

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:

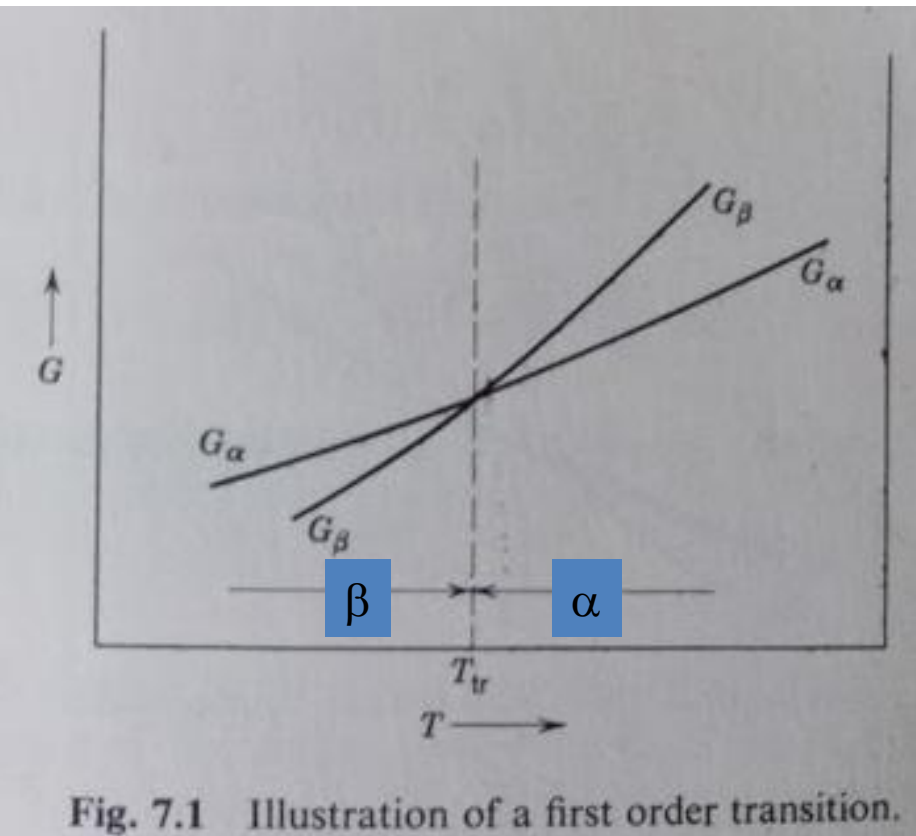
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = H$$

ΔS , ΔV 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)

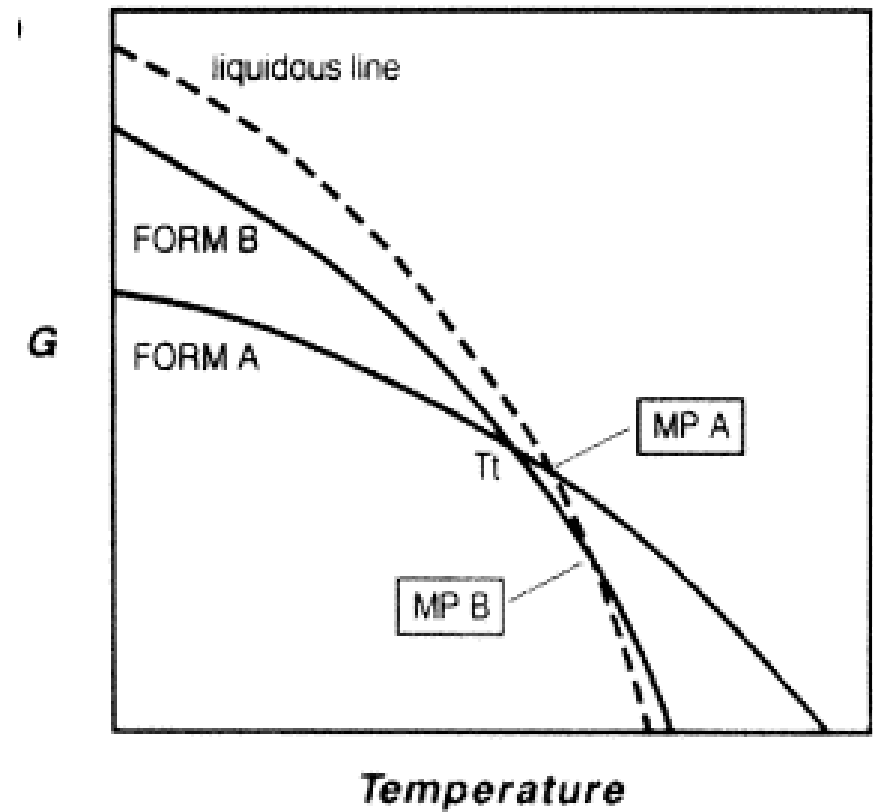
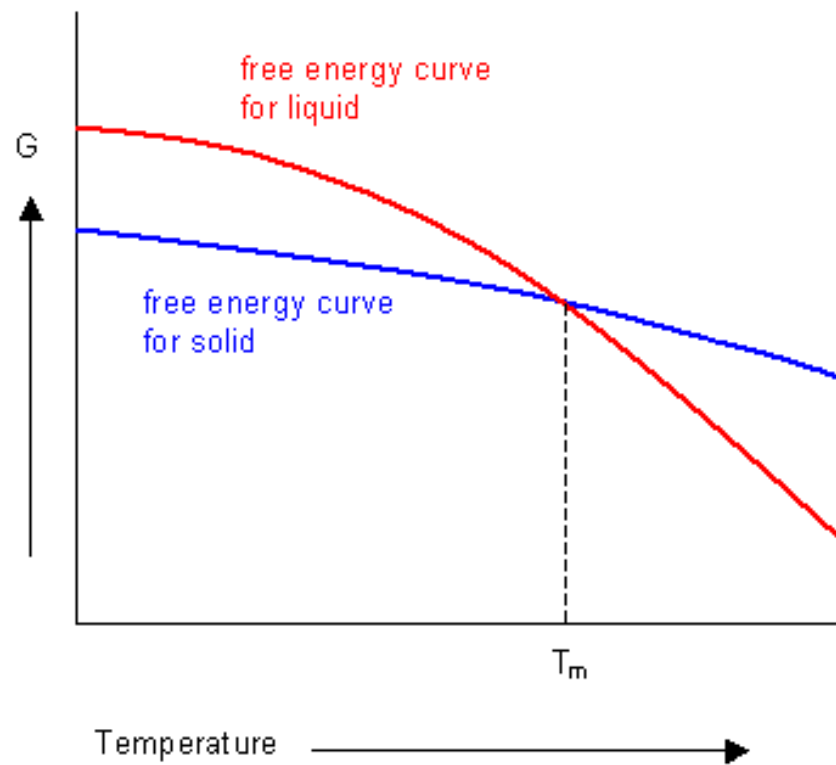
Transição de fase (ordem da transição)



- Exemplo de transição de primeira ordem
- Além de dG/dT , as derivadas de ΔS , ΔV e ΔH , também apresentam descontinuidade na temperatura de transição (consequentemente as derivadas de maior ordem também são descontínuas)

Atenção! Diferença na figura entre 1ª e 4ª impressão do livro (4ª 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 β e α 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:

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

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

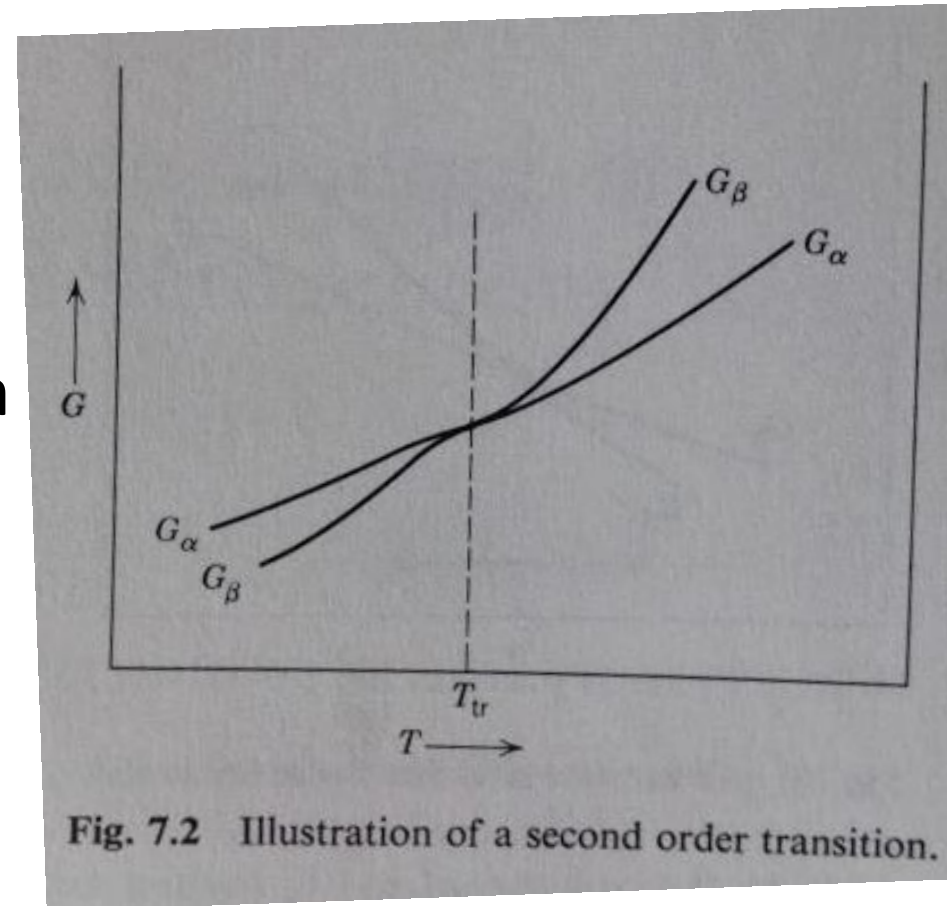
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \text{Segunda derivada????} \xrightarrow{\text{ver}} \frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = H$$

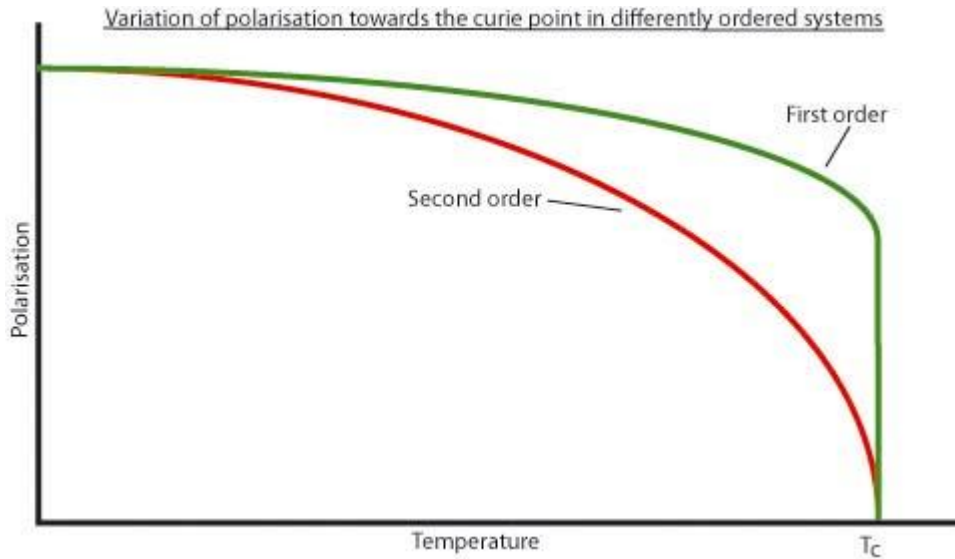
Descontinuidade nas derivadas de H, V, S....

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 $\left(\frac{\partial^4 G}{\partial T^4}\right)_P$

Difícil de ser distinguida experimentalmente (derivar dados experimentais)





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



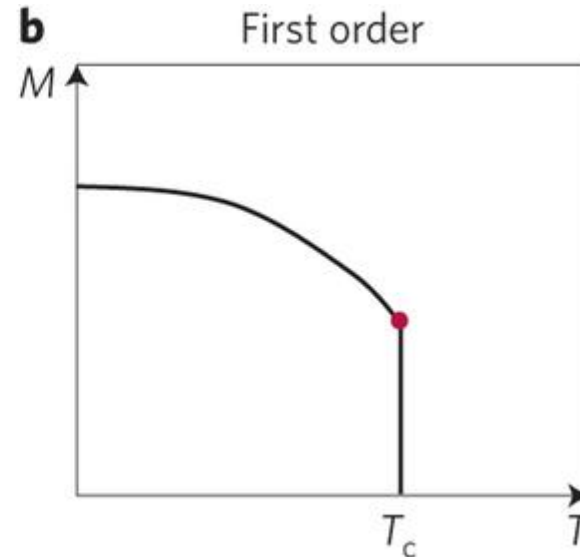
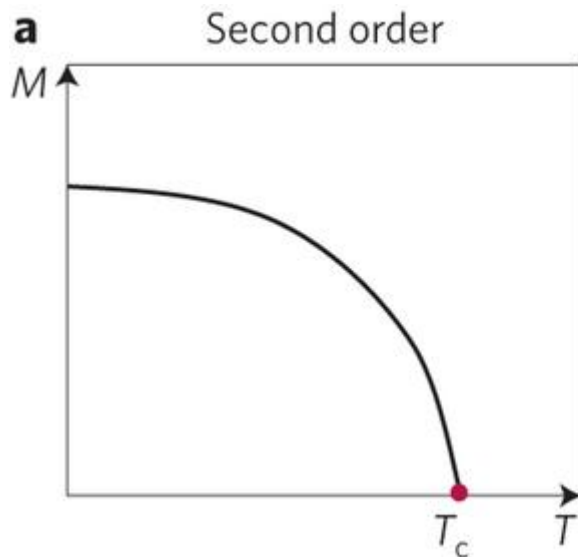
DoITPoMS

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 α para β 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 $dG_{\beta} = dG_{\alpha}$ $\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{V_{\beta} - V_{\alpha}}$ $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$

- Com a reação ocorrendo a T e P ctes

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

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 $\text{Sn}(\text{cinza}) = \text{Sn}(\text{branco})$ 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

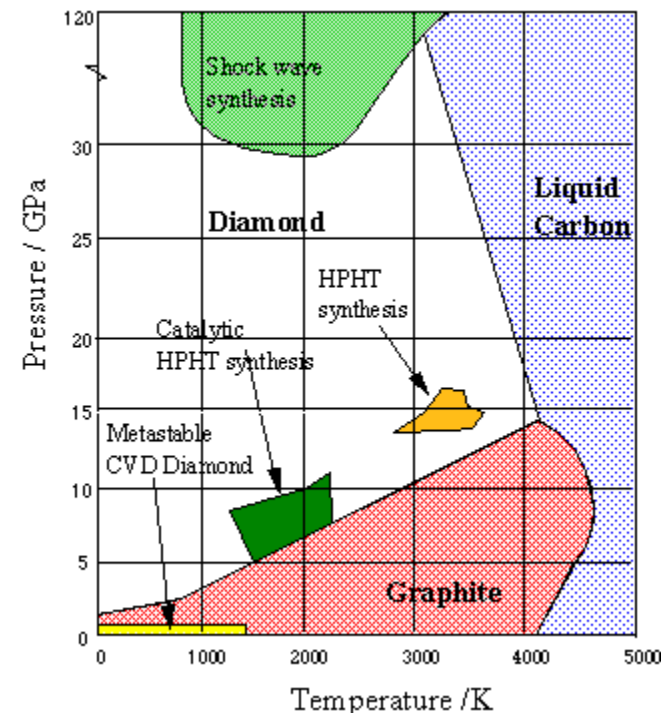
$$\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta P$$

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 ΔV e ΔH .
$$\Delta T = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \Delta P$$
- 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 elemento que cristalizam em estruturas abertas, $\Delta V \rightarrow (-)$, $T_{m.p.}$ diminui com a pressão

Influência da pressão na temperatura de transição

- Exemplos

TABLE 7.1
The Effect of Pressure on the Melting Point of Solids^a

Substance	$T_{m.p.}$ (°K)	ΔH_f (cal/gm)	ΔV ($V_l - V_s$) (cm ³ /gm)	ΔT for 1000 atm	
				calc	obs
H ₂ 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

^a From H. M. Strong, *Am. Scientist*, **48**, 58 (1960).

medido

Ótima concordância

Calculado por

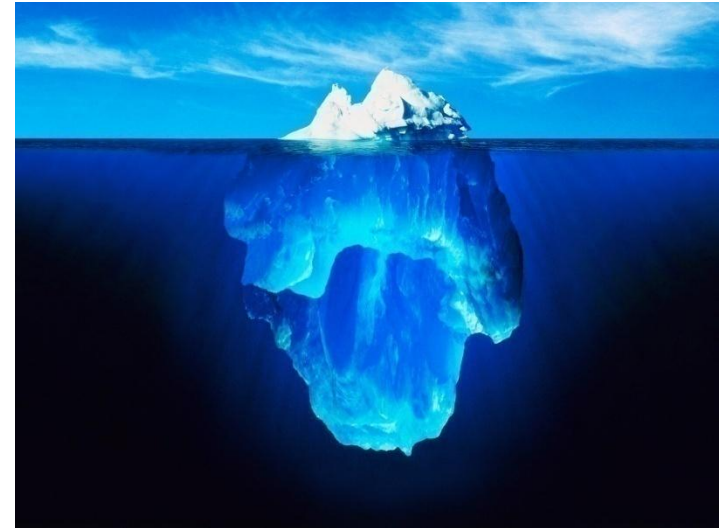
$$\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta P$$

Considera ΔV e $\Delta H \rightarrow$ constantes

$\Delta T \rightarrow$ linear com ΔP

Valido para pressões relativamente baixas

H_2O (sólido-líquido)



ΔV negativo \rightarrow densidade

H₂O(sólido-líquido)



ΔV negativo -> efeito da pressão

Qual a relação com estes esportes??



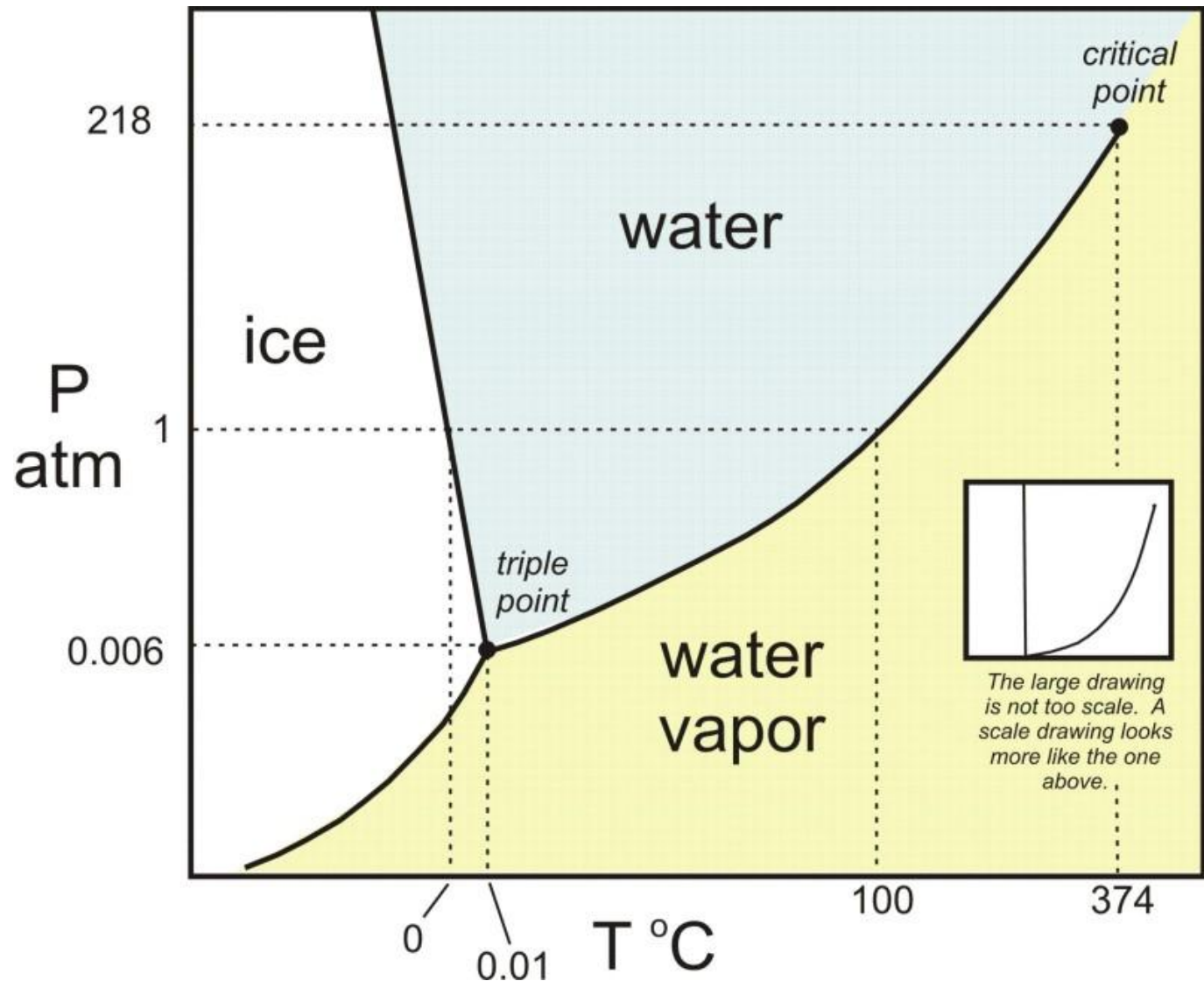
H₂O(sólido-líquido)

ΔV 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

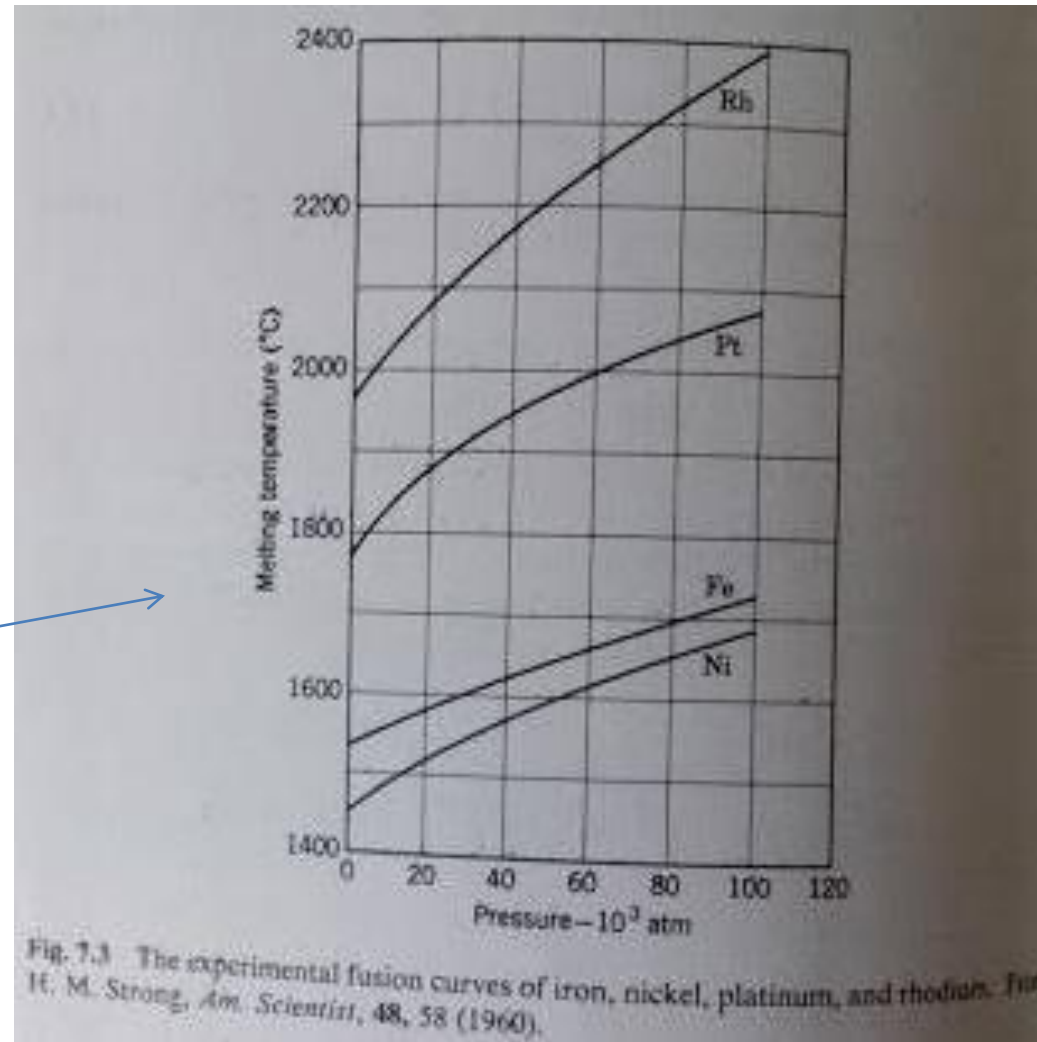
- De
$$\Delta T = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \Delta P$$

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

$\Delta T \rightarrow$ linear com ΔP

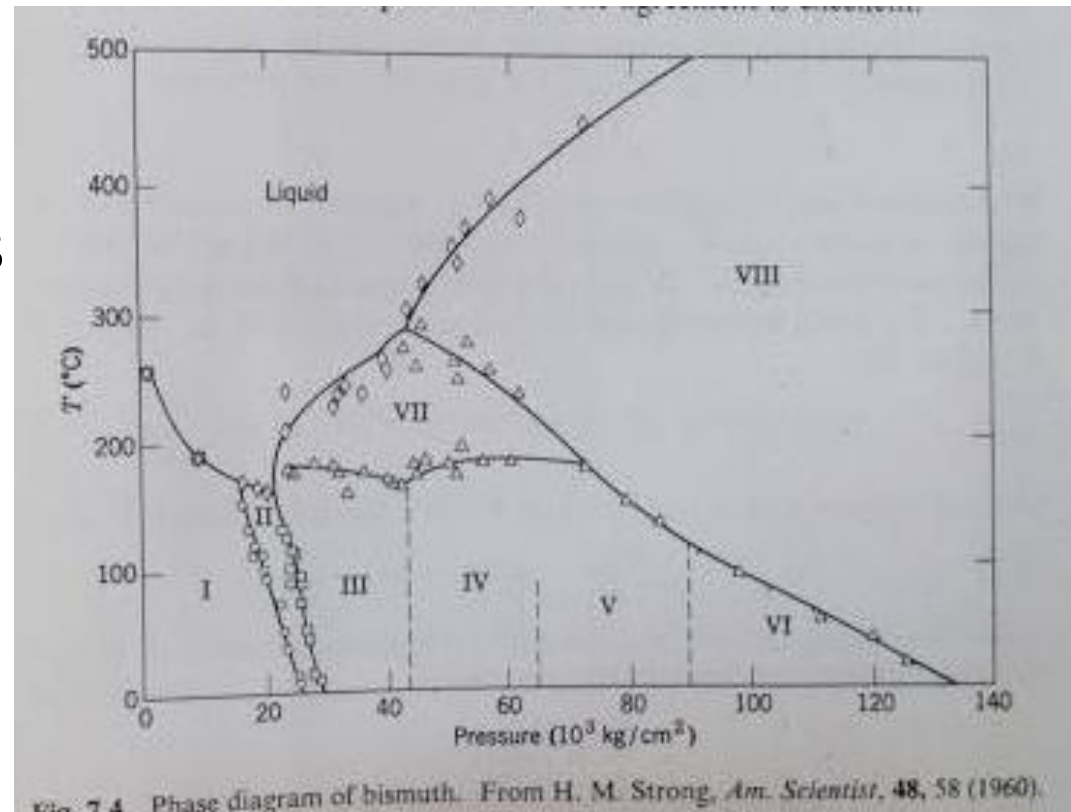
Válido para pressões relativamente baixas

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



Influência da pressão na temperatura de transição

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



Transição de uma fase condensada para fase vapor

- Suponha que a fase β 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_β) $\rightarrow \Delta V$ não é cte.
- A pressão da fase vapor é usualmente muito baixa \rightarrow moléculas/átomos distantes \rightarrow pouca interação entre elas \rightarrow podemos aplicar a lei dos gases ideais para calcular V_β

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

Pressão parcial de β (fase vapor) $\longrightarrow p$

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

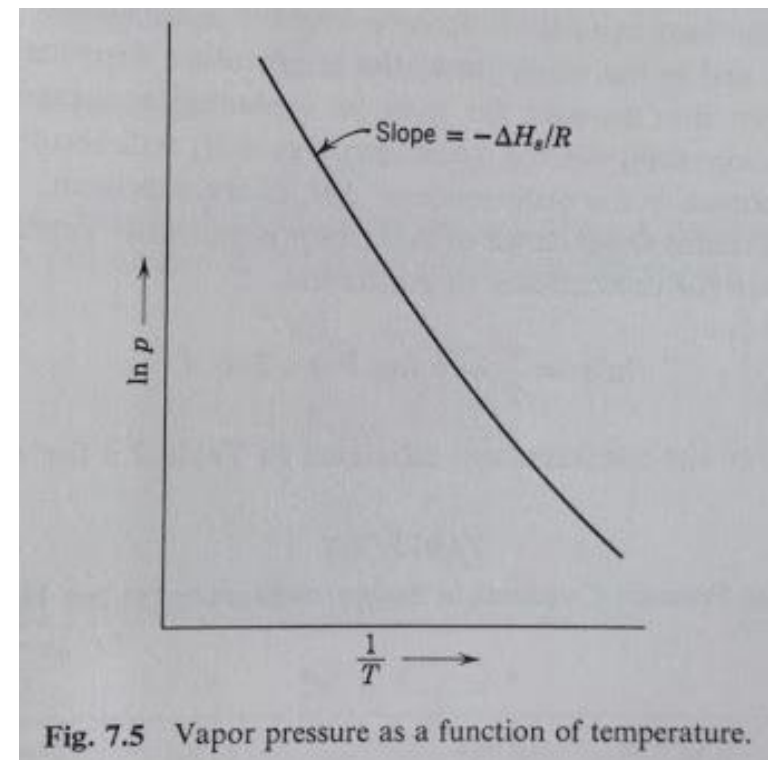
Constante de integração

Transição de uma fase condensada para fase vapor

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

Podemos escrever na forma

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



Processo termicamente ativado

Energia de ativação (o que ela representa?)

O que esperar do comportamento de p com ΔH_s e com T

Transição de uma fase condensada para fase vapor

- Exemplo de valores ΔH_s medidos na temperatura de fusão

TABLE 7.2
Heats of Sublimation in kcal/mole (at $T_{m.p.}$)^a

Substance	ΔH_s	Substance	ΔH_s
Ag	65.4	Li	38.3
Al	75.3	MoO ₃	61.0
Al ₂ I ₆	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

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

- Se ΔH_s for independente de T, somente duas constantes seriam necessárias para determinar p (A e ΔH_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 ΔH_s com T deve ser levada em conta. Pequenos erros/variações em ΔH_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

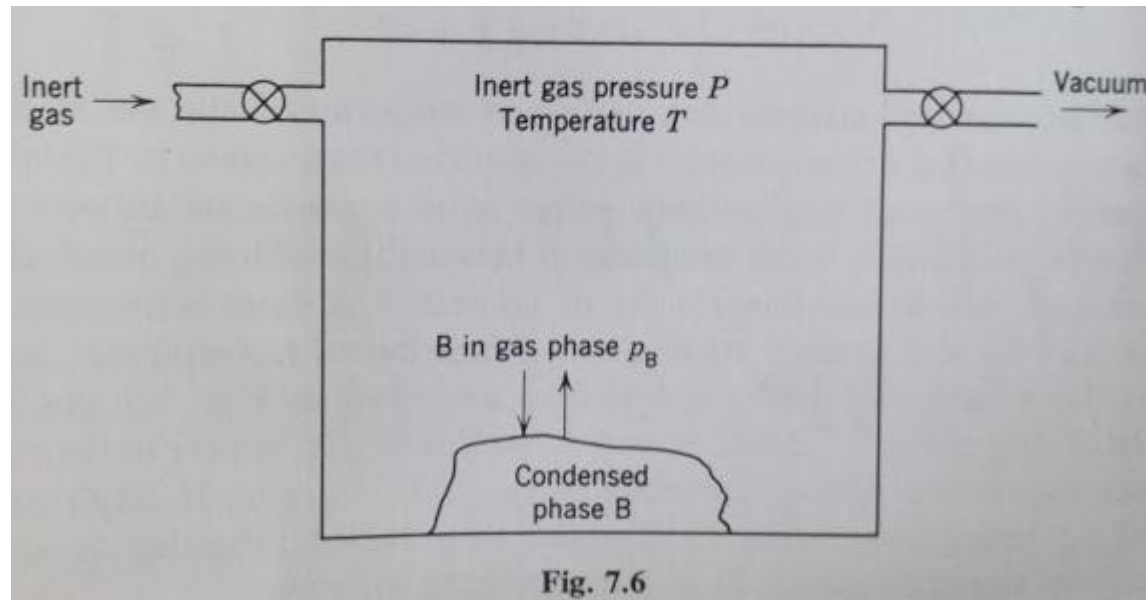
TABLE 7.3
Vapor Pressure Constants of Several Substances (in mm Hg)^a

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.

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

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

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

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 ΔH^0 e ΔS^0). Assim podemos avaliar ΔG^0 de:

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

⁰ significa estado de ref. T e 1 atm

- Mesmo que ΔH^0 e ΔS^0 não sejam fortemente dependentes de T, ΔG^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 ΔH^0 e ΔS^0 , e assim ΔG^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^a
 $\Delta G^0 = a + bT \log T + cT$ (in cal)

Reaction	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	±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

^a 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 ΔG^0 x T (Diagrama de Richardson e Ellingham)

Energia livre

- Óxidos

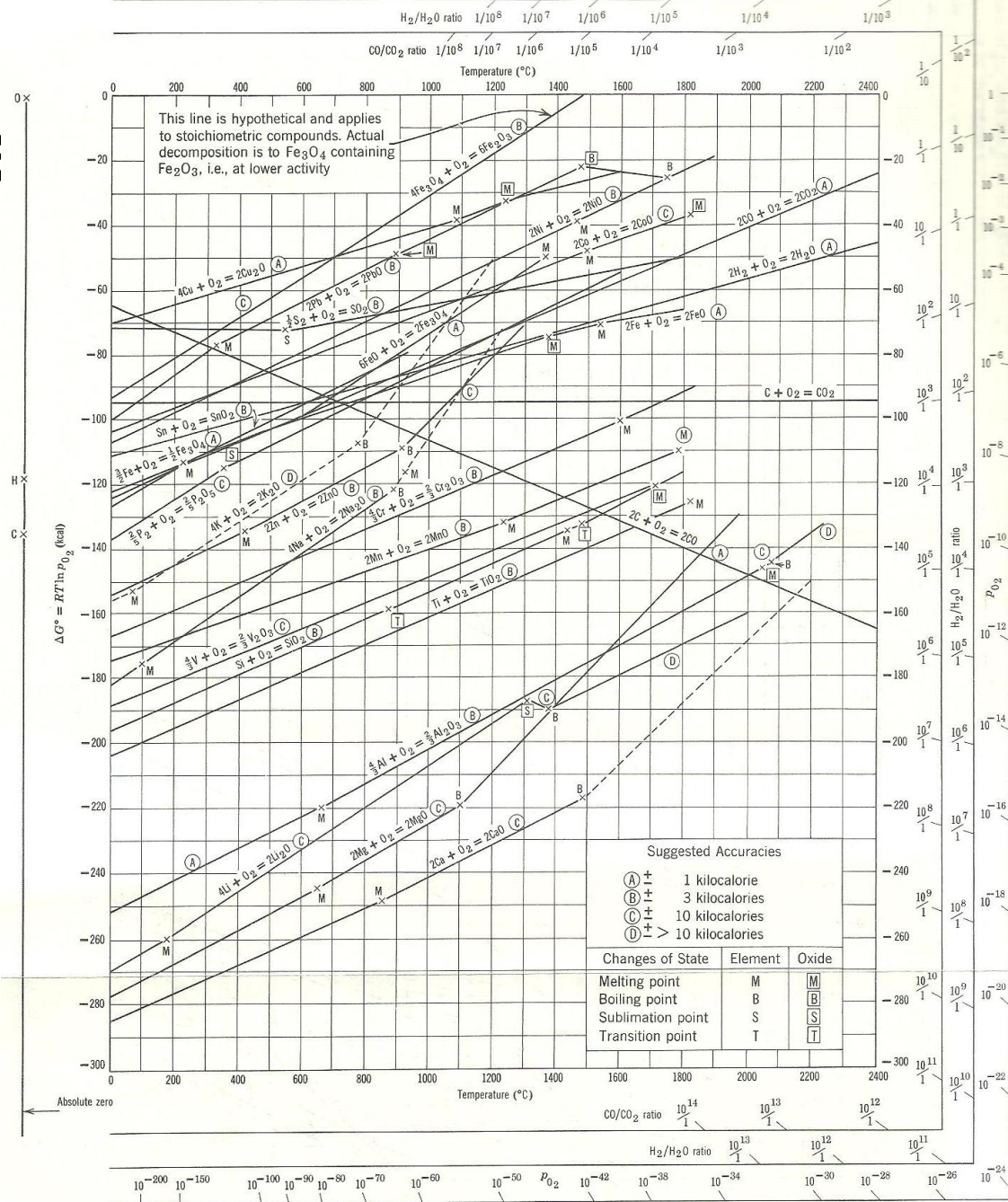


Fig. 7.7 Standard free energy of formation of oxides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 261 (1948). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

Energia livre padrão de reação

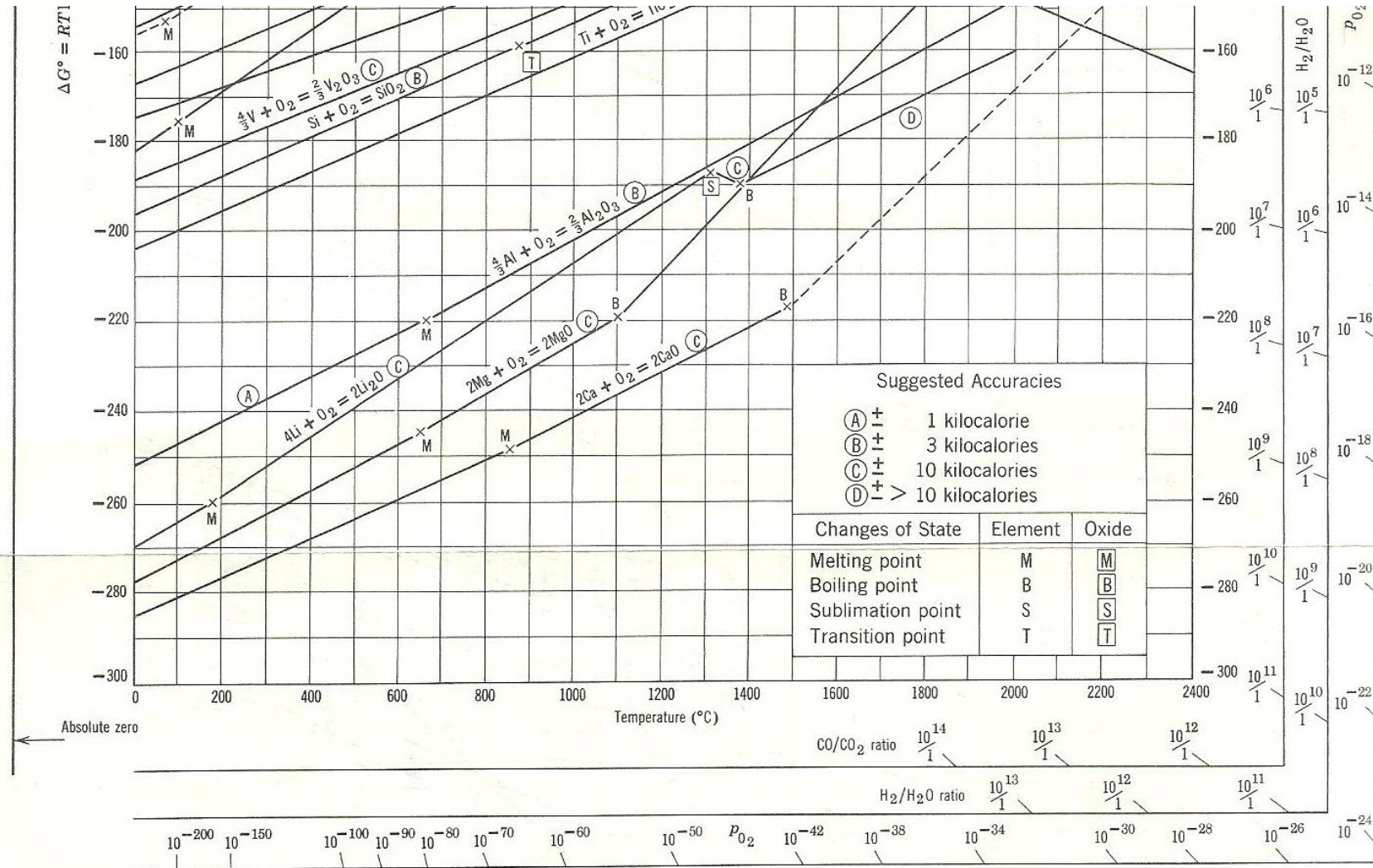
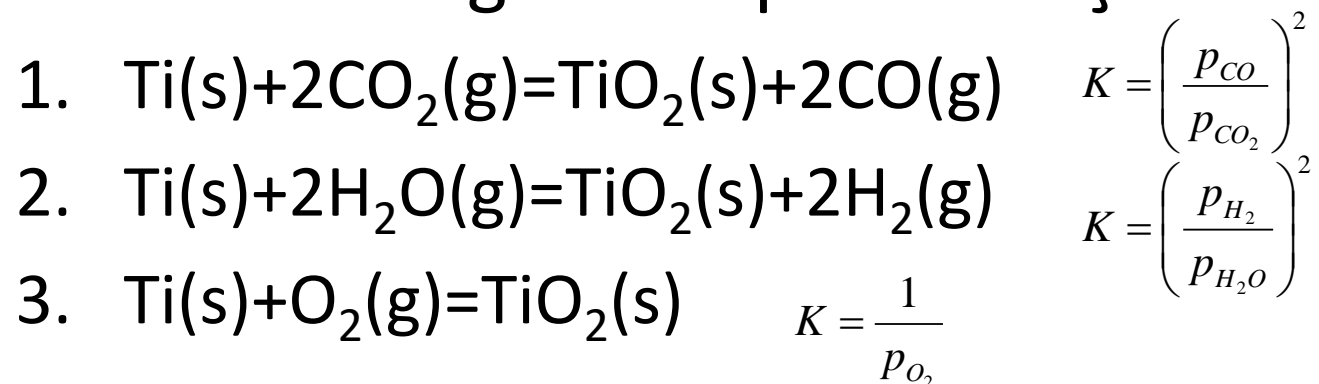


Fig. 7.7 Standard free energy of formation of oxides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 261 (1948). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

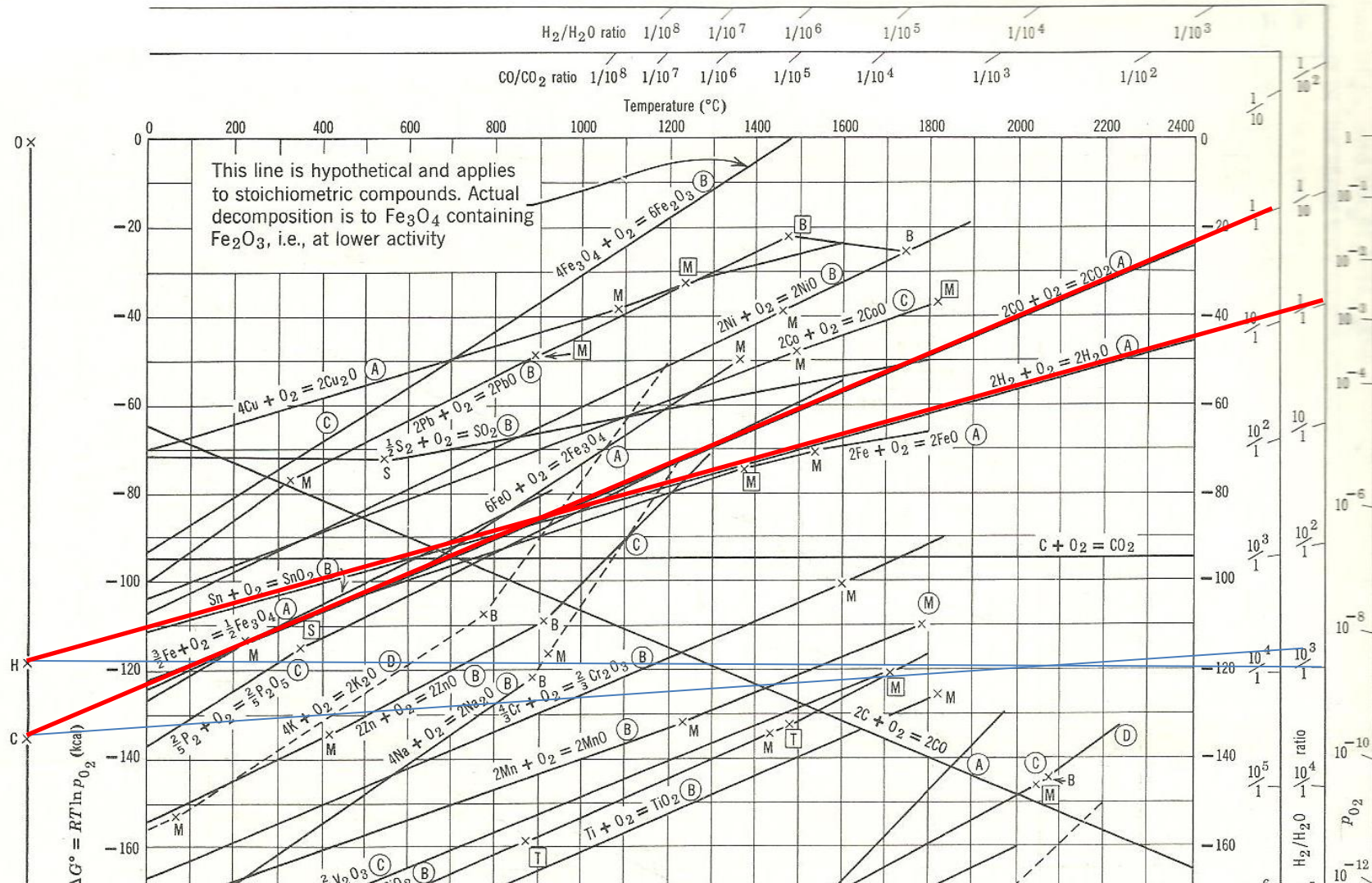
Energia livre padrão de reação

- Observando a Fig. 7.7 podemos notar 3 escalas na direita e na base da figura, nomeadas CO/CO₂, H₂/H₂O e p_{O₂}. Elas se referem ao seguinte tipo de reação:



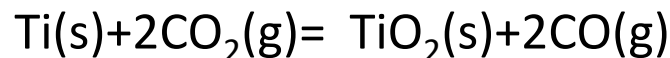
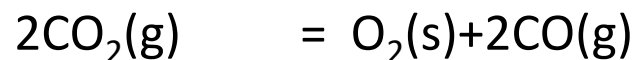
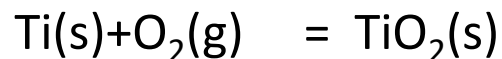
Se o metal e seu óxido estão puros e em equilíbrio a constante de reação será a apresentada acima.

Energia livre padrão de reação



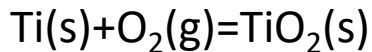
Energia livre padrão de reação

- As escalas apresentadas permitem calcular graficamente o equilíbrio CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ e p_{O_2} entre um metal e seu óxido em diversas temperaturas.
 - “Competição entre reações de oxidação (Metal, CO , H_2)”
 - Ex:



Energia livre

• Ex. Reação 3:



- Traçe uma reta de O e a pressão desejada ou passando pela temperatura de interesse
- Para o Ti a 1600 °C p_{O_2} de equilíbrio é 10^{-16}atm
- Se $p_{\text{O}_2} > 10^{-16} \rightarrow$ oxidação
- Se $p_{\text{O}_2} < 10^{-16} \rightarrow$ redução
- $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} \rightarrow 4 \times 10^4$
- $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 10^4$

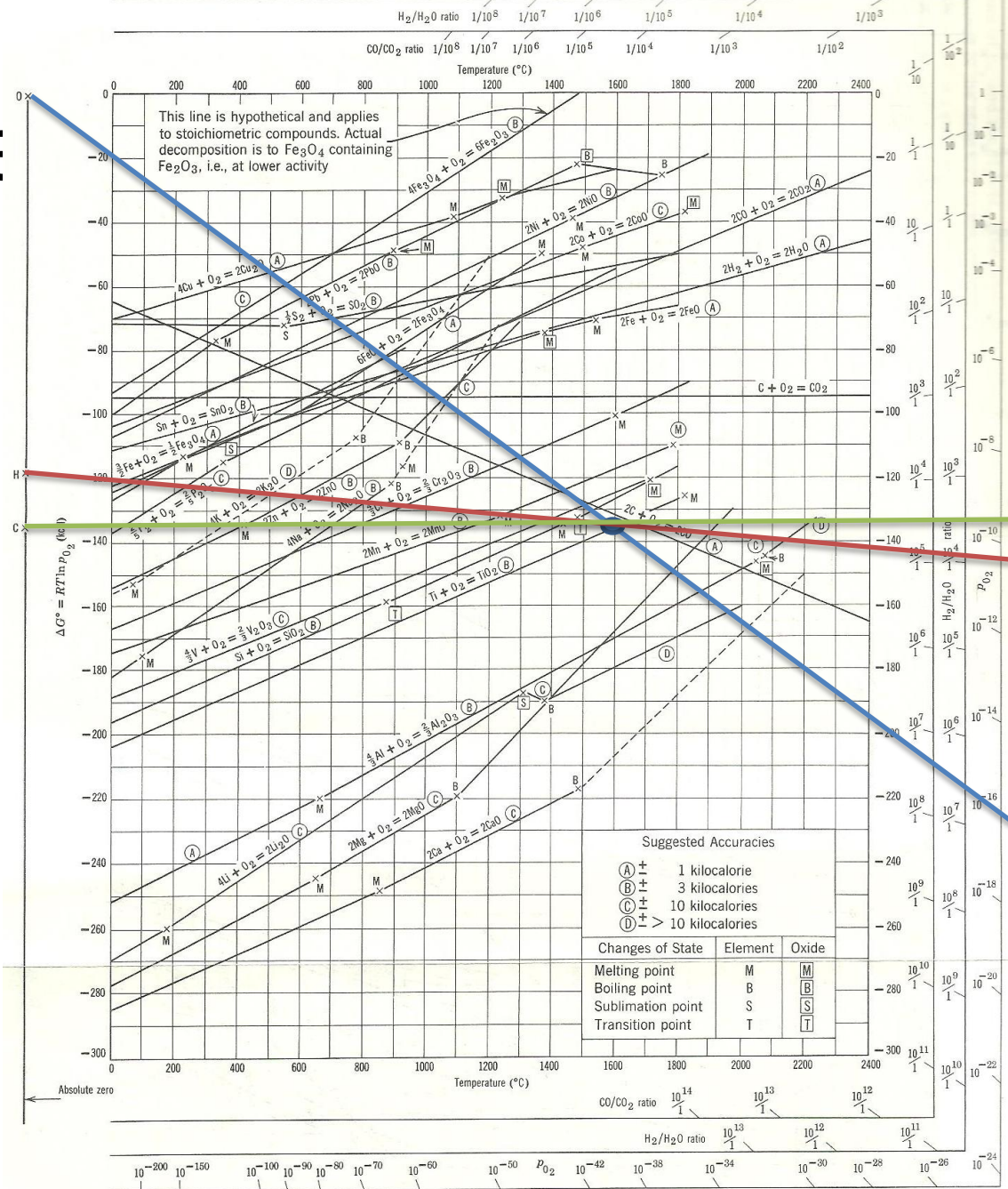


Fig. 7.7 Standard free energy of formation of oxides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 261 (1948). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

Energia livre padrão de reação (Exercício)

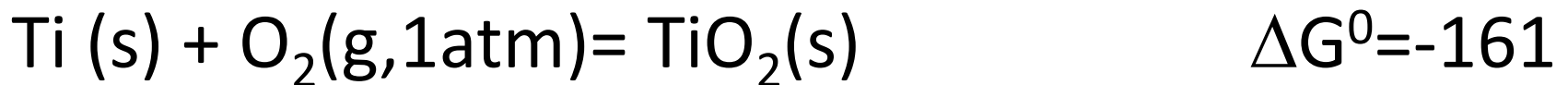
- A que temperatura podemos reduzir Cr_2O_3 em uma atmosfera de H_2 contendo 0,1% de H_2O ? E se a atmosfera contiver 0,001% de H_2O ?
- Qual seria a relação $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, CO/CO_2 e $p\text{O}_2$ para reduzir os óxido, Al_2O_3 , TiO_2 e NiO a 600, 1000 e 1200°C?
- O que podemos falar 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 SiO_2 a 1000°C , mas o Cr não. (ex. aplicação para refratários de forno, cadinhos ou suportes de peça em fornos)
 - Esta comparação é válida pois todas as curvas são calculadas para 1 mol de O_2

Energia livre padrão de reação

- Para o exemplo do Ti em contato com contato com SiO₂ temos (do gráfico)



Como a variação de energia livre é -7kcal, se o Ti puro for colocado em contato com SiO₂ puro, o SiO₂ 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 cadinho de Al₂O₃ 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,
....

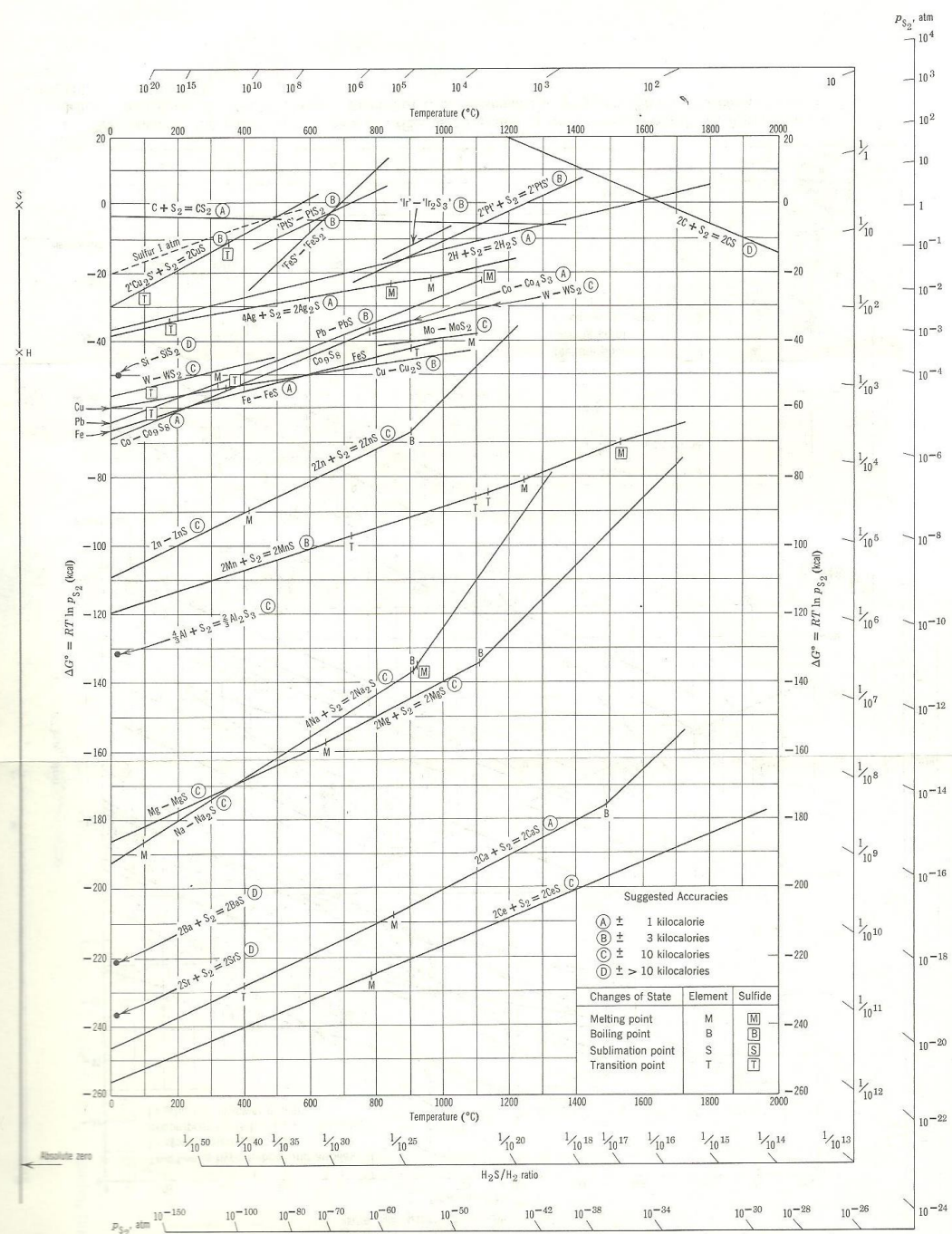
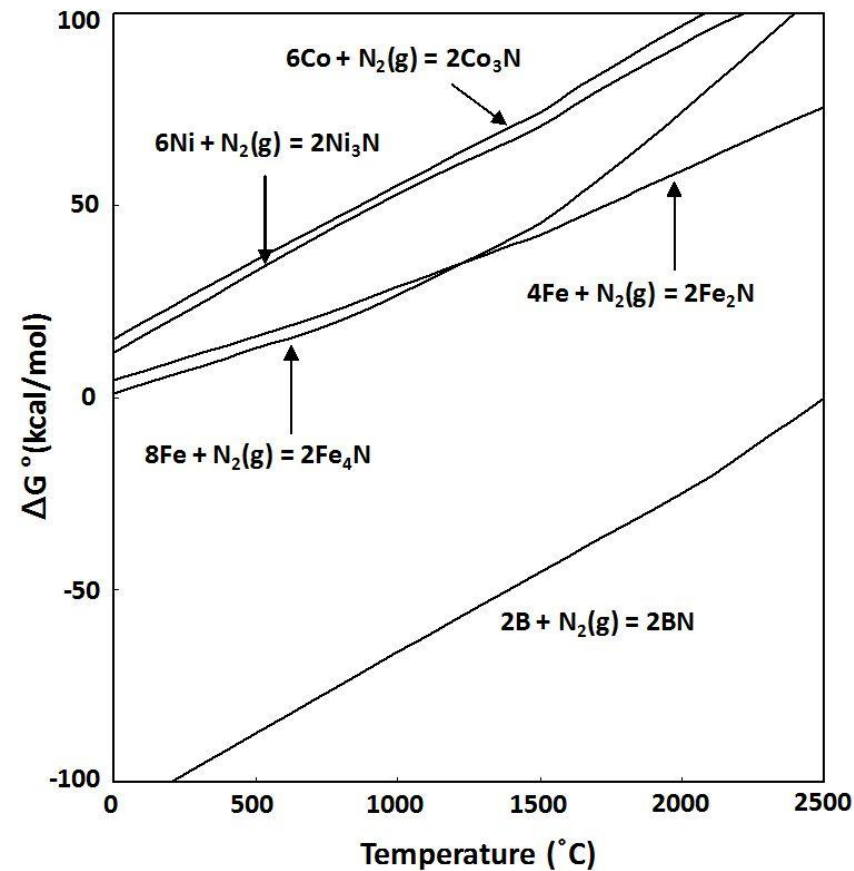
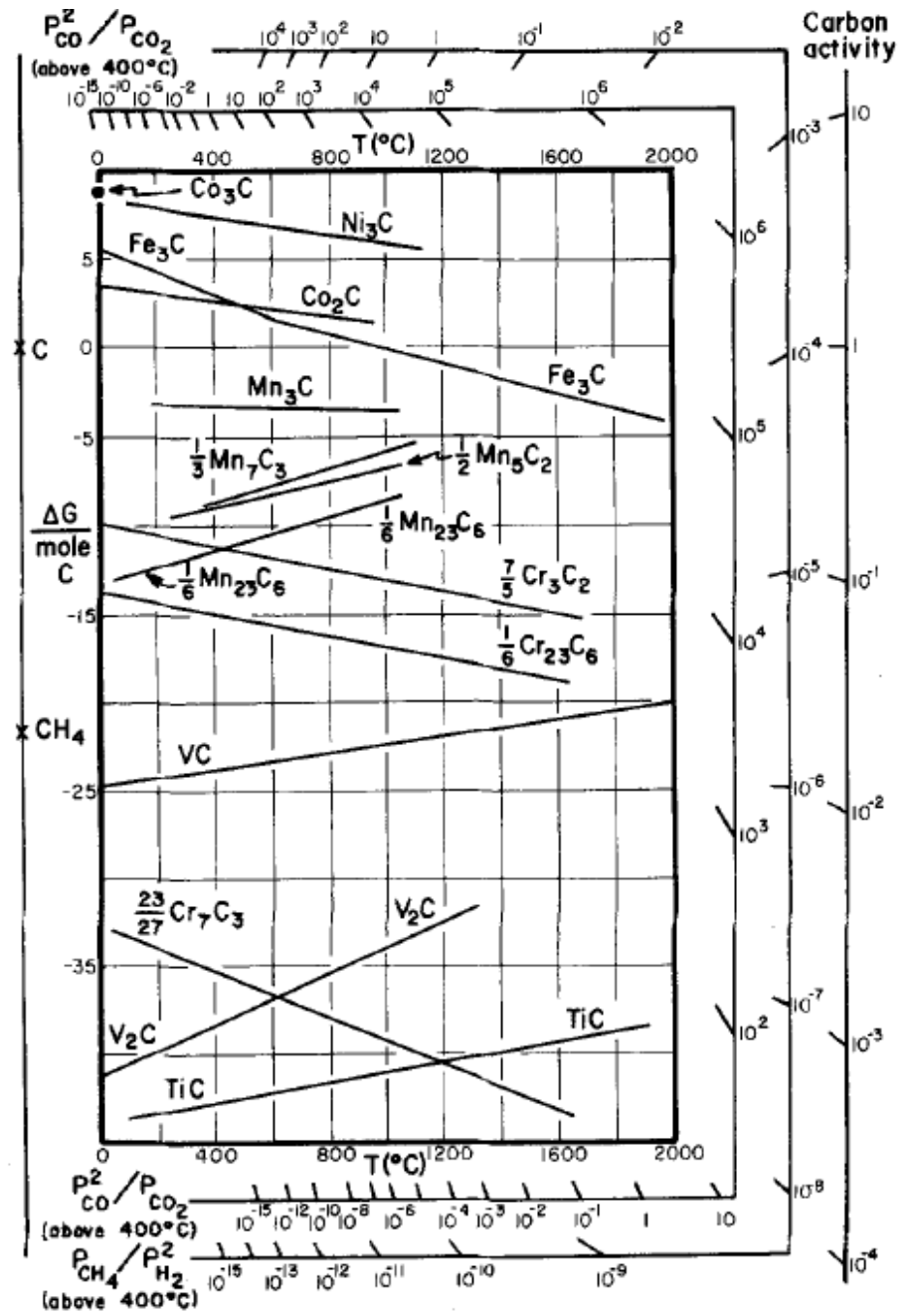


Fig. 7.8 Standard free energy of formation of sulfides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 171, 167 (1952). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

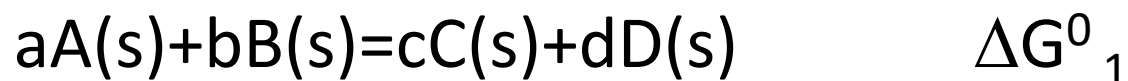


$\Delta G^0 > 0$????? PODE?



Energia livre padrão de reação

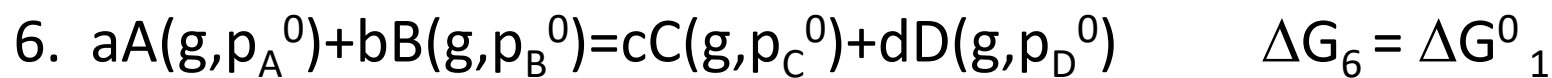
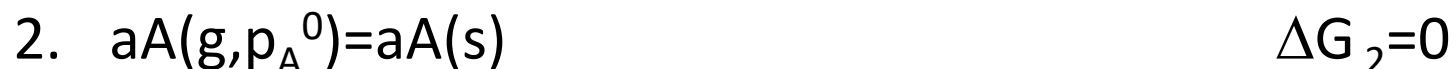
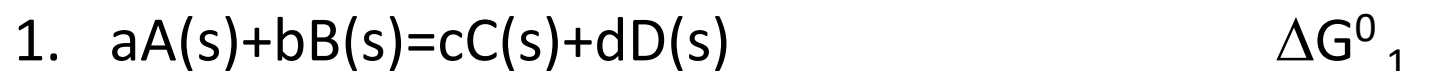
- Como ΔG^0 é uma propriedade de estado, reações individuais podem ser adicionadas para obter uma reação não listada (como fizemos para ΔH^0 e ΔS^0)
- Considere uma reação isotérmica entre fases sólidas em sua condição padrão com variação de energia livre ΔG^0_1



- 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

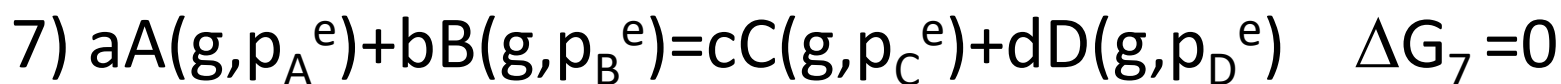


Energia livre padrão de reação

- 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 \rightarrow 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

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

Energia livre padrão de reação

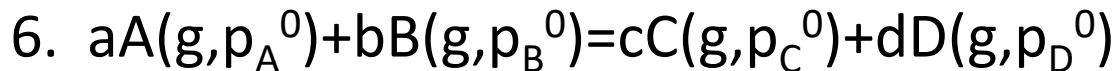
$$dG = Vdp - SdT, \text{ com } T = \text{cte e } pV = RT$$

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

Integrando

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

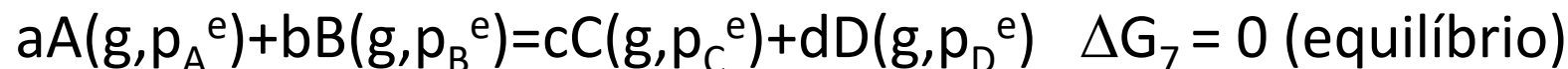
Iniciando em



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

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. $aA(g, p_A^e) = aA(g, p_A^0)$ $\Delta G_8 = aRT \ln \frac{p_A^0}{p_A^e}$
 - 9. $bB(g, p_B^e) = bB(g, p_B^0)$ $\Delta G_9 = bRT \ln \frac{p_B^0}{p_B^e}$
 - 10. $cC(g, p_C^0) = cC(g, p_C^e)$ $\Delta G_{10} = cRT \ln \frac{p_C^e}{p_C^0}$
 - 11. $dD(g, p_D^0) = dD(g, p_D^e)$ $\Delta G_{11} = dRT \ln \frac{p_D^e}{p_D^0}$



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

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 definindo como atividade, a_i , do componente i , assim

$$K = \frac{(a_C^e)^c (a_D^e)^d}{(a_A^e)^a (a_B^e)^b} = \frac{\prod (a_i^e)^{n_i} \text{ para produtos}}{\prod (a_i^e)^{n_i} \text{ para reagentes}}$$

$a_A^e, a_B^e, a_C^e, a_C^e$ 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_i^0 é fixo para uma dada T

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

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

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

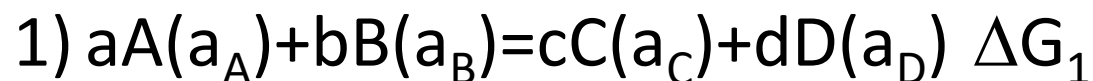
- O valor da atividade depende de p_i^0 , que depende da escolha do estado padrão -> usaremos a fase condensada de estável na temperatura de equilíbrio
- Se o gás for a fase estável usaremos 1 atm

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 válida 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

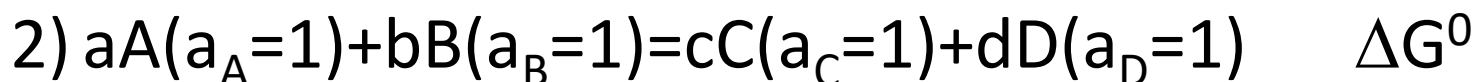
Energia livre padrão de reação

- 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)



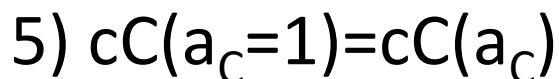
Energia livre padrão de reação

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



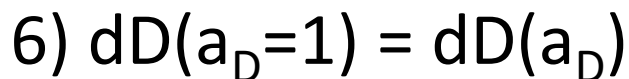
$$3) aA(a_A)=aA(a_A=1) \quad \Delta G_3 = a(G_A^0 - G_A) = RT \ln \left(\frac{1}{a_A} \right)^a$$

$$4) bB(a_B)=bB(a_B=1) \quad \Delta G_4 = RT \ln \left(\frac{1}{a_B} \right)^b$$



$$\Delta G_5 = RT \ln a_C^c$$

← corrigir



$$\Delta G_6 = RT \ln a_D^d$$

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

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

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 ΔG^0 a 1000K é -41000(-36500) Erro no livro

Reaction	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	±kcal	Temperature Range (°K)
$\text{Ca}(s) + \text{Si}(s) = \text{CaSi}(s)$	-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_{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_{Ca} se o valor de p_{Ca}^0 for conhecido. Como nosso estado padrão é Ca puro sólido a 1000K, p_{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 g·cm ⁻³
Liquid density at m.p.	1.378 g·cm ⁻³
Melting point	1115 K, 842 °C, 1548 °F
Boiling point	1757 K, 1484 °C, 2703 °F
Heat of fusion	8.54 kJ·mol ⁻¹
Heat of vaporization	154.7 kJ·mol ⁻¹
Molar heat capacity	25.929 J·mol ⁻¹ ·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

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

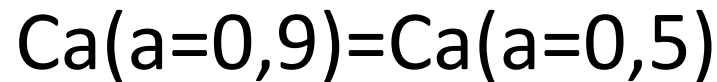
Substituindo

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

d) ΔG é negativo \rightarrow reação possível (espontânea)

Ilustração - Problema 2

- Calcule a variação de energia livre padrão ΔG^0 da seguinte reação a 1000K.



Solução: ΔG^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:

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

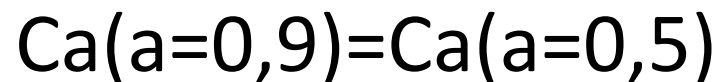
E se não
fosse
padrão?

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

Ilustração - Problema 3

- Calcule a variação de energia livre ΔG da seguinte reação a 1000K

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



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

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 $\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} = \Delta H$ Anteriormente vimos que:
 $\Delta G^0 = -RT \ln K$

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

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

- 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 ΔG^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 ΔG^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 ΔG^0 é 50000cal, assim um erro de 4% em ΔG^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 algebricamente entendendo todos os passos.