

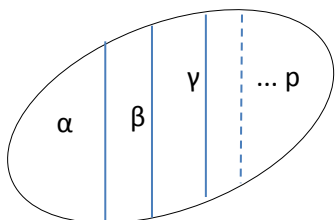
## 11. Equilíbrio termodinâmico em sistemas abertos

Em um sistema aberto definimos o equilíbrio termodinâmico quando este sistema encontra-se simultaneamente em equilíbrio térmico, equilíbrio mecânico e equilíbrio químico. E respectivamente podemos associá-los à: Lei Zero da Termodinâmica, Primeira Lei de Newton (o equilíbrio ocorre quando a somatória das forças é igual à zero), e Equilíbrio em reações químicas reversíveis.

Estes princípios que definem o equilíbrio na termodinâmica serão aplicados no desenvolvimento deste capítulo para elucidar e formular quando um sistema está ou não em equilíbrio, portanto serão apresentados os critérios que determinam quando um sistema está ou não em equilíbrio termodinâmico.

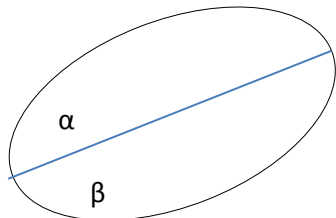
### 11.1 Critérios para o Equilíbrio Termodinâmico

Uma observação inicial se faz necessária, pois conforme visto no capítulo anterior (grandezas molares), em sistemas abertos existem acréscimos de variáveis nas formulações das funções termodinâmicas, pois são considerados os trabalhos realizados por componentes químicos para troca com meio externo, ou na migração para outras fases ou a própria nucleação de uma nova fase. Desta mesma forma inicia-se o estudo dos princípios gerais de equilíbrio em termodinâmica através do exemplo:



Seja um sistema genérico com p fases ( $\alpha+\beta+\dots+p$ ) e diversos componentes químicos, cujos "c" componentes estão interagindo no sistema.

Para facilitar, será estudado o equilíbrio entre apenas duas fases ( $\alpha+\beta$ ) e posteriormente será feita a generalização para p fases. Considere que há transferência de massa entre as fases e ambas estão em equilíbrio, em condição isolada (sem troca de calor ou massa com o meio externo).



Com foco na fase  $\alpha$  podemos descrever seu comportamento termodinâmico como sendo a energia interna em função de sua entropia, volume e o número de moles n:

$$U^\alpha = U^\alpha(S^\alpha, V^\alpha, n^\alpha)$$

Conforme exposto anteriormente, através da combinação da Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica, tem-se que:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (11.0)$$

Além disto, no capítulo 7 foi visto que o equilíbrio é atingido quando a entropia é máxima, ou a diferencial exata da entropia é zero ( $dS=0$ ). Portanto rearranjando a equação para isolar o termo “ $dS$ ”:

$$\frac{dU^\alpha}{T^\alpha} = \frac{T^\alpha dS^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\alpha dV^\alpha}{T^\alpha} + \frac{\sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha}{T^\alpha} \quad (11.1)$$

$$dS^\alpha = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha - \frac{1}{T^\alpha} \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (11.2)$$

O mesmo pode ser aplicado para a fase  $\beta$ , obtendo-se  $dS^\beta$ . Dado que se consideram apenas estas duas fases, pode-se escrever que a diferencial exata da entropia do sistema é a soma das diferenciais exatas da entropia de suas respectivas fases:

$$dS_{sist.} = dS^\alpha + dS^\beta \quad (11.3)$$

Substituindo a eq. 11.2 para  $\alpha$  e  $\beta$  em 11.3:

$$dS_{sist.} = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha - \frac{1}{T^\alpha} \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{P^\beta}{T^\beta} dV^\beta - \frac{1}{T^\beta} \sum_{i=1}^c \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (11.4)$$

Note que, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  foram isoladas, portanto a energia interna, o volume e os componentes “ $c$ ” variam apenas dentro do sistema:

$$dU_{sist.} = dU^\alpha + dU^\beta = 0 \quad \Rightarrow \quad dU^\alpha = -dU^\beta \quad (11.5)$$

$$dV_{sist.} = dV^\alpha + dV^\beta = 0 \quad \Rightarrow \quad dV^\alpha = -dV^\beta \quad (11.6)$$

$$dn_{sist.} = dn^\alpha + dn^\beta = 0 \quad \Rightarrow \quad dn^\alpha = -dn^\beta \quad (11.7)$$

Substituindo as equações 11.5, 11.6 e 11.7 em 11.4 e agrupando os termos em função de  $dU$ ,  $dV$  e  $dn$ :

$$dS_{sist.} = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha - \frac{1}{T^\alpha} \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha - \frac{1}{T^\beta} dU^\alpha - \frac{P^\beta}{T^\beta} dV^\alpha + \frac{1}{T^\beta} \sum_{i=1}^c \mu_i^\beta dn_i^\alpha \quad (11.8)$$

$$dS_{sist.} = \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left( \frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha - \sum_{i=1}^c \left( \frac{\mu_i^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_i^\beta}{T^\beta} \right) dn_i^\alpha \quad (11.9)$$

Se  $dS_{sist.} = 0$ , então os termos da igualdade devem ser zero:

$$\left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) = 0 \quad \left( \frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) = 0 \quad \left( \frac{\mu_i^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_i^\beta}{T^\beta} \right) = 0$$

Conseqüentemente definimos os critérios para equilíbrio termodinâmico, representando simultaneamente os critérios térmico, mecânico e químico:

$$T^\alpha = T^\beta \quad \text{Equilíbrio térmico} \quad (11.10)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad \text{Equilíbrio mecânico ou hidrostático} \quad (11.11)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{Equilíbrio químico} \quad (11.10)$$

Retornando ao exemplo em que o sistema genérico apresenta  $p$  fases ( $\alpha+\beta+\dots+p$ ) e “ $c$ ” componentes, pode-se aplicar a mesma formulação para as demais fases de forma análoga. E então serão obtidas as múltiplas igualdades como sendo o critério geral para equilíbrio termodinâmico do sistema com  $p$  fases:

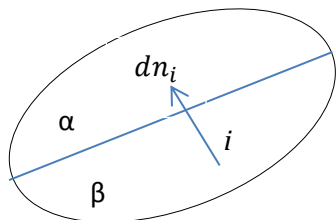
$$\begin{aligned}
 T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^p \\
 P^\alpha &= P^\beta = \dots = P^p \\
 \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^p \\
 \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^p \\
 &\dots = \dots = \dots = \dots \\
 \mu_c^\alpha &= \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^p
 \end{aligned}
 \tag{11.11}$$

As equações 11.11 apresentam a condição de equilíbrio dos sistemas isolados. É necessário agora verificar o que acontece para que as espécies químicas iniciem a transferência de massa? Há alguma condição para que isto ocorra?

Referências Bibliográficas:

1. DeHoff, Robert T. Thermodynamics in materials science. New York : McGraw-Hill, 1993.
2. Cavallante, Ferdinando Luiz e Lucio, Alvaro. Físico-química metalúrgica. São Paulo : ABM, 1977-80.
3. Gaskell, David R. Introduction to the thermodynamics of materials. New York : Taylor & Francis, 2003.

**11.2 Considerações sobre a transferência de massa.**



Considere as fases  $\alpha$  e  $\beta$  em um sistema isolado (adiabático) e que “ $c$ ” componentes serão transferidos de  $\beta$  para  $\alpha$ . Qual é o critério para que esta transferência se inicie?

A primeira condição a ser observada é que a variação da energia livre de Gibbs deve ser negativa, ou seja,  $dG_{sist.} < 0$ , e que a soma das variações de  $G$  em suas respectivas fases representa a variação da energia livre de Gibbs no sistema  $dG_{sist.} = dG^\alpha + dG^\beta$ . Combinando este raciocínio e aplicando a formulação de  $dG$ , temos:

$$dG_{sist} < 0 \tag{11.12}$$

$$dG_{sist} = dG^{\alpha} + dG^{\beta} \quad (11.13)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (11.14)$$

$$V^{\alpha} dP - S^{\alpha} dT + \sum_{i=1}^c \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + V^{\beta} dP - S^{\beta} dT + \sum_{i=1}^c \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} < 0 \quad (11.15)$$

Considerando-se que para iniciar a transferência de matéria, seja para uma fase já existente ou para nucleação de fases, deve-se partir da premissa que haverá condições para se iniciar o processo, ou seja, a variação de temperatura e pressão serão nulas ( $dT=0$  e  $dP=0$ ), logo:

$$\sum_{i=1}^c \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum_{i=1}^c \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} < 0 \quad (11.16)$$

Como o sistema é fechado, considera-se apenas a transferência de componentes “c” entre fases, então:

$$dn_i^{\alpha} = dn_i > 0 \quad (11.17)$$

$$dn_i^{\beta} = -dn_i < 0 \quad (11.18)$$

Rearranjando a equação 11.16 e substituindo os termos 11.17 e 11.18:

$$\sum_{i=1}^c \mu_i^{\alpha} dn_i < -\sum_{i=1}^c \mu_i^{\beta} dn_i \quad (11.18)$$

Portanto:

$$\mu_i^{\alpha} < \mu_i^{\beta} \quad (11.18)$$

Desta forma, para que um componente seja transferido de  $\beta$  para  $\alpha$ , o potencial químico da fase  $\beta$  deverá ser superior ao potencial químico da fase  $\alpha$ , sendo este o critério de espontaneidade. Isto explica também as situações em que a difusão ocorre contra o gradiente de concentração, tal como observado na formação dos nódulos de grafita em estruturas de ferro fundido e outras microestruturas.

### 11.3 Regra das fases de Gibbs

A Regra das fases de Gibbs é uma ferramenta para determinar em um dado sistema, as relações de suas fases que podem coexistir em equilíbrio e seus componentes através do grau de liberdade que este sistema possui.

O conceito de Grau de liberdade (F) pode ser definido como sendo o número de variáveis independentes de um sistema que podem ser alteradas de forma significativa sem que ocorra qualquer alteração das fases em equilíbrio. Este conceito é facilmente entendido

quando analogamente observam-se os sistemas de equações lineares, tais como os exemplos abaixo:

Exemplo 1

$$\begin{cases} -x + 3y - 2z = -1 \\ 3x + 2y - z = 4 \\ x + y + z = 6 \end{cases}$$

Exemplo 2

$$\begin{cases} x + 5y - z + 3u + 7v = 8 \\ -x + 2y + 3z + 2u - v = 3 \end{cases}$$

No exemplo 1, as três equações ( $n=3$ ) e três incógnitas ( $m=3$ ) geram uma solução trivial única  $S=(1,2,3)$ , tendo como grau de liberdade ( $F = m - n$ ) equivalente a zero. O exemplo 2 ilustra um par de equações para cinco incógnitas, que o torna indeterminado para uma única solução. Ou seja, o grau de liberdade igual a três ( $F=5-2=3$ ) é interpretado como o número de variáveis independentes que geram múltiplas soluções.

A interpretação na termodinâmica para o grau de liberdade igual a zero, no exemplo 1, significa que as variáveis (propriedade intensivas) são únicas para determinadas fases coexistirem. E o exemplo 2, o grau de liberdade igual a três significa que três variáveis podem sofrer alterações independentemente sem alterar o número de fases em equilíbrio.

Este mesmo conceito matemático ( $F=m-n$ ) será utilizado para demonstrar a regra de fases de Gibbs em um sistema generalizado em equilíbrio com  $p$  fases e  $c$  componentes. E para descobrir quais variáveis ( $m$ ) serão contabilizadas, faz-se necessário a utilização de suas propriedades intensivas ( $T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c$ ). Entretanto o potencial químico pode ser função da variação da energia livre de Gibbs pela variação de seus componentes, e para simplificar, podemos utilizar apenas a composição em fração molar para conhecer as variáveis em questão.

Vale lembrar que a somatória de todas as frações molares do sistema é equivalente a 1, então serão excluídas a primeira fração molar, uma vez que:  $\chi_1 = 1 - \chi_2 - \chi_3 - \dots - \chi_c$ . Desta forma as relações de cada fase com suas respectivas variáveis tornam-se:

$$T^\alpha, P^\alpha, \chi_2^\alpha, \dots, \chi_c^\alpha \quad \text{Fase } \alpha$$

$$T^\beta, P^\beta, \chi_2^\beta, \dots, \chi_c^\beta \quad \text{Fase } \beta$$

⋮

$$T^p, P^p, \chi_2^p, \dots, \chi_c^p \quad \text{Fase } p$$

Note que para cada fase estão computadas as variáveis  $T, P$  e  $c-1$  componentes. Ou seja, o número de variáveis para cada fase é:  $2+c-1=c+1$ . Havendo  $p$  fases, o número total de variáveis será:

$$m = p(1 + c)$$

Para determinar o número de equações (n), deve-se considerar que as fases estão em equilíbrio, respeitando os critérios mecânico, térmico e químico. E estes critérios geram as seguintes equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} T^\alpha = T^\beta = \dots = T^p \\ P^\alpha = P^\beta = \dots = P^p \\ \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^p \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^p \\ \dots = \dots = \dots = \dots \\ \mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^p \end{array} \right.$$

Para determinar o número de equações independentes em cada linha, basta contar a quantidade de sinais de igualdade, ou seja, p-1 equações por linha. Sendo o número de linhas representado por 2+c, então:

$$n = (p - 1)(2 + c)$$

Conhecidos os valores de m e n para um sistema termodinâmico generalizado, o grau de liberdade será descrito como:

$$F = m - n$$

$$F = p(1 + c) - (p - 1)(2 + c)$$

$$F = p + pc - 2p - pc + c + 2$$

$$F = c - p + 2 \quad (11.18)$$

Esta formula representa a regra das fases de Gibbs, onde se relaciona o número de componentes e fases em um determinado sistema, e que o grau de liberdade implica quantas variações podem existir para que estas fases coexistam no equilíbrio.

Todo o desenvolvimento feito até o momento considera a pressão e temperatura como variáveis. Mas em muitos processos metalúrgicos ou em outros materiais, a pressão não é considerada uma variável (exemplo: pressão ambiente). O que ocorre com a formulação desenvolvida acima? Há alguma alteração?

Exercício sugerido: Considerando o mesmo sistema com p fases e c componentes e mantendo a pressão constante (não é variável), demonstre que a regra de fases de Gibbs é F=C-P+1. Esta formulação também é conhecida como regra das fases condensada, pois a pressão é mantida constante (exemplo: diagrama de fases ferro carbono).

Referências Bibliográficas:

1. DeHoff, Robert T. Thermodynamics in materials science. New York : McGraw-Hill, 1993.
2. Cavallante, Ferdinando Luiz e Lucio, Alvaro. Físico-química metalúrgica. São Paulo : ABM, 1977-80.

## 11.4 Exercícios

11.1 Considere o diagrama de fases binário do Fe-C fixado em Pressão = 1 atm.

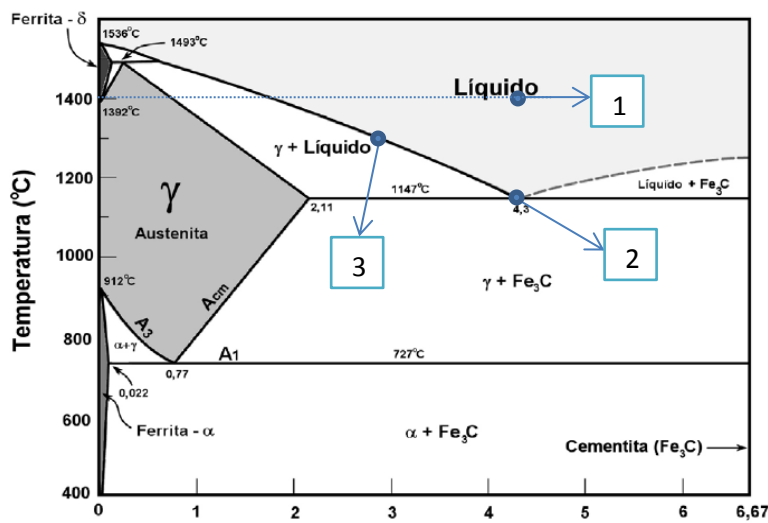


Diagrama Ferro Carbono, figura adaptada do livro Calister 2002.

- A) Determine qual é o grau de liberdade nos pontos 1, 2 e 3. E explique qual é a relação entre o grau de liberdade e sua posição no diagrama de fases.
- B) Se fixada a temperatura em 1400°C, qual é o grau de liberdade no ponto 1? Qual é a interpretação para o novo grau de liberdade? Qual é a condição para que este sistema mantenha o equilíbrio termodinâmico?

### Resolução dos exercícios

#### Exercício sugerido:

Formula geral do grau de liberdade:  $F=m-n$

Pressão é constante, então será excluída uma variável em cada fase, totalizando a quantidade de variáveis em  $m=p(c)$ . O sistema de equações será reduzido em uma linha, portanto  $n=(p-1)(c+1)$ . Logo:

$$F = p(c) - (p - 1)(c + 1) = c - p + 1$$

#### 11.1 A:

Ponto 1: Acima da linha liquidus. Componentes = 2 (ferro e carbono). Existe apenas uma fase.

$$F=c-p+1=2-1+1=2$$

O grau de liberdade igual a dois significa que a fase é mantida em equilíbrio, mesmo quando se varia composição e temperatura independentemente.  $F=2$  representatividade: área. 2 graus de liberdade permitem alterar variáveis independentemente de modo a permanecer coexistindo fases em equilíbrio, sem a nucleação ou alteração de fases.

Ponto 2: Ponto Eutético. Componentes: 2 (Ferro e Carbono). Fases: 3 (líquido,  $\gamma$  e  $Fe_3C$ )

$$F=c-p+1=2-3+1=0$$

Não há grau de liberdade. Tanto as composições como a Temperatura são invariáveis, e isto representa exatamente um ponto.  $F=0$  representatividade: ponto (intersecção de 3 fases). Não há possibilidade de alterar quaisquer variáveis mantendo a coexistência das fases em equilíbrio. Sistema invariante.

Ponto 3: Linha liquidus. Componentes=2 (Ferro e Carbono). Fases: 2 ( $\gamma$  e líquido)

$$F=c-p+1=2-2+1=1$$

Apenas um grau de liberdade. Possibilidade de coexistir as mesmas fases variando-se a composição e temperatura de forma dependente.  $F=1$  representatividade: linha. 1 grau de liberdade (monovariante) permite alterações em suas variáveis que são dependentes uma das outras a ponto de manter o equilíbrio, sem que ocorra a nucleação ou alteração das fases.

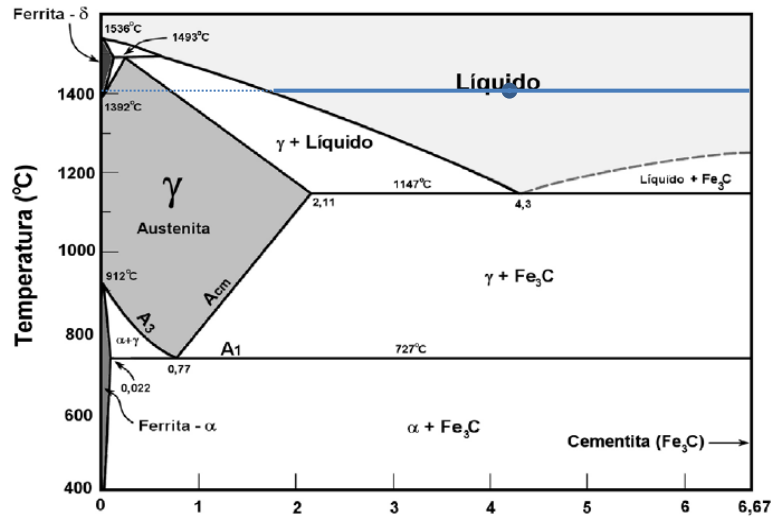
#### 11.1 B:

Nova formulação para regra de fases, considerando P e T constantes:

$$F= m - n, \text{ com } m=p(c-1) \text{ e } n=(p-1)(c); \text{ Logo: } F=c-p.$$

Com 2 componentes (Fe e C) e apenas uma fase, tem-se que  $F=2-1=1$ . Observe que esta nova condição (temperatura fixada) implica em uma representação linear no diagrama de fases.





A composição será variável ao longo da linha desde que este esteja dentro da área ou região que compreende o líquido. Uma vez que a variação da composição ultrapasse as fronteiras desta região, haverá nucleação de fase e o equilíbrio será perdido. Lembra-se que a pressão e temperatura são constantes, portanto o equilíbrio térmico e mecânico estão sendo respeitados. A única opção para que o equilíbrio seja desfeito é através do equilíbrio químico. A desigualdade entre potenciais químicos das espécies acarretará em nucleação ou transformação de fases. Portanto a condição para manter o equilíbrio termodinâmico é manter a igualdade dos potenciais químicos entre as espécies.