TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Flávio Beneduce
beneduce@usp.br

Propriedades de excesso

$$\mathbf{Z^{M,real} = Z^{M,ideal} + Z^{excesso}}$$

$$Z^E = Z^M - Z^{M,id}$$

$$Z_i^E = Z_i^M - Z_i^{M,id}$$

$$\Delta G^{M,real} = R.T.(X_A.\ln\gamma_A^o X_A. + X_B.\ln\gamma_B^o X_B)$$

$$\Delta G^E = R.T.(\ X_A.\ln\gamma_A^o + X_B.\ln\gamma_B^o)$$

$$G_i^E = R.T.\ln\gamma_i^o$$

Soluções regulares

Hildebrand (1928)

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

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

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

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

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

Soluções regulares

Margules (1895)

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

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

Ω : É uma propriedade do par A-B e <u>não depende da composição química</u>. 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

Ω = energia de interação $\approx$ $[E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})]$

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

Propriedades de excesso

REPRESENTAÇÃO DE REDLICH-KIESTER

$$\Delta G^E = X_A . X_B . \sum L_V^T . (X_A - X_B)^v$$

$$L_V^T = A_V + B_V . T$$

Soluções regulares

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

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

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

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

Soluções sub-regulares: v=1
Soluções sub-sub-regulares: v=2

Simula interações mais fortes

$$\Delta G^{E} = X_{A}.X_{B}.\sum L_{v}^{T}.(X_{A} - X_{B})^{v} \Rightarrow$$

```
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
```

$$G_{m} = x_{Cu}.G_{Cu}^{liq} + x_{Ni}.G_{Ni}^{liq} + R.T.(x_{Cu}.Log_{e}\left(x_{Cu}\right) + x_{Ni}.Log_{e}\left(x_{Ni}\right)) + x_{Cu}.x_{Ni}(L^{\circ}_{CuNi} + L^{1}_{CuNi}(x_{Cu} - x_{Ni})^{1})$$

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

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

$$G^{sol} = X_A . G_A^0 + X_B . G_B^0 + \Omega . X_A . X_B + R.T.(X_A . \ln X_A + X_B . \ln X_B)$$