



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

CONSTRUÇÃO GRÁFICA DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

- A precisão gráfica da tangente nas curvas de energia livre das fases é baixa – pode ser obtida analiticamente

- Sistemas Ideais

- para as fases sólida e líquida: isomorfo

- $\mu_i^{\text{sólido}} = \mu_i^{\text{líquido}}$

- $\mu_i^{\text{fase}} = \mu_i^{\text{o,fase}} + R.T.\ln a_i^{\text{fase}}$

- Para a reação $\langle i \rangle = \{i\}$

- $\ln \left(\frac{a_i^{\text{líquido}}}{a_i^{\text{sólido}}} \right) = - \frac{\Delta\mu_i^{\text{o,fusão}}}{R.T}$

CONSTRUÇÃO GRÁFICA DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

$$- \Delta\mu_i^{o, fusão} = \mu_i^{o, líquido} - \mu_i^{o, sólido} = \Delta H_{f,i}^o - T \cdot \Delta S_{f,i}^o$$

$$- \Delta\mu_i^{o, fusão} = \Delta H_{f,i}^o \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{f,i}}\right)$$

$$- \ln \left(\frac{a_i^{líquido}}{a_i^{sólido}} \right) = - \frac{\Delta H_{f,i}^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,i}} \right)$$

– Como para as soluções ideais $a_i = X_i$

$$X_i^{líquido} = X_i^{sólido} \cdot \exp \left[- \frac{\Delta H_{f,i}^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,i}} \right) \right]$$

CONSTRUÇÃO GRÁFICA DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Mas, para um sistema binário A-B

$$\bullet X_A^{fase} + X_B^{fase} = 1$$

$$X_A^{sólido} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_{f,A}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}}\right)\right] + X_B^{sólido} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_{f,B}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,B}}\right)\right] = 1$$

e

$$X_A^{líquido} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_{f,A}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}}\right)\right] + X_B^{líquido} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_{f,B}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,B}}\right)\right] = 1$$

