

**APOSTILA PARA A DISCIPLINA**

**PMT 2305 - FÍSICO-QUÍMICA PARA METALURGIA E MATERIAIS I**

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	4
2. Noções Fundamentais .....	5
2.1. Definições .....	5
2.2. Propriedade Fundamental das Funções Termodinâmicas .....	8
2.3. Princípio Zero da Termodinâmica .....	11
2.4. Trabalho .....	12
3. Primeiro Princípio (ou Primeira Lei) da Termodinâmica .....	14
3.1. Energia Interna - Experiências de Joule .....	15
3.2. Função Calor e a Primeira Lei .....	16
3.3. Convenções .....	17
4. Entalpia .....	18
4.1. Capacidade Calorífica .....	19
4.2. Entalpia das Reações (Químicas) .....	24
4.3. Equação de Kirchhoff .....	27
4.4. Balanço Térmico .....	29
5. Exercícios .....	30
6. Segunda Lei da Termodinâmica .....	34
6.1. O significado de processos reversíveis, irreversíveis e de degradação em um dado processo .....	36
6.2. Conseqüências do Ciclo de Carnot .....	42
6.3. A função termodinâmica S, denominada Entropia e definida por $dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$ ..	43
6.4. Expressão matemática da Segunda Lei em termos da função entropia .....	45
7. Exercícios .....	48
8. Potenciais Termodinâmicos .....	50
8.1. Estabelecimento de critério de equilíbrio .....	50
8.2. Expressões diferenciais das funções termodinâmicas .....	54
8.3. Equação de Gibbs-Helmholtz .....	55

8.4.	Equação de Clausius-Clapeyron .....	58
8.5.	Diagrama de fases para sistema unicomponente.....	61
9.	Exercícios.....	67

## 1. Introdução

Através da Físico-Química obtêm-se os principais recursos teóricos para entender *como* e *porque* ocorrem os processos na Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Os processos nestas engenharias são reações ou conjunto delas. O nome Reação Química poderia ser utilizado, mas a diversidade das reações pode tornar este nome um pouco inadequado. Alguns exemplos de reações são:

- reações sólido / gás: reações de redução de óxidos de metais pelo CO ou pelo H<sub>2</sub>;
- reações sólido / sólido: precipitação de ferrita a partir da austenita dos aços carbono;
- reações sólido / líquido: reações de corrosão de metais pelos ácidos; reações de deposição de íons de metais sobre outros metais (por exemplo, cobre , níquel ou zinco sobre o ferro);
- reações líquido / líquido: reações entre metal líquido e escória nos processos de refino;
- reações de polimerização;
- reações de sinterização, entre outras.

Para entender porque estas reações ocorrem e com que velocidade elas ocorrem é necessário entender a Físico-Química. Conceitos como a Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica são utilizados para determinar a viabilidade e o estado final do sistema que passa por um dado processo. Conceitos como a Lei de Arrhenius, Energia de Ativação, Primeira e Segunda Leis de Fick são necessários para determinar velocidades de transformações (reações) em sistemas. Tudo isso faz parte da Físico-Química.

A Físico-Química pode ser separada em duas ciências: a Termodinâmica e a Cinética. A Termodinâmica esclarece qual a possibilidade de ocorrência de uma transformação

(reação), qual é o seu balanço energético e até que ponto o sistema pode evoluir ou, reagir (aqui os resultados importantes são: equilíbrio e rendimento teórico). A Cinética, estuda os mecanismos dos processos: quais são as etapas e com que velocidades elas ocorrem.

A disciplina PMT 2305 dedica-se à Termodinâmica das reações que ocorrem nas aplicações da Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

## 2. Noções Fundamentais

### 2.1. Definições

Algumas palavras são utilizadas com frequência nos textos de Físico-Química. Por isso, é necessária sua apresentação e explicação de seu significado: sistema, meio externo, universo, fronteira, estado termodinâmico, função termodinâmica, termodinâmica clássica, termodinâmica estatística, transformação, processo, equilíbrio. Nem todos os autores de obras na área da Físico-Química (escritos na língua portuguesa ou inglesa) adotam o mesmo vocabulário (e principalmente, não adotam a mesma simbologia). Para evitar erros, é necessário atenção a estes detalhes.

A palavra **sistema**, significa a porção ou conjunto de componentes cujo comportamento se deseja analisar através dos conhecimentos da Físico-Química. Tudo que não é sistema, constitui o **meio externo**. E, o conjunto formado pelo sistema mais meio externo, é chamado de **universo**. Separando o sistema do meio externo existe uma superfície real ou imaginária chamada **fronteira**. Dependendo do estudo físico-químico que está sendo realizado, é necessário considerar o sistema, o meio externo e o universo. Para efeito de análise, o universo e/ou meio externo termina onde os fenômenos que estão ocorrendo no sistema, não exercem mais nenhuma influência no meio externo. Por exemplo: uma amostra de aço Fe-C foi colocada num forno a 900°C. A atmosfera do forno contém ar, o que permite a reação do O<sub>2</sub> com o Fe e/ou C, formando óxidos de ferro e gás CO. Estas reações envolvem trocas de massa e energia. No entanto, as pessoas ou os objetos que estão do lado de fora do forno não são afetados por estas trocas de massa e energia que

estão ocorrendo no interior do forno (considerando-se que o forno é bem vedado). Neste exemplo, o sistema pode ser a amostra de aço e o meio externo o interior do forno (constituído pela fase gasosa presente). A fronteira é a superfície da amostra de aço. O universo, constituído pela amostra de aço mais o forno, termina na parede do forno, não sendo necessário considerar a sala, ou prédio, ou etc como partes do meio externo.

Os sistemas podem ser classificados em três tipos: **abertos** quando a sua fronteira com o meio externo permite a troca de massa e energia; **fechados**, quando a fronteira permite apenas a troca de energia; **isolados**, quando através da fronteira não é possível trocar massa nem energia. O universo é um exemplo de sistema isolado. Por sua vez, as fronteiras podem ser classificadas em **adiabáticas** (não permitem a troca de **calor**<sup>1</sup> com o meio externo) e **diatérmicas** (permitem a troca de calor com o meio externo). Estas classificações são importantes, pois na Termodinâmica há critérios para avaliar a espontaneidade das transformações de um dado sistema e estes critérios exigem que o sistema esteja em condições específicas. Por exemplo: o Segundo Princípio da Termodinâmica somente se aplica a sistemas **adiabáticos**, portanto, não pode ser aplicado a um sistema que apresenta troca de calor com o meio externo.

O **estado termodinâmico** ou simplesmente **estado** é a condição particular em que se encontra o sistema. Este estado é identificado pelos valores assumidos por variáveis tais como pressão (P), volume (V), temperatura (T), tensão superficial, viscosidade, índice de refração e outros. No exemplo da amostra de aço, o estado termodinâmico do sistema pode ser representado pela temperatura de 900°C e pressão de 1 atm.

As variáveis que determinam o estado do sistema são chamadas de **funções termodinâmicas**, **funções de estado**, ou ainda, **propriedades**<sup>2</sup>. Seus valores são determinados direta ou indiretamente por meio de experiências. As funções termodinâmicas podem ser classificadas em funções **intensivas**, que são independentes da

---

<sup>1</sup> Ver mais detalhes no item sobre a Primeira Lei da Termodinâmica.

<sup>2</sup> ADAMIAN, R. utiliza a palavra propriedade (cap. 1, p.4).

massa do sistema - por exemplo, P, T, densidade, índice de refração - e **extensivas**, que dependem da massa do sistema - por exemplo, V, entalpia, entropia, etc.

Estas funções termodinâmicas (P, T, V e outras), obtidas experimentalmente, representam os aspectos macroscópicos do sistema. A **termodinâmica clássica** trabalha com estas funções para obter informações sobre as transformações do sistema e até onde elas são possíveis. Por exemplo, para a experiência mencionada anteriormente, onde se tem a exposição do aço ao oxigênio na temperatura de 900°C e pressão de 1 atm, é possível, através da termodinâmica clássica, determinar a viabilidade da formação dos óxidos de ferro e do gás CO. Outra pergunta que pode ser respondida pela termodinâmica clássica é: quais são as temperaturas que oxidam o aço. Ou ainda, existe temperatura onde é possível a redução do óxido de ferro? Quais seriam as condições (pressão e temperatura) para isso? E assim por diante.

A termodinâmica clássica tem, portanto, a capacidade de determinar a viabilidade ou inviabilidade das **transformações** dos sistemas. É importante notar que a termodinâmica clássica trabalha com limites muito bem definidos, isto é, a resposta que se obtém é do tipo: a transformação ocorre ou não. Por sua vez, a **termodinâmica estatística** considera as configurações microscópicas do sistema, que se relacionam com o comportamento macroscópico e, procura estabelecer esta correlação a partir de alguns modelos. Com a termodinâmica estatística, tem-se ainda uma outra forma de resposta às perguntas colocadas anteriormente, que é, como o próprio nome diz, uma resposta estatística, ou seja, o *sim* ou o *não* da termodinâmica clássica, é aqui computado na forma de uma probabilidade, ou seja, a transformação tem uma certa probabilidade de ocorrer.

A palavra **transformação** já foi utilizada e pelo que se pode perceber seu significado é a alteração do estado do sistema. Quando um sistema tem seu estado alterado, diz-se que ele sofreu uma transformação. O modo como esta transformação ocorre, é chamado de **processo**. Deve-se notar que a mesma transformação pode ocorrer por diferentes processos. Isto pode parecer primeiramente uma vantagem tecnológica, pois se conclui, por exemplo, que é possível reduzir o minério de ferro (óxidos de ferro) a ferro, com o

propósito de produzir aço, utilizando diferentes tecnologias. Isto é verdade. No entanto, existe outra vantagem, que ficará mais clara quando for entendida a **Propriedade Fundamental das Funções Termodinâmicas**, que é o fato de se poder realizar uma análise termodinâmica de um sistema que sofre uma transformação, empregando-se cálculos que utilizam um processo que não é o processo real da transformação do sistema.

Os sistemas sofrem transformações quando submetidos a certas condições (por exemplo, de temperatura e pressão) e, estas transformações são espontâneas. No entanto, um sistema não é capaz de sofrer tais transformações infinitamente. Existe um determinado estado, a partir do qual, o sistema não mais sofre transformações espontaneamente. Este é chamado de estado de **equilíbrio** ou estado **final** do sistema. O objetivo da termodinâmica é determinar as condições de equilíbrio entre meio externo e sistema, através da identificação do estado final (ou de equilíbrio).

## 2.2. Propriedade Fundamental das Funções Termodinâmicas

Quando um sistema sofre uma mudança de estado envolvendo variação de volume ( $\Delta V$ ), o valor desta variação, que é a diferença entre o volume final ( $V_2$ ) e o volume inicial ( $V_1$ ):  $\Delta V = V_2 - V_1$ , não depende do processo através do qual a variação de volume (ou mudança de estado) foi realizada. Qualquer que seja o processo por meio do qual a transformação tenha ocorrido, desde que o estado inicial e o final sejam os mesmos, o valor de  $\Delta V$  será sempre o mesmo. Esta independência do valor da variação da função volume com o processo utilizado para a realização de uma mesma transformação é chamada **Propriedade Fundamental das Funções Termodinâmicas**. Esta propriedade não é exclusiva da função volume. O mesmo raciocínio poderia ter sido feito com outras funções, como a temperatura ou a pressão. Esta é a definição de função termodinâmica. Na verdade, esta propriedade, como já dito no próprio nome, se aplica a todas as funções termodinâmicas extensivas e intensivas. O raciocínio anterior é bastante claro e até óbvio, quando aplicado para funções com as quais temos facilidade de medir experimentalmente. É o caso das funções citadas: a temperatura, a pressão e o volume são



funções facilmente mensuráveis experimentalmente. Por outro lado, embora ainda não abordadas neste texto, outras funções termodinâmicas, tais como a **entalpia (H)**, **entropia (S)**, **energia interna (U)** e outras, também tem esta propriedade: suas variações, para uma dada transformação são independentes do processo. No entanto, para estas funções termodinâmicas fica muito difícil visualizar, ou perceber, que isto é verdade e, a dificuldade é resultante do fato de não existir uma facilidade experimental para medir o valor destas funções tal como se tem para a temperatura, pressão e volume.

Esta propriedade, verificada acima com uma experiência muito simples de medida da variação de volume, é expressa matematicamente através dos teoremas do cálculo diferencial. Expressar matematicamente esta propriedade é importante, pois permite a demonstração de que funções como a H, S, U e outras, cuja medida experimental direta não é possível, são funções termodinâmicas, isto é, obedecem à propriedade fundamental. A expressão matemática também permite a realização de cálculos necessários para as análises termodinâmicas dos sistemas, permitindo o conhecimento do comportamento de um sistema submetido a certas condições, fornecendo as respostas necessárias para o entendimento dos processos.

Matematicamente, uma função é função termodinâmica (isto é, obedece à propriedade fundamental das funções termodinâmicas) quando ela tem **diferencial exata**.

Existem diversas formas para se dizer que uma função **f(x,y)** tem diferencial exata. Por exemplo:

- se **f(x,y)** tem diferencial exata, então ela pode ser escrita em termos de suas derivadas parciais:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

- se **f(x,y)** tem diferencial exata, então a integral da diferencial numa linha fechada (integral num ciclo) vale zero:

$$\oint df = 0$$

- se  $f(x,y)$  tem diferencial exata, então sua integração entre dois pontos (na termodinâmica corresponde aos **estados 1 e 2**) não depende do caminho de integração (na termodinâmica corresponde ao **processo utilizado para fazer a transformação**):

$$\int_1^2 df = f_2 - f_1$$

Esta última frase é particularmente importante porque permite visualizar a relação entre o cálculo diferencial e a experiência realizada com a função  $V$ , ou seja, a relação entre a Matemática e a Física. A variação de uma função  $f$ , em dois pontos, pode ser determinada através da integração de sua diferencial entre estes dois pontos, por qualquer caminho de integração, se ela for diferencial exata. No caso das funções termodinâmicas, a palavra “ponto” significa o estado termodinâmico e a palavra “caminho de integração” significa o processo. Em resumo, a variação de uma função termodinâmica de um sistema que sofre uma certa transformação pode ser determinada através da integração de sua diferencial entre os estados inicial e final da transformação, por qualquer caminho de integração.<sup>3</sup>

É importante notar que, para a realização desta integração, não é necessário utilizar ou nem mesmo conhecer qual é o processo real pelo qual a transformação está ocorrendo. O processo real é um, e o processo utilizado para os cálculos é outro (caminho de integração), pois, conforme já mencionado, esta integração não dependerá do caminho escolhido. Isto dá grande generalidade aos resultados da Termodinâmica.

---

<sup>3</sup> Note que na linguagem matemática:  $V_2 - V_1 = \Delta V = \sum_{i=1}^k dV_i = \int_{,1}^2 dV$ . Esta forma da expressão:

$V_2 - V_1 = \int_1^2 dV$ , é utilizada na solução de muitos problemas de termodinâmica. Estas igualdades só são verdadeiras quando a função tem diferencial exata.

### 2.3. Princípio Zero da Termodinâmica

Esta denominação nem sempre é encontrada nos livros de Físico-Química. Alguns autores que a utilizam são: Cavallante e Lúcio<sup>4</sup>, Atkins<sup>5</sup> e Guggenheim<sup>6</sup>.

Este princípio estabelece que: "se, de três sistemas  $S_A$ ,  $S_B$  e  $S_C$ ,  $S_A$  e  $S_B$  estiverem separadamente em equilíbrio térmico com  $S_C$ , então  $S_A$  e  $S_B$  estarão em equilíbrio térmico entre si."

Deste princípio surge a função (termodinâmica) temperatura.

A temperatura é uma função de estado (ou função termodinâmica) do sistema que decorre empiricamente da sensação de quente ou frio que se experimenta ao se tocar um material qualquer.

A termodinâmica estabelece critérios objetivos para a medida da temperatura, isto é, estabelece o que é um termômetro.

A definição de temperatura parte de dois sistemas  $S_A$  e  $S_B$  em equilíbrio. Isto é, quando estes dois sistemas estão em contato entre si, sendo as fronteiras diatérmicas, se os sistemas não sofrem alteração, eles estão em equilíbrio. A cada sistema, corresponde um par pressão ( $P$ ) e volume ( $V$ ), identificados como: ( $P_A$ ,  $V_A$ ) e ( $P_B$ ,  $V_B$ ).

Verifica-se, por sua vez, que existem outros pares de pontos para o sistema A, que também estão em equilíbrio com o sistema B, ( $P_B$ ,  $V_B$ ). Isto é, existem também os pares de pontos ( $P_A'$ ,  $V_A'$ ), ( $P_A''$ ,  $V_A''$ ), ( $P_A'''$ ,  $V_A'''$ ), que estão em equilíbrio com ( $P_B$ ,  $V_B$ ).

Matematicamente, isto significa que existe uma função  $f$  tal que  $f(P_A, V_A) = f(P_A', V_A') = f(P_A'', V_A'') = f(P_A''', V_A''') = \text{constante}$ . A forma gráfica dessa função é a apresentada na Figura 1.

---

<sup>4</sup> CAVALLANTE, F. L.; LÚCIO, A. *Físico-Química Metalúrgica - ABM*, São Paulo, 1984 (5ª. impressão).

<sup>5</sup> ATKINS, p.6, 4a. edição (PMT 541.1 At53p4).

<sup>6</sup> GUGGENHEIM, p.8, 58 (PMT 536.7 G939t5)

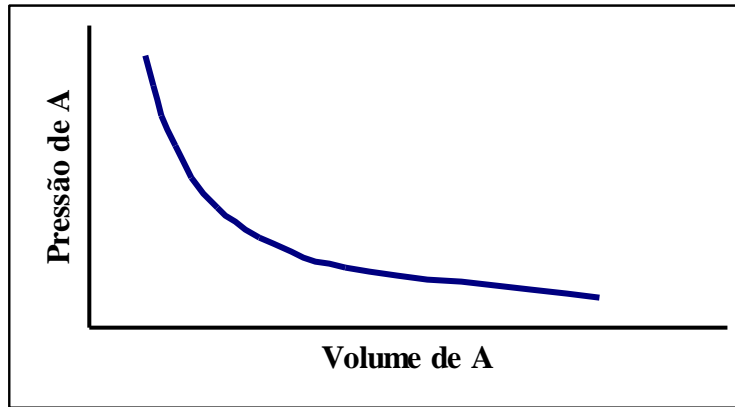


Figura 1. Representação gráfica dos pontos  $(P_A, V_A)$  que estão em equilíbrio térmico com o sistema  $S_B$ , cujo estado é  $(P_B, V_B)$ .

A função  $f$  chama-se *isoterma*, o seu valor constante para cada ponto  $(P_A, V_A)$ , *temperatura*, e o sistema  $S_B$ , *termômetro*.<sup>7</sup>

Se o sistema for um gás ideal, a função  $f(P_A, V_A)$  é a conhecida:  $P_A V_A = nRT_A$ .

## 2.4. Trabalho

Trabalho sempre pode ser entendido como o produto de uma força por um deslocamento. Em Físico-química existem três formas de trabalho importantes. São elas:

- trabalho de expansão/compressão

$$|\delta w| = |PdV|$$

- trabalho de criar superfície

$$|\delta w| = |\gamma dA|$$

- trabalho elétrico

$$|\delta w| = |q dE|$$

onde:

- **P** é a função pressão externa ao sistema, que pode ser representada como uma força sobre uma área,
- **V** a função volume,
- $\gamma$  a função tensão superficial, representada por uma força sobre uma distância,
- **q**, aqui, (não confundir com a função calor) é a quantidade de carga que é transportada através de um campo elétrico ( $\epsilon$ ). Neste caso, a força atuante sobre a carga vale  $F = q\epsilon$ ; e,  $\epsilon$  é dado pela diferença de potencial **dE** por distância percorrida **dx** ( $\epsilon = dE/dx$ ).

O símbolo  $\delta$  é utilizado no lugar de **d** para indicar que a função **w**, não tem diferencial exata.

É necessário adotar uma convenção de sinais para a função trabalho. Neste texto, a convenção é a adotada por Cavallante e Lúcio<sup>8</sup>, Atkins<sup>9</sup>, Guggenheim<sup>10</sup> e Moore<sup>11</sup>, onde o trabalho realizado pelo sistema deve apresentar sinal negativo (no caso da expansão de um gás, trata-se de trabalho realizado, portanto deve ser negativo, daí a necessidade do sinal negativo na expressão diferencial da função trabalho:  $\delta w = -P_{\text{ext}}dV$ ).

---

<sup>7</sup> GASKELL, em seu capítulo 1, não menciona Princípio Zero, mas comenta as relações  $P$  vs  $T$ ,  $V$  vs  $T$ , etc.

<sup>8</sup> CAVALLANTE, F. L.; LÚCIO, A. *Físico-Química Metalúrgica - ABM*, São Paulo, 1984 (5ª. impressão).

<sup>9</sup> ATKINS, p.89 (PMT 541.1 At53p4).

<sup>10</sup> GUGGENHEIM, p10 (PMT 536.7 G939t5).

<sup>11</sup> MOORE, p.37.

### 3. Primeiro Princípio (ou Primeira Lei) da Termodinâmica

A convenção de sinais adotada para a função trabalho origina uma correspondente expressão para a primeira lei.

Nas referências de Bodsworth e Appleton<sup>12</sup>, Gaskell<sup>13</sup> e Adamian<sup>14</sup> a expressão da primeira lei é encontrada como:

$$\Delta U = Q - W$$

enquanto que nas referências de Cavallante e Lúcio<sup>15</sup>, Atkins<sup>16</sup>, Guggenheim<sup>17</sup> e Moore<sup>18</sup>, a expressão é:

$$\Delta U = Q + W$$

Conforme mencionado anteriormente, a convenção adotada para a função trabalho foi a destes últimos autores. Portanto, a expressão a ser utilizada para a primeira lei deve ser:

$$\Delta U = Q + W$$

A seguir, apresentam-se algumas informações sobre a origem desta expressão.

---

<sup>12</sup> BODSWORTH, C.; APPLETON, A. S. *Problems in Applied Thermodynamics*. London, Longmans, 1965.

<sup>13</sup> GASKELL, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Mc-Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, p 19, 1973.

<sup>14</sup> ADAMIAN, R. p.9

<sup>15</sup> CAVALLANTE, F. L.; LÚCIO, A. *Físico-Química Metalúrgica - ABM*, São Paulo, 1984 (5º. impressão).

<sup>16</sup> ATKINS, p.89 (PMT 541.1 At53p4).

<sup>17</sup> GUGGENHEIM, p10 (PMT 536.7 G939t5).

<sup>18</sup> MOORE, p.37.

### 3.1. Energia Interna - Experiências de Joule

As experiências de Joule permitiram a compreensão da existência da função termodinâmica Energia Interna ( $U$ ). Nestas experiências Joule alterou o estado termodinâmico de um sistema adiabático através da realização de trabalho sobre o sistema e constatou que, para a mesma mudança de estado, independente do processo utilizado, a quantidade de trabalho necessária era a sempre mesma.

As experiências consistiram basicamente em alterar a temperatura de uma certa massa de água, mantida em condições adiabáticas, através da introdução de trabalho por diferentes processos: aquecimento elétrico, compressão de gases, rotação de pás<sup>19</sup>.

O principal resultado destas experiências foi que independentemente do processo, para a mesma transformação (mesma mudança de estado) a quantidade de trabalho necessária, para o sistema adiabático, é sempre a mesma. Portanto, existe uma função  $f$  que independente do processo sempre fornece a mesma variação ( $f_2 - f_1$ ) e seu valor vale o trabalho  $W$ . A função  $f$  é uma função termodinâmica, pois sua variação não depende do processo (caminho de integração) apenas dos estados final e inicial:

$$f_{\text{fin}} - f_{\text{in}} = W$$

É necessário agora, dar uma identificação para esta função  $f$ , cuja variação vale o trabalho realizado sobre o sistema.

Nota-se que toda a energia introduzida no sistema foi proveniente do trabalho  $W$  realizado sobre o sistema. Ou seja, o trabalho realizado foi utilizado para alterar uma energia que pertence ao sistema, ou em outras palavras, sua Energia Interna. Pode-se, portanto, identificar a função  $f$  como sendo a função Energia Interna do sistema ( $U$ ). Ou seja, o trabalho realizado foi todo ele consumido para alterar o estado do sistema. Como o

---

<sup>19</sup> Para mais detalhes, vide GASKELL, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Mc-Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, p.17, 1973.

sistema estava em condições adiabáticas, toda a energia foi mantida no interior do sistema, alterando o valor da função Energia Interna de  $U_{in}$  para  $U_{fin}$ :

$$\Delta U = U_{fin} - U_{in} = W$$

### 3.2. Função Calor e a Primeira Lei

Uma mesma mudança de estado pode ser realizada em condição adiabática (experiência de Joule) ou em condição diatérmica (pois a mesma mudança de temperatura da água pode ser feita em condições diatérmicas). Tanto numa quanto noutra condição, como os estados inicial e final são os mesmos, a quantidade  $\Delta U$  também é a mesma. No entanto, na condição diatérmica, tem-se:

$$\Delta U \neq W$$

Uma vez que  $\Delta U$  não sofre alteração, existe então uma quantidade de energia, que atravessa a fronteira (entra ou sai, conforme o caso) e que torna  $\Delta U$  constante para a transformação considerada.

Esta quantidade de energia é denominada calor - identificado pela letra Q. Calor é portanto a quantidade de energia que atravessa a fronteira durante uma transformação.

Desse modo a expressão da função Energia Interna é:

$$\Delta U = W + Q$$

Esta expressão da energia interna é conhecida na literatura como **Primeira Lei da Termodinâmica** ou **Primeiro Princípio** ou **Lei da Conservação da Energia**.

Colocada na forma diferencial, esta expressão torna-se:

$$dU = \delta w + \delta q$$



Aqui, também o símbolo  $\delta$  é utilizado no lugar de  $d$  para indicar que as funções  $w$  e  $q$ , não têm diferenciais exatas.

A tabela 1 ... esquematiza os resultados das experiências de Joule.

Tabela 1 – Esquema dos resultados das experiências de Joule e a relação da Primeira Lei.

Estados		Adiabático		Diatérmico			Processo
Inicial	Final	W	Q	W	Q	W + Q	
T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	$\alpha$	0	$\gamma$	$\mu$	$\alpha$	elétrico
T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	$\alpha$	0	$\phi$	$\nu$	$\alpha$	mecânico
T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	$\alpha$	0	$\epsilon$	$\theta$	$\alpha$	expansão gás
T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	$\beta$	0	$\eta$	$\rho$	$\beta$	elétrico
T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	$\beta$	0	$\varphi$	$\sigma$	$\beta$	mecânico
T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	$\beta$	0	$\lambda$	$\tau$	$\beta$	expansão gás

### 3.3. Convenções

Para que a expressão da Primeira Lei da Termodinâmica seja utilizada na forma  $dU = \delta w + \delta q$  e não como  $dU = \delta q - \delta w$ , é necessário obedecer a seguinte convenção de sinais:

- $w$  realizado pelo sistema: **negativo**;
- $w$  recebido pelo sistema: **positivo**;
- $q$  fornecido pelo sistema ao meio externo (processo exotérmico): **negativo** e
- $q$  recebido pelo sistema (processo endotérmico): **positivo**.

#### 4. Entalpia

Entalpia (ou conteúdo calorífico ou do inglês *heat content*) é uma função termodinâmica. Um aspecto prático e importante desta função é a realização dos Balanços Térmicos dos processos que ocorrem a pressão constante.

A função entalpia pode ser introduzida nos textos de termodinâmica de várias formas diferentes. Uma forma rápida e relativamente simples é a apresentada por Ragone<sup>20</sup>, que parte da primeira lei em sua forma diferencial:

$$dU = \delta w + \delta q$$

Se, a única forma de trabalho que o sistema apresenta é a de expansão / compressão, esta expressão torna-se:

$$dU = -PdV + \delta q$$

$$\Rightarrow \delta q = dU + PdV$$

Se a pressão for constante, o segundo membro pode ser escrito como  $d(U + PV)$ :

$$\Rightarrow \delta q = d(U + PV)$$

Observando-se a relação  $U + PV$ , nota-se que é uma relação de funções termodinâmicas. Ou seja, é uma função formada por funções que tem diferenciais exatas. Como uma função constituída por funções que tem diferencial exata também é uma função com diferencial exata, a função dada por  $U + PV$  também é uma função com diferencial exata e, portanto,  $U + PV$  é uma função termodinâmica. Esta função foi chamada de função Entalpia e identificada pela letra H:

$$H = U + PV$$

---

<sup>20</sup> RAGONE, David V. *Thermodynamics of Materials*, John Wiley & Sons, Inc. - MIT, New York. 1995, v.1, p.13.

Voltando à expressão anterior, tem-se que:

$$\Rightarrow \delta q = d(U + PV) = dH$$

$$\Rightarrow \delta q = dH$$

$$Q_P = \Delta H$$

Esta igualdade é chamada de **Propriedade Fundamental da Entalpia**, onde  $Q_P$  é o símbolo para a quantidade de calor obtida da integração de  $\delta q$ , para processos a pressão constante;  $Q$  é o calor trocado pelo sistema com o meio externo através da fronteira.

Portanto, o calor trocado com o meio externo, quando um sistema sofre uma mudança de estado por um processo a pressão constante, pode ser calculado através da variação de entalpia desta mudança de estado. Como entalpia é função termodinâmica, sua variação pode ser calculada por um processo conveniente ao cálculo e que não é o processo real (lembrando a propriedade fundamental das funções termodinâmicas: sua variação não depende do processo, portanto, o processo real pode ser um e o utilizado para o cálculo, pode ser outro). Esta é a base dos Balanços Térmicos, também chamados de Balanços Entálpicos, de processos a pressão constante para os sistemas que apresentam apenas trabalho do tipo expansão / compressão.

Basta agora, saber como se calcula o valor da função entalpia para tais processos, que no caso das engenharias Metalúrgica e de Materiais são basicamente reações (químicas).

#### **4.1. Capacidade Calorífica e Calor Específico**

Quando se fornece calor a um sistema, sua temperatura aumenta. No entanto, a mesma quantidade de calor que aumenta a temperatura em 1°C do sistema  $S_A$ , não o faz para o sistema  $S_B$ . Influenciam este resultado, a natureza do sistema, seu estado inicial e o processo pelo qual é introduzido o calor. Além disso, influi também o tamanho do sistema (massa), e por isso, esta é uma função termodinâmica extensiva. (Mais adiante, aborda-se o Calor Específico, que é função termodinâmica intensiva.)

A Capacidade Calorífica ( $c$ ) de um sistema é definida como sendo a quantidade de calor ( $Q$ ) necessária para elevar a temperatura em  $1^\circ\text{C}$ :

$$c = \frac{Q}{\Delta T}$$

A capacidade calorífica real ou instantânea é obtida através do limite da capacidade calorífica para  $\Delta T$  tendendo a zero.

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta q}{dT}$$

Conforme já mencionado, a capacidade calorífica depende do processo. Existem dois tipos de processos de particular interesse: os processos a volume constante e os processos a pressão constante, que geram, respectivamente:  $c_v$  e  $c_p$ . Se o sistema for um gás ideal, é possível demonstrar rapidamente que a diferença entre  $c_p$  e  $c_v$  vale a constante real dos gases ( $R$ ).

Estes processos são importantes, pois geram métodos de cálculos das variações das funções  $U$  e  $H$ , independente do processo real ser ou não a  $V$  ou  $P$  constante (propriedade fundamental das funções termodinâmicas).

Estes métodos de cálculo estão apresentados a seguir.

#### *Processo a Volume Constante*

Se o sistema troca calor com o meio externo sob um processo a volume constante, a Primeira Lei da Termodinâmica torna-se:

$$dU = \delta w + \delta q = -PdV + \delta q, \text{ sendo } V \text{ constante, } -PdV = 0$$

$$dU = \delta q$$

$$dU = cdT$$

Portanto, como  $U$  é função termodinâmica, a variação da energia interna que o sistema sofre na transformação pode ser calculada através da integração da expressão  $dU = c dT$ , independente do processo real ser ou não a volume constante.

$$\int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} c dT$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c dT$$

Para identificar que nas expressões anteriores trata-se da capacidade calorífica a volume constante, adota-se a simbologia:  $c_v$ , de modo que a expressão final é:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

Também é importante notar que através desta expressão, além do cálculo da variação da energia interna na mudança de estado **1** para **2** do sistema, existe mais um dado útil nestas expressões: trata-se do calor trocado com o meio externo. Se o processo real ocorre a volume constante então o calor trocado com o meio externo é numericamente igual ao valor da variação de energia interna. Em resumo:

- independente do processo,  $\Delta U$  pode ser calculado por:  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$  ;
- se o processo real ocorre a volume constante, então o calor trocado com o meio externo vale:  $Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$  ; ou seja, é possível realização do Balanço Térmico do processo.

### *Processo a Pressão Constante*

Aplicando-se o mesmo raciocínio para o processo a pressão constante obtém-se relações semelhantes, para a função entalpia.

$$dU = \delta w + \delta q = -PdV + \delta q, \text{ sendo } P \text{ constante, } dU + PdV = d(U + PV)$$

$$dU + PdV = \delta q$$

$$d(U + PV) = \delta q$$

$$dH = \delta q$$

$$dH = c dT$$

Integrando e substituindo  $c$  por  $c_p$  (para representar que se trata de capacidade calorífica a pressão constante) tem-se:

$$\int_1^2 dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Comentários análogos aos feitos para a função  $U$ , são válidos para a função  $H$ . Apesar dessa analogia, repetem-se a seguir estes comentários, e isto se justifica devido a grande importância que estas expressões têm na termodinâmica das reações.

Através da expressão integrada da função entalpia,  $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$ , além do cálculo da variação da entalpia na mudança de estado **1** para **2** do sistema, também pode-se obter o valor do calor trocado com o meio externo para o caso onde o processo real ocorre a pressão constante. Em resumo:

- independente do processo,  $\Delta H$  pode ser calculado por:  $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$  ;

- se o processo real ocorre a pressão constante, então o calor trocado com o meio externo vale:  $Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$  ; ou seja, é possível realizar o Balanço Térmico do processo.

Muitos processos que envolvem reações (químicas), comuns nas Engenharias Metalúrgica, de Materiais, de Minas e Química, ocorrem a pressão constante, de modo que o Balanço Térmico destes processos é feito através do cálculo da variação da função entalpia, o que justifica o nome de Balanço Entálpico, encontrado em diversas referências sobre o assunto.

A realização dos Balanços Térmicos fornece a condição energética do processo, respondendo a questão: o processo precisa de calor do meio externo (processo endotérmico) ou o processo fornece calor para o meio externo (processo exotérmico)?

Os processos, aqui, são as reações (químicas). Na realização do Balanço Térmico de processos que envolvem reações a pressão constante emprega-se a igualdade da variação de entalpia com calor. Portanto, é necessário neste ponto, entender as relações de calor e entalpia com os diferentes tipos de reação (química). Com isto, será possível realizar o Balanço Térmico dos processos que envolvem reações (químicas).

### *Calor específico*

O termo *capacidade calorífica* refere-se à massa total do sistema. Por exemplo, a capacidade calorífica de um sistema constituído por 270g de Al, nas temperaturas próximas de 300K, vale 60 cal/K. No entanto, os dados tabelados na literatura, são encontrados por unidade de massa do sistema. Neste exemplo, 270g de Al são 10atg de Al, ou seja a capacidade que o Al tem de aumentar sua temperatura na presença de calor vale 6 cal/(atg.K). Esta "nova" função é chamada de *calor específico*. Como se percebe, a função *capacidade calorífica* depende da massa do sistema (é uma função extensiva) e a

função *calor específico* não depende da massa do sistema (é uma função intensiva). O símbolo para indicar uma ou outra costuma ser o mesmo: a letra "c".

#### 4.2. Entalpia das Reações (Químicas)

Neste tópico, todos os processos (reações) ocorrerão sob pressão constante. Em consequência disto, o calor trocado pelo sistema com o meio externo é igual à variação de entalpia na transformação (mudança de estado: aqui o estado inicial constitui-se dos reagentes e o final, dos produtos). Portanto, os termos variação de entalpia ou calor, têm aqui o mesmo significado.

Para a realização dos Balanços Térmicos existem, tabelados na literatura, alguns valores de calores (variação de entalpia), além da função capacidade calorífica a pressão constante ( $c_p$ ). Trata-se basicamente de:

- calor de (ou, variação de entalpia na) formação de uma substância;
- calor de (ou, variação de entalpia na) transformação de uma substância;
- calor de (ou, variação de entalpia na) reação.

##### *Calor de formação de uma substância*

O calor de formação de uma substância é a variação de entalpia que ocorre quando 1 mol da substância é formada a partir dos seus elementos todos no **estado padrão**: elemento puro, na sua forma mais estável (equilíbrio), na temperatura de 298K e pressão de 1 atm. Por exemplo, o calor de formação do CO é a variação de entalpia da reação  $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$ , envolvendo não qualquer estado do carbono (por exemplo, grafite ou diamante), do oxigênio ( $O_2$  ou  $O_3$ , líquido ou gasoso) e do monóxido de carbono (líquido ou gasoso), mas, sim, C, O e CO nas condições padrão, que são:



- 1 mol de C, **298K, 1 atm**, grafite sólido<sup>21</sup>;

- 1/2 mol de O<sub>2</sub>, **298K, 1 atm**, gasoso<sup>22</sup> e

- **1 mol** de CO, **298K, 1 atm**, gasoso<sup>23</sup>.

O estado inicial é constituído pelo C e O<sub>2</sub>, e o estado final, pelo CO, todos nas condições acima. De modo que o calor de formação do CO vale:

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} = H_{\text{CO}} - (H_{\text{C}} + \frac{1}{2} H_{\text{O}_2})$$

Existe uma convenção para indicar este valor de  $\Delta H$ , encontrada em várias referências, por exemplo, na obra de Rosenqvist<sup>24</sup>, que é a seguinte:

$$\text{calor de formação do CO} = \Delta H^{\circ}_{298, \text{CO}}$$

o símbolo  $^{\circ}$  significa as condições de pureza e estabilidade dos elementos reagentes a partir dos quais a substância será formada.

Tem-se então que: calor de formação do CO =  $\Delta H^{\circ}_{298, \text{CO}} = H_{\text{CO}} - (H_{\text{C}} + \frac{1}{2} H_{\text{O}_2})$ .

Não é possível medir o valor absoluto da entalpia de uma substância, mas as variações sim. Por isso, existe uma convenção que estabelece que a entalpia dos elementos puros, em sua forma mais estável, na temperatura de 298K e 1 atm de pressão vale zero:  $H_{\text{C}} = 0$  e

---

<sup>21</sup> Que é a forma mais estável (de equilíbrio) do carbono a 298K e 1 atm.

<sup>22</sup> Que é a forma mais estável (de equilíbrio) do O<sub>2</sub> a 298K e 1 atm.

<sup>23</sup> Que é a forma mais estável (de equilíbrio) do CO a 298K e 1 atm.

<sup>24</sup> ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tokyo, MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974.

$H_{O_2} = 0$ . Com esta convenção, nota-se que o calor de formação de uma substância (neste exemplo, o CO) é o próprio valor da entalpia dessa substância na temperatura de 298K e 1 atm:

$$\text{calor de formação do CO} = \Delta H^{\circ}_{298, \text{CO}} = H_{\text{CO}, 298, 1 \text{atm}}$$

### *Calor de transformação de uma substância*

O Calor de Transformação de uma substância é a variação de entalpia que ocorre quando 1 mol da substância sofre uma mudança de estado físico no seu ponto normal de transformação. São exemplos de mudança de estado físico: transformação magnética, transformação de sólido para líquido ou gás, transformação de fase sólida como as transformações alotrópicas do ferro de CCC, para CFC, etc.

**Ponto normal de transformação** significa que a transformação ocorre a 1 atm de pressão e em condições de equilíbrio (condições reversíveis), isto é, na temperatura onde as duas fases da substância (a inicial e a final) podem coexistir em equilíbrio estável. Por exemplo, a 0°C e 1 atm de pressão, H<sub>2</sub>O é estável na forma sólida e na forma líquida, sendo viável a coexistência da mistura das duas formas. Outro exemplo: o Calor de Transformação de 1 mol de Fe (CCC) em Fe (CFC), a 1 atm de pressão vale  $\Delta H_{\text{CCC} \rightarrow \text{CFC}} = +220 \text{ cal}$  (processo endotérmico) e ocorre a 910°C<sup>25</sup>.

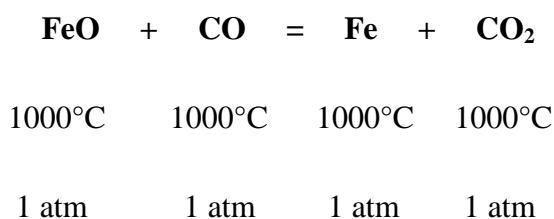
Os Calores de Transformação das substâncias encontram-se tabelados nos livros de termodinâmica.

---

<sup>25</sup> Observe que para a transformação ocorrer de fato, e necessário que o sistema (substância) esteja fora da temperatura de transformação, ou seja, a transformação só ocorre se a substância estiver superaquecida ou superresfriada (reação no sentido inverso). Nestes casos, também há um calor envolvido no processo, mas ele não se chama comumente de "Calor de Transformação" da forma como estamos conceituando aqui. O valor do calor envolvido numa transformação fora do ponto normal de transformação (substância

### Calor de Reação

Calor de Reação é o calor trocado com o meio externo (variação de entalpia) quando a reação ocorre com todos os reagentes e produtos nas mesmas condições de temperatura e pressão. Por exemplo, o calor de reação do FeO com o gás CO, gerando Fe e CO<sub>2</sub>, quando todas estas substâncias estão a 1000°C e 1 atm de pressão é a correspondente variação de entalpia:  $\Delta H_{1000C}$ .



$$\Delta H_{1000C} = (H_{Fe,1000C} + H_{CO_2,1000C}) - (H_{FeO,1000C} + H_{CO,1000C})$$

O Calor de Reação pode ser entendido como um Balanço Térmico muito simples. Na realidade, as reações nunca (ou quase nunca) ocorrem com todos os componentes na mesma temperatura. No exemplo, o FeO poderia entrar a 900°C e o CO<sub>2</sub> poderia sair a 600°C e assim por diante. Percebe-se que o procedimento nestes casos, também será um cálculo de variação de entalpia e que tanto num quanto noutro caso, é necessário conhecer o valor de  $H_{\text{substância},T}$ . Este dado é determinado a partir dos Calores de Formação, Calores de Transformação e Capacidades Caloríficas da substância aqui definidos.

### 4.3. Equação de Kirchhoff

A equação de Kirchhoff permite o cálculo rápido da variação de entalpia em função da temperatura para uma transformação que ocorre a pressão constante. O cálculo é feito a

---

superaquecida ou superresfriada) é portanto diferente do Calor de Transformação. Seu cálculo é feito através da Equação de Kirchhoff, que está apresentada mais adiante.

partir de uma variação de entalpia conhecida em uma temperatura ( $T_1$ ) e das capacidades caloríficas dos reagentes e produtos da transformação.

Esta equação pode ser obtida de diversas maneiras. Uma delas é:

- Considere-se que:

- um sistema sofre a mudança de estado inicial A, para o estado final B;
- sejam  $T_1$  a temperatura do sistema no estado A e  $T_2$  a temperatura no estado B;
- seja o processo a pressão constante: P;
- seja  $\Delta H_1$  a variação de entalpia conhecida para a transformação ocorrendo na temperatura  $T_1$ ;
- seja  $\Delta H_2$  a variação de entalpia desconhecida para a transformação ocorrendo na temperatura  $T_2$ ;
- sejam conhecidas as capacidades caloríficas a pressão constante do sistema no estado inicial A,  $c_{p,A}$  e no estado final B,  $c_{p,B}$ .

Com estas considerações obtém-se a Equação de Kirchhoff através do seguinte exercício:

$$dH_A = c_{p,A} dT \Rightarrow c_{p,A} = \frac{dH_A}{dT}$$
$$dH_B = c_{p,B} dT \Rightarrow c_{p,B} = \frac{dH_B}{dT}$$

$$\begin{aligned}c_{p,B} - c_{p,A} &= \frac{d(H_B - H_A)}{dT} \Rightarrow \\ \Delta c_p dT &= d(\Delta H) \Rightarrow \\ \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT &= \int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) \Rightarrow \\ \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT &= \Delta H_2 - \Delta H_1 \Rightarrow \\ \Delta H_2 &= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT\end{aligned}$$

Que é a expressão da variação de entalpia em função da temperatura.

#### 4.4. Balanço Térmico

O Balanço Térmico é a principal aplicação da Primeira Lei da Termodinâmica, que é a Lei da Conservação de Energia. Realizar um Balanço Térmico, é muitas vezes, calcular a quantidade de calor trocado com o meio externo durante o processo. Sendo o processo a pressão constante, isto se resume em calcular a variação de entalpia.

O Balanço Térmico permite obter:

- a eficiência do equipamento em operação;
- identificação de pontos que devem ser modificados para melhorar a eficiência;
- critérios para projetar equipamentos.

Uma sugestão de procedimento para a realização de Balanços Térmicos é apresentada a seguir. Basicamente, consiste em identificar os estados inicial e final do sistema e calcular a variação de entalpia nesta mudança de estado. O calor trocado com o meio externo é numericamente igual à variação de entalpia obtida, uma vez que o processo ocorre a pressão constante.

Procedimento para realização de Balanço Térmico:

1. identificar os materiais de entrada e saída (estado inicial e final);
2. identificar suas quantidades (isto é, realizar um balanço de massa);
3. identificar as temperaturas de cada material;
4. escolher uma temperatura de referência ( $T_0$ ), onde os dados termodinâmicos existam tabelados na literatura (298K e as temperaturas de transformação no ponto normal);
5. a partir do estado inicial, calcular as variações de entalpia (calor) para colocar cada substância inicial na temperatura  $T_0$ ;
6. calcular a variação de entalpia para a reação a  $T_0$ ;
7. calcular as variações de entalpia para colocar cada substância na temperatura final;
8. o calor trocado com o meio externo ( $Q_p$ ) é igual a variação de entalpia na mudança de estado ( $Q_p = \Delta H$ ) e esta é a soma de todas as variações de entalpia obtidas (como entalpia é função termodinâmica sua variação não depende do caminho de integração, o caminho escolhido neste caso são as etapas 5, 6 e 7).

## 5. Exercícios

- 5.1. O que é uma função termodinâmica ? Dar exemplos.
- 5.2. Descrever a relação entre energia interna (U) e trabalho (W) para processos adiabáticos e não adiabáticos e a conseqüente definição de calor (Q).
- 5.3. Qual a definição de entalpia (H) ? Qual sua relação com processos isobáricos ?
- 5.4. Deduzir as relações entre  $c_v$  e  $\Delta U$  (capacidade calorífica a volume constante e energia interna) e  $c_p$  e  $\Delta H$  (capacidade calorífica a pressão constante e entalpia).
- 5.5. [Adamson - cap. 5; exerc.: 12] Um mol de um gás monoatômico ideal inicialmente a  $P = 2 \text{ atm}$  e  $T = 273 \text{ K}$ , é levado a uma pressão  $P = 4 \text{ atm}$  através de

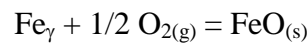
um caminho reversível definido por  $P/V = k$ , onde  $k$  é uma constante. Calcular os valores de  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $T_2$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $W$  e  $Q$ . DADO:  $R=0,082 \text{ L.atm/K.mol}$ ;  $c_v=3/2 R$  ;  $c_p=5/2 R$ ;  $1 \text{ atm.L}=24,2 \text{ cal}$ .

- 5.6.** Como varia a função capacidade calorífica com a temperatura?
- 5.7.** Desenvolva a expressão da entalpia (de uma substância) que mostra a sua variação com a temperatura. Considere também os calores de transformação.
- 5.8.** Calcular a variação de entalpia para o ferro puro quando este é aquecido de 298 K até 1873 K. São dados:
- $\text{Fe}_\alpha$ :  $c_p = 4,18 + 5,92 \times 10^{-3} \cdot T$  (cal/K.mol);  
 $T_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 760^\circ\text{C}$ ;  
 $\Delta H_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 660 \text{ cal/mol}$  (transformação magnética)  
 $\text{Fe}_{\alpha'}$ :  $c_p = 9,0 \text{ cal/K.mol}$ ;  
 $T_{\alpha' \rightarrow \gamma} = 910^\circ\text{C}$ ;  
 $\Delta H_{\alpha' \rightarrow \gamma} = 220 \text{ cal/mol}$   
 $\text{Fe}_\gamma$ :  $c_p = 1,84 + 4,66 \times 10^{-3} \cdot T$  (cal/K.mol);  
 $T_{\gamma \rightarrow \delta} = 1400^\circ\text{C}$ ;  
 $\Delta H_{\gamma \rightarrow \delta} = 280 \text{ cal/mol}$   
 $\text{Fe}_\delta$ :  $c_p = 10,5 \text{ cal/K.mol}$ ;  
 $T_{\delta \rightarrow l} = 1535^\circ\text{C}$ ;  
 $\Delta H_{\delta \rightarrow l} = 3750 \text{ cal/mol}$   
 $\text{Fe}_l$ :  $c_p = 10,0 \text{ cal/K.mol}$
- [Resposta:  $H_{1873} = 18458 \text{ cal/mol}$ ]*
- 5.9.** Resolver o mesmo problema anterior utilizando os gráficos do apêndice B do Rosenqvist.
- 5.10.** Calcular a quantidade de calor trocada com o meio externo quando 1 átomo-grama de  $\text{Fe}_\gamma$ , superresfriado a  $850^\circ\text{C}$  e a 1 atm de pressão passa para a forma  $\alpha'$ .

**5.11.** [Problema 2.6 do Bodsworth and Appleton, p.31-34] Calcule o calor da reação de oxidação do  $Fe_\gamma$  por oxigênio gasoso puro, formando FeO a 1350°C (1623 K). Consulte os dados necessários na literatura. Seu resultado deu próximo de  $\Delta H_{1623} = -62598$  cal? Comente a diferença, se houver.

Solução:

A reação em questão é:



com todos os componentes a 1623 K.

A variação de entalpia (calor da reação a pressão constante) pode ser obtida fazendo-se:

$$\Delta H_{1623} = H_{FeO,1623} - (H_{Fe_\gamma,1623} + 1/2 H_{O_2,1623})$$

onde cada uma das entalpias  $H_{FeO,1623}$ ,  $H_{Fe_\gamma,1623}$ ,  $H_{O_2,1623}$ , é obtida através da integração das respectivas expressões de:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$\Rightarrow H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$H_{FeO,1623} = -63200 + \int_{298}^{1623} (1,66 + 2,00 \times 10^{-3} T - 0,67 \times 10^{-5} T^2) dT = -45388,7 \text{ cal}$$

$$H_{Fe_\gamma,1623} = 0 + \int_{298}^{1033} (4,18 + 5,92 \times 10^{-3} T) dT + 660 + \int_{1033}^{1183} 9,0 dT + 220 + \int_{1183}^{1623} (1,84 + 4,66 \times 10^{-3} T) dT = +11884,3 \text{ cal}$$

$$H_{O_2,1623} = 0 + \int_{298}^{1623} (7,16 + 1,00 \times 10^{-3} T - 0,40 \times 10^{-5} T^2) dT = +10650,1 \text{ cal}$$

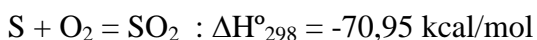
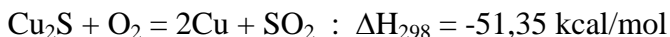
Assim, tem-se:



$$\Delta H_{1623} = -45388,7 - (11884,3 + 1/2 \times 10650,1)$$

$$\Delta H_{1623} = -62598,05 \text{ cal}$$

**5.12.** Dadas as reações químicas e seus calores de reação:



(a) calcular  $\Delta H_{298}$  para a reação:  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ ;

(b) calcular o mesmo  $\Delta H_{298}$  utilizando os dados de calor de formação encontrados no apêndice A - Rosenqvist.

**5.13.** Um mol de CO, a 298 K é queimado com  $1/2$  mol de  $\text{O}_2$ , a  $330^\circ\text{C}$ , proveniente de ar. Os fumos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ) saem a  $1500^\circ\text{C}$ . Quanto é o calor transferido para o local da combustão (forno)?

**5.14.** [Semelhante ao problema 2.8 do Bodsworth and Appleton, p.37] Óxido de cromo e pó de alumínio são misturados em quantidades estequiométricas para a reação:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$ . A ignição da mistura é feita a  $25^\circ\text{C}$  e a reação completa-se inteiramente. Sabendo-se que os produtos atingem  $1500^\circ\text{C}$ , calcular qual a porcentagem de calor que está sendo transferida para o meio externo. Despreza-se o calor da ignição. (Utilizar os apêndices A e B do Rosenqvist, para os dados que se fizerem necessários.)

**5.15.** Sulfeto de zinco é ustulado com ar de acordo com a seguinte reação:  $\text{ZnS} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$  utilizando-se no processo um excesso de 50% de ar. O sulfeto de zinco e o ar (80%  $\text{N}_2$  e 20%  $\text{O}_2$ ) são introduzidos a  $25^\circ\text{C}$  e os produtos de reação atingem  $900^\circ\text{C}$ . Verifique se o processo é energeticamente auto suficiente. Qual é o excesso de ar a ser injetado para que o sistema não apresente excesso ou falta de calor.

**5.16.** [Bodsworth and Appleton, problema 2.5, p.30] Um banho de cobre fundido é superresfriado até  $5^\circ\text{C}$  abaixo do seu ponto de fusão. Nesta temperatura ocorre

nucleação de cobre sólido e a solidificação se verifica em condições adiabáticas. Qual é a porcentagem do banho que se solidifica? São dados:  $\Delta H_{\text{fusão}} = 3100$  cal/atg;  $T_{s \rightarrow l} = 1083^\circ\text{C}$ ;  $c_{p(s)} = 5,41 + 1,5 \times 10^{-3} \cdot T$  (cal/atg.K);  $c_{p(l)} = 7,5$  cal/atg.K.

## 6. Segunda Lei da Termodinâmica

Na análise de viabilidade de transformações o emprego da Primeira Lei pode não ser suficiente para atender aos objetivos propostos. Mais especificamente, a Primeira Lei torna-se insuficiente quando se tem por objetivo determinar qual é o sentido viável da transformação. Dois exemplos podem ser lembrados aqui:

(a) Considere-se uma pedra localizada no topo de um morro, numa posição instável. Nessa posição inicial, a pedra possui uma certa quantidade de energia potencial. Como sua posição é instável, quando ela sofrer um deslocamento, mesmo que pequeno, ela rolará morro abaixo. Desprezando-se o atrito, toda a energia potencial inicial gradativamente se transforma em energia cinética. Se no pé do morro existir uma barreira, do tipo uma parede, toda a energia cinética adquirida ao atingir este ponto, se transforma em energia térmica no momento do choque. Nesse processo, a Primeira Lei é obedecida, isto é, ocorre a conservação de energia. No entanto, pode-se imaginar o processo inverso. Ou seja, que a pedra ao pé do morro absorva energia térmica dos arredores, transforme-a em energia cinética e suba o morro até a posição inicial, onde apresentará a energia potencial anterior. Também neste sentido o processo conserva energia, isto é, a Primeira Lei é obedecida. No entanto, sabe-se que este processo é impossível, isto é a transformação não ocorre.

(b) Considere-se uma barra metálica inicialmente com uma de suas extremidades aquecida. Sabe-se que, espontaneamente, ocorrerá o transporte de calor através da barra, no sentido da maior temperatura para a menor, até que toda a barra apresente uma temperatura uniforme. Por outro lado, uma barra inicialmente a uma temperatura uniforme não tem espontaneamente um transporte de calor que torne uma de suas

extremidades quente e a outra fria. Novamente, nos dois sentidos, a Primeira Lei é obedecida, mas, apenas no primeiro sentido a transformação é viável.

Estes dois exemplos mostram que a Primeira Lei sozinha é incapaz de indicar o sentido viável das transformações. A Segunda Lei fornece essa informação.

Existe mais de uma forma de enunciar a Segunda Lei da Termodinâmica. O enunciado de Clausius é a forma mais simples e clara: "*Calor jamais flui espontaneamente de um reservatório de menor temperatura para um de maior temperatura.*"

A partir desta podem ser obtidas outras formas do enunciado da Segunda Lei, sendo que, conforme a área de conhecimento onde ela será aplicada, uma ou outra é mais conveniente. Por exemplo, na área das reações químicas, uma forma muito utilizada é: "*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 *análise termodinâmica* dos processos e conseqüente conhecimento dos estados de equilíbrio dos sistemas e viabilidade das transformações.

Para compreender a relação matemática da Segunda Lei com a função entropia é necessário discutir (um pouco) alguns pontos. São eles:

(a) O significado de processos reversíveis, irreversíveis e de degradação.

(b) Conseqüências do Ciclo de Carnot.

(c) A função termodinâmica S, denominada Entropia e definida por  $dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$ .

Estes conceitos estão comentados a seguir e, por fim, utilizados na compreensão da Segunda Lei em termos da função entropia.

### **6.1. O significado de processos reversíveis, irreversíveis e de degradação após dado processo<sup>26</sup>**

Para entender o que é um processo reversível ou um irreversível pode-se analisar a expansão de um gás ocorrendo por dois processos distintos, onde os estados iniciais e finais são os mesmos (Figura 2).

O gás em questão pode expandir-se ou comprimir-se em função da pressão externa,  $P_{ext}$ , aplicada (e considera-se que não há atrito com as paredes do recipiente durante estas transformações). Conseqüentemente, a pressão interna,  $P_{int}$ , do gás é igual a  $P_{ext}$  aplicada quando o sistema estiver em equilíbrio.

O estado inicial do sistema é tal que a  $P_{ext} = P_{int}$  é dada pela pressão exercida pela atmosfera, mais o peso da tampa do recipiente e mais o peso de uma certa massa de chumbo granulado, que é colocado sobre a tampa do recipiente.

No processo I, retira-se de uma só vez a massa de chumbo que se acha sobre a tampa do recipiente. Neste instante, a  $P_{ext}$  é bruscamente diminuída e inicia-se o processo de expansão do gás. A tampa do recipiente pode ou não se deslocar diretamente até a posição final restabelecendo o novo equilíbrio, onde a nova  $P_{ext}$  se iguala a nova  $P_{int}$ . Ou, pode fazer movimentos oscilatórios, em torno da posição de equilíbrio, movimentos estes que cessam gradativamente. A ocorrência de um ou outro caso vai depender dos detalhes do sistema, tais como a viscosidade do gás.

Neste ponto, deve-se fazer a seguinte pergunta: quais foram as etapas deste processo; ou, qual foi o caminho realizado pelo sistema até atingir o estado final?

Devido ao abaixamento brusco da  $P_{ext}$ , o gás também se movimenta de maneira brusca. Surgem neste caso, consideráveis gradientes de pressão e de temperatura no interior do

---

<sup>26</sup> Baseado em: "Intuitive meaning of entropy production" de Robert T. DeHoff - *Thermodynamics in materials science* - McGraw Hill - 1993 - cap. 3, item 3.3, p.25 - 35 e "The Second Law of Thermodynamics" de GASKELL, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Tokyo, Mc-Graw-Hill Kogakusha, 1973, cap. 3, p. 39 - 62.

gás, acarretando fluxos de massa e de calor. Tudo isto torna o processo de expansão um processo complexo, de modo que é praticamente impossível o conhecimento das etapas que o constituem e também impossível reconstituir o processo inverso, exatamente com os mesmos gradientes de pressão e temperatura e fluxos de massa e calor. Portanto, trata-se de um processo **irreversível**.

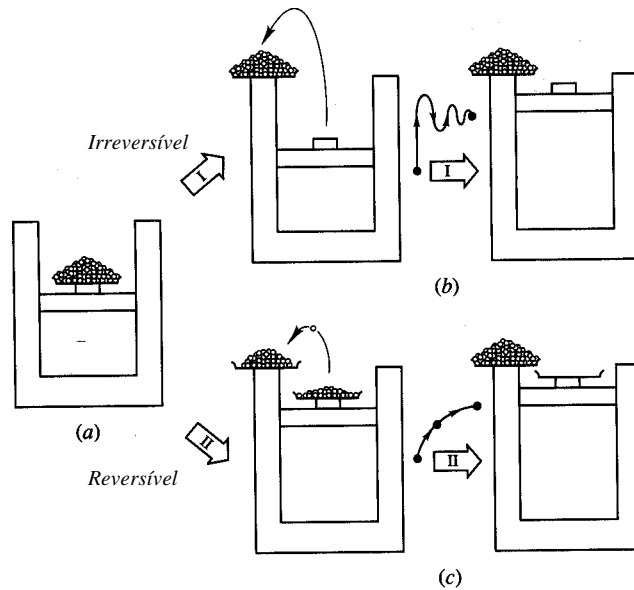


Figura 2. O recipiente acima está preenchido com um gás. No processo I o gás sofre expansão irreversível e no processo II, reversível.<sup>27</sup> A pressão sobre o gás é determinada pela pressão de uma massa de chumbo granulado (a). Se a massa total de chumbo é removida, o gás expande-se bruscamente e irreversivelmente, atingindo o estado final (b). Se a expansão do gás ocorre lentamente, com a remoção de poucas partículas de chumbo em cada etapa, o processo é reversível (c).

Observa-se que o processo I de expansão do gás ocorreu com o envolvimento de uma certa quantidade de calor e trabalho. A tentativa de se eliminar estas alterações do meio

<sup>27</sup> Figura extraída da obra de: DeHOFF, R. T. *Thermodynamics in Materials Science*, McGraw-Hill, New York, 1993, p.28 (Figure 3.3).

externo é, no presente caso, frustrada, pois para isso seria necessário realizar o mesmo caminho (complexo), no sentido inverso, que foi realizado durante a expansão do gás. Como a complexidade do caminho torna isto impossível, diz-se que o processo irreversível origina alterações permanentes no meio externo.

Considere-se, agora, o processo II para a mesma transformação (mesmos estados inicial e final do processo I). Neste novo processo, realiza-se a expansão do gás através da diminuição da  $P_{\text{ext}}$ . No entanto, esta diminuição ocorre em muitas etapas, sendo que em cada uma, a diminuição da pressão é uma diminuição infinitesimal ( $dP$ ). Isto se faz através da remoção de um grão de chumbo em cada etapa e, antes da remoção do grão seguinte, permite-se que o sistema atinja o novo equilíbrio. Por exemplo, imagine-se que o processo se realiza com a remoção de um grão de chumbo por dia. Ao final de muitos dias, todos os grãos de chumbo terão sido removidos e o estado final será o mesmo daquele do processo I.

Novamente, aqui, deve-se perguntar: quais são as etapas deste processo?

Com a remoção de um grão de chumbo, a  $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} - dP$ , isto é, em cada etapa  $P_{\text{ext}} \cong P_{\text{int}}$ . Em termos práticos, pode-se considerar que cada etapa ocorre com  $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$ . Ou seja, em condições de equilíbrio - ou mais corretamente, quase-equilíbrio. Esta particularidade faz com que cada etapa e, portanto, todo o processo, ocorra sem a formação de gradientes de pressão e temperatura e sem a ocorrência de fluxos de massa e calor. O processo realizado é um processo muito simples e determinado e, portanto, conhecido. Isto, por sua vez, torna o processo possível de sofrer uma reversão. Recolocando-se cada grão de chumbo um a um sobre a tampa do recipiente, ao final, ter-se-á de volta o estado inicial do sistema, sendo que este processo de reversão ocorreu igualmente com  $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$  em cada etapa e igualmente, sem a formação de gradientes ou fluxos. Portanto, este é um processo **reversível**. Como o caminho de reversão foi exatamente o caminho inverso da expansão em todas as etapas, o processo reversível não origina alterações permanentes no meio externo.

Microscopicamente, num processo reversível a alteração da pressão durante o ciclo, não altera em nenhum instante o comportamento das moléculas de gás que estão no compartimento. Os caminhos que as moléculas percorrem são os mesmos, independentemente da alteração da pressão em cada etapa. Macroscopicamente isso é a ausência (não formação) de gradientes de pressão, temperatura e fluxos de massa e calor.

Agora que a diferença entre processos reversíveis e irreversíveis foi discutida, pode-se passar para a análise do trabalho realizado em cada caso e para o entendimento de **degradação** num dado processo.

As quantidades de trabalho realizados nos processos I e II são dadas por:

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

As quantidades serão diferentes, pois a função  $P_{\text{ext}}$  não é a mesma em cada caso. No processo I, a  $P_{\text{ext}}$  foi diminuída bruscamente e permaneceu constante durante todo o processo (durante toda a expansão). No processo II, a  $P_{\text{ext}}$  foi diminuída gradativamente até seu valor final. Construindo-se um gráfico destes valores de pressão em função do volume do gás, o resultado será o apresentado na Figura 3.

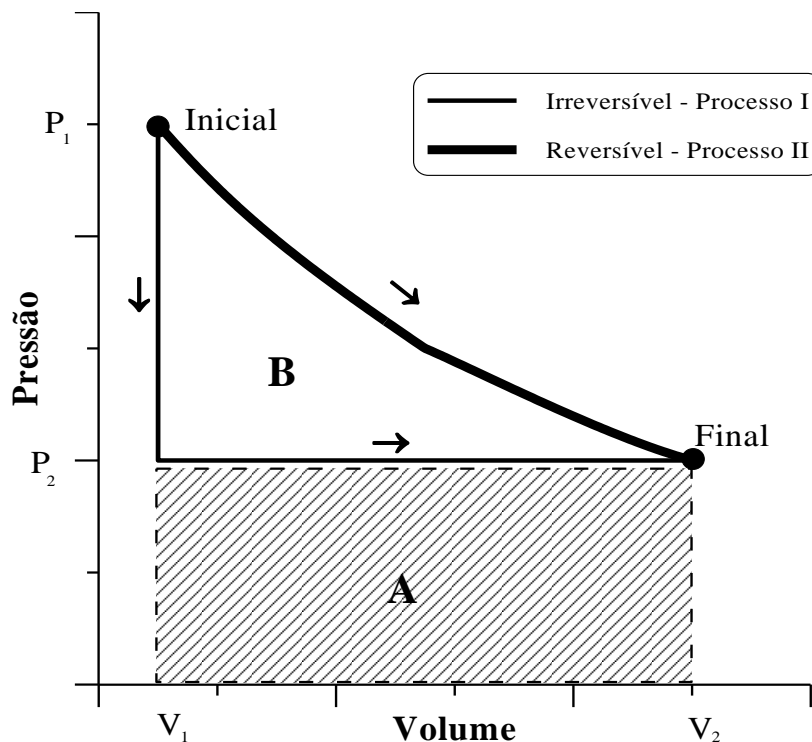


Figura 3. Variação da  $P_{ext}$  em função do volume do gás para os processos de expansão reversível e irreversível. A área A corresponde ao  $W_{irrev}$  e a área (A + B), ao  $W_{rev}$ . É interessante notar que a curva  $P$  vs  $V$  para um gás ideal é:  $P = nRT/V$ .<sup>28</sup>

Nota-se de imediato pela Figura 3, que a integração de  $P_{ext}dV$  (área sob as respectivas curvas) fornece um valor de trabalho maior para o processo reversível comparativamente ao irreversível. Ou seja:

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

Como já mencionado, o trabalho obtido com uma certa transformação depende do processo empregado para realizar esta transformação. Diz-se, então, que o sistema antes

<sup>28</sup> Essa figura foi baseada na Figura 2.8 do trabalho de ATKINS, P.W. *Physical Chemistry, fifth edition, Oxford, 1995, p.66.*



de realizar a transformação considerada, tem uma capacidade de realizar trabalho. Ao atingir o estado final (equilíbrio) o sistema não tem mais condições de realizar nenhum trabalho. Isto equivale dizer que o sistema perdeu capacidade de realizar trabalho.

Será visto mais adiante que o trabalho realizado num processo reversível não é apenas maior do que os trabalhos realizados em processos irreversíveis, mas é o máximo trabalho que o sistema pode realizar na transformação considerada. Ou, em outras palavras, no processo reversível, utiliza-se toda a capacidade de realizar trabalho que o sistema possui.

Por sua vez, ao realizar um processo irreversível, o sistema deixou de utilizar uma capacidade de realizar trabalho: a área **B** indicada na Figura 3 perdeu-se ao realizar-se o processo irreversivelmente. Esta perda da capacidade de realizar trabalho é chamada de **degradação** ou **dissipação** em um dado processo, e seu valor é um número positivo, dado por:

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

Para escrever esta expressão sem os módulos é necessário lembrar da convenção adotada, que no presente caso é: trabalho de expansão é negativo. Reescrevendo a expressão conforme está convenção tem-se:

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

Pode-se calcular o valor da Degradação num dado processo também através de uma expressão em função dos calores envolvidos nos processos reversível e irreversível. Para se obter tal expressão, basta utilizar a Primeira Lei para os dois processos. A variação de energia interna é a mesma nos dois processos, pois ela independe do processo (propriedade fundamental das funções termodinâmicas):

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} = Q_{\text{irrev}} + W_{\text{irrev}}$$

$$\Rightarrow 0 = Q_{\text{rev}} - Q_{\text{irrev}} + W_{\text{rev}} - W_{\text{irrev}}$$

$$\Rightarrow Q_{\text{rev}} - Q_{\text{irrev}} = -W_{\text{rev}} + W_{\text{irrev}} = \text{Degradação} > 0$$

Nota-se, portanto, que a Degradação num dado processo pode ser entendida também como um valor de calor, uma vez que é uma diferença entre duas funções de calor. No entanto, considerando um processo reversível e outro irreversível,  $Q_{\text{rev}}$  e  $Q_{\text{irrev}}$  são calores que atravessam a fronteira sistema / meio externo e, portanto, podem ser medidos. Nenhum outro calor, ao se realizar o processo, entra ou sai do sistema. Portanto, interpreta-se a Degradação como um calor que *não atravessa* a fronteira. Ele surge durante o processo e permanece no interior do sistema. Este calor é chamado de calor  $Q'$ . É um número positivo que corresponde à intensidade da Degradação ou sua perda de capacidade de realizar trabalho ou ainda, como será visto mais adiante, ao aumento da entropia do sistema:

$$Q' > 0$$

## 6.2. Conseqüências do Ciclo de Carnot

Não serão realizadas as demonstrações relativas ao Ciclo de Carnot. No entanto, alguns dos resultados que são obtidos para o Ciclo de Carnot são necessários ao objetivo proposto de compreender a Segunda Lei em termos da função entropia e complementam o entendimento do conceito de Degradação. Por isso, tais resultados estão apresentados a seguir.

Um Ciclo de Carnot é um ciclo reversível constituído por duas adiabáticas e duas isotermas, onde a isoterma  $T_1$  absorve calor  $Q_1$  e a isoterma  $T_2$  cede calor  $Q_2$ , com  $T_1 > T_2$ .<sup>29</sup> (Nesse ciclo, o gás expande a temperatura  $T_1$  com absorção de calor  $Q_1$ , prossegue a expansão adiabaticamente - o que diminui sua temperatura até  $T_2$  - inicia em seguida a compressão a temperatura  $T_2$  cedendo calor  $Q_2$  e finalmente comprime adiabaticamente até a pressão e volume iniciais - o que aumenta sua temperatura até a inicial  $T_1$ .)

---

<sup>29</sup> Aqui entra o enunciado de Clausius; daí virá a relação entre  $\Delta S$  e a Segunda Lei da Termodinâmica.

Com o Ciclo de Carnot, demonstra-se que o trabalho num processo reversível é o máximo trabalho que um sistema pode realizar:

$$W_{\max} = W_{\text{rev}}$$

Também se demonstra que existe uma relação entre  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $T_1$  e  $T_2$  dada por:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Esta relação é necessária para a definição da função entropia, enquanto que a igualdade entre os trabalhos é útil para reforçar o conceito de Degradação (como visto anteriormente, a medida da Degradação é dada por:  $|W_{\text{rev}}| - |W_{\text{irrev}}| = \text{Degradação} > 0$ ).

Com a relação obtida a partir do Ciclo de Carnot:  $W_{\max} = W_{\text{rev}}$ , a equação acima se torna mais completa, pois esclarece que a Degradação é a diferença entre o *máximo trabalho* que o sistema pode realizar e o trabalho de fato realizado. Quer dizer, não se está correndo o risco de calcular uma Degradação menor do que ela realmente é, uma vez que o  $W_{\text{rev}}$  é o próprio  $W_{\max}$ .

### 6.3. A função termodinâmica $S$ , denominada Entropia e definida por

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}.$$

Uma maneira de demonstrar que uma determinada função é função termodinâmica é mostrar que sua integral num ciclo é nula. Para demonstrar que  $S$  é função termodinâmica, é isto que será feito:

$$\oint dS = 0$$

Considera-se para tanto um ciclo completo qualquer, onde o sistema sai de seu estado inicial **A** atinge o estado final **B** e retorna novamente para o estado **A**.

Independente dos processos envolvidos para a realização deste ciclo, pode-se realizar a mesma transformação **A-B-A** empregando-se para tanto, infinitos ciclos de Carnot sobrepostos (Figura 4). Disto resulta que a integral da função dS será:

$$\oint dS = \frac{\delta q_1}{T_1} + \frac{\delta q_2}{T_2} + \frac{\delta q_3}{T_3} + \frac{\delta q_4}{T_4} + \dots$$

Como  $\frac{\delta q_1}{T_1} + \frac{\delta q_2}{T_2}$  são os calores e temperaturas para o primeiro ciclo de Carnot, seu valor é nulo. O mesmo vale para  $\frac{\delta q_3}{T_3} + \frac{\delta q_4}{T_4}$ , que é o segundo ciclo, e assim sucessivamente. Portanto, tem-se que:

$$\oint dS = 0$$

e, a função S é uma função termodinâmica.

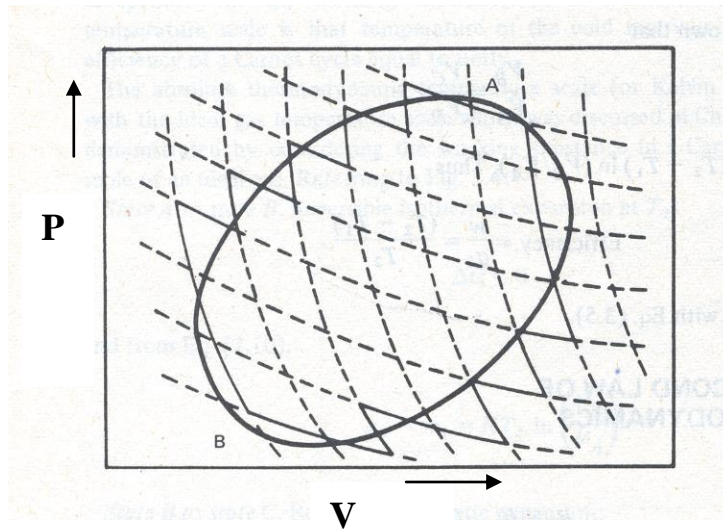


Figura 4. Ilustração de um ciclo completo realizado através de muitos Ciclos de Carnot. Note que o ciclo irreversível (linha em forma de elipse) é realizado através de isothermas e adiabáticas de Ciclos de Carnot muito pequenos, de modo que a elipse é construída em

zig-zag, com degraus muito pequenos. Infinitos ciclos de Carnot sobrepostos formam a elipse do ciclo irreversível.<sup>30</sup>

#### 6.4. Expressão matemática da Segunda Lei em termos da função entropia

Já foram apresentados dois enunciados para da Segunda Lei. Um terceiro é: “*Um sistema adiabático que realiza uma transformação espontânea, ou seja, por um processo irreversível, tem sua entropia aumentada.*” Como o universo é um sistema adiabático, pode-se escrever a Segunda Lei substituindo-se a palavra adiabático por universo: “*Processos irreversíveis aumentam a entropia do universo*”. Ou ainda, “*Transformações espontâneas aumentam a entropia do universo*”.

Após todas as colocações anteriores, obter uma expressão matemática para a Segunda Lei em termos da função entropia torna-se um exercício simples. Existem vários procedimentos para se chegar até ela, apresenta-se a seguir um destes procedimentos.

Seja a expressão da Degradação:

$$Q_{\text{rev}} - Q_{\text{irrev}} = Q' > 0$$

Pode-se, derivar e, em seguida, dividir esta expressão pela temperatura absoluta T, desde que não se pretende trabalhar com o zero absoluto. Obtém-se então:

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

Fazendo-se a integração para a transformação **A-B**, a desigualdade continua verdadeira, ou seja,

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

---

<sup>30</sup> Figura extraída da obra de: GASKELL, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Tokyo, Mc-Graw-Hill Kogakusha, 1973, p.56 (Fig. 3.6).

Se, como exige o enunciado da Segunda Lei, o processo irreversível (ou a *transformação espontânea*) **A-B** ocorre em condições *adiabáticas*, então,  $\delta q_{\text{irrev}} = 0$ , e esta expressão torna-se:

$$\int_A^B \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} > 0$$

Como  $dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$ , tem-se:

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

Ou seja, quando a transformação **A-B** ocorre por um processo **irreversível e adiabático**, sua **variação de entropia é positiva**, ou, o sistema sofre um aumento de entropia.

Portanto, a expressão matemática para Segunda Lei em termos da função entropia é:

$$\Delta S_{\text{adiabático}} > 0, \text{ para processos irreversíveis.}$$

Como o universo é um sistema adiabático, entende-se agora o enunciado da Segunda Lei na forma: “*Processos irreversíveis sempre aumentam a entropia do universo.*”

É conveniente lembrar, que um processo reversível e adiabático tem  $\delta q_{\text{rev}} = 0$ , e portanto,  $\Delta S = 0$ . Quer dizer, os processos reversíveis e adiabáticos ocorrem sem a criação de entropia, ou, neste caso,  $S_B = S_A$ .

Além disso, sendo  $S$  uma função do estado do sistema, a mesma análise pode ser feita através da diferencial da função entropia:  $dS$ . A Figura 5 apresenta uma variação esquemática da entropia para um sistema em função de seu estado (ou de uma reação em função da extensão da reação). Como a tangente à curva é o próprio valor de  $dS$ , nota-se que o equilíbrio ( $dS = 0$ ) é obtido para a entropia máxima. As transformações que correspondem a  $dS > 0$  são transformações viáveis, enquanto que as demais são inviáveis.

Em qualquer estado que se encontre o sistema, sua evolução é sempre no sentido de aumentar a entropia (na Figura 5, são os sentidos indicados pelas setas).

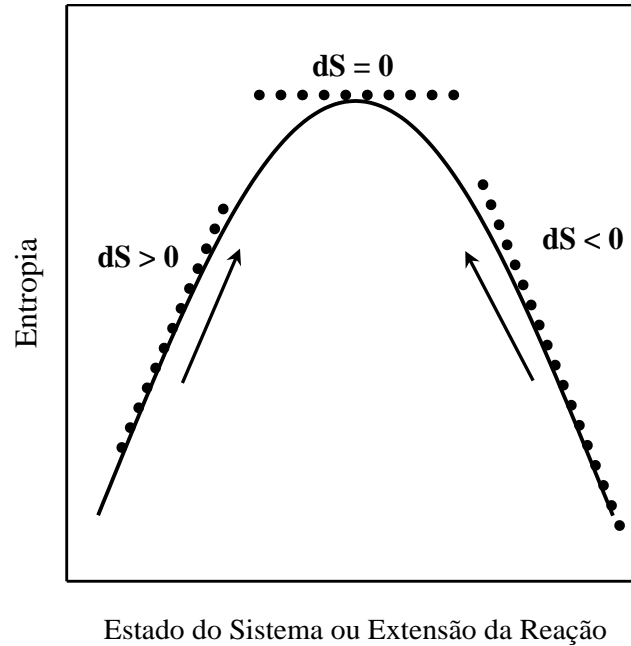


Figura 5. Variação da entropia com o estado do sistema ou extensão da reação. A tangente à curva (linhas pontilhadas) é o valor da derivada da função. O gráfico mostra que o equilíbrio ( $dS = 0$ ) ocorre para entropia máxima. Por sua vez, as únicas transformações possíveis são aquelas onde  $dS > 0$  (sentidos indicados pelas setas).

Tem-se, a partir daqui, um critério termodinâmico para analisar a viabilidade das transformações e para o equilíbrio dos sistemas. Trata-se de obter variações positivas da entropia do universo ou determinar qual estado corresponde ao máximo valor da função entropia, para o sistema em condições adiabáticas.

## 7. Exercícios

- 7.1. Calcular a variação de entropia na expansão de um gás ideal, a qual ocorre isotermicamente.
- 7.2. Dois gases ideais de volumes  $V_A$  e  $V_B$  são misturados isotermicamente. A mistura final possui volume  $V_{\text{fin}} = V_A + V_B$ . Calcular a variação de entropia desta transformação.
- 7.3. Supondo que a capacidade calorífica média do Al entre 300K e 600K seja igual a 6 cal/atg.K, calcule a variação de entropia que ocorre quando 270 g de Al são resfriados de 600 K a 300 K. (A pressão é constante e igual a 1 atm.) [Resposta:  $\Delta S = -41,6 \text{ cal/K}$ .]
- 7.4. Calcular para o problema anterior a variação de entropia do universo decorrente dessa transformação. Antes de calcular, identifique a temperatura do meio externo. [Resposta:  $\Delta S_{ME} = 60 \text{ cal/K}$ ;  $\Delta S_{UN} = 18,4 \text{ cal/K}$ .]
- 7.5. Seja a solidificação isotérmica de 1 atg de Fe puro líquido superresfriado a 1600 K, a 1 atm. Calcular a variação de entropia envolvida nesta transformação. Dados:  $T_{S \rightarrow l} = 1808\text{K}$ ;  $\Delta H_f = 3750 \text{ cal/atg}$ ;  $c_{p(l)} = 10,0 \text{ cal/atg.K}$ ;  $c_{p(s)} = 10,5 \text{ cal/atg.K}$ . [Resposta:  $\Delta S_{Fe} = -2,13 \text{ cal/K}$ ]
- 7.6. Calcular  $\Delta S_{\text{universo}}$  para o problema anterior. (Antes de resolver o problema, responda: qual é a temperatura do meio externo?) [ $\Delta S_{UN} = 0,28 \text{ cal/K}$ ]
- 7.7. [Johnson & Stracher, problem 3.5, v.1, p.56.] Um mol de aço baixo carbono a 900 K é resfriado até 700 K através de sua imersão num grande banho de chumbo líquido que está nesta temperatura.
- (a) Qual é o valor de  $\Delta S$  para o aço, para o banho de chumbo e para o universo? Utilize  $c_{p,Fe(\alpha)}$  e assuma que o banho de chumbo é suficientemente grande para manter a temperatura constante. [Resposta:  $\Delta S_{aço} = -9,35 \text{ J/(mol.K)}$ ;  $\Delta S_{banho} = 10,66 \text{ J/(mol.K)}$  e  $\Delta S_{Univ} = 1,31 \text{ J/(mol.K)}$ ]
- (b) Se o aço for resfriado até uma temperatura intermediária de 800 K e posteriormente resfriado até 700 K, qual será o valor de  $\Delta S_{Univ}$ ? [Resposta:  $\Delta S_{Univ} = 0,62 \text{ J/(mol.K)}$ ]



(c) Explique como um “resfriamento em condições de equilíbrio ou reversível” pode ser obtido.

Dado:  $c_{p,Fe(\alpha)} = 17,49 + 24,77 \times 10^{-3} \cdot T$  [J/(mol.K)].

## 8. Potenciais Termodinâmicos

### 8.1. Estabelecimento de critério de equilíbrio

O estado de equilíbrio de um sistema pode ser estudado através da função entropia em condições adiabáticas ou através dos potenciais termodinâmicos. O potencial termodinâmico de um sistema determina quantitativamente qual é a possibilidade deste sistema sofrer a transformação; o potencial termodinâmico revela se uma dada transformação é viável (irreversível) ou não (reação impossível), ou, se é uma condição de equilíbrio (processo reversível). O cálculo do potencial termodinâmico é a aplicação de um critério de equilíbrio.

Percebe-se, portanto, que na Segunda Lei da Termodinâmica a variação de entropia ( $\Delta S$ ) é um potencial termodinâmico.

No entanto, a Segunda Lei só pode ser aplicada aos sistemas que sofrem transformações em condições adiabáticas. Nem sempre o sistema encontra-se nessa condição, devendo-se nestes casos, determinar a variação de entropia do meio externo e do universo. Por isso, seria interessante a utilização de outros potenciais termodinâmicos, que se apliquem diretamente à condição do sistema.

A partir da Segunda Lei, é possível demonstrar que existem outras funções termodinâmicas, além da função entropia ( $S$ ), que podem ser utilizadas como potenciais termodinâmicos: as funções energia interna ( $U$ ), entalpia ( $H$ ), energia livre de Helmholtz ( $A$ ) e energia livre de Gibbs ( $G$ ). Cada uma destas - tal como a função  $S$  que só é válida como critério de equilíbrio em condições adiabáticas - é um potencial termodinâmico (é um critério de equilíbrio) em determinadas condições; condições estas que são diferentes para cada função.

Em particular, um potencial termodinâmico de interesse é a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) que pode ser utilizado para transformações que ocorrem a pressão e temperatura constantes.

A definição de G é:

$$G = H - TS$$

Na forma diferencial tem-se:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Lembrando que

$$H = U + PV$$

e que

$$dU = \delta w + \delta q$$

tem-se:

$$dG = \delta w + \delta q + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Se o processo for *irreversível* e, se a única forma de trabalho no sistema é o trabalho de *expansão / compressão*, tem-se:

$$dG = -PdV + \delta q_{\text{irrev}} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta q_{\text{irrev}} + VdP - \delta q_{\text{rev}} - SdT$$

No entanto, como apresentado anteriormente,

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

o que torna:

$$dG = -\delta q' + VdP - SdT$$

Se a transformação ocorre através de um processo a **P e T constantes**:

$$dG_{P,T} = -\delta q' < 0$$

ou

$$\Delta G_{P,T} = -Q' < 0$$

Portanto, quando uma transformação apresenta  $\Delta G < 0$  e o processo utilizado é isobárico e isotérmico (P e T constantes), trata-se de um processo irreversível (ou viável, espontâneo, possível).

Vale lembrar que  $\Delta G > 0$  significa que a transformação no sentido inverso é a transformação possível e, que  $\Delta G = 0$ , significa que os estados considerados: inicial e final, estão em equilíbrio.

Aqui, é necessário lembrar que existem os equilíbrios estáveis e metaestáveis. No equilíbrio estável, o sistema atingiu seu estado final, e nada mais ocorre espontaneamente; no equilíbrio metaestável, o sistema ainda tem potencial termodinâmico para se transformar espontaneamente até o estado de equilíbrio estável, no entanto, nos equilíbrios metaestáveis a transformação não ocorre por motivos cinéticos. O equilíbrio estável é aquele que apresenta o valor de G mínimo para o sistema.

Este critério de equilíbrio, que utiliza a G é provavelmente o mais importante para processos que envolvem transformações químicas ou transformações de fase dos materiais. Isto porque a grande maioria dos processos ocorre em condições isobáricas e isotérmicas, simultaneamente.

As mesmas considerações que foram feitas para a variação de entropia em função do estado do sistema (ou da extensão da reação) podem ser feitas - respeitando-se as analogias - para a função energia livre de Gibbs. A Figura 6 mostra as possibilidades para um sistema: quando  $dG < 0$ , a mudança de estado é possível; quando  $dG > 0$ , a transformação é possível no sentido contrário; quando  $dG = 0$ , o estado pode ser um equilíbrio estável ou metaestável - o estável é aquele de mínima energia livre de Gibbs.

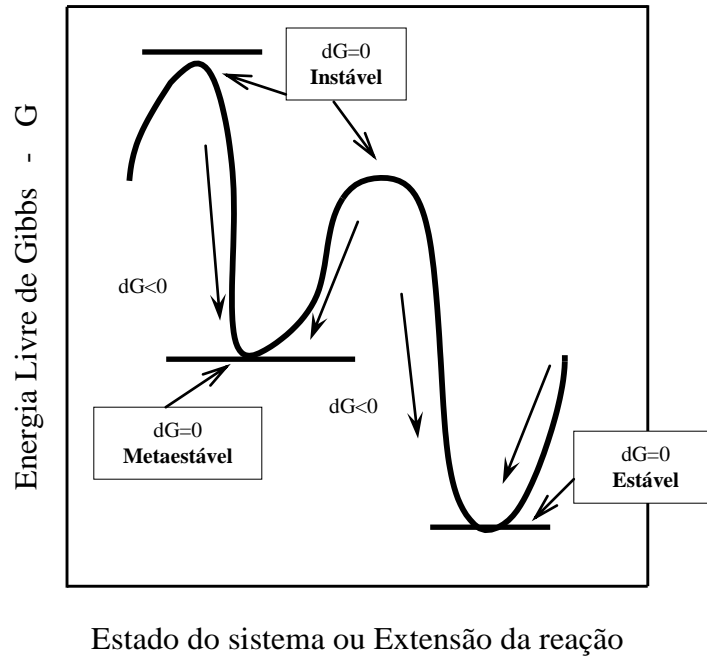


Figura 6. Variação da energia livre de Gibbs com o estado do sistema ou extensão da reação. O gráfico mostra que o equilíbrio ( $dG = 0$ ) ocorre para energia livre mínima. Por sua vez, as únicas transformações possíveis são aquelas onde  $dG < 0$  (sentidos indicados pelas setas). Nota-se também que podem existir outros pontos de mínimos: naquele onde o mínimo é o menor valor de  $G$ , o equilíbrio é estável; onde  $G$  não é o menor valor, o equilíbrio é metaestável; nos pontos de máximo, o sistema é instável.

Através de procedimento análogo, é possível encontrar os outros potenciais termodinâmicos, que são<sup>31</sup>:  $\Delta U_{S,V} < 0$ ;  $\Delta H_{S,P} < 0$ ;  $\Delta A_{V,T} < 0$ . A base de todos os critérios é o potencial termodinâmico  $\Delta S_{\text{adiabático}} > 0$ , que é a Segunda Lei da Termodinâmica.

<sup>31</sup> As funções subscritas são as que devem ser mantidas constantes durante o processo para que se tenha a validade do critério.

## 8.2. Expressões diferenciais das funções termodinâmicas

No item anterior, obteve-se a seguinte expressão para um processo irreversível, onde apenas trabalho de expansão / compressão pode ser realizado:

$$dG = -\delta q' + VdP - SdT$$

Conforme mencionado anteriormente, a quantidade  $Q'$  (ou a função  $q'$ ) é o valor da degradação do sistema que passa por um processo irreversível e, quando o processo é reversível, esta degradação é *nula*. Portanto, para *processos reversíveis* é válida a expressão diferencial:

$$dG = VdP - SdT$$

Por procedimento análogo obtêm-se, para as demais funções termodinâmicas, as seguintes expressões diferenciais para *processos reversíveis*:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT + PdV$$

Vale lembrar que as respectivas expressões de definições são:

$$dU = \delta w + \delta q \text{ (ou, na forma integrada: } \Delta U = W + Q)$$

$$H = U + PV$$

$$A = U - TS$$

A Tabela 2 resume as equações diferenciais das funções termodinâmicas e indica os critérios de espontaneidade e equilíbrio dos sistemas.

Tabela 2 – Equações diferenciais das funções termodinâmicas e critérios de espontaneidade e equilíbrio.

		Critério de Espontaneidade	Critério de Equilíbrio
Definição	Cálculo da variação da função termodinâmica	A transformação irreversível (ou espontânea) apresenta:	A transformação reversível (ou de equilíbrio) apresenta:
$G = H-TS$	$dG = VdP - SdT$	$dG_{P,T} = -\delta q' < 0$	$dG_{P,T} = 0$
$A = U-TS$	$dA = -SdT + PdV$	$dA_{V,T} = -\delta q' < 0$	$dA_{V,T} = 0$
$H = U+PV$	$dH = TdS + VdP$	$dH_{P,S} = -\delta q' < 0$	$dH_{P,S} = 0$
$dU = \delta q + \delta w$	$dU = TdS - PdV$	$dU_{V,S} = -\delta q' < 0$	$dU_{V,S} = 0$
$dS = \delta q_{rev}/T$	$dS = \delta q_{rev}/T$	$\Delta S_{Adiabático} > 0$	$\Delta S_{Adiabático} = 0$

### 8.3. Equação de Gibbs-Helmholtz

A integração da Equação de Gibbs-Helmholtz permite determinar a equação da energia livre de Gibbs (G) em função da temperatura (T) para o sistema mantido a **pressão (P) constante**. Para tanto, basta conhecer a função entalpia (H) em termos da temperatura.

A mesma forma da equação que determina o valor da G para uma dada T, também se mantém para a determinação da variação de G ( $\Delta G$ ) em função da T para uma certa transformação, que ocorre a P constante.

A Equação de Gibbs-Helmholtz para a função G vs T é:

$$d\left(\frac{G}{T}\right)_P = -\frac{HdT}{T^2}$$

e, para a função  $\Delta G$  vs T é:

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H dT}{T^2}$$

Esta manutenção da forma da equação para a função e sua variação numa transformação chama-se semelhança formal.

Estas equações são obtidas a partir da definição de G e de sua expressão diferencial para processos reversíveis. Ou seja, inicialmente tem-se que:

$$G = H - TS$$

Nesta equação, a função S pode ser substituída pela relação que se obtém da equação diferencial dG para processos reversíveis:

$$dG = VdP - SdT$$

que para processos a **P constante** fornece:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

o que torna:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Desse modo, obtém-se uma relação entre G, H e T, para sistemas a P constante.

No entanto, a expressão com este formato é difícil de ser trabalhada, a função G aparece em dois termos da expressão, num deles, através de sua derivada parcial.

Reescrevendo a expressão obtém-se:

$$-H = T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - G$$

Esta expressão quando multiplicada por  $\frac{dT}{T^2}$ , fornece:



$$-\frac{HdT}{T^2} = \frac{TdG - GdT}{T^2}$$

Por sua vez, sendo X e Y funções com diferenciais exatas, vale a igualdade<sup>32</sup>:

$$d\left(\frac{X}{Y}\right) = \frac{YdX - XdY}{Y^2}. \text{ Fazendo-se } Y = T \text{ e } X = G, \text{ obtém-se o segundo membro da}$$

equação de Gibbs-Helmholtz. Ou seja:

$$-\frac{HdT}{T^2} = \frac{TdG - GdT}{T^2} = d\left(\frac{G}{T}\right)$$

ou, simplesmente:

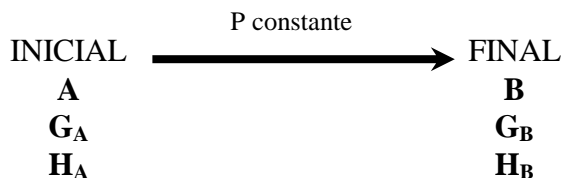
$$d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{HdT}{T^2}$$

Esta é a Equação de Gibbs-Helmholtz tal como apresentada no início deste item. Sua integração é um procedimento relativamente simples e permite obter a função G vs T, a partir de H vs T para sistemas mantidos a pressão constante.

A partir desta equação, é fácil demonstrar que a variação de G ( $\Delta G$ ) para uma dada transformação que ocorre a P constante pode ser obtida pela integração de:

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta HdT}{T^2}$$

Seja a mudança de estado:



Para o estado final B, tem-se:  $d\left(\frac{G_B}{T}\right) = -\frac{H_B dT}{T^2}$

e, para o estado inicial A, tem-se:  $d\left(\frac{G_A}{T}\right) = -\frac{H_A dT}{T^2}$

Subtraindo-se membro a membro:  $d\left(\frac{G_B}{T} - \frac{G_A}{T}\right) = -\frac{H_B dT}{T^2} + \frac{H_A dT}{T^2}$

que fornece:  $d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H dT}{T^2}$ , que é a Equação de Gibbs-Helmholtz para uma mudança de estado (transformação) que ocorre a pressão constante.

#### 8.4. Equação de Clausius-Clapeyron<sup>33</sup>

A equação de Clausius-Clapeyron é uma aplicação do potencial termodinâmico  $\Delta G$  como critério de equilíbrio. Através dela, determina-se para duas fases de uma dada substância quais são os pares de pontos (P,T) que apresentam a mesma energia livre (G). Trata-se da equação:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

<sup>32</sup> Ver demonstração do Theorem 5 em: PISKUNOV, N. "Differential and Integral Calculus", p.83, Mir Publishers, Moscow.

<sup>33</sup> Consulte também: GASKELL, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1973; capítulo 7: *Phase Equilibria in a one-component system*, item 7.4-*Free energy as a function of temperature and pressure*, p. 164-167.

Inicialmente, fica a impressão que, estes pares de pontos são os estados de equilíbrio estável entre as duas fases, uma vez que nestes pontos as energias livres das duas fases são iguais. No entanto, entre os pares de pontos determinados, uma parte corresponde aos estados de equilíbrio estáveis (estado final) e outra parte corresponde a estados de equilíbrio metaestáveis. Para separar os pontos de equilíbrio estáveis daqueles de equilíbrio metaestáveis é necessário verificar qual é o valor da energia livre das fases ( $G$ ): serão equilíbrios estáveis aqueles pontos cujo valor de  $G$  é o valor mínimo para o sistema.

Em resumo, a Equação de Clausius-Clapeyron determina todos os pares ( $P, T$ ) onde duas fases de uma dada substância têm a mesma  $G$ , mas, nem todos são de  $G$  mínima; alguns correspondem aos equilíbrios estáveis ( $G$  mínima) e os outros aos equilíbrios metaestáveis ( $G > G$  mínima).

A determinação da Equação de Clausius-Clapeyron pode ser feita da seguinte maneira: seja a substância B, que pode apresentar-se nas formas  $\alpha$  e  $\gamma$ . Por exemplo, B pode ser a água e,  $\alpha$  e  $\gamma$ , suas formas sólida e vapor; ou B pode ser o Fe e,  $\alpha$  e  $\gamma$ , suas formas CCC e CFC. Em qualquer caso, a substância B pode sofrer a seguinte transformação de fase, a  $T$  e  $P$  constantes:

$$\alpha = \gamma$$

Existem valores de  $T$  e  $P$  onde  $\alpha$  e  $\gamma$  estão em equilíbrio (estáveis ou metaestáveis), ou seja, para certas  $T$  e  $P$ ,  $\Delta G = G_\gamma - G_\alpha = 0$  ou:

$$G_\gamma = G_\alpha.$$

É possível manter o equilíbrio entre  $\alpha$  e  $\gamma$  através da variação simultânea da pressão e temperatura, de modo que  $\Delta G = G_\gamma - G_\alpha$  permaneça igual a zero. Isto é, se durante uma transformação infinitesimal,  $\alpha$  e  $\gamma$  são mantidos em equilíbrio, então as variações em  $P$ ,  $T$  e  $G$  de cada fase são obrigatoriamente mantidas nas condições de equilíbrio, que são: o equilíbrio térmico ( $dT = 0$ ), equilíbrio mecânico ( $dP = 0$ ) e equilíbrio químico ( $dG = 0$ , ou

em termos de potencial químico:  $d\mu = 0$ , conforme está apresentado mais adiante para sistemas abertos)<sup>34</sup>. Matematicamente trata-se de<sup>35</sup>:

$$T_\gamma = T_\alpha \Rightarrow dT_\gamma = dT_\alpha = dT$$

$$P_\gamma = P_\alpha \Rightarrow dP_\gamma = dP_\alpha = dP$$

$$G_\gamma = G_\alpha \Rightarrow dG_\gamma = dG_\alpha = dG$$

Ou, de outra forma<sup>36</sup>:

$$G_\gamma = G_\alpha$$

Como o equilíbrio se mantém:

$$G_\gamma + dG_\gamma = G_\alpha + dG_\alpha$$

o que corresponde a:

$$dG_\gamma = dG_\alpha$$

Como se trata de um processo reversível (reação em equilíbrio) pode-se escrever as respectivas expressões diferenciais dos processos reversíveis:

$$V_\gamma dP - S_\gamma dT = V_\alpha dP - S_\alpha dT \Rightarrow$$

$$(V_\gamma - V_\alpha) dP = (S_\gamma - S_\alpha) dT \Rightarrow$$

$$\Delta V dP = \Delta S dT \Rightarrow$$

---

<sup>34</sup> DeHOFF, R. T. *Thermodynamics in Materials Science*, McGraw-Hill, New York, 1993, p.143.

<sup>35</sup> DeHOFF, R. T. *Thermodynamics in Materials Science*, McGraw-Hill, New York, 1993, p.143.

<sup>36</sup> GASKELL, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Tokyo, Mc-Graw-Hill Kogakusha, 1973; capítulo 7: *Phase Equilibria in a one-component system*, item 7.4-*Free energy as a function of temperature and pressure*, p. 164-167.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Esta equação é uma ferramenta importante na construção dos diagramas de fases para sistemas unicomponentes (ou unários).

### 8.5. Diagrama de fases para sistema unicomponente (ou unário)

A construção do Diagrama de Fases de sistemas unicomponentes (sistemas constituídos por uma única substância, por exemplo: água, Fe, S, SiO<sub>2</sub>) é conseguida através das equações de Clausius-Clapeyron (que fornece todos os pontos com  $dG = 0$ ) e Gibbs-Helmholtz (que fornece a função G, com conseqüente identificação de seu valor mínimo, sendo que G também pode ser obtida a partir de sua definição:  $G = H - TS$ ).

Continuando-se com o exemplo anterior (substância B, com fases  $\alpha$  e  $\gamma$ ), os pares de pontos (P, T) que apresentam energias livres iguais para as fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , são obtidos através da integração da equação de Clausius-Clapeyron.

A integração pode ser feita para determinar um único ponto (P, T) ou a função P vs T. Neste caso, pode-se construir um gráfico P vs T, onde se apresente a linha dada pela relação P vs T obtida. A Figura 6 apresenta o resultado para o equilíbrio da água sólida com sua forma vapor.

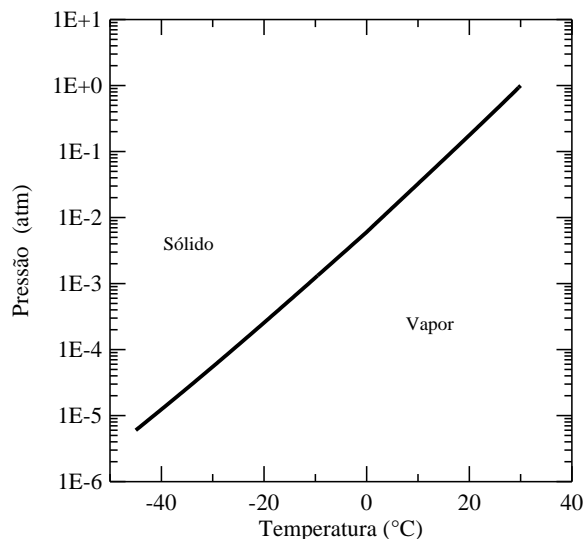


Figura 7. Representação (valores aproximados) para a substância água. A linha representa os pares de pontos (P, T) que apresentam a mesma G para a água em sua forma sólida e vapor. Trata-se portanto do equilíbrio  $H_2O_s = H_2O_v$ . Sobre a linha as duas fases estão em equilíbrio (estável ou metaestável, a determinar). Fora da linha, a forma estável é a água totalmente sólida ou totalmente na forma de vapor. Lembrete: faltam neste gráfico os equilíbrios com a água líquida, que quando acrescentados, diminuem os campos sólido e vapor aqui apresentados.

Sobre a linha obtida tem-se os pontos onde G é a mesma para as duas fases consideradas, sendo que alguns destes pontos são de G mínima, correspondendo portanto ao equilíbrio estável e outros correspondem aos equilíbrios metaestáveis.

Fora desta linha, a estabilidade é dada por uma das fases em questão (aquela que apresentar a G mínima). Colocando-se no mesmo gráfico as linhas de todos os equilíbrios entre fases possíveis para a substância, estar-se-á construindo o *diagrama de fases da substância B*. O diagrama estará concluído após a identificação dos equilíbrios estáveis e metaestáveis, através da determinação do valor das G correspondentes. Por sua vez, este valor pode ser determinado através da equação de Gibbs-Helmholtz e/ou da definição de G, e isto completa o trabalho.

Alguns exemplos de diagramas de fases unicomponentes e de gráficos G vs T e G vs P correspondentes estão apresentados a seguir.

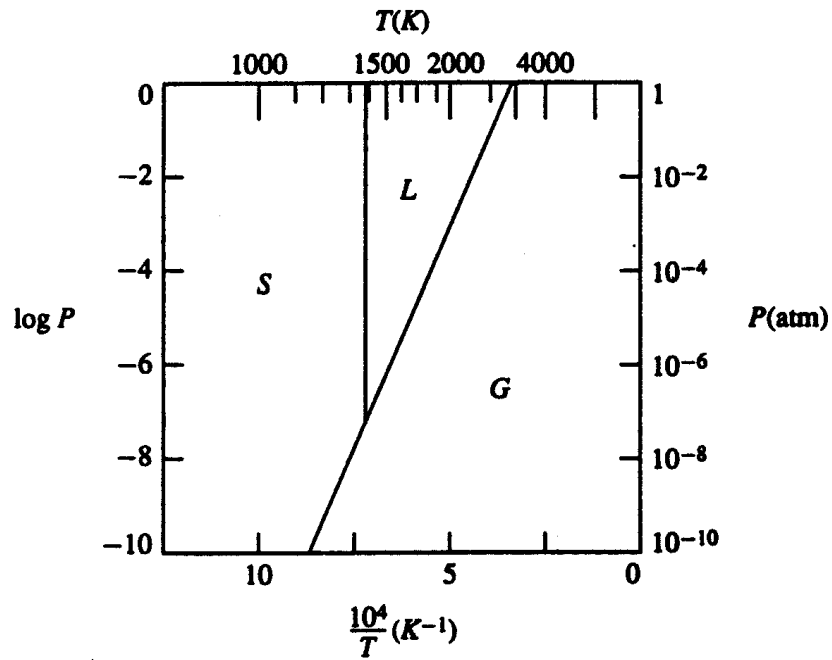


Figura 8. Diagrama de fases para o elemento cobre.<sup>37</sup>

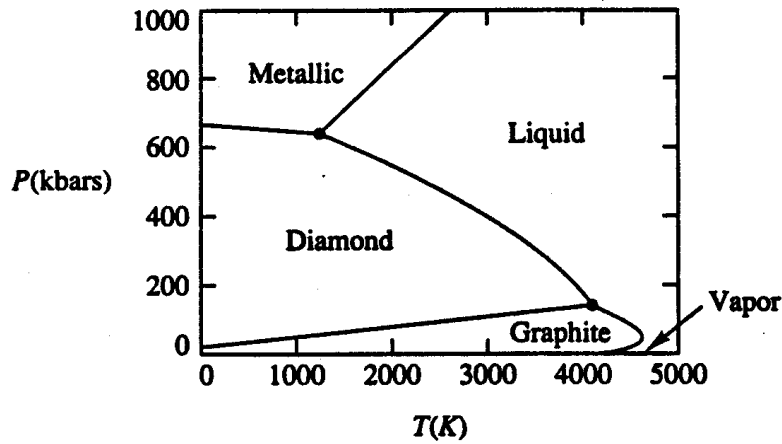


Figura 9. Diagrama de fases para o elemento carbono.<sup>38</sup>

[1 bar = 0,9869 atm (Edmundo Gomes de Azevedo – “Termodinâmica Aplicada”, Escolar Editora, 1995 – Lisboa – p.501)

1 atm = 1,01325 bar (Gaskell, p. XX)

1 bar = 10<sup>5</sup> Pa

1 atm = 101325 Pa]

<sup>37</sup> DeHOFF, R. T. *Thermodynamics in materials science*, McGraw-Hill, Inc., New York, 1993, p.134.

<sup>38</sup> DeHOFF, R. T. *Thermodynamics in materials science*, McGraw-Hill, Inc., New York, 1993, p.134.

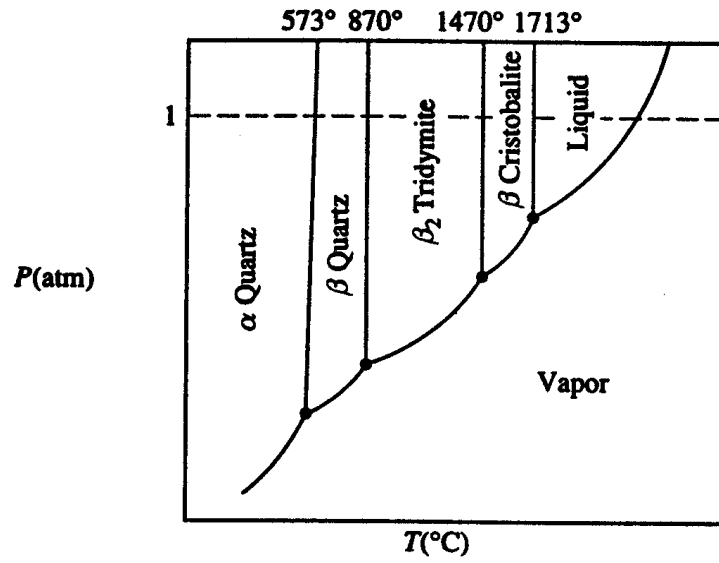


Figura 10. Diagrama de fases para a substância SiO<sub>2</sub>.<sup>39</sup>

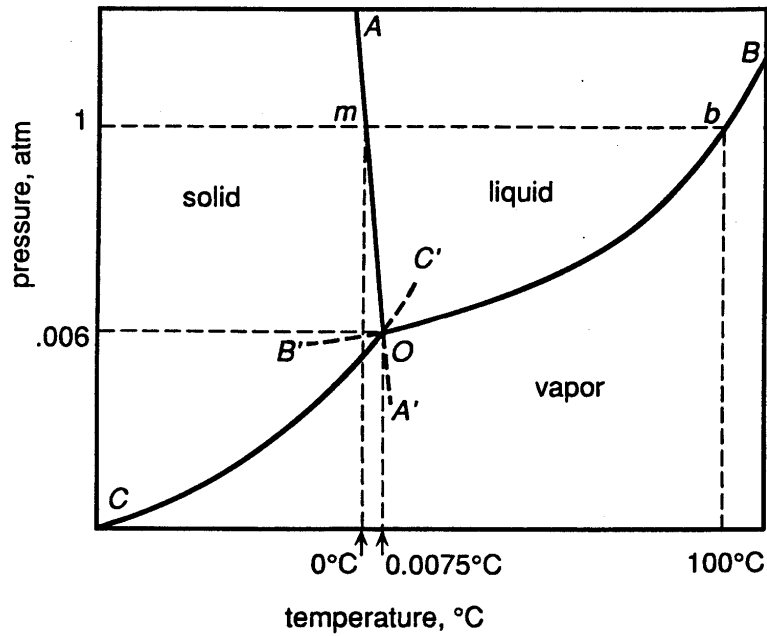


Figura 11. Diagrama de fases para a substância H<sub>2</sub>O.<sup>40</sup>

<sup>39</sup> DeHOFF, R. T. *Thermodynamics in materials science*, McGraw-Hill, Inc., New York, 1993, p.135.

<sup>40</sup> GASKELL, D. R. *Introduction to the thermodynamics of materials*, 3<sup>rd</sup> edition, Taylor & Francis, Washington, 1995, 1981, 1973, p. 170.



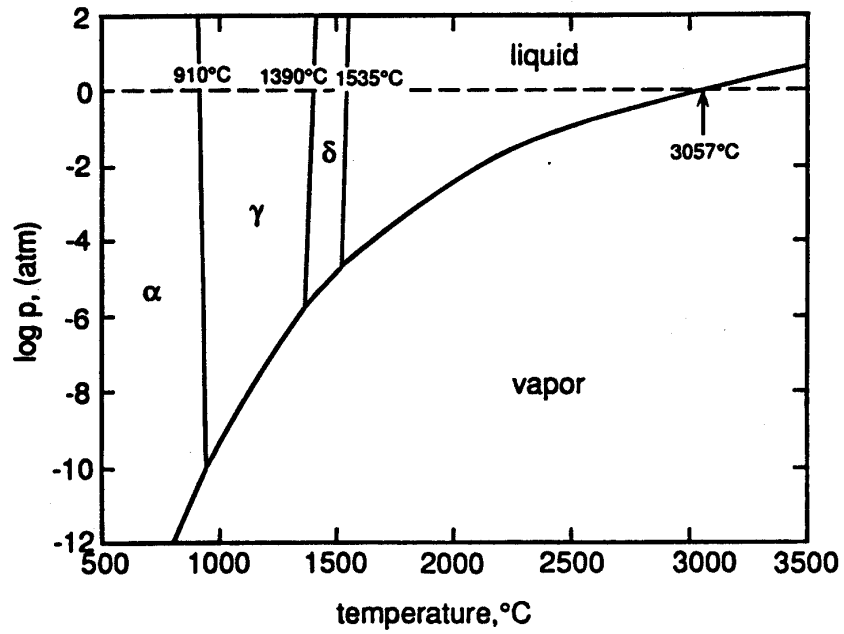


Figura 12. Diagrama de fases para o elemento ferro.<sup>41</sup>

<sup>41</sup> GASKELL, D. R. *Introduction to the thermodynamics of materials*, 3<sup>rd</sup> edition, Taylor & Francis, Washington, 1995, 1981, 1973, p. 173.

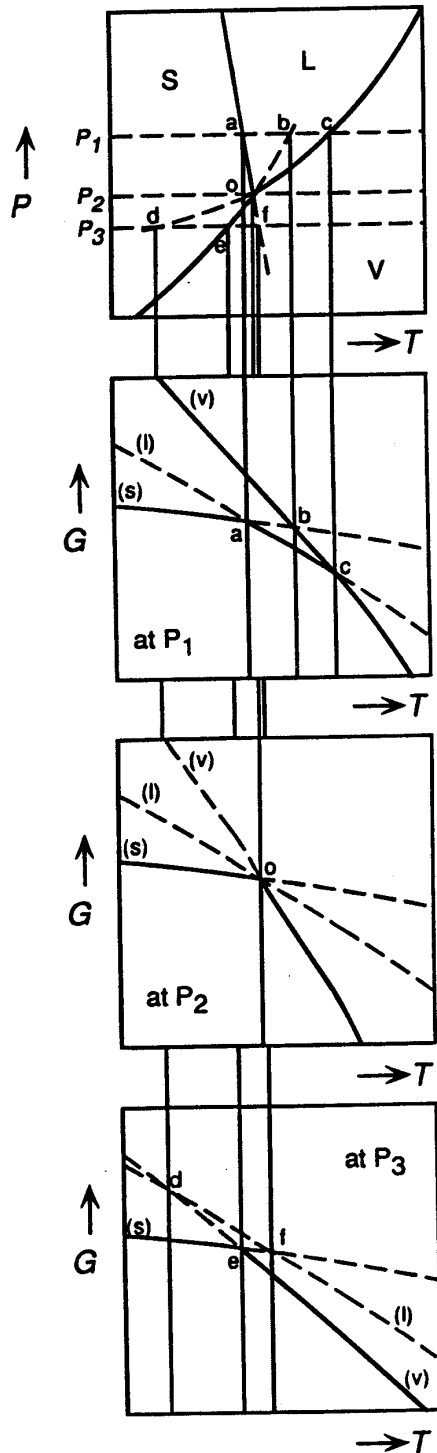


Figura 13. Representação esquemática da variação da energia livre de Gibbs molar com a temperatura, da substância H<sub>2</sub>O, para pressões constantes acima, abaixo e no ponto triplo. (GASKELL, D. R. *Introduction to the thermodynamics of materials*, 3<sup>rd</sup> edition, Taylor & Francis, Washington, 1995, 1981, 1973, p. 171.)

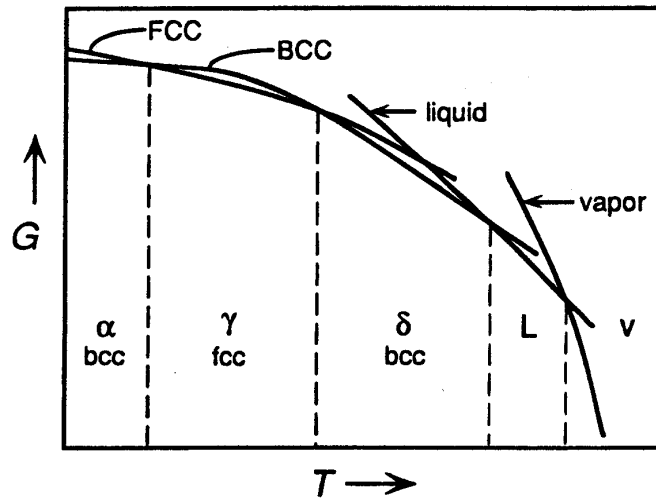


Figura 14. Representação esquemática da variação da energia livre de Gibbs molar com a temperatura, para o Fe, e pressão constante de 1 atm.<sup>42</sup>

## 9. Exercícios

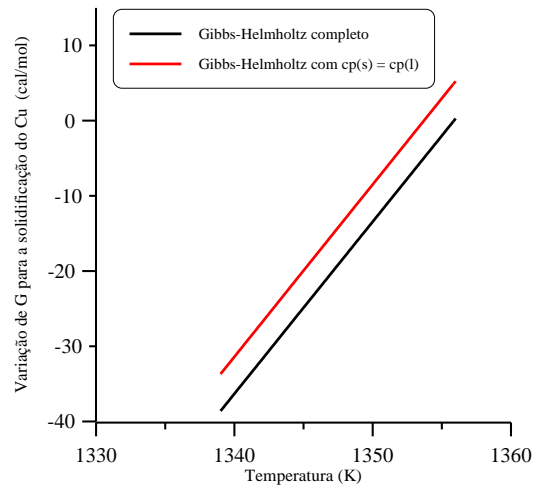
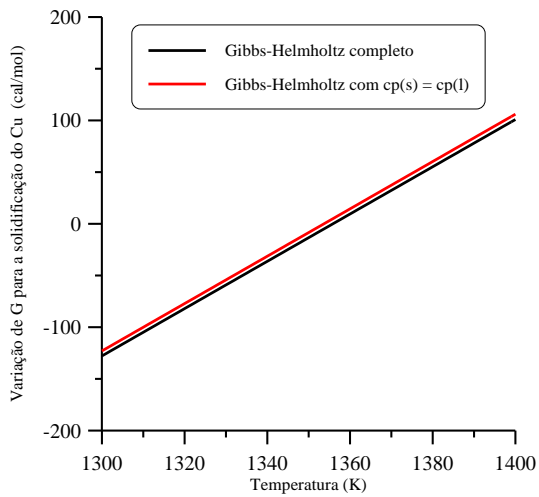
9.1. Calcular a variação de entropia do universo e a variação da energia livre de Gibbs quando um átomo-grama de Cu superresfriado a 1340 K solidifica irreversivelmente nesta temperatura a 1 atm de pressão. Dados:

$$c_{p(s)} = 5,41 + 1,5 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/atg.K);}$$

$$c_{p(l)} = 7,5 \text{ cal/atg.K;}$$

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = 3100 \text{ cal/atg;}$$

$$T_{s \rightarrow l} = 1356 \text{ K.}$$



**9.2.** A uma atmosfera de pressão o sódio funde a 97,8°C, o calor de fusão é igual a 630 cal/atg e o aumento de volume específico é de 0,0279 cm<sup>3</sup>/g. Calcular o ponto de fusão do sódio a 10 atm. DADOS: Na = 23; 1 cal = 41,293 atm x cm<sup>3</sup>;  $c_{p(s)} = c_{p(l)}$  e  $\Delta V$  independente da temperatura.

**9.3.** [Bodsworth & Appleton, problem 3.5, p.55] O titânio apresenta as formas alotrópicas  $\alpha$  e  $\beta$ . A temperatura de transformação do Ti hexagonal compacto ( $\alpha$ ) em Ti cúbico de corpo centrado ( $\beta$ ) é 1155 K. Calcular a temperatura do ponto de fusão hipotético para o Ti ( $\alpha$ ).

$$c_{p(\alpha)} = 5,28 + 2,4 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/mol.K)}$$

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 1155 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = +830 \text{ cal/mol}$$

$$c_{p(\beta)} = 6,91 \text{ cal/mol.K}$$

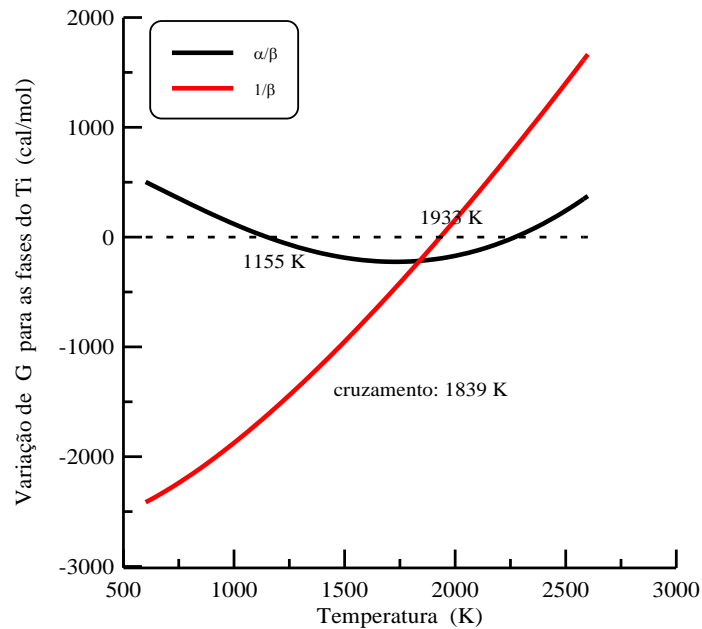
<sup>42</sup> GASKELL, D. R. *Introduction to the thermodynamics of materials*, 3<sup>rd</sup> edition, Taylor & Francis, Washington, 1995, 1981, 1973, p. 174.

$$T_{\beta \rightarrow l} = 1933 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\beta \rightarrow l} = +4500 \text{ cal/mol}$$

$$c_{p(l)} = 8,00 \text{ cal/mol.K}$$

$$S_{298, \text{Ti}} = 7,3 \text{ cal/mol.K}$$



**9.4.** Considere o diagrama de equilíbrio do carbono e responda:

- (a) os diamantes são estáveis à temperatura ambiente (25°C)?
- (b) quais as condições termodinâmicas necessárias a um processo para transformar carbono grafite em carbono diamante?

**9.5.** Considere o diagrama de equilíbrio do cobre e responda:

- (a) por que a linha que separa os campos S e L tem uma inclinação que tende ao infinito?
- (b) desenhe as linhas dos equilíbrios metaestáveis do cobre.

**9.6.** Considere o diagrama de equilíbrio da água e responda:

- (a) por que a linha de equilíbrio entre gelo e água líquida é inclinada para a esquerda?
- (b) esquematize os diagramas  $G$  vs  $T$  para três valores de pressão: acima, no, e abaixo do ponto triplo. Comente os equilíbrios metaestáveis em cada caso.

**9.7.** Considere o diagrama de equilíbrio do ferro e responda:

- (a) para a pressão de 1 atm, qual é a posição relativa das curvas  $G$  vs  $T$  para as fases  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , líquida e vapor?
- (b) as fases  $\alpha$  e  $\delta$  são duas fases diferentes? Comente: tipo de célula unitária e parâmetro de reticulado.

## 10. Termodinâmica dos Sistemas Abertos

A aplicação da função Energia Livre de Gibbs aos sistemas de um único componente permitiu a construção dos Diagramas de Fases de Equilíbrio para as substâncias puras, por exemplo: Fe, Cu e SiO<sub>2</sub>.

As substâncias puras ou os sistemas que não trocam massa com o meio externo, nem sofrem modificações internas de composição (por não apresentarem reações internas) são chamados sistemas *fechados*. Tais sistemas têm seu estado identificado através da fixação de duas variáveis independentes. Cada par de variáveis independentes relaciona-se com uma das funções termodinâmicas:  $U = U(S, V)$ ;  $H = H(S, P)$ ;  $G = G(T, P)$ ;  $A = A(T, V)$ . A análise destas funções termodinâmicas permite a determinação das fases de equilíbrio do sistema. Por exemplo, através da função  $G$  determinam-se os estados de equilíbrio (fases) de uma dada substância, em função da temperatura e pressão. Como visto anteriormente, isto permite a construção de Diagramas de Equilíbrio das substâncias puras.

É necessário, nesta etapa, aprender como trabalhar com estas mesmas funções para determinar o estado de equilíbrio de sistemas *abertos* (sistemas que trocam matéria com o

meio externo ou que sofrem *modificações de sua composição química* devido à ocorrência de reações químicas no seu interior). Tais sistemas são no mínimo sistemas *binários*, isto é, possuem no mínimo dois componentes. O objetivo continua o mesmo: determinar o estado de equilíbrio dos sistemas, que pode ser entendido como identificar a composição química final do sistema, fases presentes - quais e em qual quantidade -, produtos formados, ou a própria construção dos diagramas de equilíbrio para sistemas multicomponentes.

Como já se percebe, no caso do sistema aberto, a fixação de duas variáveis não é suficiente para identificar o estado do sistema.

Como exemplo, pode-se tomar o sistema binário Fe-C, que é a base dos aços carbono comerciais. A Figura 15 apresenta o diagrama de fases para este sistema.

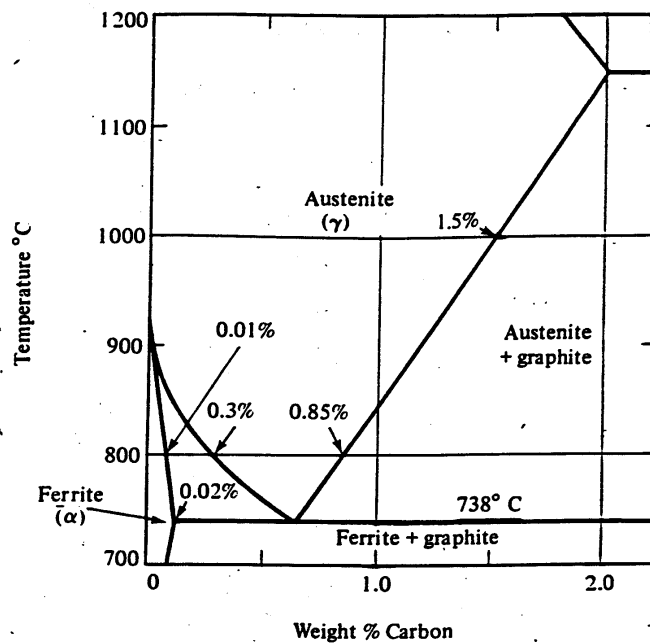


Figura 15 - Diagrama de fases estáveis para o sistema Fe-C. A escala para o campo de ferrita está expandida. Referência: ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tokyo, MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974, Figure 4-13, p.112.

Pode-se, por exemplo, fixar a pressão em 1 atm (pressão para a qual o diagrama foi construído) e a temperatura em 800°C. Observando-se o diagrama, nota-se que o sistema encontra-se em diferentes estados, em função da composição química - teor de carbono. O sistema pode ser constituído apenas de fase ferrita para teores até 0,01% C, ou ferrita e austenita para teores entre 0,01 a 0,3% C, ou apenas austenita para teores entre 0,3 e 0,85% C, e assim sucessivamente. Ou seja, o estado do sistema só será conhecido após a fixação da pressão (neste exemplo: 1 atm), da temperatura (800°C) e do teor de C (composição química).

É importante observar a fixação da pressão e temperatura não foi suficiente para identificar qual é a fase estável (ou fases estáveis) do sistema. É necessário também conhecer a composição química.

Os sistemas abertos que serão analisados estarão sempre a pressão e temperatura constantes. Desse modo, a função termodinâmica adequada para a análise do sistema é a Energia Livre de Gibbs (G).

Até o presente momento, a função G foi escrita apenas em termos de P e T:

$$dG = VdP - SdT$$

No entanto, a partir de agora, a função G deverá levar em conta os efeitos da composição química dos sistemas. Ou seja, para sistemas fechados:

$$G = G(T, P).$$

nos sistemas abertos:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots n_c)$$

onde  $c$  é o número de componentes do sistema e  $n_i$  é o número de mols do componente  $i$ .



Lembrando que  $G$  é uma função com diferencial exata, tem-se:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_i \neq n_1} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_i \neq n_2} dn_2 + \dots$$

onde, as duas primeiras parcelas são conhecidas a partir do estudo feito para os sistemas fechados, e valem: **-SdT** e **VdP**.

As demais parcelas, que são funções dos componentes presentes no sistema,

$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_j \neq n_i}$ , representam a variação da energia livre de Gibbs do sistema com o teor de

cada componente.

O valor destas derivadas parciais pode ser visualizado através de um gráfico da variação de  $G$  com a composição química do sistema. Fixando-se  $P$ ,  $T$  e todos os componentes

exceto o componente  $i$ , a tangente à curva  $G$  vs  $n_i$  é o valor numérico de  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_j \neq n_i}$

para a composição do ponto de tangência e, é chamado e **Potencial Químico do Componente 2** e, é indicado pelo símbolo  $\mu_2$ .

## EXERCÍCIOS

### SISTEMAS ABERTOS; POTENCIAL QUÍMICO; GRANDEZAS MOLARES

### TERMODINÂMICA DOS GASES E DAS MISTURAS GASOSAS;

### EQUILÍBRIO DE MISTURAS GASOSAS

1. Provar que não existindo equilíbrio químico entre duas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , ocorrerá transferência de um componente  $i$  da fase onde o potencial químico de  $i$  é maior para a fase onde ele é menor.
2. Uma mistura gasosa constituída por 50% CO e 50% H<sub>2</sub>O em volume reage a 1000 K e a 1 atm de pressão. Calcular a composição final de equilíbrio da mistura gasosa que é constituída basicamente de CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Dados:

[Resposta: 20,5%CO; 20,5%H<sub>2</sub>O; 29,5% CO<sub>2</sub>; 29,5%H<sub>2</sub>]



3. Calcular o potencial de oxigênio da mistura de equilíbrio do problema anterior.

Discuta. [Resposta:  $7,6 \times 10^{-21}$  atm]

4. Uma mistura gasosa constituída por 20% CO, 20% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub> e 50% N<sub>2</sub> (em volume) é carregada num forno a 900°C. Determine a composição de equilíbrio do gás, sabendo-se que a pressão total é de 1 atm. Discuta sobre: poder oxidante e redutor da mistura. [Resposta: 16,10% CO<sub>2</sub>; 6,10% H<sub>2</sub>; 3,90% H<sub>2</sub>O; 23,90% CO e

50% N<sub>2</sub>;  $P_{O_2} = 3,75 \times 10^{-17}$  atm.]

## EXERCÍCIOS

### TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS; ATIVIDADE RAOULTIANA; EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO FASES GASOSAS E CONDENSADAS

01. A 600°C a pressão de vapor do zinco puro é 10 mmHg e de cádmio puro é 100 mmHg.

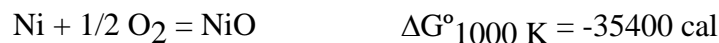
(a) Admitindo que a liga Zn-Cd apresenta comportamento ideal, calcular a composição e a pressão total do vapor em equilíbrio com uma liga constituída por 70 mol% Zn.

(b) Na verdade, a liga apresenta desvio positivo da idealidade. Em que direção este fato alterará os resultados obtidos no item (a) ?

02. [Darken & Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, p.513, exercício 10-12] (a) Verificar se uma mistura contendo 97% de H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> e 3% H<sub>2</sub>, em volume, é capaz de oxidar Ni a 1000 K, a 1 atm.

(b) Uma liga contendo 10 at% Ni e 90 at% Au é uma solução sólida a 1000 K. Verifica-se que essa solução sólida reage com vapor de água para formar NiO. Supondo que a reação atinge o equilíbrio quando a mistura H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> e H<sub>2</sub> contém 0,35% H<sub>2</sub> em volume, determinar o valor correspondente do coeficiente de atividade do Ni na liga.

DADOS:



03. Na oxidação de ligas Fe-Ni a 840°C ocorre a formação de FeO que é insolúvel na liga. Calcule a atividade do ferro na liga sabendo-se que ela se encontra em equilíbrio com uma mistura gasosa constituída por 57,5% H<sub>2</sub> e 42,5% H<sub>2</sub>O a esta temperatura.

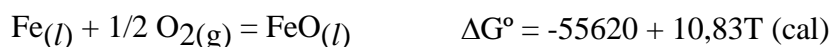
DADOS:



[Resposta:  $a_{Fe} = 0,82.$ ]

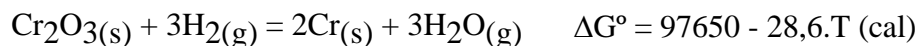
04. A 1600°C soluções líquidas de MnO em FeO e de manganês em ferro são praticamente ideais. Calcular a composição de uma liga Fe-Mn em equilíbrio com uma escória contendo 30 mols % de MnO e 70 mols % de FeO nesta temperatura.

Dados:



05. Sabendo-se que a liga Fe-Mn líquida do problema anterior pesa 1000 g e que a escória pesa 100 g e o sistema se encontra inicialmente em equilíbrio, calcular a nova composição de equilíbrio quando se adiciona 50 g de FeO ao sistema.

06. A variação da energia livre padrão para a redução do óxido de cromo pelo hidrogênio dada a seguir:



(a) Calcular a máxima pressão parcial de vapor de água contida numa mistura com hidrogênio, na qual o cromo pode ser aquecido sem oxidar a 1500 K. [Resposta:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ atm.}]$$

(b) O equilíbrio da reação é afetado pela mudança da pressão para 2 atm ? [Resposta: Não, pois  $\Delta n = 0.$ ]

07. Calcular a constante de equilíbrio para a reação  $C + CO_2 = 2 CO$  a  $700^\circ C$  e calcular a composição do gás para  $P_{CO} + P_{CO_2} = 0,2 \text{ atm}$  e  $1 \text{ atm}$ . Dado:  $\Delta G^\circ = 40800 - 41,7.T$  (cal). [Resposta:  $0,0318 \text{ atm de } CO_2$ ;  $0,1682 \text{ atm de } CO$ ;  $0,402 \text{ atm de } CO_2$ ;  $0,598 \text{ atm de } CO$ .]
08. Sabendo-se que no limite de solubilidade (5,20% em peso) uma liga Fe-C está em equilíbrio com uma mistura gasosa CO e  $CO_2$ , tal que  $(P_{CO})^2/P_{CO_2} = 15300$ , a  $1540^\circ C$ , determinar a atividade raoultiana do carbono numa liga Fe-C contendo 0,64% C, sabendo-se que para este caso  $(P_{CO})^2/P_{CO_2}$  em equilíbrio é igual a 292.

## EXERCÍCIOS

1. Comparar a atividade do S na liga Fe-0,05% S com a atividade do S no gusa: Fe-0,05% S - 1% Si - 3% C - 2% Mn.

2. Deseja-se saber se a atmosfera 99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S é capaz de dessulfurar o banho de aço líquido a 1600 °C de composição: 0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S. Dados:

$$e^{\text{S}}_{\text{S}} = -0,028; e^{\text{C}}_{\text{S}} = +0,24; e^{\text{Si}}_{\text{S}} = +0,066;$$



3. Calcular a concentração de oxigênio numa liga Fe-Si-O contendo 0,10% Si em peso, em equilíbrio com sílica sólida a 1600°C, sabendo-se que:



$$e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = +0,32; e_{\text{Si}}^{\text{O}} = -0,24; e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,20; e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0,14.$$

4. Um banho de aço contém 0,08% C, 0,90% Cr, 0,85% Mn e 0,02% S.

(a) Calcule a atividade  $h_{\text{C}}$  do carbono no banho.

(b) Calcule a atividade correspondente do oxigênio no banho se ele estiver em equilíbrio com 1 atm de CO a 1600°C onde o produto  $h_{\text{C}} \times h_{\text{O}} = 0,002$ .

(c) Calcule a porcentagem de oxigênio correspondente.

Dados:

$$e_{\text{C}}^{\text{C}} = +0,22 \quad e_{\text{C}}^{\text{Cr}} = -0,024 \quad e_{\text{C}}^{\text{Mn}} = 0 \quad e_{\text{C}}^{\text{S}} = +0,10 \quad e_{\text{O}}^{\text{C}} = -0,13 \quad e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,20 \quad e_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -0,041 \quad e_{\text{O}}^{\text{Mn}} = 0 \quad e_{\text{O}}^{\text{S}} = -0,14 \quad [\text{Resposta: } h_{\text{C}} = 0,0796; h_{\text{O}} = 0,025; (\% \text{O}) \cong 0,029\%]$$

5. Uma liga Fe-V com 1% em peso de vanádio encontra-se em equilíbrio com uma mistura gasosa H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O contendo 5% em volume de H<sub>2</sub>O, a 1623°C. A análise do metal mostrou um conteúdo de 0,033% em peso de oxigênio. Determine o efeito do

vanádio no coeficiente de atividade do oxigênio. A variação de energia livre que acompanha a mudança de estado padrão gasoso para o estado hipotético a 1% em

peso é dada por:  $1/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \underline{\text{O}}_{000}$   $\Delta G^\circ = -27790 - 0,79.T$  (cal)

Outros dados:  $e^\circ_{\text{O}} = -0,20$ ;  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} = \text{H}_{2(\text{g})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})}$ ;  $\Delta G^\circ = +58400 - 13,1.T$  (cal)

[Resposta:  $e^{\text{V}}_{\text{O}} = -0,28$ ].

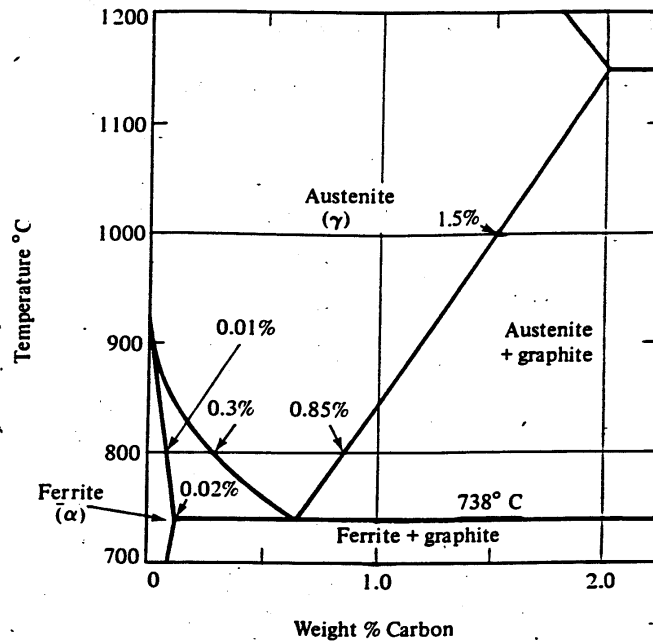
## EXERCÍCIOS

### CURVAS $G_m$ versus $x_B$ ; DIAGRAMAS DE FASES

01. Considere o diagrama de equilíbrio Fe-C (equilíbrio estável com grafita) para temperaturas próximas de 800°C e 1000°C. Pede-se:

(a) Admitindo válida a lei de Henry para as fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , estimar a atividade do C, relativa à grafita, nas temperaturas de 800°C e 1000°C em função da composição. (Construa o gráfico  $a_C$  x  $x_C$ .)

(b) A adição de Si aumenta o  $\gamma_C^0$  no Fe. Como isso afeta o limite de solubilidade do C no Fe?

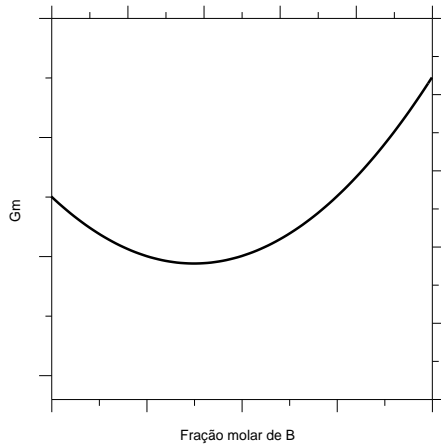


Referência: ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tokyo, MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974, Figure 4-13, p.112. Diagrama de fases estáveis para o sistema Fe-C. A escala para o campo de ferrita está expandida.

02. Qual é a relação entre os teores de soluto no equilíbrio estável de duas fases e quando uma das fases é metaestável? Comente o caso do equilíbrio ferrita/cementita e ferrita/ grafita para o sistema Fe-C.



03. Qual é o erro no esquema abaixo:



04. Discuta através de curvas  $G_m$  versus  $x_B$  a metaestabilidade de uma fase  $\beta$  numa matriz  $\alpha$  quando  $\beta$  apresenta interface plana com  $\alpha$  e quando  $\beta$  é uma partícula esférica de raio  $r$ .
05. Esquematize as curvas de  $G_m$  versus  $x_B$  e o gráfico  $a_B$  versus  $x_B$  para o sistema A-B na temperatura eutética.
06. O sistema A-B apresenta ponto eutético e solução sólida terminal apenas para as concentrações ricas em A. Esquematize para este sistema, os gráficos de atividade para três temperaturas: a temperatura eutética, uma acima desta e outra abaixo.