



**Universidade Federal do Paraná**  
**Setor de Tecnologia**  
**Departamento de Engenharia Mecânica**

# **ECMA7037/EMEC7063**

## **Termodinâmica de Materiais /**

## **Termodinâmica dos Sólidos**

### **Energia Livre de Reações**

### **Heterogêneas**

*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

# Transição de fase (ordem da transição)

- As transições de fase são classificadas de acordo com a derivada da energia livre (descontinuidade da derivada)
- $G$ , entretanto, é contínuo, pois na temperatura de equilíbrio  $\rightarrow G_\beta = G_\alpha$  (reação  $\beta = \alpha$ )
- Anteriormente mostramos que:

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

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

$$\frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} = H$$

$\Delta S$ ,  $\Delta V$  e  $\Delta H$   $\rightarrow$  relacionados à mudança de fase

# Transição de fase (ordem da transição)

- Se a transição de fase ocorre com descontinuidade em qualquer destas derivadas da energia livre ela é chamada: **Transição de fase de primeira ordem**
- A maioria das transições de interesse são deste tipo, ex:
  - Fusão
  - Evaporação
  - Transformação alotrópica (mudança de estrutura cristalina)

# Transição de fase (ordem da transição)

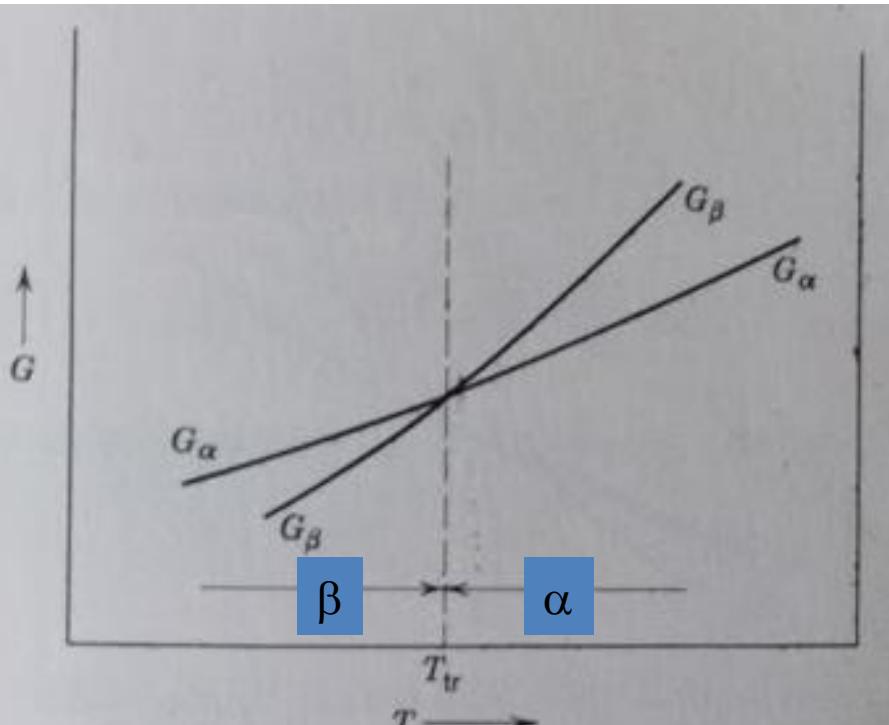
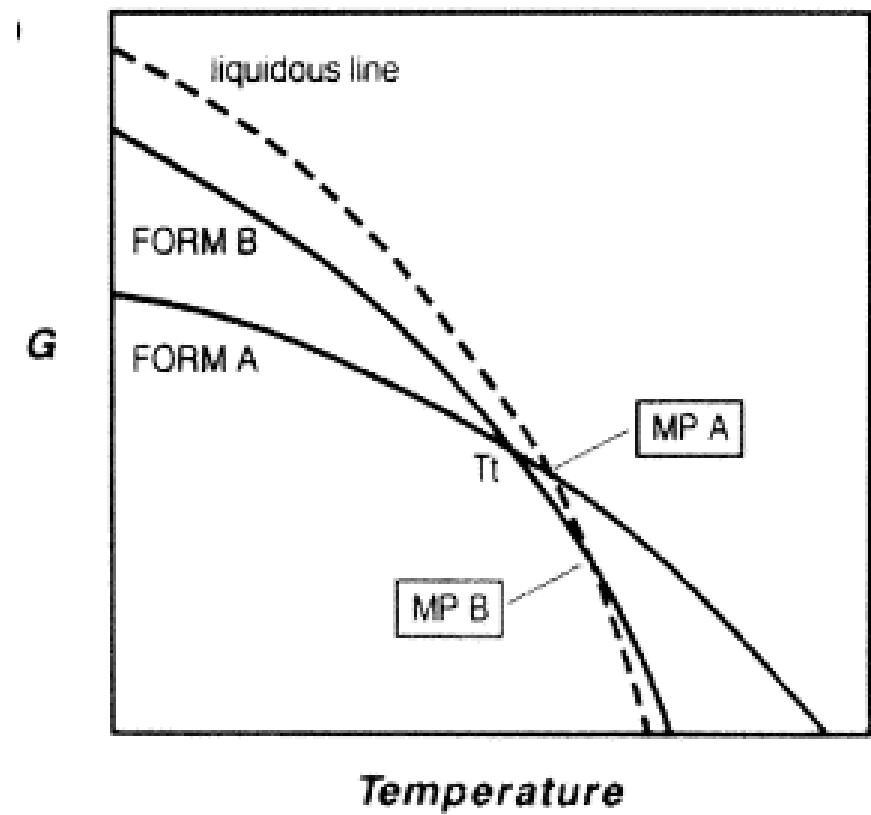
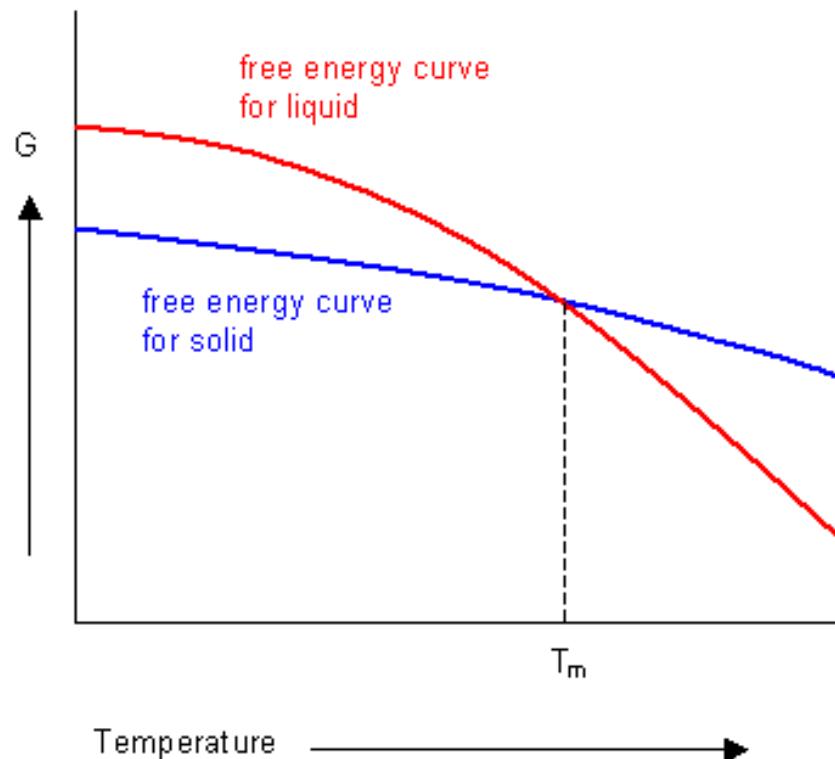


Fig. 7.1 Illustration of a first order transition.

- Exemplo de transição de primeira ordem
- Além de  $dG/dT$ , as derivadas de  $\Delta S$ ,  $\Delta V$  e  $\Delta H$ , também apresentam descontinuidade na temperatura de transição (consequentemente as derivadas de maior ordem também são descontínuas)

Atenção! Diferença na figura entre 1<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> impressão do livro (4<sup>a</sup> Está ok)

## Maneira usual de apresentar gráficos G x T



# Transição de fase (ordem da transição)

- Em alguns casos a transformação ocorre com variação contínua da primeira derivada da energia livre (sem descontinuidade de  $S$ ,  $H$  e  $V$ ).
- O volume de  $\beta$  e  $\alpha$  são iguais na transição  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$
- Neste caso a descontinuidade está na segunda derivada da energia livre. Este tipo de transição de fase é chamada: **Transição de fase de segunda ordem**

# Transição de fase (ordem da transição)

- **Transição de fase de segunda ordem,**  
Descontinuidade encontradas em:

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{C_P}{T}$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\beta V$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad \text{Segunda derivada????}$$

ver   $\frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} = H$

Descontinuidade nas derivadas de H, V, S....

# Transição de fase (ordem da transição)

- Exemplo de transição de segunda ordem
- A transição de um estado ferromagnético para um estado paramagnético é um exemplo de transição de segunda ordem
- Podem existir ainda transições de mais alta ordem  $\left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^3}\right)_P$  ou  $\left(\frac{\partial^4 G}{\partial T^4}\right)_P$

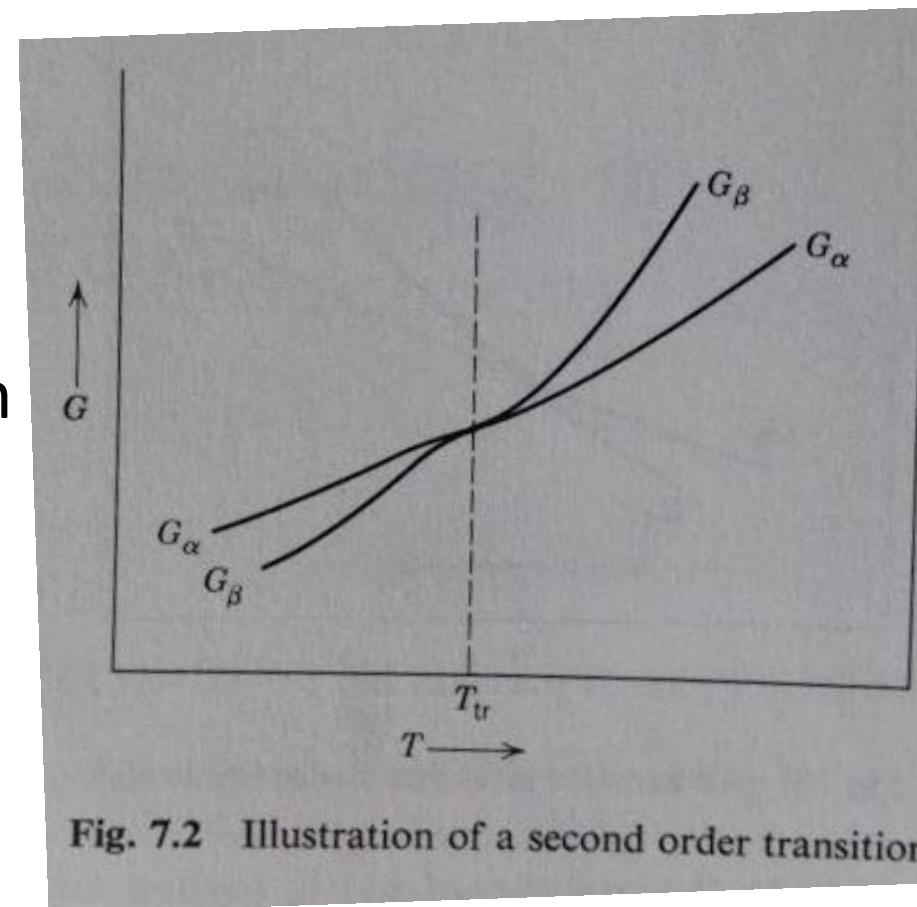
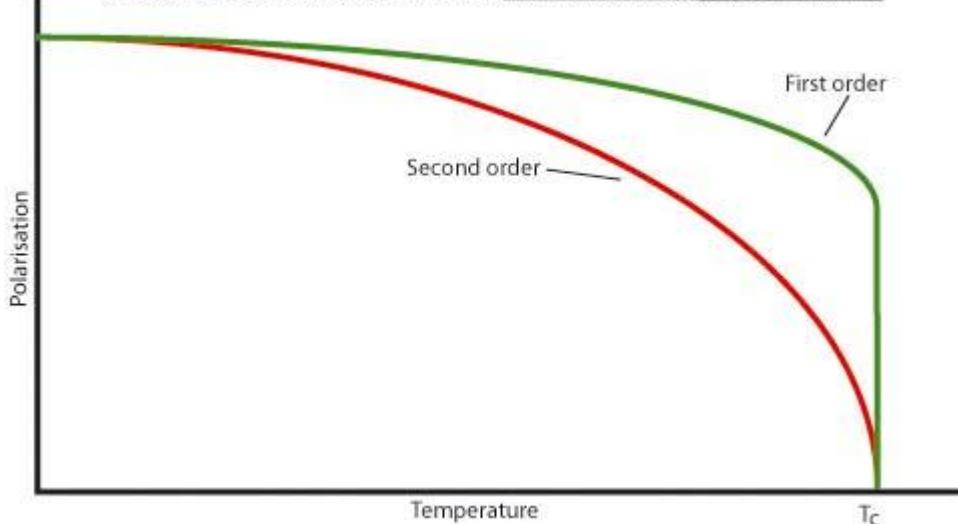


Fig. 7.2 Illustration of a second order transition.

Difícil de ser distinguida experimentalmente (derivar dados experimentais)

Variation of polarisation towards the curie point in differently ordered systems

<http://www.doitpoms.ac.uk/tplib/pyroelectricity/behaviourcuriepoint.php>



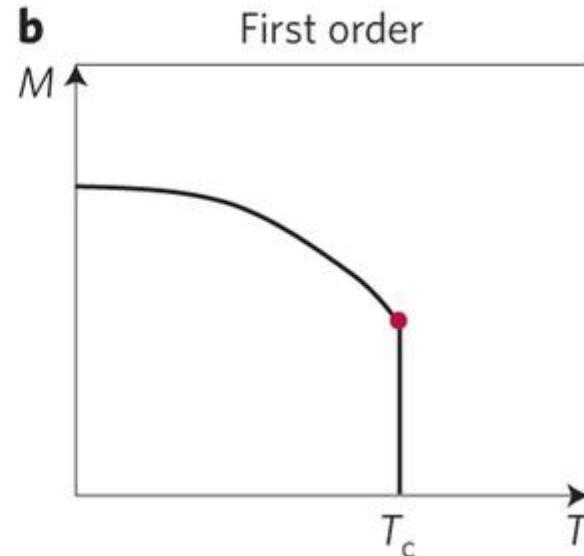
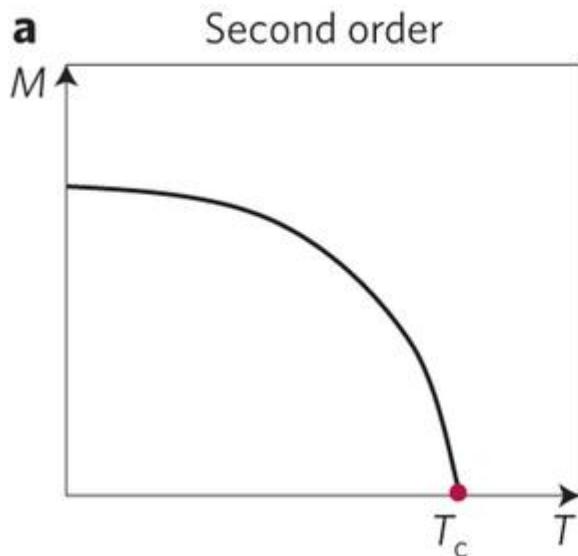
DoITPoMS

[Home](#) [Teaching & Learning Packages](#) [Lecture Demonstration Packages](#) [Micrographs](#) [Videos](#) [Learn more...](#)

[DoITPoMS](#) > [TLP Library](#) > [Pyroelectric Materials](#) > [Curie point](#)

[Home](#)

Behaviour around the Curie point



NATURE MATERIALS | NEWS AND VIEWS

Magnetocaloric materials: Strained relations

Per Nordblad

*Nature Materials* 12, 11–12 (2013) | doi:10.1038/nmat3516

Published online 18 December 2012

# Influência da pressão na temperatura de transição

- Considera uma transição de uma substância pura de  $\alpha$  para  $\beta$  a temperatura e pressão constante.
- Se a temperatura é a de equilíbrio da transição,  $\Delta G=0$ , por definição  $\Delta G = G_\beta - G_\alpha$
- Logo, no equilíbrio  $G_\beta = G_\alpha$
- Diferenciando  $dG_\beta = dG_\alpha$

# Influência da pressão na temperatura de transição

- Considerando a reação/transição reversível

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG_\alpha = V_\alpha dP - S_\alpha dT$$

$$dG_\beta = V_\beta dP - S_\beta dT$$

- Como  $dG_\beta = dG_\alpha$
- Com a reação ocorrendo a T e P ctes

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\Delta S = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{DQ}{T} = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{dH}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

retornando

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

# Influência da pressão na temperatura de transição

- $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  é a equação de Clapeyron
- Desta equação podemos prever uma variação da temperatura de transição com a variação da pressão

$$dT = \frac{T\Delta V}{\Delta H} dP$$

- Em determinadas condições podemos escrever

$$\Delta T = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \Delta P$$

# Influência da pressão na temperatura de transição (problema exemplo)

- Calcule a variação na temperatura de transição da reação  $\text{Sn}(\text{cinza}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{branco})$  se o  $\text{Sn}(\text{cinza})$  é comprimido por 100 atm.

Dados  $\Delta H = 500 \text{ cal/mol}$ ,  $T_{\text{eq}} = 286 \text{ K}$ ,  $M = 118,7$ ,  $\rho_{\text{cinza}} = 5,75 \text{ g/cm}^3$  e  $\rho_{\text{branco}} = 7,28 \text{ g/cm}^3$

Variação do volume molar

$$\Delta V = M \left( \frac{1}{\rho_{\text{branco}}} - \frac{1}{\rho_{\text{cinza}}} \right) = -4,35 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Usando

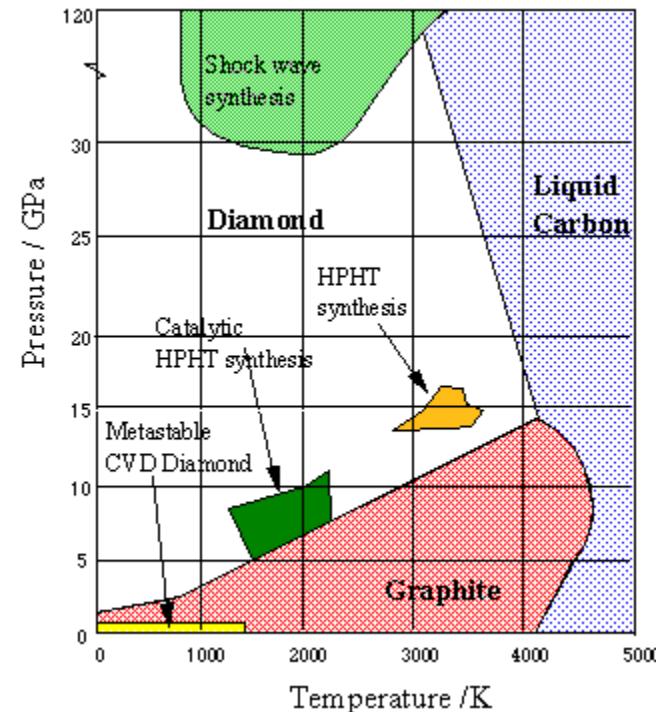
$$\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta P$$

Litro x atm = 24,2 cal

$$\Delta T = \frac{286 \text{ K} (-4,35 \times 10^{-3} \text{ l/mol})}{500 \text{ cal/mol}} (100 - 1) \text{ atm} (24,2) = -5,95 \text{ K}$$

# Influência da pressão na temperatura de transição

- Aplicação de pressão significativa pode resultar em transformação de fase que não ocorreriam somente por ativação térmica
  - Ex. Grafite -> diamante
  - Aços hadfield, tribologia
  - Geralmente, fases metaestáveis induzidas por aplicação de pressão elevada tem maior fator de empacotamento



# Influência da pressão na temperatura de transição

- O efeito da pressão na temperatura de transição depende do sinal de  $\Delta V$  e  $\Delta H$ .  
$$\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta P$$
- Considere o processo de fusão, por exemplo
  - Calor de fusão sempre (+)
  - Variação de volume pode ser (+) ou (-)
- Para metais que solidificam com estrutura compacta,  $\Delta V \rightarrow (+)$ ,  $T_{m.p.}$  aumenta com a pressão
- Para elementos que cristalizam em estruturas abertas,  $\Delta V \rightarrow (-)$ ,  $T_{m.p.}$  diminui com a pressão

# Influência da pressão na temperatura de transição

- Exemplos

Substance	$T_{m.p.}$ (°K)	$\Delta H_f$ (cal/gm)	$\Delta V$ ( $V_l - V_s$ ) (cm <sup>3</sup> /gm)	$\Delta T$ for 1000 atm	
				calc	obs
H <sub>2</sub> O	273.2	79.8	-0.0906	-7.5	-7.4
Acetic acid	289.8	44.7	+0.01595	+25.0	+24.4
Tin	505	14.0	+0.00389	+3.40	+3.28
Bismuth	544	12.6	-0.00342	-3.56	-3.55

<sup>a</sup> From H. M. Strong, *Am. Scientist*, 48, 58 (1960).

medido

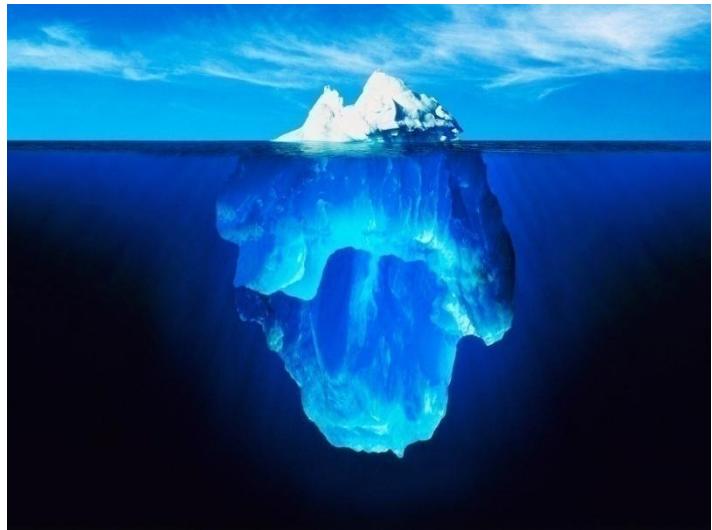
Ótima concordância

Considera  $\Delta V$  e  $\Delta H$  -> constantes  
 $\Delta T$  -> linear com  $\Delta P$   
 Valido para pressões relativamente baixas

Calculado por

$$\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta P$$

# $H_2O$ (sólido-líquido)



$\Delta V$  negativo -> densidade

# $H_2O$ (sólido-líquido)



$\Delta V$  negativo -> efeito da pressão

Qual a relação com estes esportes??

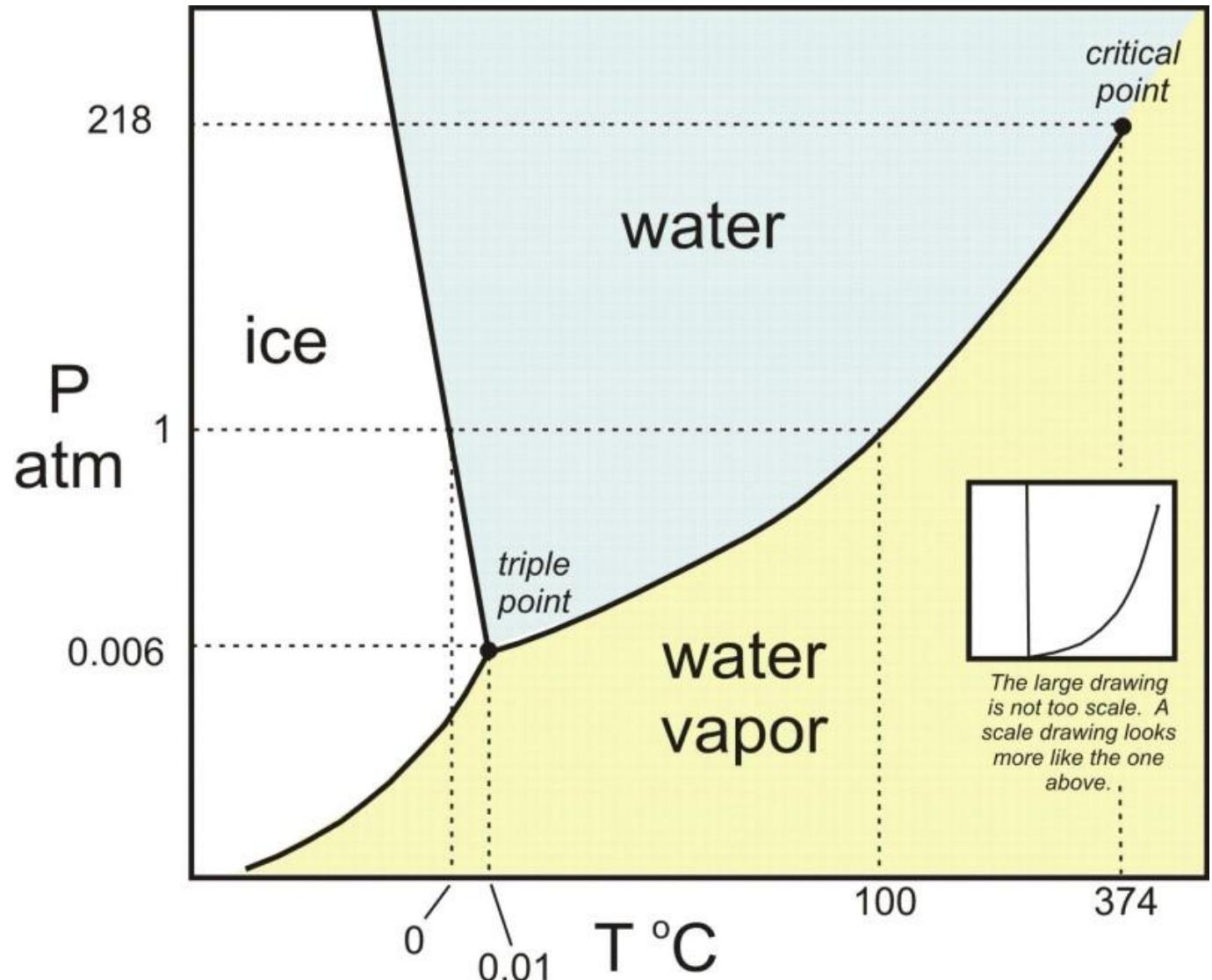
# $\text{H}_2\text{O}(\text{sólido-líquido})$

$\Delta V$  negativo ->  
diagrama de fase

Influência:  
Sólido -> líquido  
Líquido -> Vapor

O que esperar???

$$\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta P$$



# Influência da pressão na temperatura de transição

- De  $\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta P$

que considera  $\Delta V$  e  $\Delta H \rightarrow$  constantes

$\Delta T \rightarrow$  linear com  $\Delta P$

Válido para pressões relativamente baixas

A elevada  $P \rightarrow \Delta V$  diminui e reduz o efeito de  $P$  na temperatura de transição (curvatura negativa no gráfico)

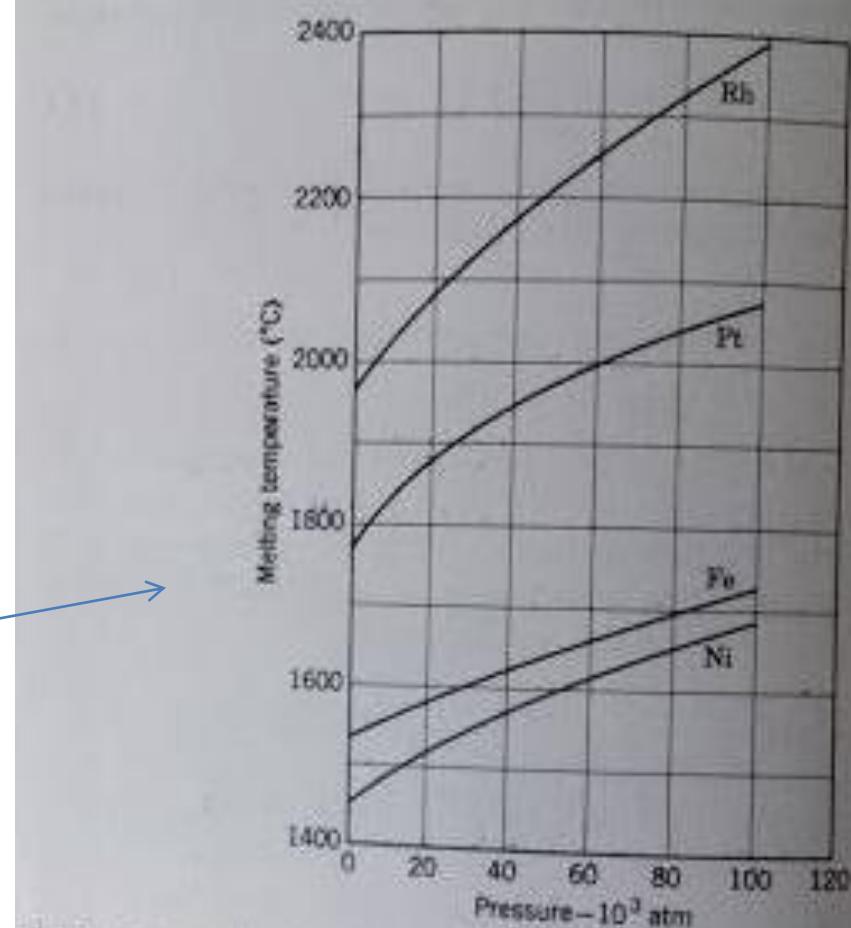


Fig. 7.1 The experimental fusion curves of iron, nickel, platinum, and rhodium. *J. H. M. Strong, Am. Scientist, 48, 58 (1960).*

# Influência da pressão na temperatura de transição

- Para pressões elevadas pode ocorrer aparição de fases não observadas a baixa pressão
- Caso do Bi
  - 1atm  $\rightarrow$  1 fase sol.
  - $\uparrow P \rightarrow$  7 novas fases
  - Variação do comportamento de  $T_{m.p.}$  com  $P$

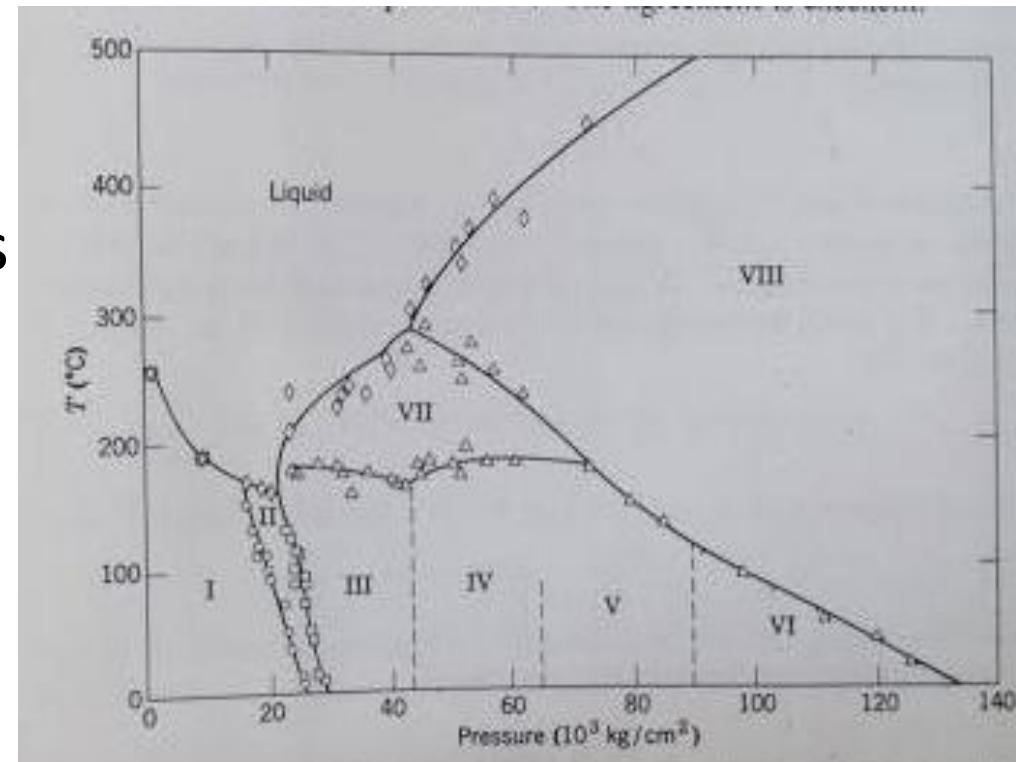


Fig. 7.4 Phase diagram of bismuth. From H. M. Strong, *Am. Scientist*, **48**, 58 (1960).

# Transição de uma fase condensada para fase vapor

- Suponha que a fase  $\beta$  representa uma fase vapor em equilíbrio com um sólido puro
- Neste caso a eq. De Clapeyron pode ser escrita em uma forma mais usual (como  $V_\beta \gg V_\alpha$ ,  $\Delta V = V_\beta - V_\alpha$  tende a  $V_\beta$ ) ->  $\Delta V$  não é cte.
- A pressão da fase vapor é usualmente muito baixa -> moléculas/átomos distantes -> pouca interação entre elas-> podemos aplicar a lei dos gases ideais para calcular  $V_\beta$

$$V_\beta = \frac{RT}{p}$$

Pressão parcial de  $\beta$  (fase vapor) 

# Transição de uma fase condensada para fase vapor

- Substituindo  $V_\beta = \frac{RT}{p}$  em  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  temos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H p}{RT^2}$$

- Dividindo por  $p$  e multiplicando por  $dT$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad \text{ou} \quad \frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

- Integrando

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln A$$

Pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura

Constante de integração

# Transição de uma fase condensada para fase vapor

- Ex. do comportamento de  $p$
- Inclinação vale  $-\frac{\Delta H}{R}$
- $\Delta H$  é conhecido como calor latente de sublimação

$\Delta H_s$

Podemos escrever na forma

$$p = A \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right)$$

Energia de ativação (o que ela representa?)

O que esperar do comportamento de  $p$  com  $\Delta H_s$  e com  $T$

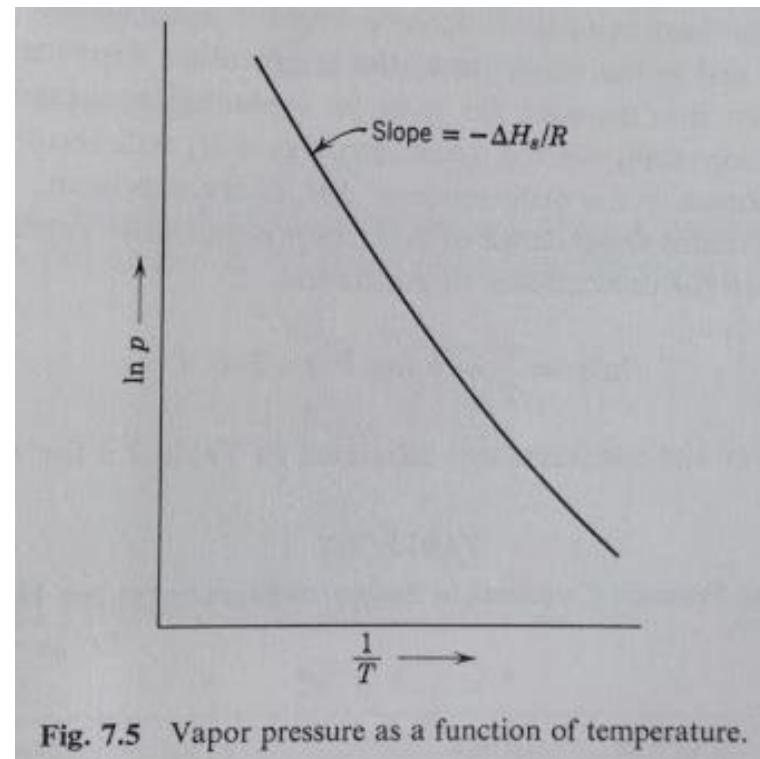


Fig. 7.5 Vapor pressure as a function of temperature.

Processo termicamente ativado

# Transição de uma fase condensada para fase vapor

- Exemplo de valores  $\Delta H_s$  medidos na temperatura de fusão

TABLE 7.2 Heats of Sublimation in kcal/mole (at $T_{m.p.}$ ) <sup>a</sup>			
Substance	$\Delta H_s$	Substance	$\Delta H_s$
Ag	65.4	Li	38.3
Al	75.3	MoO <sub>3</sub>	61.0
Al <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	27.9	BeO	145.5
Au	88.7	Zn	30.25
Fe	88.7	V	119.9
Ge	90.0	Si	85 (est)
Mo	134.5	Ni	498.5

<sup>a</sup> From Kubaschewski and Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Third Edition, Pergamon, London, 1958.

- Se  $\Delta H_s$  for independente de T, somente duas constantes seriam necessárias para determinar p (A e  $\Delta H_s$ )

$$p = A \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right)$$

# Transição de uma fase condensada para fase vapor

- Devido a diferença de capacidade térmica da fase condensada e da fase vapor, a dependência de  $\Delta H_s$  com T deve ser levada em conta. Pequenos erros/variações em  $\Delta H_s$  levam a grande erros de p. Para levar esta dependência em conta utiliza-se relações empíricas, ex.:

$$\ln p = \frac{a}{T} + b \log T + cT + d$$

Valores das constantes para algumas substâncias

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln A$$

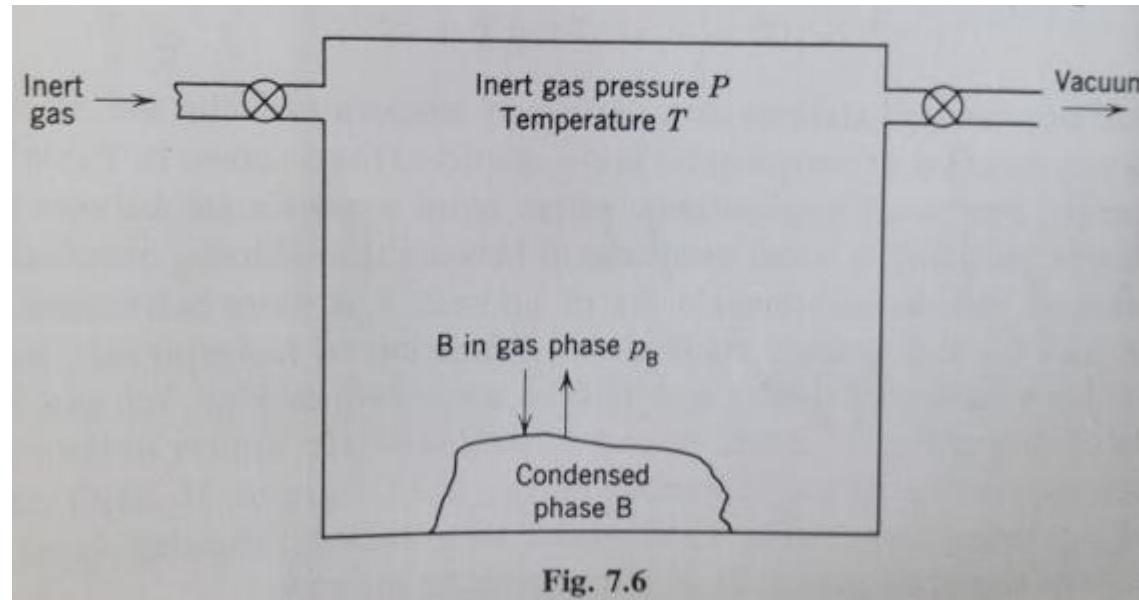
Modelo simplificado

Substance	a	b	$c \times 10^3$	d	Temperature Range
					(°K)
Ag(s)	-14,710	-0.755	—	11.66	298-m.p.
Ag(l)	-14,260	-1.055	—	12.23	m.p.-b.p.
BeO(s)	-34,230	-2	—	18.50	298-m.p.
Ge(s)	-20,150	-0.91	—	13.28	298-m.p.
Mg(s)	-7,780	-0.855	—	11.41	298-m.p.
Mg(l)	-7,550	-1.41	—	12.79	m.p.-b.p.
NaCl(s)	-12,440	-0.90	-0.46	14.31	298-m.p.
Si(s)	-18,000	-1.022	—	12.83	1200-m.p.

<sup>a</sup> From Kubaschewski and Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Third Edition, Pergamon, London, 1958.

# Efeito da pressão total na pressão de vapor de fases condensadas

- Considere nossa fase condensada de interesse em uma câmara



Se a câmara for evacuada, o vapor na câmara será composto da substância B, a uma pressão  $p$  na temperatura T (problema discutido na seção anterior)

# Efeito da pressão na pressão de vapor de fases condensadas

- Considera agora que a temperatura é mantida constante e que um gás inerte é introduzido na câmara com uma pressão  $P$ . A pergunta a ser respondida agora é:

*Como a pressão de vapor  $p$  depende da pressão externa  $P$ ?*

- Como a fase condensada e a fase vapor estão em equilíbrio

$$dG_{\text{cond}} = dG_{\text{gas}}$$

# Efeito da pressão na pressão de vapor de fases condensadas

- Alterando a pressão externa de dP de maneira reversível

$$dG = VdP - SdT$$

com  $T = \text{cte}$        $dG_{cond} = V_{cond}dP$

- A variação de pressão dP do gas inerte vai ter efeito sobre a variação pressão de vapor (dp) de B. Resultando em

$$dG_{gas} = V_{gas}dp$$

# Efeito da pressão na pressão de vapor de fases condensadas

- Como

$$dG_{gas} = dG_{cond}$$



$$\left. \begin{array}{l} dG_{cond} = V_{cond} dP \\ dG_{gas} = V_{gas} dp \end{array} \right\}$$

$$\frac{dp}{dP} = \frac{V_{cond}}{V_{gas}}$$

Assumindo a fase vapor um gás perfeito ( $pV=RT$ )

$$\frac{dp}{dP} = \frac{pV_{cond}}{RT}$$

como  $V_{cond} \ll V_{gas}$ , podemos esperar que  $dp/dP$  seja pequeno

# Efeito da pressão na pressão de vapor de fases condensadas

- Tipicamente  $V_{\text{cond}}/V_{\text{gas}}$  é da ordem de  $10^{-4}$ , logo uma variação de  $P$  de 1atm resultaria em uma variação de  $p$  de  $10^{-4}$
- Somente pressões extremas alterariam significativamente a pressão de vapor  $p$  ( $pq?$ )
- Assim, para pressões “comuns”, usualmente encontradas no dia a dia, podemos considerar tranquilamente a pressão de vapor com sendo somente dependente de  $T$

# Energia livre padrão de reação

- Uma das quantidades termodinâmicas mais importantes que trabalharemos é a energia livre padrão de reação. (já discutimos como obter  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$ ). Assim podemos avaliar  $\Delta G^0$  de:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$^0$  significa estado de ref. T e 1 atm

- Mesmo que  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  não sejam fortemente dependentes de T,  $\Delta G^0$  será, devido a ao termo  $T \Delta S^0$

# Energia livre padrão de reação

- Na discussão sobre capacidade térmica mostramos que seria interessante expressá-la como função empírica de  $T \rightarrow$  logo  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$ , e assim  $\Delta G^0$ , podem ser expressas como funções empíricas de  $T$ .
- Para reações mais simples este trabalho já foi realizado e valores de  $\Delta G^0 \times T$  encontram-se tabulados. Para reações mais complexas só se conhece este valor nas condições de referência.

# Energia livre padrão de reação

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

- Exemplo de tabulação  $\Delta G^0 = a + bT \log T + cT$

TABLE 7.4  
Standard Free Energies of Reactions<sup>a</sup>  
 $\Delta G^\circ = a + bT \log T + cT$  (in cal)

Reaction	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\pm$ kcal	Temperature Range (°K)
$2\text{Al}(s) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g, 1 \text{ atm}) = \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	-400,810	-3.98	87.64	3	298-923
$2\text{Al}(l) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g, 1 \text{ atm}) = \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	-405,760	-3.75	92.22	4	923-1800
$2\text{Be}(s) + \text{O}_2(g) = 2\text{BeO}$	-286,900	-3.32	56.1	10	298-1557
$\text{Ca}(s) + \text{Si}(s) = \text{CaSi}(s)$	-36,000	—	-0.5	4	298-1123
$2\text{CaO}(s) + \text{SiO}_2(s) = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	-30,200	—	-1.2	2.5	298-1700
$2\text{Co}(s) + \text{C} = \text{Co}_2\text{C}(s)$	3,950	—	-2.08	5	298-1200
$\text{Fe}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{FeO}(s)$	-62,050	—	14.95	3	298-1642
$\frac{1}{2}\text{Ge}(s) + \frac{1}{2}\text{GeO}(g) = \text{GeO}(g, 1 \text{ atm})$	-54,600	-6.9	62.0	4	298-860
Graphite = diamond	-310	—	1.13	0.2	298-1500
$\text{La}(s) + \frac{1}{2}\text{N}_2(g) = \text{LaN}(s)$	-72,100	—	25.0	9	298-1000
$2\text{MgO}(s) + \text{SiO}_2(s) = \text{Mg}_2\text{SiO}_4(s)$	-15,120	—	0.0	2	298-1700
$\text{MnO}(s) + \text{SiO}_2(s) = \text{MnSiO}_3(s)$	-5,920	—	3.0	4	298-1600
$\text{Mo}(s) + \text{O}_2(g) = \text{MoO}_2(s)$	-140,100	-4.6	55.8	6	298-1300
$\text{Na}_2\text{O}(s) + \text{SiO}_2(s) = \text{Na}_2\text{SiO}_3$	-55,550	—	1.40	8	298-1361
$\text{Ti}(s) + 2\text{Cl}_2(g, 1 \text{ atm}) = \text{TiCl}_4(g, 1 \text{ atm})$	-180,700	-1.8	34.65	3	298-1700
$\text{Si}(s) + \text{O}_2(g, 1 \text{ atm}) = \text{SiO}_2(s)$	-210,600	-3.0	52.22	3	298-1700

<sup>a</sup> From Kubaschewski and Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Third Edition, Pergamon, London, 1958.

# Energia livre padrão de reação

- Para cálculos “precisos” numa grande gama de temperaturas relações empíricas como a apresentada são bastante úteis
- Quando uma comparação “mais grosseira” é suficiente (ex. comparação entre poder de oxidação x redução) é mais conveniente plotar  $\Delta G^0 \times T$  (Diagrama de Richardson e Ellingham)

# Energia livre

- Óxidos

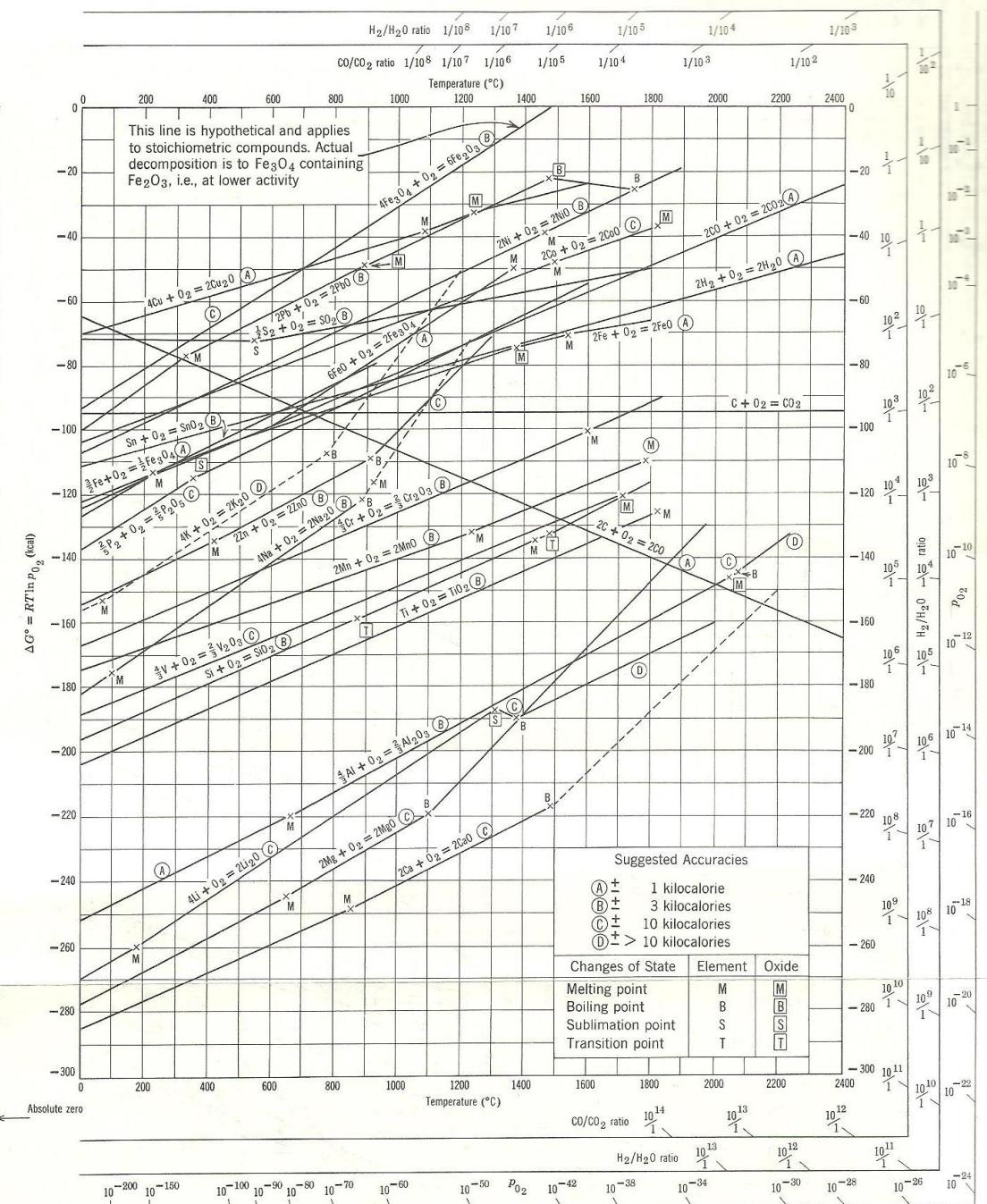


Fig. 7.7 Standard free energy of formation of oxides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 261 (1948). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

# Energia livre padrão de reação

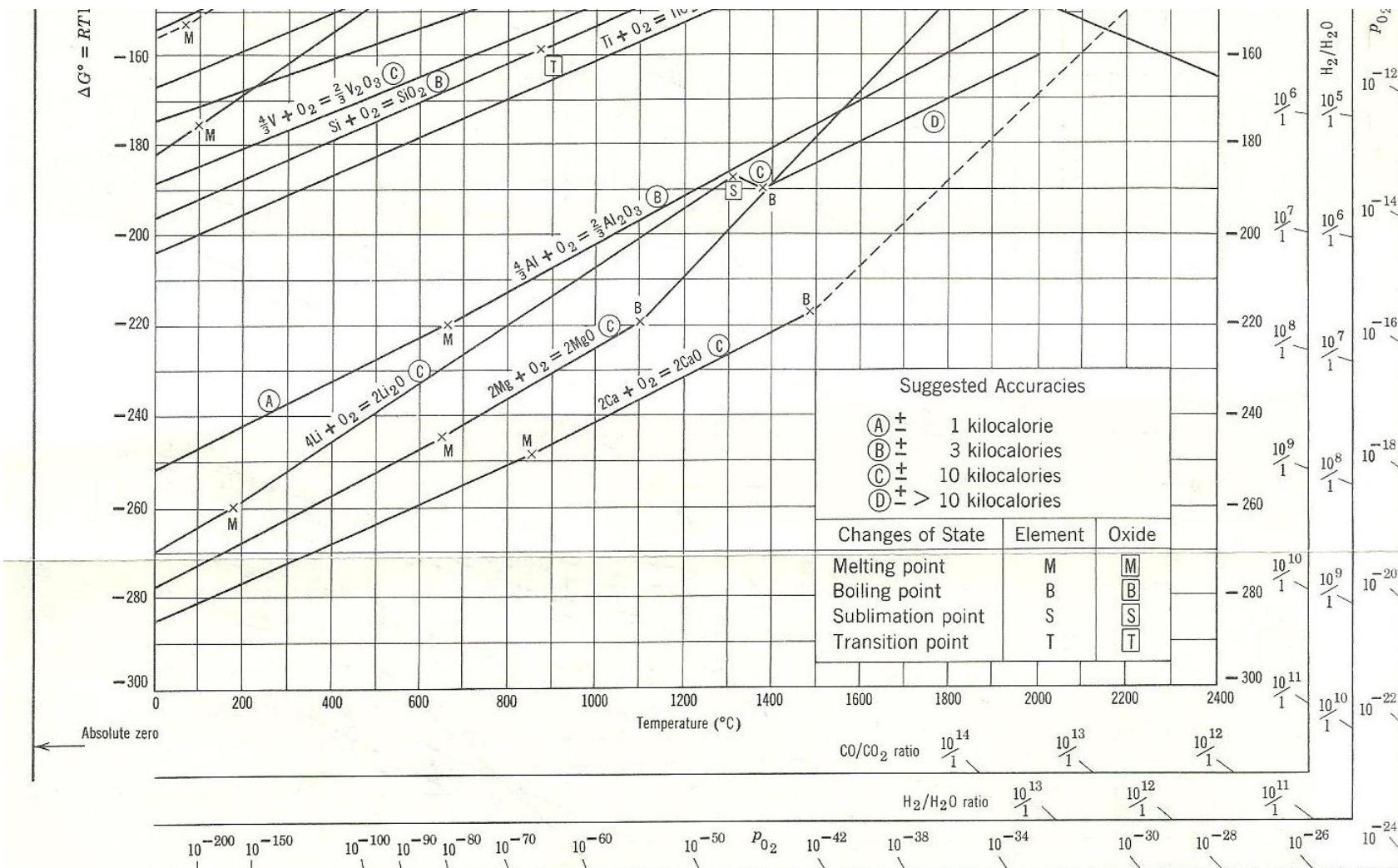
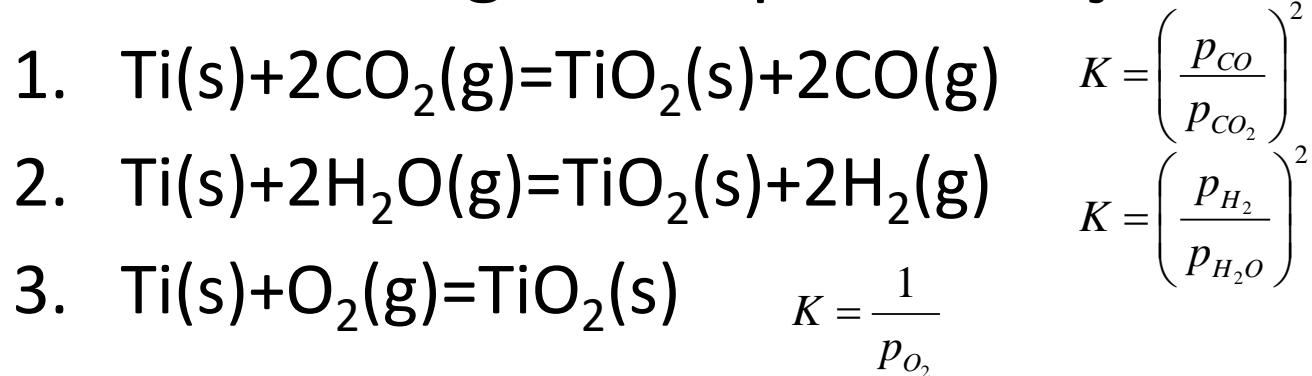


Fig. 7.7 Standard free energy of formation of oxides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 261 (1948). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

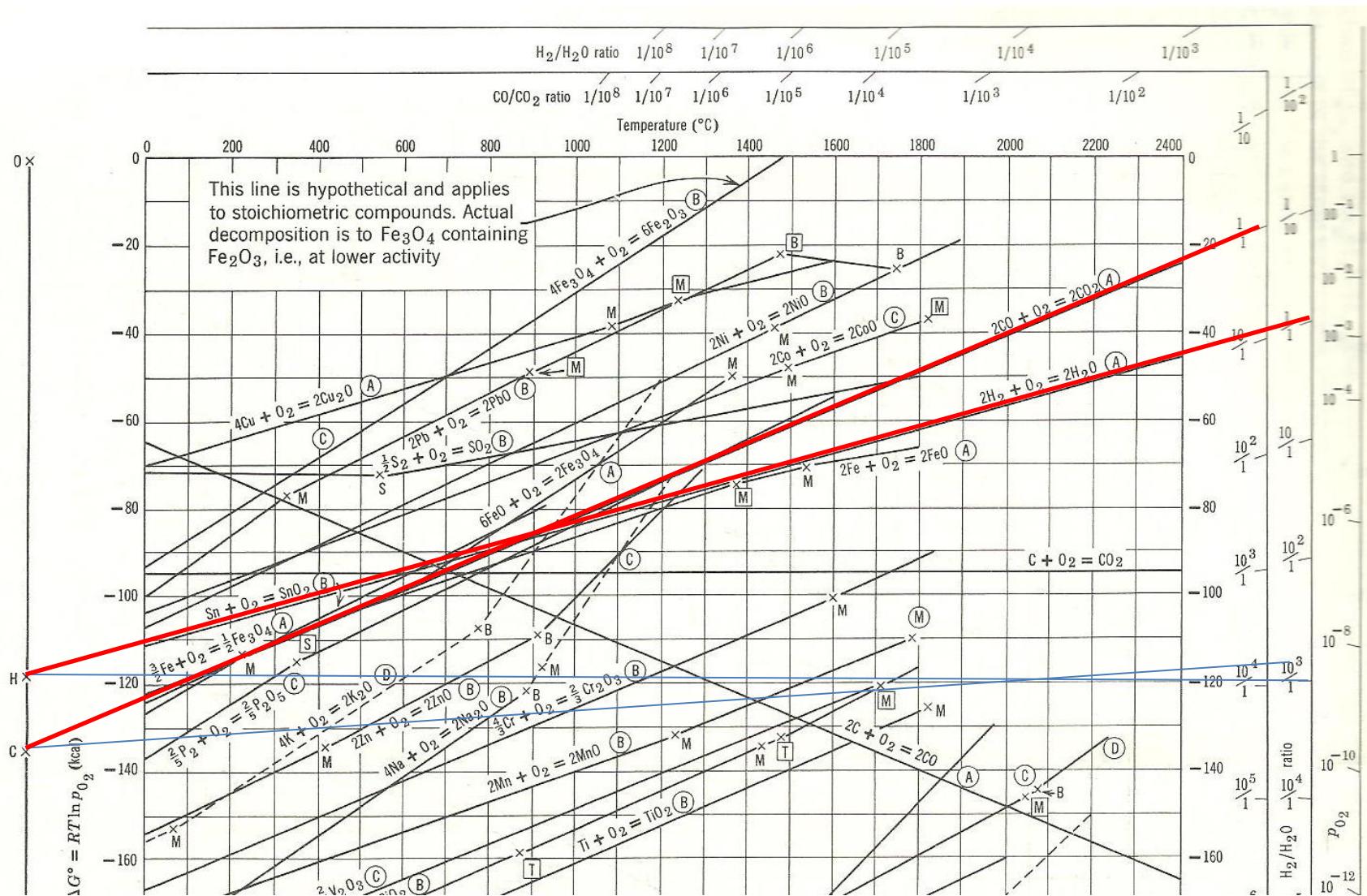
# Energia livre padrão de reação

- Observando a Fig. 7.7 podemos notar 3 escalas na direita e na base da figura, nomeadas  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  e  $p_{\text{O}_2}$ . Elas se referem ao seguinte tipo de reação:



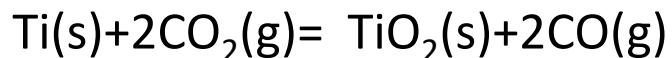
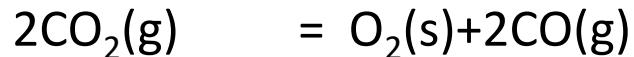
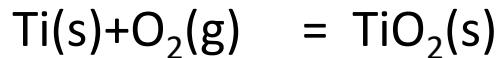
Se o metal e seu óxido estão puros e em equilíbrio a constante de reação será a apresentada acima.

# Energia livre padrão de reação



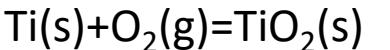
# Energia livre padrão de reação

- As escalas apresentadas permitem calcular graficamente o equilíbrio CO/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O e p<sub>O<sub>2</sub></sub> entre um metal e seu óxido em diversas temperaturas.
  - “Competição entre reações de oxidação (Metal, CO, H<sub>2</sub>)”
  - Ex:



# Energia livre

- Ex. Reação 3:



- Traçar uma reta de O e a pressão desejada ou passando pela temperatura de interesse
- Para o Ti a 1600 °C  $p_{\text{O}_2}$  de equilíbrio é  $10^{-16}$  atm
- Se  $p_{\text{O}_2} > 10^{-16}$  -> oxidação
- Se  $p_{\text{O}_2} < 10^{-16}$  -> redução
- $p\text{CO}/p\text{CO}_2 \rightarrow 4 \times 10^4$
- $p\text{H}_2/p\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10^4$

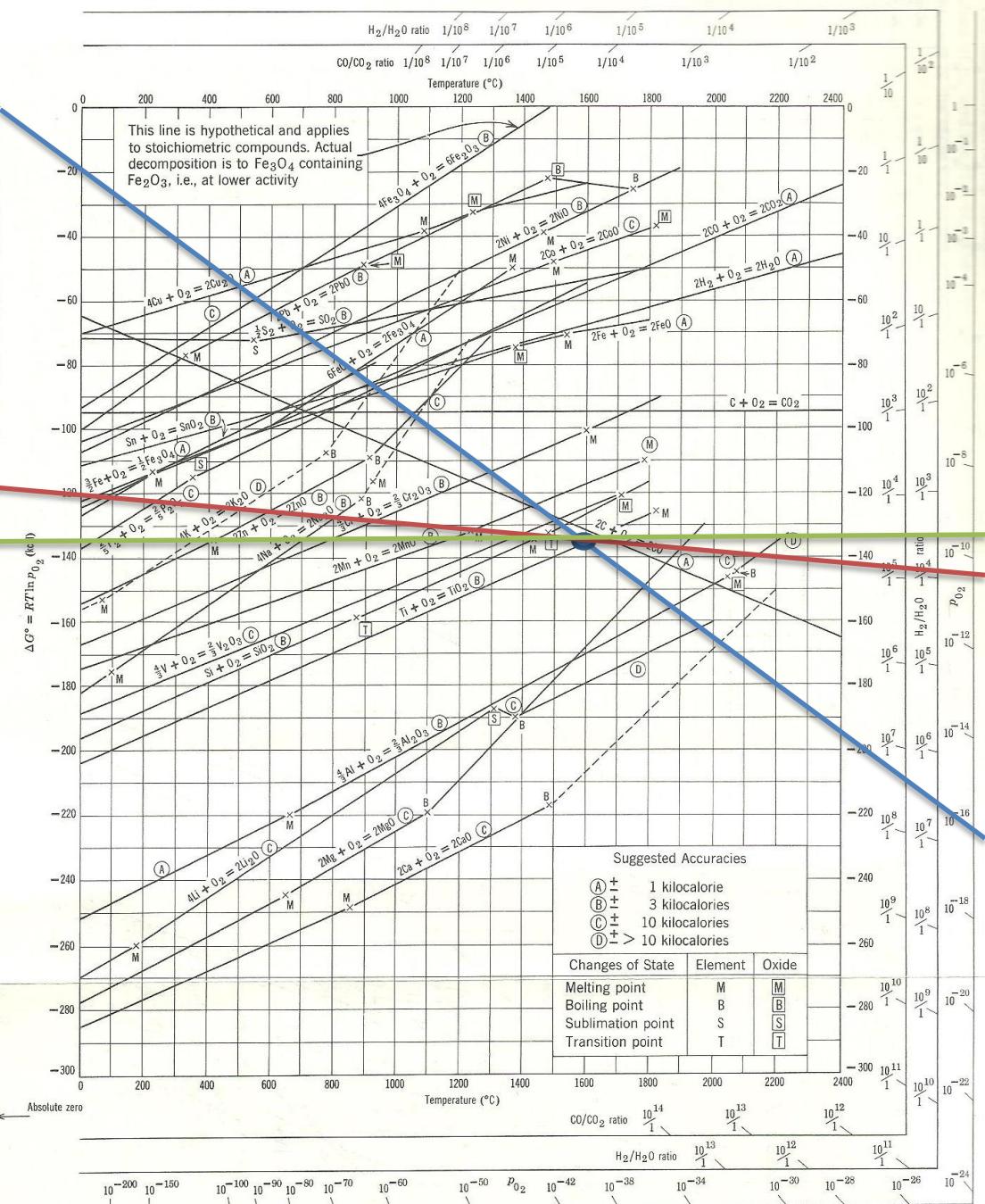


Fig. 7.7 Standard free energy of formation of oxides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 261 (1948). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

# Energia livre padrão de reação (Exercício)

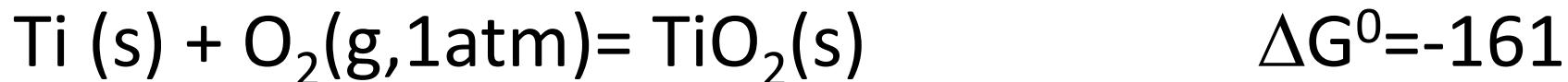
- A que temperatura podemos reduzir  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em uma atmosfera de  $\text{H}_2$  contendo 0,1% de  $\text{H}_2\text{O}$ ? E se a atmosfera contiver 0,001% de  $\text{H}_2\text{O}$ ?
- Qual seria a relação  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2$  e  $p\text{O}_2$  para reduzir os óxido,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{NiO}$  a 600, 1000 e  $1200^\circ\text{C}$ ?
- O que podemos falar da estabilidade destes óxidos?

# Energia livre padrão de reação

- Esta representação gráfica também pode ser utilizada para avaliar a estabilidade relativa de vários óxidos em contato com metal -> quanto mais negativa a energia livre, mais estável será o óxido. Ex:
  - Ti reduz  $\text{SiO}_2$  a  $1000^\circ\text{C}$ , mas o Cr não. (ex. aplicação para refratários de forno, cadiinhos ou suportes de peça em fornos)
  - Esta comparação é valida pois todas as curva são calculadas para 1 mol de  $\text{O}_2$

# Energia livre padrão de reação

- Para o exemplo do Ti em contato com contato com  $\text{SiO}_2$  temos (do gráfico)



Como a variação de energia livre é -7kcal, se o Ti puro for colocado em contato com  $\text{SiO}_2$  puro, o  $\text{SiO}_2$  será reduzido. Poderia ser grave se desejamos Ti puro, pois o Si reduzido tenderia a se dissolver no Ti e contaminá-lo.

Para evitar este problema poderíamos colocar o Ti em um cadiño de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a redução não ocorreria. (Ex. [Aluminotermia](#))

# Energia livre padrão de reação

- Para as reações envolvendo sulfetos o equilíbrio é caracterizado por  $p_{S_2}$  e  $p_{H_2S}/p_{H_2}$ , de maneira similar ao caso dos óxidos
- Existem ainda diagramas para outros compostos como nitretos e carbonetos (de interesse na metalurgia)

# Energia livre

- Sulfetos

Existem também para carbonetos, boretos, nitretos,

....

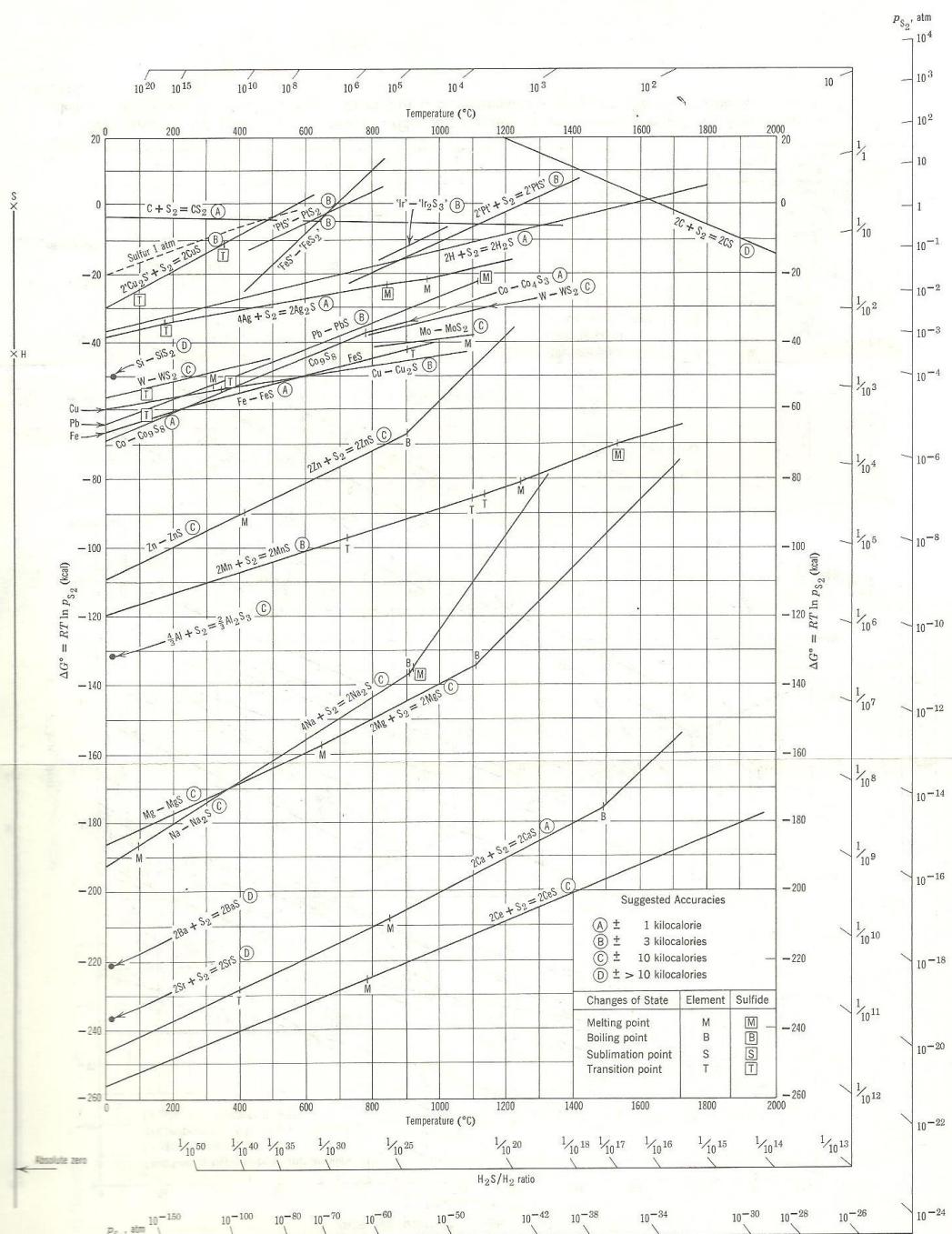
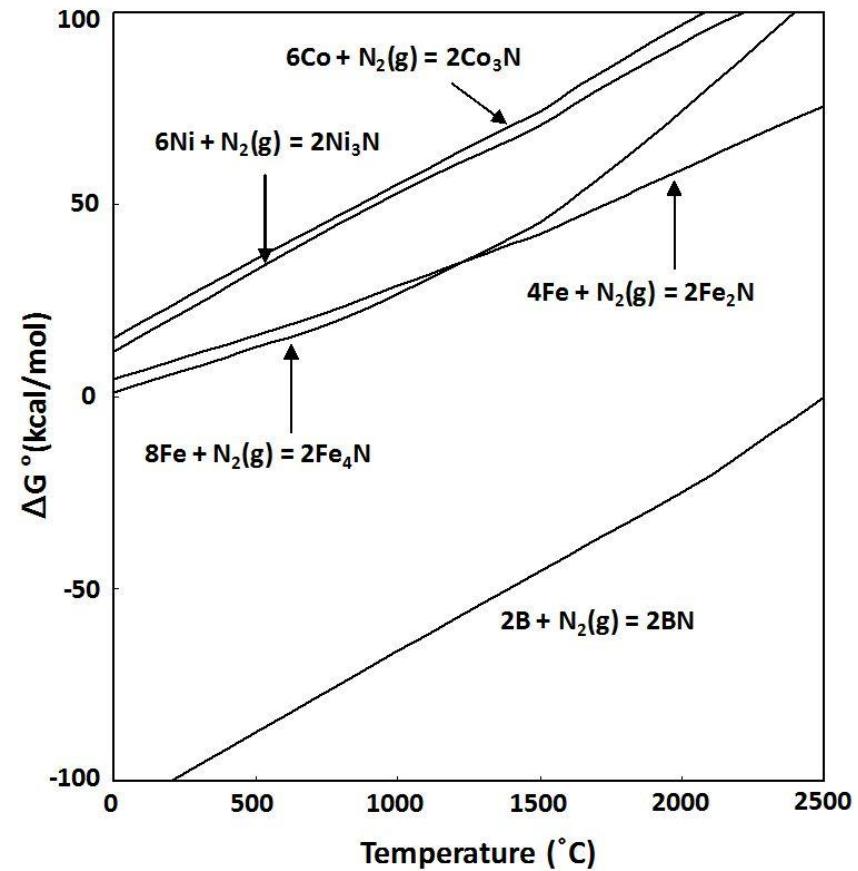
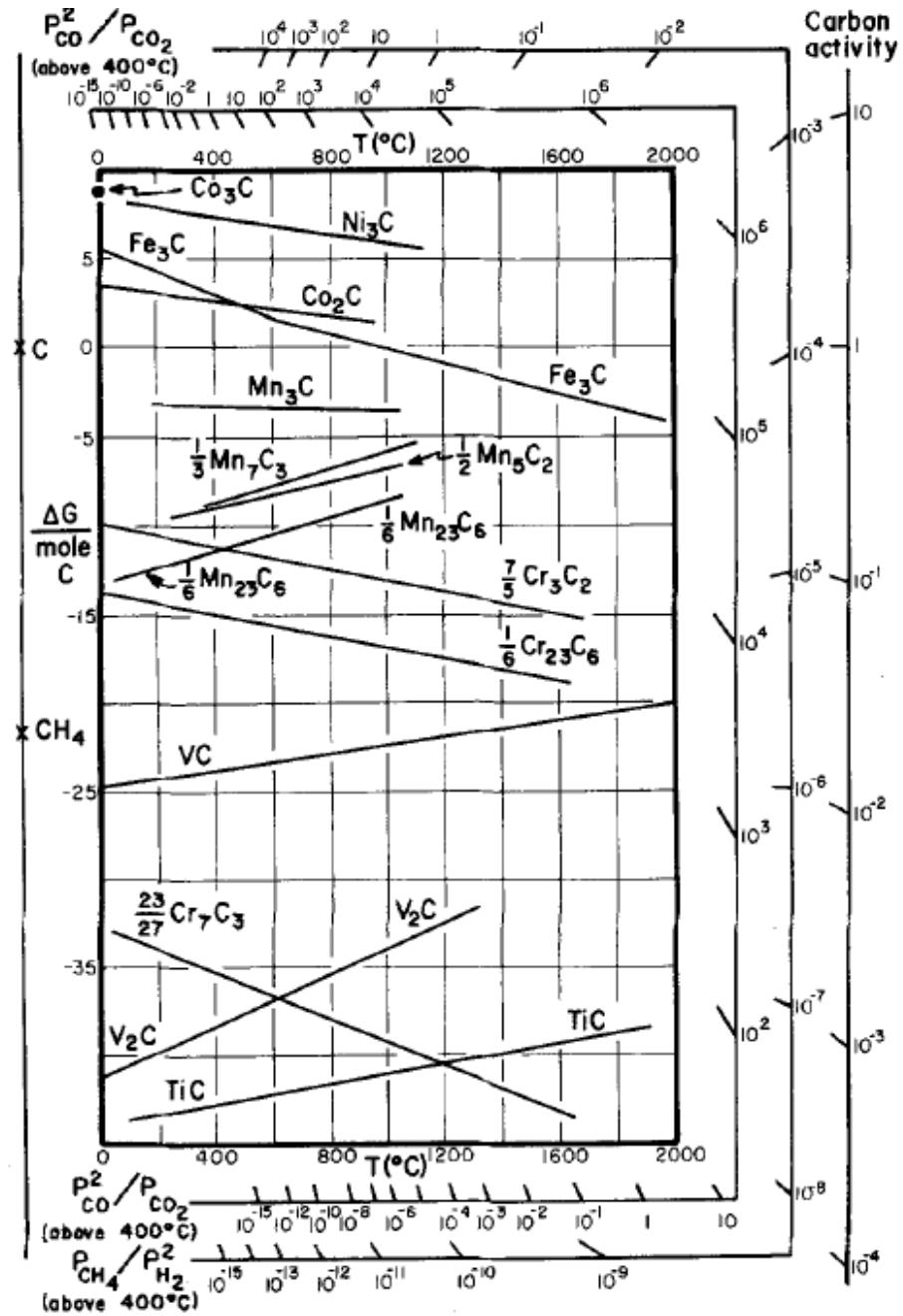


Fig. 7.8 Standard free energy of formation of sulfides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 171, 167 (1952). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

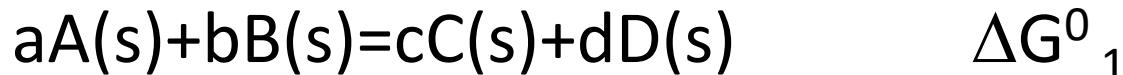


$\Delta G^\circ > 0$  ??? Pode?



# Energia livre padrão de reação

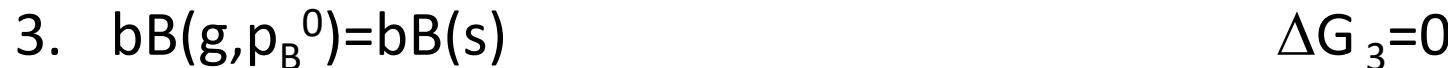
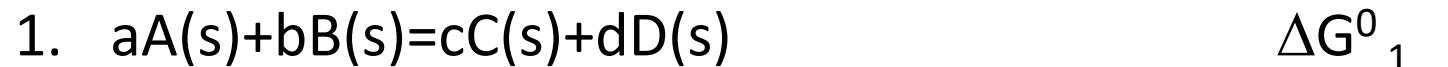
- Como  $\Delta G^0$  é uma propriedade de estado, reações individuais podem ser adicionadas para obter uma reação não listada (como fizemos para  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  )
- Considere uma reação isotérmica entre fases sólidas em sua condição padrão com variação de energia livre  $\Delta G^0_1$



- Cada componente está em equilíbrio com sua fase vapor, na sua pressão de vapor

# Energia livre padrão de reação

- Como resultado podemos converter a reação de interesse para uma envolvendo componentes gasosos na sua pressão de equilíbrio,  $p_i^0$



# Energia livre padrão de reação

- A energia livre associada com as reações 2 a 5 são = 0, pois  $p_A^0, p_B^0, p_C^0$  e  $p_D^0$  são valores de equilíbrio -> daí obtivemos uma reação entre fases gasosas com energia livre igual a energia livre da reação entre sólidos
- Se um dos componentes fosse estável na fase vapor, na temperatura T, para a igualdade ser válida sua pressão deveria ser 1atm

# Energia livre padrão de reação

- Vamos trocar  $p_A^0, p_B^0, p_C^0$  e  $p_D^0$  para novos valores  $p_A^e, p_B^e, p_C^e$  e  $p_D^e$ , estes valores serão escolhidos de maneira a se obter o equilíbrio :



- Para converter a reação 6) para 7), a pressão parcial de cada componente deve ser alterada de  $p_i^0$  para  $p_i^e$
- Para avaliar a variação da energia livre usaremos  $dG = Vdp - SdT$ , com  $T = \text{cte}$  e  $pV = RT$

# Energia livre padrão de reação

$$dG = Vdp - SdT, \text{ com } T = \text{cte} \text{ e } pV = RT$$

$$dG = \frac{RT}{p} dp \quad \rightarrow \quad dG = RT d \ln p$$

Integrando

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_i^e}{p_i^0}$$

Iniciando em

$$6. \quad aA(g, p_A^0) + bB(g, p_B^0) = cC(g, p_C^0) + dD(g, p_D^0)$$

$$\Delta G_6 = \Delta G^0_1$$

# Energia livre padrão de reação

- 6)  $aA(g, p_A^0) + bB(g, p_B^0) = cC(g, p_C^0) + dD(g, p_D^0)$   $\Delta G_6 = \Delta G^0_1$
- Convertendo cada componente para  $p_i^e$

$$8. \quad aA(g, p_A^e) = aA(g, p_A^0) \quad \Delta G_8 = aRT \ln \frac{p_A^0}{p_A^e}$$

$$9. \quad bB(g, p_B^e) = bB(g, p_B^0) \quad \Delta G_9 = bRT \ln \frac{p_B^0}{p_B^e}$$

$$10. \quad cC(g, p_C^0) = cC(g, p_C^e) \quad \Delta G_{10} = cRT \ln \frac{p_C^e}{p_C^0}$$

$$11. \quad dD(g, p_D^0) = dD(g, p_D^e) \quad \Delta G_{11} = dRT \ln \frac{p_D^e}{p_D^0}$$

---


$$aA(g, p_A^e) + bB(g, p_B^e) = cC(g, p_C^e) + dD(g, p_D^e) \quad \Delta G_7 = 0 \text{ (equilíbrio)}$$

$$\Delta G_7 = 0 = \Delta G_6 + \sum \Delta G_i$$

# Energia livre padrão de reação

- Substituindo e colocando a, b, c e d dentro do  $\ln$

$$0 = \Delta G_1^0 + RT \ln \left[ \frac{\left( \frac{p_C^e}{p_C^0} \right)^c \left( \frac{p_D^e}{p_D^0} \right)^d}{\left( \frac{p_A^e}{p_A^0} \right)^a \left( \frac{p_B^e}{p_B^0} \right)^b} \right]$$

- O valor entre colchetes é chamado de constante de equilíbrio da reação,  $K$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

# Energia livre padrão de reação

- $p_i/p_i^0$  é definido como atividade,  $a_i$ , do componente  $i$ , assim

$$K = \frac{(a_{\text{C}}^e)^c (a_{\text{D}}^e)^d}{(a_{\text{A}}^e)^a (a_{\text{B}}^e)^b} = \frac{\prod (a_i^e)^{n_i} \text{ para produtos}}{\prod (a_i^e)^{n_i} \text{ para reagentes}}$$

$a_{\text{A}}^e, a_{\text{B}}^e, a_{\text{C}}^e, a_{\text{D}}^e$  atividade em equilíbrio

Pressão de vapor x Atividade de um átomo (relação física?)

# Energia livre padrão de reação

- Da definição  $a_i \equiv \frac{p_i}{p_i^0}$ ,  $p_i$  é variável e  $p_0$  é fixo para uma dada  $T$

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_i^e}{p_i^0} \quad \rightarrow \quad G_i - G_i^0 = RT \ln \frac{a_i}{a_i^0} = RT \ln a_i$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Mostra que do conhecimento da energia livre padrão, que não tem nada a ver com equilíbrio, obtemos a informações sobre o equilíbrio de reações/processos

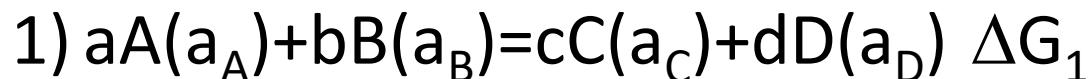
- O valor da atividade depende de  $p_i^0$ , que depende da escolha do estado padrão -> usaremos a fase condensada de estável na temperatura de equilíbrio
- Se o gás for a fase estável usaremos 1 atm

# Energia livre padrão de reação

- Da definição de atividade, a atividade de um componente puro estável deve valer 1.
- Para gases ideais estáveis a atividade terá o mesmo valor que sua pressão parcial em atm
- Para soluções pode ser conveniente alterar o estado padrão (veremos a frente)
- $dG = RTd \ln p$  é valida somente para componentes gasosos que se comportam como gases ideais. Se este não for o caso a equação deve ser corrigida para o caso não ideal

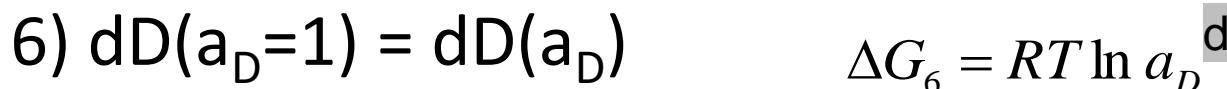
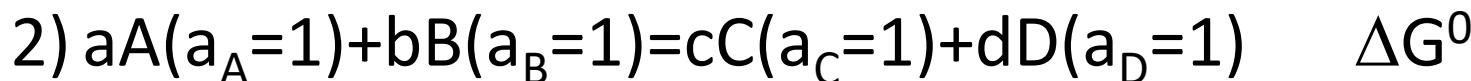
# Energia livre padrão de reação

- Isto é feito pelo uso da fugacidade. Na maioria dos casos de interesse neste curso, a pressão de vapor dos sólidos e líquidos é suficientemente baixa para que possamos considerar os vapores gases ideais
- Considere agora o caso da variação de energia livre onde os componentes estão em atividades arbitrárias (ex. componentes em solução)



# Energia livre padrão de reação

- Para avaliar iniciaremos com a reação entre componentes no estado padrão



Somando de 2) a 6) obtemos 1) , logo

$$\Delta G_1 = RT \ln \left( \frac{\left( \frac{a}{a_A} \right)^c \left( \frac{a}{a_B} \right)^d}{\left( \frac{a}{a_A} \right)^a \left( \frac{a}{a_B} \right)^b} \right) + \Delta G^0$$

# Ilustração - Problema 1

- Considere a reação de CaSi puro a 1000K com Si e Ca dissolvidos em um solvente. Suponha que o Ca tem atividade 0,5 na solução e que CaSi é puro. Ou seja, a pressão de vapor do cálcio dissolvido é 0,5 vezes a pressão de vapor do Ca puro. Pede-se:
  - a) A atividade do Si em equilíbrio com Ca ( $a=0,5$ ) e CaSi(s)
  - b) A pressão parcial de Ca(g) em equilíbrio com o Ca dissolvido
  - c) A energia livre da reação  $\text{Ca}(a=0,5)+\text{Si}(a=0,4)=\text{CaSi}(a=0,8)$
  - d) A reação do item “c)” ocorrerá ou não?

# Ilustração - Problema 1

Solução:

a) Como estamos interessados em uma reação de equilíbrio usaremos  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  da literatura  $\Delta G^0$  a 1000K é -41000(-36500) Erro no livro

Reaction	Standard Free Energies of Reactions <sup>a</sup>				Temperature Range (°K)
	a	b	c	± kcal	
$\text{Ca}(s) + \text{Si}(s) = \text{CaSi}(s)$	-36,000	—	-0.5	4	298-1123

$$\ln K = \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{41000}{1,986 \times 1000} = 20,6 \quad \rightarrow \quad K = \frac{a_{\text{CaSi}}}{a_{\text{Ca}} a_{\text{Si}}} = 8,92 \times 10^8$$

Como CaSi puro em sua fase estável  $a_{\text{CaSi}}=1$ , como  $a_{\text{Ca}}$  é dado = 0,5 obtemos  $a_{\text{Si}}=2,24 \times 10^{-9}$  (se a atividade do Si for inicialmente maior que este valor, CaSi precipitaria até atingir o equilíbrio)

# Ilustração - Problema 1

Solução:

b) É dado que  $a_{\text{Ca}}=0,5$ . Como  $a_i=p_i/p_i^0$ , podemos obter  $p_{\text{Ca}}$  se o valor de  $p_{\text{Ca}}^0$  for conhecido. Como nosso estado padrão é Ca puro sólido a 1000K,  $p_{\text{Ca}}^0$  é simplesmente a pressão de vapor do Ca puro a 1000K. Da literatura  $p_{\text{Ca}}^0=0,11\text{mmHg}$ , logo  $p_{\text{Ca}}=0,055\text{mmHg}$ .

$$\log P = -8920/T - 1.39 \log T + 12.45$$

A solução tem equilíbrio para uma pressão de Ca de 0,055mmHg

Physical properties						
Phase	solid					
Density (near r.t.)	$1.55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$					
Liquid density at m.p.	$1.378 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$					
Melting point	$1115 \text{ K}, 842^\circ\text{C}, 1548^\circ\text{F}$					
Boiling point	$1757 \text{ K}, 1484^\circ\text{C}, 2703^\circ\text{F}$					
Heat of fusion	$8.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					
Heat of vaporization	$154.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					
Molar heat capacity	$25.929 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$					
Vapor pressure						
P (Pa)	1	10	100	1 k	10 k	100 k
at T (K)	864	956	1071	1227	1443	1755

# Ilustração - Problema 1

Solução:

c) Nesta etapa não estamos interessados na constante de equilíbrio. A energia livre da reação deste tipo é dada por

$$\Delta G_1 = RT \ln \left( \frac{(a_c)^c (a_d)^d}{(a_a)^a (a_b)^b} \right) + \Delta G^0$$

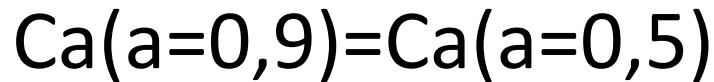
Substituindo

$$\Delta G = 1,986 \times 1000 \ln \left( \frac{0,8}{0,5 \times 0,4} \right) + -41000 = -38240$$

d)  $\Delta G$  é negativo -> reação possível (espontânea)

# Ilustração - Problema 2

- Calcule a variação de energia livre padrão  $\Delta G^0$  da seguinte reação a 1000K.



Solução:  $\Delta G^0$  é calculado pela medida da energia livre de reagentes e produtos em seu estado padrão. Como o Ca é sólido a 1000K, o estado padrão para reagentes e produtos é o Ca puro logo:

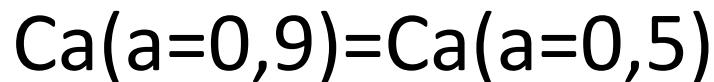
$$\Delta G^0 = 0 \quad \text{e} \quad K = 1$$

E se não fosse padrão?

$$\Delta G_1 = RT \ln \left( \frac{\left( \frac{a_c}{a_A} \right)^c \left( \frac{a_d}{a_B} \right)^d}{\left( \frac{a_a}{a_A} \right)^a \left( \frac{a_b}{a_B} \right)^b} \right) + \Delta G^0$$

# Ilustração - Problema 3

- Calcule a variação de energia livre  $\Delta G$  da seguinte reação a 1000K



$$\Delta G_1 = RT \ln \left( \frac{(a_c)^c (a_d)^d}{(a_a)^a (a_b)^b} \right) + \Delta G^0$$

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{a_{produto}}{a_{reagente}} \right) = RT \ln \left( \frac{0,5}{0,9} \right) = -1168 \text{ cal}$$

Espontânea  
e leva para o  
equilíbrio

O conceito de constante de equilíbrio e sua relação com a energia livre é uma das mais importantes relações da termodinâmica. Vamos agora considerar a variação K com a temperatura.

# Variação de K com T

- Sabemos que

$$\frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} = \Delta H$$

Anteriormente vimos que:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

- Substituindo a relação  $\Delta G^0 = -RT \ln K$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{\Delta H^0}{R}$$

- Podemos notar que K varia com T (exponencial). Assim uma variação pequena de T pode afetar fortemente a direção da reação

# Variação de K com T

- Considerando o efeito de  $\Delta G^0$  sobre K

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

considerando T=cte e diferenciando

$$\frac{dK}{K} = -\frac{d\Delta G^0}{RT} \quad \frac{\Delta K}{K} \cong -\frac{\Delta(\Delta G^0)}{RT}$$

# Variação de K com T

- Valores típicos de erro experimental em  $\Delta G^0$  são da ordem de  $\pm 2000\text{cal}$  (época do livro). A 1000K isto levaria a um erro de K de

$$\frac{\Delta K}{K} \cong -\frac{\Delta(\Delta G^0)}{RT} \quad \frac{\Delta K}{K} \cong \pm \frac{2000}{2000} = 100\%$$

- Um valor típico para  $\Delta G^0$  é 50000cal, assim um erro de 4% em  $\Delta G^0$  pode levar a 100% de erro em K. Assim fica claro que é necessária uma extrema precisão nos dados de energia livre se queremos calcular a constante de equilíbrio K.

# É importante lembrar

- Tipos de transição de fase
- Influência da pressão na temperatura de transição de fase
- Transição sólido-vapor (pressão de vapor) e como é influenciada pela pressão externa
- Como usar o diagrama de Richardson e Ellingham para diversos casos
- De onde vem e como usar/calcular a constante de equilíbrio  $K$  (+ conceito de atividade)

# Lista de exercícios

Apêndice 3 do livro, pg. 328-329:

7.2, 7.4, 7.6, 7.8, 7.9, 7.10, 7.12, 7.14, 7.16

Resolver algebraicamente entendendo todos os passos.