

UNIDADE 02 **TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES**

- 2.1. Princípios básicos
- 2.2. Primeira lei da termodinâmica
- 2.3. Segunda lei da termodinâmica
- 2.4. Energia Livre de Gibbs
- 2.5. Entalpia
- 2.6. Capacidade calorífica e calor específico
- 2.7. Calor latente
- 2.8. Sistemas de composição variável

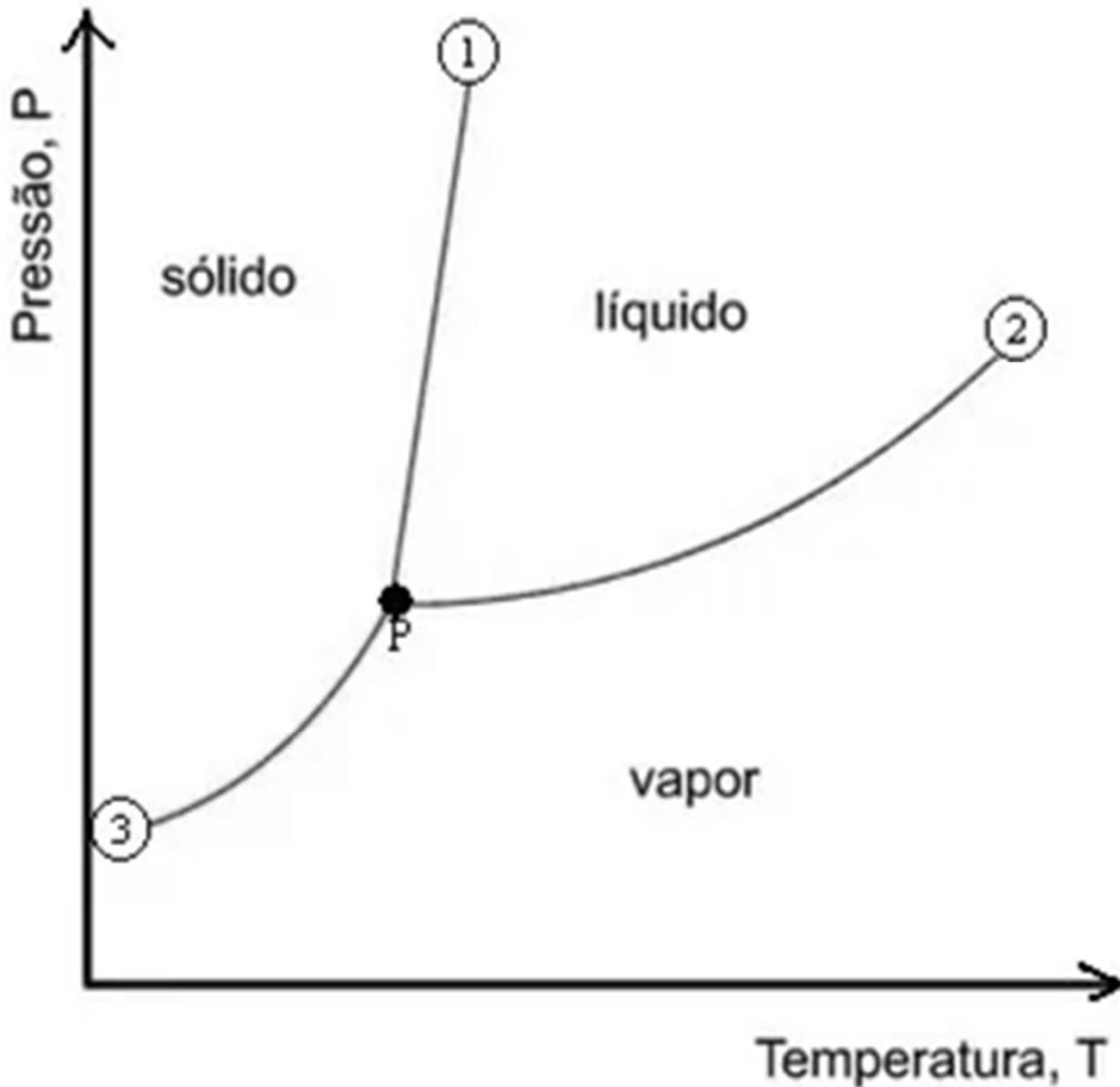
2.1. PRINCÍPIOS BÁSICOS

- As transformações de fases que podem ocorrer em um sistema material estão relacionadas com o equilíbrio termodinâmico e com as variações de energia associadas a esse sistema, quando ele é levado, espontaneamente ou não, de um estado de equilíbrio a outro;
- Pode-se considerar um sistema termodinâmico o sistema material metálico caracterizado por um metal, ou uma liga, no qual são analisadas variações de energia;
- Sistema Termodinâmico é considerado como uma região do espaço, rígida ou deformável, de massa e volume fixas ou variáveis, limitada por uma superfície que constitui a fronteira que a separa de um meio;
- O fluxo de calor, trabalho e massa através da fronteira desta região é considerado pela termodinâmica;

- A definição de um Sistema Termodinâmico Aberto ou Fechado está relacionado à possibilidade de troca de massa, ou não, com o meio, respectivamente;
- O estado em que o sistema se encontra, em função das condições termodinâmicas impostas, é caracterizado por um conjunto de propriedades características como energia, massa, volume, densidade, etc...
- Quando esta propriedade depende apenas das condições termodinâmicas impostas, independente do caminho ao qual o sistema chegou a ela, indica-se esta propriedade como Propriedade de Estado;
- A Função de Estado é a grandeza que representa a Propriedade de Estado ;

- As grandezas que podem ser manipuladas para se fixar ou alterar o estado termodinâmico de um sistema são chamadas de Variáveis de Estado;
- Considerando as transformações de fases de um sistema material metálico, indica-se como principais Variáveis de Estado:
 - a PRESSÃO
 - a TEMPERATURA e
 - a COMPOSIÇÃO;
- Exemplos:
 - *Metal Puro*
 - *Liga Metálica*
 - *Materiais Sólidos ou Líquidos*
 - *Liga Metálica no Estado Sólido*

METAL PURO



- O metal puro apresenta apenas um COMPONENTE;
- As variáveis de estado são: PRESSÃO e TEMPERATURA;
- Se for fixada a PRESSÃO, as TEMPERATURAS de transformação de sólido em líquido e de líquido em vapor estão automaticamente definidas;

- A Liga apresenta 2 ou + COMPONENTES;
- As variáveis de estado são: PRESSÃO, TEMPERATURA e COMPOSIÇÃO
- Necessário fixar PRESSÃO e COMPOSIÇÃO para definir as TEMPERATURAS de transformação de sólido em líquido e de líquido em vapor;
- Considerando que esteja em EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO;
- Equilíbrio termodinâmico pressupões, simultaneamente, em EQUILÍBRIO MECÂNICO (sua pressão é constante), TÉRMICO (sua temperatura é constante) e QUÍMICO (sua composição química é constante);

MATERIAIS SÓLIDOS OU LÍQUIDOS

- FIXANDO as Variáveis de Estado:
 - a PRESSÃO
 - a TEMPERATURA e
 - a COMPOSIÇÃO;

- PROPRIIDADES DE ESTADO JÁ SÃO DEFINIDAS...

LIGA METÁLICA NO ESTADO SÓLIDO

- Considerando uma determinada PRESSÃO (atmosfera) e COMPOSIÇÃO (2 ou +);
- Desloca-se de UM ESTADO TERMODINÂMICO a OUTRO ESTADO TERMODINÂMICO através da mudança de TEMPERATURA (variável e estado);
- Em função de:
 - Possibilidade de transformação de fases e
 - Possibilidade de alterações das quantidades das fases
- O sistema pode atingir um estado final de EQUILÍBRIO METAESTÁVEL;
- Cinética atômica não ocorre no tempo que o sistema transforma;
- *Ex.: Austenita para perlita (α e Fe_3C) e Martensita*

- TRABALHO e CALOR são formas de energias – [J] – Joules
- Calor pode ser definido como ENERGIA em TRÂNSITO que flui entre o sistema e o meio devido as diferenças de temperatura;
- Trabalho engloba as OUTRAS formas de ENERGIA em TRÂNSITO que flui entre o sistema e o meio;
 - Trabalho Mecânico
 - Trabalho Elétrico
 - Trabalho Magnético

2.2. PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

- Trata de conservação de energia.
- ❖ *Quando um sistema fechado em equilíbrio interno, é levado de um estado de equilíbrio "A" a um estado de equilíbrio "B" a diferença entre calor absorvido (Q) e o trabalho realizado (W) pelo sistema é constante, independentemente do caminho percorrido pelo sistema para ir de A até B.*

$$\Delta E' = Q - W$$

- Sendo Calor e Trabalho formas de energia, esta variação energética engloba energia interna a energia potencial e a energia cinética ou seja:

$$\Delta E' = \Delta E + \Delta U + \Delta K$$

- Energias Cinética e Potencial estão relacionadas com aspectos MACROSCÓPICOS do sistema (*velocidade de deslocamento e movimento*). Assim, para sistemas materiais metálicos, estão constantes;
- Energia Interna está relacionada com aspectos microscópicos (*vibração atômica*);

$$\Delta E' = \Delta K = 0$$

$$\Delta E' = \Delta E$$

$$\Delta E = Q - W$$

- Embora a diferença de energia interna seja uma PROPRIEDADE DE ESTADO (independe do caminho para ir de A a B) as quantidades de calor e trabalho envolvidas na passagem do sistema de um ponto A para um ponto B são distintas;

- Energias Cinética e Potencial estão relacionadas com aspectos MACROSCÓPICOS do sistema (*velocidade de deslocamento e movimento*). Assim, para sistemas materiais metálicos, estão constantes;
- Energia Interna está relacionada com aspectos microscópicos (*vibração atômica*);

$$\Delta E_{A \rightarrow B} = E_B - E_A = Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = Q_3 - W_3$$

Sendo:

$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$$

e:

$$W_1 \neq W_2 \neq W_3$$

- Como Valores de energia são sempre quantificados a partir de um valor de referência arbitrário e não em termos absolutos, pode se diferenciar:

$$dE = \delta Q - \delta W$$

dE : diferencial exata – PROPRIEDADE DE ESTADO

δQ e δW : diferenciais não-exatas – (FUNÇÕES DO CAMINHO)

$$E_B - E_A = \int_A^B \delta Q - \int_A^B \delta W$$

Só determino as integrais se souber a forma de variação da referida grandeza entre os estados A e B

2.3. SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

- Trata de relacionar a eficiência de sistemas termodinâmicos na conversão de calor em trabalho.
 - *Não existe um ciclo que seja capaz de retirar calor de uma única fonte e transformar completamente em trabalho.*
{forma qualitativa de Kelvin-Planck}
- Ou ainda:
 - *Não é possível um processo cujo único resultado seja transferir calor de uma fonte a temperatura mais baixa para uma temperatura mais alta.*
{forma de Clausius}
- NÃO É POSSÍVEL OCORRER UM FLUXO ESPONTÂNEO DE CALOR DE UMA TEMPERATURA MAIS BAIXA PARA UMA TEMPERATURA MAIS ALTA SEM A INTRODUÇÃO DE TRABALHO;

MAIS CONVENIENTE DEFINIR ANTES:

➤ PROCESSOS REVERSÍVEIS e IRREVERSÍVEIS:

*Um sistema sofre um **processo reversível** se, ao ser completar o processo, o estado inicial puder ser restaurado sem alterações no sistema e no meio.*

Em um processo reversível o estado inicial do sistema pode ser restaurado através de alterações INFINITESIMAS no meio.

*Se isso não for possível o **processo** é considerado **irreversível** exigindo alterações FINITAS no meio para restaurar o estado inicial do sistema ;*

MAIS CONVENIENTE DEFINIR ANTES

ENTROPIA (S): Grandeza abstrata e Propriedade de Estado.

Se um sistema passa de um estado de equilíbrio ao outro através de um processo reversível a variação de entropia (dS) é obtida pela relação entre o calor transferido e a temperatura em que o processo é realizado.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \text{ ou } \delta Q_{rev} = T ds$$

Como a Variação de Calor Reversível (δQ_{rev}) Não é propriedade de estado, assim, pode-se definir a variação de entropia quando se sabe a forma de variação deste calor reversível.

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad [\text{J/K}]$$

A Entropia não é determinada por valores absolutos e sim em relação a um referencial arbitrário.

Se o sistema interage com o meio, pode-se dizer que a variação de entropia do universo é obtida pela soma das variações de entropia do sistema e do meio, ou seja:

$$dS_{universo} = dS_{sistema} + dS_{meio}$$

SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA EM TERMOS DE ENTROPIA

Para qualquer processo:

A entropia do universo aumenta se o processo for irreversível

A entropia permanece constante se o processo for reversível;

Logo

$$dS_{rev,sist} + DS_{rev,meio} = 0$$

Ou ainda

$$dS_{irrev,sist} + DS_{irrev,meio} > 0$$

Portanto

$$dS \geq 0$$

Sendo o igual para processos reversíveis, onde o sistema está em equilíbrio com o meio e a desigualdade vale para processos irreversíveis

Se for considerado o TRABALHO MECÂNICO (δW) associado a um processo no qual o sistema está sob pressão (P) sujeito a uma força (F) sofre uma variação de volume através do deslocamento dX pode-se escrever que:

$$\delta W = F \cdot dx$$

$$F = P \cdot A$$

Sendo A a área da secção transversal perpendicular ao deslocamento, considerada constante por conveniência, e a variação de volume dada por:

$$dV = A \cdot dx$$

Temos

$$\delta W = P \cdot dV$$

Assim.....

$$dE = \delta Q - \delta W$$

$$\delta Q_{rev} = T \cdot dS$$

$$\delta W = P \cdot dV$$

PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA EM TERMOS DE ENTROPIA

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV$$

ENERGIA INTERNA
ENTROPIA
TEMPERATURA
PRESSÃO
VOLUME

2.4. ENERGIA LIVRE DE GIBBS

- Introduzindo uma nova grandeza:
- **ENERGIA LIVRE DE GIBBS (G)**: definida para um
 - PROCESSO REVERSÍVEL
 - ocorrendo em condições ISOTÉRMICAS

$$G \equiv E + P \cdot V - T \cdot S$$

diferenciando

$$dG = dE + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT$$

rearranjando

$$dE = dG - P \cdot dV - V \cdot dP + T \cdot dS + S \cdot dT$$

igualando

$$dE = dG - P \cdot dV - V \cdot dP + T \cdot dS + S \cdot dT$$

e

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV$$

Tem-se

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

➤ Considerando

PROCESSO REVERSÍVEL

ocorrendo em condições de EQUILÍBRIO

e T e P constantes

$$dG = 0$$

➤ Considerando

PROCESSO IRREVERSÍVEL onde o SISTEMA (a uma certa T) RECEBE DO MEIO uma QUANTIDADE DE CALOR (δQ) tem-se:

$$dS_{irrev,sist} + dS_{irrev,meio} > 0$$
$$dS_{meio} = -\frac{\delta Q}{T}$$
$$dS_{irrev,sist} - \frac{\delta Q}{T} > 0$$

ou

$$dS_{irrev,sist} > \frac{\delta Q}{T} \quad \longrightarrow \quad \delta Q < T \cdot dS_{irrev,sist}$$

Juntando com a anterior...

$$dE = dG - P \cdot dV - V \cdot dP + T \cdot dS + S \cdot dT$$

Tem-se

$$dG - P \cdot dV - V \cdot dP + T \cdot dS + S \cdot dT < T \cdot dS - P \cdot dV$$

assim

$$dG < V \cdot dP - S \cdot dT$$

Se T e P constantes...

$$dG < 0$$

Assim...

$$dG \leq 0$$

IGUALDADE PARA PROCESSOS REVERSÍVEIS

DESIGUALDADE PARA PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

CONCLUI-SE que, para um processo espontâneo ocorrendo a **temperatura e pressão constantes** há um decréscimo na energia livre, ou seja, energia livre vai atingir um valor mínimo relativo a essa condição termodinâmica particular quando o sistema atingir o equilíbrio.

2.5. ENTALPIA

- ENTALPIA (H): FUNÇÃO DE ESTADO [J] – *sempre em relação a um ref.*

$$H \equiv E + P \cdot V$$

- A ENTALPIA representa a quantidade de calor absorvido ou liberado quando o sistema passa de um estado de equilíbrio para outro.

- ENTALPIA ESPECÍFICA (h) = H/m [J/kg]

$$G \equiv E + P \cdot V - T \cdot S$$

GIBBS

$$G \equiv H - T \cdot S$$

2.6. CAPACIDADE CALORÍFICA E CALOR ESPECÍFICO

- **CAPACIDADE CALORÍFICA (C) [J/K]** de um sistema é a quantidade de calor trocada (δQ) entre o sistema e o meio quando o sistema sofre uma variação de temperatura (dT):

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

- **NORMALMENTE MEDIDA EXPERIMENTALMENTE**

- **CAPACIDADE CALORÍFICA A PRESSÃO CONSTANTE (C_p) [J/K]**

Determinada com o sistema mantido a pressão constante

- **CAPACIDADE CALORÍFICA A PRESSÃO CONSTANTE (C_v) [J/K]**

Determinada com o sistema mantido a volume constante

- **CAPACIDADE CALORÍFICA POR UNIDADE DE MASSA ou
CAPACIDADE CALORÍFICA ESPECÍFICA ou
CALOR ESPECÍFICO (c) [J/K]**

Quantidade de calor necessária para elevar em 1K a temperatura de uma massa de 1 kg de substância.

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{(\delta Q)_p}{dT}$$

$$c_v = \frac{1}{m} \cdot \frac{(\delta Q)_v}{dT}$$

2.7. CALOR LATENTE

➤ Considerando um processo infinitesimal entre dois estados de equilíbrio;

➤ Diferenciando-se a ENTALPIA

$$H \equiv E + P \cdot V$$

➤ Temos:

$$dH = dE + V \cdot dP + P \cdot dV$$

$$dS_{irrev,sist} - \frac{\delta Q}{T} > 0$$

$$dE = \delta Q - \delta W$$

$$dE + P \cdot dV = \delta Q$$

$$dH = \delta Q + V \cdot dP$$

➤ A partir de c_p ficamos com

$$(\delta Q)_P = m \cdot c_p \cdot dT$$

➤ Considerando PROCESSO ISOBÁRICO...

$$dH = \delta Q + V \cdot dP$$

$$dH = \delta Q$$

$$dH = m \cdot c_p \cdot dT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = m \cdot c_p$$

Como ENTALPIA é propriedade de estado...

Considerando-se um sistema que passe de um estado de equilíbrio 1 a um estado de equilíbrio 2, a pressão constante....temos....

$$(H_2 - H_1)_P = Q_{P(1-2)}$$

Sendo $Q_{P(1-2)}$ calor absorvido ou liberado durante processo isobárico;

CALOR NÃO É PROPRIEDADE DE ESTADO

NÃO PODE SER TABELADO

Mas...a variação de Entalpia durante o processo permite o calculo do calor absorvido ou liberado durante o mesmo.

Aspecto importante relacionado a ENTALPIA e o CALOR ESPECÍFICO é o que diz respeito à absorção ou liberação de calor durante uma transformação de fase.

Considerando:

- SUBSTANCIA PURA;
 - Passando estado sólido (*s*) para o estado líquido (*l*) através de um processo em equilíbrio;
 - T e P constantes
 - Absorvendo uma quantidade de calor e sofrendo variação de volume, temos:

$$\delta Q_{s-l} = dE + \delta W$$

$$Q_{s-l} = (E_l - E_s) + P \cdot (V_l - V_s)$$

Q_{s-l} é a quantidade de calor absorvida durante a transformação da massa de sólida para líquida; E: Energia Interna e V volume

$$Q_{s-l} = (E_l + P \cdot V_l) - (E_s + P \cdot V_s)$$

$$H \equiv E + P \cdot V$$

$$Q_{s-l} = H_l - H_s$$

$$\frac{1}{m} \longrightarrow q_{s-l} = h_l - h_s$$

Sendo q_{s-l} calor absorvido pelo sistema, por unidade de massa, durante a transformação do sólido em líquido

h são as ENTALPIAS específicas das fases;

$$q_{s-l} = h_l - h_s$$

Esta diferença entre as entalpias específicas das 2 fases é denominada **CALOR ESPECÍFICO DE TRANSFORMAÇÃO** ou CALOR LATENTE;

Podem ser obtidas equivalentes a todas transformações de estado

- SÓLIDO → LÍQUIDO **CALOR LATENTE DE FUSÃO**
- LÍQUIDO → VAPOR **CALOR LATENTE DE EVAPORAÇÃO**

ABSORÇÃO DE CALOR

SÓLIDO → LÍQUIDO → VAPOR

LIBERAÇÃO DE CALOR

VAPOR → LÍQUIDO → SÓLIDO

2.8. SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

- Nos sistemas tratados até agora foram considerados como variáveis termodinâmicas a TEMPERATURA e a PRESSÃO ;
- Porém um sistema constituído, por exemplo de uma liga metálica, pode apresentar 2 ou mais componentes, que podem dar origem a diferentes fases.
- Uma mudança nas condições termodinâmicas pode então levar a transformações de fases com transporte de massa de uma para outra;
- A composição deve também ser considerada uma variável termodinâmica e algumas equações apresentadas anteriormente devem ser modificadas para levar em conta esta variável;

- Uma forma de tratar o transporte de massa, e conseqüente mudança de composição, entre as fases, é considerar CADA FASE como um sistema ABERTO e as outras FASES como parte do MEIO.
- Como TROCA DE MASSA provoca variação na ENERGIA INTERNA de um sistema, para um sistema de m componentes pode-se escrever, para cada fase, que a variação infinitesimal da Energia Interna (dE) provocada pela variação infinitesimal da quantidades (dn) dos m componentes é dada por:

$$dE = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\delta E}{\delta n_i} \right) \cdot dn_i$$

→ Representa a variação de energia interna em relação a variação de um componente i , denominada potencial químico do componente i (μ_i)

- Uma forma de tratar o transporte de massa, e conseqüente mudança de composição, entre as fases, é considerar CADA FASE como um sistema

$$dE = \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot dn_i$$

- Este incremento na energia interna relativo a diferentes componentes deve ser acrescentado nos cálculos de ENERGIA INTERNA e ENERGIA LIVRE DE GIBBS:

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV \quad \longrightarrow \quad dE = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot dn_i$$
$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT \quad \longrightarrow \quad dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot dn_i$$

- Da equação anterior temos que $E = f(S, V \text{ e } n_i)$ assim dE é DIF EXATA

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_1} \cdot dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n_1} \cdot dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n \neq n_1} \cdot dn_1$$

- Da equação anterior temos que $G = f(P, T \text{ e } n_i)$ assim dG é DIF EXATA

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1} \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1} \cdot dT + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n \neq n_1} \cdot dn_1$$

- Das equações de Energia Interna temos...

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,n_1} = T \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,n_1} = -P$$

- Das equações de Energia Livre temos...

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1} = -S$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n \neq n_1} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n \neq n_1}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n \neq n_1} = \mu_1$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n \neq n_1} = \mu_1$$

- Considerando:

- Sistema em EQUILÍBRIO e T e P Constantes

- Qde dn_1 de um componente 1 transferido da fase α para a fase β

$$dG_{1,\alpha} = \mu_{1,\alpha} \cdot dn_1 \longleftarrow \mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n \neq n_1} \longrightarrow dG_{1,\beta} = \mu_{1,\beta} \cdot dn_1$$

- A variação total de energia livre, considerando a transferência apenas da qde dn_1 do componente 1 de α para β

$$dG = dG_{1,\alpha} + dG_{1,\beta} \qquad dG = (\mu_{1,\alpha} - \mu_{1,\beta}) \cdot dn_1$$

- Para EQUILÍBRIO e T e P Ctes..... $dG=0$*assim*.... $(\mu_{1,\alpha} - \mu_{1,\beta}) \cdot dn = 0$

CONCLUSÃO:

*Para quaisquer componente e fases que constituem um sistema, para as mesmas condições termodinâmicas, o **potencial químico** é o mesmo, independentemente da fase que ele se encontre...*

$$\mu_{1,\alpha} = \mu_{1,\beta}$$

CARACTERÍSTICA DO COMPONENTE

