8.7.2 Modelos atomísticos para o comportamento de soluções (DeHoff)

Modelos atomísticos são modelos cujos parâmetros podem ter significado físico baseado em modelos atomísticos do comportamento de soluções. O mais direto desses modelos é chamado ***teoria quasequímica de soluções***, que é desenvolvida em detalhes nessa sessão. Outras abordagens, baseadas na termodinâmica estatística da distribuição de átomos nos sítios de um cristal são mais sofisticadas.

A teoria quasequímica de soluções recebe esse nome porque considera cada par de átomos adjacentes conectados por uma ligação química formando uma grande molécula. Em um sistema binário de dois tipos de átomos A e B, só há três classes de pares de átomos vizinhos que formam tais ligações:

A-A; B-B; A-B

Assume-se que cada tipo de ligação possui um valor de energia característico:

$$e_{AA}; \quad e_{BB}; \quad e_{AB}$$

Em cada caso, o valor da energia corresponde à formação da ligação a partir de átomos que estavam originalmente tão afastados que eles não interagiam, isto é, como se estivessem no estado gasoso. Como esse processo é o oposto da vaporização da ligação, que requer uma grande injeção de calor, espera-se que as energias de ligação sejam grande números negativos.

A Figura 8.7 é um gráfico da variação da energia de um sistema formado por dois átomos em função de sua distância de separação, x. A inclinação desta curva é o negativo da força que atua entre o par. Valores grandes de x correspondem a dois átomos no estado gasoso; como o gás é o estado de referência para o gráfico, a energia do par é definida como zero para grandes x. A medida que os átomos são aproximados, suas nuvens eletrônicas começam a interagir e eles passam a atrair-se um ao outro. Em distâncias muito pequenas, os núcleos iônicos começam a interagir e os átomos se repelem. A distância d, que corresponde ao mínimo de energia do par, é a distância de separação de equilíbrio entre os átomos no estado condensado. A energia correspondente e_{ij}, um alto valor negativo nesse gráfico, é a energia associada com cada ligação do tipo ij na solução.

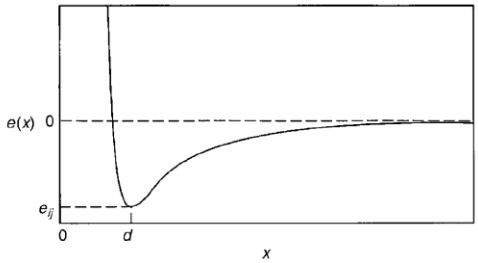

FIGURE 8.7 Variation of the energy of a pair of atoms as a function of their distance of separation. The equilibrium distance, *d*, between the pair of atoms is characterized by the minimum in their energy.

Do ponto de vista *quasequímico*, assume-se que toda energia interna da solução é contida nessas interações entre pares de átomos vizinhos. Isso é relativamente ingênuo em comparação com tratamentos mais rigorosos da formação de cristais a partir do vapor, nos quais as nuvens eletrônicas desenvolvem uma distribuição de valores de energia associada com uma densidade de estados permitidos. Uma consequência dessa visão simplista é que a energia de uma ligação particular é independente de todos os átomos ao redor exceto o par de átomos que formam a ligação. Então, a energia de cada tipo de ligação é independente da composição. Considerando o número de cada tipo de ligação no sistema ser, respectivamente

$$P_{AA}; \quad P_{BB}; \quad P_{AB}$$

Então a energia interna da solução, isto é, a energia associada com a condensação da solução a partir do estado de vapor de mesma composição, é

$$U_{soln} = P_{AA}e_{AA} + P_{BB}e_{BB} + P_{AB}e_{AB}$$

O número de ligações de cada tipo é relacionado à composição e o número de coordenação, z, da solução. O número de coordenação é o número de vizinhos mais próximos que rodeiam um átomo em um cristal. (Em uma solução líquida, há uma distribuição de números de coordenação; z pode ser considerado o valor médio de primeiros vizinhos, nesse caso.) Em uma rede cristalina cúbica simples $z = 6$; para cristais cúbicos de corpo centrado $z = 8$; em estruturas cúbicas de face centrada e hexagonais compactas, $z = 12$. Em um sistema contendo N_0 átomos, o número total de ligações P_T é

$$P_T = \frac{1}{2}N_0 z$$

O fator ½ é necessário pois cada ligação é compartilhada por dois átomos; se simplesmente multiplicássemos o número de átomos pelo número médio de primeiros vizinhos, cada ligação seria contada duas vezes.

Para um sistema de uma dada composição, o número de ligações de cada um dos três tipos não são variáveis independentes. Cada átomo A está em uma extremidade de um par de primeiros vizinhos ou ligação. Cada ligação AA contém duas extremidades com átomos A e cada ligação AB

contém um átomo A. O número total de ligações que terminam em átomos A é igual ao número total de átomos A multiplicado por z, o número de ligações por átomo. Portanto,

$$2P_{AA} + P_{AB} = zN_A = zN_0X_A$$

O argumento análogo aplicado aos átomos B no sistema resulta em

$$2P_{BB} + P_{AB} = zN_B = zN_0X_B$$

Resolvendo essas duas equações para P_{AA} e P_{BB}:

$$P_{AA} = \frac{1}{2}[X_AN_0z - P_{AB}]$$

$$P_{BB} = \frac{1}{2}[X_BN_0z - P_{AB}]$$

Assim, na caracterização do número de ligações de cada tipo em um sistema binário necessita-se apenas calcular o número de ligações de átomos não semelhantes, P_{AB}. Não há nenhuma suposição para simplificar a natureza do arranjo de átomos no sistema, nessa descrição. Substituindo-se as equações acima na expressão para a energia da solução:

$$U_{soln} = \frac{1}{2}[X_AN_0z - P_{AB}]e_{AA} + \frac{1}{2}[X_BN_0z - P_{AB}]e_{BB} + P_{AB}e_{AB}$$

$$U_{soln} = P_{AB}\left[e_{AB} - \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB})\right] + \frac{1}{2}N_0z[X_Ae_{AA} + X_Be_{AA}]$$

A variação de energia interna para o processo de mistura para a solução é definido como

$$\Delta U_{mix} = U_{soln} - [X_AU_A^0 + X_BU_B^0]$$

onde U_A^0 e U_B^0 são as energias internas por mol de A e B puros, assumindo-se que ambos possuem a mesma estrutura cristalina da solução. Considere N_0 átomos de A puro. O sistema contém somente ligações AA. O número de ligações é $\frac{1}{2}N_0z$; a energia para formar cada uma delas a partir do estado de vapor de A puro é e_{AA}. Portanto,

$$U_A^0 = \frac{1}{2}N_0ze_{AA}$$

Para B puro,

$$U_B^0 = \frac{1}{2}N_0ze_{BB}$$

Substituindo esses resultados na expressão para ΔU_{mix},

$$\Delta U_{mix} = P_{AB}\left[e_{AB} - \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB})\right] + \frac{1}{2}N_0z[X_Ae_{AA} + X_Be_{AA}] - \left[X_A\frac{1}{2}N_0ze_{AA} + X_B\frac{1}{2}N_0ze_{BB}\right]$$

Simplificando:

$$\Delta U_{mix} = P_{AB}\left[e_{AB} - \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB})\right]$$

Para fases condensadas, a diferença entre a variação da energia interna de mistura e a variação da entalpia de mistura é desprezível, pois

$$\Delta H_{mix} = \Delta U_{mix} + P\Delta V_{mix} \cong \Delta U_{mix}$$

De forma que a expressão para ΔU_{mix} acima pode ser considerada para a o calor de mistura para a solução.

$$\Delta H_{mix} = P_{AB}\left[e_{AB} - \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB})\right] \tag{8.128}$$

Assim, a teoria quasequímica prevê que o calor de mistura de uma solução é proporcional ao número de ligações não semelhantes que ela contém e um parâmetro que corresponde à diferença da energia de ligações entre átomos diferentes (AB) e a energia média de ligações entre átomos semelhantes na estrutura. Esse resultado é geral no sentido de que o modelo não assume nenhuma restrição sobre como os átomos estão arranjados na solução. A principal limitação da teoria é associar todos os efeitos de energia aos pares de vizinhos mais próximos, de forma que e_{AA}, e_{BB} e e_{AB} são independentes da composição.

O número de ligações entre átomos diferentes no sistema, P_{AB}, tem importância central nessa abordagem de modelamento termodinâmico do comportamento de soluções. Em uma mistura de uma dada composição, o número de pares de primeiros vizinhos diferentes reflete o arranjo de átomos no sistema. Por exemplo, se átomos semelhantes tendem a de agrupar, então P_{AB} vai ser pequeno Fig. 8.8(a). Se, por outro lado, átomos dos dois tipos formarem uma estrutura ordenada, então a maior parte dos pares de primeiros vizinhos serão formados entre átomos diferentes, Fig. 8.8(c). Em uma mistura aleatória, Fig. 8.8(b), P_{AB} terá um valor intermediário. É útil usar o conceito de mistura aleatória como referência na descrição do arranjo de átomos em misturas, já que pode-se demonstrar que soluções ideais, que também são usadas como referência na descrição do comportamento de misturas, também são aleatórias. Além disso, o cálculo de P_{AB} para uma mistura aleatória é simples. Sistemas com valores de P_{AB} menores que o valor da mistura aleatória de mesma composição têm tendência ao *agrupamento*. Aqueles para os quais P_{AB} é maior que o valor da mistura aleatória evidenciam uma tendência ao *ordenamento*.

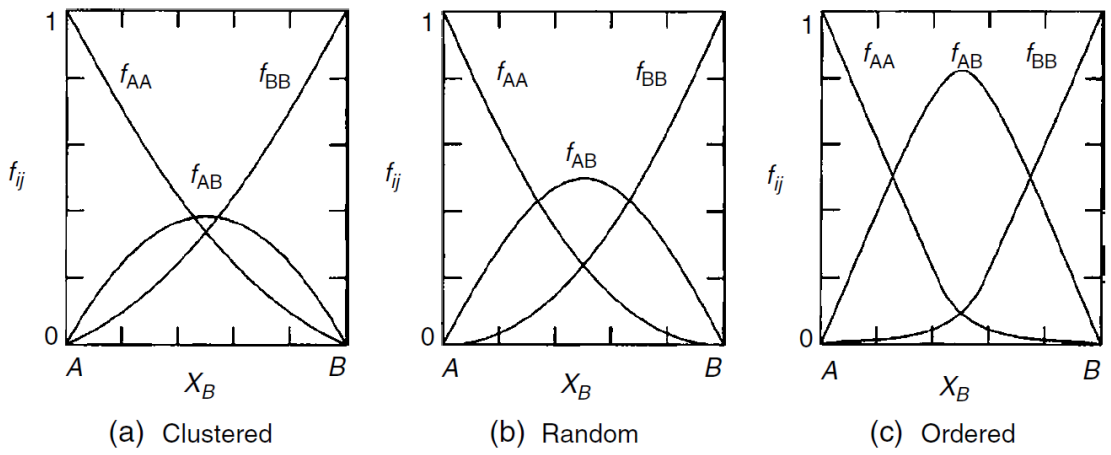

FIGURE 8.8 Variation of the number of each of the bond types in a binary solution for (a) a clustered structure, (b) a random structure, and (c) and ordered structure.

O desenvolvimento a seguir é limitado à descrição de soluções aleatórias. No final, será mostrado que leva a um resultado inconsistente, exceto para uma solução ideal. Mais especificamente, demonstra-se que se o calor de mistura é diferente de zero, então o arranjo dos átomo não pode ser aleatório. Isso implica que o modelo de solução regular, descrito na sessão 8.7.1., contém uma falha conceitual; versões mais sofisticadas do modelo de solução regular são necessárias para descrever o conportamento de soluções reais. No entanto, o modelo de solução regular permance muito útil por duas razões:

1. Ele fornece uma descrição aproximada válida para algums soluções reais, particularmente em altas temperaturas onde o termo da entropia ($T\Delta S_{mix}$) predomina na energilivre de Gibbs da mistura.
2. Ele fornece um modelo matematicamente tratável para introduzir concenitos fundamentais para a compreenção da versões mais sofisticadas.

O arranjo de átomos em uma solução é aleatório se a probabilidade de um sítio escolhido ao acaso ser ocupado por A for igual à fração X_A dos sítios ocupados por A na estrutura. Não há preferência dos átomos A ocuparem qualquer sítio particular na estrutura. De maneira similar, a probabilidade de um sítio ser ocupado por um átomo B é X_B eem uma mistura aleatória. Considere um par de sítios vizinhos, denominados I e II. Os átomos nesses sítios produzirão uma ligação AA se dois eventos simultâneos independentes forem satisfeitos: sítio I é ocupado por um átomo A e sítio II é ocupado por um átomo A. Então, a probabilidade de que a combinação de sítios I-II seja uma ligação AA é o produto da probabilidade de que o sítio I seja ocupado por um átomo A e o sítio II seja ocupado de maneira similar.

$$f_{AA} = X_A X_A = {X_A}^2$$

Uma ligação BB resulta se ambos os sítios forem ocupados por átomos B:

$$f_{BB} = X_B X_B = {X_B}^2$$

Uma ligação AB pode resultar se um de dois arranjos diferentes forem satisfeitos: sítio I tem um átomo A e sítio II tem um B, ou o sítio I tem um B e o sítio II tem um A. Então,

$$f_{AB} = X_A X_B + X_B X_A = 2X_A X_B$$

Essas probabilidades de ligação podem ser interpretadas com as frações das ligações no sistema que pertencem a cada tipo. Para verificar a validade dessas formulações, a soma dessas frações devem ser igual a 1:

$$f_{AA} + f_{BB} + f_{AB} = {X_A}^2 + {X_B}^2 + 2X_A X_B = (X_A + X_B)^2 = 1$$

O número de ligações de cada tipo em uma mistura aleatória é simplesmente a fração de ligações daquele tipo multiplicada pelo número total de ligações, $\frac{1}{2}N_0 z$. Particularmente, interessa saber o número de ligações entre átomos diferentes:

$$P_{AB} = \frac{1}{2}N_0 z f_{AB} = N_0 z X_A X_B \tag{8.133}$$

Inserção deste resultado para o cálculo do número de ligações entre átomos diferentes na Eq. 8.128 para a variação do calor devido à mistura, para uma mistura aleatória:

$$\Delta H_{mix} = N_0 z X_A X_B \left[e_{AB} - \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB})\right]$$

Focando na dependência da composição dessa expressão, pode-se escrever

$$\Delta H_{mix} = a_0 X_A X_B$$

onde a_0 (não é atividade!) é dado por

$$a_0 = N_0 z \left[e_{AB} - \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB})\right] \tag{8.136}$$

Pode se mostrar que a entropia da mistura de uma solução aleatória é identica à entropia de mistura de uma solução ideal. Para a solução, N_A átomos de A e N_B átomos de B são distribuídos independentemente em N_0 sítios disponíveis. O número de maneiras nas quais esse arranjo pode ser obtido é

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_A!\,N_B!}$$

Aplicando a hipótese de Boltzmann, Eq. 6.3, para calcular a entropia dessa distribuição:

$$\mathrm{S} = \mathrm{k}\ln\Omega = k\ln\frac{N_0!}{N_A!\,N_B!} = k[\ln N_0! - (\ln N_A! + \ln N_B!)]$$

Utilizando a aproximação de Stirling

$$S = k[(N_0 \ln N_0 - N_0) - (N_A \ln N_A - N_A) - (N_B \ln N_B - N_B)]$$

Simplificando o resutlado, reconhecendo-se que $N_0 = N_A + N_B$:

$$S = k[(N_A + N_B) \ln N_0 - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B]$$

$$S = k[-N_A(\ln N_A - \ln N_0) - N_B(\ln N_B - \ln N_0)]$$

$$S = -k\left[N_A \ln \frac{N_A}{N_0} + N_B \ln \frac{N_B}{N_0}\right]$$

$$S = -kN_0[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

$$S = -R[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

Como $\Omega = 1$ para os componentes não misturados, esse resultado pode ser interpretado como a entropia da mistura de uma solução aleatória, ΔS_{mix}. Essa expressão é identica à entropia da mistura de uma solução ideal. A partir da definição de uma solução regular verifica-se que essa é também a entropia de mistura de uma solução regular.

A energia livre de mistura de uma solução aleatória pode ser calculada a partir dos resultados das Eq. 8.135 e Eq. 8.138 na relação de definição:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

$$\Delta G_{mix} = a_0 X_A X_B + RT[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] \qquad (8.139)$$

Compare esse resultado com a Eq. 8.110 (repetida abaixo e dada nos slides de aula, 7d),

$$\Delta G_{\text{mix}} = a_0 X_1 X_2 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \qquad (8.110)$$

refente ao mais simples dos modelos de solução. Pode-se verificar que esse modelo implica que os átomos são arranjados aleatoriamente na solução e que o parâmetro a_0 do modelo é determinado pelas energias dos três tipos de ligações no sistema.

O primeiro termo à direita da Eq. 8.139 é também a energia livre de mistura em excesso, que então determina o sinal do desvio do sistema do comportamento de uma solução ideal. O exame da forma deduzida para a_0, Eq. 8.136 mostra que todos os fatores são positivos, exceto a quantidade entre colchetes. A Fig. 8.9 ilustra possíveis combinações das energias de ligação que determinam o sinal de a_0. Em termos matemáticos

Desvios Positivos:

$$a_0 > 0 \Longrightarrow e_{AB} > \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB}) \qquad (8.140)$$

Desvio Negativo:

$$a_0 < 0 \Longrightarrow e_{AB} < \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB}) \tag{8.141}$$

Solução ideal:

$$a_0 = 0 \Longrightarrow e_{AB} = \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB})$$

Essas considerações indicam uma dificuldade conceitual na suposição implícita de mistura aleatória na aplicação do modelo de solução regular. Considere, por exemplo, uma solução aleatória exibindo um desvio positivo do comportamento ideal. De acordo com a teoria *quasequímica* que produziu a inequação da Eq. 8.140, nesse sistema a energia das ligações entre átomos iguais é menor que entre átomos diferentes. Portanto, o calor de mistura do sistema, e consequentemente sua energia livre de mistura, poderiam diminuir com o aumentando do número de ligações entre átomos iguais acima do valor aleatório dado pela Eq. 8.133, $P_{AB} = \frac{1}{2}N_0 z f_{AB} = N_0 z X_A X_B$. Em um sistema mantido à T e P constantes, um processo que diminui a energia livre de Gibbs é um processo espontâneo. Assim, os átomos podem se rearranjar em configurações com mais ligações entre átomos iguais que em uma solução aleatória; isto é, o sistema tente a apresentar agrupamento de átomos iguais. Se esse processo ocorrer, então o arranjo dos átomos não é mais aleatório e a entropia da mistura não é simplesmente o valor correspondente das soluções regulares ou ideais.

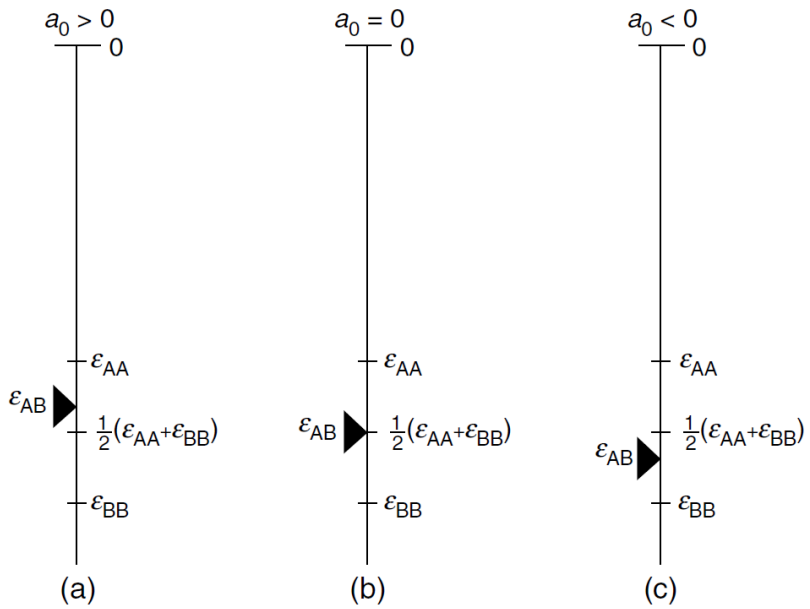

FIGURE 8.9 Illustration of the relative values of bond energies that lead to (a) positive, (b) zero, and (c) negative departures from ideal solution behavior.

Um argumento análogo pode ser usado para um sistema que exibe um desvio negativo do comportamento ideal. A inequação da Eq. 8.141, $a_0 < 0 \Longrightarrow e_{AB} < \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB})$, requer que nesse sistema a energia das ligações entre átomos iguais seja menor que entre átomos diferentes.

A entalpia e então a energia livre de Gibbs podem diminuir com o aumento do número de ligações entre átomos diferentes, isto é, com a tendência dos átomos se arranjarem de maneira ordenada.

Modelos mais sofisticados foram propostos para incorporar os desvios da aleatoriedade no cálculo da entropia de mistura. Swalin fornece uma introdução à discussão de parâmetros de curto e longo alcance e sua relação com a entropia da mistura de soluções ordenadas. Modelos baseados na termodinâmica estatística e na descrição de aglomerados de átomos, ao invés de apenas pares de átomos vizinhos mais próximos, incluem o modelo de átomos centrais discutido por Lupis[7] e o modelo de variação de clusters de DeFontaine.[8] Modelos estatísticos do comportamento de soluções intersticiais em cristais são também discutidos por Lupis.[9] Devereux[4] e Lupis[7] também apresentam extensões desses modelos a sitemas ternários e de odem mais alta. Entretanto, o modelo de solução regular permanece uma ferramenta útil para a introdução aos modelos de soluções e às estratégias envolvidas em seu desenvolvimento.