

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

Equação de Gibbs-Helmholtz

- A integração da Equação de Gibbs-Helmholtz determina a equação da energia livre de Gibbs (G) em função da temperatura (T) para o sistema mantido a **pressão (P) constante**.

$$dG = -S.dT + V.dP = [-S.dT]_P \Rightarrow d\left(\frac{G}{T}\right)_P = -\frac{HdT}{T^2}$$

ou

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta HdT}{T^2}$$

Equação de Gibbs-Helmholtz

$$G = H - TS$$

Mas, numa transformação :

$$dG = VdP - SdT$$

que para processos a **P constante** fornece:

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

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

Re-arranjando:

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

e multiplicando por: $\frac{dT}{T^2}$

Lembrando:

$$-\frac{HdT}{T^2} = \frac{TdG - GdT}{T^2}$$

$$d\left(\frac{X}{Y}\right) = \frac{YdX - XdY}{Y^2}$$

$$-\frac{HdT}{T^2} = \frac{TdG - GdT}{T^2} = d\left(\frac{G}{T}\right)$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}dT$$

SEMELHANÇA FORMAL

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}dT$$

Exercícios

1. Calcular a variação de entropia do universo e a **variação da energia livre de Gibbs** quando um átomo-grama de Cu super-resfriado a 1340 K solidifica irreversivelmente nesta temperatura a 1 atm de pressão.

Dados:

$$c_{p(s)} = 5,41 + 1,5 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/atg.K)}$$

$$c_{p(l)} = 7,5 \text{ cal/atg.K}$$

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = 3100 \text{ cal/atg}$$

$$T_{s \rightarrow l} = 1356 \text{ K}$$

$$[\text{Resposta: } \Delta S_{Cu} = -2,29 \text{ cal/K; } \Delta S_{ME} = +2,31 \text{ cal/K;}$$

$$\Delta S_{UNIV} = +0,02 \text{ cal/K; } \Delta G_{Cu} = -37,0 \text{ cal/mol}]$$

3. [Bodsworth & Appleton, problem 3.5, p.55] O titânio apresenta as formas alotrópicas α e β . A temperatura de transformação do Ti hexagonal compacto (α) em Ti cúbico de corpo centrado (β) é 1155 K. Calcular a temperatura do **ponto de fusão hipotético** para o **Ti (α)**.

DADOS:

$$c_{p(\alpha)} = 5,28 + 2,4 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/mol.K)}$$

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 1155 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = +830 \text{ cal/mol}$$

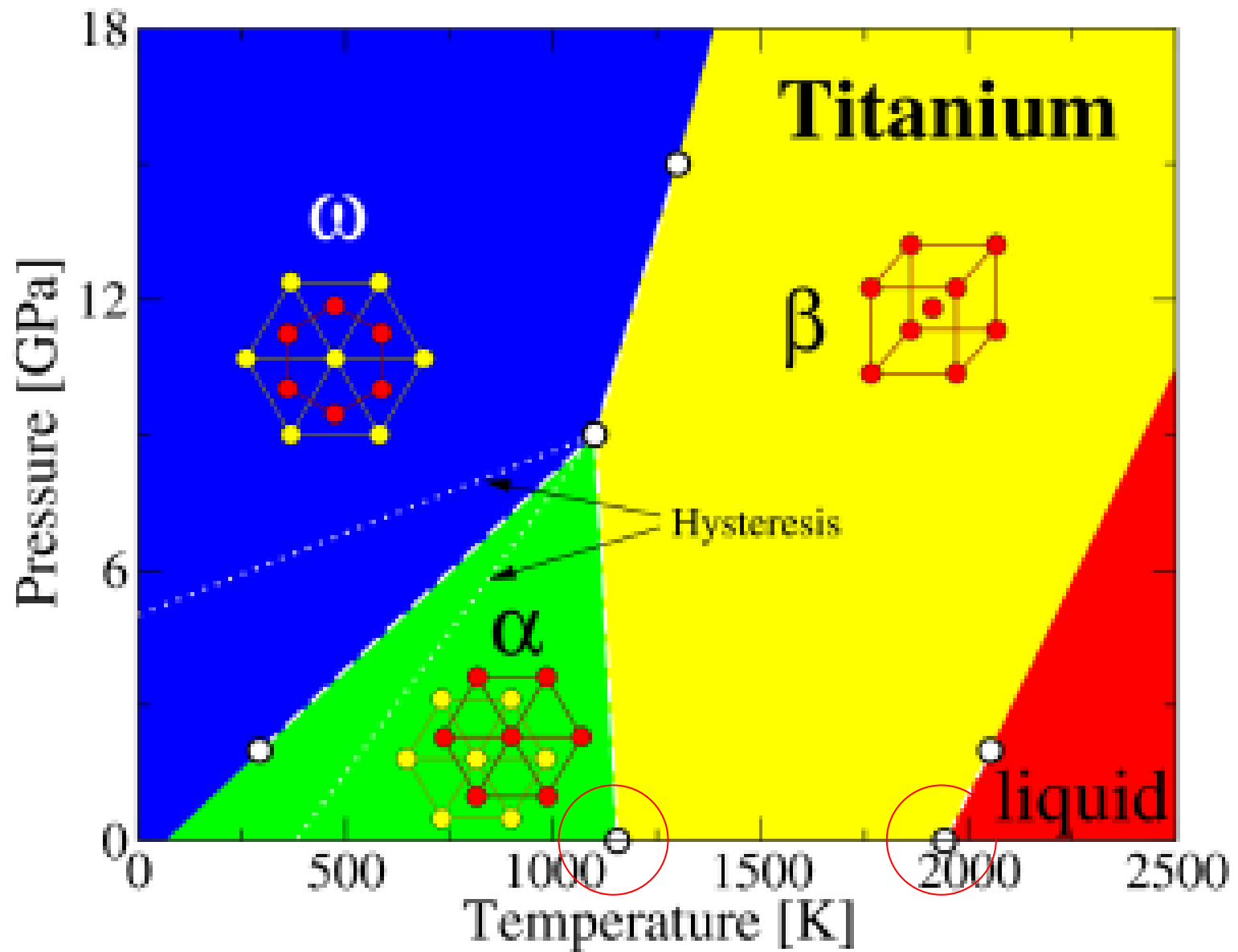
$$c_{p(\beta)} = 6,91 \text{ cal/mol.K}$$

$$T_{\beta \rightarrow l} = 1933 \text{ K}$$

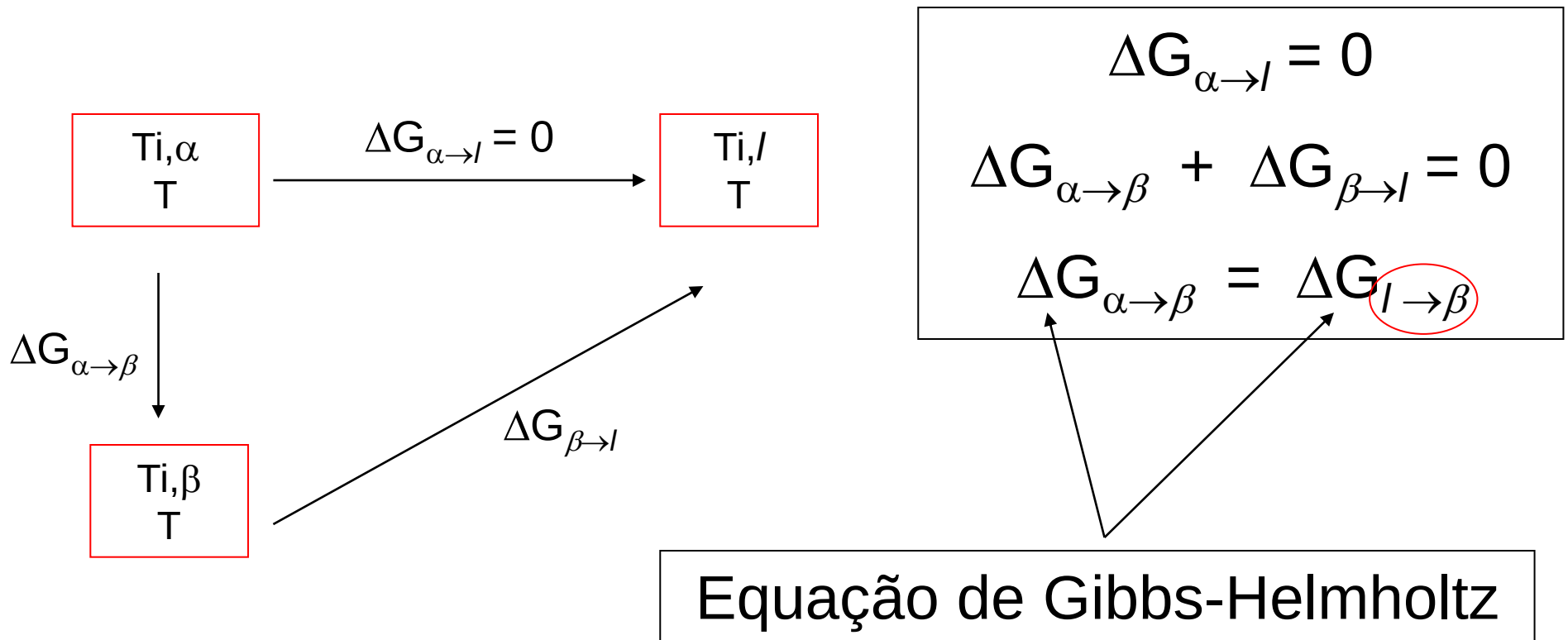
$$\Delta H_{\beta \rightarrow l} = +4500 \text{ cal/mol}$$

$$c_{p(l)} = 8,00 \text{ cal/mol.K}$$

$$S_{298, \text{Ti}} = 7,3 \text{ cal/mol.K}$$



Solução usando Termodinâmica do *loop*



$$d \left(\frac{\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T^2} dT$$

$$\int d \left(\frac{\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} \right)_P = - \int \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T^2} dT$$
$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = -T \int \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T^2} dT$$

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = -T \int \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T^2} dT$$

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = -T \int \frac{(\Delta H_{T_1, \alpha \rightarrow \beta} + \int_{T_1}^T \Delta c_p dT)}{T^2} dT$$

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = -T \int \frac{(830 + \int_{1155}^T (6,91 - 5,28 - 2,4 \times 10^{-3} T) dT)}{T^2} dT$$

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = 0; T_{\alpha \rightarrow \beta} = 1155K; cte = -9,634$$

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = -1,63T \ln T + 1,2 \times 10^{-3} T^2 + 9,63T + 548,18 \text{ (cal/mol)}$$

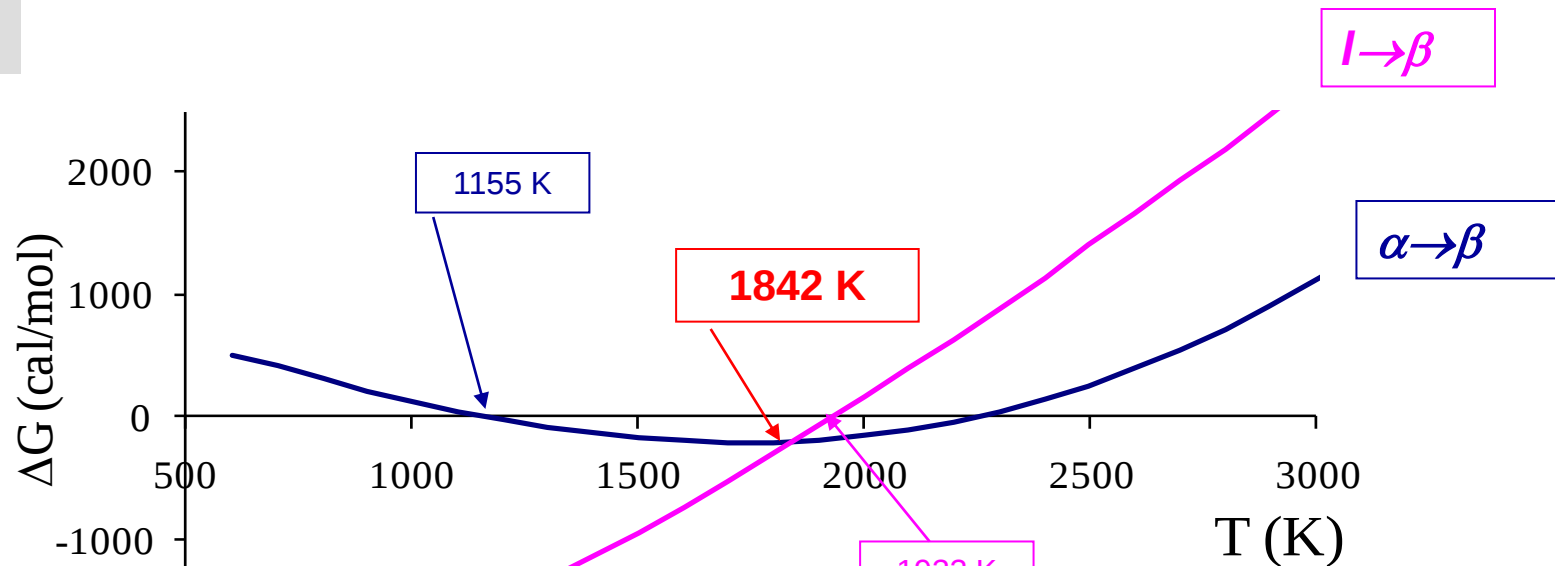
$$\Delta G_{l \rightarrow \beta} = -T \int \frac{\Delta H_{l \rightarrow \beta}}{T^2} dT$$

$$\Delta G_{l \rightarrow \beta} = -T \int \frac{(\Delta H_{T_1, l \rightarrow \beta} + \int_{T_1}^T \Delta c_p dT)}{T^2} dT$$

$$\Delta G_{l \rightarrow \beta} = -T \int \frac{(-4500 + \int_{1933}^T (6,91 - 8,0) dT)}{T^2} dT$$

$$\Delta G_{l \rightarrow \beta} = 0; T_{l \rightarrow \beta} = 1933K; cte = 7,01$$

$$\Delta G_{l \rightarrow \beta} = 1,09T/\ln T - 7,01T - 2393 \text{ (cal/mol)}$$



Alfa=Beta	T (K)	Líquido=Beta	Diferença
-214,54	1800	-304,78	90,24
-209,09	1840	-214,29	5,20
-208,75	1842	-209,74	0,99
-208,68	1842,4	-208,83	0,15
-208,68	1842,41	-208,81	0,12
-208,68	1842,42	-208,79	0,10
-208,68	1842,43	-208,76	0,08
-208,68	1842,44	-208,74	0,06
-208,68	1842,45	-208,72	0,04
-208,67	1842,46	-208,69	0,02
-208,67	1842,47	-208,67	0,00
-208,67	1842,48	-208,65	-0,02
-208,67	1842,49	-208,63	-0,04
-208,67	1842,5	-208,60	-0,06
-208,67	1842,51	-208,58	-0,09
-208,66	1842,52	-208,56	-0,11
-208,66	1842,53	-208,53	-0,13

Resposta: (ΔG em cal/mol)

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = -1,63T/\ln T + 1,2 \times 10^{-3}T^2 + 9,63T + 548,18$$

$$\Delta G_{l \rightarrow \beta} = 1,09T/\ln T - 7,01T - 2393,03$$

$$T = 1842K$$

Solução usando a definição de G

$$\begin{aligned}\Delta G_{\alpha \rightarrow l} &= 0 \\ G_l - G_{\alpha} &= 0 \\ G_{\alpha} &= G_l\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G_{\alpha} &= G_l \\ G_{\alpha} &= H_{\alpha} - TS_{\alpha} \\ G_l &= H_l - TS_l\end{aligned}$$

$$G_{\alpha} = \left(H_{298} + \int_{298}^T c_{p,\alpha} dT \right) - T \left(S_{298} + \int_{298}^T \frac{c_{p,\alpha}}{T} dT \right)$$

$$\begin{aligned}G_l &= \left(H_{298} + \int_{298}^{1155} c_{p,\alpha} dT + \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} + \int_{1155}^{1933} c_{p,\beta} dT + \Delta H_{\beta \rightarrow l} + \int_{1933}^T c_{p,l} dT \right) - \\ &- T \left(S_{298} + \int_{298}^{1155} \frac{c_{p,\alpha}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{1155} + \int_{1155}^{1933} \frac{c_{p,\beta}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\beta \rightarrow l}}{1933} + \int_{1933}^T \frac{c_{p,l}}{T} dT \right)\end{aligned}$$

$$G_{\alpha} = 28,78T - 1,20 \times 10^{-3}T^2 - 5,28T \ln T - 1680$$

$$G_l = 45,42T - 8,0T \ln T + 1261,21$$

$$G_{\beta} = \left(H_{298} + \int_{298}^{1155} c_{p,\alpha} dT + \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} + \int_{1155}^T c_{p,\beta} dT \right) -$$
$$-T \left(S_{298} + \int_{298}^{1155} \frac{c_{p,\alpha}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{1155} + \int_{1155}^T \frac{c_{p,\beta}}{T} dT \right)$$

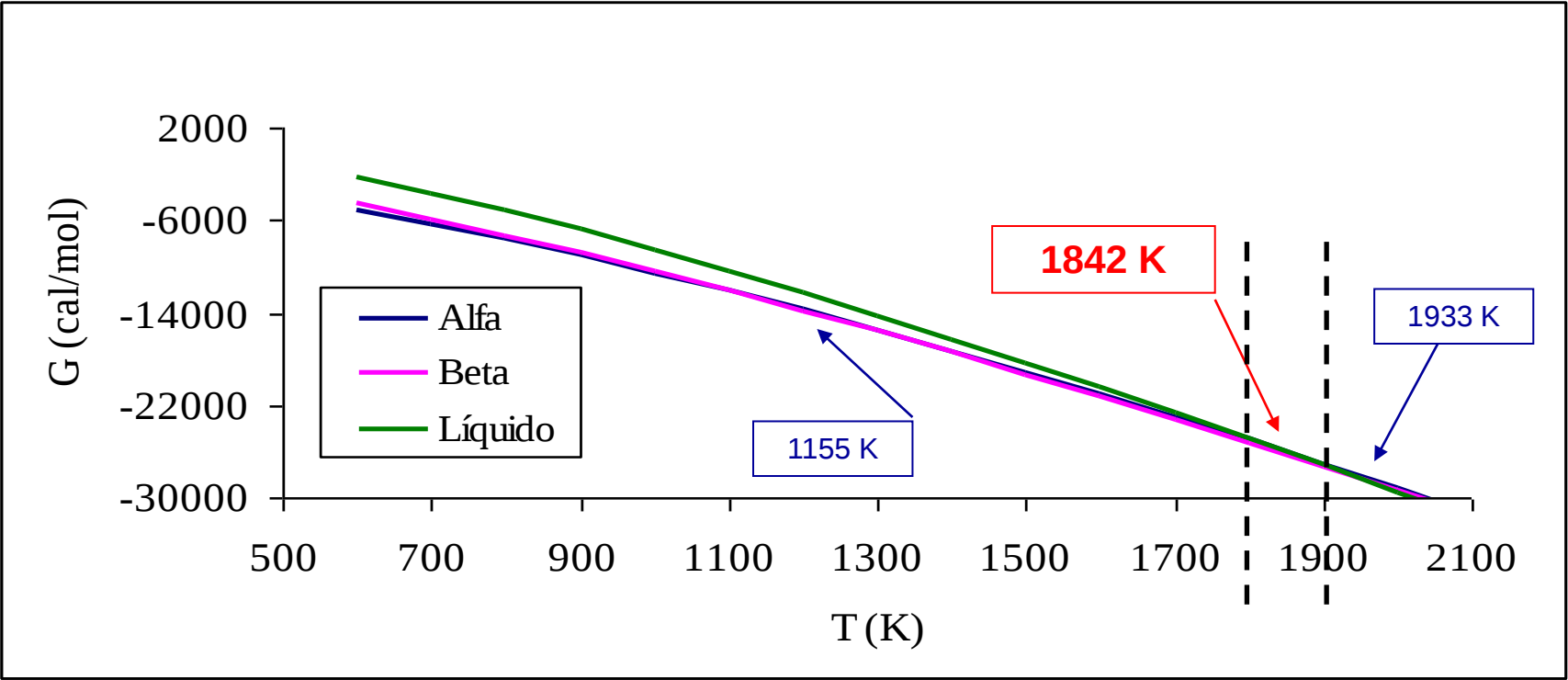
$$G_{\alpha} = 28,78T - 1,20 \times 10^{-3}T^2 - 5,28T \ln T - 1680$$

$$G_l = 45,42T - 8,0T \ln T + 1261,21$$

$$G_{\beta} = 38,41T - 6,91T \ln T - 1131,82$$

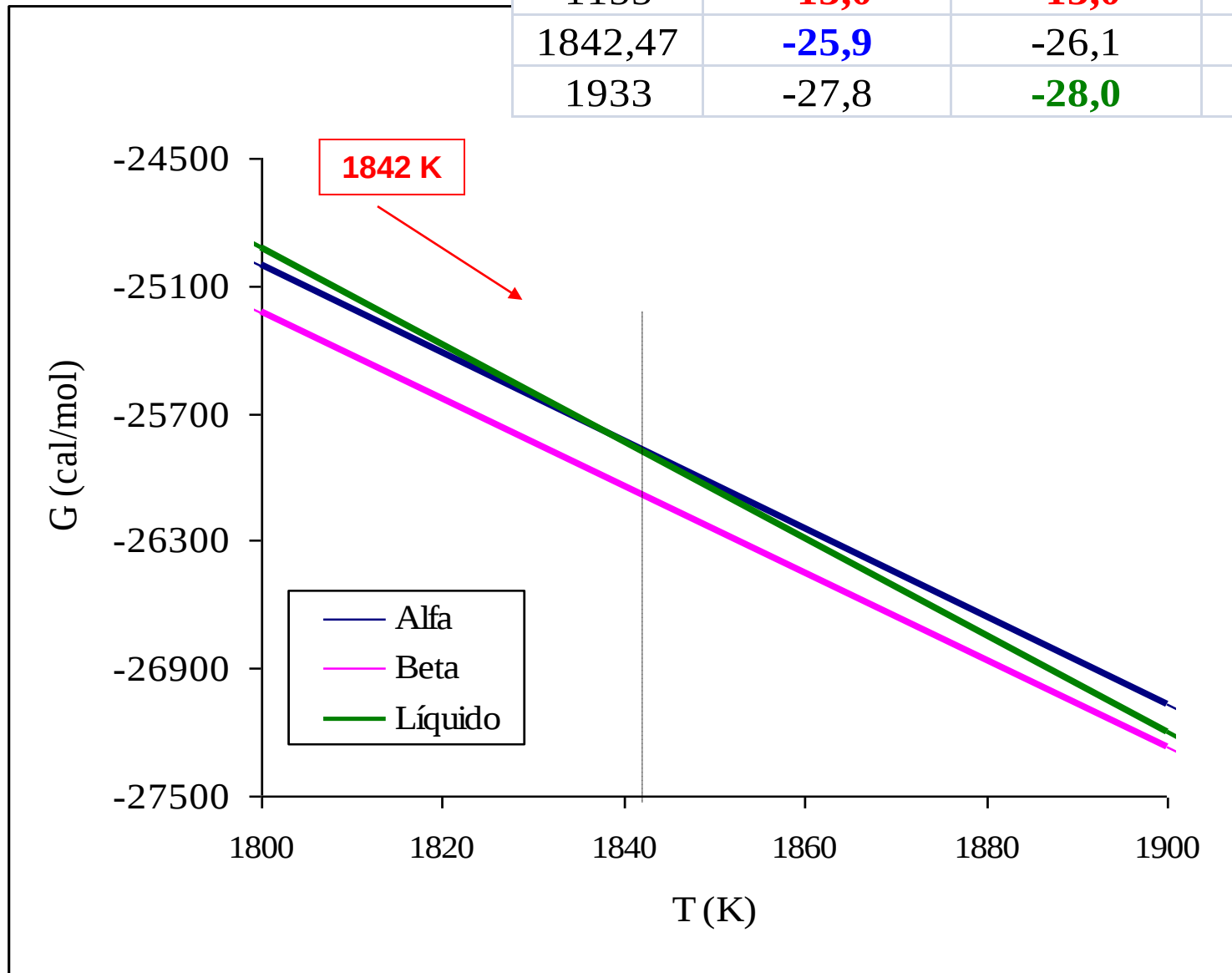
Equilíbrios Estáveis e Metaestável

	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
T(K)	G_{α}	G_{β}	G_l
1155	-13,0	-13,0	-11,4
1842,47	-25,9	-26,1	-25,9
1933	-27,8	-28,0	-28,0



Intervalo do equilíbrio Metaestável

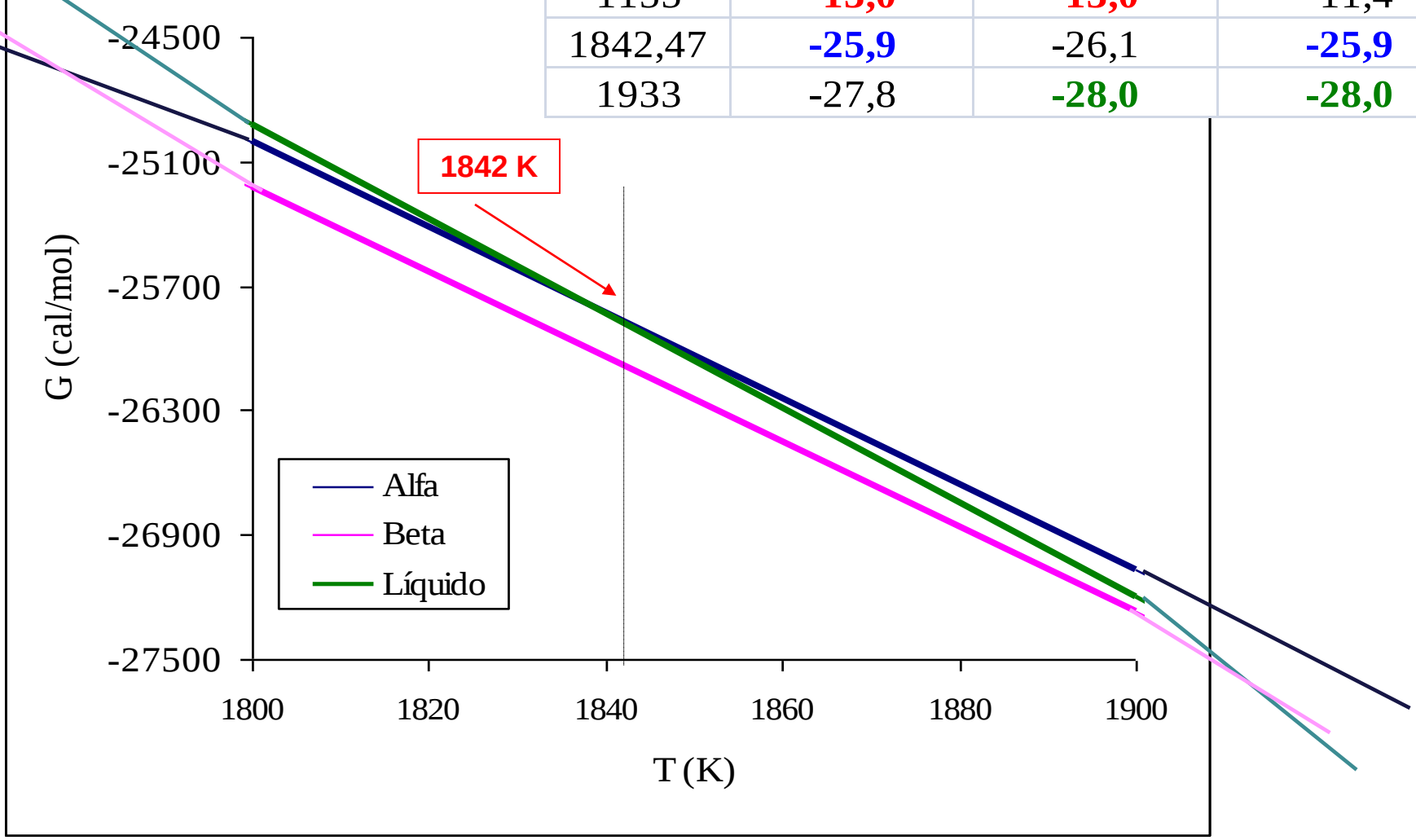
	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
T(K)	G_{α}	G_{β}	G_l
1155	-13,0	-13,0	-11,4
1842,47	-25,9	-26,1	-25,9
1933	-27,8	-28,0	-28,0





Intervalo do equilíbrio Metaestável:

	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
T(K)	G_{α}	G_{β}	G_l
1155	-13,0	-13,0	-11,4
1842,47	-25,9	-26,1	-25,9
1933	-27,8	-28,0	-28,0



Para casa

1. O manganês puro sólido tem quatro formas alotrópicas que são designadas de α , β , γ e δ . Fazendo-se a têmpera do $\text{Mn}\gamma$ até a temperatura ambiente, ocorre sua transformação parcial em α (sem passar pela transformação em β). **Calcular a temperatura teórica de transformação $\gamma = \alpha$** , assumindo que:

- as entalpias e entropias de transformação são independentes da temperatura;
- os dados de c_p para as fases α e γ podem ser extrapolados para temperaturas maiores e menores do que suas faixas de validade. Dados: **[100]**

$$c_p (\text{Mn}\alpha) = 5,16 + 3,81 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots [298\text{K} - 993\text{K}]$$

$$c_p (\text{Mn}\beta) = 8,33 + 0,66 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots [993\text{K} - 1373\text{K}]$$

$$c_p (\text{Mn}\gamma) = 10,70 \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots [1373\text{K} - 1410\text{K}]$$

$$c_p (\text{Mn}\delta) = 11,30 \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots [1410\text{K} - 1517\text{K}]$$

$$T(\alpha - \beta) = 720^\circ\text{C}; \Delta H(\alpha - \beta) = 0,48 \text{ kcal/mol};$$

$$T(\beta - \gamma) = 1100^\circ\text{C}; \Delta H(\beta - \gamma) = 0,55 \text{ kcal/mol};$$

$$T(\gamma - \delta) = 1136^\circ\text{C}; \Delta H(\gamma - \delta) = 0,43 \text{ kcal/mol};$$

$$S_{298, \text{Mn}} = 7,6 \text{ cal/K.mol};$$

Soluções regulares

Hildebrand (1928)

Foi desenvolvida quando há pequenas diferenças de tamanhos atômicos/moleculares e quando não há fortes interações

$$\Delta S^{M,reg} = \Delta S^{M,id} = -R. (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)$$

$$\Delta H^{M,reg} = R \cdot T \cdot (X_A \cdot \ln \gamma_A + X_B \cdot \ln \gamma_B) = \Delta H^{E,reg} = \Delta G^{E,reg}$$

$$\Delta S^{E,reg} = 0$$

Soluções regulares

$$\ln \gamma_A = \frac{\Omega}{R \cdot T} \cdot X_B^2$$

$$\Delta G^{E,reg} = \Delta H^{M,reg} = \Omega \cdot X_A \cdot X_B$$

Ω : É uma propriedade do par A-B e não depende da composição química. Corresponde à diferença entre a energia de atração do par A-B e a média das energias de atração das interações entre os pares A-A e B-B

$$\Omega = \text{coeficiente de interação} = z \cdot N_0 \cdot [\phi_{AB} - \frac{1}{2} (\phi_{AA} + \phi_{BB})]$$

$$\Omega = 0 - \text{ideal}$$

$$\Omega < 0 - \text{negativo} - \text{estabiliza a solução}$$

$$\Omega > 0 - \text{positivo} - \text{desestabiliza a solução}$$

$$\Delta G^{M,reg} = R \cdot T \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) + \Omega \cdot X_A \cdot X_B$$

Soluções regulares



$$\Delta G^{M,reg} = R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B) + \Omega.X_A.X_B = G^{sol} - G^{MM}$$

$$G^{sol} = G^{MM} + R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B) + \Omega.X_A.X_B$$

$$G^{sol} = \underbrace{X_A.G_A^0 + X_B.G_B^0}_{\text{Mistura mecânica}} + \underbrace{R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B)}_{\text{Ideal}} + \underbrace{\Omega.X_A.X_B}_{\text{Excesso}}$$

Soluções regulares

REPRESENTAÇÃO DE REDLICH-KIESTER

$$\Delta G^E = X_A \cdot X_B \cdot \sum L_v^T \cdot (X_A - X_B)^v$$

$$L_v^T = A_v + B_v \cdot T$$

Soluções regulares

REDLICH-KIESTER: $v=0$ (soluções estritamente regulares)

$$\Delta G^E = X_A \cdot X_B \cdot \sum L_0^T \cdot (X_A - X_B)^0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G^E = X_A \cdot X_B \cdot L_0^T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow L_0^T = \Omega$$

Soluções sub-regulares: $v=1$

Soluções sub-sub-regulares: $v=2$

$$\Delta G^E = X_A \cdot X_B \cdot \sum L_v^T \cdot (X_A - X_B)^v \Rightarrow$$

```

LIQUID
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
CONSTITUENTS: CU,NI

G<LIQUID, CU;0>-H298<FCC_A1, CU;0> =
    298.15<T< 1358.02: +12964.84-9.510243*T-5.83932E-21*T**7+GHSERCU
    1358.02<T< 3200.00: +13495.4-9.920463*T-3.64643E+29*T**(-9)
    +GHSERCU
G<LIQUID, NI;0>-H298<FCC_A1, NI;0> =
    298.15<T< 1728.00: +11235.527+108.457*T-22.096*T*LN(T)
    -.0048407*T**2-3.82318E-21*T**7
    1728.00<T< 3000.00: -9549.775+268.598*T-43.1*T*LN(T)
L<LIQUID, CU, NI;0> = +11760+1.084*T
L<LIQUID, CU, NI;1> = -1671.8
    
```

$$G^{sol} = X_{Cu} \cdot G_{Cu}^0 + X_{Ni} \cdot G_{Ni}^0 + R \cdot T \cdot (X_{Cu} \cdot \ln X_{Cu} + X_{Ni} \cdot \ln X_{Ni}) + X_{Cu} \cdot X_{Ni} \cdot \sum L_v^T \cdot (X_{Cu} - X_{Ni})^v$$

$$G^{sol} = X_{Cu} \cdot G_{Cu}^0 + X_{Ni} \cdot G_{Ni}^0 + R \cdot T \cdot (X_{Cu} \cdot \ln X_{Cu} + X_{Ni} \cdot \ln X_{Ni}) + X_{Cu} \cdot X_{Ni} \cdot [L_0^T + L_1^T \cdot (X_{Cu} - X_{Ni})^1]$$

A partir de medidas calorimétricas a 450°C para o sistema Cd-In líquido, os seguintes valores de entalpia de mistura foram obtidos:

- Mostre que o sistema Cd-In é regular na faixa de composição indicada;
- Calcule os valores das entalpias molares parciais relativas do Cd e do In
- Calcule os valores das entropias e energias livres de Gibbs de excesso do Cd e do In

X_{Cd}	0,105	0,2236	0,2639	0,3688	0,5806
$\Delta H_{\text{M}}(\text{J/mol})$	467	888	1008	1249	1402

X _{In}	0,895	0,7764	0,7361	0,6312	0,4194		
X _{Cd}	0,105	0,2236	0,2639	0,3688	0,5806		
ΔH _M (J/mol)	467	888	1008	1249	1402		
Ω	4969	5115	5189	5365	5758	5279	Média
γ _{In}	1,0097	1,0449	1,0631	1,1270	1,3450		
γ _{Cd}	2,0223	1,6989	1,6102	1,4194	1,1672		
ΔH _{M,In} (J/mol)	58,2	263,9	367,7	718,1	1779,6		
ΔH _{M,Cd} (J/mol)	4228,9	3182,4	2860,6	2103,4	928,6		

$$\Delta G^{E,reg} = \Delta H^{M,reg} = \Omega \cdot X_A \cdot X_B$$

$$\ln \gamma_A = \frac{\Omega}{R \cdot T} \cdot X_B^2$$

$$\Delta H_i^M = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i^0$$

$$H_A^{M,reg} = \Omega \cdot X_B^2$$