



Exercícios – Termodinâmica de Materiais

Energia de Gibbs (Capítulo 4 do livro: *Thermodynamic – Loop Applications in Materials Systems*)

- 1) Por que não temos um valor absoluto para a energia de Gibbs de um elemento/composto?
- 2) Discuta a seguinte afirmação: “ ΔG°_T de uma reação é uma função da temperatura e da pressão”.
- 3) Qual o critério geral para avaliar se um processo ou reação ($A \Rightarrow B$) é espontâneo ou não?
- 4) Para uma reação $A+B \Rightarrow C+D$, quais são as condições para que ΔG seja usado como critério para avaliação de espontaneidade da reação no sentido direto ($\Delta G < 0$) ou sentido inverso ($\Delta G > 0$)?
- 5) Para as transformações a seguir, qual deve ser o sinal de ΔG da transformação?
 $1 \text{ H}_2\text{O} (l, -10^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}) \Rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O} (s, -10^\circ \text{C}, 1 \text{ atm})$
 $1 \text{ H}_2\text{O} (l, 0^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}) \Rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O} (s, 0^\circ \text{C}, 1 \text{ atm})$
- 6) Uma transformação de fases ocorre reversivelmente na temperatura T e pressão P . As fases envolvidas são A e A' e as transformações e correspondentes variações de energia de Gibbs são:
(a) $A(T,P) \Rightarrow A'(T,P) \quad \Delta_r G_1$;
(b) $A'(T,P) \Rightarrow A(T,P) \quad \Delta_r G_2$
Qual é a relação entre $\Delta_r G_1$ e $\Delta_r G_2$?
- 7) Em um diagrama de Ellingham para óxidos, a inclinação de um determinado segmento de reta associado a uma reação de oxidação possui algum significado físico? Em caso afirmativo, qual?
- 8) Para qual das fases de um elemento puro (s, l, g) a derivada primeira da energia de Gibbs em função da pressão a temperatura constante apresenta o maior valor? Explique. O sinal desta derivada pode ser negativo?
- 9) Calcule a energia de Gibbs de um mol de titânio puro a 1000°C e 1 atm.
Dados: $\Delta_f H^\circ (\text{Ti}, s-\alpha, 298\text{K}, 1\text{atm}) = 0$; $C_{p,m} (\text{Ti}, s-\alpha) = 22,09 + 10,04 \cdot 10^{-3} T$ [J/mol.K]
 $C_{p,m} (\text{Ti}, s-\beta) = 28,91$ [J/mol.K]; $S^\circ (\text{Ti}, s-\alpha, 298 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = 30,54$ J/mol.K; $\Delta_r H^\circ (\alpha-\beta) = 3,473$ kJ/mol; Temperatura de equilíbrio $\alpha-\beta = 882^\circ \text{C}$; ponto de fusão do titânio = 1668°C .
- 10) Para a reação $2 \text{ Cu}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_{2(g)} = \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, $\Delta G^\circ_T = -169470 - 16,40 T \log T + 123,44 T$ [J/mol]
Calcule ΔH° e ΔS° para esta reação a 800°C . Discuta o sinal encontrado para ΔS° .
- 11) A partir do diagrama de Ellingham da Fig. E2 (Appendix E; pág. 180), determine uma expressão numérica para $\Delta G^\circ_T = A + BT$ (A, B constantes) para a reação $\text{Ti}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{TiO}_{2(s)}$
- 12) Com base no diagrama de Ellingham da Fig. E2 (Appendix E; pág. 180), informe qual óxido é mais estável, $\text{SiO}_{2(s)}$ ou $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ a 1000°C . Explique.
- 13) Com base no diagrama de Ellingham da Fig. E2 (Appendix E; pág. 180), explique por que a inclinação do segmento de reta associado à reação $2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{PbO}$ diminui para $T > 1480^\circ \text{C}$.
- 14) (a) Calcule a entropia de fusão do cobre na sua temperatura normal de fusão; (b) calcule a energia de Gibbs de fusão do Cu sob condições fora do equilíbrio, a 850 C . Assuma que $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ e $\Delta_{\text{fus}} S^\circ$ não variem com a temperatura; (c) discuta o sinal encontrado para $\Delta_{\text{fus}} G^\circ$ no item (b).
Dados: $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 13,054$ kJ/mol; ponto de fusão do cobre = 1356 K ;
- 15) Plote esquematicamente um diagrama G versus T a pressão constante para um elemento puro, incluindo as fases sólido, líquido e gás. O elemento deve apresentar fusão e vaporização em condições de equilíbrio para a pressão dada.
- 16) Estime a pressão que precisa ser aplicada para aumentar o ponto de fusão do ouro puro de 20 C .
- 17) Cálcio entra em ebulição a 1440°C (1 atm). A variação de energia de Gibbs de vaporização do cálcio líquido é dada por: $\Delta_{\text{vap}} G^\circ_T$ (cal/mol) = $41030 + 5,83 T \log T - 42,23 T$. (a) encontre uma equação para ΔG°_T na forma $\Delta G^\circ_T = A + BT$ (A, B constantes) cujo valor se aproxima o mais próximo possível daquele da equação acima na temperatura de 1500°C ; (b) calcule o ponto de ebulição a partir da equação linear e compare com aquele da outra equação.