

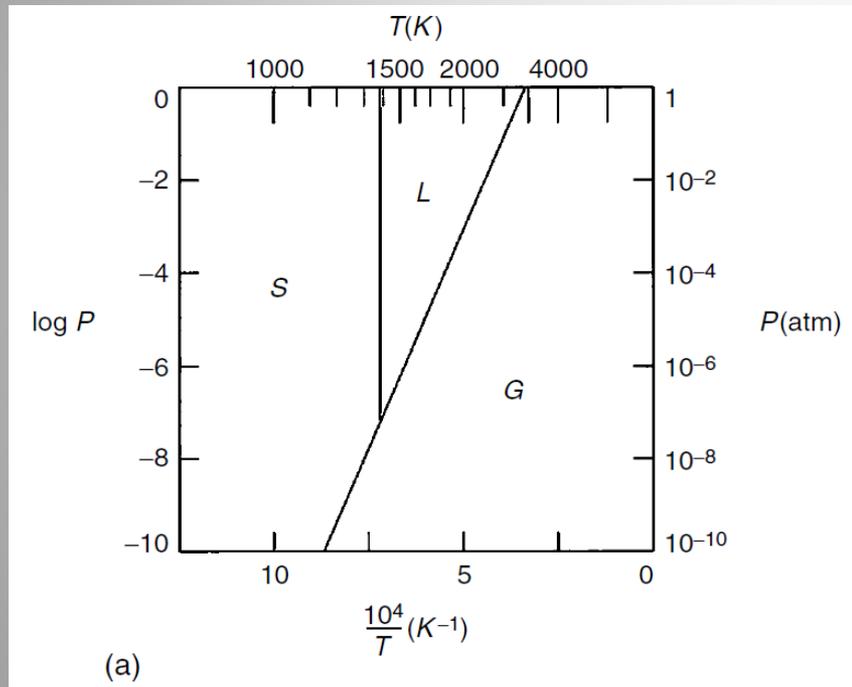
SMM0562 – Termodinâmica dos Materiais

**Tópico 7 – Sistemas Homogêneos
Multicomponentes Não-reativos:
Soluções**

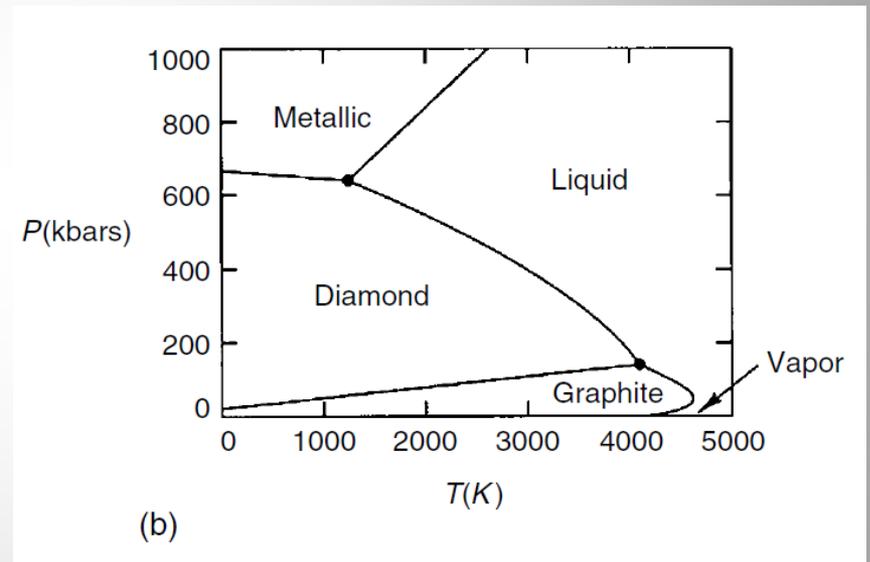
Prof. Eduardo Bellini Ferreira

Departamento de Engenharia de Materiais –
EESC/USP

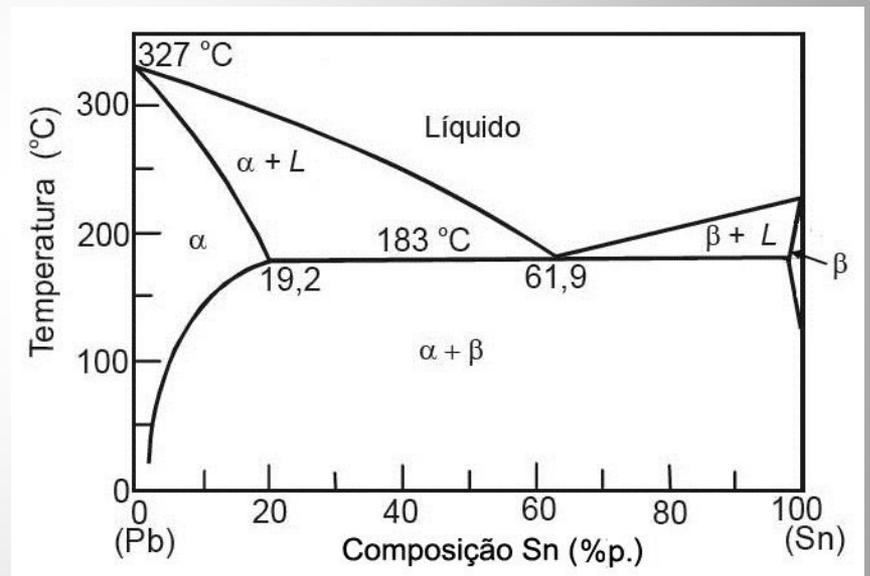
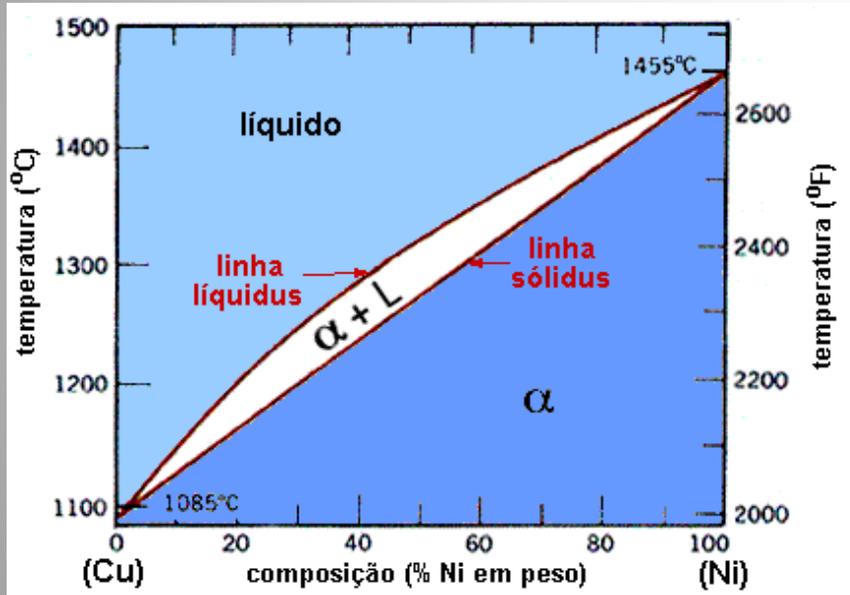
Diagramas de fase unários



Cobre



Carbono



- Muitas aplicações termodinâmicas envolvem **dois ou mais componentes (multicomponente)** ao invés de apenas um (unário).
- A especificação mais direta da **quantidade de um componente químico** de sistemas multicomponentes é dada pelo seu **número de moles (n_k - número de moles do componente k)**, que é uma **propriedade extensiva do sistema**.
- A correspondente **propriedade intensiva**, que define não a quantidade mas a **composição química** do sistema é a **fração molar (X_k)** do componente k :

$$X_k = \frac{n_k}{n_T}$$

- Onde n_T é a soma do número de moles de todos os componentes do sistema.

- O **número de moles** de cada componente em um sistema **pode ser alterado** de duas formas:
 - Átomos ou moléculas são **transferidos através do contorno** do sistema (assunto deste capítulo) – o contorno permite a troca de massa.
 - **Reações químicas** ocorrem no interior do sistema (cap. 11 do DeHoff).

O conceito termodinâmico central para lidar com sistemas multicomponentes é o **potencial químico**, μ_k .

A condição para o equilíbrio em sistemas unários heterogêneos é:

o potencial químico do único componente seja o mesmo em todas as fases

O potencial químico pode ser definido e calculado para cada componente em **sistemas multicomponentes homogêneos (soluções)** ou em **misturas heterogêneas**.

O mesmo vale para outras propriedades: volume, entropia, etc.

Propriedades parciais molares

Para definir e calcular o valor de propriedades termodinâmicas (extensivas) de sistemas multicomponentes, é necessário determinar a **contribuição de cada componente para a propriedade em questão**.

Esse procedimento vale para qualquer propriedade extensiva em um sistema multicomponente.

Exemplo: volume de um sistema homogêneo, aberto, contendo c componentes (elementos, compostos ou moléculas), V' pode variar não apenas pela variação de T e P , mas também se **matéria é adicionada ou removida** dele:

$$V' = V'(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

Para um processo arbitrário com alteração infinitesimal de estado:

$$dV' = \left(\frac{\partial V'}{\partial T} \right)_{P, n_k} \cdot dT + \left(\frac{\partial V'}{\partial P} \right)_{T, n_k} \cdot dP + \left(\frac{\partial V'}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots, n_c} \cdot dn_1 \\ + \left(\frac{\partial V'}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots, n_c} \cdot dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial V'}{\partial n_c} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_{c-1}} \cdot dn_c$$

Propriedades parciais molares

Escrevendo o conjunto de termos similares como uma soma:

$$dV' = \left(\frac{\partial V'}{\partial T} \right)_{P, n_k} \cdot dT + \left(\frac{\partial V'}{\partial P} \right)_{T, n_k} \cdot dP + \sum_{k=1}^c \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} \cdot dn_k$$

Os coeficientes de dT e dP ainda são simples relações dos **coeficientes de expansão térmica e compressibilidade** já definidos, agora aplicados à expansão e contração da **solução, mantendo a composição constante**.

O coeficiente de cada uma das mudanças no número de moles pode ser escrito assim (repare que é uma definição):

$$\bar{V}_k \equiv \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} \quad (k = 1, 2, \dots, c)$$

Essas quantidades são definidas como os **volumes parciais molares (volume/mol)** de cada um dos componentes do sistema.

Propriedades parciais molares

Definições análogas podem ser dadas para qualquer propriedade extensiva B' do sistema ($B' = U', S', V', H', F', G'$):

$$dB' = \left(\frac{\partial B'}{\partial T} \right)_{P, n_k} \cdot dT + \left(\frac{\partial B'}{\partial P} \right)_{T, n_k} \cdot dP + \sum_{k=1}^c \left(\frac{\partial B'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} \cdot dn_k$$

ou

$$dB' = M \cdot dT + N \cdot dP + \sum_{k=1}^c \bar{B}_k \cdot dn_k$$

onde

$$\bar{B}_k \equiv \left(\frac{\partial B'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} \quad (k = 1, 2, \dots, c)$$

Portanto, para a análise de sistemas multicomponentes precisamos determinar as *propriedades parciais molares*, uma para cada componente do sistema.

Consequências da definição de propriedades parciais molares

1. A mudança em uma propriedade do sistema devida a uma mudança arbitrária de composição é a soma das contribuições devidas à mudança de cada componente:

$$dB' = M \cdot dT + N \cdot dP + \sum_{k=1}^c \bar{B}_k \cdot dn_k$$

Consequências da definição de propriedades parciais molares

2. Em cada etapa ao longo de um processo a T e P constantes, a variação do volume resultante da adição do número de moles n_k de cada componente até que uma mistura homogênea final ser alcançada é dada por:

$$dV'_{T,P} = \sum_{k=1}^c \bar{V}_k \cdot dn_k$$

O cálculo da mudança de volume resultante deste processo requer a integração dessa equação, o que é muito complicado, pois quando se adiciona um dos componentes a proporção (X_k) dos demais e seus volumes parciais molares (\bar{V}_k) também mudam, e informação sobre a variação de cada \bar{V}_k com a composição é necessária (*infernál...*).

Uma alternativa surge a partir dos princípios:

- I. Como \bar{V}_k é uma propriedade intensiva, ela só pode depender de outras propriedades intensivas.
- II. A variação de funções de estado pode ser calculada considerando-se o processo irreversível mais simples entre os estados inicial e final!

Consequências da definição de propriedades parciais molares

2. (*continuação*) Visualize então a adição de todos os c componentes simultaneamente nas proporções encontradas na mistura final.

Durante esse processo, as propriedades intensivas (T , P , e o conjunto de valores para X_k) e cada \bar{V}_k permanecem constantes, e a integração é simples e direta:

$$V' = \sum_{k=1}^c \int_0^{n_k} \bar{V}_k \cdot dn_k = \sum_{k=1}^c \bar{V}_k \int_0^{n_k} dn_k = \sum_{k=1}^c \bar{V}_k n_k$$

Ou seja, **o volume total do sistema é a soma ponderada dos volumes parciais molares**, o que pode ser generalizado para qualquer propriedade extensiva:

$$B' = \sum_{k=1}^c \bar{B}_k n_k$$

A soma dos componentes deve resultar no todo!

Consequências da definição de propriedades parciais molares

3. Equação de Gibbs-Duhem

- A partir de

$$B' = \sum_{k=1}^c \bar{B}_k n_k$$

- Mantendo T e P constantes para determinarmos somente o efeito da mudança de composição, a forma diferencial de B' é: (a derivada da soma é a soma das derivadas)

$$dB' = d \left[\sum_{k=1}^c (\bar{B}_k n_k) \right] = \sum_{k=1}^c d(\bar{B}_k n_k)$$

$$\begin{aligned} dB' &= \sum_{k=1}^c [\bar{B}_k dn_k + n_k d\bar{B}_k] \\ &= \sum_{k=1}^c \bar{B}_k dn_k + \sum_{k=1}^c n_k d\bar{B}_k \end{aligned}$$

- Mas já vimos que

$$dB' = M \cdot dT + N \cdot dP + \sum_{k=1}^c \bar{B}_k \cdot dn_k$$

- portanto, para T e P constantes

$$\sum_{k=1}^c n_k d\bar{B}_k = 0$$

- **As propriedades parciais molares não são independentes!**
- **Em sistemas binários, se uma propriedade parcial molar de um componente é conhecida ou medida, pode-se usar essa equação para calcular a do outro.**
- **Pode-se demonstrar que dada uma propriedade parcial molar em função da composição, as propriedades parciais molares de todos os demais componentes pode ser calculado.**

O processo de mistura

- T , P , V' e μ , de acordo com a 3ª Lei, S' têm valores absolutos na Termodinâmica.
- Em contraste, não existe um estado do sistema universalmente válido para o qual as funções de energia U' , H' , F' e G' tem valor zero.
- As energias de um sistema são sempre determinadas em relação a um *estado de referência*.
- Problemas que envolvem essas funções em geral referem-se em *variações (mudanças)* em seus valores resultantes de um processo.
- Em sistemas abertos multicomponentes, **o processo mais comum considerado na definição das funções de energia de uma solução é chamado *processo de mistura*.**

O processo de mistura

Em um processo de mistura (sólido, líquido ou gás), **o estado inicial corresponde ao dos componentes separados**, na T e P na qual a solução vai ser formada.

Esse é o **estado de referência**, considerado na definição das funções de energia e outras funções termodinâmicas da solução.

Quando comparamos diferentes soluções (para a construção de diagramas de equilíbrio, por exemplo), um mesmo estado de referência deve ser considerado.

O processo de mistura é a **mudança de estado** experimentada pelo sistema quando certa quantidade dos **componentes puros** em seus estados de referência são **misturadas formando uma solução homogênea**, voltando à mesma T e P do estado inicial:

$$\Delta B'_{mix} = B'_{sol} - B'^0$$

onde (0) denota o estado de referência.

$$B'^0 = \sum_{k=1}^c B_k^0 n_k$$

onde B_k^0 é o valor por mol da propriedade B do componente k puro.

O processo de mistura

(continuando)

$$\Delta B'_{mix} = \sum_{k=1}^c \bar{B}_k n_k - \sum_{k=1}^c B_k^0 n_k = \sum_{k=1}^c (\bar{B}_k - B_k^0) n_k$$

Introduzindo a notação $\Delta \bar{B}_k \equiv \bar{B}_k - B_k^0$, que corresponde à variação experimentada por 1 mol do componente k quando ele é transferido de seu estado de referência puro para a solução com a composição em consideração:

$$\Delta B'_{mix} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k n_k$$

Que é a soma ponderada das mudanças experimentadas por cada componente individual no processo de mistura.

A variação de $\Delta B'_{mix}$ em função da composição da solução pode ser calculada a partir da diferenciação:

$$d\Delta B'_{mix} = \sum_{k=1}^c [\bar{B}_k dn_k + n_k d\bar{B}_k - B_k^0 dn_k - n_k dB_k^0]$$

O processo de mistura

- (continuando)

$$d\Delta B'_{mix} = \sum_{k=1}^c [\bar{B}_k dn_k + n_k d\bar{B}_k - B_k^0 dn_k - n_k dB_k^0]$$

O segundo e o quarto termos da expressão acima são nulos: i) o segundo como consequência da equação de Gibbs-Duhem; e ii) o quarto, pois B_k^0 é constante para os elementos puros, portanto:

$$d\Delta B'_{mix} = \sum_{k=1}^c (\bar{B}_k - B_k^0) dn_k = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k dn_k$$

Mas como (slide anterior): $\Delta B'_{mix} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k n_k$, diferenciando:

$$d\Delta B'_{mix} = \sum_{k=1}^c (\Delta \bar{B}_k dn_k + n_k d\Delta \bar{B}_k)$$

Comparando com as duas expressões anteriores,

$$\sum_{k=1}^c n_k d\Delta \bar{B}_k = 0$$

Expressão de Gibbs-Duhem para o processo de mistura!

Verifica-se que as 3 consequências da definição de propriedade parcial molar tem expressões análogas para o processo de mistura.

Quantidades molares das propriedades da mistura

- Quantidades extensivas arbitrárias:

$$dB' = \sum_{k=1}^c \bar{B}_k \cdot dn_k$$

$$B' = \sum_{k=1}^c \bar{B}_k n_k$$

$$\sum_{k=1}^c n_k d\bar{B}_k = 0$$

- Quantidades molares** (intensivas, sem ') – dividindo ambos os lados por n_T :

$$dB = \sum_{k=1}^c \bar{B}_k \cdot dX_k$$

$$B = \sum_{k=1}^c \bar{B}_k X_k$$

$$\sum_{k=1}^c X_k d\bar{B}_k = 0$$

Quantidades molares das propriedades da mistura

- Quantidades extensivas arbitrárias da mistura:

$$d\Delta B'_{mix} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k dn_k$$

$$\Delta B'_{mix} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k n_k$$

$$\sum_{k=1}^c n_k d\Delta \bar{B}_k = 0$$

- Quantidades molares da mistura (intensivas, sem ')
– dividindo ambos os lados por n_T :

$$d\Delta B_{mix} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k dX_k$$

$$\Delta B_{mix} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k X_k$$

$$\sum_{k=1}^c X_k d\Delta \bar{B}_k = 0$$