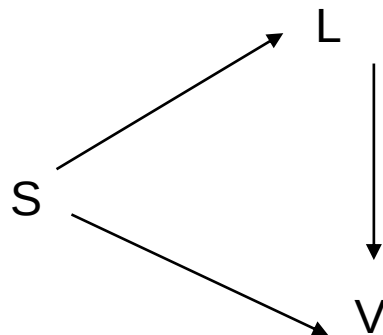


# PMT 3205

## Físico-Química para Metalurgia e Materiais I



$$\Delta H_{S \rightarrow l} + \Delta H_{l \rightarrow v} = \Delta H_{S \rightarrow v}$$

$$\Delta H_{S \rightarrow l} = 31339 - 1,499T - 30286 + 2,492T = 1053 + 0,993T$$

$$\text{a } 780K, \Delta H_{S \rightarrow l} = 1756 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H = \int \Delta c_p dT \therefore d\Delta H = \Delta c_p dT \therefore \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta c_p = 0,993 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$$

A entalpia de fusão no ponto triplo;

A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido.

# Equação de Clausius-Clapeyron

(PARA CASA)

A pressão de vapor do NaF sólido varia com a temperatura pela equação:  $\ln[p(\text{atm})] = -34450/T - 2,01\ln T + 33,74$  e a do líquido pela equação:  $\ln[p(\text{atm})] = -31090/T - 2,52\ln T + 34,66$ . Calcule:

- O ponto normal de ebulição;
- A temperatura e a pressão do ponto triplo;
- A entalpia de evaporação no ponto normal de ebulição;
- A entalpia de fusão no ponto triplo;
- A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido.

# Equação de Gibbs-Helmholtz

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

ou

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

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**.

# 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

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

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

DADOS:

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

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

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

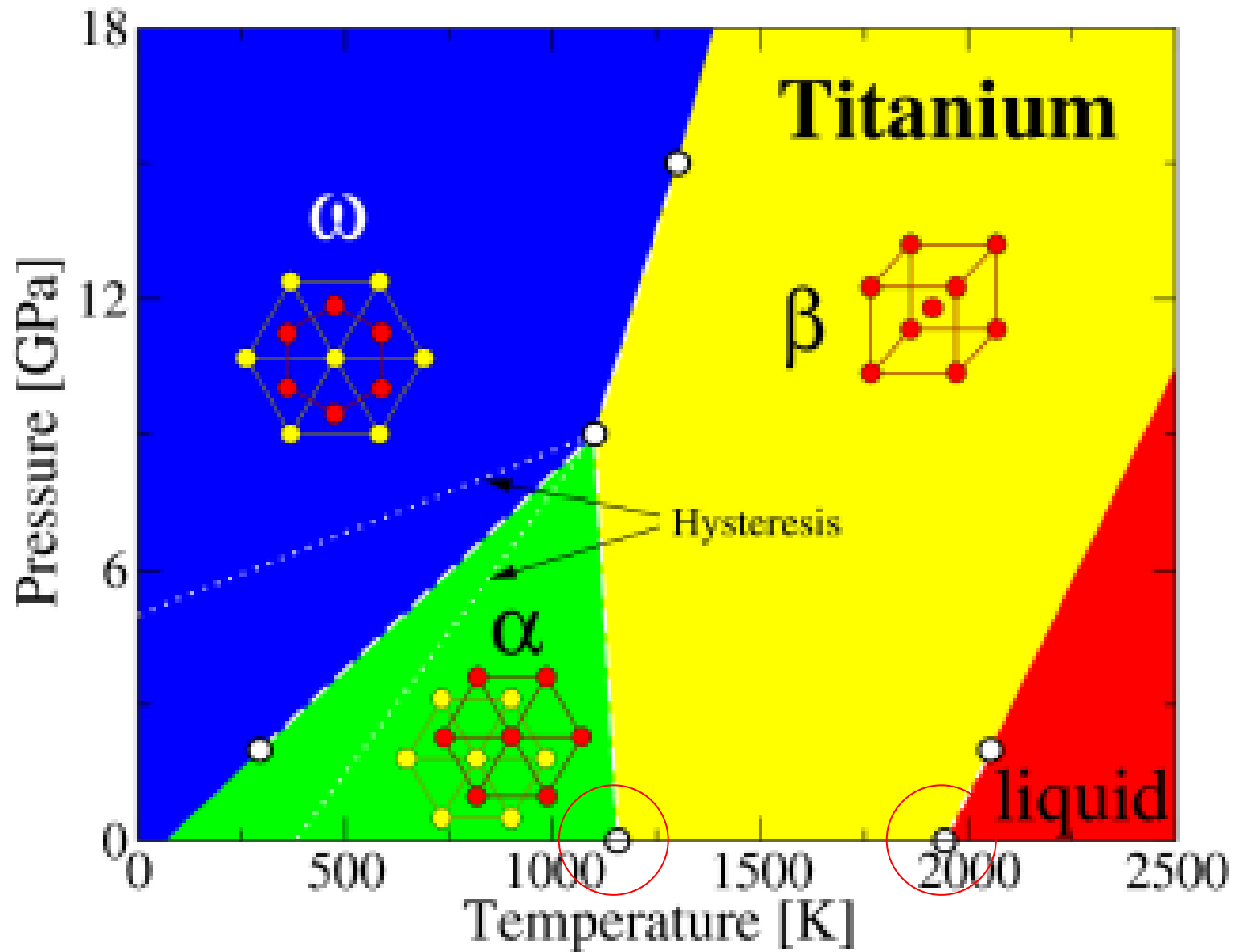
$$c_{p(\beta)} = 6,91 \text{ cal/mol.K}$$

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

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

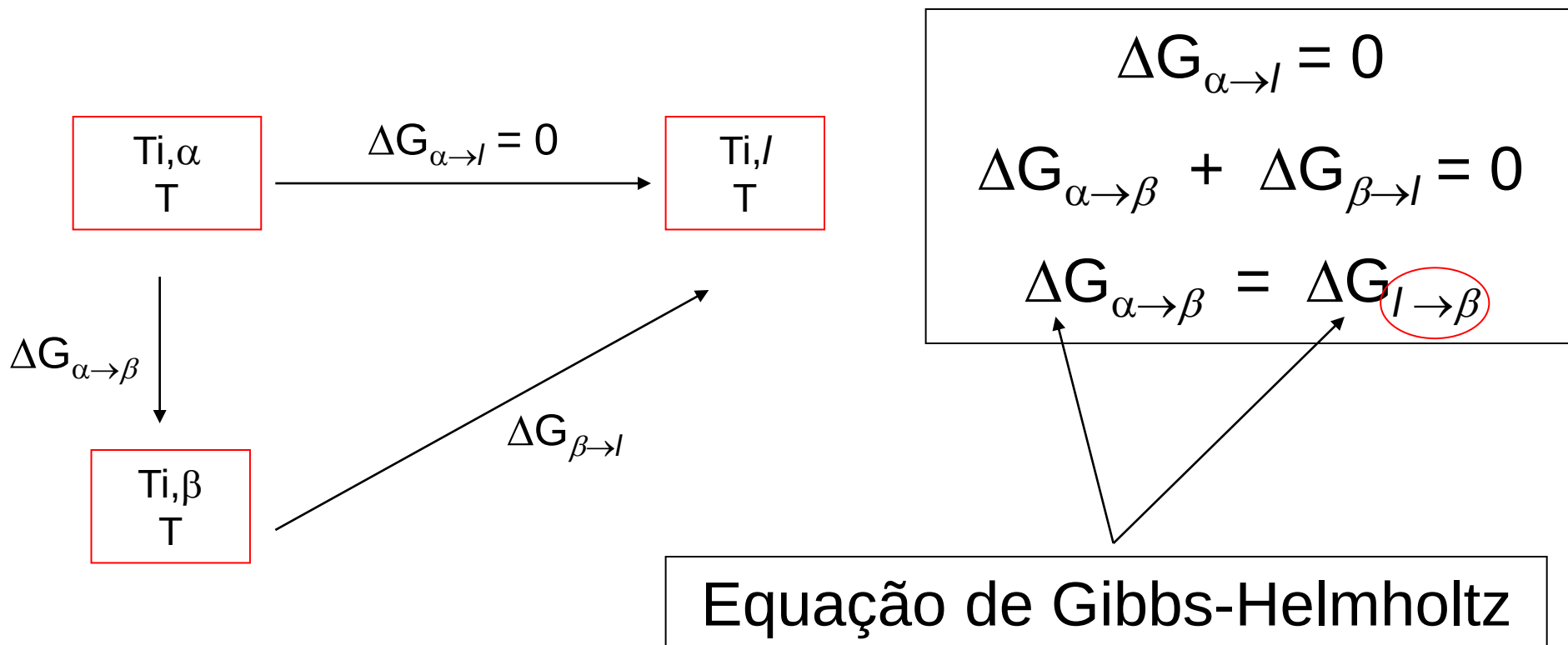
$$c_{p(l)} = 8,00 \text{ cal/mol.K}$$

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





## Solução usando Termodinâmica do *loop*



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

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

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

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

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

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

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

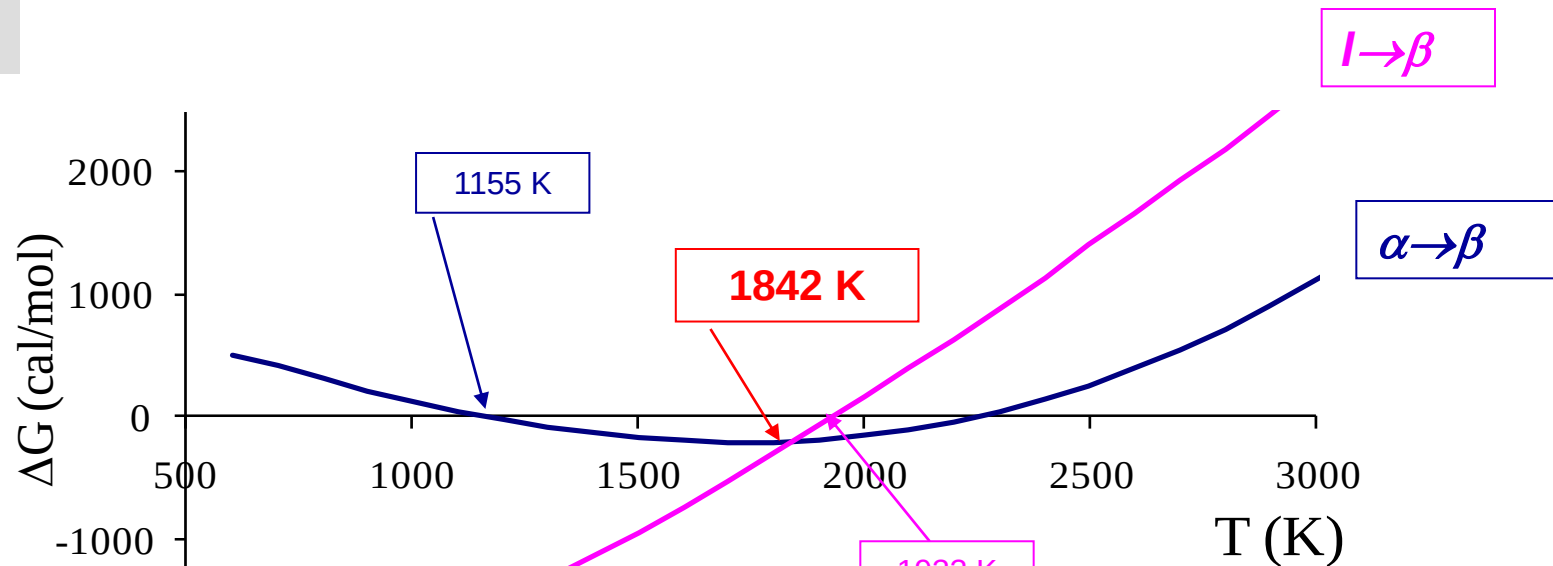
$$\Delta G_{l \rightarrow \beta} = -T \int \frac{\Delta H_{l \rightarrow \beta}}{T^2} dT$$

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

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

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

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



| 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        |
| <b>-208,67</b> | <b>1842,47</b> | <b>-208,67</b> | <b>0,00</b> |
| -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: ( $\Delta G$  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**

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

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

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

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

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

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

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

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

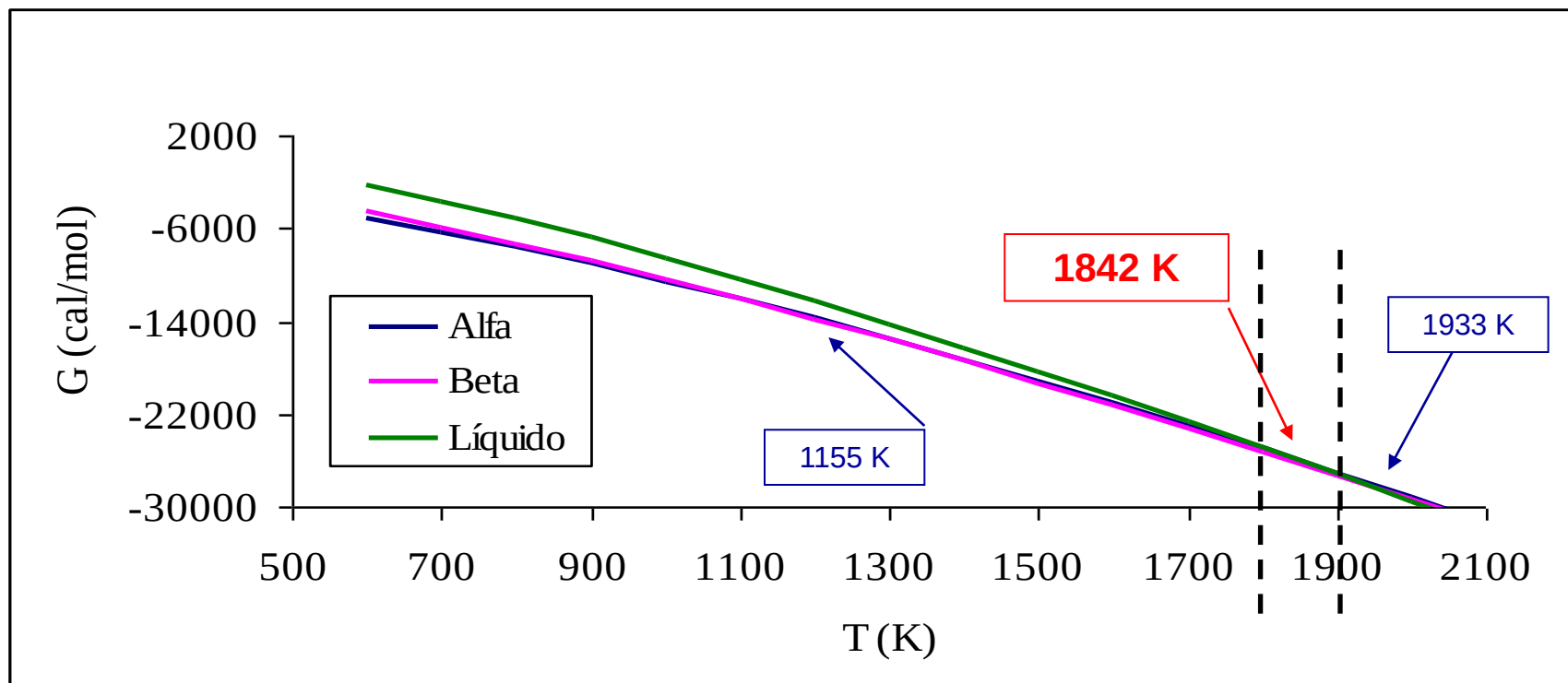
$$G_l = 45,42T - 8,0T \ln T + 1261,21$$

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



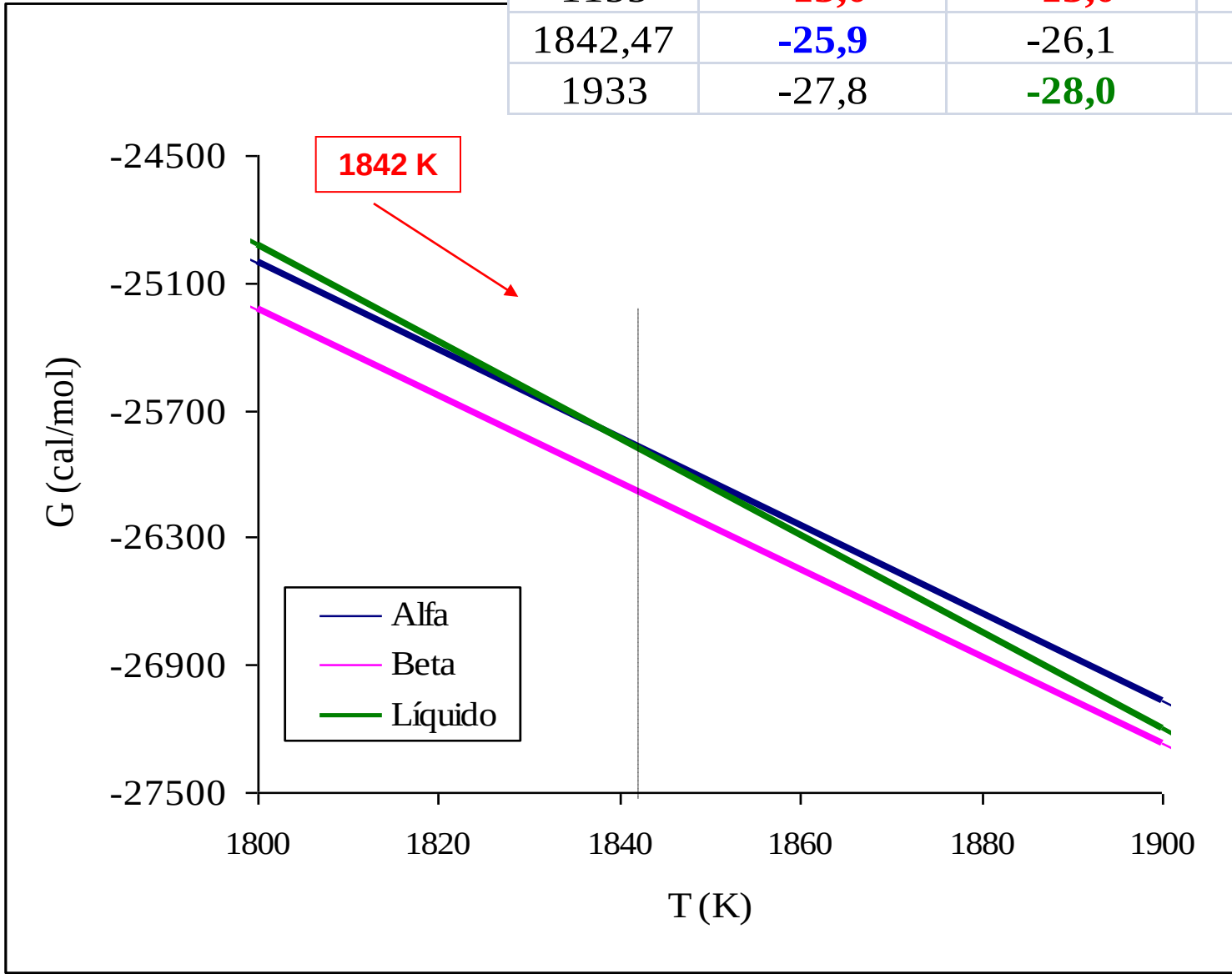
## Equilíbrios Estáveis e Metaestável

|         | (kcal/mol)   | (kcal/mol)   | (kcal/mol)   |
|---------|--------------|--------------|--------------|
| T(K)    | $G_{\alpha}$ | $G_{\beta}$  | $G_l$        |
| 1155    | <b>-13,0</b> | <b>-13,0</b> | -11,4        |
| 1842,47 | <b>-25,9</b> | -26,1        | <b>-25,9</b> |
| 1933    | -27,8        | <b>-28,0</b> | <b>-28,0</b> |



# Intervalo do equilíbrio Metaestável

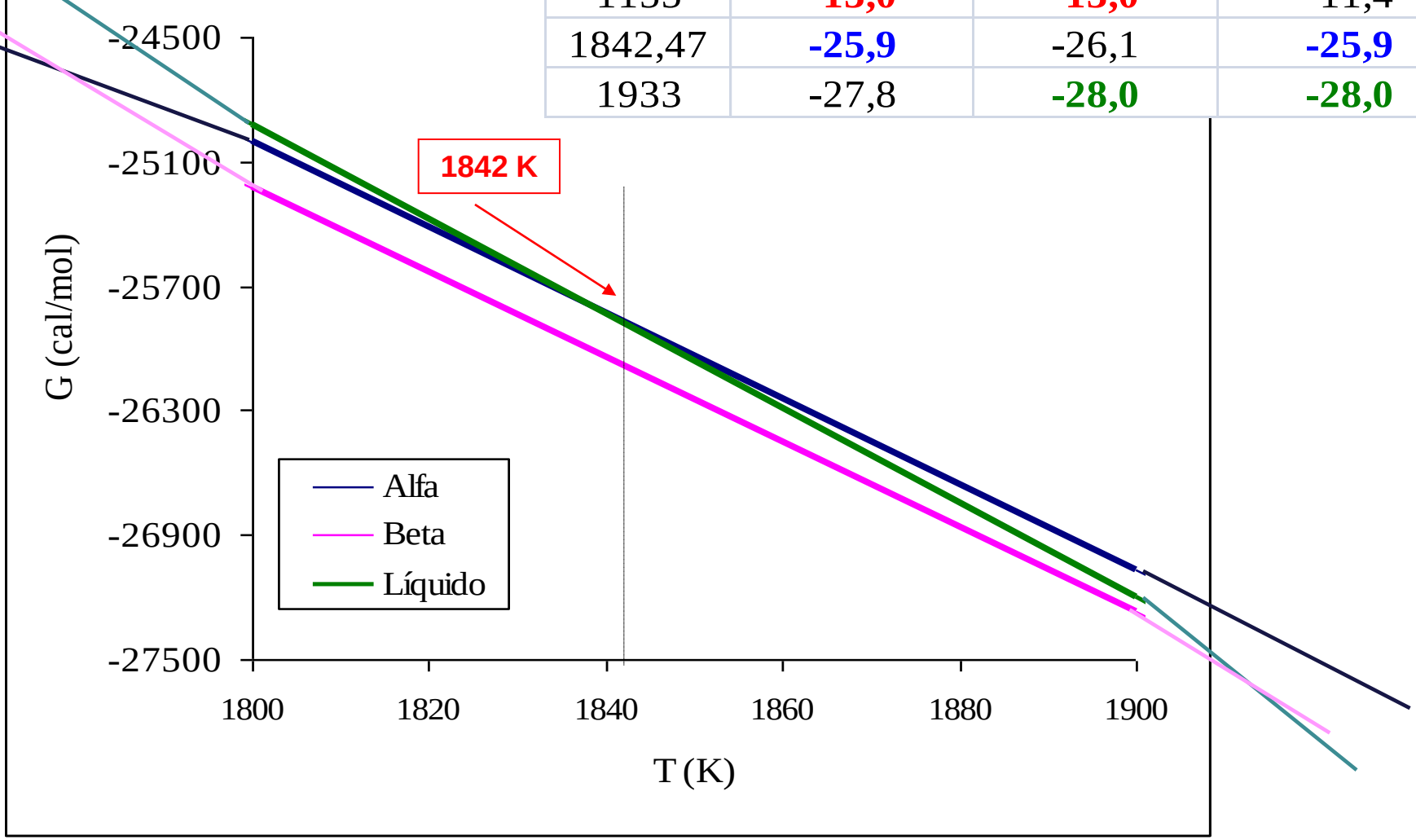
|         | (kcal/mol)   | (kcal/mol)  | (kcal/mol) |
|---------|--------------|-------------|------------|
| T(K)    | $G_{\alpha}$ | $G_{\beta}$ | $G_l$      |
| 1155    | -13,0        | -13,0       | -11,4      |
| 1842,47 | -25,9        | -26,1       | -25,9      |
| 1933    | -27,8        | -28,0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





# Intervalo do equilíbrio Metaestável:

|         | (kcal/mol)   | (kcal/mol)  | (kcal/mol) |
|---------|--------------|-------------|------------|
| T(K)    | $G_{\alpha}$ | $G_{\beta}$ | $G_l$      |
| 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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Fazendo-se a têmpera do  $\text{Mn}_\gamma$  até a temperatura ambiente, ocorre sua transformação parcial em  $\alpha$  (sem passar pela transformação em  $\beta$ ). **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  $\alpha$  e  $\gamma$  podem ser extrapolados para temperaturas maiores e menores do que suas faixas de validade. Dados: **[100]**
- $c_p(\text{Mn}\alpha) = 5,16 + 3,81 \times 10^{-3} \cdot T$  (cal/K.mol).....[298K - 993K]  
 $c_p(\text{Mn}\beta) = 8,33 + 0,66 \times 10^{-3} \cdot T$  (cal/K.mol).....[993K - 1373K]  
 $c_p(\text{Mn}\gamma) = 10,70$  (cal/K.mol).....[1373K - 1410K]  
 $c_p(\text{Mn}\delta) = 11,30$  (cal/K.mol).....[1410K - 1517K]  
 $T(\alpha - \beta) = 720^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H(\alpha - \beta) = 0,48$  kcal/mol;  
 $T(\beta - \gamma) = 1100^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H(\beta - \gamma) = 0,55$  kcal/mol;  
 $T(\gamma - \delta) = 1136^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H(\gamma - \delta) = 0,43$  kcal/mol;  
 $S_{298, \text{Mn}} = 7,6$  cal/K.mol;