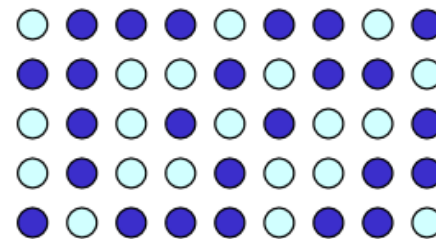
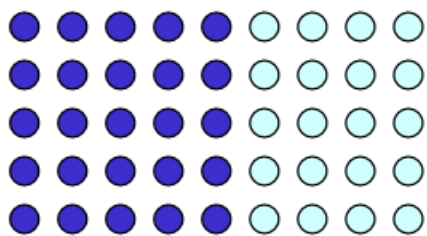




METMAT

# TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

# Formação da Solução



A puro  
 $x_A$

B puro  
 $x_B$

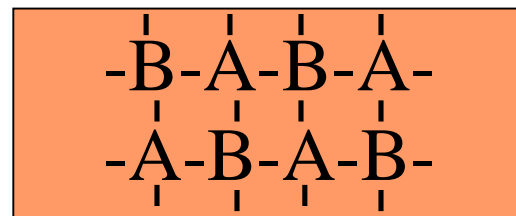
$\Delta J_m = ?$



Solução A-B  
1 mol

A-A

B-B

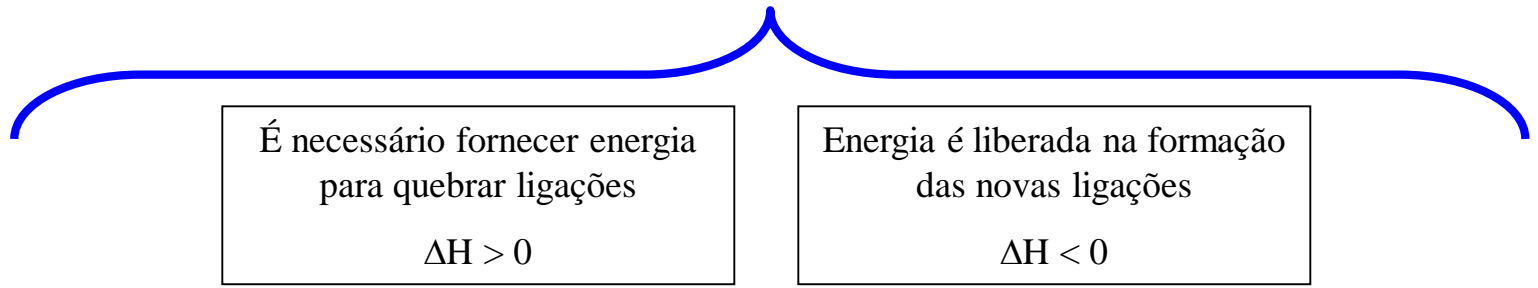
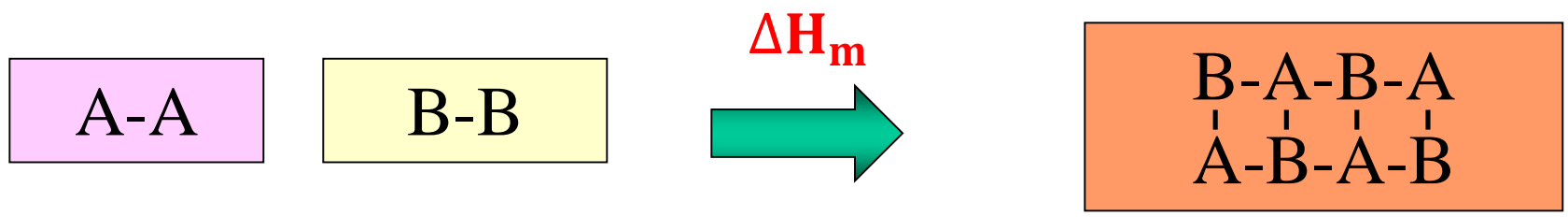


É necessário fornecer energia para quebrar ligações  
 $\Delta H > 0$

Energia é liberada na formação das novas ligações  
 $\Delta H < 0$



# Formação da Solução



**Balço:**

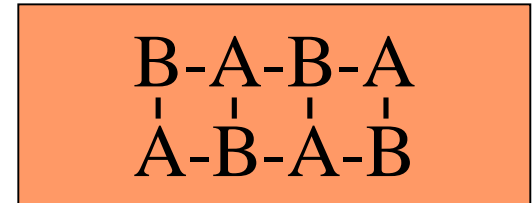
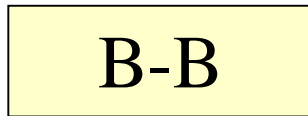
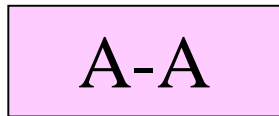
*Entalpias de ligação semelhantes ou próximas*  
Solução Ideal  
**Não há Interação**

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

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

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

# Formação da Solução



\*Na solução: Ligação mais **forte**  $\Rightarrow$

$\downarrow a_A$  e  $\downarrow a_B$  em relação ao Ideal  $\Rightarrow$

$\downarrow$  reatividade

\*Na solução: Ligação mais **fraca**  $\Rightarrow$

$\uparrow a_A$  e  $\uparrow a_B$  em relação ao Ideal  $\Rightarrow$

$\uparrow$  reatividade



$a_B$  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.

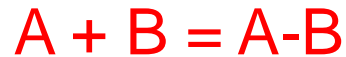
– SOLUÇÃO COM DESVIO POSITIVO:

- 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.

# A formação de uma solução A-B



Mistura Mecânica ( $G_A^0$  e  $G_B^0$ ) = Solução ( $\bar{G}_A$  e  $\bar{G}_B$ )

$$\Delta G_{\text{mistura}} = \Delta G^M = G_{\text{sol}} - G_{\text{MM}}$$

$$\Delta G^M = (n_A \cdot \bar{G}_A + n_B \cdot \bar{G}_B) - (n_A \cdot G_A^0 + n_B \cdot G_B^0) = n_A \cdot (\bar{G}_A - G_A^0) + n_B \cdot (\bar{G}_B - G_B^0)$$

$$\Delta G^M = n_A \cdot \Delta \bar{G}_A + n_B \cdot \Delta \bar{G}_B$$

$$(\div n_t = n_A + n_B)$$

$$\Delta \bar{G}^M = X_A \cdot \Delta \bar{G}_A + X_B \cdot \Delta \bar{G}_B$$

$$\Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^0 = R \cdot T \cdot \ln a_i$$

$$\Delta \bar{G}^M = X_A \cdot R \cdot T \cdot \ln a_A + X_B \cdot R \cdot T \cdot \ln a_B \Rightarrow$$

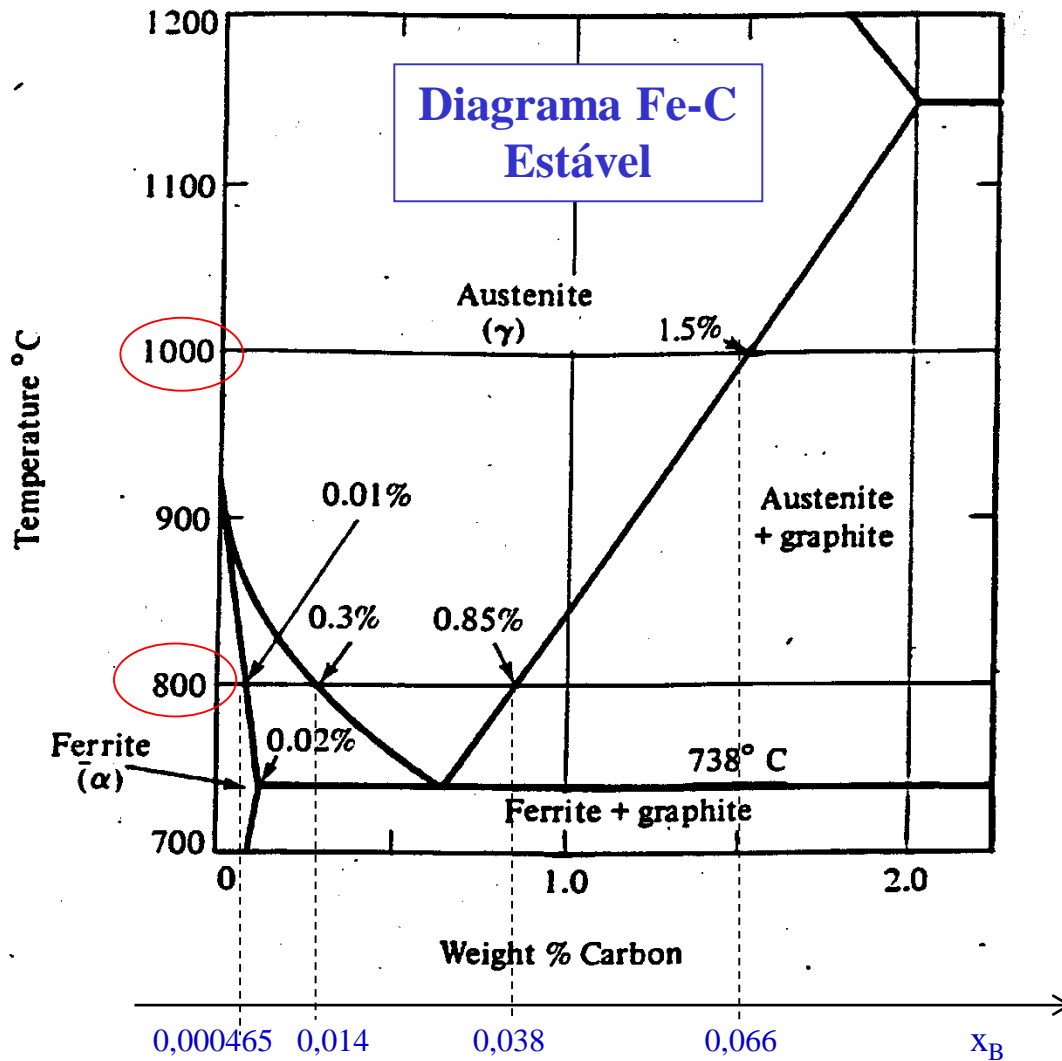
$$\Delta \bar{G}^M = R \cdot T \cdot (X_A \cdot \ln a_A + X_B \cdot \ln a_B)$$

$$\Delta \bar{G}^{M,ideal} = R \cdot T \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) = \Delta \bar{H}^{M,ideal} - \Delta \bar{S}^{M,ideal} \cdot T$$

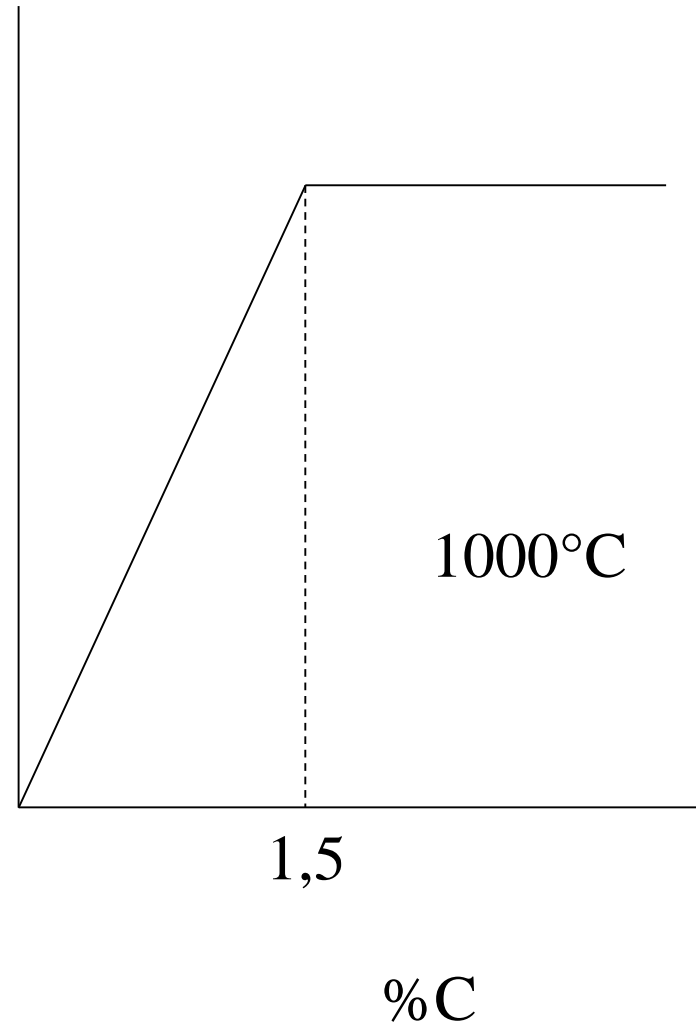
Portanto,

$$\Delta \bar{H}^{M,ideal} = 0$$

$$\Delta \bar{S}^{M,ideal} = -R \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)$$



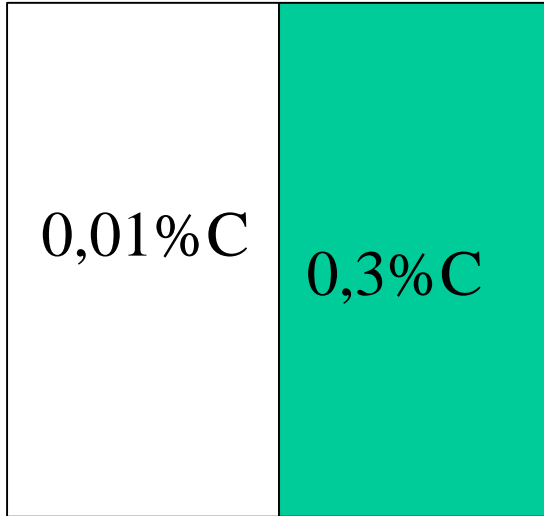
a



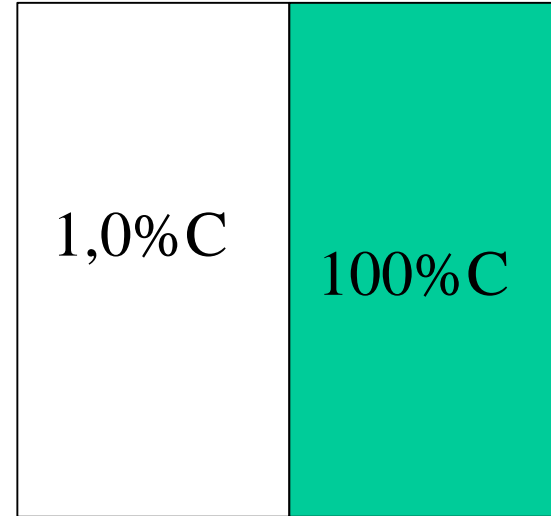
- No campo monofásico: atividade cresce com a concentração
- No campo bifásico: atividade é sempre constante; fases sem variação de composição química



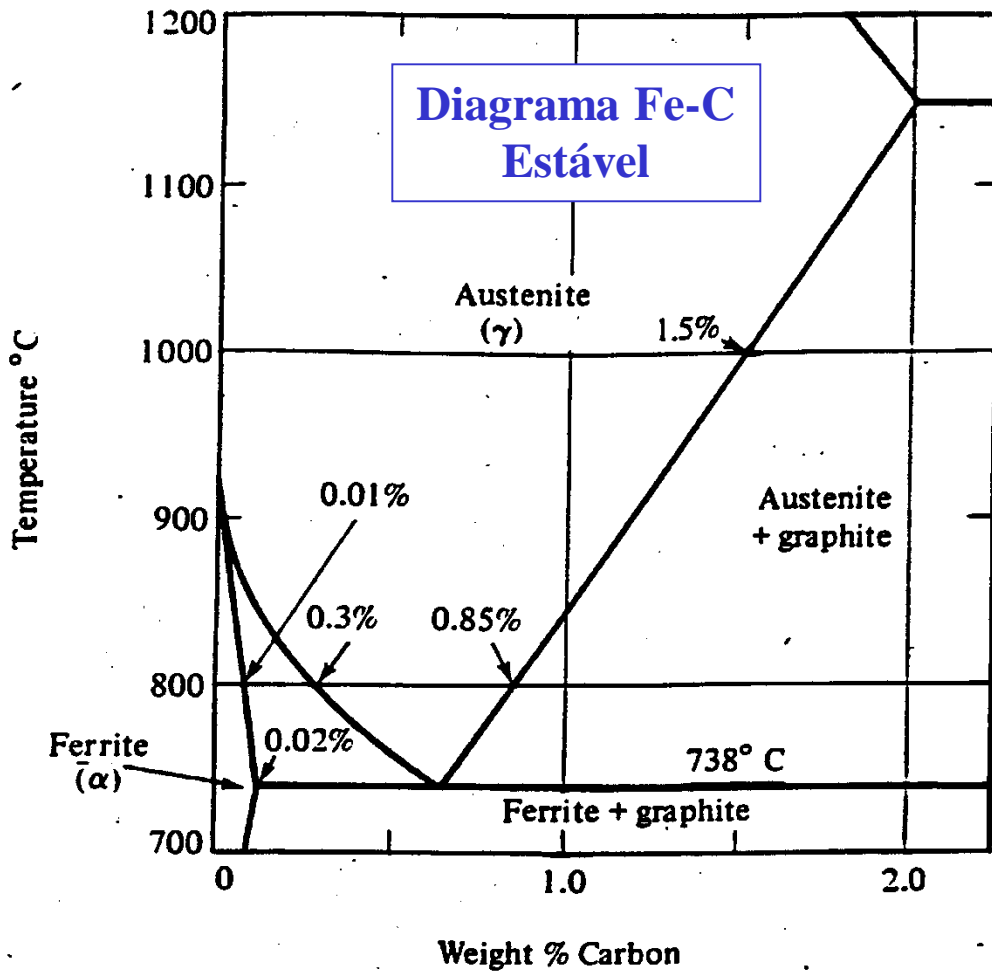
800°C



1000°C



Os sistemas acima estão em equilíbrio? Por que?

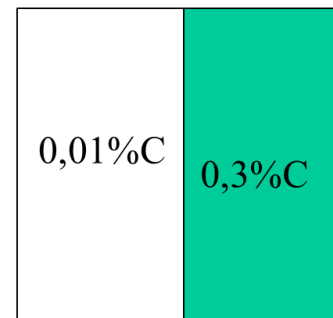


A 1000°C a liga Fe-C apresenta as fases  $\gamma$  ou mistura de  $\gamma$  com  $C_{\text{grafite}}$ .

A 800°C a liga Fe-C apresenta as fases  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $C_{\text{grafite}}$ , ou misturas delas.

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

800°C



1000°C

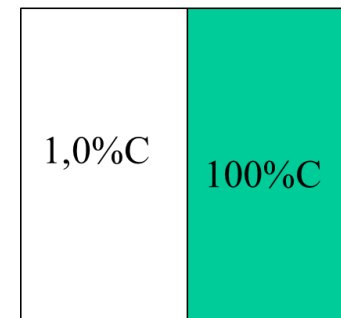
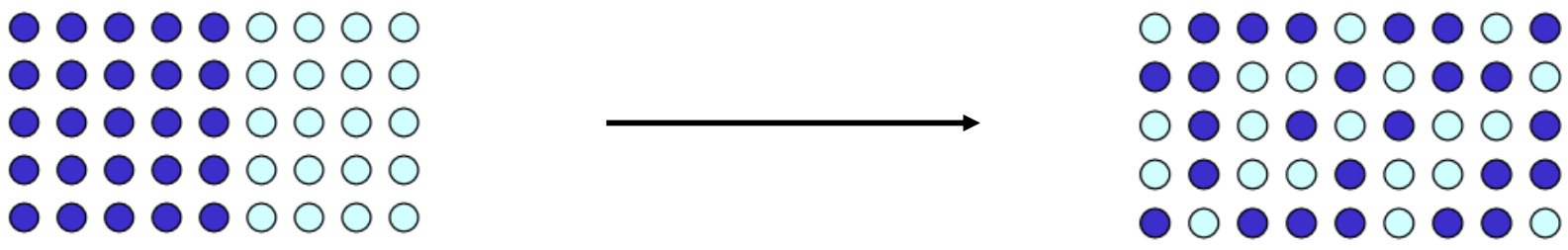


Diagrama de fases estáveis para o sistema Fe-C. A escala para o campo de ferrita está expandida. Referência: ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tokyo, MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974, Figure 4-13, p.112.

# Solução Ideal



$$H_{MM} = H_{sol}$$

Interações A-A, B-B e A-B semelhantes

$$S_{MM} \neq S_{sol}$$

Configuração diferente