

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

**Capítulos 1 - Introdução**  
**Capítulo 2 - Estrutura da Termodinâmica**  
**Capítulo 3 - Leis da Termodinâmica**

**Prof. Dr. José Pedro Donoso**

# Capítulo 1 : Introdução

O que determina o comportamento da matéria?

**Sir Francis Bacon** .(1561 - 1626) sugirió examinar o comportamento da matéria desconsiderando argumentações místicas. Marca o nascimento da ciência experimental.

**Séc. XIX** - o comportamento mecânico da matéria:

- movimento (energia cinética);
- posição num campo (energia potencial)

A descrição porém, não estava completa: **calor**

Dinâmica : movimento da matéria

Termodinâmica : “movimento” do calor

**Gibbs** (1883) “*On the equilibrium of heterogeneous substances*”

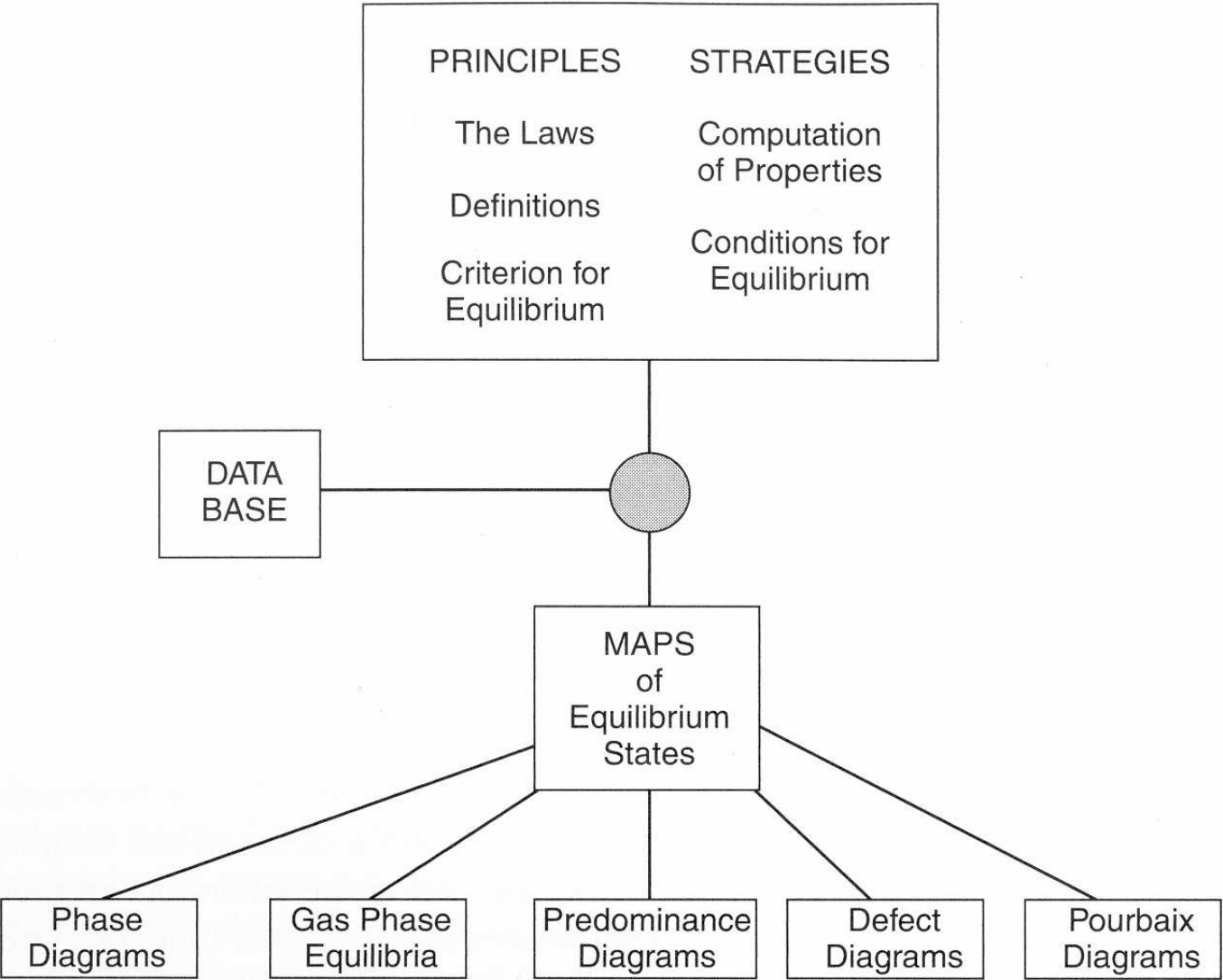
completa a aparelhagem termodinâmica:

- fornece o formalismo
- estabelece princípios gerais para as condições de equilíbrio
- define todas as propriedades necessárias para a descrição da matéria em equilíbrio

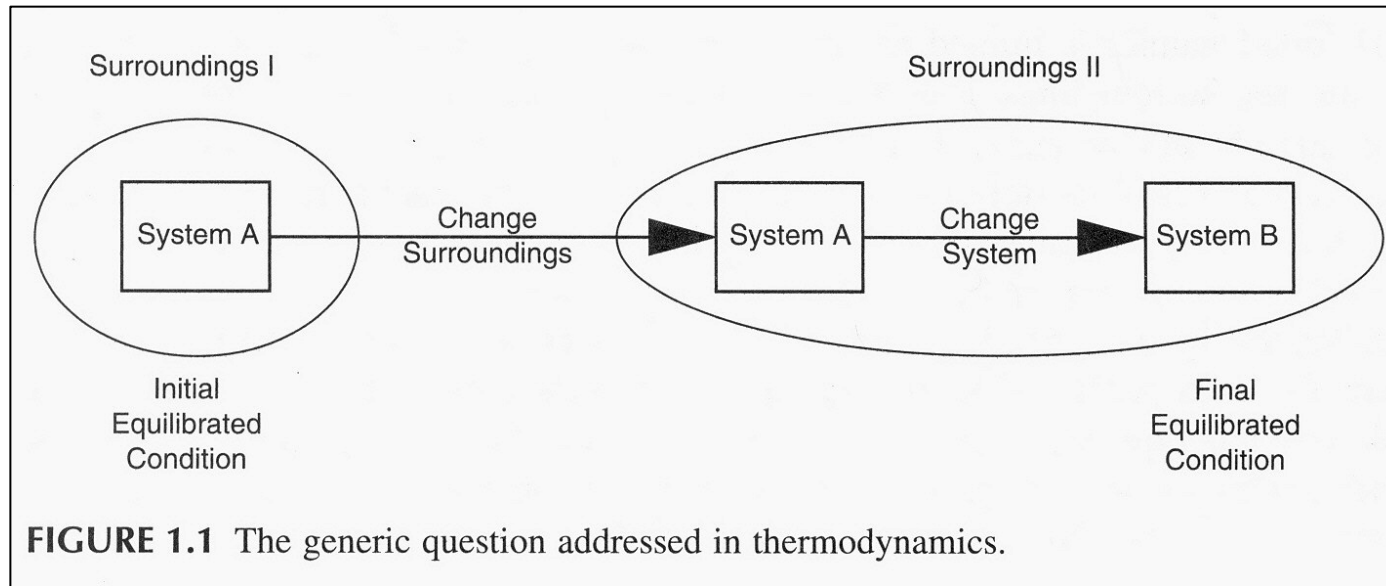
**O que determina o comportamento da matéria?**

- a termodinâmica fenomenológica
- a mecânica estatística
- a mecânica quântica

# A estrutura da Termodinâmica



## The question addressed by Thermodynamics



**System A** : peça de cadmio sólida

**Surrounding I** : temperatura e pressão ambiente no laboratório

**Surrounding II** : forno a 545 °C

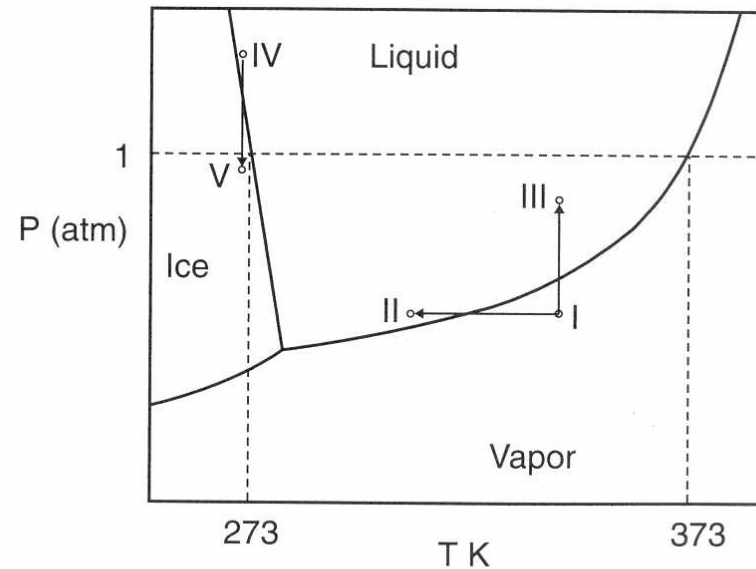
**Processo**: O sistema **A** começa a mudar suas condições para o estado final **B**, em equilíbrio com o *surrounding* II.

Dados: *melting point* do Cd:  $T_m = 321$  °C; *vaporization temperature*:  $T_v = 767$  °C

Ocorre uma transformação de fase (o metal funde)

⇒ O estado final de equilíbrio no *surrounding* II é cadmio líquido

## A Termodinâmica pode prever o comportamento de um sistema



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

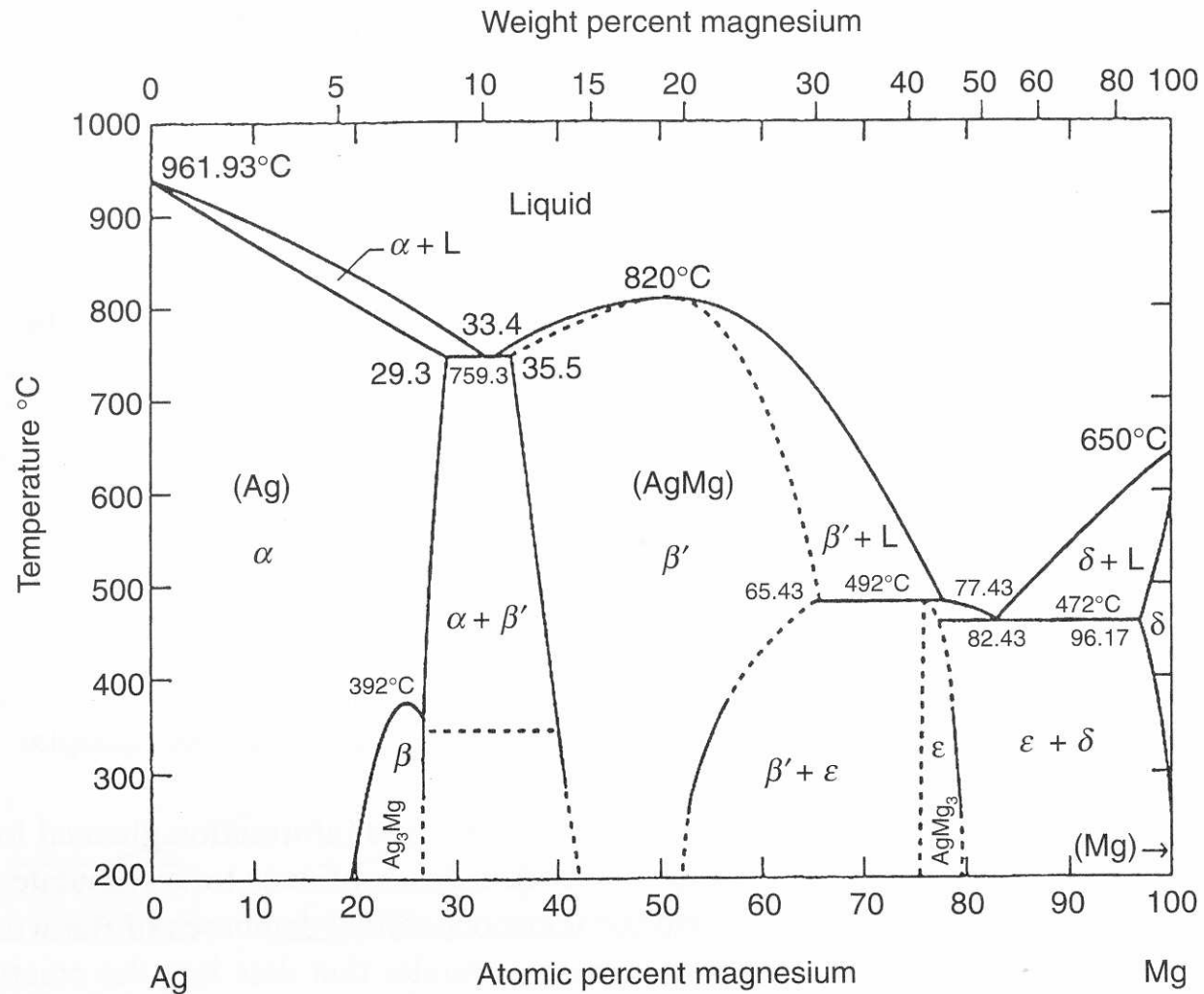
**Ponto I** ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Pressão de vapor: 0.62 atm, vapor) para **Ponto II** (líquido)

**Processos**: formação de gotas, crescimento, distribuição de tamanhos.

**Ponto IV** (líquido) para **Ponto V** (sólido): Você já observou o que ocorre quando uma garrafa de *Coca-Cola* que estava no freezer (sob a pressão dos gases dissolvidos nela) é destampada? O líquido congela quase instantaneamente!

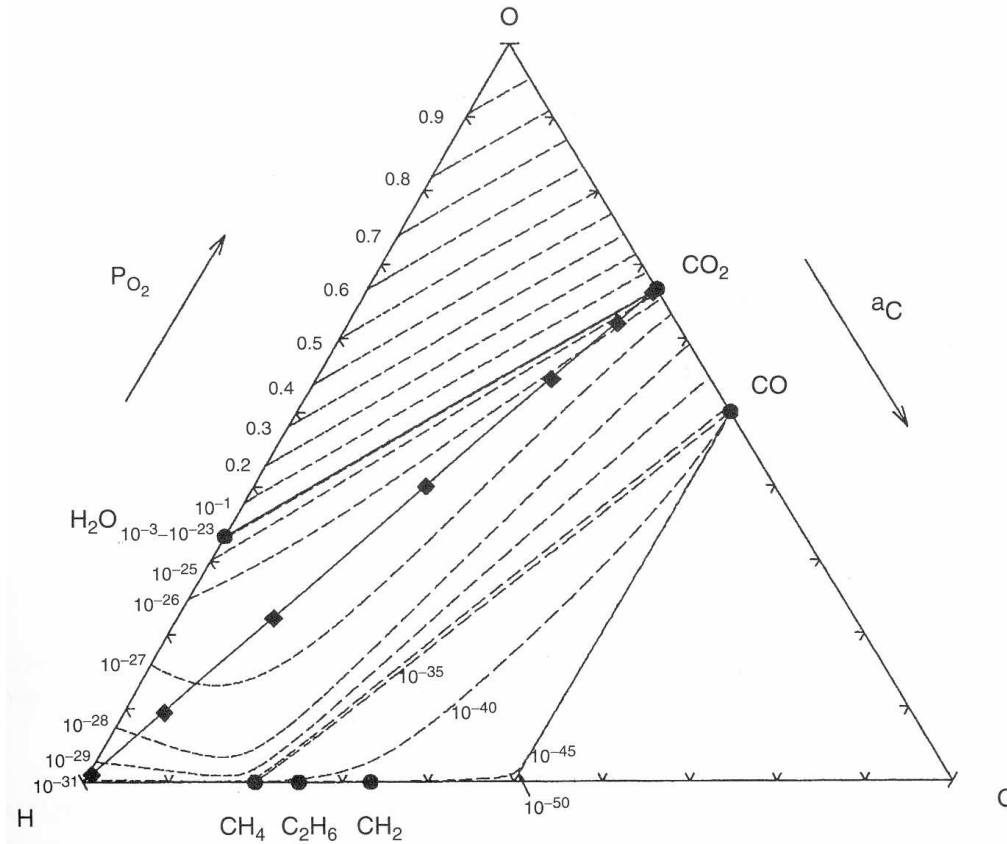
**Processos**: nucleação de cristais de gelo e posterior crescimento

## Diagrama de fases do sistema binário Ag-Mg a 1 atm



O diagrama mostra as estruturas de equilíbrio de uma dada composição **Ag-Mg** em função de  $T$ . A fase vapor é estável acima dos intervalos de  $T$  representados

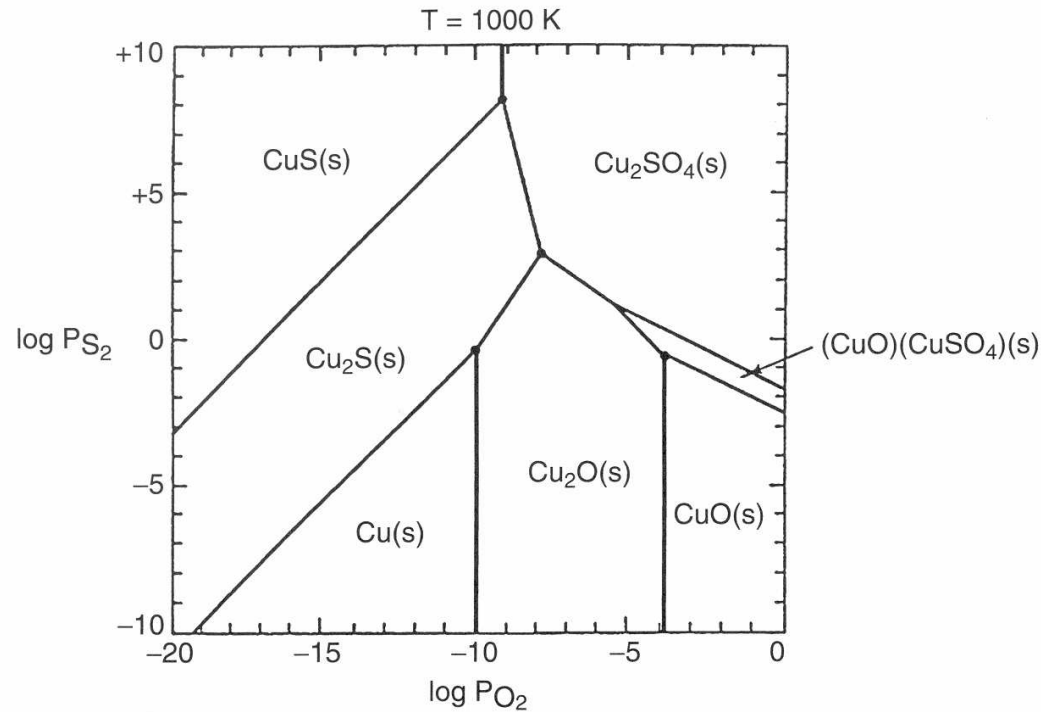
## Equilibrium gas composition map



Composições de equilíbrio (expressadas pela pressão parcial na mistura) de uma componente ( $O_2$ ) numa mistura de gases. Os símbolos ( $\blacklozenge$ ) indicam composições com  $X_{H_2} : X_{CO_2} = 1:99, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10, 99:1$

Estes diagramas são úteis para determinar as atmosferas dos fornos utilizados para tratamentos térmicos, *coatings*, depósitos de vapores e controle estequiométricos

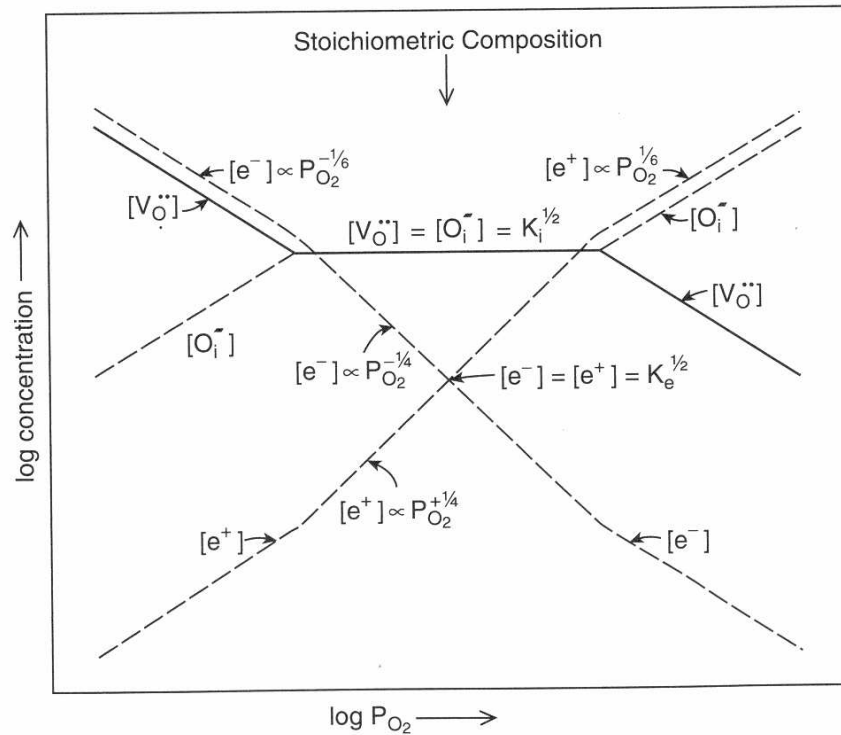




## Predominance diagram

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

Estes diagramas são calculados a partir das informações de dados termodinâmicos (*database*) sobre as reações químicas que formam os compostos indicados no diagrama. As regiões no diagrama indicam **domínios de predominância** de cada composto, relativos aos todos os outros no sistema



## Equilibrium crystal defect diagram

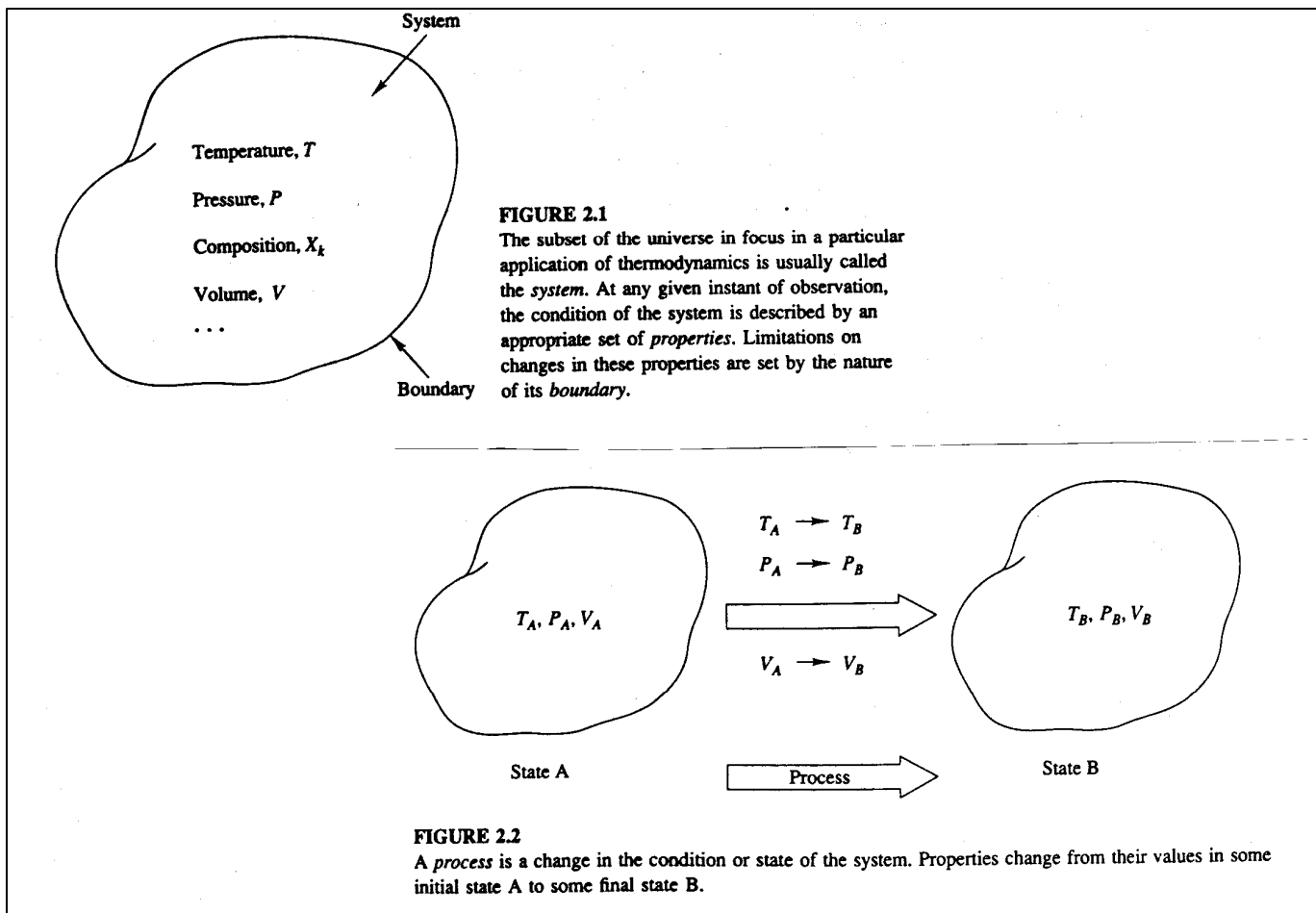
**FIGURE 1.8** Sketch of the variation of the concentration of crystal defects of an oxide with departure from the stoichiometric composition of the compound, here represented by the equilibrium partial pressure of oxygen in the atmosphere, which controls such departures.

As bases de dados com as mudanças nas propriedades termodinâmicas associadas com a formação de defeitos (vacâncias, intersticiais, etc) em compostos cristalinos permite calcular a concentração de cada tipo de defeito em função do **desvio** da composição no cristal, a partir da sua fórmula estequiométrica. Estes **desvios** são controlados manipulando a química do gás na atmosfera

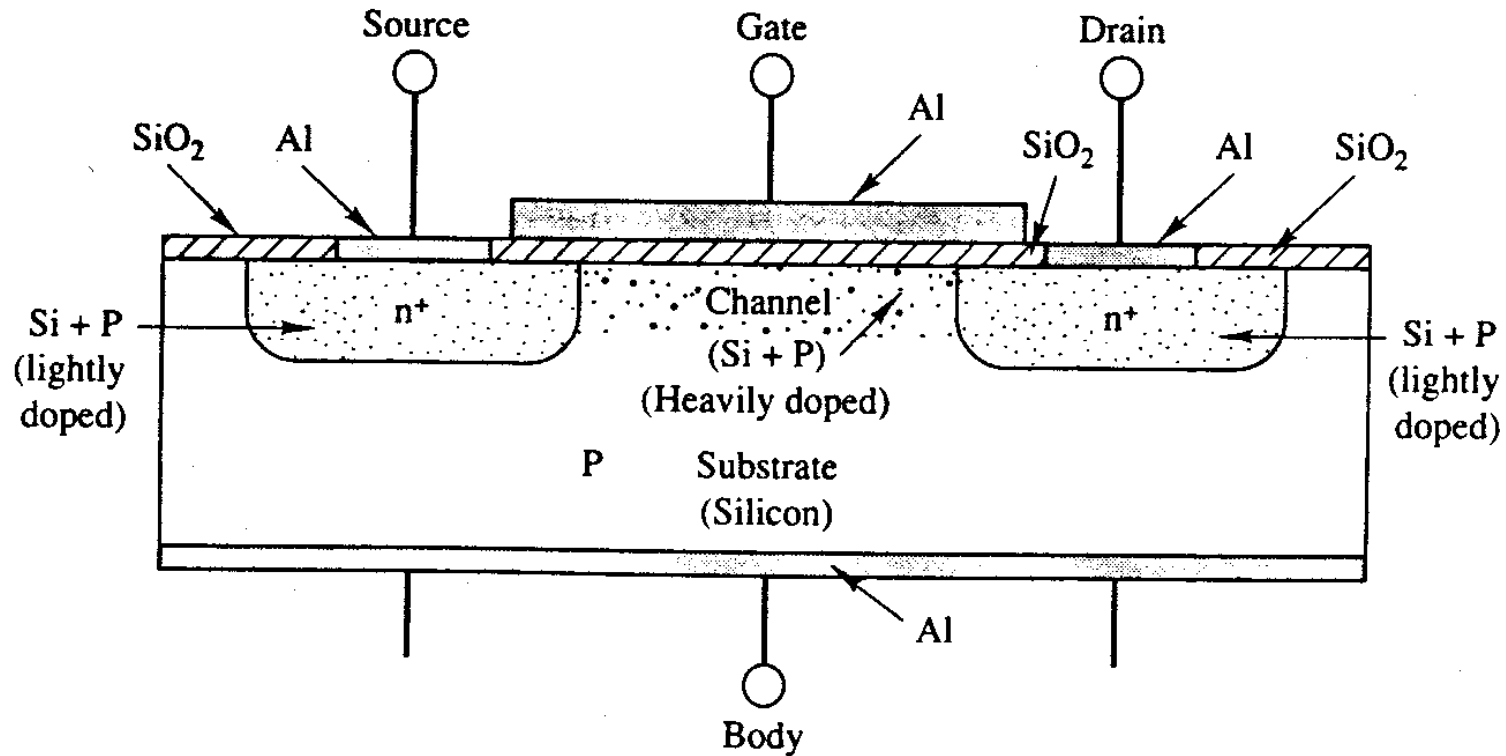
## Capítulo 2 : Estrutura da Termodinâmica

**Sistema:** subconjunto do universo  $\{T, P, X_k, V, \dots\}$

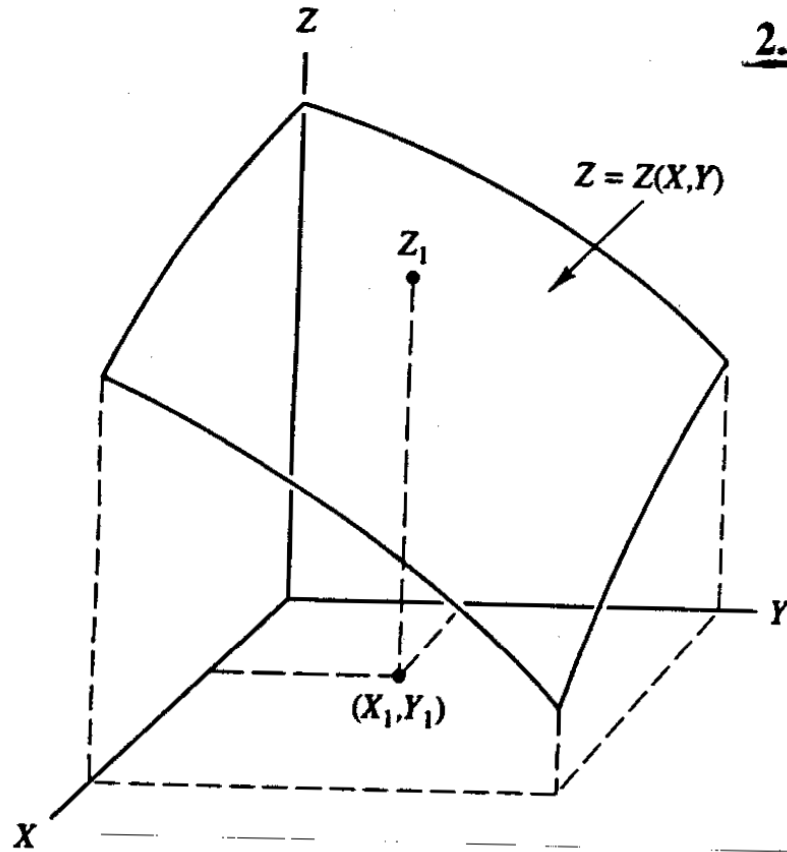
**Processo:** mudança das propriedades. Calculado pela termodinâmica



## MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor)

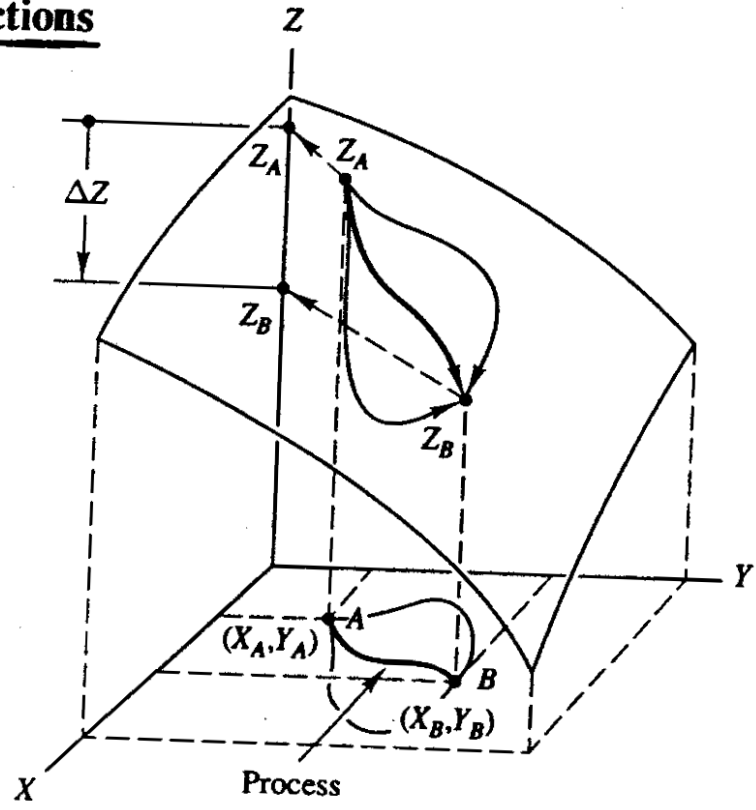


Do ponto de vista da termodinâmica, este **sistema** consiste num grande número de componentes químicas, algumas impurezas adicionadas para controlar propriedades eletrônicas, distribuídas em várias fases. Reações químicas podem ocorrer nas interfaces gás:sólido e entre as fases sólidas. Ele pode ser classificado como um **sistema multicomponente, multifases, fechado e que sofre reações.**

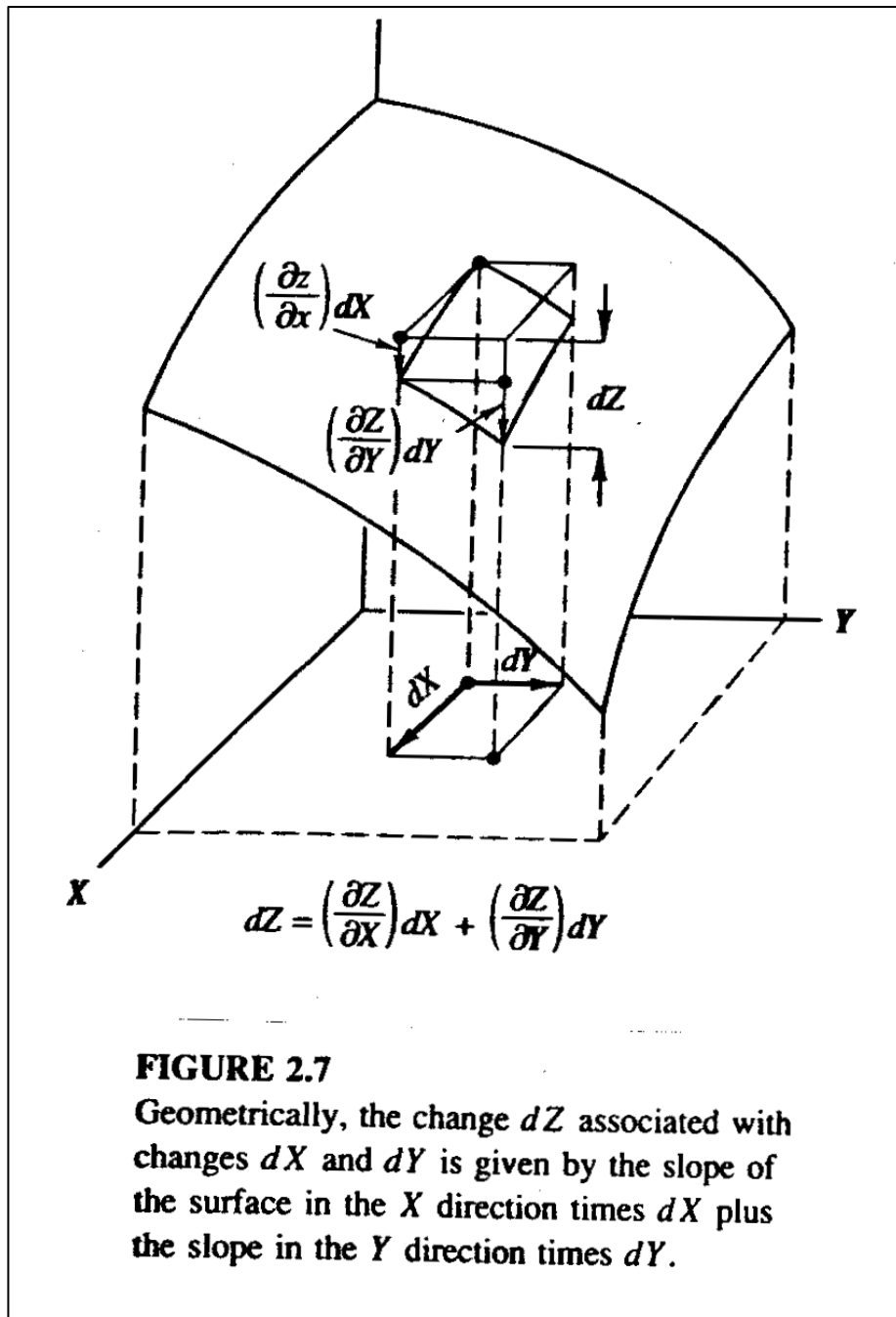


**FIGURE 2.4**  
 If the value of the variable  $Z$  depends only on the current values of the variables  $X$  and  $Y$ , then all three variables are *state functions*. The functional relationship among these variables, written  $Z = Z(X, Y)$ , is represented by a surface in  $(X, Y, Z)$  space. For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

inctions



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



## Variáveis de estado:

→ **Propriedades intensivas:**

$T, P, \dots$

podem ser definidas para cada ponto do sistema

→ **Propriedades extensivas:**

$S, U, V, \dots$

podem ser expressadas como integrais de propriedades intensivas

### Coefficient relations:

$$dZ = M dX + N dY$$

**Segunda Lei** - Existe uma propriedade no universo chamada **entropia**, que só pode mudar numa direção, seja qual for o processo que ocorre no universo (esta não é uma lei de conservação como a primeira lei)

$$\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S_t + \Delta S_p$$

$\Delta S_t$  : transferência de entropia através da borda durante o processo.

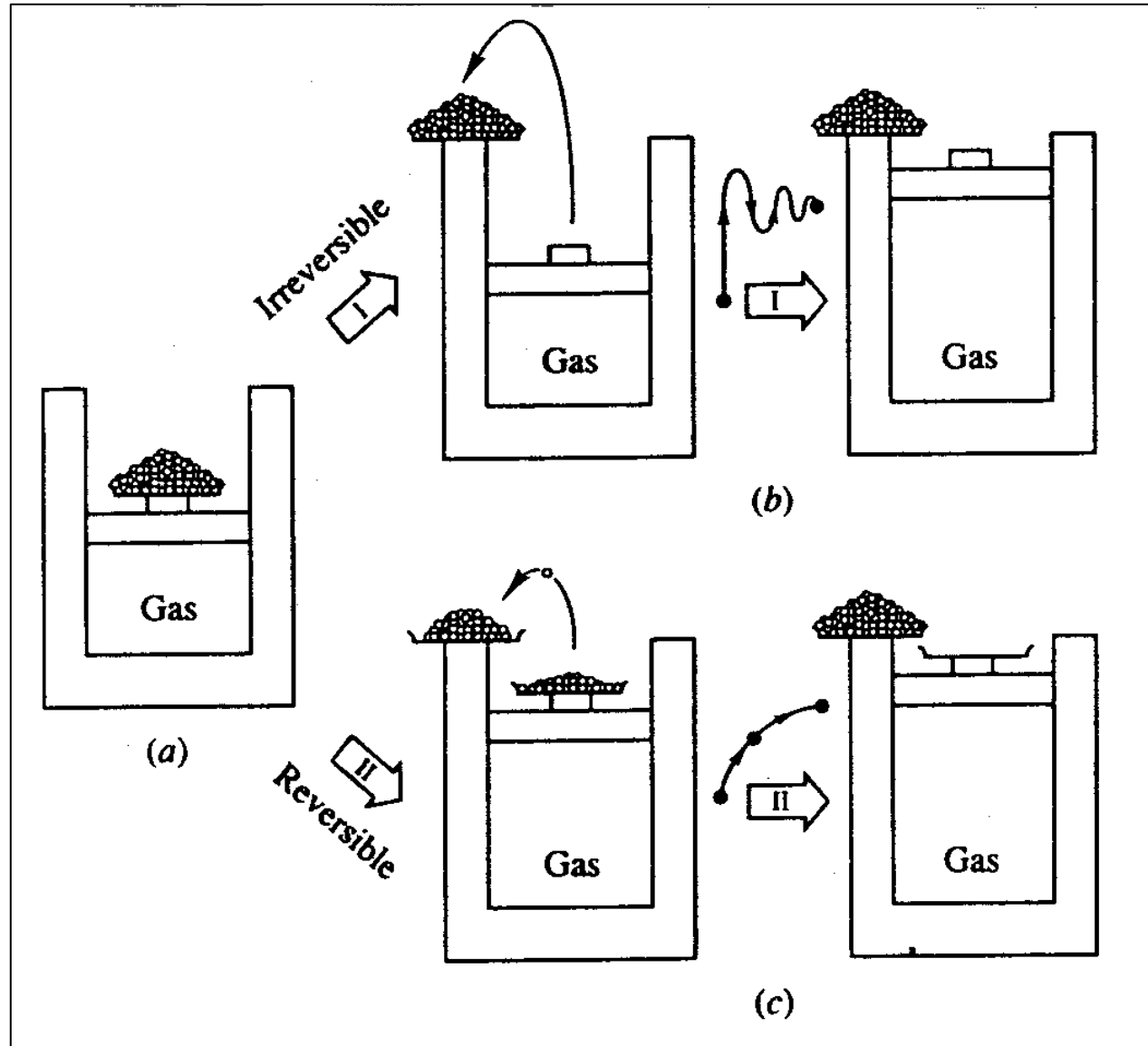
Pode ser  $> 0$ ,  $= 0$ , ou  $< 0$

$\Delta S_p$  : produção de entropia dentro do sistema durante o processo

Pode ser  $> 0$  ou  $= 0$ . Nunca  $< 0$

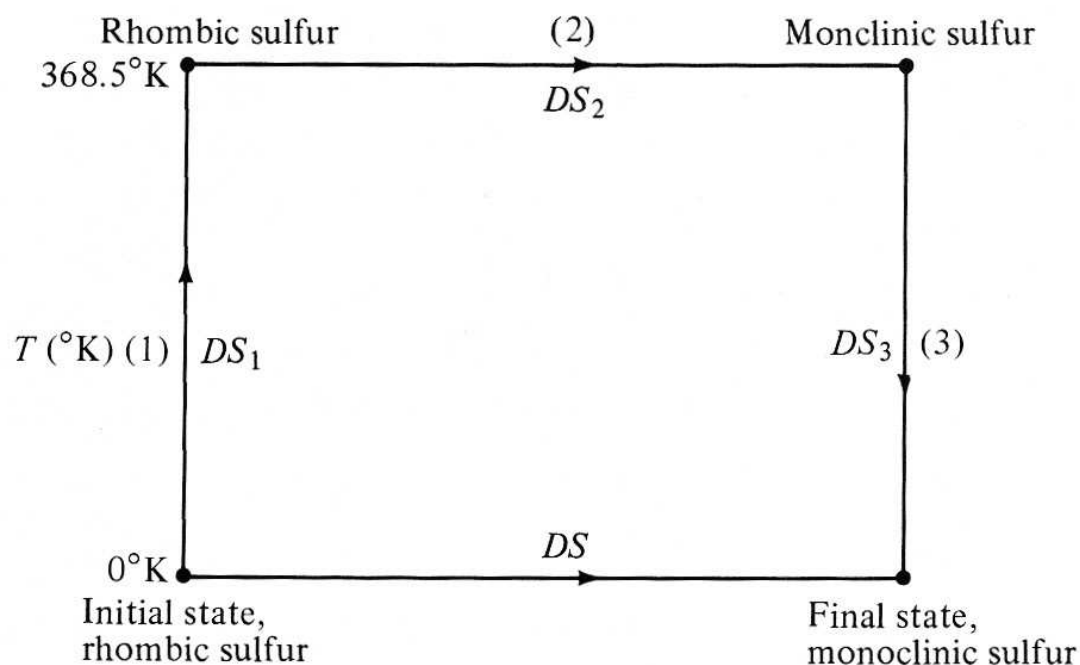
**Terceira Lei** - Existe uma escala absoluta de temperatura que tem um mínimo definido como **zero absoluto**, no qual a entropia de todas as substâncias é a mesma.

## Exemplo de processo reversível e irreversível





## Verificação experimental da Terceira Lei



Variação de entropia a 0 K da transformação do enxofre S rómbico para S monoclinico

$$T_{\text{tr}} = 368.5 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{tr}} = 96 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Onde  $\Delta S_1$  e

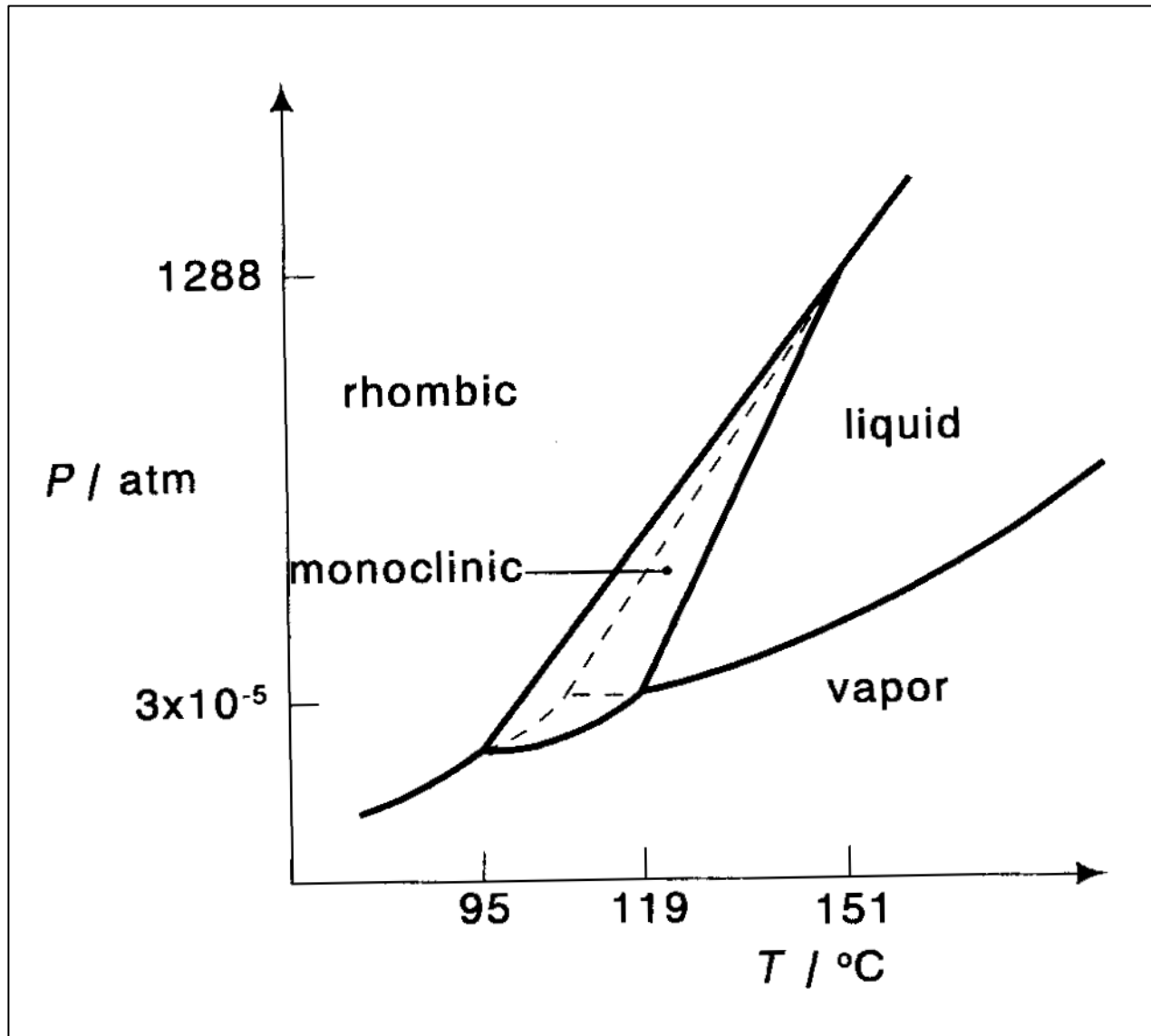
$\Delta S$

são obtidos de

medidas calorimétricas e

$$\Delta S_2 = \Delta H_{\text{tr}}/T_{\text{tr}}$$

*Chemical Thermodynamics of Materials*  
C.H.P. Lupis



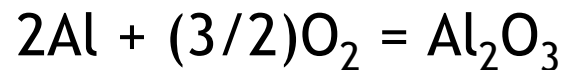
**Enxofre**  
(sulfur)

fases rômbrica e  
fase monoclinica

## Aplicação da terceira Lei da Termodinâmica :

Cálculo da variação da entropia,  $\Delta S$ , para reações químicas

Exemplo: formação da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir do alumínio e do oxigênio:



Os valores de entropia padrão a temperatura ambiente (298 K) estão tabeladas nos apêndices D, G, H e I do DeHoff

Resultado:  $\Delta S^\circ = -313.18 \text{ J/mol K}$

## Calores de reação e de transformação

Se  $\Delta H < 0$  : reação é exotérmica (há geração de calor)

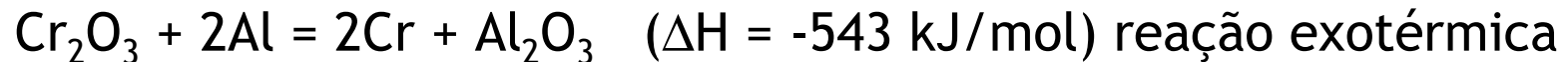
Se  $\Delta H > 0$  : reação é endotérmica (há absorção de calor)

### 1- Calor de reação

Reação do óxido de Zn pelo carbono a  $950^\circ \text{C}$  :

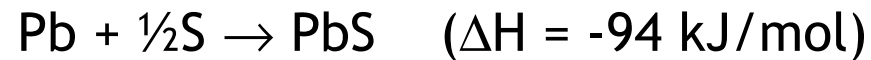


Reação do óxido de Cr pelo alumínio a  $1200^\circ \text{C}$  :

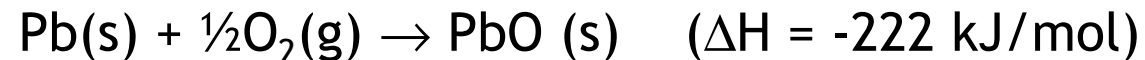


**2- Calor de formação:** quando a reação química se refere a formação de um composto, geralmente a 298 K e 1 atm

Formação do sulfeto de chumbo:



Formação do óxido de Pb :



Lembrar que o calor de formação dos elementos são considerados nulos ( $\Delta H = 0 \text{ kJ/mol}$ ). O calor de formação de um composto a temperatura  $T$  pode ser determinado de:

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298} + \int C_p dT$$

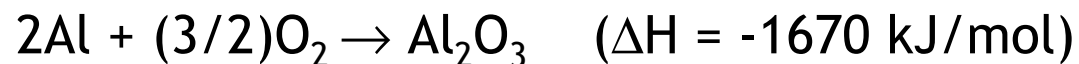
3- **Calor de dissociação:** é igual ao de formação, com sinal trocado

Exemplo: dissociação do PbS ( $\Delta H = + 94 \text{ kJ/mol}$ )

4- **Calor de oxidação:** quando o composto formado pela reação é um óxido. Exemplo: formação do óxido de cobre :



Se a reação for exotérmica, ela é denominada **calor de combustão**



**5- Calor latente:** no caso de transformações de fase a  $T$  constante.  
Calores latentes de fusão, de solidificação e de ebulição.

Exemplos:

fusão do zinco a  $420^\circ\text{C}$ :  $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn (l)}$  ( $\Delta H_{693} = +7.1 \text{ kJ/mol}$ )

vaporização do zinco a  $907^\circ\text{C}$ :  $\text{Zn (l)} \rightarrow \text{Zn (g)}$  ( $\Delta H_{1180} = +114 \text{ kJ/mol}$ )

**6- Calor latente de transformação:** para transformações alotrópicas  
(mudanças de estrutura cristalina a  $T$  constante).

Exemplo: transição  $\alpha \rightarrow \beta$  do titânio a  $880^\circ\text{C}$



Da mesma forma, as transformações de magnetização que ocorrem na temperatura de Curie. Exemplo: magnetização do ferro a  $760^\circ\text{C}$



**7- Calor de solução:** quando uma substância se dissolve em um solvente formando uma solução

Exemplo: dissolução de 10% de Si em Fe(l) a 1580° C, operação necessária na fabricação de aços para transformadores

Esta dissolução, que corresponde a ~4% em peso de silício em ferro, gera um calor de -11.7 kJ, suficiente para elevar a temperatura do tanque em 50°

**Referência:** *“Introdução a metalurgica extrativa e siderurgia”*

Mauricio Prates de Campos

**Curiosidade:** energia liberada na explosão de 2,4,6-trinitrotolueno TNT



Valor medido experimentalmente:  $\Delta H = 4770 \text{ kJ/kg}$  ou  $1130 \text{ kJ/mol}$

*Chemical and Engineering Thermodynamic* -S.I. Sandler