Termodinâmica das Fases Condensadas

- Mantém-se a **forma** da função Potencial Químico:

$$\mu_B = \mu_B^o + RT\,ln\,P_B$$

definindo-se a função

- Atividade: $\mathbf{a_B}$

$$\mu_B = \mu_B^o + RT\,ln\,a_B$$

- É necessário um ponto conhecido: REFERÊNCIA $\rightarrow \mu_B^o$

$$\boxed{\mu_B^o = G_B^o = \text{Energia Livre de Gibbs de } \mathbf{B\ puro} = H^o - TS^o}$$

obtido a partir de c_p e ΔH_{transf}

$$\boxed{\mu_B = \mu_B^o + RT\,ln\,a_B}$$

- Nota-se que quando: $\mu_B = \mu_B^o$

$$\Rightarrow a_B = 1 \quad (\text{ou } x_B = 1)$$

$$\therefore \text{B puro tem: } \mathbf{a_B = 1}$$

Observação:

$$\textbf{Para } B_{(g)} \Rightarrow \overline{G}_B = \mu_B = \mu_B^{o,g} + RT\ln P_B$$

$$\textbf{Para } B_{(l)} \Rightarrow \overline{G}_B = \mu_B = \mu_B^{o,l} + RT\ln a_B$$

$$\uparrow P_B \text{ ou } \uparrow a_B \Rightarrow \uparrow \overline{G}_B \Rightarrow \uparrow G_{sistema}$$

$$\Rightarrow \quad \uparrow \text{instabilidade} \quad \Rightarrow \quad \uparrow \text{reatividade}$$

$$\therefore \quad \uparrow a_B \quad \Rightarrow \quad \uparrow \text{reatividade}$$

$$\boxed{\mu_B = \mu_B^o + RT\,ln\,a_B}$$

Se, $\mathbf{x_B = 1 \Rightarrow a_B = 1}$

Quais são os demais valores de $\mathbf{a_B}$?

O valor de $\mathbf{\Delta H_m}$ é o parâmetro que, inicialmente, responde essa pergunta, em termos de comparação com o modelo de **Solução Ideal**.

Conformação da Solução

A puro

x_A

B puro

x_B

$\Delta J_m = ?$

Solução A-B

1 mol

A-A

B-B

-B-A-B-A-

-A-B-A-B-

É necessário fornecer energia para quebrar ligações

$\Delta H > 0$

Energia é liberada na formação das novas ligações

$\Delta H < 0$

Conformação da Solução

$Q_P = \Delta H_m$

A-A

B-B

B-A-B-A
A-B-A-B

É necessário fornecer energia para quebrar ligações

$\Delta H > 0$

Energia é liberada na formação das novas ligações

$\Delta H < 0$

Balanço:

$\Delta H < 0$	Exotérmico
$\Delta H = 0$	Autógeno
$\Delta H > 0$	Endotérmico

Conformação da Solução

A-A

B-B

$Q_P = \Delta H_m$

B-A-B-A
A-B-A-B

É necessário fornecer energia para quebrar ligações

$\Delta H > 0$

Energia é liberada na formação das novas ligações

$\Delta H < 0$

Balanço:

$\Delta H < 0$	**Exotérmico**
$\Delta H = 0$	Autógeno
$\Delta H > 0$	**Endotérmico**

Entalpias de ligação semelhantes ou próximas

Solução Ideal

Não há Interação

A energia da **nova** ligação é **maior**, ou seja, a **nova** ligação é mais **forte** $\Rightarrow$ $\mathbf{a_A}$ e $\mathbf{a_B}$ são **menores** na solução em relação ao caso Ideal.

A energia da **nova** ligação é **menor**, ou seja, a **nova** ligação é mais **fraca** $\Rightarrow$ $\mathbf{a_A}$ e $\mathbf{a_B}$ são **maiores** na solução em relação ao caso Ideal.

* $G = H - TS$
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
ΔH aumentará ou diminuíra ΔG conforme a natureza do processo: endotérmico ou exotérmico.

Conformação da Solução

A-A

B-B

$Q_P = \Delta H_m$

B-A-B-A
A-B-A-B

*Na solução: Ligação mais **forte** ⇒
↓$\mathbf{a_A}$ e ↓ $\mathbf{a_B}$ em relação ao Ideal ⇒
↓ reatividade ⇒
↓ $\mathbf{a_A}$; ↓ $\mathbf{a_B}$; ↓ μ_A; ↓ μ_B

*Na solução: Ligação mais **fraca** ⇒
↑ $\mathbf{a_A}$ e ↑ $\mathbf{a_B}$ em relação ao Ideal ⇒
↑reatividade ⇒
↑ a_A; ↑ a_B; ↑ μ_A; ↑ μ_B

a_B é proporcional à reatividade de B ou à atividade de B.

– SOLUÇÃO IDEAL:
  - reatividade de B: $a_B = a_{B,Ideal}$
  - $\Delta H_m = 0$.
  - *A-B, A-A e B-B tem energias de ligação próximas.*

– SOLUÇÃO COM DESVIO POSITIVO:
  - reatividade de B é **maior** do que no modelo ideal: $a_B > a_{B,Ideal}$
  - $\Delta H_m > 0$; processo endotérmico.
  - *A-B tem energia de ligação fraca.*

– SOLUÇÃO COM DESVIO NEGATIVO:
  - reatividade de B é **menor** do que no modelo ideal: $a_B < a_{B,Ideal}$
  - $\Delta H_m < 0$; processo exotérmico.
  - *A-B tem energia de ligação forte.*

Palavras-chave para entender Atividade

- Potencial Químico:
  - função de $\mathbf{P_B}$ em Misturas Gasosas e
  - função de $\mathbf{a_B}$ em Fases Condensadas.

- Para uma fase:

$$\uparrow P_B \text{ ou } \uparrow a_B : \quad \uparrow G_B ; \uparrow \mu_B ; \uparrow G_{Sistema}$$

- ΔH_m *vs* Energia de Ligação *vs* Reatividade

Quanto vale a função Atividade ?

Por sua vez, Atividade *(Reatividade)* se relaciona com a

Reação de Vaporização:

$$B_{(s \text{ ou } l)} = B_{(v)}$$

a P_B do equilíbrio com $B_{(s\ ou\ l)}$ é chamada de

Pressão de Vapor

P_B tem relação com a_B

Relação : a_B *vs* P_B

Discussão:

- Pressão de vapor, P_B : *filme de água evapora sem atingir a T de ebulição...*

$$H_2O_{(l)} = H_2O_{(v)} \qquad Zn_{(l)} = Zn_{(v)} \qquad Fe_{(s)} = Fe_{(v)}$$

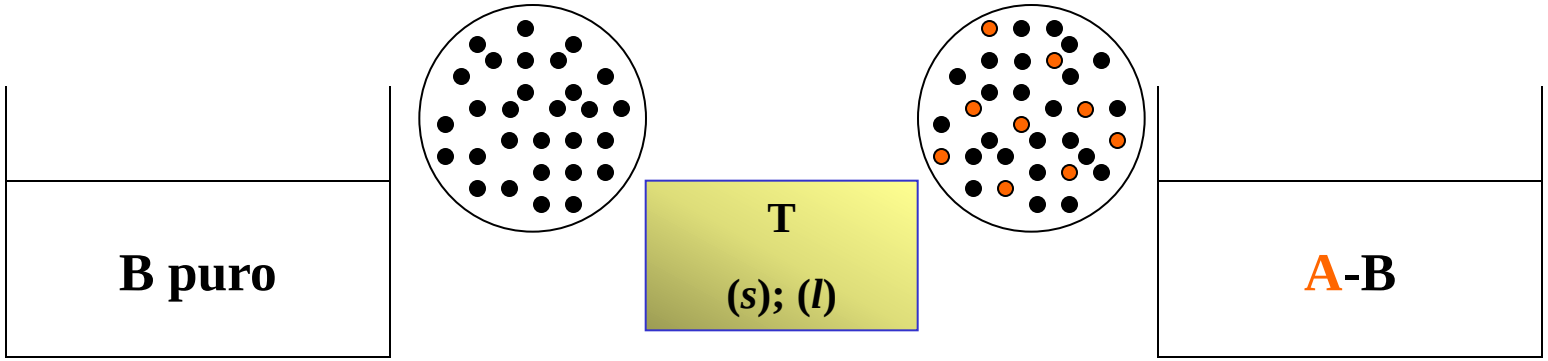
- Numa liga A-B, P_B é proporcional ao número de átomos de B expostos na superfície, por isso, quando a c_B aumenta, P_B também aumenta, até atingir o máximo, que é P_B^o quando B é puro.

Relação : a_B *vs* P_B

Seja um sistema fechado, sob vácuo, constituído de B puro.

Seja um sistema fechado, sob vácuo, constituído por uma liga A-B com **comportamento ideal.**

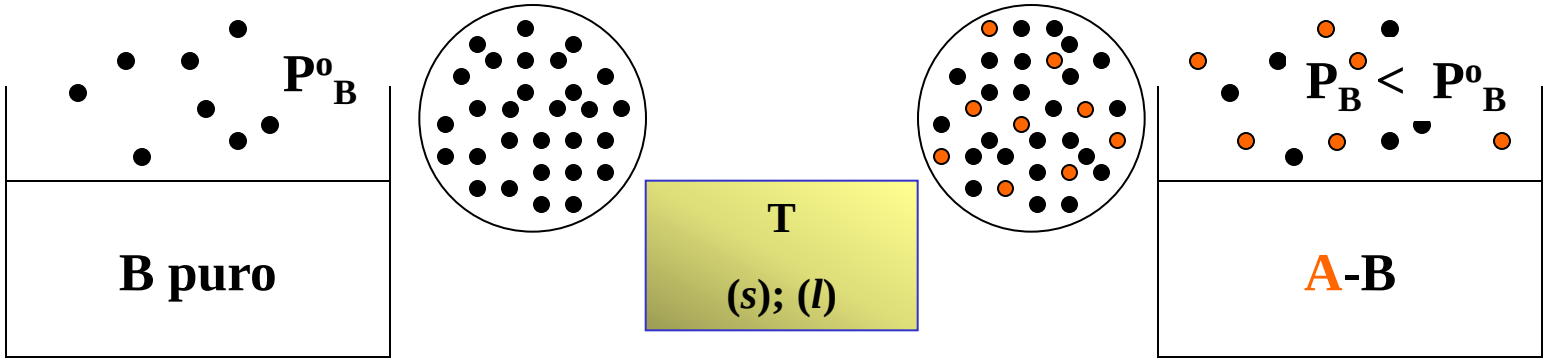
Relação : a_B *vs* P_B



Na condição Elemento Puro: o vapor de B é constituído por 100%B.

Na condição Elemento Dissolvido: o vapor é constituído por A e B; a fração de B agora é **menor** que 100%B, mas a população total da fase vapor é a mesma do caso puro, pois no sistema **ideal** A vaporiza na mesma intensidade que B. A pressão total será a mesma, e o vapor terá a mesma composição da liga A-B.
O caso **não-ideal** implica valores maiores ou menores de A vaporizado em função do tipo de desvio e, a pressão total será diferente do caso ideal.

Relação : a_B *vs* P_B



$s = v$

$$\mu_B^s = \mu_B^v$$

$s = v$

$$\mu_B^s = \mu_B^v$$

$$\mu_B^{o,s} + RT\ln a_B = \mu_B^{o,v} + RT\ln P_B$$

$$a_B = 1; \quad P_B = P_B^o$$

$$\mu_B^{o,s} = \mu_B^{o,v} + RT\ln P_B^o$$

$$\mu_B^{o,s} + RT\ln a_B = \mu_B^{o,v} + RT\ln P_B$$

$$a_B = a_B; \quad P_B = P_B$$

Relação : a_B *vs* P_B

$$\mu_B^{o,s} + RT\ln a_B = \mu_B^{o,v} + RT\ln P_B$$

$$\mu_B^{o,v} + RT\ln P_B^o + RT\ln a_B = \mu_B^{o,v} + RT\ln P_B$$

$$\ln P_B^o . a_B = \ln P_B$$

Método Experimental de Determinação de Atividade!!!!

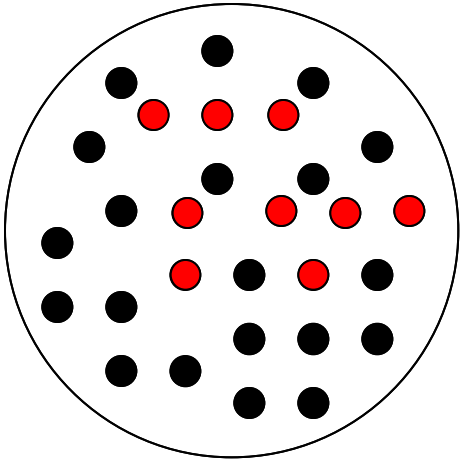
$$a_B = \frac{P_B}{P_B^o}$$

Notar que $\mathbf{a_B}$ vale:

$$\mathbf{0 < a_B \leq 1}$$

É a escala de **Atividade Raoultiana!!**

Para
Solução Ideal:



"O abaixamento relativo da pressão parcial do solvente é numericamente igual a fração molar do soluto."

Lei de Raoult ou **Solução Ideal**

$$\Delta H_m = 0$$

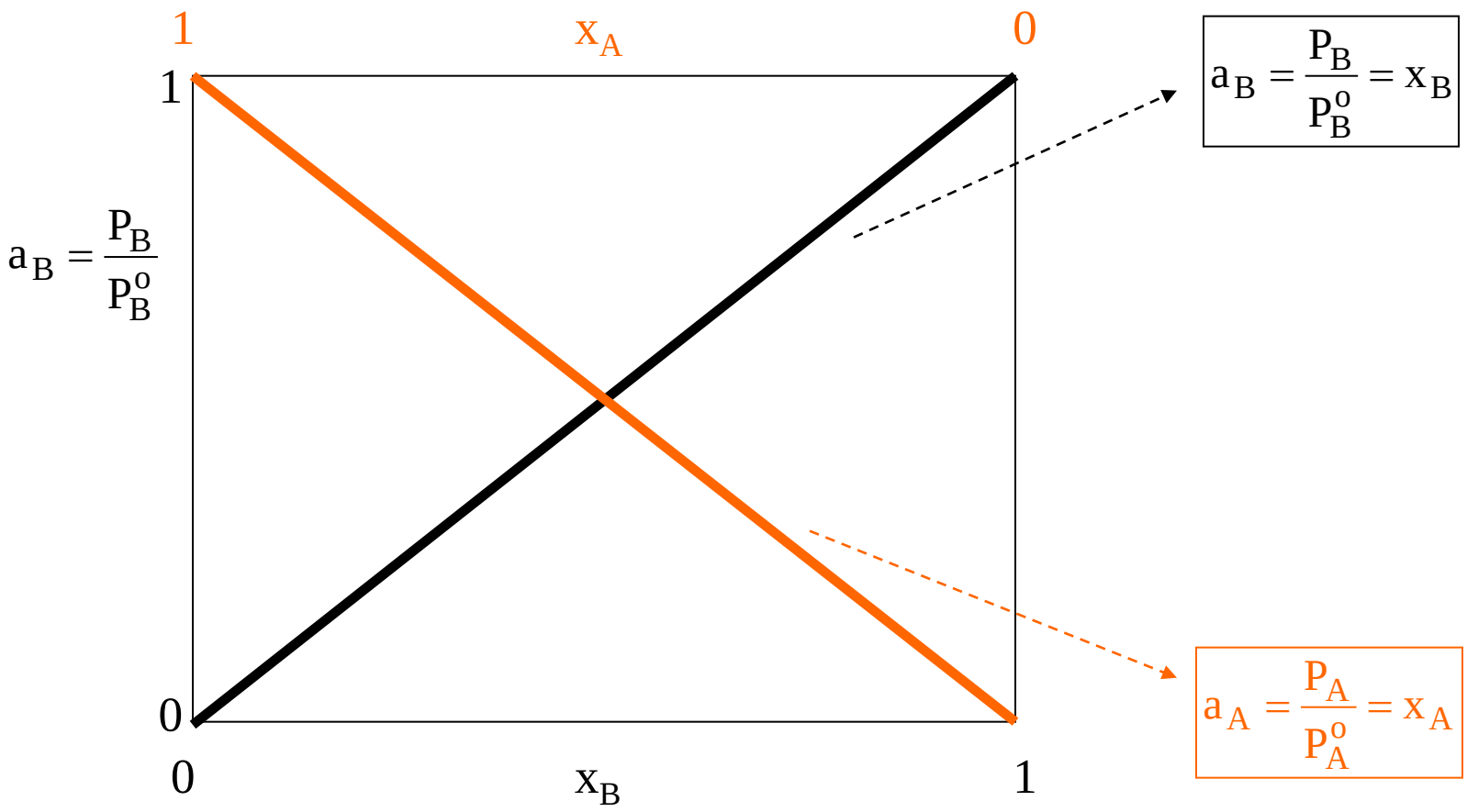
$$\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = x_B$$

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^o} = x_A$$

$$\frac{P_A}{P_A^o} = 1 - x_B$$

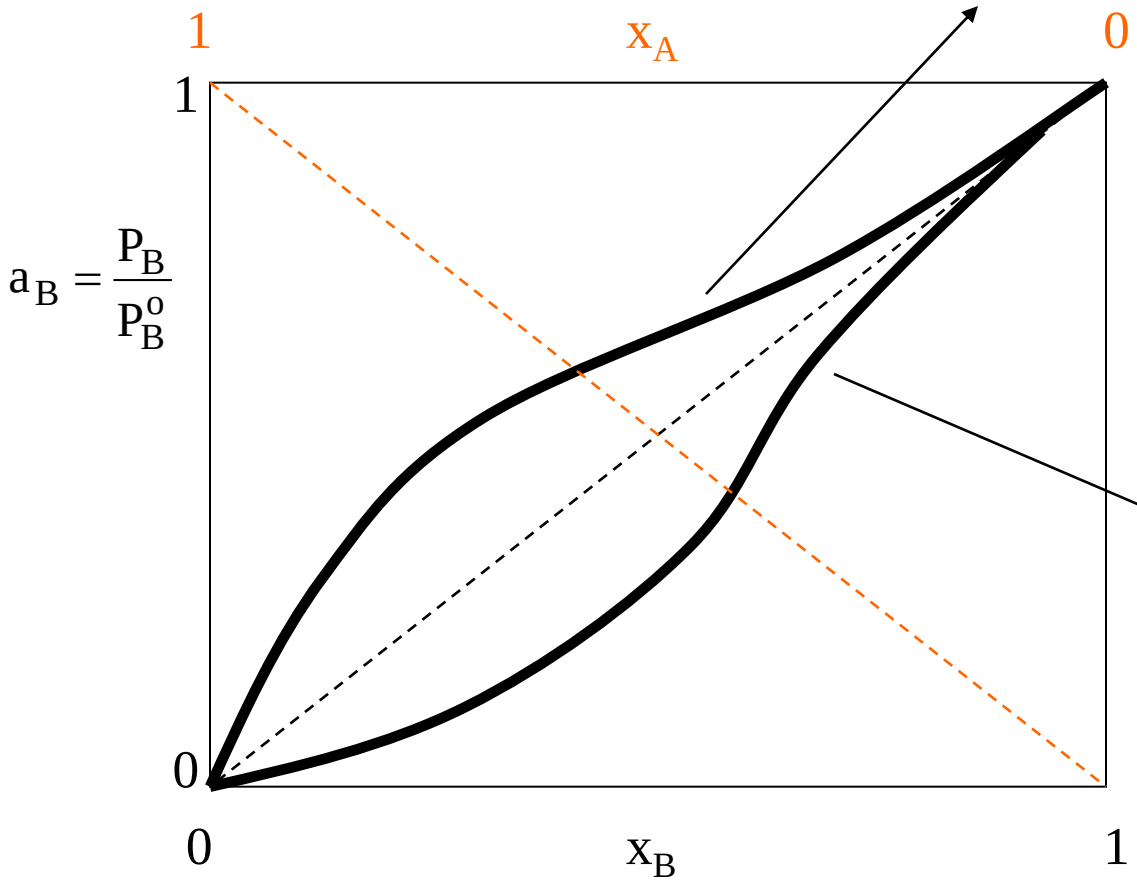
$$1 - \frac{P_A}{P_A^o} = x_B$$

Solução Ideal:



Experimentalmente, obtém-se, para **Solução Não-Ideal**:

Desvio **positivo** da idealidade



$$a_B = \gamma_B . \frac{P_B}{P_B^o} = \gamma_B . x_B$$

$$\text{com}: \ \gamma_B \rangle 1$$

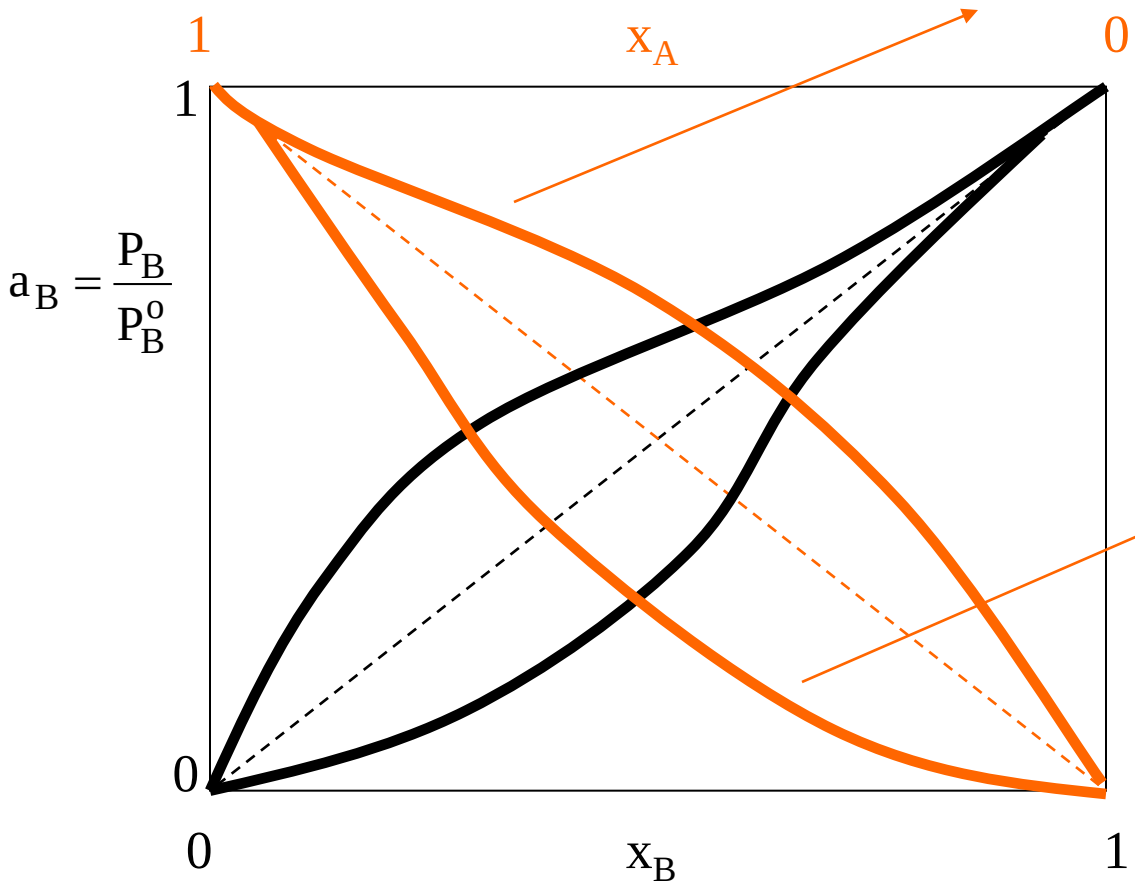
Desvio **negativo** da idealidade

$$a_B = \gamma_B . \frac{P_B}{P_B^o} = \gamma_B . x_B$$

$$\text{com}: \ \gamma_B \langle 1$$

Ou, experimentalmente, obtém-se, para **Solução Não-Ideal**:

Desvio **positivo** da idealidade



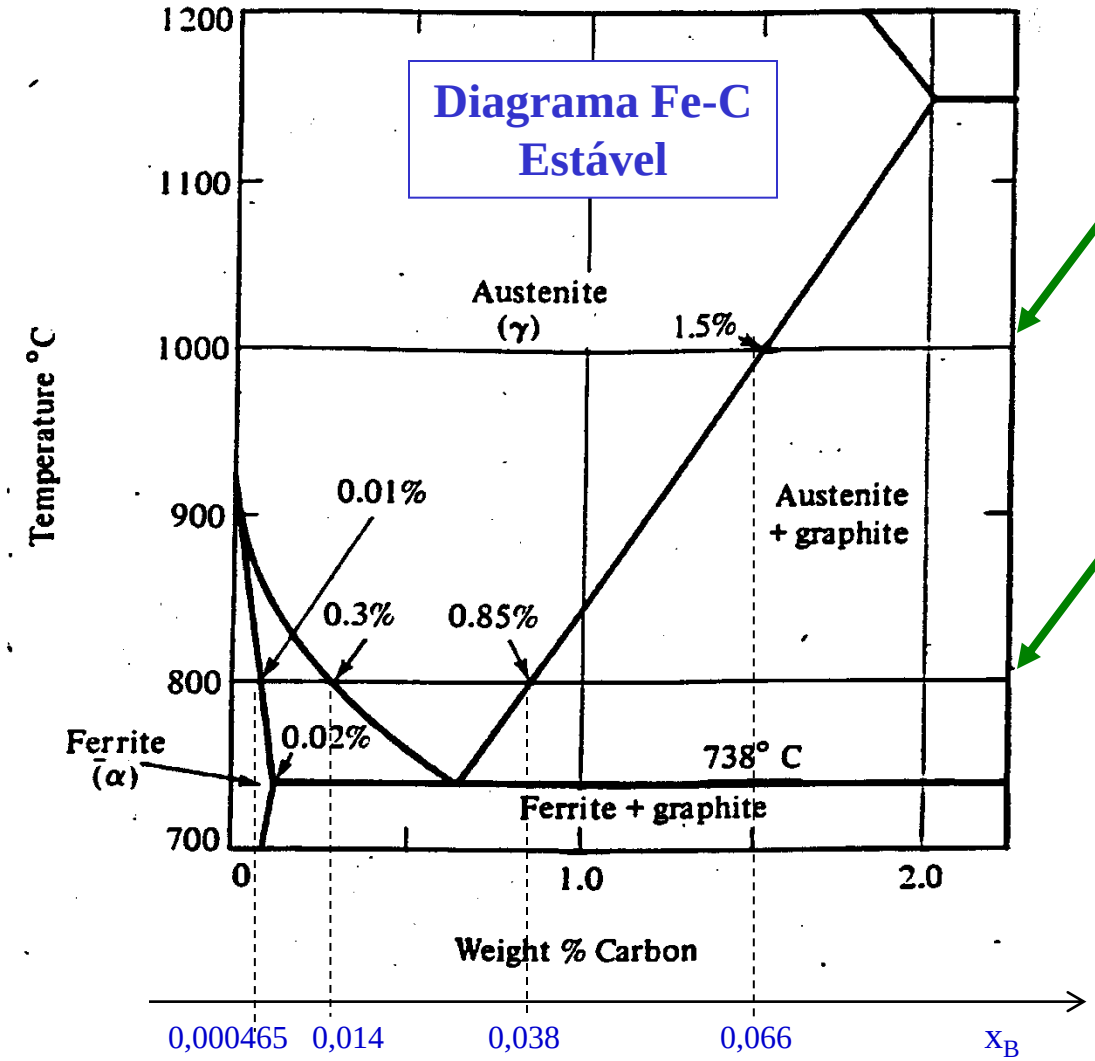
$$a_A = \gamma_A \cdot \frac{P_A}{P_A^o} = \gamma_A . x_A$$

$$\text{com}: \ \gamma_A \rangle 1$$

Desvio **negativo** da idealidade

$$a_A = \gamma_A \cdot \frac{P_A}{P_B^o} = \gamma_A . x_A$$

$$\text{com}: \ \gamma_A \langle 1$$



A 1000°C a liga Fe-C apresenta as fases γ ou mistura de γ com $C_{grafite}$.

A 800°C a liga Fe-C apresenta as fases α, γ e $C_{grafite}$, ou misturas delas.

A maioria dos sistemas não apresenta solubilidade em todas as composições. Exemplo: Fe-C

Observar:

- **o gráfico: a_C *vs* x_C para as duas temperaturas**
- **a relação entre μ_C *vs* a_C**

Diagrama de fases estáveis para o sistema Fe-C. A escala para o campo de ferrita está expandida. *Referência:* **ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tokyo, MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974, Figure 4-13, p.112.**

Generalização da Constante de Equilíbrio

$$aA_{(s)} + bB_{(l)} = cC_{(g)} + dD_{(s)}$$

Num sistema heterogêneo onde há reações ou transferência de massa entre fases:

Critério de Equilíbrio para Sistema Aberto a P e T constantes:

$$dG = \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i = 0$$

Lembrete:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

Equilíbrio Sistema Heterogêneo

$$aA_{(s)} + bB_{(l)} = cC_{(g)} + dD_{(s)}$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D = 0$$

$$\frac{-dn_A}{a} = \frac{-dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = d\Phi$$

$$dG = -\mu_A(a.d\Phi) - \mu_B(b.d\Phi) + \mu_C(c.d\Phi) + \mu_D(d.d\Phi) = 0$$

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

Equilíbrio Sistema Heterogêneo

$$aA_{(s)} + bB_{(l)} = cC_{(g)} + dD_{(s)}$$

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

$$c\left(\mu_C^o + RTln a_C\right) + d\left(\mu_D^o + RTln a_D\right) - a\left(\mu_A^o + RTln a_A\right) - b\left(\mu_B^o + RTln a_B\right) = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RTln a_i$$

Equilíbrio Sistema Heterogêneo

$$aA_{(s)} + bB_{(l)} = cC_{(g)} + dD_{(s)}$$

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

$$c\left(\mu_C^o + RT\,ln\,a_C\right) + d\left(\mu_D^o + RT\,ln\,a_D\right) - a\left(\mu_A^o + RT\,ln\,a_A\right) - b\left(\mu_B^o + RT\,ln\,a_B\right) = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\,ln\,a_i$$

$$\Delta G^o + RT\left(ln\,\frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b}\right) = 0$$

Equilíbrio Sistema Heterogêneo

$$aA_{(s)} + bB_{(l)} = cC_{(g)} + dD_{(s)}$$

$$\Delta G^o + RT\left(ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b} \right) = 0$$

$$K = \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b}$$

$$\Delta G^o + RT ln K = 0$$

$$\Delta G^o = -RT ln K$$

Fazendo para o estado de não-equilíbrio obtém-se:

$$aA_{(s)} + bB_{(l)} = cC_{(g)} + dD_{(s)}$$

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT\ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b}$$

Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

$$PV = nRT$$

$$\Delta S_m = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

$$\Delta H_m = 0$$

$$P_i^{MA} = P_i^{MB} \Rightarrow \text{Equilíbrio}$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln P_i$$

$$\Delta G_m = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

Fases Condensadas: **Solução Ideal**

$$\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = x_B$$

$$\Delta S_m = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

$$\Delta H_m = 0$$

$$\Delta V_m = 0 \Rightarrow \text{Equilíbrio}$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i \qquad \text{Ideal:} \quad a_i = x_i$$

$$\Delta G_m = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

$$\Delta G_m = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

Conformação da Solução Ideal

$$\Delta G_m = ?$$

A puro

x_A

B puro

x_B

$$\Delta H_m = 0$$

Solução A-B

1 mol

A-A

B-B

-B-A-B-A-

-A-B-A-B-

$$\boxed{\Delta G_m = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)}$$

$$\Delta G_m = G_m - (x_A G_A^o + x_B G_B^o)$$

$$\Delta G_m = x_A \mu_A + x_B \mu_B - (x_A \mu_A^o + x_B \mu_B^o)$$

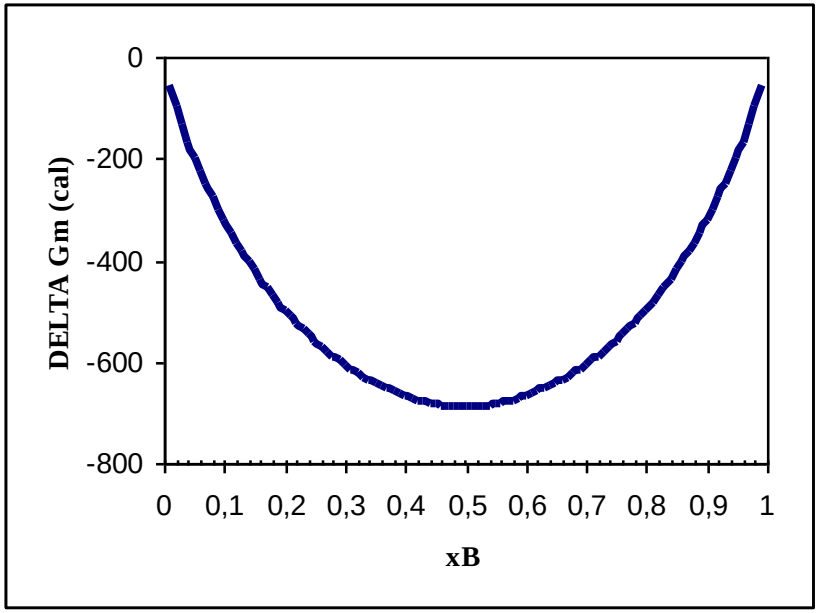
$$\Delta G_m = x_A(\mu_A^o + RT \ln a_A) + x_B(\mu_B^o + RT \ln a_B) - (x_A \mu_A^o + x_B \mu_B^o)$$

$$\Delta G_m = x_A RT \ln a_A + x_B RT \ln a_B$$

$$\Delta G_m = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

Solução Ideal: $a_A = x_A; \quad a_B = x_B$

$$\Delta G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



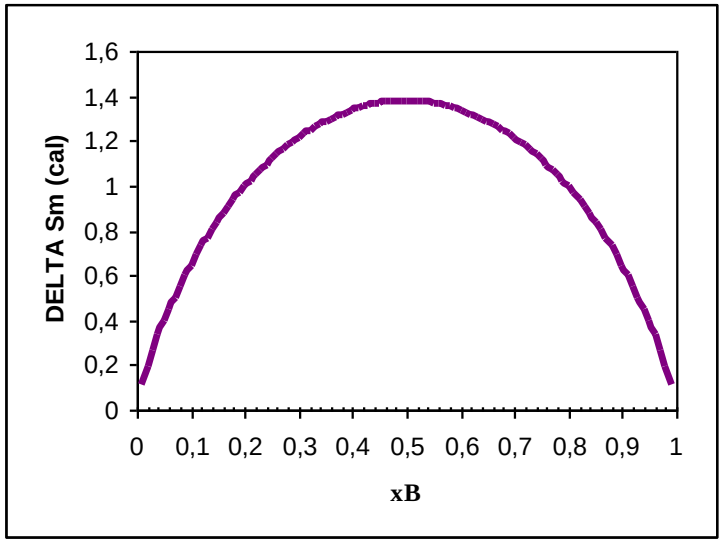
$$\boxed{\Delta S_m = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)}$$

Solução Ideal: $\Delta H_m = 0$

Como: $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \Rightarrow$

$$\Delta S_m = -\frac{\Delta G_m}{T} \Rightarrow$$

$$\Delta S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



COEFICIENTE DE ATIVIDADE RAOULTIANA: γ_B e ΔH_m

Solução **Não - Ideal :**

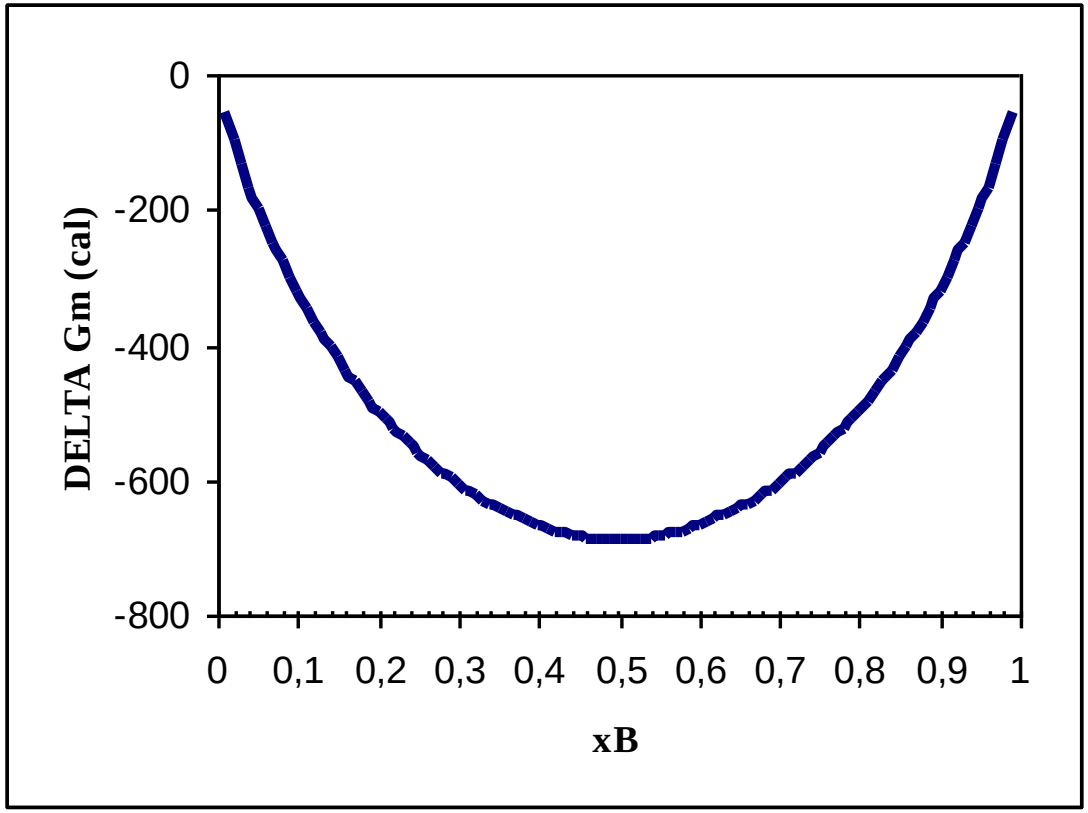
$$\Delta G_m = RT\left(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B\right)$$

$$a_A = \gamma_A x_A$$

$$\Delta G_m = RT\left(x_A \ln \gamma_A x_A + x_B \ln \gamma_B x_B\right)$$

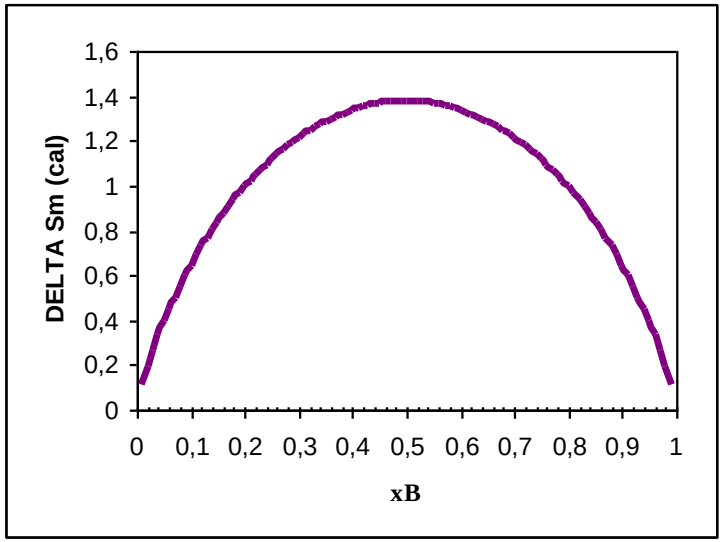
$$\Delta G_m = RT\left(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B\right) + RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$



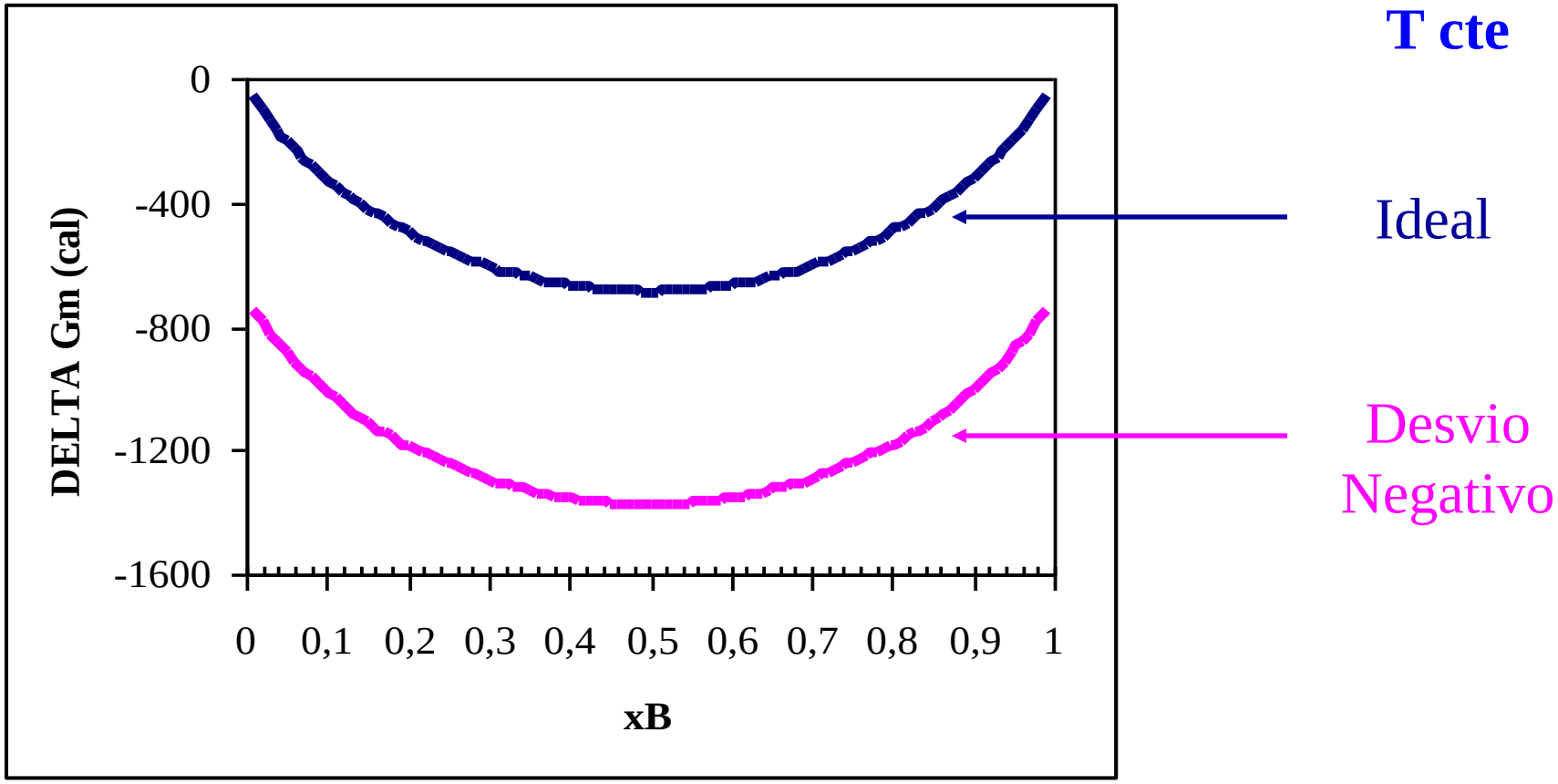
Solução Ideal

T cte



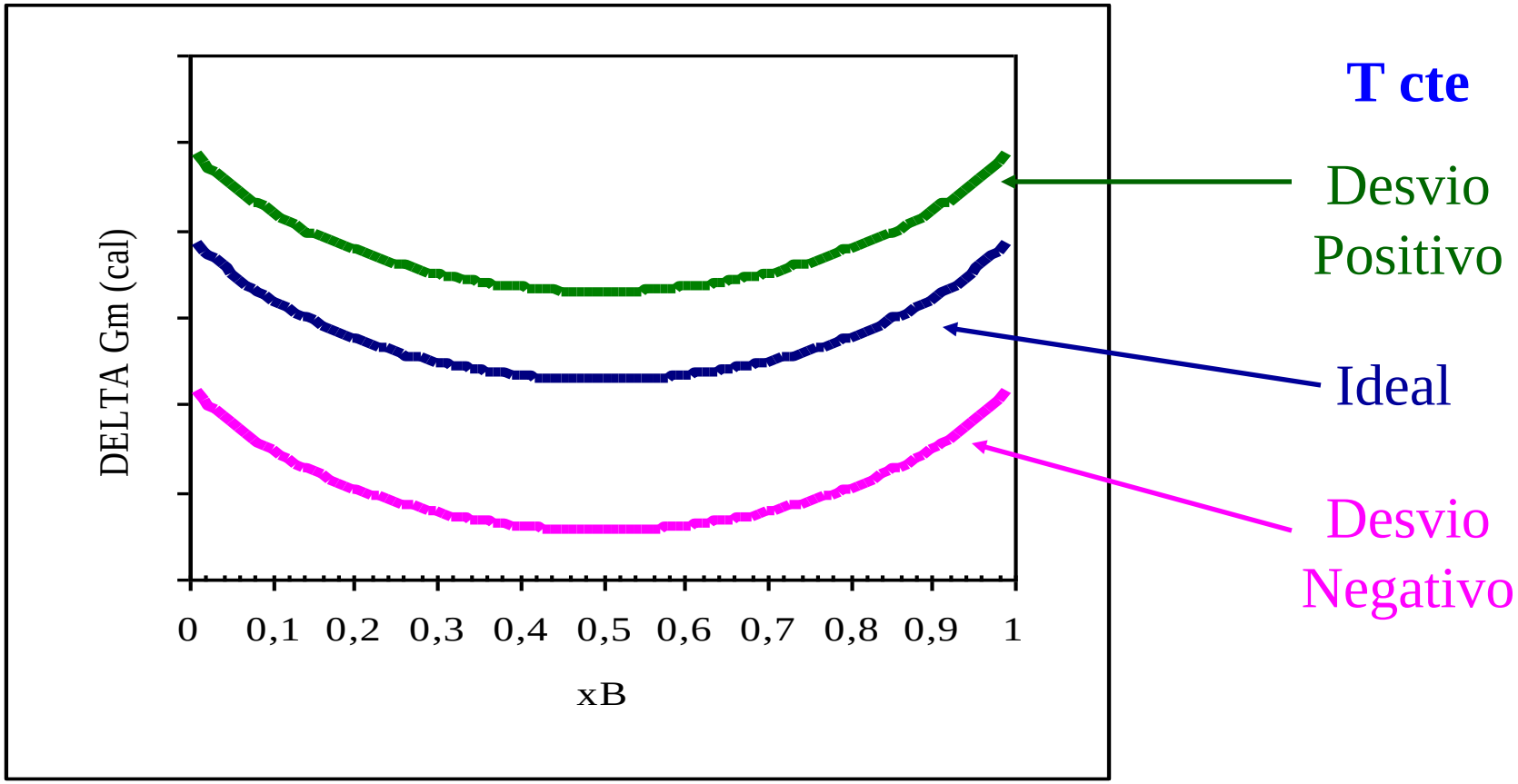
$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Solução
Não-Ideal: Desvio Negativo



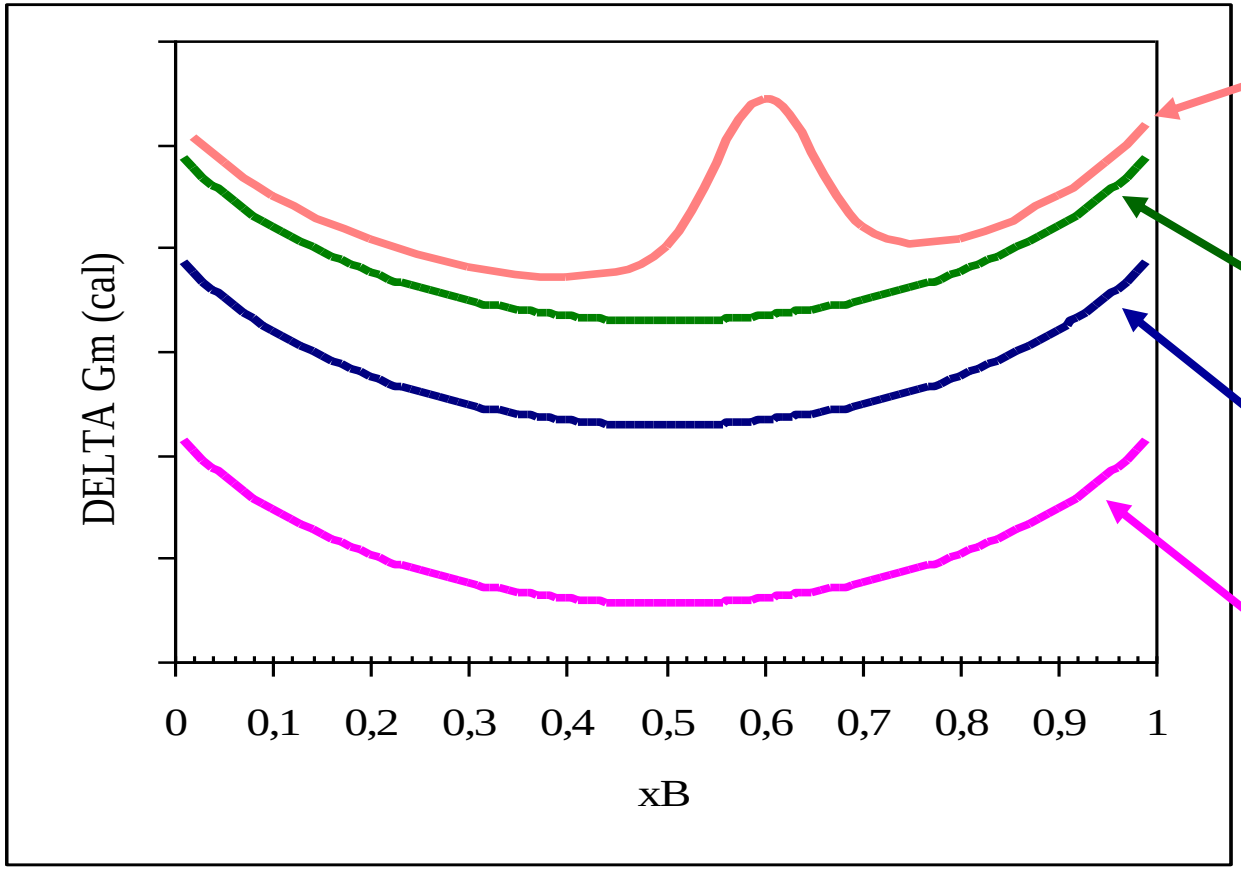
$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Solução
Não-Ideal: Desvio Positivo



$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Solução
Não-Ideal: Desvio Positivo



Desvio fortemente Positivo

Desvio Positivo

Ideal

Desvio Negativo

O mesmo raciocínio pode ser feito para os valores de $\mathbf{G_m}$.

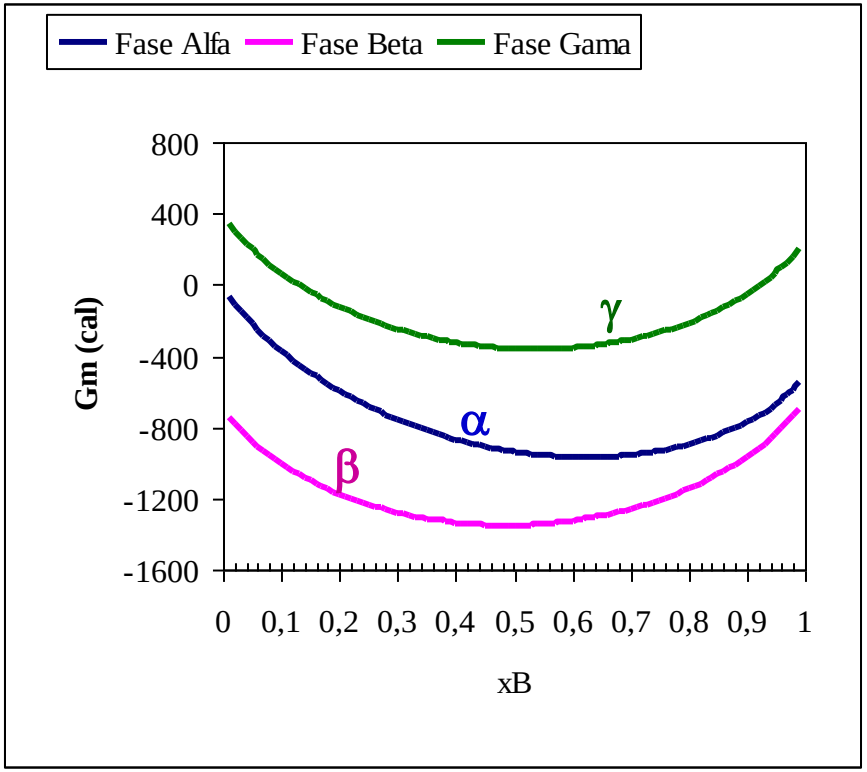
Isto é, para a *energia livre de Gibbs* das fases presentes no sistema.

Para pensar.

Quais são os Equilíbrios?

Obs. 1:

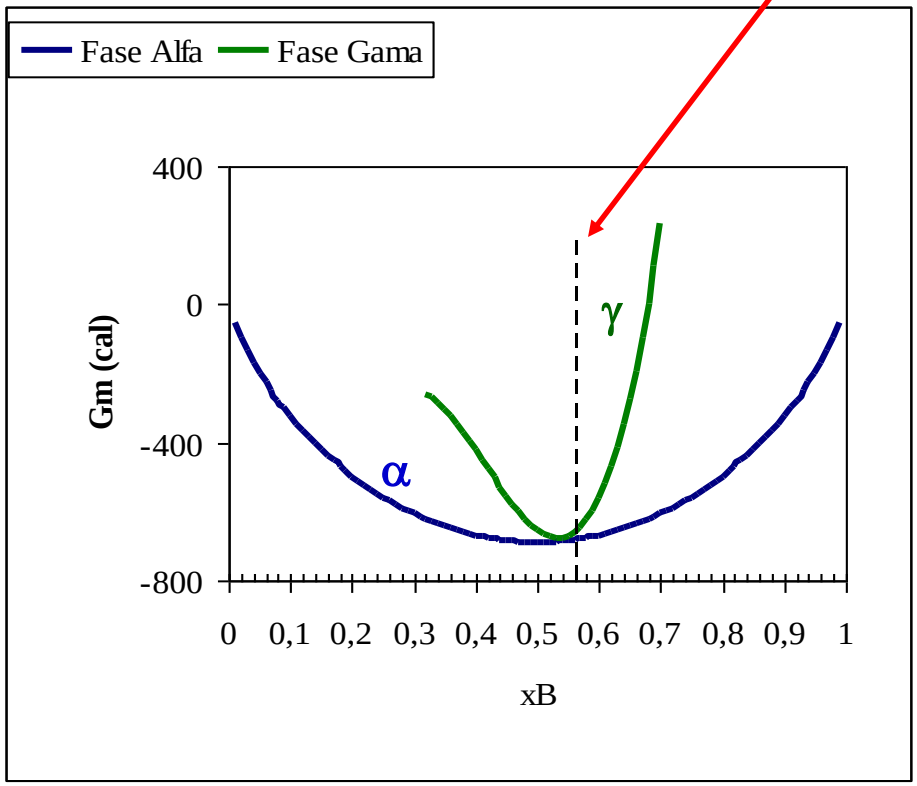
A Fase Beta é a mais estável em qualquer composição!!!



Para pensar.

Quais são os Equilíbrios?

Obs. 2:
Alfa e Gama estão em equilíbrio e com a mesma composição $x_{B,1}$.
Fora dessa composição, Alfa é estável.

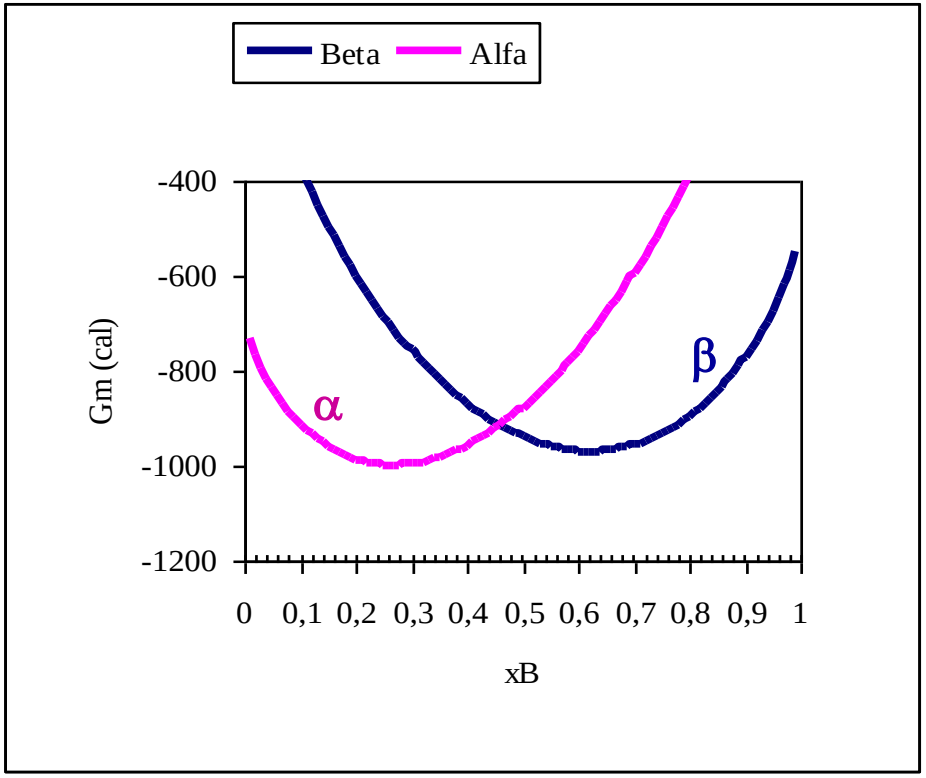


Para pensar.

Quais são os Equilíbrios?

Obs. 3:

Neste caso, algumas composições são estáveis como Alfa, outras como Beta e também há condições de misturas Alfa + Beta estáveis...



A condição de equilíbrio é dada pela igualdade do potencial químico de cada elemento em todas as fases.