

Efeitos Térmicos de Adições- Exemplos

Elementos Puros

Turkdogan propõe em *Fundamentals of Steelmaking, 1997*, expressar o efeito da adição de 1kg de elemento de liga por tonelada de aço a 1630°C. A seguinte tabela é apresentada:

Elemento	C	Cr	Fe	Mn	Si
ΔT °C	-5,85	-1,33	-1,79	-1,90	+1,78

Estes valores podem ser calculados se forem conhecidos os c_p dos elementos (ou suas entalpias) assim como suas propriedades de mistura com o ferro.

O c_p do Fe líquido pode ser considerado constante como 46 J/at-g K (vide tabelas anteriores). Convertendo para unidades de peso:

J/at-g K	at-g/t	kJ/t °C
46	10 ⁶ /55,85	823

A variação de entalpia na dissolução de 1kg de Si será composta por dois termos:

- Entalpia para aquecer o Si desde 298.15K até 1630°C
- Entalpia de mistura do Si com o Fe a 1630 °C.

A tabela abaixo fornece a entalpia do Si (liq) referida a H_{SER} .

```

OUTPUT FROM THERMO-CALC
          98.613          10.48.12
Phase : Si(LIQ)          Pressure : 101325.00
*****
   T      Delta-Cp      Delta-H      DELTA-S      Delta-G
   (K)    (Joule/K)    (Joule)    (Joule/K)    (Joule)
*****
298.15  1.99994E+01  5.06964E+04  4.89191E+01  3.61111E+04
300.00  2.00554E+01  5.07334E+04  4.90429E+01  3.60205E+04
400.00  2.21568E+01  5.28563E+04  5.51357E+01  3.08020E+04
500.00  2.33353E+01  5.51353E+04  6.02163E+01  2.50271E+04
600.00  2.41493E+01  5.75115E+04  6.45464E+01  1.87837E+04
700.00  2.47888E+01  5.99595E+04  6.83187E+01  1.21364E+04
800.00  2.53309E+01  6.24661E+04  7.16650E+01  5.13408E+03
900.00  2.58093E+01  6.50235E+04  7.46767E+01  -2.18549E+03
1000.00 2.62376E+01  6.76263E+04  7.74186E+01  -9.79229E+03
1100.00 2.66182E+01  7.02695E+04  7.99375E+01  -1.76618E+04
1200.00 2.69455E+01  7.29482E+04  8.22681E+01  -2.57735E+04
1300.00 2.72079E+01  7.56564E+04  8.44357E+01  -3.41100E+04
1400.00 2.73875E+01  7.83870E+04  8.64592E+01  -4.26559E+04
1500.00 2.74600E+01  8.11304E+04  8.83519E+01  -5.13975E+04
1600.00 2.73947E+01  8.38744E+04  9.01229E+01  -6.03222E+04
1700.00 2.71960E+01  8.66037E+04  9.17776E+01  -6.94182E+04
1800.00 2.71960E+01  8.93233E+04  9.33321E+01  -7.86744E+04
1900.00 2.71960E+01  9.20429E+04  9.48025E+01  -8.80818E+04
2000.00 2.71960E+01  9.47625E+04  9.61974E+01  -9.76324E+04

```

A entalpia a 1630 °C pode ser aproximada como a de 1900K, 9.20429E+04J/at-g Si.

A concentração da solução formada será de 1 kg Si/ 1000 kg Fe. Como os dados de entalpia de mistura estão apresentados em função da fração molar (atômica) é necessário converter a concentração:

Elemento	Peso (g)	at-g/g	at-g	X
Si	1000 g	1/28	35,71	0,002
Fe	10 ⁶ g	1/55,85	17905	99,998
Total			17940	1

Considerando, nesta concentração (ver tabela anterior)

$$\Delta\bar{H}_{Si} = -131377 \text{ J / mol}$$

Podemos calcular o $\Delta H_{\text{mistura}}$ como:

$$\Delta H_m = \sum_{i=1}^c \Delta\bar{H}_i X_i = X_{Si} \Delta\bar{H}_{Si} + X_{Fe} \Delta\bar{H}_{Fe} \approx X_{Si} \Delta\bar{H}_{Si} = -263 \text{ J / mol de solução}$$

J/mol de Solução	at-g de solução	kJ
-263	17940	-4713

Variação total de entalpia: -4713 kJ+9.20429E+04J/at-g Si*35,71 (3285kJ)=-1428kJ

Para obter-se uma variação de temperatura de 1 t de aço, dividi-se este valor pelo c_p considerado constante (Lembrando que se ΔH for negativo, teremos um aumento de temperatura, e vice versa:

$$-\Delta T(^{\circ}C) = \frac{\Delta H_{Total}}{C_p^{Fe}} = \frac{\Delta H_{Total}}{823 \text{ kJ / tK}} = -\frac{1428 \text{ kJ}}{823 \text{ kJ / tK}} = +1,73^{\circ}C / t \text{ aço}$$

Ferro-Ligas

Para o caso de ferro-ligas, deve-se, adicionalmente, considerar o efeito da dissolução dos compostos presentes na Fe-liga e a entalpia necessária para aquecer o ferro (além do elemento “principal” da Fe-liga). Um exemplo envolvendo Fe-Si foi apresentado anteriormente. A seguir, o cálculo do efeito do Fe-Mn. (Nota: O efeito térmico das reações químicas resultantes da adição (p.ex. desoxidação pelo Si ou pelo Al) será discutido após o capítulo sobre Equilíbrio.

Outras Adições

Uma estimativa do calor absorvido durante a adição de formadores de escória, por exemplo, pode ser obtida de forma simples se forem desprezadas as variações de entalpia na formação da escória (que é uma mistura ou solução!).

Exemplo:

Estimativa da variação de temperatura do aço quando 1kg de CaO é adicionada, desprezando a variação de entalpia na dissolução da CaO na escória.

A tabela abaixo fornece a entalpia da CaO referida aos elementos puros em seu estado SER, por mols de CaO.

OUTPUT FROM THERMO-CALC
98. 6.13 16. 0.56
Phase : CAO (S) Pressure : 101325.00

```
*****
      T      Delta-Cp  Delta-H      DELTA-S  Delta-G
      (K)      (Joule/K)  (Joule)      (Joule/K)  (Joule)
*****
298.15  4.21201E+01 -6.30947E+05  3.82125E+01 -6.42340E+05
300.00  4.22410E+01 -6.30869E+05  3.84734E+01 -6.42411E+05
400.00  4.66665E+01 -6.26396E+05  5.13122E+01 -6.46921E+05
500.00  4.89822E+01 -6.21603E+05  6.19970E+01 -6.52602E+05
600.00  5.04599E+01 -6.16627E+05  7.10664E+01 -6.59266E+05
700.00  5.15352E+01 -6.11524E+05  7.89293E+01 -6.66775E+05
800.00  5.23900E+01 -6.06327E+05  8.58685E+01 -6.75022E+05
900.00  5.31113E+01 -6.01051E+05  9.20818E+01 -6.83924E+05
1000.00 5.37450E+01 -5.95707E+05  9.77111E+01 -6.93419E+05
1100.00 5.43169E+01 -5.90304E+05  1.02861E+02 -7.03451E+05
1200.00 5.48428E+01 -5.84846E+05  1.07610E+02 -7.13977E+05
1300.00 5.53325E+01 -5.79337E+05  1.12019E+02 -7.24961E+05
1400.00 5.57924E+01 -5.73780E+05  1.16137E+02 -7.36371E+05
1500.00 5.62458E+01 -5.68178E+05  1.20001E+02 -7.48180E+05
1600.00 5.66955E+01 -5.62531E+05  1.23646E+02 -7.60364E+05
1700.00 5.71417E+01 -5.56839E+05  1.27096E+02 -7.72903E+05
1800.00 5.75842E+01 -5.51103E+05  1.30375E+02 -7.85778E+05
1900.00 5.80232E+01 -5.45322E+05  1.33500E+02 -7.98973E+05
2000.00 5.84586E+01 -5.39498E+05  1.36488E+02 -8.12473E+05
*****
```

A entalpia absorvida no aquecimento é $-5.45322E+05 -(-6.30947E+05)$ J/mol.

Alternativamente os dados do WeBBook do NIST podem ser usados:

Solid Phase Heat Capacity (Shomate Equation)

$$C_p^\circ = A + B*t + C*t^2 + D*t^3 + E/t^2$$

$$H^\circ - H_{298.15}^\circ = A*t + B*t^2/2 + C*t^3/3 + D*t^4/4 - E/t + F - \Delta H_{f,298}^\circ$$

$$S^\circ = A*\ln(t) + B*t + C*t^2/2 + D*t^3/3 - E/(2*t^2) + G$$

C_p = heat capacity (J/mol*K)

H° = standard enthalpy (kJ/mol)

$\Delta H_{f,298.15}^\circ$ = enthalpy of formation at 298.15 K (kJ/mol)

S° = standard entropy (J/mol*K)

t = temperature (K) / 1000.

[View plot](#) Requires a Java capable browser.

Temperature (K)	A	B	C	D	E	F	G	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (kJ/mol)
298. - 3600.	49.95403	4.887917	-0.352056	0.046187	-0.825097	-652.9718	92.56096	-635.0894

Nota: Estes dados em conjunto com a fórmula acima podem ser introduzidos em um programa de planilhas como Excel para gerar uma tabela de entalpia vs. T. Observe como o ΔH_f aparece na fórmula da entalpia. **Qual o valor de $H_{298.15K}$ nesta fórmula?**

O valor da variação de entalpia é 0,85625E5 J/mol de CaO.

J/mol CaO	mol CaO/kg	kJ/kg CaO
0,85625E5	1000/(40+16)	1528,57

$$-\Delta T(^{\circ}C) = \frac{\Delta H_{Total}}{C_p^{Fe}} = \frac{\Delta H_{Total}}{823kJ/tK} = -\frac{1529kJ}{823kJ/tK} = -1,86^{\circ}C/t\ aco$$

Note que neste caso ainda não computou-se a variação de entalpia de formação de mistura nem a fusão da CaO. Uma aproximação melhor é obtida considerando também a entalpia de fusão da CaO a 1630 °C. Numa primeira aproximação pode-se considerar $\Delta H_{fusão} = 53$ KJ/mol [93Kub].

J/mol CaO	mol CaO/kg	kJ/kg CaO
909000	1000/(40+16)	1623,21

$$-\Delta T(^{\circ}C) = -\frac{1623kJ}{823kJ/tK} = -1,97^{\circ}C/t\ aco$$

A Segunda Lei da Termodinâmica

A segunda Lei da termodinâmica trata da grandeza denominada entropia. Enquanto temos um conceito estabelecido (mesmo que não bem definido) de energia, o que facilita a compreensão e emprego da Primeira Lei da Termodinâmica, o conceito de entropia é introduzido apenas quando aprendemos termodinâmica, o que em geral causa resistência ao aprendizado.

É freqüente associarmos o conceito de diminuição da ordem ao aumento de entropia, e esta associação é, ao menos conceitualmente, correta. Entretanto, não é necessário, para a compreensão ou emprego da termodinâmica, um “significado físico” para a entropia (ou para qualquer outra grandeza).

Associado a segunda Lei, introduz-se, ainda, uma abstração chamada “processo reversível”. Um processo reversível seria aquele que ocorreria sem se desviar do equilíbrio em nenhum momento. É evidente que jamais observamos ou observaremos um processo reversível. **Todos** os processos naturais são irreversíveis. A abstração é útil, entretanto, para realizar cálculos termodinâmicos.

Uma formulação de trabalho da Segunda Lei é:

A Entropia (S) definida como

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

é uma função de estado e, em um sistema adiabático, $dS \geq 0$.

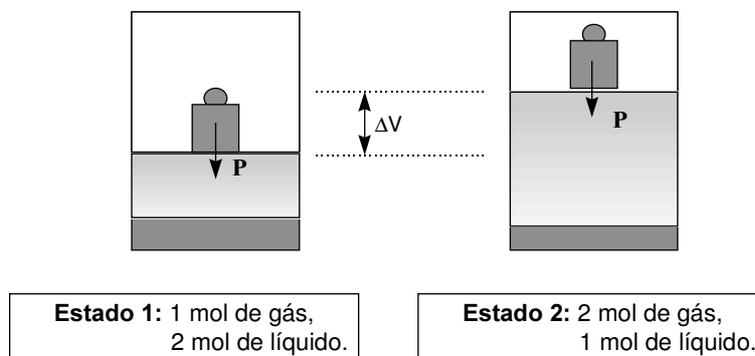
O exemplo a seguir serve para esclarecer a diferença entre um processo reversível e um processo irreversível e mostrar a aplicação desta definição de entropia a um sistema simples. Evidentemente não é uma demonstração, mas um exercício para facilitar a compreensão do cálculo e aplicação das variações de entropia. (Este é um exemplo “clássico” que pode ser encontrado em *Lewis and Randall, 1963* ou *Gaskell, 1973*, por exemplo).

Um exemplo de Aplicação da Segunda Lei da Termodinâmica: O conceito de transformação reversível.

Suponha um tanque contendo 2 moles de líquido e 1 mol de seu vapor, em equilíbrio a pressão e temperatura constante. Este é o estado inicial do tanque, denominado Estado 1. A transformação em que estamos interessados é a passagem de 1 mol do estado líquido para o estado gasoso,

de modo que no Estado 2, no tanque tem-se 1 mol de líquido e 2 moles de gás, a mesma temperatura e pressão que no Estado 1.

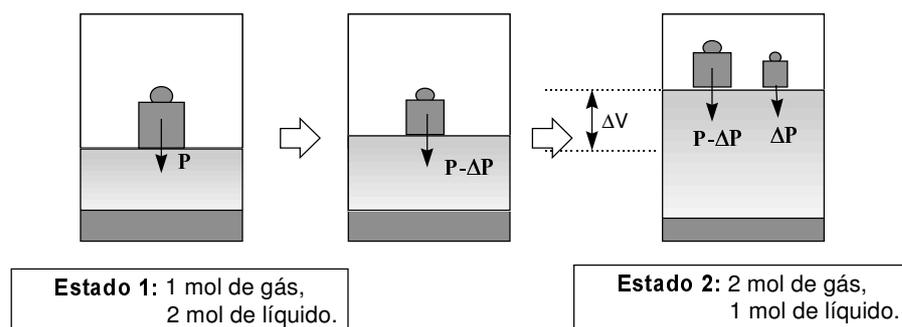
Tanque a P e T constante



Para que a transformação desejada ocorra, alguma perturbação tem que ser introduzida. Não seria natural esperar que este sistema passasse, espontaneamente, do Estado 1 para o Estado 2, sem que algo “provocasse esta passagem.

Neste exemplo, varia-se a pressão externa ao sistema para induzir a transformação. Assim, pode-se imaginar que o peso causador da pressão é diminuído de ΔP , deslocando o sistema do equilíbrio, causando sua expansão. Desde que se disponha de uma fonte de calor (como será visto adiante) para que a temperatura permaneça constante, ocorrerá a evaporação do líquido, até que seja reestabelecida a pressão de equilíbrio.

Este é um processo que ocorreria na natureza espontaneamente.



É possível agora introduzir a abstração do processo “**reversível**”. O “desequilíbrio” necessário para causar a passagem de 1→2 foi expresso por ΔP . É possível imaginar que se ΔP for diminuído até se aproximar de zero, atingiremos um processo limite, em que a expansão ocorreria contra uma pressão $P - dP$, com $dP \rightarrow 0$. Neste caso, o processo limite “imaginado”, com $\Delta P \rightarrow 0$ é o **processo reversível**. A abstração é evidente pois se $\Delta P = 0$ não

ocorrerá o processo, pois o sistema não deixaria o estado de equilíbrio sem a introdução de alguma perturbação. Entretanto, este caso limite é extremamente útil no cálculo de grandezas termodinâmicas como a entropia.

Na formulação de trabalho adotada para a segunda Lei, estabelecemos um critério de variação da entropia em sistemas adiabáticos. Para que o sistema possa sofrer a transformação sem absorver “calor” externo, inclui-se um **reservatório térmico**, capaz de ceder ou receber calor a temperatura constante, e **sempre**, de forma reversível.

Nota: Este reservatório não é completamente hipotético. Misturas bi-fásicas de substâncias puras (água e gelo, por exemplo) são capazes de ceder e receber calor a temperatura constante. A questão da reversibilidade é mais complexa, pois estes sistemas sofrem variação de volume ainda que pequenas, quando mudam de fase, realizando trabalho, o que tornaria a absorção o cessão de calor pelo reservatório não completamente reversível. Neste exemplo, entretanto, aceitamos que seja possível dispor de tal reservatório.

Aplica-se então a primeira Lei da Termodinâmica ao tanque, nos dois processos. Como o tanque sofre a mesma transformação nos dois casos, a variação de energia interna tem que ser a mesma, isto é:

Processo Reversível

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_{\text{processo reversível}} - P\Delta V$$

$$q_{\text{processo reversível}} = \Delta U + P\Delta V$$

Aplicando a definição de entropia estabelecida, temos para a transformação do tanque, em **qualquer caso**:

$$q_{\text{processo reversível}} = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{processo reversível}}}{T} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$$

Nota: É importante observar que ΔS tem de ser o mesmo para o tanque tanto para a transformação reversível como para a irreversível, se desejamos ter uma definição útil. Caso contrário $\Delta S = S_2 - S_1$ dependeria de **como** o processo é realizado e não apenas dos estados inicial e final, e não seria uma função de estado.

Processo Irreversível

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \delta q_{\text{processo irreversível}} - (P - \Delta P)\Delta V$$

$$\delta q_{\text{processo irreversível}} = \Delta U + (P - \Delta P)\Delta V$$

As seguintes observações importantes podem ser feitas:

- a) Existem infinitas maneiras de executar a transformação de forma irreversível, enquanto há apenas uma trajetória reversível.
- b) O calor absorvido na transformação depende de como ela é realizada, e é máximo no caso da transformação reversível.
- c) O trabalho realizado durante a transformação depende também de como ela é realizada e é máximo no caso da transformação reversível.
- d) A variação de entropia é medida através do calor que seria trocado se a transformação fosse realizada de forma reversível, mesmo que ela se processe de forma irreversível. Isto é essencial para que a entropia seja uma função de estado.

As transformações no reservatório

Enquanto o tanque passa do estado 1 para o estado 2, o reservatório sofre transformações reversíveis que dependem de **como** a transformação do tanque ocorre. É fácil verificar que o reservatório cede diferentes quantidades de calor, dependendo de como a transformação ocorre no tanque. O maior valor fornecido corresponde a transformação reversível no tanque. Entretanto, segundo nossa escolha do reservatório, todas as transformações por ele sofridas são reversíveis. Podemos imaginar que as paredes do vaso são totalmente opacas e rígidas, de modo que não há como o reservatório “saber” que tipo de transformação se passa dentro do tanque. O reservatório fornece apenas o calor solicitado, de forma a manter a temperatura constante.

Embora o estado inicial do reservatório seja o mesmo em todas as transformações, é evidente que seu estado final dependerá de como a transformação ocorre no tanque. Assim, mesmo que o tanque vá sempre de 1 para 2, o reservatório atingirá um estado final quando a transformação do tanque for reversível, e outros estados finais para cada uma das possíveis transformações irreversíveis do tanque.

Assim, aplicando a definição de entropia estabelecida, tem-se:

Processo Reversível no Tanque:

Calor cedido pelo reservatório reversivelmente:

$$q = -(\Delta U + P\Delta V)$$

$$\Delta S_{\text{reservatorio}} = \frac{q}{T} = -\frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$$

Processo Irreversível no Tanque:

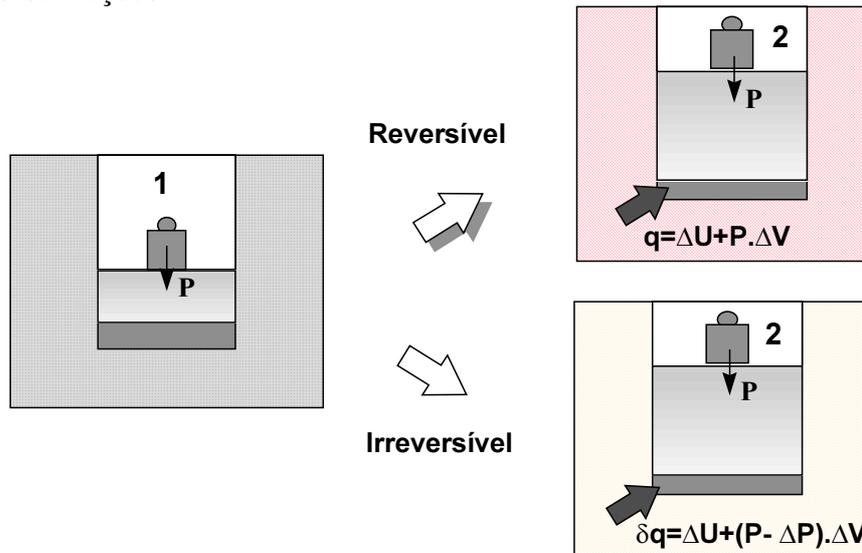
Calor cedido pelo reservatório reversivelmente:

$$q = -(\Delta U + (P - \Delta P)\Delta V)$$

$$\Delta S_{reservatorio} = \frac{q}{T} = \frac{-(\Delta U + (P - \Delta P)\Delta V)}{T}$$

As transformações no Sistema

É possível agora totalizar a variação de entropia do sistema nas duas transformações:



	Reversível	Irreversível
Tanque	$\Delta S_{tanque} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$	$\Delta S_{tanque} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$
Reservatório	$\Delta S_{reservatorio} = -\frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$	$\Delta S_{reservatorio} = \frac{-(\Delta U + (P - \Delta P)\Delta V)}{T}$
SISTEMA	$\Delta S_{sistema} = 0$	$\Delta S_{sistema} = \Delta P\Delta V > 0$

Pode-se observar, então, que neste sistema adiabático, a variação de entropia é zero para processos reversíveis e positiva para processos irreversíveis. Este é um resultado geral da Segunda Lei da Termodinâmica, e fornece o primeiro critério de espontaneidade decorrente das Leis da Termodinâmica:

Num sistema adiabático, a entropia será máxima no equilíbrio.

Evidentemente, este resultado é de aplicação limitada, pois poucas vezes tem-se sistemas adiabáticos em metalurgia e ciência dos materiais. É possível, entretanto, combiná-lo com a primeira Lei, para a obtenção de uma relação mais geral.

Cálculos de Entropia e a Terceira Lei da Termodinâmica

Apesar do conceito de entropia ser pouco intuitivo, ele é peça central no ferramental da termodinâmica. Assim, enquanto na seção anterior o objetivo foi apresentar o conceito e definição (macroscópicos) de entropia, nesta seção serão apresentados alguns exemplos de cálculos de entropia, assim como a Terceira Lei e suas implicações.

Variação de Entropia na Fusão

Na temperatura de fusão de uma substância pura, o processo de fusão (ou solidificação) pode ser considerado reversível. Assim, como o “calor” trocado na transformação é $\Delta H^{\text{fusão}}$, a variação de entropia na fusão pode ser calculada diretamente da definição como:

$$\Delta S^{\text{fusao}} = \frac{\Delta H^{\text{fusao}}}{T^{\text{fusao}}}$$

Exemplo: O calor de fusão do ferro é 13800 J/at-g. O ponto de fusão do ferro é 1535 °C. Calcule a variação de entropia na fusão do ferro nesta temperatura.

$$\Delta S^{\text{fusao}} = \frac{13800}{(1535 + 273.15)} = 7.63 \text{ J / mol K}$$

Isto é $H_{1808.15}(\text{Fe, liq}) - H_{1808.15}(\text{Fe, ccc}) = 13800 \text{ J/mol}$ e
 $S_{1808.15}(\text{Fe, liq}) - S_{1808.15}(\text{Fe, ccc}) = 7,63 \text{ J/molK}$

Variação de Entropia na Vaporização

A variação da entropia na vaporização é, em geral, muito maior que na fusão.

O zinco tem pressão de vapor igual a 1 atm a 1180 °C (Note que nossa definição usual de “ferver” é atingir a pressão de vapor igual a 1 atm!). O “calor” de vaporização do Zinco é 114 kJ/at-g. Qual a variação de entropia na vaporização de um at-g de Zn a 1 atm?

$$\Delta S^{\text{vap}} = \frac{114000}{(1180 + 273.15)} = 78.5 \text{ J / mol K}$$

Isto é $H_{1453.15}(\text{Zn, v, 1 atm}) - H_{1453.15}(\text{Zn, liq}) = 114000 \text{ J/at-g}$ e
 $S_{1453.15}(\text{Zn, v, 1 atm}) - S_{1453.15}(\text{Zn, liq}) = 78,5 \text{ J/at-g K}$

Observa-se que os valores de variação de entropia são coerentes com o conceito de “desordem” atômica usualmente associados a esta função. A fase gasosa, em que os átomos (ou moléculas) tem maior grau de liberdade para se movimentarem tem entropia muito superior a fase líquida que, por sua vez, tem entropia superior a fase sólida, normalmente a mais “organizada”.

Variação da Entropia com a Temperatura

A partir da definição de entropia e de calor específico, pode-se obter relações que permitam calcular a variação da entropia com a temperatura.

Observando-se que:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

e lembrando que duas relações foram estabelecidas para a obtenção do calor trocado em transformações controladas:

$$dU = dq_v = c_v dT \quad dH = dq_p = c_p dT$$

É possível obter expressões para a entropia em função da temperatura. Em particular, a mais importante para metalurgia é:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T}$$

Observa-se assim que tanto H como S podem ser expressos em função de c_p para qualquer substância.

A Primeira e a Segunda Leis Combinadas

Se separarmos o trabalho que o sistema pode realizar em trabalho mecânico (PdV) e outros tipos de trabalho ($\delta w'$), podemos apresentar a primeira lei da termodinâmica como:

$$dU = \delta q - PdV + \delta w'$$

Para um processo reversível, podemos obter uma expressão para o calor trocado através da segunda lei, e substituir na relação acima:

$$dU = TdS - PdV + \delta w'$$

Esta é uma relação geral que indica que:

- a) Para sistemas isométricos ($dV=0$) e adiabáticos ($dU=0$) que não realizam outro tipo de trabalho ($\delta w'=0$) o equilíbrio corresponde a um extremo (máximo) da função S .
- b) Para sistemas isométricos ($dV=0$) e isoentrópicos ($dS=0$) que não realizam outro tipo de trabalho ($\delta w'=0$) o equilíbrio corresponde a um extremo (mínimo) da função U .

Esta relação será usada para derivar as condições de equilíbrio, no próximo capítulo. É evidente, entretanto, que as “variáveis de controle” empregadas (S e V) não são práticas, em especial em sistemas metalúrgicos: controlar o volume é difícil ou impossível, e a entropia não é uma medida de fácil medida direta. Seria conveniente dispor de uma relação mais prática, envolvendo como variáveis de controle P e T , por exemplo.

Define-se a Energia Livre de Gibbs como:

$$G = H - TS$$

de forma que, após diferenciação e uso da expressão combinada da primeira e segunda leis obtém-se uma relação de mais fácil emprego:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad \text{mas} \quad H = U + PV$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1)$$

$$dU = TdS - PdV + \delta w' \quad (2)$$

Combinando (1) e (2)

$$dG = VdP - SdT + \delta w'$$

Desta relação decorre que a P e T constante, a energia livre de Gibbs, G, terá um valor extremo no equilíbrio (mínimo).

Esta observação é a base de praticamente todos os cálculos de equilíbrio em siderurgia.

Cálculo de G em função de c_p

É importante observar que todas as funções termodinâmicas de uma substância são interdependentes. Assim, por exemplo, se escolhermos um polinômio para representar o calor específico c_p de uma substância, podemos obter as seguintes relações:

$$c_p = m_3 + m_4 T + m_5 / T^2 + m_6 T^2 \quad (1)$$

$$H = m_1 + m_3 T + m_4 T^2/2 + m_5 / T + m_6 T^3/3 \quad (2)$$

$$S = m_2 + m_3 \ln T + m_4 T - m_5 / (2T^2) + m_6 T^2/2 \quad (3)$$

$$G = m_1 - m_2 T + m_3 T(1 - \ln T) - m_4 T^2/2 - m_5 / (2T) - m_6 T^3/6 \quad (4)$$

Condições de Equilíbrio

Seguindo a metodologia proposta por DeHoff, podemos derivar as condições de equilíbrio para um sistema isolado, utilizando a combinação da primeira e da segunda leis.

É preciso, neste ponto diferenciar claramente equilíbrio de “estado estacionário”. Um sistema estará em equilíbrio quando mantidas as condições termodinâmicas externas a ele, cessarem todas as alterações possíveis no sistema. Um teste simples para diferenciar um estado de equilíbrio de um “estado estacionário”, é isolar o sistema após ter sido um estado invariante com o tempo:

- a) Se o sistema não se altera, está em equilíbrio
- b) Se as condições do sistema se alteram, havia um estado estacionário.

Um exemplo simples da situação b) é o caso de uma parede homogênea, submetida a uma temperatura constante na face externa e a outra temperatura constante na outra face. Após algum tempo, se estabelecerá um gradiente de temperatura ao longo da espessura da parede que não mais variará com o tempo. Se, entretanto, isolarmos a parede, as temperaturas se alterarão, eliminando o gradiente.

Por outro lado, um sistema metal-escória que atinge o equilíbrio químico (por exemplo $\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO}$) pode ser isolado sem que ocorra alteração do potencial de oxigênio.

Nota: Em siderurgia é comum considerar-se que o equilíbrio com a atmosfera demora mais a ser atingido do que os demais equilíbrios. A justificativa para esta premissa será discutida em detalhe em equilíbrios meta-estáveis. Os casos em que esta premissa não é válida serão discutidos na seção sobre o sistema Fe-O.

Assim, se um sistema em equilíbrio pode ser isolado sem que se alterem as condições termodinâmicas reinantes, as condições de equilíbrio deduzidas para um sistema isolado serão aplicáveis para sistemas não isolados.

Evidentemente, isto não significa que o valor das propriedades que o sistema terá serão os mesmos se este sofrer transformação isolado do universo ou não!

Utilizando este argumento proposto por Gibbs no século passado, podemos então derivar condições de equilíbrio para sistemas isolados e estende-las para sistemas não isolados.

Condições de equilíbrio para sistema Unário

A estratégia para a dedução das condições de equilíbrio é:

- a) Calcular a variação de entropia (dS) do sistema;
- b) Aplicar as condições de isolamento do sistema;
- c) Eliminar as variáveis dependentes;
- d) Aplicar o Critério de Equilíbrio ($dS=0$).

Para um sistema unário contendo duas fases α e β , podemos calcular dS_{sistema} como a soma das variações das duas fases. Incluindo o efeito da variação do número de moles na combinação da primeira e segunda Leis:

$$dU' = TdS' - PdV' + \left(\frac{\partial U'}{\partial n} \right)_{S',V'} dn$$

definindo o potencial químico como:

$$\mu = \left(\frac{\partial U'}{\partial n} \right)_{S',V'}$$

Nota: Como há outras expressões para a primeira e segunda leis combinadas, em particular a que envolve G' , há outras “definições” para o potencial químico, que são equivalentes:

$$dG = VdP - SdT + \delta w'$$

$$dG' = V'dP - S'dT + \left(\frac{\partial G'}{\partial n} \right)_{P,T} dn \text{ e portanto } \mu = \left(\frac{\partial U'}{\partial n} \right)_{S',V'} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n} \right)_{P,T} = \bar{G}$$

$$dS' = \frac{1}{T} dU' + \frac{P}{T} dV' + \frac{\mu}{T} dn$$

Aplicando esta equação para cada uma das fases α e β :

$$dS'_\alpha = \frac{1}{T^\alpha} dU'_\alpha + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV'_\alpha + \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} dn^\alpha$$

$$dS'_\beta = \frac{1}{T^\beta} dU'_\beta + \frac{P^\beta}{T^\beta} dV'_\beta + \frac{\mu^\beta}{T^\beta} dn^\beta$$

As condições de isolamento (sistema rígido, adiabático e fechado) resultam em:

$$dV'_{\text{sistema}} = 0 = dV'_\alpha + dV'_\beta$$

$$dU'_{\text{sistema}} = 0 = dU'_\alpha + dU'_\beta$$

$$dn_{\text{sistema}} = 0 = dn_\alpha + dn_\beta$$

Assim, pode-se calcular a variação total de entropia do sistema e fazê-la igual a zero (S máximo):

$$dS'_{\text{sistema}} = 0 = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU'_\alpha + \left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) dV'_\alpha + \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) dn^\alpha$$

A única solução geral para esta equação é:

$$T^\alpha = T^\beta$$

$$P^\alpha = P^\beta$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

Esta dedução das condições de equilíbrio usando o critério de máxima entropia é importante *pois não emprega T e P como variáveis de controle*. Assim, é possível obter as condições de equilíbrio que estabelecem que a temperatura e a pressão das fases será igual, no equilíbrio.

A maneira alternativa de derivar condições de equilíbrio, a partir da Energia Livre de Gibbs, usa T e P como variáveis de controle e, portanto, só permite deduzir a igualdade dos potenciais químicos.

A Equação de Clausius-Clapeyron

Condições de equilíbrio para sistema Multicomponente

Utilizando a mesma estratégia, e observando que, em um sistema multi-componente:

$$dU' = TdS' - PdV' + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U'}{\partial n_i} \right)_{S',V',n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dU' = TdS' - PdV' + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

E que o potencial químico fica definido como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_i} \right)_{S',V',n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i$$

Obtém-se as seguintes condições de equilíbrio para um sistema de f fases e c componentes:

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

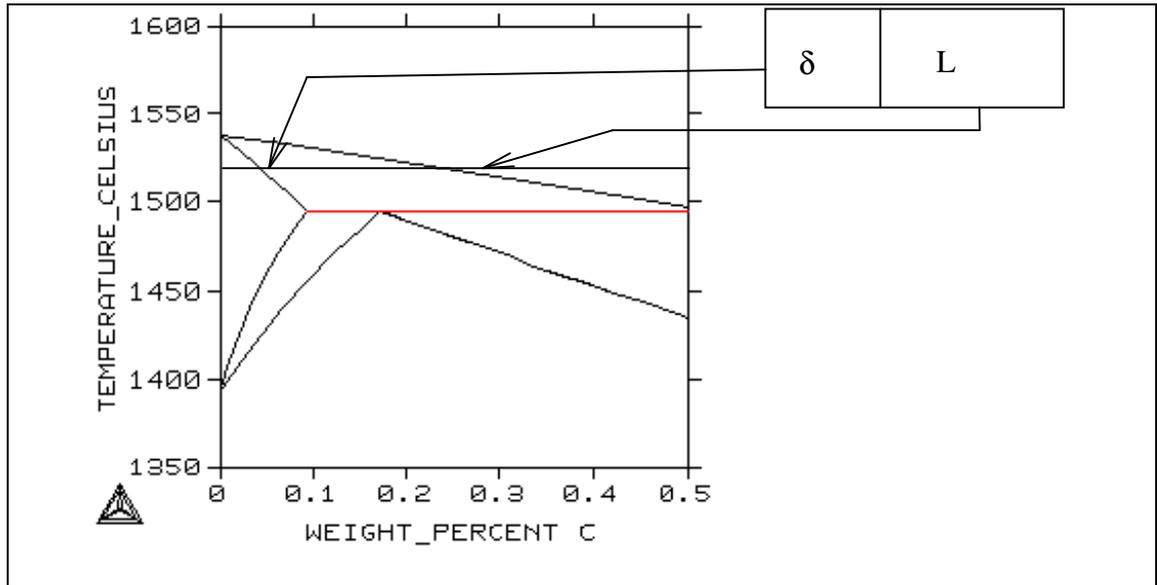
Onde, naturalmente, todos os potenciais químicos são quantidades parciais molares e são funções da composição química da fase em questão:

$$\mu_i^\gamma = f(T^\gamma, P^\gamma, X_1^\gamma, X_2^\gamma, \dots, X_{c-1}^\gamma)$$

Estas condições de equilíbrio ressaltam a importância do conhecimento dos potenciais termodinâmicos. Em particular, grande parte da complexidade dos cálculos de equilíbrio em sistemas multi-componentes está em obter relações entre os potenciais químicos e a composição de cada fase.

Exemplo:

Em equilíbrios bifásicos, por exemplo, é possível ter misturas de composição química diferentes, em equilíbrio. Analisando o sistema Fe-C, por exemplo, observa-se que o teor de carbono é significativamente diferente entre fases em equilíbrio. Isto indica claramente que a composição química influencia o equilíbrio através de seu efeito sobre potencial químico.



Como o potencial químico é uma derivada de uma função de energia (G) seus valores numéricos variam em uma ampla faixa, nem sempre conveniente para o emprego em cálculos termodinâmicos.

Atividade

É conveniente, então, definir uma nova grandeza termodinâmica, chamada **atividade**, que relacione o potencial químico ao potencial químico de um estado de referência e que limite a extensão dos valores numéricos do potencial químico.

Define-se então a atividade de uma espécie, em relação a um estado de referência (no qual a atividade da espécie tem valor unitário) como:

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}}$$

É possível mostrar que esta definição é coerente com as definições mais “usuais”. Por exemplo, na expansão de um gás ideal para uma pressão p_f , pode-se calcular a variação de energia livre associada a esta variação de pressão e calcular sua atividade referida ao gás a pressão inicial, assumida como estado de referência.

$$dG = VdP - SdT$$

para T constante, e um mol de gás, passando de 1atm até p_f :

$$dG = VdP = \frac{RT}{P}dP$$

$$\int_{G^0}^{G_f} dG = \int_{1atm}^{p_f} \frac{RT}{P} dP \rightarrow G_f - G^0 = RT \ln\left(\frac{p_f}{1}\right)$$

Observando que $G^0 = \mu^0$ e que $G_f = \mu$ ve-se que $a = p_f$

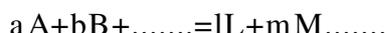
Se considerarmos um processo de mistura de gases e assumindo que a Lei de Dalton é válida, isto é $p_i = X_i p_t$ a atividade do gás i será $a_i = X_i$ ($p_t = 1 \text{ atm}$)

Nota: Uma dúvida comum é porque G_f e G^0 são iguais aos potenciais químicos. Como o potencial químico é uma quantidade parcial molar, isto é, a variação de G em função do número de moles a T e P constante, e o cálculo é realizado para o gás puro, G_{molar} tem o mesmo valor que o potencial químico.

Equilíbrio em Sistemas Reativos

Há diversas maneiras equivalentes de tratar o equilíbrio em sistemas reativos. A maneira classicamente adotada em siderurgia é estabelecer como critério de equilíbrio a P e T constante o mínimo da função Energia Livre de Gibbs, G. Esta será a formulação adotada aqui. É importante notar que esta formulação é equivalente às demais formulações adotadas por outros autores, como DeHoff, DeGrott entre outros.

Uma reação química qualquer pode ser expressa como:



É possível (e conveniente) tabelar a variação da Energia Livre de Gibbs associada a esta reação. A maneira mais simples de fazê-lo é assumindo que todos os reagentes e produtos se encontram no seu estado de referência (estado “padrão”).

A vantagem desta metodologia é reduzir o número de tabelas necessárias, facilitar a comparação de resultados obtidos por diferentes pesquisadores e, idealmente, facilitar ao usuário a compreensão do estado a que os dados se referem.

É importante notar que, como G é função de estado, a reação não precisa efetivamente ocorrer com os elementos em seu estado de referência nem a pressão de 1 atm e temperatura de 298.15K (frequentemente adotados como variáveis de estado que definem o estado de referência) para que se possa conhecer a variação de G associada a reação. *Em verdade, a maior parte das medidas experimentais que resultam nos dados tabelados não foi obtida através de reações nestas condições!*

Assim, se o valor tabulado for:

$$\Delta G^0 = lG_L^0 + mG_M^0 + \dots - aG_A^0 - bG_B^0 - \dots$$

É possível calcular a variação de Energia Livre de Gibbs quando reagentes e produtos estão em estados quaisquer (o que é, certamente, o mais importante para equilíbrios reais!). Se a reação ocorre em pequena quantidade, formando, por exemplo, dl moles de L, é possível expressar $dl = ldn$, $dm = mdn$ etc. Desta forma, a variação de energia livre de Gibbs pode ser calculada como:

$$d\Delta G = ldn\bar{G}_L + mdn\bar{G}_M + \dots - adn\bar{G}_A - bdn\bar{G}_B - \dots$$

Expressando dG por mol (dividindo por dn), obtém-se:

$$\Delta G = l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \dots - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B - \dots$$

*Nota: É importante lembrar que G é uma função extensiva, em geral. Normalmente as variações de Energia Livre de Gibbs de reações químicas são dadas por mol de algum dos produtos (por exemplo, $l=1$) ou de algum dos reagentes (por exemplo $a=1$). É **essencial** reconhecer qual a quantidade de matéria a que determinado ΔG se aplica para a solução correta de problemas de equilíbrio.*

É possível combinar as expressões de ΔG° e de ΔG , para que se obtenha uma relação que permita calcular a variação de Energia Livre de Gibbs associada a uma reação quando os reagentes e produtos estão em estados diferentes de seus estados de referência (por exemplo, em solução no aço ou na escória).

Assim:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \dots - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B - \dots - \\ - lG_L^0 - mG_M^0 - \dots + aG_A^0 + bG_B^0$$

$$\Delta G - \Delta G^\circ = l(\bar{G}_L - G_L^0) + m(\bar{G}_M - G_M^0) + \dots - \\ - a(\bar{G}_A - G_A^0) - b(\bar{G}_B - G_B^0) - \dots$$

Lembrando a definição de atividade:

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}} \quad \text{logo} \quad \mu_i - \mu_i^0 = \bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i$$

Tem-se:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = lRT \ln a_L + mRT \ln a_M + \dots - \\ - aRT \ln a_A - bRT \ln a_B - \dots$$

Aplicando as propriedades dos logaritmos tem-se a relação conhecida:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$