- **Sistema A:** bloco de cádmio sólido cristalino.
- **Ambiente I:** pressão e temperatura ambiente na bancada do laboratório: 1 atm e 25°C.
- **Contorno:** superfície do cádmio, que forma interfaces com a atmosfera e a bancada.
- **Ambiente II:** pressão ambiente e temperatura do forno: 1 atm e 545°C.
- **Propriedades (banco de dados termodinâmicos):** temperatura de fusão do Cd é 321°C e de vaporização é 767°C (1 atm).
- **Conclusão → Sistema B:** estado final de equilíbrio no novo ambiente: cádmio líquido.

Exemplo



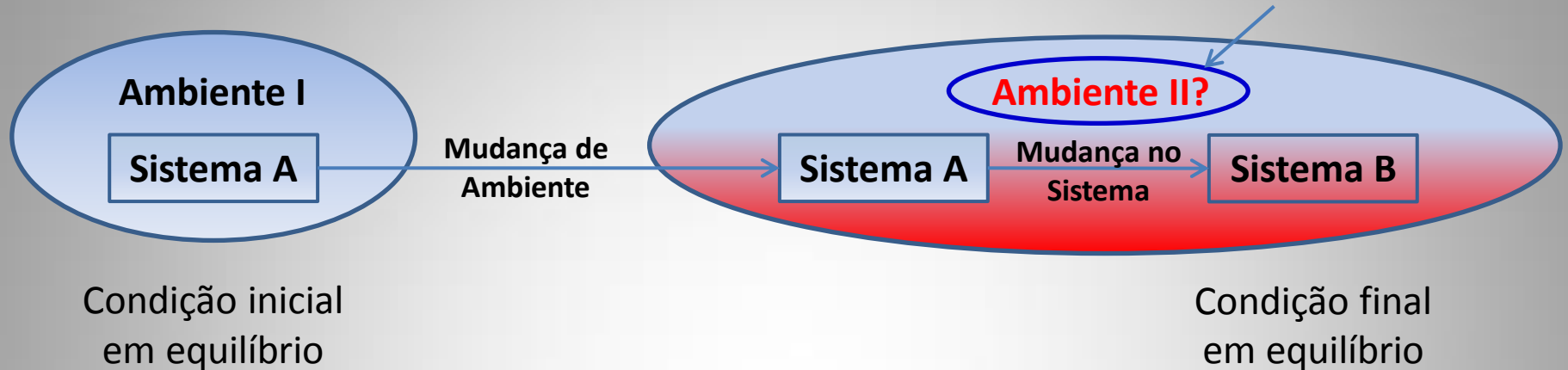
- **O que acontece?**
- O cádmio se funde (vira líquido).
- O processo envolvido nessa mudança é a fusão, uma transformação de fase na qual a estrutura atômica do cádmio passa de sólido cristalina para líquido.
- O movimento da interface em direção à fase sólida aumenta a quantidade de líquido, às custas da fase sólida, até que não reste mais fase sólida.

Exemplo



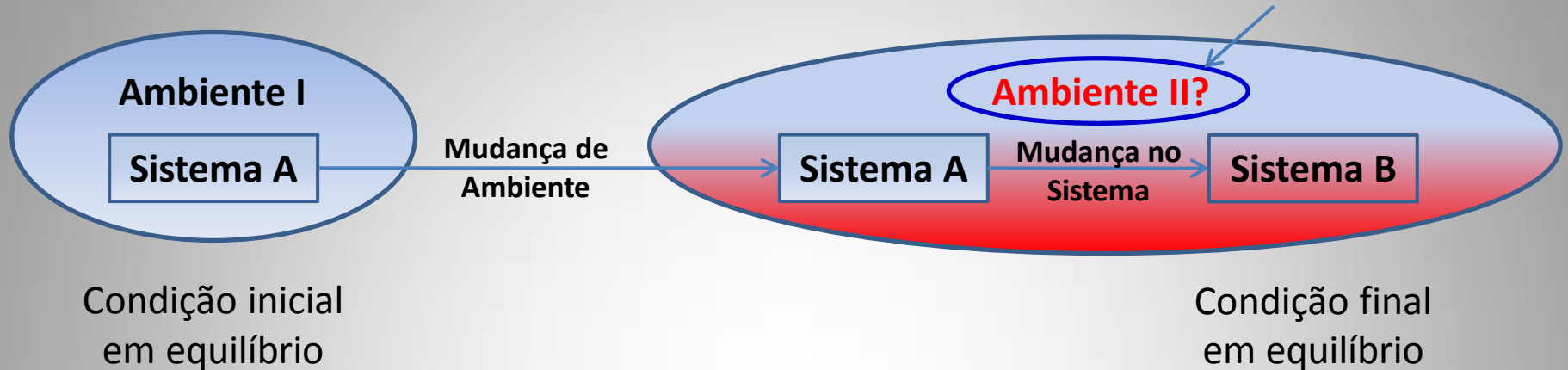
- **O que acontece?**
- Na prática, vários aspectos foram ignorados na descrição anterior, que precisam ser considerados.
 - Como o cádmio vai fundir, ele precisará ser colocado em um recipiente (por exemplo, um cadinho) antes de ser colocado no forno. O cadinho vai reagir quimicamente com o cádmio líquido?
 - Haverá formação de vapor de cádmio. Qual será a pressão de vapor de cádmio?
 - Vapor de cádmio é tóxico, então precauções devem ser tomadas para conter a amostra e seu vapor.
 - Se a atmosfera ambiente é o ar, haverá formação de óxido de cádmio ou outro composto?
- **A termodinâmica tem poder de abordar todas essas questões.**

Outros arranjos da questão genérica



- Que Ambiente II deve ser providenciado para converter o Sistema A em uma versão específica do Sistema B?
- Por exemplo: que faixa de temperaturas eu posso usar para converter ferro- α (ccc) em ferro- γ (cfc)?

Outros arranjos da questão genérica



- Que Ambiente II deve ser usado para prevenir a conversão do Sistema A em uma versão específica do Sistema B?
- Que ambiente deve ser evitado?
- Por exemplo: qual a composição da atmosfera de um forno necessária para impedir a oxidação de um conjunto de aletas de turbina durante um tratamento térmico?
- **O aparato da termodinâmica fornece respostas para essas questões proporcionando as bases para a determinação do estado de equilíbrio de qualquer sistema em qualquer ambiente.**

A termodinâmica é limitada a sistemas em equilíbrio

- A termodinâmica é limitada à descrição de sistemas que estão em equilíbrio com seu entorno.
- Ela fornece a base para se prever as propriedades de um sistema em equilíbrio em função da quantidade do sistema e as características da vizinhança.
- A termodinâmica **não permite** prever a evolução passo a passo em função do **tempo** de um sistema em direção ao equilíbrio.
- Um formalismo para isso existe, chamado de *termodinâmica dos processos irreversíveis*, que usa a termodinâmica fenomenológica como base, mas demanda uma quantidade muito maior de dados do sistema para a descrição.

Mapas de equilíbrio

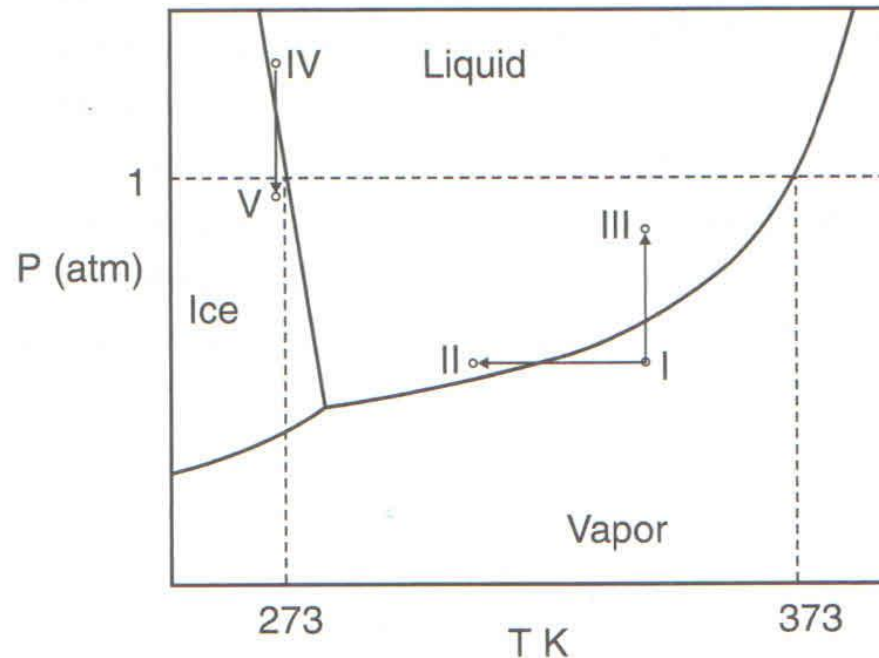


FIGURE 1.2 Sketch of a unary phase diagram for water. The negative slope of the solid–liquid line is real, but exaggerated to illustrate a point in the text.

Mapas de equilíbrio

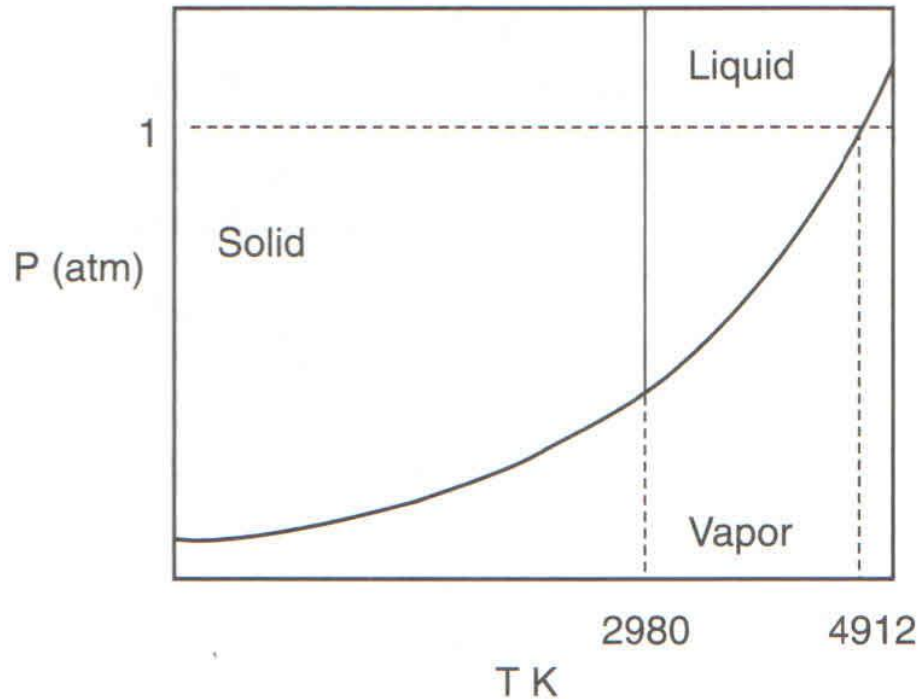


FIGURE 1.3 Sketch of a unary phase diagram for molybdenum. The diagram is qualitatively similar to that for water, but the quantitative differences are enormous.

Estratégia

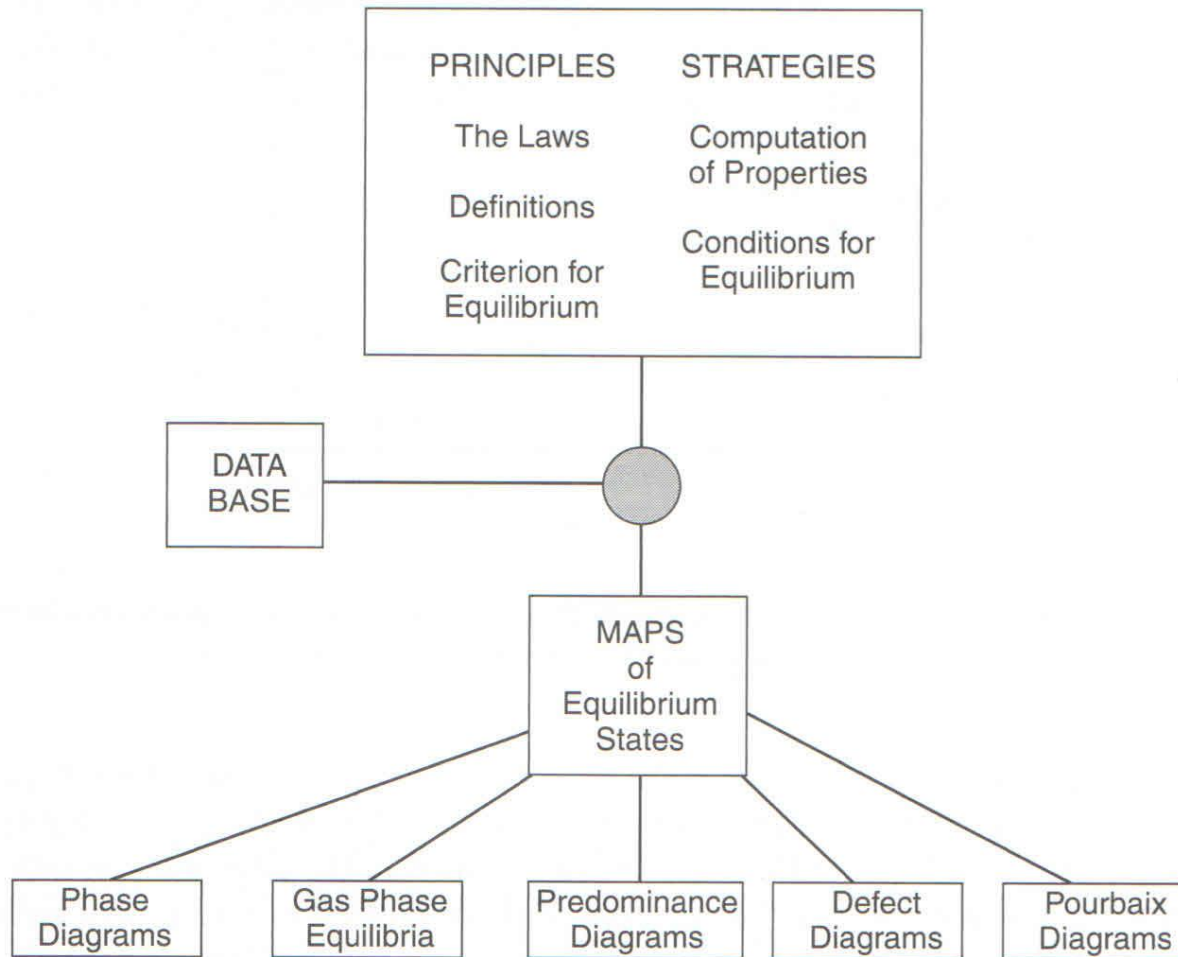
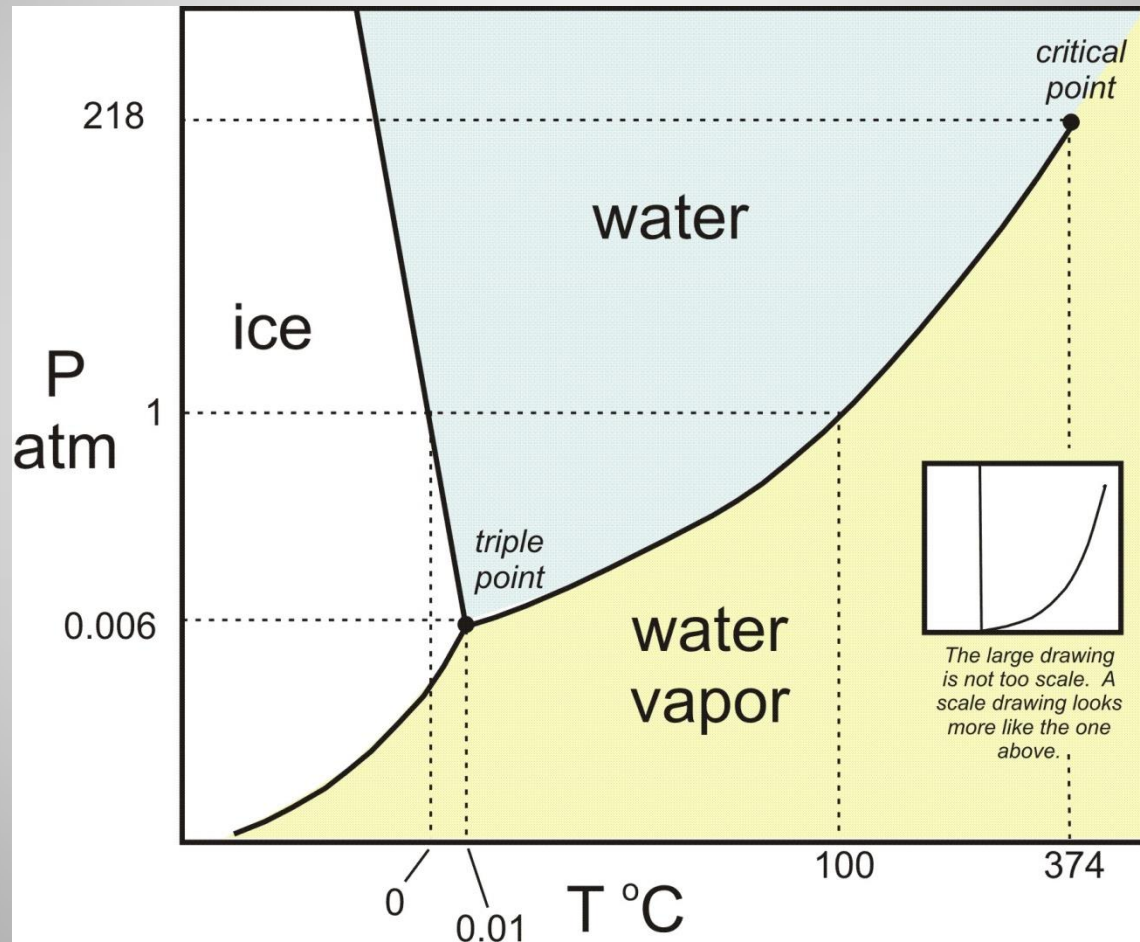


FIGURE 1.4 Representation of the structure of thermodynamics illustrating how the component parts of thermodynamics join together to generate maps of equilibrium states.

Diagrama de equilíbrio da água



Diagramas de fases

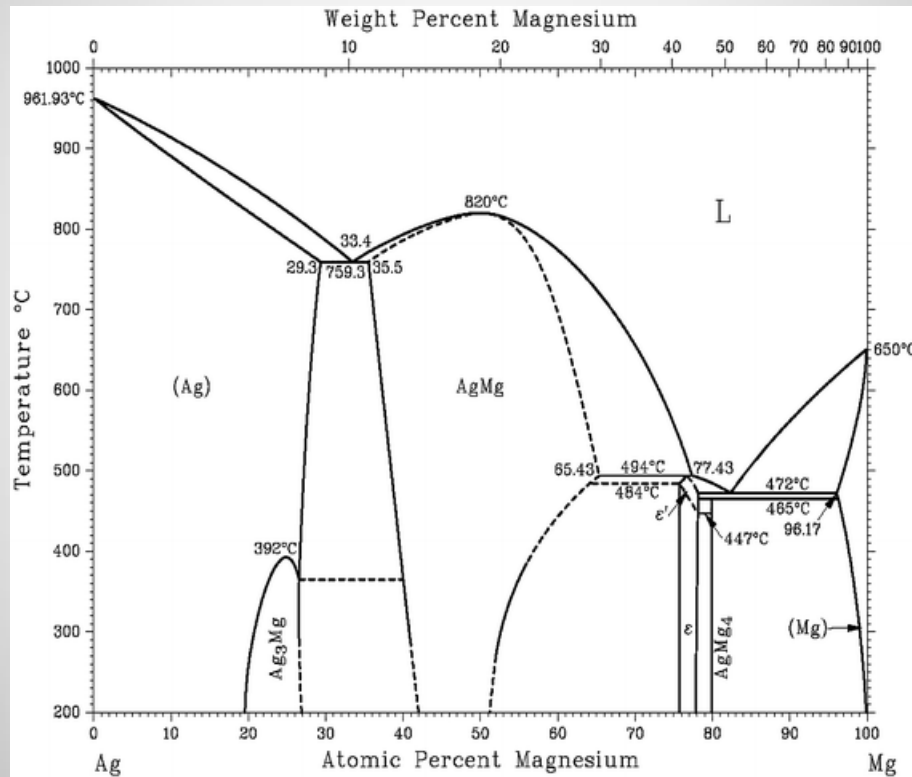


Diagrama de composição do gás em equilíbrio

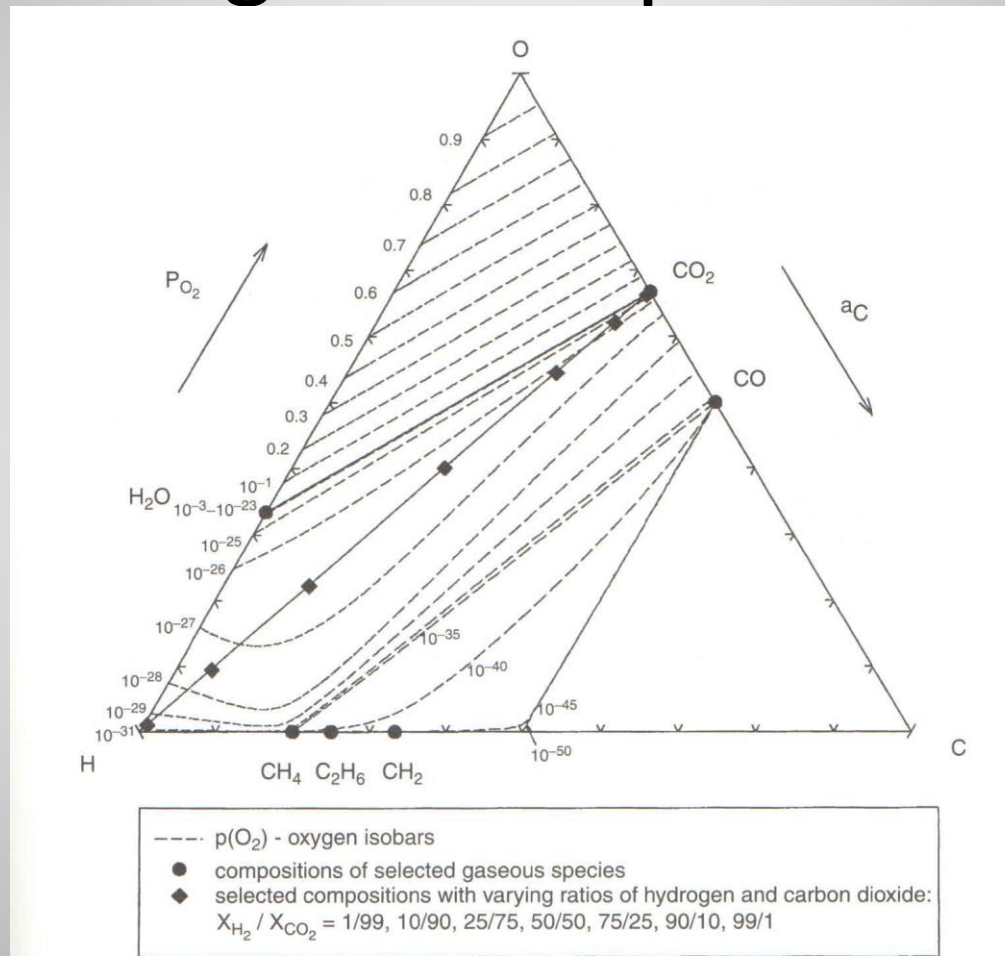


FIGURE 1.6 An equilibrium gas composition map for a gas mixture containing carbon, hydrogen and oxygen displays contours of constant partial pressure of one of the components (in this case the oxygen molecule, P_{O_2}) as a function of the elemental content of the gas mixture.

Diagramas de predominância

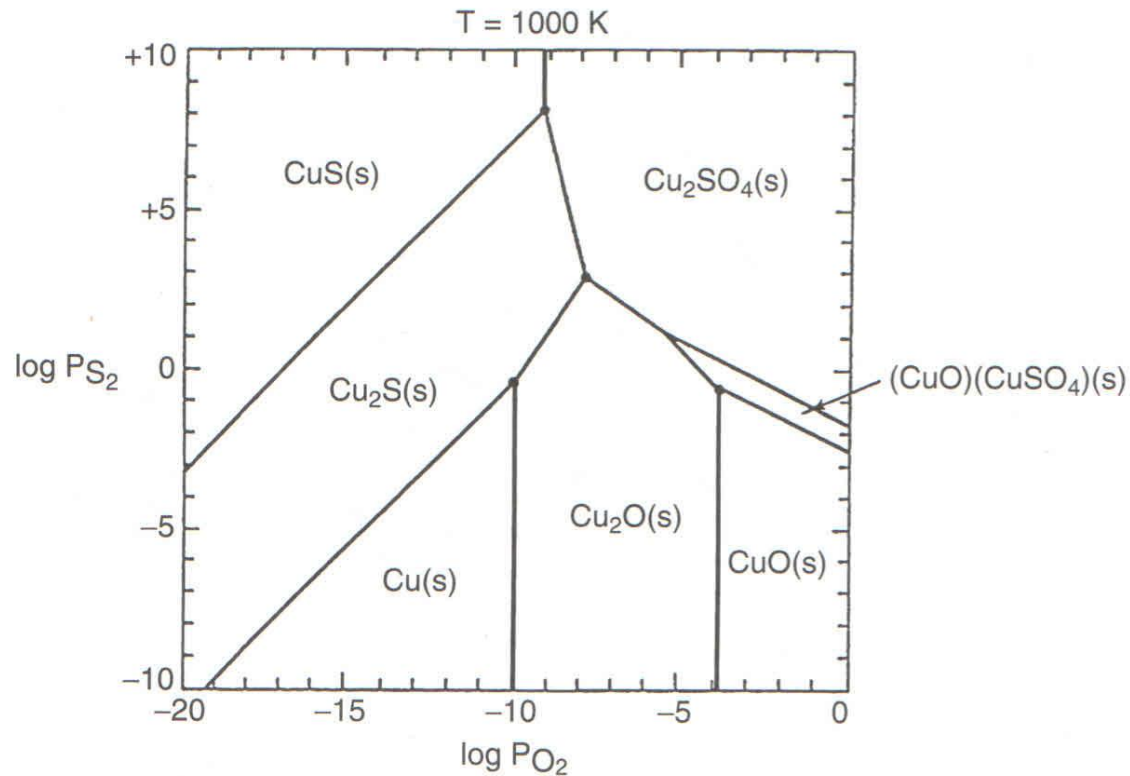


FIGURE 1.7 Predominance diagrams display domains of predominance of chemical compounds (in this example, copper compounds in an atmosphere containing sulfur and oxygen) as a function of chemistry of the gas atmosphere of the system.

Diagrama de concentração de defeitos

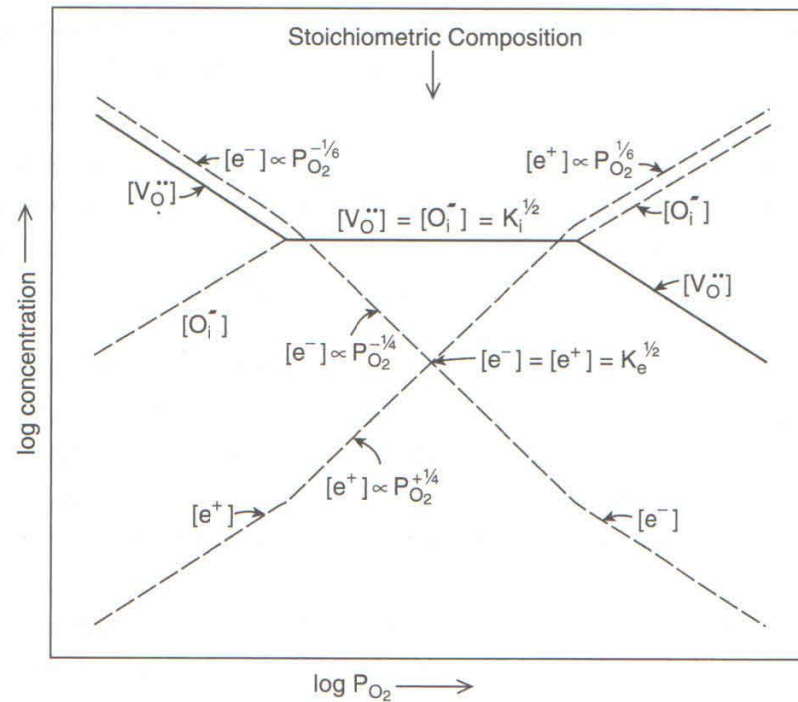


FIGURE 1.8 Sketch of the variation of the concentration of crystal defects of an oxide with departure from the stoichiometric composition of the compound, here represented by the equilibrium partial pressure of oxygen in the atmosphere, which controls such departures.

Diagramas de Pourbaix

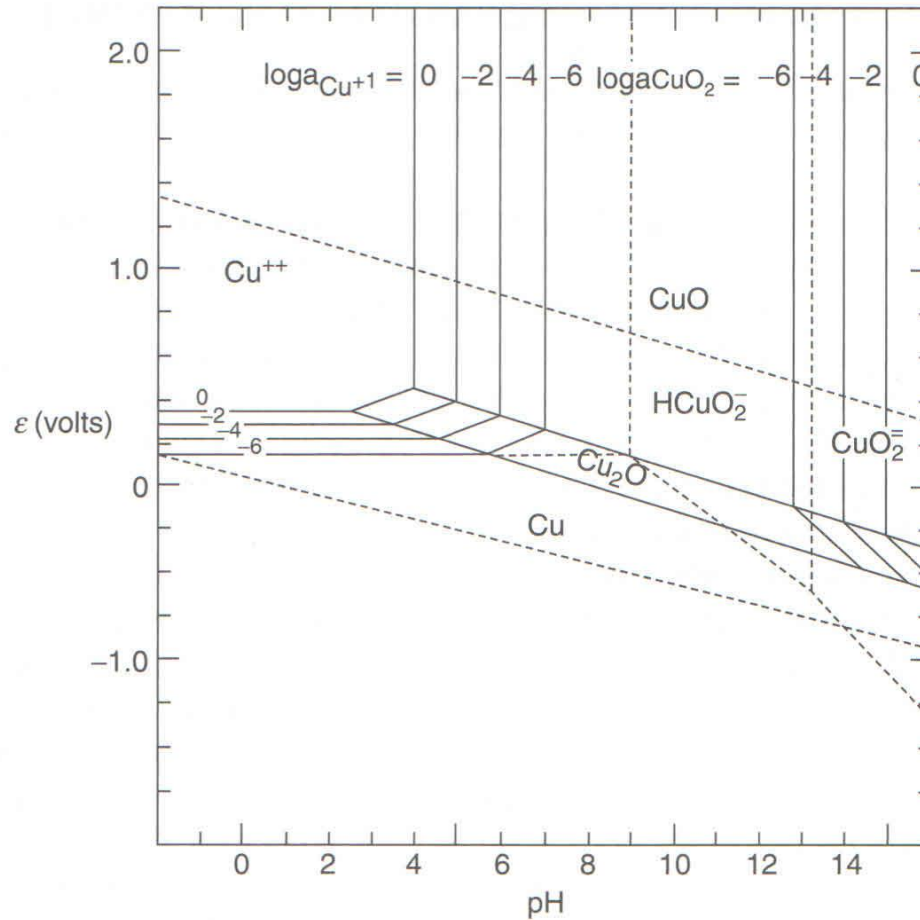


FIGURE 1.9 Pourbaix diagram displays domains of predominance of ionic and nonionic components in aqueous solutions containing copper as a function of the impressed emf and the hydrogen potential of the mixture.

Os 3 diferentes níveis da termodinâmica

- Termodinâmica fenomenológica
- Termodinâmica estatística
- Termodinâmica estatística quântica

Leis da Termodinâmica

forma mais geral

1. Existe uma propriedade do universo chamada **energia** que não pode ser alterada, não importa o que ocorra no universo.
2. Existe uma propriedade do universo chamada **entropia** que só muda em uma única direção, não importa o processo.
3. Existe uma escala de **temperatura absoluta** que possui um valor mínimo, definido com o **zero absoluto**, e a **entropia de todas as substâncias é a mesma nessa temperatura**.

É difícil e não há interesse em trabalhar com o universo como um todo, então focamos em um **sistema**.

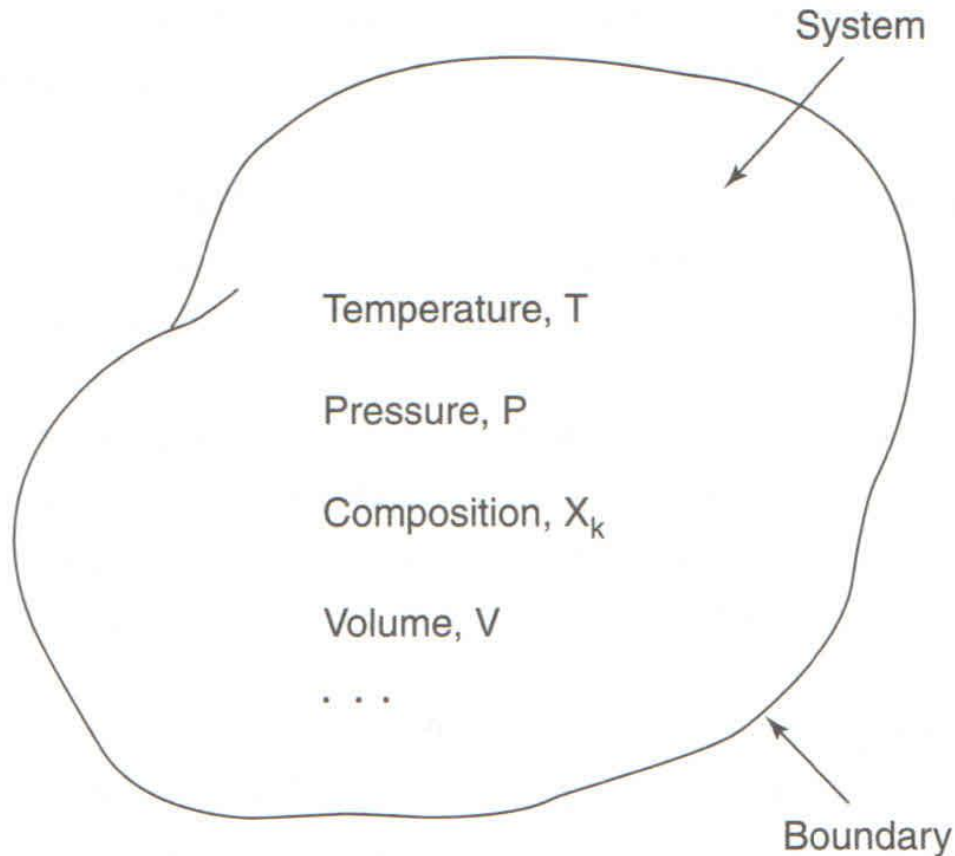


FIGURE 2.1 The subset of the universe in focus in a particular application of thermodynamics is usually called the system. At any given instant of observation the condition of the system is described by an appropriate set of properties. Limitations on changes in these properties are set by the nature of its boundary.

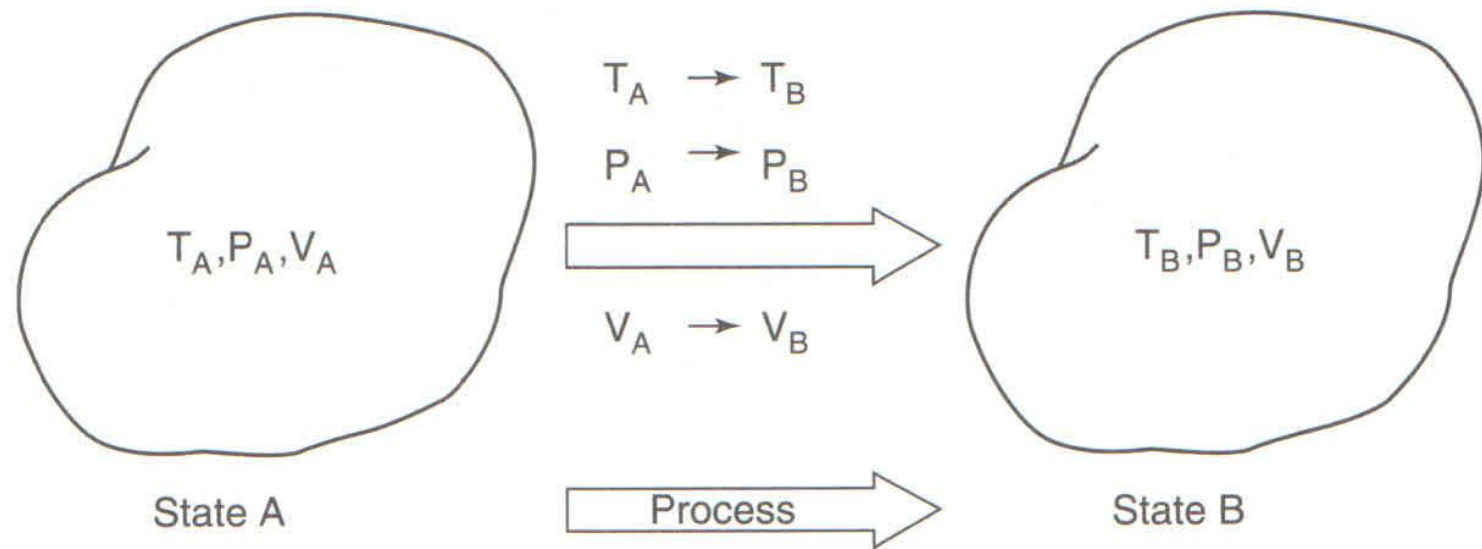


FIGURE 2.2 A process is a change in the condition or state of the system. Properties change from their values in some initial state A to some final state B.

O entendimento da termodinâmica é facilitado pela organização/classificação de suas características

- Sistemas termodinâmicos
- Propriedades termodinâmicas
- Relações termodinâmicas

Sistemas termodinâmicos

- Unário vs. Multicomponente
- Homogêneo vs. Heterogêneo
- Fechado vs. Aberto
- Não-reativo vs. Reativo
- Simples vs. Complexo

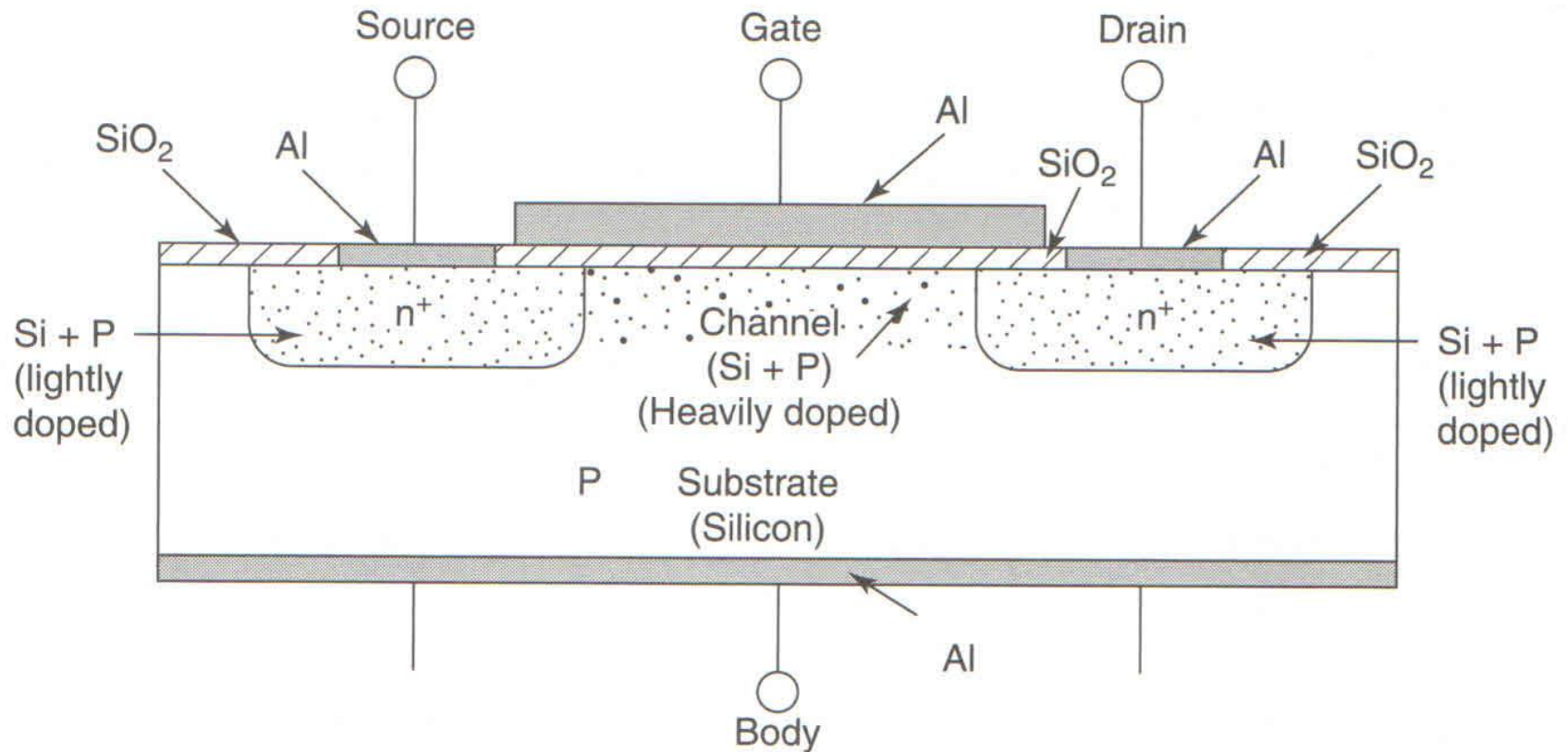


FIGURE 2.3 Cross-section through a MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor) thin film device shows it to be a multicomponent, multiphase system in which chemical reactions and the influence of an electric field are important.

Propriedades termodinâmicas (ou variáveis)

- Funções de estado
- Variáveis de processo
- Propriedades intensivas e extensivas

Funções de estado

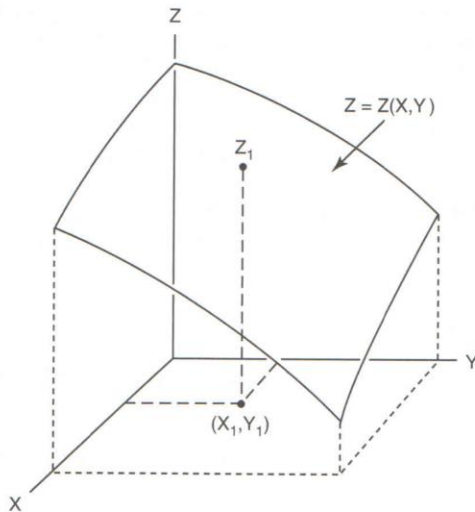


FIGURE 2.4 If the value of the variable Z depends only upon the current values of the variables X and Y , then all three variables are state functions. The functional relationship among these variables, written $Z = Z(X, Y)$, is represented by a surface in X, Y, Z space. For any given values (X_1, Y_1) there is a corresponding value $Z = Z_1$.

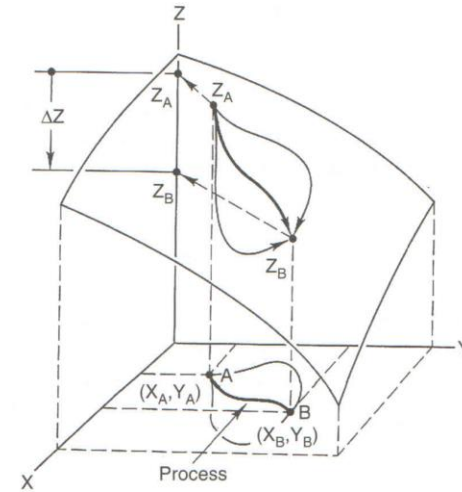


FIGURE 2.5 A process that changes the condition of the system from state A to state B may (if it is simple enough) be represented by a curve in the $(X-Y)$ plane: this represents the sequence of states through which the system passes in changing from state A to state B. Evidently, since Z is a state function, the change in Z , written $\Delta Z = Z_B - Z_A$, will be the same for all paths connecting A and B.

$$dH = C_p dT + V(1 - T\alpha) dP$$

Variáveis de processo

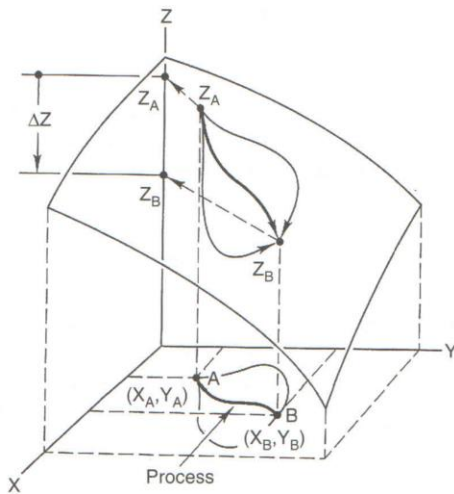


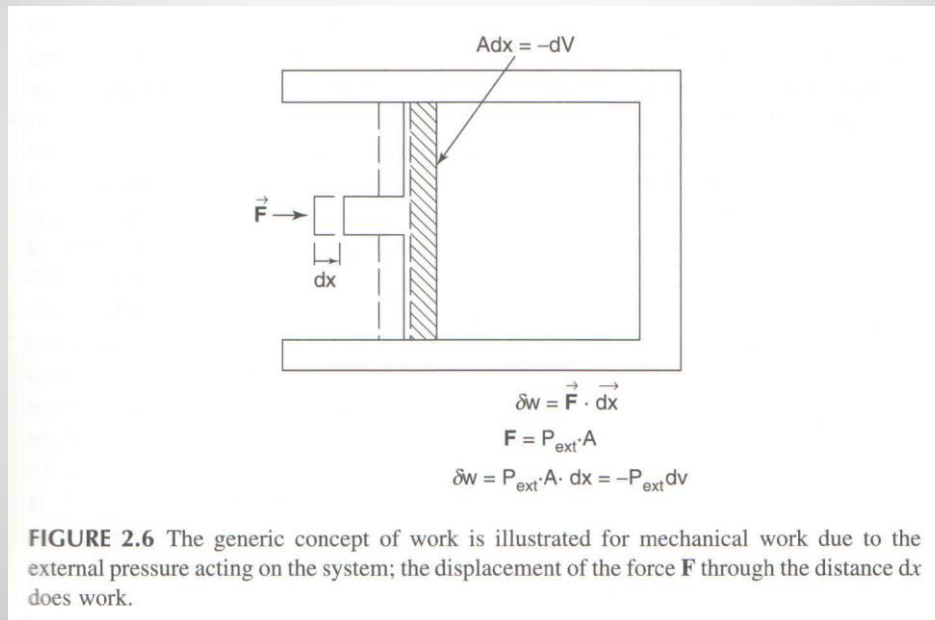
FIGURE 2.5 A process that changes the condition of the system from state A to state B may (if it is simple enough) be represented by a curve in the $(X-Y)$ plane: this represents the sequence of states through which the system passes in changing from state A to state B. Evidently, since Z is a state function, the change in Z , written $\Delta Z = Z_B - Z_A$, will be the same for all paths connecting A and B.

- Trabalho (w)
- Calor (Q)

Variáveis de processo

Trabalho – w (movimento)

Se uma força aplicada a um ponto faz o ponto se mover, então a força realiza trabalho.



$$\delta w = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} \rightarrow w = \oint \mathbf{F}(x) \cdot d\mathbf{x}$$

Variáveis de processo

Trabalho – w (movimento)

- Força exercida pela pressão em um sistema
- Força da gravidade
- Forças em um corpo em um sistema em rotação
- Força atuando em uma partícula carregada em um campo elétrico
- Força sobre um dipolo magnético em um campo magnético
- A força associada com a tensão superficial

Variáveis de processo

Calor – Q (temperatura)

- Se o contorno de um sistema é rígido e impermeável (nenhuma parte pode movê-lo e matéria não pode atravessá-lo), a condição interna do sistema ainda assim pode ser alterada por uma **influência térmica**.

Propriedades de estado *intensivas vs. extensivas*

- Se o valor da propriedade é relativo ao sistema como um todo, ela é uma **propriedade extensiva** do sistema
- depende do tamanho do sistema, que é em geral determinado pela sua massa
 - V
 - n_k
 - U, H, F, G
 - S

Propriedades de estado *intensivas vs. extensivas*

- Se o valor da propriedade pode ser definido em um ponto do sistema, e mesmo variar de um ponto a outro, ela é uma **propriedade intensiva** do sistema
 - T
 - P
- É possível derivar um propriedade intensiva para cada propriedade extensiva; expressando a variável extensiva por unidade de volume, massa, mol, etc.:

$$- c_k \equiv \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta n_k}{\Delta V}$$

Relações termodinâmicas

- **Leis da termodinâmica**

- U, S, T

- **Definições**

- H, F, G

- α, β, C_p, C_v

- **Relações de coeficiente**

- Dado $dZ = MdX + Ndy + \dots$

- $M = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_{Y,\dots}$ e $N = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_{X,\dots} \dots$

- **Relações de Maxwell**

- $\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_{X,\dots} = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_{Y,\dots}$

- **Condições para o equilíbrio**

- deduzidas a partir de um critério para o equilíbrio

- $T_{gelo} = T_{\text{água}}$

