

UNIDADE 03 SISTEMAS MATERIAIS COM APENAS UM COMPONENTE

- 3.1. Variação da energia livre em sistemas de um componente
- 3.2. Regra de fases
- 3.3. Relações entre energia livre e propriedades das fases
- 3.4. Sistemas com um componente e pressão constante
- 3.5. Sistemas com um componente e pressão variável
- 3.6. Alotropia e polimorfismo

3.1. VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE EM SISTEMAS COM UM COMPONENTE

- Sistema de um componente:
 - UM ELEMENTO PURO ou
 - UM COMPOSTO MOLECULAR
- Logo, a ENERGIA LIVRE DE GIBBS não depende da composição;

$$G = f(T, P)$$

- Assim....de definição anterior...

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

- Considerando G como não absoluta e referencial arbitrário ($G(T_0, P_0)$)
- O valor de G em um ponto 1 ($G(T_1, P_1)$) é obtido pela integral...

$$G(T_1, P_1) = G(T_0, P_0) + \underbrace{\int_{P_0}^{P_1} V(T_0, P) \cdot dP}_{\text{determinação gráfica via experimento}} - \underbrace{\int_{T_0}^{T_1} S(T, P_0) \cdot dT}_{\text{P constante..definida}}$$

determinação gráfica via experimento

LEMBRANDO DA DEFINIÇÃO DE **ENTROPIA**: Se um sistema passa de um estado de equilíbrio ao outro através de um processo reversível a variação de entropia (dS) é obtida pela relação entre o calor transferido e a temperatura em que o processo é realizado.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

LEMBRANDO QUE A **CAPACIDADE CALORÍFICA** (C) [J/K] de um sistema é a quantidade de calor trocada (δQ) entre o sistema e o meio quando o sistema sofre uma variação de temperatura (dT):

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$dS = \frac{C_P}{T} \cdot dT$$

$$S(T, P_0) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_P}{T} \cdot dT$$

Agora, a partir da $S(T, P_0)$ se integra como manda a equação de $G(T_1, P_1)$

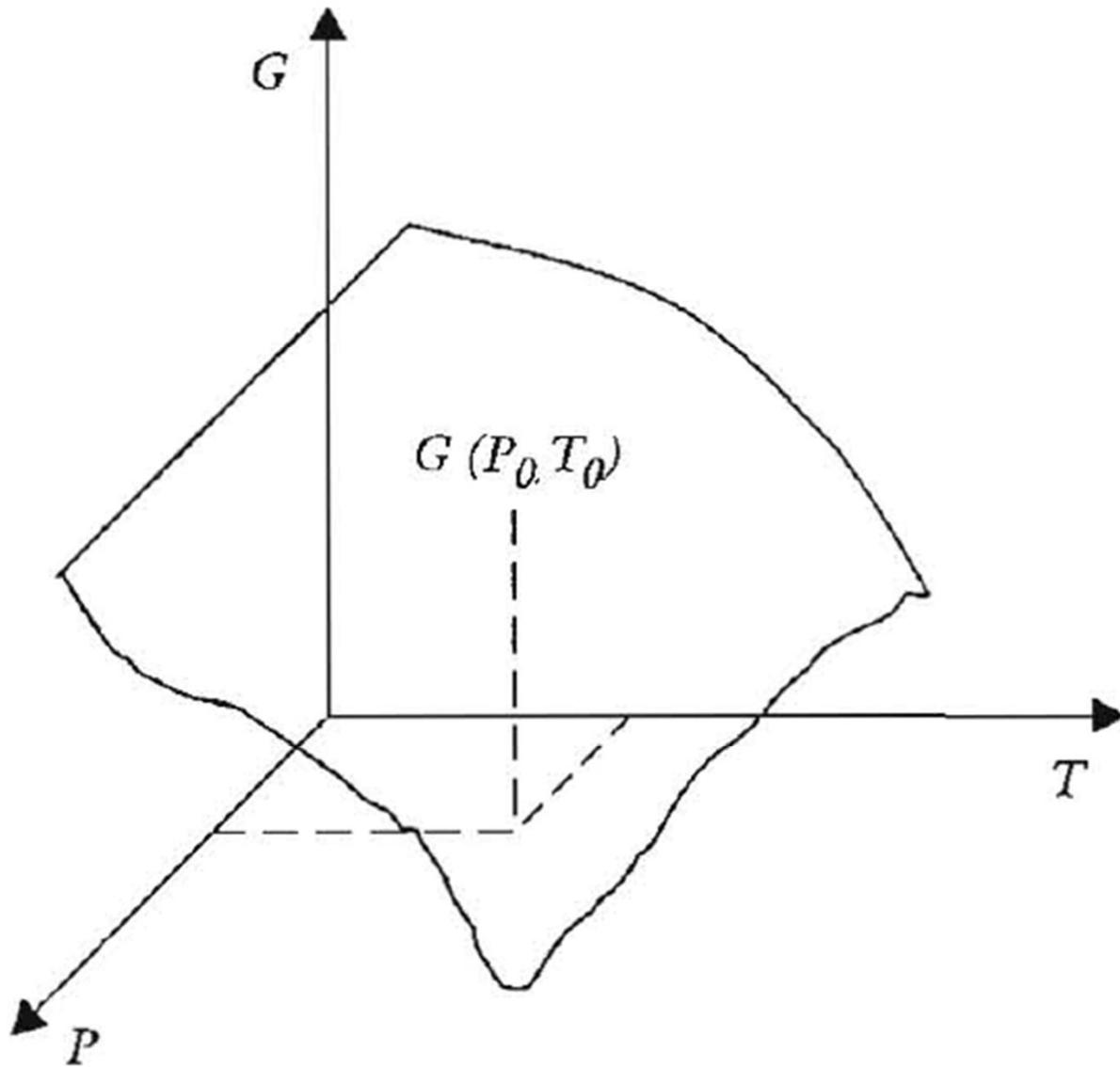
$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{C_P}{T} \cdot dT = \int_{T_0}^{T_1} \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_P}{T} \cdot dT \cdot dT$$

determinação gráfica via experimento – C_p Vs. T

- Assim...novamente a equação apresentada...

$$G(T_1, P_1) = G(T_0, P_0) + \int_{P_0}^{P_1} V(T_0, P) \cdot dP - \int_{T_0}^{T_1} S(T, P_0) \cdot dT$$

- Indica que experimentalmente medidas...se define a VARIACÃO DE ENERGIA LIVRE (G) em função das T e da P , a partir de uma REFERENCIA...
- Graficamente fica....



UM COMPONENTE

ou *sólido*

ou *líquido*

ou *gasoso*

PARA VERIFICAR

ESTABILIDADE DE CADA

UMA

Determinar G para cada fase

GRAFICIAMENTE....

- SUPERFÍCIES de variação de ENERGIA LIVRE de cada fase...
- MAIS ESTÁVEL é de MENOR ENERGIA LIVRE

SUPERFÍCIES:

ABED – sólido mais estável

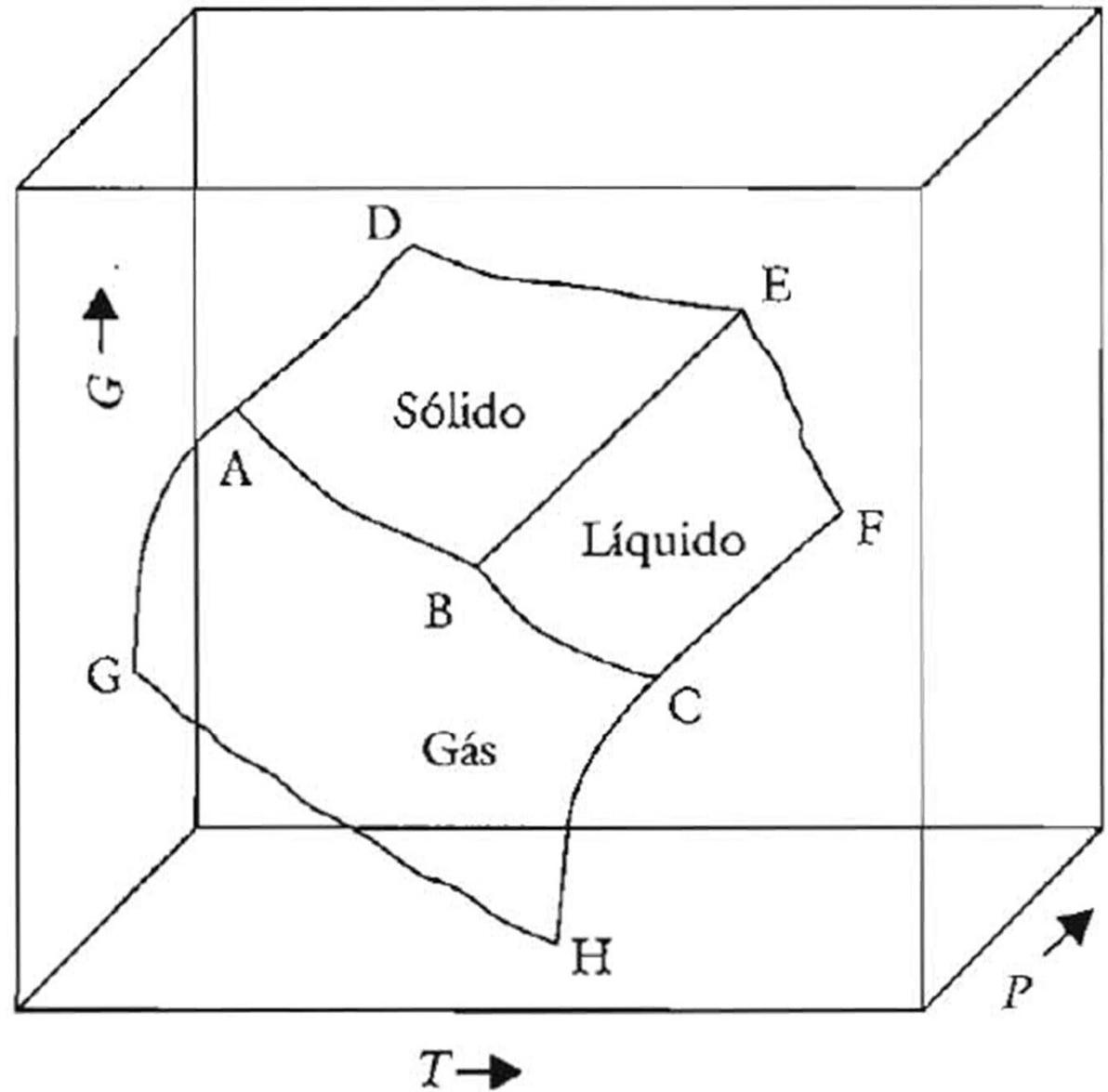
BCFE – líquido mais estável

ABCHG – gás mais estável

LINHAS:

BE – s e l AB – s e g BC – l e g

TRÍPLICE – B (coexistência estável)



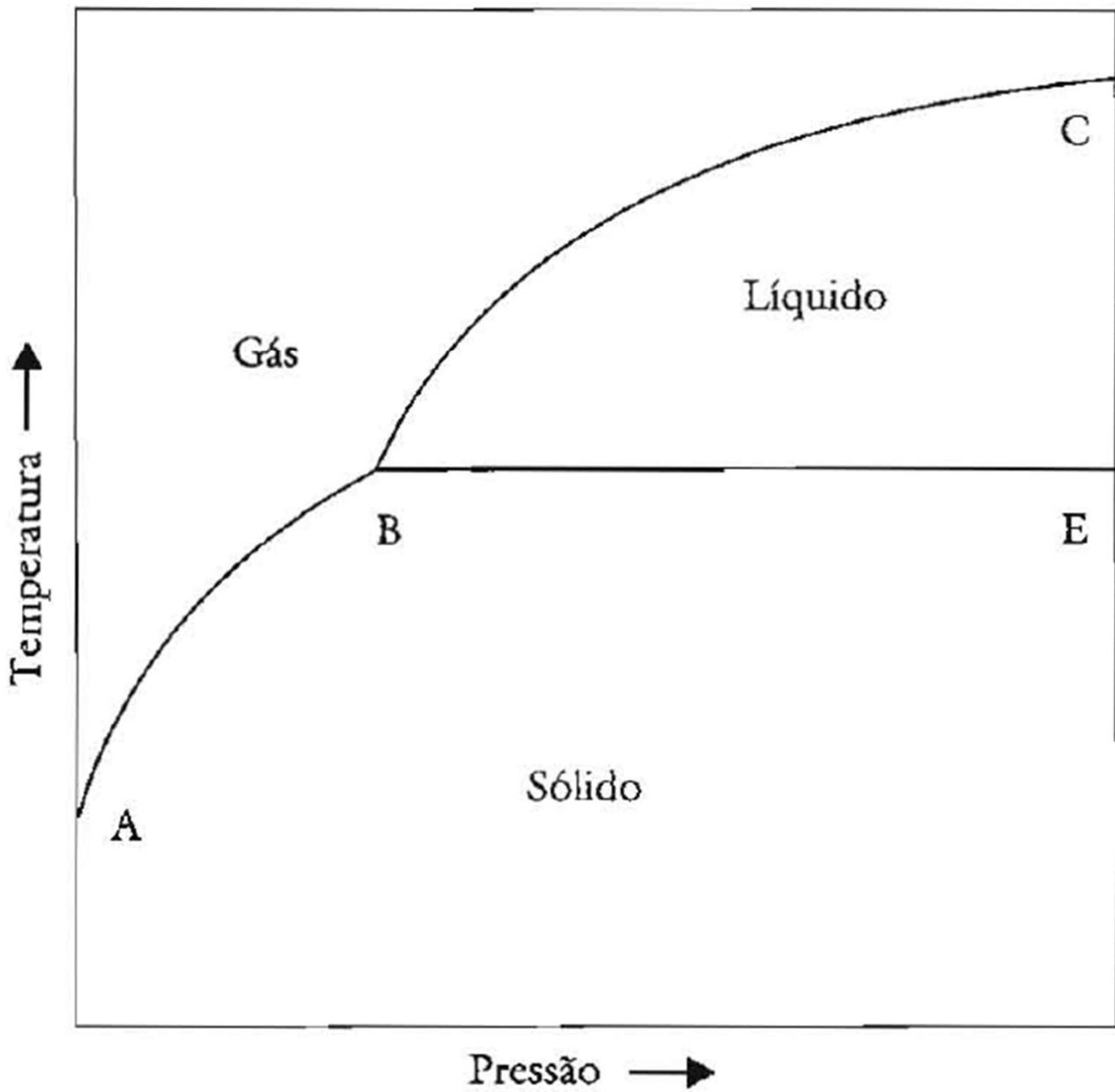


DIAGRAMA...
...DE EQUILÍBRIO DE FASES
...DIAGRAMA DE FASES

Do ponto de vista prático...2D

INDICA A FASE MAIS ESTÁVEL
DO MATERIAL EM
DETERMINADA T E P

3.2. REGRA DAS FASES

- REGRA DAS FASES: Estabelece o NÚMERO DE FASES que podem coexistir, em equilíbrio, em um determinado sistema material sujeito a uma condição termodinâmica específica e também o NÚMERO DE VARIÁVEIS TERMODINÂMICAS que podem ser especificadas arbitrariamente sem que o sistema sofra uma transformação de fase;

Se N variáveis estão relacionadas por M condições independentes, o número de variáveis que podem ser fixadas arbitrariamente (graus de liberdade - GL) é dado pela sua diferença.

$$f = n - m$$

- *Se há 3 variáveis relacionadas por DUAS equações, pode-se fixar apenas uma pois as outras duas já estarão definidas (1 GL)*
- *Se há 3 variáveis relacionadas por TRES equações, NÃO pode-se fixar nenhuma (0 GL)*

- Para TRANSFORMAÇÕES DE FASES:
 - Variáveis Termodinâmicas:
 - Temperatura
 - Pressão
 - Potencial Químico dos componentes

POTENCIAL QUÍMICO É O NÚMERO DE COMPONENTES DO SISTEMA (c)

$$n = c + 2 \quad \text{Sendo } n \text{ o nº de variáveis (o 2 vem de T e P)}$$

- A partir da equação anterior...aplicada a cada fase do sistema em equilíbrio...

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot dn_i$$
- O somatório amplia os termos da equação...ampliando as relações de variáveis independentes (m anterior). ASSIM....

$$m = p \quad \# \text{sendo } p \text{ número de fases em equilíbrio em uma dada condição termodinâmica.}$$

- ASSIM....

$$f = c - p + 2$$

Sendo:

c : número de componentes

p : número de fases em equilíbrio

- O número máximo de fases em equilíbrio (p_{MAX}), em uma determinada condição termodinâmica, é dado quando $GL=0$
....Assim...

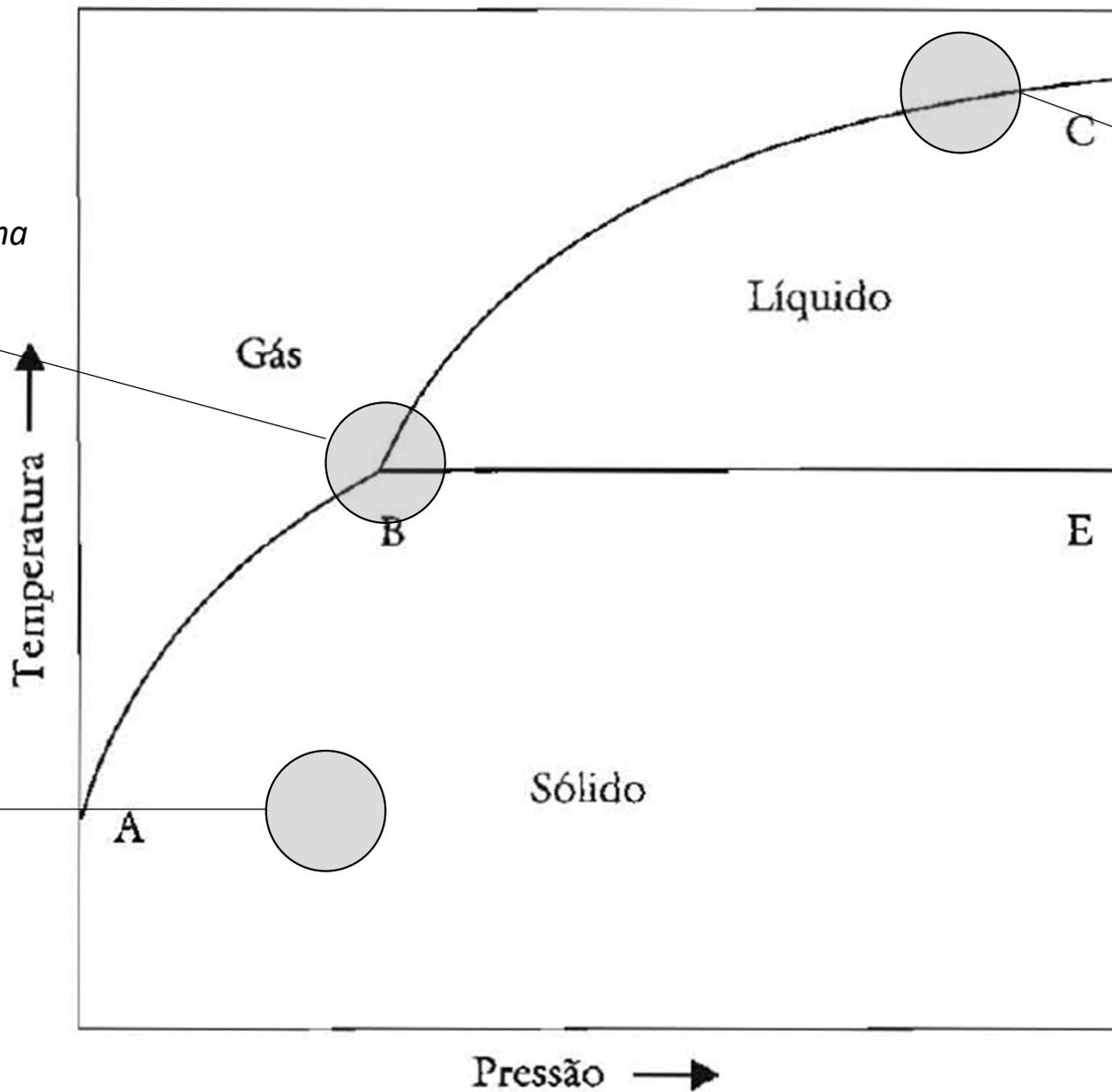
$$p_{MAX} = c + 2$$

EXEMPLOS...

Como $p = 3$
 $GL(f) = 0$
Ponto invariante
Característica do sistema
 T e P definidas

Como $p = 1$
 $GL(f) = 2$
Determine
arbitrariamente T e P
dentro da fase sólida

Como $p = 2$
 $GL(f) = 1$
Determinando
arbitrariamente um, o
outros esta definido
(P ou T)



3.3. RELAÇÕES ENTRE ENERGIA LIVRE E PROPRIEDADES DAS FASES

Como $G = f(T \text{ e } P)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

Comparando com $dG = V \cdot dP - S \cdot dT$

Temos...

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

O volume da fase é dado pela inclinação da curva de variação de energia livre em função da pressão, em planos isotérmicos.

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

A entropia da fase é dada pela inclinação da curva de variação de energia livre em função da temperatura, em planos isobáricos.

- Assumindo que a COMPRESSIBILIDADE (β) das fases é definido por:

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

-DERIVANDO-SE a equação anterior:

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

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{- ASSIM...} \quad \beta = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

3.4. SISTEMAS COM UM COMPONENTE E PRESSÃO CONSTANTE

- $c = 1$ e P cte.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = m \cdot c_P$$

Considerando a capacidade calorífica do sistema material (C_p) como sendo a capacidade calorífica específica multiplicada pela massa ($m \cdot c_p$).

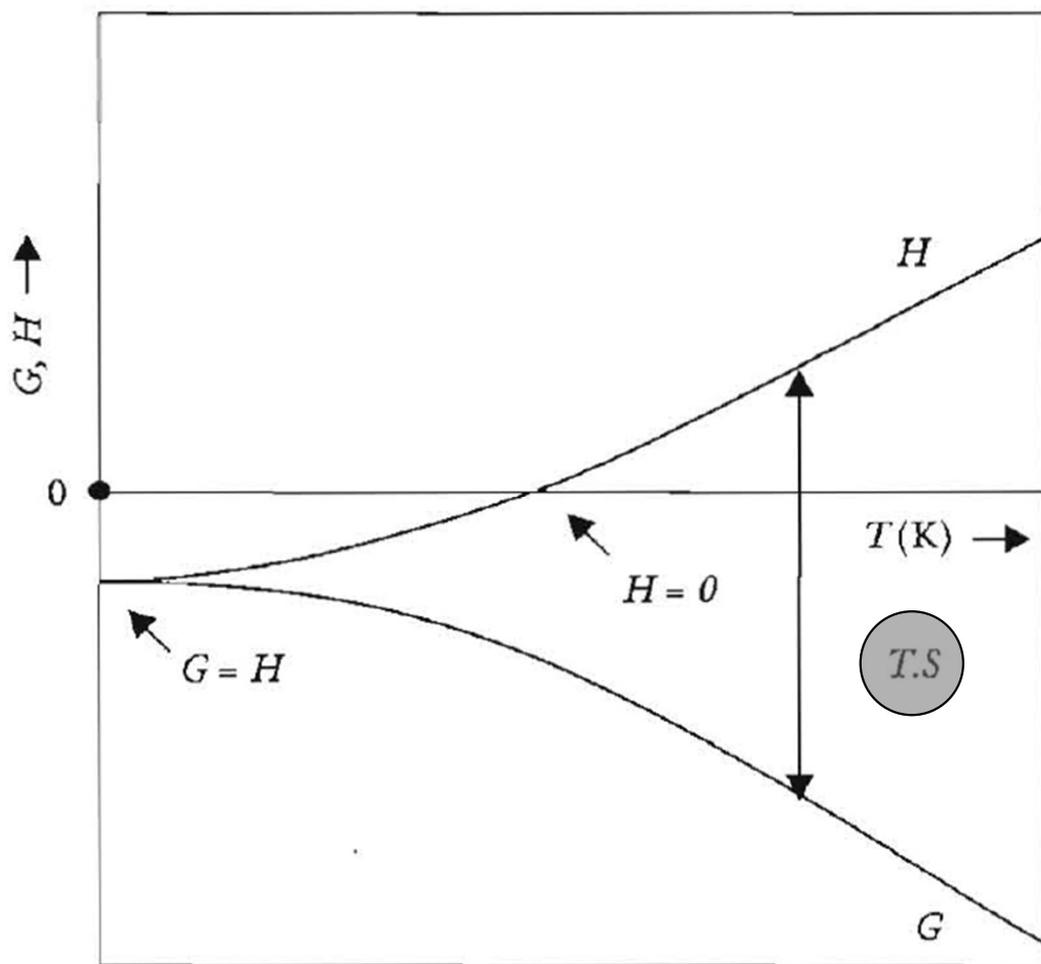
A inclinação da curva de variação da entalpia com a temperatura, em planos isobáricos, representa a capacidade calorífica do sistema material (C_p).

- INTEGRANDO até uma T qualquer...

Mas como não é absoluta assumo que em $H=0$ em T'

$$H = \int_{T'}^T m \cdot c_P \cdot dT$$

- *Pode-se assumir que $H=0$ em 298 K (25°C)...*
- *Energia Livre fica igual a Temperatura em $T = 0K \rightarrow G \equiv H - T \cdot S$*
- *Aumentando a T , diminui G*



- *A taxa de decaimento de $G=f(H)=-S$*

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

- *A taxa de decaimento de $G=f(H)=-S$*

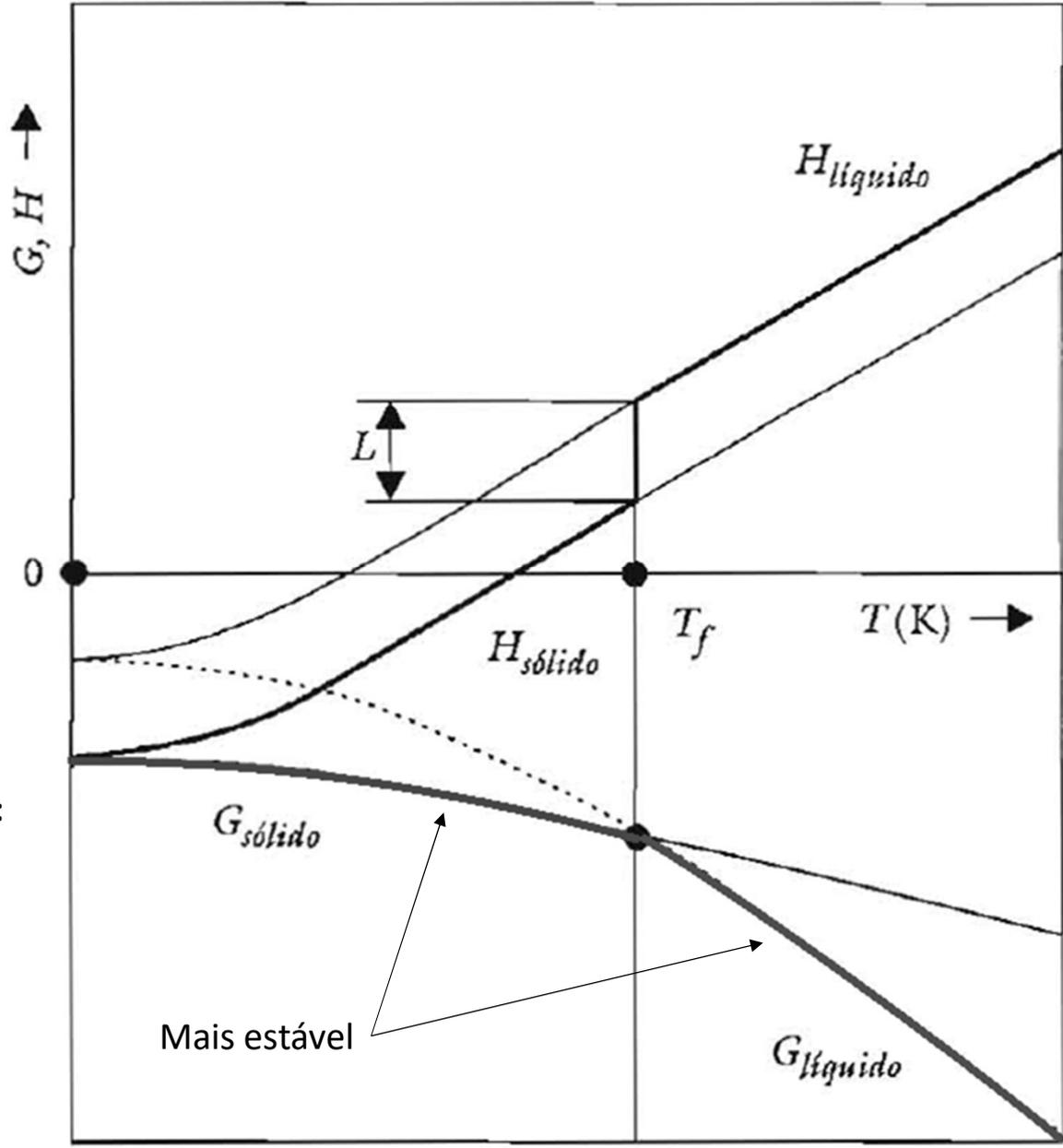
$$T \cdot S \equiv H - G$$

- Para SISTEMAS MATERIAL pode-se obter diversas curvas de G e H com a T (exemplo)

- No caso de $c = 1$ SISTEMA DE 1 COMPONENTE

- Quando houver TRANSFASE
 - H_{emTCTE} mudará.....DEVIDO a L
 - c de cada fase será $\neq \dots$

- A entalpia $H_g > H_l > H_s$
- A entropia $S_g > S_l > S_s$
 - *As curvas de G se comportam \neq*
 - G_l cai + rapidamente que G_s
 - Existe um cruzamento $G_s = G_l$
 - T_f ocorre liberação/absorção E



$$G \equiv H - T \cdot S$$

$$G_l = H_l - T \cdot S_l \qquad G_s = H_s - T \cdot S_s$$

$$G_l - G_s = (H_l - H_s) - T \cdot (S_l - S_s)$$

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

Quando $T = T_f$
 $\Delta G = 0$

$$\Delta H - T_f \cdot \Delta S = 0$$

$$\Delta H = \frac{\Delta H}{T_f}$$

Como ΔH na T_f represente L

$$\Delta S = \frac{L}{T_f}$$

- Para **SOLIDIFICAÇÃO** - fora do equilíbrio termodinâmico - pode começar a uma T abaixo da T_f ...

$$\text{SUPER-RESFRIAMENTO} \rightarrow \Delta T = T_f - T$$

- Se ΔT for pequeno...
 - c de cada fase será \neq **MAS DESPREZÍVEL...**
 - ΔH e ΔG **PRATICAMENTE** não variam com a T

ASSIM.....das equações:

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

$$\Delta S = \frac{L}{T_f}$$

TEMOS:

$$\Delta H \cong L - T \cdot \frac{L}{L_f}$$

ou ainda:

$$\Delta G \cong \frac{L \cdot \Delta T}{T_f}$$

3.5. SISTEMAS COM UM COMPONENTE E PRESSÃO VARIÁVEL

- PRESSÃO atua diretamente nas T de equilíbrio das fases...
- Vamos considerar duas fases em equilíbrio... α e β

$$G_{\alpha} = G_{\beta}$$

- Assim...

$$dG_{\alpha} = V_{\alpha} \cdot dP - S_{\alpha} \cdot dT$$

$$dG_{\beta} = V_{\beta} \cdot dP - S_{\beta} \cdot dT$$

- Considerando que as variações de T e P ainda mantém o equilíbrio...

$$dG_{\alpha} = dG_{\beta}$$

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

$$(S_{\alpha} - S_{\beta}) \cdot dT = (V_{\alpha} - V_{\beta}) \cdot dP$$

$$\Delta S = S_{\alpha} - S_{\beta}$$

$$\Delta V = V_{\alpha} - V_{\beta}$$

- CLAUSIU-CLAPEYRON
correlaciona as T de equilíbrio entre
as fases com a variação de Pressão

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

Ou ...alternativamente...

- Sabendo que... $G \equiv H - T \cdot S$

$$G_{\alpha} = H_{\alpha} - T \cdot S_{\alpha}$$

$$G_{\beta} = H_{\beta} - T \cdot S_{\beta}$$

- Diminuindo uma da outra...

$$G_{\alpha} - G_{\beta} = (H_{\alpha} - H_{\beta}) - T \cdot (S_{\alpha} - S_{\beta})$$

$$\Delta H = H_{\alpha} - H_{\beta}$$

- Novamente considerando duas fases em equilíbrio... α e β $dG_{\alpha} = dG_{\beta}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

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

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

CLAUSIU-CLAPEYRON alternativo

3.6. ALOTROPIA E POLIMORFISMO

- **LÍQUIDO:** Baixas forças de coesão entre as partículas elementares (átomos ou moléculas), arranjo desordenado no espaço estrutura amorfa;
- **SÓLIDO:** Altas forças de coesão entre as partículas elementares (átomos ou moléculas), arranjos mais ordenados no espaço;
- **ALOTROPIA:** Fenômeno de mudança da forma de ordenação (arranjo de seus **ÁTOMOS** em função das condições termodinâmicas (P, T e c);
- **POLIMORFISMO:** Fenômeno de mudança da forma de ordenação (arranjo de seus **COMPOSTOS QUÍMICOS** em função das condições termodinâmicas (P, T e c);

Alotropia pode ser, termodinamicamente, explicada através das variações de energia livre das diferentes estruturas possíveis para um determinado sistema material no estado sólido;

RESUMIDAMENTE:

Sabendo que:

$$H_s > H_\beta > H_\alpha$$

E, as respectivas entropias guardam a relação...

$$S_s > S_\beta > S_\alpha$$

temos...

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_l > \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\beta > \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\alpha$$

