

SFI 5769 Físico Química e Termodinâmica dos Sólidos

SCM 5702 Termodinâmica dos Materiais

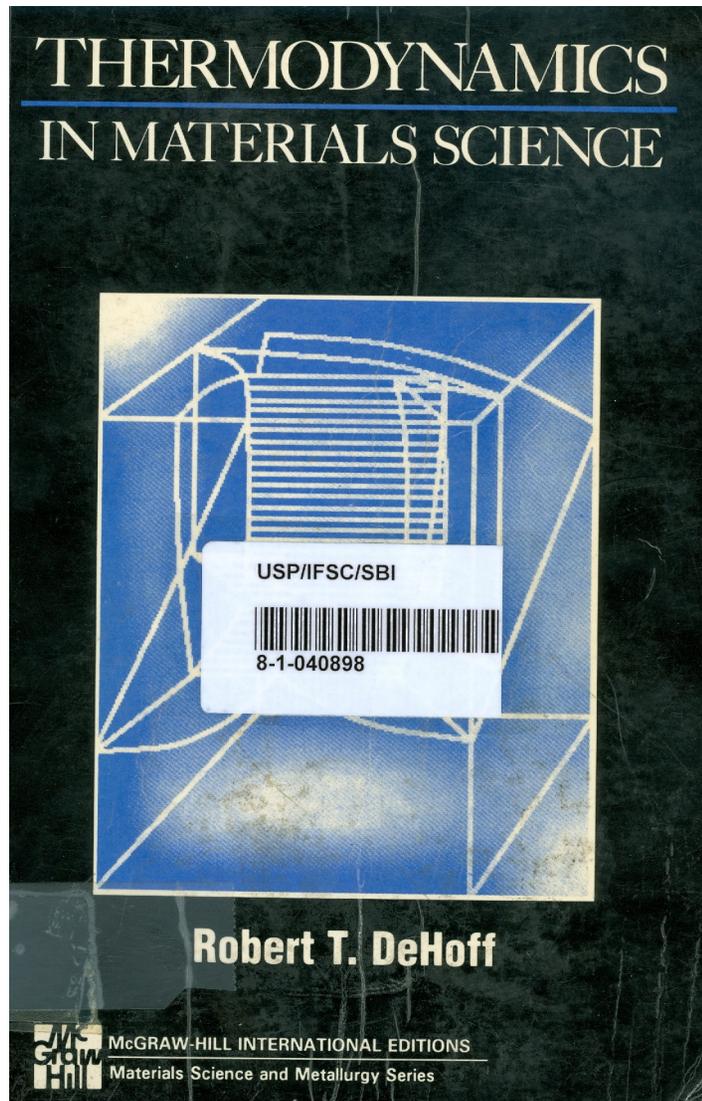
Prof. José Pedro Donoso

Bibliografia:

Robert T. DeHoff: *Thermodynamics in Materials Science*

(McGraw Hill, 1993)

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos



DeHoff

Thermodynamics in Materials Science

(McGraw Hill, 1993)

Cap 3 Leis da Termodinâmica

Cap 4 Variáveis e relações termodinâmicas

Cap 6 Termodinâmica Estatística

Cap 7 Sistemas heterogêneos unários

Cap 8 Sistemas multicomponentes
homogêneos, não-reagentes: Soluções

Cap 9 Sist multicomponentes heterogeneos

Cap 10 Diagramas de fases

Cap 11 Sistemas multicomponentes: reações

Cap 12 Capilaridade

Cap 13 Defeitos em cristais

Cap 14 Campos externos

Cap 15 Eletroquímica

Programa do curso

Capítulo 2 : Classificação dos sistemas termodinâmicos

Leis da Termodinâmica. Definições. Relações de Maxwell

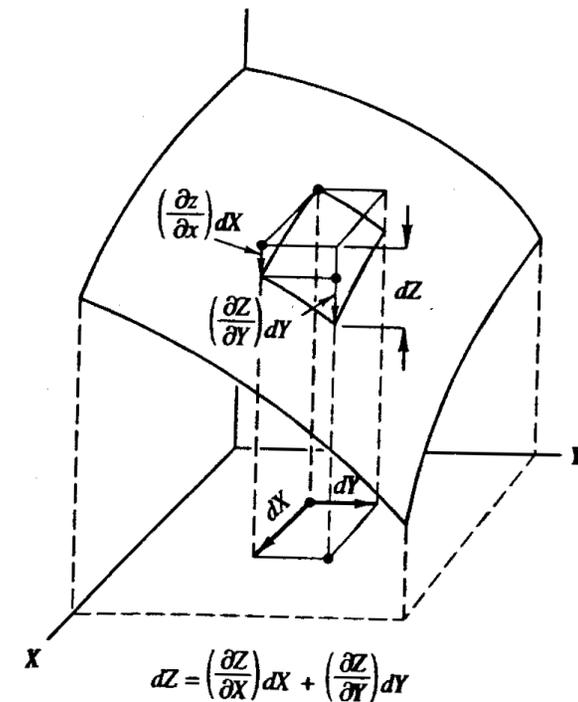
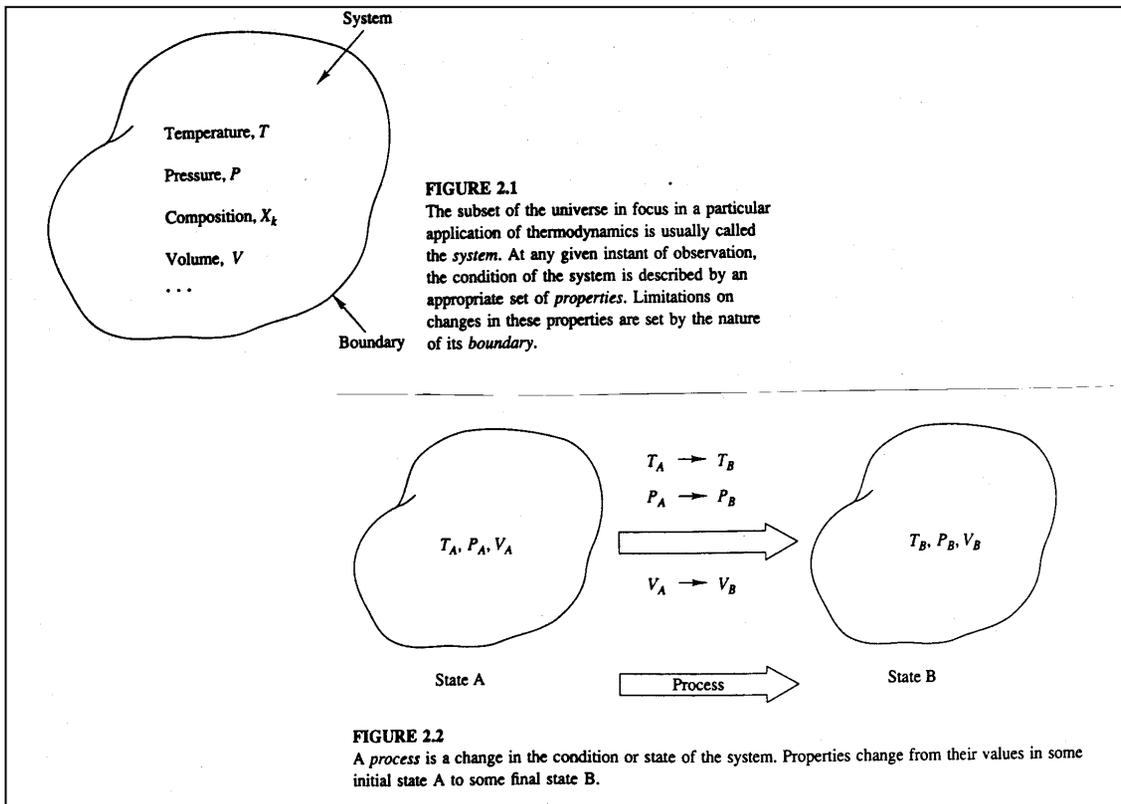
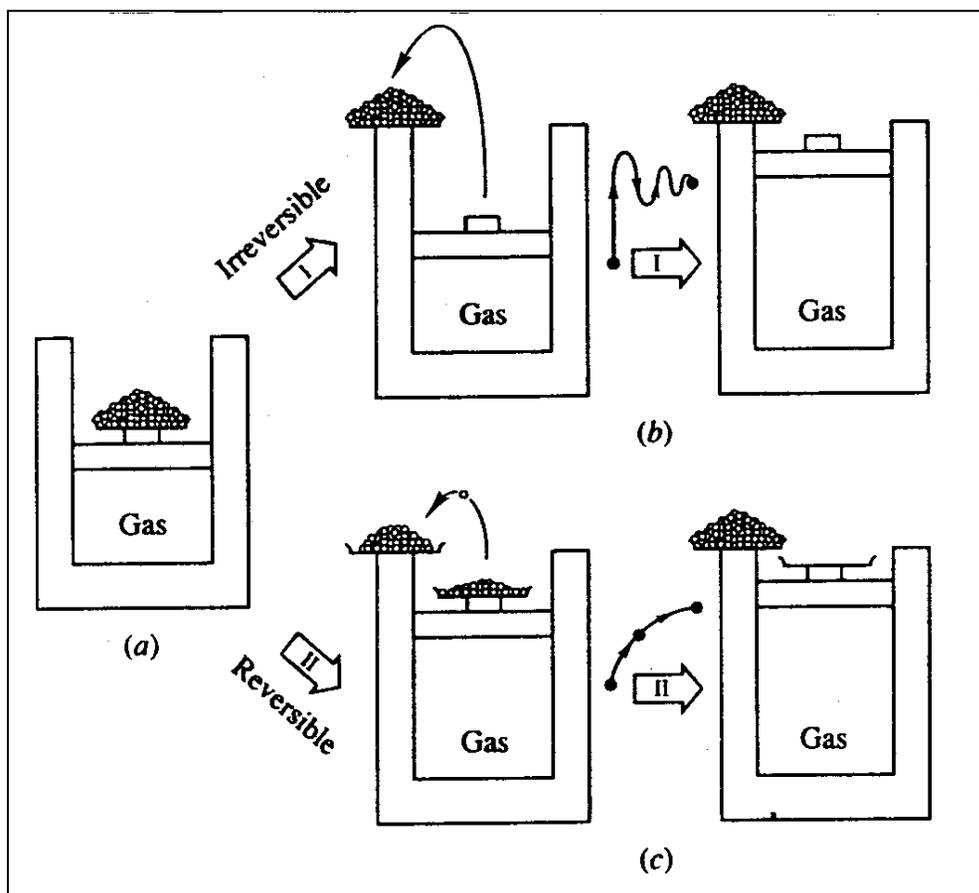


FIGURE 2.7

Geometrically, the change dZ associated with changes dX and dY is given by the slope of the surface in the X direction times dX plus the slope in the Y direction times dY .

Capítulo 3 : Leis da termodinâmica

Entropia. Processo reversível e irreversível



Aplicação: calculo de ΔS
para reações químicas:

formação de Al_2O_3

Capítulo 4 : Variáveis e relações termodinâmicas

Funções de energia. Variáveis experimentais. Relações de Maxwell

TABLE 4.5

Thermodynamic state functions expressed in terms of the independent variables Temperature and Pressure

$$V = V(T, P) \quad dV = V\alpha dT - V\beta dP \quad (4.32)$$

$$S = S(T, P) \quad dS = \left[\frac{C_p}{T} \right] dT - V\alpha dP \quad (4.38)$$

$$U = U(T, P) \quad dU = (C_p - PV\alpha)dT + V(P\beta - T\alpha)dP \quad (4.41)$$

$$H = H(T, P) \quad dH = C_p dT + V(1 - T\alpha)dP \quad (4.42)$$

$$F = F(T, P) \quad dF = -(S + PV\alpha)dT + PV\beta dP \quad (4.43)$$

$$G = G(T, P) \quad dG = -SdT + VdP \quad (4.11)$$

Exemplos trabalhados: 4.2 a 4.11 : estratégias para encontrar funções termodinâmicas de casos específicos.

Ex. 4.12 a 4.15: aplicações em sólidos e líquidos

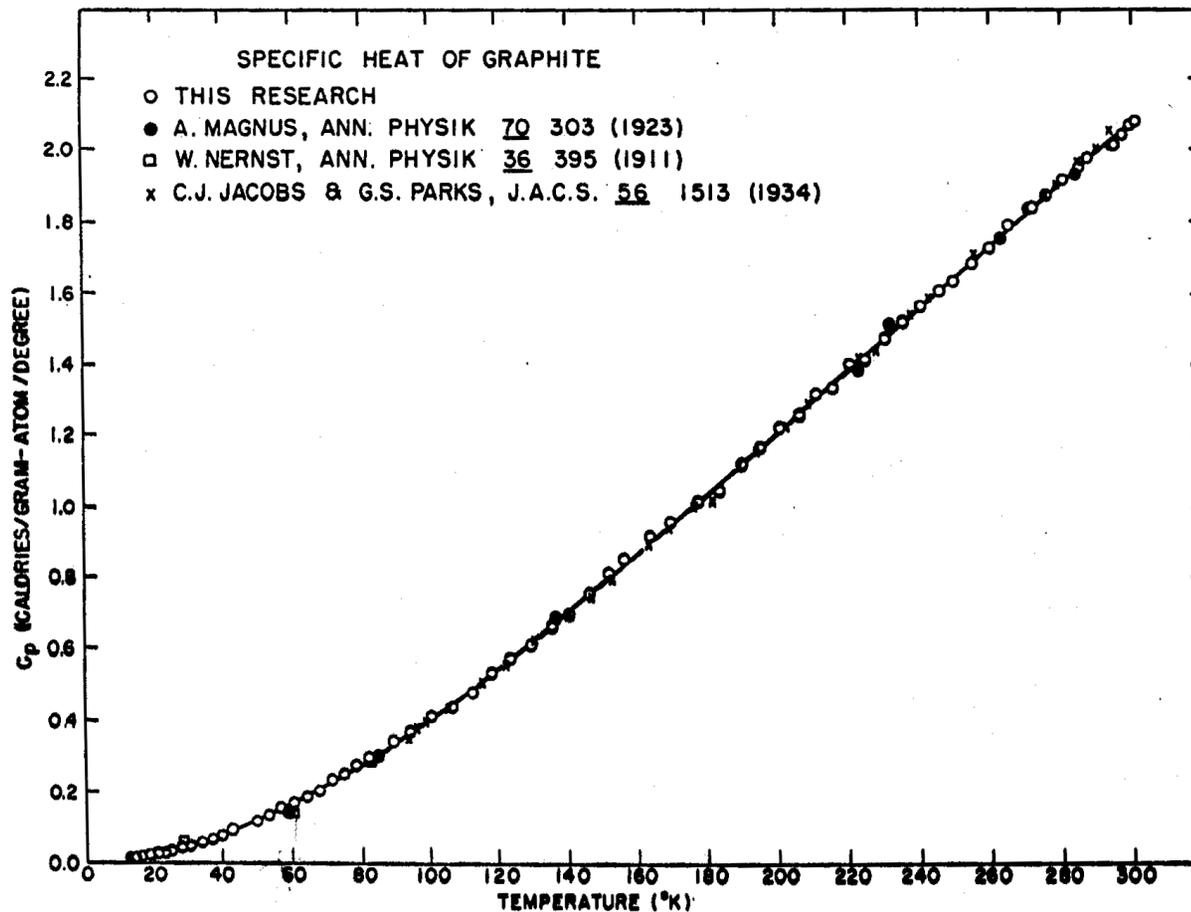


FIG. 1. Low-temperature specific heat of graphite compared with previous investigations.

Exemplo:
Cálculo da entropia
molar do grafite a
temperatura T

$$S_m = \int_0^T \left(\frac{C_p}{T} \right) dT$$

Calor específico do grafite: *J. Chemical Physics* 21 (Oct 1953)

Capítulo 5 : Critérios de Equilíbrio para um sistema isolado

Formulação matemática

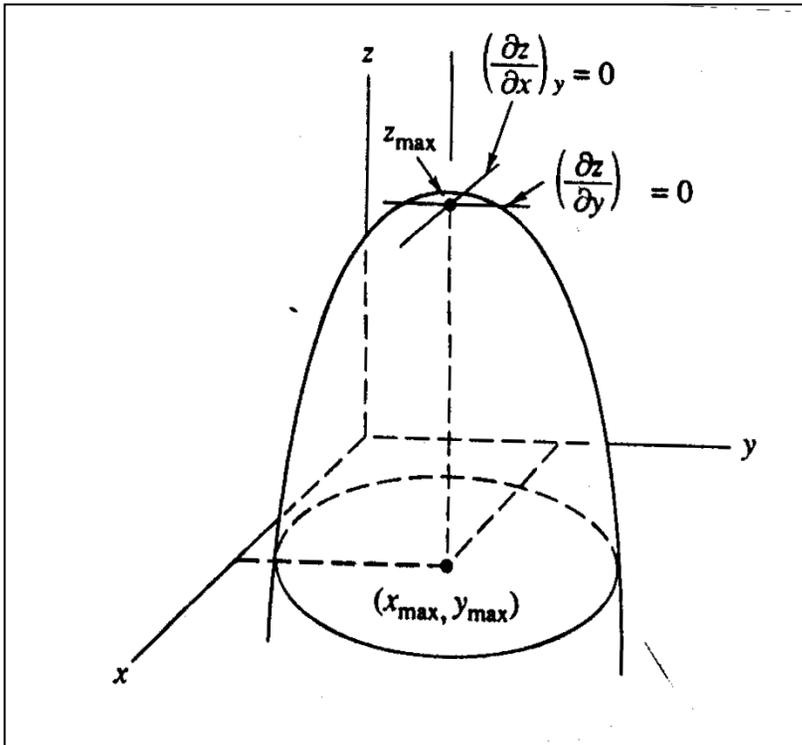


FIGURE 5.3

Illustration of a function z of the two variables, x and y , in which z shows an extremum that is a *maximum*. The maximum value of z , z_{\max} , occurs at the combination of dependent variables (x_{\max}, y_{\max}) .

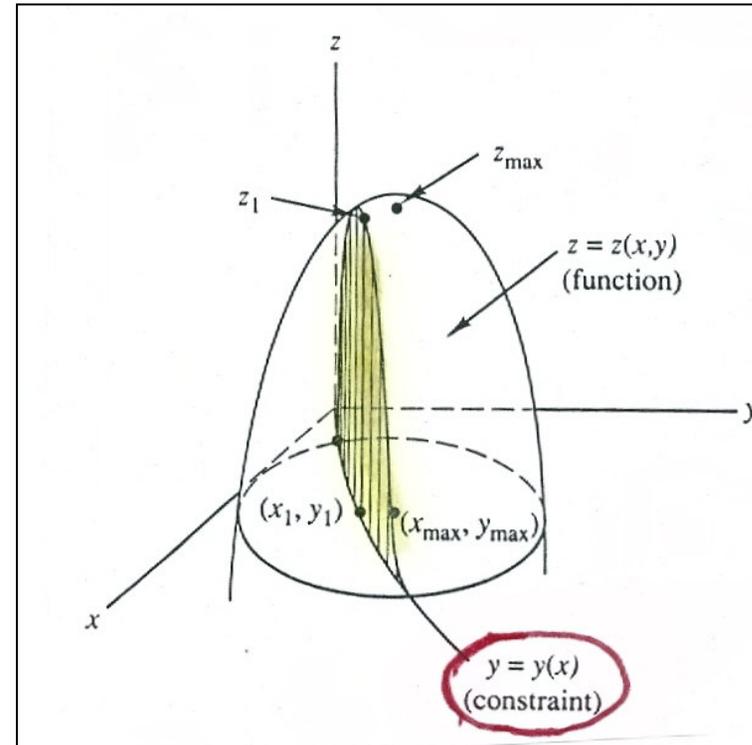


FIGURE 5.4

If the problem of interest involving the function in Figure 5.3 requires that the values of the variables x and y be constrained by a relationship $y = y(x)$, then, for this subset of (x, y) values, the maximum value of z , labelled z_1 , is different from the absolute maximum, z_{\max} .

Capítulo 6 : Termodinâmica Estatística

Macroestado e microestado de um sistema

Função partição

Hipótese de Boltzmann para a entropia:

$$S = k_B \ln \Omega$$

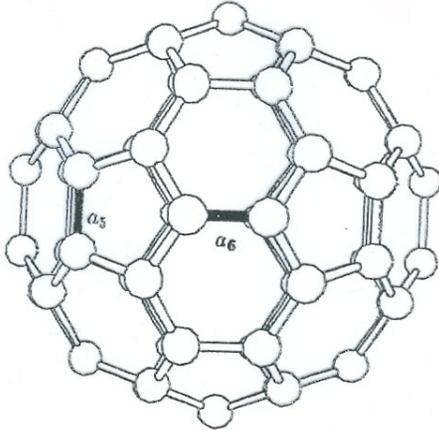


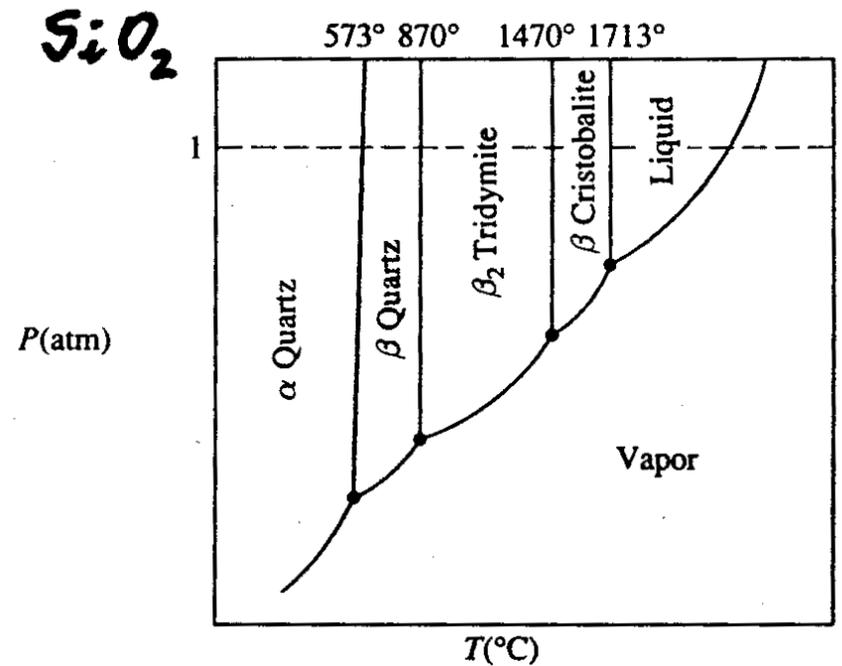
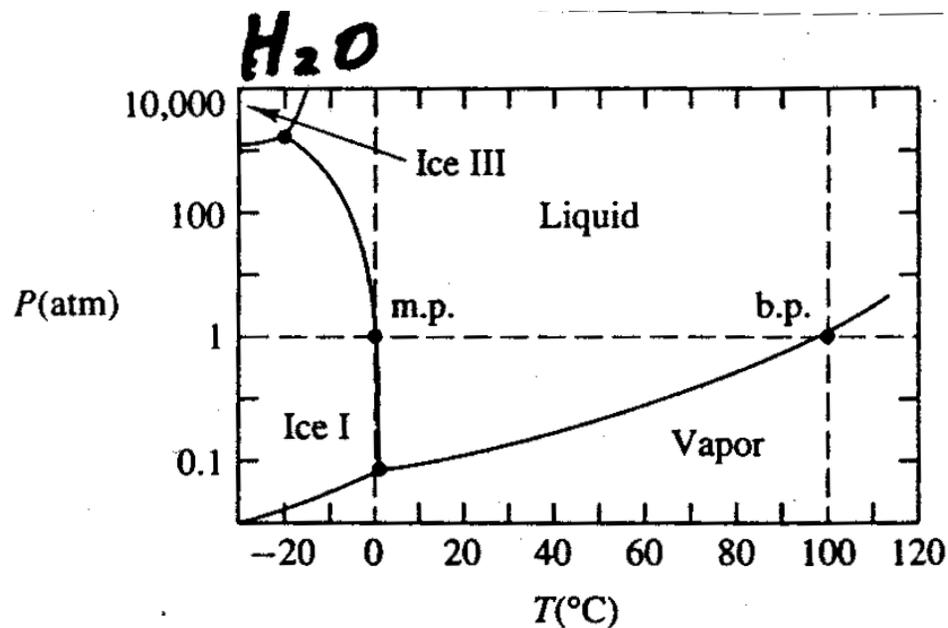
Fig. 3.1. The C_{60} molecule showing single bonds (a_5) and double bonds (a_6).

Aplicação: cálculo da contribuição vibracional ao calor específico para a molécula de fulereno, a partir dos dados de espectroscopia Raman

Solução: Para $T = 1000 \text{ K}$, $(kt/hc) = 694 \text{ cm}^{-1}$

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	degenerescência	$X = \nu/694$	(C_{vm}/R)
525	3	0.757	0.953
354	3	0.51	0.98
345	4	0.497	0.977
403	5	0.581	0.97
525	5	0.757	0.953
667	5	0.961	0.929
578	3	0.833	0.964

Capitulo 7 : Sistemas heterogêneos unários

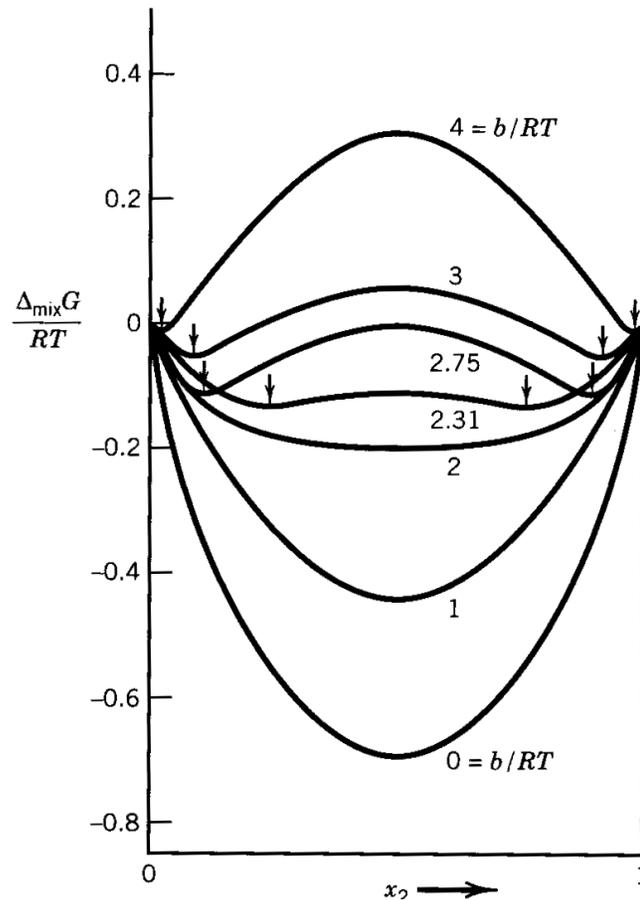


Superfícies de potencial químico. Equação de Clausius – Clapeyron.
Construção de diagramas de fases

Capítulo 8

Sistemas multicomponentes

Soluções.



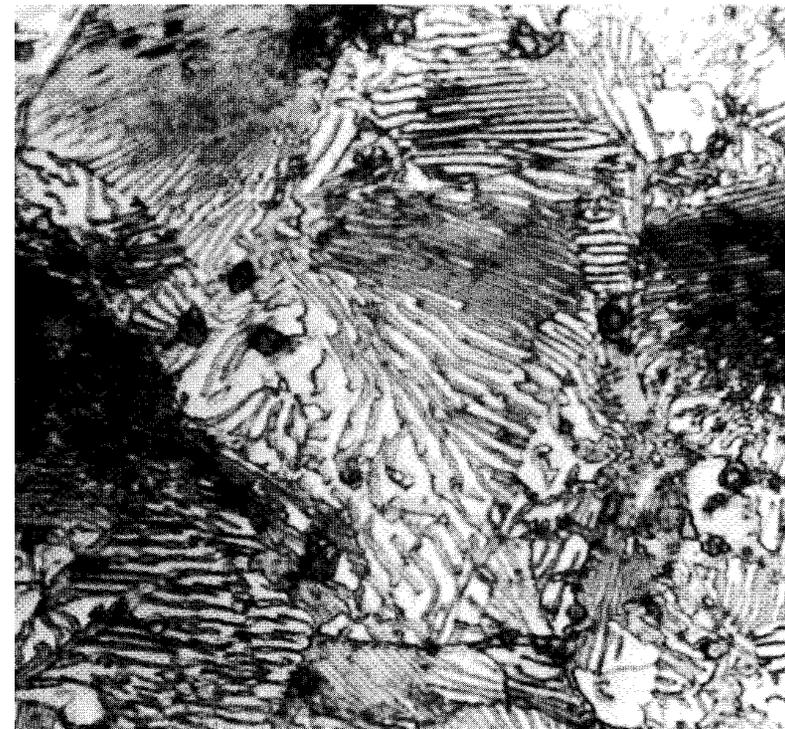
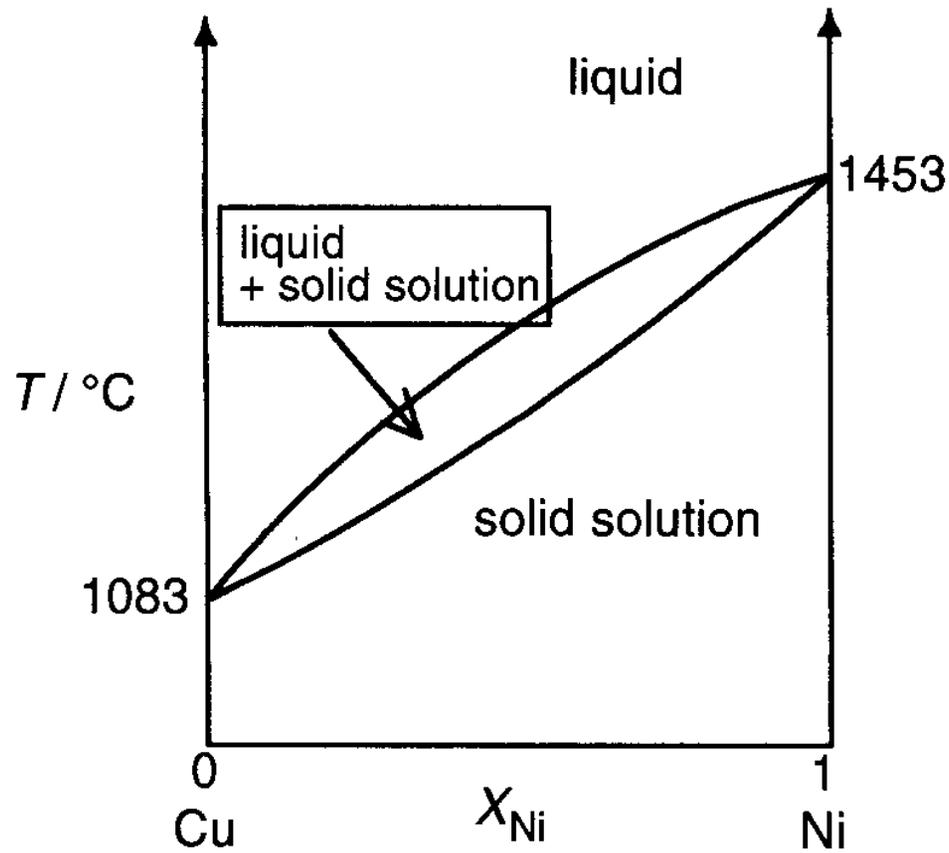
Propriedades parcial molal
Eq. de Gibbs – Duhem
Fugacidade e Atividade
Modelos

Misturas:

variação da energia livre de Gibbs
com a concentração e a temperatura

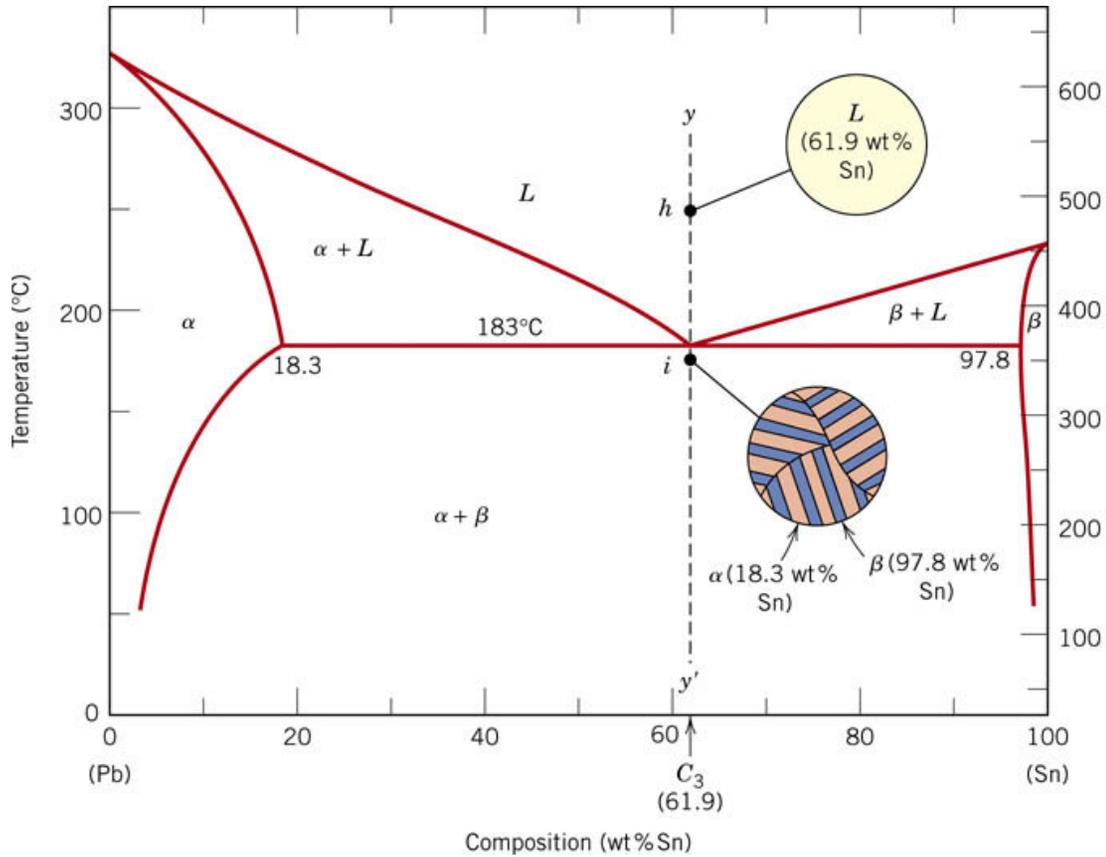
Capitulo 9 : **Sistemas multicomponentes heterogeneo**

Regra de Fases

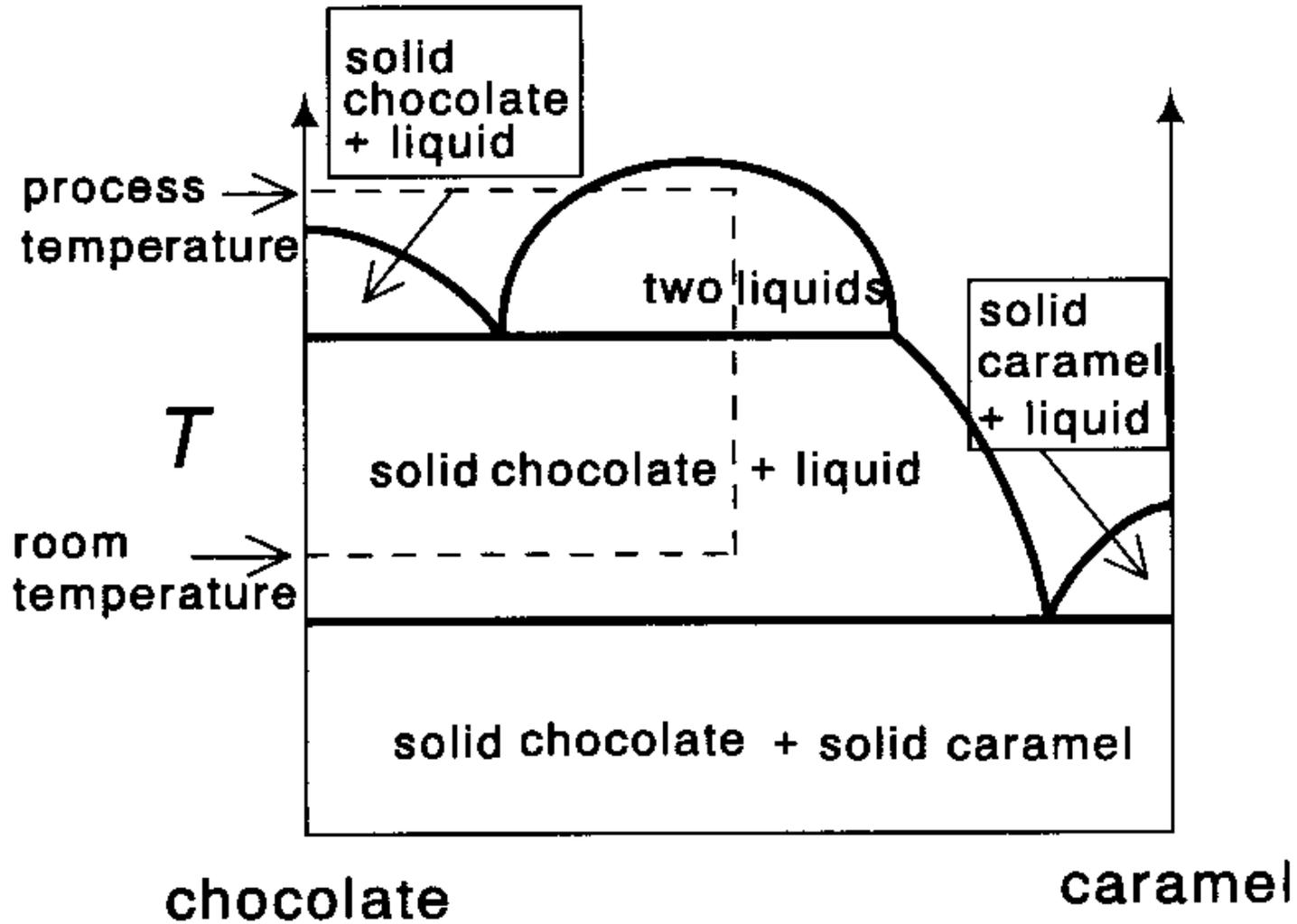


Dispersão sólida de perlita

Sistema Pb : Sn (solda)

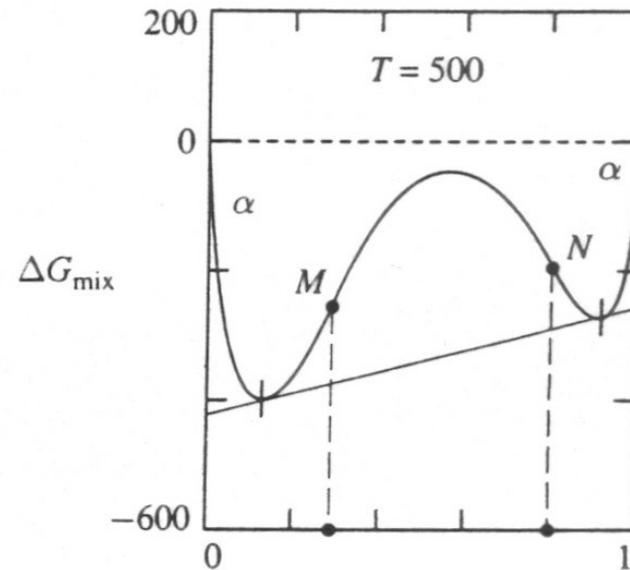
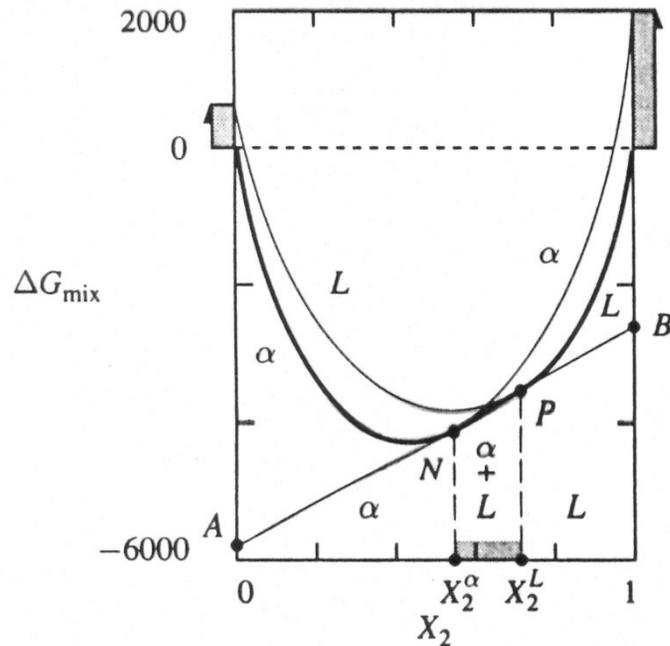


Sistema chocolate : caramelo



Capítulo 10 : Termodinâmica diagramas de fases

Diagrama de fases binários. Equilíbrio de fases. Miscibilidade

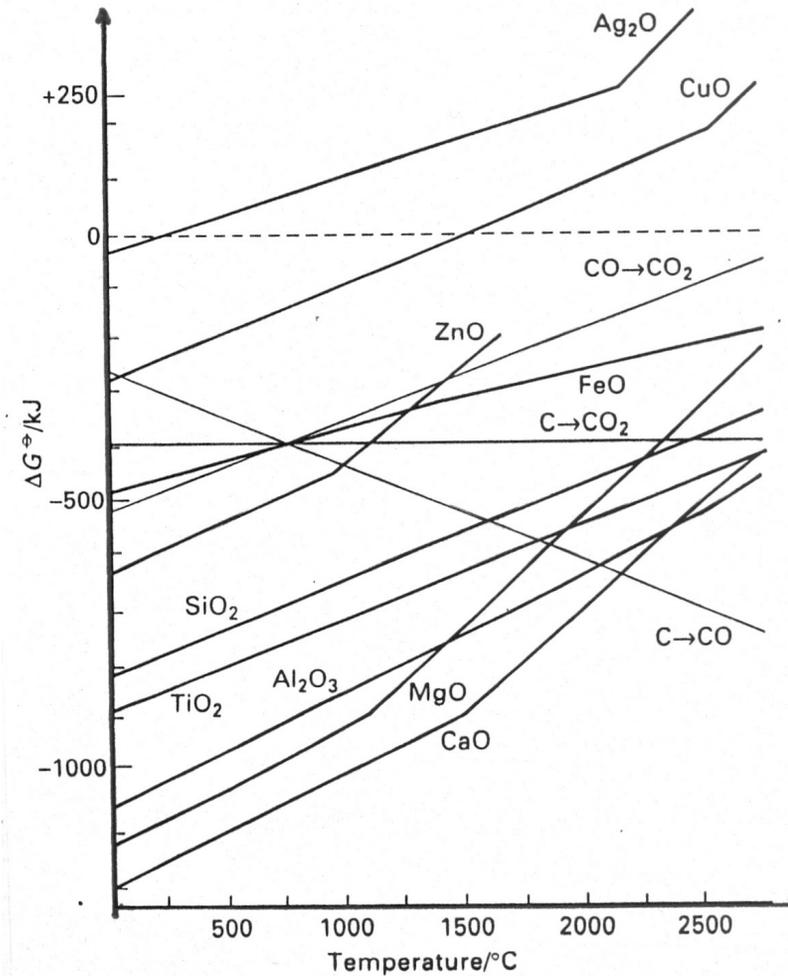
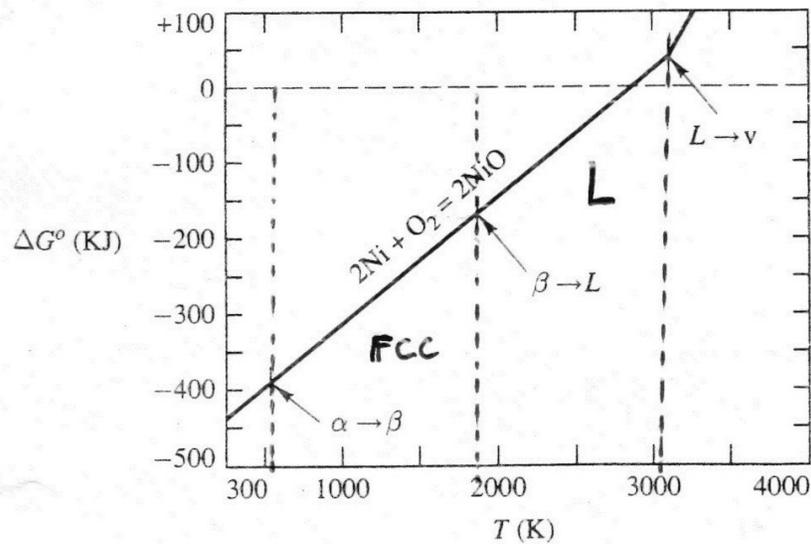


(a) Curvas $G \times X$ para duas fases diferentes. A composição nos pontos tangentes satisfazem as condições de equilíbrio entre as fases

(b) Curva $G \times X$ para uma mistura (Cu : Pb por exemplo) mostrando a miscibilidade entre eles e a espontaneidade da formação de soluções dos dois metais

Capitulo 11 : Sistemas multicomponentes e multifases:

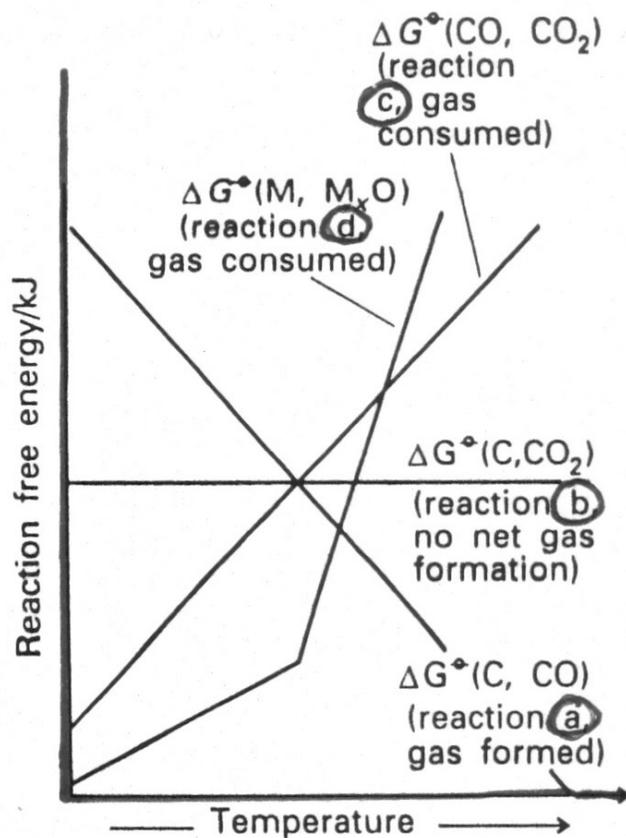
Reações



Reações de oxidação.

Diagrama de Richardson - Ellingham

Diagrama de Richardson – Ellingham mostrando a energia livre de formação de um oxido metálico e de oxidos de carbono

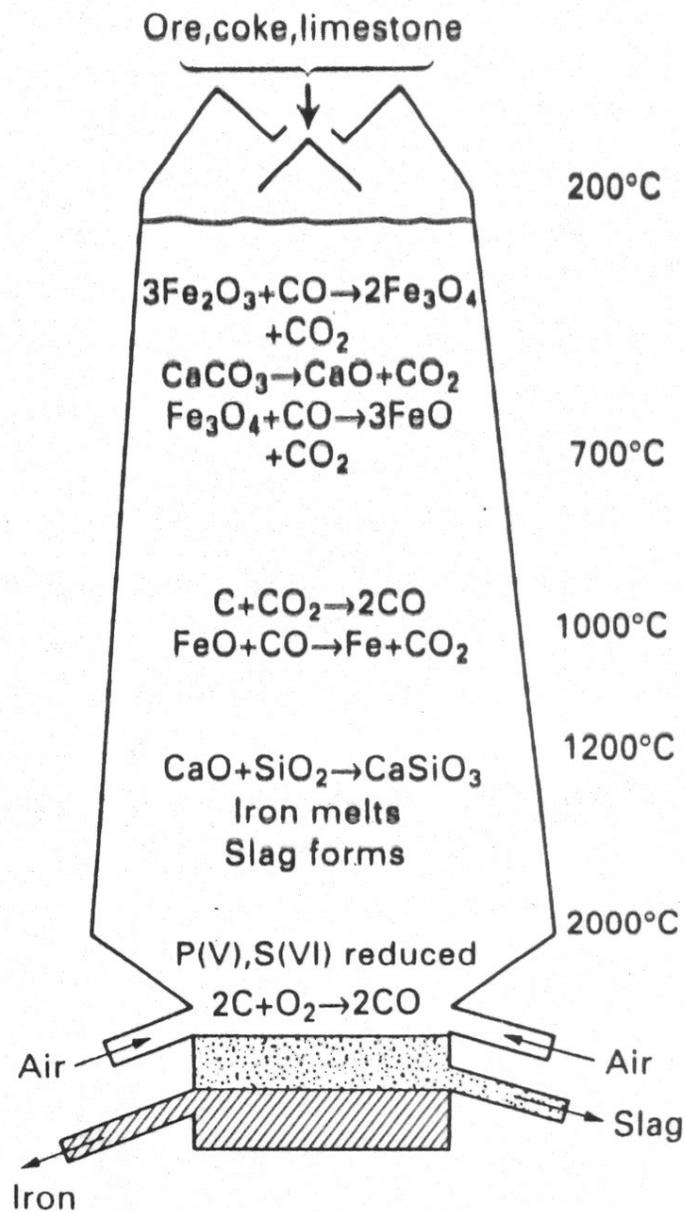


- (a) $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\Delta G^\ominus(C,CO)$
 (b) $\frac{1}{2}C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \frac{1}{2}CO_2(g)$ $\Delta G^\ominus(C,CO_2)$
 (c) $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta G^\ominus(CO,CO_2)$

must have a more negative standard free energy than does a reaction of the form

- (d) $xM(s \text{ or } l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow M_xO(s)$ $\Delta G^\ominus(M, M_xO)$

Inorganic Chemistry
 Shriver & Atkins Chap. 7



Processo industrial para extração redutiva de metais (pirometalurgia)

Minerais: Fe_2O_3 (hematita) e Fe_3O_4 (magnetita)

Reações na zona de redução

Reações na zona de fusão

Inorganic Chemistry
Shriver & Atkins Chap. 7

Programa do curso

- Cap. 1 a 4:** Leis da Termodinâmica. Relações termodinâmicas, Funções de estado. Exemplos : sólidos e líquidos
- Cap. 5** Equilíbrio em sistemas termodinâmicos: Formulação matemática
- Cap. 6** Termodinâmica Estatística: função partição e funções termodin. Aplicações: modelo Einstein cristais; Gas monoatômico
- Cap. 7** Sist. heterogêneos unários: diagramas de fase, Clausius Clapeyron
- Cap. 8** Sistemas multicomponentes homogêneo: Soluções. Propriedades parcial molal; Eq. de Gibbs – Duhem; Fugacidade, atividade. Modelos
- Cap. 9** Sist multicomponentes heterogêneo: Regra de Fases.
- Cap. 10** Termodinâmica diagramas de fases: misturas. Equilíbrio de fases
- Cap. 11** Sistemas multicomponentes e multifases: reações. Oxidação. Diagrama de Richardson - Ellingham