

TEM701

Termodinâmica dos Materiais

Primeira Lei

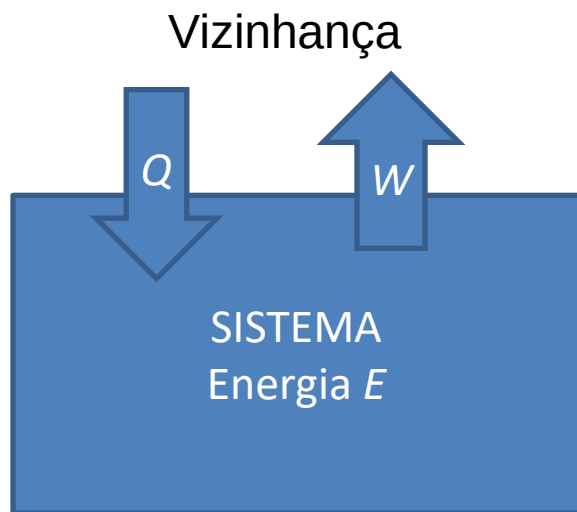
Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Onde estamos

- Introdução histórica.
- **Leis da Termodinâmica.**
- Potenciais Termodinâmicos.
- Conceitos de Termodinâmica estatística.
- Termodinâmica de sólidos.
- Termodinâmica de transformação de fase.
- Termodinâmica química.
- Diagramas de fases.
- Cinética de transformações

Introdução

- Todas as Leis são derivadas de experimentos e a primeira lei é “a mais fácil de ser compreendida”.



Variação de **energia interna (E)**

$$\Delta E = Q - W$$

Calor trocado com a vizinhança(Q)

Trabalho produzido(W)
Realizado pelo sistema

! Convenção:

Calor é positivo se entra no sistema

Trabalho é positivo se sai do sistema

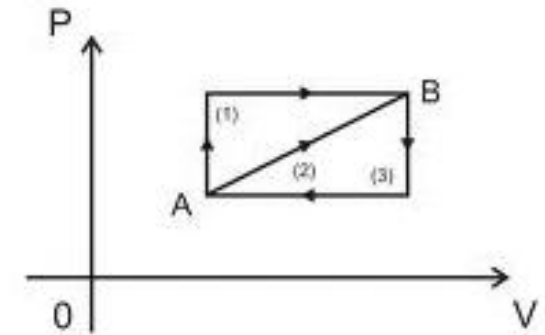
1ª Lei -> Conservação da energia

1ª Lei

- Reescrevendo na forma infinitesimal

$$\Delta E = Q - W$$

$$dE = DQ - DW$$



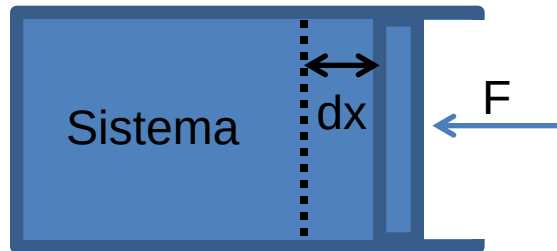
! Q e W não são propriedades e E é uma propriedade

$\therefore E$ depende somente do estado inicial e final (é independente do caminho do processo) e Q e W dependem do caminho do processo

Trabalho Mecânico

- DW pode se referir a diferentes tipos de trabalho -> No caso do trabalho mecânico

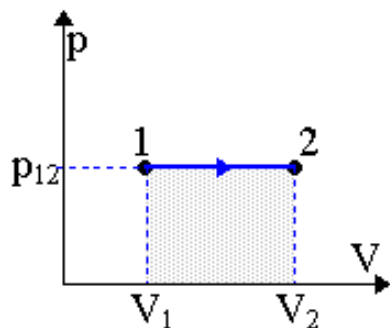
Ex. Trabalho mecânico contra pressão



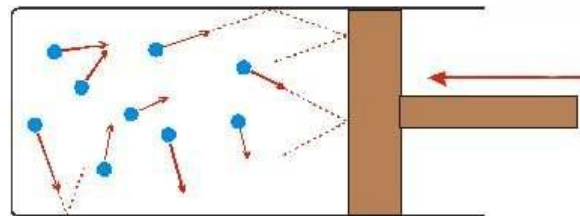
$$DW = Fdx$$

$$DW = PAdx$$

$$DW = PdV$$



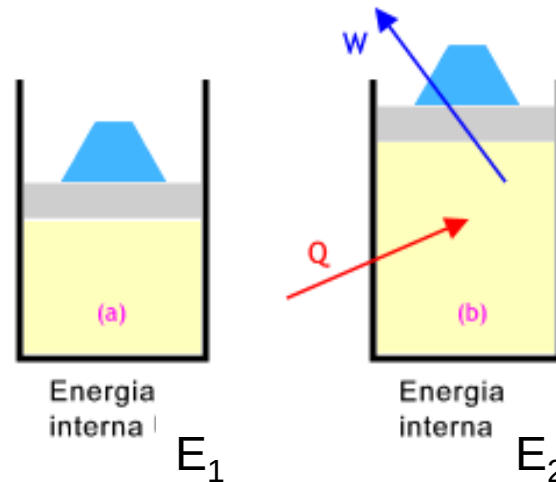
dV é negativo para DW negativo
(trabalho sendo realizado sobre o sistema)



Reescrevendo a 1ª Lei

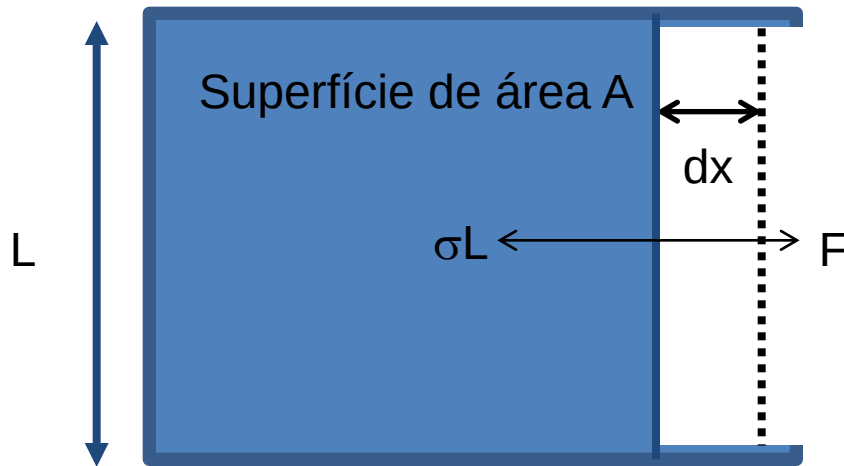
$$dE = DQ - DW \qquad DW = PdV$$

$$dE = DQ - PdV$$



Outros tipos de trabalho

- Aumento de área de uma superfície
 σ (força/distância) $\rightarrow$ tensão superficial



$$DW = Fdx$$

$$DW = -\sigma L dx = -\sigma dA$$

$$dE = DQ - DW$$

$$dE = DQ - (-\sigma dA)$$

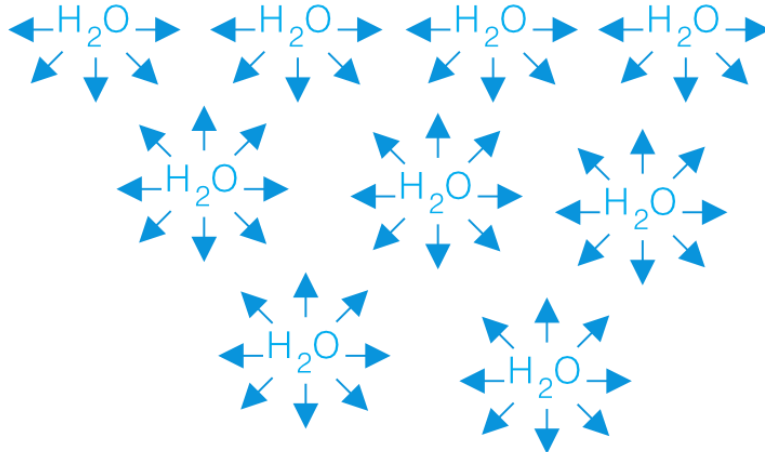
dA é positivo $\rightarrow$ DW negativo
 (trabalho sendo realizado sobre o sistema)

dA é negativo $\rightarrow$ DW positivo
 (trabalho sendo realizado pelo sistema)

Tensão superficial (Curiosidade)

ar

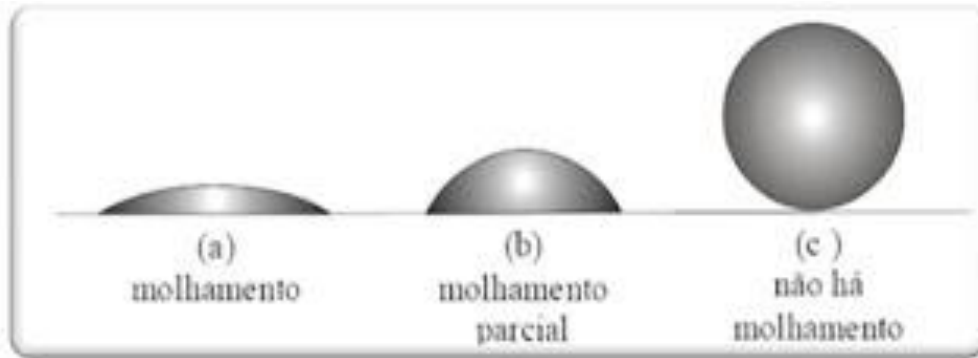
água



SBQ

<http://qnint.s bq.org.br>

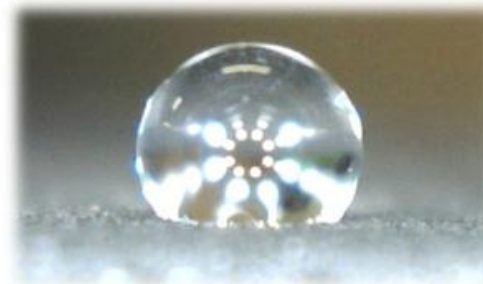
Tensão superficial (Molhabilidade)



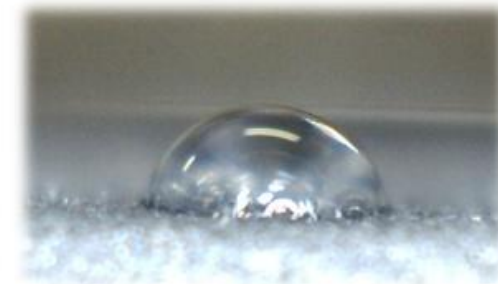
Super-hidrofóbico



Hidrofóbico e Hidrofílico



Sem tratamento



3 segundos de plasma

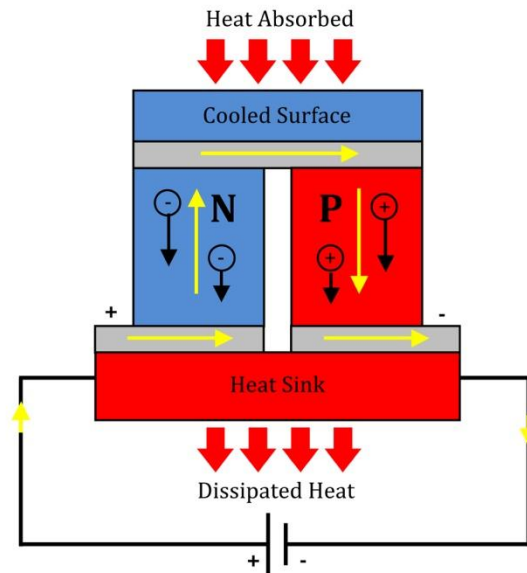
Outros tipos de trabalho

- “Trabalho Elétrico”

$$DW = (\text{potencial elétrico}) \times (\text{carga})$$

$$DW = \varepsilon dZ$$

$$DW = \varepsilon F dn$$



Entalpia

- Para dar continuidade é interessante definir a função termodinâmica Entalpia
- Definição de Entalpia

$$H = E + PV$$

- Entalpia é uma propriedade (“energia total”)

Capacidade térmica (ou calorífica)

- Precisamos ainda apresentar a definição de capacidade térmica $C \equiv \frac{DQ}{dT}$
- Refere-se ao DQ de calor absorvido pelo sistema por uma variação dT de temperatura

$$dE = DQ - PdV \quad \Rightarrow \quad \frac{dE}{dT} = \frac{DQ}{dT} - P \frac{dV}{dT}$$

$$\text{se } \frac{dV}{dT} = 0 \quad \left(\frac{DQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = C_V$$

Capacidade térmica (ou calorífica)

$$H = E + PV \quad dH = dE + PdV + VdP$$

- Como

$$dE = DQ - PdV \quad dH = DQ + VdP$$

- Dividindo por dT

$$\frac{dH}{dT} = \frac{DQ}{dT} + V \frac{dP}{dT}$$

Capacidade térmica (ou calorífica)

- Se a Pressão é constante

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{DQ}{dT} \right)_P$$

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{DQ}{dT} \right)_P$$

Revisando

$$C \equiv \frac{DQ}{dT}$$

- A volume constante

$$dE = DQ - PdV$$

$$dE = DQ$$

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \left(\frac{DQ}{dT} \right)_V$$

- A pressão constante

$$dH = DQ + VdP$$

$$dH = DQ$$

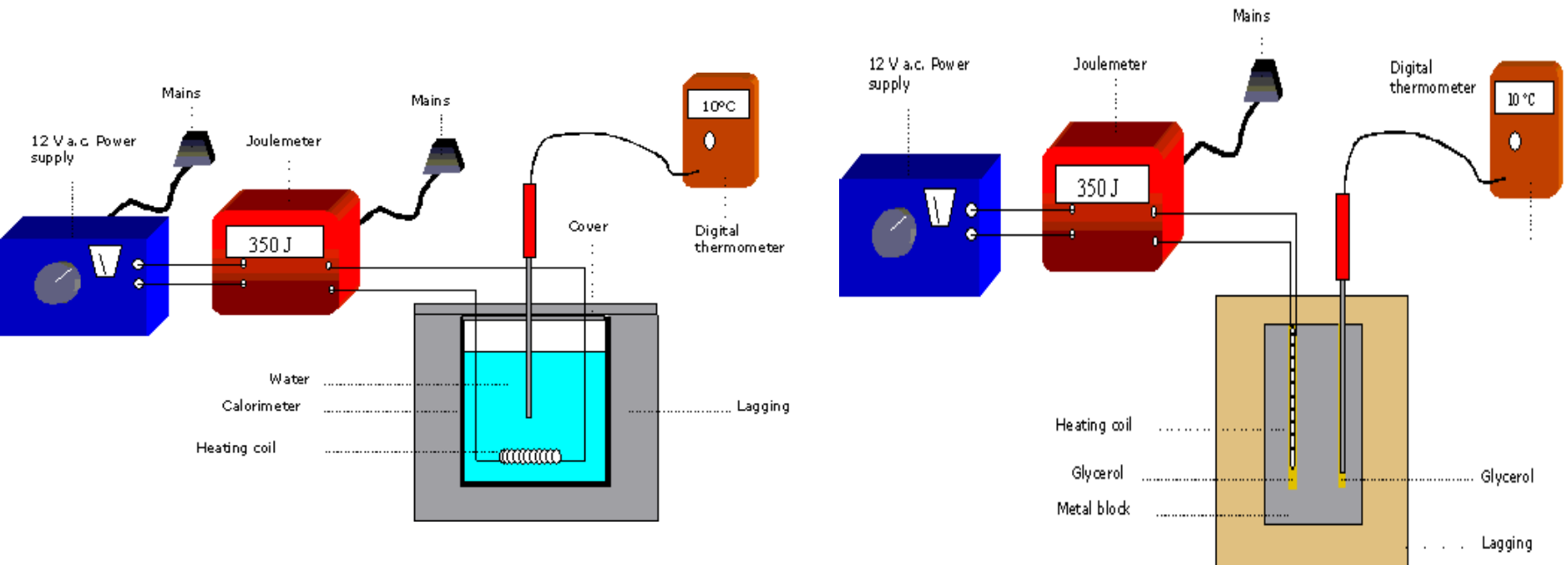
$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{DQ}{dT} \right)_P$$

Em experimentos com sólidos normalmente trabalhamos a pressão constante, logo, a Entalpia (H) é uma propriedade mais conveniente que a energia interna

Capacidade térmica (ou calorífica)

- C_V e C_P são dependentes da temperatura, veremos mais tarde que $C_V = C_P = 0$ se $T = 0K$
- Para grande parte dos sólidos C_P atinge 6cal/molK ou $3R$ a temperatura elevada
- Conhecer a dependência da capacidade calorífica de uma substância em função da temperatura traz informação de como ela “absorve” energia (mecanismo)

Medidas de C



Capacidade térmica (ou calorífica)

- Expressão empírica (necessidade de uma eq.)

– Para temperaturas muito baixa

$$C_V = K \left(\frac{T}{\theta} \right)^3$$

K= 466,5 cal/molK
 θ é a temperatura de Debye

Válido para $T < 0,1\theta$

θ É da ordem de 300K para muitas substâncias

– Alta temperatura (ajuste de curva)

$$C_P = a + bT + cT^{-2}$$

Descreve adequadamente C_P para muitas substâncias

Atenção a faixa de validade

Capacidade térmica (ou calorífica)

- Ex. de tabela

TABLE 2.1
Heat Capacity Constants for Number of Substances^a

Substance	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	Temperature range (°K)
Ag(s)	5.09	2.04	0.36	298–m.p.
Ag(l)	7.30	—	—	m.p.–1600
AgBr(s)	7.93	15.40	—	298–m.p.
AgCl(s)	14.88	1.00	–2.70	298–m.p.
BCl(l)	16.86	2.86	–2.44	298–1000
CaTiSiO ₅ (s)	42.39	5.54	–9.63	298–1670
CaTiSiO ₅ (l)	66.8	—	—	1670–1811
SiO ₂ (quartz)	11.22	8.20	–2.70	298–848
MnSiO ₃ (s)	26.42	3.88	–6.16	298–1500

^a From O. Kubaschewski and E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Third Edition, Pergamon, London, 1958.

s – sólido

l – líquido

m.p – melting point

Exemplo

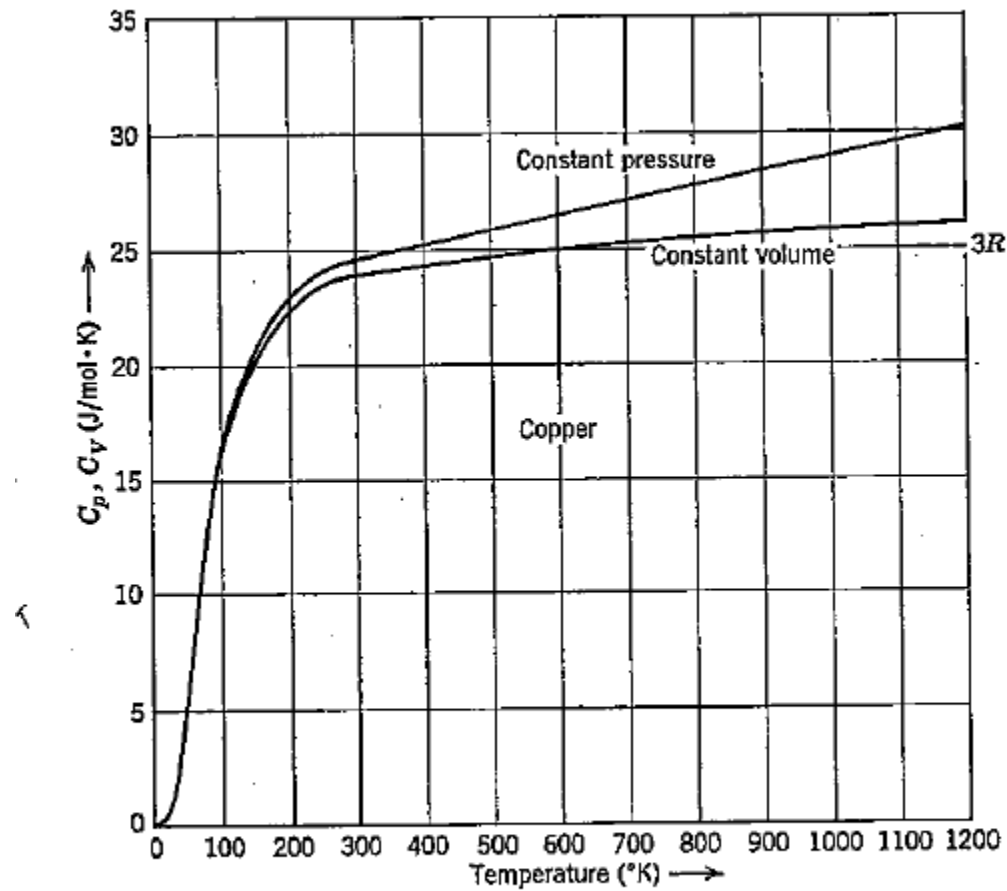


Fig. 2.7 Temperature variation of C_p and C_v for copper. From M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1968. Used with permission of McGraw-Hill Book Company.

Energia de formação ou entalpia de formação

- Uma limitação da termodinâmica está no valor absoluto de algumas quantidades -> utiliza-se um estado de referência e as quantidades são medias em relação a este estado
- A escolha do estado de referência é arbitrário, mas comumente aplica-se (em geral)

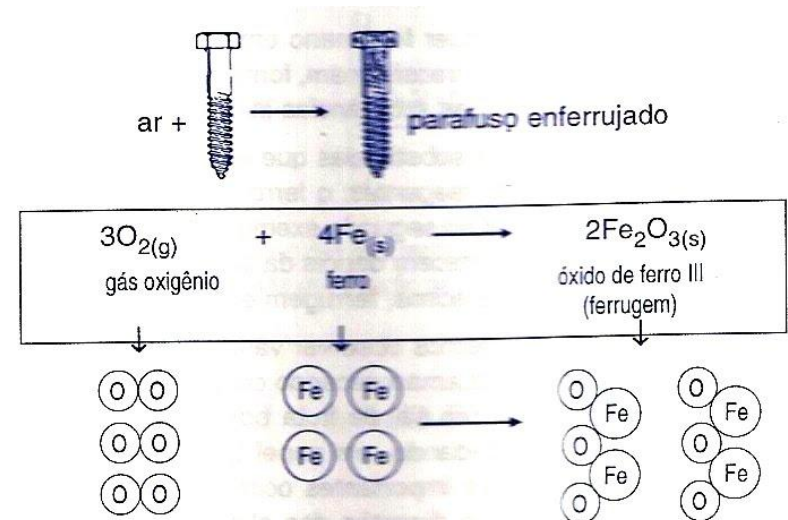
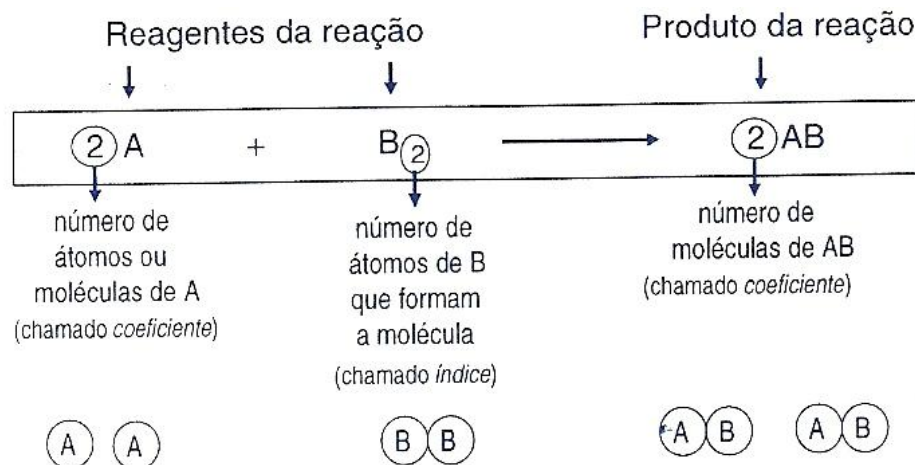
Sólido	O estado mais estável do <u>elemento</u> a uma atmosfera e a uma dada temperatura
Líquido	O estado mais estável a uma atmosfera e a uma dada temperatura
Gasoso	Pressão atmosférica e uma dada temperatura

Energia de formação ou entalpia de formação

- Vimos que o estado de referência depende de uma temperatura de referência
 - Ex. Sn $\rightarrow$ cinza ($T < 13^\circ\text{C}$) e branco ($T > 13^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ o estado de referência muda se a temperatura for maior ou menor que 13°C (temperatura de ref. usual 298K)
 - Em algumas tabelas as “regras gerais” não são seguidas, usando por exemplo do diamante como estado de referência para o Carbono
 - **Atenção ao usar dados de fontes diferentes $\rightarrow$ verificar se o estado de referência é o mesmo**

Energia de formação ou entalpia de formação

- Em reações químicas (ou mudança de estrutura), ligações atômicas são quebradas e reformadas
- Assim, existe variação do estado de energia dos elétrons -> a energia do sistema é alterada



entalpia de formação

Energia de formação ou entalpia de formação

- É conveniente tabular os valores das energia de formação no estado de referência

TABLE 2.3

Heats of Formation at 298°K^a

Substance	ΔH_f° (kcal/mole)	Substance	ΔH_f° (kcal/mole)
Sn (gray)	-0.50	H(g)	52.1
Sn (white)	0	MgO(s)	-143.7
AgCl(s)	-30.3	MoO ₂ (s)	-139.5
Al ₂ O ₃ (s)	-400.0	SiO ₂ (quartz)	-210.2
Graphite	0	MnSiO ₃ (s)	-5.9
Diamond	0.454	MnO(s)	-92.0

^a From O. Kubaschewski and E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Third Edition, Pergamon, London, 1958.

Estado de referência



“-” -> exotérmico

“+” -> endotérmico

Uma temperatura de referência comumente aplicada é de 298K, como na tabela acima

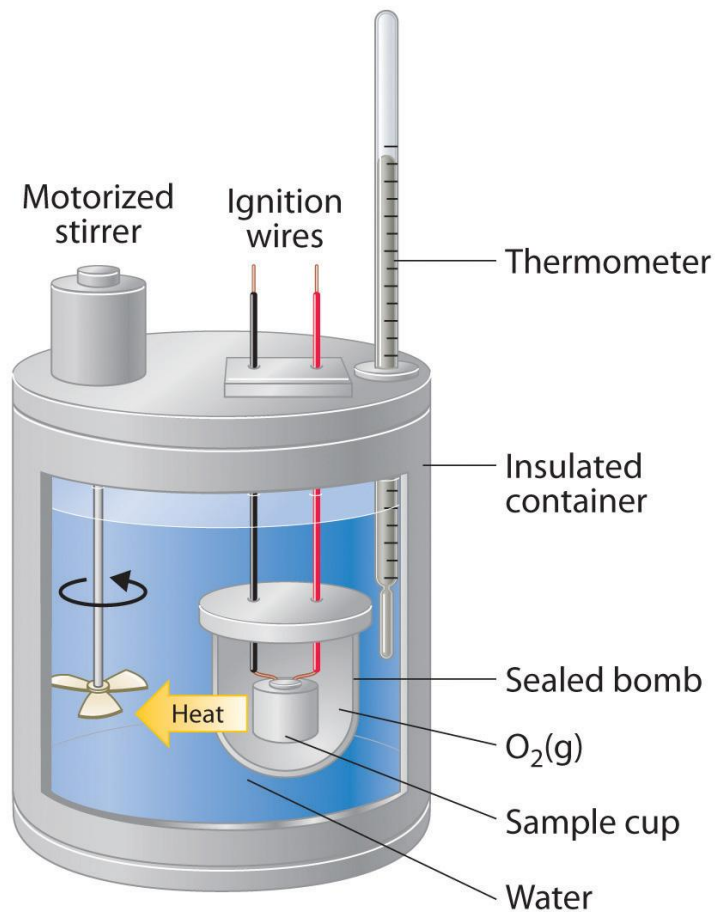
Tabela 1- Valores termodinâmicos padronizados de várias substâncias¹

SUBSTÂNCIA	ESTADO	ΔH_f^0 298 K kJ / mol	ΔG_f^0 298 K kJ / mol	S^0 298 K kJ / mol
H ₂	Gás	0,00	0,00	130,58
H	Gás	+ 217,94	+ 203,24	114,64
H ₂ O	Gás	- 241,81	- 228,60	188,72
H ₂ O	Líquido	- 285,84	- 237,19	69,94
HCl	Gás	- 92,31	- 95,270	186,68
C	Grafite	0,00	0,00	5,69
C	Diamante	+ 1,90	+ 2,87	2,44
CO	Gás	- 110,52	- 137,27	197,91
CO ₂	Gás	- 393,51	- 394,38	213,64
CH ₄	Gás	- 74,85	- 50,79	186,19
NO	Gás	+ 90,37	+ 86,99	210,62
SiO ₂ α-quartzo	Cristal. (sólido)	- 910,7	- 856,70	41,46
SiO ₂	Vitrificado (sólido)	847,6	798,73	46,86
SiC	Sólido	- 111,71	- 109,20	16,46
NS	Sólido	- 94,14	-	52,93
Ni ₃ S ₂	Sólido	- 215,89	-	133,89
Fe _{3,04} O (wustita)	Sólido	- 265,52	- 244,35	60,98
Fe ₂ O ₃ (hematita)	Sólido	- 821,32	- 740,99	89,6
FeS	Sólido	- 95,06	- 97,57	67,36
Fe ₃ N	Sólido	- 3,77	+ 10,88	101,25
Fe ₃ C	Sólido	+ 25,02	+ 19,91	107,53
Fe ₃ Zr	Sólido	- 74,10	-	-
Fe ₃ B	Sólido	- 71,13	-	56,65
Al ₂ O ₃ (α-corindon)	Sólido	- 1669,79	- 1576,40	50,99
MgO	Sólido	- 601,83	- 569,57	26,78
CaO	Sólido	- 635,55	- 604,17	40,08

•Note que valores 0 são atribuídos aos **elementos** mais estáveis (Sn (branco), C (grafite))

•Valores negativos de entalpia de formação indicam reações(processos) exotérmica e positivos endotérmicos

Calorimetria



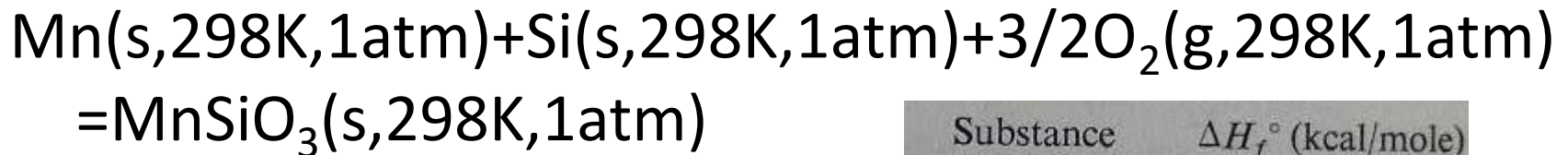
Volume constante

$$dE = DQ$$

Pressão constante

$$dH = DQ$$

Ex. de reação (Processo)



Substance	ΔH_f° (kcal/mole)
MnSiO ₃ (s)	-5.9

No decorrer do curso omitiremos (1atm) quando se tratar de sólidos e líquidos (fica sub entendido 1 atm)

Energia de reação

Ex. de reação

Para as funções de estado, o caminho do processo não tem importância, importam somente o estado inicial e final -> a entalpia de formação de uma reação pode ser obtida da soma algébrica de diferentes reações (etapas/processos)

Ex.

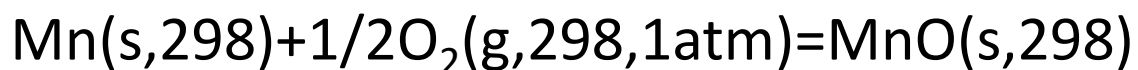


Atenção à estequiometria quando existir variação

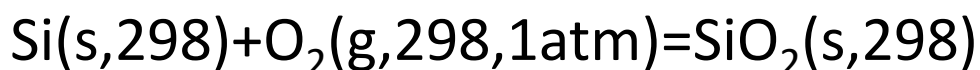
Sn (gray)	-0.50
Sn (white)	0
AgCl(s)	-30.3
Al ₂ O ₃ (s)	-400.0
Graphite	0
Diamond	0.454

Exercício 1

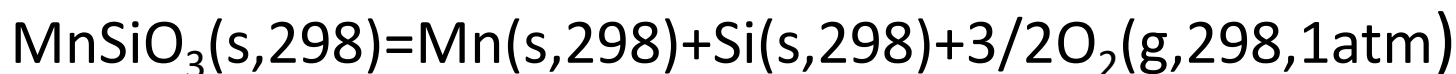
H(g)	52.1
MgO(s)	-143.7
MoO ₂ (s)	-139.5
SiO ₂ (quartz)	-210.2
MnSiO ₃ (s)	-5.9
MnO(s)	-92.0



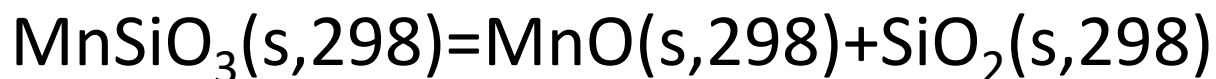
$$(\Delta H_f^\circ)_1 = -92,0 \text{ kcal}$$



$$(\Delta H_f^\circ)_2 = -210,2 \text{ kcal}$$



$$(\Delta H_f^\circ)_3 = 5,9 \text{ kcal}$$



$$(\Delta H_f^\circ)_4 = -92,0 - 210,2 + 5,9 = -296,3 \text{ kcal}$$

Energia de formação ou entalpia de formação

- A tabela apresentada mostra somente ΔH_f° a 298K
- Normalmente é importante conhecer a variação da entalpia de formação com a temperatura e não somente no seu estado de referência
- Para uma dada substancia a entalpia é função de T, P e V (interdependentes – eq. de estado)

Pq interdependentes?

Energia de formação ou entalpia de formação

Atenção!

- Rigorosamente, para cristais, devemos lembrar que ele deve estar em seu estado de menor energia, i.e, sem contornos de grão, sem excesso de vacâncias, sem discordâncias.
- Se isto não ocorrer a “Entalpia de formação” dependerá do histórico do processo e não será uma propriedade. (estritamente falando)

Energia de formação ou entalpia de formação

- Como P , T e V são correlacionados por uma função de estado, apenas duas propriedades descrevem um estado, logo

$$\Delta H_f^o = f(T, P), f(T, V), \text{ ou } f(V, P)$$

- Usando $H=f(T, P)$, da definição de C_p

$$C_p = \left(\frac{dH^o}{dT} \right)_P \Rightarrow dH^o = C_p dT$$

Energia de formação ou entalpia de formação

- Para encontrar a variação de entalpia de uma substância entre 298K(temperatura de referência) e T (de interesse), integramos entre 298K e T

$$\int_{298}^T dH^o = \int_{298}^T C_P dT$$

$$H_T^o - H_{298}^o = \int_{298}^T C_P dT$$

Exercício 2

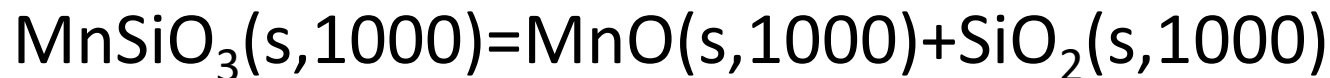
- Encontrar a entalpia da reação a 1000K, para
$$\text{MnSiO}_3(\text{s}, 1000) = \text{MnO}(\text{s}, 1000) + \text{SiO}_2(\text{s}, 1000)$$
- Passo 1 -> encontrar a entalpia de da reação a 298K (já fizemos)
- Passo 2 -> Calcular as entalpia de cada reação a 1000K

Exercício 2

$$\text{MnO}(s, 298) \rightarrow \text{MnO}(s, 1000) \quad H_{1000(1)}^o - H_{298(1)}^o = \int_{298}^{1000} (C_p)_1 dT$$

$$\text{SiO}_2(s, 298) \rightarrow \text{SiO}_2(s, 1000) \quad H_{1000(2)}^o - H_{298(2)}^o = \int_{298}^{1000} (C_p)_2 dT$$

$$\text{MnSiO}_3(s, 1000) \rightarrow \text{MnSiO}_3(s, 298) - (H_{1000(3)}^o - H_{298(3)}^o) = - \int_{298}^{1000} (C_p)_3 dT$$



$$H_{1000}^o = H_{298}^o + \int_{298}^{1000} [(C_p)_1 + (C_p)_2 - (C_p)_3] dT$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

$$C_P = a + bT + cT^{-2}$$

TABLE 2.1
Heat Capacity Constants for Number of Substances^a

Substance	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	Temperature range (°K)
Ag(<i>s</i>)	5.09	2.04	0.36	298–m.p.
Ag(<i>l</i>)	7.30	—	—	m.p.–1600
AgBr(<i>s</i>)	7.93	15.40	—	298–m.p.
AgCl(<i>s</i>)	14.88	1.00	–2.70	298–m.p.
BCl(<i>l</i>)	16.86	2.86	–2.44	298–1000
CaTiSiO ₅ (<i>s</i>)	42.39	5.54	–9.63	298–1670
CaTiSiO ₅ (<i>l</i>)	66.8	—	—	1670–1811
→ SiO ₂ (quartz)	11.22	8.20	–2.70	298–848
→ MnSiO ₃ (<i>s</i>)	26.42	3.88	–6.16	298–1500

^a From O. Kubaschewski and E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Third Edition, Pergamon, London, 1958.

MnO (*s*) 11.11 1.94 -0.88

Mudança de fase

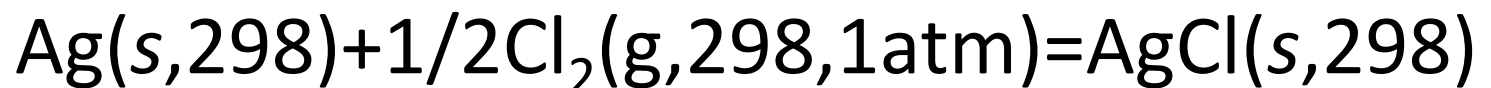
- Em muitos casos um, ou mais elementos, sofre mudança de fase entre 298K e a temperatura de interesse. Neste caso a integração deve ser feita entre 298K e a temperatura de transição de fase (com C_p da fase estável a baixa temperatura) e entre a temperatura de transição e a temperatura desejada (com C_p da fase estável nesta faixa de temperatura) + o termo de mudança de fase

Exercício 3

- Calcule a variação de entalpia, a 1300K, da reação ($T_{\text{mp-Ag}} = 1235\text{K}$ e $T_{\text{mp-AgCl}} = 728\text{K}$)



- Passo 1 -> encontrar a energia de formação a 298K



- Passo 2 -> Calcular as entalpia de cada reação a 1300K, “por etapas”

É importante lembrar

- Definição da primeira lei
- Definição de entalpia
- Definição de Capacidade térmica
- C_p e C_v
- Entalpia de formação
- Calcular Energia de reações na condição padrão
- Calcular Energia de reação a uma T qualquer, com e sem mudança de fase.

Lista de exercícios

Apêndice 3 do livro, pg. 325:

2.2, 2.3, 2.4, 2.6, 2.7

Resolver algebricamente entendendo todos os passos.