



Universidade Federal do Paraná
Setor de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

ECMA7037/EMEC7063

Termodinâmica de Materiais / Termodinâmica dos Sólidos

Terceira 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

Bases da Terceira Lei

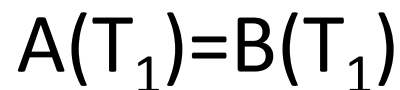
- Ao contrário da lei zero e da 1ª e 2ª Lei a 3ª lei não introduz novos conceitos -> ela traz mais clareza a alguns conceitos existentes
- A principal quantidade de interesse em nosso curso será a energia livre -> seria importante obtê-la diretamente por alguma técnica de análise térmica “convencional”

Bases da Terceira Lei

- Da calorimetria obtemos ΔH de reação \rightarrow se medido a diferentes temperatura obtemos

$$\Delta C_p \quad \Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p$$

- O ΔS da reação não pode ser obtido por esta técnica
- Para ilustrar vamos considerar a reação



Bases da Terceira Lei

$$A(T_1) = B(T_1)$$

- A entropia da reação ΔS é $(S_B - S_A)$ a T_1
- Vamos dividir a reação em 3 partes

$$1. \quad A(0K) = B(0K) \quad \Delta S_1$$

$$2. \quad B(0K) = B(T_1) \quad \Delta S_2$$

$$3. \quad A(T_1) = A(0K) \quad \Delta S_3$$

$$A(T_1) = B(T_1) \quad \Delta S$$

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

Bases da Terceira Lei

- $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$, mas

$$\Delta S_2 = \int_0^{T_1} \frac{(C_P)_B}{T} dT \quad \Delta S_3 = \int_{T_1}^0 \frac{(C_P)_A}{T} dT$$

podemos calculá-las das medidas de análise térmica, mas falta ainda $\Delta S_1 = S_{B,0} - S_{A,0} \rightarrow$ diferença de entropias a 0K, que não podemos medir

- No final do século 19, Le Chatelier e G.N. Lewis tentaram calcular a entropia a 0K, sem sucesso completo

Bases da Terceira Lei

- Em 1902 F.W. Richards realizou um grande passo na direção da solução deste problema.
- Ele encontrou que se $T \rightarrow 0\text{K}$, ΔG se aproxima de ΔH , o que, em si só, não ajuda muito, pois

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{e} \quad T\Delta S \rightarrow 0 \quad \text{se} \quad T \rightarrow 0$$

- Haviam ainda indicações em seus trabalhos que a inclinação da curva ΔG versus T tendia a zero com $T \rightarrow 0$

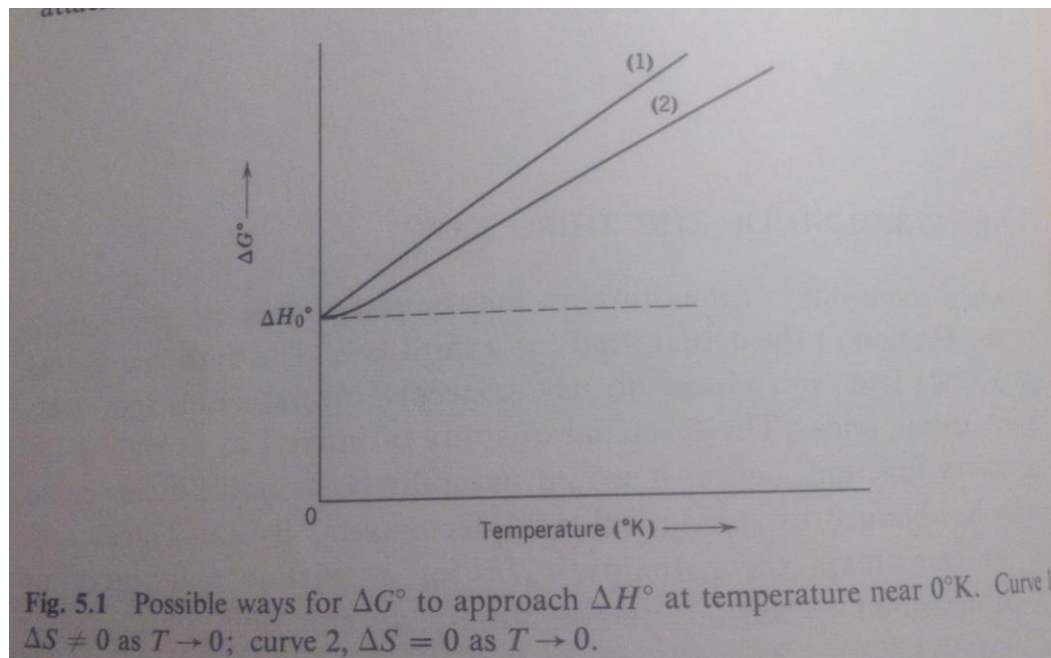
- De capítulos anteriores

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \quad \text{Sugerindo que } \Delta S \rightarrow 0 \quad \text{com } T \rightarrow 0$$

$$S \rightarrow \text{cte}$$

Bases da Terceira Lei

- Então o que estava em questão era a forma da curva ($\Delta G \times T$), seria ela do tipo (1) ou (2)?



Bases da Terceira Lei

- Finalmente Nernst em 1906 propôs um teorema, que em sua essência diz que

$$\Delta S = 0 \text{ a } T = 0\text{K}$$

- Todas estas afirmações conduzem a afirmação que a entropia de todas as substâncias tende ao mesmo valor a 0K. Mas ainda não são suficientes para afirmar que este valor é ZERO
- Como, para calcular ΔS de uma reação podemos escolher qualquer estado de referência escolheremos $S_{B,0} = S_{A,0} = 0$

Bases da Terceira Lei

- Com $S_{B,0}=S_{A,0}=0$ poderemos calcular a entropia “absoluta” com a capacidade térmica:

$$\Delta S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT + S_0^0$$

- Os critérios propostos por Planck e Nernst ($\Delta S \rightarrow 0$ com $T \rightarrow 0$) naquela época deveriam ser usados com cuidado, pois eram válidos somente para sólidos cristalinos

Bases da Terceira Lei

- Um enunciado da terceira lei por Sommerfeld parece estar entre os mais apropriados

“Quando a temperatura tende para zero a entropia tende para uma constante S_0 que é independente da pressão, estado de agregação, etc”
- Esta afirmação diz que a entropia tende a zero indiretamente -> Vamos ilustrar isto

Bases da Terceira Lei

- Considere o problema da solução sólida, estável a temperatura elevada. Duas coisas ocorrem no resfriamento:
 1. A máxima solubilidade normalmente decresce e na realidade se torna ZERO para $T=0K$ -> precipitação de soluto pode ocorrer
 2. Muitas soluções tentam a ser ordenadas a baixa temperatura. Sugere-se que o estado ordenado é o estado de equilíbrio para toda solução a baixa temperatura

Bases da Terceira Lei

- Se a precipitação do soluto é completa ou a ordem ocorre, a terceira lei deve ser válida ($\ln W=0$ e $S=0$), mas...
- A baixa temperatura a mobilidade dos átomos é pequena e uma estrutura metaestável pode ser “congelada” -> neste caso a entropia não seria zero (mais de uma possibilidade de organização)-> entropia ligada a configuração (aleatoriedade)

Bases da Terceira Lei

- Para a terceira lei ser válida o processo (1) não precisa ocorrer, mas o (2) deveria
- Ou seja, a substancia não precisa estar em equilíbrio com a vizinhança, mas sim em equilíbrio interno.
- Assim, antes de aplicar a terceira lei a uma reação, precisamos assegurar que os componentes estão em equilíbrio interno

Deduções vindas da Terceira Lei

- Capacidade térmica a 0K

Da definição $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Diferenciando $d\Delta G = d\Delta H - Td\Delta S - \Delta SdT$

Dividindo por dT a P cte

$$\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial\Delta S}{\partial T}\right)_P - \Delta S$$

Aplicando $\Delta S=0$ para $T=0$

$$T\left(\frac{\partial\Delta S}{\partial T}\right)_P = 0$$

Deduções vindas da Terceira Lei

- Capacidade térmica a 0K

se $\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P \rightarrow \textit{finito}$

E sabendo que $-\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \Delta S$

Com $T=0$ $\Delta C_P = 0$ $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P - \Delta S$

Aplicando o mesmo para

$$G = H - TS$$

$$C_P = 0 \quad T = 0$$

Deduções vindas da Terceira Lei

- Coeficiente de expansão a 0K

Da terceira lei -> a entropia de toda substancia tende a S_0 a $T=0$, isso significa que o valor de S_0 **não é função de nenhuma outra propriedade**, como V , P , ... Assim

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0$$

Deduções vindas da Terceira Lei

- Coeficiente de expansão a 0K

Da segunda equação de Maxwell

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad \text{a } T=0\text{K}$$

Da definição $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \equiv \alpha V$

Como V não tende a zero, α deve tender a ZERO

Deduções vindas da Terceira Lei

- Coeficiente de expansão a 0K

A compressibilidade não tende a Zero neste caso

$$\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Além de mostrar que C_p e α tendem a 0 com T tendendo a zero, a 3ª lei mostra que é impossível atingir 0K em um processo finito. Contudo podemos aproximarmos deste valor indefinidamente

Aplicações da terceira Lei

- A 3ª lei, permite obter entropia de reação apenas a partir de propriedades térmicas (C_p). Assim a variação de entropia entre 0K e T a 1atm é dada por:

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

- Na realidade este é um ΔS , entretanto como S_0 é zero a equação acima será aplicada

Aplicações da terceira Lei

- Assim, para calcular S_T^0 , é necessário integrar C_p desde baixas temperaturas.
- Por conveniência existem tabelas de S_{298}^0
- A integração a partir de 298K é mais simples pela facilidade de se encontrar valores de C_p para temperaturas maiores
- Diferentes fontes estão disponíveis

Aplicações da terceira Lei

- Alguns valores absolutos de entropia

TABLE 5.1
Absolute Entropies of Some Substances^a

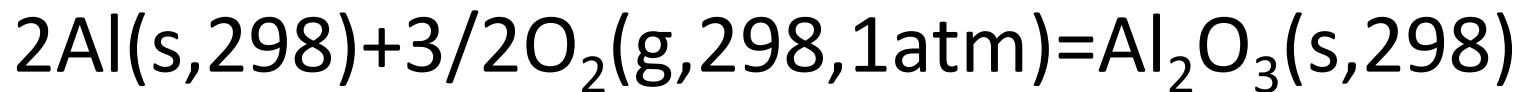
Substance	S_{298}° (cal/mole degree)	Substance	S_{298}° (cal/mole degree)
Ag(<i>s</i>)	10.20 ± 0.05	Graphite(<i>s</i>)	1.361 ± 0.005
AgCl(<i>s</i>)	23.0 ± 0.1	H(<i>g</i>)	27.4 ± 0.01
Al(<i>s</i>)	6.77 ± 0.05	H ₂ (<i>g</i>)	31.21 ± 0.02
Au(<i>s</i>)	11.32 ± 0.05	MgO(<i>s</i>)	6.55 ± 0.15
B(<i>s</i>)	1.4 ± 0.05	MnO(<i>s</i>)	14.3 ± 0.2
BCl ₃ (<i>l</i>)	49.2 ± 2.0	MnSiO ₃ (<i>s</i>)	21.3 ± 0.2
BCl ₃ (<i>s</i>)	69.3 ± 0.5	O ₂ (<i>g</i>)	49.02 ± 0.01
BeO	3.37 ± 0.05	Si(<i>s</i>)	4.5 ± 0.05
Diamond(<i>s</i>)	0.583 ± 0.005	Sn(gray)	10.7 ± 0.1
Fe(<i>s</i>)	6.49 ± 0.03	Sn(white)	12.3 ± 0.1
Ge(<i>s</i>)	10.1 ± 0.2		

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

Aplicações da terceira Lei

exemplo

- Calcular o ΔS^0 a 298 da reação



Sequencia de reações:

1. $2\text{Al}(s,0)+3/2\text{O}_2(g,0,1\text{atm})=\text{Al}_2\text{O}_3(s,0)$ ΔS_1^0
2. $2\text{Al}(s,298)=2\text{Al}(s,0)$ $-2(S_{298}^0 - S_0^0)_{\text{Al}}$
3. $3/2\text{O}_2(g,298,1\text{atm})=3/2\text{O}_2(g,0,1\text{atm})$ $-3/2(S_{298}^0 - S_0^0)_{\text{O}_2}$
4. $\text{Al}_2\text{O}_3(s,0)=\text{Al}_2\text{O}_3(s,298)$ $(S_{298}^0 - S_0^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

$$\Delta S^0 = \Delta S_1^0 - 2(S_{298}^0 - S_0^0)_{\text{Al}} - 3/2(S_{298}^0 - S_0^0)_{\text{O}_2} + (S_{298}^0 - S_0^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta S_1^0 = 0 \text{ e } S_0^0 = 0$$

Então

$$\Delta S^0 = -2(S_{298}^0)_{\text{Al}} - 3/2(S_{298}^0)_{\text{O}_2} + (S_{298}^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Aplicações da terceira Lei

exemplo

Substituindo

$$\Delta S^0 = -2(S_{298}^0)_{\text{Al}} - 3/2(S_{298}^0)_{\text{O}_2} + (S_{298}^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta S^0 = -2(6,77) - 3/2(49,02) + (12,2) = -74,87$$

O que isso quer dizer??
Não é espontâneo?

TABLE 5.1
Absolute Entropies of Some Substances^a

Substance	S_{298}° (cal/mole degree)	Substance	S_{298}° (cal/mole degree)
Ag(s)	10.20 ± 0.05	Graphite(s)	1.361 ± 0.005
AgCl(s)	23.0 ± 0.1	H(g)	27.4 ± 0.01
Al(s)	6.77 ± 0.05	H ₂ (g)	31.21 ± 0.02
Au(s)	11.32 ± 0.05	MgO(s)	6.55 ± 0.15
B(s)	1.4 ± 0.05	MnO(s)	14.3 ± 0.2
BCl ₃ (l)	49.2 ± 2.0	MnSiO ₃ (s)	21.3 ± 0.2
BCl ₃ (s)	69.3 ± 0.5	O ₂ (g)	49.02 ± 0.01
BeO	3.37 ± 0.05	Si(s)	4.5 ± 0.05
Diamond(s)	0.583 ± 0.005	Sn(gray)	10.7 ± 0.1
Fe(s)	6.49 ± 0.03	Sn(white)	12.3 ± 0.1
Ge(s)	10.1 ± 0.2		

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

Vamos calcular!

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.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

E para o Sn? Vamos calcular?

Aplicações da terceira Lei

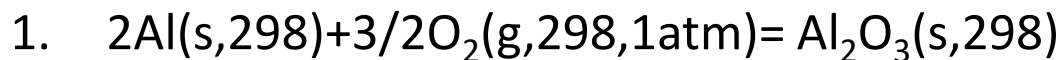
exemplo

- Calcular o ΔS^0 agora a 1000K da reação

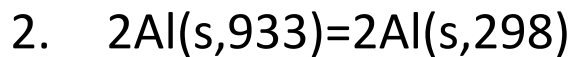


Lembre que o Al funde a 933K

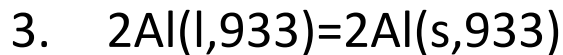
Sequencia de reações:



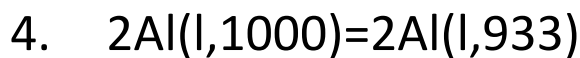
$$\Delta S_1^0 = -74,87$$



$$-2(S_{933}^0 - S_{298}^0)_{\text{Al}} = 2 \int_{933}^{298} \frac{(C_{P,\text{Al}})_l}{T} dT$$



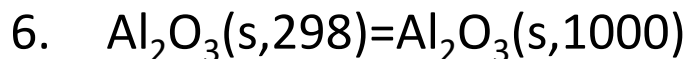
$$-2\Delta H_f / 933$$



$$-2(S_{1000}^0 - S_{933}^0)_{\text{Al}} = 2 \int_{1000}^{933} \frac{(C_{P,\text{Al}})_s}{T} dT$$



$$-3/2(S_{1000}^0 - S_{298}^0)_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} \int_{1000}^{298} \frac{C_{P,\text{O}_2}}{T} dT$$



$$(S_{298}^0 - S_{1000}^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \int_{298}^{1000} \frac{C_{P,\text{Al}_2\text{O}_3}}{T} dT$$

Outros métodos de se obter ΔS^0 para uma reação

- Alguns métodos para estudar a termodinâmica de reações fornecem ΔG diretamente de dados experimentais (ex. medidas de emf- Electromotive force)
- Obtendo ΔG a varias temperaturas aplica-se

$$\Delta S^0 = -\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P$$

obtendo ΔS da curva ΔG x T

Outros métodos de se obter ΔS^0 para uma reação

- Para gases se aplica uma técnica baseada nos princípios da mecânica estatística.
- De maneira resumida podemos citar 3 métodos para medida de entropia de uma reação:
 - Uso da 3ª lei (com medidas térmicas)
 - Determinação direta de ΔG em função de T
 - Métodos estatísticos
- Dependendo da reação estudada um destes métodos é mais favorável

É importante lembrar

- Conhecer a terceira lei e suas implicações
- Conhecer as aplicação da terceira lei

Lista de exercícios

Apêndice 3 do livro, pg. 327:

5.3, 5.6

Resolver algebricamente entendendo todos os passos.