

## Estados de Referência e Tabulações de $\Delta G^\circ$

O superscrito “0” indica que as substâncias ou espécies estão em seu estado de referência. Assim como no caso dos cálculos de entalpia, a escolha do estado padrão ou estado de referência é de grande importância para o correto emprego dos dados termodinâmicos e simplificação das operações matemáticas a realizar.

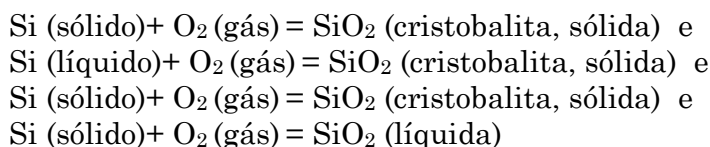
De forma geral, para os elementos e substâncias, é comum usar o elemento ou substância pura a temperatura de interesse como estado de referência ou estado padrão. A pressão do estado de referência é normalmente considerada 1 atm (1E5 Pa) mesmo que isto nem sempre seja indicado explicitamente.

Assim, o estado de referência mais comum difere do SER por não fixar a temperatura de 298.15K. É importante observar ainda que, se a temperatura não está fixada para o estado de referência, é **essencial** indicar qual a fase (ou estado físico) do elemento ou substância considerado como estado de referência.

É importante lembrar ainda que  $G^0$  dos elementos não será nulo no estado SER nem no estado de referência, pois a entropia dos elementos a 298.15K não será zero, uma vez que optamos por escolher como zero de entropia a temperatura de 0 K.

### Tabulações Simples

A maneira mais simples de tabular  $\Delta G^\circ$  de reações químicas é através da tabulação do  $\Delta H^\circ_{298}$  e do  $\Delta S^\circ_{298}$ . Assumindo-se que o  $\Delta c_p \approx 0$ , pode-se obter o valor de  $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$ . É fundamental atentar para o fase usada como referência. Assim, por exemplo:



terão  $\Delta G^\circ_T$  **diferentes**.

Exercício:

Expresse a diferença entre os  $\Delta G^\circ$  das reações listadas acima em função das variações de energia livre de Gibbs de mudança de fase do silício e da cristobalita.

Os diagramas de Ellingham-Richardson são construídos baseados na premissa de  $\Delta c_p \approx 0$  e as mudanças de inclinação das linhas refletem as mudanças de fase dos reagentes ou dos produtos, como será discutido adiante.

Kubaschewski e Alcock (*Materials Thermochemistry, 1993*) tabulam os  $\Delta H^{\circ}_{298}$  das substâncias, assumindo que os elementos no estado SER tem  $H=0$ , e listam  $S_{298}$  para os elementos e substâncias. Em suas tabelas são indicados ainda as temperaturas de mudança de fase dos reagentes e as variações de entalpia associadas a estas transformações.

### A Função FEF (Free Energy Function)

Quando  $\Delta G^{\circ}$  é tabulado em função da temperatura observa-se uma variações mesmo quando não há transformações de fases (veja a tabela do  $\Delta G^{\circ}$  da sílica). Isto indica que a premissa de  $\Delta c_p \equiv 0$  não é exata e, em alguns casos, pode induzir a erros.

A interpolação linear de  $\Delta G^{\circ}$  destas tabelas pode levar a erros relativamente significativos. Por outro lado, se realizássemos tabulações de  $c_p$ , seríamos forçados a realizar grande quantidade de integrações gráficas para obter  $\Delta G^{\circ}$ .

Uma alternativa interessante é a tabulação da chamada Free Energy Function, (FEF) em função da temperatura. FEF é em geral definida como:

$$FEF = \frac{G_T^0 - H_{298,15}^0}{T}$$

Usando uma tabela de FEF, como apresentada a seguir (de Lewis e Randall, *Thermodynamics 1963*), é possível obter  $\Delta G^{\circ}$  através da combinação de FEF's e do  $\Delta H^{\circ}_{298,15}$ , também tabelado:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_{298,15}^0}{T} + \frac{\Delta H_{298,15}^0}{T}$$

Exemplo: Calcule o  $\Delta G^{\circ}$  da CaO a 1000K utilizando os dados de FEF da tabela fornecida e compare a) com os dados tabelados fornecidos na seção anterior b) com dados de outra tabela, por exemplo Kubaschewski e Alcock.

Dados; FEF do Ca a 1000K -13,59 cal/K

FEF do O<sub>2</sub> a 1000K

Dados de Kubaschewski:

$\Delta H^{\circ}_{298}$  (Ca+1/2O<sub>2</sub>=CaO)=-634.9 kJ/mol

Elemento/ Substância	S <sub>298</sub> (J/molK)
Ca	41,6
O <sub>2</sub>	205,1
CaO	38,1

TABLE A7-4. SOLID OXIDES, SULFIDES, AND RELATED COMPOUNDS  
Free energies based on  $H_{298}^{\circ}$

	$-(F^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ , cal/deg					$\Delta H_{298}^{\circ}$ , kcal
	298.15°K	500°K	1000°K	1500°K	2000°K	
Ag <sub>2</sub> O.....	29.1	30.99	.....	.....	.....	-7.2
Ag <sub>2</sub> S.....	33.5	35.93	45.24	m.....	.....	-7.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12.18	14.61	24.46	32.86	39.67	-400.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12.91	14.88	m 25.7	35.8	(43.4)	-305.3
BaO.....	16.8	18.11	23.00	26.98	(30.2)	-133.5
BeO.....	3.37	4.19	7.76	(11.0)	(13.7)	-143.1
CaCO <sub>3</sub> .....	22.2	24.69	34.47	.....	.....	-288.45
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	46.2	50.67	m.....	.....	.....	-224.0
CaO.....	9.5	10.73	15.26	18.94	21.9	-151.79
Ca(OH) <sub>2</sub> .....	19.93	22.48	32.17	.....	.....	-235.65
CaSO <sub>4</sub> .....	25.5	28.38	39.76	50.5	.....	-342.42
CaSiO <sub>3</sub> .....	19.6	22.18	32.21	40.68	m.....	-382.9
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (β).....	30.5	34.25	48.9	61.42	72.04	-543.7
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (γ).....	28.8	32.47	46.72	.....	.....	-546.2
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> .....	40.3	45.36	64.9	81.36	.....	-692.3
CaTiSiO <sub>5</sub> .....	30.90	35.08	51.15	64.63	77.77	-613.6
CaTiO <sub>3</sub> .....	22.40	25.38	36.49	45.56	52.88	-396.9
Ca <sub>7</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	56.10	(63.29)	(90.04)	(111.86)	(129.39)	-944.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19.4	22.51	33.62	42.61	49.75	-272.7
CoO.....	12.66	14.10	19.18	23.21	26.47	-57.1
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	24.5	28.18	42.77	.....	.....	-204 ± 4
Cu <sub>2</sub> O.....	22.4	24.33	31.48	(37.2)	m.....	-40.4
CuO.....	10.19	11.43	16.09	(20.07)	m.....	-37.6
Cu <sub>2</sub> S.....	28.9	31.85	41.51	51.66	m.....	-19.0
Fe <sub>0.947</sub> O.....	13.74	17.43	20.34	24.31	m 28.35	-63.8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	35.0	39.56	58.97	73.21	m (86)	-267.8
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	34.7	38.57	53.72	m 66.62	.....	-345.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20.90	24.00	36.43	46.91	.....	-196.8
FeTiO <sub>3</sub> .....	25.30	28.21	39.22	48.38	m 58.45	-295.55
FeS.....	14.41	16.32	23.15	m 28.09	33.16	-22.72
FeS <sub>2</sub> .....	12.7	14.55	21.32	.....	.....	-42.52
HfO <sub>2</sub> .....	14.18	15.90	22.65	28.06	32.54	-266.05
KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub> .....	75.9	85.97	125.29	165.22	m.....	-1497.0 ± 1
Li <sub>2</sub> O.....	8.97	10.60	17.12	(22.84)	.....	-142.4
MgO.....	6.55	7.63	11.70	15.12	(17.9)	-143.77
Mg(OH) <sub>2</sub> .....	15.09	17.21	.....	.....	.....	-220.97
MgSiO <sub>3</sub> .....	16.22	18.63	28.12	36.26	m (43.8)	-362.4
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	22.75	26.24	40.10	51.90	(61.6)	-512.6
MgTi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	33.20	36.51	54.08	68.05	79.61	-599.8
Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> .....	27.51	31.27	45.94	58.47	m 68.7	-517.45
MgTiO <sub>3</sub> .....	17.82	20.61	31.27	40.15	m 47.4	-375.9
MnO.....	14.27	15.53	20.15	23.93	27.0	-92.05