

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

Chapter 4

Thermodynamic Variables and Relations

(Thermodynamics in Materials Science. DeHoff)

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Capítulo 4

4.1-Definitions in Thermodynamics:

- The Enthalpy
- The Helmholtz free energy
- The Gibbs free energy

Experimental variables: coefficient of thermal expansion (α), coefficient of compressibility (β) and heat capacity (C_p)

4.2 - Maxwell relations. Example 4.1

4.3 - General strategy for deriving thermodynamics relations:

4.3.2- Energy functions expressed in terms of T and P (Table 4.5)

4.3.3-The general procedure: Examples 4.2 to 4.6

4.3.4- Application to Ideal gas: Examples 4.7 to 4.11

4.3.5 - Application to solids and liquids: Examples 4.12 to 4.15

Funções de energia :

Entalpia : $H \equiv U + PV$ $dH = T dS + VdP + \delta W'$

Utilizada para descrever máquinas térmicas. Neste caso o trabalho é só mecânico ($\delta W' = 0$). Em **processos isobáricos** ($dP = 0$), a entalpia corresponde ao calor trocado com o ambiente:

$$\Rightarrow dH = T dS = \delta Q_{rev}$$

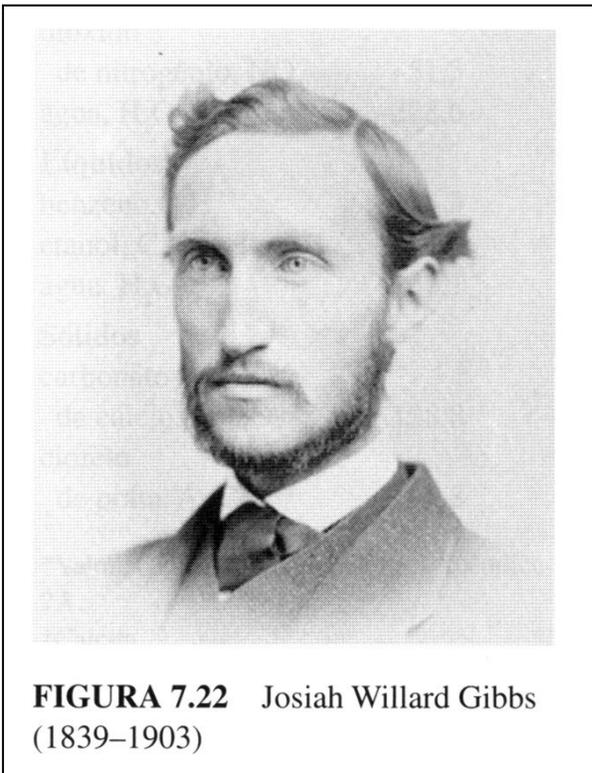
Energia Livre de Helmholtz : $F = U - TS$ $dF = -SdT - PdV + \delta W'$

Simplifica a descrição de processos sujeitos a controle de temperatura. Em **processos isotérmicos** ($dT = 0$), a energia livre de Helmholtz corresponde ao trabalho total realizado no sistema.

Energia Livre de Gibbs : $G \equiv U + PV - TS$ $dG = -SdT + VdP + \delta W'$

Simplifica a descrição de processos a T constante e P constante.

Se $dP = 0$ e $dT = 0$ $\Rightarrow dG = \delta W'_{T,P}$



Em **processos isotérmicos e isobáricos** (reações químicas e transformações de fase), a energia livre de Gibbs corresponde ao trabalho total realizado no sistema, excluindo trabalho mecânico. Nas reações, dG determina a direção da mudança espontânea.

O valor absoluto de G para uma substância não é mensurável. Na termodinâmica usamos somente variações de G

TABLE 4.1
Typical values of coefficients of thermal expansion α for common materials*

Material	$\alpha_L \times 10^6 \text{ K}^{-1}$	$\alpha \times 10^6 \text{ K}^{-1}$
Aluminum	23.5	70.5
Chromium	6.5	19.5
Copper	17.0	51.0
Lead	29.0	87.0
Potassium	83	250
Sodium	71	213
Alumina (Al_2O_3)	7.6	23
Silica (SiO_2)	22.2	66
Silicon Carbide (SiC)	4.6	14

* Reported values are for a linear expansion coefficient, α_L ; for isotropic systems, the volume coefficient $\alpha = 3\alpha_L$

Leitura da tabela: Cobre: $\alpha = 51 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

TABLE 4.2
Typical values of coefficients of compressibility β for common materials may be estimated from tabulated values of the modulus of elasticity, E^*

Material	β (atm)⁻¹ × 10⁷
Aluminum	12
Carbon (Graphite)	340
Copper	6.6
Iron	5.9
Tungsten	2.9
Alumina	8.3
Boron Nitride	37
Silicon Carbide	6.5
Silica Glass	42

* For isotropic materials, $\beta = 3/E$ with properly converted units.

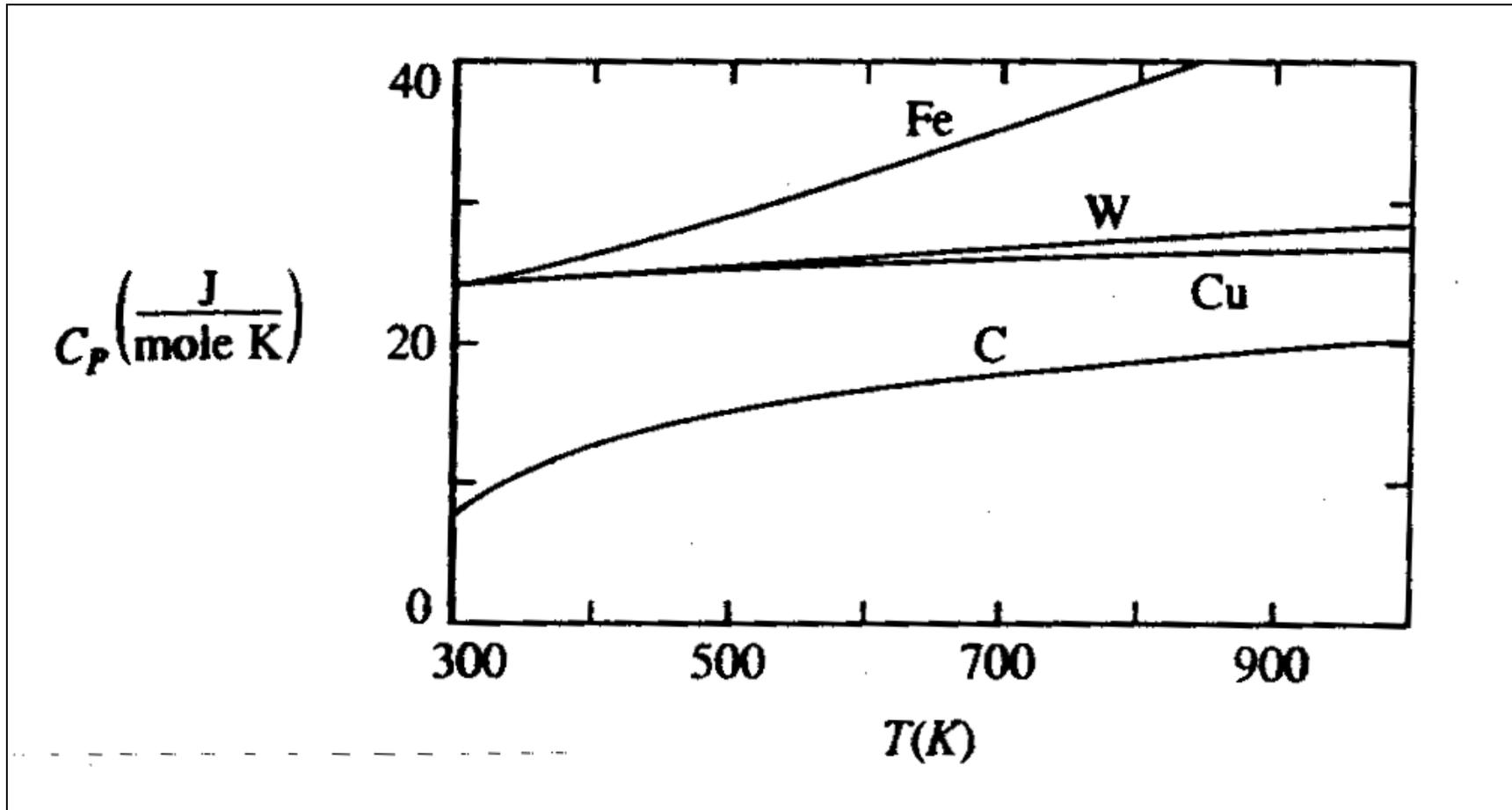
Coeficiente de compressibilidade

Leitura da tabela:

Cobre: $\beta = 6.6 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$
 $= 6.7 \times 10^{-11} \text{ N/m}^2$

(1 atm = $1.05 \times 10^5 \text{ N/m}^2$)

Calor específico em função da temperatura



Relação empírica: $C_p(T) = a + bT + c/T^2$

TABLE 4.3
Experimental values of the
variation of heat capacity at
constant pressure (C_p) for common
materials above room temperature*

Material	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
Aluminum	20.6	12.4	—
Carbon	17.2	4.3	—
Copper	22.6	6.3	—
Gold	25.7	-0.7	3.8
Iron	14.1	30	—
Nickel	17.0	29	—
Tungsten	24.0	3.1	—
Alumina	21.9	3.7	—
Silica	15.6	11.4	—

* The empirical expression for the temperature dependence of the heat capacity is

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Values are reported in Joules per gram atom.

$$C_p(T) = a + bT + c/T^2$$

Leitura da tabela:

Cobre a $T = 300$ K:

$$C_p = 22.6 + 6.27 \times 10^{-3}(300 \text{ K})$$

$$= 24.5 \text{ J/mol K}$$

Estratégia para derivar Relações Termodinâmicas

Variáveis de estado : Pressão (P), temperatura (T), volume (V)

Funções de energia : Energia interna (U), Entalpia (H), Energia livre de Helmholtz (F), energia livre de Gibbs (G)

As variáveis mais utilizadas em problemas práticos são P e T

TABLE 4.5

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

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

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

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

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

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

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

Roteiro para derivar Relações Termodinâmicas

Relacione a entropia de um sistema à sua temperatura e volume:

1- Identificando as variáveis : $S = S(T, V)$

2- forma diferencial : $dS = M dT + N dV$

3- da Tabela 4.5 : $dV = V \alpha dT - V \beta dP$

$$\Rightarrow dS = M dT + N (V \alpha dT - V \beta dP)$$

4- Coletando os termos : $dS = (M + NV \alpha) dT - V \beta dP$

5- $S = S(T, P)$ da Tabela 4.5 :

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V \alpha dP$$

6- Igualando os coeficientes : $dS = (M + NV \alpha) dT - V \beta dP$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V \alpha dP$$

$$\Rightarrow \quad M + NV\alpha = \frac{C_p}{T} \quad - NV\beta = -V\alpha$$

7- Resolvendo :

$$N = \frac{\alpha}{\beta} \quad M = -\frac{\alpha}{\beta} V \alpha + \frac{C_p}{T} = \frac{1}{T} \left(C_p - \frac{TV\alpha^2}{\beta} \right)$$

8- Resultado :

$$dS = \frac{1}{T} \left(C_p - \frac{TV\alpha^2}{\beta} \right) dT + \frac{\alpha}{\beta} dV$$

Energy functions expressed in terms of T and P

TABLE 4.5
Thermodynamic state functions expressed in terms of
the independent variables Temperature and Pressure

$V = V(T, P)$	$dV = V\alpha dT - V\beta dP$	(4.32)
$S = S(T, P)$	$dS = \left[\frac{C_p}{T} \right] dT - V\alpha dP$	(4.38)
$U = U(T, P)$	$dU = (C_p - PV\alpha)dT + V(P\beta - T\alpha)dP$	(4.41)
$H = H(T, P)$	$dH = C_p dT + V(1 - T\alpha)dP$	(4.42)
$F = F(T, P)$	$dF = -(S + PV\alpha)dT + PV\beta dP$	(4.43)
$G = G(T, P)$	$dG = -SdT + VdP$	(4.11)

Exemplos trabalhados pelo autor

Relações termodinâmicas:

4.2 - $S = S(T, V)$

4.3 - $S = S(P, V)$

4.4 - $F = F(P, V)$

4.5 - $H = H(S, V)$

4.6 - T_f num processo a $S = \text{constante}$

Aplicações a gases ideais

4.7 - ΔS numa compressão isotérmica

4.8 - T_f numa compressão adiabática reversível

4.9 - ΔS numa expansão livre

4.10 - Calor absorvido numa mudança isotérmica de pressão;
numa mudança isobárica de V e numa mudança isocórica de T

4.11 - T_f e Q_{rev} num processo onde $V = V(P)$

Exemplos trabalhados pelo autor

Aplicações a sólidos e líquidos:

4.12 - Niquel: ΔH (300 \rightarrow 1000 K, isobarico) + (compressão 1 \rightarrow 1000 atm)

4.13 - MgO: ΔG (298 \rightarrow 1300 K, a 1 atm)

4.14 - Cobre: T_f numa compressão de 1 \rightarrow 10.000 atm

4.15 - Ferro: ΔS numa expansão 100.000 \rightarrow 1 atm

Problemas propostos pelo autor

4.4 - ΔS para diversos processos

4.7 - $\Delta S(T,P)$ para nitrogênio

4.9- $(\delta H/\delta G)_s$ em termos de variáveis experimentais

4.10 - relação termodinâmica: $F = F(S,T)$

4.12 - T_f , Q_{rev} , ΔH , ΔF , ΔG e ΔS num processo onde $V = V(P)$

4.14 - $(\delta F/\delta S)_v$ para um gas ideal e para o ferro

4.19 - $C_p - C_v$ para o potásio e o tugtênio

Entalpia do Cd

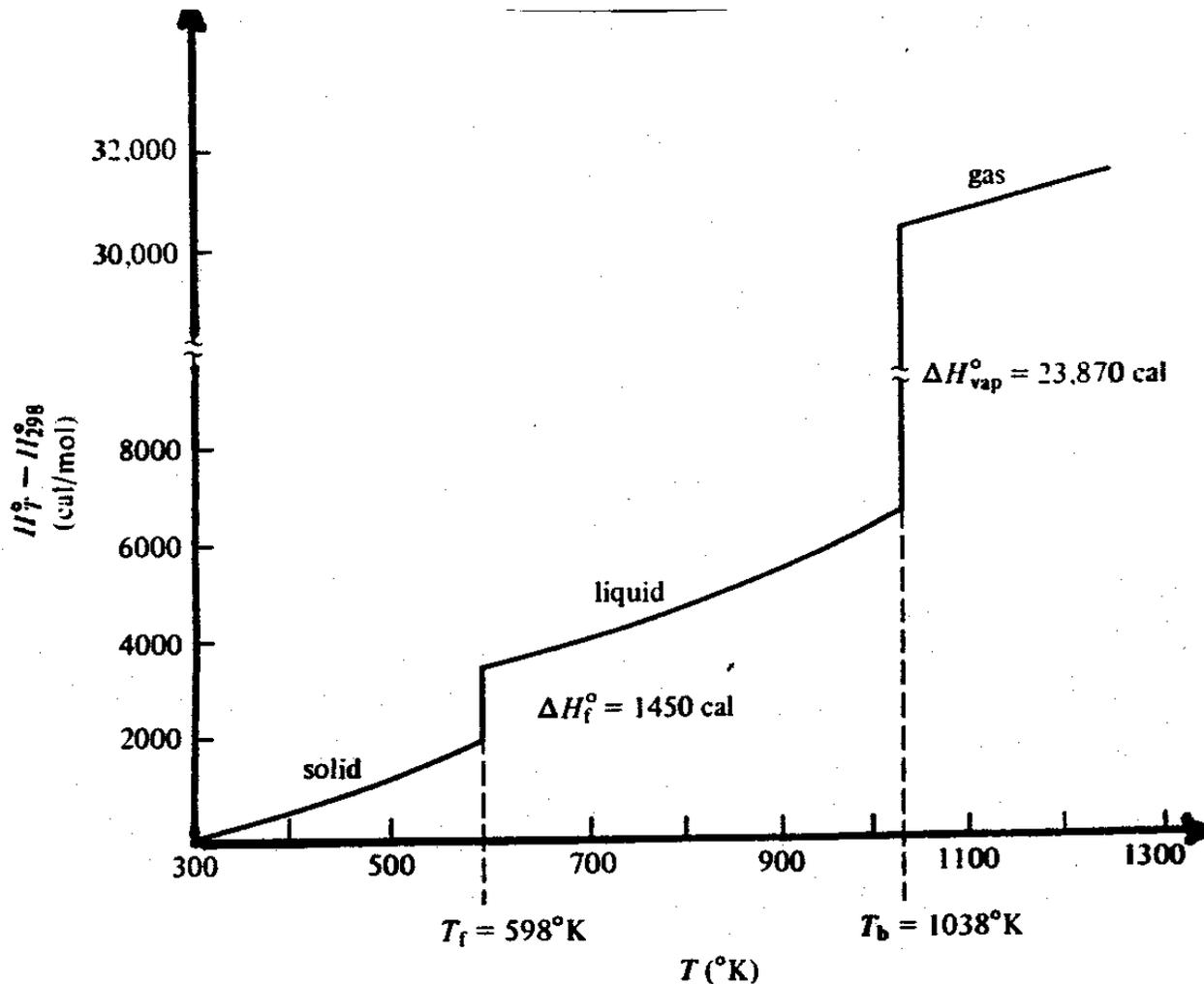
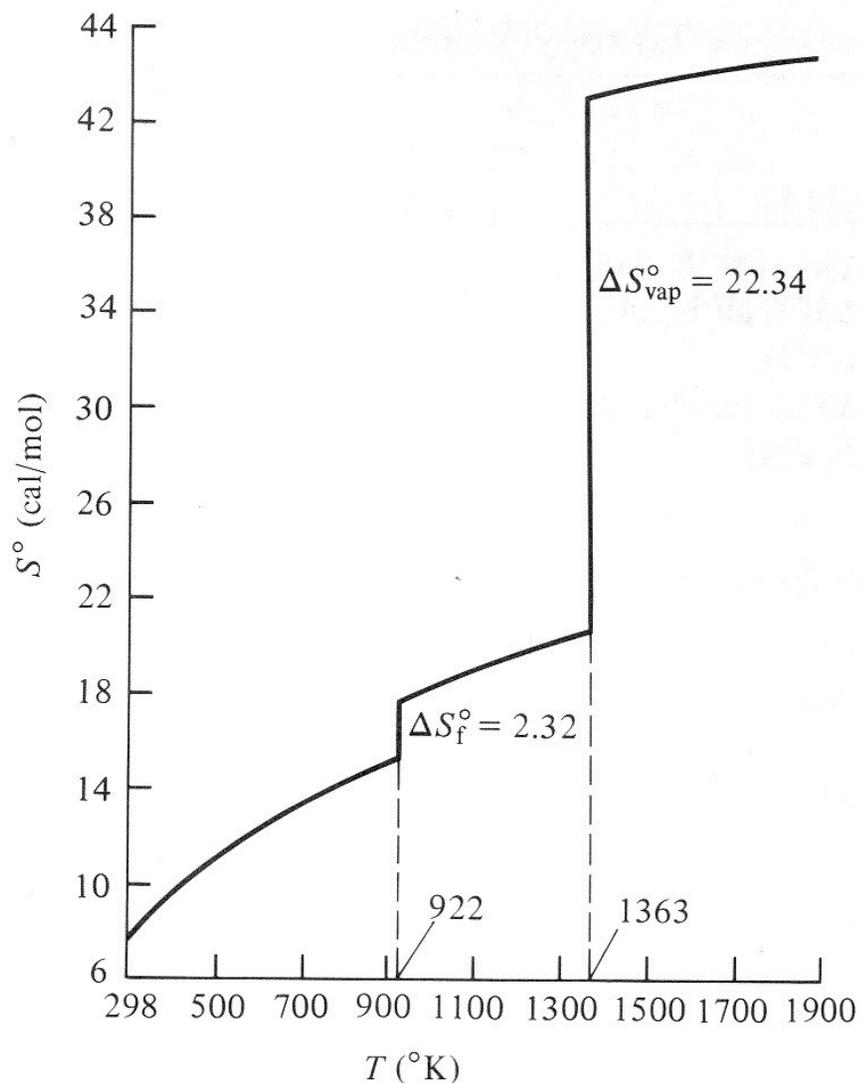


Figure 2. Standard enthalpy of cadmium.

A forma da curva é típica da maioria dos metais

As discontinuidades ocorrem nas T de transformações de fase (fusão e vaporização)

Dados: ΔS do Mg



ΔS do Cd (P = 1 atm)

As discontinuidades ocorrem nas T de transformações de fase

Ponto de fusão a 598 K:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{1450}{598} = 2.4 \frac{\text{cal}}{\text{K} - \text{mol}}$$

Ponto de vaporização a 1038 K

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v} = \frac{23870}{1038} = 23 \frac{\text{cal}}{\text{K} - \text{mol}}$$

A curva sempre aumenta porque a inclinação é sempre positiva

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

Valores de entropias em metais

(entropia padrão, de fusão e de vaporização)

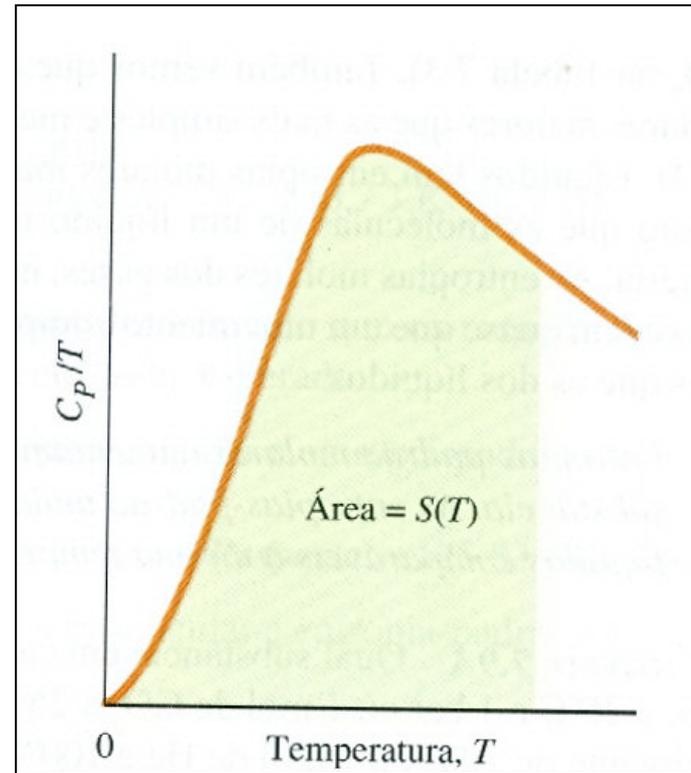
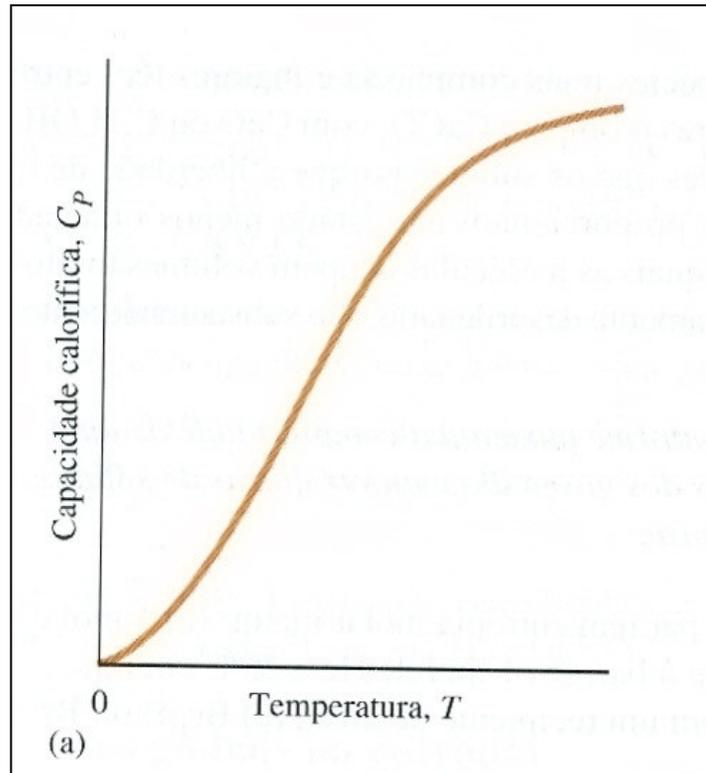
	Elements								
	Na	K	Mg	Ca	Ba	Cr	W	Fe	Ni
S_{298}° (cal/°K mol)	12.23	15.46	7.81	9.9	14.92	5.65	7.80	6.52	7.14
ΔS_f° (cal/°K mol)	1.67	1.66	2.32	1.84	1.85	1.9	2.3	1.82	2.42
T_f (°K)	371.0	336.4	922	1112	1002	2130	3680	1809	1726
ΔS_{vap}° (cal/°K mol)	20.05	18.50	22.34	20.90	15.6	27.94	33.79	26.65	27.77
T_b (°K)	1156	1032	1363	1757	2171	2945	5828	3135	3187

Para a maioria dos metais,

- 1- ΔS_f na fusão é da ordem de 2 - 3 cal/K-mol ([regra de Richard](#)).
- 2- ΔS_v na vaporização é da ordem de 22 cal/K-mol ([regra de Trouton](#))

Ref: Lupis, Chemical Thermodynamics of Materials

Cálculo da Entropia padrão



$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V\alpha dP \quad \Rightarrow$$

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

The laws of thermodynamics form the physical basis for solving practical problems. Additional energy functions are defined:

$$H \equiv U + PV \quad F \equiv U - TS \quad G \equiv U + PV - TS$$

because they provide measures of energy convenient for specific classes of processes. Alternate forms of the combined statements of the first and second laws may be derived for these energy functions:

$$dU = TdS - PdV + \delta W' \quad (4.4)$$

$$dH = TdS + VdP + \delta W' \quad (4.6)$$

$$dF = -SdT - PdV + \delta W' \quad (4.8)$$

$$dG = -SdT + VdP + \delta W' \quad (4.10)$$

A collection of experimental variables are defined:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.11)$$

$$\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4.12)$$

$$\delta Q_{\text{rev},P} \equiv C_P dT_P \quad (4.13)$$

$$\delta Q_{\text{rev},V} \equiv C_V dT_V \quad (4.15)$$