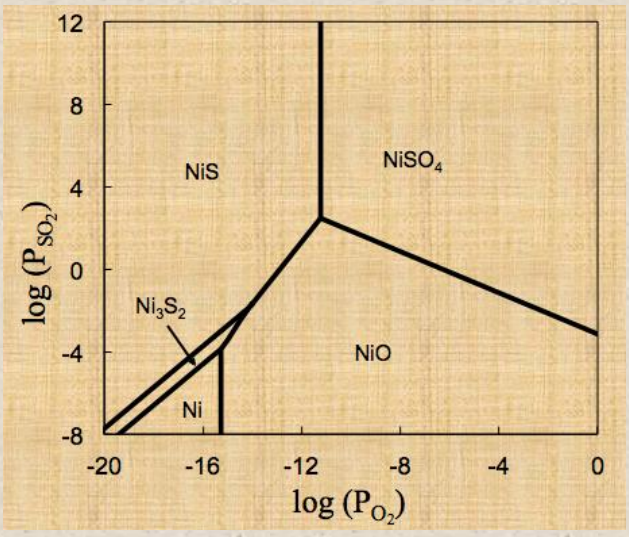
TERMODINÂMICA DOS MATERIAIS

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dF = -SdT - PdV$$



André Barros Cota

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Cota, André Barros
Termodinâmica dos materiais [livro eletrônico] / André Barros Cota. -- 1. ed. -- Ouro Preto, MG : Ed. do Autor, 2020.
PDF

Bibliografia
ISBN 978-65-00-13177-2

1. Diagramas de fase 2. Engenharia 3. Termodinâmica 4. Termodinâmica - Estudo e ensino I. Título.

20-50198 CDD-621.4021

Índices para catálogo sistemático:

1. Termodinâmica : Engenharia 621.4021

Maria Alice Ferreira - Bibliotecária - CRB-8/7964



Este livro é dedicado a meus filhos Maristella e Samuel
e minha esposa Renata.

Conteúdo

Prefácio viii
Autor ix
Bibliografia x

Capítulo 1- Introdução. Conceitos básicos
1.1 Introdução 01
1.2 Sistema termodinâmico 02
1.3 Funções de estado e variáveis de processo 06
1.4 Unidades de grandezas termodinâmicas 08

Capítulo 2- Leis da termodinâmica
2.1 Introdução 09
2.2 1ª lei da termodinâmica 09
2.3 2ª lei da termodinâmica 14
2.3.1 Produção de entropia 16
2.3.2 Cálculo das variáveis de processo (Q e W) 19
2.3.3 Cálculo das funções de estado 19
2.3.4 Relações entre transferência de calor e entropia 20
2.3.5 Exemplos: máquinas térmicas e taxa de produção de entropia 22
2.3.6 1ª e 2ª leis da termodinâmica combinadas 25
2.4 3ª Lei da termodinâmica 25
Exercícios 26

Capítulo 3- Funções de energia. Relações termodinâmicas
3.1 Introdução 28
3.2 Funções de energia 28
3.2.1 Entalpia 29
3.2.2 Energia livre de Gibbs 31
3.2.3 Energia livre de Helmholtz 32
3.3 Variáveis experimentais 33
3.3.1 Coeficiente de dilatação térmica (α) 33
3.3.2 Coeficiente de compressibilidade isotérmica (β) 35
3.3.3 Capacidade térmica 35
3.4 Relações de Maxwell 38
3.5 Relações termodinâmicas 41
3.5.1 Funções de estado em função de T e P 41
3.5.2 Procedimento geral 44
3.6 Gases 48
3.6.1 Gases ideais 48
3.6.2 Gases reais 50
3.6.3 Gases ideais - Expansão adiabática 51
3.7 Efeito Joule-Thomson 56
3.8 Matéria Condensada - sólidos e líquidos 57
Referências 61
Exercícios 61

Capítulo 4- Espontaneidade e equilíbrio termodinâmico
4.1 Introdução 66
4.2 Sistemas abertos 67
4.3 Sistema Isolado. Equilíbrio. Espontaneidade 68
4.4 Sistema não isolado. Equilíbrio. Espontaneidade 72
4.4.1 Sistema fechado com volume e entropia constantes 73
4.4.2 Sistema fechado com entropia e pressão constantes 74
4.4.3 Sistema fechado com temperatura e volume constantes 74
4.4.4 Sistema fechado com temperatura e pressão constantes 74
4.5 Equilíbrio em um sistema heterogêneo multicomponente 75
4.6 Demonstração formal da mínima energia 77
4.7 Estabilidade térmica 77
Exercícios 78

Capítulo 5- Equilíbrio de fases em sistemas unários
5.1 Introdução 81
5.2 Diagramas de fases unário 81
5.3 Classificação das transições de fases 86
5.3.1 Transições de 1ª ordem 86
5.3.2 Transições de 2ª ordem 88
5.4 Estabilidade relativa 88
5.5 Energia livre de Gibbs em função da temperatura (P=cte) 90
5.6 Energia livre de Gibbs em função da pressão (T=cte) 96
5.7 Equação de Clausius-Clapeyron 96
5.7.1 Curva de fusão/solidificação 99
5.7.2 Curva de vaporização/condensação 101
5.7.3 Curva de sublimação/ressublimação 101
5.7.4 Ponto triplo 102
5.8 Exemplos de diagramas unários 103
5.9 Criticalidade 107
Referências 111
Exercícios 111

Capítulo 6- Introdução a termodinâmica estatística
6.1 Introdução 114
6.2 Conceitos básicos 114
6.2.1 Níveis de energia 114
6.2.2 Macroestado 115
6.2.3 Microestado e multiplicidade 116
6.3 Entropia. Distribuição de Boltzmann 120
6.3.1 Entropia 120
6.3.2 A distribuição de Boltzmann 124
6.3.3 Propriedades termodinâmicas do sistema e a função de partição 127
6.4 Aplicações 128
6.4.1 Modelo com dois níveis de energia 128
6.4.2 Capacidade térmica dos sólidos 130
Referências 137
Exercícios 137

Capítulo 7- Termodinâmica das soluções

7.1 Introdução 139
7.2 Composição química da solução 141
7.3 Propriedades parciais molares ($\overline{Y}_k$) 142
7.3.1 Volume parcial molar ($\overline{V}_k$) 143
7.3.2 Definição de propriedade parcial molar 144
7.3.3 Equação de Gibbs-Duhem 146
7.4 Variação da energia livre de Gibbs devido a formação de uma solução 147
7.5 Determinação das propriedades parciais molares 151
7.5.1 Das propriedades de mistura 151
7.5.2 Método da tangente 152
7.6 Relações entre as propriedades parciais molares 153
7.7 Misturas de gases. Fugacidade 156
7.7.1 Mistura de gases ideais 156
7.7.2 Fugacidade 159
7.8 Potencial químico. Atividade. Coeficiente de atividade 160
7.8.1 Fugacidade de líquidos e sólidos 161
7.8.2 Atividade. Coeficiente de atividade 162
7.9 Soluções reais 164
7.10 Soluções diluídas. Leis de Raoult e Henry 167
7.11 Modelos de soluções 170
7.11.1 Soluções ideais 170
7.11.2 Soluções regulares 172
7.11.3 Soluções reais 178
7.12 Fases puras. Fases terminais. Fases intermediárias 179
Referências 181
Exercícios 181

Capítulo 8- Termodinâmica dos Diagramas de Fases Binários

8.1 Introdução 185
8.2 Regra das fases de Gibbs 186
8.3 Regra da alavanca 192
8.4 Estabilidade relativa. Equilíbrio de duas fases 194
8.5 Falha de miscibilidade. Curva espinodal 200
8.6 Estado de referência 205
8.6.1 Mudança no estado de referência 205
8.6.2 Soluções líquida e sólida ideais 206
8.7 Diagrama de fases isomorfo 209
8.7.1 Soluções sólida e líquida comportam-se idealmente 212
8.7.2 Soluções sólida e líquida não ideais 216
8.8 Microestrutura 225
8.9 Transformações de fases invariantes 225
8.10 Diagrama de fases eutético binário 228
8.10.1 Efeito da temperatura sobre a solubilidade sólida – Curva *solvus* 233
8.10.2 Sistema com composição eutética - Diagrama Pb-Sn 235
8.10.3 Sistema com composição hipoeutética - Diagrama Pb-Sn (0-2%W Sn) 237
8.10.4 Sistema com composição hipoeutética - Diagrama Pb-Sn (30%W Sn) 237
8.10.5 Sistema sem solubilidade no estado sólido 241

8.11 Diagrama de fases peritético binário 242
8.12 Diagrama com fases e compostos intermediários 247
8.13 Transformações no estado sólido: eutetoide e peritetoide 252
8.14 Transformações monotética e sintética 257
8.15 Erros ao construir diagramas de fases binários 258
8.15.1 Extrapolação do limite de solubilidade 258
8.15.2 Erros típicos na construção de diagramas de fases 259
Referências 262
Exercícios 263

Capítulo 9- Termodinâmica dos Diagramas de Fases Ternários
9.1 Introdução 269
9.2 Triângulo de Gibbs (triângulo de composição) 272
9.3 Equilíbrio no sistema ternário 273
9.4 Regra da alavanca 275
9.5 Seções isotérmicas 278
9.5.1 Diagrama ternário isomorfo 278
9.5.2 Solidificação no equilíbrio em um diagrama ternário isomorfo 281
9.5.3 Aplicação da regra das fases 283
9.5.4 Diagrama de fases ternário com três fases em equilíbrio 285
9.5.5 Diagrama de fases ternário com quatro fases em equilíbrio: Classe I 288
9.5.6 Diagrama de fases ternário com quatro fases em equilíbrio: Classe II 291
9.5.7 Diagrama de fases ternário com quatro fases em equilíbrio: Classe III 295
9.6 Projeções politérmicas 298
9.6.1 Diagrama eutético ternário sem solubilidade no estado sólido 301
9.6.2 Linhas e teorema de Alkemade 308
9.6.3 Diagrama ternário sem solubilidade no estado sólido - Composto binário de fusão congruente 308
9.6.4 Diagrama ternário sem solubilidade no estado sólido – Composto binário de fusão incongruente 314
9.6.5 Diagrama ternário sem solubilidade no estado sólido – Composto ternário 319
9.6.6 Pontos invariantes na projeção politérmica 322
Referências 324
Exercícios 325

Capítulo 10- Termodinâmica e Equilíbrio Químico
10.1 Introdução 331
10.2 Energia livre de Gibbs de uma reação. Constante de equilíbrio 332
10.2.1 Efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio 336
10.2.2 Efeito da pressão sobre a constante de equilíbrio 337
10.3 Reações envolvendo gases 337
10.4 Reações múltiplas envolvendo gases 338
10.5 Reação envolvendo gases e fases condensadas puras 340
10.5.1 Diagramas de Richardson-Ellingham para a oxidação 343
10.5.2 Equilíbrio em misturas de CO-CO_2 e H_2-H_2O 353
10.5.3 Diagramas de predominância 357
Referências 366
Exercícios 366

Capítulo 11- Termodinâmica de Superfícies e Interfaces

11.1 Introdução 370
11.2 Modelo de interface de Gibbs. Tensão superficial 371
11.2.1 Modelo de interface de Gibbs 371
11.2.2 Tensão superficial ou interfacial (σ) 374
11.3 Energia de superfície (γ) 384
11.3.1 Definição 384
11.3.2 Efeito da curvatura da interface sobre as condições de equilíbrio 385
11.3.3 Energia de superfície - Energia de ligação de átomos 387
11.3.4 Molhabilidade - Ângulo contato 390
11.3.5 Medição da energia de superfície 393
11.4 Morfologia das interfaces 396
11.5 Curvatura das interfaces e o equilíbrio de fases 399
11.5.1 Efeito da curvatura da interface sobre o potencial químico 400
11.5.2 Efeito da curvatura da interface sobre a pressão de vapor de uma fase condensada 401
11.5.3 Efeito do tamanho da partícula sobre a temperatura de fusão 402
11.5.4 Efeito do tamanho da fase condensada sobre a solubilidade na fase adjacente 404
11.6 Adsorção 406
11.6.1 Adsorção e dessorção 406
11.6.2 Equação de adsorção de Gibbs 407
11.6.3 Aplicações da equação de adsorção de Gibbs 408
11.6.4 Isotermas de adsorção 410
11.7 Nucleação 415
11.7.1 Introdução 415
11.7.2 Nucleação homogênea 417
11.7.3 Nucleação heterogênea 419
Referências 421
Exercícios 422

Capítulo 12- Termodinâmica de Defeitos

12.1 Introdução 425
12.1.1 Defeitos pontuais 425
12.1.2 Defeitos lineares – Discordâncias 427
12.1.3 Defeitos superficiais 430
12.1.4 Defeitos volumétricos 430
12.2 Defeitos em metais 430
12.2.1 Lacunas em metais elementares 430
12.2.2 Estudo das lacunas em metais 433
12.2.3 Auto-intersticiais em metais elementares 437
12.2.4 Dilacunas em metais elementares 438
12.2.5 Lacunas em soluções metálicas diluídas 440
12.3 Defeitos em compostos estequiométricos 442
12.3.1 Defeitos Frenkel 445
12.3.2 Defeitos Schottky 447
12.3.3 Defeitos Frenkel e Schottky no composto M_aX_b 451
12.3.4 Elétrons, buracos e ionização de defeitos 453

12.3.5 Reações de oxidação e redução 453
12.3.6 Defeitos extrínsecos em cristais iônicos - Impurezas 454
12.4 Defeitos em compostos não estequiométricos 455
12.4.1 Óxidos com deficiência de oxigênio 457
12.4.2 Óxidos com deficiência de metal 461
12.4.3 Equilíbrio em um composto com vários defeitos - Diagrama de Brouwer 462
Referências 467
Exercícios 467

Respostas 470

Prefácio

O livro é uma versão do que aprendi estudando em numerosos livros na preparação dos meus cursos na Universidade Federal de Ouro Preto. Relevantes foram os livros de DeHoff, Gaskell, Stølen, Campbell, Swalin, Lee, Lupis, Kofstad, Callen e outros que estão listados na bibliografia. O sistema internacional de unidades (SI) foi usado em todo o livro, exemplos qualitativos e quantitativos são discutidos e ao final de cada capítulo são listados exercícios, visando reforçar e fixar os conceitos apresentados.

Os primeiros capítulos do livro apresentam os conceitos termodinâmicos necessários para entender e descrever os diagramas de fases, e o estudo da termodinâmica das soluções complementam esses conceitos para o estudo dos sistemas binários e ternários. Foi incluído um capítulo onde é feito uma introdução a Termodinâmica Estatística, que é uma ferramenta que permite o cálculo de propriedades termodinâmicas, bem como fornece a interpretação estatística da entropia.

Três capítulos são dedicados ao estudo e interpretação dos diagramas unários, binários e ternários, enfatizando a importância da energia livre de Gibbs e como ela é usada para construir e interpretar os diagramas de fases.

Um capítulo é dedicado ao estudo da termodinâmica do equilíbrio químico, dos diagramas de Ellingham e de predominância, importantes na descrição de sistemas gás-matéria condensada.

Os dois últimos capítulos, termodinâmica dos defeitos estruturais e termodinâmica de interfaces, complementam o texto deste livro e são essenciais para o estudo das transformações de fases no estado sólido, bem como da estrutura dos materiais e de suas propriedades.

Buscou-se apresentar o texto de uma forma didática e relativamente completa, e espero que este livro possa motivar e contribuir com aqueles que têm interesse em Termodinâmica aplicada aos materiais.

Com o objetivo de manter uma lista atualizada de correções do livro, não hesite em me comunicar qualquer erro de digitação ou outros erros encontrados. As comunicações podem ser enviadas para abarroscota@gmail.com.

André Barros Cota

Ouro Preto, 2026 - MG

Autor

Agora professor titular aposentado da Universidade Federal de Ouro Preto, sou engenheiro metalúrgico, mestre em Física e doutor em Metalurgia Física. Em meus 36 anos como professor no Departamento de Física da UFOP lecionei de 2000 a 2018 os cursos de Termodinâmica dos Materiais, Transformações de Fases e Estrutura & Propriedades de Metais na graduação. Atuei na pós-graduação em Engenharia de Materiais/REDEMAT onde lecionei de 2005 a 2018 os cursos de Termodinâmica das Transformações de Fases e Tratamentos Térmicos de Metais & Ligas. Minhas orientações e publicações foram centradas no estudo das transformações de fases no estado sólido, estrutura e propriedades dos aços.

E-mail: abarroscota@gmail.com

Bibliografia

1. DeHoff, R. Thermodynamics in Materials Science. Second edition. New York: Taylor & Francis Group, 2006
2. Gaskell, D. R. and Laughlin, D. E. Introduction to the Thermodynamics of Materials. Sixth edition. New York: Taylor & Francis Group, 2018
3. Stølen, S. and Grande, T. Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects. West Sussex: John Wiley & Sons, 2004
4. Campbell, F.C. Phase Diagrams: Understanding the Basics. Ohio: ASM International, 2012
5. Swalin, R. A. Thermodynamics of Solids. Second edition. New York: John Wiley & Sons, 1972
6. Lee, H-G. Chemical Thermodynamics for Metals and Materials. London: Imperial College Press, 2000.
7. Lupis, C. H. P. Chemical Thermodynamics of Materials. New York: Elsevier Science Publishing Co., 1983
8. Kofstad, P. and Norby, T. Defects and Transport in Crystalline Solids. University of Oslo, 2007
9. Callen, H. B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. Second edition. New York: John Wiley & Sons, 1985
10. Silva, I. A. e Silva, C. A. Introdução aos Diagramas de Fases de Sistemas Metalúrgicos. 2016
11. Chang, Y. A. and Oates, W. A. Materials Thermodynamics. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010
12. Pelton, A. D. Phase Diagrams and Thermodynamic Modeling of Solutions. Amsterdam: Elsevier, 2019.
13. Castellan, G. W. Physical Chemistry. Third edition. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1983.
14. Hillert, M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis. Second edition. New York: Cambridge University Press, 2008
15. Porter, D. A., Easterling, K. E. and Sherif, M. Y. Phase Transformations in Metals and Alloys. Third edition. New York: Taylor & Francis Group, 2009
16. Tilley, R. J. D. Defects in Solids. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008
17. Meier, G. H. Thermodynamics of Surfaces and Interfaces: Concepts in Inorganic

Materials. Cambridge University Press, 2014
18. Jiang, Q. and Wen, Z. Thermodynamics of Materials. Beijing: Higher Education Press and Heidelberg: Springer, 2011
19. Devereux, O. F. Topics in Metallurgical Thermodynamics. John Wiley & Sons, Inc., 1993
20. Gokcen, N. A. and Reddy, R. G. Thermodynamics. Second edition. New York: Springer Science+Business Media, 1996
21. Shamsuddin, M. Physical Chemistry of Metallurgical Processes. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016
22. West, D. R. and Saunders, F.N. Ternary Phase Diagrams in Materials Science. Third edition. Maney Materials Science, 2002
23. Gordon, P. Principles of Phase Diagrams in Materials Systems. McGraw-Hill, 1968.
24. Chiang, Y-M., Birnie, D. P. and Kingery, W. D. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science. New York: John Wiley & Sons, 1997.
25. Saunders, N. and Miodownik, A. P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Oxford: Pergamon Materials Science, 1998
26. Nishizawa, T. Thermodynamics of Microstructures. Ohio: ASM International, 2008.
27. Ganguly, J. Thermodynamics in Earth and Planetary Sciences. Berlin: Springer, 2008
28. Sekerka, R. F. Thermal Physics: Thermodynamics and Statistical Mechanics for Scientists and Engineers. Amsterdam: Elsevier, 2015
29. Bokstein, B. S., Mendelev, M. I. and Srolovitz, D. J. Thermodynamics and Kinetics in Materials Science: A short course. Oxford: Oxford University Press, 2005
30. DeVoe, H. Thermodynamics and Chemistry. Second edition. Maryland: Pearson Education, 2011
31. Callister, W. D. Materials Science and Engineering: An Introduction. Seventh edition. New York: John Wiley & Sons, 2007
32. Adamson, W. A., Gast, A. P., Physical Chemistry of Surfaces. Sixth edition. New York: John Wiley & Sons, 1997

Capítulo 1. Introdução. Conceitos básicos

1.1 INTRODUÇÃO

A termodinâmica lida com conceitos fundamentais de temperatura e calor, importantes na descrição do comportamento da matéria em equilíbrio com sua vizinhança. No estudo dos sistemas em equilíbrio (sólidos, líquidos, gases, soluções, cristais com defeitos etc.), a termodinâmica permite prever o sentido das transformações viáveis nos materiais por meio da quantificação das variações de grandezas termodinâmicas que descrevem essas transformações.

A palavra termodinâmica vem de duas palavras do grego: *thermos* que significa calor e *dynamics* que significa movimento. Mas, a termodinâmica não lida com movimento; a termodinâmica descreve as interações que são mediadas por calor e trabalho (formas de energia), onde ocorrem trocas de energia entre sistemas macroscópicos em equilíbrio com sua vizinhança, que podem levar a mudanças internas nos sistemas, como as transformações de fases.

A termodinâmica não prevê o tempo em que as interações ocorrem, ou seja, não prevê a cinética de evolução do sistema, mas permite prever se uma transformação poderá ocorrer no sistema em contato com uma dada vizinhança. A termodinâmica fornece a base para responder à pergunta: se um sistema está em contato com a vizinhança I, o que ocorrerá com o sistema se ele for colocado em contato com outra vizinhança II?

A termodinâmica não faz referência a nenhum modelo microscópico que descreva a natureza da constituição da matéria. A termodinâmica é uma teoria fenomenológica ou macroscópica, baseada em fatos experimentais e é formada por leis empíricas. Por exemplo, na previsão da variação do volume que uma substância experimenta quando sua temperatura aumenta, é necessário apenas medir experimentalmente o coeficiente de expansão térmica da substância.

Ao adotar um enfoque macroscópico para as variáveis ou grandezas termodinâmicas que permitem caracterizar o sistema, como a temperatura, pressão, composição química e capacidade térmica, e ao prescindir da descrição detalhada dos mecanismos microscópicos envolvidos, a termodinâmica constrói um arcabouço conceitual de grande poder prático. Isso se deve à sua capacidade de relacionar, de forma unívoca, grandezas mensuráveis ao comportamento dos sistemas. Assim, mesmo desconhecendo o mecanismo responsável por um determinado processo, reação ou transformação, é possível prever, com base em medições

macroscópicas bem definidas, sob quais condições esse processo pode ou não ocorrer.

Para que a termodinâmica fenomenológica possa realizar previsões sobre o comportamento de sistemas utilizando medições experimentais macroscópicas, ela é estruturada em leis, definições e relações entre variáveis termodinâmicas.

Diferente da termodinâmica fenomenológica, a termodinâmica estatística estuda as propriedades macroscópicas de sistemas em equilíbrio por meio de uma abordagem estatística das propriedades microscópicas dos constituintes do sistema, estabelecendo uma conexão entre o mundo microscópico, constituído de um número muito grande de partículas em movimento (como átomos, moléculas ou íons) e o mundo macroscópico da termodinâmica. Esse nível de descrição fornece uma explicação das propriedades macroscópicas do sistema em termos do comportamento das partículas que o compõem, por meio de estratégias estatísticas.

A termodinâmica fenomenológica é limitada à descrição de sistemas que estão em equilíbrio termodinâmico com sua vizinhança. O equilíbrio termodinâmico do sistema, por definição, é o último estado atingido pelo sistema durante a sua evolução temporal e é uma indicação do sentido das transformações espontâneas ou naturais que ocorrem no sistema, que é um dos problemas fundamentais da termodinâmica. Assim, se conhecermos as condições iniciais do sistema e o seu sentido de evolução espontâneo ou natural, pode-se prever seu estado de equilíbrio. Uma das maneiras práticas de ser fazer essa previsão é usando os diagramas de fases de equilíbrio, que fornecem os campos de estabilidade das fases em que o sistema pode existir.

Por exemplo, se o sistema for H_2O, o diagrama de fases pressão (P) como uma função da temperatura (T) desse sistema exibe os campos de estabilidade das fases sólida (gelo), líquida (água) e vapor. Se as condições iniciais do sistema são P=0,62atm e T=100ºC (estado termodinâmico I, Figura 1.1), a fase estável ou de equilíbrio do sistema é a fase vapor. Se a pressão se mantém constante e a temperatura diminui para 30ºC (estado termodinâmico II, Figura 1.1) o diagrama de fases do sistema H_2O indica que a fase estável é a líquida.

1.2 SISTEMA TERMODINÂMICO

A **termodinâmica fenomenológica** está baseada em três leis empíricas, denominadas leis da termodinâmica, que descrevem a conservação da energia do universo, o aumento da entropia do universo e o limite inferior de temperatura que a matéria pode atingir.

Normalmente, o foco da termodinâmica é um subconjunto do universo, chamado de **sistema**, que é uma região do espaço que se deseja estudar (certa quantidade de matéria)

contida em uma superfície geométrica fechada chamada de fronteira, que separa o sistema do resto do universo (vizinhança). Um sistema também pode ser dividido em subsistemas.

Faz-se necessário descrever a natureza do conteúdo do sistema, sua localização e características da fronteira. O **estado termodinâmico** do sistema é descrito pelas suas propriedades macroscópicas, que são variáveis ou grandezas termodinâmicas que relatam a condição do sistema em um dado tempo, como sua temperatura (T), volume (V), pressão (P), energia interna (U), composição química etc. Quanto mais complexo o sistema, maior o número de grandezas ou variáveis termodinâmicas necessárias para descrevê-lo.

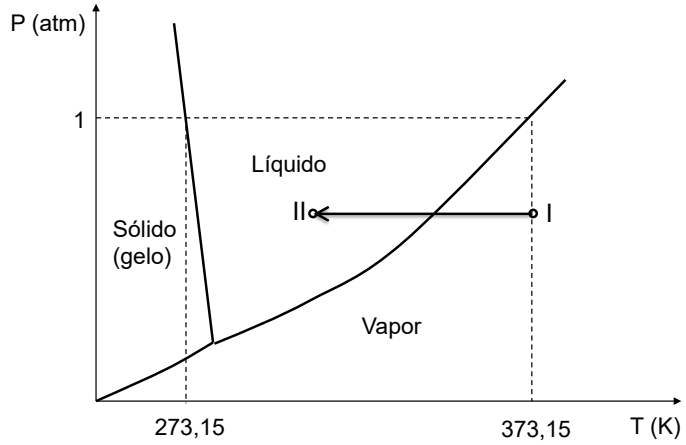


Figura 1.1- Diagrama de fases no equilíbrio da água (apenas ilustrativo e fora de escala)

Quando qualquer propriedade de um sistema varia, como a temperatura, volume e pressão, o estado termodinâmico do sistema muda e o sistema sofre um processo. Um **processo termodinâmico** pode ser definido como qualquer transformação, real ou idealizada, provoque uma alteração no estado de um sistema, conduzindo-o de um estado de equilíbrio termodinâmico a outro. O processo pode acontecer por uma ação externa ou pela remoção de um vínculo interno dentro do sistema. A termodinâmica não é capaz de determinar quanto tempo levará uma mudança no sistema, mas pode determinar o estado final que será atingido pelo sistema, o qual é independente da quantidade de tempo que demora o sistema em alcançar o equilíbrio.

Quando o sistema evolui no tempo, por meio de um processo específico, suas propriedades mudam. Um importante aspecto no desenvolvimento da termodinâmica é a dedução de relações entre grandezas termodinâmicas, de modo que a variação em alguma propriedade de interesse do sistema, como energia interna, possa ser calculada pelas variações de outras propriedades durante o processo, como temperatura e volume.

Na Figura 1.2 é esquematizado um **sistema termodinâmico**, que é um subconjunto do

universo e a **vizinhança** que é a parte do universo que é externa ao sistema. O sistema é separado de sua vizinhança pela sua **fronteira** e o conjunto sistema + vizinhança constitui o universo. Por exemplo, ao estudar o comportamento de um gás quando ele sofre aumento de temperatura, o sistema é o gás e a vizinhança é a fonte de calor (reservatório térmico) que provoca o aumento de temperatura.

A natureza da interação entre o sistema e a vizinhança é uma questão central na descrição do comportamento termodinâmico dos sistemas físicos. Em função da maneira de como o sistema interage com a sua vizinhança, os sistemas podem ser:

- **Isolados**: eles não interagem de qualquer maneira com a vizinhança; a fronteira do sistema tem que ser impermeável para qualquer forma de energia ou matéria. A energia do sistema é conservada em um sistema isolado, cujo volume mantém-se constante. O sistema isolado é uma idealização.
- **Fechados**: eles permitem apenas trocas de energia com a vizinhança, mas não a troca de matéria. A energia do sistema não é mais uma quantidade conservada.
- **Abertos**: os sistemas podem trocar energia e matéria com sua vizinhança; a energia do sistema não é conservada.

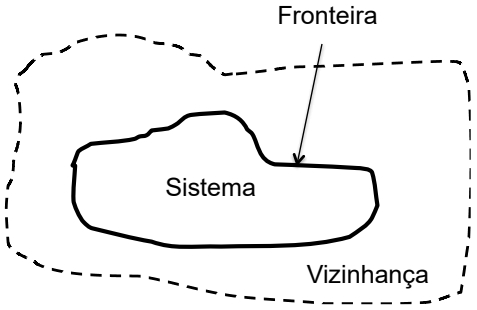


Figura 1.2- Sistema termodinâmico, vizinhança e a fronteira do sistema.

O sistema é também classificado em categorias:

- **Sistema unário**: é o sistema que tem apenas um componente químico (substâncias "puras"). Exemplos de sistemas unários: componente atômico Cu e o componente molecular H_2O (desde que não se dissocie em seus componentes atômicos).
- **Sistema multicomponente**: é o sistema com mais de um componente químico. O **sistema binário** é constituído de dois componentes (exemplo: Ag-Au) e o **sistema ternário** tem três componentes (exemplo: Fe-C-Si).
- **Sistema homogêneo**: é o sistema constituído apenas de uma fase. Entende-se por **fase** a uma porção do sistema (matéria) que apresenta propriedades químicas e físicas

uniformes (como composição química, densidade e estrutura cristalina), ou seja, em um sistema homogêneo as suas propriedades são as mesmas em todas as partes. O sistema homogêneo - sólido, líquido ou gasoso – é chamado de uma **solução** se a composição do sistema pode ser variada; os componentes da solução são substâncias que podem ser misturadas em quantidades variadas para formar a solução.

- **Sistema heterogêneo**: é o sistema constituído por mais de uma fase, ou seja, consiste em duas ou mais regiões homogêneas distintas que são separadas uma das outras por superfícies de descontinuidades. Por exemplo, o cimento Portland consiste em uma mistura das fases β-Ca_2SiO_4, Ca_3SiO_5, $Ca_3Al_2O_6$ e $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ (4 fases).
- **Sistema não reativo**: é o sistema em que não ocorrem reações químicas.
- **Sistema reativo**: é o sistema em que ocorrem reações químicas.
- **Sistema simples**: nesse sistema somente ocorrem trocas de energia entre o sistema e a vizinhança que surgem de mudanças térmica, de composição química e/ou mecânica.
- **Sistema complexo**: nesse sistema ocorrem trocas de energia entre o sistema e a vizinhança que surgem de influências gravitacionais, eletromagnéticas, de superfície e de deformações.

No caso de um recipiente de vidro fechado contendo água + gelo, o sistema pode ser classificado como unário, heterogêneo, fechado, não reativo e simples. Quando se estuda a oxidação de um metal, o sistema será descrito como um sistema multicomponente, heterogêneo e complexo, pois existem dois componentes (metal e oxigênio), pelo menos três fases (metálica, gasosa e óxido) e existem trocas de energia que surgem de influências superficiais.

Assim, os **sistemas termodinâmicos simples** têm composição química bem definida e são descarregados, despolarizados, quimicamente inertes, suficientemente grandes para que os efeitos de superfície possam ser desprezados e não são atuados por campos externos: elétricos, magnéticos e gravitacionais.

Com relação a natureza da fronteira, ela pode ser restritiva em relação a certas variáveis termodinâmicas. A fronteira pode ser:

- **Diatérmica**: permite apenas a passagem de energia sob a forma de calor.
- **Adiabática**: não permite a passagem de energia sob a forma de calor.
- **Permeável**: permite a passagem de partículas (matéria).
- **Impermeável**: não permite a passagem de partículas (matéria).
- **Móvel**: permite a mudança de volume do sistema e, portanto, permite o intercâmbio de

energia sob a forma de trabalho mecânico.

- **Fixa**: não permite a mudança de volume do sistema e, portanto, não permite o intercâmbio de energia sob a forma de trabalho mecânico.

1.3 FUNÇÕES DE ESTADO E VARIÁVEIS DE PROCESSO

Em termodinâmica o estado de um sistema é especificado em termos de variáveis ou grandezas termodinâmicas, que se referem ao estado macroscópico do sistema.

As **funções de estado**, que incluem as variáveis de estado e as funções de energia, são grandezas termodinâmicas cuja variação não dependem do processo termodinâmico que leva o sistema de um estado termodinâmico **I** ao seu estado corrente **II**, ou seja, a variação da grandeza termodinâmica depende apenas dos estados inicial e final do sistema.

São exemplos de **variáveis de estado**: entropia **S**, volume (**V**), pressão (**P**), temperatura (**T**), o número de partículas de cada constituinte químico ($\mathbf{N_k}$), fração atômica ou molar de um componente ($\mathbf{x_k}$), número de mols de componente ($\mathbf{n_k}$), energia de superfície (γ) e a área (**A**) da superfície, tensão (σ) e o comprimento (ℓ) para um fio, campo elétrico (**E**) e a polarização elétrica (**P**) para um material dielétrico, e campo magnético (**B**) e a magnetização (**M**) para um material magnético.

São **funções de energia**: energia interna (**U**), entalpia (**H**), energia livre de Gibbs (**G**) e energia livre de Helmholtz (**F**). É importante frisar que entropia não é energia.

Exemplificando, existe um número grande de processos em que a temperatura de um sistema pode variar de seu valor inicial T_I para o valor final T_{II}. Especificar a temperatura T_{II} do sistema no estado II não requer que seja especificado o processo pelo qual o estado II foi atingido, pois a temperatura é uma função de estado. Para calcular a variação de uma função de estado, quando o sistema evolui do estado I para o estado II, precisa-se apenas calcular a diferença entre os valores da função nos dois estados. Designando de Y uma função de estado e considerando dois processos diferentes A e B (Figura 1.3), tem-se:

$$\Delta Y(A) = \Delta Y(B) = Y_{II} - Y_I \tag{1.1}$$

Se o processo for cíclico, sendo Y uma função de estado, tem-se:

$$\oint dY = 0 \tag{1.2}$$

As variáveis termodinâmicas são classificadas em duas categorias: variáveis intensivas e variáveis extensivas.

As **variáveis intensivas** são invariantes de escala, isto é, independem do tamanho ou da quantidade de matéria do sistema. Exemplos: temperatura, pressão, densidade, potencial

químico e as grandezas ou variáveis termodinâmicas molares. Considere, por exemplo, um sistema que apresenta um valor uniforme de temperatura: se subdividirmos o sistema em vários subsistemas, todos eles terão a mesma temperatura que o sistema original.

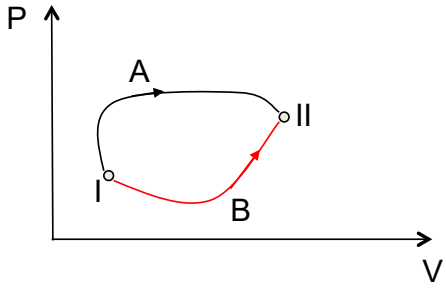


Figura 1.3- Sistema evolui do estado inicial I para o final II por dois processos.

As **variáveis extensivas** dependem do tamanho ou da quantidade de matéria do sistema. Se o sistema é subdividido em várias partes, o valor total de uma propriedade extensiva é igual à soma dos valores da propriedade de cada uma das partes. São variáveis extensivas o número de mols de um componente k (n_k), massa, volume, energia e entropia. Se denominarmos a variável extensiva por Y′ (Y′=U, H, F, G, V, S, n) e o sistema é subdividido em **p** subsistemas, cada um com uma propriedade Y'_j, a propriedade do sistema, Y′, é dada por:

$$Y' = \sum_{j=1}^{p} Y'_j \tag{1.3}$$

As variáveis intensivas podem ser identificadas por meio do limite da razão de duas variáveis extensivas. Por exemplo, uma grandeza termodinâmica molar é obtida pela razão entre variável extensiva Y′ e o número total de mols dos constituintes do sistema ($Y=Y'/n_T$); a densidade (variável intensa) é a razão entre as variáveis extensivas massa e volume do sistema ($\rho=m/V'$).

As **variáveis de processo** são grandezas que dependem especificamente da sequência de estados termodinâmicos que um sistema passou em um processo; só têm sentido falar em variáveis de processo para sistemas em mudanças. Elas dependem do caminho ou processo termodinâmico em que o sistema passa do estado termodinâmico **I** para o estado **II**. As variáveis de processo são: calor **Q** (quantidade de energia que flui para o sistema durante o processo), trabalho **W** (é o trabalho mecânico feito sobre o sistema pela pressão da vizinhança), trabalho **W′** (são os outros tipos de trabalhos feitos sobre o sistema durante o processo, como o químico, eletromagnético, gravitacional, superficial etc.).

Nota: o conceito de fase é uma idealização, desde que a existência de campos externos, tal como o gravitacional, leva a inomogeneidade no sistema. Além disso, como o sistema está fechado no espaço de volume V, as propriedades intensivas não podem ser uniformes devido a influência das paredes do recipiente. Contudo, no estudo da termodinâmica de um sistema é suposto que esses efeitos são pequenos e podem ser negligenciados.

1.4 UNIDADES DE GRANDEZAS TERMODINÂMICAS

No Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade das funções de energia, calor e trabalho é joule (J) e se as grandezas são molares é J/mol. Outra unidade muito usada para essas grandezas físicas, mas não pertencente ao Sistema Internacional, é a caloria (cal) e a relação entre elas é: 1cal=4,184J.

A unidade da grandeza pressão no SI é Pa (pascal) e essa unidade está relacionada com outras unidades usadas na prática: $1atm=1,013x10^5Pa$; $1bar=1x10^5Pa$; 1atm=760mmHg.

A unidade de volume no SI é m^3 e está relacionada com a unidade litros (L): $1m^3=1000L$. A unidade de temperatura absoluta é kelvin (K) e ela está relacionada com a unidade de temperatura ºC (graus celsius) por: T(K)=T(ºC)+273,15.

A constante universal dos gases ideais, que no Sistema Internacional de Unidades vale R=8,314J/Kmol, também é dada em outras unidades:

R=8,314J/Kmol=0,082atmL/Kmol=1,99cal/Kmol =62,3mmHgL/Kmol

Capítulo 2. Leis da Termodinâmica

2.1 INTRODUÇÃO

As leis da termodinâmica são empíricas, ou seja, são deduzidas de observações experimentais de como a matéria se comporta. A formulação matemática dessas observações empíricas foi completada ao final do século XIX, resultando nas leis da termodinâmica.

1ª Lei: Existe uma propriedade do universo, chamada sua **energia**, que não varia, independente do processo que ocorra. Isso significa que a energia do universo é constante, não importando o processo que ocorra; a energia pode ser convertida de uma forma em outra, mas não pode ser criada ou destruída.

2ª Lei: Existe uma propriedade do universo, chamada sua **entropia**, que varia sempre no mesmo sentido, não importando o processo que ocorra. A entropia (S) do universo sempre aumenta, qualquer que seja o processo termodinâmico.

3ª Lei: Existe uma temperatura inferior limite que pode ser atingida pela matéria, chamada de **zero absoluto de temperatura**, na qual a entropia de todas as substâncias é a mesma.

Essas leis da termodinâmica não se demonstram. A validade de cada lei da termodinâmica é aceita como universal, associada à sua comprovação experimental.

É interessante citar que a **lei zero** da termodinâmica estabelece que se os sistemas A e B estão em equilíbrio térmico (têm a mesma temperatura) e os sistemas A e C também estão em equilíbrio térmico, então o sistema B está em equilíbrio térmico com o sistema C.

2.2 1ª LEI DA TERMODINÂMICA

A 1ª lei da termodinâmica está fundamentada em uma lei empírica que estabelece que a energia do universo é constante. Em aplicações práticas focaliza-se a atenção em um subconjunto do universo, chamado sistema. Exceto em sistemas isolados, mudanças que ocorrem no sistema são sempre acompanhadas por mudanças na vizinhança do sistema durante o processo. Então, do ponto de vista de um processo específico que pode ocorrer, a soma das mudanças que ocorrem no sistema e na vizinhança inclui todas as mudanças que ocorrem no universo associadas ao processo.

Três tipos de energia podem ser utilizados para descrever a energia de um sistema: - **energia cinética**, que é a energia que o sistema possui associada ao seu movimento de translação e/ou rotação; - **energia potencial**, que é uma soma das energias potenciais gravitacional, centrífuga e eletromagnética; - **energia interna (U)**, que está associada à

condição interna do sistema.

A **energia interna** está associada à energia cinética de vibração (sólidos e líquidos), de translação e rotação (líquidos e gases) e à energia potencial (energia de ligação) dos átomos, íons e/ou moléculas dentro sistema. A energia interna não depende do movimento ou posição do sistema no espaço. A energia interna está associada a diferentes formas de energia, incluindo a mecânica, química, térmica e de superfície.

Se campos externos (gravitacional, centrífugo e eletromagnético) agem sobre o sistema, a energia total do sistema é a soma de sua energia interna e a energia potencial associada com os campos externos.

A termodinâmica lida, comumente, com as mudanças internas de um sistema em repouso. A energia interna de um sistema pode mudar pela transferência de energia através de sua fronteira. Assim, pode-se enunciar a **1ª lei da termodinâmica** referente ao sistema como:

"A variação de energia interna de um sistema em um processo deve ser sempre igual à soma de todas as energias transferidas através da fronteira do sistema durante o processo."

A **energia interna** é designada pela letra **U** e a variação de energia interna por **ΔU**. No sistema internacional, a unidade de energia interna é J=Joule. As formas de energia que podem ser transferidas são as variáveis de processo calor e trabalho.

Calor (Q) é a quantidade de energia que flui da vizinhança para o sistema ou do sistema para a vizinhança durante o processo. Por convenção, **Q>0** significa que o calor é absorvido pelo sistema, ou seja, a energia flui da vizinhança para o sistema; **Q<0** significa que o calor é liberado pelo sistema, ou seja, a energia flui do sistema para a vizinhança.

Trabalho mecânico (W) é a quantidade de energia que flui da vizinhança para o sistema ou do sistema para a vizinhança durante o processo. Por convenção, **W>0** significa que a vizinhança realiza trabalho sobre sistema, ou seja, a energia flui da vizinhança para o sistema; **W<0** significa que o trabalho é realizado pelo sistema sobre a vizinhança, ou seja, a energia flui do sistema para a vizinhança.

Trabalho (W′) representa as outras formas de trabalho feito sobre o sistema durante o processo. Incluem-se os trabalhos químico, de superfície e de deformação. O sinal de W′ é o mesmo de W.

A variação da energia interna do sistema é igual à soma das energias transferidas através da fronteira para o sistema (Figura 2.1) e a equação matemática da 1ª lei da termodinâmica pode ser escrita:

$$\Delta U = Q + W + W' \tag{2.1}$$

A equação se aplica a qualquer sistema e não há restrições com relação ao processo termodinâmico. Assim, se o processo for dividido em sucessivos passos infinitesimais que produzem variações infinitesimais de energia interna, que resultam das transferências infinitesimais de calor e trabalho através da fronteira do sistema, a energia deve ser conservada em cada passo infinitesimal.

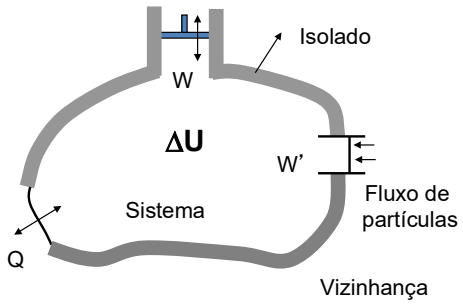


Figura 2.1- Representação esquemática da 1ª lei.

Para uma variação infinitesimal na condição do sistema, a Equação (2.1) torna-se:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W' \tag{2.2}$$

onde dU é uma diferencial exata, pois U é uma função de estado; ΔU depende apenas dos estados inicial e final do sistema e é independente da sequência de estados que os conectam. δQ, δW e δW′ são diferenciais inexatas, ou seja, elas dependem do caminho ou processo termodinâmico que leva o sistema do estado inicial ao final. Os valores de Q, W e W′ dependem do caminho percorrido pelo sistema, isto é, da sequência de estados termodinâmicos pelos quais ele passa ao longo do processo. É importante frisar que as integrais de δQ, δW e δW′ são Q, W e W′, respectivamente, pois estas formas de energia são absorvidas ou liberadas pelo sistema durante o processo; elas não variam durante o processo.

Trabalho mecânico

Para determinar o trabalho mecânico que a vizinhança realiza sobre um sistema, seja um sistema termodinâmico constituído de um gás contido em um recipiente isolado ocupando um volume V e cuja pressão é P, em que uma das paredes é móvel (pistão de área A) (Figura 2.2). Seja P_{ext} a pressão que a força externa **F** exerce sobre o pistão ($F=P_{ext}.A$).

Para obter uma equação que permite relacionar o trabalho mecânico com variáveis de estado, vamos supor que o ocorra um **processo reversível** de compressão do gás. Os processos reversíveis são processos nos quais o sistema passa por uma sequência contínua de estados de equilíbrio. Este tipo de processo é uma idealização, pois para que uma

transformação aconteça em um dado sistema é necessário tirá-lo do equilíbrio. No entanto, se uma transformação for realizada de maneira extremamente lenta, "quase-estática", é possível que os sucessivos estados de equilíbrio estejam muito próximos entre si, de maneira que o processo se aproxima bastante de um processo reversível. Apesar de não serem reais, os processos reversíveis são muito importantes em termodinâmica e permitem obter equações que descrevem as transformações em um sistema.

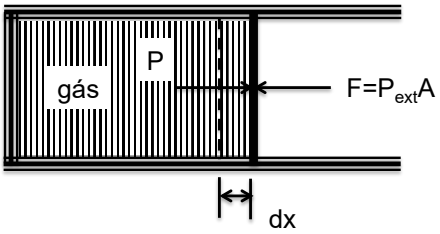


Figura 2.2- Processo de compressão reversível de um gás.

No equilíbrio, a pressão que o gás exerce sobre o pistão deve ser igual a pressão externa sobre o pistão ($P=P_{ext}=F/A$). Se o pistão sofre um deslocamento elementar **dx** no processo de compressão reversível do gás (Figura 2.2), o trabalho elementar realizado pela força externa vale:

$$\delta W = \vec{F}.d\vec{x} = F\,dx = P_{ext}A\,dx = P\,A\,dx \tag{2.3}$$

O produto Adx está relacionado com a variação infinitesimal de volume do gás. No processo de compressão $dV<0$, mas como $\delta W>0$ (o trabalho é realizado pela vizinhança sobre sistema aumentando sua energia interna), deve-se inserir um sinal negativo na relação entre dV e A.dx ($dV = -A\,dx$) na Equação (2.3):

$$\delta W = -P\,dV \tag{2.4}$$

Para um processo termodinâmico reversível específico, o trabalho mecânico realizado sobre o sistema pode ser calculado integrando a Equação (2.4) e o resultado corresponde à área abaixo da curva no diagrama P-V, que sempre vai depender do processo termodinâmico, ou seja, é necessário conhecer P=P(V):

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P.dV \tag{2.5}$$

Na Figura 2.3 é representado um diagrama P-V que mostra a evolução do sistema do estado inicial 1 para o estado 2 por dois processos reversíveis diferentes. No primeiro processo (Figura 2.3a), o sistema sofre uma descompressão isovolumétrica (volume

constante) seguida de uma expansão isobárica. O trabalho mecânico realizado sobre o sistema é a área indicada na Figura 2.3a, W_1. No segundo processo (Figura 2.3b), o sistema sofre uma expansão com a pressão variando linearmente com o volume e o trabalho mecânico realizado sobre o sistema é W_2. Observa-se que $W_1 \neq W_2$, o que era previsto, pois o trabalho é uma variável de processo.

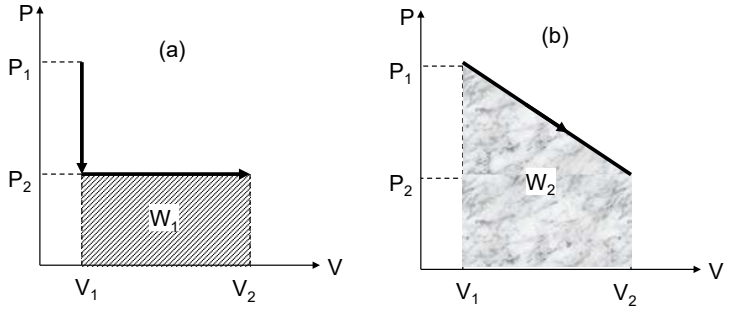


Figura 2.3- Diagrama P-V: trabalho mecânico em dois processos reversíveis diferentes.

A Tabela 2.1 resume alguns tipos de trabalho que podem ser realizados sobre o sistema, bem como as variáveis intensivas e extensivas envolvidas.

Tabela 2.1- Tipos de trabalhos que podem ser realizados sobre o sistema

Tipo de trabalho	Variável intensiva	Variável extensiva	Equação diferencial
Mecânico	P	V	$\delta W = -P.dV$
Elástico	F	ℓ	$\delta W' = F.d\ell$
Superfície	γ	A	$\delta W' = \gamma.dA$
Químico	μ_k	n_k	$\delta W' = \mu_k.dn_k$

onde: F - força de alongamento; ℓ - comprimento do fio; γ - energia de superfície; A – área superficial; μ_k – potencial químico do componente k na fase; n_k – número de mols do componente k na fase.

Calor

Calor é uma forma de energia que é trocada espontaneamente entre o sistema e sua vizinhança. A troca de energia entre dois corpos por transferência de calor só ocorrerá se existir um gradiente de temperatura (diferença de temperatura) entre os dois corpos. A temperatura está associada ao estado agitação de partículas (átomos, íons ou moléculas) em um corpo, caracterizando seu estado térmico; temperatura é uma medida da energia térmica

média de um corpo. Mas, calor é um fluxo de energia ou energia em trânsito, ou seja, é uma variável de processo. Calor não é energia que um corpo armazena: um corpo que está a uma temperatura mais alta não é um corpo que possui mais calor, mas sim um corpo com maior energia térmica média.

Por exemplo, se um copo com água gelada é colocado no ar à temperatura de 30ºC, observa-se que, devido ao fluxo de calor/energia do ar (que está a uma temperatura maior) para a água (que está a uma temperatura menor), água irá aquecer e o ar tenderia a resfriar até atingirem o equilíbrio térmico (água e ar têm a mesma temperatura). Mas, como tem muito mais ar que água, o ar pode ser considerado um reservatório térmico que absorve ou libera calor sem mudar sua temperatura e a temperatura da água no equilíbrio térmico será de 30ºC.

2.3 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

A 2ª lei da termodinâmica está baseada na lei empírica: "existe uma propriedade do universo, chamada sua **entropia**, que varia sempre no mesmo sentido, não importando o processo que ocorra". A entropia (S) do universo sempre aumenta, qualquer que seja o processo que ocorra.

É interessante citar os enunciados de Clausius e Kelvin da 2ª lei:

Clausius: "A entropia de um sistema isolado fora do equilíbrio tende a aumentar até o seu valor máximo no estado de equilíbrio".

Kelvin: "Um processo cíclico que envolve apenas a absorção de calor de uma fonte e a sua transformação total em trabalho não é possível".

Ao analisar a 1ª lei da termodinâmica, pode-se inferir que energia interna identifica os processos que são permitidos e a 2ª lei da termodinâmica, usando o conceito de entropia, identifica dentre os processos que são permitidos aqueles que são espontâneos ou irreversíveis. Os processos que ocorrem na natureza têm um sentido natural de mudanças. Por exemplo: - a condução de calor do corpo a uma temperatura maior para o que está a uma temperatura menor; - produção de calor devido ao atrito; - produção de calor pela passagem de corrente elétrica em um resistor; - transferência de calor por radiação; - uma explosão; - magnetização com histerese.

A 2ª lei da termodinâmica analisa experimentos que ocorrem naturalmente ou espontaneamente de uma forma abstrata. Todas as mudanças que ocorrem na natureza são espontâneas ou irreversíveis, ou seja, só ocorrem em um único sentido, desde que não exista interferência de uma força motriz externa. A moléculas de um gás espontaneamente se movem de regiões de alta pressão para as regiões de baixa pressão e o próprio gradiente de

pressão impulsiona a transferência de massa sem uma força motriz externa.

Dizer que um processo específico espontâneo ocorre em um sistema colocado em uma dada vizinhança significa que, para este sistema nessa vizinhança, o processo acontece e não o seu inverso. Por exemplo, o ferro deixado ao ar oxida. O óxido de ferro reduz-se a ferro quando colocado em um reator na presença de carbono.

A 2ª lei da termodinâmica se aplica a um volume elementar de um sistema que experimenta mudanças, assim como macroscopicamente ao sistema como um todo. Ela se aplica a cada incremento infinitesimal de tempo no processo, assim como ao processo como um todo.

O significado de entropia vem da termodinâmica estatística: a **entropia** é uma medida da **desordem** no sistema. Um aumento da entropia do sistema significa que a sua desordem aumentou. Um cristal sólido é mais ordenado do que seu líquido, pois no cristal os átomos ou íons estão arranjados em padrão bem definido; os átomos no líquido se movem e são menos ordenados que no cristal, logo a entropia do cristal é menor que a de seu líquido. A vaporização do líquido resulta em uma fase com maior entropia, pois os movimentos e as configurações dos átomos do líquido eram mais ordenados que os movimentos e configurações dos átomos na fase vapor.

O significado de desordem está relacionado ao grau no qual a energia, configuração e movimento atômico no sistema não são ordenados. Por exemplo, se os todos átomos em um sólido se movem de maneira uniforme, não existe desordem em seus movimentos. Por outro lado, se cada átomo segue uma trajetória que é independente dos outros átomos no sistema, então o movimento dos átomos no sistema é desordenado e aleatório.

Com relação a configuração dos átomos no sistema, considere uma liga com 50% de ouro e 50% de prata. Pode-se imaginar que existem várias configurações para arranjar os átomos individuais no sistema. Existem algumas configurações dos átomos que são precisas, ordenadas e perfeitas e nestas configurações sabe-se a exatamente a posição de cada átomo no sistema. Outras configurações dos átomos não seguem nenhum padrão e são altamente desordenadas. Os arranjos padronizados têm alto ordenamento e, por consequência, baixa entropia de configuração, enquanto os sistemas desordenados são de mais alta entropia.

Em processos espontâneos a quantidade de ordem tende a diminuir, isto é, a espontaneidade é naturalmente associada com processos que aumentam a desordem ou entropia do universo.

A 2ª lei foi aperfeiçoada no século XIX por meio de uma função de estado chamada de **entropia**. Por convenção essa função é definida de modo que a entropia do universo é igual à

soma da entropia do sistema mais a entropia da vizinhança e sempre aumenta: $\Delta S \geq 0$. A 2ª lei não é uma lei de conservação.

Como a energia, a entropia pode ser transferida através da fronteira do sistema, **entropia transferida (S_t)**, e é normalmente associada com a transferência de calor e/ou massa através da fronteira do sistema. A variação de entropia de um sistema não se restringe à entropia transferida através da fronteira. Existe uma contribuição adicional: a **produção de entropia (S_p)** dentro do sistema. A produção de entropia está relacionada à dissipação irreversível de energia dentro do sistema, presente em todos os processos que ocorrem na natureza.

Para o sistema, a variação de entropia em um processo é a soma da entropia transferida através da fronteira e da entropia produzida ou gerada durante o processo:

$$\Delta S(\text{sist}) = \Delta S_t(\text{sist}) + \Delta S_p(\text{sist}) \tag{2.6}$$

Considerando que a Equação (2.6) sobre a variação de entropia no sistema para mudanças finitas também pode ser aplicada para mudanças infinitesimais, a variação infinitesimal de entropia do sistema:

$$dS(\text{sist}) = dS_t(\text{sist}) + dS_p(\text{sist}) \tag{2.7}$$

Para o **sistema,** dependendo da natureza do processo, $\Delta S_t(\text{sist})$ pode ser positivo, negativo ou nulo. Mas, como uma consequência da 2ª lei da termodinâmica, $dS_p(\text{sist})$ é sempre positivo $\{\Delta S_p(\text{sist}) > 0\}$. Assim, a variação de entropia do sistema pode ser positiva, negativa ou nula, dependendo da natureza do processo.

Para a **vizinhança**, tratada como um sistema, tem-se para sua variação de entropia:

$$dS(\text{viz}) = dS_t(\text{viz}) + dS_p(\text{viz}) \tag{2.8}$$

Para o universo, sistema + vizinhança, a variação de sua entropia, dS(univ), é:

$$dS(\text{univ}) = dS(\text{sist}) + dS(\text{viz}) = [dS_t(\text{sist}) + dS_t(\text{viz})] + [dS_p(\text{sist}) + dS_p(\text{viz})] \tag{2.9}$$

Mas, a soma da entropia transferida do sistema para a vizinhança e da vizinhança para o sistema é igual a zero, ou seja, a entropia transferida para o sistema é o negativo da entropia transferida para a vizinhança. Como a entropia produzida no sistema e na vizinhança é sempre positiva, tem-se para variação da entropia do universo:

$$dS(\text{univ}) = dS_p(\text{sist}) + dS_p(\text{viz}) \quad \Rightarrow \quad dS(\text{univ}) > 0 \tag{2.10}$$

Este resultado mostra que enquanto a entropia do sistema pode aumentar, diminuir ou ficar constante, dependendo da natureza do processo, a entropia do universo sempre aumenta.

2.3.1 Produção de entropia

No mundo real, as mudanças que ocorrem no universo são espontâneas ou irreversíveis e

a essas mudanças está associada uma dissipação irreversível de energia. Ao sofrer mudanças espontâneas, o sistema apresenta uma redistribuição de matéria e/ou energia que não pode ser revertida simplesmente invertendo-se o sentido das influências que deram origem à mudança. A produção da entropia no sistema é uma medida quantitativa da dissipação de energia.

A taxa de produção de entropia que ocorre em um sistema durante um processo está relacionada à taxa em que o processo ocorre. Processos que ocorrem mais lentamente, colocando-se condições para que o sistema não fique distante do equilíbrio, resultam em menor dissipação irreversível de energia e em menor produção de entropia.

No caso limite, se o processo é imaginado ocorrer de modo infinitamente lento, com mudanças infinitesimais aplicadas ao sistema, o efeito dissipativo é praticamente nulo e a produção de entropia é zero. Estes processos são denominados **processos reversíveis ou quase-estáticos**, ou seja, eles podem ocorrer em ambos os sentidos e a produção de entropia é nula ($dS_p=0$). Nos **processos irreversíveis** (que ocorrem no mundo real), a produção de entropia é sempre maior que zero ($dS_p>0$).

Assim, para um **processo reversível** (sobrescrito R) que ocorre em um sistema, a variação de entropia do sistema está associada apenas a entropia que é transferida através da fronteira do sistema:

$$dS^R = dS_t^R + dS_p^R \quad \Rightarrow \quad dS_p^R = 0 \quad \Rightarrow \quad dS^R = dS_t^R \tag{2.11}$$

Se o sistema está **isolado** de sua vizinhança, não há transferência de entropia, pois a fronteira é fixa, impermeável e adiabática. Para o processo reversível, tem-se: $dS^R=0$.

Para **processos irreversíveis** (sobrescrito I) que ocorrem em um sistema:

$$dS^I = dS_t^I + dS_p^I \quad \text{e} \quad dS_p^I > 0 \tag{2.12}$$

Para ilustrar, considere um cilindro com um pistão contendo um gás a uma dada temperatura e pressão (Figura 2.4). Se o gás está em equilíbrio com sua vizinhança, a temperatura do gás é a mesma da vizinhança (atmosfera) e a pressão do gás é igual a pressão que a força externa exerce sobre o pistão. Supondo que o sistema está inicialmente em um estado termodinâmico na curva P-V, se uma força infinitesimal aplicada ao pistão o faz se mover lentamente para um estado adjacente ainda sobre a curva (R_{ev}), então o processo é reversível, pois não há dissipação de energia (não há atrito no movimento do pistão). A remoção da força infinitesimal fará que o sistema retorne ao seu estado inicial. O trabalho feito pela vizinhança é igual ao trabalho feito sobre o sistema.

Se existe atrito no movimento do pistão, ocorrem desvios da curva P-V (Figura 2.4) e nesse caso o trabalho feito pela vizinhança difere do trabalho feito sobre o sistema. Supondo

que o sistema está no estado inicial I, ao diminuir a força externa sobre o pistão observa-se que devido ao atrito o pistão não se move e a pressão externa diminui mantendo o volume do gás constante até o pistão começar a se mover. Quando o pistão se move a pressão externa varia com seu volume seguindo a curva P-V (I_{rr1}) indicada na Figura 2.4 até atingir o estado II. No processo inverso, a partir do estado II ao aumentar força externa sobre pistão observa-se que devido ao atrito o pistão não se move e ocorre um aumento da pressão externa a volume constante. Quando o pistão se move, a pressão externa varia com o volume seguindo a curva P-V (I_{rr2}) até que o sistema atinja o estado I. O processo é irreversível e a área dentro do ciclo corresponde a **energia dissipada irreversivelmente**.

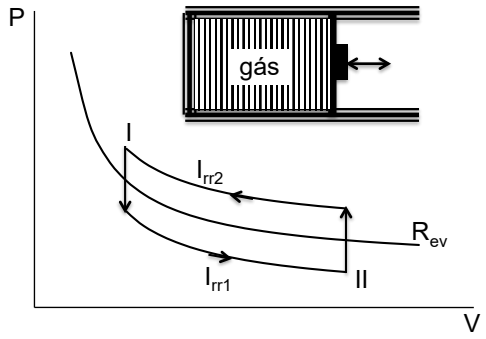


Figura 2.4- A curva representa a variação da pressão atuando no pistão de um cilindro contendo um gás ideal quando o volume varia pelo movimento do pistão.

A taxa na qual a energia é dissipada em um processo irreversível é igual ao produto da temperatura e a taxa de produção de entropia (σ):

$$T\sigma = JX \tag{2.13}$$

onde J é o fluxo generalizado de algum tipo e X é a força generalizada. No caso da corrente elétrica, o calor dissipado por efeito Joule é o produto da corrente (J) pela força eletromotriz (X).

Enquanto o conjunto fluxo-força pode ser expresso pela Equação (2.13), o fluxo deve naturalmente depender da força. Pode-se escrever o fluxo com uma função da força J{X}; no equilíbrio a força é zero. Se J{X} for expandido pela série de Taylor em torno de X=0 (equilíbrio), tem-se:

$$J\{X\} = J\{0\} + \frac{\partial J\{0\}}{\partial X}\frac{X}{1!} + \frac{\partial^2 J\{0\}}{\partial X^2}\frac{X^2}{2!}... \tag{2.14}$$

Nota-se que J{0}=0, desde que representa equilíbrio. Se os termos de ordem superior são negligenciados:

$$J\{X\} \propto X \tag{2.15}$$

Esse um é resultado importante da teoria: que as forças e seus fluxos conjugados são linearmente relacionados sempre que a dissipação possa ser escrita como na Equação (2.13), pelo menos quando os desvios do equilíbrio não são grandes. Ainda neste capítulo será dado um exemplo referente ao uso das equações (2.13) e (2.15).

2.3.2 Cálculo das variáveis de processo (Q e W)

Nos processos reversíveis, cada estado intermediário pelo qual o sistema passa é descrito pelos valores de T e P. Logo, Q e W são calculados de forma simples e direta. Por exemplo, o trabalho mecânico é determinado por meio da Equação (2.5):

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P.dV \tag{2.5}$$

ou seja, pela integração do produto de duas funções de estado, P e V.

Nos processos irreversíveis, o cálculo de Q e W é mais complexo, pois a evolução do sistema do estado inicial ao estado final requer o conhecimento de T=T(x,y,z,t) e P=P(x,y,z,t).

2.3.3 Cálculo das funções de estado

Tanto nos processos reversíveis quanto nos processos irreversíveis o cálculo das variações das funções de estado é simples e direto, pois as funções de estado dependem apenas dos estados termodinâmicos inicial e final do sistema.

Por exemplo, seja a função de estado Y, onde Y=U, S, G, H, F, V, P, T. Suponha que o sistema termodinâmico evolui do estado inicial **i** para o estado final **f** por meio de um processo irreversível (I). Como a variação da função de estado depende apenas dos estados **i** e **f**, pode-se imaginar um processo reversível (R) simples interligando os estados **i** e **f**. A variação da função de estado calculada no processo reversível é igual a variação da função de estado que se deseja calcular para o processo irreversível (I) (Figura 2.5).

$$\Delta Y^R = Y_f - Y_i = \Delta Y^I \tag{2.16}$$

A variação da função de estado no processo reversível, ΔY^R, pode ser calculada, desde que se imagine um processo reversível simples.

O uso da Equação (2.16) só é válido para o sistema. Por exemplo, se a função de estado é a entropia, para a vizinhança a variação de entropia calculada para o processo reversível não é igual à correspondente variação de entropia no processo irreversível, pois a variação de entropia do universo em um processo reversível é igual a zero, o que não verdade quando o

processo é irreversível.

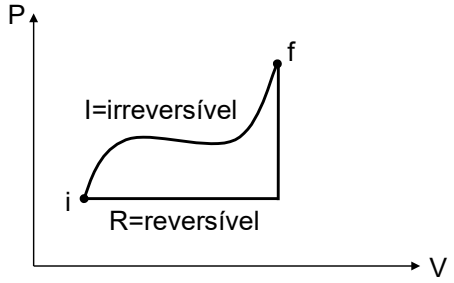


Figura 2.5- Evolução do sistema do estado termodinâmico **i** para **f** em um processo irreversível (I) e em um processo reversível (R), esquematizado em um diagrama P-V.

2.3.4 Relações entre transferência de calor e entropia

Para **processos reversíveis**, de acordo com Clausius, $\delta Q^R/T$ é a diferencial de uma função de estado, onde δQ^R é o calor absorvido pelo sistema em um passo infinitesimal do processo e T é a temperatura corrente do sistema. Assim, para um processo cíclico reversível:

$$\oint \frac{\delta Q^R}{T} = 0 \tag{2.17}$$

A expressão $\delta Q^R/T$, cuja é unidade J/K, é a diferencial de uma função de estado, mesmo que δQ^R seja uma variável de processo, e essa função de estado é denominada de **entropia**. Como em um processo reversível não há produção de entropia ($dS_p^R = 0$), a variação de entropia do sistema é igual à entropia transferida (dS_t) através da fronteira do sistema e está associada à transferência de calor:

$$dS^R = dS_t^R = \frac{\delta Q^R}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S^R = \int \frac{\delta Q^R}{T} \tag{2.18}$$

Em um processo reversível podemos calcular o calor absorvido pela integração do produto de duas funções de estado: temperatura e entropia. T e S são funções de estado, mas seu produto é uma variável de processo:

$$\delta Q^R = T dS^R \quad \Rightarrow \quad Q^R = \int T\, dS^R \tag{2.19}$$

No Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade de energia interna, trabalho e calor é joule (J) ou quando as propriedades forem molares, J/mol. Portanto, a unidade de entropia é J/K ou se a entropia for molar, J/Kmol.

Para **processos irreversíveis**, existe produção de entropia no sistema durante o processo. No processo irreversível, a transferência de entropia através da fronteira do sistema está associada à transferência de calor:

$$dS_t^I = \frac{\delta Q^I}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_t^I = \int \frac{\delta Q^I}{T} \tag{2.20}$$

A variação de entropia do sistema em um passo infinitesimal de um processo irreversível será sempre maior que a entropia transferida através da fronteira do sistema, pois a entropia produzida é sempre positiva. Logo, a variação da entropia do sistema em um processo irreversível é maior que a transferência de calor dividida pela temperatura através da fronteira:

$$dS^I = dS_t^I + dS_p^I \quad \Rightarrow \quad dS_p^I > 0 \quad \Rightarrow \quad dS^I > dS_t^I \tag{2.21}$$

$$dS^I > \frac{\delta Q^I}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S^I > \int \frac{\delta Q^I}{T} \tag{2.22}$$

Em um processo cíclico irreversível, correspondendo a uma máquina térmica real, a variação de entropia do sistema é zero, o que implica que ocorrerá transferência de entropia do sistema para a vizinhança, pois a produção de entropia durante o processo é sempre positiva:

$$dS^I = 0 \text{ (processo cíclico)} \Rightarrow dS_t^I + dS_p^I = 0 \quad \Rightarrow \quad dS_t^I = -dS_p^I < 0 \tag{2.23}$$

Em um **processo irreversível isotérmico** o sistema absorve uma quantidade de calor menor do que é absorvido pelo sistema em um processo reversível isotérmico. Considerando os mesmos estados inicial e final para o sistema termodinâmico, a variação de entropia no processo reversível é igual à variação de entropia no processo irreversível:

$$\Delta S^I = \Delta S^R \quad \Rightarrow \quad \Delta S_t^I + \Delta S_p^I = \Delta S_t^R + \Delta S_p^R$$

$$\text{Mas: } \Delta S_p^R = 0 \quad \text{e} \quad \Delta S_p^I > 0$$

$$\Delta S_t^I + \Delta S_p^I = \Delta S_t^R \quad \Rightarrow \quad \Delta S_t^I < \Delta S_t^R$$

$$\Delta S_t^R > \Delta S_t^I \quad \Rightarrow \quad \int \frac{\delta Q^R}{T} > \int \frac{\delta Q^I}{T}$$

Como os dois processos são isotérmicos, o calor absorvido no processo reversível é maior que no processo irreversível:

$$\left(Q^R\right)_T > \left(Q^I\right)_T \tag{2.24}$$

Portando, para processos reversíveis e irreversíveis (equações 2.20 e 2.22) vale a desigualdade:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \tag{2.25}$$

onde o sinal de igual se refere a processos reversíveis e o sinal > a processos irreversíveis.

Se o sistema macroscópico está isolado de sua vizinhança: $\delta Q=0$ (não há transferência de energia e massa através da fronteira do sistema) e a entropia nunca pode diminuir:

$$dS \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{dS}{dt}\right)_{isolado} \geq 0 \tag{2.26}$$

2.3.5 Exemplos: máquina térmica e taxa de produção de entropia

a) Máquina térmica

Em **máquina térmica ideal** não há produção de entropia no sistema, pois o processo é reversível, e sendo o processo cíclico, tem-se:

$$dS^R = dS_t^R = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_t^R = 0 \tag{2.27}$$

Assim, em uma máquina térmica ideal a variação da transferência de entropia através da fronteira do sistema é nula, ou seja, a transferência de entropia da fonte quente (temperatura T_q da fronteira que delimita a fonte quente do sistema) para o sistema deve ser igual à transferência de entropia do sistema para a fonte fria (temperatura T_f da fronteira que delimita a fonte fria do sistema). Se Q_q ($Q_q>0$) e Q_f ($Q_f<0$) são as quantidades de calor que o sistema absorve da fonte quente e libera para a fonte fria, respectivamente, tem-se:

$$\Delta S_t^R = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_q|}{T_q} = \frac{|Q_f|}{T_f} \quad \text{ou} \quad \frac{Q_q}{T_q} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \tag{2.28}$$

Denominando de $W=|Q_q|-|Q_f|$ o trabalho realizado pela máquina térmica ideal em um ciclo, o rendimento dessa máquina é:

$$\eta_{ideal} = \frac{W}{|Q_q|} = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|} = 1 - \frac{T_f}{T_q} \tag{2.29}$$

Em **máquina térmica real** há produção de entropia no sistema, pois o processo é irreversível, e sendo o processo cíclico:

$$dS^I = 0 \quad \Rightarrow dS_t^I = -dS_p^I < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_t^I < 0 \tag{2.30}$$

A Equação (2.30) informa que em uma máquina térmica real a transferência de entropia através da fronteira do sistema é negativa, ou seja, a transferência de entropia da fonte quente (T_q) para o sistema é menor que a transferência de entropia do sistema para a fonte fria (T_f). Se Q_q e Q_f são as quantidades de calor que o sistema absorve da fonte quente e libera para a fonte fria, respectivamente, tem-se:

$$\Delta S_t^I < 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_q|}{T_q} < \frac{|Q_f|}{T_f} \quad \text{ou} \quad \frac{Q_q}{T_q} + \frac{Q_f}{T_f} < 0 \tag{2.31}$$

O rendimento da máquina térmica real, com base na Equação (2.31), vale:

$$\eta_{real} = \frac{W}{|Q_q|} = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|} < 1 - \frac{T_f}{T_q} \quad \Rightarrow \quad \eta_{real} < \eta_{ideal} \tag{2.32}$$

O rendimento de uma máquina térmica real é sempre menor que o rendimento da máquina térmica ideal.

b) Taxa de produção de entropia

Seja um sistema composto isolado da vizinhança constituído de dois sistemas que estão em contado por meio de uma parede rígida e diatérmica. O sistema I está à temperatura T_1 e ocupa um volume V_1 constante e o sistema II está à temperatura T_2 e ocupa um volume V_2 que também é constante, pois a parede que separa os sistemas é rígida (Figura 2.6).

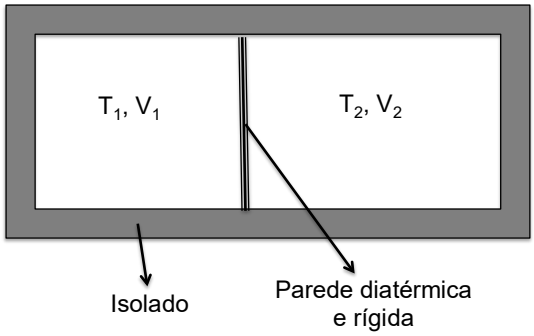


Figura 2.6- Sistema composto isolado da vizinhança constituído de dois sistemas separados por uma parede rígida e diatérmica.

Por conveniência, supõe-se que a temperatura de cada sistema é uniforme, mesmo se o calor flui de um sistema para o outro. Nesse caso, a parede que separa os dois sistemas é diatérmica, mas com baixa condução de térmica, de modo que a transferência de calor através da parede é mais lenta que o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico dentro de cada sistema.

Se $T_1<T_2$, haverá um fluxo de calor espontâneo do sistema II para o sistema I, até que o equilíbrio térmico entre os sistemas seja atingido. Como os sistemas estão isolados da vizinhança, a energia interna do sistema composto não varia: $U_1+U_2=cte$ e $dU_1=-dU_2$. A entropia do sistema composto será a soma das entropias dos dois sistemas: $S=S_1+S_2$. A variação da entropia do sistema composto em relação a energia de um dos sistemas, por exemplo U_1, vale:

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \tag{2.33}$$

Como os volumes dos sistemas são constantes, tem-se, pela primeira lei da termodinâmica, que a variação de energia interna de cada sistema é igual ao calor absorvido pelo sistema. Considera-se que cada sistema está em equilíbrio internamente e que a relação $\delta Q=TdS$ pode ser usada:

$$dU_1 = \delta Q_1 = T_1 dS_1 \quad \text{e} \quad dU_2 = \delta Q_2 = T_2 dS_2$$
$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1} \quad \text{e} \quad \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_2} \tag{2.34}$$

Assim, a variação de entropia do sistema composto é dada por:

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad dS = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{2.35}$$

A partir deste resultado, pretende-se identificar a força que impulsiona o fluxo de calor por condução sob o gradiente de temperatura e mostrar que não é totalmente correto afirmar que essa força é o gradiente de temperatura.

Sendo o processo de condução de calor entre os dois sistemas irreversível, a taxa de produção de entropia é dada por:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\delta Q_1}{dt} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{2.36}$$

Se Δx é o comprimento do sistema composto e A é a área da seção transversal da parede que separa os dois sistemas, então $A\Delta x$ é o volume do sistema composto. A taxa de produção de entropia por unidade de volume, σ, vale:

$$\sigma = \frac{1}{A\Delta x} \frac{dS}{dt} = \frac{1}{A} \frac{\delta Q_1}{dt} \left(\frac{1/T_1 - 1/T_2}{\Delta x} \right) \tag{2.37}$$

Considerando uma variação infinitesimal, o termo entre parenteses pode ser escrito como $d(1/T)/dx$ e o termo $(1/A)(\delta Q_1/dt)$ representa a taxa do fluxo de calor por unidade de área, J_Q, através da parede que separa os dois sistemas I e II. Assim:

$$\sigma = J_Q \left[\frac{d(1/T)}{dx} \right] \tag{2.38}$$

Reescrevendo a Equação (2.38) e comparando-a com a Equação (2.13), $T\sigma=JX$, pode-se identificar a força motriz que impulsiona o fluxo de calor:

$$\sigma = -\frac{J_Q}{T^2} \frac{dT}{dx} \quad \Rightarrow \quad T\sigma = J_Q \left(-\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right) \tag{2.39}$$

O termo entre parênteses representa a força motriz para o fluxo de calor, J_Q. Note que a

força é o gradiente de temperatura (dT/dx<0) dividido pela temperatura:

$$X = -\frac{1}{T}\frac{dT}{dx} > 0 \tag{2.40}$$

2.3.6 1ª e 2ª leis da termodinâmica combinadas

A 1ª lei da termodinâmica é uma lei de conservação de energia e não é restrita a um processo. Ela simplesmente expressa relações entre as propriedades de um sistema, por meio das diferenças entre os valores dessas propriedades em dois estados vizinhos de equilíbrio. A partir da Equação (2.2):

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W' \tag{2.2}$$

Para **processos reversíveis,** tem-se que $\delta Q^R = T.dS$ (Equação 2.19) e $\delta W = -P.dV$ (Equação 2.4). Combinando a 1ª e 2ª leis da termodinâmica:

$$dU = TdS - PdV + \delta W' \tag{2.41}$$

Para **processos irreversíveis** a pressão interna do sistema, P, não é esperada ser uniforme e é diferente da pressão externa. A Equação (2.4) foi estabelecida supondo processo reversível e $P=P_{ext}$. Assim, nos processos irreversíveis $\delta W \neq -P.dV$. Além disso, foi mostrado que para processos irreversíveis $dS > \delta Q/T$. Conclui-se que para processos irreversíveis aplica-se a 1ª lei da termodinâmica, mas não se pode aplicar a Equação (2.41).

A Equação (2.41) será muito importante na dedução de relações entre as variáveis termodinâmicas e das condições de equilíbrio em sistemas termodinâmicos, supondo processos reversíveis.

2.4 3ª LEI DA TERMODINÂMICA

Ela é baseada em uma lei empírica: "existe uma temperatura inferior limite que pode ser atingida pela matéria, chamada de **zero absoluto de temperatura**, no qual a **entropia** de uma substância cristalina e pura (elementos ou compostos) em seu estado de mais baixa energia é ***zero***". Se $T \rightarrow 0$ a $S \rightarrow 0$, onde T é a temperatura em K (kelvin) e S é a entropia.

A 3ª lei da termodinâmica se refere ao limite do comportamento de sistemas quando a temperatura se aproxima de zero. A termodinâmica fenomenológica não requer esse postulado, pois em cálculos termodinâmicos usualmente interessa determinar diferenças de entropia.

Para substâncias não cristalinas e não puras, como o vidro e soluções sólidas, tem-se que a entropia é não nula a 0K, ou seja, a substância tem entropia residual a 0K (Figura 2.7).

A 3ª lei da termodinâmica tem duas importantes consequências: - ela define o sinal da entropia de qualquer substância a temperaturas acima de 0K como positivo; - ela fixa uma referência que permite a medida da entropia absoluta de qualquer substância como uma função da temperatura. Na prática, determina-se a entropia absoluta de qualquer substância pela medição da capacidade térmica a pressão constante (C_P) em função da temperatura e então traça-se o gráfico C_P/T como uma função de T. A área abaixo da curva entre 0K e T é a entropia absoluta da substância à temperatura T.

As funções de energia, como energia interna, energia livre de Gibbs e entalpia, podem ser apenas avaliadas em termos relativos e não em termos absolutos.

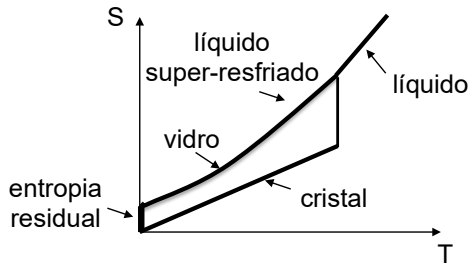


Figura 2.7- Gráfico ilustrativo da entropia de um sólido cristalino e de um não cristalino quando T→0K.

Diminuindo a temperatura de um sistema a volume constante a energia interna diminui. De fato, ao longo de uma isocórica a energia interna é uma função monotônica crescente da temperatura, pois a capacidade térmica a volume constante é positiva: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \geq 0.$ Quando a temperatura tende a 0K, a energia interna tende a seu menor valor, que é postulado ser finito: $U_{T\to 0} = U_0$ (energia do estado fundamental).

EXERCÍCIOS

1) Um sistema evolui do estado termodinâmico A para o estado termodinâmico B por meio de dois processos isotérmicos: o primeiro é reversível e o segundo é irreversível. Em qual dos dois processos o trabalho mecânico realizado pela vizinhança sobre o sistema será maior? Justifique sua resposta.

2) Explique por que um processo isentrópico (entropia constante) não é necessariamente um processo adiabático reversível.

3) Defina um processo adiabático e um processo reversível em termos da produção de entropia e transferência de entropia através da fronteira do sistema termodinâmico, supondo que: - o sistema está isolado de sua vizinhança; - o sistema é aberto.

4) a) Afirma-se que a energia interna de um sistema isolado é constante. Essa afirmativa é falsa ou verdadeira? Justifique sua resposta.
b) Se o volume de gás ideal aumenta de $1m^3$ à pressão de 1Pa, então sua energia interna diminui de 1J. Essa afirmativa é falsa ou verdadeira? Justifique sua resposta.

5) Considere um sistema sob condições que não existe troca de calor ou trabalho com sua vizinhança. Suponha que existe alguma mudança interna no sistema. O que se pode dizer sobre a variação de energia interna do sistema?

6) Um gás sofre um processo quase-estático e se expande a partir de um estado inicial, caracterizado por V_0 e P_0, até um estado final no qual seu volume é V_1. Nessa expansão, a pressão varia com o volume de acordo com a expressão $P = P_0(V_0)^{5/3}(V)^{-5/3}$.
a) Determine a pressão P_1 correspondente ao estado final do processo.
b) Calcule o trabalho realizado sobre o gás na expansão.
c) Supondo que a expansão seja adiabática, qual é a variação da sua energia interna?
d) A energia interna do gás aumentou ou diminuiu na expansão adiabática? Justifique sua reposta.

7) Considere um sistema isolado de sua vizinhança consistindo em 3 câmaras A, B e C, de iguais volumes. As câmaras são separadas por paredes e cada parede tem uma válvula que pode ser aberta por controle remoto. Inicialmente a câmara central B está cheia de gás ideal a 298K e nas outras duas existe vácuo. Considere os dois processos:
a) A válvula da parede que separa as câmaras A e B é aberta, o gás se expande livremente para a câmara A e o sistema atinge o equilíbrio. Então a outra válvula (da parede que separa as câmaras B e C) é aberta e o sistema outra vez atinge o equilíbrio.
b) Ambas as válvulas são abertas simultaneamente, o gás expande livremente para ambas as câmaras e o sistema atinge o equilíbrio.
Determine em qual desses processos a produção de entropia é maior.

Capítulo 3. Funções de energia. Relações termodinâmicas

3.1 INTRODUÇÃO

Os problemas encontrados no mundo real devem ser resolvidos transladando-os para o campo da termodinâmica por meio de relações entre as propriedades dadas e as requeridas.

A estratégia a ser usada na termodinâmica pode ser exemplificada supondo que 10kg de Cu seja aquecido de 0 a 400ºC a uma pressão constante de 1atm e se deseja calcular a variação de energia interna do Cu neste processo. A 1ª etapa é identificar as propriedades do sistema a partir das informações dadas; as variáveis independentes, de controle experimental, são a temperatura T e a pressão P. A 2ª etapa é identificar a propriedade do sistema cuja informação se procura; é a variável dependente, que nesse exemplo é a energia interna, cujo valor é determinado pelas mudanças nas variáveis independentes. A 3ª etapa consiste em relacionar a variável dependente com as variáveis independentes, ou seja, encontrar a equação U=U(T,P), ou seja, a energia interna como uma função da temperatura e da pressão. A relação conterá quantidades que são propriedades intrínsecas do material que compreende o sistema, como a capacidade térmica, o coeficiente de expansão térmica e outras. Essas quantidades podem ser obtidas em tabelas ou determinadas experimentalmente. A 4ª e última etapa corresponde ao cálculo da variável dependente.

3.2 FUNÇÕES DE ENERGIA

Ao analisar a equação da 1ª e 2ª leis da termodinâmica combinadas (Equação 2.41), observa-se que para um **sistema simples** (W′=0) a energia interna é função de duas variáveis extensivas: entropia e volume [U=U(S,V)]. Essa situação está em conflito com as práticas de laboratório em termodinâmica, em que geralmente é mais fácil controlar as variáveis intensivas do que as extensivas. De fato, instrumentos para a medição da entropia não existem, enquanto instrumentos para o controle da temperatura e pressão são usuais.

Assim, são definidas outras funções de estado. Elas são as **funções de energia ou os potenciais termodinâmicos**: entalpia (H), energia livre de Gibbs (G) e energia livre de Helmholtz (F), usando um ou mais parâmetros intensivos como variáveis independentes. A definição das funções de energia será feita usando as transformações de Legendre.

Seja a função Y=Y(X), onde X e Y são grandezas ou quantidades físicas. Faz-se a suposição que a grandeza X é de difícil controle experimental e pretende-se trocar X por outra variável de fácil controle experimental. A **transformação de Legendre** providencia um meio

de criar uma função **φ** que é função de **p**, que é dado por:

$$p = \frac{dY}{dX} \tag{3.1}$$

A variável independente é trocada de **X** para **p** e cria-se uma função φ(p). O mais simples seria calcular a derivada acima, isolar **p** e substituir em Y, obtendo-se Y=Y(p). A relação Y=Y(p) não permite reconstruir todos os pontos Y=Y(X), pois uma vez que **p** contém apenas informações sobre a inclinação da curva Y=Y(X), qualquer curva com a mesma inclinação no em um ponto de ordenada Y dará a mesma relação Y=Y(p). Assim, geometricamente, se além da inclinação também for conhecido a interseção da reta tangente à curva Y=Y(X) com o eixo Y, φ(p), pode-se reconstruir a curva Y=Y(X) por meio da família de tangentes à curva. Desta maneira, determina-se a curva Y(X) não pelo conjunto de pontos (X,Y), mas pelo par (φ,p) (Figura 3.1).

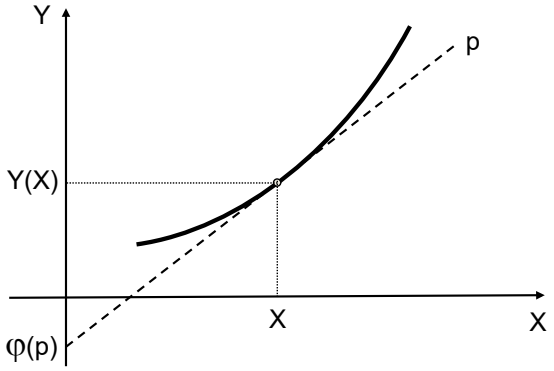


Figura 3.1- Gráfico que mostra a relação entre a função φ(p) e Y=Y(X).

Da inclinação à curva no ponto X, tem-se a transformação de Legendre:

$$p = \frac{dY}{dX} = \frac{Y(X) - \varphi(p)}{X - 0}$$

$$\varphi(p) = Y(X) - \left(\frac{dY}{dX}\right)X \tag{3.2}$$

Se Y=Y(X_1,X_2), a Equação (3.2) pode ser reescrita:

$$\varphi(p_1, p_2) = Y(X_1, X_2) - \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1}\right)_{X_2} X_1 - \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right)_{X_1} X_2 \tag{3.3}$$

3.2.1 Entalpia

A função de energia entalpia (H) é definida trocando a variável extensiva volume (V) pela variável intensiva pressão (P) na Equação (2.41). Assim, entalpia será função de S e P, ou

seja, H=H(S,P). A partir da Equação (3.3):

$$\varphi(S,P) = H(S,P) = U(S,V) - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V \tag{3.4}$$

A partir da Equação (2.41), supondo que W' é função do número de mols dos componentes (n_k) no sistema e da área, tem-se U=U(S,V,n_k,A) e:

$$dU = T\,dS - P\,dV + \delta W' \tag{2.41}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_k,A} \tag{3.5}$$

a pressão é definida como a derivada parcial da energia interna em relação ao volume, mantendo a entropia, número de mols dos componentes e áreas interfaciais constantes. Substituindo a Equação (3.5) na Equação (3.4):

$$H(S,P) = U(S,V) + PV \quad \Rightarrow \quad H = U + PV \tag{3.6}$$

A função de estado entalpia é definida em termos de outras funções de estado U, P e V. Supondo uma variação infinitesimal no estado do sistema, a variação infinitesimal da entalpia se obtém diferenciando a Equação (3.6):

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP \tag{3.7}$$

Substituindo dU (Equação 2.41) na Equação (3.7):

$$dH = T\,dS + V\,dP + \delta W' \tag{3.8}$$

Esta equação é uma forma alternativa da combinação da 1ª e 2ª leis da termodinâmica e tem o mesmo nível de generalidade da Equação (2.41) e mostra que H=H(S,P,n_k,A).

A definição de entalpia foi introduzida por ser mais conveniente para descrever as máquinas térmicas. Considerando que apenas trabalho mecânico é realizado ($\delta W'=0$) e os ciclos ocorrendo a pressão constante (P=1atm), dP=0, a entalpia vale:

$$dH_P = T\,dS_P = \delta Q_P^R \tag{3.9}$$

Para sistemas simples e processos isobáricos, a entalpia é uma medida direta das trocas de calor reversível da máquina térmica com sua vizinhança; R significa processo reversível.

Como a entalpia absoluta não pode ser medida, é conveniente escolher um estado de referência arbitrário no qual as variações de entalpia podem ser medidas. Esse estado é denominado **estado padrão** e é escolhido como sendo o estado da substância pura em seu estado alotrópico mais estável, a uma pressão de 1atm e na temperatura de interesse. A temperatura não faz parte da definição do estado padrão, mas é comum tabular os dados termoquímicos a **298,15K** (25ºC). O estado padrão é indicado pelo símbolo (^{0}). Se todos os reagentes e produtos em uma reação estiverem no estado padrão, a variação da entalpia é dada

por: $\Delta H^0=\Sigma H^0(\text{produtos})-\Sigma H^0(\text{reagentes})$. Se $\Delta H^0<0$, a reação é **exotérmica** e o sistema libera calor no processo; se $\Delta H^0>0$, a reação é **endotérmica** e o sistema absorve calor no processo.

A **entalpia padrão de formação** de um composto é a variação de entalpia verificada na formação de 1mol do composto a partir das substâncias elementares correspondentes, estando todas no estado padrão. Por convenção, adotou-se que para todas as **substâncias elementares** em seu estado padrão o valor da entalpia de formação é igual a **zero**. Por exemplo, para o gás hidrogênio (H_2), a 25ºC, 1atm e no estado gasoso, tem-se $H^0=0$. Se ele estiver em qualquer outra condição, a sua entalpia será $H^0\neq 0$.

Algumas regras são importantes no cálculo da entalpia de formação:

- quando uma equação química associada a formação do composto é multiplicada por um fator, o valor de ΔH da equação deve ser multiplicado pelo mesmo valor;
- quando uma equação química é invertida o valor de ΔH muda de sinal;
- lei de Hess – o valor de ΔH de uma reação é o mesmo se a reação ocorre diretamente ou por meio de uma série de passos intermediários.

Exemplos:

- A entalpia de formação de CO pode ser calculada por meio das entalpias das equações químicas:

$$2CO(g)+O_2(g)=2CO_2(g),\ \Delta H_2=-566kJ \text{ ou}$$
$$2CO_2(g)=2CO(g)+O_2(g),\ \Delta H_1=566kJ \text{ e}$$
$$2C(\text{grafita})+2O_2(g)=2CO_2(g),\ \Delta H_1=-787kJ$$

  o que resulta para a entalpia de formação do CO(g): $2C(\text{grafita})+O_2(g)=2CO(g)$ - $\Delta H^0=-221kJ$; (g) significa estado gasoso.

- **Entalpia de transformação ou calor latente** se refere- ao calor absorvido ou liberado durante uma transformação de fase à temperatura e pressão constantes, como é o caso das substâncias puras (sistemas com um componente). Nos casos da fusão, solidificação e ebulição, a entalpia de transformação é denominada de calor latente. Ex.: fusão do zinco a 420ºC, $Zn(s)\rightarrow Zn(\ell)$, $\Delta H_F=7,1kJ/mol$.

3.2.2 Energia livre de Gibbs

A função energia livre de Gibbs (G) é definida trocando as variáveis extensivas entropia (S) e volume (V) pelas variáveis intensivas temperatura (T) e pressão (P), respectivamente, na Equação (2.41). Assim, energia livre de Gibbs será função de T e P, ou seja, G=G(T,P). A partir da Equação (3.3):

$$\varphi(T,P) = G(T,P) = U(S,V) - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V \tag{3.10}$$

A partir da Equação (2.41), supondo que W′ é função do número de mols dos componentes (n_k) no sistema e da área, tem-se U=U(S,V,n_k,A):

$$dU = T\,dS - P\,dV + \delta W' \tag{2.41}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_k,A} \quad \text{e} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_k,A} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n_k,A} \tag{3.11}$$

A **temperatura é definida** como a derivada parcial da energia interna em relação à entropia, mantendo o volume, número de mols dos componentes e áreas interfaciais constantes. Substituindo T e P, Equação (3.11), na Equação (3.10):

$$G(T,P) = U(S,V) - TS + PV \quad \Rightarrow \quad G = U - TS + PV = H - TS \tag{3.12}$$

A função de estado energia livre de Gibbs é definida em termos de outras funções de estado U, T, S, P e V ou H, T e S. Supondo uma variação infinitesimal no estado do sistema, a variação infinitesimal da energia livre de Gibbs se obtém diferenciando a Equação (3.12):

$$dG = dU - T\,dS - S\,dT + P\,dV + V\,dP \tag{3.13}$$

Substituindo dU (Equação 2.41) na Equação (3.13):

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \delta W' \tag{3.14}$$

Esta equação é uma forma alternativa da combinação da 1ª e 2ª leis da termodinâmica e tem o mesmo nível de generalidade da Equação (2.41) e mostra que G=G(T,P,n_k,A). Para sistemas simples, δW′=0, a energia livre de Gibbs é uma função da T e P: G=G(T,P).

A energia livre de Gibbs simplifica a descrição de sistemas que são controlados em laboratório, em que a temperatura e pressão mantenham-se constantes (transformações de fases e as reações químicas). Para processos que ocorram nas condições, dT=0 e dP=0, tem-se:

$$dG_{T,P} = \delta W'_{T,P} \tag{3.15}$$

3.2.3 Energia livre de Helmholtz

A função de energia livre de Helmholtz (F) é definida trocando a variável extensiva entropia (S) pela variável intensiva temperatura (T) na Equação (2.41). A energia livre de Helmholtz será função de T e V, ou seja, F=F(T,V). A partir da Equação (3.3):

$$\varphi(T,V) = F(T,V) = U(S,V) - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S \tag{3.16}$$

Substituindo T, Equação (3.11), na Equação (3.16):

$$F(T,V) = U(S,V) - TS \quad \Rightarrow \quad F = U - TS \tag{3.17}$$

A energia livre de Helmholtz é função de U, T e S. Supondo uma variação infinitesimal no estado do sistema, a variação infinitesimal da energia livre de Helmholtz se obtém diferenciando a Equação (3.17) e considerando a expressão de dU (Equação 2.41):

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT \tag{3.18}$$

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \delta W' \tag{3.19}$$

Esta equação é outra forma alternativa da combinação da 1ª e 2ª leis da termodinâmica e tem o mesmo nível de generalidade da Equação (2.41) e mostra que F=F(T,V,n_k,A). Se o sistema sofre um processo isotérmico, a variação de energia livre de Helmholtz é igual ao trabalho isotérmico realizado sobre o sistema:

$$dF_T = -P\,dV_T + \delta W'_T \tag{3.20}$$

Assim, têm-se quatro equações que combinam a 1ª e 2ª leis da termodinâmica. Supondo que o único tipo de trabalho realizado pelo sistema seja o mecânico, $\delta W'=0$, tem-se:

$$dU = T\,dS - P\,dV \tag{3.21}$$

$$dH = T\,dS + V\,dP \tag{3.22}$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP \tag{3.23}$$

$$dF = -S\,dT - P\,dV \tag{3.24}$$

3.3 VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

As variáveis experimentais: coeficiente de dilatação térmica, coeficiente de compressibilidade e capacidade térmica, são propriedades intrínsecas de um material específico e são comumente medidas em laboratório e publicadas em tabelas ou base de dados em livros ou online.

3.3.1 Coeficiente de dilatação térmica (α)

O coeficiente de dilatação térmica é obtido experimentalmente por meio da medição da variação do volume ou comprimento do material (sistema) quando a temperatura é aumentada, mantendo-se a pressão constante. As técnicas experimentais mais utilizadas na medição do coeficiente de dilatação térmica são a dilatometria e a difração de raios-X. Do ponto de vista atômico, a expansão térmica ocorre devido ao aumento da distância interatômica com o aumento da temperatura (aumento da amplitude de vibração de átomos, íons ou moléculas).

Por definição α mede a variação relativa de volume do material quando a temperatura

varia:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.25}$$

A unidade do coeficiente de dilatação térmica é $U(\alpha)=^oC^{-1}$ ou K^{-1} (SI). Normalmente, o coeficiente de dilatação térmica varia com a temperatura e pressão, e tem valor diferente para cada material: $\alpha=\alpha$(T, P, composição química). O valor de α geralmente é positivo, mas existem substâncias que apresentam o valor de α negativo, como é o caso da água.

O valor de α dos materiais é pequeno, da ordem de $10^{-5}K^{-1}$ (Tabela 3.1). Supondo que α não varie com a temperatura e dado que volume do material é V_1 à temperatura T_1, pode-se calcular o volume V_2 do material à temperatura T_2:

$$\frac{dV}{V}=\alpha dT \implies \int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=\alpha\int_{T_1}^{T_2}dT \implies \ln\frac{V_2}{V_1}=\alpha(T_2-T_1)=\alpha\Delta T$$

Para variações pequenas de temperatura e sendo α pequeno:

$$\frac{V_2}{V_1}=\exp(\alpha\Delta T)\approx 1+\alpha\Delta T \quad \Rightarrow \quad V_2=V_1(1+\alpha\Delta T) \tag{3.26}$$

O coeficiente de dilatação térmico linear, α_L, é definido como:

$$\alpha_L = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P \tag{3.27}$$

Supondo α_L independente da temperatura e para pequenas variações de temperatura, tem-se, de modo análogo:

$$L_2 = L_1(1+\alpha\Delta T) \tag{3.28}$$

Para materiais **isotrópicos** (valores das propriedades medidas independem da direção de medição) α_L independe da direção. Supondo três direções ortogonais (1, 2, 3), tem-se:

$$\alpha_L=\alpha_{L1}=\alpha_{L2}=\alpha_{L3} \quad \text{e} \quad \alpha=3\alpha_L.$$

Para materiais **anisotrópicos** o coeficiente de dilatação varia com a direção em que ele é medido. Assim, para três direções ortogonais (1, 2, 3), tem-se:

$$\alpha_{L1}\neq\alpha_{L2}\neq\alpha_{L3} \quad \text{e} \quad \alpha=\alpha_{L1}+\alpha_{L2}+\alpha_{L3}$$

O coeficiente de dilatação térmica da água é negativo no intervalo de 0 a 4ºC, ou seja, se a temperatura da água aumenta de 0 para 4ºC seu volume diminui. Essa anomalia se deve às quatro ligações de hidrogênio que uma molécula pode formar, resultando em um arranjo tetraédrico das moléculas de água. No estado sólido, as ligações de hidrogênio ficam mais espaçadas e organizadas, fazendo com que as moléculas ocupem um espaço maior que ocupariam no estado líquido, quando essas ligações se rompem. À medida que a temperatura

aumenta as ligações vão se rompendo gradativamente e com isso cresce o número de moléculas livres que passam a ocupar os espaços livres da estrutura tetraédrica, que resulta em uma diminuição do volume no intervalo de 0 para 4ºC.

Tabela 3.1- Valores típicos do coeficiente de dilatação térmica (α) e do coeficiente de compressibilidade (β) de alguns materiais.

Material	α_L ($x10^{-6}K^{-1}$)	β ($x10^{-12}Pa^{-1}$)
Al	23,5	12
Cu	17	6,6
Al_2O_3	7,6	8,3
SiC	4,6	6,5

3.3.2 Coeficiente de compressibilidade isotérmica (β)

O coeficiente de compressibilidade é uma variável experimental medida em laboratório e representa o efeito da variação de pressão sobre a variação no volume de um material à temperatura constante.

Por definição, β representa a variação relativa de volume de um material quando a pressão que sobre ele atua varia:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{3.29}$$

No Sistema Internacional, a unidade do coeficiente de compressibilidade isotérmica é: Pa^{-1} ou atm^{-1} ($1atm \approx 10^5 Pa$). Se a pressão aumenta o volume do sistema diminui, ou seja, $\beta>0$ e $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T > 0$.

Normalmente, o coeficiente compressibilidade varia com a temperatura e pressão, $\beta=\beta(T,P)$, e tem valor diferente para cada material (Tabela 3.1). Os materiais sólidos são poucos compressíveis, sendo que os líquidos apresentam uma maior compressibilidade. Os valores de α e β são propriedades características dos materiais.

3.3.3 Capacidade térmica

A capacidade térmica é uma informação experimental sobre o comportamento térmico dos materiais e é determinada experimentalmente pela medida precisa da elevação de temperatura causada pela quantidade de calor absorvido pelo sistema. Como o calor é uma variável de processo, deve-se especificar se o processo ocorre a pressão constante ou a volume constante, que são dois importantes tipos de processos de transformação.

Experimentalmente é mais fácil conduzir e controlar processos a pressão constante do que a volume constante e são mais comuns valores experimentais da capacidade térmica a pressão constante (C_P^t). Contudo, do ponto de vista teórico é mais fácil predizer os valores da capacidade térmica a volume constante (C_V^t) do que pressão constante. Em termos matemáticos a capacidade térmica é definida como:

$$C^t = \frac{\delta Q}{dT} \tag{3.30}$$

onde δQ refere-se à quantidade de calor absorvido pelo material e dT é o corresponde aumento de temperatura. No Sistema Internacional, a unidade C^t é J/K.

Os valores limites da capacidade térmica estão associados aos processos: - isotérmico, como uma transformação de fase de uma substância pura (sistema unário), quando a capacidade térmica da substância é infinita; - adiabático (o sistema não absorve calor), quando a capacidade térmica é zero.

Em muitos sólidos o principal modo de absorção de energia térmica é pelo aumento da energia de vibração dos átomos, íons ou moléculas que estão constantemente vibrando a altas frequências e com amplitudes relativamente pequenas. Em líquidos e gases considera-se ainda os modos de absorção de energia térmica rotacional e translacional de átomos e moléculas.

Capacidade térmica molar a pressão constante - C_P

A capacidade térmica a pressão constante é uma função da temperatura e varia de material para material e, normalmente, os valores são tabelados: - **por mol de material**, capacidade térmica molar a pressão constante (**C_P**), cuja unidade é J/Kmol; - **por kg do material**, calor específico (c), cuja unidade é J/Kkg. As grandezas **C_P** e **c** são independentes da massa do material.

Se **n** é o número de mols do material ($n=m/M=N/N_o$, onde m é a massa de material, M é sua massa atômica ou molar, N é o número de átomos ou moléculas no material e $N_o=6{,}022\times10^{23}mol^{-1}$ é o número de Avogadro), a **capacidade térmica molar a pressão constante** vale:

$$C_P = \frac{C_P^t}{n} \tag{3.31}$$

Se **m** é massa do material, o **calor específico**:

$$c = C_P^t/m \tag{3.32}$$

O valor de C_P em função da temperatura determinado experimentalmente para os sólidos, supondo que T>300K (onde muitas aplicações práticas da termodinâmica são importantes) e

que não há transições de fases, é dado por:

$$C_P = a + b.T + cT^{-2} \tag{3.33}$$

onde **a**, **b** e **c** são constantes experimentais tabeladas para uma grande variedade de elementos e compostos químicos. Na Tabela 3.2 são listados valores de **a**, **b** e **c** para alguns elementos e compostos químicos.

Tabela 3.2- Valores de **a**, **b** e **c** para alguns elementos e compostos.

Material	a (J/Kmol)	b ($x10^{-3}$J/K^2mol)	c ($x10^{-5}$JK/mol)
Al	20,6	12,4	---
C	17,2	4,3	---
Fe	14,1	30	---
CaO	57,75	-107,8	0,53
SiO_2	46,8	34,2	-11,3

Se um sistema absorve uma quantidade de calor infinitesimal δQ_P (J/mol), a pressão constante e em um **processo reversível**, sua temperatura aumenta de dT, sendo linear a relação:

$$\delta Q_P = C_P dT \implies Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \tag{3.34}$$

Capacidade térmica molar a volume constante - C_V

Se um sistema absorve uma quantidade de calor infinitesimal δQ_V (J/mol), a volume constante e em um **processo reversível**, sua temperatura aumenta de dT:

$$\delta Q_V = C_V dT \implies Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \tag{3.35}$$

A capacidade térmica molar a volume constante é uma função da temperatura e da composição química: $C_V = C_V$(T, composição química). A Equação (3.31) também se aplica à capacidade térmica a volume constante: $C_V^t = nC_V$.

Supondo sistemas simples ($\delta W' = 0$) e que as grandezas U, Q, V e H são grandezas molares, da primeira lei da termodinâmica: $\delta Q = dU - \delta W = dU + PdV$ e a capacidade térmica:

$$C^t = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + PdV}{dT} \tag{3.36}$$

A **capacidade térmica molar a pressão constante**:

$$C_P = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + P\,dV}{dT} = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T}\right)_P \tag{3.37}$$

Da definição de entalpia, H=U+PV (Equação 3.6):

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{3.38}$$

onde C_P é a capacidade térmica molar a pressão constante e H é a entalpia molar.

A **capacidade térmica molar a volume constante**:

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + P\,dV}{dT} \quad \Rightarrow \quad dV = 0 \tag{3.39}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{3.40}$$

onde C_V é a capacidade térmica molar a volume constante e U é a energia interna molar.

A pressão constante, o calor absorvido pelo sistema resulta em um aumento de temperatura e em uma expansão de volume do sistema. A volume constante, o calor absorvido resulta apenas em um aumento de temperatura. Assim, calor adicional deve ser absorvido a pressão constante para aumentar de 1K a temperatura do sistema do que a volume constante, ou seja, a capacidade térmica a pressão constante é maior que a volume constante:

$$\delta Q_P > \delta Q_V \quad \Rightarrow \quad C_P > C_V \tag{3.41}$$

Para uma temperatura de 300K e considerando sólidos e líquidos, tem-se: $C_P \approx C_V \approx 25$J/Kmol e para os gases: $C_P > C_V$.

Se conhecermos os valores de α, β e C_P, medidos experimentalmente para um sistema simples ($\delta W' = 0$), as variações em todas as funções de estado podem ser determinadas para qualquer processo termodinâmico, por meio do qual o sistema pode ser mudado. Essas variáveis experimentais são essenciais para resolver problemas práticos de termodinâmica.

3.4 RELAÇÕES DE MAXWELL

As relações de Maxwell serão obtidas considerando sistemas termodinâmicos simples, ou seja, considerando $\delta W' = 0$.

A diferencial total de uma função de duas variáveis Z(X,Y) é escrita na forma:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X dY \tag{3.42}$$

Desde que os coeficientes $(\partial Z/\partial X)_Y$ e $(\partial Z/\partial Y)_X$ são funções de X e Y, pode-se escrever:

$$M(X,Y) = M = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \quad \text{e} \quad N(X,Y) = N = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \tag{3.43}$$

e a Equação (3.42) torna-se:

$$dZ = M\,dX + N\,dY \tag{3.44}$$

Assim, a partir das equações (3.21) a (3.24), tem-se oito novas relações que são denominadas de **relações de coeficientes**:

$$dU = T\,dS - P\,dV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad e \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$dH = T\,dS + V\,dP \Rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad e \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad e \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$dF = -S\,dT - P\,dV \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad e \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

As relações de Maxwell formam um conjunto de relações termodinâmicas deduzidas das propriedades matemáticas das funções de estado. Se X, Y e Z são funções de estado, sendo Z a variável dependente, tem-se:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X dY = M\,dX + N\,dY$$

Pode-se formar derivadas segundas da função Z(X,Y) e existem várias possibilidades: $(\partial Z/\partial X)_Y$ pode ser derivada em relação a X ou Y e $(\partial Z/\partial Y)_X$ também pode ser derivada em relação a X ou Y:

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X^2}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial Y^2}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X}\right)$$

Destas quatro derivadas, somente três são distintas e pode ser mostrado que para uma função de várias variáveis a ordem da derivada com relação às duas variáveis X e Y não importa. Desse resultado, tem-se:

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y}\right) = \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X}\right) \tag{3.45}$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial Y}\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y\right]_X = \left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X \quad e \quad \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X\right]_Y = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y$$

Logo:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y \tag{3.46}$$

A partir das equações (3.21) a (3.24), tem-se novas relações que são denominadas de **relações de Maxwell**:

$$dU = T\,dS - P\,dV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{3.47}$$

$$dH = T\,dS + V\,dP \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{3.48}$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.49}$$

$$dF = -S\,dT - P\,dV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{3.50}$$

Regra mnemônica

As equações listadas acima, ou seja, as 1ª e 2ª leis combinadas e as relações de Maxwell, podem ser obtidas por meio de uma regra mnemônica, usando um diagrama circular (Figura 3.2).

Por exemplo, na Figura 3.2 observa-se que U=U(S,V), sendo S e V as variáveis independentes: dU=MdS+NdV. Observa-se que a seta vertical tem origem em S (variável independente) e extremidade em T; logo, M=T. Já a seta horizontal tem origem em P e extremidade em V (variável independente). Logo, N= -P. Assim:

$$dU = T\,dS - P\,dV$$

Com relação à energia livre de Gibbs, observa-se no diagrama (Figura 3.2) que G=G(T,P), sendo T e P as variáveis independentes: dG=MdT+NdP; a seta vertical tem origem em S e extremidade em T (variável independente) e M=-S; a seta horizontal tem origem em P (variável independente) e extremidade em V e N=V. Logo:

$$dG = -S\,dT + V\,dP$$

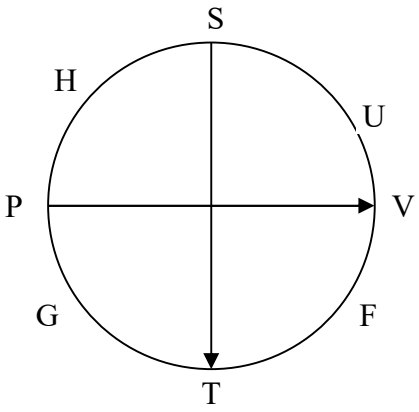


Figura 3.2- Diagrama circular esquemático para obtenção de relações termodinâmicas.

O diagrama também pode ser usado para se obter as relações de Maxwell. Como

exemplo, seja a relação de Maxwell que deriva da Equação (3.49). No diagrama, a partir de S percorre-se o círculo no sentido anti-horário passando por P até a T, ou seja, escreve-se $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$. Essa derivada é positiva, pois a seta vertical vai de S para T. O próximo passo é escrever a outra derivada parcial. A variável após T, percorrendo o círculo ainda no sentido anti-horário, é V. Assim, começando em V percorre-se o círculo no sentido horário passando por T até P, ou seja, escreve-se $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Essa derivada é negativa, pois a seta horizontal vai de P para V, contrária ao sentido de V para P. Assim:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

3.5 RELAÇÕES TERMODINÂMICAS

Será analisado os sistemas termodinâmicos **simples**, em que **$\delta W' = 0$**. No caso em que os sistemas são complexos, basta considerar o termo $\delta W'$ nas relações termodinâmicas que serão estabelecidas.

As relações termodinâmicas são equações que inter-relacionam as funções de estado de um sistema. Uma das funções é a variável dependente e as demais funções são as variáveis independentes. Essas relações permitem resolver os problemas práticos que requerem análise termodinâmica. O procedimento para obter as relações termodinâmicas é simples e matematicamente rigoroso.

Como já citado anteriormente, as funções de estado compreendem: - variáveis de estado: P, T, V; - funções de energia: U, F, H, G; - entropia: S.

O procedimento geral (**Adaptado da Ref. 3.1**) é escolher a temperatura e pressão como variáveis independentes (de controle experimental) e deduzir relações para todas as outras funções de estado como função de T e P. Assim, o 1º passo é escrever S, V, U, G, H e F como funções T e P. A partir desse conjunto de equações e usando a álgebra, pode-se fazer a conversão para outros pares de variáveis independentes, como: S=S(V,U) ou G=G(T,V).

3.5.1 Funções de estado em função de T e P

V=V(T,P)

$$dV = M\,dT + N\,dP = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Os valores de M e N vêm das definições do coeficiente de dilatação térmica α (Equação 3.25) e do coeficiente de compressibilidade isotérmica β (Equação 3.29):

$$M = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \quad \text{e} \quad N = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V$$

Substituindo os valore de M e N em dV:

$$dV = V\alpha\, dT - V\beta\, dP \tag{3.51}$$

Se α e β são conhecidos para o sistema como funções de T e P, pode-se calcular a correspondente variação de volume.

S=S(T,P)

$$dS = M\, dT + N\, dP = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Usando a relação de Maxwell (Equação 3.49) e a definição α:

$$N = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V$$

Em um processo reversível e a pressão constante:

$$\delta Q_R = C_P dT = T\, dS \quad \text{ou} \quad M = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

Substituindo os valores de M e N em dS:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - V\alpha\, dP \tag{3.52}$$

Se C_P e α são conhecidos como função de T e P para o sistema em estudo, a variação de entropia do sistema pode ser calculada pela integração da Equação (3.52).

Supondo um processo reversível isobárico (pressão constante), pode-se escrever, a partir da Equação (3.52):

$$dS_P = \frac{C_P}{T} dT \quad \Rightarrow \quad \delta Q_P = C_P dT \tag{3.53}$$

U=U(T,P)

A partir da Equação (3.21):

$$dU = T\, dS - P\, dV$$

Substituindo dV (Equação 3.51) e dS (Equação 3.52) em dU:

$$dU = T\left(\frac{C_P}{T} dT - V\alpha\, dP\right) - P(V\alpha\, dT - V\beta\, dP)$$

$$dU = (C_P - PV\alpha)dT + V(P\beta - T\alpha)dP \tag{3.54}$$

H=H(T,P)

A partir da Equação (3.22):

$$dH = T\,dS + V\,dP$$

Substituindo dS (Equação 3.52) em dH:

$$dH = T\left(\frac{C_P}{T}dT - V\alpha\,dP\right) + V\,dP$$

$$dH = C_P dT + V(1 - T\alpha)dP \tag{3.55}$$

F=F(T,P)

A partir da Equação (3.24):

$$dF = -S\,dT - P\,dV$$

Substituindo a Equação (3.51) em dF:

$$dF = -S\,dT - P(V\alpha\,dT - V\beta\,dP)$$

$$dF = -(S + PV\alpha)dT + (P\beta V)dP \tag{3.56}$$

G=G(T,P)

A função de estado energia livre de Gibbs é função de T e P. A partir da Equação (3.23):

$$dG = -S\,dT + V\,dP \tag{3.23}$$

Tem-se seis equações (3.51, 3.52, 3.54, 3.55, 3.56, 3.23) que relacionam as funções de estado V, S, U, H, F e G como funções da T e P. Esse conjunto de relações termodinâmicas será a base para o procedimento geral que visa correlacionar qualquer de funções de estado, tal como: G=G(V,S).

$$dV = V\alpha\,dT - V\beta\,dP \tag{3.51}$$

$$dS = \frac{C_P}{T}dT - V\alpha\,dP \tag{3.52}$$

$$dU = (C_P - PV\alpha)dT + V(P\beta - T\alpha)dP \tag{3.54}$$

$$dH = C_P dT + V(1 - T\alpha)dP \tag{3.55}$$

$$dF = -(S + PV\alpha)dT + (P\beta V)dP \tag{3.56}$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP \tag{3.23}$$

3.5.2 Procedimento geral (Adaptado da Ref. 3.1)

1. O primeiro passo é identificar as variáveis de interesse. O sistema tem três variáveis, uma dependente (Z) e duas independentes (X e Y). Deseja-se encontrar:

$$Z=Z(X,Y)$$

2. O segundo passo é escrever a diferencial total de Z:

$$dZ=M\,dX+N\,dY$$

3. O terceiro passo é escrever a diferencial total das variáveis independentes X e Y em função de T e P, usando as equações (3.23, 3.51 a 3.56) para expressar dX e dY em termos de dT e dP:

$$dX=X_T dT+X_P dP \quad \text{e} \quad dY=Y_T dT+Y_P dP$$

4. O quarto passo é agrupar os termos:

$$dZ=M(X_T dT+X_P dP)+N(Y_T dT+Y_P dP)$$

$$dZ=(MX_T+NY_T)dT+(MX_P+NY_P)dP$$

5. O quinto passo envolve escrever Z=Z(T,P) do conjunto de equações (3.23, 3.51 a 3.56):

$$dZ=Z_T dT+Z_P dP$$

6. O sexto passo é comparar as duas equações de dZ(T,P) e determinar M e N:

$$Z_T= MX_T+NY_T \qquad \text{e} \qquad Z_P= MX_P+NY_P$$

7. No sétimo passo, substitui-se M e N em dZ.

Exemplo 3.1 - Entropia como uma função da temperatura e do volume: **S=S(T,V)**

Seguindo o procedimento descrito acima:

1. S=S(T,V)

2. $dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = M\,dT+N\,dV$

3. Da Equação (3.51): $dV = V\alpha\,dT - V\beta\,dP$

4. Substituindo dV em dS:

$$dS = M\,dT + N(V\alpha\,dT - V\beta\,dP) = (M+NV\alpha)dT - NV\beta dP$$

5. Da Equação (3.52): $dS = \frac{C_P}{T}dT - V\alpha dP$

6. Comparando os coeficientes em dT e dP nas expressões de dS:

$$M+NV\alpha=\frac{C_P}{T} \quad \text{e} \quad NV\beta = V\alpha \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = M = \frac{C_P}{T} - \frac{V\alpha^2}{\beta} \quad \text{e} \quad N=\frac{\alpha}{\beta}$$

7. Substituindo M e N na Equação de dS:

$$dS = \left(\frac{C_P}{T} - \frac{V\alpha^2}{\beta} \right) dT + \frac{\alpha}{\beta} dV \tag{3.57}$$

Desenvolvendo a análise dimensional da Equação (3.57) verifica-se que a ela está dimensionalmente correta:

$U[C_P/T(dT)]=J/Kmol$ $U[V\alpha^2/\beta(dT)]=m^3mol^{-1}K^{-1}/Pa^{-1}= m^3Pa/Kmol= J/Kmol$

$U[\alpha/\beta(dV)=(Pa)m^3mol^{-1}/K=J/Kmol$ $U(S)= J/Kmol$

Relação entre C_P e C_V

Da 2ª lei da termodinâmica e para um processo reversível:

$$\delta Q = T\,dS$$

A partir da Equação (3.52), o calor absorvido a pressão constante (dP=0) é dado por:

$$\delta Q_P = T\,dS_P = C_P dT$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

A partir da Equação (3.57), o calor absorvido a volume constante vale:

$$\delta Q_V = T\,dS_V = C_V dT$$

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T\left(\frac{C_P}{T} - \frac{V\alpha^2}{\beta} \right)$$

Logo:

$$C_P = C_V + \frac{V\alpha^2 T}{\beta} \tag{3.58}$$

Como o volume molar é sempre positivo (V>0), o coeficiente de compressibilidade é também positivo (β>0) e o quadrado do coeficiente de dilatação térmica é positivo, tem-se: **$C_P > C_V$**.

Exemplo 3.2 - Energia livre de Gibbs em função da entropia e do volume: **G=G(S,V)**

1. G=G(S,V)

2. $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_S dV = M\,dS + N\,dV$

3. Das equações (3.51) e (3.52): $dV = V\alpha\,dT - V\beta\,dP$ *e* $dS = \frac{C_P}{T} dT - V\alpha\,dP$

4. Substituindo dV e dS em dG:

$$dG = M\left(\frac{C_P}{T} dT - V\alpha\,dP \right) + N(V\alpha\,dT - V\beta\,dP) = (M\frac{C_P}{T} + NV\alpha)dT - (MV\alpha + NV\beta)dP$$

5. Da Equação (3.23): $dG = -S\,dT + V\,dP$

6. Comparando os coeficientes em dT e dP nas expressões de dG:

$$-S = \left(M\frac{C_P}{T} + NV\alpha \right) \quad \text{e} \quad V = -(MV\alpha + NV\beta) \Rightarrow 1 = -(M\alpha + N\beta) \Rightarrow M = -\frac{1+N\beta}{\alpha}$$

$$-S = \left[\left(-\frac{1+N\beta}{\alpha} \right)\frac{C_P}{T} \right] + NV\alpha \Rightarrow -S = -\frac{C_P}{T\alpha} - \frac{N\beta C_P}{T\alpha} + NV\alpha \Rightarrow -S + \frac{C_P}{T\alpha} = N\left(-\frac{\beta C_P}{T\alpha} + V\alpha \right)$$

$$-ST\alpha + C_P = N\left(-\beta C_P + VT\alpha^2\right) \Rightarrow N = \frac{C_P - ST\alpha}{VT\alpha^2 - \beta C_P}$$

$$M = -\frac{1+N\beta}{\alpha} = -\frac{1 + \dfrac{C_P - ST\alpha}{VT\alpha^2 - \beta C_P}\beta}{\alpha} = \frac{ST\beta - VT\alpha}{VT\alpha^2 - \beta C_P}$$

7. Substituindo M e N na equação de dG:

$$dG = \frac{ST\beta - VT\alpha}{VT\alpha^2 - \beta C_P}dS + \frac{C_P - ST\alpha}{VT\alpha^2 - \beta C_P}dV$$

Exemplo 3.3 - Energia interna como uma função da pressão e do volume: **U=U(P,V)**

1. U=U(P,V)

2. $dU = M\,dP + N\,dV$

3. Da Equação (3.51): $dV = V\alpha\,dT - V\beta\,dP$

4. Substituindo dV em dU:

$$dU = M\,dP + N(V\alpha\,dT - V\beta\,dP) = NV\alpha\,dT + (M - NV\beta)dP$$

5. Da Equação (3.54): $dU = (C_P - PV\alpha)\,dT + V(P\beta - T\alpha)\,dP$

6. Comparando os coeficientes em dT e dP nas expressões de dU:

$$(C_P - PV\alpha) = NV\alpha \quad \text{e} \quad V(P\beta - T\alpha) = M - NV\beta$$

$$N = \frac{C_P}{V\alpha} - P \quad \text{e} \quad V(P\beta - T\alpha) = M - \left(\frac{C_P}{V\alpha} - P \right)V\beta = M - \frac{C_P\beta}{\alpha} + PV\beta \Rightarrow M = \frac{C_P\beta}{\alpha} - TV\alpha$$

7. Substituindo M e N na equação de dU:

$$dU = \left(\frac{C_P\beta}{\alpha} - TV\alpha \right)dP + \left(\frac{C_P}{V\alpha} - P \right)dV$$

Exemplo 3.4 - Cálculo da variação de pressão em um processo reversível e adiabático no qual o volume do sistema varia.

Nesse processo a pressão é uma variável dependente, mas no procedimento geral para obter as relações termodinâmicas T e P foram escolhidas como variáveis independentes.

Como o processo é reversível e adiabático, a entropia mantém-se constante. Assim, inicia-se correlacionando a entropia com a pressão e o volume, e depois determina-se P=P(S,V).

S=S(P,V)

$$dS = M\,dP + N\,dV$$

A partir da Equação (3.51):

$$dV = V\alpha dT - V\beta dP$$

Substituindo em dV em dS:

$$dS = M\,dP + N(V\alpha\,dT - V\beta\,dP) = NV\alpha\,dT + (M - NV\beta)dP$$

A partir da Equação (3.52): $dS = \frac{C_P}{T}dT - V\alpha\,dP$

Comparando os coeficientes em dT e dP nas expressões de dS:

$$NV\alpha = \frac{C_P}{T} \quad M - NV\beta = -V\alpha \quad \Rightarrow \quad N = \frac{C_P}{TV\alpha} \quad \text{e} \quad M = \frac{C_P\beta}{T\alpha} - V\alpha$$

Substituindo M e N na equação de dS:

$$dS = \left(\frac{C_P\beta}{T\alpha} - V\alpha\right)dP + \frac{C_P}{VT\alpha}dV$$

Da equação pode-se determinar a variação da pressão como uma função da variação da entropia e volume:

$$dP = \frac{dS}{\frac{C_P\beta}{T\alpha} - V\alpha} - \frac{\frac{C_P}{VT\alpha}}{\frac{C_P\beta}{T\alpha} - V\alpha}dV = \frac{T\alpha}{C_P\beta - TV\alpha^2}dS + \frac{C_P}{TV^2\alpha^2 - C_P\beta V}dV$$

Como o processo é isentrópico, dS=0:

$$dP = \frac{C_P}{TV^2\alpha^2 - C_P\beta V}dV$$

Conhecendo α, β, e C_P para o sistema em estudo, pode-se determinar a variação de pressão para um processo isentrópico em função da correspondente variação de volume.

Exemplo 3.5 - Determinação da variação da pressão com a temperatura mantendo o volume constante

A partir da Equação (3.51):

$$dV = V\alpha\,dT - V\beta\,dP$$

Impondo a condição de que o volume é constante (dV=0):

$$dV = V\alpha\, dT - V\beta\, dP = 0 \Rightarrow \alpha\, dT = \beta\, dP$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$$

3.6 GASES

3.6.1 Gases ideais

O estado gasoso da matéria é frequentemente encontrado em sistemas de importância prática em engenharia e ciência dos materiais. Por exemplo, a interação da matéria com gases pode levar à degradação por meio da oxidação ou corrosão a quente. Além disso, o estado gasoso pode ser um meio para a adição de matéria ao sistema, como na nitretação ou carbonetação em tratamentos térmicos ou deposição de filmes finos no processamento de componentes microeletrônicos.

Observações experimentais têm mostrado que para gases reais:

$$\lim_{P\to 0} \frac{PV}{RT} \to 1 \tag{3.59}$$

onde P é a pressão do gás, V é o volume molar do gás, T é temperatura absoluta do gás e R=8,314J/Kmol=1,987cal/Kmol é a constante universal dos gases.

Assim, quando a pressão do gás se aproxima de zero, a equação de estado que descreve o comportamento do gás, denominado de **gás ideal**, é:

$$PV = RT \tag{3.60}$$

O comportamento do gás ideal é um modelo conveniente para comparar o comportamento dos gases reais. Os gases reais não obedecem a equação de estado ou lei do gás ideal, mas a equação é uma boa aproximação e o maior desvio do comportamento do gás ideal é observado a altas pressões e baixas temperaturas. Nesse modelo de gás ideal supõe-se que não há nenhuma interação entre suas moléculas. Para os gases reais, a diminuição da pressão provoca um aumento na separação média entre as moléculas, até o ponto que suas interações se tornam negligenciáveis. Assim, todos os gases a densidades suficientemente baixas se comportam de maneira semelhante, independentemente do tipo de moléculas de que são constituídos.

Se o gás tem **n** mols de átomos (gás monoatômico) ou moléculas, o volume ocupado pelo gás é V′=nV, onde V é o volume molar. A Equação (3.60) pode ser reescrita:

$$PV' = nRT \tag{3.61}$$

A partir da definição do número de mols, $n=N/N_o$, onde N é o número de átomos ou moléculas e $N_o=6{,}022\times10^{23}mol^{-1}$ é o número de Avogadro, e da relação de R com a constante de Boltzmann ($k_B=1{,}38\times10^{-23}J/K$), $R=N_o k_B$, tem-se:

$$PV' = Nk_B T \tag{3.62}$$

onde V' é volume ocupado pelo gás e N é o número de partículas (átomos ou moléculas).

Supondo que o gás ideal é um **sistema simples**, $\delta W'=0$, e que as grandezas extensivas sejam molares, tem-se PV=RT, onde V é o volume molar. Assim, o coeficiente de expansão térmica do gás ideal vale:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial (RT/P)}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T} \tag{3.63}$$

Para o de gás ideal o coeficiente de compressibilidade vale:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial (RT/P)}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\frac{R.T}{P^2} = \frac{1}{P} \tag{3.64}$$

Para um gás ideal a relação entre a capacidade térmica medida a pressão constante e a volume constante pode ser determinada da Equação (3.58):

$$\begin{gathered} C_P = C_V + \frac{V\alpha^2 T}{\beta} = C_V + \frac{VT^{-2}T}{P^{-1}} = C_V + \frac{P.V}{T} \\ C_P = C_V + R \end{gathered} \tag{3.65}$$

O resultado é conhecido como **relação de Mayer**. A 300K e para um gás monoatômico: C_P=5R/2 e C_V=3R/2 e para um gás diatômico: C_P=7R/2 e C_V=5R/2.

A **energia interna** do gás ideal pode ser avaliada usando a Equação (3.54):

$$dU = (C_P - PV\alpha)dT + V(P\beta - T\alpha)dP$$

Substituindo os valores de α e β para o de gás ideal:

$$\begin{gathered} dU = (C_P - \frac{PV}{T})dT + V(\frac{P}{P} - \frac{T}{T})dP = (C_P - R)dT \\ dU = C_V dT \end{gathered} \tag{3.66}$$

Verifica-se que a energia interna molar de um gás ideal depende apenas da temperatura. Esse resultado não se aplica a outros materiais, substâncias ou sistemas. Supondo uma variação de temperatura de T_1 a T_2 e que C_V independe da temperatura:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) \tag{3.67}$$

Se o gás tem **n** mols de átomos ou moléculas a energia interna do sistema é $U'=nU$; U′ é uma variável extensiva e U uma variável intensiva:

$$\begin{gathered} dU' = ndU = nC_V dT \\ \Delta U' = U_2' - U_1' = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT = nC_V(T_2 - T_1) \end{gathered} \tag{3.68}$$

A **entalpia** do gás ideal pode ser avaliada usando a Equação (3.55):

$$dH = C_P dT + V(1 - T\alpha)dP$$

Substituindo os valores de α e β para um mol de gás ideal:

$$dH = C_P dT + V(1 - \frac{T}{T})dP$$

$$dH = C_P dT \tag{3.69}$$

Verifica-se que a entalpia molar de um gás ideal depende apenas da temperatura. Esse resultado não pode ser aplicado a outras substâncias. Supondo uma variação de temperatura de T_1 a T_2 e que C_P independe da temperatura, tem-se:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P(T_2 - T_1) \tag{3.70}$$

Se o gás tem **n** mols a entalpia do sistema, $H' = nH$:

$$dH' = ndH = nC_P dT$$

$$\Delta H' = H_2' - H_1' = \int_{T_1}^{T_2} nC_P dT = nC_P(T_2 - T_1) \tag{3.71}$$

3.6.2 Gases reais

Um gás ideal, que obedece à equação PV=RT, tem uma energia interna que é função somente da temperatura e ele é um arranjo de partículas (átomos ou moléculas) que não interagem. Para tentar deduzir equações de estado para os gases reais, modificando a equação dos gases ideais, deve-se considerar que as partículas de um gás real ocupam um volume finito e que as partículas são cercadas por campos de forças que causam interações entre elas.

A magnitude da importância dessas considerações depende do estado termodinâmico do gás. Por exemplo, se o volume molar do gás é grande, a fração do volume ocupado pelas partículas é pequena e a magnitude desse efeito sobre o comportamento do gás será pequeno. Além disso, quando o volume molar aumenta, a distância média entre as partículas aumenta e o efeito das interações entre as partículas sobre o comportamento do gás diminui.

Uma conhecida equação de estado para gases reais, que leva em conta as considerações acima, é a equação de **van der Waals**:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{3.72}$$

onde **a** e **b** são constantes, V é o volume molar, $\mathbf{a/V^2}$ é o termo de correção para as interações entre as partículas do gás, **b** é o termo de correção para o volume finito das partículas.

3.6.3 Gases ideais - Expansão adiabática

Considerando que um mol de gás ideal, inicialmente à temperatura T_1 e ocupando um volume V_1, é comprimido reversivelmente e adiabaticamente para um volume V_2, pretende-se determinar a temperatura T_2 do gás.

Em um processo reversível não há produção de entropia: $\Delta S_p=0$. Se o processo é adiabático, $\delta Q^R=T.dS_t=0$, ou seja, não há transferência de entropia através da fronteira do sistema e, portando, o processo é isentrópico.

A entropia como uma função da temperatura e volume, S=S(T,V), é dada pela Equação (3.57):

$$dS=\left(\frac{C_P}{T}-\frac{V\alpha^2}{\beta}\right)dT+\frac{\alpha}{\beta}dV$$

Sendo o processo é isentrópico e substituindo os valores de α e β para o gás ideal:

$$dS=(\frac{C_P}{T}-\frac{V\alpha^2}{\beta})dT+\frac{\alpha}{\beta}dV=0$$

$$(\frac{C_P}{T}-\frac{VT^{-2}}{P^{-1}})dT+\frac{P}{T}dV=(\frac{C_P}{T}-\frac{R}{T})dT+\frac{P}{T}dV=0$$

A partir da Equação (3.65), tem-se que $C_P=C_V+R$, o que resulta:

$$(\frac{C_V}{T})dT+\frac{P}{T}dV=0\Rightarrow\frac{dT}{T}=-\frac{R}{C_V V}dV$$

Integrando a equação anterior, supondo C_V constante:

$$\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T}=-\frac{R}{C_V}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=-\frac{R}{C_V}\ln\frac{V_2}{V_1}\quad\Rightarrow\quad\ln\frac{T_2}{T_1}=\left(\ln\frac{V_2}{V_1}\right)^{-R/C_V}$$

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-R/C_V}$$

Definindo $\gamma=C_P/C_V$ ($\gamma>1$):

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-R/C_V}=\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-(C_P-C_V)/C_V}=\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$$

Se o gás expande adiabaticamente: $V_2>V_1$, o que implica que $T_2<T_1$, ou seja, a temperatura do sistema diminui. Se o gás é comprimido adiabaticamente: $V_2<V_1$, o que implica em $T_2>T_1$, ou seja, a temperatura do sistema aumenta.

Assim, para um gás ideal e um processo reversível adiabático, tem-se:

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{ou} \quad TV^{\gamma-1}=\text{cte} \tag{3.73}$$

Como PV=RT:

$$\frac{PV}{R}V^{\gamma-1}=\text{cte}\Rightarrow PV^{\gamma}=\text{cte} \tag{3.74}$$

Exemplo 3.6 - Expansão irreversível de um gás ideal

Cálculo da variação de entropia durante a expansão irreversível de 1mol de gás ideal, supondo que inicialmente o gás está contido em um recipiente de volume V_1=V, à temperatura T_1. Este recipiente é conectado através de uma válvula a um segundo recipiente de igual volume, ambos isolados da vizinhança e onde tem-se "vácuo". Em um dado momento abre-se a válvula e o gás expande e ocupa os dois recipientes (Figura 3.3). O estado final do gás ideal é descrito pela temperatura T_2 e volume V_2, soma dos volumes dos recipientes.

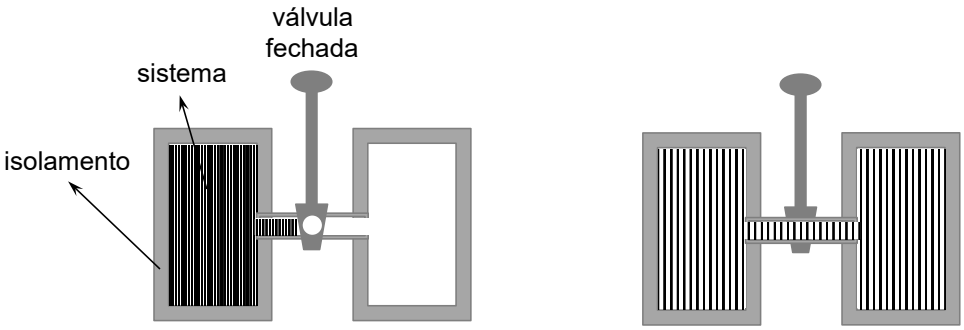


Figura 3.3- Processo de expansão livre de um gás ideal.

Durante o processo o sistema está isolado da vizinhança. Como δQ=0, não ocorre transferência de entropia do sistema para a vizinhança: dS_t=0. A variação de entropia que ocorre no gás se deve a produção de entropia, pois o processo é naturalmente irreversível (durante o processo tem-se gradientes de temperatura e pressão dentro do gás): dS_t=0 e $dS=\Delta S_P>0$.

Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia do sistema em um processo irreversível é igual a de um processo simples reversível que conecte o estado inicial ao estado final do sistema: $\Delta S^R=\Delta S^I$.

Como as paredes são rígidas e adiabáticas, pois o gás está isolado de sua vizinhança, tem-se que: δQ=0 e δW=0 (o gás expande no vácuo). Da 1ª lei da termodinâmica: dU=δQ+δW=0,

ou seja, a energia interna do sistema é constante durante o processo de expansão livre, o que significa que a temperatura do gás não varia durante o processo: $T_1=T_2$.

Deve-se, então, imaginar um processo reversível de expansão isotérmica conectando o estado inicial (volume $V_1=V$) ao volume final $V_2=2V$ (soma dos volumes dos recipientes) do gás.

Usando a expressão (3.57) que correlaciona a entropia como uma função da temperatura e do volume, S=S(T,V):

$$dS=\left(\frac{C_P}{T}-\frac{V\alpha^2}{\beta}\right)dT+\frac{\alpha}{\beta}dV \quad dT=0 \Rightarrow dS=\frac{\alpha}{\beta}dV$$

Para um gás ideal, $\alpha=1/T$ e $\beta=1/P$. Substituindo esses valores na equação anterior e lembrando que para um gás ideal PV=RT, tem-se:

$$dS=\frac{\alpha}{\beta}dV=\frac{P}{T}dV=R\frac{dV}{V} \qquad \int_{S_1}^{S_2}dS=R\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}$$

$$\Delta S=R\ln\frac{2V}{V}=R\ln 2=5{,}76 J/molK$$

A variação de entropia na expansão livre de um gás ideal é positiva, o que está de acordo com a 2ª lei da termodinâmica.

Exemplo 3.7- Máquina térmica ideal (**ciclo de Carnot**)

No ciclo de Carnot, supõe-se um conjunto de processos reversíveis e há duas fontes de calor: fonte quente (temperatura T_q) e fonte fria (temperatura T_f). O sistema é um gás ideal que está em contato com as fontes de calor e o ciclo é constituído dos seguintes processos (Figura 3.4): expansão isotérmica, expansão adiabática, compressão isotérmica e compressão adiabática.

Processo de expansão isotérmica 1→2 ($T_1=T_2=T_q$): o gás absorve calor, $Q_q = Q_{1\to 2}$

$$\Delta U=Q+W \quad e \quad \Delta U_{1\to 2}=C_V\Delta T=0 \implies Q_{1\to 2}=-W_{1\to 2}$$

$$W_{1\to 2}=\int_{V_1}^{V_2}-PdV=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{RT_q}{V}dV=-RT_q\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad V_2>V_1 \implies W_{1\to 2}<0 \quad e \quad Q_q=Q_{1\to 2}>0$$

Processo expansão adiabática 2→3: $Q_{2\to 3}=0 \; e \; P_2V_2^{\gamma}=P_3V_3^{\gamma}=PV^{\gamma}=cte$

$$\Delta U_{2\to 3}=W_{2\to 3}=C_V(T_3-T_2)=C_V(T_f-T_q)<0$$

$$W_{2\to 3}<0$$

Processo de compressão isotérmica 3→4 ($T_3=T_4=T_f$): o gás libera calor, Q_f

$$\Delta U_{3\to4} = C_V \Delta T = 0 \Rightarrow Q_{3\to4} = -W_{3\to4}$$

$$W_{3\to4} = \int_{V_3}^{V_4} -P dV = -\int_{V_3}^{V_4} \frac{RT_f}{V} dV = -RT_f \ln\frac{V_4}{V_3}$$

$$V_3 > V_4 \implies W_{3\to4} > 0 \quad \text{e} \quad Q_f = Q_{3\to4} < 0$$

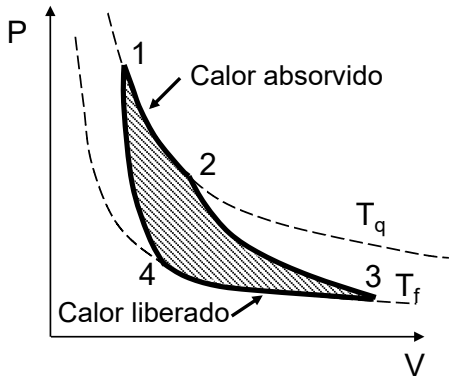


Figura 3.4- Ciclo de Carnot; gás ideal.

Processo compressão adiabática 4→1: $Q_{4\to1} = 0$ *e* $P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma = PV^\gamma = \text{cte}$

$$\Delta U_{4\to1} = W_{4\to1} = C_V (T_1 - T_4) = C_V (T_q - T_f) > 0$$

$$W_{4\to1} > 0$$

Em um ciclo:

$$\Delta U = \Delta U_{1\to2} + \Delta U_{2\to3} + \Delta U_{3\to4} + \Delta U_{4\to1} = 0$$

$$Q = Q_{1\to2} + Q_{2\to3} + Q_{3\to4} + Q_{4\to1} = RT_q \ln\frac{V_2}{V_1} + RT_f \ln\frac{V_4}{V_3} = Q_q + Q_f$$

$$W = W_{1\to2} + W_{2\to3} + W_{3\to4} + W_{4\to1} = -RT_q \ln\frac{V_2}{V_1} + C_V (T_f - T_q) - RT_f \ln\frac{V_4}{V_3} + C_V (T_q - T_f)$$

$$W = -RT_q \ln\frac{V_2}{V_1} - RT_f \ln\frac{V_4}{V_3} \Rightarrow |W| = Q_q - |Q_f| \Rightarrow |Q_f| = RT_f \ln\frac{V_3}{V_4} > 0$$

Rendimento da máquina térmica ideal:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_q} = \frac{Q_q - |Q_f|}{Q_q} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_q} = 1 - \frac{RT_f \ln(V_3/V_4)}{RT_q \ln(V_2/V_1)}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte} \Rightarrow T_q V_2^{\gamma-1} = T_f V_3^{\gamma-1} \quad T_f V_4^{\gamma-1} = T_q V_1^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_q}$$

Cálculo da **variação de entropia** nos quatro processos reversíveis:

Processo de expansão isotérmica $1\rightarrow2$ ($T_1=T_2=T_q$): S=S(T,V), dT=0

$$dS=\left(\frac{C_P}{T}-\frac{V\alpha^2}{\beta}\right)dT+\frac{\alpha}{\beta}dV \quad dT=0\Rightarrow dS=\frac{\alpha}{\beta}dV=\frac{R}{V}dV\Rightarrow\Delta S_{1\rightarrow2}=R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Processo expansão adiabática $2\rightarrow3$: $Q_{2\rightarrow3}=0 \;\; e \;\; \Delta S_{2\rightarrow3}=0$

Processo de compressão isotérmica $3\rightarrow4$ ($T_3=T_4=T_f$): S=S(T,V), dT=0

$$dS=\frac{R}{V}dV\Rightarrow\Delta S_{3\rightarrow4}=R\ln\frac{V_4}{V_3}$$

Processo compressão adiabática $4\rightarrow1$: $Q_{4\rightarrow1}=0 \;\; e \;\; \Delta S_{4\rightarrow1}=0$

Variação de entropia:

$$\Delta S=\Delta S_{1\rightarrow2}+\Delta S_{2\rightarrow3}+\Delta S_{3\rightarrow4}+\Delta S_{4\rightarrow1}=0+R\ln\frac{V_2}{V_1}+0+R\ln\frac{V_4}{V_3}$$

$$\text{Como:}\quad \frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}\Rightarrow\Delta S=0$$

Exemplo 3.8- Um mol de gás ideal está no estado termodinâmico definido por T_1=300K e $P_1=2x10^5$Pa. Esse gás sofre um processo reversível até o estado final à pressão $P_2=4x10^5$Pa, sendo que a pressão e volume seguem a relação P/V=k, onde k é uma constante. Dado: C_V=1,5R.

Determine:

a) o volume inicial V_1 e o valor de k

$$PV=RT\Rightarrow V_1=\frac{RT_1}{P_1}=\frac{8,314x300}{2x10^5}=0,0125m^3\Rightarrow k=\frac{P_1}{V_1}=1,604x10^7 Pa/m^3$$

b) o volume final (V_2) e a temperatura final (T_2)

$$k=\frac{P_2}{V_2}=1,604x10^7 Pa/m^3\Rightarrow V_2=\frac{4x10^5}{1,604x10^7}=0,025m^3\Rightarrow T_2=\frac{P_2V_2}{R}=1200K$$

c) a variação da energia interna do gás

$$\Delta U=C_V\Delta T=1,5x8,314x(1200-300)=11218,5J/mol$$

d) o trabalho mecânico realizado pelo sistema no processo

$$W=\int_{V_1}^{V_2}P\,dV=k\int_{0,0125}^{0,025}V\,dV=1,604x10^7\left(\frac{0,025^2}{2}-\frac{0,0125^2}{2}\right)=3739,5J/mol$$

3.7 EFEITO JOULE-THOMSON

No processo Joule-Thomson (ou processo de estrangulamento), gases passam através de uma membrana porosa de uma região de alta pressão para uma região de baixa pressão. O processo pode ser contínuo usando uma bomba mecânica que retorna o gás da região de baixa pressão para a região de alta pressão. Dependendo do gás utilizado e das pressões inicial e final, pode ocorrer o resfriamento do gás ao passar pela membrana porosa (válvula de estrangulamento). Supondo que 1mol de gás sofre o processo de estrangulamento, o pistão empurra uma quantidade de gás através da membrana e realiza uma quantidade de trabalho P_1dV_1, onde P_1 é a pressão do gás na região de alta pressão e dV_1 é a variação de volume do gás na câmara 1. Como o gás emerge do outro lado da membrana, ele realiza sobre o pistão que mantém a baixa pressão uma quantidade de trabalho P_2dV_2, onde P_2 é a pressão do gás na região de baixa pressão e dV_2 é a variação de volume do gás na câmara 2 (Figura 3.5).

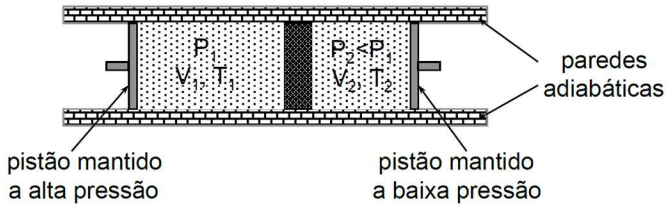


Figura 3.5- Efeito Joule-Thomson.

Como o gás está confinado por paredes adiabáticas (δQ=0), a partir da 1ª lei da termodinâmica, tem-se:

$$dU = \delta W \quad \Rightarrow \quad d(U_2 - U_1) = P_1dV_1 - P_2dV_2$$
$$d(U_1 + P_1dV_1) = d(U_2 + P_2dV_2)$$
$$dH_1 = dH_2 \quad \Rightarrow \quad H_1 = H_2 \tag{3.75}$$

O processo ocorre a entalpia constante, ou seja, a entalpia inicial é igual à entalpia final.

A variação de temperatura está relacionada com a variação de pressão:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP \tag{3.76}$$

Escrevendo a entalpia como uma função de T e P e impondo que o processo ocorre a entalpia constante, dH=0:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0$$
$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP = -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P} dP \tag{3.77}$$

A partir da Equação (3.55):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V(1 - T\alpha)$$

Substituindo na Equação (3.77):

$$dT = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_P} dP \tag{3.78}$$

Como dP<0 o gás em empurrado de uma região de alta pressão para uma região de baixa pressão, o sinal de dT depende do sinal de (Tα-1). Se Tα>1, dT é negativo, ou seja, a redução da pressão do gás ao passar por uma válvula de estrangulamento resfria o gás. Para o **gás ideal** Tα=1 e não há mudança de temperatura na expansão associada ao efeito Joule-Thomson.

Define-se o coeficiente Joule-Thomson, μ_{JT}, como:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{3.79}$$

Assim, a Equação (3.79) pode ser reescrita:

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{3.80}$$

Se para um dado gás o coeficiente de Joule-Thomson é $\mu_{JT}>0$, o valor de dT é negativo e ocorrerá uma redução da temperatura do gás quando ele passar por uma válvula de estrangulamento.

3.8 MATÉRIA CONDENSADA - SÓLIDOS E LÍQUIDOS

Existem tabelas que fornecem os valores de α, β e C_P para vários materiais. Essas variáveis experimentais são normalmente funções da temperatura, pressão e composição química do material. Contudo, não existem equações que descrevem o comportamento termodinâmico da matéria condensada, como ocorre com os gases ideais.

Exemplo 3.9- Um mol de Al sólido está no estado inicial T_1=300K e $P_1=10^5$Pa. Seu coeficiente de expansão térmica é $70{,}5\text{x}10^{-6}K^{-1}$, seu coeficiente de compressibilidade é $12{,}0\text{x}10^{-12}Pa^{-1}$ e sua capacidade térmica molar a pressão constante é 20,6J/Kmol. Suponha que esses valores sejam constantes. O Al é aquecido reversivelmente até a temperatura de 600K (estado final).

a) Estime a pressão a ser aplicada ao sólido para que a variação de volume do Al seja nula.

Primeiro passo é correlacionar o volume com a temperatura e pressão, impondo a seguir a condição de que o volume molar do Al não varia: dV=0:

$$V = V(T,P) \Rightarrow dV = V\alpha\, dT - V\beta\, dP = 0$$

$$dP = \frac{\alpha}{\beta} dT \Rightarrow \int_{10^5}^{P} dP = \frac{70,5x10^{-6}}{12,0x10^{-12}} \int_{300}^{600} dT \Rightarrow P = 1,76x10^9 atm$$

b) Determine o calor absorvido no processo, sendo o volume molar do Al: $1x10^{-5}m^3/mol$.

A variável dependente é a quantidade de calor absorvido pelo sistema, que está relacionada à variação de entropia (processo é reversível, tem-se apenas a transferência de entropia: $\delta Q = TdS$) e as variáveis independentes são a temperatura e o volume (sendo o volume constante, dV=0). A entropia e, por consequência, a quantidade de calor absorvido, é função apenas da temperatura. Assim, usando a Equação (3.57):

$$dS = \left(\frac{C_P}{T} - \frac{V\alpha^2}{\beta}\right) dT + \frac{\alpha}{\beta} dV \quad dV = 0 \Rightarrow dS = \left(\frac{C_P}{T} - \frac{V\alpha^2}{\beta}\right) dT$$

$$\delta Q = TdS = \left(C_P - \frac{TV\alpha^2}{\beta}\right) dT \quad \Rightarrow \quad Q = \int_{300}^{600} \left(C_P - \frac{TV\alpha^2}{\beta}\right) dT \approx 5621 J / mol$$

Exemplo 3.10- 1 mol de um óxido está à temperatura T_1=300K e é aquecido em um processo isobárico e reversível (P=1atm) até a temperatura T. Supondo que: C_P=50J/Kmol e S^0(300K)=10J/Kmol, determine:

a) a entropia do sistema como uma função da temperatura: S=S(T)

$$P = cte \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow S - S^0(300) = \int_{300}^{T} \frac{50}{T} dT \Rightarrow S = 10 + 50 \ln \frac{T}{300}$$

$$S = 10 + 50 \ln T - 50 \ln 300 = -275,2 + 50 \ln T$$

b) a variação de energia livre de Gibbs do sistema supondo que T=500K.

A partir da Equação (3.23):

$$dG = -S\, dT + V\, dP \quad Como: P = cte \Rightarrow dP = 0$$

$$dG = -S\, dT \Rightarrow \Delta G = -\int_{300}^{500} (-275,2 + 50 \ln T)\, dT = -275,2x200 + 50\left(T \ln T - T\right)_{300}^{500}$$

$$\Delta G = -4768,5 J / mol$$

Exemplo 3.11- Determine a variação de entropia quando 1mol de água líquida (ℓ) a -10ºC e 1atm se transforma em água sólida (gelo=gl) a -10ºC e 1atm.

Dados: $C_P(\ell)$=75,2J/Kmol; C_P(gl)=40J/Kmol; ΔH_F=6000J/mol (entalpia de fusão da água)

(água líquida, -10ºC, 1atm) → (água sólida, -10ºC, 1atm): processo irreversível

Processos reversíveis interligando os mesmos estados inicial e final:

- Processo I – (água líquida, -10ºC, 1atm) → (água líquida, 0ºC, 1atm)
- Processo II - (água líquida, 0ºC, 1atm) → (água sólida, 0ºC, 1atm)
- Processo III - (água sólida, 0ºC, 1atm) → (água sólida, -10ºC, 1atm)

Processo I: aquecimento da água a pressão constante

$$S = S(T,P) \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow dS_I = \frac{C_P}{T}dT \Rightarrow \Delta S_I = \int_{263}^{273} \frac{C_P(\ell)}{T}dT = 2,81J/Kmol$$

Processo II: no processo de solidificação da água (transformação de fases: T e P ficam constantes) o sistema libera calor (ΔH<0). A partir da Equação (3.22):

$$\Delta S_{II} = \frac{-\Delta H_F}{273} = -21,98J/Kmol$$

Processo III: resfriamento da água sólida (gelo) a pressão constante

$$S = S(T,P) \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow dS_{III} = \frac{C_P}{T}dT \Rightarrow \Delta S_{III} = \int_{273}^{263} \frac{C_P(gl)}{T}dT = -1,50J/Kmol$$

A variação de **entropia da água** no processo é: $\Delta S=\Delta S_I+\Delta S_{II}+\Delta S_{III}$=-20,66J/molK

A variação de **entropia da vizinhança** (T=263K) vale: $\Delta S_{viz} = \frac{\Delta H_{viz}}{T_{viz}} = \frac{-\Delta H_{sist}}{263}$

A partir da Equação (3.55) e considerando dP=0 (P=1atm), $dH=C_P dT$.

$$\Delta H_{sist} = \int_{263}^{273} C_P(\ell)dT + \Delta H_F + \int_{273}^{263} C_P(gl)dT = 75,2x10 - 6000 + 40x(-10)$$

$$\Delta H_{sist} = -5648J/mol \quad \mapsto \quad \Delta H_{viz} = 5648J/mol$$

$$\Delta S_{viz} = 21,48J/Kmol$$

A variação de **entropia do universo** é positiva, pois o processo é irreversível:

$$S_{univ}=\Delta S_{sist}+\Delta S_{viz}=-20,66+21,48=0,82J/molK$$

Exemplo 3.12- Cinco mols de um gás ideal monoatômico (C_v=12,47J/Kmol) estão contidos adiabaticamente em um recipiente a $5x10^6$Pa e 300K. A pressão é repentinamente liberada para $1x10^6$Pa e o gás sofre uma expansão irreversível, durante o qual ele realiza um trabalho de 4000J.

a) Mostre que a temperatura final do gás após a expansão irreversível é maior que a temperatura que o gás atingiria se a expansão de $5x10^6$ para $1x10^6$Pa fosse conduzida

reversivelmente.

O volume do gás no estado inicial I vale:

$$V_1' = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{5 \times 8{,}314 \times 300}{5x10^6} = 2{,}49 \times 10^{-3} m^3$$

Supondo um processo reversível e adiabático:

$$P\left(V'\right)^{\gamma} = P\left(V'\right)^{\left(C_V+R\right)/C_V} = P\left(V'\right)^{5/3} = cte$$

$$P_1\left(V_1'\right)^{5/3} = P_2\left(V_2'\right)^{5/3} \quad \Rightarrow \quad V_2' = \left[\frac{P_1\left(V_1'\right)^{5/3}}{P_2}\right]^{3/5} = 6{,}55 \times 10^{-3} m^3$$

A temperatura no estado final II é:

$$T_2 = \frac{P_2 V_2'}{nR} = 157{,}6K$$

Para o processo irreversível, a temperatura é calculada a partir do valor da variação de energia interna do gás e o sistema expande do estado I para o estado III (no processo irreversível o estado final do gás é diferente):

$$\Delta U' = Q + W = nC_V \Delta T$$

$Q = 0$ (processo adiabático) $\qquad W = -4000J$ (gás realiza trabalho sobre a vizinhança)

$$-4000 = 5 \times 12{,}47 \times (T_3 - 300)$$

$$T_3 = 235{,}9K$$

No processo irreversível, a temperatura final do gás é maior que no processo reversível. O volume do gás após a expansão irreversível (estado III), vale:

$$V_3' = \frac{nRT_3}{P_2} = \frac{5 \times 8{,}314 \times 235{,}9}{1x10^6} = 9{,}81 \times 10^{-3} m^3$$

b) Calcule a entropia produzida como um resultado da expansão irreversível.

Como a expansão irreversível do estado I para o estado III ocorreu adiabaticamente não há transferência de calor do sistema para a vizinhança, ou seja, não há transferência de entropia do sistema para a vizinhaça. Sendo o processo irreversível existe produção de entropia, que corresponde à variação de entropia entre os estados I e III. Essa diferença de entropia pode ser calculada imaginando um processo reversível interligando os mesmos estados inicial e final: um processo reversível isovolumétrico ($V_1' = V_A' = 2{,}49 \times 10^{-3} m^3$) em que a temperatura diminui de 300 para 235,9K (processo I-A) e um processo reversível isotérmico ($T_3 = 235{,}9K$) em que o volume aumenta de V_A' para $V_3' = 9{,}81 \times 10^{-3} m^3$ (processo A-III).

A partir da Equação (3.57), S=S(T,V):

$$dS=\left(\frac{C_P}{T}-\frac{V\alpha^2}{\beta}\right)dT+\frac{\alpha}{\beta}dV=\left(\frac{C_V}{T}\right)dT+\frac{\alpha}{\beta}dV \quad \text{ou} \quad dS'=\left(n\frac{C_V}{T}\right)dT+\frac{\alpha}{\beta}dV'$$

Processo I-A (isovolumétrico):

$$dS'=\left(n\frac{C_V}{T}\right)dT \implies \Delta S'(I\rightarrow A)=5x12{,}47x\int_{300}^{235{,}9}\frac{dT}{T}=-15J/K$$

Processo A-III (isotérmico):

$$dS'=\frac{\alpha}{\beta}dV'=\frac{P}{T}dV'=\frac{nR}{V'}dV' \implies \Delta S'=(A\rightarrow III)=5x8{,}314x\int_{2{,}49x10^{-3}}^{9{,}81x10^{-3}}\frac{dV'}{V'}=57J/K$$

A variação de entropia quando o gás expande irreversivelmente do estado I para III, que corresponde à produção de entropia, vale:

$$\Delta S'(I\rightarrow III)=\Delta S'(I\rightarrow A)+\Delta S'(A\rightarrow III)=-15+57=42J/K$$

REFERÊNCIAS

3.1- Robert DeHoff, Thermodynamics in Materials Science. Taylor & Francis Group, 2006.

EXERCÍCIOS

1) Expresse, por meio da determinação dos coeficientes e utilizando as variáveis experimentais que forem necessárias: G=G(T,S), G=G(P,V) e U=U(T,V).

2) Calcule a variação da energia interna molar quando 0,012m^3 de gás argônio (considere o gás como ideal e C_V=1,5R) a 273K e 1atm é comprimido para 0,006m^3 com pressão final de 10atm. Para fazer esse cálculo expresse U=U(P,V), pela determinação dos coeficientes, e integre a expressão do estado inicial ao final.

3) Deduza expressões que permitam calcular o calor absorvido por um mol de gás ideal nos seguintes processos reversíveis:

a) compressão isotérmica (temperatura T) de P_1 a P_2;

b) expansão isobárica (pressão P) de V_1 a V_2;

c) aquecimento isocórico (volume V e capacidade térmica a volume constante C_V) de T_1 a T_2.

4) Um mol de um gás ideal está contido em um sistema fechado e inicialmente está no estado termodinâmico descrito por T_1=300K e P_1=10^5Pa. Esse gás é aquecido em um processo reversível e isobárico (10^5Pa) para T_2=600K. Considere o gás monoatômico e C_V=1,5R. Determine:

a) os volumes inicial e final do gás;

b) a variação de energia interna do gás;

c) a variação da entalpia do gás;

d) quantidade de calor que o gás absorverá;

e) a variação da entropia do gás.

5) Um mol de Ni é colocado em um cadinho e está à temperatura de 300K. A amostra é aquecida isobaricamente (P=1atm) até a temperatura de 1000K. Determine:

a) a quantidade de calor absorvido pelo sistema;

b) a variação de energia livre de Gibbs molar.

Dados: C_P=(16,99+2,95x10^{-2}T)J/Kmol e S^o(300K)=29,9 J/Kmol

6) Um mol de um gás ideal está contido em um sistema fechado e inicialmente está no estado termodinâmico 1, em que V_1=0,04m^3 e P_1=10^5Pa. Esse gás sofre um processo de expansão adiabática reversível (1→2), seguido de um processo isovolumétrico reversível (2→3) (Figura 3.6). O volume do gás no estado termodinâmico 2 é V_2=0,06m^3 e a temperatura do gás no estado termodinâmico 3 é T_3=T_1 (processo 1→3 é isotérmico reversível). Considere o gás monoatômico: C_V=1,5R. Determine:

a) a temperatura e a pressão do gás no estado termodinâmico 2;

b) quantidade de calor que o gás absorve ou libera nos processos 1→2, 2→3 e 1→3;

c) o trabalho realizado pelo gás sobre a vizinhança nos processos 1→2, 2→3 e 1→3.

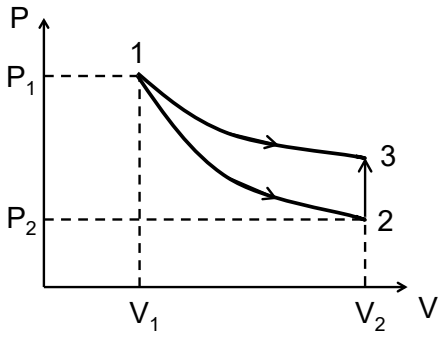


Figura 3.6- Processo termodinâmico de 1mol de gás ideal.

7) a) Mostre por meio da determinação dos coeficientes que: $dG=(-S+V\alpha/\beta)dT-dV/\beta$.

b) Calcule a variação de energia livre de Gibbs quando um mol de oxigênio (gás ideal e $C_p=3,5R$) sofre uma expansão isotérmica a 500K de 0,1 a 0,2m^3.

8) Um mol de Cu no estado 1 ($T_1=700K$ e $P_1=10^5Pa$) está em um cadinho isolado termicamente. O sistema é comprimido reversivelmente para o estado 2 ($P_2=10^9Pa$).

a) Determine a temperatura final do sistema, T_2, para que o volume do Cu não varie.

b) Calcule a quantidade de calor que o sistema absorve no processo.

Dados: $\alpha= 49,3x10^{-6}K^{-1}$; $\beta=6,6x10^{-12}Pa^{-1}$; $C_P=22,6J/Kmol$; $V=7,11x10^{-6}m^3/mol$

9) Um estudante analisando problemas de eletromigração em alumínio interconecta processos com um mol de Al, pelo aumento da temperatura de 300K e pressão de 1atm para 500K e 1000atm, respectivamente, em um forno pressurizado.

a) Estime a variação relativa de volume do Al ($\Delta V/V_1$).

b) Supondo que o volume molar do Al se mantenha constante e igual a $10x10^{-6}m^3/mol$, determine a variação de energia interna por mol de Al nesse processo.

Dados: $\alpha=70,5x10^{-6}K^{-1}$, $\beta=1,2x10^{-11}Pa^{-1}$, $C_P=20,6+12,4x10^{-3}T$ (J/Kmol)

10) Um sistema permite um controle programado contínuo da pressão e do volume do gás que ele contém. O sistema é preenchido com um átomo-grama de He (gás ideal e $C_V=1,5R$) e é levado ao estado inicial ($V_i=18x10^{-3}m^3$ e $P_i=10^5Pa$). Ele é então comprimido reversivelmente para $12x10^{-3}m^3$ por um caminho (processo) dado pela relação:

$$V=-2x10^{-13}xP^2+0,02 \text{ (unidades no SI).}$$

Determine:

a) a temperatura inicial e final do sistema;

b) o calor absorvido e o trabalho realizado pelo sistema;

c) a variação da energia interna molar e da entropia molar do sistema.

11) Estime o aumento de pressão requerido para realizar um trabalho mecânico de 1J, em um processo de compressão reversível, sobre um mol de Ti à temperatura constante de 300K.

Dados: $\beta= 1x10^{-12}Pa^{-1}$; $V(300K, 1atm)=10,64x10^{-6}m^3/mol$.

12) Um mol de Au sofre um processo do estado 1 ($T_1=293K$ e $P_1=10^5Pa$) para o estado 2 ($T_2=273K$ e $P_2=10^5Pa$).

a) Que pressão precisa ser aplicada ao Au a 273K de modo que sua entalpia seja igual à do estado 1? (Chame este novo estado de 3). Suponha que V não varie com a pressão.
b) Calcule a diferença de entropia entre os estados 1 e 3.
Dados: densidade do Au a 20ºC é 19,3g/cm^3; α=4,32x10^{-5}K^{-1} (independente da pressão); massa atômica do Au é 197; C_P=23,7+5,19x10^{-3}T (J/Kmol).

13) a) Considere uma camada de ar de espessura (altura) **dz**. Estando a camada em repouso encontre uma expressão que relacione a taxa de variação da pressão com a altitude (z), dP/dz, em função da densidade do ar.
b) Supondo que o ar se comporte como um gás ideal e que a temperatura seja independente da altitude, encontre a equação barométrica P=P(z).

14) Calcule a variação de entropia do sistema e do universo quando 1 átomo grama de Cu super-resfriado a 1340K solidifica irreversivelmente a 1340K e 1atm. Dados:
C_P(sólido)=$C_P(\alpha)$=22,61J/Kmol; $C_P(\ell)$=31,55J/Kmol; T_F(Cu)=1356K; $\Delta H(\alpha \rightarrow \ell)$=12958J/mol

15) O carbono apresenta dois estados alotrópicos: grafite (gr) e diamante (d). A 25ºC e 1atm a grafite é a forma estável. Estime a pressão que precisa ser aplicada à grafite a 25ºC de modo a transformá-la em diamante. Dados: H_{298}(gr)-H_{298}(d)=-1900J/mol; S_{298}(gr)=5,73J/Kmol; S_{298}(d)=2,43J/Kmol; ρ_{298}(gr)=2,22x10^{3}kg/m^3; ρ_{298}(d)=3,515x10^{3}kg/m^3

16) **Efeito termoelástico**. Considere um sistema separado da vizinhança por uma fronteira adiabática (δQ=0). Uma pressão externa hidrostática P é aplicada ao sistema, deformando-o elasticamente. Mostre que a variação de temperatura do sistema com a pressão externa é dada por:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{adiab} = \frac{VT\alpha}{C_P}$$

Estime a variação de temperatura de 1mol de Al_2O_3 submetido a uma carga de 500MPa (ΔP).
Dados: temperatura inicial = 298K, α=2,2x10^{-5}K^{-1}, C_P=80J/molK, V=2,56x10^{-5}m^3/mol.

17) Para se determinar o coeficiente de Joule-Thomson do Freon-12, foram feitas várias expansões isentálpicas partindo de 10atm e 322K. Os seguintes valores médios de pressão e temperatura, listados na Tabela 3.3 foram obtidos nesses ensaios. Determine o coeficiente de

Joule-Thomson para a Freon-12 a 10atm e 322K.

Tabela 3.3. Valores experimentais da pressão e temperatura do Freon-12

T (K)	316,5	313,7	310,9	307,8
P (atm)	7,27	5,89	4,55	3,19

18) A Figura 3.7 ilustra um líquido em equilíbrio com o seu vapor confinados em um cilindro por um pistão. O estado inicial do sistema é descrito por V_1=0,22m^3, T_1=300K e P_1=2,5x10^{5}Pa. Uma corrente elétrica constante de 0,5A passa pelo resistor (R=50,0Ω), que está imerso no líquido, por 1600s. O pistão move-se lentamente para a direita contra a pressão externa constante igual a pressão de vapor (P_1=2,5x10^{5}Pa) e uma quantidade pequena de líquido vaporiza. O processo é adiabático, isotérmico e isobárico. O volume final é V_2=0,24m^3.

a) Calcule Q, W, ΔU e ΔH.

b) O processo é reversível? Explique.

c) Crie um processo reversível interligando os estados inicial e final do sistema e calcule ΔS.

d) Compare o valor de Q e ΔH para o processo reversível.

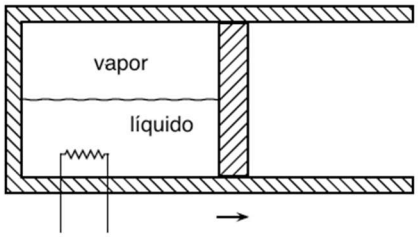


Figura 3.7- Sistema composto de líquido, vapor e resistor confinado em um recipiente adiabático.

Capítulo 4. Espontaneidade e equilíbrio termodinâmico

4.1 INTRODUÇÃO

A noção de equilíbrio vem da mecânica e define que se uma partícula submetida a um sistema de forças $\vec{F}_i$ (i=1, 2, 3 ....) está em equilíbrio a resultante dessas forças é nula:

$$\sum_{i=0}^{N} \vec{F}_i = 0$$

O estado de equilíbrio pode ser estável, instável ou metaestável. Na Figura 4.1 é representada uma bola em várias posições sobre uma pista não nivelada. O equilíbrio metaestável corresponde a um estado de equilíbrio da bola em que a energia potencial é mínima. A bola pode assim permanecer por longos tempos no estado metaestável sem mover-se para o estado mais estável, que representa a menor energia potencial entre todos os estados que são acessíveis. Contudo, se presente uma influência externa ou interna adequada, a bola irá mover-se para o estado de equilíbrio estável, minimizando sua energia potencial.

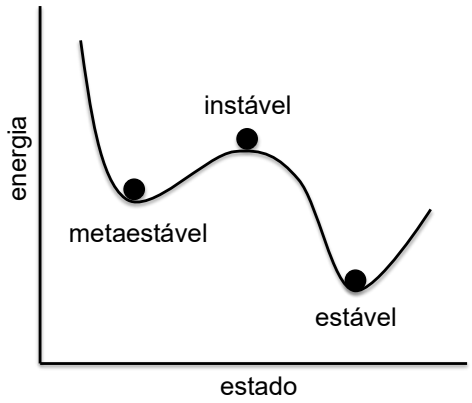


Figura 4.1- Ilustração das posições de equilíbrio estável, metaestável ou instável de uma bola.

A experiência mostra que todos os sistemas físicos isolados evoluem rumo a um estado, chamado de **estado termodinâmico de equilíbrio estável**, no qual deixa-se de observar mudanças macroscópicas no sistema, isto é, as variáveis de estado não mudam com o tempo.

No caso de sistemas não-isolados, com a evolução do sistema, atinge-se um estado de equilíbrio estável que está univocamente determinado pelo tipo de fronteira entre o sistema e a vizinhança. No caso de fronteiras diatérmicas, o estado final de equilíbrio do sistema é chamado de estado de **equilíbrio térmico** e é caracterizado pela igualdade entre a temperatura do sistema e da vizinhança. Se a fronteira não for restritiva quanto à troca de energia em qualquer de suas formas, calor ou trabalho, mas o for ainda em relação à troca de matéria,

atinge-se o **equilíbrio térmico e mecânico**. Nesse caso, não apenas as temperaturas, mas também as pressões serão iguais. Se a fronteira for diatérmica, móvel e permeável, sendo possível a troca de energia e matéria, o sistema atingirá o **equilíbrio térmico, mecânico e químico**. Esses equilíbrios são caracterizados por meio das propriedades intensivas temperatura, pressão e potencial químico de todas as espécies químicas presentes.

Nesse contexto, deve-se ressaltar a diferença entre estado de equilíbrio estável e estado estacionário. Tanto no estado de equilíbrio estável quanto no estado estacionário os valores das propriedades intensivas do sistema são invariantes no tempo. Mas, no equilíbrio estável é necessária a homogeneidade das propriedades intensivas (não há gradientes de temperatura, pressão ou potencial químico) no sistema como um todo ou, pelo menos, em cada uma das fases (regiões homogêneas) que o constituem, enquanto para o estado estacionário não há necessidade da homogeneidade das propriedades intensivas.

Num estado estacionário as propriedades intensivas serão temporalmente constantes, mas não serão homogêneas. Como exemplo, o estado que envolve um fluxo estacionário de calor através de um sistema é independente do tempo, mas sistemas em que esses processos estão ocorrendo não estão em equilíbrio estável; existem gradientes de temperatura no sistema.

4.2 SISTEMAS ABERTOS

Um sistema homogêneo aberto consiste em uma única fase e permite a transferência de matéria através de sua fronteira. A energia interna do sistema depende não só da entropia e volume, mas também de variáveis necessárias para descrever seu tamanho e composição química, ou seja, do número de mols n_k de seus componentes (k=A,B,C,...,c):

$$U' = U'(S', V', n_k)$$

As grandezas extensivas, que dependem do tamanho do sistema medido pelo número de mols que ele contém, serão escritas com um (′). Denominando de **c** o número de componentes no sistema, a diferencial de U é:

$$dU' = \left(\frac{\partial U'}{\partial S'}\right)_{V',n_k} dS' + \left(\frac{\partial U'}{\partial V'}\right)_{S',n_k} dV' + \sum_{k=1}^{c}\left(\frac{\partial U'}{\partial n_k}\right)_{S',V',n_{i\neq k}} dn_k \qquad (4.1)$$

As duas primeiras derivadas parciais no segundo membro podem ser identificadas: $T=(\partial U'/\partial S')_{V',n_k}$ e $P=-(\partial U'/\partial V')_{S',n_k}$, e a Equação (4.1) pode ser reescrita:

$$dU' = T\,dS' - P\,dV' + \sum_{k=1}^{c}\left(\frac{\partial U'}{\partial n_k}\right)_{S',V',n_{i\neq k}} dn_k \qquad (4.2)$$

A última derivada parcial é denominada de **potencial químico** do componente k e é

representado por μ_k (é uma função de estado e uma propriedade intensiva):

$$dU' = T\,dS' - P\,dV' + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k \tag{4.3}$$

onde μ_k mede a variação da energia interna do sistema quando um mol do componente k é adicionado ao sistema, mantidos constantes o volume, a entropia e o número de mols dos demais componentes:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_k}\right)_{S',V',n_{i\neq k}} \tag{4.4}$$

A partir da Equação (2.41): $dU = TdS - PdV + \delta W'$, pode-se identificar o termo $\delta W'$ como o **trabalho químico**:

$$\delta W' = \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k \tag{4.5}$$

As expressões para a entalpia (Equação 3.8), energia livre de Gibbs (Equação 3.14) e energia livre de Helmholtz (Equação 3.19) podem ser reescritas:

$$dH' = T\,dS' + V'dP + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k \tag{4.6}$$

$$dG' = -S'dT + V'dP + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k \tag{4.7}$$

$$dF' = -S'dT - P\,dV' + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k \tag{4.8}$$

O potencial químico do componente k, μ_k, vale:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_k}\right)_{S',V',n_{i\neq k}} = \left(\frac{\partial H'}{\partial n_k}\right)_{S',P,n_{i\neq k}} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} = \left(\frac{\partial F'}{\partial n_k}\right)_{T,V',n_{i\neq k}} \tag{4.9}$$

Em um **sistema unário** (um componente ou substância pura) o *potencial químico do componente em qualquer estado é igual a energia livre de Gibbs molar para aquele estado*:

$$\mu = \left(\frac{\partial G'}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial (G.n)}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(G\frac{\partial (n)}{\partial n}\right)_{T,P} = G \tag{4.9a}$$

4.3 SISTEMA ISOLADO. EQUILÍBRIO. ESPONTANEIDADE

Sabe-se da 2ª lei da termodinâmica que durante a mudança de estado do sistema a entropia do universo aumenta. Portanto, se o sistema está isolado de sua vizinhança, ou seja, não há interação entre sistema e vizinhança, a entropia do sistema em um processo específico aumenta. Como o sistema está isolado da vizinhança, não há fluxo de calor, trabalho ou

matéria através da fronteira do sistema, isto é, não há transferência de entropia através da fronteira do sistema. A variação de entropia do sistema está associada à produção de entropia durante o processo.

$$\begin{gathered} dS'(\text{univ}) > 0 \\ dS'(\text{sistema})_{\text{isolado}} = dS' = dS'_t(=0) + dS'_p \quad dS' = dS'_p > 0 \end{gathered} \tag{4.10}$$

Em um **processo espontâneo** a entropia do sistema aumenta, ou seja, o processo é irreversível e progride sob uma força motriz finita (gradiente de temperatura ou de potencial químico ou de pressão). Eventualmente, as forças motrizes para a mudança espontânea no sistema se exaurem e nesse ponto o sistema alcança o equilíbrio estável. Na condição de equilíbrio, as propriedades macroscópicas do sistema tornam-se invariantes no tempo e o estado do sistema não muda. Durante todo o processo uma força motriz finita significa que a entropia está sendo produzida. À medida que a força motriz diminui até tornar-se infinitesimal a taxa de produção de entropia diminui até zero e o equilíbrio estável é alcançado.

A força motriz é o potencial para o aumento da entropia e quando a entropia não pode mais aumentar, sem mudanças adicionais nas condições externas do sistema, tem-se um **valor máximo de entropia do sistema**, as propriedades do sistema não mudam e o sistema está em equilíbrio estável.

Um **sistema isolado** de sua vizinhança apresenta uma fronteira adiabática (não há fluxo de calor através da fronteira do sistema, ou seja, $\delta Q=0$ e $dS_t=0$), rígida (nenhum trabalho é realizado pelo sistema sobre a vizinhança, ou seja, volume é constante e $\delta W=0$) e impermeável (não há fluxo de matéria através da fronteira do sistema: o número de mols é constante e $\delta W'=0$). Aplicando a 1ª lei da termodinâmica ($dU'=\delta Q+\delta W+\delta W'$) a um sistema isolado, tem-se $dU'=0$, ou seja, **a energia interna é constante**.

Assim, pode-se definir o **critério termodinâmico de equilíbrio estável**: *em um sistema isolado o estado de equilíbrio estável é aquele que tem o máximo valor de entropia que o sistema pode produzir, mantendo-se constantes a energia interna, o volume e o número de mols do sistema.*

Para se encontrar o estado de equilíbrio estável de um sistema precisa-se maximizar a entropia de um sistema isolado. No caso de um sistema aberto, que troca calor, trabalho e matéria com a vizinhança enquanto evolui até o estado de equilíbrio estável, nada se pode afirmar sobre o sentido das mudanças do sistema, pois, além da produção de entropia, ocorre a transferência de entropia através da fronteira do sistema (a entropia não é necessariamente máxima no equilíbrio). Se agora isolarmos este sistema aberto que atingiu o equilíbrio estável,

nenhuma mudança ocorrerá na sua condição interna, ou seja, ele continua em equilíbrio.

A condição interna do sistema em equilíbrio estável é caracterizada por equações que relacionam suas propriedades intensivas, chamadas ***condições de equilíbrio***. As condições de equilíbrio que são deduzidas para um sistema isolado são as mesmas que descrevem a condição interna de um sistema qualquer que atinge o estado de equilíbrio estável, independente da história de evolução do sistema.

Condições de equilíbrio estável

As equações de equilíbrio de um sistema isolado são deduzidas do princípio extremo, que assegura que a entropia é máxima no equilíbrio, sendo o valor da entropia vinculado às restrições matemáticas relativas a um sistema isolado: energia interna, volume e número de mols constantes.

O sistema isolado passará por processos que aumentam a sua entropia até que a capacidade de modificações espontâneas seja exaurida. Em processos espontâneos $dS' > 0$, ou seja, entropia do sistema sempre aumenta durante o processo. No equilíbrio, a entropia é máxima: $dS' = 0$ e $d^2S' < 0$ (Figura 4.2) e a taxa de variação da entropia é zero:

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial t}\right)_{U,V,n} = 0 \tag{4.11}$$

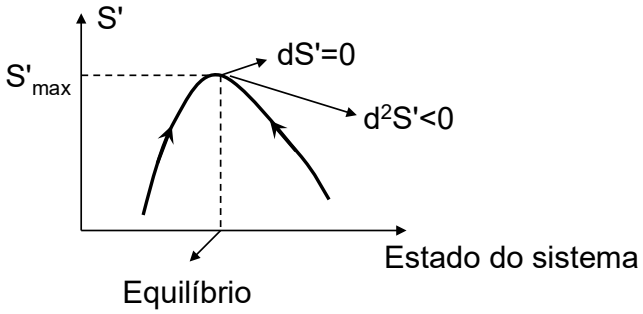


Figura 4.2- Variação da entropia de um sistema isolado e sua relação com o estado do sistema.

Para se obter as condições de equilíbrio estável de um sistema isolado será considerado um sistema não reativo, unário (com um único componente com n mols) e heterogêneo (2 fases α e β). O sistema contém, portanto, duas fases α e β separadas por uma interface natural (a interface é plana, para se desprezar os efeitos superficiais, móvel e pode existir fluxo de matéria e de calor através da interface). Cada fase é caracterizada pela sua energia interna, volume, temperatura, pressão, número de mols, entropia e potencial químico (Figura 4.3).

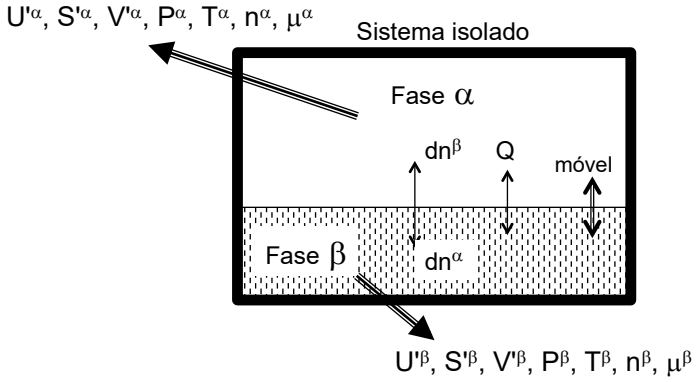


Figura 4.3- Sistema unário constituído de duas fases separadas por uma interface natural.

As restrições matemáticas ou vínculos relativos ao sistema isolado são:

- a energia interna é constante, ou seja, U'=cte e dU'=0;
- o volume é constante, ou seja, V'=cte e dV'=0;
- o número de mols é constante, ou seja, n=cte e dn=0.

Aplicando a Equação (4.3) às fases α e β para o sistema unário:

Fase α:

$$dU'^{\alpha} = T^{\alpha}dS'^{\alpha} - P^{\alpha}dV'^{\alpha} + \mu^{\alpha}dn^{\alpha}$$

$$dS'^{\alpha} = \frac{dU'^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}}dV'^{\alpha} - \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}}dn^{\alpha}$$

Fase β:

$$dU'^{\beta} = T^{\beta}dS'^{\beta} - P^{\beta}dV'^{\beta} + \mu^{\beta}dn^{\beta}$$

$$dS'^{\beta} = \frac{dU'^{\beta}}{T^{\beta}} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}}dV'^{\beta} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}}dn^{\beta}$$

Como a entropia é uma propriedade extensiva aditiva, a entropia do sistema é a soma das entropias das duas fases:

$$dS' = dS'^{\alpha} + dS'^{\beta}$$

$$dS' = \frac{dU'^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}}dV'^{\alpha} - \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}}dn^{\alpha} + \frac{dU'^{\beta}}{T^{\beta}} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}}dV'^{\beta} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}}dn^{\beta} \qquad (4.12)$$

Se o sistema está em equilíbrio, a sua entropia é máxima: dS'=0. As restrições ou vínculos do sistema isolado são:

$$U' = U'^{\alpha} + U'^{\beta} = \text{cte} \quad \text{ou} \quad dU' = dU'^{\alpha} + dU'^{\beta} = 0 \quad \text{ou} \quad dU'^{\beta} = -dU'^{\alpha}$$

$$V' = V'^{\alpha} + V'^{\beta} = \text{cte} \quad \text{ou} \quad dV' = dV'^{\alpha} + dV'^{\beta} = 0 \quad \text{ou} \quad dV'^{\beta} = -dV'^{\alpha}$$

$$n = n^{\alpha} + n^{\beta} = \text{cte} \quad \text{ou} \quad dn = dn^{\alpha} + dn^{\beta} = 0 \quad \text{ou} \quad dn^{\beta} = -dn^{\alpha}$$

Substituindo estas restrições na Equação (4.12) e impondo a maximização da entropia:

$$dS' = \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}}\right)dU'^{\alpha} + \left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}}\right)dV'^{\alpha} + \left(\frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} - \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}}\right)dn^{\alpha} = 0 \qquad (4.13)$$

Analisando a Equação (4.13) e supondo que as variações na energia interna, volume e número de mols na fase α sejam diferentes de zero, verifica-se que $dS'=0$ se os coeficientes de dU'^{α}, dV'^{α} e dn^{α} forem iguais a zero. Logo:

$$\left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}}\right) = 0 \qquad \left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}}\right) = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} - \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}}\right) = 0$$

Ou seja, o sistema estará em equilíbrio estável se:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \qquad P^{\alpha} = P^{\beta} \qquad \mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \qquad (4.14)$$

As equações correspondem às condições para que um sistema isolado esteja em equilíbrio estável. A equação $T^{\alpha} = T^{\beta}$ descreve que um sistema estará em **equilíbrio térmico** se as temperaturas das duas fases forem iguais. A equação $P^{\alpha} = P^{\beta}$ descreve que um sistema estará em **equilíbrio mecânico** se as pressões nas duas fases forem iguais. A equação $\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$ ou $G^{\alpha} = G^{\beta}$ descreve que um sistema estará em **equilíbrio químico** se os potenciais químicos do componente ou a energia livre de Gibbs molar das duas fases forem iguais.

4.4 SISTEMA NÃO ISOLADO. EQUILÍBRIO. ESPONTANEIDADE

Quando o sistema não está isolado de sua vizinhança, deve-se considerar como critério termodinâmico de equilíbrio estável a **maximização da entropia do universo**. A entropia do universo é a soma das entropias do sistema e da vizinhança:

$$dS'(\text{univ}) = dS'(\text{sist}) + dS'(\text{viz})$$

Assim, um processo espontâneo ou irreversível em um sistema que não está isolado de sua vizinhança, a entropia do universo sempre aumenta: $dS'(\text{univ})>0$. Se o sistema evolui até atingir o equilíbrio estável, a entropia do universo será máxima, ou seja, $dS'(\text{univ})=0$.

Em um processo irreversível (I), a entropia de um sistema não isolado de sua vizinhança é a soma da entropia transferida através da fronteira do sistema e da entropia produzida durante o processo:

$$dS'^{I}(\text{sist}) = dS'^{I} = dS'^{I}_{t} + dS'^{I}_{p}$$

Da 2ª lei da termodinâmica sabe-se que a produção de entropia é sempre positiva e a variação infinitesimal de entropia do sistema é maior que a entropia transferida através da fronteira do sistema:

$$dS'^{I}_{p} > 0 \quad \Rightarrow \quad dS'^{I} > dS'^{I}_{t} \qquad \text{Mas:} \quad dS'^{I}_{t} = \frac{\delta Q^{I}}{T}$$

$$dS'^{I} > \frac{\delta Q^{I}}{T} \quad \text{ou} \quad \delta Q^{I} < T\,dS'^{I}$$

Se o sistema não isolado de sua vizinhança sofre um processo reversível, não há produção de entropia no sistema durante o processo e a variação infinitesimal de entropia do sistema é igual à entropia transferida através da fronteira do sistema:

$$dS'^{R}_{p} = 0 \quad \Rightarrow \quad dS'^{R} = dS'^{R}_{t} = \frac{\delta Q^{R}}{T}$$

$$\delta Q^{R} = T\,dS'^{R}$$

Assim, para processos reversíveis e irreversíveis a quantidade de calor transferido através da fronteira do sistema será igual (processo reversível) ou menor (processo irreversível) que a correspondente variação de entropia do sistema:

$$\delta Q \leq T\,dS' \tag{4.15}$$

Da 1ª lei da termodinâmica e supondo um sistema unário (substância pura):

$$dU' = \delta Q - P\,dV' + \delta W' \quad \Rightarrow \quad \delta Q = dU' + P\,dV' - \mu\,dn$$

A partir da Equação (4.15):

$$\delta Q = dU' + P\,dV' - \mu\,dn \leq T\,dS'$$

Assim, a variação infinitesimal da energia do sistema é dada por:

$$dU' \leq T\,dS' - P\,dV' + \mu\,dn$$

Esta equação será aplicada em **sistemas unários, fechados** (não há transferência de matéria através da fronteira do sistema; dn=0) e em contato com a sua vizinhança:

$$dU' \leq T\,dS' - P\,dV' \tag{4.16}$$

4.4.1 Sistema fechado com volume e entropia constantes

Se o volume e a entropia do sistema fechado não variam, $dV'=0$ e $dS'=0$, respectivamente. Substituindo os valores $dV'=0$ e $dS'=0$ na Equação (4.16):

$$dU' \leq 0 \tag{4.17}$$

Quando o sistema evolui espontaneamente, mantendo-se constantes o volume, a entropia e o número de mols do sistema, sua energia interna diminui, pois **$dU'<0$**, e ao atingir o equilíbrio estável **$dU'=0$**, ou seja, a energia interna é mínima.

4.4.2 Sistema fechado com entropia e pressão constantes

A entropia do sistema não varia, $dS'=0$, e a pressão é mantida constante, P=cte.

Substituindo $dS'=0$ na Equação (4.16):

$$dU' \leq -P\,dV' \quad \Rightarrow \quad d(U'+PV') \leq 0 \quad \Rightarrow \quad dH' \leq 0 \tag{4.18}$$

Quando o sistema evolui espontaneamente, mantendo-se constantes a pressão, a entropia e o número de mols do sistema, sua entalpia diminui: $\mathbf{dH'<0}$. Ao atingir o equilíbrio estável $\mathbf{dH'=0}$, ou seja, a entalpia é mínima.

4.4.3 Sistema fechado com temperatura e volume constantes

O volume do sistema não varia, $dV'=0$, e a temperatura é mantida constante, T=cte. Substituindo $dV'=0$ na Equação (4.16):

$$dU' \leq T\,dS' \quad \Rightarrow \quad d(U'-TS') \leq 0 \quad \Rightarrow \quad dF' \leq 0 \tag{4.19}$$

Quando o sistema evolui espontaneamente, mantendo-se constantes a temperatura, o volume e o número de mols do sistema, sua energia livre de Helmholtz diminui: $\mathbf{dF'<0}$. Ao atingir o equilíbrio estável $\mathbf{dF'=0}$, ou seja, a energia livre de Helmholtz é mínima.

4.4.4 Sistema fechado com temperatura e pressão constantes

A partir da Equação (4.16), lembrando que T e P são constantes:

$$dU' \leq T\,dS' - P\,dV' \quad \Rightarrow \quad d(U'-TS'+PV') = d(H'-TS') \leq 0 \quad \Rightarrow \quad dG' \leq 0 \tag{4.20}$$

Quando o sistema evolui espontaneamente, mantendo-se constantes a temperatura, a pressão e o número de mols do sistema, sua energia livre de Gibbs diminui: $\mathbf{dG'<0}$; exemplo de processo espontâneo: reação química. Ao atingir o equilíbrio estável $\mathbf{dG'=0}$ e a energia livre de Gibbs é mínima.

Nessa formulação não é possível deduzir, do princípio extremo de minimização da energia livre de Gibbs, as condições de equilíbrio térmico e mecânico, pois a temperatura e pressão são grandezas consideradas constantes.

A energia livre de Gibbs é normalmente usada em sistemas isotérmicos e isobáricos para o cálculo do equilíbrio químico de fases. As condições necessária e suficiente para encontrar o equilíbrio de fases em sistemas multifásicos e multicomponentes, considerando a temperatura e pressão constantes, é a minimização da energia livre de Gibbs.

Considerando que o número de mols do componente (substância pura) se mantém constante, pode-se resumir o critério de espontaneidade e de equilíbrio estável para as funções de energia e entropia, como mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Resumo dos critérios de espontaneidade e de equilíbrio (número de mols fixo)

Função termodinâmica		Critério de espontaneidade	Critério de equilíbrio estável
$G'=H'-TS'$	$dG'=-S'\,dT+V'\,dP$	$dG'_{P,T}<0$	$dG'_{P,T}=0$
$F'=U'-TS'$	$dF'=-S'\,dT-P\,dV'$	$dF'_{T,V}<0$	$dF'_{T,V}=0$
$H'=U'+PV'$	$dH'=T\,dS'+V'\,dP$	$dH'_{P,S}<0$	$dH'_{P,S}=0$
$U'=Q+W$	$dU'=T\,dS'-P\,dV'$	$dU'_{V,S}<0$	$dU'_{V,S}=0$
$dS'=\delta Q^{R}/T$	$dS'\geq \delta Q/T$	$dS'_{U,V}>0$	$dS'_{U,V}=0$

4.5 EQUILÍBRIO EM UM SISTEMA HETEROGÊNEO MULTICOMPONENTE

Seja um sistema termodinâmico constituído de **p** fases (sistema heterogêneo ou multifásico) e **c** componentes químicos (sistema multicomponente), sendo as interfaces que separam as fases normalmente naturais, ou seja, permitem o fluxo de calor, energia (trabalho mecânico) e matéria entre as fases vizinhas. Considere um sistema simples, não reativo e isolado de sua vizinhança. Além disso, considera-se também que os efeitos interfaciais são negligenciáveis.

O sistema tem **p** fases, sendo j a j-ésima fase (j=α, β, γ, j, ..., p), e **c** componentes, sendo k o k-ésimo componente (k=A, B, k, ..., c). Para estabelecer as condições de equilíbrio estável desse sistema usando a maximização da entropia, inicia-se considerando o sistema multicomponente e bifásico, ou seja, constituído de duas fases α e β.

Aplicando a Equação (4.3) às fases α e β:

$$dU'^{\alpha} = T^{\alpha}dS'^{\alpha} - P^{\alpha}dV'^{\alpha} + \sum_{k=1}^{c}\mu_k^{\alpha}dn_k^{\alpha} \quad \Rightarrow \quad dS'^{\alpha} = \frac{dU'^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}}dV'^{\alpha} - \sum_{k=1}^{c}\frac{\mu_k^{\alpha}}{T^{\alpha}}dn_k^{\alpha}$$

$$dU'^{\beta} = T^{\alpha}dS'^{\beta} - P^{\beta}dV'^{\beta} + \sum_{k=1}^{c}\mu_k^{\beta}dn_k^{\beta} \quad \Rightarrow \quad dS'^{\beta} = \frac{dU'^{\beta}}{T^{\beta}} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}}dV'^{\beta} - \sum_{k=1}^{c}\frac{\mu_k^{\beta}}{T^{\beta}}dn_k^{\beta}$$

A entropia do sistema é soma das entropias das duas fases e impondo que no equilíbrio a entropia do sistema é máxima ($dS'=0$):

$$dS' = \frac{dU'^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}}dV'^{\alpha} - \sum_{k=1}^{c}\frac{\mu_k^{\alpha}}{T^{\alpha}}dn_k^{\alpha} + \frac{dU'^{\beta}}{T^{\beta}} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}}dV'^{\beta} - \sum_{k=1}^{c}\frac{\mu_k^{\beta}}{T^{\beta}}dn_k^{\beta} = 0 \qquad (4.21)$$

Como o sistema está isolado de sua vizinhança, tem-se as restrições ou vínculos referentes a energia interna, o volume e o número de mols do sistema que se mantêm constantes:

$$U' = U'^{\alpha} + U'^{\beta} = cte \quad \Rightarrow \quad dU' = 0 \quad e \quad dU'^{\beta} = -dU'^{\alpha}$$

$$V' = V'^{\alpha} + V'^{\beta} = cte \quad \Rightarrow \quad dV' = 0 \quad e \quad dV'^{\beta} = -dV'^{\alpha}$$

$$n_k = n_k^{\alpha} + n_k^{\beta} = cte \quad \Rightarrow \quad dn_k = 0 \quad e \quad dn_k^{\beta} = -dn_k^{\alpha} \quad onde: k = A, B, C, ..., c$$

Substituindo as restrições na Equação (4.21):

$$dS' = \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}}\right) dU'^{\alpha} + \left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}}\right) dV'^{\alpha} - \sum_{k=1}^{c} \left(\frac{\mu_k^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu_k^{\beta}}{T^{\beta}}\right) dn_k^{\alpha} = 0 \qquad (4.22)$$

Como dU'^{α}, dV'^{α} e dn_k^{α} são valores arbitrários não nulos, os correspondes coeficientes dessas variáveis devem ser nulos para dS'=0. Logo:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \qquad P^{\alpha} = P^{\beta} \qquad \mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} \quad k = A, B, ..., c$$

No **equilíbrio térmico**, as temperaturas das duas fases são iguais; no **equilíbrio mecânico**, as pressões das duas fases são iguais; no equilíbrio químico, o **potencial químico** de cada componente nas duas fases é igual, ou seja, o potencial químico de cada componente é constante em todo o sistema.

Se o sistema tem **p** fases, as relações anteriores continuam válidas e devem apenas ser estendidas ao sistema com mais de duas fases. Assim, as condições de equilíbrio de um sistema com **c** componentes e **p** fases são:

$$\begin{aligned}
&T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \cdots T^{j} = \cdots = T^{p} \\
&P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\gamma} = \cdots P^{j} = \cdots = P^{p} \\
&\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} = \mu_A^{\gamma} = \cdots \mu_A^{j} = \cdots = \mu_A^{p} \\
&\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} = \mu_B^{\gamma} = \cdots \mu_B^{j} = \cdots = \mu_B^{p} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} = \mu_k^{\gamma} = \cdots \mu_k^{j} = \cdots = \mu_k^{p} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&\mu_c^{\alpha} = \mu_c^{\beta} = \mu_c^{\gamma} = \cdots \mu_c^{j} = \cdots = \mu_c^{p}
\end{aligned} \qquad (4.23)$$

As equações acima indicam que, em equilíbrio estável, todas as fases apresentam a mesma temperatura e a mesma pressão, e que o potencial químico de cada componente é idêntico em todas as fases. Estas equações mostram que em um sistema em equilíbrio estável não há gradiente de temperatura entre as fases (não há condução de calor entre as fases), não há gradiente de pressão (as interfaces não se movem) e não há gradiente de potencial químico (não há fluxo de matéria entre as fases; nos sólidos o gradiente de potencial químico é a força motriz para que ocorra a difusão de componentes entre as fases).

4.6 DEMONSTRAÇÃO FORMAL DA MÍNIMA ENERGIA

Do ponto de vista formal, considerando o princípio da máxima entropia para o equilíbrio estável de sistemas termodinâmicos, tem-se que a derivada $(\partial S/\partial V)_U=0$, que representa a variação da entropia com relação à variável extensiva volume que se encontra livre para variar, mantendo-se fixa a energia interna. Como a entropia é máxima:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U < 0 \tag{4.24}$$

A derivada da energia interna em relação a V mantida a entropia constante, sendo a entropia máxima (dS=0), vale:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV + \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V} \tag{4.25}$$

Como $1/T=(\partial S/\partial U)_V$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial V)_U}{1/T} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \tag{4.26}$$

Sendo a entropia máxima, da Equação (4.24) tem-se que $(\partial S/\partial V)_U=0$, e:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = 0$$

A equação mostra que a energia interna tem um extremo no ponto onde a entropia é máxima. Para mostrar que este ponto corresponde ao ponto de mínimo da energia interna, calcula-se a derivada segunda de U em relação a V:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \qquad \text{Como: } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U > 0 \tag{4.27}$$

Ou seja, o ponto onde a entropia é máxima corresponde a uma energia interna mínima.

4.7 ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica está relacionada à condição de que, em equilíbrio estável, a segunda derivada da entropia em relação à energia interna, ao volume ou ao número de mols seja negativa. Seja um sistema isolado de sua vizinhança (energia interna não varia) composto

de dois subsistemas. A entropia do sistema é a soma das entropias dos subsistemas e a derivada segunda da entropia em relação a energia interna U_1 vale:

$$S' = S'_1 + S'_2 = S'_1(U'_1, V'_1, n_1) + S'_2(U'_2, V'_2, n_2)$$

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial U'_1}\right)_{V',n} = \left(\frac{\partial S'_1}{\partial U'_1}\right)_{V',n} + \left(\frac{\partial S'_2}{\partial U'_1}\right)_{V',n} \qquad \text{Mas}: U'_1 + U'_2 = \text{cte} \Rightarrow dU'_1 = -dU'_2$$

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial U'_1}\right)_{V',n} = \left(\frac{\partial S'_1}{\partial U'_1}\right)_{V',n} - \left(\frac{\partial S'_2}{\partial U'_2}\right)_{V',n}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S'}{\partial U'^2_1}\right)_{V',n} = \frac{\partial}{\partial U'_1}\left[\left(\frac{\partial S'_1}{\partial U'_1}\right)_{V',n} - \left(\frac{\partial S'_2}{\partial U'_2}\right)_{V',n}\right] = \left(\frac{\partial^2 S'_1}{\partial U'^2_1}\right)_{V',n} - \frac{\partial}{\partial U'_1}\left(\frac{\partial S'_2}{\partial U'_2}\right)_{V',n}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S'}{\partial U'^2_1}\right)_{V',n} = \left(\frac{\partial^2 S'_1}{\partial U'^2_1}\right)_{V',n} + \left(\frac{\partial^2 S'_2}{\partial U'^2_2}\right)_{V',n} = \frac{\partial}{\partial U'_1}\left(\frac{\partial S'_1}{\partial U'_1}\right)_{V',n} + \frac{\partial}{\partial U'_2}\left(\frac{\partial S'_2}{\partial U'_2}\right)_{V',n}$$

Como a temperatura é $1/T=(\partial S'/\partial U')_{V',n}$, tem-se:

$$\left(\frac{\partial^2 S'}{\partial U'^2_1}\right)_{V',n} = \frac{\partial}{\partial U'_1}\left(\frac{1}{T_1}\right)_{V',n} + \frac{\partial}{\partial U'_2}\left(\frac{1}{T_2}\right)_{V',n} = -\frac{1}{T_1^2}\left(\frac{\partial T_1}{\partial U'_1}\right)_{V',n} - \frac{1}{T_2^2}\left(\frac{\partial T_2}{\partial U'_2}\right)_{V',n} \qquad (4.28)$$

Para que a derivada segunda da entropia em relação à energia interna seja negativa, é necessário que:

$$\left(\frac{\partial T_1}{\partial U'_1}\right)_{V',n} > 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial T_2}{\partial U'_2}\right)_{V',n} > 0 \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial U'}\right)_{V',n} > 0$$

Invertendo a função implícita:

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial T}\right)_{V',n} > 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U'}{\partial T}\right)_{V',n} = C_V^T > 0 \qquad (4.29)$$

A maximização da entropia está, portanto, ligada a uma propriedade fundamental da estabilidade da matéria: em um sistema em equilíbrio estável, a capacidade térmica medida a volume constante não pode ser negativa: $C_V>0$.

EXERCÍCIOS

1) Dois subsistemas particulares têm as seguintes equações de estado:

$$U'_1 = \frac{3}{2} n_1 R T_1 \quad \text{e} \quad U'_2 = \frac{5}{2} n_2 R T_2$$

onde n_1=2mol, n_2=3mol. As temperaturas dos sistemas são T_1=250K e T_2=350K. Os dois subsistemas são colocados em contato através de uma parede diatérmica, constituindo um sistema composto isolado de sua vizinhança. Quando o sistema atingir o equilíbrio estável, determine os valores das energias internas dos subsistemas e a temperatura final de equilíbrio.

2) Considere um sistema composto formado por dois gases ideais separados por uma parede inicialmente rígida, impermeável e adiabática, estando o sistema isolado do exterior. Num certo momento, a parede se torna móvel e diatérmica, e o sistema posteriormente atinge o equilíbrio estável. As equações de estado que descrevem os gases ideais são:

$$\text{Gás } 1 \Rightarrow U_1' = 3RT_1, \quad P_1V_1' = 2RT_1$$

$$\text{Gás } 2 \Rightarrow U_2' = \frac{3}{2}RT_2, \quad P_2V_2' = RT_2$$

As temperaturas iniciais dos dois gases ideais (subsistemas) são T_1 = 200K e T_2 = 300K e o volume total do reservatório é $V_1' + V_2' = 20\text{x}10^{-3}\,\text{m}^3$.

a) Determine a pressão e a temperatura de cada gás na condição de equilíbrio estável.

b) Determine o volume e a energia interna de cada gás na condição de equilíbrio estável.

3) Para um sistema unário particular contendo 2mol verifica-se que a dependência da energia interna (U′) com a pressão (P) e o volume (V′) é dada por: $U'=10P(V')^2$. Escreva a completa dependência de U′ com P, V′ e n para um número arbitrário de mols.

4) Uma barra contendo 1mol de ferro está inicialmente a uma temperatura uniforme de 0ºC. Uma segunda barra contendo 1mol de ferro está inicialmente a uma temperatura uniforme de 100ºC. As duas barras são colocadas em contato térmico e todo o sistema contendo 2mol de ferro é isolado da vizinhança, enquanto o sistema evolui até alcançar o equilíbrio estável à pressão de 1atm.

a) A temperatura de equilíbrio é igual à média aritmética das temperaturas iniciais das barras? Explique.

b) Sendo a capacidade térmica molar a pressão constante do ferro: $C_p=37{,}12+6{,}17\text{x}10^{-3}T$ J/(Kmol), calcule a temperatura do sistema quando ele atingir o equilíbrio estável.

c) Calcule a quantidade de entropia que é produzida nesse processo (sugestão: calcule a variação de entropia nas duas peças de Fe).

5) Considere um sistema isolado consistindo em um bloco de 1kg de Pb e 1kg de água. A capacidade térmica de 1kg de Pb é C_{Pb} e de 1kg de água é C_A. As demais capacidades térmicas no sistema isolado podem ser negligenciadas. Suponha que C_{Pb} e C_A são independentes de qualquer vínculo (volume ou pressão constante) e da temperatura.

a) Deduza uma expressão que permita calcular a temperatura final (de equilíbrio) após o processo em que o bloco de Pb cai, como mostrado na Figura 4.4.

b) Se o bloco de Pb cair na água, a temperatura final será maior, menor ou igual a calculada no item **a**? Justifique sua resposta.

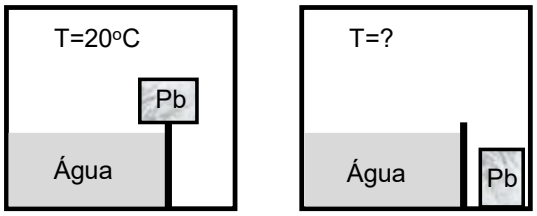


Figura 4.4- Sistema isolado contendo um bloco de Pb e água.

6) Considere **n** mols de um gás ideal monoatômico colocado em um recipiente cilindro vertical (Figura 4.5). O topo do cilindro é fechado com um pistão de massa **M** e área transversal **A**. Inicialmente o pistão está fixo e o gás tem um volume $\mathbf{V_0}$ e temperatura $\mathbf{T_0}$. A seguir o pistão é liberado e após várias oscilações ele para, a uma distância **x** de sua posição original (tracejada). Desprezando o atrito e a capacidade térmica do pistão e do cilindro, determine a temperatura e volume do gás no equilíbrio. Suponha que o sistema está termicamente isolado e que a pressão externa ao pistão é $\mathbf{P_a}$. A capacidade térmica a volume constante do gás vale 3R/2.

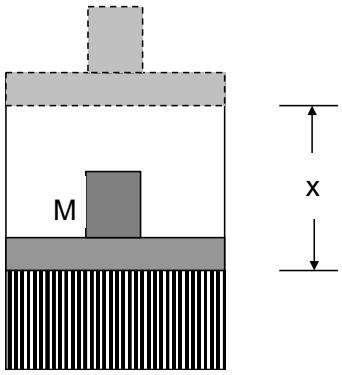


Figura 4.5- Recipiente cilíndrico contendo 1mol de gás ideal monoatômico.

7) Um gás ideal com a capacidade térmica a volume constante C_V, inicialmente à temperatura T_1, é colocado em contato térmico com um reservatório de "calor" à temperatura $T_0<T_1$. O sistema composto pelo gás e pelo reservatório é isolado.

a) Determine a variação da entropia do gás, ΔS.

b) Determine a variação da entropia do reservatório, ΔS_r.

c) Calcule a variação da entropia do sistema composto isolado e estabeleça se é positiva ou negativa a variação de entropia.

Capítulo 5. Equilíbrio de fases em sistemas unários

5.1 INTRODUÇÃO

Os sistemas termodinâmicos unários (substâncias puras) e heterogêneos se caracterizam por terem apenas um único componente químico e duas ou mais fases. Os compostos moleculares, como a H_2O ou CO_2, podem ser tratados como unários, deste que não se dissociem. Nesses sistemas termodinâmicos a matéria se apresenta nas fases (ou estados de agregação): sólida (s), líquida (ℓ) e vapor (v) (ou fase gasosa).

Muitos materiais exibem mais de uma fase sólida. Para materiais elementares essas fases são denominadas **fases alotrópicas**, e as correspondentes transformações de fase alotrópicas envolvem apenas mudança de estrutura cristalina, mas não de composição química. Como exemplo, pode-se citar: Fe, Ti, Sn e Zr. Para materiais não elementares, como SiO_2 e Al_2O_3, as fases são denominadas de **fases polimórficas**.

No caso do Fe puro à pressão de 1atm, cuja temperatura de fusão é T_F=1538ºC, existem três fases alotrópicas: Fe(α), Fe(γ) e Fe(δ). Entre 1538 e 1394ºC, a fase sólida estável é delta (δ), que tem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), caracterizada pela presença de átomos nos vértices do cubo e um átomo em seu centro (Figura 5.1a). Entre 1394 e 912ºC, a fase sólida estável é gama (γ), com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), caracterizada pela presença de átomos nos vértices do cubo e nos centros de suas faces (Figura 5.1b). Para temperatura menor que 912°C, a fase sólida estável é alfa (α), com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Assim, no resfriamento, a primeira transformação de fase alotrópica ocorre a 1394ºC ($\delta \rightarrow \gamma$) e a segunda transformação ocorre a 912ºC ($\gamma \rightarrow \alpha$).

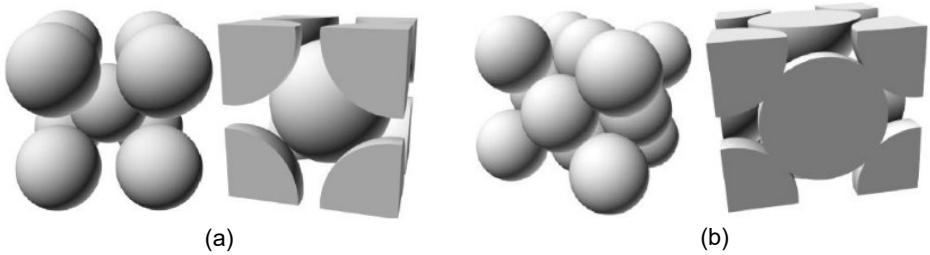


Figura 5.1- Estrutura cristalina do Fe: a) cúbica de corpo centrado; b) cúbica de face centrada.

5.2 DIAGRAMAS DE FASES UNÁRIOS

Para indicar as faixas de pressão, temperatura e composição química em que as fases e misturas de fases específicas são estáveis, usa-se métodos gráficos denominados de

diagramas de fases. Os diagramas de fases representam os estados de equilíbrio das fases e podem ser obtidos experimentalmente ou por meio do conceito de energia livre de Gibbs de soluções sólidas e misturas dessas. O diagrama de fases é uma forma gráfica que mostra as transformações de fases que uma substância pode ter, quando a temperatura, a pressão e a composição química variam.

Quando se descreve os sistemas simples, não reativos, fechados, unários e heterogêneos, é comum representar o diagrama de fases em duas dimensões: pressão em função da temperatura (P-T), pois em sistemas unários a composição química não varia. O diagrama de fases de uma substância pura mostra as regiões ou domínios em que uma ou mais fases são termodinamicamente estáveis. Na Figura 5.2 o diagrama de fases hipotético mostra as faixas de pressão e temperatura onde uma fase (sólida, líquida ou vapor) é estável.

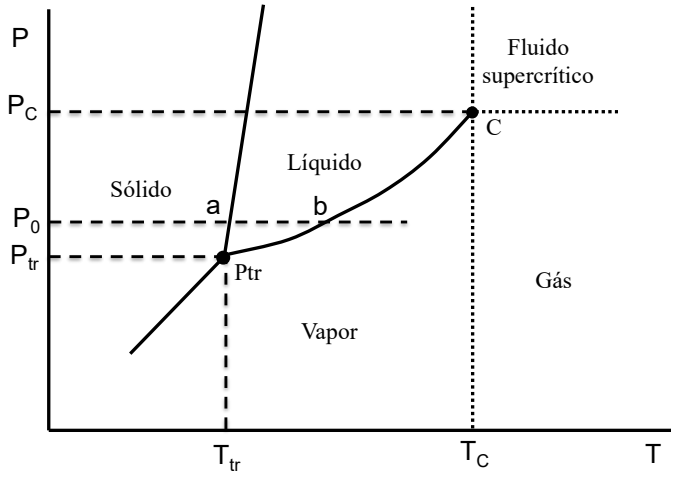


Figura 5.2- Diagrama P-T hipotético de sistema unário indicando os domínios das fases sólida, líquida e vapor (fase gasosa).

Observa-se na Figura 5.2 que o domínio de estabilidade de uma única fase é representado por uma área. A baixas temperaturas e altas pressões a fase sólida é a mais estável; a altas temperaturas e baixas pressões tem-se a fase vapor estável. O domínio de estabilidade de duas fases é representado por uma linha ou curva de contorno de fase, que é o lugar geométrico dos valores de P e T para os quais duas fases coexistem em equilíbrio. O ponto triplo, Ptr, representa o domínio de estabilidade das três fases: sólida, líquida e vapor.

Para a pressão P_0 fixa (Figura 5.2), a baixas temperaturas ($T<T_a$) a fase estável é a sólida e quando o sistema absorve calor a temperatura aumenta até atingir o valor de T_a. À temperatura T_a inicia-se a transformação da fase sólida na fase líquida (fusão) e o sistema (substância pura) absorve calor à temperatura e pressão constantes, denominado **calor latente**

de fusão. No ponto **a** coexistem em equilíbrio estável as fases sólida e líquida. Se o sistema está na fase líquida e continua a absorver calor, a temperatura aumenta até atingir o valor T_b e a essa temperatura inicia-se a transformação da fase líquida na fase vapor (vaporização). À temperatura T_b o sistema absorve calor à temperatura e pressão constantes, denominado **calor latente de vaporização**. No ponto **b** coexistem em equilíbrio estável as fases líquida e vapor. A pressão exercida pelo vapor de uma substância quando o vapor e sua fase condensada (líquida ou sólida) estão em equilíbrio é denominada de **pressão de vapor**.

A quantidade de calor ou entalpia que o sistema absorve a pressão constante em função da temperatura é determinada a partir do conhecimento da capacidade térmica a pressão constante das fases sólida, líquida e vapor como uma função da temperatura, C_P^{α}, C_P^{ℓ} e C_P^{v}, respectivamente. A partir da Equação (3.55), impondo a condição de pressão constante (dP=0), pode-se calcular a entalpia do sistema em função da temperatura para cada fase:

$$dH = C_P dT \quad \Rightarrow \quad \int_{T_0}^{T} dH = \int_{T_0}^{T} C_P\, dT \quad \Rightarrow \quad \Delta H = \int_{T_0}^{T} C_P\, dT \tag{5.1}$$

Para a fase sólida ($T \leq T_F$; T_F é a temperatura de fusão a uma pressão específica):

$$\Delta H(\alpha) = \int_{T_0}^{T} C_P^{\alpha}\, dT \quad \Rightarrow \quad H(\alpha, T) = H(\alpha, T_0) + \int_{T_0}^{T} C_P^{\alpha}\, dT \tag{5.2}$$

Para a fase líquida ($T_F \leq T \leq T_V$; T_V é temperatura de vaporização a pressão específica):

$$\Delta H(\ell) = \int_{T_F}^{T} C_P^{\ell}\, dT \quad \Rightarrow \quad H(\ell, T) = H(\ell, T_F) + \int_{T_0}^{T} C_P^{\ell}\, dT \tag{5.3}$$

O valor da $H(\ell,T_F)$ é calculado usando a Equação (5.2), considerando $T=T_F$ e que ΔH_F é a entalpia de fusão ou calor latente de fusão da substância:

$$H(\ell,T_F)=H(\alpha,T_F)+\Delta H_F=H(\alpha,T_0)+\int_{T_0}^{T_F} C_P^{\alpha} dT +\Delta H_F$$

O mesmo raciocínio é aplicado no cálculo da entalpia da fase vapor, ***v***, ($T \geq T_V$) em função da temperatura:

$$\Delta H(v) = \int_{T_V}^{T} C_P^{v}\, dT \quad \Rightarrow \quad H(v, T) = H(v, T_V) + \int_{T_V}^{T} C_P^{v}\, dT \tag{5.4}$$

O valor da $H(v,T_V)$ é calculado usando a Equação (5.3), considerando $T=T_V$ e que ΔH_V é a entalpia de vaporização ou calor latente de vaporização da substância:

$$H(v,T_V)=H(\ell,T_V)+\Delta H_V=H(\alpha,T_0)+\int_{T_0}^{T_F} C_P^{\alpha} dT +\Delta H_F+\int_{T_F}^{T_V} C_P^{\ell} dT +\Delta H_V$$

Na Figura 5.3 representa-se de forma ilustrativa a variação de entalpia das fases em função da temperatura. Ao usar a definição de entalpia (H=U+PV) na matéria condensada (sólidos e líquidos), o termo PV é usualmente muito menor em comparação com a energia interna, ou seja, H≈U. Nos sólidos, tem-se uma mais forte energia de ligação atômica e, portanto, uma menor energia interna, o que implica em uma menor entalpia. Portanto, a fase sólida tem uma entalpia menor que a da fase líquida em todas as temperaturas.

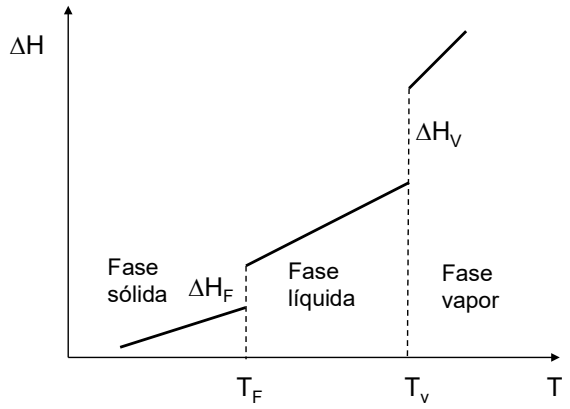


Figura 5.3- Variação da entalpia em função da temperatura das fases.

Uma substância na fase sólida apresenta uma atração interatômica (ou intermolecular) muito mais forte que na fase líquida ou vapor. Na fase sólida, os átomos (ou moléculas) estão muito próximos, enquanto na fase líquida os átomos (ou moléculas) estão um pouco mais espaçados e as ligações interatômicas (ou intermoleculares) são mais fracas que no sólido. Na fase vapor, os átomos (ou moléculas) se movem aleatoriamente, pois há uma quebra das ligações interatômicas (ou intermoleculares). Assim, a energia necessária para separar completamente os átomos ou moléculas na passagem do líquido para o vapor é maior que a energia necessária para enfraquecer as ligações interatômicas ou intermoleculares na transição do sólido para o líquido. Isso implica que calor latente de vaporização da substância é muito maior que o calor latente de fusão ($\Delta H_v >> \Delta H_F$).

Existe um ponto na curva de equilíbrio líquido-vapor denominado ponto crítico, **C**, caracterizado pela pressão crítica, P_C, e temperatura crítica, T_C (Figura 5.2). Para temperatura e pressão maiores que os valores críticos, as fases líquida e vapor não podem mais coexistir em equilíbrio estável, ou seja, a transição entre a fase líquida e vapor não é mais perceptível por meio da descontinuidade das propriedades macroscópicas.

Para $T<T_C$ ocorre mudança de fase mantida a temperatura constante: o vapor transforma-se em líquido se a pressão aumenta e o líquido se vaporiza quando a pressão diminui. A fase

vapor é denominada de **gás** para $T>T_C$ e $P<P_C$; o gás não pode ser liquefeito isotermicamente por maior que seja a pressão. Para $T>T_C$ e $P>P_C$, tem-se o **fluido supercrítico.**

Na Figura 5.4 é representado o diagrama pressão em função do volume correspondente ao diagrama hipotético da Figura 5.2. Acima da temperatura crítica ($T>T_C$) há somente uma fase (gás) e o volume varia **continuamente** com a mudança da pressão. Analisando uma isoterma em que $T<T_C$, com o aumento da pressão o volume da fase vapor diminui, e no processo de condensação (vapor se transformando em líquido) a pressão se mantém constante e o volume continua a diminuir até que todo o vapor se transforme em líquido; existe uma variação **descontínua** do volume.

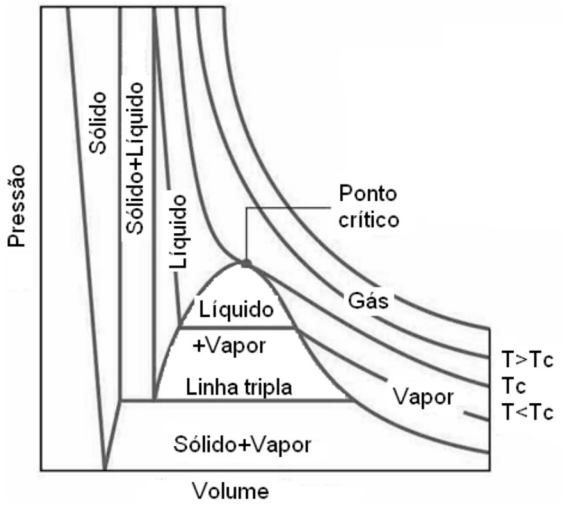


Figura 5.4- Digrama P-V de um sistema unário hipotético.

O gás CO_2 pode ser liquefeito somente a temperaturas menores que 304,2K (temperatura crítica), sendo a sua pressão crítica de $73{,}8\text{x}10^5$Pa (≈73,8atm). Para a água à pressão de 1atm as temperaturas de fusão e vaporização valem, respectivamente, T_F=273,15K e T_V=373,15K; as coordenadas do ponto triplo, onde coexistem as fases sólida, líquida e vapor, são T_{tr}=273,16K, P_{tr}=0,006atm; as coordenadas do ponto crítico são T_C=647,14K, P_C=220,6atm. Quando se analisa as **substâncias Ar, Ne, O_2, H_2, N_2 e outras, elas são gases à temperatura ambiente**, pois suas temperaturas críticas são menores que 300K.

O fluido supercrítico é qualquer substância cujo estado termodinâmico de pressão e temperatura se encontre acima do ponto crítico, apresentando propriedades que o tornam atrativo para o uso como um meio para manipular reações em processos industriais. As propriedades físicas de um fluido supercrítico são intermediárias entre as de um gás e um líquido típicos, como dissolver uma variedade de materiais, exatamente como fazem os líquidos convencionais, mas com o poder de penetração dos gases. No fluido supercrítico: - a

densidade (variável na região supercrítica) é considerada elevada e a boa solubilidade são semelhantes à do estado líquido; - propriedades como viscosidade baixa, difusividade e compressibilidade altas se assemelham com as do estado gasoso. A difusividade no estado supercrítico é duas vezes maior que do estado líquido em magnitude.

Os fluidos supercríticos são utilizados nas indústrias farmacêuticas, cosméticas e perfumaria (extração de óleos essenciais de plantas, extração de aromas e constituintes cosméticos), indústrias de alimentos (extração de lúpulo, extração e refino de óleos comestíveis), indústrias de processamentos químicos (purificação de polímeros, remoção de metais e resíduos do petróleo). Além disso, a água supercrítica pode ser utilizada na geração de energia elétrica, metanol supercrítico é usado para produção de biodiesel e o dióxido de carbono supercrítico é usado como fluído refrigerante para sistemas de refrigeração.

5.3 CLASSIFICAÇÃO DAS TRANSIÇÕES DE FASES

Transições de fases são mudanças na fase de um sistema termodinâmico causadas por variação de parâmetros macroscópicos que descrevem o sistema. As transições de fases podem ser classificadas em transições de 1ª ordem e de 2ª ordem.

5.3.1 Transições de 1ª ordem

Ehrenfest sugeriu que a transição de 1ª ordem é aquela em que a energia livre de Gibbs molar, como uma função de P e T, é contínua e as suas derivadas em relação a uma dada variável de estado é descontínua. As **transições de 1ª ordem** ou **transformações de fases** englobam: fusão, vaporização, transformações alotrópicas etc. Na temperatura de transição, as grandezas V, H e S são descontínuas. A partir da Equação (3.23), dG=-S dT+V dP:

$$V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad \text{e} \quad S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{5.5}$$

A entalpia está relacionada a derivada de G/T em relação a 1/T:

$$G=H-TS \;\Rightarrow\; G=H+T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \;\Rightarrow\; -\frac{H}{T}=-\frac{G}{T}+\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P-\frac{G}{T^2}=\frac{1}{T}\left[-\frac{G}{T}+\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]=-\frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P=-\frac{H}{T^2} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P=H \tag{5.6}$$

Como a capacidade térmica a pressão constante é uma grandeza positiva, de sua definição resulta que a entropia molar aumenta quando a temperatura aumenta, ou seja, entropia é uma

grandeza positiva. Assim, a partir da Equação (5.5), a energia livre de Gibbs diminui com o aumento da temperatura, $\left(\partial G/\partial T\right)_P = -S < 0$.

Se duas fases estão em equilíbrio estável na temperatura de transição, elas têm a mesma energia livre de Gibbs molar, $G\alpha = G\beta$. Como as fases têm capacidades térmicas molar à pressão constante diferentes, as entropias das fases na temperatura de transição são diferentes, ou seja, existe uma descontinuidade nos valores das entropias (Figura 5.5):

$$\Delta S^{\alpha\to\beta} = -\left[\left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial T}\right)_P\right] \neq 0$$

Da definição da energia livre de Gibbs e impondo que na temperatura de transição $G^{\alpha} = G^{\beta}$:

$$G^{\alpha} = G^{\beta} \Rightarrow H^{\alpha} - T_t S^{\alpha} = H^{\beta} - T_t S^{\beta} \quad \Rightarrow \quad H^{\beta} - H^{\alpha} = T_t\left(S^{\beta} - S^{\alpha}\right)$$
$$\Delta H^{\alpha\to\beta} = H^{\beta} - H^{\alpha} \quad \text{e} \quad \Delta S^{\alpha\to\beta} = \left(S^{\beta} - S^{\alpha}\right) \quad \Rightarrow \quad \Delta H^{\alpha\to\beta} = T_t \Delta S^{\alpha\to\beta} \tag{5.7}$$

onde $\Delta H^{\alpha\to\beta}$ é entalpia molar de transformação de fase (calor absorvido ou liberado na transformação da fase α em β); $\Delta S^{\alpha\to\beta}$ é entropia molar da transformação da fase α em β; T_t é temperatura de transição. Na Figura 5.5 é mostrada a descontinuidade na entropia e entalpia molar durante a transformação da fase α em β, ou seja, que $\Delta H^{\alpha\to\beta} \neq 0$ na temperatura de transição.

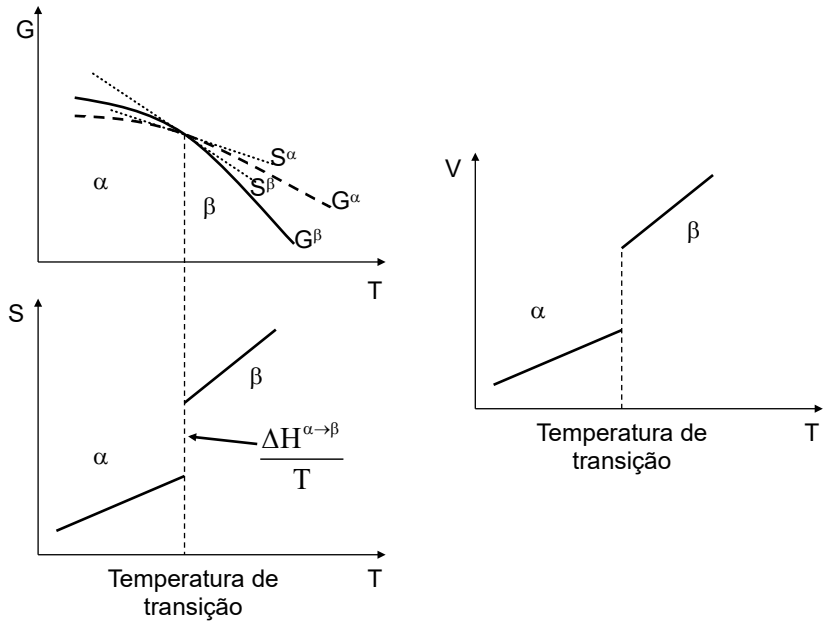


Figura 5.5- Descontinuidade na entropia molar, entalpia molar e volume molar em uma transição de fase de 1ª ordem.

Além disso, como as fases têm coeficientes de dilatação térmica diferentes, ocorre também uma descontinuidade nos volumes molares das fases na temperatura de transição (Figura 5.5):

$$\Delta V^{\alpha\rightarrow\beta} = \left[\left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial P}\right)_T\right] \neq 0$$

5.3.2 Transições de 2ª ordem

Ehrenfest sugeriu que a transição de 2ª ordem é aquela em que a energia livre de Gibbs molar e suas derivadas primeiras são contínuas, mas as derivadas segundas de G são descontínuas:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\beta V \qquad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

Na Figura 5.6 é mostrada esquematicamente a variação da energia livre de Gibbs molar, entropia molar e da capacidade térmica molar a pressão constante com a temperatura, em um sistema que apresenta uma transição de fase de 2ª ordem. Observa-se a descontinuidade na capacidade térmica a pressão constante.

Como exemplo de transições de 2ª ordem pode-se citar a transição no He da fase líquida normal (I) para fase líquida superfluida (II) e a transição paramagnética-ferromagnética.

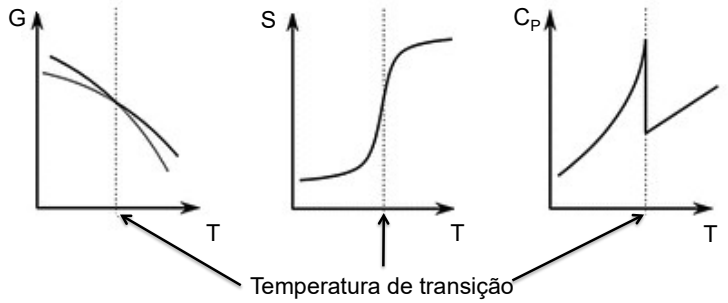


Figura 5.6- Curvas esquemáticas da variação da energia livre de Gibbs molar, da entropia molar e de C_P com a temperatura.

5.4 ESTABILIDADE RELATIVA

Em um sistema unário, contendo n mols de um dado componente, o potencial químico do componente em qualquer estado é igual à energia livre de Gibbs molar para aquele estado (Equação 4.9a) e essas grandezas são uma função da temperatura e pressão: $\mu=G=f(T, P)$. Se a equação for representada no espaço μ, T e P, tem-se uma superfície.

Considerando duas fases α e β os potenciais químicos do componente nessas fases são:

$\mu^{\alpha} = \mu^{\alpha}(T,P)$ e $\mu^{\beta} = \mu^{\beta}(T,P)$. A interseção dessas duas superfícies, curva AB (Figura 5.7), indica que as duas fases têm o mesmo potencial químico ou energia livre de Gibbs molar, a mesma temperatura e a mesma pressão, ou seja, as duas fases estão em equilíbrio estável. A curva AB é lugar geométrico dos pontos para os quais as fases α e β estão em equilíbrio:

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \qquad T^{\alpha} = T^{\beta} \qquad P^{\alpha} = P^{\beta}$$

A projeção da curva AB no plano P-T representa a curva de contorno das duas fases α e β e corresponde à curva de estabilidade dessas fases. A fase estável a uma dada temperatura e pressão é aquela que tem menor energia livre de Gibbs molar.

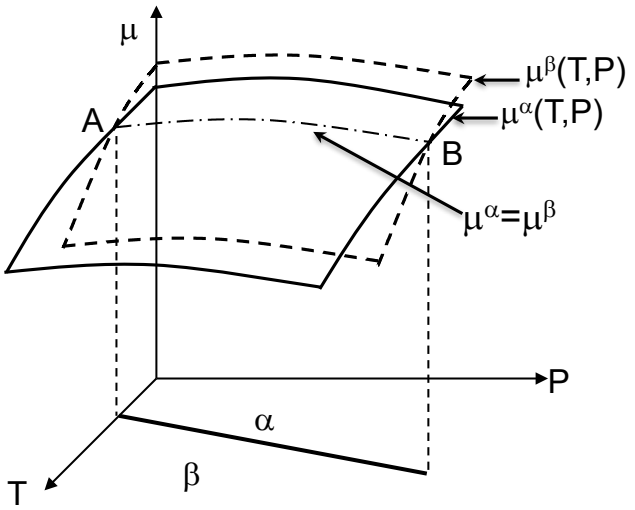


Figura 5.7- Superfícies de μ^{α} e μ^{β} mostrando os campos de estabilidade das duas fases.

A definição de equilíbrio, $dG_{T,P}=0$, é ilustrada graficamente (Figura 5.8), supondo que a pressão e temperatura do sistema são constantes. Se é possível avaliar a energia livre de Gibbs de um dado sistema para todas as configurações imagináveis de arranjos de átomos (fases), a fase ou configuração de equilíbrio estável é aquela que apresenta a mais baixa energia livre de Gibbs. Na Figura 5.8, as configurações atômicas ou fases imaginadas podem ser representadas por pontos ao longo do eixo de abscissas. A fase β corresponde ao estado de equilíbrio estável do sistema, pois pequenas mudanças no arranjo de átomos não produzem variações em G. Contudo, existe outra configuração de átomos, fase α, que tem um mínimo local de energia livre de Gibbs e, portanto, também satisfaz a equação $dG_{T,P}=0$, mas não tem o menor valor possível de G. Essa fase α é denominada de **fase metaestável** e corresponde a um estado metaestável de equilíbrio. A **fase β é a fase estável** e a **fase α é a metaestável**: $G^{\alpha} > G^{\beta}$.

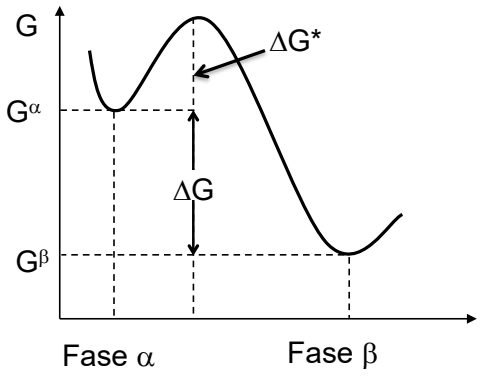


Figura 5.8- Esquema da energia livre de Gibbs em função das configurações de átomos.

Como consequência de flutuações térmicas, quando os átomos se encontram em um estado intermediário, eles rapidamente se rearranjam em um estado de menor energia livre de Gibbs. Se o sistema está no estado de equilíbrio metaestável, ele tenderá a evoluir para o estado de equilíbrio estável, uma vez que toda transformação que implique na redução da energia livre de Gibbs é termodinamicamente favorável: $\Delta G = G^{\beta} - G^{\alpha} < 0$.

O tempo necessário para a transformação da fase α em fase β é determinado pela altura da barreira de potencial ΔG^* e não pode ser previsto pela termodinâmica clássica, sendo descrito, em vez disso, pela cinética das transformações de fases. Alguns estados de equilíbrio metaestáveis podem ter uma vida muito curta e outros podem existir quase que indefinidamente.

Grafita e diamante à temperatura e pressão ambiente são exemplos de estados de equilíbrio estável e metaestável, respectivamente, e exemplificam o caso de um estado de equilíbrio metaestável (diamante) que podem existir quase que indefinidamente à temperatura e pressão ambiente. A cinética de transformação de fase do diamante em grafita é muito lenta e demanda um tempo muito grande.

5.5 ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (P=cte)

Para um sistema contendo um único componente, seja elementar ou não, a estabilidade das fases ou misturas de fases pode ser avaliada determinando-se a energia livre de Gibbs molar como uma função da temperatura e pressão. Supondo a **pressão constante**, a energia livre de Gibbs molar pode ser determinada pelo conhecimento da capacidade térmica a pressão constante da substância.

Sejam as fases sólida (α), líquida (ℓ) e vapor (v), cujos valores de C_P são conhecidos como uma função da temperatura.

Fase sólida (α)

Conhecido o valor de C_P para a fase sólida em função da temperatura, pode-se determinar a entropia com uma função da temperatura a pressão constante **(P=1atm)**, supondo que $S^{0\alpha}$ seja o valor padrão da entropia a 298K:

$$C_P^{\alpha}(T) = a + bT + cT^{-2}$$

$$dS^{\alpha} = \frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT \implies \int_{298}^{T} dS^{\alpha} = \int_{298}^{T} \frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT \implies S^{\alpha}(T) = S^{0\alpha} + \int_{298}^{T} \frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT \qquad (5.8)$$

Como a capacidade térmica da fase sólida é positiva e aumenta com o aumento da temperatura, a entropia é positiva e monotônica crescente com a temperatura (Figura 5.9).

Supondo que, em P=1atm e T=298K, a energia livre de Gibbs molar é $G^{0\alpha}$ e usando a Equação (5.8) pode-se calcular a G(T), considerando que dP=0:

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}(T)dT \implies \int_{298}^{T} dG^{\alpha} = -\int_{298}^{T} S^{\alpha}(T)dT$$

$$G^{\alpha}(T) = G^{0\alpha} - \int_{298}^{T} \left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T} \frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT \right) dT \qquad (5.9)$$

Resolvendo as integrais da Equação (5.9) pode-se determinar para a fase sólida a energia livre de Gibbs molar em função da temperatura.

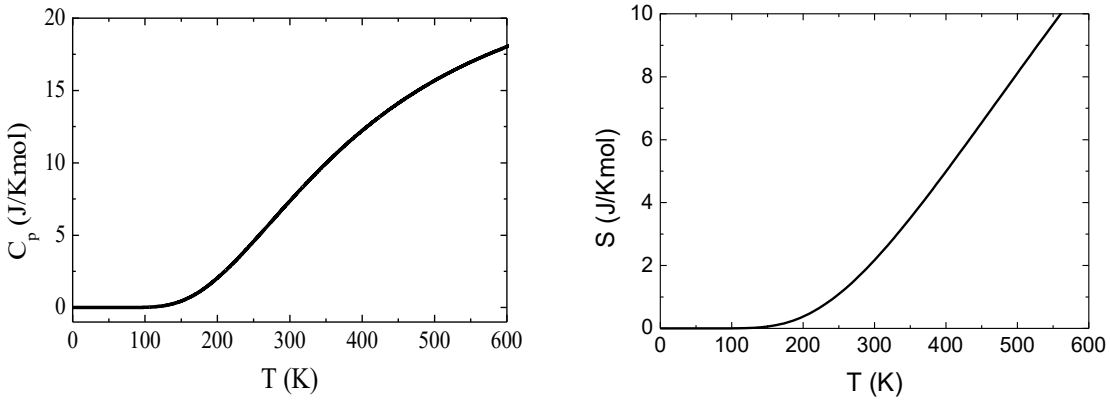


Figura 5.9- Capacidade térmica a pressão constante e entropia como uma função da temperatura.

Fase líquida (ℓ)

Conhecendo o valor da capacidade térmica a pressão constante do líquido e adotando o mesmo estado de referência da fase sólida (α), lembrando que a fase sólida é estável entre

298K e T_F (temperatura de fusão) e que a fase líquida é estável acima de T_F, pode-se determinar a energia livre de Gibbs da fase líquida em função da temperatura.

$$G^{\ell}(T) - G^{0\alpha} = ? \tag{5.10}$$

Na temperatura de fusão, as fases α e ℓ podem coexistir em equilíbrio e sendo a pressão constante, tem-se:

$$G^{\ell}(T_F) = G^{\alpha}(T_F)$$

e a Equação (5.10) pode ser reescrita:

$$G^{\ell}(T) - G^{0\alpha} = \left[G^{\ell}(T) - G^{\ell}(T_F)\right] + \left[G^{\alpha}(T_F) - G^{0\alpha}\right] \tag{5.11}$$

A partir da Equação (5.9), pode-se determinar o segundo termo do lado direito da Equação (5.11):

$$G^{\alpha}(T_F) - G^{0\alpha} = -\int_{298}^{T_F}\left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T}\frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT\right)dT \tag{5.12}$$

O primeiro termo do lado direito da Equação (5.11) pode ser calculado a partir da entropia da fase líquida com uma função da temperatura, cuja equação é similar a Equação (5.8):

$$dG^{\ell} = -S^{\ell}(T)dT \implies G^{\ell}(T) - G^{\ell}(T_F) = -\int_{T_F}^{T} S^{\ell}(T)dT$$

$$G^{\ell}(T) - G^{\ell}(T_F) = -\int_{T_F}^{T}\left(S^{\ell}(T_F) + \int_{T_F}^{T}\frac{C_P^{\ell}(T)}{T}dT\right)dT \tag{5.13}$$

O valor de $S^{\ell}(T_F)$, entropia da fase líquida na temperatura de fusão, é avaliado usando a Equação (5.8) e considerando que a entropia de fusão ($\Delta S^{\alpha\to\ell}$) é conhecida (Figura 5.10):

$$S^{\ell}(T_F) = S^{\alpha}(T_F) + \Delta S^{\alpha\to\ell} \implies S^{\ell}(T_F) = S^{0\alpha} + \int_{298}^{T_F}\frac{C_P^{\alpha}(T)}{T} + \Delta S^{\alpha\to\ell} \tag{5.14}$$

onde $S^{\alpha}(T_F)$ é a entropia da fase sólida na temperatura de fusão.

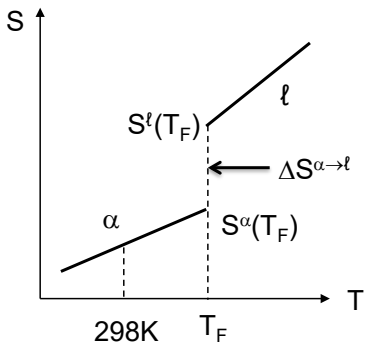


Figura 5.10- Representação da entropia em função da temperatura para as fases α e ℓ.

Substituindo a Equação (5.14) em (5.13):

$$G^{\alpha}(T_F) - G^{0\alpha} = -\int_{298}^{T_F}\left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T}\frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT\right)dT$$

$$G^{\ell}(T) - G^{\ell}(T_F) = -\int_{T_F}^{T}\left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T_F}\frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT + \Delta S^{\alpha\rightarrow\ell} + \int_{T_F}^{T}\frac{C_P^{\ell}(T)}{T}dT\right)dT \qquad (5.15)$$

Substituindo as equações (5.15) e (5.12) na Equação (5.11):

$$G^{\ell}(T) - G^{0\alpha} = -\int_{T_F}^{T}\left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T_F}\frac{C_P^{\alpha}}{T}dT + \Delta S^{\alpha\rightarrow\ell} + \int_{T_F}^{T}\frac{C_P^{\ell}}{T}dT\right)dT - \int_{298}^{T_F}\left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T}\frac{C_P^{\alpha}}{T}dT\right)dT \qquad (5.16)$$

Na Figura 5.11 é mostrada a energia livre de Gibbs molar das fases sólida e líquida de uma substância pura em função da temperatura. A expressão $\left(\partial G/\partial T\right)_P = -S$ mostra que a energia livre de Gibbs molar diminui com o aumento da temperatura a uma taxa dada por –S e a expressão $\left(\partial H/\partial T\right)_P = C_P$ mostra que a entalpia molar aumenta com o aumento da temperatura a uma taxa dada por C_P (Figura 5.12). Como G=H-TS, verifica-se que a baixas temperaturas a energia livre de Gibbs da fase líquida é maior que da fase sólida, pois a entalpia da fase líquida é maior que a entalpia da fase sólida em todas as temperaturas.

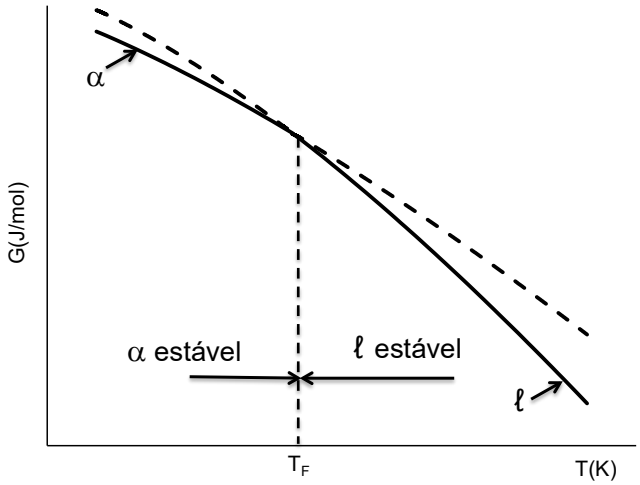


Figura 5.11- Energia livre de Gibbs molar em função da temperatura para as fases sólida (α) e líquida (ℓ).

A entropia da fase líquida é maior que a da sólida, o que faz com que a energia livre de Gibbs da fase líquida diminua mais rapidamente com o aumento da temperatura que a da fase sólida. Para temperaturas até a temperatura de fusão a fase sólida tem menor energia livre de Gibbs e, portanto, é a fase estável. Na temperatura de fusão, ambas as fases têm o mesmo

valor da energia e podem coexistir em equilíbrio estável. Para temperaturas acima da temperatura de fusão a fase líquida tem menor energia livre de Gibbs e, portanto, é a fase estável.

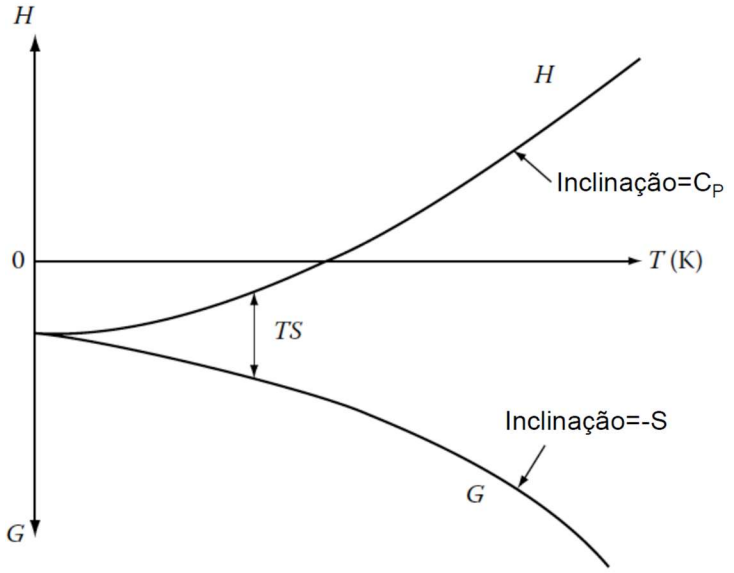


Figura 5.12- Variação da entalpia e da energia livre de Gibbs com a temperatura.

Fase vapor (ν)

O cálculo da energia livre de Gibbs molar da fase vapor é feito de forma similar a das demais fases, a partir do conhecimento da capacidade térmica a pressão constante do vapor e adotando o mesmo estado de referência da fase sólida (α), lembrando que a fase líquida é estável entre T_F e T_V (temperatura de vaporização) e que a fase vapor é estável acima de T_V.

Na temperatura de vaporização, as fases ℓ e ν podem coexistir em equilíbrio e sendo a pressão constante, tem-se:

$$G^{\ell}(T_V)=G^{\nu}(T_V) \implies G^{\nu}(T) - G^{0\alpha} = [G^{\nu}(T) - G^{\nu}(T_V)] + \left[G^{\ell}(T_V) - G^{0\alpha}\right] \qquad (5.17)$$

A partir da Equação (5.16) pode-se determinar o segundo termo do lado direito da Equação (5.17):

$$G^{\ell}(T_V) - G^{0\alpha} = - \int_{T_F}^{T_V} \left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T_F} \frac{C_P^{\alpha}}{T} dT + \Delta S^{\alpha\rightarrow\ell} + \int_{T_F}^{T} \frac{C_P^{\ell}}{T} dT \right) dT - \int_{298}^{T_F} \left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T} \frac{C_P^{\alpha}}{T} dT \right) dT \qquad (5.18)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação (5.17) pode ser calculado a partir da entropia da fase vapor com uma função da temperatura, cuja equação é similar a Equação (5.8):

$$G^{\nu}(T) - G^{\nu}(T_V) = - \int_{T_V}^{T} \left(S^{\nu}(T_V) + \int_{T_V}^{T} \frac{C_P^{\nu}(T)}{T} dT \right) dT \qquad (5.19)$$

O valor de $S^{v}(T_V)$, entropia da fase vapor na temperatura de vaporização, é avaliado usando a Equação (5.14) e considerando que a entropia de vaporização ($\Delta S^{\ell\to v}$) é conhecida:

$$S^{v}(T_V)=S^{\ell}(T_V)+\Delta S^{\ell\to v}=S^{0\alpha}+\int_{298}^{T_F}\frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT+\Delta S^{\alpha\to\ell}+\int_{T_F}^{T_V}\frac{C_P^{\ell}(T)}{T}dT+\Delta S^{\ell\to v} \qquad (5.20)$$

onde $S^{\ell}(T_V)$ é a entropia da fase líquida na temperatura de vaporização.

Substituindo a Equação (5.20) em (5.19):

$$G^{v}(T)-G^{v}(T_V)=-\int_{T_V}^{T}\left(S^{0\alpha}+\int_{298}^{T_F}\frac{C_P^{\alpha}}{T}dT+\Delta S^{\alpha\to\ell}+\int_{T_F}^{T_V}\frac{C_P^{\ell}}{T}dT+\Delta S^{\ell\to v}+\int_{T_V}^{T}\frac{C_P^{v}}{T}dT\right)dT \qquad (5.21)$$

Substituindo as equações (5.18) e (5.21) na Equação (5.17):

$$G^{v}(T)-G^{0\alpha}=-\int_{T_F}^{T_V}\left(S^{0\alpha}+\int_{298}^{T_F}\frac{C_P^{\alpha}}{T}dT+\Delta S^{\alpha\to\ell}+\int_{T_F}^{T}\frac{C_P^{\ell}}{T}dT\right)dT-\int_{298}^{T_F}\left(S^{0\alpha}+\int_{298}^{T}\frac{C_P^{\alpha}}{T}dT\right)dT-$$

$$-\int_{T_V}^{T}\left(S^{0\alpha}+\int_{298}^{T_F}\frac{C_P^{\alpha}}{T}dT+\Delta S^{\alpha\to\ell}+\int_{T_F}^{T_V}\frac{C_P^{\ell}}{T}dT+\Delta S^{\ell\to v}+\int_{T_V}^{T}\frac{C_P^{v}}{T}dT\right)dT \qquad (5.22)$$

Na Figura 5.13 é mostrada a energia livre de Gibbs molar das fases sólida, líquida e vapor de uma substância (sistema unário) em função da temperatura, para P=1atm. Como a energia livre de Gibbs molar diminui com o aumento da temperatura a uma taxa dada por –S e a entropia da fase vapor é maior que a entropia da fase líquida, a energia livre de Gibbs da fase vapor diminui mais rapidamente com o aumento da temperatura que a da fase líquida.

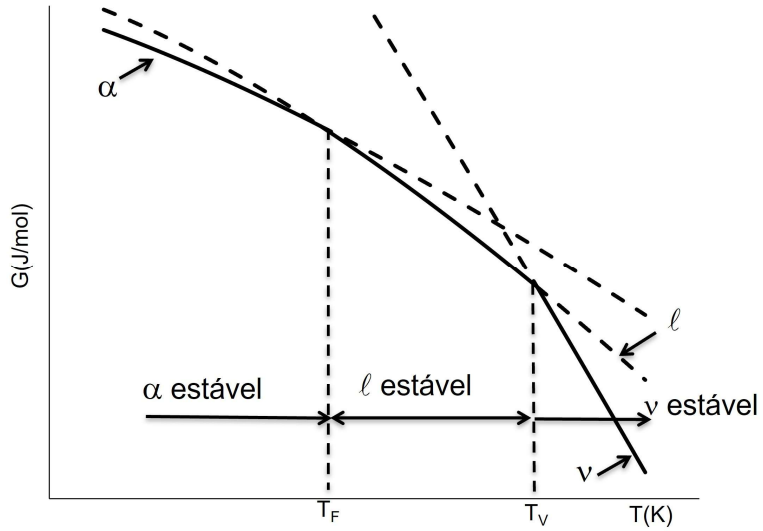


Figura 5.13- Energia livre de Gibbs molar das fases sólida, líquida e vapor de uma substância em função da temperatura à pressão de 1atm. Todos os valores foram calculados tendo como referência a energia livre de Gibbs molar da fase sólida a 298K.

A estabilidade das fases pode ser analisada a partir de suas energias livres de Gibbs. Na temperatura de fusão, T_F, coexistem as fases sólida e líquida em equilíbrio, pois $\mu^{\alpha}(T_F) = \mu^{\ell}(T_F)$ ou $G^{\alpha}(T_F) = G^{\ell}(T_F)$. Na temperatura de vaporização, T_V, coexistem as fases vapor e líquida em equilíbrio, pois $\mu^{\ell}(T_V) = \mu^{v}(T_V)$ ou $G^{\ell}(T_V) = G^{v}(T_V)$. Para $T<T_F$ a fase estável é a sólida, pois tem menor energia livre de Gibbs molar: $G^{\alpha}(T) < G^{\ell}(T) < G^{v}(T)$. Para $T_F<T<T_V$ a fase estável é a líquida, pois $G^{\ell}(T) < G^{\alpha}(T)$ e $G^{\ell}(T) < G^{v}(T)$. Para $T>T_V$ a fase estável é vapor, pois $G^{v}(T) < G^{\ell}(T) < G^{\alpha}(T)$.

5.6 ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO (T=cte)

Considere a aplicação do princípio de Le Chatelier às fases sólida e líquida coexistindo em equilíbrio à temperatura T_F e P=1atm, quando a pressão exercida sobre o sistema é aumentada para um valor maior que 1atm. O **princípio de Le Chatelier** estabelece que: *"quando submetido a uma influência externa o estado do sistema em equilíbrio muda no sentido que tende a anular o efeito da influência externa".*

Assim, quando a pressão exercida sobre o sistema é aumentada o estado do sistema muda no sentido que produz uma diminuição em seu volume. O efeito da pressão à temperatura constante sobre a energia livre de Gibbs molar das fases sólida (α) e líquida (ℓ) é dado por:

$$\left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial P}\right)_T = V^{\alpha} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G^{\ell}}{\partial P}\right)_T = V^{\ell} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \Delta G^{\alpha\to\ell}}{\partial P}\right)_T = \Delta V^{\alpha\to\ell} \tag{5.23}$$

É ilustrado na Figura 5.14 que, na temperatura de fusão e pressão de 1atm, as energias livres de Gibbs das fases líquida e sólida são iguais e que $\left(\frac{\partial G^{\ell}}{\partial P}\right)_T = V^{\ell} > \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial P}\right)_T = V^{\alpha}$. Se a pressão aumenta, mantida a temperatura constante, observa-se que a fase líquida se torna instável em relação a fase sólida. Pelo princípio de Le Chatelier se a pressão aumenta, o estado do sistema muda no sentido que causa uma diminuição de seu volume. Se as fases sólida e líquida estão em equilíbrio nesse sistema a 1atm e a pressão é aumentada, o sistema muda da fase líquida de maior volume para a fase sólida de menor volume, ou seja, o sistema torna-se completamente sólido.

5.7 EQUAÇÃO DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Ao avaliar as Figura 5.11 e 5.14 observa-se que é possível manter o equilíbrio entre as fases sólida e líquida variando simultaneamente a temperatura e pressão, de modo que as

energias livres de Gibbs molar das duas fases mantenham seus valores sempre iguais.

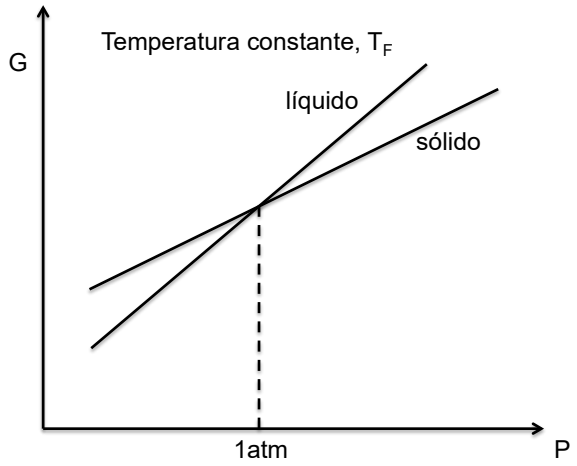


Figura 5.14- Representação esquemática da variação da energia livre de Gibbs com a pressão, supondo a temperatura constante e igual a T_F (temperatura de fusão).

No diagrama P-T de um sistema unário, as curvas que representam o domínio de equilíbrio de duas fases podem ser descritas matematicamente por uma função **P=P(T)**, cuja forma diferencial é dada pela equação de Clausius-Clapeyron. Se essas funções forem determinadas para os pares de fases em equilíbrio que podem existir no sistema, obtém-se todos os domínios de equilíbrio de duas fases, ou seja, todas as curvas de contornos de duas fases que limitam os campos de estabilidade das fases únicas.

Seja um sistema constituído de duas fases α e β (Figura 5.15), sendo a fase α estável a baixas temperaturas e altas pressões. Na curva de contorno, as fases α e β estão em equilíbrio e os potenciais químicos ou as energias livres de Gibbs molares do componente nas fases α e β são iguais:

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \qquad T^{\alpha} = T^{\beta} \qquad P^{\alpha} = P^{\beta}$$

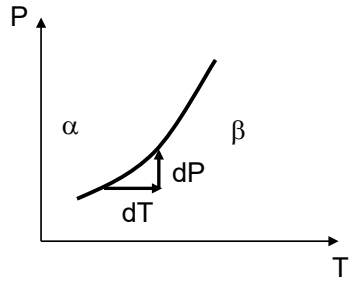


Figura 5.15- Diagrama P-T e a curva de contorno que separa as fases α e β.

Se a temperatura do sistema aumenta de dT, a pressão do sistema deve aumentar de dP para que fases α e β continuem em equilíbrio. Essas variações infinitesimais em T e P acarretam uma variação infinitesimal nos potenciais químicos (energia livres de Gibbs molares) do componente nas duas fases:

$$dG^{\alpha} = d\mu^{\alpha} = -S^{\alpha}dT^{\alpha} + V^{\alpha}dP^{\alpha} \quad \text{e} \quad dG^{\beta} = d\mu^{\beta} = -S^{\beta}dT^{\beta} + V^{\beta}dP^{\beta} \tag{5.24}$$

Como as fases α e β estão em equilíbrio:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T \quad \Rightarrow \quad dT^{\alpha} = dT^{\beta} = dT$$
$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P \quad \Rightarrow \quad dP^{\alpha} = dP^{\beta} = dP$$
$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \quad \Rightarrow \quad d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta}$$

A partir da Equação (5.24):

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \quad \Rightarrow \quad -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP$$
$$\left(S^{\beta} - S^{\alpha}\right)dT = \left(V^{\beta} - V^{\alpha}\right)dP$$
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^{\alpha\to\beta}}{\Delta V^{\alpha\to\beta}} \tag{5.25}$$

onde $\Delta S^{\alpha\to\beta} = S^{\beta} - S^{\alpha}$ é a variação de entropia molar associada à transformação da fase α na fase β e $\Delta V^{\alpha\to\beta} = V^{\beta} - V^{\alpha}$ é a variação de volume molar associada à transformação da fase α na fase β.

A Equação (5.25) é a equação de **Clausius-Clapeyron**. Conhecendo a variação de entropia e volume quando a fase α se transforma na fase β pode-se determinar a função P=P(T), que representa a curva de contorno de fases no diagrama de fases P-T.

No equilíbrio, as energias livres de Gibbs molares são iguais e usando a relação que define G em termos de H e S, tem-se:

$$G^{\alpha} = G^{\beta} \quad \Rightarrow \quad H^{\alpha} - T^{\alpha}S^{\alpha} = H^{\beta} - T^{\beta}S^{\beta}$$
$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T \quad \Rightarrow \quad H^{\beta} - H^{\alpha} = T(S^{\beta} - S^{\alpha})$$
$$\Delta H^{\alpha\to\beta} = H^{\beta} - H^{\alpha} \quad \text{e} \quad \Delta S^{\alpha\to\beta} = S^{\beta} - S^{\alpha} \quad \Rightarrow \quad \Delta H^{\alpha\to\beta} = T\Delta S^{\alpha\to\beta} \tag{5.26}$$

onde T é a temperatura de equilíbrio ou de transição de fases. Substituindo a Equação (5.26) na Equação (5.25):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\to\beta}}{T\Delta V^{\alpha\to\beta}} \tag{5.27}$$

onde $\Delta H^{\alpha\to\beta}$ é a entalpia molar associada à transformação da fase α na fase β, que pode ser o calor latente de fusão (sólido$\to$líquido) ou calor latente de vaporização (líquido$\to$vapor) ou calor latente de sublimação (sólido$\to$vapor) ou calor absorvido ou liberado em uma transformação alotrópica.

No sistema internacional de unidades (U significa unidade):

- U(P)=Pa
- U(T)=K
- se U(ΔH)=J/mol → U(ΔV)=m^3/mol
- se U(ΔH)=J → U(ΔV)=m^3
- se U(ΔH)=J/kg → U(ΔV)=m^3/kg

Para fazer a integração da Equação (5.25) ou (5.27) é necessário conhecer ΔH e ΔV como funções de T e P.

Para se determinar $\mathbf{\Delta H^{\alpha\to\beta} = f(T,P)}$ usa-se a Equação (3.55):

$$dH = C_P dT + V(1 - T\alpha)dP$$

A variação do termo V(1-Tα) em uma transformação de fases pode ser negligenciável para variações de pressão de até milhares de atm e, para propósitos práticos, pode-se considerar a entalpia como uma função apenas da temperatura H=H(T), ou seja, dH=C_PdT. Logo:

$$dH^{\alpha\to\beta} = d(H^{\beta} - H^{\alpha}) = dH^{\beta} - dH^{\alpha} = \left(C_P^{\beta} - C_P^{\alpha}\right)dT$$

$$\Delta H^{\alpha\to\beta}(T) = \Delta H^{\alpha\to\beta}(T_0) + \int_{T_0}^{T}\left(C_P^{\beta} - C_P^{\alpha}\right)dT$$

Conhecendo a capacidade térmica a pressão constante das duas fases e a variação de entalpia à temperatura T_0 pode-se determinar $\Delta H^{\alpha\to\beta} = f(T)$.

Para se determinar $\mathbf{\Delta V^{\alpha\to\beta} = f(T,P)}$, usa-se a Equação (3.51), dV=Vα dT- Vβ dP, para calcular $V^{\alpha} = f(T,P)$ e $V^{\beta} = f(T,P)$:

$$\Delta V^{\alpha\to\beta}(T,P) = V^{\beta}(T,P) - V^{\alpha}(T,P)$$

5.7.1 Curva de fusão/solidificação

No caso de fases condensadas, sólida ou líquida, as variações de volume, entropia e entalpia com a temperatura e pressão estão relacionadas com as diferenças nas capacidades térmicas e coeficientes de dilatação e compressibilidade das duas fases envolvidas. Em um cálculo aproximado, pode-se negligenciar a influência da temperatura e pressão nessas quantidades.

Aplicando a Equação (5.27) no caso da **fusão**: α→ℓ (β=ℓ):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\to\ell}}{T\Delta V^{\alpha\to\ell}} = \frac{\Delta S^{\alpha\to\ell}}{\Delta V^{\alpha\to\ell}}$$

Considerando o caso em que a substância tem o coeficiente de dilatação térmica positivo, o

volume da fase líquida é maior que da fase sólida ($V^{\ell} > V^{\alpha}$) e a entropia da fase líquida é maior que a entropia da fase sólida ($S^{\ell} > S^{\alpha}$). Portanto:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^{\alpha\to\ell}}{\Delta V^{\alpha\to\ell}} > 0$$

Ordinariamente, essas grandezas apresentam os seguintes valores: $\Delta S^{\alpha\to\ell} = 8 \text{ a } 25 J/Kmol$ e $\Delta V^{\alpha\to\ell} = 10^{-6} \text{ a } 10^{-5} m^3/mol$. Considerando: $\Delta S^{\alpha\to\ell} = 16 J/Kmol$ e $\Delta V^{\alpha\to\ell} = 4x10^{-6} m^3/mol$, tem-se:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{16}{4x10^{-6}} = 4x10^{6} Pa/K$$

Este valor mostra que um aumento na pressão de 1atm ($1x10^5$Pa) resulta em um aumento de alguns centésimos de Kelvin na temperatura de fusão.

Supondo pequenas variações de T e P, pode-se considerar que a entalpia de fusão e a variação de volume não dependem da temperatura:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\to\ell}}{T\Delta V^{\alpha\to\ell}} \quad \Rightarrow \quad dP = \frac{\Delta H^{\alpha\to\ell}}{\Delta V^{\alpha\to\ell}} \frac{dT}{T}$$

$$\int_{P_0}^{P} dP = \frac{\Delta H^{\alpha\to\ell}}{\Delta V^{\alpha\to\ell}} \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad P = P_0 + \frac{\Delta H^{\alpha\to\ell}}{\Delta V^{\alpha\to\ell}} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$P \approx P_0 + \frac{\Delta H^{\alpha\to\ell}}{\Delta V^{\alpha\to\ell}} (T - T_0) \tag{5.28}$$

No caso de fases condensadas, para fins práticos, a pressão varia linearmente com a temperatura com um grande coeficiente angular (Figura 5.16).

No caso de substâncias que têm o **coeficiente de dilatação térmico negativo**, como a água, o volume da fase líquida é menor que o da fase sólida ($V^{\ell} < V^{\alpha}$) e dP/dT<0, ou seja, o coeficiente angular da reta é negativo (inclinação negativa) e um aumento da pressão implica em uma diminuição da temperatura de fusão.

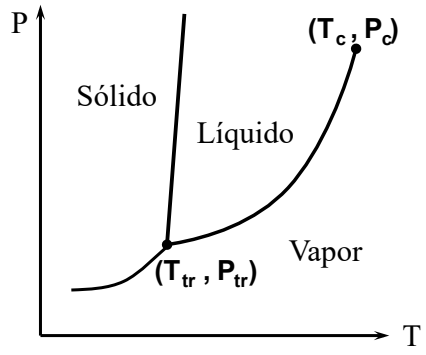


Figura 5.16- Diagrama P-T de uma substância hipotética.

5.7.2 Curva de vaporização/condensação

No caso das fases líquida e vapor coexistindo em equilíbrio, o volume da fase vapor é muito maior que o volume da fase líquida. Supondo a pressão de 1atm e temperatura de 298K, o volume molar da fase vapor (gasosa) é de 22,4L/mol ($22{,}4\text{x}10^{-3}\text{m}^3$/mol) e o volume molar da fase condensada é tipicamente da ordem de 10^{-2}L/mol (10^{-5}m^3/mol).

Aplicando a Equação (5.27) no caso da **vaporização**: $\ell \rightarrow \nu$:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\ell\rightarrow\nu}}{T\Delta V^{\ell\rightarrow\nu}} = \frac{\Delta S^{\ell\rightarrow\nu}}{\Delta V^{\ell\rightarrow\nu}}$$

Como o volume da fase vapor é muito maior que o volume da fase líquida ($V^{\nu} >> V^{\ell}$) e a entropia da fase vapor é maior que a entropia da fase líquida ($S^{\nu} >> S^{\ell}$), tem-se que dP/dT é positivo para todas as substâncias:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^{\ell\rightarrow\nu}}{\Delta V^{\ell\rightarrow\nu}} > 0$$

Ordinariamente, essas grandezas apresentam os seguintes valores: $\Delta S^{\ell\rightarrow\nu} = 90\text{J/Kmol}$ e $\Delta V^{\ell\rightarrow\nu} = 0{,}02\text{m}^3/\text{mol}$, e o valor de dP/dT é da ordem de:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{90}{0{,}02} = 4500\text{Pa/K}$$

A tangente à curva que representa o equilíbrio líquido-vapor é sempre positiva. Considerando que a fase vapor se comporte como um gás ideal, PV=RT (V é volume molar), tem-se:

$$\Delta V^{\ell\rightarrow\nu} = V^{\nu} - V^{\ell} \approx V^{\nu} = V = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\ell\rightarrow\nu}}{T\frac{RT}{P}} \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H^{\ell\rightarrow\nu}}{R}\frac{dT}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H^{\ell\rightarrow\nu}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \qquad (5.29)$$

A curva de contorno que representa líquido e vapor em equilíbrio é mostrada na Figura 5.16.

5.7.3 Curva de sublimação/ressublimação

No caso das fases sólida e vapor coexistindo em equilíbrio, o volume da fase vapor é muito maior que o volume da fase sólida. Além disso, a entropia da fase vapor é sempre maior que da fase sólida, o que resulta em dP/dT positivo para todas as substâncias. Similar ao processo de vaporização, pode-se determinar a pressão de vapor em equilíbrio com a fase sólida em função da temperatura:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H^{\alpha\rightarrow\nu}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \qquad (5.30)$$

As expressões (5.29) e (5.30) preveem que, se a pressão de vapor em equilíbrio com a fase condensada é medida para uma série de temperaturas, o gráfico do logaritmo da pressão em função do recíproco da temperatura é uma linha reta com inclinação –ΔH/R. A Figura 5.17 é uma compilação de curvas de pressão de vapor para várias elementos e verifica-se que a relação (5.29) e (5.30) é obedecida para P<1atm.

A inclinação da tangente à curva de sublimação no ponto triplo é maior que a inclinação da tangente à curva de vaporização, pois no ponto triplo $\Delta H^{\alpha\to\nu} = \Delta H^{\alpha\to\ell} + \Delta H^{\ell\to\nu}$ e sendo $\Delta H^{\alpha\to\ell} > 0$, tem-se $\Delta H^{\alpha\to\nu} > \Delta H^{\ell\to\nu}$. Como $\Delta V^{\ell\to\nu} \approx \Delta V^{\alpha\to\nu}$:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta H^{\ell\to\nu}}{T\Delta V^{\ell\to\nu}} \quad e \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} = \frac{\Delta H^{\alpha\to\nu}}{T\Delta V^{\alpha\to\nu}} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap}$$

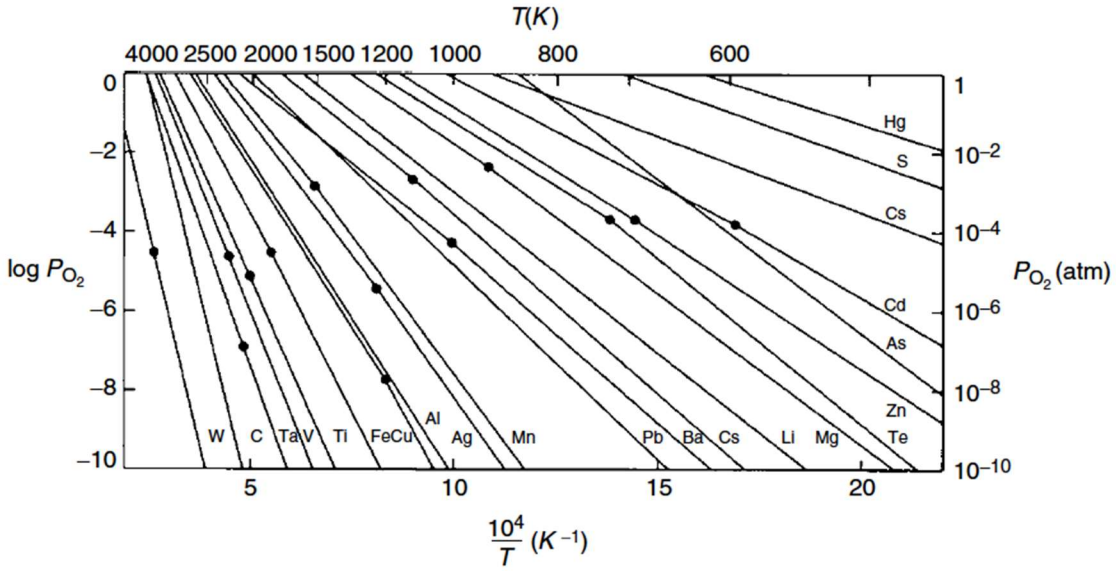


Figura 5.17- Pressão de vapor em função da temperatura para vários elementos. O pequeno círculo cheio em muitas curvas representa o ponto triplo. Ref. 5.1.

5.7.4 Ponto triplo

No ponto triplo, coexistem as três fases: sólida, líquida e vapor. Normalmente, a temperatura de fusão (T_F) das substâncias é aproximadamente igual a temperatura do ponto triplo (T_{tr}): $\mathbf{T_{tr} \approx T_F}$. A pressão P_{tr}, correspondente ao ponto triplo, é determinada pela intersecção das curvas de vaporização e sublimação, dadas pelas equações (5.29) e (5.30):

$$\ln\left(\frac{P_{tr}}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H^{\alpha\to\nu}}{R}\left(\frac{1}{T_{tr}} - \frac{1}{T_0}\right) \Rightarrow P_{tr} = C_{sub}\exp\left(-\frac{\Delta H^{\alpha\to\nu}}{RT_{tr}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{P_{tr}}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H^{\ell\to\nu}}{R}\left(\frac{1}{T_{tr}} - \frac{1}{T_0}\right) \Rightarrow P_{tr} = C_{vap}\exp\left(-\frac{\Delta H^{\ell\to\nu}}{RT_{tr}}\right)$$

$$C_{sub}\exp\left(-\frac{\Delta H^{\alpha\to v}}{RT_{tr}}\right)=C_{vap}\exp\left(-\frac{\Delta H^{\ell\to v}}{RT_{tr}}\right)\quad\Rightarrow\quad T_{tr}=\frac{\Delta H^{\alpha\to v}-\Delta H^{\ell\to v}}{R\ln\dfrac{C_{sub}}{C_{vap}}}$$

$$\text{e}\quad P_{tr}=C_{sub}\exp\left(-\frac{\Delta H^{\alpha\to v}\ln(C_{sub}/C_{vap})}{\Delta H^{\alpha\to v}-\Delta H^{\ell\to v}}\right)$$

onde C_{sub} e C_{vap} são constantes associadas à sublimação e vaporização, respectivamente.

5.8 EXEMPLOS DE DIAGRAMAS UNÁRIOS

Na Figura 5.18 é mostrado o **diagrama de fases da água**. Para pressões elevadas e T<0ºC (273,15K) aparecem formas estruturais diferentes para o gelo (fase sólida da água), devido às modificações das ligações entre as moléculas causadas por tensões mecânicas. A temperatura de fusão da água a 1atm é 273,15K e a de vaporização é 373,15K. O ponto triplo tem pressão de 0,006atm e temperatura de 273,16K; o ponto crítico tem pressão de 218,3atm e temperatura de 647,30K.

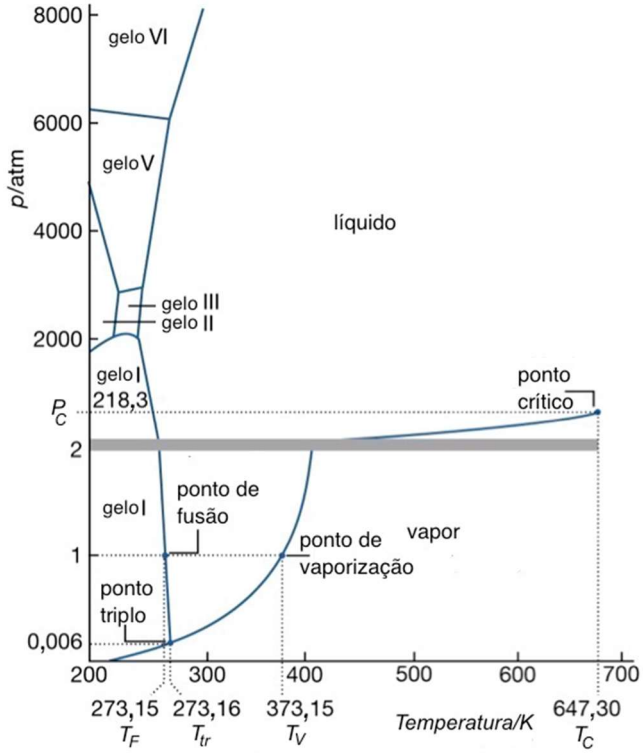


Figura 5.18- Diagrama de fases da água.

No **diagrama de fases do ferro puro**, observa-se que esse elemento apresenta alotropia, ou seja, mais de uma forma cristalina pode existir no estado sólido. A variação da pressão com a temperatura requerida para manter o equilíbrio entre duas fases sólidas é dada pela

Equação (5.27), em que ΔH e ΔV são as variações de entalpia e volume molar, respectivamente, para a mudança de estado sólido I para II.

A pressões relativamente baixas, o Fe tem três fases alotrópicas: as fases α e δ com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e a fase γ com estrutura cúbica de fase centrada. A pressões relativamente altas o Fe apresenta quadro fases alotrópicas: as fases α, γ e δ com estrutura cristalina cúbica e a fase ε estrutura hexagonal compacta, HC (Figura 5.19).

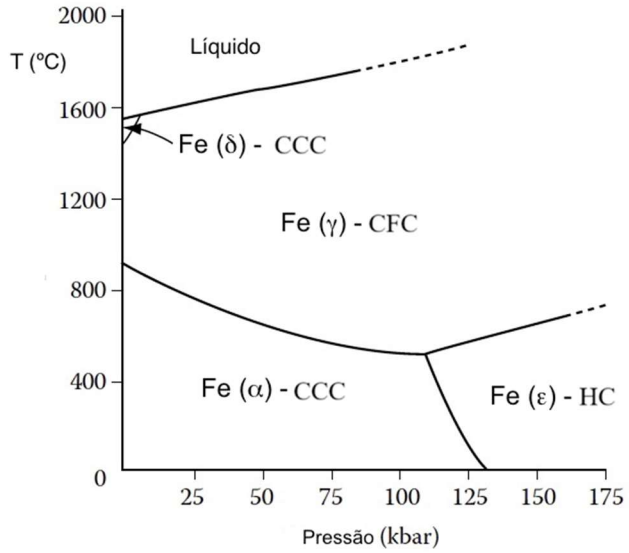


Figura 5.19- Diagrama de fases do ferro a pressões relativamente altas. Ref. 5.2.

No **diagrama de fases de SiO_2**, tratado como um sistema unário, observa-se que este composto apresenta polimorfismo, ou seja, mais de uma forma cristalina pode existir no estado sólido. Tem-se as fases: quartzo α, quartzo β, tridimita e cristobalita (Figura 5.20).

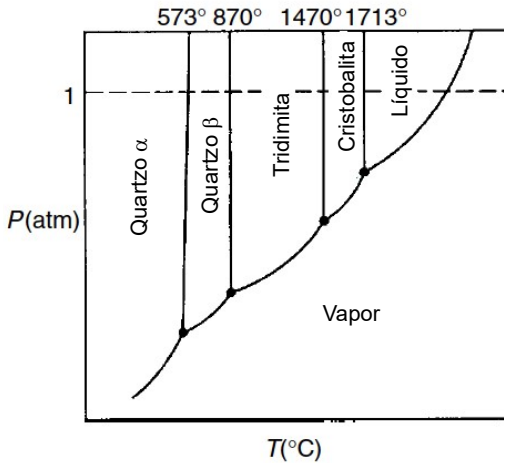


Figura 5.20- Diagrama de fases da sílica (SiO_2) tratada como um sistema unário. Ref. 5.3.

Exemplo 5.1. Diagrama de fases do ferro puro a baixas pressões

Considere as fases do ferro: líquida (ℓ), vapor (v), α, γ e δ, ignorando a transição ferromagnética-paramagnética. Utilizando os dados na Tabela 5.1, estime os valores de T e P para cada ponto triplo e esquematize o diagrama de fases para o Fe usando log(P) como eixo de ordenadas. Ignore a expansão térmica das fases condensadas e diferenças nas suas capacidades térmicas. Dado: massa atômica do Fe: 56g/mol.

Tabela 5.1- Dados para o Fe puro

Fase	Densidade (g/cm^3)	Estrutura cristalina	Transição	Temperatura (ºC) P=1atm	ΔH (J/mol)
α (912ºC)	7,57	CCC	$\alpha\rightarrow\gamma$	912	919,6
γ (912ºC)	7,63	CFC	$\gamma\rightarrow\delta$	1394	877,8
γ (1394ºC)	7,41				
δ (1394ºC)	7,39	CCC	$\delta\rightarrow\ell$	1538	13794
ℓ	7,015	----	$\ell\rightarrow$v	3070	339834

Transições de fases (P=1atm)

$$\alpha\rightarrow\gamma:\quad \Delta V^{\alpha\rightarrow\gamma}=V^{\gamma}-V^{\alpha}=M\left(1/\rho^{\gamma}-1/\rho^{\alpha}\right)=-5{,}82x10^{-8}\,m^3/mol$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V^{\alpha\rightarrow\gamma}}=-1{,}34x10^{7}\,Pa/K$$

$$\gamma\rightarrow\delta:\quad \Delta V^{\gamma\rightarrow\delta}=V^{\delta}-V^{\gamma}=M\left(1/\rho^{\delta}-1/\rho^{\gamma}\right)=2{,}05x10^{-8}\,m^3/mol$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V^{\gamma\rightarrow\delta}}=2{,}57x10^{7}\,Pa/K$$

$$\delta\rightarrow\ell:\quad \Delta V^{\delta\rightarrow\ell}=V^{\ell}-V^{\delta}=M\left(1/\rho^{\ell}-1/\rho^{\delta}\right)=4{,}05x10^{-7}\,m^3/mol$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V^{\ell\rightarrow\delta}}=1{,}88x10^{7}\,Pa/K$$

Ponto triplo ℓvδ; curva de vaporização. A temperatura do ponto triplo ℓvδ é igual a temperatura de transição da fase $\delta\rightarrow\ell$ (temperatura de fusão):

$$\ell\rightarrow v:\quad P=1atm=10^5\,Pa\quad\Rightarrow\quad T(\ell\rightarrow v)=3343K\quad e\quad \Delta H^{\ell\rightarrow v}=339834J/mol$$

$$P=A\exp\left(-\frac{\Delta H^{\ell\rightarrow v}}{RT}\right)\quad\Rightarrow\quad 10^5=A\exp\left(-\frac{339834}{8{,}314x3343}\right)\Rightarrow A=2{,}04x10^{10}$$

$$P=2{,}04x10^{10}\exp\left(-\frac{339834}{8{,}314xT}\right)\Rightarrow T_{tr}^{\ell v\delta}=1811K=1538^{o}C\Rightarrow P_{tr}^{\ell v\delta}=3{,}2Pa=3{,}2x10^{-5}atm$$

Ponto triplo δvγ; curva de sublimação. A temperatura do ponto triplo δvγ é igual a temperatura de transição da fase γ→δ:

$$\delta \rightarrow v: \quad P_{tr}^{\ell v\delta} = 3,20Pa \Rightarrow T_{tr}^{\ell v\delta} = 1811K \quad e \quad \Delta H^{\delta\rightarrow v} = \Delta H^{\delta\rightarrow\ell} + \Delta H^{\ell\rightarrow v} = 353628J/mol$$

$$P = B\exp\left(-\frac{\Delta H^{\delta\rightarrow v}}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad 3,2 = B\exp\left(-\frac{353628}{8,314x1811}\right) \Rightarrow B = 5,07x10^{10}$$

$$P = 5,07x10^{10}\exp\left(-\frac{353628}{8,314xT}\right) \Rightarrow T_{tr}^{\delta v\gamma} = 1667K = 1394^{o}C \Rightarrow P_{tr}^{\delta v\gamma} = 0,42Pa = 4,2x10^{-6}atm$$

Ponto triplo αvγ; curva de sublimação. A temperatura do ponto triplo αvγ é igual a temperatura de transição da fase α→γ:

$$\gamma \rightarrow v: \quad P_{tr}^{\delta v\gamma} = 0,42Pa \Rightarrow T_{tr}^{\delta v\gamma} = 1667K$$

$$\Delta H^{\gamma\rightarrow v} = \Delta H^{\gamma\rightarrow\delta} + \Delta H^{\delta\rightarrow\ell} + \Delta H^{\ell\rightarrow v} = 354505,8J/mol$$

$$P = C\exp\left(-\frac{\Delta H^{\gamma\rightarrow v}}{RT}\right) \Rightarrow 0,42 = C\exp\left(-\frac{354505,8}{8,314x1667}\right) \Rightarrow C = 5,4x10^{10}$$

$$P = 5,4x10^{10}\exp\left(-\frac{354505,8}{8,314xT}\right) \Rightarrow T_{tr}^{\alpha v\gamma} = 1185K = 912^{o}C \Rightarrow P_{tr}^{\alpha v\gamma} = 1,3x10^{-5}Pa = 1,3x10^{-10}atm$$

Curva de sublimação: α→v:

$$\alpha \rightarrow v: \quad P_{tr}^{\alpha v\gamma} = 1,3x10^{-5}Pa \Rightarrow T_{tr}^{\alpha v\gamma} = 1185K$$

$$\Delta H^{\alpha\rightarrow v} = \Delta H^{\alpha\rightarrow\gamma} + \Delta H^{\gamma\rightarrow\delta} + \Delta H^{\delta\rightarrow\ell} + \Delta H^{\ell\rightarrow v} = 355425,4J/mol$$

$$P = D\exp\left(-\frac{\Delta H^{\alpha\rightarrow v}}{RT}\right) \Rightarrow 1,3x10^{-5} = D\exp\left(-\frac{355425,4}{8,314x1185}\right) \Rightarrow D = 6,05x10^{10}$$

$$P = 6,05x10^{10}\exp\left(-\frac{355425,4}{8,314xT}\right)$$

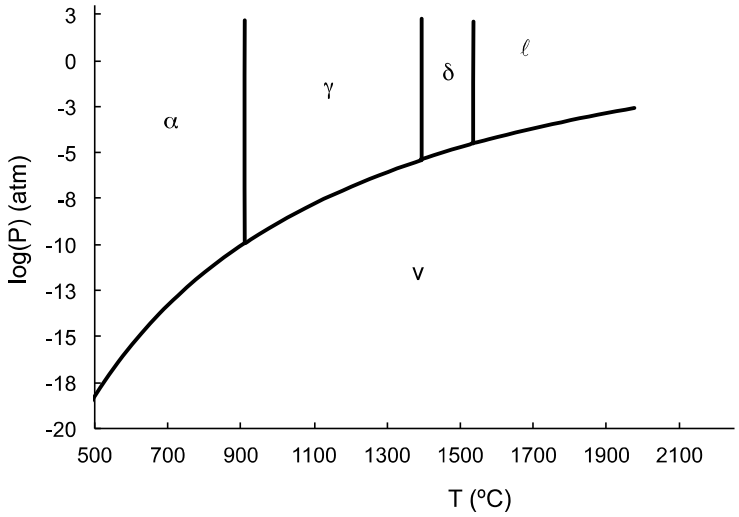


Figura 5.21- Diagrama de fases do ferro a pressões relativamente baixas.

Exemplo 5.2- O ponto de ebulição da água é 99,61ºC. A entalpia molar de vaporização a essa temperatura é ΔH_v=40,67kJ/mol. A capacidade térmica molar do líquido a temperaturas próximas à de ebulição é dada por: C_P=a+b(T-c), onde a=75,94J/Kmol, b=0,022J/K^{2}mol e c=372,76K (99,61ºC). Suponha que n=100mol de água líquida é colocada em um recipiente à pressão constante de 1bar (10^5Pa) e é aquecida a 5ºC acima da temperatura de ebulição, resultando em uma fase instável de água superaquecida. Se o recipiente é fechado com uma fronteira adiabática e o sistema subsequentemente muda espontaneamente para o estado de equilíbrio, que quantidade de água vaporiza?

A temperatura cairá para o ponto de ebulição padrão à pressão constante e como o recipiente é fechado por uma fronteira adiabática não a fluxo de calor para a vizinhança, ou seja, a variação de entalpia da água é zero. Assim, a soma da variação de entalpia associada com a redução da temperatura da água para 99,61ºC e da entalpia associada à vaporização de n_v mols de água deve ser igual a zero

$$n\int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT + n_v\Delta H_v = 0 \quad \Rightarrow \quad -100\int_{377,76}^{372,76}\left[a+b(T-c)\right]dT = 40670\,n_v$$

$$n_v = \frac{-100\left[a(-5)+\frac{b}{2}(372,76^2-377,76^2)-bc(-5)\right]}{40670} = 0,81\text{mol}$$

5.9 CRITICALIDADE

Quando se observa o deslocamento de um ponto sobre a curva de coexistência líquido-vapor de uma substância pura a alta temperatura e alta pressão no sentido do ponto C, a densidade do vapor aumenta e a densidade do líquido diminui. No ponto C, as fases líquida e vapor têm a mesma densidade. O ponto C é o **ponto crítico**, de coordenadas P_C e T_C (Figura 5.2 e Figura 5.4).

Próximo ao ponto crítico ($T<T_C$) a curva de coexistência líquido-vapor pode ser representada por uma linha semirreta no diagrama P-T:

$$P - P_C = \zeta(T - T_C) \tag{5.31}$$

onde ζ se identifica com $(\partial P/\partial T)_V$ calculado no ponto crítico.

A partir da Equação de Clausius-Clapeyron (5.25):

$$S_v - S_\ell = \zeta(V_v - V_\ell) \tag{5.32}$$

Assim, se no ponto crítico o volume molar da fase vapor é igual ao volume molar da fase líquida (Figura 5.4), as entropias molares das fases vapor e líquido ficam iguais. Por consequência, o calor latente se anula.

As substâncias puras, que estão na fase vapor à temperatura ambiente, podem ser liquefeitas por meio de uma compressão isotérmica, tais como dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3), butano (C_4H_{10}) e propano (C_3H_8). Outras substâncias, tais como Ne, Ar, H_2 e O_2 têm a temperatura crítica menor que a temperatura ambiente e não podem ser liquefeitas à temperatura ambiente.

Na Tabela 5.2 está listada a temperatura crítica, pressão crítica, densidade (ρ_C) e o parâmetro $Z_C=P_CV_C/(RT_C)$ para algumas substâncias puras.

Tabela 5.2- Temperatura crítica, pressão crítica, densidade e Z_C (Ref. 5.4)

Substância	T_C(K)	P_C(MPa)	ρ_C(g/cm^3)	Z_C
Ne	44,40	2,760	0,484	0,312
Ar	150,663	4,860	0,531	0,292
O_2	154,581	5,043	0,436	0,288
H_2	32,98	1,293	0,0310	0,306
CO_2	304,14	7,375	0,468	0,274
NH_3	405,5	11,35	0,237	0,242
H_2O	647,14	22,06	0,322	0,230
Metano – CH_4	190,56	4,592	0,1627	0,286
Propano – C_3H_8	369,83	4,248	0,220	0,276
Butano – C_4H_{10}	425,12	3,796	0,228	0,274

O ponto crítico pode ser determinado a partir das equações que descrevem que o ponto crítico é um ponto extremante e um ponto de inflexão (Figura 5.4):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \tag{5.33}$$

Usando a equação de van der Waals para descrever quantitativamente a transição líquido-vapor e o ponto crítico, lembrando que essa descrição não é precisa, pode-se determinar as coordenadas do ponto crítico, bem como o parâmetro Z_C:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 = -\frac{RT_C}{(V_C-b)^2} + \frac{2a}{V_C^3} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 = \frac{2RT_C}{(V_C-b)^3} - \frac{6a}{V_C^4} \tag{5.34}$$

Resolvendo as duas equações:

$$V_C = 3b \qquad T_C = \frac{8a}{27bR} \qquad P_C = \frac{a}{27b^2} \qquad Z_C = \frac{P_C V_C}{RT_C} = 0,375 \tag{5.35}$$

Embora os valores experimentais para Z_C não sejam iguais a 0,375, eles estão próximos entre si, principalmente para os gases nobres.

Definindo as grandezas reduzidas e escrevendo a equação de van der Waals em termos dessas grandezas, obtém-se uma equação que é a mesma para todas as substâncias, já que as constantes **a** e **b** desaparecem na equação:

$$V_r = \frac{V}{V_C} \Rightarrow V = 3bV_r \qquad P_r = \frac{P}{P_C} \Rightarrow P = \frac{a}{27b^2}P_r \qquad T_r = \frac{T}{T_C} \Rightarrow T = \frac{8a}{27bR}T_r$$

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \tag{5.36}$$

onde V_r, T_r e P_r são o volume reduzido, a temperatura reduzida e a pressão reduzida. A Figura 5.22 mostra o gráfico da curva de coexistência, temperatura reduzida em função da densidade reduzida (ρ/ρ_C) para várias substâncias.

Expoentes críticos

Em torno do ponto crítico várias grandezas termodinâmicas têm a forma de uma lei de potência:

$$y \approx (T_C - T)^x$$

onde **y** pode ser a compressibilidade isotérmica, capacidade térmica molar etc., e **x** é o **expoente crítico**.

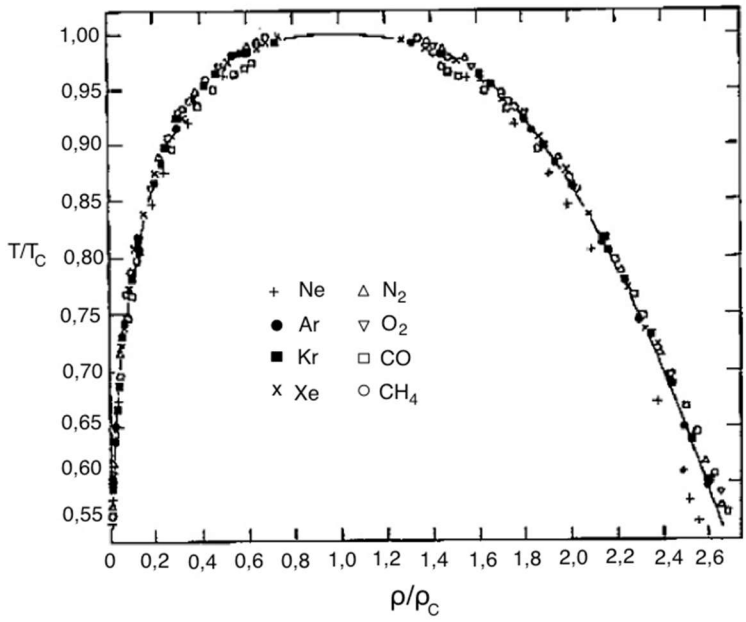


Figura 5.22- Curva de coexistência para diferentes gases. Adaptada da Ref. 5.5.

Quando se aproxima do ponto crítico ao longo da curva de coexistência líquido-vapor a diferença de volume molar do vapor e do líquido para $T<T_C$ vale:

$$V_v - V_\ell \approx (T_C - T)^\beta \qquad \beta \approx 0{,}326$$

$$\text{ou : } \rho_v - \rho_\ell \approx (T_C - T)^{-\beta} \tag{5.37}$$

Outra grandeza importante na caracterização da criticalidade em fluidos é a compressibilidade isotérmica (β_T), que diverge no ponto crítico. Ao longo da isocórica ($V=V_C$) e para $T>T_C$:

$$\beta_T \approx \left(T - T_C\right)^{-\gamma} \qquad \gamma \approx 1{,}239 \tag{5.38}$$

Quando $T=T_C$ a compressibilidade isotérmica tende a $+\infty$. Abaixo da temperatura crítica observa-se que a compressibilidade isotérmica ao longo da curva de coexistência líquido-vapor pode ser determinada para o líquido e para o vapor.

Quanto se aproxima do ponto crítico ao longo de uma isotérmica ($T=T_C$):

$$P - P_C \approx \left(V - V_C\right)^\delta \qquad \delta \approx 4{,}8 \tag{5.39}$$

A capacidade térmica a volume constante no entorno do ponto crítico tem um expoente crítico α:

$$C_V \approx \left|T - T_C\right|^{-\alpha} \qquad \alpha \approx 0{,}1 \tag{5.40}$$

α, β, γ e δ são exemplos de expoentes críticos de várias substâncias puras no ponto crítico e os valores citados são valores médios experimentais.

Na Figura 5.23 é mostrada a divergência da capacidade térmica molar a volume constante do argônio ao longo da linha isocórica crítica como função da temperatura.

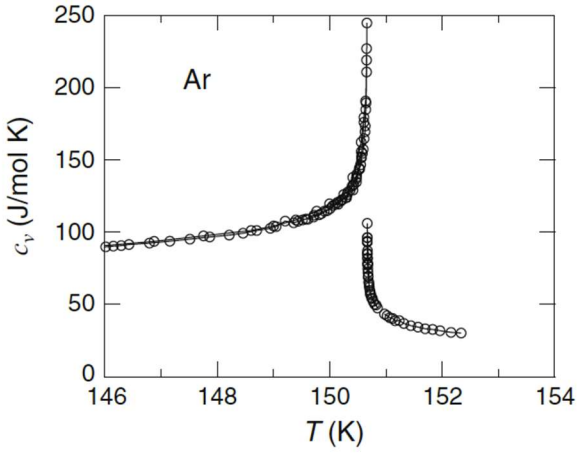


Figura 5.23- Capacidade térmica molar a volume constante (linha isocórica crítica) do Ar (T_C=150,66K) em função da temperatura. Ref. 5.6.

REFERÊNCIAS

5.1- R. Hultgren et al., Selected values of the thermodynamics properties of the elements. Am. Soc. Metals, 1973.

5.2- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

5.3- David R. Gaskell and David E. Laughlin, Introduction to the Thermodynamics of Materials. Taylor & Francis Group, 2018.

5.4- M. J. Oliveira, Termodinâmica. Livraria da Física, 2005.

5.5- E. A. Guggenheim, The Principle of Corresponding States. J. Chem. Phys., 13(1945)253.

5.6- A. V. Voronel et al., Thermodynamic Quantities for Pure Liquids and the Applicability of the Asymptotic Laws Near the Critical Point. Soviet Physics JETP, 36(1973)505.

EXERCÍCIOS

1) Tem sido sugerido que a fusão superficial do gelo tem um efeito sobre a velocidade e desempenho de um patinador. Considere que à pressão de 1atm ($1x10^5$Pa) o gelo se funde a 273,15K, o calor latente de fusão é de 334kJ/kg, a densidade do gelo é de 920kg/m^3 e a densidade da água líquida é 997kg/m^3. Dado: g=10m/s^2.

a) Qual é a pressão requerida para abaixar a temperatura de fusão de 5,0ºC?

b) Suponha que a largura e o comprimento dos patins em contato com o gelo seja de 0,025cm e 15cm, respectivamente. Se o patinador tem um massa de 85kg, equilibrada em apenas um dos patins, qual é a pressão exercida na interface do patim/gelo?

c) Qual é o ponto de fusão do gelo sob a pressão calculada no item (b)?

d) Se a temperatura do gelo é -5,0ºC, você acredita que a fusão do gelo na interface patim/gelo ocorra devido apenas à pressão exercida pelo patinador na interface patim/gelo?

2) a) Um radiador em um carro tem uma válvula de segurança que abre quanto a pressão atinge $3x10^5$Pa. Supondo que o radiador está cheio de água, qual é a máxima temperatura que água pode alcançar antes da válvula abrir?

Dados: a temperatura de vaporização da água é de 100ºC à pressão de 10^5Pa; a entalpia de vaporização da água é de 40,6kJ/mol; suponha que a fase vapor da água se comporte como um gás ideal.

b) Considere o ponto triplo da água. Conhecendo os valores das entalpias de fusão e vaporização da água, 6,0kJ/mol e 40,6kJ/mol, respectivamente, determine a entalpia de sublimação da água.

3) Seja o diagrama unário de uma substância hipotética. A inclinação da reta do contorno sólido/líquido é igual a $130x10^5$Pa/K. Qual é a quantidade de calor que o sistema deverá absorver para fundir 1kg da substância a T=300K e a P=$1x10^5$Pa? Dados: densidade da substância no estado líquido=1500kg/m^3; estado sólido=1600kg/m^3.

4) Nas vizinhanças do ponto triplo, a pressão de vapor da amônia líquida, em Pa, é dada por: $\ln P = 24,38 - \frac{3063}{T}$, onde T é dado em K. Do mesmo modo, a pressão de vapor da amônia sólida é dada por: $\ln P = 27,92 - \frac{3754}{T}$. Considere que o volume molar do vapor seja muito maior do que os volumes molares do líquido e do sólido e que o vapor se comporte como um gás ideal.

a) Determine a temperatura e a pressão do ponto triplo.

b) Determine os calores latentes de sublimação, de vaporização e de fusão no ponto triplo.

5) O elemento químico índio tem, à pressão de 1atm, uma temperatura de fusão de 430K. Sua entalpia de fusão é de 3300kJ/mol. O índio sólido tem um volume molar de $15,8x10^{-6}m^3$/mol e o índio líquido tem um volume molar de $16,4x10^{-6}m^3$/mol. Determine a variação na temperatura de fusão do índio quando a pressão é aumentada para 10000atm. Suponha que a entalpia de fusão e os volumes molares não dependem da temperatura e nem da pressão.

6) Duas fases do gelo têm pontos de fusão próximos de 0°C: o gelo I que é estável à pressão atmosférica e o gelo VI que é estável somente a altas pressões. A Tabela 5.3 lista os valores das pressões de fusão a três temperaturas dessas fases. a) Para cada fase polimórfica calcule o valor médio de dP/dT entre 0 e -0,5ºC. b) O gelo I tem uma densidade de 917kg/m^3 a 0ºC e pressão de 1atm. A densidade do líquido se eleva de 19% quando a pressão é aumentada de 0,1MPa para 629,1MPa. A variação de entropia devido a fusão do gelo I é 16% maior que a variação de entropia devido a fusão do gelo VI. Estime a densidade do gelo VI a 0ºC e 629,1MPa. Suponha que a densidade da água no estado líquido a 0ºC e 1atm é de 1000kg/m^3.

Tabela 5.3- Pressão de fusão do gelo a diferentes temperaturas

T (ºC)	P (MPa), gelo VI	P (MPa), gelo I
0	629,1	0,1
-0,25	623	3,6
-0,5	618	7,0

7) As densidades do ferro α e do ferro γ são 7,57 e 7,63g/cm^3, respectivamente, a 1184K e 1atm, quando as fases coexistem em equilíbrio estável. As entalpias de transformação do Fe-α para o Fe-γ são 900J/mol à temperatura de transição de 1184K e 1660J/mol a 1100K. Calcule a pressão em que ambas as formas alotrópicas do Fe coexistem em equilíbrio a 950K. Massa atômica do Fe = 56g/mol.

8) Uma longa coluna vertical de um líquido é mantida a uma temperatura de -5ºC. O material abaixo de certo ponto na coluna encontra-se no estado sólido (acima desse ponto o material é líquido). A temperatura muda para -5,2ºC e a interface sólido-líquido sobe de 40cm. O calor latente é de 8,38x10^{3}J/kg e a densidade da fase líquida é 1000kg/m^3. Determine a densidade da fase sólida. g=9,81m^2/s.

9) a) Determine a temperatura e pressão do ponto triplo no diagrama da fase do Si puro. Considere a temperatura do ponto triplo como sendo igual à temperatura de fusão a 1atm: T_F=1683K. Dados: T_V(P=1atm)=2750K; $\Delta H^{\ell\rightarrow v} = 297 kJ/mol$; $\Delta H^{\alpha\rightarrow\ell}$=46,4kJ/mol.
b) Calcule a entalpia de sublimação.

10) Estime a temperatura de fusão da fase α do Ti à pressão de 1atm. A fase α é metaestável acima de 1155K a 1atm. A temperatura de fusão da fase β do Ti é de 2000K e essa fase é estável acima de 1155K. Dados: $\Delta S^{\alpha\rightarrow\beta} = 3,43 J/Kmol$; $\Delta S^{\beta\rightarrow\ell} = 9,6 J/Kmol$.

11) Um sistema unário consiste em duas fases sólidas (α e β), uma fase líquida (ℓ) e uma fase vapor (v). Ambas as fases sólidas podem sofrer tanto fusão quanto sublimação. A fase α tem uma densidade mais elevada que a fase β, que é mais densa que a fase líquida. A transformação $\alpha\rightarrow\beta$ é endotérmica. Faça um esboço esquemático do diagrama de fases pressão como uma função da temperatura que descreve o sistema e identifique os equilíbrios referentes a cada um aos pontos tríplices. Explique de forma clara e concisa os cálculos.

Capítulo 6. Introdução a termodinâmica estatística

6.1 INTRODUÇÃO

Nos capítulos anteriores, desenvolveu-se conceitos e métodos para analisar a termodinâmica de um sistema macroscópico, bem como uma estratégia para se determinar relações entre as propriedades termodinâmicas. Na descrição do comportamento de um sistema, era necessário medir várias de suas propriedades; por exemplo, no cálculo da variação de entalpia de um sistema, quando sua temperatura varia à pressão constante, é necessário medir a capacidade térmica do sistema em função da temperatura. Contudo, a partir da termodinâmica clássica não é possível explicar o porquê da diferença entre as capacidades térmicas de duas substâncias diferentes. Além disso, a termodinâmica clássica não fornece um sentido físico para alguns conceitos fenomenológicos, como o da entropia.

Nesse tópico pretende-se desenvolver alguns conceitos e métodos matemáticos da física estatística para conectar o comportamento microscópico dos materiais com suas propriedades macroscópicas. O objetivo da termodinâmica estatística é entender e interpretar as propriedades macroscópicas mensuráveis da matéria em termos das propriedades de suas partículas constituintes. Em um sistema macroscópico em equilíbrio termodinâmico, com $\approx 6x10^{23}$ partículas (átomos, íons ou moléculas), por mol é impossível descrever o que acontece com as partículas que se movem, vibram em seus poços de potencial, difundem com o tempo etc. A termodinâmica estatística estuda o comportamento médio dessas partículas que compõem o sistema e o relaciona com comportamento macroscópico, estabelecendo uma ponte entre os mundos microscópico e macroscópico.

6.2 CONCEITOS BÁSICOS

6.2.1 Níveis de energia

Na descrição microscópica da matéria, usa-se normalmente o termo partícula designando elétrons, átomos, íons, moléculas etc. Além disso, para descrever a matéria do ponto de vista atômico ou microscópico, é necessário rever alguns conceitos da mecânica quântica, sendo que o mais importante é a quantização da energia, ou seja, a energia do sistema pode ter somente certos valores discretos.

No desenvolvimento da termodinâmica estatística, não é necessário calcular os valores específicos dos níveis de energia; utiliza-se, em vez disso, os níveis de energia permitidos para um sistema de partículas, conforme estabelecido pela mecânica quântica. Os níveis de

energias permitidos para o sistema, designados por ε_i, são escritos em ordem crescente ($\varepsilon_1<\varepsilon_2<\varepsilon_3...$) e formando uma sequência de energias:

$$\left[\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, ..., \varepsilon_r\right] \tag{6.1}$$

onde **r** é o número de níveis de energia. Cada partícula estará em um dado instante em um dos níveis de energia disponíveis do sistema. A energia de uma partícula individual variará com o tempo (por exemplo, ocorrem colisões entre moléculas de gás), quando ela pode saltar para níveis de energia mais altos ou relaxar para níveis de energia menores pela transferência de parte de sua energia para a vizinhança.

Em um conjunto de **N** partículas idênticas de energia total **U**, cada partícula pode se encontrar em um dos níveis de energia permitidos: ε_1, ε_2,..., ε_r. Se N_i é o número de partículas com energia ε_i, a distribuição de partículas em todos os níveis de energia do sistema em um dado instante é conhecida. Embora o nível de energia de uma partícula individual pode variar com o tempo, o número de partículas com uma dada energia variará muito pouco; esse resultado está relacionado ao número muito grande de partículas no sistema. Se o sistema está isolado, o número de partículas e a energia do sistema se conservam:

$$N = \sum_{i=1}^{r} N_i \quad \text{e} \quad U = \sum_{i=1}^{r} N_i \varepsilon_i \tag{6.2}$$

onde **N** é o número de partículas e **r** é o número de níveis de energia. As duas equações resultam do fato de que o número total de partículas no sistema é igual à soma do número de partículas em cada nível. Além disso, a energia interna total do sistema é igual à soma das energias de cada partícula, que é a soma do produto do número de partículas N_i e pelo respectivo nível de energia ε_i.

6.2.2 Macroestado

Em um dado instante, o sistema terá uma dada distribuição de partículas nos níveis de energia e essa distribuição é chamada de **macroestado** do sistema. O macroestado do sistema é definido pelo conhecimento do número N_i de partículas que tem energia ε_i, sem a necessidade de identificar quais partículas ocupam esses estados.

No estado fundamental, todas as N partículas estão no nível de energia ε_1: $\left[N, 0, 0, ..., 0\right]$, onde o primeiro elemento é o número de partículas do nível mais baixo de energia, o segundo elemento é o número de partículas do segundo nível mais baixo de energia e assim por diante. Se N-1 partículas estão no nível de energia ε_1 e 1 partícula está no nível de energia ε_2, tem-se

um outro macroestado do sistema: $[N-1,1,0,...,0]$.

Para especificar um macroestado completamente, deve-se indicar o número de partículas em cada nível de energia, normalmente expresso da seguinte forma:

$$[N_1, N_2, N_3, ..., N_r] \tag{6.3}$$

6.2.3 Microestado e multiplicidade

Em um dado macroestado do sistema, existe um grande número de configurações nas quais a energia total (U) do sistema pode ser distribuída entre as N partículas que o constitui. Cada uma dessas configurações especifica um **microestado** do sistema.

Por exemplo, se o sistema é um gás, é possível medir o volume, a pressão e a temperatura do gás; cada combinação de medições de V, T e P do sistema caracteriza o **macroestado** do sistema. Cada possível combinação de posições e velocidades de todas as moléculas é chamada de **microestado** do sistema. Para cada combinação de medições de V, T e P, existem diferentes combinações possíveis de posições e velocidades das moléculas, ou seja, para cada macroestado existem muitos microestados possíveis.

No macroestado em que todas as partículas estão no nível mais baixo de energia, existe apenas um microestado possível.

No macroestado $[N-1,1,0,...,0]$, existem N microestados associados, porque podemos escolher **N** diferentes partículas para colocar no estado com uma partícula.

Analisando o macroestado:

$$[N-2,2,0,...,0]$$

quantos microestados estão associados a este macroestado? Existem **N** escolhas para a primeira partícula que será selecionada para ocupar o nível de energia com duas partículas. Resulta dessa ação **N-1** escolhas para se selecionar a segunda partícula que irá ocupar esse nível de energia. Sendo as **partículas idênticas**, não importa a ordem em que as partículas são escolhidas para ocupar o nível de energia de duas partículas. Isto é, se para o segundo nível de energia for escolhida a partícula **a** e depois a partícula **b**, tem-se o mesmo microestado se for escolhida a partícula **b** primeiro e depois a partícula **a**. São idênticos os microestados [N-2,ab,0,...,0]= [N-2,ba,0,...,0]. Assim, o número de microestados associados ao macroestado [N-2,2,0,...,0] é 0,5N(N-1).

Analisando o macroestado com N-4 partículas no primeiro nível de energia, 2 partículas no segundo e 2 partículas no terceiro:

$$[N-4,2,2,...,0]$$

existem **N** escolhas para selecionar a primeira partícula, **N-1** escolhas para selecionar a segunda partícula para o segundo nível de energia, **N-2** escolhas para selecionar a terceira partícula e **N-3** escolhas para selecionar a quarta partícula para terceiro nível de energia. Isso resulta em N(N-1)(N-2)(N-3) possibilidades de escolhas. Como as partículas são idênticas, ou seja, as configurações **ab** e **ba** são as mesmas para o segundo e terceiro nível de energia, o número configurações ou microestados associados ao macroestado é:

$$\Omega_{N-4,2,2} = \frac{1}{4}N(N-1)(N-2)(N-3) = \frac{N!}{(N-4)!2!2!}$$

Assim, define-se a **multiplicidade** (Ω) do macroestado como o número de **microestados** associados ou compatíveis a esse macroestado. Usando a análise combinatória pode-se generalizar o resultado acima. O macroestado $[N_1,N_2,N_3,...,N_r]$ tem associado Ω microestados, ou seja, a multiplicidade (Ω) é:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!...} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{r} N_i!} \tag{6.4}$$

onde **r** é o número de níveis de energia e **N** é o número de partículas.

Exemplo 6.1- Seja um sistema com N=10 partículas, r=5 níveis de energia e que tem o seguinte macroestado: [4,2,1,2,1]. A multiplicidade ou número de microestados associados a esse macroestado é:

$$\Omega = \frac{10!}{4!2!1!2!1!} = 37800$$

A energia deste macroestado vale:

$$U = \sum_{i=1}^{5} N_i\varepsilon_i = 4\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + \varepsilon_5$$

Todos os 37800 microestados associados ao macroestado [4,2,1,2,1] têm a mesma energia.

Exemplo 6.2- Seja um sistema com quatro partículas idênticas, mas que podem ser rotuladas de **a**, **b**, **c, d**. Especifique os microestados correspondentes ao macroestado [3,1].

O macroestado tem os seguintes microestados: [abc,d], [abd,c], [acd,b], [bcd,a], ou seja, esse macroestado tem 4 microestados. Esse mesmo resultado pode ser obtido aplicando-se a Equação (6.4):

$$\Omega = \frac{4!}{3!1!} = 4$$

Todos os quatro microestados têm a mesma energia:

$$U = 3\varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Exemplo 6.3- Seja um sistema com quatro partículas idênticas, mas que podem ser rotuladas de **a**, **b**, **c**, **d**. Especifique os microestados compatíveis ao macroestado [2,1,1].

O macroestado tem os seguintes microestados: [ab,c,d], [ab,d,c], [ac,b,d], [ac,d,b], [ad,b,d], [ad,d,b], [cb,a,d], [cb,d,a], [cd,a,b], [cd,b,a], [bd,a,c], [bd,c,a], ou seja, o macroestado tem 12 microestados. A partir da Equação (6.4):

$$\Omega = \frac{4!}{2!1!1!} = 12$$

Todos os doze microestados têm a mesma energia:

$$U = \sum_{i=1}^{3} N_i \varepsilon_i = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

Exemplo 6.4- Seja o mesmo sistema do exemplo 6.3, com quatro partículas idênticas. O sistema está no macroestado [1,2,1]. O macroestado tem 12 microestados associados, o mesmo número de microestados do macroestado [2,1,1]. A energia do macroestado [1,2,1] é diferente da energia do macroestado [2,1,1]:

$$U = \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

Exemplo 6.5- Seja um sistema com N=4 partículas e r=2 níveis de energia. Quais são os possíveis macroestados desse sistema e os correspondentes microestados associados a cada macroestado?

A Tabela 6.1 mostra os possíveis macroestados, o número de microestados associados a cada macroestado calculado usando a Equação (6.4) e a probabilidade de encontrar o sistema em um dado macroestado, que é a razão entre a multiplicidade do macroestado (número de microestados associados ao macroestado) e o número total de microestados do sistema.

O número total de microestados é 16, ou seja, $\Omega_T = r^N = 2^4 = 16$:

$$\Omega_T = r^N \tag{6.5}$$

onde **r** é número de níveis de energia e **N** é o número de partículas.

Tabela 6.1. Macroestados, número de microestados e probabilidade de encontrar o sistema em um dado macroestado, para um sistema de 4 partículas e dois níveis de energia.

Macroestados	Número de microestados	Probabilidade
[4,0]	1	1/16
[3,1]	4	4/16
[2,2]	6	6/16
[1,3]	4	4/16
[0,4]	1	1/16
Total=16		

Um princípio que pode ser observado é que o número de microestados associados com um dado macroestado aumenta quando as partículas se distribuem de forma mais uniforme entre os níveis de energia. Esse resultado está relacionado com o fato de que a função Ω tem um máximo quando os N_i são todos iguais.

O conhecimento do número de microestados associados a um dado macroestado é uma quantidade central no desenvolvimento da termodinâmica estatística. Em um dado instante, o sistema pode ter um conjunto de macroestados que é compatível com a energia do sistema e os microestados associados a esses macroestados são **estados acessíveis**.

O **postulado fundamental da termodinâmica estatística** estabelece que: "*para um sistema macroscópico isolado, caracterizado pelos valores fixos de U, V e N, todos os microestados compatíveis com esses valores de U, V e N são igualmente prováveis".*

O postulado é um pressuposto fundamental na termodinâmica estatística: afirma que um sistema em equilíbrio não tem qualquer preferência por qualquer um de seus microestados disponíveis. A partir desse postulado, conclui-se que, em um sistema em equilíbrio, o estado termodinâmico (macroestado) associado ao maior número de microestados corresponde também ao **macroestado mais provável do** sistema. Se um sistema isolado em equilíbrio tem dois diferentes macroestados com N partículas, ambos com uma energia U igual à do sistema, o macroestado que tiver um número maior de microestados associados será o macroestado mais provável.

Como consequência desse postulado, a probabilidade do sistema estar em um dado macroestado especificado por (U,V,N) é proporcional ao número de microestados associados ao macroestado **Ω**(U,V,N).

Como todos os microestados associados a um dado macroestado são igualmente prováveis, a probabilidade (P_j) do sistema estar em um dado macroestado **j** é dada pela razão

entre o número de microestados associados ao macroestado e o número total de microestados do sistema:

$$P_j = \frac{\Omega}{\Omega_T} = \frac{N!}{r^N \times \prod_{i=1}^{r} N_i!} \tag{6.6}$$

A Tabela 6.1 mostra o cálculo da probabilidade para o caso de N=4 e r=2. Quando N é muito grande, a distribuição de probabilidade (proporcional ao número de microestados em um dado macroestado: $\mathbf{P_j \propto \Omega}$) terá um máximo extremamente concentrado em torno do **macroestado mais provável**, com flutuações muito pequenas, como mostra a Figura 6.1.

Do ponto de vista atômico, um processo termodinâmico ou uma mudança no estado macroscópico do sistema corresponde a uma redistribuição dos átomos em seus estados permitidos, ou seja, a uma coleção de mudanças no número de partículas em cada nível de energia atômico.

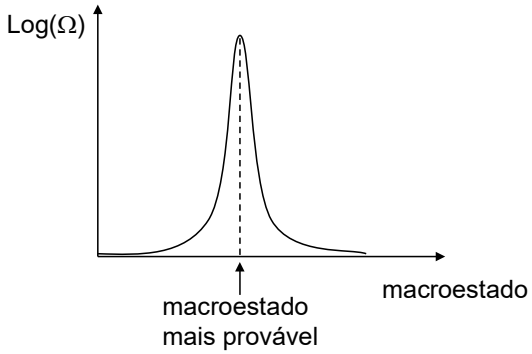


Figura 6.1- Distribuição de probabilidades para macroestados: número grande de partículas.

6.3 ENTROPIA. DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

6.3.1 Entropia

O **macroestado mais provável** é interpretado como o macroestado que corresponde ao estado de equilíbrio do sistema, cujo número de microestados associados (**Ω**) a esse macroestado é máximo. Essa hipótese forma a base para a conexão entre a termodinâmica estatística, descrição atômica do sistema, e a termodinâmica clássica. Na termodinâmica clássica, o estado de equilíbrio é caracterizado pela maximização da entropia em um sistema isolado. Assim, deve haver uma relação entre a entropia (**S**) e o número de microestados correspondendo a um dado macroestado (Ω), tal que a entropia seja uma função crescente de Ω, de modo que quando uma grandeza é maximizada a outra também o será. A relação possível entre essas grandezas, S=f(Ω), é dada pela **equação de Boltzmann**:

$$S = k_B \ln(\Omega) \tag{6.7}$$

onde k_B=1,38x10^{-23}J/K é a constante de Boltzmann, S é a entropia e Ω é o número de microestados associados ao macroestado do sistema. A equação estabelece que a entropia do sistema está relacionada ao número de microestados de um dado macroestado do sistema em qualquer momento.

A variação de entropia em um dado sistema termodinâmico será dada por:

$$S_2 - S_1 = k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \tag{6.8}$$

Deve-se lembrar que macroestados que têm mais microestados associados a eles são mais prováveis do que os outros macroestados de mesma energia, mas com menos microestados. Pode-se interpretar este resultado supondo que a desordem do sistema está relacionada ao número de microestados. Se o sistema tem muitos microestados associados com o seu macroestado, então há uma grande incerteza em dizer em qual dos microestados ele realmente se encontra e sua entropia é grande.

Se o sistema tem apenas um microestado associado ao macroestado mais provável, Ω=1 e S=0. O sistema é perfeitamente ***ordenado*** (S=0) e o estado de cada partícula é univocamente determinado.

Se o sistema tem mais de um microestado associado ao macroestado mais provável, Ω>1 e S>0. O estado de cada partícula não é mais univocamente especificado, uma vez que o estado de uma partícula pode ser diferente quando o sistema está em microestados diferentes. Assim, o estado do sistema torna-se desordenado e a desordem será tanto maior quanto maior o valor de Ω e, consequentemente, quanto maior o valor da entropia.

Portanto, a ***entropia*** é uma medida da ***desordem*** do sistema. Um sistema desordenado apresenta um grande número de microestados associados a um dado macroestado.

Exemplo 6.6- Seja um sistema com cinco partículas (N=5) e 3 níveis de energia: $\varepsilon_1 = \varepsilon$, $\varepsilon_2 = 2\varepsilon$; $\varepsilon_3 = 3\varepsilon$. Determine os possíveis macroestados e o número de microestados associados, a entropia e a energia interna de cada macroestado desse sistema.

Na Tabela 6.2 são listados os macroestados, o número de microestados associados a cada macroestado (Equação 6.4), a entropia do sistema em cada macroestado (Equação 6.7) e a energia associada a cada macroestado (Equação 6.2).

Tabela 6.2. Macroestados, número de microestados, a entropia e a energia de cada macroestado.

Macroestados	Número de microestados Ω	Entropia $S=k_B \ln \Omega$	Energia Interna U
[5, 0, 0]	1	0	5ε
[0, 5, 0]	1	0	10ε
[0, 0, 5]	1	0	15ε
[4, 1, 0]	5	$1{,}61k_B$	6ε
[4, 0, 1]	5	$1{,}61k_B$	7ε
[1, 4, 0]	5	$1{,}61k_B$	9ε
[0, 4, 1]	5	$1{,}61k_B$	11ε
[1, 0, 4]	5	$1{,}61k_B$	13ε
[0, 1, 4]	5	$1{,}61k_B$	14ε
[3, 2, 0]	10	$2{,}3k_B$	7ε
[2, 3, 0]	10	$2{,}3k_B$	8ε
[3, 0, 2]	10	$2{,}3k_B$	9ε
[2, 0, 3]	10	$2{,}3k_B$	11ε
[0, 3, 2]	10	$2{,}3k_B$	12ε
[0, 2, 3]	10	$2{,}3k_B$	13ε
[3, 1, 1]	20	$3{,}0k_B$	8ε
[1, 3, 1]	20	$3{,}0k_B$	10ε
[1, 1, 3]	20	$3{,}0k_B$	12ε
[2, 2, 1]	30	$3{,}4k_B$	9ε
[2, 1, 2]	30	$3{,}4k_B$	10ε
[1, 2, 2]	30	$3{,}4k_B$	11ε

Observa-se que o macroestado [5, 0, 0] com cinco partículas no nível mais baixo de energia tem entropia zero, pois há apenas um microestado acessível a este sistema e todas as partículas estão no mesmo nível de energia. Os macroestados com 30 microestados associados têm diferentes maneiras de configurar as partículas para obter o mesmo macroestado e assim o sistema está mais desordenado. Consequentemente, os macroestados com 30 microestados têm maior entropia e qual dos macroestados com maior entropia será o mais provável depende de sua compatibilidade com a energia do sistema.

Exemplo 6.7- Se um sistema, cujo volume é constante (dV=0), absorve uma quantidade de calor δQ^R (processo reversível) a uma dada temperatura, sua variação de entropia é positiva: $dS= \delta Q^R/T$. Da 1ª lei da termodinâmica, $dU= \delta Q^R-PdV= \delta Q^R>0$. Como ocorre um aumento da energia interna do sistema, níveis de energias mais altos se tornam disponíveis, ou seja, há um aumento no número de níveis de energia e, consequentemente, há um aumento no número de microestados, o que implica em um aumento da entropia do sistema.

Exemplo 6.8- Expansão irreversível de um gás ideal (exemplo 3.6 do Capítulo 3)

Calcular a variação de entropia durante a expansão irreversível de 1mol de gás ideal, supondo que inicialmente o gás está contido em um recipiente de volume $V_1=V$ à temperatura T_1. Este recipiente é conectado através de uma válvula a um segundo recipiente de igual volume, também isolado da vizinhança e onde existe "vácuo". Em um dado momento abre-se a válvula e o gás expande e ocupa os dois recipientes (Figura 6.2).

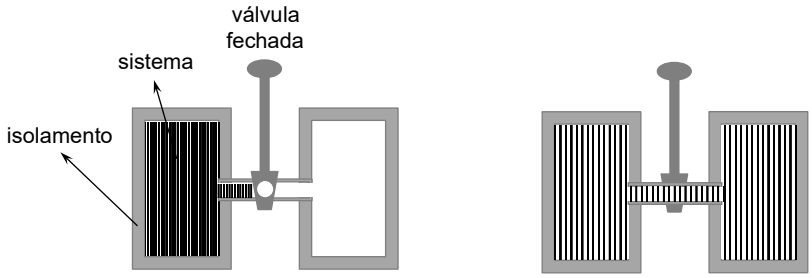


Figura 6.2- Processo de expansão livre de um gás ideal.

Após a expansão, o gás ocupa o volume 2V. Avalia-se a probabilidade das moléculas do gás ocupar o volume V à esquerda, após a expansão:

- A probabilidade de uma molécula estar no volume V do lado esquerdo é igual a 1/2
- A probabilidade de 2 moléculas estarem no volume V do lado esquerdo é igual a $1/2x1/2=1/4=(1/2)^2$
- A probabilidade de N moléculas estarem no volume V do lado esquerdo é igual a $(1/2)^N=\Omega_1$
- A probabilidade de N moléculas estarem no volume 2V é igual a $1=\Omega_2$

A partir da Equação (6.8), a variação de entropia quando o sistema expande do volume V para 2V, sendo $N=N_o$ (número de Avogadro) é:

$$\Delta S = k_B \ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k_B \ln\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^{N_o}} = k_B N_o \ln 2 = R \ln 2 > 0$$

6.3.2 A distribuição de Boltzmann

Em um sistema isolado, o estado de equilíbrio estável é caracterizado pela maximização do número de microestados associados ao macroestado mais provável, o que corresponde a maximização da entropia do sistema, compatível com a energia do sistema e com o número de partículas, que têm valores constantes no sistema isolado. A distribuição de partículas em seus níveis de energia no macroestado mais provável, $[N_1,N_2,...,N_i,...,N_r]$, será determinada impondo que dS=0, ou seja, que a entropia e o número de microestados têm valores máximos quando o sistema está em equilíbrio estável.

Substituindo a Equação (6.4) na Equação (6.7), tem-se:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_1!N_2!...} = k_B \left[\ln(N!) - \sum_{i=1}^{r} \ln(N_i!) \right]$$

Como o número de partículas é muito grande, usa-se a aproximação de Stirling:

$$\ln(N!)=N\ln(N)-N$$

$$S = k_B \left\{ N\ln(N) - N - \sum_{i=1}^{r} \left[N_i \ln(N_i) - N_i \right] \right\} = k_B \left\{ N\ln(N) - N - \sum_{i=1}^{r} N_i \ln(N_i) + \sum_{i=1}^{r} N_i \right\}$$

$$\text{Como : } N = \sum_{i=1}^{r} N_i \Rightarrow S = k_B \left\{ N\ln(N) - \sum_{i=1}^{r} N_i \ln(N_i) \right\} = k_B \left\{ \sum_{i=1}^{r} N_i \ln(N) - \sum_{i=1}^{r} N_i \ln(N_i) \right\}$$

$$S = k_B \sum_{i=1}^{r} N_i \left[\ln(N) - \ln(N_i) \right] \tag{6.9}$$

Diferenciando a Equação (6.9):

$$dS = k_B \sum_{i=1}^{r} \left\{ dN_i \left[\ln(N) - \ln(N_i) \right] + N_i \left(0 - \frac{dN_i}{N_i} \right) \right\}$$

$$dS = k_B \sum_{i=1}^{r} \left\{ dN_i \left[\ln(N) - \ln(N_i) \right] - dN_i \right\} \quad \text{Mas : } \sum_{i=1}^{r} dN_i = d\sum_{i=1}^{r} N_i = dN = 0$$

$$dS = k_B \sum_{i=1}^{r} \left\{ dN_i \left[\ln(N) - \ln(N_i) \right] \right\} \quad \Rightarrow \quad dS = -k_B \sum_{i=1}^{r} \left(\ln \frac{N_i}{N} \right) dN_i \tag{6.10}$$

Como o sistema está isolado, a energia total e o número de partículas do sistema são constantes. A distribuição de partículas nos níveis de energia no macroestado mais provável está sujeita às restrições:

$$N = \sum_{i=1}^{r} N_i \Rightarrow dN = \sum_{i=1}^{r} dN_i = 0 \quad \text{e} \quad U = \sum_{i=1}^{r} N_i \varepsilon_i \Rightarrow dU = \sum_{i=1}^{r} \varepsilon_i dN_i = 0$$

onde $d\varepsilon_i=0$, ou seja, os valores de ε_i não mudam durante um processo que ocorre pela redistribuição de partículas em um conjunto fixo de níveis de energia.

Para maximizar a entropia (dS=0), usa-se o método dos multiplicadores de Lagrange para

impor as restrições de que energia interna e o número de partículas do sistema são constantes. Considerando α e β constantes:

$$\alpha\, dN = \alpha \sum_{i=1}^{r} dN_i = 0 \quad \text{e} \quad \beta\, dU = \beta \sum_{i=1}^{r} \varepsilon_i dN_i = 0$$

A Equação (6.10) torna-se:

$$dS + \alpha\, dN + \beta\, dU = 0$$

$$-k_B \sum_{i=1}^{r} \left(\ln \frac{N_i}{N} \right) dN_i + \alpha \sum_{i=1}^{r} dN_i + \beta \sum_{i=1}^{r} \varepsilon_i dN_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^{r} \left(-k_B \ln \frac{N_i}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) dN_i = 0$$

A equação tem **r** termos idênticos na forma, mas com seus próprios valores de ε_i e N_i. Para determinar o valor extremo de S (valor máximo de S) sujeito às restrições do sistema isolado, o coeficiente de dN_i deve ser zero:

$$-k_B \ln \frac{N_i}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

Logo:

$$\frac{N_i}{N} = \exp\left(\frac{\alpha + \beta \varepsilon_i}{k_B} \right) \tag{6.11}$$

onde N_i/N é a fração de partículas no i-ésimo nível de energia no macroestado mais provável do sistema. O número total de partículas no sistema vale:

$$N = \sum_{i=1}^{r} N_i \quad \Rightarrow \quad N = N \sum_{i=1}^{r} \exp\left(\frac{\alpha + \beta \varepsilon_i}{k_B} \right) \quad \Rightarrow \quad 1 = \sum_{i=1}^{r} \exp\left(\frac{\alpha}{k_B} \right) \exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right)$$

$$1 = \exp\left(\frac{\alpha}{k_B} \right) \sum_{i=1}^{r} \exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right) \quad \Rightarrow \quad \exp\left(\frac{\alpha}{k_B} \right) = \frac{1}{\sum_{i=1}^{r} \exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right)}$$

Substituindo $\exp(\alpha/k_B)$ na equação (6.11):

$$\frac{N_i}{N} = \exp\left(\frac{\alpha}{k_B} \right) \exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right) = \frac{\exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right)}{\sum_{i=1}^{r} \exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right)} \tag{6.12}$$

Da 1ª e 2ª leis da termodinâmica combinadas, supondo um processo reversível e sendo constante o volume do sistema isolado (dV=0), tem-se:

$$dU = T\, dS + \mu\, dN \quad \text{e} \quad dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu\, dN}{T} \tag{6.13}$$

onde μ é o potencial químico.

A partir da Equação (6.10):

$$dS = -k_B \sum_{i=1}^{r} \left(\ln \frac{N_i}{N} \right) dN_i = -k_B \sum_{i=1}^{r} \left[\ln \frac{\exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right)}{\sum_{i=1}^{r} \exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right)} \right] dN_i$$

$$dS = -\beta \sum_{i=1}^{r} \varepsilon_i dN_i + k_B \sum_{i=1}^{r} \left[\ln \sum_{i=1}^{r} \exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right) \right] dN_i$$

$$dS = -\beta \, dU + k_B \sum_{i=1}^{r} \left[\ln \sum_{i=1}^{r} \exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right) \right] dN_i \tag{6.14}$$

Igualando os valores de dS das Equações (6.13) e (6.14):

$$dS = -\beta \, dU + k_B \sum_{i=1}^{r} \left[\ln \sum_{i=1}^{r} \exp\left(\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B} \right) \right] dN_i = \frac{dU}{T} - \frac{\mu \, dN}{T}$$

Comparando os coeficientes em dU obtém-se o valor de β:

$$\beta = -\frac{1}{T} \tag{6.15}$$

Substituindo o valor de β na equação (6.12):

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right)}{\sum_{i=1}^{r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right)} \tag{6.16}$$

Essa expressão é conhecida como a **equação de Boltzmann** ou **distribuição de Boltzmann** e ela permite calcular o número de partículas em cada nível de energia do sistema no estado de equilíbrio.

O denominador da Equação (6.16) recebe o nome de **função de partição** ($\wp$):

$$\wp = \sum_{i=1}^{r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right) \tag{6.17}$$

Uma lista dos níveis de energia disponíveis para a partículas no sistema, ou seja, o conjunto de valores de ε_i, constitui o modelo para o comportamento dos átomos no sistema. A função de partição pode ser calculada dessa lista. Além disso, todas as propriedades termodinâmicas do sistema podem ser calculadas da função de partição.

A Equação (6.16) pode ser reescrita como:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right)}{\wp} \tag{6.18}$$

6.3.3 Propriedades termodinâmicas do sistema e a função de partição

Entropia

Das Equações (6.9) e (6.18):

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{r} N_i \ln \frac{N_i}{N} = -k_B \sum_{i=1}^{r} N_i \ln \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\wp} = -k_B \sum_{i=1}^{r} N_i \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) + k_B \sum_{i=1}^{r} N_i \ln \wp$$

$$S = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{r} N_i \varepsilon_i + k_B \ln \wp \sum_{i=1}^{r} N_i = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{r} N_i \varepsilon_i + k_B N \ln \wp \qquad (6.19)$$

Energia interna

A energia interna de um sistema cujas partículas estão distribuídas nos **r** níveis de energia é dada por:

$$U = \sum_{i=1}^{r} N_i \varepsilon_i$$

Derivando a função de partição em relação à temperatura a volume constante:

$$\left(\frac{\partial \wp}{\partial T}\right)_V = \sum_{i=1}^{r} \left[\frac{\varepsilon_i}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)\right] = \sum_{i=1}^{r} \left[\frac{\varepsilon_i}{k_B T^2} \frac{N_i}{N} \wp\right]$$

$$\left(\frac{\partial \wp}{\partial T}\right)_V = \frac{\wp}{k_B N T^2} \sum_{i=1}^{r} \varepsilon_i N_i = \frac{\wp}{k_B N T^2} U$$

$$U = \frac{k_B N T^2}{\wp} \left(\frac{\partial \wp}{\partial T}\right)_V \qquad (6.20)$$

Capacidade térmica a volume constante

A capacidade térmica molar a volume constante do sistema é calculada A partir da Equação:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{k_B N T^2}{\wp}\left(\frac{\partial \wp}{\partial T}\right)_V\right]\right\}_V$$

Energia livre de Helmholtz

Da definição da energia livre de Helmholtz:

$$F = U - TS = U - T\left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{r} N_i \varepsilon_i + k_B \ln \wp \sum_{i=1}^{r} N_i\right) = U - T\left(\frac{U}{T} + k_B N \ln \wp\right)$$

$$F = -k_B N \ln \wp \qquad (6.21)$$

Um modelo atomístico para o comportamento termodinâmico de um sistema começa com

o conhecido dos níveis de energia que as partículas no sistema podem ter (usa-se a mecânica quântica). A partir dessa lista de níveis de energia, calcula-se a função de partição para o modelo e do valor da função de partição determina-se as propriedades termodinâmicas do sistema.

6.4 APLICAÇÕES

6.4.1 Modelo com dois níveis de energia

Considere um sistema com N_0 partículas que podem existir em dois estados de energia: ε_1 e ε_2. O objetivo é determinar a distribuição no equilíbrio dessas partículas nos dois níveis de energia, estando o sistema isolado de sua vizinhança. Usando a Equação (6.17), a função de partição vale:

$$\wp = \sum_{i=1}^{2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right)$$

A fração de partículas nos níveis de energia é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right)}{\wp} \qquad \text{e} \qquad \frac{N_2}{N_0} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right)}{\wp}$$

Verifica-se que o número de partículas em um determinado nível é proporcional à energia do nível e temperatura. Quanto menor a energia ou maior for a temperatura maior será o número correspondente de partículas (Figura 6.3):

$$N_i \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \tag{6.22}$$

A ocupação relativa dos níveis de energia é dada por:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right)} = \exp\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B T}\right) \tag{6.23}$$

Para baixas temperaturas, o termo $(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/k_BT$ é muito maior que a unidade: $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(k_B T) >> 1$. Nesse caso o número de partículas no nível de energia ε_1 é muito maior que do nível ε_2: $N_1 >> N_2$. Para altas temperaturas o termo $(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/k_BT$ é muito menor que a unidade: $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(k_B T) << 1$. Nesse caso o número de partículas no nível de energia ε_1 é praticamente igual à do nível ε_2: $N_1 \approx N_2$.

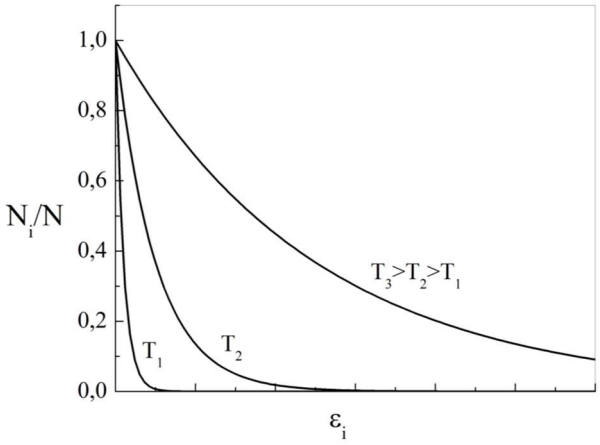


Figura 6.3- Número de partículas em função de ε_i, para várias temperaturas.

Exemplo 6.9- A energia de ionização do Li é E=513,3kJ/mol. Estime a proporção de átomos de Li que devem ser completamente ionizados na atmosfera de uma estrela a 6200ºC.

A proporção de átomos de Li completamente ionizados (pr) pode ser estimada usando a Equação (6.22):

$$\text{pr} \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

A energia de ionização em J pode ser calculada dividindo a energia em J/mol pelo número de Avogadro: $\varepsilon=8{,}53\text{x}10^{-19}\text{J}$

O valor da proporção de átomos de Li completamente ionizados vale:

$$\text{pr} \propto \exp\left(-\frac{8{,}53\text{x}10^{-19}}{1{,}38\text{x}10^{-23}\text{x}6473}\right) \approx 7\text{x}10^{-5}$$

Se a temperatura no interior da estrela é de 9500ºC, a proporção de átomos de Li completamente ionizados será:

$$\text{pr} \propto \exp\left(-\frac{8{,}53\text{x}10^{-19}}{1{,}38\text{x}10^{-23}\text{x}9773}\right) \approx 1{,}8\text{x}10^{-3}$$

No interior da estrela, cuja temperatura é maior que em sua atmosfera, a proporção de átomos de Li completamente ionizados é ≈25 vezes maior.

6.4.2 Capacidade térmica dos sólidos

As medições da capacidade térmica molar (ou calor específico) dos sólidos são importantes projetos experimentais da física moderna, pois os seus valores fornecem um dos meios diretos de se comprovar os cálculos teóricos e as hipóteses que constituem algumas das teorias modernas sobre o comportamento térmico de sólidos. A relação entre as capacidades

térmicas molares a pressão e volume constantes é dada pela Equação (3.58):

$$C_P = C_V + \frac{V\alpha^2 T}{\beta}$$

Como o volume molar é sempre positivo (V>0) e o coeficiente de compressibilidade é também positivo (β>0), tem-se: $C_P > C_V$.

Em laboratório mede-se C_P, α e β e a partir da relação anterior determina-se C_V. O valor de C_V experimental pode ser comparado ao valor teórico calculado a partir da energia interna do sólido.

Modelo de Dulong e Petit

O modelo fornece uma primeira aproximação para o valor de C_V, aplicando-se conceitos da física estatística clássica para uma rede contendo N_o (número de Avogadro) átomos ou íons capazes de oscilar de forma independente em três direções distintas do espaço. Dessa forma, cada átomo tem 6 graus de liberdade ou formas independentes de armazenar energia: 3 coordenadas espaciais associadas à energia potencial e 3 coordenadas de momentum associadas à energia cinética vibracional. O teorema da equipartição da energia estabelece que cada grau de liberdade contribui com um valor igual a $(1/2)k_BT$ para a energia interna do sistema, ou seja, o valor médio da contribuição quadrática de qualquer variável para a energia interna é $(1/2)k_BT$. No sólido, existem 6 graus de liberdade e se existem N_o íons, a energia interna do sólido será dada por:

$$U = 3N_o k_B T = 3RT \tag{6.24}$$

onde $R=N_o k_B=8{,}314 J/Kmol$

A capacidade térmica molar a volume constante vale:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R \approx 25 J/Kmol \tag{6.25}$$

O resultado é observado para sólidos monoatômicos e temperatura elevadas: ≈300K. O modelo de Dulong e Petit não explica que C_V de um sólido tende a zero quando a temperatura se aproxima de 0K. Quanto menor a temperatura, menor a probabilidade das partículas constituintes do material alcançarem estados energéticos mais elevados. Se o cristal é perfeito, sem defeitos, a 0K o sistema tem apenas um microestado acessível e, por consequência, a entropia e C_V são iguais a zero.

Experimentalmente verifica-se que quando a temperatura aumenta o valor de C_V aumenta e tende assintoticamente ao valor de 3R (T≈300K), enquanto o valor de C_P continua a crescer.

Para T<100K, $C_P \approx C_V$ e para T>100K, $C_P > C_V$ (Figura 6.4).

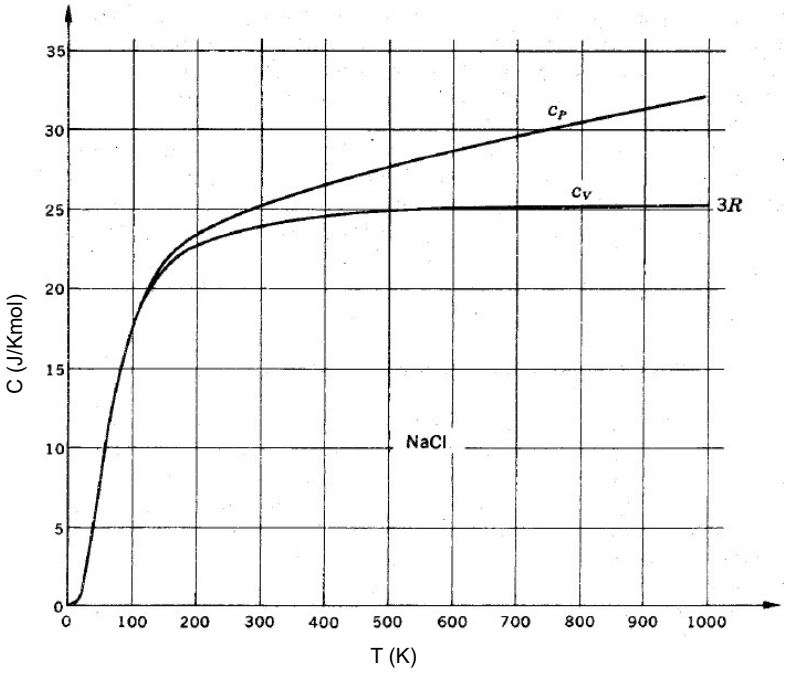


Figura 6.4- Capacidade térmica do NaCl em função da temperatura. Dado que 1mol de NaCl tem $2N_o$ íons, as capacidades térmicas se referem a 0,5mol (N_o íons). Adaptada da Ref.6.1.

Modelo de Einstein

Resfriando o sistema, o valor de C_V tem considerável redução com a temperatura, desviando-se do valor esperado pelo uso do teorema da equipartição da energia. O primeiro modelo a considerar a quantização da energia na descrição do movimento vibracional de átomos ou íons em um sólido cristalino foi proposto por Einstein em 1920. Nesse modelo os átomos estão arranjados em uma estrutura cristalina cúbica simples e vibram harmonicamente em torno de suas posições de equilíbrio, como se unidos por molas ideais, todos com a mesma frequência ν_E (Figura 6.5). O sólido cristalino é analisado como um conjunto de osciladores harmônicos tridimensionais, ou seja, cada átomo possui três direções vibracionais independentes.

Os valores da energia de um oscilador harmônico unidimensional de frequência ν_E são quantizados, com espaçamento constante na energia:

$$\varepsilon_i = (i + 0,5)h\nu_E \tag{6.26}$$

onde ε_i é a energia do i-ésimo nível de energia, $h=6,63\times10^{-34}$Js é a constante de Planck, ν_E é a frequência de vibração dos íons e i=0, 1, 2....

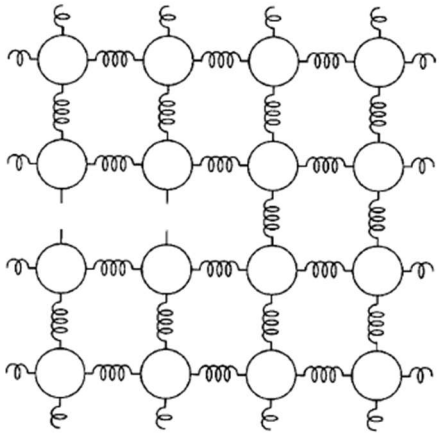


Figura 6.5- O modelo de Einstein para um cristal cúbico simples.

Os valores da energia de um oscilador harmônico unidimensional de frequência $\boldsymbol{\nu_E}$ são quantizados, com espaçamento constante na energia:

$$\varepsilon_i = \left(i + 0,5\right) h\nu_E \tag{6.26}$$

onde ε_i é a energia do i-ésimo nível de energia, h=6,63x10^{-34}Js é a constante de Planck, ν_E é a frequência de vibração dos íons e i=0, 1, 2....

Cada átomo tem 3 graus de liberdade e como o sólido cristalino tem N_o átomos (número de Avogadro), existem $3N_o$ osciladores harmônicos. Para se determinar a energia interna e a capacidade térmica a volume constante, inicia-se com a determinação da função de partição.

$$\wp = \sum_{i=0}^{r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = \sum_{i=0}^{r} \exp\left(-\frac{(i+0,5)h\nu_E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu_E}{2k_B T}\right) \sum_{i=0}^{r} \exp\left(-i\frac{h\nu_E}{k_B T}\right)$$

$$\wp = \exp\left(-\frac{h\nu_E}{2k_B T}\right) \sum_{i=0}^{r} \left[\exp\left(-\frac{h\nu_E}{k_B T}\right)\right]^i \tag{6.27}$$

Nota-se que a soma é uma progressão geométrica de razão exp(-hν_E/k_BT). Logo:

$$\wp = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_E}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_E}{k_B T}\right)} \tag{6.28}$$

Pondo θ_E=hν_E/k_B, em que $\boldsymbol{\theta_E}$ é a temperatura característica de Einstein:

$$\wp = \frac{\exp\left(-\frac{\theta_E}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)} \tag{6.29}$$

A função de partição é uma função da temperatura. A energia interna do sólido pode ser calculada a partir da Equação (6.20), considerando $3N_o$ osciladores independentes:

$$U = \frac{3N_o k_B T^2}{\wp}\left(\frac{\partial \wp}{\partial T}\right)_V = \frac{3N_o k_B T^2}{\exp\left(-\frac{\theta_E}{2T}\right)}\left[1-\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)\right]\frac{\theta_E}{2T^2}\frac{1+\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[1-\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)\right]^2}\exp\left(-\frac{\theta_E}{2T}\right)$$

$$U = \frac{3N_o k_B \theta_E}{2}\frac{1+\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)} = \frac{3R\theta_E}{2}\frac{1+\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)} \tag{6.30}$$

A capacidade térmica molar a volume constante é dada por:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_V = \frac{3}{2}R\theta_E\left\{\frac{\left[1-\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)\right]\left(\frac{\theta_E}{T^2}\right)\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)-\left[1+\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)\right]\left(-\frac{\theta_E}{T^2}\right)\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[1-\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)\right]^2}\right\}$$

$$C_V = 3R\frac{\theta_E^2}{T^2}\frac{\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[1-\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)\right]^2} \tag{6.31}$$

onde $\theta_E=h\nu_E/k_B$ é a temperatura característica de Einstein e está relacionada a frequência de vibração dos osciladores.

No limite de altas temperaturas, o resultado clássico de Dulong e Petit é obtido: $C_V=3R$. Quando $T>>\theta_E$, o valor de θ_E/T é pequeno e podemos fazer aproximação: $\exp(-\theta_E/T)\approx 1-\theta_E/T$. O valor de C_V, quando a temperatura tende a infinito, vale:

$$C_V = 3R\frac{\theta_E^2}{T^2}\left\{\frac{1-\frac{\theta_E}{T}}{\left(1-1+\frac{\theta_E}{T}\right)^2}\right\} \approx 3R\left(1-\frac{\theta_E}{T}\right) \approx 3R \tag{6.32}$$

O modelo de Einstein falha a baixas temperaturas. Analisando o limite de baixas temperaturas, $T<<\theta_E$ ($T\rightarrow 0$), tem-se que $\theta_E/T>>1$ e $1-\exp(-\theta_E/T)\approx 1$; além disso, a $\exp(-\theta_E/T)$ tende a zero mais rapidamente que θ_E/T tende a infinito. Logo, a capacidade térmica vai a zero a baixas temperaturas, mas não com forma $C_V \propto T^3$, que é observada experimentalmente.

Modelo de Debye

O modelo de Debye admite que as frequências de vibração dos osciladores da rede cristalina não são constantes, o que implica na existência de um espectro de vibração, ou seja, existe uma função que relaciona o número de modos de vibração à frequência **ν**. Nesse modelo supõe-se que os átomos individuais não vibram independentemente, ou seja, supõe-se que os átomos estão acoplados.

No modelo de Debye, a capacidade térmica molar de um sólido é dada por:

$$C_V = 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x)-1]^2} dx \quad \text{e} \quad x = \frac{h\nu_D}{k_B T} \tag{6.33}$$

onde $\theta_D = h\nu_D/k_B$ é a temperatura de Debye, h é a constante de Planck e ν_D é a frequência de Debye. Os valores de θ_D e ν_D são característicos de cada material. A temperatura de Debye é determinada por meio do ajuste entre a curva de capacidade térmica experimental e a curva teórica para cada material.

Nota-se que a dependência da capacidade térmica molar a volume constante com a temperatura sempre aparece na forma T/θ_D, de modo que a temperatura de Debye define a escala de temperaturas relevante ao problema. Temperaturas típicas de Debye de alguns materiais: $\theta_D(Pb)=110K$; $\theta_D(Al)=428K$; $\theta_D(Ti)=420K$; $\theta_D(NaCl)=284K$; $\theta_D(Al_2O_3)\approx1200K$.

No limite de temperaturas baixas, ou seja, $T<<\theta_D$, pode-se estender o limite de integração até $+\infty$. A integral definida pode ser resolvida e seu valor é $4\pi^4/15$. Assim, obtém-se a expressão da capacidade térmica a volume constante a baixas temperaturas:

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{6.34}$$

Note que a dependência com o cubo da temperatura, verificada experimentalmente, é obtida usando o modelo de Debye para sólidos cristalinos.

Para altas temperaturas ($T>>\theta_D$), a capacidade térmica deve aproximar-se do resultado clássico: $C_V=3R$. Quando a temperatura tende ao infinito, $\exp(x)\approx1+x$, pois $x\to0$. Além disso, quando $x\to0$, pode-se fazer uma outra aproximação: $\exp(x)\approx1$:

$$C_V = 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{x^2} dx = 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{1}{3}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 = 3R \tag{6.35}$$

Na Figura 6.6 são mostrados os valores da capacidade térmica a volume constante do alumínio em função do parâmetro T/θ e as correspondentes curvas obtidas pelos modelos de Debye e Einstein. Observa-se uma melhor concordância do modelo de Debye com os

resultados experimentais. Na Figura 6.7 é mostrada a capacidade térmica a volume constante em função da temperatura para alguns materiais e os correspondentes valores de θ_D.

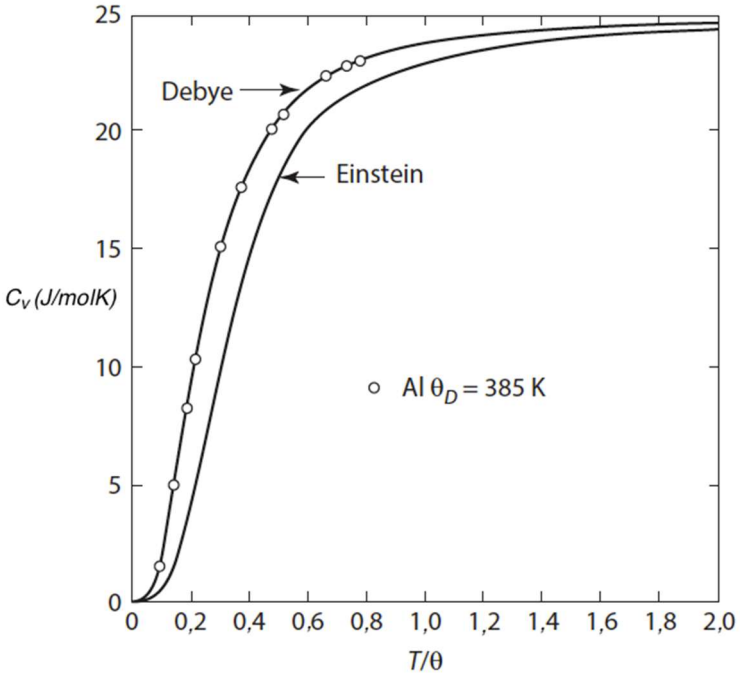


Figura 6.6- Comparação da capacidade térmica a volume constante do alumínio: modelo de Debye, modelo de Einstein e valores experimentais. Ref.6.2.

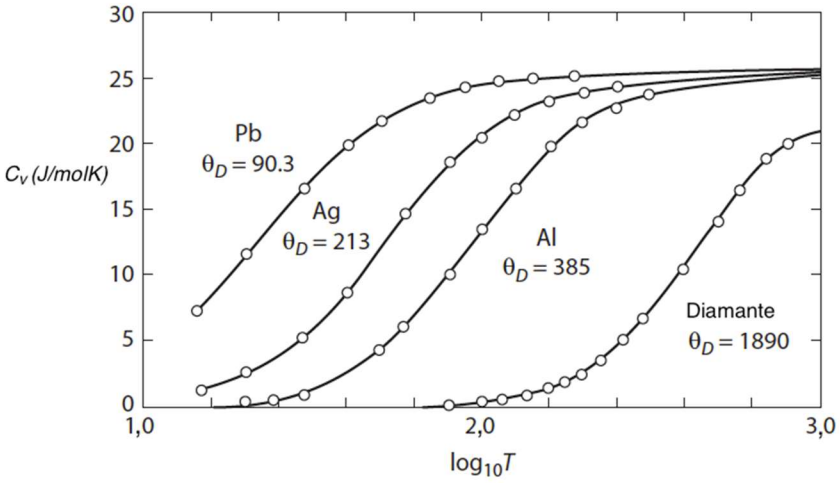


Figura 6.7- Capacidade térmica a volume constante em função da temperatura para alguns materiais. Adaptada da Ref. 6.2.

Transições eletrônicas

A energia térmica pode ser armazenada de diferentes formas em um material: vibracional, eletrônica, magnética, rotacional e translacional, e a capacidade térmica a volume constante é

a soma dessas contribuições. As contribuições translacional e rotacional à capacidade térmica são ambas importantes em sistemas onde as partículas têm liberdade de movimento, como nos líquidos e gases. No caso dos sólidos cristalinos, apenas os movimentos dos elétrons (contribuição eletrônica) e a vibração dos átomos na rede (contribuição vibracional) têm contribuições significativas sobre a capacidade térmica dos sólidos.

Além das vibrações dos átomos no retículo, calor pode ser absorvido pelos sólidos por meio de transições eletrônicas, que são importantes para os metais, mas usualmente negligenciáveis para os não metais. Para os metais as transições eletrônicas são importantes a altas e baixas temperaturas. A altas temperaturas um número significativo de elétrons pode ser excitado para a banda de condução, resultando em uma significativa absorção de calor. A temperaturas suficientes baixas a energia absorvida pelos elétrons, embora pequena, torna-se importante devido à pequena quantidade de energia que os metais absorvem a baixas temperaturas.

Para temperaturas muito baixas, $T<<\theta_D$ (temperatura de Debye), a capacidade térmica a volume constante devido a transição eletrônica e a vibração do retículo, que segue da teoria quântica, é dada por:

$$C_V = \alpha T^3 + \gamma T \tag{6.36}$$

onde α e γ são constantes. O termo γT é devido à contribuição eletrônica e αT^3 à contribuição vibracional. Em baixas temperaturas $C_P=C_V$ e os valores de α e γ podem ser obtidos por regressão linear de C_P/T em função de T^2, em que α é a inclinação e γ o intercepto (Figura 6.8).

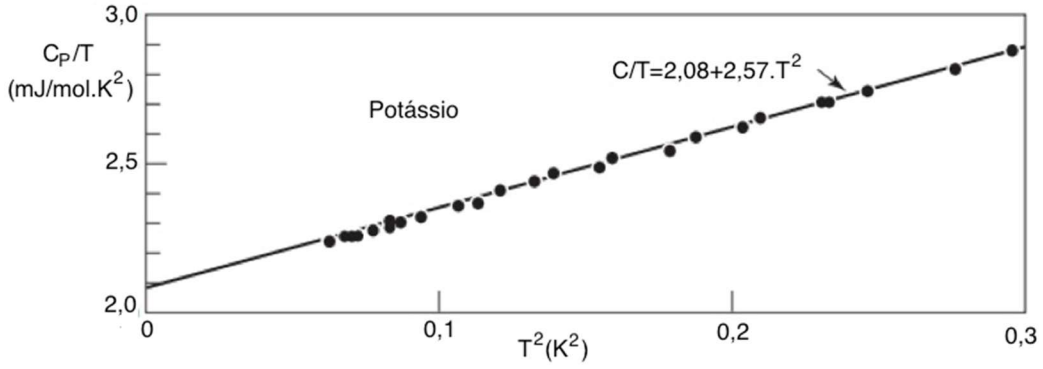


Figura 6.8- C_P/T em função de T^2 para a potássio metálico. Adaptada da Ref. 6.3.

Para materiais não metálicos (isolantes ou semicondutores) a contibuição eletrônica é negligenciável a baixas temperaturas e a capacidade térmica é dada pela contribuição

vibracional αT^3.

Em cristais reais que contêm defeitos de rede, como lacunas, átomos intersticiais, substitucionais, bem como associações de defeitos pontuais (defeitos Frenkel e Schottky), o aumento da temperatura provoca um aumento da entropia associado ao grande número de posições possíveis para os defeitos (maior desordem). Assim, a formação de defeitos contribui para a capacidade térmica do sólido cristalino em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

6.1- M. W. Zemansky, Heat and Thermodynamics. McGraw-Hill, New York, 5ed.,1957

6.2- D. R. Gaskell and D. E. Laughlin, Introduction to the Thermodynamics of Materials. CRC Press – Taylor & Francis Group, 2018.

6.3- W.H. Lien and N.E. Phillips, Low-Temperature Heat Capacities of Potassium, Rubidium and Cesium. Physical Review, 133(1964).

EXERCÍCIOS

1) Em um dado sistema em equilíbrio os átomos podem existir em dois níveis de energia: 0,04eV e 0,1eV. Qual é a fração de átomos em cada um dos níveis de energia à temperatura de 500K?

2) Considere um modelo em que os níveis de energia disponíveis são linearmente espaçados ao longo do eixo de energia: $\varepsilon_n = (n + 0{,}5)\varepsilon$, onde n=0, 1, 2, 3, 4 e ε=0,1eV. O sistema contém 10 partículas. Considere os dois macroestados: A=[0, 2, 3, 4, 1] e B=[2, 2, 2, 3, 1]. Determine o macroestado que tem a mais alta energia e entropia.

3) Seja um sistema em equilíbrio com seis partículas que podem estar em qualquer um dos 2 níveis de energia: ε, 2ε.

a) Quais são os macroestados associados a esse sistema? Qual é o número de microestados associados a cada macroestado?

b) Qual é o macroestado mais provável? Qual é o macroestado de maior energia?

4) Em um dado sistema em equilíbrio 6 partículas podem existir em 2 níveis de energia: 0,01eV e 0,02eV.

a) A que temperatura o número de partículas no nível de menor energia será o dobro no nível de maior energia?

b) Qual é o macroestado associado a esse sistema na temperatura calculada no **item a**? Qual é o número de microestados associado a esse macroestado?

5) A baixas temperaturas, a equação de Debye para a capacidade térmica a volume constante é dada por: $C_V=\alpha T^3+\gamma T$, onde $\alpha=(12/5)[\pi^4 R/(\theta_D)^3]$. A partir dos valores de C_V para Ag a baixas temperaturas determine o valor de θ_D e do coeficiente da contribuição eletrônica para a capacidade térmica, γ.

T(K)	$C_V(JK^{-1}mol^{-1})$	T(K)	$C_V(JK^{-1}mol^{-1})$	T(K)	$C_V(JK^{-1}mol^{-1})$
1	$7x10^{-5}$	15	0,682	75	17,2
2	$2,6x10^{-4}$	20	1,71	100	20,2
3	$6,6x10^{-4}$	25	3,12	150	23,1
4	$1,36x10^{-3}$	30	4,73	200	24,3
5	$2,49x10^{-3}$	40	8,24	250	25,0
10	$1,8x10^{-2}$	50	11,6	298	25,4

6) A observação espectroscópica do N_2 molecular em uma descarga elétrica mostra que o número relativo de moléculas excitadas nos estados de vibrações, de energias dadas por $\varepsilon_i=(i+0,5)h\nu$, são:

i	0	1	2	3
N_i/N	1,00	0,250	0,062	0,016

onde **i** é um número inteiro que tem valores de 0 a ∞, **h** é constante de Planck ($6,63x10^{-34}J/s$) e a frequência vibracional, $\boldsymbol{\nu}$, é $7,00x10^{13}s^{-1}$. Mostre que o gás está no equilíbrio termodinâmico com relação à distribuição de energia vibracional e calcule a temperatura do gás.

7) A composição química do chumbo isotópico em porcentagem atômica é:

Massa atômica	204	206	207	208
% atômica	1,5	23,6	22,6	52,3

Calcule a entropia de configuração molar do Pb.

Capítulo 7. Termodinâmica das Soluções

7.1 INTRODUÇÃO

Uma solução é uma mistura homogênea de espécies químicas (componentes químicos), não reativa; por definição, **uma solução homogênea é denominada de fase**. A solução contém **c** componentes, sendo n_A mols do componente A, n_B mols do componente B, n_k mols do k-ésimo componente k etc. As soluções binárias são compostas de 2 componentes, soluções ternárias de 3, quaternária de 4 e quando as soluções têm mais de 5 componentes elas serão denominadas de soluções multicomponentes. A solução pode ser gasosa, líquida ou sólida.

O constituinte ou componente presente em maior quantidade é denominado de **solvente**, enquanto aqueles componentes, um ou mais, presentes em quantidade relativamente pequena, são chamados de **solutos**. As soluções gasosas são misturas de gases; as soluções líquidas se referem a sólidos, líquidos ou gases dissolvidos em líquidos; as soluções sólidas se referem a gases dissolvidos em sólidos (N_2 em Ti), líquidos dissolvidos em sólidos (amálgama de Ag: Hg em Ag) e sólidos dissolvidos em sólidos (Cu em Au ou Zn em Cu).

Em condições de temperatura e pressão constantes e composição global fixa, uma solução pode existir, teoricamente, em três estados distintos:

- uma mistura mecânica dos componentes puros;
- uma solução homogênea (uma única fase);
- uma mistura de soluções de diferentes composições (mistura de fases).

As soluções sólidas podem ser de dois tipos: substitucional e intersticial. Uma **solução sólida substitucional** é aquela em que ocorre uma substituição direta de uma espécie atômica por outra, de forma que os átomos do soluto se localizam em posições normalmente ocupadas por átomos do solvente (Figura 7.1). Na **solução sólida intersticial**, os átomos do soluto ocupam os interstícios ou vazios existentes entre os átomos do solvente (Figura 7.1). Exemplos: -solução sólida substitucional: Cu-Ni; -solução sólida intersticial: Fe-C, em que os átomos de carbono ocupam os sítios intersticiais dos átomos de Fe.

Um parâmetro importante ao descrever as soluções sólidas metálicas é a **extensão da solubilidade** do soluto no solvente. Os metalurgistas ingleses Hume-Rothery e Raynor (Ref. 7.1) propuseram regras empíricas que permitem prever a solubilidade em soluções sólidas metálicas:

- *Tamanho do átomo*: se os átomos ou íons em uma solução sólida tem raios iônicos (**r**)

similares, a solução é extensa ou completa. Geralmente se a diferença de tamanho entre os átomos de soluto e solvente é menor que ≈15%, então uma solução sólida extensa é possível. Se a diferença em tamanho entre os átomos de soluto e solvente for maior do que ≈15%, as distorções na rede serão tão grandes que a solução sólida extensa não será favorecida.

- *Estrutura do cristal*: para uma boa solubilidade as estruturas cristalinas do soluto e solvente devem ser as mesmas.

- *Eletronegatividade*: as eletronegatividades devem ser quase iguais; quanto mais eletropositivo for um componente e mais eletronegativo o outro componente maior será a tendência à formação de compostos entre eles e menor será a solubilidade.

- *Valência química*: o metal de menor valência (soluto) provavelmente se dissolverá no metal de maior valência (solvente). Para ocorrer extensa faixa de solubilidade os metais devem ter a mesma valência.

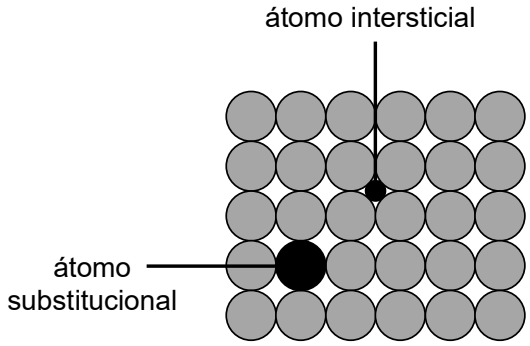


Figura 7.1- Solução sólida substitucional e intersticial.

Por exemplo, Ni e Cu formam uma solução sólida homogênea para qualquer quantidade de Ni ou Cu, pois: - r_{Cu}=0,128nm e r_{Ni}=0,125nm e a diferença relativa é de 2,3%; - Ni e Cu têm a mesma estrutura cristalina (CFC – cúbica de face centrada); eletronegatividade do Cu é 1,90 e do Ni é 1,80 (valores próximos); valência do Ni e Cu são ambas iguais a +2.

Para a solução sólida binária Ag-Cu, a solubilidade máxima de Ag no Cu é de 7,9% em peso: - r_{Cu}=0,128nm e r_{Ag}=0,144nm; diferença relativa é 12,5%; - Ag e Cu têm a mesma estrutura cristalina (CFC – cúbica de face centrada); eletronegatividade do Cu é 1,90 e da Ag é 1,93 (valores próximos); valência do Cu é +2 e da Ag é +1 (**não é favorável a extensa solubilidade**).

Um outro fator que afeta muito a solubilidade é a **temperatura**. Altas temperaturas favorecem a formação de soluções sólidas; assim, componentes que são imiscíveis em baixas temperaturas podem apresentar solubilidade completa ou extensa quando submetidos a

temperaturas elevadas. Altas temperaturas promovem uma maior vibração atômica e abrem a estrutura, tornando mais fácil distorcer localmente a rede cristalina para acomodar átomos de soluto com tamanhos diferentes dos átomos de solvente.

7.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO

A descrição da composição química de uma solução pode ser feita por meio do número de mols, fração molar, % molar ou % em peso.

Número de mols (n)

O número de mols é calculado pela razão entre o número de átomos do componente **k** e o número de Avogadro ou pela razão entre a massa do componente **k** e sua massa molar:

$$n_k = \frac{N_k}{N_o} = \frac{m_k}{M_k} \tag{7.1}$$

onde N_k é número de átomos do componente k, N_o=6,022x10^{23} é o número de Avogadro, m_k é a massa do componente k e M_k é a massa molar ou atômica do componente k. Para uma substância elementar, o valor numérico da massa atômica do elemento é igual ao valor numérico da sua massa molar (g/mol).

Se o sistema tem **c** componentes, a composição química da solução é caracterizada pelo número de mols de cada componente, ou seja, por n_A mol do componente A, n_B mol do componente B, n_k mol do k-ésimo componente k etc. O número total de mols do sistema é dado pela soma dos números de mols de cada componente:

$$n_T = \sum_{k=1}^{c} n_k \tag{7.2}$$

onde k=1 é o componente A, k=2 é o componente B etc.

Fração molar (x)

A fração molar do componente **k** é dada pela razão entre o número de mols do componente k dividido pelo número total de mols do sistema:

$$x_k = \frac{n_k}{n_T} = \frac{n_k}{\sum_{k=1}^{c} n_k} \quad \Rightarrow \quad \sum_{k=1}^{c} x_k = \sum_{k=1}^{c} \frac{n_k}{n_T} = 1 \tag{7.3}$$

Para uma solução binária: $x_A+x_B=1$; para uma solução ternária: $x_A+x_B+x_C=1$.

% molar ou % atômica

A % molar ou % atômica indica a porcentagem do número de mols de um componente com relação ao número total de mols do sistema, ou seja, é a fração molar em porcentagem:

$$x_k(\%) = \frac{n_k}{n_T}100 = \frac{n_k}{\sum_{k=1}^{c} n_k}100$$

% em peso (%W)

A porcentagem em peso ou em massa do componente **k** presente na solução é definida como sendo a razão entre a massa do componente **k**, m_k, e a massa total da solução, m_T (igual à soma das massas de todos os componentes que compõem a solução):

$$\%W_k = \frac{m_k}{m_T}100 = \frac{m_k}{\sum_{k=1}^{c} m_k}100 \tag{7.4}$$

A % em peso de um componente pode ser determinada a partir da fração molar do componente:

$$\%W_k = \frac{m_k}{m_T}100 = \frac{n_k M_k}{\sum_{k=1}^{c} n_k M_k}100 = \frac{\frac{n_k}{n_T}M_k}{\sum_{k=1}^{c}\frac{n_k}{n_T}M_k}100 = \frac{x_k M_k}{\sum_{k=1}^{c} x_k M_k}100$$

onde x_k e a M_k são a fração molar e a massa molar do k-ésimo componente, respectivamente. O número de mols, fração molar, % molar e % em peso podem ser usados como variáveis de composição química, tanto para o soluto quanto para o solvente.

7.3 PROPRIEDADES PARCIAIS MOLARES ($\overline{Y}_k$)

Em geral, as propriedades dos componentes em uma solução dependem da composição química, pois a vizinhança de cada átomo se altera à medida que a composição varia. Como consequência, a modificação das interações entre átomos vizinhos em função da composição provoca variações propriedades termodinâmicas da solução. As propriedades termodinâmicas que os componentes têm na solução são chamadas de **propriedades parciais molares** ($\overline{Y}_k$).

As propriedades extensivas totais do sistema serão designadas pela letra Y′, que representa a energia interna, entropia, entalpia, energia livre de Gibbs, volume e energia livre de Helmholtz: Y′=U′, S′, H′, G′, V′, F′.

As propriedades molares do sistema são designadas por $Y=Y'/n_T$, onde: Y=U, S, H, G, V,

F. Assim, as propriedades parciais molares de cada componente na solução são: $\overline{Y}_k = \overline{U}_k, \overline{G}_k, \overline{S}_k, \overline{V}_k, \overline{H}_k, \overline{F}_k$, onde $\overline{U}_k$ é a energia interna parcial molar, $\overline{S}_k$ é a entropia parcial molar, $\overline{G}_k$ é a energia livre de Gibbs parcial molar, $\overline{V}_k$ é o volume parcial molar, $\overline{H}_k$ é a entalpia parcial molar e $\overline{F}_k$ é a energia livre de Helmholtz parcial molar.

Inicialmente será definida a propriedade molar mais fácil de visualizar, o volume parcial molar, que corresponde à contribuição de cada componente da solução para o volume total do sistema.

7.3.1 Volume parcial molar ($\overline{V}_k$)

Quando se adiciona 1mol de H_2O a um grande volume de água pura a T=298K, o volume do sistema aumenta de $18cm^3$ (volume=massa molar/densidade=$18g/(1g/cm^3)$), ou seja, o volume molar da água pura é de $18cm^3/mol$.

Quando se adiciona 1mol de H_2O a um grande volume de etanol puro a T=298K, o volume do sistema aumenta apenas de $14cm^3$ (Figura 7.2). Isso ocorre porque o volume ocupado pelas moléculas de água adicionada nos dois casos depende das interações com as moléculas da solução. As forças intermoleculares existentes na solução são diferentes daquelas nos compostos puros e o empacotamento das moléculas na solução também é diferente do empacotamento nos compostos puros. Assim, as moléculas de água cercadas por moléculas de etanol se agrupam mais, ou seja, se retraem, ocupando um volume menor que $18cm^3$.

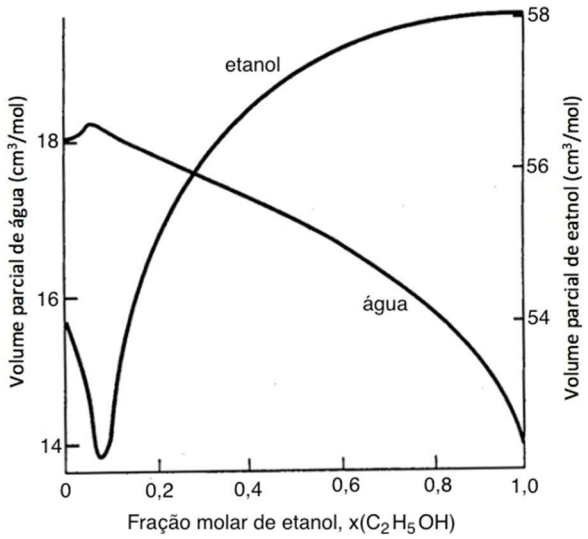


Figura 7.2- Volumes parciais molares do etanol e da água a 298K. Adaptado da Ref. 7.2.

Os volumes parciais molares dos componentes de uma solução variam de acordo com a

composição química, tendo em vista que as vizinhanças das moléculas se alteram à medida que a composição de um determinado componente passa a integrar e interagir com um outro componente antes puro. Tal modificação do ambiente resulta em uma variação das forças intermoleculares que agem entre as moléculas, sendo essa a responsável pela variação das propriedades extensivas de uma solução. A quantidade $14cm^3$ é o **volume parcial molar** de água quando 1mol de água é adicionada em etanol puro.

Para definir o volume parcial molar de um determinado componente **k**, supõe-se que a solução tenha n_k mols desse componente. O volume da solução de composição química conhecida é V′. Ao adicionar um pequena quantidade do componente **k** à solução, $\mathbf{dn_k}$, mantendo-se a temperatura e a pressão constantes, o volume da solução aumenta de **dV′**, que pode ser considerado como o volume ocupado pelo $\mathbf{dn_k}$ mols do componente k adicionados à solução. Logo, um mol do componente k na solução age como se tivesse um volume de dV'/dn_k, o qual é denominado **volume parcial molar do componente k** ($\overline{V}_k$).

Quando a temperatura, a pressão e o número de mols dos demais componentes ($i \neq k$) são mantidos constantes, o volume parcial molar do componente **k** é:

$$\overline{V}_k = \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{i \neq k}} \tag{7.5}$$

O volume parcial molar depende da composição química da solução (Figura 7.2). Se a composição varia, o volume parcial molar também irá variar. Os volumes molares são sempre positivos, mas o volume parcial molar não precisa ser. Por exemplo, o volume parcial molar de $MgSO_4$ (seu volume parcial molar no limite de concentração muito pequena) em água é $-1{,}4cm^3/mol$, o que significa que a adição de 1mol de $MgSO_4$ a um grande volume de água resulta em uma diminuição em volume de $1{,}4cm^3$. A mistura contrai porque o sal quebra a estrutura aberta da água quando os íons se tornam hidratados e o volume diminui.

A partir da Equação (7.5), estende-se a definição de propriedade parcial molar para as outras propriedades.

7.3.2 <u>Definição de propriedade parcial molar</u> ($\overline{Y}_k$)

Seja Y′ o valor de uma propriedade termodinâmica extensiva do sistema. Se o sistema tem **c** componentes (A, B, ...c) e considerando as variáveis experimentais temperatura, pressão e composição química da solução, tem-se:

$$Y' = Y'(T, P, n_A, n_B, ..., n_c)$$

A diferencial de Y′, mantendo-se T e P constantes, vale:

$$dY' = \left(\frac{\partial Y'}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_{i\neq A}} dn_A + \left(\frac{\partial Y'}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_{i\neq B}} dn_B + ... = \sum_{k=1}^{c}\left(\frac{\partial Y'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} dn_k$$

onde k=1 é o componente A, k=2 é o componente B etc.

A propriedade parcial molar do componente k na solução é:

$$\overline{Y}_k = \left(\frac{\partial Y'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} \tag{7.6}$$

Assim, a propriedade parcial molar do componente k na solução é uma medida da variação da propriedade da solução quando um mol do componente k é adicionado à solução. A diferencial de Y' vale:

$$dY' = \sum_{k=1}^{c} \overline{Y}_k dn_k \tag{7.7}$$

A Equação (7.7) pode ser reescrita supondo que as propriedades termodinâmicas do sistema são molares:

$$Y = \frac{Y'}{n_T} = \frac{Y'}{\sum_{k=1}^{c} n_k} \quad \Rightarrow \quad dY = \frac{dY'}{n_T} = \frac{\sum_{k=1}^{c} \overline{Y}_k dn_k}{n_T} = \sum_{k=1}^{c} \overline{Y}_k \frac{dn_k}{n_T}$$

$$dY = \sum_{k=1}^{c} \overline{Y}_k dx_k \tag{7.8}$$

onde Y=U, S, G, V, H, F e $\overline{Y}_k = \overline{U}_k, \overline{S}_k, \overline{G}_k, \overline{V}_k, \overline{H}_k, \overline{F}_k$.

Considerando que a composição química da solução se mantenha fixa enquanto quantidades dos componentes são adicionadas à solução, e que a temperatura e a pressão são mantidas constantes, as propriedades parciais molares dos componentes na solução não variam. Assim, integrando a Equação (7.8):

$$dY = \sum_{k=1}^{c} \overline{Y}_k \quad \Rightarrow \quad Y = \int_0^{x_k} \sum_{k=1}^{c} \overline{Y}_k \, dx_k = \sum_{k=1}^{c} \overline{Y}_k \int_0^{x_k} dx_k$$

$$Y = \sum_{k=1}^{c} \overline{Y}_k x_k = \overline{Y}_A x_A + \overline{Y}_B x_B + ... \tag{7.9}$$

Analisando a **energia livre de Gibbs molar** de uma solução, a partir da Equação (7.8):

$$dG = \sum_{k=1}^{c} \overline{G}_k dx_k \quad \text{e} \quad \overline{G}_k = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}}$$

Da definição de potencial químico (Equação 4.9):

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} \qquad \text{Logo: } \mu_k = \bar{G}_k \tag{7.10}$$

O potencial químico do componente k na solução é igual a energia livre de Gibbs parcial molar do componente k na solução. O potencial químico do componente k na solução mede a variação da energia livre de Gibbs quando 1mol do componente k é adicionado à solução.

Supondo uma solução binária com n_A mols do componente A e n_B mols do componente B, e que a temperatura e a pressão são mantidas constantes, a energia livre de Gibbs molar da solução vale (Equação 7.9):

$$G = \sum_{k=1}^{c} \bar{G}_k x_k = \sum_{k=1}^{c} \mu_k x_k$$

$$G = \bar{G}_A x_A + \bar{G}_B x_B = \mu_A x_A + \mu_B x_B \tag{7.11}$$

7.3.3 Equação de Gibbs-Duhem

Diferenciando Equação (7.9) e substituindo a Equação (7.8) no resultado, lembrando que a pressão e a temperatura são mantidas constantes, tem-se:

$$dY = \sum_{k=1}^{c}\left(\bar{Y}_k dx_k + x_k d\bar{Y}_k\right) \quad \text{Mas: } dY = \sum_{k=1}^{c} \bar{Y}_k dx_k$$

$$\sum_{k=1}^{c}\left(x_k d\bar{Y}_k\right) = 0 \tag{7.12}$$

Essa é a equação de Gibbs-Duhem e mostra que as propriedades parciais molares não são independentes. Por exemplo, em um sistema binário, a partir da medição da propriedade parcial molar do componente A, pode-se determinar a propriedade parcial molar do componente B por meio da integração da Equação (7.12).

A equação de Gibbs-Duhem escrita para a energia livre de Gibbs molar, supondo que a temperatura e a pressão são mantidas constantes, torna-se:

$$\sum_{k=1}^{c}\left(x_k d\mu_k\right) = 0 \tag{7.13}$$

Se a temperatura e a pressão podem variar, e usando a Equação (4.7) aplicada a grandezas molares, a equação de Gibbs-Duhem torna-se:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dx_k \quad \text{Mas: } G = \sum_{k=1}^{c} \mu_k x_k \quad \Rightarrow \quad dG = \sum_{k=1}^{c}\left(\mu_k dx_k + x_k d\mu_k\right)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dx_k = \sum_{k=1}^{c}\left(\mu_k dx_k + x_k d\mu_k\right)$$

$$SdT - VdP + \sum_{k=1}^{c}\left(x_k d\mu_k\right) = 0 \tag{7.14}$$

O potencial químico do componente k é uma função da temperatura, pressão e da composição química: $\mu_k=\mu_k(T, P, x_A, x_B,...)$.

Considerando um sistema unário, ou seja, uma substância pura (fração molar x=1), a partir da Equação (7.14):

$$SdT - VdP + d\mu = 0 \quad \text{e} \quad d\mu = -SdT + VdP \tag{7.15}$$

Observa-se que o potencial químico depende das variações de temperatura e pressão no sistema unário.

Em uma solução binária, com componentes A e B, mantidas a temperatura e a pressão constantes, a partir da Equação (7.13):

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \tag{7.16}$$

Como $x_A+x_B=1$, substituindo $x_B=1-x_A$ na Equação (7.16):

$$x_A d\mu_A + (1 - x_A) d\mu_B = 0$$

A equação mostra que, com a temperatura e a pressão constantes, se a composição química muda (altera o valor de x_A), a mudança no potencial químico do componente B não é independente da mudança no potencial químico do componente A. Da Equação (7.16):

$$d\mu_A = -\frac{x_B}{x_A} d\mu_B \tag{7.17}$$

A partir dessa equação, observa-se que, se o potencial químico de um componente aumenta, o potencial químico do outro componente deve, necessariamente, diminuir. Pode-se determinar o potencial químico de um componente em função do potencial químico do outro componente por meio da integração da Equação (7.17):

$$\int_{x_A=1}^{x_A} d\mu_A = -\int_{x_A=1}^{x_A} \frac{x_B}{x_A} d\mu_B \implies \mu_A(x_A)=\mu_A(x_A=1) - \int_{x_A=1}^{x_A} \frac{x_B}{x_A} d\mu_B \tag{7.18}$$

7.4 VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS DEVIDO A FORMAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO

A maioria dos materiais tem sido desenvolvida por meio da fusão e da mistura de diferentes espécies químicas. Os materiais obtidos por esse processo podem ser classificados em três tipos: solução, mistura mecânica e composto (Figura 7.3).

Em uma **solução** os componentes (átomos ou moléculas) misturam-se quase

uniformemente, formando uma única fase.

Em uma **mistura mecânica** os componentes ficam separados; ocorre uma mistura de componentes puros, pois um componente não se dissolve no outro. Também constitui uma mistura mecânica o sistema que apresenta duas ou mais fases. Como exemplo, pode-se citar a precipitação, que é uma mistura sólido–sólido na qual uma fase se encontra dispersa em uma fase matriz com estrutura cristalina diferente.

Um **composto** é uma substância na qual 2 ou mais componentes são quimicamente ligados em uma razão fixa das espécies, como o cristal iônico NaCl e o cristal covalente SiC.

As grandezas ou propriedades termodinâmicas que têm valores absolutos em termodinâmica são: T, P, V e S. As demais grandezas, que são as funções de energia (U, G, H, F), são avaliadas em relação a um estado de referência e o valor da grandeza termodinâmica será dada pela diferença entre o estado termodinâmico de interesse e o estado referência.

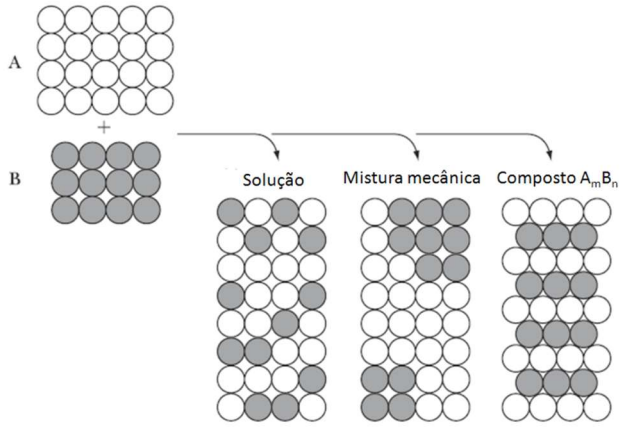


Figura 7.3- Tipos de misturas de componentes.

Para avaliar a variação da propriedade termodinâmica com o processo de mistura, considera-se inicialmente que cada componente puro tem uma fase específica (gasosa, líquida ou sólida em alguma forma cristalina), a uma data temperatura T e pressão P. Esse é o estado de referência. Os componentes podem ser misturados em quaisquer proporções para formar uma solução homogênea, que apresenta a mesma fase dos componentes puros, mantendo-se a temperatura e a pressão desses componentes (Figura 7.4).

Seja Y_k^0 a propriedade molar do componente k no seu estado referência, onde (^{0}) indica componente puro; se P=1atm, o estado de referência é o estado padrão. Um mol de solução homogênea é feito pela mistura dos **c** componentes: x_A mols de A, x_B mols de B etc., onde:

$$\sum_{k=1}^{c} x_k = 1$$

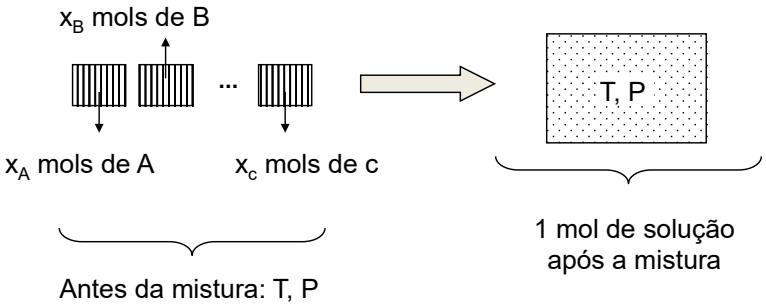


Figura 7.4- Ilustração do processo de mistura para formar uma solução.

Os componentes em seu estado termodinâmico inicial estão puros e a propriedade termodinâmica molar dessa mistura mecânica, a uma dada temperatura e pressão, é determinada usando a Equação (7.9):

$$Y^0 = \sum_{k=1}^{c} Y_k^0 x_k \tag{7.19}$$

Quando a mistura é feita, mantida fixas a temperatura e a pressão dos componentes puros, a propriedade molar da solução é calculada usando a Equação (7.9):

$$Y = \sum_{k=1}^{c} \overline{Y}_k x_k \tag{7.20}$$

A variação da propriedade molar Y quando x_A, x_B etc. mols dos componentes puros são misturados, mantidas a temperatura e a pressão constantes, é dada por:

$$\Delta Y_m = Y - Y^0 = \sum_{k=1}^{c} x_k \left(\overline{Y}_k - Y_k^0 \right) \qquad \text{Pondo} : \Delta \overline{Y}_k = \overline{Y}_k - Y_k^0$$

$$\Delta Y_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \overline{Y}_k \tag{7.21}$$

onde ΔY_m é a variação da propriedade molar com a formação da solução ou **propriedade molar de mistura** e $\Delta \overline{Y}_k = \overline{Y}_k - Y_k^0$ é a variação da propriedade parcial molar do componente k quando os componentes são misturados. Deve-se lembrar que Y representa as propriedades molares do sistema termodinâmico: Y=U, S, H, G, V, F. Aplicando a Equação (7.21) às propriedades termodinâmicas molares do sistema:

$$\Delta U_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \overline{U}_k \qquad \Delta S_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \overline{S}_k \qquad \Delta H_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \overline{H}_k$$

$$\Delta G_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \overline{G}_k \qquad \Delta V_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \overline{V}_k \qquad \Delta F_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \overline{F}_k \tag{7.22}$$

Considerando a energia livre de Gibbs, o processo de mistura para a formação de uma

solução binária, constituída pelos componentes A e B, pode ser avaliado usando as Equações (7.19) a (7.21), onde Y=G. A energia livre de Gibbs molar da mistura mecânica dos componentes puros é dada por:

$$G^0 = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 = (1 - x_B) G_A^0 + x_B G_B^0 = G_A^0 + x_B \left(G_B^0 - G_A^0 \right) \tag{7.23}$$

onde G_A^0 e G_B^0 são as energias livres de Gibbs molares dos componentes A e B puros, respectivamente. Observa-se que G^0 é uma função linear de x_B (fração molar do componente B), com inclinação $G_B^0 - G_A^0$.

A energia livre de Gibbs molar da solução é dada por:

$$G = x_A \bar{G}_A + x_B \bar{G}_B = x_A \mu_A + x_B \mu_B \tag{7.24}$$

A variação da energia livre de Gibbs molar com a formação da solução ou energia livre de Gibbs molar de mistura, ΔG_m, é dada:

$$\begin{gathered} \Delta G_m = G - G^0 = x_A (\mu_A - G_A^0) + x_B (\mu_B - G_B^0) \\ \Delta G_m = x_A \Delta\mu_A + x_B \Delta\mu_B \\ \text{onde:} \quad \Delta\mu_A = \mu_A - G_A^0 \quad \text{e} \quad \Delta\mu_B = \mu_B - G_B^0 \end{gathered} \tag{7.25}$$

onde $\Delta\mu_k$ é o potencial químico do componente k na solução em relação a seu estado puro (energia livre de Gibbs de k puro).

Na Figura 7.5 é mostrada a energia livre de Gibbs molar da solução como uma função da fração molar do componente B, para uma dada temperatura e pressão. No gráfico, observa-se que $\Delta G_m = G - G^0$ é negativo, ou seja, do ponto de vista termodinâmico a mistura dos componentes A e B formam uma solução, em toda a faixa de composição química, o que significa que a curva da energia livre de Gibbs da solução deve ser côncava para cima.

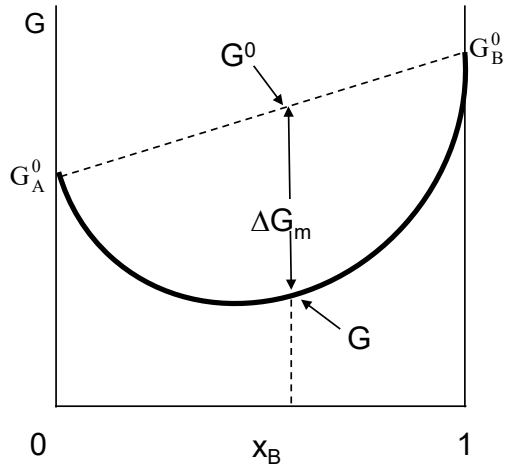


Figura 7.5- Energia livre de Gibbs molar da solução em função de x_B.

7.5 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES PARCIAIS MOLARES

As propriedades parciais molares serão determinadas supondo um sistema binário, constituído pelos componentes A e B, cujos números de mols ou frações molares são conhecidas, mantidas a temperatura e a pressão do sistema constantes.

7.5.1 Das propriedades de mistura

Para um sistema binário: $x_A+x_B=1$ e $dx_A=-dx_B$. Aplicando a Equação (7.21) ao sistema binário e diferenciando-a:

$$\Delta Y_m = x_A\Delta\overline{Y}_A + x_B\Delta\overline{Y}_B$$
$$d\Delta Y_m = x_A d\Delta\overline{Y}_A + dx_A\Delta\overline{Y}_A + x_B d\Delta\overline{Y}_B + dx_B\Delta\overline{Y}_B$$

A partir da Equação de Gibbs-Duhem (Equação 7.12):

$$0 = x_A d\Delta\overline{Y}_A + x_B d\Delta\overline{Y}_B$$

Substituindo este valor na expressão de $d\Delta Y_m$:

$$d\Delta Y_m = dx_A\Delta\overline{Y}_A + dx_B\Delta\overline{Y}_B = -dx_B\Delta\overline{Y}_A + dx_B\Delta\overline{Y}_B = \left(\Delta\overline{Y}_B - \Delta\overline{Y}_A\right)dx_B$$
$$\frac{d\Delta Y_m}{dx_B} = \Delta\overline{Y}_B - \Delta\overline{Y}_A \quad \text{e} \quad \Delta\overline{Y}_A = \Delta\overline{Y}_B - \frac{d\Delta Y_m}{dx_B}$$

Substituindo o valor de $\Delta\overline{Y}_A$ na expressão de ΔY_m:

$$\Delta Y_m = x_A\left(\Delta\overline{Y}_B - \frac{d\Delta Y_m}{dx_B}\right) + x_B\Delta\overline{Y}_B \quad \Rightarrow \quad x_A\Delta\overline{Y}_B + x_B\Delta\overline{Y}_B = \Delta Y_m + x_A\left(\frac{d\Delta Y_m}{dx_B}\right)$$

$$\Delta\overline{Y}_B = \Delta Y_m + (1-x_B)\left(\frac{d\Delta Y_m}{dx_B}\right) \tag{7.26}$$

Por analogia:

$$\Delta\overline{Y}_A = \Delta Y_m + (1-x_A)\left(\frac{d\Delta Y_m}{dx_A}\right) \tag{7.27}$$

Exemplo 7.1- Seja uma solução sólida binária cuja variação de entalpia de mistura é dada por $\Delta H_m=\Omega x_A x_B$, onde Ω é uma constante. Essa expressão da entalpia de mistura (calor de mistura) é usada no modelo de solução regular. Determine a variação de entalpia parcial molar de cada componente.

Usando a Equação (7.26) determina-se a variação da entalpia parcial molar do componente B:

$$\Delta\bar{H}_B = \Delta H_m + (1-x_B)\left(\frac{d\Delta H_m}{dx_B}\right) = \Omega x_A x_B + (1-x_B)\frac{d\left(\Omega x_A x_B\right)}{dx_B}$$

$$\Delta\bar{H}_B = \Omega x_A x_B + (1-x_B)\frac{d\left[\Omega(1-x_B)x_B\right]}{dx_B} = \Omega x_A x_B + (1-x_B)\Omega(1-2x_B)$$

$$\Delta\bar{H}_B = \Omega x_A x_B + x_A\Omega(1-2x_B) = \Omega x_A x_B + x_A\Omega - 2\Omega x_A x_B$$

$$\Delta\bar{H}_B = x_A\Omega - \Omega x_A x_B = \Omega x_A(1-x_B) = \Omega x_A^2 \qquad (7.28)$$

O valor entalpia parcial molar do componente A pode ser calculada usando a Equação (7.27) ou a partir da expressão de ΔH_m:

$$\Delta H_m = \Omega x_A x_B = x_A\Delta\bar{H}_A + x_B\Delta\bar{H}_B = x_A\Delta\bar{H}_A + x_B\Omega x_A^2$$

$$\Delta\bar{H}_A = \frac{\Omega x_A x_B - x_B\Omega x_A^2}{x_A} = \Omega x_B(1-x_A) = \Omega x_B^2 \qquad (7.29)$$

7.5.2 Método da tangente

Na Figura 7.6 é mostrada uma curva ilustrativa representando a propriedade termodinâmica de mistura em função da fração molar do componente B, para uma solução constituída de dois componentes A e B, mantidas a temperatura e a pressão constantes. A composição química da solução é conhecida por meio da fração molar do componente B: x_B^0 ($x_A^0 = 1 - x_B^0$).

Para composição x_B^0, tem-se o ponto C na curva e o correspondente valor de ΔY_m. Traça-se a tangente à curva no ponto C, que intercepta o eixo de ordenadas em x_B=0 (A puro) no ponto J e o eixo de ordenadas em x_B=1 (B puro) no ponto I.

A partir da Equação (7.21):

$$\Delta Y_m = x_A^0\Delta\bar{Y}_A + x_B^0\Delta\bar{Y}_B \qquad (7.30)$$

Da Figura 7.6, tem-se os seguintes valores:

$$\Delta Y_m = \overline{LC} \qquad x_B^0 = \overline{JD} \qquad 1 - x_B^0 = \overline{CK} = \overline{DE}$$

Usando a semelhança triângulos (Figura 7.6):

$$\frac{\overline{IE}}{\overline{JE}} = \frac{\overline{CD}}{\overline{JD}} \quad\Rightarrow\quad \frac{\overline{IE}}{1} = \frac{\overline{LC} - h}{x_B^0} \quad\Rightarrow\quad \overline{IE} = \frac{\Delta Y_m - h}{x_B^0}$$

$$\Delta Y_m = x_B^0\overline{IE} + h \quad\Rightarrow\quad \Delta Y_m = x_B^0(z-h) + h$$

$$\Delta Y_m = x_B^0 z + (1-x_B^0)h \quad\Rightarrow\quad \Delta Y_m = x_A^0 h + x_B^0 z \qquad (7.31)$$

Comparando os coeficientes das frações molares de A e B nas Equações (7.30) e (7.31), tem-se:

$$\Delta\overline{Y}_A = h \quad e \quad \Delta\overline{Y}_B = z$$

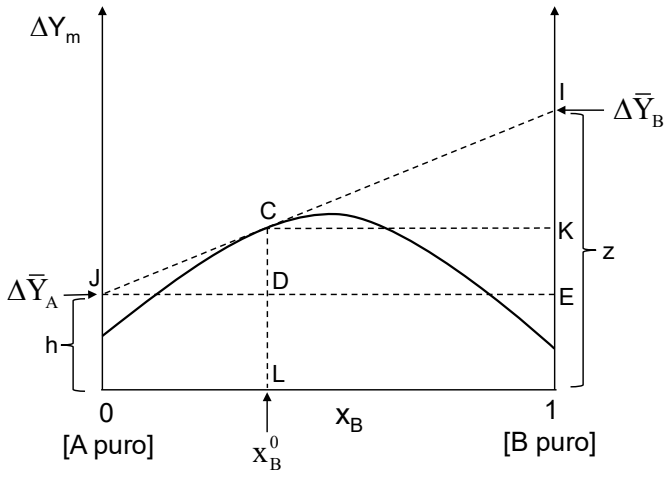


Figura 7.6- Regra da tangente para determinar as propriedades parciais molares dos componentes de uma solução binária.

Assim, ao traçar a tangente à curva de ΔY_m no ponto que corresponde à composição da solução, pode-se determinar os valores das propriedades parciais molares dos componentes A e B: $\Delta\overline{Y}_A$ é a interseção da tangente à curva de ΔY_m com o eixo de ordenadas em x_B=0 (A puro) e $\Delta\overline{Y}_B$ é a interseção da tangente à curva com o eixo de ordenadas em x_B=1 (B puro).

Observa-se que $\Delta\overline{Y}_A$ e $\Delta\overline{Y}_B$ variam com a composição química, posto que a tangente à curva de ΔY_m varia quando x_B varia. O valor da tangente (Figura 7.6) é:

$$\left(\frac{d\Delta Y_m}{dx_B}\right)_{x_B^0} = \Delta\overline{Y}_B - \Delta\overline{Y}_A \tag{7.32}$$

Se a propriedade molar de mistura é a energia livre de Gibbs molar de mistura ($\Delta Y_m = \Delta G_m$), a tangente à curva para uma dada composição da solução binária permite avaliar o potencial químico dos componentes A e B em relação ao correspondente estado de referência (componentes puros) (Figura 7.7). Observa-se que se a composição da solução varia, os valores dos potenciais químicos dos componentes também variam, ou seja, a temperatura e a pressão constantes o potencial químico é uma função da composição química: $\boldsymbol{\mu_k = \mu_k(x_k)}$.

7.6 RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES PARCIAIS MOLARES

As equações já estabelecidas entre as grandezas ou propriedades termodinâmicas, as leis, definições, relações entre coeficientes e relações Maxwell também se aplicam às propriedades

parciais molares. Como exemplo, vamos estabelecer algumas relações entre as propriedades parciais molares.

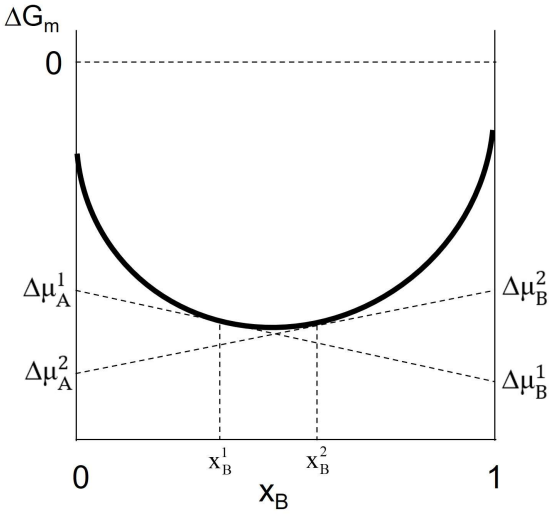


Figura 7.7- Energia de livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B; potencial químico é uma função de x_B.

Para exemplificar uma **relação de definição**, considere a definição de energia livre de Gibbs (Equação 3.12):

$$G' = H' - TS'$$

Derivando essa expressão em relação a n_k, mantendo-se constante a temperatura, a pressão e os demais componentes do sistema, tem-se:

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} = \left(\frac{\partial H'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} - T\left(\frac{\partial S'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}}$$

$$\bar{G}_k = \mu_k = \bar{H}_k - T\bar{S}_k$$

A relação entre as propriedades parciais molares dos componentes na solução tem a mesma forma da relação de definição da energia livre de Gibbs.

Para exemplificar a **relação entre coeficientes**, considere a Equação (4.7):

$$dG' = -S'dT + V'dP + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k$$

$$S' = -\left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_{P,n_k} \quad \text{e} \quad V' = \left(\frac{\partial G'}{\partial P}\right)_{T,n_k}$$

Derivando a entropia e o volume em relação a n_k, mantendo-se constante a temperatura, a pressão e os demais componentes do sistema, obtém-se a entropia e o volume parcial molar do componente k na solução:

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} = \left[-\left(\frac{\partial}{\partial n_k}\right)\left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_{P,n_k}\right]_{T,P,n_{i\neq k}} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} = \left[\left(\frac{\partial}{\partial n_k}\right)\left(\frac{\partial G'}{\partial P}\right)_{T,n_k}\right]_{T,P,n_{i\neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} = \left[-\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial G'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}}\right]_{P,n_k} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} = \left[\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)\left(\frac{\partial G'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}}\right]_{T,n_k}$$

$$\bar{S}_k = \left(\frac{\partial S'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} = -\left(\frac{\partial \bar{G}_k}{\partial T}\right)_{P,n_k} \quad \text{e} \quad \bar{V}_K = \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} = \left(\frac{\partial \bar{G}_k}{\partial P}\right)_{T,n_k}$$

$$\bar{S}_k = -\left(\frac{\partial \bar{G}_k}{\partial T}\right)_{P,n_k} = -\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T}\right)_{P,n_k} \quad \text{e} \quad \bar{V}_K = \left(\frac{\partial \bar{G}_k}{\partial P}\right)_{T,n_k} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P}\right)_{T,n_k}$$

Observa-se que as relações entre coeficientes também se aplicam às propriedades parciais molares dos componentes na solução. Pode-se relacionar a entalpia parcial molar do componente k na solução com o potencial químico, o que permite mostrar que $\bar{H}_k \neq \mu_k$:

$$\bar{G}_k = \mu_k = \bar{H}_k - T\bar{S}_k \quad \Rightarrow \quad \bar{H}_k = \mu_k - T\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T}\right)_{P,n_k}$$

Para o **processo de mistura**:

$$\Delta G_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \bar{G}_k \qquad \Delta H_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \bar{H}_k \qquad \Delta S_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \bar{S}_k$$

$$\text{Mas: } \bar{G}_k = \bar{H}_k - T\bar{S}_k$$

$$\Delta G_m = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta\left(\bar{H}_k - T\bar{S}_k\right) = \sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \bar{H}_k - T\sum_{k=1}^{c} x_k \Delta \bar{S}_k$$

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

A equação de **Gibbs-Duhem** (Equação 7.12) pode ser reescrita para um processo de mistura (Y_k^0 é constante):

$$\Delta \bar{Y}_k = \bar{Y}_k - Y_k^0 \quad \Rightarrow \quad d\Delta \bar{Y}_k = d(\bar{Y}_k - Y_k^0) = d\bar{Y}_k \quad \therefore \sum_{k=1}^{c}\left(x_k d\Delta \bar{Y}_k\right) = 0$$

Exemplo 7.2- Em uma solução binária, dada a propriedade parcial molar de um componente, pode-se determinar a propriedade parcial molar do outro componente usando a equação de Gibbs-Duhem. Se $\Delta\bar{H}_A = \Omega x_B^2$, determine o valor de $\Delta\bar{H}_B$.

Usando a Equação (7.12), em que Y=H, tem-se:

$$x_A d(\Delta\bar{H}_A) + x_B d(\Delta\bar{H}_B) = 0 \Rightarrow x_A 2\Omega x_B dx_B + x_B d(\Delta\bar{H}_B) = 0 \Rightarrow 2\Omega x_A dx_B + d(\Delta\bar{H}_B) = 0$$

$$\text{Como: } -dx_A = dx_B \quad \Rightarrow \quad d(\Delta\bar{H}_B) = 2\Omega x_A dx_A \quad \Rightarrow \quad \Delta\bar{H}_B = \Omega x_A^2$$

7.7 MISTURAS DE GASES. FUGACIDADE

A energia livre de Gibbs molar de um **gás ideal** (sistema unário) varia com a temperatura e a pressão. Se a temperatura é mantida constante, pode-se obter a relação entre G e P usando a Equação (3.14) e pondo dT=0:

$$dG = V\,dP \tag{7.33}$$

Usando a equação dos gases ideais, PV=RT, e supondo que à pressão P^0=1atm a energia livre de Gibbs molar do componente puro em seu **estado de padrão** é G^0, tem-se:

$$dG = VdP = \frac{RT}{P}dP \quad \Rightarrow \quad \int_{G^0}^{G} dG = RT\int_{P^0}^{P}\frac{dP}{P}$$

$$G = G^0 + RT\ln\frac{P}{P^0} \tag{7.34}$$

Se a pressão P é dada em atm, $\ln P^0=\ln 1=0$ e a expressão da energia livre de Gibbs molar para o gás ideal é:

$$G = G^0 + RT\ln P \qquad \text{Como: } G=\mu \quad \Rightarrow \quad \mu = G^0 + RT\ln P \tag{7.35}$$

A equação mostra que a energia livre de Gibbs molar é uma função linear do logaritmo da pressão de um gás ideal.

7.7.1 Mistura de gases ideais

A lei das pressões parciais de Dalton estabelece que a pressão (P) exercida pela mistura de gases ideais é igual à soma das pressões exercidas por cada um dos gases componentes. A **pressão parcial** de um gás em uma mistura é a pressão que esse gás exerceria se ocupasse sozinho todo o volume da mistura, à mesma temperatura.

Se n_A e n_B são os números de mols dos gases A e B, respectivamente, que ocupam o volume V′ constante, tem-se que a pressão parcial de um gás na mistura será dada pelo produto da fração molar do gás e a pressão total:

$$P = P_A + P_B \quad \text{e} \quad P_A = n_A\frac{RT}{V'} \qquad P_B = n_B\frac{RT}{V'}$$

$$\frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A+P_B} = \frac{n_A}{n_A+n_B} = x_A \quad \text{e} \quad \frac{P_B}{P} = x_B \quad \Rightarrow \quad P_k = x_k P \tag{7.36}$$

Para iniciar o estudo da mistura de gases, seja dois gases ideais A e B com frações molares x_A e x_B, respectivamente, à temperatura T e pressão P. Ao serem misturados, a solução gasosa terá a mesma temperatura e pressão dos gases antes da mistura. A pressão parcial gás A na mistura é P_A e do gás B na mistura é P_B.

A energia livre de Gibbs molar antes da mistura vale:

$$G^0 = x_A G_A + x_B G_B = x_A(G_A^0 + RT\ln P) + x_B(G_B^0 + RT\ln P) \tag{7.37}$$

onde G_k^0 é a energia livre de Gibbs do gás k puro em seu estado de padrão.

A energia livre de Gibbs molar da solução ou mistura dos gases ideais é dada por:

$$G = x_A\mu_A + x_B\mu_B = x_A(G_A^0 + RT\ln P_A) + x_B(G_B^0 + RT\ln P_B) \tag{7.38}$$

A **energia livre de Gibbs molar de mistura** é dada por G-G^0:

$$\Delta G_m = x_A(G_A^0 + RT\ln P_A) + x_B(G_B^0 + RT\ln P_B) - x_A(G_A^0 + RT\ln P) - x_B(G_B^0 + RT\ln P)$$

$$\Delta G_m = x_A RT\ln\frac{P_A}{P} + x_B RT\ln\frac{P_B}{P} \tag{7.39}$$

Usando a relação entre a pressão parcial do gás e a pressão total (Equação 7.36):

$$\Delta G_m = RT\left(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B\right) \tag{7.40}$$

Generalizando a Equação (7.40) para uma mistura de **c** componentes ou gases ideais:

$$\Delta G_m = RT\sum_{k=1}^{c} x_k\ln x_k \tag{7.41}$$

Como a fração molar é sempre menor que a unidade, o $\ln x_k$ é um número negativo, e $\Delta G_m<0$ para toda a faixa de composição química. A **mistura de gases ideais é espontânea** em todas as composições.

Comparando as Equações (7.25) e (7.40), o potencial químico de cada componente (gás ideal) pode ser determinado:

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

$$\Delta\mu_A = \mu_A - G_A^0 = RT\ln x_A \quad \text{e} \quad \Delta\mu_B = \mu_B - G_B^0 = RT\ln x_B$$

$$\mu_k = G_k^0 + RT\ln x_k \tag{7.42}$$

Na Figura 7.8 é representa a energia livre de Gibbs molar de mistura, ΔG_m, como uma função da fração molar do componente B para diferentes temperaturas. Observa-se que quanto maior a temperatura mais negativo é o valor de ΔG_m.

A **entropia molar de mistura** de dois gases ideais é:

$$\Delta S_m = -\left(\frac{\partial\Delta G_m}{\partial T}\right)_{P,n_k} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_m = -R\left(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B\right) \tag{7.43}$$

Como $x_k<1$, $\Delta S_m>0$ para toda a faixa de composição (Figura 7.9). Para iguais quantidades de gases, $x_A=x_B=1/2$, $\Delta S_m=R\ln 2$. Esse aumento da entropia é esperado quando um gás dispersa no outro e a desordem aumenta.

Generalizando a Equação (7.43) para uma mistura de **c** componentes ou gases ideais, tem-se:

$$\Delta S_m = -R\sum_{k=1}^{c} x_k \ln x_k \tag{7.44}$$

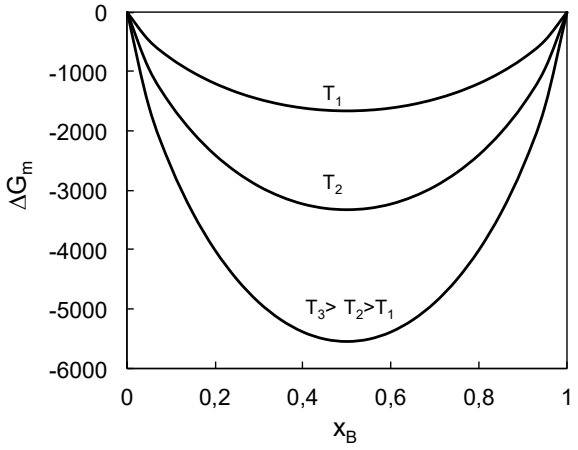


Figura 7.8- ΔG_m como uma função x_B para diferentes temperaturas.

A **entalpia molar de mistura**, ΔH_m, de dois gases ideais pode ser calculada usando as Equações (7.41) e (7.44):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \Rightarrow \quad \Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m = 0 \tag{7.45}$$

A entalpia de mistura é zero, como era de se esperar para o sistema no qual não existem interações entre as moléculas formando a mistura de gases. Toda a força motriz para a mistura vem do aumento a entropia do sistema, posto que a entropia da vizinhança não muda.

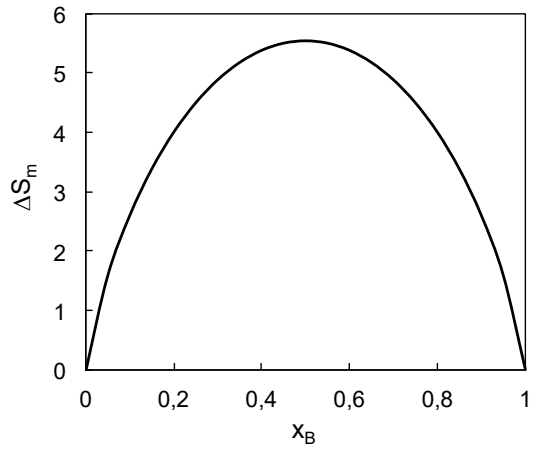


Figura 7.9- ΔS_m como uma função x_B.

O **volume molar de mistura**, que é dado pela derivada de ΔG_m em relação a pressão, mantidas a temperatura e composição química fixas, é zero, pois ΔG_m não varia com P:

$$\Delta V_m = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial P} \right)_{T,n_k} = 0 \tag{7.46}$$

A **energia interna molar de mistura** pode ser calculada da definição de entalpia (Equação 3.6), lembrando que T e P são mantidos constantes, e que $\Delta V_m=0$ e $\Delta H_m=0$:

$$\Delta H_m = \Delta U_m + P\Delta V_m \quad \Rightarrow \quad \Delta U_m = 0 \tag{7.47}$$

Embora estes resultados tenham sido obtidos para uma mistura de gases ideais, eles têm sido usados para descrever soluções líquidas ou sólidas. As misturas que obedecem a essas relações, sejam sólidas, líquidas ou gasosas, são chamadas de **soluções ideais**.

7.7.2 Fugacidade

As forças intermoleculares são a causa das diferenças entre os sistemas reais e os modelos ideais, que assumem essas forças como inexistentes ou idênticas entre as moléculas, sejam as moléculas iguais ou diferentes. Para sistemas gasosos reais a Equação (7.35) não mais se aplica, ou seja, nesses sistemas a energia livre de Gibbs não é mais uma função linear do logaritmo da pressão considerando a temperatura constante.

No início do século XX, o físico Gilbert Lewis introduziu o conceito de **fugacidade** (f_g) com o objetivo de englobar o efeito das forças intermoleculares e adaptar os modelos ideais aos sistemas reais. Desse modo, mantendo a forma da Equação (7.35), a energia livre de Gibbs torna-se uma função linear do logaritmo da fugacidade em sistemas reais:

$$G = G^0 + RT\ln f_g \quad \text{ou} \quad \mu = G^0 + RT\ln f_g \tag{7.48}$$

onde G^0 energia livre de Gibbs molar do componente puro em seu estado padrão (P^0=1atm) e a fugacidade $\mathbf{f_g}$ de substâncias puras (sistemas unários) é medida em **atm**. No estado padrão, tem-se $P^0 = f_g^0 = 1\text{atm}$, a uma dada temperatura T. Para um **gás ideal**, $\mathbf{P \to 0}$ **e** $\mathbf{f_g=P}$, ou seja, para um **gás ideal a sua fugacidade é igual à pressão**.

A fugacidade de um **gás real** pode ser avaliada à temperatura constante a partir do parâmetro η, que mede o desvio do volume molar do gás real em relação ao gás ideal:

$$\eta = V_{ideal} - V_{real} = \frac{RT}{P} - V_{real} \quad \Rightarrow \quad V_{real} = V = \frac{RT}{P} - \eta \tag{7.49}$$

A uma temperatura constante dG=VdP e a partir da Equação (7.48):

$$dG = V\,dP = RT\,d(\ln f_g) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{RT}{P} - \eta \right) dP = RT\,d(\ln f_g)$$

$$RT\,d\left[\ln\left(f_g / P \right) \right] = -\eta dP \quad \Rightarrow \quad \int_0^P d\left[\ln\left(f_g / P \right) \right] = -RT \int_0^P \eta\, dP$$

$$\left(\frac{f_g}{P}\right)_{P=0} = 1 \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{f_g}{P} = -RT\int_0^P \eta\, dP \tag{7.50}$$

Conhecendo $\eta=\eta(P)$ e a medida do volume do gás real a uma dada temperatura pode-se determinar a fugacidade.

7.8 POTENCIAL QUÍMICO. ATIVIDADE. COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Sejam duas regiões de um sistema isolado, I e II, com diferentes valores do potencial químico do componente **k**. Mantidas a temperatura e a pressão constantes, se dn_k mols do componente **k** são transferidos da região I para a região II, a variação da energia livre de Gibbs molar do sistema é igual a soma das variações das energias livres de Gibbs nas duas regiões, I (perde dn_k mols de k) e II (ganha dn_k mols de k):

$$dG^I = -\mu_k^I dn_k \quad \text{e} \quad dG^{II} = \mu_k^{II} dn_k \quad \Rightarrow \quad dG = dG^I + dG^{II}$$
$$dG = \left(\mu_k^{II} - \mu_k^I\right) dn_k \tag{7.51}$$

Se $\mu_k^{II} < \mu_k^I$, dG é negativo e a transferência de matéria diminui a energia livre de Gibbs do sistema; a transferência é, portanto, **espontânea**. O componente **k** flui espontaneamente da região de mais alto potencial químico para a região de mais baixo potencial químico. Esse fluxo continua até que o valor do potencial químico se torne uniforme (tem o mesmo valor) através de todo o sistema, isto é, até que o sistema atinja o equilíbrio estável. O potencial químico $\boldsymbol{\mu_k}$ mede a tendência de escape do componente **k**: se o potencial químico do componente **k** no sistema é alto, o componente tem uma grande tendência de escapar do sistema, enquanto se o potencial químico do componente **k** no sistema é baixo, o componente **k** tem uma baixa tendência de escapar do sistema.

A qualquer temperatura, toda substância tem uma pressão de vapor de equilíbrio, que normalmente é referida como pressão de vapor de saturação da substância. Quando uma substância condensada (líquida ou sólida) é colocada em um recipiente evacuado ela gera uma quantidade de vapor tal que, quando o equilíbrio é atingido, a quantidade de átomos ou moléculas da substância que evapora é a mesma que se condensa. Assim, a pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor sobre a substância que lhe deu origem, quando a substância e o seu vapor estão em equilíbrio termodinâmico.

Quando a temperatura aumenta ocorre uma maior agitação térmica das moléculas ou átomos da substância, o que resulta em um número maior de átomos ou moléculas na forma de vapor e em uma maior pressão de vapor. Além disso, quanto maior a pressão de vapor de uma substância mais volátil ela é, ou seja, uma substância volátil tem uma alta pressão de

vapor, enquanto uma substância não volátil tem uma pressão de vapor muito baixa. À temperatura ambiente o álcool tem uma alta pressão de vapor e uma rocha tem uma pressão de vapor extremamente baixa.

7.8.1 Fugacidade de líquidos e sólidos

O conceito de fugacidade pode ser estendido para fases condensadas: sólidos e líquidos. Para uma substância condensada o **estado padrão** é o estado de agregação (sólido ou líquido) em que ela se encontra pura em seu estado (físico, alotrópico ou cristalino) mais comum e estável, a uma dada temperatura e à **pressão de 1atm**.

Seja uma solução condensada constituída de dois componentes A e B em um recipiente isolado e em equilíbrio com sua fase vapor. As pressões de vapor de A e de B na fase vapor são P_A e P_B, respectivamente, a uma temperatura T (Figura 7.10). No equilíbrio, o potencial químico de A na fase condensada (c) é igual ao potencial químico de A na fase vapor (v):

$$\Delta\mu_A^c = \Delta\mu_A^v \quad \Rightarrow \quad \mu_A^c - G_A^{0,c} = \mu_A^v - G_A^{0,c} = \left(\mu_A^v - G_A^{0,v}\right) + \left(G_A^{0,v} - G_A^{0,c}\right)$$

onde $G_A^{0,c}$ e $G_A^{0,v}$ são as energias livres de Gibbs molares de A puro na fase condensada e na fase vapor, respectivamente. O primeiro termo entre parênteses no segundo membro da equação está relacionado à fugacidade do componente A na fase vapor ($f_{g,A}$); **no equilíbrio, a fugacidade do componente A na fase vapor é igual a fugacidade de A na fase condensada**. O segundo termo entre parênteses está relacionado a fugacidade do componente A no estado padrão. Logo:

$$\mu_A^v - G_A^{0,v} = RT\ln f_{g,A} \quad \text{e} \quad G_A^{0,c} - G_A^{0,v} = RT\ln f_{g,A}^0$$

$$\left(\mu_A^v - G_A^{0,v}\right) - \left(G_A^{0,c} - G_A^{0,v}\right) = RT\ln\frac{f_{g,A}}{f_{g,A}^0} \quad \Rightarrow \quad \mu_A^c - G_A^{0,c} = RT\ln\frac{f_{g,A}}{f_{g,A}^0} \tag{7.52}$$

Para uma solução multicomponente, a equação pode ser reescrita para o componente k:

$$\mu_k^c - G_k^{0,c} = RT\ln\frac{f_{g,k}}{f_{g,k}^0} \tag{7.53}$$

onde $f_{g,k}^0$ é a fugacidade do componente k puro no estado padrão e $f_{g,k}$ é a fugacidade do componente k na solução condensada a uma dada temperatura T. A fugacidade do componente k na fase condensada (líquida ou sólida) é aproximadamente igual a sua pressão parcial na fase vapor, desde que a pressão de vapor seja muita baixa. A fugacidade do componente k na fase condensada é uma função da temperatura, pressão e composição química.

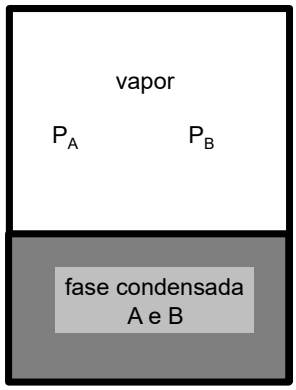


Figura 7.10- Solução binária condensada em equilíbrio com o seu vapor.

7.8.2 Atividade. Coeficiente de atividade

A **atividade termodinâmica** de um componente k em uma solução (ou fase), a uma dada temperatura, pressão e composição química, é definida como a razão entre a fugacidade do componente k na solução e sua fugacidade no estado padrão à mesma temperatura da solução:

$$a_k = \frac{f_{g,k}}{f^0_{g,k}} \tag{7.54}$$

onde $\mathbf{a_k}$ é a atividade, que é função da temperatura, pressão e composição química e é uma grandeza adimensional. No equilíbrio, a fugacidade do componente **k** na fase condensada é igual a fugacidade de **k** no vapor e se o **vapor** em equilíbrio com a solução condensada comporta-se como um gás **ideal**, $f_{g,k}=P_k$, e:

$$a_k = \frac{P_k}{P^0_k} \tag{7.55}$$

onde P_k é a pressão parcial do componente de **k** na fase vapor e P^0_k é pressão de vapor de **k** puro à mesma temperatura.

A energia livre de Gibbs parcial molar do componente k na solução condensada (potencial químico do componente k) está relacionada com a atividade do componente k na solução (Equações 7.53 e 7.54):

$$\mu_k = G^0_k + RT\ln a_k = \bar{G}_k \quad \Rightarrow \quad \Delta\bar{G}_k = \mu_k - G^0_k$$
$$\Delta\bar{G}_k = \Delta\mu_k = RT\ln a_k \tag{7.56}$$

A Equação (7.56) é válida para quaisquer soluções: sólidas, líquidas ou gasosas. Para uma **solução gasosa ideal**, sendo $P^0_k = 1\text{atm}$ (estado padrão), a atividade do componente k é igual à pressão parcial do componente: $a_k=P_k$. Logo:

$$\mu_k = G^0_k + RT\ln P_k \tag{7.57}$$

Como a atividade está relacionada com o potencial químico, a atividade de um

componente é uma outra maneira de descrever o estado do componente na solução. μ_k e a_k medem a tendência de um átomo ou molécula deixar a solução. Se a_k é pequeno, os átomos relutam em deixar a solução, o que significa, por exemplo, que a pressão parcial de vapor do componente **k** em equilíbrio com a solução é relativamente baixa. Se a_k é grande, os átomos tendem a deixar a solução, o que significa, por exemplo, que a pressão parcial de vapor do componente **k** em equilíbrio com a solução é relativamente alto.

Se a solução condensada não contém o componente **k**, sua fração molar é zero ($x_k=0$) e, por consequência, a atividade de **k** na solução deve ser zero: $a_k=0$. Se a solução condensada tem apenas o componente **k** (**substância pura**): $x_k=1$ e $\mu_k = G_k^0$; logo, $\ln a_k=0$ e $a_k=1$. Assim, se a fração molar do componente **k** varia de 0 a 1, a atividade do componente varia de 0 a 1. Se o componente **k** é insolúvel na solução: $a_k=1$.

Sendo a atividade do componente **k** uma função da fração molar do componente, define-se o **coeficiente de atividade do componente k** (γ_k), uma grandeza adimensional, como sendo a razão entre a atividade do componente **k** na solução e sua fração molar:

$$\gamma_k = \frac{a_k}{x_k} \tag{7.58}$$

O coeficiente de atividade mede o quanto as interações entre os átomos ou moléculas em uma solução real a desvia da idealidade, sendo esse desvio resultado das forças interatômicas ou intermoleculares. No modelo de solução ideal, assume-se que as forças de interação são inexistentes ou idênticas entre os átomos ou moléculas.

Se $\gamma_k=1$, a atividade do componente **k** é igual a sua fração molar e o comportamento de **k**, do ponto de vista do potencial químico, é determinado completamente pela sua composição química. Nesse caso, tem-se um comportamento de **k** em uma solução ideal. Se $\gamma_k>1$, $a_k>x_k$ e tem-se um desvio positivo da idealidade; se $\gamma_k<1$, $a_k<x_k$, o desvio da idealidade é negativo.

Para se avaliar como a atividade de um componente varia com sua fração molar, seja uma solução binária constituída dos componentes A e B. Se as interações entre os átomos diferentes (A-B) e entre os átomos de mesma espécie (A-A ou B-B) são todas idênticas, a atividade do componente B varia linearmente com a fração molar de B (Figura 7.11, curva **a**) e a solução tem um comportamento ideal. Nesse caso, $\gamma_B=1$ e $a_B=x_B$.

Se a atração **A-B é mais fraca** (energia de ligação menos negativa) que a atração A-A e B-B, o componente B tem uma maior tendência de escapar da solução, ou seja, o componente B é mais ativo na solução (mais fácil é a sua vaporização) e há um desvio positivo em relação à variação linear de a_B com x_B (Figura 7.11, curva **b**). A pressão parcial de B na fase vapor é

maior que a pressão de vapor de B puro. Tem-se um desvio positivo da idealidade: $\gamma_B>1$ e $a_B>x_B$.

Se a atração **A-B é mais forte** (energia de ligação mais negativa) que a atração A-A e B-B, o componente B tem uma menor tendência de escapar da solução, ou seja, o componente B é menos ativo na solução e há um desvio negativo em relação à variação linear de a_B com x_B (Figura 7.11, curva **c**). A pressão parcial de B na fase vapor é menor que a pressão de vapor de B puro; tem-se um desvio negativo da idealidade: $\gamma_B<1$ e $a_B<x_B$.

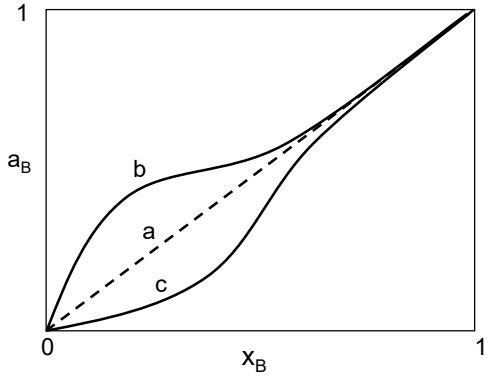


Figura 7.11- Variação da atividade do componente B com sua fração molar. A curva **a** corresponde a uma **solução ideal**, ou seja, $a_B=x_B$. A curva **b** corresponde ao desvio positivo do comportamento ideal e a curva **c** ao desvio negativo do comportamento ideal.

7.9 SOLUÇÕES REAIS

As propriedades parciais molares do componente k em uma solução real podem ser relacionadas com a atividade do componente na solução. A energia livre de Gibbs parcial molar do componente k na solução é dada pela Equação (7.56):

$$\Delta\bar{G}_k = \Delta\mu_k = RT\ln a_k \tag{7.56}$$

A entropia parcial molar do componente k na solução é:

$$\Delta\bar{S}_k = -\left(\frac{\partial\Delta\bar{G}_k}{\partial T}\right)_{P,n_k} = -R\ln a_k - RT\left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial T}\right)_{P,n_k} \tag{7.59}$$

O volume parcial molar do componente k na solução está relacionado com sua atividade por:

$$\Delta\bar{V}_k = \left(\frac{\partial\Delta\bar{G}_k}{\partial P}\right)_{T,n_k} = RT\left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial P}\right)_{T,n_k} \tag{7.60}$$

A partir da Equação (5.6) pode-se avaliar a entalpia parcial molar do componente k na solução e desse valor a energia interna parcial molar:

$$\left[\frac{\partial\left(\Delta\bar{G}_k/T\right)}{\partial T}\right]_{P,n_k}=-\frac{\Delta\bar{H}_k}{T^2}\quad\Rightarrow\quad\Delta\bar{H}_k=-RT^2\left(\frac{\partial\ln a_k}{\partial T}\right)_{P,n_k}$$
$$\Delta\bar{H}_k=\Delta\bar{U}_k+P\Delta\bar{V}_k\quad\Rightarrow\quad\Delta\bar{U}_k=-RT^2\left(\frac{\partial\ln a_k}{\partial T}\right)_{P,n_k}-PRT\left(\frac{\partial\ln a_k}{\partial P}\right)_{T,n_k}\tag{7.61}$$

A energia livre de Helmholtz parcial molar do componente k na solução pode ser obtida a partir da definição dessa função de energia:

$$\Delta\bar{F}_k=\Delta\bar{G}_k-P\Delta\bar{V}_k=RT\ln a_k-PRT\left(\frac{\partial\ln a_k}{\partial P}\right)_{T,n_k}\tag{7.62}$$

A energia libre de Gibbs parcial molar do componente k em uma solução real pode ser calculada usando as Equações (7.56) e (7.58):

$$\Delta\bar{G}_k=\Delta\mu_k=RT\ln a_k=RT\ln(\gamma_k x_k)$$
$$\Delta\bar{G}_k=RT\ln x_k+RT\ln\gamma_k\qquad\Delta\bar{G}_k^{id}=RT\ln x_k\quad\text{e}\quad\Delta\bar{G}_k^{ex}=RT\ln\gamma_k\tag{7.63}$$
$$\Delta\bar{G}_k=\Delta\mu_k=\Delta\bar{G}_k^{id}+\Delta\bar{G}_k^{ex}$$

onde $\Delta\bar{G}_k^{id}$ é o termo que corresponde ao comportamento ideal do componente k na solução (Equação 7.42) e $\Delta\bar{G}_k^{ex}$ é a contribuição em excesso, que representa o desvio do comportamento ideal apresentado pelo componente k na solução.

A energia libre de Gibbs molar de mistura de uma solução real pode ser calculada substituindo a Equação (7.63) na Equação (7.22):

$$\Delta G_m=\sum_{k=1}^{c}x_k\Delta\mu_k=RT\sum_{k=1}^{c}x_k\ln x_k+RT\sum_{k=1}^{c}x_k\ln\gamma_k$$
$$\Delta G_m^{id}=RT\sum_{k=1}^{c}x_k\ln x_k\quad\text{e}\quad\Delta G_m^{ex}=RT\sum_{k=1}^{c}x_k\ln\gamma_k\quad\Rightarrow\quad\Delta G_m=\Delta G_m^{id}+\Delta G_m^{ex}\tag{7.64}$$

onde ΔG_m^{id} e ΔG_m^{ex} são as energias livres de Gibbs molares de mistura correspondentes ao comportamento ideal e ao desvio do comportamento ideal da solução, respectivamente. Se $\gamma_k>1$, $\Delta G_m^{ex}>0$ e o desvio da idealidade é positivo. Se $\gamma_k<1$, $\Delta G_m^{ex}<0$ e o desvio da idealidade é negativo.

A variação entalpia molar de formação de uma solução real é igual à entalpia molar de mistura em excesso, pois o termo que representa a variação de entalpia molar de formação de uma solução ideal é zero (Equação 7.45):

$$\Delta H_m=\Delta H_m^{ex}\tag{7.65}$$

Para uma solução binária, constituída dos componentes A e B, a energia livre de Gibbs molar de mistura é dada por $\Delta G_m=G-G^0$:

$$\Delta G_m = x_A(\mu_A - G_A^0) + x_B(\mu_B - G_B^0) = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \quad (7.66)$$

onde G_A^0 e G_B^0 são as energias livres de Gibbs molares dos componentes A e B puros, respectivamente, μ_A e μ_B são os potenciais químicos de A e B na solução, respectivamente. Na Figura 7.12 é mostrada a energia livre de Gibbs molar da solução como uma função da fração molar do componente B, para uma dada temperatura e pressão. μ_A^{id} e μ_B^{id} são os potenciais químicos dos componentes supondo comportamento ideal da solução.

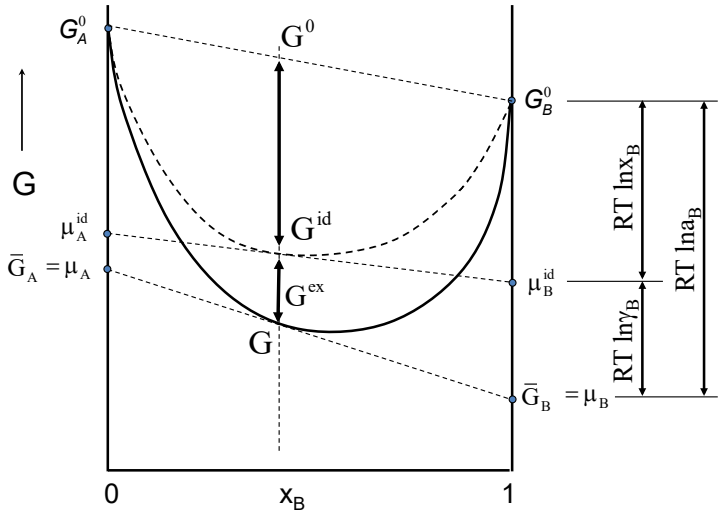


Figura 7.12- Energia livre de Gibbs molar de mistura de uma solução real em função de x_B.

Aplicando a equação de Gibbs-Duhem (Equação 7.13) a uma solução binária:

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \quad \Rightarrow \quad x_A d(G_A^0 + RT \ln a_A) + x_B d(G_B^0 + RT \ln a_B) = 0$$

$$x_A d(\ln a_A) + x_B d(\ln a_B) = 0$$

$$d(\ln a_A) = -\frac{x_B}{x_A} d(\ln a_B) \quad (7.67)$$

Conhecida a atividade de um componente na solução, a integração da Equação (7.67) permite calcular a atividade do outro componente. Por exemplo, se a atividade do componente B como uma função da composição é conhecida, a integração da Equação (7.67) de x_A=1 a x_A dá o valor de lna_A em função de x_A:

$$\ln a_A = -\int_{x_B=0}^{x_B} \frac{x_B}{x_A} d(\ln a_B)$$

A integração da equação de Gibbs-Duhem para uma solução binária permite calcular o coeficiente de atividade de um componente conhecido o coeficiente de atividade do outro componente:

$$d[\ln(x_A\gamma_A)] = -\frac{x_B}{x_A} d[\ln(x_B\gamma_B)] \quad \Rightarrow \quad \frac{dx_A}{x_A} + d(\ln\gamma_A) = -\frac{x_B}{x_A}\left[\frac{dx_B}{x_B} + d(\ln\gamma_B)\right]$$

$$\frac{dx_A}{x_A} + d(\ln\gamma_A) = -\frac{dx_B}{x_A} - \frac{x_B}{x_A} d(\ln\gamma_B) = \frac{dx_A}{x_A} - \frac{x_B}{x_A} d(\ln\gamma_B)$$

$$d(\ln\gamma_A) = -\frac{x_B}{x_A} d(\ln\gamma_B) \tag{7.68}$$

Exemplo 7.3- Se o componente B em uma solução binária comporta-se idealmente, mostre que o componente A também se comporta idealmente na solução.

$$a_B = x_B$$

$$d(\ln a_A) = -\frac{x_B}{x_A} d(\ln a_B) = -\frac{x_B}{x_A} d(\ln x_B) = -\frac{x_B}{x_A}\frac{dx_B}{x_B} = -\frac{d(1-x_A)}{x_A} = \frac{dx_A}{x_A}$$

$a_A = x_A \Rightarrow$ A se comporta idealmente na solução

Exemplo 7.4- Suponha que o coeficiente de atividade do Zn no latão (liga de Cu e Zn) obedece a relação: $RT\ln\gamma_{Zn} = -38300x_{Cu}^2$. Determine o coeficiente de atividade do Cu em função da temperatura e composição química.

$$d(\ln\gamma_{Cu}) = -\frac{x_{Zn}}{x_{Cu}} d(\ln\gamma_{Zn}) \quad \Rightarrow \quad d(\ln\gamma_{Cu}) = -\frac{x_{Zn}}{x_{Cu}} d\left(-\frac{38300}{RT}x_{Cu}^2\right) = \frac{38300}{RT}\frac{x_{Zn}}{x_{Cu}} 2x_{Cu}dx_{Cu}$$

$$dx_{Cu} = -dx_{Zn} \quad \Rightarrow \quad d(\ln\gamma_{Cu}) = -\frac{76600}{RT} x_{Zn}dx_{Zn}$$

$$\int_1^{\gamma_{Cu}} d(\ln\gamma_{Cu}) = -\frac{76600}{RT}\int_0^{x_{Zn}} x_{Zn}dx_{Zn} \quad \Rightarrow \quad \ln\gamma_{Cu} = -\frac{38300}{RT}x_{Zn}^2$$

$$\gamma_{Cu} = \exp\left(-\frac{38300}{RT}x_{Zn}^2\right)$$

7.10 SOLUÇÕES DILUÍDAS. LEIS DE RAOULT E HENRY

As **soluções diluídas** apresentam uma pequena quantidade do componente minoritário (soluto) dissolvido no componente majoritário (solvente), ou seja, a fração molar do soluto é próxima de zero.

Para o solvente puro (A), a pressão de vapor no equilíbrio líquido-vapor, na temperatura T, será P_A^0. Após a dissolução de um soluto (B) não volátil ($P_B^0 = 0$), à mesma temperatura, a pressão de vapor do solvente diminui. À medida que mais soluto é adicionado, a pressão de vapor do solvente decresce mais ainda, como mostrado na Figura 7.13, que representa a

pressão de vapor do solvente em função da fração molar do soluto (x_B) não volátil. Dependendo da combinação solvente-soluto, a curva experimental da pressão de vapor a concentrações mais altas de soluto pode situar-se abaixo da linha tracejada ou pode estar acima dela ou pode coincidir com ela (Figura 7.13). Entretanto, qualquer que seja a solução, a curva experimental tangencia a linha tracejada em $x_B=0$ e tanto mais se aproxima dela quanto mais diluída for a solução. A equação do comportamento ideal (linha tracejada) é: $P = P_A^0 - x_B P_A^0 = x_A P_A^0$.

Esta equação é a **lei de Raoult**, que estabelece que a pressão de vapor do solvente sobre uma solução é igual à pressão de vapor do solvente puro multiplicada pela fração molar do solvente na solução. Assim, a **solução ideal** pode ser definida como aquele que obedece a Lei de Raoult em todo o intervalo de composição. As **soluções reais** comportam-se idealmente quando a concentração do soluto se aproxima de zero.

Em uma solução binária diluída a **lei de Raoult** é:

$$P_{solvente} = x_{solvente} P^0_{solvente} \tag{7.69}$$

onde $P_{solvente}$ é a pressão parcial de vapor do solvente na solução e $P^0_{solvente}$ é pressão de vapor do solvente puro à mesma temperatura.

Da definição de atividade: $a_k = P_k / P_k^0$ (Equação 7.55), conclui-se que a atividade do solvente em uma solução diluída é igual à sua fração molar:

$$a_{solvente} = x_{solvente} \tag{7.70}$$

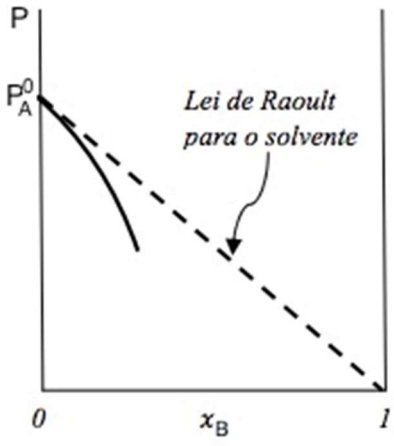


Figura 7.13- Pressão de vapor como uma função de x_B.

A atividade de um soluto em uma solução binária infinitesimamente diluída é definida com base na **lei de Henry**. O soluto tende a se comportar seguindo a Lei e Henry em soluções

diluídas: $x_{soluto} \rightarrow 0$. Nesse caso, a atividade do soluto na solução diluída é proporcional à fração molar do soluto (x_{soluto}):

$$a_{soluto} = \gamma^0 x_{soluto} \tag{7.71}$$

onde γ^0 é o coeficiente Henriano, que normalmente depende da temperatura, a_{soluto} é a atividade do soluto em uma solução diluída a uma dada temperatura.

Existe um relação entre as leis de Raoult e Henry. Usando a equação de Gibbs-Duhem (Equação 7.67), supondo que B é o soluto em uma solução binária diluída e γ^0 é constante, tem-se:

$$d(\ln a_A) = -\frac{x_B}{x_A} d(\ln a_B) = -\frac{x_B}{x_A} d[\ln(\gamma^0 x_B)] = -\frac{x_B}{x_A}\frac{dx_B}{x_B}$$

$$d(\ln a_A) = -\frac{dx_B}{x_A} = \frac{dx_A}{x_A} = d\ln(x_A) \quad \Rightarrow \quad a_A = x_A$$

No caso de uma mistura binária, em que um dos componentes está praticamente puro, ele deve obedecer a Lei de Raoult. Mas, quando isto acontece, o outro componente que está presente em uma quantidade muito pequena deve obedecer a Lei de Henry. Quando o solvente segue a Lei de Raoult e o soluto segue a Lei de Henry, a solução é dita solução diluída ideal. Como as Leis de Raoult e Henry são leis limites observadas em soluções reais, pode-se dizer que as **soluções reais suficientemente diluídas** se comportam como uma **solução diluída ideal**.

Na Figura 7.14 é mostrada as atividades dos componentes A e B de uma solução binária em função da fração molar do componente B (x_B), para coeficientes de atividade maior e menor do que 1.

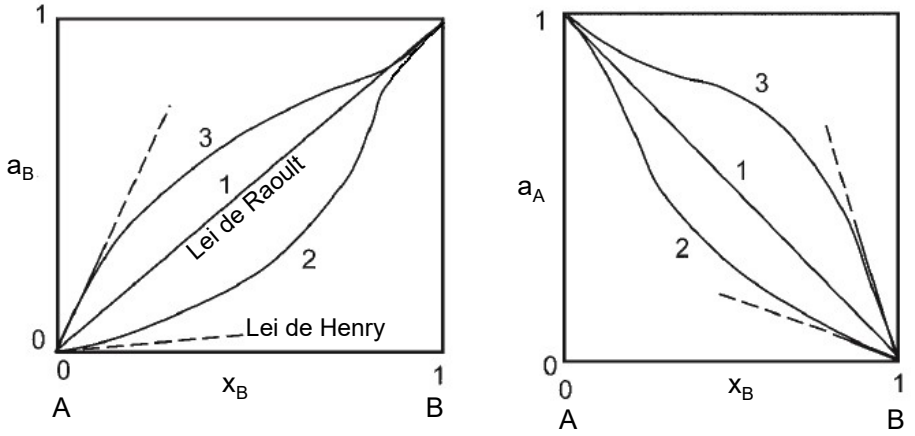


Figura 7.14- Atividade dos componentes, a_A e a_B, em função de x_B. A linha 1 corresponde a solução ideal (lei de Raoult); linha 2: $\gamma<1$; linha 3: $\gamma>1$.

7.11 MODELOS DE SOLUÇÕES

Nem sempre é possível medir as propriedades termodinâmicas para todas as composições químicas e temperaturas de interesse de um sistema termodinâmico. Uma das alternativas para tentar resolver esse problema é a formulação de modelos termodinâmicos de soluções que possam ser ajustados aos dados medidos e que permitam realizar previsões razoáveis do comportamento do sistema em condições em que não existem medições. De uma forma geral, os modelos termodinâmicos de soluções são expressões algébricas que correlacionam a energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes em função da temperatura, pressão e da composição química. Por meio da minimização da energia livre de Gibbs é possível avaliar o equilíbrio e estabilidade das fases (descrito graficamente por meio dos diagramas de fases), que é a essência da termodinâmica computacional.

Duas classes de soluções têm sido identificadas: soluções ideais e as soluções reais.

7.11.1 Soluções ideais

O modelo de solução mais simples é denominado de ideal, em que a entalpia de mistura ou entalpia de formação da solução é zero, ou seja, considera-se que as interações entre os átomos ou moléculas que formam a mistura dos componentes não existem ou que essas interações são idênticas. Em uma solução ideal os átomos estão distribuídos aleatoriamente e uma troca de átomos dentro da solução não causa mudanças na energia potencial do sistema (energia de ligação dos átomos). Para uma solução binária constituída pelos componentes A e B:

$$\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BB} \quad \Rightarrow \quad \Delta H_m = 0 \tag{7.72}$$

onde ε_{AA}, ε_{AB}, ε_{BB} são as energias de interação entre os átomos A-A, A-B e B-B, respectivamente.

Toda a força motriz para a mistura dos componentes vem do aumento da entropia do sistema e a energia livre de Gibbs molar de mistura é:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \Rightarrow \quad \Delta G_m = -T\Delta S_m \tag{7.73}$$

onde ΔS_m é a entropia de formação da solução ou entropia de mistura.

Para uma solução ideal, a variação de energia livre de Gibbs associada ao processo de formação da solução é a causada pelo aumento de entropia configuracional. Se a entropia configuracional for calculada antes e depois do processo de mistura, pode-se calcular a entropia de mistura e, consequentemente, a variação de energia livre de Gibbs associada ao processo de formação da solução.

Assim, para um 1mol de solução binária contendo N_A átomos de A e N_B átomos de B, sendo $N_A+N_B=N_o$ (N_o é o número de Avogadro), a entropia de mistura (entropia de configuração) pode ser avaliada a partir da equação de Boltzmann (Equação 6.7):

$$S = k_B \ln\Omega = k_B \ln \frac{N_o!}{N_A!N_B!}$$

Antes da mistura os componentes A e B estão puros e têm apenas uma configuração possível, o que resulta em uma entropia configuracional igual zero ($S^0=0$). Usando a equação de Stirling ($\ln N! = N\ln N - N$), a entropia molar de mistura é dada por ($\Delta S_m = S - S^0$):

$$\Delta S_m = k_B \ln \frac{N_o!}{N_A!N_B!} = k_B\left[N_o \ln(N_o) - N_o - N_A \ln(N_A) + N_A - N_B \ln(N_B) + N_B\right]$$

$$\Delta S_m = k_B\left[(N_A + N_B)\ln(N_o) - N_A \ln(N_A) - N_B \ln(N_B)\right]$$

$$\Delta S_m = -k_B N_o\left[\frac{N_A}{N_o}\ln\left(\frac{N_A}{N_o}\right) + \frac{N_B}{N_o}\ln\left(\frac{N_B}{N_o}\right)\right]$$

Da definição de fração molar de um componente k: $x_k = N_k/N_o$ e pondo $R = k_B N_o$:

$$\Delta S_m = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right) \tag{7.74}$$

Generalizando para c componentes, a expressão da entropia molar de mistura torna-se:

$$\Delta S_m = -R\sum_{k=1}^{c} x_k \ln x_k \tag{7.75}$$

E a energia livre de Gibbs molar de mistura é dada pela substituição da Equação (7.75) na Equação (7.73):

$$\Delta G_m = RT\sum_{k=1}^{c} x_k \ln x_k \tag{7.76}$$

As Equações (7.75) e (7.76) já foram estabelecidas no estudo da mistura de gases ideais e nas Figura 7.8 e 7.9 são mostradas as variações de ΔG_m e ΔS_m, respectivamente, em função da fração molar do componente B para um sistema binário. Como as frações molares são menores que a unidade, a energia livre de Gibbs molar de mistura é sempre negativa e tem um valor mínimo quando as frações molares são iguais ($x_A=x_B=0{,}5$), o que corresponde ao valor máximo da entropia molar de mistura.

Para uma solução binária e usando a Equação (7.42), observa-se que a atividade do componente k na solução é igual a sua fração molar:

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

$$\Delta\mu_A = RT\ln x_A \quad \text{e} \quad \Delta\mu_B = RT\ln x_B$$

$$a_k = x_k \quad \Rightarrow \quad \Delta\mu_k = RT\ln x_k \quad \text{ou} \quad \mu_k = G_k^0 + RT\ln x_k \tag{7.77}$$

Na Figura 7.15 é mostrada a energia livre de Gibbs molar de mistura em função da fração molar do componente B, bem como os potenciais químicos dos componentes A e B determinados pela regra da tangente para a composição do sistema igual a x_B^0.

Para uma solução ideal não existe variação de volume, energia interna e entalpia em relação aos seus respectivos valores dos componentes em seus estados puros. Isto se deve ao fato de que a atividade do componente k é igual a sua fração molar na solução.

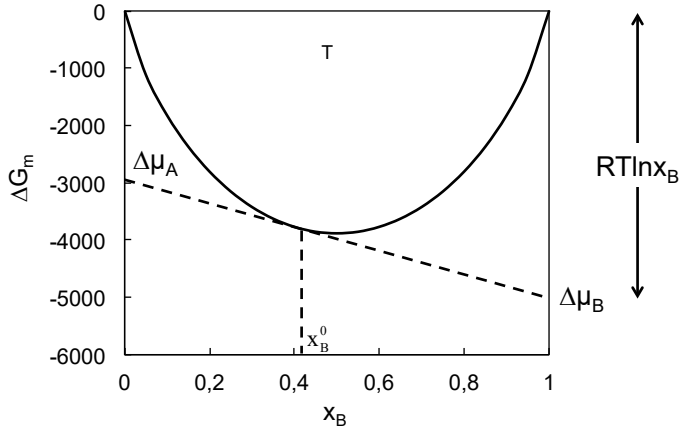


Figura 7.15- Energia livre de Gibbs de mistura em função de x_B para uma solução ideal.

7.11.2 Soluções regulares

O modelo mais simples além do modelo de solução ideal é o de solução regular, inicialmente introduzido por Hildebrant. Nesse modelo a entropia de mistura (ΔS_m) é suposta ser a do modelo ideal e a entalpia de mistura é diferente de zero ($\Delta H_m \neq 0$).

No desenvolvimento desse modelo, será considerado uma **solução binária**, constituída dos componentes A e B, cujas frações molares são x_A e x_B, respectivamente.

No modelo de solução regular, considera-se que os diferentes pares que podem existir na solução binária (A-A, B-B, A-B) têm energias de ligação diferentes e a energia interna pode ser calculada como a soma das energias de todos os pares. O modelo de solução regular pressupõe que: -o processo de mistura ocorre sem mudança de volume; -a entropia é configuracional (equação já estabelecida para a solução ideal); -a energia interna da solução provém da interação entre átomos e seus primeiros vizinhos; -o número de coordenação dos átomos é o mesmo antes e depois da mistura; -a interação entre os átomos não afeta sua distribuição, isto é, a distribuição é aleatória como na solução ideal.

Na Figura 7.16a é representada esquematicamente os átomos A e B na solução em uma rede bidimensional, sendo a energia associada aos pares representada na Figura 7.16b, que

informa a variação energia de um sistema composto de dois átomos em função da distância que os separa (r). Grandes valores de **r** correspondem a dois átomos no estado vapor e a energia do par é zero, pois o estado vapor é escolhido como o estado de referência. Quando a energia do par de átomos é mínima, a separação dos átomos é a de equilíbrio no estado condensado; ε_{AA}, ε_{AB}, ε_{BB} são as energias de ligação dos átomos A-A, A-B e B-B, respectivamente. Deve-se lembrar que a **energia de ligação é uma grandeza negativa**.

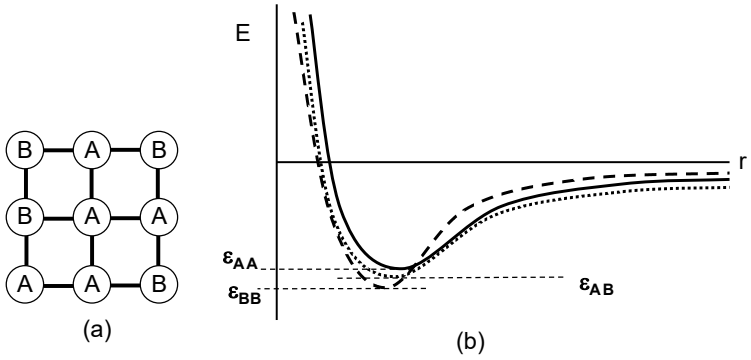


Figura 7.16- a) Representação esquemática dos pares de átomos A e B em uma rede bidimensional; b) Variação da energia dos pares de átomos como uma função da separação entre os átomos. ε_{AA}, ε_{AB}, ε_{BB} são as os mínimos de suas energias ($\varepsilon<0$).

A energia livre de Gibbs molar de mistura pode ser calculada a partir das Equações (7.64), (7.65) e (7.76):

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{id} + \Delta G_m^{ex} \quad \text{e} \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$$\Delta G_m^{id} = \Delta H_m^{id} - T\Delta S_m^{id} \quad \Rightarrow \quad \Delta H_m^{id} = 0 \quad \text{e} \quad \Delta G_m^{id} = -T\Delta S_m^{id} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta G_m^{ex} = \Delta H_m^{ex} - T\Delta S_m^{ex} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_m^{ex} = 0 \quad \text{e} \quad \Delta G_m^{ex} = \Delta H_m^{ex} \neq 0$$

$$\Delta S_m = \Delta S_m^{id} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{e} \quad \Delta G_m^{ex} = \Delta H_m = \Delta H_m^{ex} \neq 0$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{7.78}$$

onde ΔH_m é a entalpia molar de mistura; se $\Delta H_m>0$ a mistura é um processo endotérmico, que absorve calor; se $\Delta H_m<0$ a formação da solução é um processo exotérmico, que libera calor. No modelo de solução regular, a entalpia molar de mistura é igual a entalpia molar de mistura em excesso.

Para se determinar a entalpia molar de mistura deve-se inicialmente calcular a energia interna molar de mistura, pois $\Delta H_m = \Delta U_m + P\Delta V_m$ (o processo de mistura ocorre a pressão constante). Como o modelo de solução regular supõe que o processo de mistura ocorre sem mudança de volume, $\Delta V_m=0$, e:

$$\Delta H_m = \Delta U_m \tag{7.79}$$

Assim, precisa-se calcular a energia interna molar de mistura, ou seja, a energia interna molar da solução e a energia interna molar dos elementos puros antes de serem misturados.

Denominando de P_{AA} o número ligações de átomos A-A, P_{BB} o número de ligações de átomos B-B e P_{AB} o número de ligações de átomos A-B, a energia interna molar da solução é:

$$U = P_{AA}\varepsilon_{AA} + P_{BB}\varepsilon_{BB} + P_{AB}\varepsilon_{AB} \tag{7.80}$$

O número de pares ou ligações é uma função da composição química e do número de coordenação, **z**. O número de coordenação **z** é definido como o número de átomos vizinhos mais próximos de um determinado átomo; no caso de uma estrutura cristalina cúbica, com átomos nos vértices do cubo, o número de coordenação é 6; se a estrutura é cúbica de corpo centrado, z=8; para a estrutura cúbica de face centrada, z=12.

Se o sistema tem N_o átomos (N_o é o número de Avogadro), o número total de ligações é $P_T=0{,}5.z.N_o$, sendo o fator 0,5 devido ao fato que cada ligação tem dois átomos. Se N_A e N_B são os números de átomos A e B, respectivamente, tem-se que $N_o=N_A+N_B$.

Para contar o número de pares A-B, sendo que o arranjo de átomos é aleatório, dos **z** átomos vizinhos de cada átomo, $z.x_A$ são átomos de A e $z.x_B$ são átomos de B. Para cada átomo A (número de átomos A é x_AN_o), o número de átomos B vizinhos de A é $z.x_B$ e o número de ligações A-B é:

$$P_{AB} = x_A N_o z x_B = N_o z x_A x_B \tag{7.81}$$

O número de ligações A-A ou B-B pode ser determinado avaliando que ao contar o número de vizinhos de A que são átomos A, conta-se cada par A-A duas vezes. O mesmo raciocínio se aplica aos pares B-B. Logo:

$$P_{AA} = 0,5 x_A N_o z x_A = 0,5 N_o z x_A^2 \quad \Rightarrow \quad P_{BB} = 0,5 x_B N_o z x_B = 0,5 N_o z x_B^2 \tag{7.82}$$

Substituindo os valores de P_{AA}, P_{BB} e P_{AB} na Equação (7.80), a energia interna molar da solução é:

$$U = 0,5 N_o z x_A^2 \varepsilon_{AA} + 0,5 N_o z x_B^2 \varepsilon_{BB} + N_o z x_A x_B \varepsilon_{AB} \tag{7.83}$$

Antes da mistura, tem-se $x_AN_o=N_A$ átomos de A que formarão $0{,}5z.x_AN_o$ pares de A-A, pois todos os vizinhos são átomos de A. Os $x_BN_o=N_B$ átomos de B formarão $0{,}5z.x_BN_o$ pares de B-B, pois todos os vizinhos são átomos de B. Substituindo na Equação (7.80) os valores dos números de ligações A-A e B-B puros ($P_{AB}=0$), a energia interna molar antes da mistura é:

$$U^0 = 0,5 N_o z x_A \varepsilon_{AA} + 0,5 N_o z x_B \varepsilon_{BB} = 0,5 N_A z \varepsilon_{AA} + 0,5 N_B z \varepsilon_{BB} \tag{7.84}$$

A **entalpia molar de sublimação dos componentes puros** pode ser calculada considerando que o valor da entalpia corresponde à energia necessária para romper as ligações A-A ou B-B. A partir da Equação (7.84):

$$H_A^{sub} = 0,5N_o z|\varepsilon_{AA}| \quad \text{e} \quad H_B^{sub} = 0,5N_o z|\varepsilon_{BB}| \tag{7.85}$$

$|\varepsilon_{AA}|$ e $|\varepsilon_{BB}|$ são os valores absolutos das energias de ligação A-A e B-B, respectivamente.

Substituindo as Equações (7.83) e (7.84) na Equação (7.79), a entalpia molar de mistura da solução binária é:

$$\Delta H_m = \Delta U_m = U - U^0$$

$$\Delta H_m = N_o z\left(0,5x_A^2\varepsilon_{AA} + 0,5x_B^2\varepsilon_{BB} + x_A x_B\varepsilon_{AB}\right) - N_o z\left(0,5x_A\varepsilon_{AA} + 0,5x_B\varepsilon_{BB}\right)$$

$$\Delta H_m = N_o z\left[0,5\varepsilon_{AA}(x_A^2 - x_A) + 0,5\varepsilon_{BB}(x_B^2 - x_B) + x_A x_B\varepsilon_{AB}\right]$$

$$\Delta H_m = N_o z\left[0,5\varepsilon_{AA}x_A(x_A - 1) + 0,5\varepsilon_{BB}x_B(x_B - 1) + x_A x_B\varepsilon_{AB}\right]$$

$$\Delta H_m = N_o z x_A x_B\left[-0,5\varepsilon_{AA} - 0,5\varepsilon_{BB} + \varepsilon_{AB}\right] = N_o z x_A x_B\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right]$$

$$\Delta H_m = \Omega x_A x_B \qquad \text{onde:} \quad \Omega = N_o z\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right] \tag{7.86}$$

Ω é o parâmetro da solução regular e seu valor pode ser: $\Omega=0$, $\Omega>0$ ou $\Omega<0$, dependendo das energias de ligação entre os átomos A e B.

Substituindo o valor de ΔH_m (Equação 7.86) na Equação (7.78), a energia livre de Gibbs molar de mistura de uma solução regular é:

$$\Delta G_m = \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{7.87}$$

A entropia e a entalpia molar de mistura não são funções da temperatura no modelo de solução regular. A dependência de ΔG_m com a temperatura está contida no coeficiente do termo ΔS_m. Assim, para uma dada composição química, a energia livre de Gibbs molar de mistura é uma função linear da temperatura.

A Figura 7.17 mostra a entalpia molar de mistura e as correspondentes curvas da energia livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B, para diferentes temperaturas. A curva de ΔH_m é simétrica em $x_B=0,5$. Para $\Omega<0$, $\Delta H_m<0$ e a mistura é favorável para todas as temperaturas, pois $\Delta G_m=\Delta H_m-T\Delta S_m$ é sempre negativo (Figura 7.17a). Para $\Omega>0$, $\Delta H_m>0$ e a mistura só é favorável se $|-T\,\Delta S_m|>\Delta H_m$, ou seja, a mistura é favorável a altas temperaturas, em que $\Delta G_m<0$ (Figura 7.17b). A baixas temperaturas a mistura não é favorável em um dado intervalo de composição química, pois $|-T\,\Delta S_m|<\Delta H_m$ (Figura 7.17c).

Na Figura 7.18 é mostrada a variação da energia livre de Gibbs molar de uma solução binária em função de x_B à temperatura de 500K, para diferentes valores de Ω.

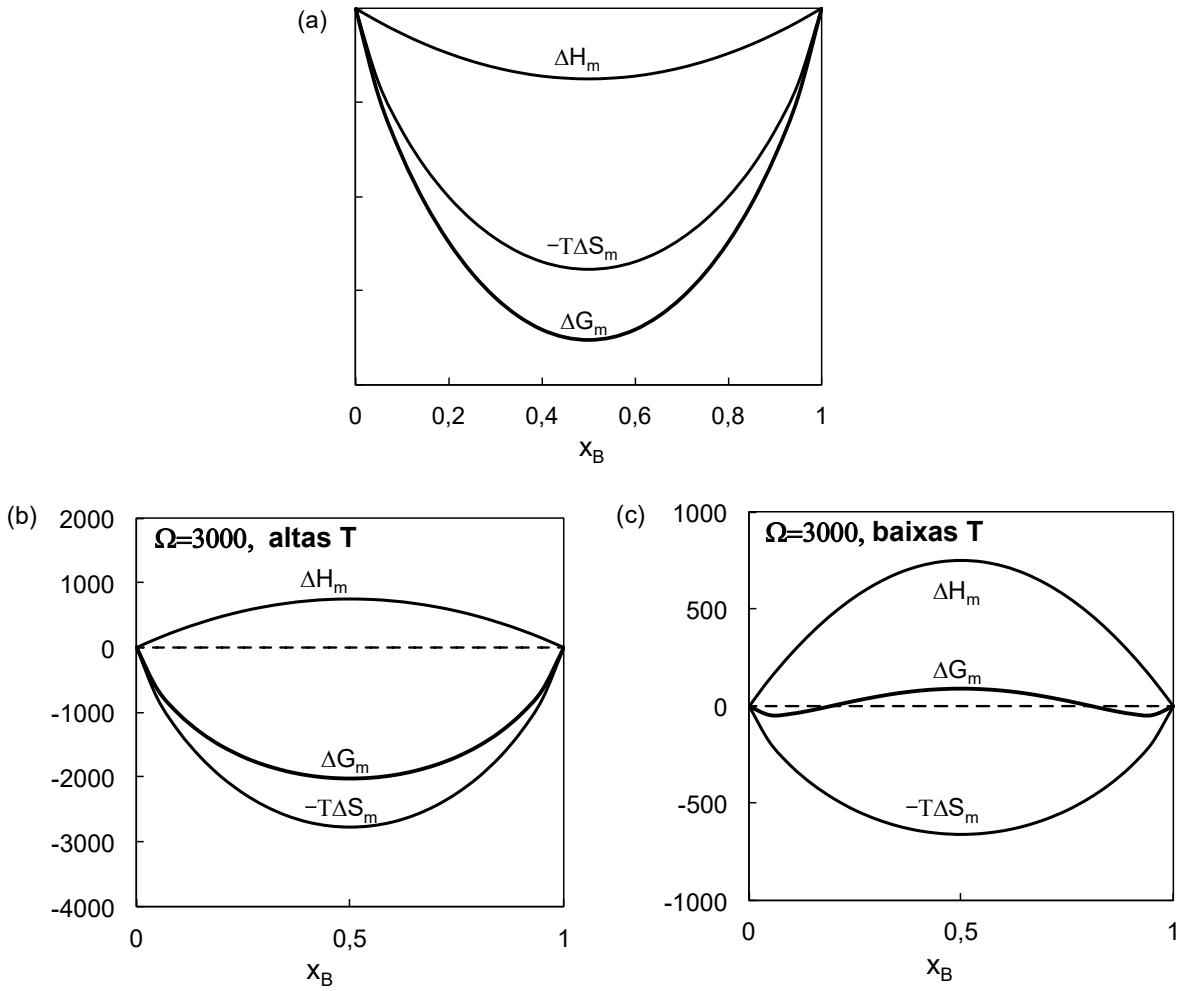


Figura 7.17- Energia livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B em uma solução binária em que: a) Ω<0; b) Ω>0 e altas temperaturas; c) Ω>0 e baixas temperaturas.

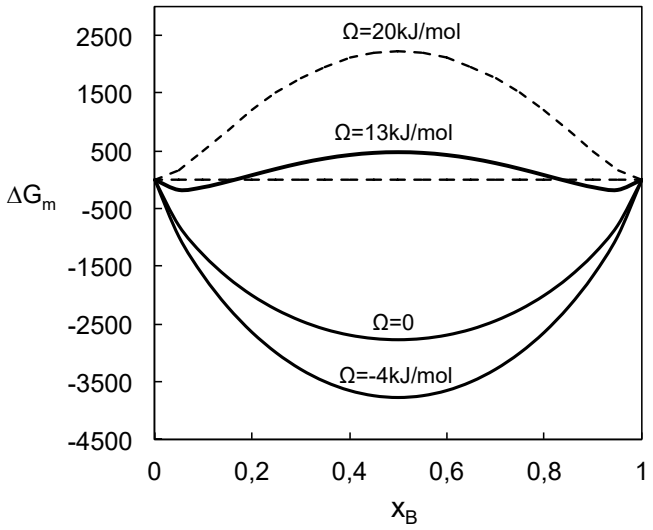


Figura 7.18- Energia livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B em uma solução binária para diferentes valores de Ω, a 500K.

Para $\Delta H_m>0$, a curva da energia livre de Gibbs molar de mistura muda com a temperatura. A contribuição da entalpia pode se negligenciada a temperaturas muito altas, onde os átomos estão misturados aleatoriamente devido a agitação térmica, de modo que a energia livre de Gibbs tem um único mínimo. Contudo, a baixas temperaturas a contribuição da entalpia introduz dois mínimos para pequenas e altas frações molares de B e um máximo em $x_B=0,5$.

Se $\Omega=0$, $2\varepsilon_{AB}=\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}$ (ou $\varepsilon_{AB}=\varepsilon_{AA}=\varepsilon_{BB}$) e $\Delta H_m=0$. O comportamento da solução é o de uma solução ideal.

Se $\Omega>0$, $\Delta H_m>0$. A partir da Equação (7.86), observa-se que $2\varepsilon_{AB}>\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}$ e, como $\varepsilon<0$, a expressão em valor absoluto torna-se: $|2\varepsilon_{AB}|<|\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}|$, o que significa que as ligações entre átomos idênticos ou da mesma espécie (A-A ou B-B) são mais fortes do que as ligações dos átomos diferentes A-B. A solução só é estável se a influência do termo $-T\Delta S_m$ for grande, o que ocorrerá a altas temperaturas. Como o efeito da entropia de mistura é menor a baixas temperaturas, há uma tendência de solubilidade limitada, o que resulta em uma tendência à separação de fases, uma rica em A e a outra rica em B. A aplicabilidade do modelo de solução regular diminui quando o valor Ω aumenta.

Se $\Omega<0$, $\Delta H_m<0$. A partir da Equação (7.86), observa-se que $2\varepsilon_{AB}<\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}$ e, como $\varepsilon<0$, a expressão em valor absoluto torna-se: $|2\varepsilon_{AB}|>|\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}|$, o que significa que as ligações entre átomos diferentes (A-B) são mais fortes do que as dos átomos idênticos. A solução é estável a qualquer temperatura, pois ΔG_m é sempre negativo ($\Delta G_m<0$). Em baixas temperaturas, quando a energia térmica dos átomos se torna menor, há uma tendência ao **ordenamento**, isto é, à formação preferencial de pares AB, ao invés da aleatoriedade na distribuição dos átomos de B na rede de A e vice-versa.

Poucas soluções reais obedecem, com rigor, o comportamento previsto pelo modelo de solução regular, mas o modelo é útil para mostrar os desvios da idealidade quando se considera as interações entre soluto e solvente. Além disso, o modelo de solução regular é simples e garante que a entalpia molar de mistura em excesso tenha valor nulo em ambos os extremos da composição química ($x_A=0$ e $x_B=0$).

Coeficiente de atividade dos componentes

No exemplo 7.1, onde foi determinada propriedade parcial molar de um componente na solução a partir da propriedade molar de mistura, mostrou-se que se $\Delta H_m=\Omega x_A x_B$, os valores das entalpias parciais molares (Equações 7.28 e 7.29) são:

$$\Delta\bar{H}_A=\Omega x_B^2 \quad \text{e} \quad \Delta\bar{H}_B=\Omega x_A^2$$

A partir da Equação (7.78), a energia livre de Gibbs molar de mistura em excesso é igual a entalpia molar de mistura para o modelo de solução regular. Usando a Equação (7.63), que correlaciona a variação da energia livre de Gibbs molar em excesso de um componente na solução com seu coeficiente de atividade, tem-se:

$$\Delta G_m^{ex} = \Delta H_m \qquad \Delta H_m = x_A \Delta \bar{H}_A + x_B \Delta \bar{H}_B \quad \text{e} \quad \Delta G_m^{ex} = x_A \Delta \bar{G}_A^{ex} + x_B \Delta \bar{G}_B^{ex}$$

$$\Delta \bar{G}_A^{ex} = RT \ln \gamma_A = \Delta \bar{H}_A \quad \Rightarrow \quad RT \ln \gamma_A = \Omega x_B^2$$

$$\gamma_A = \exp(\Omega x_B^2 / RT) \tag{7.88}$$

onde γ_A é coeficiente de atividade do componente A na solução binária. De maneira análoga, o coeficiente de atividade do componente B, γ_B, é dado por:

$$\gamma_B = \exp(\Omega x_A^2 / RT) \tag{7.89}$$

Observa-se que o sinal de Ω define se o coeficiente de atividade é maior ou menor que a unidade. Se $\Omega>0$, γ_A e γ_B são maiores que 1, ou seja, tem-se um desvio positivo da idealidade; se $\Omega<0$, γ_A e γ_B são menores que 1, ou seja, tem-se um desvio negativo da idealidade; se $\Omega=0$, $\gamma_A=\gamma_B=1$.

Se a solução é diluída e B é o soluto, pode-se avaliar o coeficiente da lei de Henry pondo $x_A=1$, pois $x_B \to 0$, na Equação (7.89):

$$a_B = \gamma_B x_B = \gamma^0 x_B \quad \Rightarrow \quad \gamma_B = \gamma^0 = \exp(\Omega / RT) \tag{7.90}$$

onde γ^0 é o coeficiente da Equação (7.71) da lei de Henry. Resultado análogo se obtém supondo que A seja o soluto e B o solvente. Esse resultado, seja B o soluto ou A o soluto, se deve ao fato da entalpia molar de mistura ser uma função simétrica em torno de $x_B=0,5$.

7.11.3 Soluções reais

O modelo de solução regular é simétrico em $x_B=0,5$. Nos casos em que o desvio da idealidade é não simétrico, que são os casos mais comuns, o modelo de solução regular é incapaz de reproduzir as propriedades das soluções e torna-se necessário introduzir novos modelos para descrever a energia livre de Gibbs molar de mistura em excesso. Uma alternativa é o ajuste de polinômios para descrever a energia livre de Gibbs molar de mistura em excesso.

Expansões em série têm sido preferidas para descrever a energia livre de Gibbs em excesso nos cálculos de diagramas de fases. O modelo mais comum é baseado na equação de Redlich-Kister, que supõe que as interações ternárias são pequenas em comparação com as interações que surgem de termos binários:

$$\Delta G_m^{ex} = \sum_{i=1}^{c}\sum_{j>1}^{c} x_i x_j \sum_{\nu=0}^{n} \Omega_{ij}^{\vartheta}(x_i - x_j)^{\vartheta} \tag{7.91}$$

onde **c** é o número de componentes, Ω_{ij}^{ϑ} é um parâmetro de interação binário dependente da temperatura. Se $\vartheta = 0$, ΔG_m^{ex} torna-se o valor do modelo de solução regular.

Por exemplo, para uma solução binária e uma ternária a equação de Redlich-Kister torna-se:

$$\Delta G_m^{ex} = x_A x_B \left[\Omega_0 + \Omega_1(x_A - x_B) + \Omega_2(x_A - x_B)^2 + \cdots\right]$$

$$\Delta G_m^{ex} = x_A x_B \sum_{\nu=0}^{n} \Omega_{AB}^{\vartheta}(x_A - x_B)^{\vartheta} + x_A x_C \sum_{\nu=0}^{n} \Omega_{Ac}^{\vartheta}(x_A - x_c)^{\vartheta} + x_B x_C \sum_{\nu=0}^{n} \Omega_{BC}^{\vartheta}(x_B - x_C)^{\vartheta} \tag{7.92}$$

As propriedades do sistema ternário, ABC, são determinadas de três binários: AB, AC e BC.

7.12 FASES PURAS. FASES TERMINAIS. FASES INTERMEDIÁRIAS

Seja um solução binária que se comporta como uma solução regular (Equação 7.87). A derivada da energia livre de Gibbs molar de mistura em relação a x_B é:

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B} = \frac{\partial}{\partial x_B}\left[\Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)\right]$$

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B} = \Omega(1 - 2x_B) + RT \ln \frac{x_B}{1 - x_B}$$

Para avaliar a forma da curva de ΔG_m nos extremos do diagrama binário ($x_B \to 0$ e $x_B \to 1$), considera-se que a solução seja diluída e, sendo B o soluto, tem-se:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B}\right)_{x_B \to 0} = \Omega + RT\left(\ln \frac{x_B}{1 - x_B}\right)_{x_B \to 0} \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B}\right)_{x_B \to 0} \to -\infty$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B}\right)_{x_B \to 1} = \Omega + RT\left(\ln \frac{x_B}{1 - x_B}\right)_{x_B \to 1} \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B}\right)_{x_B \to 1} \to +\infty$$

Nos extremos do diagrama ΔG_m em função de x_B as tangentes são verticais. Assim, a introdução de soluto em uma substância pura sempre leva a redução da energia livre de Gibbs de **mistura e fases puras** são termodinamicamente instáveis. No processamento de materiais ultrapuros, há uma tendência do material absorver impureza do ambiente.

Se, no estado sólido, os átomos do soluto e solvente se arranjam no espaço formando uma estrutura cristalina, eles constituem uma solução sólida, que caracteriza uma fase. Se essa solução sólida for baseada na rede cristalina de um dos componentes, estando os átomos do outro componente dissolvidos nessa rede, ela é denominada de **solução sólida terminal ou**

fase terminal.

Se, no entanto, os átomos do solvente e do soluto se arranjam segundo uma rede cristalina distinta, a solução é denominada **solução sólida intermediária ou fase intermediária**.

No sistema Cu (estrutura cristalina CFC) e Zn (estrutura HC – hexagonal compacta), observa-se que há a formação de duas fases terminais: -α com estrutura cristalina CFC, que é uma solução sólida de Zn (soluto) no Cu (solvente), com solubilidade máxima de 38,4% de Zn no Cu; -η com estrutura HC, que é uma solução sólida de Cu (soluto) no Zn (solvente), com solubilidade máxima de Cu no Zn de 2,3%. Nesse sistema há uma fase intermediária β, com estrutura cristalina CCC, que é estável à temperatura ambiente na faixa de composição de 47 a 50% em peso de Zn.

As fases intermediárias ocorrem em uma dada faixa de composição. Já os **compostos intermediários** têm composição fixa. Como exemplo, cita-se a enstatita ($MgSiO_3$), que se forma no sistema binário Mg_2SiO_4 – SiO_2. Se os componentes são ambos metálicos, o composto é denominado **intermetálico** e, como exemplo, pode-se citar a solução sólida intersticial de C no Fe, denominada de cementita, de estrutura cristalina ortorrômbica, com 12 átomos de Fe e 4 de carbono (Fe_3C) na célula unitária e com 6,67% em peso de C.

Exemplo 7.5- Cu e Au formam uma solução sólida entre as temperaturas 410ºC e 889ºC. A 600ºC a energia livre de Gibbs molar de mistura em excesso é dada por:

$$\Delta G_m^{ex} = -28280 x_{Cu} x_{Au}$$

Determine as pressões parciais do Cu e do Au na solução sólida para x_{Au}=0,4 a 600ºC. Dadas as pressões de vapor do Cu e Au puros:

$$P_{Cu}^0 = 3{,}35 x 10^{-14} atm \quad e \quad P_{Au}^0 = 1{,}52 x 10^{-16} atm$$

A partir da Equação (7.88), tem-se:

$$\gamma_{Cu} = \exp(\Omega x_{Au}^2 / RT) = \exp[-28280 x 0{,}4^2 / (8{,}314 x 873)] = 0{,}536$$

A atividade do Cu vale:

$$a_{Cu} = \gamma_{Cu} x_{Cu} = 0{,}536 x 0{,}6 = 0{,}322$$

De forma similar:

$$\gamma_{Au} = \exp(\Omega x_{Cu}^2 / RT) = \exp[-28280 x 0{,}6^2 / (8{,}314 x 873)] = 0{,}246$$

$$a_{Au} = \gamma_{Au} x_{Au} = 0{,}246 x 0{,}4 = 0{,}098$$

A T=873K as pressões parciais do Cu e Au na solução (Equação 7.55) valem:

$$a_{Cu} = \frac{P_{Cu}}{P_{Cu}^0} \Rightarrow P_{Cu} = 1{,}08x10^{-14}\,atm \quad e \quad a_{Au} = \frac{P_{Au}}{P_{Au}^0} \Rightarrow P_{Au} = 1{,}50x10^{-16}\,atm$$

Exemplo 7.6- Considere uma solução binária A-B que se comporta como uma solução regular, onde a entalpia molar de sublimação de A puro é 98700J/mol e de B puro é de 127000J/mol. Para a composição x_B=0,4 e a temperatura de 750K, a atividade de A é a_A=0,53. Estime a energia de ligação entre os átomos A e B, supondo que a solução sólida forma uma estrutura cúbica simples.

A partir da Equação (7.88), o coeficiente de atividade de A vale:

$$\ln\gamma_A = \Omega x_B^2/(RT) \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{a_A}{x_A} = \Omega x_B^2/(RT)$$

$$\ln\left(\frac{0{,}53}{0{,}6}\right) = \Omega x 0{,}4^2/(8{,}314x750) \quad \Rightarrow \quad \Omega = -4832{,}24\,J/mol$$

A partir da Equação (7.85), considerando que z=6 (número de coordenação de um átomo em uma célula cúbica simples), N_o=6,022x10^{23} (número de Avogadro) e lembrando que a energia de ligação é uma quantidade negativa:

$$H_A^{sub} = 0{,}5N_o z\left|\varepsilon_{AA}\right| \quad \Rightarrow \quad -98700 = 0{,}5x6x6{,}022x10^{23}\varepsilon_{AA} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_{AA} = -5{,}5x10^{-20}\,J$$

$$H_B^{sub} = 0{,}5N_o z\left|\varepsilon_{BB}\right| \quad \Rightarrow \quad -127000 = 0{,}5x6x6{,}022x10^{23}\varepsilon_{BB} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_{BB} = -7{,}0x10^{-20}\,J$$

A partir da Equação (7.86), pode-se estimar a energia de ligação entre os átomos A e B:

$$\Omega = N_o z\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right] \Rightarrow -4832{,}24 = 6x6{,}022x10^{23}\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(-5{,}5-7{,}0)x10^{-20}\right]$$

$$-7{,}04x10^{-23} = \varepsilon_{AB} + 6{,}25x10^{-20} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_{AB} = -6{,}257x10^{-20}\,J$$

REFERÊNCIAS

7.1- W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, The structure of Metals and Alloys. Institute of Metals, London, 1954

7.2- Peter Atkins and Julio de Paula, Physical Chemistry. W. H. Freeman and Company, New York, 2006

EXERCÍCIOS

1) Considerando que 100g de ar seco à pressão de 1atm contém 23,2g de O_2, 75,5g de N_2 e 1,3g de Ar, determine as pressões parciais de O_2, N_2 e Ar. Dados: M_O=16g/mol,

M_N=14,01g/mol e M_{Ar}=39,95g/mol.

2) Se o potencial do componente B em uma solução binária é $\mu_B=\Omega(1-x_B)^2$, mostre pela relação de Gibbs-Duhem que o potencial químico do outro componente é $\mu_A=\Omega(1-x_A)^2$.

3) A energia livre de Gibbs molar de mistura em excesso para a liga líquida Fe-Mn a 1863K é listada abaixo em função de x_{Mn}:

x_{Mn}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔG_m^{ex}	98,75	175,75	231,25	263,5	275	263,5	231,25	175,75	98,75

a) O sistema apresenta um comportamento de solução regular?

b) Calcule $\Delta\bar{G}_{Fe}^{ex}$ e $\Delta\bar{G}_{Mm}^{ex}$ para x_{Mn}=0,6.

c) Calcule ΔG_m para x_{Mn}=0,6.

4) O Sn obedece a lei de Henry em soluções diluídas de Sn-Cd e o coeficiente Henriano do Sn varia com a temperatura:

$$\ln\gamma_{Sn}^0 = -\frac{840}{T} + 1,58$$

Calcule a variação de temperatura quando 1mol de Sn líquido e 99mol de Cd líquido são misturados em um recipiente adiabático. A capacidade térmica molar a pressão constante da liga formada é 29,5J/Kmol.

5) O coeficiente de atividade do Zn na solução líquida Zn-Cd a 435ºC pode ser representada como:

$$\ln\gamma_{Zn} = 0,875x_{Cd}^2 - 0,30x_{Cd}^3$$

a) Determine a correspondente expressão para a dependência do $\ln\gamma_{Cd}$ com a composição e calcule a atividade do Cd e do Zn na solução para x_{Cd}=0,7 a 435ºC.

b) Calcule o potencial químico do Cd e do Zn na solução para x_{Cd}=0,7 a 435ºC.

6) Suponha que dois metais A e B formem uma solução sólida regular, com $\Delta H_m=\Omega X_A X_B$, e que a energia livre de Gibbs molar de A puro é G_A^0, enquanto a de B puro é G_B^0. Mostre que o potencial químico de A é dado pela expressão: $\mu_A = G_A^0 + \Omega(1-x_A)^2 + RT\ln x_A$

7) Dois componentes A e B são misturados e formam uma solução, sendo a fração molar de B igual a 0,6. Na Figura 7.19 é mostrada a energia livre de Gibbs molar da solução como uma função da fração molar de B (x_B) a 800K. Determine:

a) as energias livres de Gibbs molares dos componentes A e B puros e a energia livre de Gibbs molar da mistura mecânica desses componentes;

b) os potenciais químicos dos componentes A e B e suas respectivas atividades;

c) a energia livre de Gibbs molar da solução e a sua variação com a mistura (ΔG_m).

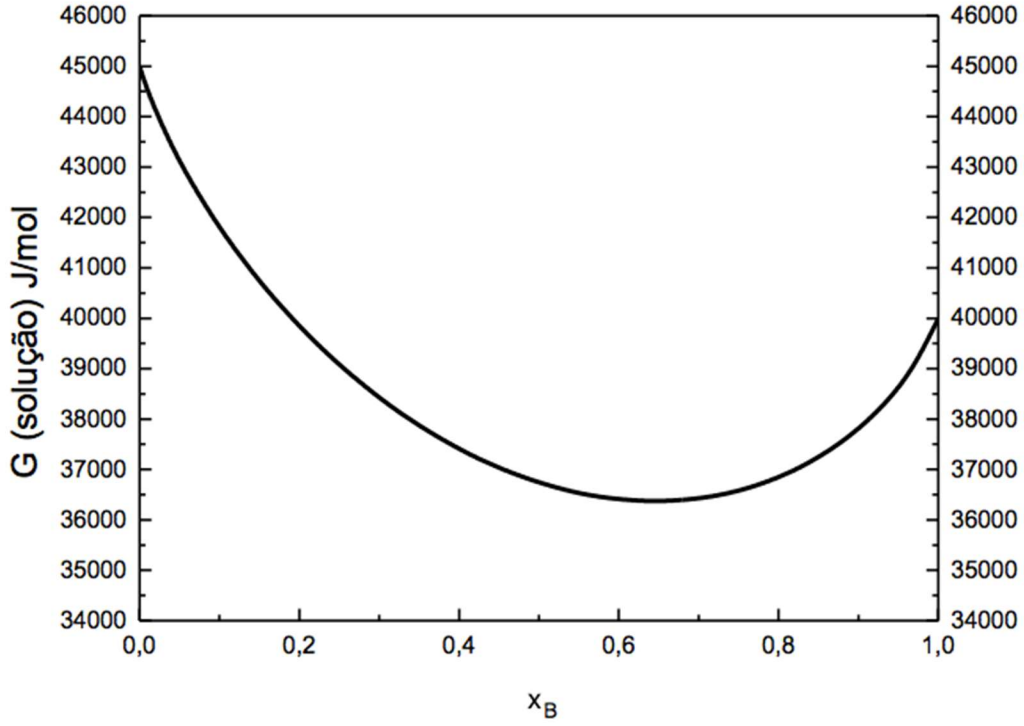


Figura 7.19- Energia livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B.

8) 30g de Sn e 170g de Pb são misturados e formam uma solução sólida à temperatura de 500K. As massas atômicas dos componentes valem M_{Sn}=118,71g/mol e M_{Pb}=207,1g/mol.

a) Determine a % em peso e a fração molar de Sn e Sb.

b) Determine os potenciais químicos e as atividades do Sn e do Sb supondo:

b1) que a solução se comporta como uma solução ideal;

b2) que a solução se comporta como uma solução regular em que $\Delta H_m = 1000 x_{Pb} x_{Sn}$.

9) A energia livre de Gibbs molar de mistura em excesso da solução Al-Zn é representada pela equação:

$$\Delta G_m^{ex} = x_{Al}x_{Zn}\left(9600x_{Zn} + 13200x_{Al}\right)\left(1 - \frac{T}{4000}\right)$$

Determine:

a) ΔS_m^{ex} e ΔS_m função de x_{Al};

b) ΔH_m em função de x_{Al};

c) $\Delta \overline{H}_{Al}$;

d) γ_{Al} e a_{Al} em função de x_{Al} a 500K.

10) Os seguintes dados têm sido obtidos para o Pb na fase líquida Pb-Ag a 1000ºC:

x_{Pb}	0,096	0,143	0,182	0,261	0,293	0,322	0,361	0,403	0,445	0,478
a_{Pb}	0,169	0,254	0,337	0,473	0,508	0,551	0,589	0,604	0,648	0,685

x_{Pb}	0,522	0,590	0,643	0,682	0,742	0,797	0,853	0,891	0,956
a_{Pb}	0,691	0,730	0,747	0,768	0,811	0,829	0,884	0,924	0,983

Faça o gráfico de a_{Pb}, γ_{Pb} e $\ln(\gamma_{Pb})$ em função de x_{Pb}.

Capítulo 8. Termodinâmica dos Diagramas de Fases Binários

8.1 INTRODUÇÃO

Normalmente, os materiais, como os metálicos e cerâmicos, são considerados sistemas termodinâmicos heterogêneos multicomponentes, ou seja, têm mais de um componente em sua estrutura constituída de um agregado de duas ou mais fases. Através dos anos, acumulou-se um enorme volume de informações sobre as mudanças de fases nos materiais e o método mais eficaz de registro dessas informações é o uso de **diagramas de fases ou diagramas de constituição ou diagramas de equilíbrio**. Assim, no equilíbrio, os sistemas heterogêneos multicomponentes podem ser descritos pelos diagramas de fases.

Os diagramas definem as regiões de estabilidade das fases que podem ocorrer em um sistema sob condições de equilíbrio. As coordenadas desses diagramas são: temperatura, pressão e as variáveis de composição química. Os diagramas de fases são um método prático para se descrever as faixas de temperatura, pressão e composição química em que as fases são estáveis.

Em ciência e engenharia de materiais, os diagramas de fases são a base para o estudo de uma grande variedade de processos, tais como: transformações de fases em geral, crescimento de cristais, processos metalúrgicos e reações do estado sólido. Os diagramas de fases são determinados por experimentos térmicos e por cálculos teóricos utilizando modelos termodinâmicos de soluções. Devido as diversas aplicações dos diagramas de fases e a existência de incontáveis sistemas multifásicos de interesse tecnológico, a técnica evoluiu para o que hoje se conhece como método CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams), que utiliza bases de dados termodinâmicos aliadas a programas computacionais para o cálculo consistente de diagramas de fases.

De um diagrama de fases obtém-se um conjunto de informações, tais como: -temperatura de fusão dos componentes; -fases presentes em função da temperatura, pressão e composição química; -composição química das fases em equilíbrio; -quantidade ou fração em massa das fases; -limite de solubilidade em cada fase (concentração máxima de átomos de soluto que pode dissolver-se no solvente para formar uma solução sólida a uma dada temperatura); -a microestrutura que se formará em condições de equilíbrio; -as transformações de fases que podem ocorrer no equilíbrio, considerando um resfriamento muito lento.

É importante enfatizar que os diagramas de equilíbrio identificam transformações de fases em condições de mudanças muito lentas de temperatura. Em situações práticas, onde o

aquecimento e resfriamento ocorrem mais rapidamente, os átomos não têm tempo suficiente para alcançar suas posições de equilíbrio e as transformações iniciam e terminam em temperaturas diferentes das previstas nos diagramas de equilíbrio. Contudo, os diagramas de equilíbrio fornecem informações importantes em procedimentos que envolvem os processos de aquecimento e resfriamento de materiais.

8.2 REGRA DAS FASES DE GIBBS

Nos sistemas termodinâmicos simples, não reativos, multicomponentes (**c** componentes) e multifásicos (heterogêneos: com duas ou mais fases, ou seja, com **p** fases), a estrutura das fases nos materiais pode ser observada com um microscópio ótico ou eletrônico. A estrutura das fases é denominada de **microestrutura**, que pode apresentar diferentes fases, dependendo da termodinâmica envolvida em sua formação.

A **fase** é definida como uma porção homogênea de um sistema que tem características físicas e químicas uniformes, tais como estado de agregação, densidade, estrutura cristalina e composição química. Mesmo um material puro é considerado ser uma fase, como também uma solução sólida, líquida ou gasosa. A fase é uma descrição da estrutura de um material em escala bem superior às dimensões atômicas e moleculares, e são características importantes dos sólidos.

O número de componentes de um sistema é o número mínimo de variáveis de composição que deve ser especificado para definir completamente a composição química de cada fase no sistema. O número de componentes não é necessariamente igual ao número de elementos, espécies ou compostos presentes no sistema, mas é dado por: **c=s-r**, onde **c** é o número de componentes, **s** é o número de constituintes quimicamente distintos e **r** é número de relações algébricas entre as variáveis de composição. Por exemplo, se o sistema constituído de nitrogênio [$N_2(g)$], hidrogênio [$H_2(g)$] e amônia [$NH_3(g)$] é uma mistura não reativa a baixa temperatura: s=3, r=0 e c=3. O mesmo sistema a altas temperaturas é reativo e no equilíbrio: $N_2(g)+3H_2(g)\rightarrow 2NH_3(g)$, r=1, s=3 e c=2, ou seja, têm-se apenas dois componentes.

Foi estabelecido no Capítulo 4 que um sistema termodinâmico simples e não reativo, constituído de **p** fases e **c** componentes químicos, está em equilíbrio estável, supondo que os efeitos superficiais são negligenciáveis, se: - as temperaturas de todas as fases são iguais; - as pressões de todas as fases são iguais; - o potencial químico de cada componente é o mesmo em todas as fases. As condições de equilíbrio são explicitadas pelas Equações (4.23):

$$
\begin{aligned}
&T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \cdots T^{j} = \cdots = T^{p} \\
&P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\gamma} = \cdots P^{j} = \cdots = P^{p} \\
&\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} = \mu_A^{\gamma} = \cdots \mu_A^{j} = \cdots = \mu_A^{p} \\
&\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} = \mu_B^{\gamma} = \cdots \mu_B^{j} = \cdots = \mu_B^{p} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} = \mu_k^{\gamma} = \cdots \mu_k^{j} = \cdots = \mu_k^{p} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\mu_c^{\alpha} = \mu_c^{\beta} = \mu_c^{\gamma} = \cdots \mu_c^{j} = \cdots = \mu_c^{p}
\end{aligned}
\qquad (4.23)
$$

A regra das fases de Gibbs permite determinar o número de variáveis (T, P, fração molar-x_k) que pode variar independentemente sem mudar o número de fases do sistema, isto é, sem mudar o estado termodinâmico de um sistema. Gibbs chamou este número de **f: número de graus de liberdade do sistema**. O valor de **f** é determinado pela diferença entre o número de variáveis intensivas que descrevem o sistema (T, P, x_k) e o número de equações que caracterizam o estado de equilíbrio estável (Equações 4.23).

Analisando as condições de equilíbrio (Equações 4.23) verifica-se que o número de equações independentes é igual ao número de sinais de igual (=), ou seja, o número de equações independentes, $\mathbf{n_{eq}}$, vale:

$$n_{eq}=(p-1).(c+2)$$

onde **p-1** é o número de sinais de igual em uma linha e **c+2** é o número de linhas nas Equações (4.23).

Se o sistema tem **c** componentes, a soma das frações molares desses componentes é sempre igual a 1: $\sum_{k=1}^{c} x_k = 1$. Portanto, existem **c-1** variáveis de composição x_k. Por exemplo, em um sistema ternário, se as frações molares de dois componentes são conhecidas (por exemplo: x_A e x_B), a fração molar do terceiro será: $x_C=1-(x_A+x_B)$.

Para a fase genérica **j** as variáveis que a descrevem são: $T^j, P^j, x_B^j, x_C^j, \ldots x_c^j$. A fração molar do componente A não é uma variável, pois está relacionada com as frações molares dos demais componentes: $x_A^j = 1 - \sum_{k=2}^{c} x_k^j$. Para a fase genérica **j**, o número de variáveis será:

$$(c-1)+2=c+1$$

onde **c-1** é número de variáveis de composição e o número **2** corresponde às variáveis T e P.

Para uma fase existem **c+1** variáveis. Se o sistema tem **p** fases e **c** componentes, o número de variáveis intensivas ($\mathbf{n_v}$) será dado pelo produto do número de fases (**p**) por **c+1**:

$$n_v=p(c+1)$$

O número de graus de liberdade, **f**, é dado pela diferença entre o número de variáveis intensivas e o número de equações independentes:

$$f = n_v - n_{eq} = \left[p(c+1) - (p-1)(c+2) \right]$$

$$f = c - p + 2 \tag{8.1}$$

onde **f** é o número de graus de liberdade, **c** é o número de componentes e **p** é o número de fases do sistema. Esta equação é denominada **regra das fases de Gibbs**. Essa regra é um método simples de se determinar o número mínimo de variáveis intensivas que devem ser especificadas, com o objetivo de determinar, sem ambiguidade, o estado termodinâmico do sistema. A aplicação da regra das fases não requer o conhecimento dos constituintes das fases e somente se aplica a sistemas que estão em equilíbrio.

No caso de um **sistema unário** (c=1) e heterogêneo (p fases), o número de graus de liberdade é f=3-p. Se o sistema for homogêneo ou monofásico, p=1, o número de graus de liberdade é f=2, ou seja, como a composição química é fixa, a pressão e temperatura podem variar independentemente. Duas dimensões são necessárias para mostrar as relações de fases em função da pressão e temperatura.

Na Figura 8.1 é mostrado um diagrama unário típico em duas dimensões, P-T. No diagrama, os três estados de agregação ou fases da matéria são representados por áreas no campo P-T, separadas por curvas de contornos de fases. No ponto I da Figura 8.1, a fase estável em equilíbrio é a sólida e o domínio de estabilidade da fase é uma área. Para p=1, o número de graus de liberdade é f=2 e as combinações de T e P fornecem pontos dentro da área de estabilidade da fase sólida.

O ponto II da Figura 8.1 está sobre uma curva de contorno de fases, onde coexistem em equilíbrio as fases sólida e líquida, e o domínio de estabilidade é uma linha. Existem duas fases, p=2, e o número de graus de liberdade é f=1. Apenas uma das variáveis, T ou P, podem ser independentes, ou seja, se a T for a variável independente a pressão na curva de contorno de fases é uma variável dependente, pois P=P(T) na linha de estabilidade de duas fases.

O ponto III da Figura 8.1 é um ponto triplo, onde coexistem em equilíbrio as três fases: sólida, líquida e vapor. Existem três fases, p=3, e o número de graus de liberdade é f=0. O ponto III é um ponto invariante, ou seja, a pressão e a temperatura não podem variar.

No caso de um **sistema binário** (c=2, componentes A e B) e heterogêneo (p fases), o número de graus de liberdade é f=4-p. Se o sistema for homogêneo, p=1, o número de graus de liberdade é f=3, ou seja, existem três variáveis independentes que especificam o sistema no equilíbrio: pressão, temperatura e composição química (x_A ou x_B, pois x_B=1-x_A). Três

dimensões são necessárias para mostrar as relações de fases como uma função da pressão, temperatura e uma variável composicional. A construção completa de um diagrama binário que represente todas as variáveis requer um espaço tridimensional. Contudo, se a **pressão for constante** (normalmente P=1atm), o número de graus de liberdade se reduz a f=3-p e o sistema pode ser representado em um diagrama bidimensional (com duas variáveis): T e x_B (fração molar do componente B, por exemplo).

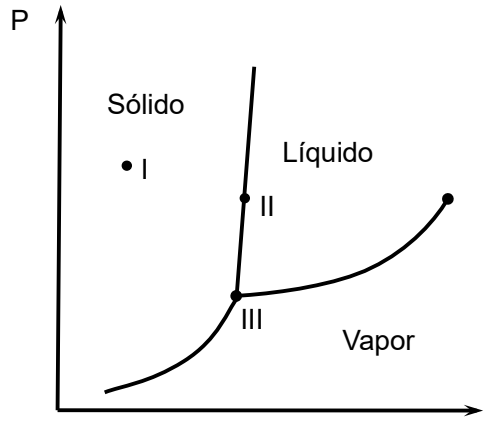


Figura 8.1- Diagrama unário em duas dimensões: P-T.

Na Figura 8.2 é representado um diagrama binário hipotético. Existe uma região, correspondente a altas temperaturas, onde a fase estável é a líquida (ℓ) para as possíveis combinações de temperatura e composição. A região abaixo da linha horizontal que passa pelo III corresponde às fases sólidas α (solução sólida do soluto B no solvente A) e β (solução sólida do soluto A no solvente B). Para todas as combinações possíveis de temperatura e composição nessa região, o sistema encontra-se completamente no estado sólido. Existem ainda duas regiões onde coexistem as fases $\alpha+\ell$ e $\beta+\ell$. Outras duas regiões correspondem ao campo primário da fase α e ao campo primário da fase β. O ponto III representa a mais baixa temperatura na qual a fase líquida pode existir e nesse ponto (**ponto eutético**) toda a fase líquida se solidifica durante o resfriamento.

No ponto I da Figura 8.2, a fase em equilíbrio estável é α e o domínio de estabilidade da fase é uma área. Existe apenas uma fase, p=1, e o número de graus de liberdade é f=2. Combinações de T e x_B fornecem pontos dentro da área de estabilidade da fase sólida. No ponto II da Figura 8.2, as fases estáveis são α e ℓ, e o domínio de estabilidade das fases é uma área. Existem duas fases, p=2, e o número de graus de liberdade é f=1. Apenas uma das variáveis, T ou x_B, podem ser independentes, ou seja, se a T for a variável independente a

fração molar x_B deve variar ao longo das curvas de contornos das fases (x_B seria uma variável dependente). No ponto III da Figura 8.2, coexistem em equilíbrio as três fases: α, β e ℓ. Existem três fases, p=3, e o número de graus de liberdade é f=0. O ponto III é um ponto invariante, ou seja, T e x_B não podem variar. A variação de uma das variáveis (T ou x_B) resultará no desaparecimento de uma ou mais fases. O ponto III é denominado de **ponto eutético**.

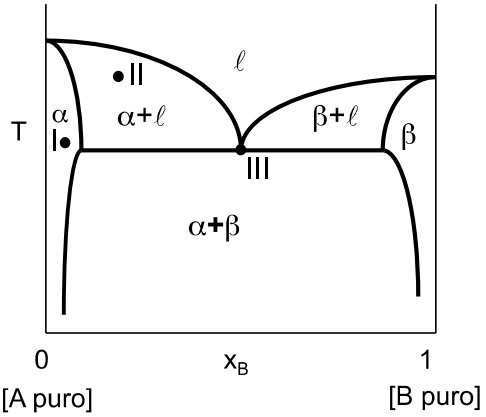


Figura 8.2- Diagrama de fases binário hipotético à pressão constante.

No caso de um **sistema ternário** (c=3) e heterogêneo (p fases), o número de graus de liberdade é f=5-p. Se p=1, o número de graus de liberdade é f=4, ou seja, existem quatro variáveis independentes que especificam o sistema no equilíbrio: pressão, temperatura e composição química (x_A e x_B, por exemplo). A construção completa de um diagrama que represente todas essas variáveis requer um espaço de quatro dimensões. Portanto, para representar o diagrama ternário em três dimensões a pressão é fixada, normalmente P=1atm. O número de graus de liberdade torna-se f=4-p e o sistema pode ser representado com três variáveis independentes: temperatura e duas variáveis de composição.

No diagrama tridimensional, normalmente as composições são representadas em coordenadas triangulares no plano horizontal e a temperatura no eixo vertical. Para plotar as composições ternárias é comum usar um **triângulo equilátero** (**triângulo de Gibbs**) com coordenadas: % molar ou % em peso. Os três componentes puros são representados nos vértices do triângulo (Figura 8.3). Composições binárias são representadas nos lados do triângulo. Pontos de composição dentro do triângulo representam misturas dos três componentes. As linhas paralelas ao lado oposto ao vértice, para qualquer componente dado, são o lugar geométrico dos pontos para os quais aquele componente tem um valor de fração molar ou de % em peso constante.

Na Figura 8.4 é representada uma projeção da superfície *liquidus* no triângulo de

composição de um diagrama ternário hipotético, onde os componentes A, B e C são mutuamente insolúveis. Para pressão fixa e sendo o número de componentes c=3, o número de graus de liberdade é f=4-p.

O ponto I da Figura 8.4 se encontra no campo das fases estáveis C e ℓ. Existem duas fases, p=2, e o número de graus de liberdade é f=4-p=4-2=2. Para manter o equilíbrio, ou seja, para que C e ℓ se mantenham como fases estáveis, a composição e a temperatura podem variar independentemente. O ponto II se encontra na curva de contorno que separa os campos bifásicos estáveis: C+ℓ e A+ℓ. Existem três fases, p=3, e o número de graus de liberdade é f=1. Para manter o equilíbrio, ou seja, para que A, C e ℓ coexistam como fases estáveis, somente a temperatura pode variar independentemente. O ponto III representa um eutético ternário, onde os três campos bifásicos, A+ℓ, B+ℓ e C+ℓ, se encontram e existem quatro fases em equilíbrio, p=4, e f=0. O ponto III é um ponto invariante, o que significa que a temperatura e a composição química são fixas no ponto eutético, onde coexistem quatro fases em equilíbrio. Qualquer mudança na temperatura ou composição resultará no desaparecimento de uma ou mais fases.

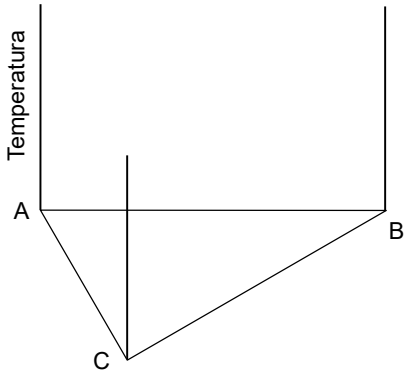


Figura 8.3- Representação no espaço de um diagrama de fases ternário.

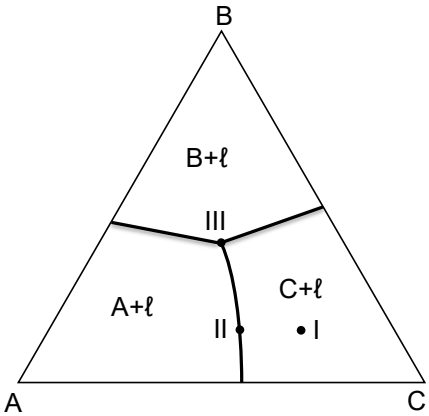


Figura 8.4- Projeção da superfície *liquidus* no triângulo de composição de um diagrama ternário hipotético, onde os componentes são mutuamente insolúveis.

8.3 REGRA DA ALAVANCA

Qualquer estado de um sistema termodinâmico pode ser representado por um ponto no diagrama de fases. Para cada ponto, o diagrama deve nos informar: -quantas fases existem no sistema em equilíbrio; -que fases são essas; -a composição química das fases presentes; - a quantidade ou fração em massa de cada fase.

A quantidade ou fração em massa de cada fase em uma região bifásica de um diagrama de fases é obtida pela **regra da alavanca**, a qual está relacionada com às composições químicas das fases e à composição química global do sistema.

Na Figura 8.5 é mostrada uma porção de um diagrama binário hipotético em que todas as fases presentes são sólidas. Existem dois campos de fases únicas, denominadas de α e β, separados pelo campo bifásico $\alpha+\beta$. Na temperatura T_1, o componente B pode se dissolver no componente A em qualquer proporção até o limite do campo monofásico α: ponto de composição **a** ($\%W_B^{\alpha}$- % em peso de B na fase α). Na mesma temperatura, o componente A pode se dissolver no componente B em qualquer proporção até o ponto de composição **b** ($\%W_B^{\beta}$), no limite do campo monofásico β. Na temperatura T_1, qualquer sistema com composição menor que $\%W_B^{\alpha}$ existirá como uma fase sólida α; qualquer sistema com composição maior que $\%W_B^{\beta}$ existirá como uma fase sólida β; qualquer sistema com composição entre $\%W_B^{\alpha}$ e $\%W_B^{\beta}$ existirá como uma mistura das duas fases sólidas α e β, pois o sistema contém mais componente B do que pode ser dissolvido em A e mais componente A do que pode se dissolver em B. No equilíbrio, à temperatura T_1, as fases estarão saturadas e as composições químicas das fases α e β são $\%W_B^{\alpha}$ e $\%W_B^{\beta}$, respectivamente.

Para determinar a composição química das fases presentes é necessário localizar o ponto de composição no diagrama de fases. Se somente uma fase está presente, a composição da fase é a composição global do sistema (ponto I na Figura 8.5); a composição da fase α é dada pela composição global do sistema, ou seja, a porcentagem em peso dos componentes: $\%W_A^I$ e $\%W_B^I = 100 - \%W_A^I$. Para um sistema com coordenadas de composição química e temperatura localizadas em uma região bifásica (ponto **c**), a composição das fases pode ser determinada desenhando uma linha horizontal (isoterma), denominada **linha de amarração ou conodial**, entre as duas curvas de contornos de fases à temperatura dada. A linha de amarração é uma porção da isoterma que conecta os pontos de composição química de duas fases em equilíbrio estável. Então, traça-se linhas perpendiculares ao eixo de composição a partir das interseções da linha de amarração com cada curva de contorno e lê-se a composição

química das fases. Na Figura 8.5 a composição global do sistema é $\%W_B^0$ e a composição química das fases são: fase $\alpha \rightarrow \%W_B^\alpha$ e $\%W_A^\alpha = 100 - \%W_B^\alpha$; fase $\beta \rightarrow \%W_B^\beta$ e $\%W_A^\beta = 100 - \%W_B^\beta$.

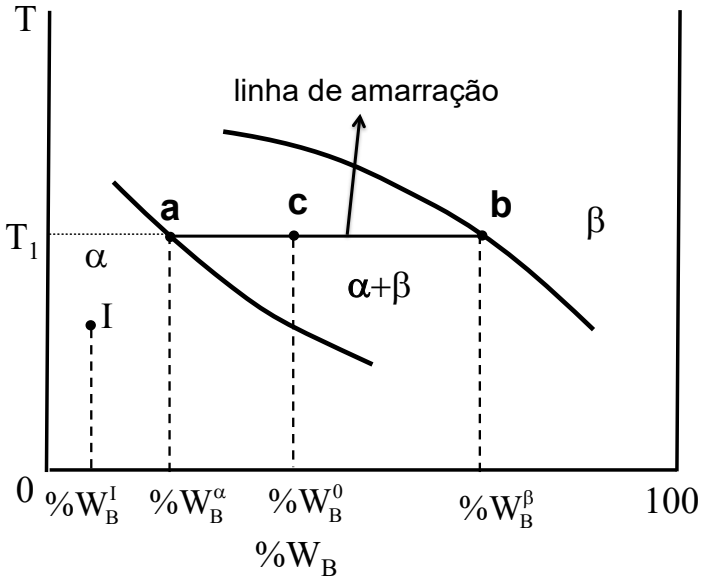


Figura 8.5- Porção de um diagrama binário hipotético. $\%W_B$: porcentagem em peso de B.

A **fração em massa ou quantidade da fase** é definida pela razão entre a massa da fase e a soma das massas das fases que coexistem em equilíbrio. Considerando o ponto de composição **c** no diagrama de fases da Figura 8.5, referente às coordenadas T_1 e $\%W_B^0$, tem-se as fases α e β coexistindo em equilíbrio com composições $\%W_B^\alpha$ e $\%W_B^\beta$, respectivamente, e as frações em massa das fases α (f_α) e β (f_β) são:

$$f_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} \quad \text{e} \quad f_\beta = \frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \quad \Rightarrow \quad f_\alpha + f_\beta = 1 \tag{8.2}$$

onde f_α e f_β variam de 0 a 1. Se as frações em massa forem calculadas em porcentagem, a Equação (8.2) torna-se:

$$f_\alpha(\%) = \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta}100 \quad \text{e} \quad f_\beta(\%) = \frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}100 \quad \Rightarrow \quad f_\alpha(\%) + f_\beta(\%) = 100 \tag{8.3}$$

O ponto de composição I no diagrama de fases (Figura 8.5) está situado em um campo monofásico (fase α), o que implica que o sistema é composto apenas dessa fase e a fração em massa da fase α é igual a 1 (ou 100%).

Para o ponto de composição **c** no diagrama de fases da Figura 8.5, referente às

coordenadas T_1 e $\%W_B^0$, as frações em massa das fases α e β são determinadas pela conservação da massa. Aplicando a conservação da massa para o componente B (o mesmo resultado seria obtido se fosse escolhido o componente A), tem-se que a massa total de B é igual a soma das massas de B nas fases α e β:

$$\text{massa de B} = \text{massa de B em } \alpha + \text{massa de B em } \beta$$

$$\%W_B^0(m_\alpha + m_\beta) = \%W_B^\alpha m_\alpha + \%W_B^\beta m_\beta$$

$$\%W_B^0 = \%W_B^\alpha \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} + \%W_B^\beta \frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}$$

A partir da Equação (8.2):

$$\%W_B^0 = \%W_B^\alpha f_\alpha + \%W_B^\beta f_\beta \quad \text{Mas}: f_\beta = 1 - f_\alpha$$

$$\%W_B^0 = \%W_B^\alpha f_\alpha + \%W_B^\beta (1 - f_\alpha)$$

$$f_\alpha = \frac{\%W_B^\beta - \%W_B^0}{\%W_B^\beta - \%W_B^\alpha} = \frac{\overline{cb}}{\overline{ab}} \quad \text{e} \quad f_\beta = 1 - f_\alpha = \frac{\%W_B^0 - \%W_B^\alpha}{\%W_B^\beta - \%W_B^\alpha} = \frac{\overline{ac}}{\overline{ab}} \tag{8.4}$$

onde $\overline{cb}$ é a diferença entre as composições da fase β e a do sistema; $\overline{ac}$ é a diferença entre as composições da fase α e a do sistema; $\overline{ab}$ é a diferença entre as composições da fase β e da fase α. A regra da alavanca estabelece que a quantidade relativa de uma dada fase é proporcional ao comprimento da linha de amarração no lado oposto ao ponto de composição global do sistema na linha de amarração. Se a composição for dada em kg/m^3 ou fração molar ou % molar, a forma das Equações (8.4) não muda.

8.4 ESTABILIDADE RELATIVA. EQUILÍBRIO DE DUAS FASES

Em sistemas unários todas as fases têm a mesma composição química e o equilíbrio depende apenas da pressão e temperatura como variáveis. Contudo, em sistemas com dois ou mais componentes, a composição química também varia. Assim, para entender as transformações de fases em sistemas multicomponentes é necessário conhecer como a energia livre de Gibbs de uma dada fase varia com a composição, temperatura e pressão. Supondo que a pressão se mantém fixa, normalmente P=1atm, o foco é sobre as mudanças na composição e temperatura.

Considere uma solução homogênea sob condições de pressão e temperatura constantes. Devido ao movimento de átomos na solução, existem pequenas flutuações locais e por meio dessas flutuações a solução pode se decompor em uma mistura de fases, caracterizadas por composições inicialmente próximas da composição da solução. Se a energia livre de Gibbs da mistura das duas fases é mais baixa que a da solução, então a solução é instável e posterior

decomposição deve ocorrer para produzir fases que têm uma energia livre de Gibbs mais baixa. Se a energia livre de Gibbs da solução é mais baixa do que qualquer mistura de fases que surgem devido às flutuações, a decomposição não ocorrerá (Figura 8.6).

Observa-se, na Figura 8.6, que a condição para que a energia livre de Gibbs da solução homogênea seja menor do que a da mistura das duas fases é que a curva da energia livre de Gibbs molar, em função da fração molar do componente B, seja **côncava para cima**, ou seja:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_B^2}\right)_{T,P} > 0$$

Essa equação estabelece que os coeficientes angulares das tangentes à curva ΔG_m em função de x_B crescem à medida que x_B cresce.

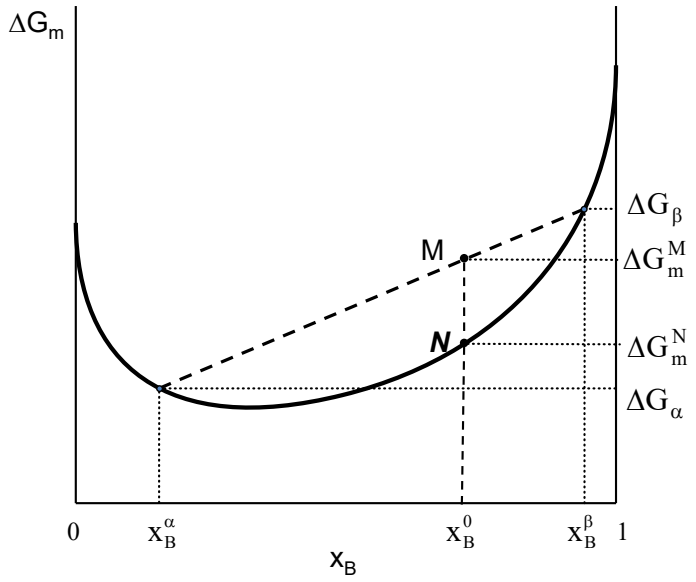


Figura 8.6- Energia livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B.

Para o caso em que as fases sólidas não desenvolvem a mesma estrutura cristalina, cada uma das fases apresentará a sua própria curva de energia livre. Na Figura 8.7 é representada a energia livre de Gibbs molar de mistura de duas fases sólidas a uma dada temperatura. Observa-se, nesse exemplo, que a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase sólida α é menor do que a da fase β e para toda a faixa de composição a fase sólida α é estável.

Na Figura 8.8 é mostrada a curva de energia livre de Gibbs molar de mistura de uma fase α em função de x_B a uma dada temperatura. Se a composição global do sistema é x_B^0, a tangente à curva no ponto C nos informa os valores dos potenciais químicos dos componentes A e B na solução ou fase α. O valor da tangente à curva em C é:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m^{\alpha}}{\partial x_B}\right)_{x_B^0} = \Delta\mu_A^{\alpha} - \Delta\mu_B^{\alpha} \tag{8.5}$$

onde $\Delta\mu_A^{\alpha}$ e $\Delta\mu_B^{\alpha}$ são os potenciais químicos dos componentes A e B, respectivamente, em relação ao estado de referência.

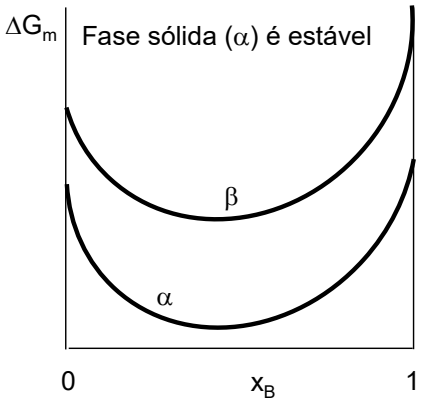


Figura 8.7- Energia livre de Gibbs molar de mistura de duas fases em função de x_B.

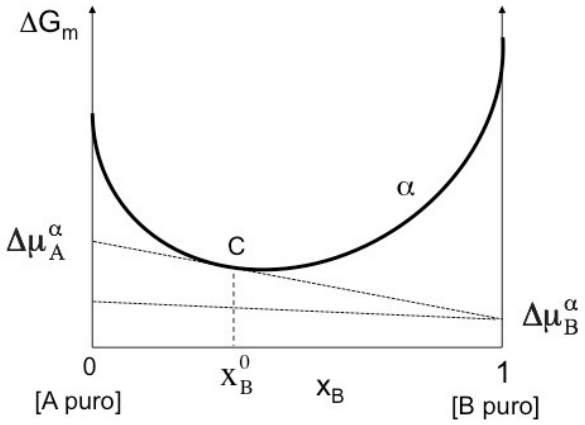


Figura 8.8- Potencial químico dos componentes A e B na fase binária.

Para analisar o equilíbrio de duas fases em sistemas binários, considere as fases α (solução sólida de B em A) e β (solução sólida de A em B). Se as fases α e β estão em equilíbrio estável, sendo que elas estão à mesma temperatura (T) e pressão (P), as condições de equilíbrio estabelecem que não há gradiente de potencial químico dos componentes A e B nas duas fases:

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} \quad \text{e} \quad \mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} \tag{8.6}$$

Usando o mesmo estado de referência de A (A puro: G_A^0) e de B (B puro: G_B^0) no cálculo dos potenciais químicos dos componentes A e B nas fases α e β, a Equação (8.6) torna-se:

$$\mu_A^\alpha - G_A^0 = \mu_A^\beta - G_A^0 \quad \text{e} \quad \mu_B^\alpha - G_B^0 = \mu_B^\beta - G_B^0$$
$$\Delta\mu_A^\alpha = \Delta\mu_A^\beta \quad \text{e} \quad \Delta\mu_B^\alpha = \Delta\mu_B^\beta \quad \text{ou} \quad a_A^\alpha = a_A^\beta \quad \text{e} \quad a_B^\alpha = a_B^\beta \tag{8.7}$$

onde $\mathbf{a_k}$ é atividade do componente na fase; as fases α e β estão em equilíbrio estável.

Subtraindo membro a membro as Equações (8.7):

$$\Delta\mu_A^\alpha - \Delta\mu_B^\alpha = \Delta\mu_A^\beta - \Delta\mu_B^\beta \tag{8.8}$$

Se os átomos de um dado componente têm o mesmo potencial químico em ambas as fases, então não há tendência deles migrarem e o sistema estará em equilíbrio estável, se essa condição se aplicar a todos os componentes. Desde que a variação da energia livre de Gibbs de uma fase com a fração molar do componente é única para essa fase, a fração molar de um componente não é idêntica nas fases que estão em equilíbrio, ou seja:

$$x_B^\alpha \neq x_B^\beta$$

Se comparar os membros da Equação (8.8) com a Equação (8.5), observa-se que as tangentes às curvas de energia livre de Gibbs em função de x_B para as fases α e β têm a mesma inclinação:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m^\alpha}{\partial x_B}\right)_{x_B^\alpha} = \Delta\mu_A^\alpha - \Delta\mu_B^\alpha \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \Delta G_m^\beta}{\partial x_B}\right)_{x_B^\beta} = \Delta\mu_A^\beta - \Delta\mu_B^\beta$$
$$\therefore \quad \left(\frac{\partial \Delta G_m^\alpha}{\partial x_B}\right)_{x_B^\alpha} = \left(\frac{\partial \Delta G_m^\beta}{\partial x_B}\right)_{x_B^\beta} \tag{8.9}$$

Assim, traçando a **tangente comum** (mesma linha tangente) às duas curvas de energia livre de Gibbs em função de x_B, que se cruzam, obtém-se a composição das fases α e β que coexistem em equilíbrio, x_B^α e x_B^β, respectivamente (Figura 8.9).

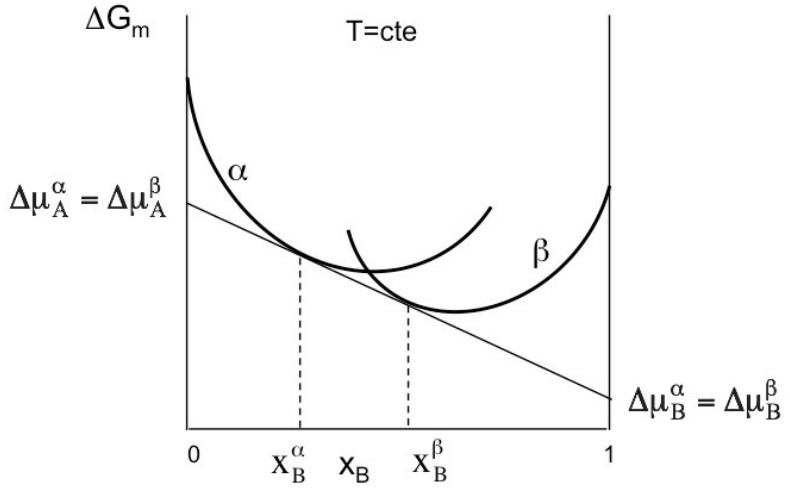


Figura 8.9- ΔG_m em função de x_B; tangente comum às curvas de energia livre de Gibbs.

Na Figura 8.10a é mostrada as curvas de energia livre de Gibbs molar de mistura das fases α e β à temperatura T_1; a curva da energia livre de Gibbs da fase α mostra um mínimo na região rica em A e curva da fase β mostra um mínimo na região rica em B. Para composições do sistema entre x_B^α e x_B^β (obtidas traçando a tangente comum às duas curvas), tem-se as duas fases α e β em equilíbrio; para $x_B < x_B^\alpha$ a fase estável é α, pois essa fase tem menor energia livre de Gibbs; para $x_B > x_B^\beta$ a fase estável é β, pois ela tem menor energia livre de Gibbs.

Quando a pressão é fixa e a temperatura varia, no diagrama de fases temperatura como uma função da composição, as composições x_B^α e x_B^β definem domínios onde existem fases únicas e domínios onde duas fases coexistem em equilíbrio. Na Figura 8.10b é sumarizada esta informação na linha de amarração à temperatura T_1. Observa-se que o campo bifásico de equilíbrio, α+β, separa os campos monofásicos α e β. Na Figura 8.10c são mostradas as frações em massa das fase em função da fração molar do componente B, calculadas pela regra da alavanca, para a temperatura T_1.

Para a composição global do sistema x_B^0, observa-se que a energia livre de Gibbs molar de mistura das fases α ($\Delta G_m^{\alpha 0}$) e β ($\Delta G_m^{\beta 0}$) são maiores do que a energia livre de Gibbs resultante da decomposição em duas fases α e β, ΔG_m^M, cujas composições são x_B^α e x_B^β, respectivamente. A separação dos átomos em duas fases causa uma diminuição da energia livre Gibbs.

A energia livre de Gibbs molar da mistura mecânica das fases α e β é uma combinação linear das energias livres de Gibbs molar de mistura das fases α (ΔG_m^α) e β (ΔG_m^β) e cujo valor corresponde ao ponto M sobre o segmento de reta que une os pontos de ΔG_m^α e ΔG_m^β. Usando a regra da alavanca:

$$\Delta G_m^M = f_\alpha \Delta G_m^\alpha + f_\beta \Delta G_m^\beta \quad \text{Como: } f_\alpha = \frac{x_B^\beta - x_B^0}{x_B^\beta - x_B^\alpha} \quad \text{e} \quad f_\beta = \frac{x_B^0 - x_B^\alpha}{x_B^\beta - x_B^\alpha}$$

$$\Delta G_m^M = \frac{x_B^\beta - x_B^0}{x_B^\beta - x_B^\alpha} \Delta G_m^\alpha + \frac{x_B^0 - x_B^\alpha}{x_B^\beta - x_B^\alpha} \Delta G_m^\beta \qquad (8.10)$$

Considere um sistema binário, componentes A e B, e três fases (α, β, δ) a uma dada pressão e temperatura. As curvas de energia livre de Gibbs molar de mistura dessas fases têm as posições relativas mostradas na Figura 8.11a, onde a curva de energia livre de Gibbs de δ não intercepta a reta da tangente comum às curvas de α e β. Nesse caso, para composição química (x_B) entre x_B^α e x_B^β, a energia livre de Gibbs molar da mistura mecânica das fases α e β (representada pelo ponto M) é menor que a energia livre de Gibbs molar da mistura das fases

α e δ (representada pelo ponto M') ou fases δ e β (representada pelo ponto M''). Então, no equilíbrio, a fase δ é instável a pequenas flutuações de composição química.

No caso da Figura 8.11b, onde a curva de energia livre de Gibbs de mistura da fase δ intercepta a tangente comum às curvas de energia livre de Gibbs das fases α e β, os domínios de equilíbrio são definidos por duas tangentes comuns às curvas de energia livre de Gibbs das fases α/δ e δ/β; as duas regiões α + δ e δ + β são separadas pela região da fase única δ.

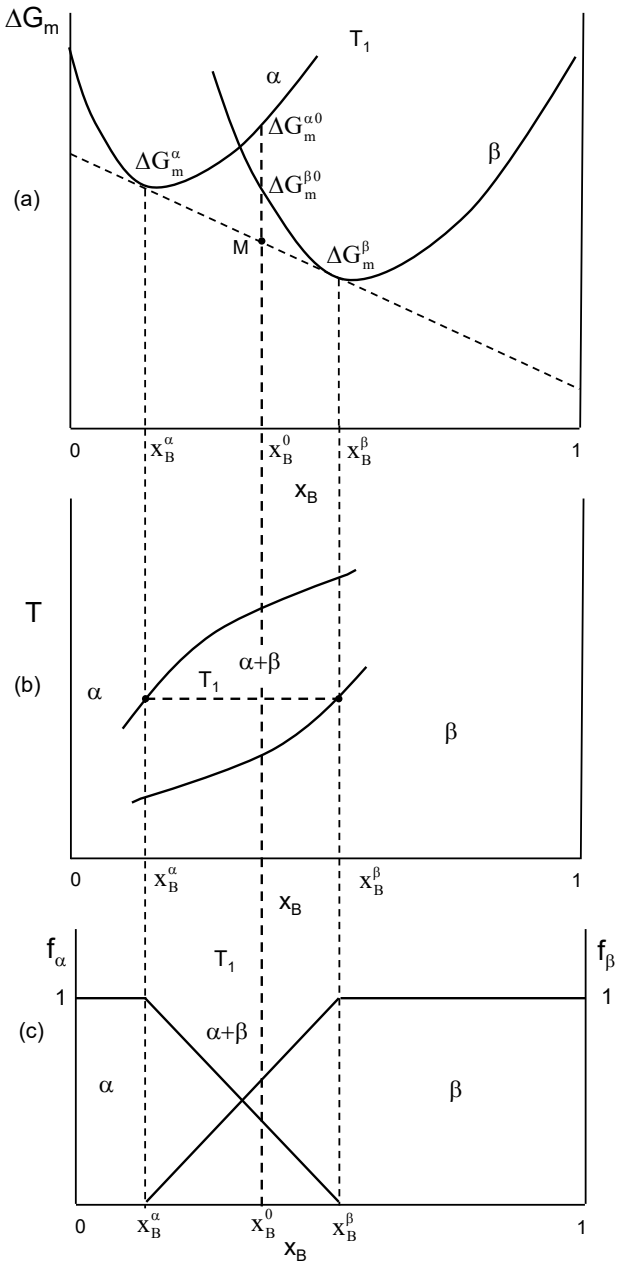


Figura 8.10- No equilíbrio, o sistema com composição x_B^0 tem a energia livre de Gibbs da mistura das fases α e β, ΔG_m^M, cujas composições são de x_B^α e x_B^β, respectivamente.

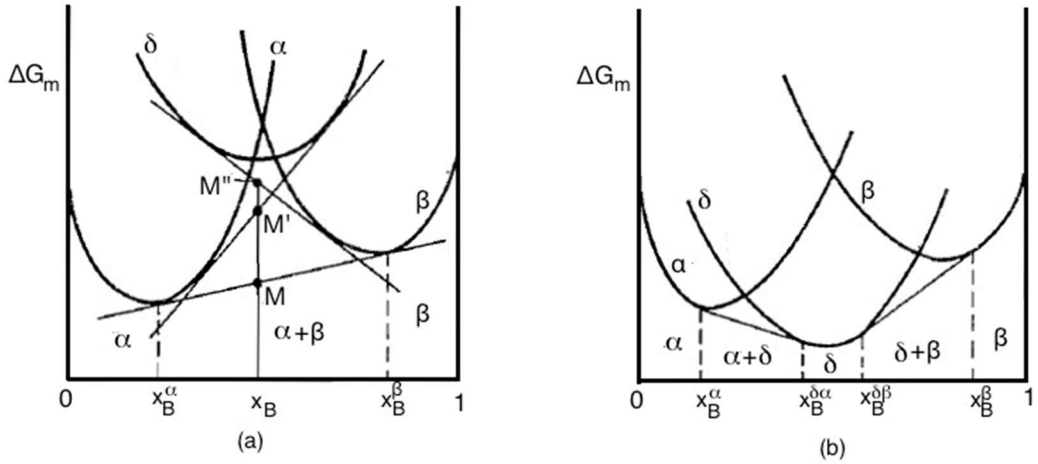


Figura 8.11- Fase δ como: (a) instável; (b) estável.

8.5 FALHA DE MISCIBILIDADE. CURVA ESPINODAL

Em uma solução regular, considerando $\Omega>0$ e $\Delta H_m>0$, a mistura dos componentes A e B formando uma solução homogênea só é favorável se $|-T\Delta S_m|>\Delta H_m$, ou seja, a formação da solução só é favorável a altas temperaturas, quando o valor da energia livre de Gibbs molar de mistura é negativo ($\Delta G_m<0$). Para um dado valor de Ω, existe um valor crítico de temperatura, T_C, abaixo da qual a solução homogênea não é estável, ocorrendo a separação de fases. Acima da temperatura crítica a solução homogênea é estável. A temperatura crítica está associada à **falha ou hiato de miscibilidade** (a solução homogênea se dissocia em duas fases) e é determinada pela magnitude do entalpia de mistura (ΔH_m), ou seja, a temperatura crítica depende do valor de Ω. A separação de fases resulta em uma energia livre de Gibbs molar da mistura mecânica dessas fases menor que a de uma solução homogênea.

Na Figura 8.12 é mostrada a variação de ΔG_m com a composição para um dado valor de $\Omega>0$ e a uma temperatura menor que a temperatura crítica. São mostradas também as curvas das derivadas primeira e segunda de ΔG_m em relação a x_B.

A solução homogênea pode em princípio torna-se instável por meio de perturbações na composição química, levando ao desenvolvimento de regiões ricas em A e B, ou seja, a solução homogênea pode se decompor em uma mistura de fases, se a energia livre de Gibbs da mistura das duas fases é menor que a da solução. Os pontos Y e Z são os pontos de composição das fases, obtidos pela construção da tangente comum, que coexistem em equilíbrio a uma dada temperatura e que surgem da decomposição ou falha de miscibilidade da solução homogênea. Os pontos de composição Y e Z são denominados de **pontos nodais**. Uma solução homogênea ou fase com composições entre os pontos Y e Z não é estável para

se manter e se dissocia em duas fases (α_Y e α_Z). Aparecerá um falha de miscibilidade no diagrama de fases.

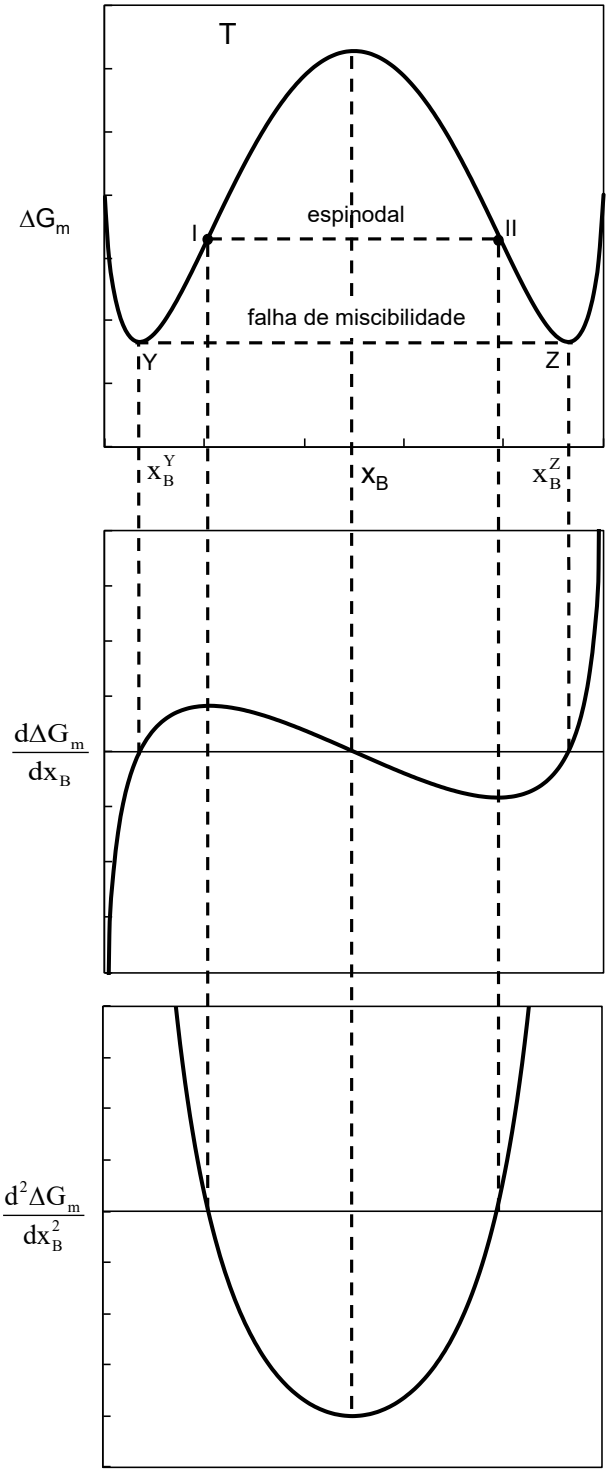


Figura 8.12- ΔG_m, $d\Delta G_m / dx_B$ e $d^2\Delta G_m / dx_B^2$ em função de x_B para uma solução regular com $\Omega>0$, $T<T_C$.

A partir da Equação (7.87), que relaciona a energia livre de Gibbs molar de mistura de uma solução regular com a temperatura e composição química, pode-se determinar a **curva nodal** ou **falha de miscibilidade**:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B}\right) = \frac{\partial}{\partial x_B}\{\Omega(1-x_B)x_B + RT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B]\}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B}\right) = \Omega(1-2x_B) + RT\ln\frac{x_B}{1-x_B} = 0 \quad \Rightarrow T = \frac{\Omega(2x_B-1)}{R\ln\frac{x_B}{1-x_B}} \tag{8.11}$$

A temperatura crítica, T_C, é a temperatura abaixo da qual irá ocorrer a falha de miscibilidade ou decomposição da solução em duas fases, para uma dada composição da solução. Acima de T_C, a curvatura de ΔG_m em função de x_B é côncava para cima e a solução é homogênea. Abaixo de T_C, a curvatura de ΔG_m em função de x_B tem dois mínimos e há dois pontos de inflexão (I e II), denominados **pontos espinodais**, onde:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_B^2}\right) = 0 \tag{8.12a}$$

O gráfico de $d^2\Delta G_m / dx_B^2$ tem concavidade para cima e um ponto de mínimo correspondente a:

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x_B^3}\right) = 0 \tag{8.12b}$$

Com o aumento da temperatura no sentido de T_C, os pontos espinodais se aproximam e o ponto de mínimo da curva da derivada segunda de ΔG_m em relação a x_B se move em direção aos pontos espinodais. Em T_C os três pontos serão coincidentes (Figura 8.13).

Assim, na temperatura crítica as derivadas segunda e terceira em relação à composição são simultaneamente iguais a zero, para composição química média do sistema, x_B^S, na qual a falha de miscibilidade torna-se iminente:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_B^2}\right) = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x_B^3}\right) = 0 \tag{8.13}$$

Calculando a derivada segunda da Equação (8.11):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_B^2}\right) = -2\Omega + RT\left(\frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad T = \frac{2\Omega}{R}x_B(1-x_B) \tag{8.14}$$

Esta equação é a **curva espinodal**, ou seja, o lugar geométrico dos pontos de inflexão. Soluções homogêneas que são resfriadas dentro do intervalo de composição entre os pontos espinodais (pontos de composição I e II, Figura 8.12) podem, em princípio, torna-se instável

sob perturbações infinitesimais na composição química, levando a formação de duas fases, uma rica em A e a outra rica em B. Esse processo é denominado de **decomposição espinodal**.

Se a solução homogênea é resfriada em uma região de composição entre os pontos nodais e espinodais (Y-I e II-Z), grandes flutuações de composição são necessárias antes que ocorra a separação de fases, a qual se dá por um processo denominado **nucleação e crescimento**.

A derivada terceira da Equação (8.14) resulta:

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x_B^3}\right) = RT\left(\frac{1}{x_A^2} - \frac{1}{x_B^2}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad x_A = x_B = x_B^S = 0,5$$

Substituindo estes valores na Equação (8.14), a temperatura crítica vale:

$$T_C = \frac{\Omega}{2R} \tag{8.15}$$

Como Ω é positivo, a interação entre os átomos A e B é equivalente a repulsão (as interações entre átomos idênticos, A-A ou B-B, são mais fortes do que as dos átomos diferentes A-B). Quanto mais repulsiva for a interação entre os átomos A-B maior será o valor de Ω e maior será o valor T_C.

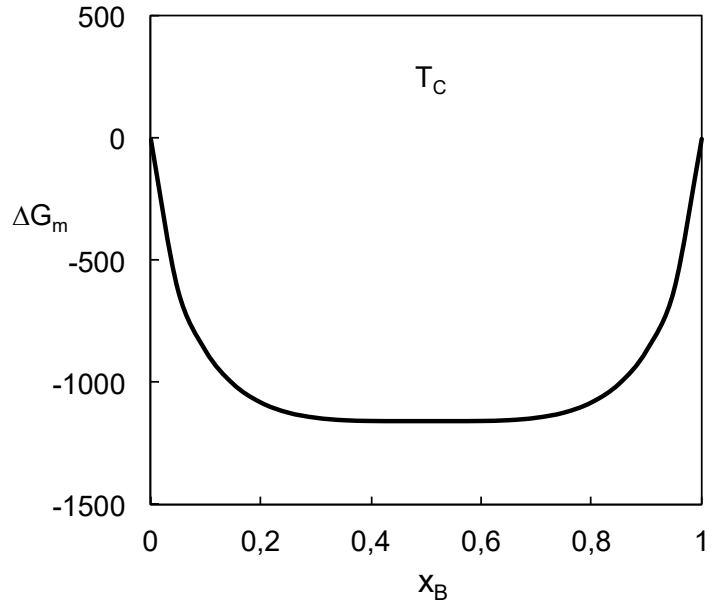


Figura 8.13- ΔG_m em função de x_B para uma solução regular com Ω>0 à temperatura crítica.

Na Figura 8.14 é mostrada a curva de energia livre de Gibbs de mistura em função da fração molar do componente B a uma temperatura T_2 e o diagrama de fases com uma falha de miscibilidade, ilustrando a decomposição espinodal. A separação de fases ocorre sempre que o sistema tem composição química na região instável do diagrama. A curva nodal é obtida

pela construção da tangente comum no diagrama de energia livre de Gibbs. Quando a $T>T_C$, tem-se uma solução homogênea ou a fase α. A composição química das fases em equilíbrio são aquelas correspondentes aos valores mínimos da energia livre de Gibbs. As regiões em que a composição química do sistema se situa entre pontos espinodais correspondem àquelas em que a decomposição espinodal pode ocorrer, a uma dada temperatura. Dentro da região espinodal pequenas flutuações são suficientes para que haja uma separação de fases no sistema.

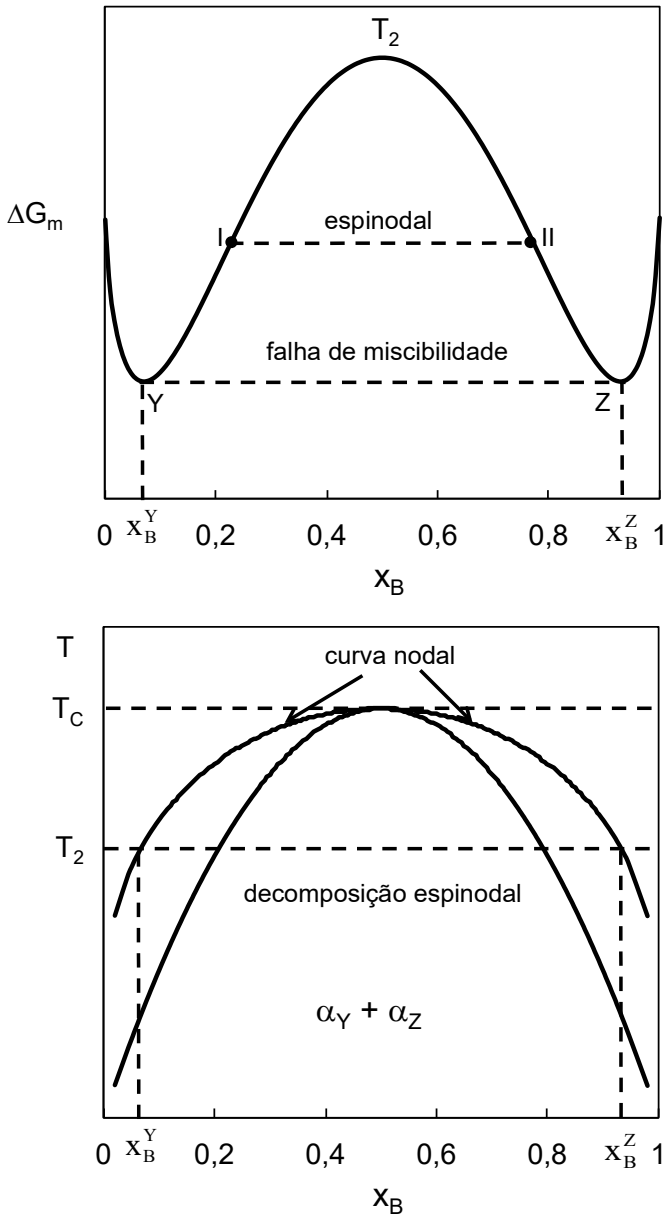


Figura 8.14- Diagrama de energia livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B a uma temperatura $T_2<T_C$ e o correspondente diagrama de fases com a falha de miscibilidade.

8.6 ESTADO DE REFERÊNCIA

Para se avaliar a energia livre de Gibbs de um sistema, os componentes A e B devem estar no mesmo estado de referência. Por exemplo, se a solução líquida a T=750ºC e P=1atm tem como estado de referência {A,B}={ℓ,ℓ} (ℓ=líquido) a mesma T e P e a solução sólida a T=750ºC e P=1atm tem como estado de referência {A,B}={α,α} (α=sólido) a mesma T e P, as energias livres de Gibbs de mistura das duas fases não podem ser comparadas, pois os componentes A e B não estão no mesmo estado de referência nas duas soluções.

Exemplos em que os componentes estão no mesmo estado de referência nas duas soluções:

1º- solução sólida (α): {α,α}; solução líquida (ℓ): {α,α}, onde {α,α} significa que no estado de referência A é puro e sólido e B é puro e sólido.

2º- solução sólida (α): {α,ℓ}; solução líquida (ℓ): {α,ℓ}, onde {α,ℓ} significa que no estado de referência A é puro e sólido e B é puro e líquido.

3º- solução sólida (α): {ℓ,ℓ}; solução líquida (ℓ): {ℓ,ℓ}, onde {ℓ,ℓ} significa que no estado de referência A é puro e líquido e B é puro e líquido.

8.6.1 Mudança no estado de referência

Seja o estado de referência A puro e sólido (α) e B puro e líquido (ℓ): {α,ℓ} e duas soluções: sólida (α) e líquida (ℓ).

Ao misturar os componentes puros A e B em seus estados de referência, a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase α é dada por:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\ell\} = x_A^{\alpha}\Delta\bar{G}_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\Delta\bar{G}_B^{\alpha} \tag{8.16}$$

Denominando de $G_A^{0\alpha}$ a energia livre de Gibbs molar de A puro e sólido e de $G_B^{0\ell}$ a energia livre de Gibbs molar de B puro e líquido, a Equação (8.16) torna-se:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\ell\} = x_A^{\alpha}\left(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha}\right) + x_B^{\alpha}\left(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell}\right) \tag{8.17}$$

Somando e subtraindo $G_B^{0\alpha}$ ao segundo termo do segundo membro da Equação (8.17):

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\ell\} = x_A^{\alpha}\left(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha}\right) + x_B^{\alpha}\left(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell} + G_B^{0\alpha} - G_B^{0\alpha}\right)$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\ell\} = x_A^{\alpha}\left(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha}\right) + x_B^{\alpha}\left(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\alpha}\right) + x_B^{\alpha}\left(G_B^{0\alpha} - G_B^{0\ell}\right) \tag{8.18}$$

O termo $G_B^{0\alpha} - G_B^{0\ell} = \Delta G_B^0(\ell \rightarrow \alpha)$ se refere à variação de energia livre de Gibbs molar de B puro quando é transformado da fase líquida para a sólida a uma dada temperatura. **Na fusão**, a variação de energia livre de Gibbs molar do componente B puro é:

$$\Delta G_B^0(\alpha \to \ell) = G_B^{0\ell} - G_B^{0\alpha} \tag{8.19}$$

Os dois primeiros termos do segundo membro se referem a energia libre de Gibbs de mistura da fase α, que deve ser computado do modelo de solução, sendo A e B puros e sólidos como estado de referência:

$$\Delta G_m^\alpha\{\alpha,\alpha\} = x_A^\alpha\left(\bar{G}_A^\alpha - G_A^{0\alpha}\right) + x_B^\alpha\left(\bar{G}_B^\alpha - G_B^{0\alpha}\right) \tag{8.20}$$

Substituindo as Equações (8.19) e (8.20) na Equação (8.18):

$$\Delta G_m^\alpha\{\alpha,\ell\} = \Delta G_m^\alpha\{\alpha,\alpha\} - x_B^\alpha \Delta G_B^0(\alpha \to \ell) \tag{8.21}$$

Ao misturar os componentes puros A e B em seus estados de referência, a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase ℓ é dada por:

$$\Delta G_m^\ell\{\alpha,\ell\} = x_A^\ell \Delta\bar{G}_A^\ell + x_B^\ell \Delta\bar{G}_B^\ell = x_A^\ell(\bar{G}_A^\ell - G_A^{0\alpha}) + x_B^\ell(\bar{G}_B^\ell - G_B^{0\ell}) \tag{8.22}$$

Somando e subtraindo $G_A^{0\ell}$ ao primeiro termo do segundo membro da Equação (8.22):

$$\Delta G_m^\ell\{\alpha,\ell\} = x_A^\ell(\bar{G}_A^\ell - G_A^{0\alpha} + G_A^{0\ell} - G_A^{0\ell}) + x_B^\ell(\bar{G}_B^\ell - G_B^{0\ell})$$

$$\Delta G_m^\ell\{\alpha,\ell\} = x_A^\ell\left(\bar{G}_A^\ell - G_A^{0\ell}\right) + x_B^\ell\left(\bar{G}_B^\ell - G_B^{0\ell}\right) + x_A^\ell\left(G_A^{0\ell} - G_A^{0\alpha}\right) \tag{8.23}$$

A variação de energia livre de Gibbs molar do componente A puro **na fusão** é:

$$\Delta G_A^0(\alpha \to \ell) = G_A^{0\ell} - G_A^{0\alpha} \tag{8.24}$$

Os dois primeiros termos do segundo membro se referem a energia libre de Gibbs de mistura da fase ℓ, que deve ser computado do modelo de solução, sendo A e B puros e líquidos como estado de referência:

$$\Delta G_m^\ell\{\ell,\ell\} = x_A^\ell\left(\bar{G}_A^\ell - G_A^{0\ell}\right) + x_B^\ell\left(\bar{G}_B^\ell - G_B^{0\ell}\right) \tag{8.25}$$

Substituindo as Equações (8.24) e (8.25) na Equação (8.23):

$$\Delta G_m^\ell\{\alpha,\ell\} = \Delta G_m^\ell\{\ell,\ell\} + x_A^\ell \Delta G_A^0(\alpha \to \ell) \tag{8.26}$$

8.6.2 Soluções líquida e sólida ideais

Se as soluções líquida e sólida se comportam idealmente, pode-se usar a equação que descreve o modelo de solução ideal para se determinar a fração molar do componente B nas fases líquida e sólida em equilíbrio como uma função da temperatura. Por meio dessas duas equações, pode-se traçar o diagrama de fases T=f(x_B).

Se as fases sólida (α) e líquida (ℓ) estão em equilíbrio, o potencial químico de cada componente deve ser o mesmo nas duas fases. A partir da Equação (7.77):

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\ell \Rightarrow G_A^{0\alpha} + RT\ln x_A^\alpha = G_A^{0\ell} + RT\ln x_A^\ell$$

$$G_A^{0\alpha} + RT\ln\left(1 - x_B^{\alpha}\right) = G_A^{0\ell} + RT\ln\left(1 - x_B^{\ell}\right) \tag{8.27}$$

$$\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\ell} \Rightarrow G_B^{0\alpha} + RT\ln x_B^{\alpha} = G_B^{0\ell} + RT\ln x_B^{\ell} \tag{8.28}$$

onde x_B^{α} e x_B^{ℓ} são as frações molares de B nas fases sólida e líquida em equilíbrio, respectivamente. A partir da Equação (8.27):

$$-\left(G_A^{0\ell} - G_A^{0\alpha}\right) = RT\left[\ln\left(1 - x_B^{\ell}\right) - \ln\left(1 - x_B^{\alpha}\right)\right]$$

$$RT\ln\frac{1 - x_B^{\ell}}{1 - x_B^{\alpha}} = -\left(G_A^{0\ell} - G_A^{0\alpha}\right) = -\Delta G_A^0(\alpha \to \ell)$$

$$\frac{1 - x_B^{\ell}}{1 - x_B^{\alpha}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_A^0(\alpha \to \ell)}{RT}\right) = K_A \tag{8.29}$$

A partir da Equação (8.28):

$$RT\ln\frac{x_B^{\ell}}{x_B^{\alpha}} = -\left(G_B^{0\ell} - G_B^{0\alpha}\right) = -\Delta G_B^0(\alpha \to \ell)$$

$$\frac{x_B^{\ell}}{x_B^{\alpha}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_B^0(\alpha \to \ell)}{RT}\right) = K_B \tag{8.30}$$

Resolvendo as Equações (8.29) e (8.30) determina-se os valores das frações molares do componente B nas fases sólida e líquida em função dos parâmetros K_A e K_B, que dependem de $\Delta G_A^0(\alpha \to \ell)$ e $\Delta G_B^0(\alpha \to \ell)$, respectivamente:

$$\frac{1 - x_B^{\ell}}{1 - x_B^{\alpha}} = \frac{1 - K_B x_B^{\alpha}}{1 - x_B^{\alpha}} = K_A$$

$$x_B^{\alpha} = \frac{K_A - 1}{K_A - K_B} \qquad \text{e} \qquad x_B^{\ell} = \frac{K_A - 1}{K_A - K_B}K_B \tag{8.31}$$

Usando as Equações (8.31), determina-se $x_B^{\alpha} = f(T)$ e $x_B^{\ell} = f(T)$ e obtém-se o correspondente diagrama de fases.

O cálculo de $x_B^{\alpha} = f(T)$ e $x_B^{\ell} = f(T)$ depende da determinação dos valores de K_A e K_B e, consequentemente, dos valores de $\Delta G_A^0(\alpha \to \ell)$ e $\Delta G_B^0(\alpha \to \ell)$.

Cálculo de K_A e K_B

Considerando o componente k, onde k=A ou B, pode-se determinar a variação da energia livre de Gibbs molar do componente k puro na transformação de sólido para líquido em função da temperatura T:

$$\Delta G_k^0(\alpha \to \ell) = \Delta H_k^0(\alpha \to \ell) - T\Delta S_k^0(\alpha \to \ell) \tag{8.32}$$

$\Delta H_k^0(\alpha \to \ell)$ e $\Delta S_k^0(\alpha \to \ell)$ são as variações de entalpia e entropia molar de transformação de k

puro da fase sólida para a fase líquida, respectivamente. À pressão constante e sendo o processo de transformação da fase sólida para a líquida (**fusão**), os valores da variação de entalpia e de entropia são positivos, $\Delta H_k^0(\alpha \rightarrow \ell) > 0$ e $\Delta S_k^0(\alpha \rightarrow \ell) > 0$. A partir da Equação (3.55), para dP=0, tem-se:

$$\Delta H_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = H_k^{0\ell} - H_k^{0\alpha} = H_k^{0\ell}(T_F^k) + \int_{T_F^k}^{T} C_P^{k\ell} dT - \left(H_k^{0\alpha}(T_F^k) + \int_{T_F^k}^{T} C_P^{k\alpha} dT \right)$$

$$\Delta H_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = \Delta H_k^0(T_F^k) + \int_{T_F^k}^{T} \left(C_P^{k\ell} - C_P^{k\alpha} \right) dT \qquad (8.33)$$

onde $\Delta H_k^0(T_F^k)$ é a entalpia molar de fusão de k puro na temperatura de fusão e C_P é capacidade térmica a pressão constante do componente k puro nas fases α e ℓ.

Da Equação (3.52) a entropia molar de transformação de k puro na fusão, para dP=0, é:

$$\Delta S_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = S_k^{0\ell} - S_k^{0\alpha} = S_k^{0\ell}(T_F^k) + \int_{T_F^k}^{T} \frac{C_P^{k\ell}}{T} dT - \left(S_k^{0\alpha}(T_F^k) + \int_{T_F^k}^{T} \frac{C_P^{k\alpha}}{T} dT \right)$$

$$\Delta S_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = \Delta S_k^0(T_F^k) + \int_{T_F^k}^{T} \left(\frac{C_P^{k\ell} - C_P^{k\alpha}}{T} \right) dT \qquad (8.34)$$

onde $\Delta S_k^0(T_F^k)$ é a entropia molar de fusão de k puro na temperatura de fusão de k.

Substituindo as Equações (8.33) e (8.34) na Equação (8.32):

$$\Delta G_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = \Delta H_k^0(T_F^k) + \int_{T_F^k}^{T} \left(C_P^{k\ell} - C_P^{k\alpha} \right) dT - T \left[\Delta S_k^0(T_F^k) + \int_{T_F^k}^{T} \left(\frac{C_P^{k\ell} - C_P^{k\alpha}}{T} \right) dT \right] \qquad (8.35)$$

onde k representa os componentes A ou B no sistema binário. Conhecendo as capacidades térmicas a pressão constante dos componentes nas fases α e ℓ em função da temperatura, $C_P^{k\alpha} = f(T)$ e $C_P^{k\ell} = f(T)$, pode-se determinar os valores de $\Delta G_A^0(\alpha \rightarrow \ell)$ e $\Delta G_B^0(\alpha \rightarrow \ell)$ em função da temperatura, bem como K_A e K_B em função da temperatura. Substituindo K_A e K_B nas Equações (8.31) obtém-se as equações $x_B^{\alpha} = f(T)$ e $x_B^{\ell} = f(T)$ e o correspondente diagrama de fases binários, para o caso em que as fases sólida e líquida têm um comportamento ideal.

Supondo que a diferença entre capacidade térmica a pressão constante do componente k nas fases sólida e líquida possa ser negligenciada, $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell}$, das Equações (8.33) e (8.34) conclui-se que a entalpia e a entropia de fusão independem da temperatura:

$$\Delta H_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = \Delta H_k^0(T_F^k) \quad \text{e} \quad \Delta S_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = \Delta S_k^0(T_F^k) \qquad (8.36)$$

onde $\Delta H_k^0(T_k^k)$ e $\Delta S_k^0(T_k^k)$ são a entalpia e entropia de fusão de k puro na temperatura de fusão, respectivamente. Substituindo na Equação (8.32):

$$\Delta G_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = \Delta H_k^0(T_F^k) - T\Delta S_k^0(T_F^k) \tag{8.37}$$

Na temperatura de fusão, a energia livre de Gibbs molar de k puro da fase sólida é igual à da fase líquida. Logo:

$$\Delta G_k^0(T_F^k) = \Delta H_k^0(T_F^k) - T_F^k \Delta S_k^0(T_F^k) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_k^0(T_F^k) = T_F^k \Delta S_k^0(T_F^k) \tag{8.38}$$

Substituindo a relação entre a entropia e entalpia de fusão (Equação 8.38) na Equação (8.37), tem-se:

$$\Delta G_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = T_F^k \Delta S_k^0(T_F^k) - T\Delta S_k^0(T_F^k)$$

$$\Delta G_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = (T_F^k - T)\Delta S_k^0(T_F^k) \quad \text{ou} \quad \Delta G_k^0(\alpha \rightarrow \ell) = (1 - T / T_F^k)\Delta H_k^0(T_F^k) \tag{8.39}$$

Para o componente A, substituindo a Equação (8.39) na Equação (8.29), pode determinar o valor K_A em função da temperatura:

$$K_A = \exp\left[\frac{(T - T_F^A)\Delta S_A^0(T_F^A)}{RT}\right] \tag{8.40}$$

Para o componente B, substituindo a Equação (8.39) na Equação (8.30), pode determinar o valor K_B em função da temperatura:

$$K_B = \exp\left[\frac{(T - T_F^B)\Delta S_A^0(T_F^B)}{RT}\right] \tag{8.41}$$

As Equações (8.40) e (8.41) permitem determinar $x_B^\alpha = f(T)$ e $x_B^\ell = f(T)$, bem como o correspondente diagrama de fases binário, supondo que as fases líquida e sólida se comportem idealmente.

8.7 DIAGRAMA DE FASES ISOMORFO

O diagrama de fases isomorfo é o mais simples e os componentes A e B, de mesma estrutura cristalina, são completamente miscíveis ou mutuamente solúveis em ambos os estados líquido e sólido. Para todas as composições da mistura dos componentes A e B, forma-se apenas uma solução sólida homogênea (uma única estrutura cristalina).

O diagrama de fases isomorfo consiste em dois campos de fases monofásicos separados pelo campo bifásico e tem a forma de uma lente (Figura 8.15). A curva de contorno entre o campo monofásico líquido (ℓ) e o campo bifásico ($\alpha+\ell$) é denominada de **linha ou curva *liquidus*** e acima dessa curva existe a fase líquida estável. A curva de contorno entre o campo monofásico sólido (α) e o campo bifásico ($\alpha+\ell$) é denominada de **linha ou curva *solidus*** e abaixo dessa curva existe a fase sólida estável. Exemplos de sistemas cujos diagramas de fases são isomorfos: Ge-Si, Cu-Ni e NiO-MgO.

Na Figura 8.15, observa-se que o Cu ou Ni puro solidificam a uma temperatura constante, enquanto uma liga se solidifica em uma faixa de temperatura que depende de sua composição. Na Figura 8.16 são mostradas uma série de curvas de resfriamento para o sistema Cu-Ni. Quando a quantidade de Ni na liga aumenta, as temperaturas de início e fim de solidificação aumentam. Ligando os pontos A, A_1, A_2, A_3 e A_4 obtém-se a curva *liquidus* e ligando os pontos B, B_1, B_2, B_3 e B_4 obtém-se a curva *solidus*.

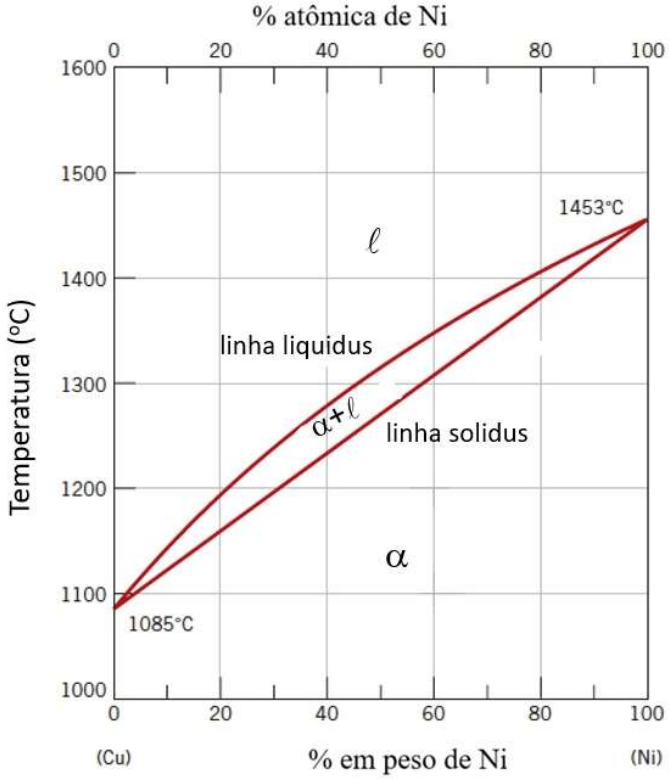


Figura 8.15- Diagrama de fases binário isomorfo Cu-Ni. Adaptada da Ref. 8.1.

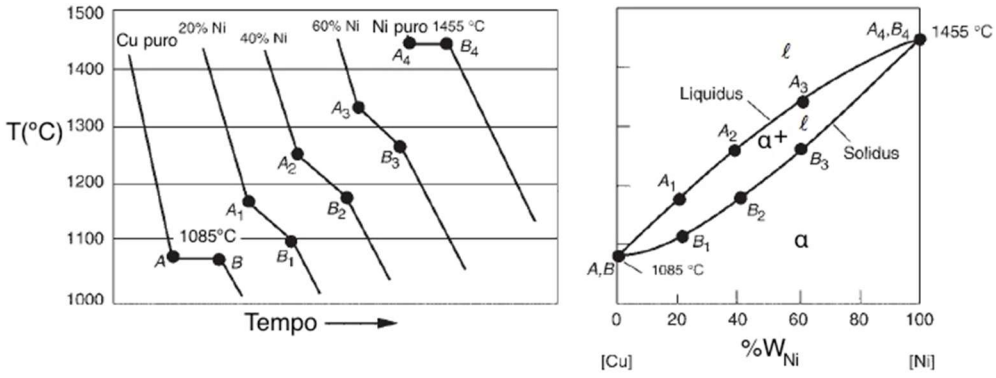


Figura 8.16- Construção de diagrama de fases a partir de curvas de resfriamento. Adaptada da Ref. 8.2.

As curvas *liquidus* e *solidus* se interceptam nas duas extremidades de composição, correspondentes aos pontos de fusão do Cu puro (1085ºC) e Ni puro (1453ºC); o metal puro se funde à temperatura constante. Em qualquer outra composição que não a dos metais puros, a fusão ocorre em uma faixa de temperatura entre as curvas *liquidus* e *solidus;* por exemplo, a liga com composição $\%W_{Ni}=\%W_{Cu}=50\%$, inicia a fusão em aproximadamente 1270ºC e a quantidade de líquido aumenta até o sistema atingir aproximadamente 1315ºC e a liga torna-se 100% líquida.

Do diagrama binário pode-se determinar: - as fases que estão presentes; - a composição das fases; - a fração em massa ou quantidade das fases.

As fases que estão presentes podem ser determinadas pela localização do ponto de coordenadas temperatura-composição química no diagrama de fases. Para uma liga de composição 35% em peso de Ni (C_0=35 ou 65% em peso de Cu) e temperatura de 1250ºC, o seu ponto de composição no diagrama de fases é **c** (Figura 8.17). Para essa composição e temperatura, o sistema consiste em duas fases coexistindo em equilíbrio: α e ℓ. Se temperatura fosse de 1300ºC, ponto **a**, o sistema seria monofásico e a fase estável seria a líquida com 35% em peso de Ni.

A composição química das fases, para as coordenadas 1250ºC e C_0=35% em peso de Ni, é dada pela interseção da linha de amarração com as curvas de contorno: composição da fase α é C_α=42% de Ni (58% de Cu) e a composição da fase ℓ é C_ℓ=32% de Ni (68% de Cu).

As frações em massa das fases são calculadas pela regra da alavanca:

$$f_\alpha = \frac{C_0 - C_\ell}{C_\alpha - C_\ell} = \frac{35-32}{42-32} = 0,3 \quad \text{e} \quad f_\ell = 1 - f_\alpha = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_\ell} = 0,7$$

Observa-se no diagrama (Figura 8.17) que, ao diminuir a temperatura do sistema, a % em peso de Ni na fase α e na fase ℓ diminui, enquanto a quantidade da fase α aumenta. No processo de solidificação sob resfriamento muito lento, a composição da fase α varia de 46 para 35%W (% em peso) de Ni à medida que a temperatura diminui; ao final da solidificação, composição química da fase sólida é igual à da fase líquida que lhe deu origem. Os primeiros cristais da fase α se formam à temperatura correspondente ao ponto **b**, com a composição da fase líquida de 35%W de Ni e a da fase sólida 46%W de Ni. Quando a temperatura atinge o ponto **d** a fase líquida restante tem composição 24%W de Ni e a fase sólida 35%W de Ni, que é a composição da liga. Sob um resfriamento muito lento, o equilíbrio entre as fases é mantido durante o resfriamento e, portanto, há tempo suficiente para que os processos difusionais ocorram, ou seja, para que os átomos se movam para suas posições de equilíbrio.

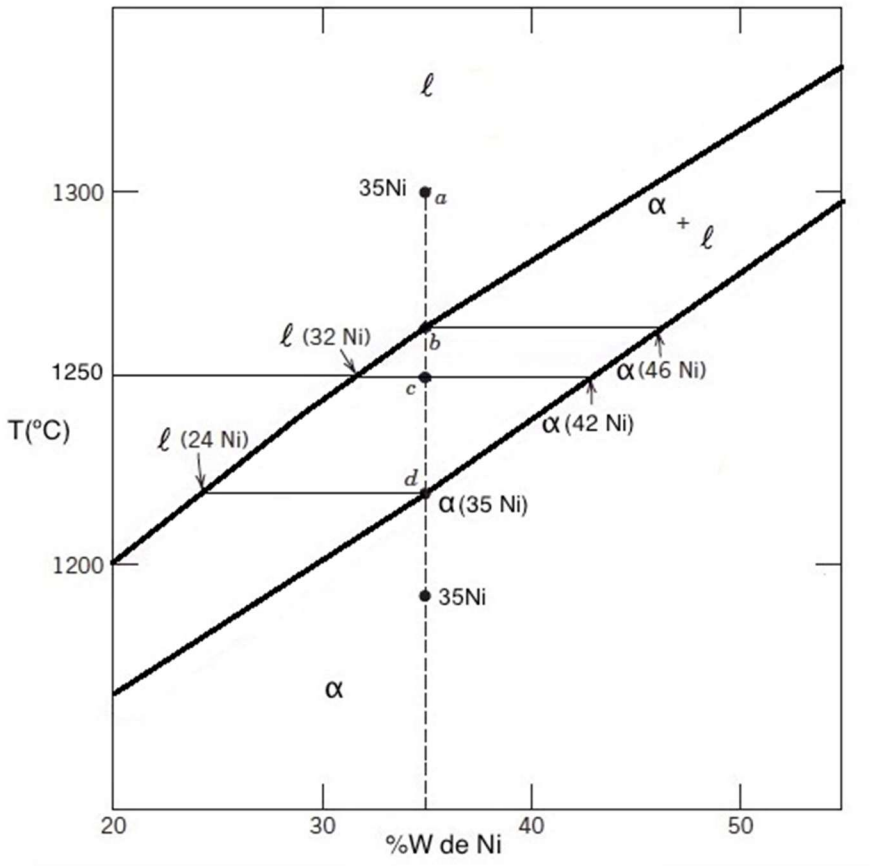


Figura 8.17- Porção diagrama de fases Cu-Ni em que a composição e quantidade das fases são determinadas para T=1250ºC e 35% em peso de Ni (ponto **c**).

8.7.1 Soluções sólida e líquida comportam-se idealmente

Exemplificando para o caso do sistema binário Si-Ge (A=Si, B=Ge) e considerando que as fases sólida e líquida se comportam idealmente e que a diferença entre a capacidade térmica das fases sólida e líquida pode ser negligenciada, o diagrama de fases pode ser calculado supondo que as entropias de fusão e temperaturas de fusão do Ge e Si puros são conhecidas:

$$\begin{aligned} T_F^{Ge} &= 937{,}25^oC = 1210{,}4K \quad \Delta S_{Ge}^0(T_F^{Ge}) = 26{,}25J/Kmol \\ T_F^{Si} &= 1411{,}85^oC = 1685K \quad \Delta S_{Si}^0(T_F^{Si}) = 30{,}01J/Kmol \end{aligned} \tag{8.42}$$

Os valores de K_{Si} e K_{Ge} foram calculados usando as Equações (8.40) e (8.41) e as frações molares de Ge nas fases sólida (x_{Ge}^{α}) e liquida (x_{Ge}^{ℓ}) em equilíbrio, que definem as curvas *solidus* e *liquidus* no diagrama de fases binário, foram calculadas usando as Equações (8.31). Na Tabela 8.1 são listados os valores de T, K_{Si}, K_{Ge}, x_{Ge}^{α} e x_{Ge}^{ℓ}, no intervalo de temperatura que corresponde às temperaturas de fusão do Ge e Si puros. O corresponde diagrama de fases do sistema Si-Ge é representado na Figura 8.18.

Tabela 8.1- Valores de T, K_{Si}, K_{Ge}, x_{Ge}^{α} e x_{Ge}^{ℓ} para o sistema Si-Ge.

T(K)	T(ºC)	K_{Si}	K_{Ge}	x_{Ge}^{α}	x_{Ge}^{ℓ}
1210,4	937,25	0,243	1,000	1,000	1,000
1230	956,85	0,263	1,052	0,935	0,983
1249,6	976,45	0,284	1,104	0,873	0,964
1269,2	996,05	0,307	1,157	0,815	0,943
1288,8	1015,65	0,330	1,212	0,760	0,921
1308,4	1035,25	0,354	1,267	0,708	0,897
1328	1054,85	0,379	1,322	0,658	0,870
1347,6	1074,45	0,405	1,379	0,611	0,842
1367,2	1094,05	0,432	1,436	0,566	0,812
1386,8	1113,65	0,460	1,494	0,522	0,780
1406,4	1133,25	0,489	1,552	0,480	0,746
1426	1152,85	0,519	1,611	0,440	0,709
1445,6	1172,45	0,550	1,671	0,401	0,671
1465,2	1192,05	0,582	1,731	0,364	0,630
1484,8	1211,65	0,615	1,792	0,327	0,586
1504,4	1231,25	0,648	1,853	0,292	0,541
1524	1250,85	0,683	1,914	0,257	0,493
1543,6	1270,45	0,719	1,976	0,224	0,442
1563,2	1290,05	0,755	2,039	0,191	0,389
1582,8	1309,65	0,792	2,101	0,159	0,334
1602,4	1329,25	0,830	2,164	0,127	0,275
1622	1348,85	0,869	2,227	0,096	0,214
1641,6	1368,45	0,909	2,291	0,066	0,151
1661,2	1388,05	0,950	2,355	0,036	0,084
1680,8	1407,65	0,991	2,419	0,006	0,015
1685	1411,85	1,000	2,432	0,000	0,000

O diagrama de fases Si-Ge também pode ser determinado a partir das **curvas de energia livre Gibbs molar de mistura** das fases sólida e líquida, usando a construção da tangente comum para determinar a composição química das fases que coexistem em equilíbrio estável. Supondo o estado de referência dos componentes A puro e sólido e B puro e líquido, e o comportamento ideal das fases sólida e líquida, das Equações (8.21) e (8.39), tem-se:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\ell\} = \Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\} - x_{Ge}^{\alpha}\Delta G_{Ge}^{0}(\alpha \rightarrow \ell)$$

$$\Delta G_{Ge}^{0}(\alpha \rightarrow \ell) = (T_F^{Ge} - T)\Delta S_{Ge}^{0}(T_F^{Ge})$$

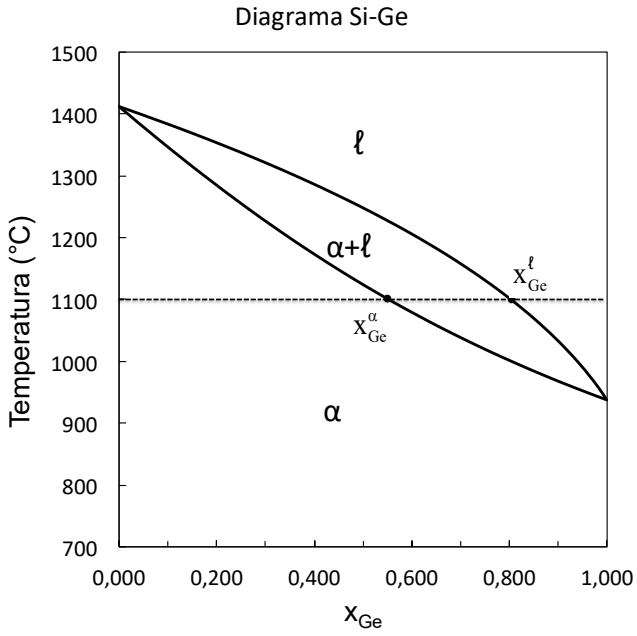


Figura 8.18- Diagrama de fases Si-Ge calculado supondo que as fases sólida e líquida se comportam idealmente. $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell}$. Dados termodinâmicos: Equação (8.42).

Portanto, a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase α vale:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\ell\} = RT\left(x_{Si}^{\alpha}\ln x_{Si}^{\alpha} + x_{Ge}^{\alpha}\ln x_{Ge}^{\alpha}\right) - x_{Ge}^{\alpha}(T_F^{Ge} - T)\Delta S_{Ge}^{0}(T_F^{Ge})$$

onde $T_F^{Ge} = 1210,4K$ e $\Delta S_{Ge}^{0}(T_F^{Ge}) = 26,25J/Kmol$.

Das Equações (8.26) e (8.39):

$$\Delta G_m^{\ell}\{\alpha,\ell\} = \Delta G_m^{\ell}\{\ell,\ell\} + x_{Si}^{\ell}\Delta G_{Si}^{0}(\alpha \to \ell)$$

$$\Delta G_{Si}^{0}(\alpha \to \ell) = (T_F^{Si} - T)\Delta S_{Si}^{0}(T_F^{Si})$$

A energia livre de Gibbs molar de mistura da fase ℓ é:

$$\Delta G_m^{\ell}\{\alpha,\ell\} = RT\left(x_{Si}^{\ell}\ln x_{Si}^{\ell} + x_{Ge}^{\ell}\ln x_{Ge}^{\ell}\right) + x_{Si}^{\ell}(T_F^{Si} - T)\Delta S_{Si}^{0}(T_F^{Si})$$

onde $T_F^{Si} = 1685K$ e $\Delta S_{Si}^{0}(T_F^{Si}) = 30,01J/Kmol$.

Nas Figuras 8.19(a-g) são mostradas as curvas da energia livre de Gibbs molar de mistura das fases α e ℓ, para as temperaturas 2000, 1685, 1600, 1500, 1350, 1210,4 e 1000K, e o correspondente diagrama de fases (Figura 8.19h). Para T=2000K a fase estável é a líquida que tem menor energia livre de Gibbs em toda a faixa de composição. Para T=1000K a fase de menor energia livre de Gibbs em toda a faixa de composição é a sólida. No intervalo entre 1210,4 e 1685K, as curvas de ΔG_m das fases ℓ e α se interceptam em um ponto (Figura 8.20c-e) e as tangentes comuns às duas curvas indicam os campos de fases estáveis: α, α+ℓ e ℓ.

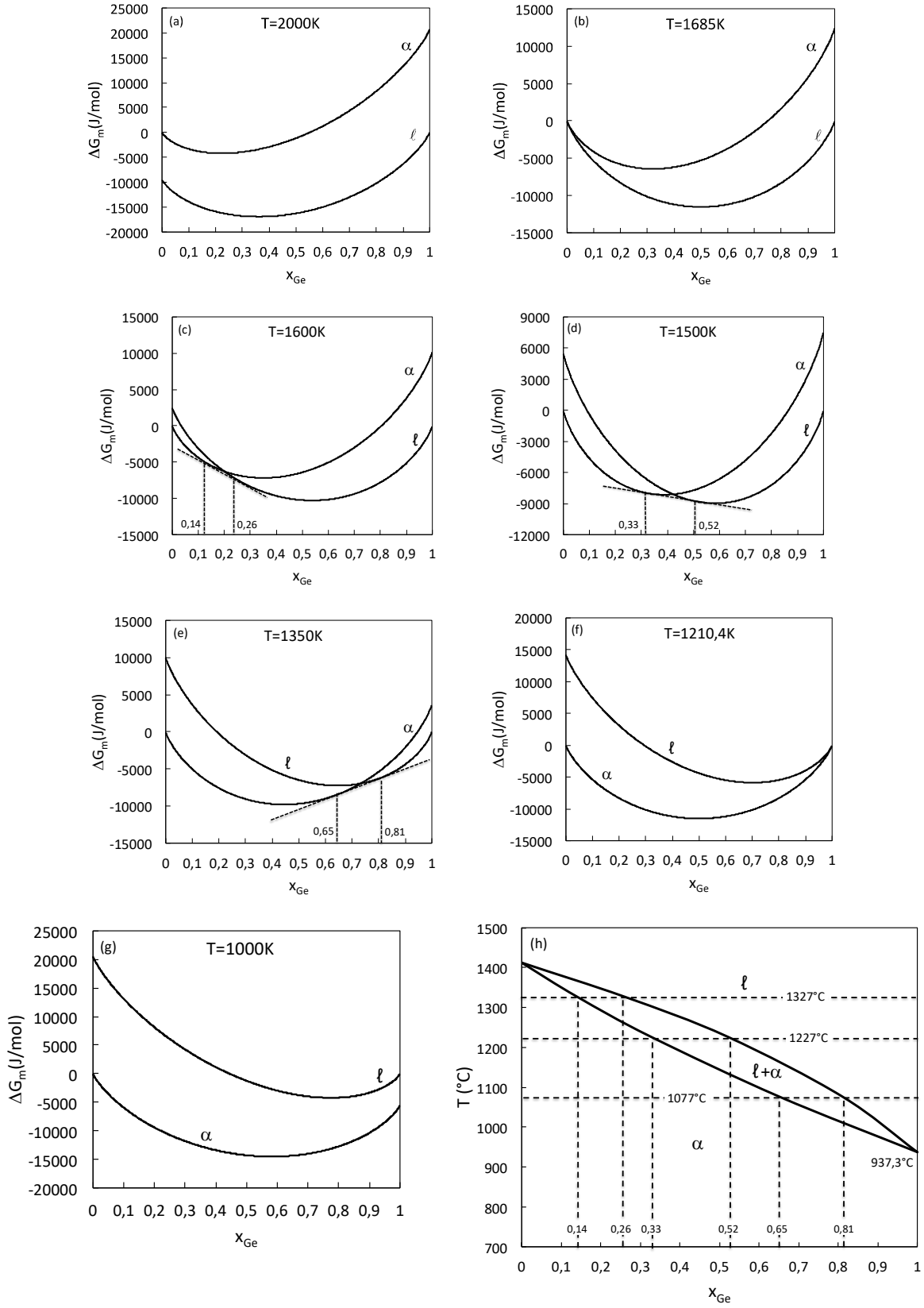


Figura 8.19- Curvas da energia livre de Gibbs molar de mistura das fases ideais α e ℓ a diferentes temperaturas: a) 2000K; b) 1685K; c) 1600K; d) 1500K; e) 1350K; f) 1210,4K; g) 1000K e o correspondente diagrama de fases binário isomorfo do sistema Si-Ge. Dados termodinâmicos: Equação (8.42). $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell}$.

Os diagramas de fases isomorfos Si-Ge e NiO-MgO apresentam um desvio negligenciável da idealidade, ou seja, as fases sólida e líquida têm um comportamento próximo do ideal. Já o sistema Cu-Ni apresenta um desvio não negligenciável da idealidade nas fases sólida e líquida.

8.7.2 Soluções sólida e líquida não ideais

Considere um sistema em que os componentes A e B são completamente miscíveis nos estados líquido e sólido. Em um sistema não ideal as curvas de energia livre de Gibbs de mistura das fases sólida e líquida têm diferentes curvaturas, devido aos diferentes valores da energia livre de Gibbs molar em excesso.

Se a curvatura da curva ΔG_m^{α} em função de x_B for **menor** que a curvatura da curva ΔG_m^{ℓ} em função de x_B para toda a faixa de composição, o diagrama isomorfo apresentará uma configuração de **mínimo**. Se a curvatura da curva ΔG_m^{α} em função de x_B é **maior** que a curvatura da curva ΔG_m^{ℓ} em função de x_B para toda a faixa de composição, o diagrama isomorfo apresentará uma configuração de **máximo**.

Diagrama isomorfo com configuração de mínimo. Falha de miscibilidade

O diagrama isomorfo apresenta um ponto de mínimo onde as curvas *solidus* e *liquidus* se tangenciam. **Para exemplificar**, supõe-se que a solução líquida se comporte idealmente e que a solução sólida tenha um comportamento regular, em que $\Omega^{\alpha} > 0$. Como referencial, considere A puro e líquido e B puro e líquido. Será calculado um diagrama de fases hipotético, sendo dados: as temperaturas de fusão dos componentes, suas respectivas entalpias molares de fusão e o valor do parâmetro da solução sólida regular (Adaptado da Ref. 8.3).

$$\begin{aligned} T_F^A &= 600K \quad \Delta H_A^0(T_F^A) = \Delta H_A^0 = 5500J/mol \\ T_F^B &= 500K \quad \Delta H_B^0(T_F^B) = \Delta H_B^0 = 4500J/mol \\ &\qquad \Omega^{\alpha} = 6000J/mol \end{aligned} \tag{8.43}$$

A energia livre de Gibbs molar de mistura da fase sólida é:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}\Delta\bar{G}_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\Delta\bar{G}_B^{\alpha} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\ell}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha} + G_A^{0\alpha} - G_A^{0\ell}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell} + G_B^{0\alpha} - G_B^{0\alpha})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\alpha}) - x_A^{\alpha}(G_A^{0\ell} - G_A^{0\alpha}) - x_B^{\alpha}(G_B^{0\ell} - G_B^{0\alpha})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = \Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\} - x_A^{\alpha}\Delta G_A^0(\alpha \to \ell) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\alpha \to \ell)$$

Considerando $C_P^{\alpha} \approx C_P^{\ell}$ para os dois componentes, A e B, e as Equações (8.39) e (7.87):

$$\Delta G_A^0(\alpha \rightarrow \ell) = \Delta H_A^0\left(1-\frac{T}{T_F^A}\right) \quad \text{e} \quad \Delta G_B^0(\alpha \rightarrow \ell) = \Delta H_B^0\left(1-\frac{T}{T_F^B}\right)$$

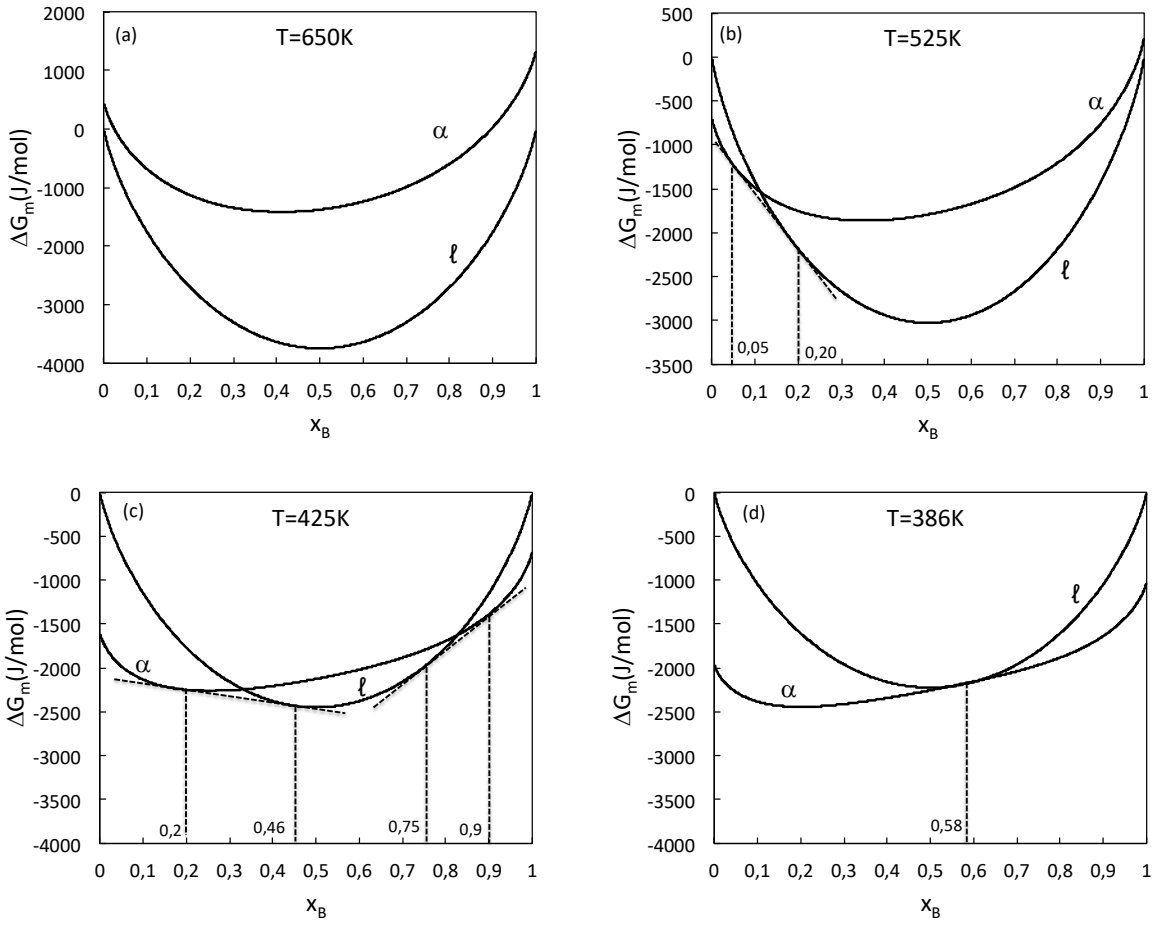
$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega^{\alpha}x_A^{\alpha}x_B^{\alpha} - x_A^{\alpha}\Delta H_A^0\left(1-\frac{T}{T_F^A}\right) - x_B^{\alpha}\Delta H_B^0\left(1-\frac{T}{T_F^B}\right)$$

Como a fase líquida comporta-se idealmente, a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase líquida é:

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

Nas Figuras 8.20(a-f) são mostradas as curvas das energias livres de Gibbs molar de mistura das fases α e ℓ para as temperaturas 650, 525, 425, 386, 361 e 240K, e o correspondente diagrama de fases (Figura 8.20g).

Na temperatura de 386K, as curvas de energia livre de Gibbs das fases líquida e sólida tangenciam-se em x_B=0,58. O fase líquida com composição química x_B=0,58 e à temperatura T=386K se solidifica **congruentemente**, ou seja, a fase sólida se forma com a mesma composição da fase líquida.



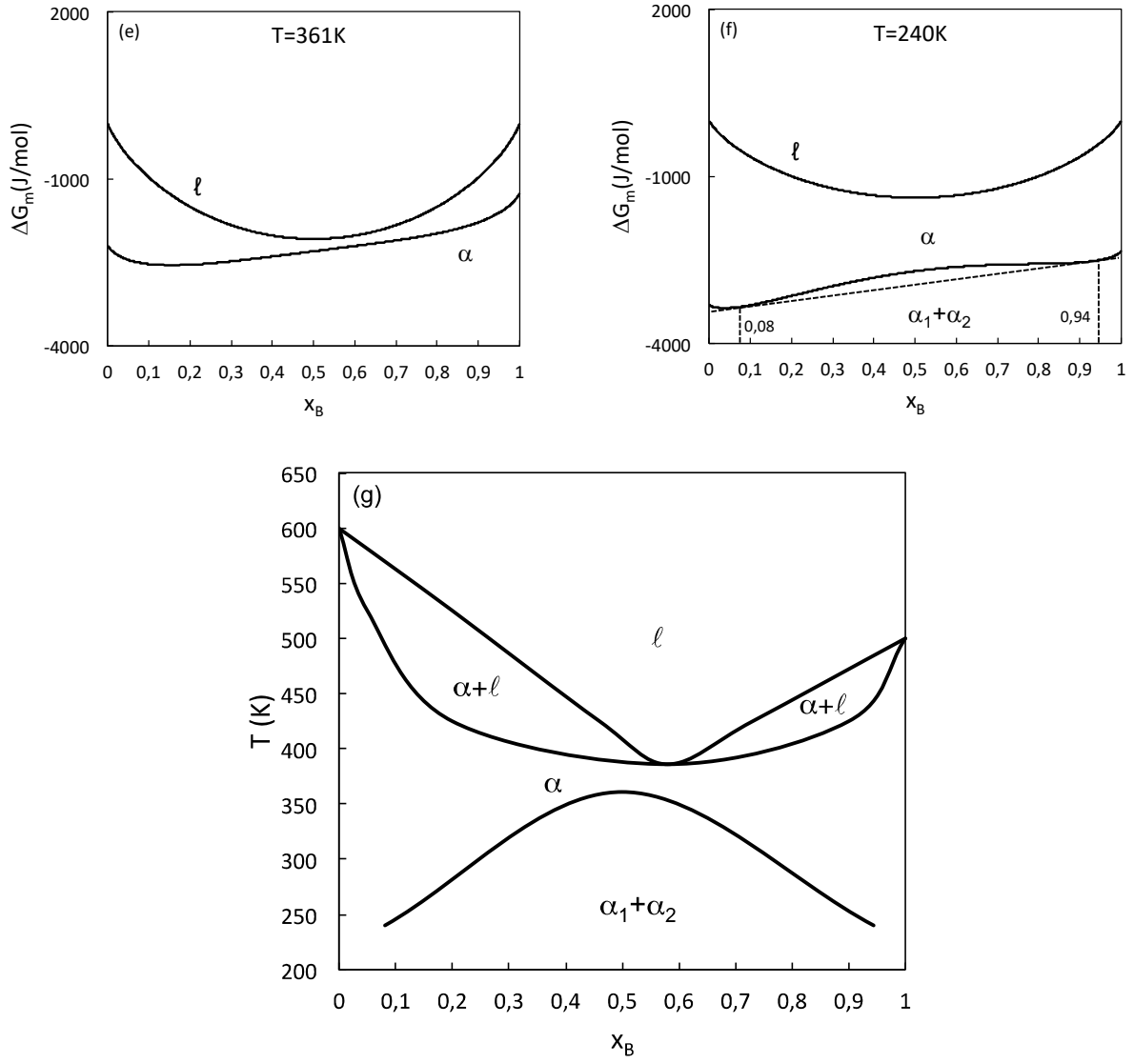


Figura 8.20- Curvas ΔG_m das fases α e ℓ a diferentes temperaturas (K): a) 650; b) 525; c) 425; d) 386; e) 361; f) 240; g) o correspondente diagrama de fases binário isomorfo com configuração de mínimo e falha de miscibilidade. Dados: Equação (8.43). $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell}$.

O diagrama apresenta falha de miscibilidade quando a temperatura é menor que a crítica, $T_C = \frac{\Omega^\alpha}{2R} = 361K$ para x_B=0,5, porque a mistura de duas fases α_1 e α_2 é mais estável que a uma solução sólida homogênea.

Na Figura 8.21 é mostrado o diagrama de fases Au-Ni que apresenta falha de miscibilidade, sendo a temperatura crítica igual a 810ºC e % atômica (ou % molar) de Ni igual a 70,6. O ponto de mínimo no diagrama tem coordenadas iguais a 955ºC e % atômica de Ni de 42,5. As temperaturas de fusão do Au e Ni são 1065ºC e 1455ºC, respectivamente.

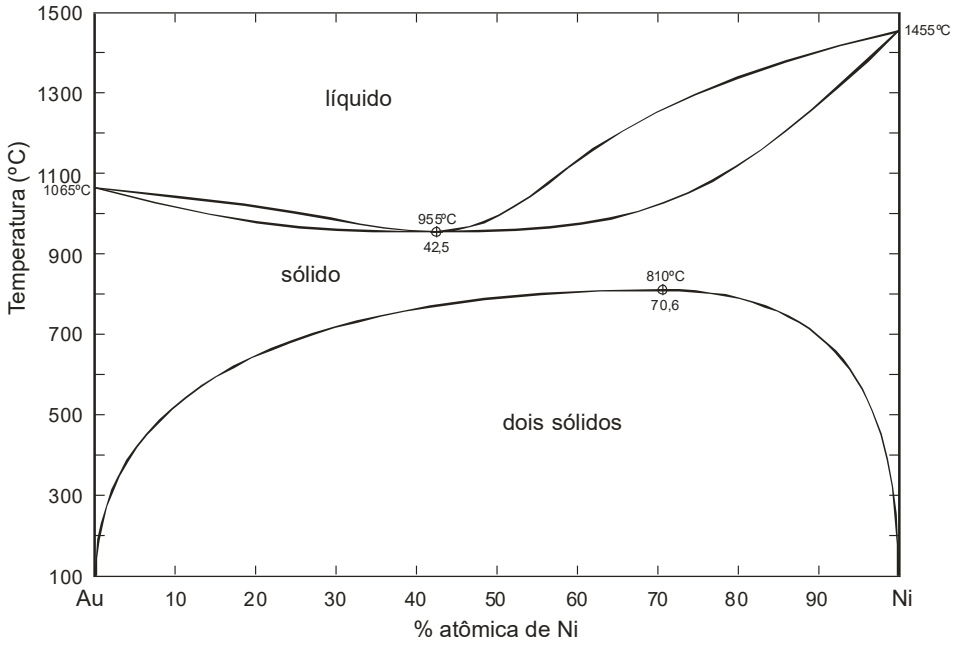


Figura 8.21- Diagrama de fases Au-Ni. Adaptada da Ref. 8.4.

Diagrama isomorfo com configuração de máximo

O diagrama isomorfo apresenta um máximo para as curvas *solidus* e *liquidus* devido ao fato da curvatura da curva ΔG_m^{α} em função de x_B ser maior que a curvatura da curva ΔG_m^{ℓ} em função de x_B para toda a faixa de composição.

Para **exemplificar**, supõe-se que a solução líquida se comporte como uma solução regular e que a solução sólida é ideal. Como referencial considere A puro e líquido e B puro e líquido. Será calculado um diagrama de fases hipotético, sendo dados: as temperaturas de fusão dos componentes, suas respectivas entalpias molares de fusão e o valor do parâmetro da solução líquida regular ($\Omega^{\ell} = 6000 J/mol$)(Adaptado da Ref. 8.3):

$$T_F^A = 600K \quad \Delta H_A^0 = 5500 J/mol \quad T_F^B = 500K \quad \Delta H_B^0 = 4500 J/mol \tag{8.44}$$

A energia livre de Gibbs molar de mistura da fase sólida (comportamento ideal) vale:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}\Delta\bar{G}_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\Delta\bar{G}_B^{\alpha} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\ell}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\alpha}) - x_A^{\alpha}(G_A^{0\ell} - G_A^{0\alpha}) - x_B^{\alpha}(G_B^{0\ell} - G_B^{0\alpha})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = \Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\} - x_A^{\alpha}\Delta G_A^0(\alpha\rightarrow\ell) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\alpha\rightarrow\ell)$$

Considerando $C_P^{\alpha} \approx C_P^{\ell}$ para os componentes A e B, e a Equação (8.39):

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) - x_A^{\alpha}\Delta H_A^0\left(1 - \frac{T}{T_F^A}\right) - x_B^{\alpha}\Delta H_B^0\left(1 - \frac{T}{T_F^B}\right)$$

Como a solução ou fase líquida comporta-se como uma solução regular, a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase líquida é dada ela Equação (7.87):

$$\Delta G_m^{\ell}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\ell}\ln x_A^{\ell} + x_B^{\ell}\ln x_B^{\ell}\right) + \Omega^{\ell} x_A^{\ell} x_B^{\ell}$$

Nas Figuras 8.22(a-c) são mostradas as curvas das energias livres de Gibbs molar de mistura das fases α e ℓ para as temperaturas 720, 650 e 450K, e o correspondente diagrama de fases (Figura 8.22d).

Na temperatura de 720K, as curvas de energia livre de Gibbs das fases líquida e sólida tangenciam-se em x_B=0,43. A fase líquida com composição química x_B=0,43 e à temperatura T=720K se solidifica congruentemente, ou seja, a fase sólida se solidifica com a mesma composição da fase líquida.

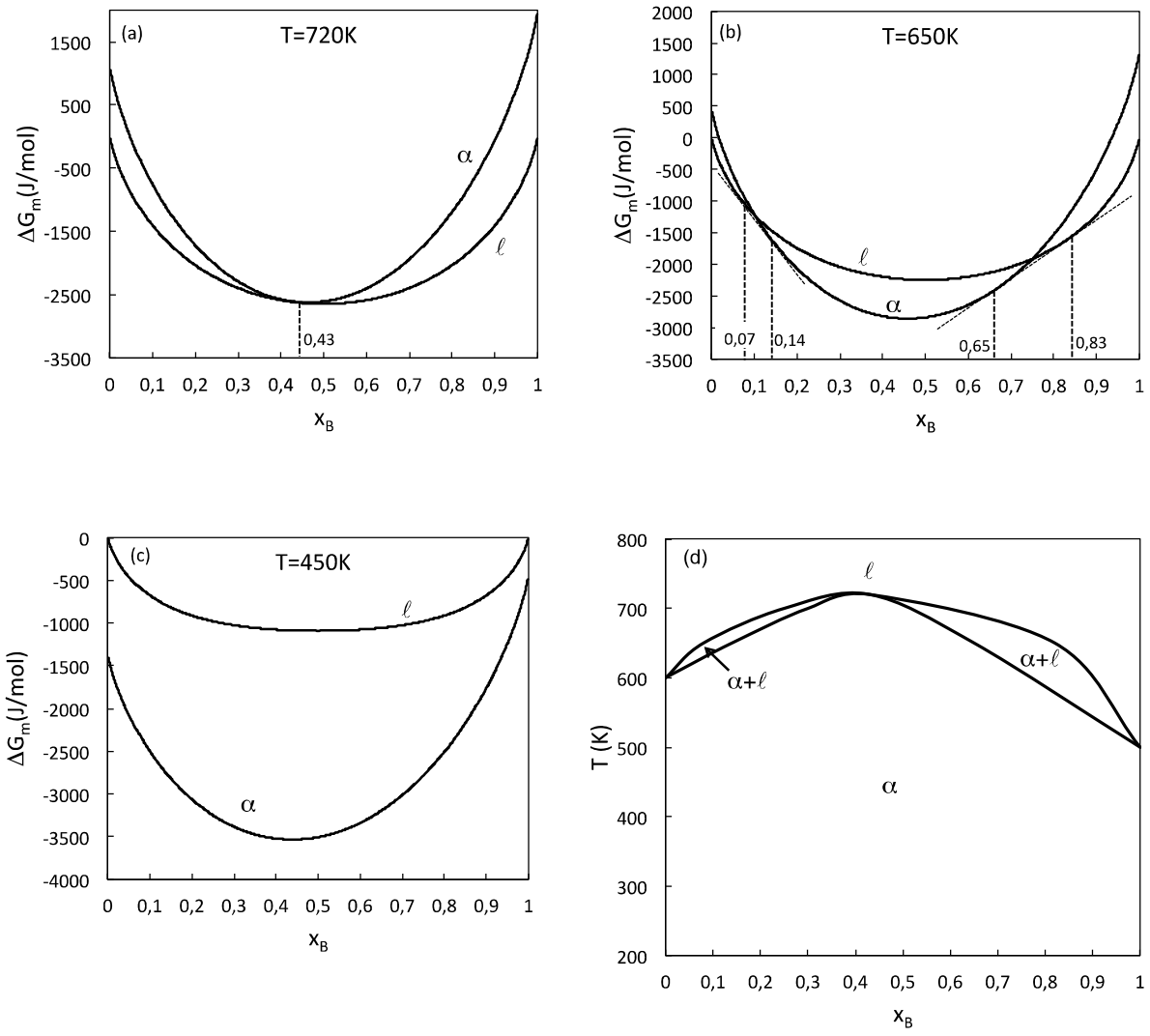


Figura 8.22- Curvas da energia livre de Gibbs molar de mistura das fases α e ℓ a diferentes temperaturas: a) 720K; b) 650K; c) 450K; d) o correspondente diagrama de fases binário isomorfo com configuração de máximo. Dados termodinâmicos: Equação (8.44). $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell}$.

Exemplo 8.1- Seja uma solução líquida regular em que Ω=50000J/mol. Esquematize as curvas de energia libre de Gibbs molar de mistura da fase líquida para T=2000K, supondo dois estados de referência distintos: - A e B puros e sólidos; - A e B puros e líquidos. Dados:

$$\begin{aligned} T_F^A &= 1100K \quad \Delta H_A^0(T_F^A) = \Delta H_A^0 = 9600J/mol \\ T_F^B &= 1300K \quad \Delta H_B^0(T_F^B) = \Delta H_B^0 = 7500J/mol \end{aligned} \tag{8.45}$$

Estado de referência $\{A,B\}=\{\alpha,\alpha\}$ e considerando $C_P^\alpha \approx C_P^\ell$ para os componentes A e B:

$$\Delta G_m^\ell\{\alpha,\alpha\} = x_A^\ell \Delta\bar{G}_A^\ell + x_B^\ell \Delta\bar{G}_B^\ell = x_A^\ell(\bar{G}_A^\ell - G_A^{0\alpha}) + x_B^\ell(\bar{G}_B^\ell - G_B^{0\alpha})$$

$$\Delta G_m^\ell\{\alpha,\alpha\} = x_A^\ell(\bar{G}_A^\ell - G_A^{0\ell}) + x_B^\ell(\bar{G}_B^\ell - G_B^{0\ell}) + x_A^\ell(G_A^{0\ell} - G_A^{0\alpha}) + x_B^\ell(G_B^{0\ell} - G_B^{0\alpha})$$

$$\Delta G_m^\ell\{\alpha,\alpha\} = \Delta G_m^\ell\{\ell,\ell\} + x_A^\ell \Delta G_A^0(\alpha\to\ell) + x_B^\ell \Delta G_B^0(\alpha\to\ell)$$

$$\Delta G_m^\ell\{\alpha,\alpha\} = RT\left(x_A^\ell \ln x_A^\ell + x_B^\ell \ln x_B^\ell\right) + \Omega x_A^\ell x_B^\ell + x_A^\ell \Delta H_A^0\left(1-\frac{T}{T_F^A}\right) + x_B^\ell \Delta H_B^0\left(1-\frac{T}{T_F^B}\right)$$

Estado de referência $\{A,B\}=\{\ell,\ell\}$ e considerando $C_P^\alpha \approx C_P^\ell$ para os componentes A e B:

$$\Delta G_m^\ell\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^\ell \ln x_A^\ell + x_B^\ell \ln x_B^\ell\right) + \Omega x_A^\ell x_B^\ell$$

O diagrama de fases não pode ser alterado pela mudança do estado de referência. Logo, a falha de miscibilidade identificada pelas curvas de energia livre de Gibbs deve ser a mesma, ou seja, as composições químicas determinadas pela construção da tangente comum às duas curvas são iguais (Figura 8.23).

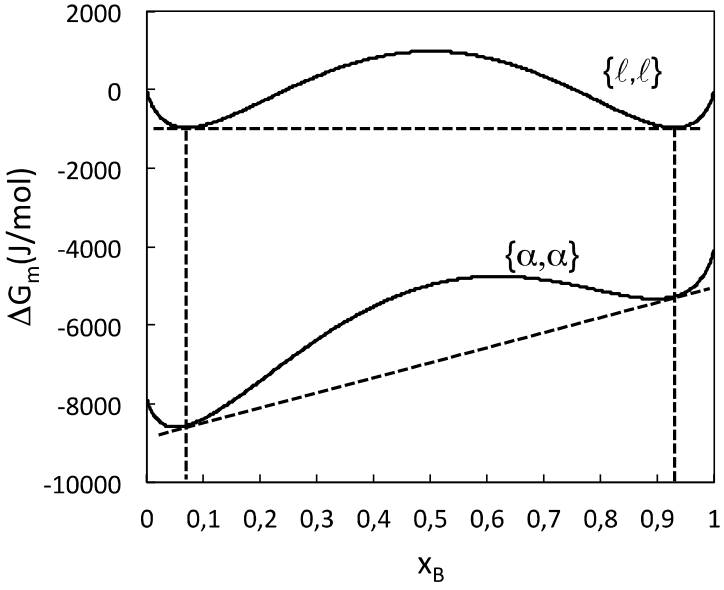


Figura 8.23- Curvas da energia livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B para uma solução líquida utilizando dois estados de referências diferentes. Dados termodinâmicos: Equação (8.45).

Exemplo 8.2- Seja uma solução sólida regular em que Ω=6000J/mol e uma solução líquida ideal. Esquematize as curvas da atividade do componente B na solução sólida e na líquida para T=400K, supondo os estados de referência: A e B puros e líquidos e A e B puros e sólidos. Considere $C_P^{\alpha} \approx C_P^{\ell}$ para os componentes A e B. Dados termodinâmicos:

$$T_F^A = 600K \quad \Delta H_A^0 = 5500J/mol \quad T_F^B = 500K \quad \Delta H_B^0 = 4500J/mol \tag{8.46}$$

Para a fase sólida e $\{A,B\}=\{\ell,\ell\}$:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}\Delta\bar{G}_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\Delta\bar{G}_B^{\alpha} = x_A^{\alpha}\Delta\mu_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\Delta\mu_B^{\alpha} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\ell}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = \Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\} - x_A^{\alpha}\Delta G_A^0(\alpha\rightarrow\ell) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\alpha\rightarrow\ell)$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega x_A^{\alpha}x_B^{\alpha} - x_A^{\alpha}\Delta H_A^0\left(1-\frac{T}{T_F^A}\right) - x_B^{\alpha}\Delta H_B^0\left(1-\frac{T}{T_F^B}\right)$$

O potencial químico do componente B pode ser calculado pela Equação (7.26):

$$\Delta\mu_B^{\alpha} = \Delta\bar{G}_B^{\alpha} = \Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} + x_A^{\alpha}\left(\frac{d\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\}}{dx_B^{\alpha}}\right) = RT\ln a_B^{\alpha}$$

$$RT\ln a_B^{\alpha} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega x_A^{\alpha}x_B^{\alpha} - x_A^{\alpha}\Delta H_A^0\left(1-\frac{T}{T_F^A}\right) - x_B^{\alpha}\Delta H_B^0\left(1-\frac{T}{T_F^B}\right) +$$

$$+x_A^{\alpha}RT\left[(1-x_B^{\alpha})\frac{-1}{1-x_B^{\alpha}} - \ln(1-x_B^{\alpha}) + x_B^{\alpha}\frac{1}{x_B^{\alpha}} + \ln x_B^{\alpha}\right] + \Omega x_A^{\alpha}(1-2x_B^{\alpha}) +$$

$$+x_A^{\alpha}\Delta H_A^0\left(1-\frac{T}{T_F^A}\right) - x_A^{\alpha}\Delta H_B^0\left(1-\frac{T}{T_F^B}\right)$$

$$RT\ln a_B^{\alpha} = RT\left(\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega\left(x_A^{\alpha}\right)^2 - \Delta H_B^0\left(1-\frac{T}{T_F^B}\right)$$

$$a_B^{\alpha} = x_B^{\alpha}\exp\left[\frac{\Omega}{RT}\left(x_A^{\alpha}\right)^2 - \frac{\Delta H_B^0}{RT}\left(1-\frac{T}{T_F^B}\right)\right]$$

Para a fase líquida que tem comportamento ideal: $a_B^{\ell} = x_B^{\ell}$. A atividade de B nas fases sólida e líquida em função de x_B é mostrada na Figura 8.24a, para o estado de referência A e B puros e líquidos.

Para a fase sólida e $\{A,B\}=\{\alpha,\alpha\}$:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\} = x_A^{\alpha}\Delta\bar{G}_A'^{\alpha} + x_B^{\alpha}\Delta\bar{G}_B'^{\alpha} = x_A^{\alpha}\Delta\mu_A'^{\alpha} + x_B^{\alpha}\Delta\mu_B'^{\alpha} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\alpha})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega x_A^{\alpha}x_B^{\alpha}$$

O potencial químico do componente B pode ser calculado pela Equação (7.26):

$$\Delta\mu_B'^{\alpha} = \Delta\bar{G}_B'^{\alpha} = \Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\} + x_A^{\alpha}\left(\frac{d\Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\}}{dx_B^{\alpha}}\right) = RT\ln a_B'^{\alpha}$$

$$RT\ln a_B'^{\alpha} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega x_A^{\alpha}x_B^{\alpha} + x_A^{\alpha}RT\left[-\ln(1-x_B^{\alpha}) + \ln x_B^{\alpha}\right] + \Omega x_A^{\alpha}(1-2x_B^{\alpha})$$

$$RT\ln a_B'^{\alpha} = RT\left(\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega\left(x_A^{\alpha}\right)^2$$

$$a_B'^{\alpha} = x_B^{\alpha}\exp\left[\frac{\Omega}{RT}\left(x_A^{\alpha}\right)^2\right]$$

Para a fase líquida que tem comportamento ideal: $a_B^{\ell} = x_B^{\ell}$. A atividade de B nas fases sólida e líquida em função de x_B é mostrada na Figura 8.24b, para o estado de referência A e B puros e sólidos. Observa-se que os valores da atividade de B na fase sólida é influenciada pelo estado de referência escolhido para o seu cálculo.

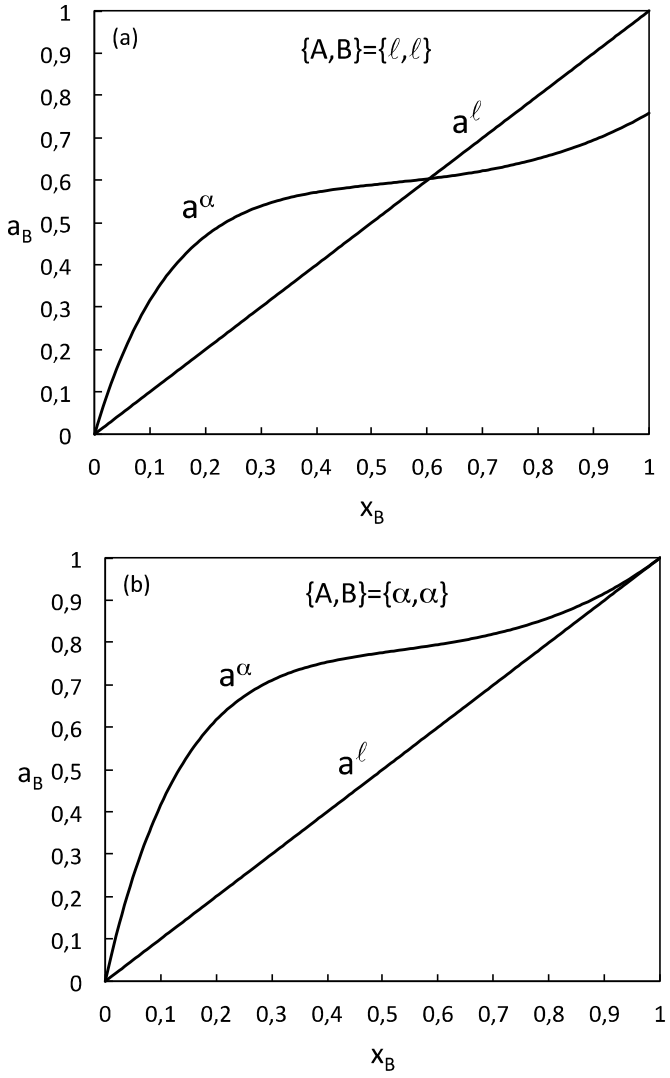


Figura 8.24- Atividade de B nas fases ℓ e α em função de x_B a 400K para os estados de referência: a) A e B puros e líquidos; b) A e B puros e sólidos. Dados: Equação (8.46).

Exemplo 8.3- Em uma transformação de fases congruente as composições químicas das fases são iguais, ou seja, no processo de solidificação (ou fusão congruente) a curvas liquidus e solidus precisam se tangenciar.

No ponto de transformação congruente, as fases α e ℓ estão em equilíbrio estável:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\ell = \mu_A \quad \text{e} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\ell = \mu_B$$

A partir da Equação de Gibbs-Duhem (Equação 7.14):

$$SdT - VdP + x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

Se a pressão é mantida constante, aplicando a equação de Gibbs-Duhem às fases em equilíbrio, resulta:

$$S^\ell dT + x_A^\ell d\mu_A^\ell + x_B^\ell d\mu_B^\ell = 0$$
$$S^\alpha dT + x_A^\alpha d\mu_A^\alpha + x_B^\alpha d\mu_B^\alpha = 0$$

Subtraindo membro as equações acima:

$$S^\ell dT + x_A^\ell d\mu_A^\ell + x_B^\ell d\mu_B^\ell - (S^\alpha dT + x_A^\alpha d\mu_A^\alpha + x_B^\alpha d\mu_B^\alpha) = 0$$
$$-(S^\ell - S^\alpha)dT = x_A^\ell d\mu_A + x_B^\ell d\mu_B - x_A^\alpha d\mu_A - x_B^\alpha d\mu_B$$
$$(S^\alpha - S^\ell)dT = (x_A^\ell - x_A^\alpha)d\mu_A + (x_B^\ell - x_B^\alpha)d\mu_B$$

Uma solução de composição congruente se comporta como uma substância pura e, na temperatura de transformação congruente, tem-se $\Delta G=0$, ou seja, as variações de entropia e de entalpia de transformação estão relacionadas:

$$(S^\alpha - S^\ell) = \Delta S_{transf} = \frac{\Delta H_{transf}}{T_{transf}}$$

Logo:

$$\frac{\Delta H_{transf}}{T_{transf}} dT = (x_A^\ell - x_A^\alpha)d\mu_A + (x_B^\ell - x_B^\alpha)d\mu_B$$
$$\frac{\Delta H_{transf}}{T_{transf}} \frac{dT}{dx_B} = (x_A^\ell - x_A^\alpha)\frac{d\mu_A}{dx_B} + (x_B^\ell - x_B^\alpha)\frac{d\mu_B}{dx_B}$$

Na transformação de fases congruente a composição química das fases não muda:

$$x_A^\ell = x_A^\alpha \quad \text{e} \quad x_B^\ell = x_B^\alpha \quad \text{ou} \quad x_A^\ell - x_A^\alpha = 0 \quad \text{e} \quad x_B^\ell - x_B^\alpha = 0$$

O que resulta em:

$$\frac{\Delta H_{transf}}{T_{transf}} \frac{dT}{dx_B} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dT}{dx_B} = 0 \quad \text{desde que} \quad \frac{\Delta H_{transf}}{T_{transf}} \neq 0$$

Isto indica que as curvas solidus e liquidus no diagrama de fases devem se tangenciar numa condição de máximo ou de mínimo.

8.8 MICROESTRUTURA

Nos sistemas termodinâmicos simples, a estrutura das fases nos materiais com dimensões microscópicas pode ser observada com o auxílio de um microscópio ótico, eletrônico ou de força atômica. Essa estrutura de fases é denominada de **microestrutura**. A microestrutura é caracterizada por meio do número de fases presentes, quantidade das fases, distribuição das fases e tamanho dos grãos (cristais individuais em um agregado policristalino).

A análise microestrutural é uma ferramenta útil no estudo e caracterização dos materiais, permitindo correlacionar as propriedades e a microestrutura dos materiais. Por meio dos diagramas de fases é possível descrever a microestrutura que ser formará, supondo um resfriamento lento do material.

8.9 TRANSFORMAÇÕES DE FASES INVARIANTES

Normalmente, os pares de componentes apresentam diferenças na estrutura cristalina, no raio atômico ou no comportamento eletroquímico. Tais diferenças fazem com que o sistema não seja monofásico e apresente uma mistura de fases; em pequenas faixas de composição o sistema pode apresentar campos monofásicos. Os diagramas de fases binários desses sistemas podem apresentar transformações ou reações invariantes, que são transformações de fases que apresentam grau de liberdade igual a zero e são reversíveis.

Em um sistema binário (c=2) o número de graus de liberdade **f** é dado pela Equação (8.1):

$$f = c - p + 2 = 2 - p + 2 = 4 - p$$

O número 2 na equação representa temperatura e pressão, e como a pressão é fixa o sistema tem 1 grau de liberdade a menos. Assim, o número de graus de liberdades de um sistema binário torna-se **f=3-p**.

Em um sistema binário em que três fases estão em equilíbrio estável, p=3, o número de graus de liberdade é **f=0**. Assim, a composição química das três fases e a temperatura têm valores únicos e o sistema é dito ser invariante. As transformações que podem ocorrer quando três fases estão em equilíbrio, em um resfriamento muito lento, são denominadas de transformações invariantes. Elas são transformações isotérmicas reversíveis no diagrama de fases do sistema e envolvem as três fases com composições únicas.

As transformações ou reações invariantes que ocorrem nos sistemas binários são caracterizadas pela decomposição de uma fase em duas outras ou pela combinação de duas fases formando uma terceira fase.

As três principais transformações que correspondem à decomposição de uma fase em duas outras fases são: eutética, eutetoide e monotética. Com relação às transformações que

resultam da combinação ou síntese de duas fases formando uma terceira fase, as três principais são: peritética, peritetoide e sintética.

A **transformação eutética** ocorre à temperatura constante, T_e (isoterma no diagrama de fases), em que a fase líquida (ℓ), de composição química x_B^{ℓ}, se transforma em um resfriamento muito lento em duas fases sólidas: α de composição x_B^{α} e β de composição x_B^{β} (Figura 8.25). A transformação eutética pode ser caracterizada pela equação:

$$\ell(x_B^{\ell}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha}) + \beta(x_B^{\beta})$$

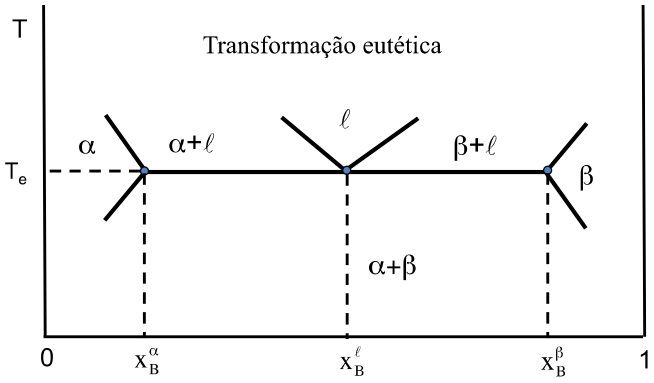


Figura 8.25- Porção de uma diagrama de fases binário evidenciando a transformação eutética.

A **transformação eutetoide** ocorre à temperatura constante, T_e (isoterma no diagrama de fases), em que uma fase sólida (γ), de composição química x_B^{γ}, se transforma em um resfriamento muito lento em duas fases sólidas: α de composição x_B^{α} e β de composição x_B^{β} (Figura 8.26). A transformação eutetoide pode ser caracterizada pela equação:

$$\gamma(x_B^{\gamma}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha}) + \beta(x_B^{\beta})$$

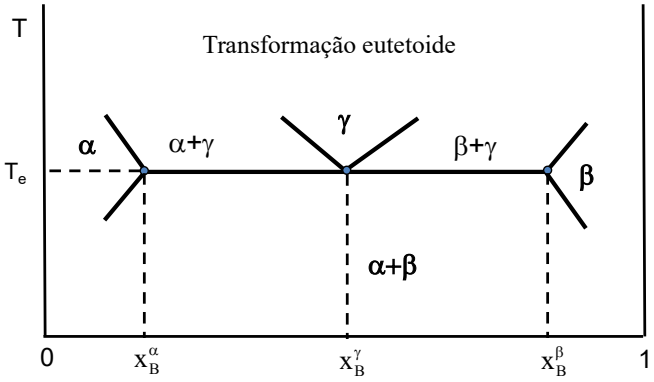


Figura 8.26- Porção de uma diagrama de fases binário evidenciando a transformação eutetoide.

A **transformação monotética** ocorre à temperatura constante, T_m (isoterma no diagrama de fases), em que a fase líquida (ℓ_1), de composição química $x_B^{\ell 1}$, se transforma em um resfriamento muito lento em duas fases: uma sólida α de composição x_B^{α} e uma líquida (ℓ_2) de composição química $x_B^{\ell 2}$ (Figura 8.27). A transformação monotética pode ser caracterizada pela equação:

$$\ell_1(x_B^{\ell 1}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha}) + \ell_2(x_B^{\ell 2})$$

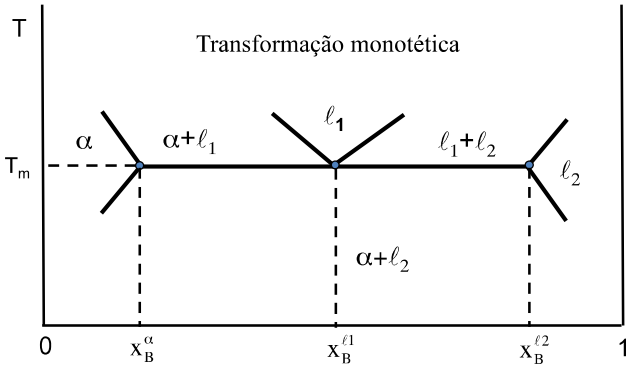


Figura 8.27- Porção de uma diagrama de fases binário evidenciando a transformação monotética.

A **transformação peritética** ocorre à temperatura constante, T_p (isoterma no diagrama de fases), em que a fase líquida (ℓ), de composição química x_B^{ℓ}, combina com a fase sólida β, de composição x_B^{β}, em um resfriamento muito lento formando a fase sólida α de composição x_B^{α} (Figura 8.28). A transformação peritética pode ser caracterizada pela equação:

$$\ell(x_B^{\ell}) + \beta(x_B^{\beta}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha})$$

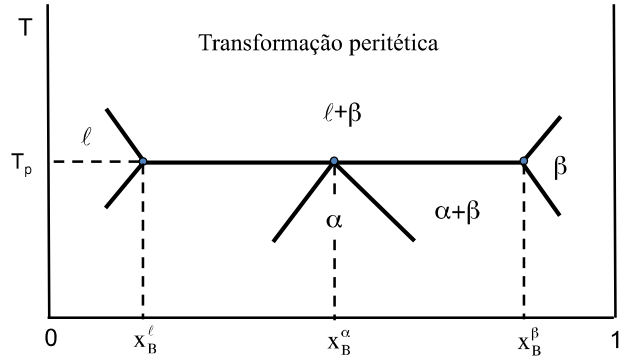


Figura 8.28- Porção de uma diagrama de fases binário mostrando a transformação peritética.

A **transformação peritetoide** ocorre à temperatura constante, T_p, em que a fase sólida (γ)

combina com a fase sólida β, de composições x_B^{γ} e x_B^{β}, respectivamente, em um resfriamento muito lento formando a fase sólida α de composição x_B^{α} (Figura 8.29):

$$\gamma(x_B^{\gamma}) + \beta(x_B^{\beta}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha})$$

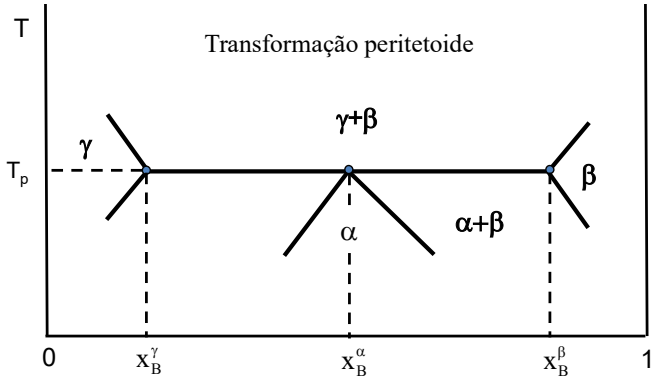


Figura 8.29- Porção de uma diagrama de fases binário mostrando a transformação peritetoide.

A **transformação sintética** ocorre à temperatura constante, T_p, em que as fases líquidas ℓ_1 e ℓ_2, de composições $x_B^{\ell 1}$ e $x_B^{\ell 2}$, respectivamente, combinam em um resfriamento muito lento formando a fase sólida α de composição x_B^{α} (Figura 8.30):

$$\ell_1(x_B^{\ell 1}) + \ell_2(x_B^{\ell 2}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha})$$

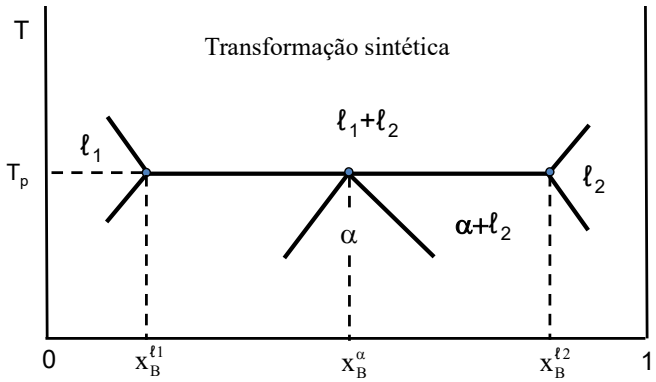


Figura 8.30- Porção de uma diagrama de fases binário evidenciando a transformação sintética.

8.10 DIAGRAMA DE FASES EUTÉTICO BINÁRIO

Se a entalpia de mistura é positiva e seu valor for relativamente grande, $\Delta H_m >> 0$, a temperatura crítica tem uma valor elevado e a falha de miscibilidade pode se estender para a fase líquida; haverá uma superposição entre a região de estabilidade da mistura de dois sólidos e a região de estabilidade da mistura de sólido com líquido (Figura 8.31a). Esse resultado violaria a regra das fases de Gibbs, pois em um sistema binário à pressão constante

o número de graus de liberdade de três fases em equilíbrio é zero; existem duas fases α e β que estão em equilíbrio com a fase líquida. A única configuração possível é o aparecimento de um equilíbrio invariante de três fases a uma temperatura constante e com composições únicas das três fases. Esse equilíbrio invariante é a **transformação eutética**, em que a fase líquida se transforma em duas fases sólidas em um resfriamento lento. A temperatura e a composição eutética determinam um ponto no diagrama de fases chamado de **ponto eutético** (ponto **e** na Figura 8.31b). O ponto eutético representa a temperatura mais baixa em que o líquido pode existir.

Supondo que os componentes A e B puros têm estruturas cristalinas diferentes, o sistema apresentará três fases: sólida α, sólida β e líquida ℓ. As fases ou soluções homogêneas α e β são denominadas **fases terminais**, pois as fases α e β têm a mesma estrutura cristalina dos componentes puros A e B, respectivamente. A fase α é a solução sólida de B em A (solvente) e a fase β é a solução sólida de A em B (solvente).

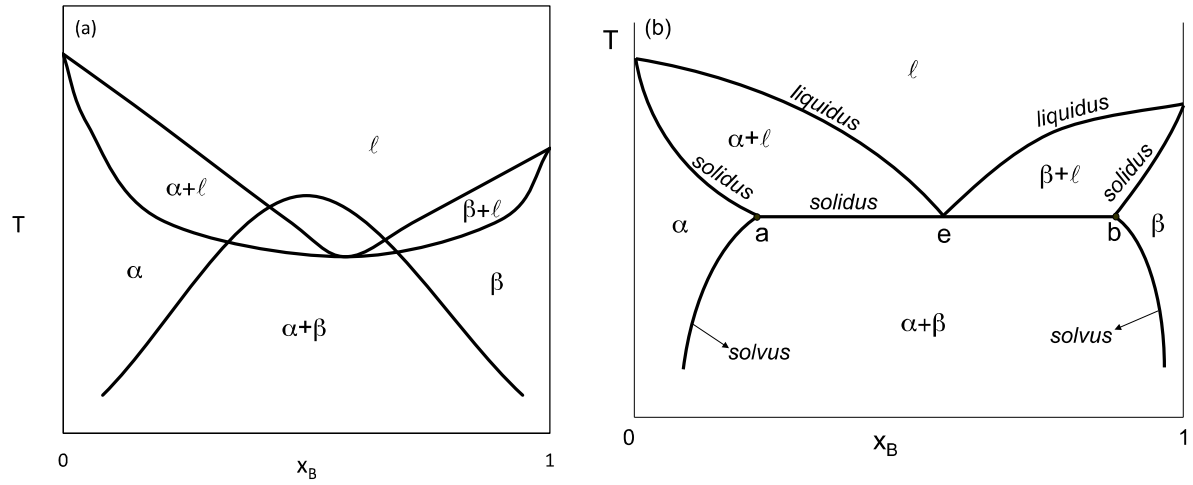


Figura 8.31- Diagrama binário: a) a falha de miscibilidade se estende para a fase líquida; b) diagrama eutético típico.

As curvas que separam os campos de estabilidade das fases α e α+β e das fases α+β e β são denominadas de **curvas *solvi***. A curva *solvus*, que separa as fases α e α+β, indica o limite de solubilidade de B em A e a curva *solvus*, que separa as fases α+β e β, indica o limite de solubilidade de A em B, a uma dada temperatura. A máxima solubilidade de B em A é dada pelo ponto de composição **a** e a máxima solubilidade de A em B é dada pelo ponto de composição **b**. Acima da curva ou linha *liquidus* existe apenas a fase líquida e abaixo da curva *solidus* há apenas fases sólidas.

O princípio de circunvizinhança de campos resulta que o campo trifásico $\alpha+\beta+\ell$ (linha isoterma) é contornado pelos campos monofásicos α, β e ℓ, e bifásicos $\alpha+\beta$, $\alpha+\ell$ e $\beta+\ell$ (Figura 8.31b). Da mesma forma, dois campos monofásicos vizinhos são separados pelo campo bifásico constituído pelas fases que compõem cada campo monofásico. Assim, há necessariamente três campos monofásicos em sistemas binários A-B (α, β, ℓ) e três campos bifásicos ($\alpha+\beta$, $\alpha+\ell$, $\beta+\ell$), todos circunvizinhos ao campo trifásico ($\alpha+\beta+\ell$) associado à transformação eutética.

A transformação eutética ocorre a uma temperatura constante e pode ser representada por:

$$\ell(x_B^e) \rightarrow \alpha(x_B^a) + \beta(x_B^b)$$

onde x_B^e, x_B^a e x_B^b são as composições das fases líquida, sólida α e sólida β, respectivamente, à temperatura eutética.

Para **exemplificar um diagrama eutético binário** considere que a fase líquida e as fases sólidas α e β têm um comportamento regular e que o estado de referência é: A e B puros e líquidos. A fase α tem a estrutura cristalina de A e a fase β tem a estrutura cristalina de B. Considere $C_P^\alpha \approx C_P^\beta \approx C_P^\ell$ para os componentes A e B e os seguintes dados termodinâmicos (Adaptado da Ref. 8.3):

$$\begin{gathered}\Omega^\ell = \Omega^\alpha = 8350\,\text{J/mol} \qquad \Omega^\beta = 16700\,\text{J/mol} \\ \Delta G_A^0(\alpha \rightarrow \beta) = 8360 + 2{,}1\,T\ (\text{J/mol}) \quad \Delta G_B^0(\alpha \rightarrow \beta) = -12550 - 2{,}1\,T\ (\text{J/mol}) \\ T_F^A = 1500\text{K} \quad \Delta H_A^0 = 12550\,\text{J/mol} \quad T_F^B = 2000\text{K} \quad \Delta H_B^0 = 16700\,\text{J/mol}\end{gathered} \tag{8.47}$$

onde ΔH_A^0 e ΔH_B^0 são as entalpias de fusão de A e B, respectivamente, cujos valores permitem calcular a energia livre de Gibbs molar de cada componente puro na fase ℓ em relação às fases α e β. As diferentes estruturas cristalinas de A e B são representadas por α e β, respectivamente. Como o componente A puro não existe na forma cristalina de β, em qualquer temperatura, o valor de $\Delta G_A^0(\alpha \rightarrow \beta) = G_A^{0\beta} - G_A^{0\alpha}$ permite estimar a diferença de energia livre de Gibbs do componente A puro nas estruturas cristalinas de β e α. De forma similar, $\Delta G_B^0(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta G_B^{0\beta} - \Delta G_B^{0\alpha}$ permite estimar a diferença de energia livre de Gibbs do componente B puro nas estruturas cristalinas de β e α, lembrando que o componente B puro não existe na estrutura cristalina de α.

Supondo que $C_P^\alpha \approx C_P^\ell \approx C_P^\beta$, tem-se para a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase sólida α:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\ell}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha} + G_A^{0\alpha} - G_A^{0\ell}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell} + G_B^{0\alpha} - G_B^{0\alpha} + G_B^{0\beta} - G_B^{0\beta})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\alpha}) - x_A^{\alpha}(G_A^{0\ell} - G_A^{0\alpha}) -$$
$$x_B^{\alpha}(G_B^{0\ell} - G_B^{0\beta}) - x_B^{\alpha}(G_B^{0\beta} - G_B^{0\alpha})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = \Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\} - x_A^{\alpha}\Delta G_A^0(\alpha \to \ell) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\beta \to \ell) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\alpha \to \beta)$$

Como a fase α tem um comportamento de solução regular:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega^{\alpha}x_A^{\alpha}x_B^{\alpha} - x_A^{\alpha}\Delta G_A^0(\alpha \to \ell) -$$
$$x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\beta \to \ell) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\alpha \to \beta)$$

As expressões de $\Delta G_A^0(\alpha \to \ell)$ e $\Delta G_B^0(\alpha \to \ell)$ se referem à fusão dos componentes A e B:

$$\Delta G_A^0(\alpha \to \ell) = \Delta H_A^0\left(1 - T/T_F^A\right) \quad \text{e} \quad \Delta G_B^0(\beta \to \ell) = \Delta H_B^0\left(1 - T/T_F^B\right)$$

O que resulta em:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega^{\alpha}x_A^{\alpha}x_B^{\alpha} - x_A^{\alpha}\Delta H_A^0\left(1 - T/T_F^A\right) -$$
$$x_B^{\alpha}\Delta H_B^0\left(1 - T/T_F^B\right) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\alpha \to \beta)$$

De forma análoga, a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase sólida β é dada por:

$$\Delta G_m^{\beta}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\beta}\ln x_A^{\beta} + x_B^{\beta}\ln x_B^{\beta}\right) + \Omega^{\beta}x_A^{\beta}x_B^{\beta} - x_A^{\beta}\Delta H_A^0\left(1 - T/T_F^A\right) -$$
$$-x_B^{\beta}\Delta H_B^0\left(1 - T/T_F^B\right) + x_A^{\beta}\Delta G_A^0(\alpha \to \beta)$$

A energia livre de Gibbs molar de mistura da fase ℓ é:

$$\Delta G_m^{\ell}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\ell}\ln x_A^{\ell} + x_B^{\ell}\ln x_B^{\ell}\right) + \Omega^{\ell}x_A^{\ell}x_B^{\ell}$$

Nas Figuras 8.32(a-f) são mostradas as curvas das energias livres de Gibbs molar de mistura das fases α, β e ℓ para as temperaturas 2000, 1600, 1300, 1225, 1000 e 800K, e o correspondente diagrama de fases é mostrado na Figura 8.33. Para os dados termodinâmicos usados no exemplo, a temperatura eutética é T_e=1225K e a composição química das três fases em equilíbrio são: $x_B^{\alpha} = 0,11$, $x_B^e = x_B^{\ell} = 0,35$(composição do ponto eutético), $x_B^{\beta} = 0,93$. A transformação eutética é:

$$\ell\left(x_B^{\ell}\right) \to \alpha\left(x_B^{\alpha}\right) + \beta\left(x_B^{\beta}\right)$$

Na análise da microestrutura e de outras características de um sistema eutético, é comum classificá-lo com relação ao lado da composição eutética onde a composição química do sistema se situa. As composições que estão à esquerda do ponto eutético, $x_B^{\alpha} < x_B < x_B^{\ell}$, são denominadas de **hipoeutéticas** e as que estão à direita do ponto eutético, $x_B^{\ell} < x_B < x_B^{\beta}$, são denominadas de **hipereutéticas**.

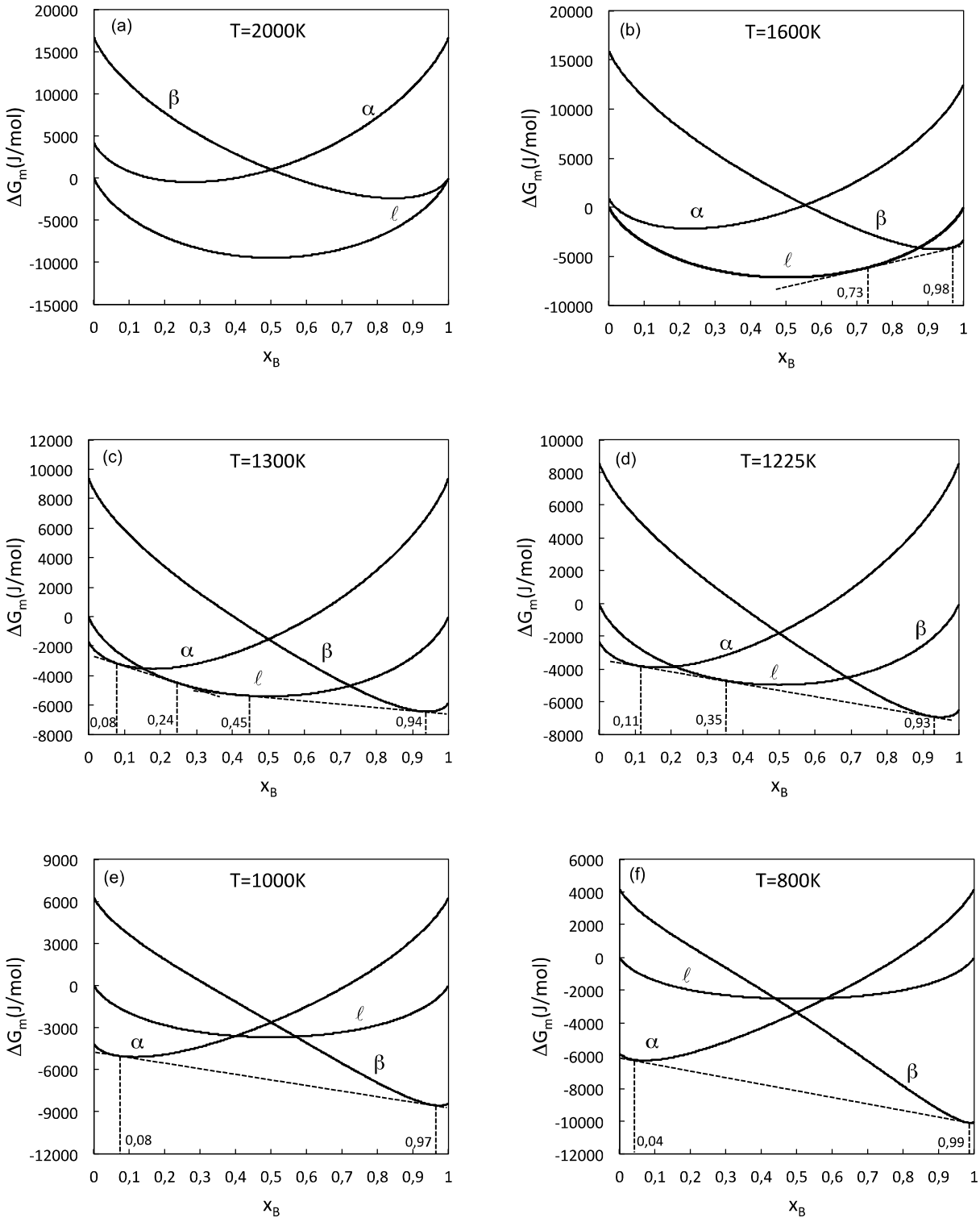


Figura 8.32- Curvas de ΔG_m das fases α, β e ℓ em função de x_B: a) 2000K; b) 1600K; c) 1300K; d) 1225K; e) 1000K; f) 800K. Dados termodinâmicos: Equação (8.47). $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell}$.

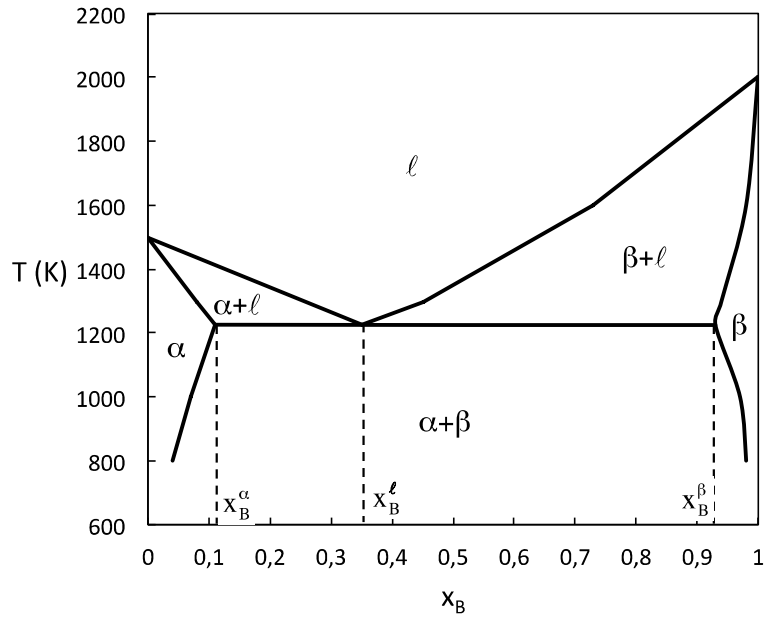


Figura 8.33- Diagrama eutético binário obtido a partir das curvas de energia livre de Gibbs de mistura das fases e dos dados termodinâmicos: Equação (8.47). $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell}$.

No intervalo de composição química à temperatura eutética, $x_B^\alpha < x_B < x_B^\beta$, existe um conjunto infinito de sistemas eutéticos binários A-B capaz de experimentar parcialmente a transformação eutética. Nesse intervalo de composição, apenas uma liga binária líquida de composição inicial igual à do líquido eutético sofrerá completamente a transformação eutética.

8.10.1 Efeito da temperatura sobre a solubilidade sólida – Curva *solvus*

Uma característica típica de um sistema que experimenta transformação eutética é a existência de um campo de imiscibilidade no estado sólido, α+β, que se localiza sob a isoterma de transformação eutética e é delimitado pelas curvas *solvi* de α e β.

A partir das equações para a energia livre de Gibbs e potencial químico pode-se estimar o efeito da temperatura sobre os limites de solubilidade sólida em uma fase terminal. Por simplicidade, seja o diagrama de fases mostrado na Figura 8.34a, onde B é solúvel em A, mas A é virtualmente insolúvel em B (a fase β pode de ser considerada B puro e sólido na forma cristalina β). As correspondentes curvas de energia livre de Gibbs das fases α e β à temperatura T_1 são mostradas na Figura 8.34b. A máxima solubilidade de B em A à temperatura T_1 é x_B^α e esse valor é dado pela condição equilíbrio:

$$\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} \approx G_B^{0\beta} \tag{8.48}$$

onde μ_B^{α}, μ_B^{β} e $G_B^{0\beta}$ é o potencial químico de B na fase α, o potencial químico de B na fase β e a energia livre de Gibbs de B puro com a estrutura cristalina β.

Considerando que a fase α tem um comportamento regular:

$$G^{\alpha} = \Delta G_m + G^{0\alpha} = \Delta H_m - T\Delta S_m + G^{0\alpha} = x_A^{\alpha}\mu_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\mu_B^{\alpha}$$
$$G^{\alpha} = x_A^{\alpha}\Delta\bar{H}_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\Delta\bar{H}_B^{\alpha} + RT(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}) + G^{0\alpha}$$
$$G^{\alpha} = x_A^{\alpha}\Delta\bar{H}_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\Delta\bar{H}_B^{\alpha} + RT(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}) + x_A^{\alpha}G_A^{\alpha 0} + x_B^{\alpha}G_B^{0\alpha}$$

O potencial químico do componente B na fase α vale:

$$\mu_B^{\alpha} = \Delta\bar{H}_B^{\alpha} + RT\ln x_B^{\alpha} + G_B^{0\alpha} \tag{8.49}$$

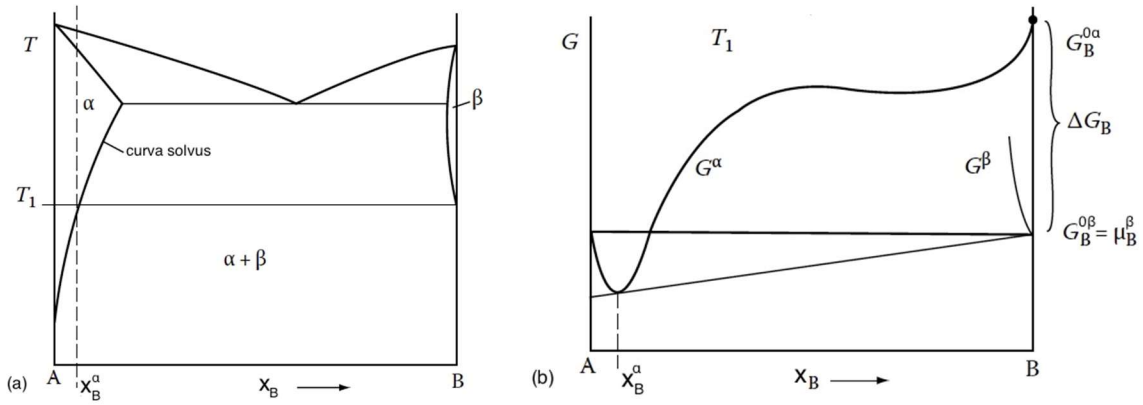


Figura 8.34- Solubilidade sólida: a) diagrama de fases binário; b) curvas de energia livre de Gibbs das fases à temperatura T_1.

Como a fase α tem o comportamento de uma solução regular, A partir da Equação 7.28:

$$\Delta\bar{H}_B^{\alpha} = \Omega x_A^{\alpha} = \Omega(1 - x_B^{\alpha}) \tag{8.50}$$

Substituindo a Equação (8.50) na Equação (8.49):

$$\mu_B^{\alpha} = \Omega(1 - x_B^{\alpha}) + RT\ln x_B^{\alpha} + G_B^{0\alpha} \tag{8.51}$$

Supondo que a solubilidade de B em A é baixa ($x_B^{\alpha} << 1 \Rightarrow \Omega(1 - x_B^{\alpha}) \approx \Omega$) e usando a Equação (8.48):

$$\mu_B^{\alpha} = \Omega + RT\ln x_B^{\alpha} + G_B^{0\alpha} = G_B^{0\beta}$$
$$\ln x_B^{\alpha} = -\frac{\left(G_B^{0\alpha} - G_B^{0\beta}\right) + \Omega}{RT} = -\frac{\Delta G_B + \Omega}{RT} \tag{8.52}$$

onde $\Delta G_B = G_B^{0\alpha} - G_B^{0\beta}$ é a diferença de energia livre de Gibbs molar de B puro na forma instável α e na forma estável β.

A partir da Equação (8.52), considerando que $\Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B$, tem-se :

$$x_B^{\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta G_B + \Omega}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_B}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_B + \Omega}{RT}\right) = C\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (8.53)$$

onde ΔH_B é a diferença de entalpia entre componente B na forma cristalina e o componente B dissolvido na fase α, $Q=\Delta H_B+\Omega$ é a variação de entalpia ou calor absorvido quando 1mol de B com estrutura cristalina β se dissolve em A para formar a solução diluída e $C=\exp(\Delta S_B/R)$; ΔS_B é a diferença de entropia entre o componente B na forma cristalina de β e o componente dissolvido na fase α, que é aproximadamente independente da temperatura. Portanto, a solubilidade de B na fase α aumenta exponencialmente com a temperatura a uma taxa determinada por Q. Note que, exceto quando T=0K, x_B^{α} nunca pode ser igual a zero, ou seja, dois componentes nunca são completamente insolúveis um no outro.

8.10.2 Sistema com composição eutética – Diagrama Pb-Sn

Considere o diagrama de fases binário Pb-Sn (Figura 8.35) em que as fases sólidas são denominadas de α e β; a fase α representa uma solução sólida de Sn no Pb e a fase β é a solução sólida de Pb no Sn. O ponto invariante eutético é caracterizado pelas coordenadas: 61,9%W de Sn e 183ºC. A máxima solubilidade sólida de Sn na fase α é 18,3%W e de Pb na fase β é 2,2%W.

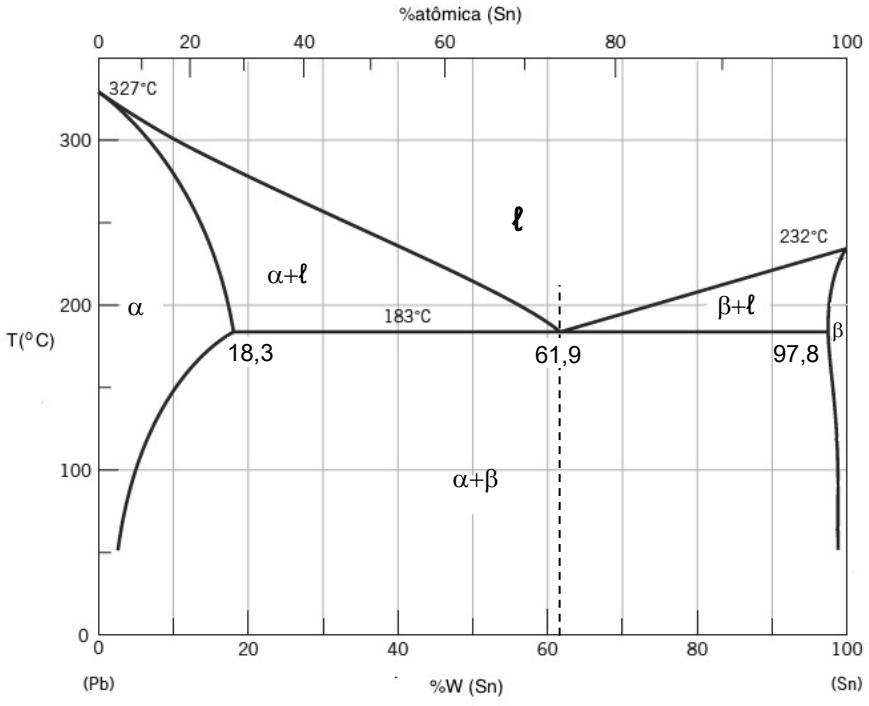


Figura 8.35- Diagrama binário eutético Pb-Sn. Adaptada da Ref. 8.5.

Se o sistema com composição eutética ($\%W_{Sn}^{0} = 61,9$) é aquecido a 250ºC, por exemplo, a fase estável é liquida. Quando a temperatura é abaixada em uma resfriamento lento, nenhuma mudança ocorre até que a temperatura atinja 183ºC. Ao atravessar a isoterma eutética o líquido irá se transformar nas fases α + β e essa transformação pode ser representada por:

$$\ell(61,9\%W_{Sn}) \xrightarrow{T=183^{o}C} \alpha(18,3\%W_{Sn}) + \beta(97,8\%W_{Sn}) \qquad (8.54)$$

Durante a transformação eutética ocorrerá a redistribuição de Pb e Sn por meio da difusão atômica, uma vez que as fases α e β têm diferentes composições químicas e nenhuma delas é a mesma do líquido (Equação 8.54). A microestrutura que resulta dessa transformação eutética consiste em camadas alternadas (lamelas) das fases α e β, que se formam simultaneamente durante a transformação à temperatura constante de 183ºC, esquematizada na Figura 8.36a. A **estrutura eutética** se forma em camadas alternadas porque, para essa configuração lamelar, a difusão atômica dos átomos de Pb e Sn só precisa ocorrer em distâncias relativamente pequenas. O processo de redistribuição de Pb e Sn ocorre por difusão no líquido logo à frente da interface eutético-líquido. As flechas indicam os sentidos de difusão dos átomos de Pb e Sn; o Pb difunde para as lamelas da fase α (18,3%W de Sn e 81,7%W de Pb) que é rica em Pb; o Sn difunde para as lamelas de β que é rica em Sn (97,8%W de Sn e 2,2%W de Pb). A microestrutura da liga eutética é mostrada na Figura 8.36b e consiste em uma estrutura lamelar da fase β (branca) e da fase α (escura).

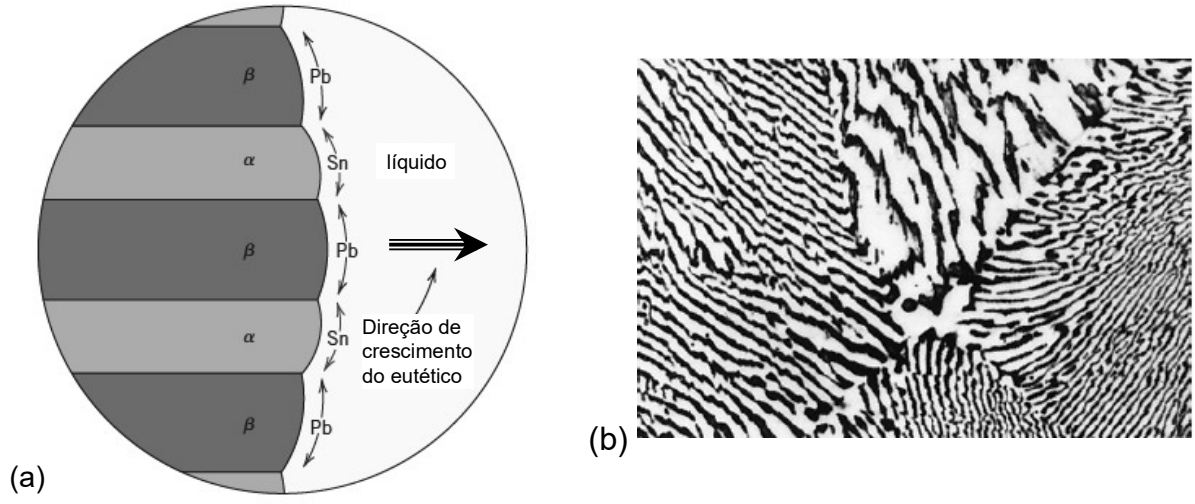


Figura 8.36- a) Representação esquemática da formação da estrutura eutética no sistema Pb-Sn; b) microestrutura da liga Pb-Sn com composição eutética (Ref. 8.6).

As frações em massa das fases α e β podem ser calculadas usando a regra da alavanca,

considerando uma temperatura infinitesimalmente menor que a eutética (183-dT)ºC:

$$f_\alpha = \frac{\%W_{Sn}^{\beta} - \%W_{Sn}^{0}}{\%W_{Sn}^{\beta} - \%W_{Sn}^{\alpha}} = \frac{97,8 - 61,9}{97,8 - 18,3} = 0,45 \quad f_\beta = 1 - 0,45 = 0,55$$

8.10.3 Sistema com composição hipoeutética - Diagrama Pb-Sn (0 a 2%W de Sn)

Considere uma composição química do sistema menor que a máxima solubilidade sólida do Sn na fase α à temperatura ambiente (20ºC). Quando a liga é resfriada lentamente de uma temperatura dentro da região da fase líquida, por exemplo: 350ºC (Figura 8.37), a liga fica totalmente líquida até que a linha vertical tracejada cruze a curva *liquidus* em aproximadamente 325ºC, quando a fase sólida α começa a se formar. O processo de solidificação ocorre em uma região estreita do campo de estabilidade das fases α e ℓ, ou seja, o processo de solidificação ocorrerá em um intervalo muito pequeno de temperatura; a solidificação se completa no ponto onde a linha tracejada cruza a curva *solidus*. Nenhuma mudança ocorre quando o resfriamento prossegue até a temperatura ambiente.

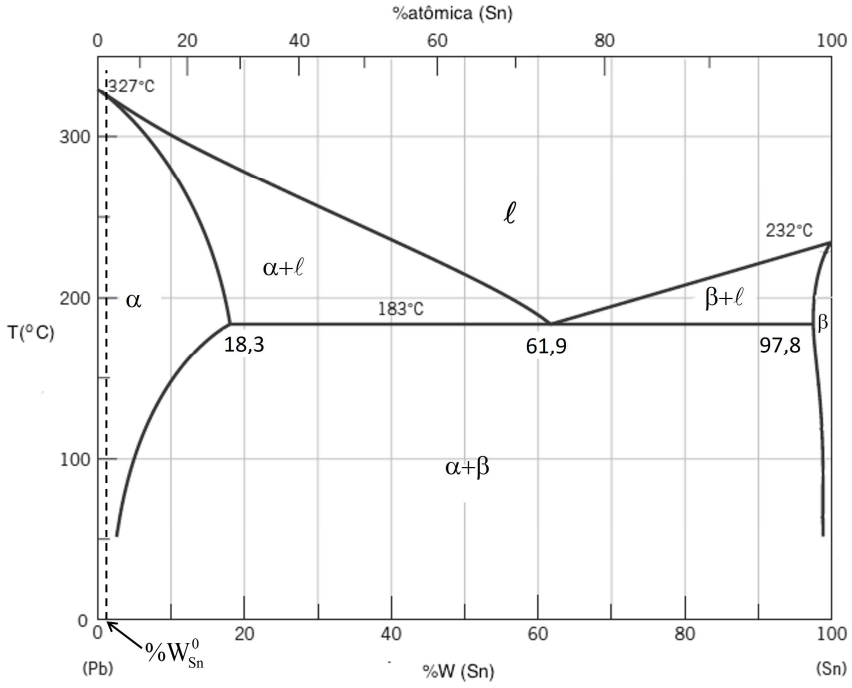


Figura 8.37- Diagrama de fases Pb-Sn, para uma liga hipoeutética com composição química %W de Sn muito pequena, indicada pela linha tracejada.

8.10.4 Sistema com composição hipoeutética - Diagrama Pb-Sn (30%W de Sn)

Considere o sistema Pb-Sn com composição hipoeutética contendo $\%W_{Sn}^{0} = 30$ (30%W de Sn) (Figura 8.38). À temperatura de 300ºC a liga está líquida; se ela é resfriada lentamente, a

fase sólida α se formará quando a linha tracejada cruzar a curva *liquidus*. À temperatura de 250ºC a interseção da isoterma e a isopleta (é uma linha que une dois pontos de igual composição química) de composição 30%W de Sn é o ponto **c**, que está no campo bifásico α e ℓ, ou seja, as fases α e ℓ coexistem em equilíbrio estável. A composição química das fases α e ℓ é dada pela interseção da linha de amarração com as curvas de contornos das fases a 250ºC (pontos **a** e **b**, respectivamente) e as frações em massa das fases podem ser calculadas pela regra da alavanca:

$$\%W_{Sn}^{\alpha} = 13,9 \quad (\%W_{Pb}^{\alpha} = 86,1) \quad \text{e} \quad \%W_{Sn}^{\ell} = 33,6 \quad (\%W_{Pb}^{\ell} = 66,4)$$

$$f_{\alpha}(250^{o}C) = \frac{\%W_{Sn}^{\ell} - \%W_{Sn}^{0}}{\%W_{Sn}^{\ell} - \%W_{Sn}^{\alpha}} = \frac{\overline{cb}}{\overline{ab}} = \frac{33,6-30}{33,6-13,9} = 0,18 \quad f_{\ell}(250^{o}C) = \frac{\overline{ac}}{\overline{ab}} = 1-0,18 = 0,82$$

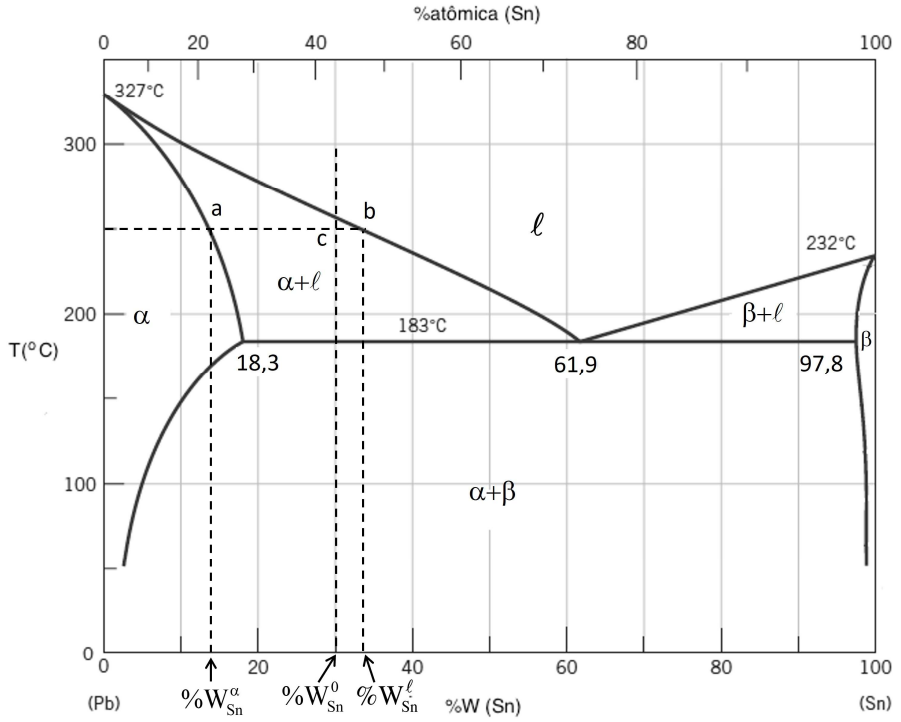


Figura 8.38- Diagrama binário Pb-Sn com composição química da liga igual a 30%W de Sn.

Dentro do campo bifásico (α + ℓ) a composição da fase α aumenta até o valor de 18,3%W de Sn (segue a curva *solidus*) e a composição da fase ℓ aumenta até o valor de 61,9%W de Sn (segue a curva *liquidus*) com a diminuição da temperatura. Ambas as fases ficam ricas em Sn, mas a fração em massa da fase de α aumenta e a da fase líquida diminui.

A uma temperatura de (183+dT)ºC, imediatamente antes da transformação eutética, a composição e fração em massa das fases α e ℓ são:

$$\%W_{Sn}^{\alpha} = 18,3 \quad (\%W_{Pb}^{\alpha} = 81,7) \quad \text{e} \quad \%W_{Sn}^{\ell} = 61,9 \quad (\%W_{Pb}^{\ell} = 38,1)$$

$$f_{\alpha} = \frac{\%W_{Sn}^{\ell} - \%W_{Sn}^{0}}{\%W_{Sn}^{\ell} - \%W_{Sn}^{\alpha}} = \frac{61,9 - 30}{61,9 - 18,3} = 0,73 \quad f_{\ell} = 1 - 0,73 = 0,27$$

À temperatura eutética (183ºC) a fase líquida de composição eutética (61,9%W de Sn) se transformará no constituinte eutético, com a morfologia de lamelas alternadas das fases α e β. A fase α que se formou antes da transformação eutética tem a fração em massa já calculada de 0,73 (73%) e é denominada de **fase proeutética ou primária** na descrição da microestrutura. O constituinte eutético é oriundo do líquido com composição eutética que existia imediatamente antes da temperatura eutética, ou seja, a fração em massa do constituinte eutético é igual a fração em massa da fase líquida imediatamente acima de 183ºC: $f_{eut}=f_{\ell}$. Abaixo da temperatura eutética (183-dT)ºC a microestrutura é constituída da fase primária de fração em massa f_{α}^{p}, e do constituinte eutético de fração em massa f_{eut}:

$$f_{\alpha}^{p} = 0,73 \quad f_{eut} = 1 - 0,73 = 0,27$$

À temperatura de (183-dT)ºC as fases em equilíbrio estável são α e β e a composição química e fração em massa das fases são:

$$\%W_{Sn}^{\alpha} = 18,3 \quad (\%W_{Pb}^{\alpha} = 81,7) \quad \text{e} \quad \%W_{Sn}^{\beta} = 97,8 \quad (\%W_{Pb}^{\beta} = 2,2)$$

$$f_{\alpha} = \frac{\%W_{Sn}^{\beta} - \%W_{Sn}^{0}}{\%W_{Sn}^{\beta} - \%W_{Sn}^{\alpha}} = \frac{97,8 - 30}{97,8 - 18,3} = 0,85 \quad f_{\beta} = 1 - 0,85 = 0,15$$

O valor da fração em massa da fase α calculado acima, f_{α}, inclui o α primário e a fase α presente no constituinte eutético.

Na Figura 8.39 é mostrada uma microestrutura da liga Pb-Sn para uma composição com 50%W de Sn, composta da fase primária rica em Pb (regiões escuras) dentro da estrutura eutética consistindo na fase rica em Sn (lamelas claras) e a fase rica em Pb (lamelas escuras).

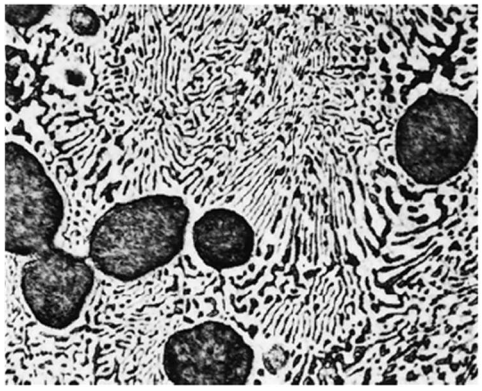


Figura 8.39- Microestrutura da liga Pb-Sn para uma composição com 50%W de Sn. Ref. 8.6.

A análise do resfriamento muito lento de uma **liga hipereutética**, com composição química maior que 61,9%W de Sn no sistema Pb-Sn, é similar à de uma liga hipoeutética, com a diferença que a fase primária que se solidifica é β.

Outros sistemas binários apresentam transformações invariantes eutéticas: Al-Si, Au-Si, Cu-Ag, $NaCl\text{-}Na_2SO_4$ e $MgO\text{-}MgAl_2O_3$.

Exemplo 8.4- a) Mostre que a densidade média de uma fase α contendo dois componentes A e B, cujas composições são $\%W_A$ e $\%W_B$, respectivamente, é dada por:

$$\rho_\alpha = \frac{100}{\frac{\%W_A}{\rho_A} + \frac{\%W_B}{\rho_B}}$$

onde ρ_A e ρ_B são as densidades dos componentes A e B, respectivamente.

$$\rho_A = \frac{m_A}{V_A} \quad \rho_B = \frac{m_B}{V_B} \quad \rho_\alpha = \frac{m_A + m_B}{V} \quad V \approx V_A + V_B - \text{volume da fase}$$

$$\rho_\alpha = \frac{m_A + m_B}{V} = \frac{m_A + m_B}{V_A + V_B} = \frac{m_A + m_B}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_B}{\rho_B}} \qquad \%W_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}100 \quad \%W_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}100$$

$$\rho_\alpha = \frac{1}{\frac{m_A}{\rho_A(m_A + m_B)} + \frac{m_B}{\rho_B(m_A + m_B)}} = \frac{100}{\frac{\%W_A}{\rho_A} + \frac{\%W_B}{\rho_B}}$$

b) Para um sistema constituído de duas fases α e β, a fração volumétrica da fase α é dada por: $f_\alpha^v = V_\alpha / (V_\alpha + V_\beta)$ e $f_\beta^v = 1 - f_\alpha^v$, onde V_α e V_β são os volumes das fases α e β, respectivamente. Mostre que as frações volumétricas podem ser calculadas do conhecimento das frações em massa (calculadas pela regra da alavanca) e das densidades médias das fases.

$$f_\alpha^v = \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_\beta} = \frac{m_\alpha / \rho_\alpha}{m_\alpha / \rho_\alpha + m_\beta / \rho_\beta} \qquad f_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} \quad f_\beta = \frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}$$

$$f_\alpha^v = \frac{f_\alpha(m_\alpha + m_\beta)/\rho_\alpha}{f_\alpha(m_\alpha + m_\beta)/\rho_\alpha + f_\beta(m_\alpha + m_\beta)/\rho_\beta}$$

$$f_\alpha^v = \frac{f_\alpha / \rho_\alpha}{f_\alpha / \rho_\alpha + f_\beta / \rho_\beta}$$

c) Calcule as frações volumétricas para a liga Pb-Sn supondo que as densidades do Pb e Sn são 11,23g/cm^3 e 7,24g/cm^3, respectivamente, e que a composição das fases e suas respectivas frações em massa são: $\%W_{Sn}^\alpha = 18,3 \quad \%W_{Sn}^\beta = 97,8 \quad f_\alpha = 0,85 \quad f_\beta = 0,15$.

$$\rho_\alpha = \frac{100}{\frac{\%W_{Pb}^{\alpha}}{\rho_{Pb}} + \frac{\%W_{Sn}^{\alpha}}{\rho_{Sn}}} = \frac{100}{\frac{81,7}{11,23} + \frac{18,3}{7,24}} = 10,20 g/cm^3$$

$$\rho_\beta = \frac{100}{\frac{\%W_{Pb}^{\beta}}{\rho_{Pb}} + \frac{\%W_{Sn}^{\beta}}{\rho_{Sn}}} = \frac{100}{\frac{2,2}{11,23} + \frac{97,8}{7,24}} = 7,30 g/cm^3$$

$$f_\alpha^v = \frac{f_\alpha / \rho_\alpha}{f_\alpha / \rho_\alpha + f_\beta / \rho_\beta} = \frac{0,85/10,20}{0,85/10,20 + 0,15/7,30} = 0,80 \quad \text{e} \quad f_\beta^v = 1 - 0,80 = 0,20$$

Os valores das frações em massa das fases serão iguais aos respectivos valores das frações volumétricas se as densidades das fases forem iguais.

8.10.5 Sistema sem solubilidade no estado sólido

Na Figura 8.40 é mostrada, como exemplo, um sistema eutético binário em que os componentes são insolúveis no estado sólido. Observa-se que as curvas *solvi e solidi* confundem-se com o eixos de temperatura e o campo de imiscibilidade de α + β ocupa toda a faixa de composição. Isto indica a completa ausência de solubilidade no estado sólido de um componente no outro.

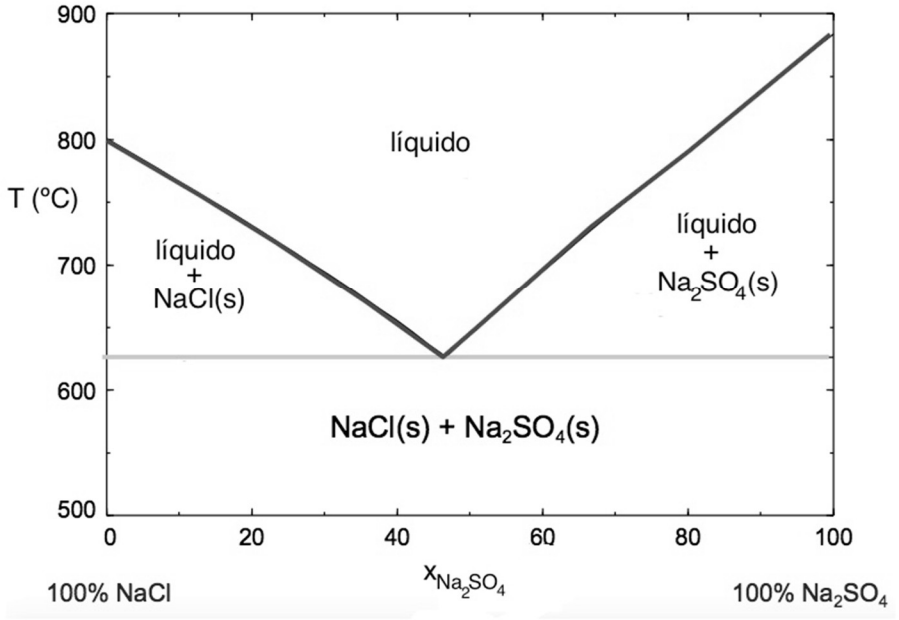


Figura 8.40- Diagrama eutético NaCl-Na_2SO_4 com componentes imiscíveis no estado sólido. Adaptada da Ref. 8.7.

8.11 DIAGRAMA DE FASES PERITÉTICO BINÁRIO

O diagrama de fases binário apresentando uma transformação invariante peritética surge quando existe uma grande diferença na temperatura de fusão dos componentes e um desvio positivo da idealidade muito pronunciado (alta temperatura crítica referente a falha de miscibilidade), o que resulta na supressão da região de estabilidade de uma única fase sólida em um diagrama de fases isomorfo com falha de miscibilidade. Nessa situação, ocorre uma superposição entre a região de estabilidade da mistura de dois sólidos e a região de estabilidade da mistura de sólido e líquido. Como o resultado encontrado viola a regra das fases, pois três fases em equilíbrio estável a pressão constante tem zero graus de liberdade, a única configuração possível é o aparecimento de um equilíbrio invariante de três fases a uma temperatura constante e com composição única para cada uma das três fases. Essa transformação invariante é denominada de **transformação peritética** (Figura 8.41).

Como exemplos de diagramas binários com transformações peritéticas pode-se citar os sistemas Co-Cu e Ag-Pt.

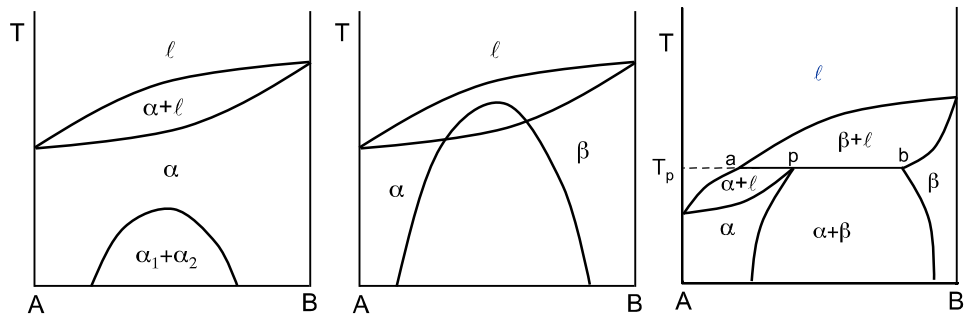


Figura 8.41- Diagrama gerado pela interseção da falha de miscibilidade e a curva *solidus* em um diagrama binário. Transformação invariante peritética.

A transformação peritética que ocorre à temperatura T_p é descrita pela equação:

$$\ell(x_B^a)+\beta(x_B^b)\xrightarrow{\text{resfriamento}}\alpha(x_B^p)$$

onde x_B^a, x_B^b e x_B^p são as composições químicas (frações molares) das fases ℓ, β e α, respectivamente, na temperatura peritética T_p.

A Figura 8.42 esquematiza um possível mecanismo que explica a transformação peritética: $\ell+\beta\rightarrow\alpha$. Inicialmente são formados os núcleos de α na interface ℓ/β; a fase α cresce lateralmente formando uma película entre as fases β e ℓ por difusão no líquido (Figura 8.42a). A fase α forma um envoltório sólido sobre os grãos da fase β interrompendo o contato ℓ/β. Ocorre o espessamento da camada de α por difusão no estado sólido durante a

transformação peritética À medida que ocorre o crescimento da fases sólida α a taxa de transformação peritética diminui (Figura 8.42b).

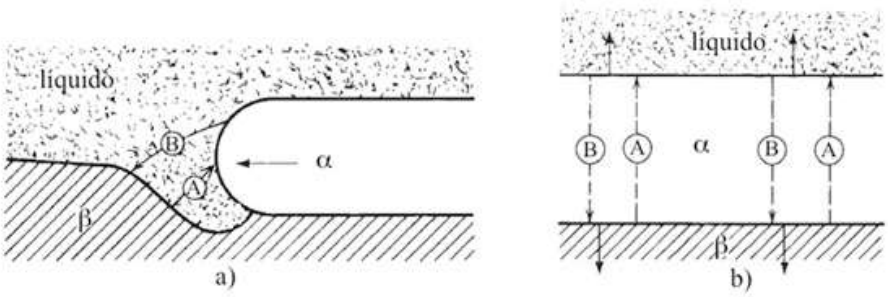


Figura 8.42- Mecanismo de transformação peritética: a) crescimento lateral da camada de α ao longo da interface ℓ/β durante a reação peritética por difusão no líquido; b) Espessamento da camada de α por difusão no estado sólido durante a transformação peritética. As setas tracejadas mostram a direção de difusão das espécies atômicas. Adaptada da Ref. 8.2.

Na Figura 8.43 é mostrada esquematicamente a transformação peritética. Quando a fase α envolve a fase β, os átomos da fase β devem se difundir através da camada da fase α para alcançar a fase líquida e a transformação prosseguir.

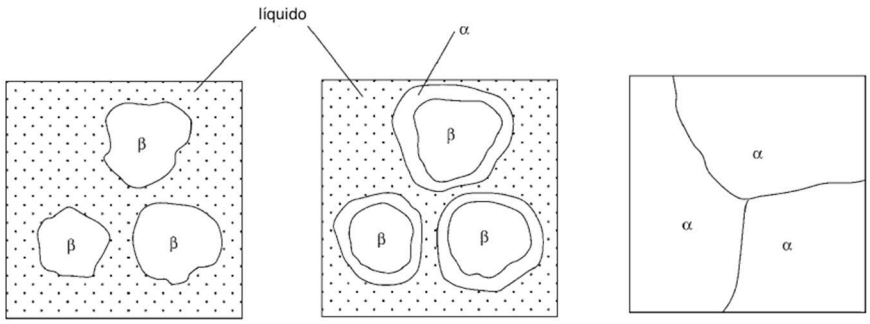


Figura 8.43- Esquema da transformação peritética. Adaptada da Ref. 8.2.

Para **exemplificar um diagrama peritético binário**, considere que as fases líquida e sólida têm um comportamento regular e que o estado de referência é: A e B puros e líquidos. A fase α tem a estrutura cristalina de A e a fase β tem a estrutura cristalina de B. Dados termodinâmicos (Adaptado da Ref. 8.3):

$$\Omega^{L} = 13000 J/mol \quad \Omega^{\alpha} = 13400 J/mol \quad \Omega^{\beta} = 7600 J/mol$$
$$\Delta G^{0}_{A}(\beta \rightarrow \ell) = 8350 - 10{,}5T\ (J/mol) \quad \Delta G^{0}_{B}(\alpha \rightarrow \ell) = 3350 - 10{,}0T\ (J/mol) \qquad (8.55)$$
$$T^{A}_{F} = 1000K \quad \Delta H^{0}_{A} = 10400 J/mol \quad T^{B}_{F} = 600K \quad \Delta H^{0}_{B} = 5450 J/mol$$

Supondo que $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell} \approx C_P^{k\beta}$, a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase α é:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\ell}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha} + G_A^{0\alpha} - G_A^{0\ell}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\ell} + G_B^{0\alpha} - G_B^{0\alpha})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = x_A^{\alpha}(\bar{G}_A^{\alpha} - G_A^{0\alpha}) + x_B^{\alpha}(\bar{G}_B^{\alpha} - G_B^{0\alpha}) - x_A^{\alpha}(G_A^{0\ell} - G_A^{0\alpha}) - x_B^{\alpha}(G_B^{0\ell} - G_B^{0\alpha})$$

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = \Delta G_m^{\alpha}\{\alpha,\alpha\} - x_A^{\alpha}\Delta G_A^0(\alpha \to \ell) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\alpha \to \ell)$$

Logo:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega^{\alpha}x_A^{\alpha}x_B^{\alpha} - x_A^{\alpha}\Delta G_A^0(\alpha \to \ell) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\alpha \to \ell)$$

A expressão de $\Delta G_A^0(\alpha \to \ell)$ se refere à fusão do componente A:

$$\Delta G_A^0(\alpha \to \ell) = \Delta H_A^0\left(1 - \frac{T}{T_F^A}\right)$$

O que resulta em:

$$\Delta G_m^{\alpha}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\alpha}\ln x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha}\ln x_B^{\alpha}\right) + \Omega^{\alpha}x_A^{\alpha}x_B^{\alpha} - x_A^{\alpha}\Delta H_A^0\left(1 - \frac{T}{T_F^A}\right) - x_B^{\alpha}\Delta G_B^0(\alpha \to \ell)$$

De forma análoga, a energia livre de Gibbs molar de mistura da fase sólida β é dada por:

$$\Delta G_m^{\beta}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\beta}\ln x_A^{\beta} + x_B^{\beta}\ln x_B^{\beta}\right) + \Omega^{\beta}x_A^{\beta}x_B^{\beta} - x_A^{\beta}\Delta G_A^0(\beta \to \ell) - x_B^{\beta}\Delta H_B^0\left(1 - \frac{T}{T_F^B}\right)$$

A energia livre de Gibbs molar de mistura da fase ℓ é:

$$\Delta G_m^{\ell}\{\ell,\ell\} = RT\left(x_A^{\ell}\ln x_A^{\ell} + x_B^{\ell}\ln x_B^{\ell}\right) + \Omega^{\ell}x_A^{\ell}x_B^{\ell}$$

Nas Figuras 8.44(a-f) são mostradas as curvas das energias livres de Gibbs molar de mistura das fases α, β e ℓ para as temperaturas 1000, 900, 820, 700, 600 e 500K, e o correspondente diagrama de fases é mostrado na Figura 8.45. Para os dados termodinâmicos usados no exemplo, a temperatura peritética é T_p=820K e a composição das três fases que coexistem em equilíbrio são $x_B^{\alpha} = 0,08$, $x_B^{\ell} = 0,78$, $x_B^{\beta} = 0,47$. A transformação peritética é:

$$\ell\left(x_B^{\ell}\right) + \alpha\left(x_B^{\alpha}\right) \to \beta\left(x_B^{\beta}\right)$$

Em virtude da natureza da transformação peritética, o produto dessa transformação é inteiramente distinto da aparência microestrutural oriunda da transformação eutética. A transformação peritética é um fenômeno tipicamente mais lento.

As transformações ou reações peritéticas são muito comuns na solidificação de ligas metálicas. Muitas ligas de interesse sofrem essas transformações, tais como: Fe-C e Fe-Ni, Cu-Ti e Cu-Zn.

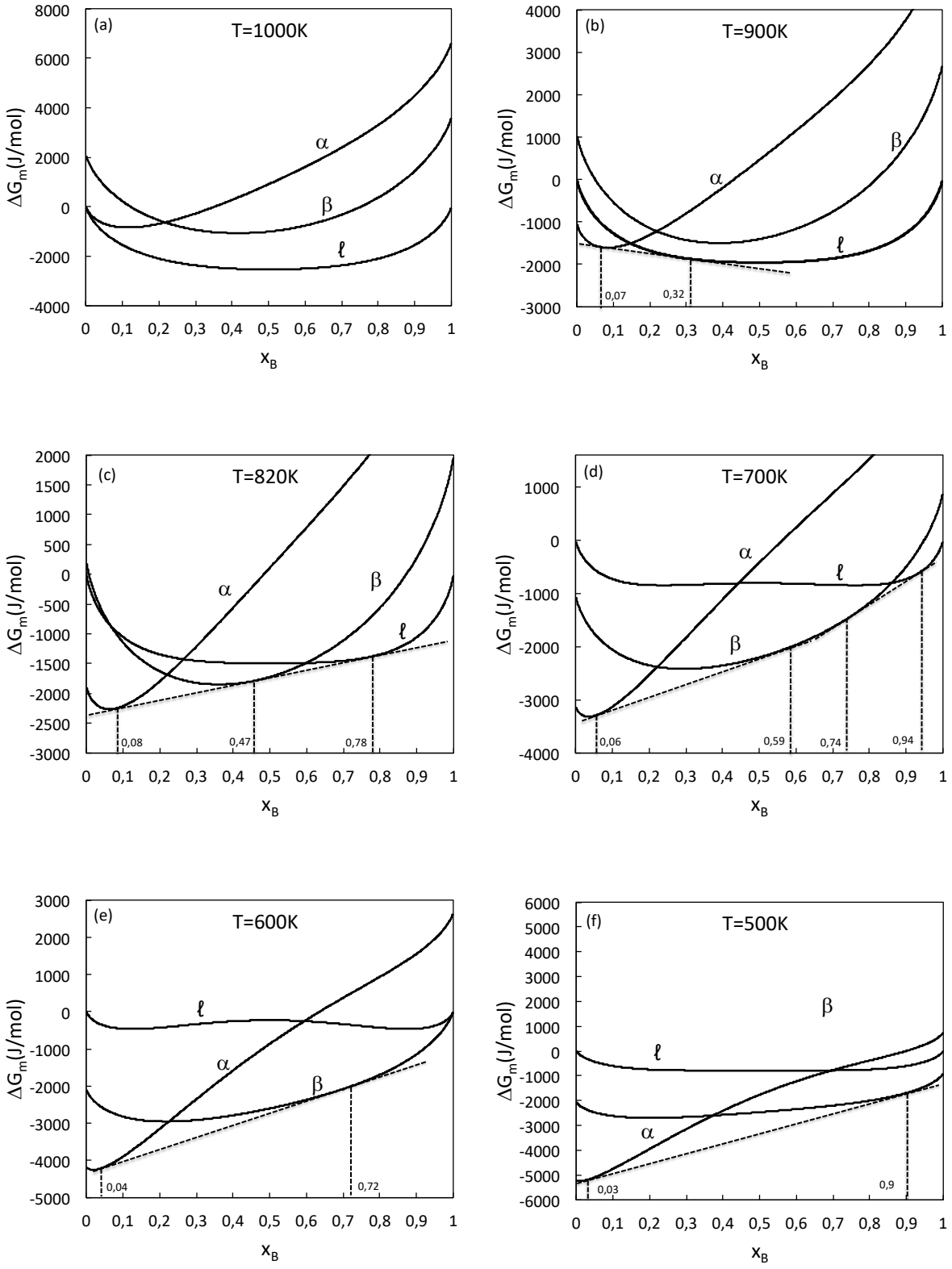


Figura 8.44- Curvas da energia livre de Gibbs molar de mistura das fases α, β e ℓ em função de x_B: a) 1000K; b) 900K; c) 820K; d) 700K; e) 600K; f) 500K. Dados termodinâmicos: equação (8.55). $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell} \approx C_P^{k\beta}$.

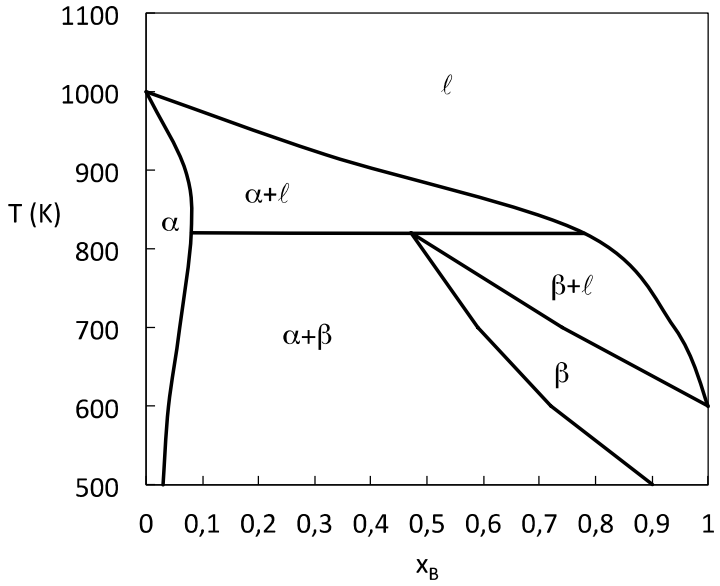


Figura 8.45- Diagrama binário peritético obtido a partir das curvas de energia livre de Gibbs de mistura das fases e dos dados termodinâmicos: Equação (8.55). $C_P^{k\alpha} \approx C_P^{k\ell} \approx C_P^{k\beta}$.

Exemplo 8.5- Seja o sistema peritético Pt-Ag (Figura 8.46), no qual a temperatura peritética é 1186ºC e a composição das fases envolvidas na transformação peritética é:

$$\ell\left(66{,}3\%\text{W Ag}\right)+\alpha\left(10{,}5\%\text{W Ag}\right)\xrightarrow{1186^{\circ}\text{C}}\beta\left(42{,}4\%\text{W Ag}\right)$$

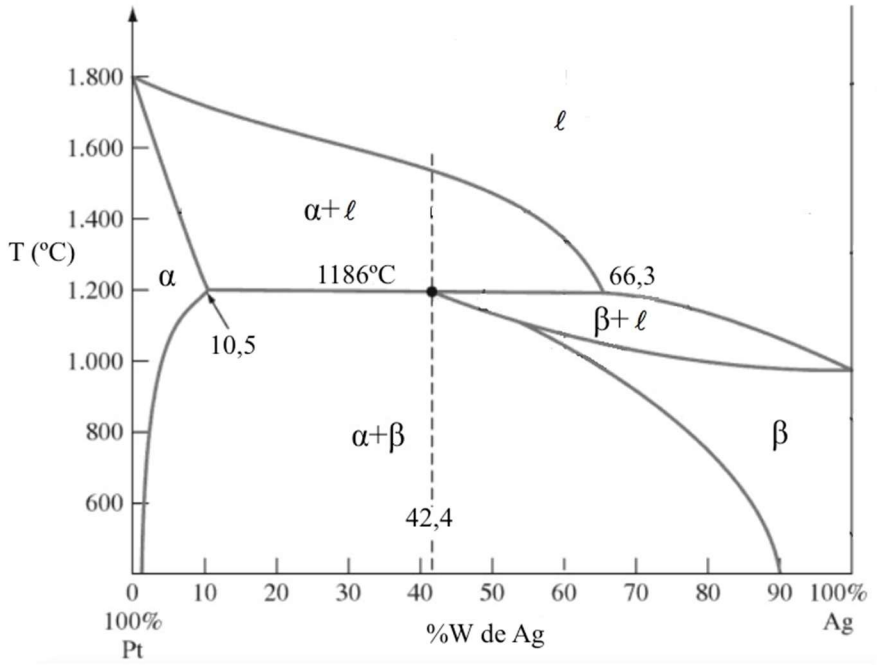


Figura 8.46- Diagrama peritético binário Pt-Ag. Adaptada da Ref. 8.8.

Para a composição do sistema igual a 42,4%W de Ag, T=1186+dT e usando a regra da alavanca, as frações em massa das fases em equilíbrio (α e ℓ) valem:

$$f_{\ell} = \frac{42,4-10,5}{66,3-10,5} = 0,57 \quad \text{e} \quad f_{\alpha} = \frac{66,3-42,4}{66,3-10,5} = 0,43$$

onde f_α e f_ℓ são as frações em massa das fases sólida e líquida, respectivamente. Esses valores se referem às quantidades das fases ℓ e α requeridas para que a transformação peritética seja completa, ou seja, as fases ℓ e α serão consumidas completamente para gerar a fase sólida β.

As fases ℓ e α são consumidas na proporção f_ℓ/f_α=0,57/0,43=1,335, independente do sistema binário sofrer a transformação peritética parcialmente ou totalmente.

Isto está correto, pois se o sistema tem composição de 30%W de Ag à temperatura 1186+dT, as frações em massa das fases ℓ e α valem:

$$f_{\ell}^{+} = \frac{30-10,5}{66,3-10,5} = 0,35 \quad \text{e} \quad f_{\alpha}^{+} = 0,65$$

À temperatura 1186-dT, as fases em equilíbrio são α e β, cujas frações em massa são:

$$f_{\alpha}^{-} = \frac{42,4-30}{42,4-10,5} = 0,39 \quad \text{e} \quad f_{\beta}^{-} = 0,61$$

A quantidade da fase α consumida na transformação peritética é: $f_{\alpha}^{cons} = f_{\ell}^{+} / 1,335 = 0,26$, o que resulta na quantidade ou fração em massa de α à temperatura 1186-dT:

$$f_{\alpha}^{-} = f_{\alpha}^{+} - f_{\alpha}^{cons} = 0,65 - 0,26 = 0,39$$

8.12 DIAGRAMA COM FASES E COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS

Os diagramas de fases analisados até agora são relativamente simples, contendo um número pequeno de fases e apenas uma transformação invariante. Muitos diagramas de fases de equilíbrio apresentam, além das fases terminais, **fases intermediárias**. As fases terminais ocorrem nos extremos dos diagramas, próximos aos componentes puros. A fase terminal tem a mesma estrutura cristalina do correspondente componente puro. As **fases intermediárias** normalmente têm estruturas cristalinas diferentes dos componentes puros e aparecem em um intervalo de composição no interior do diagrama de fases. Nos sistemas binários, essas fases são separadas por campos bifásicos.

Fases intermediárias que apresentam uma razão fixa entre os átomos constituintes são denominadas compostos intermediários, como Mg_2Pb. Se os átomos envolvidos são metais, os compostos são denominados de intermetálicos.

Na figura 8.47a são esquematizadas as curvas de energia livre de Gibbs molar de mistura

das fases terminais, α e β, e da fase intermediária, γ, e o correspondente diagrama de fases. Na Figura 8.47b esquematiza-se as curvas de energia livre de Gibbs de fases terminais e do composto intermediário $\gamma=A_mB_n$ e o correspondente diagrama de fases.

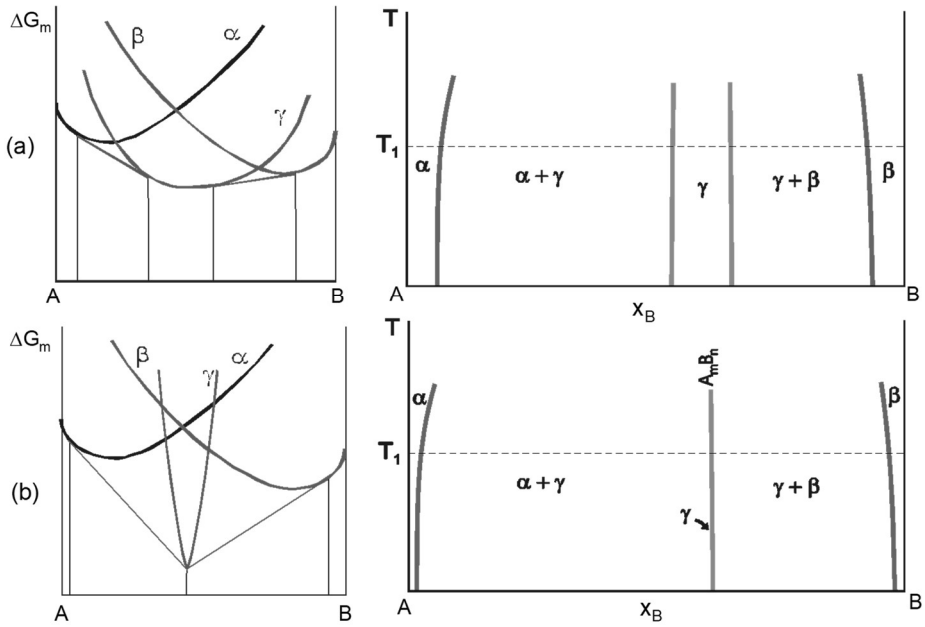


Figura 8.47- Curvas de energia livre de Gibbs de fases terminais e o corresponde diagrama de fases: a) fase intermediária; b) composto intermediário.

A fase intermediária pode ser classificada com base no seu comportamento no processo de fusão: fase com **fusão congruente** e fase com **fusão incongruente**. No aquecimento, uma fase de fusão incongruente se decompõe em duas fases diferentes, usualmente uma líquida e uma sólida, tal como uma transformação peritética inversa. A fase de fusão congruente se funde de forma similar a de um componente puro.

Na Figura 8.48 é mostrado o diagrama de fases Al-Ca. Observa-se dois compostos intermediários: γ com 27,1%W de Ca e de fusão incongruente; δ com 42,6%W de Ca e de fusão congruente. O diagrama apresenta 4 transformações invariantes:

- transformação peritética a 700ºC: ℓ(14%W Ca)+δ(42,6%W Ca) → γ(27,1%W Ca)
- transformação eutética a 616ºC: ℓ(7,6%W Ca) → γ(27,1%W Ca)+Al
- transformação eutética a 545ºC: ℓ(73%W Ca) → δ(42,6%W Ca)+Ca(β)
- transformação alotrópica a 445ºC: Ca(β) → Ca(α)

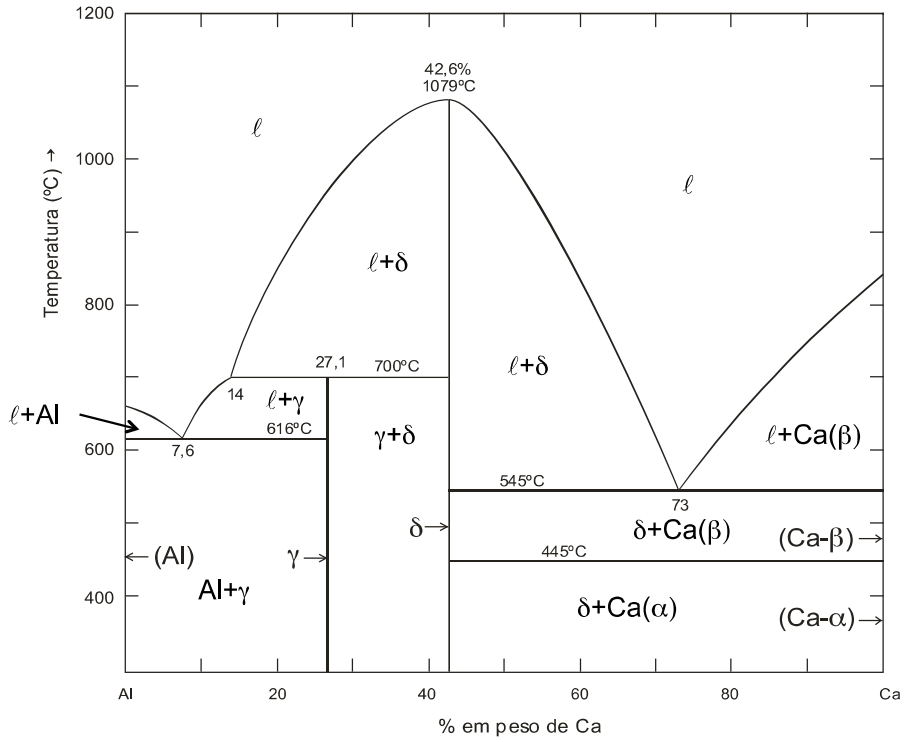


Figura 8.48- Diagrama de fases Al-Ca. Adaptada da Ref. 8.8.

Na Figura 8.49 é mostrado o diagrama de fases Mg-Pb que apresenta um composto de fusão congruente Mg_2Pb. O diagrama é dividido em dois diagramas eutéticos Mg-Mg_2Pb e Mg_2Pb-Pb, que podem ser analisados separadamente. A solubilidade do chumbo no magnésio para formar a fase α é substancialmente maior do que a solubilidade do magnésio no chumbo para formar a fase terminal β. O composto Mg_2Pb tem a composição de 19%W de Mg (81%W de Pb) e é representado por uma linha vertical no diagrama de fases e se funde congruentemente a 550ºC (ponto M na Figura 8.49).

O diagrama de fases com componentes Fo-SiO_2, onde Fo significa forsterita (Mg_2SiO_4), é mostrado na Figura 8.50. Nesse digrama, observa-se um composto com fusão incongruente denominado de enstatita, En ($MgSiO_3$, de composição 30%W de SiO_2), e duas transformações invariantes: - eutética a 1543ºC ($\ell \rightarrow$ En+Q, onde Q=SiO_2); peritética a 1557ºC (Fo+$\ell \rightarrow$ En).

Será analisado um sistema com 12,5%W de SiO_2. Na temperatura de (1557+dT)ºC as fases em equilíbrio são Fo e ℓ (ponto de composição P=35%W de SiO_2). As frações em massa dessas fases valem:

$$f_{\ell}^{+} = \frac{12,5-0}{35-0} = 0,36 \quad \text{e} \quad f_{Fo}^{+} = 0,64$$

Após a transformação peritética, verifica-se que todo o líquido é consumido, mas não a Fo. Na temperatura de (1557-dT)ºC as fases estáveis são Fo e En (composição de 30%W de

SiO_2). As frações em massa dessas fases são:

$$f_{En}^{-} = \frac{12,5-0}{30-0} = 0,42 \quad \text{e} \quad f_{Fo}^{-} = 0,58$$

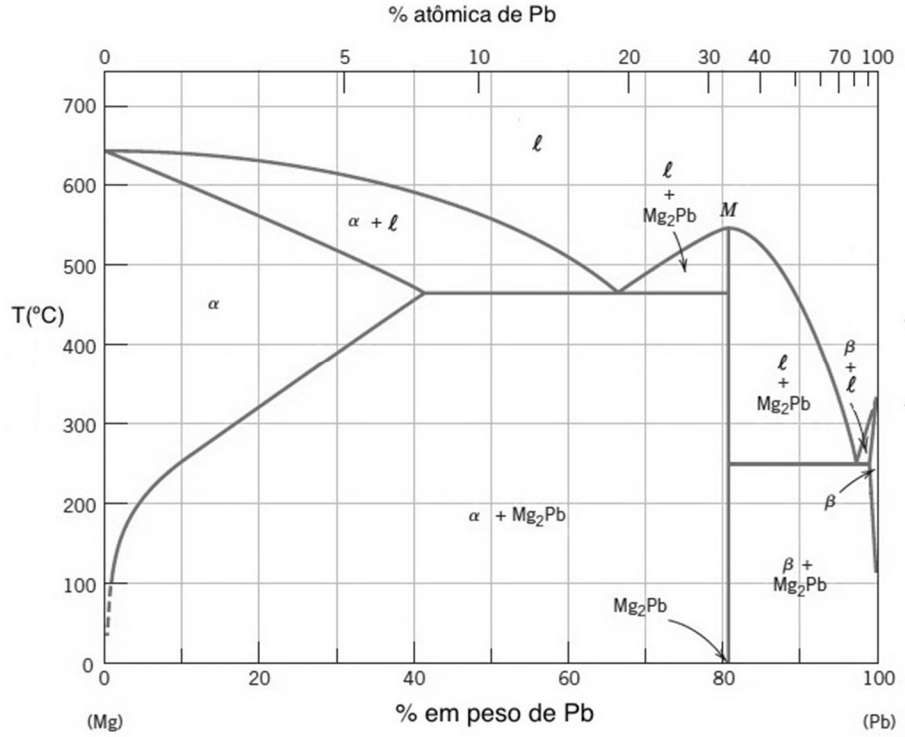


Figura 8.49- Diagrama de fases Mg-Pb. Adaptada da Ref. 8.8.

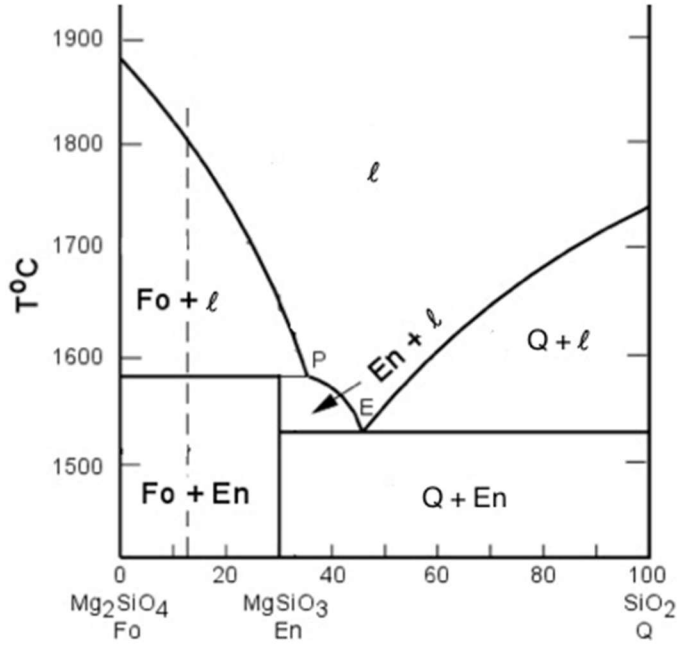


Figura 8.50- Diagrama de fases forsterita-quartzo (Fo-Q) com composto de fusão incongruente. Adaptada da Ref. 8.9.

No diagrama de fases Cu-Zn, mostrado na Figura 8.51, observa-se a presença de duas fases terminais α (rica em Cu) e η (rica em Zn): fase α tem a mesma estrutura cristalina do Cu, CFC-cúbica de fase centrada; a fase η tem a estrutura cristalina HC-hexagonal compacta do Zn; 4 fases intermediárias: β, δ, γ e ε.

Quando a quantidade de Zn aumenta além de 39%W, acima de 455ºC, a fase intermediária β desordenada se formará, com estrutura cúbica de corpo centrado. No resfriamento, abaixo de 455ºC, a fase intermediária β' ordenada se formará. A **transformação ordem-desordem** ocorre no resfriamento e durante a transformação existe um rearranjo de átomos de uma distribuição randômica na solução desordenada para uma distribuição preferencial dos átomos formando uma solução ordenada, denominada super-rede (as ligações Cu-Zn são preferenciais em comparação com as ligações Cu-Cu e Zn-Zn). Na fase ordenada, os átomos de Cu ocupam os vértices da célula de uma estrutura cúbica de corpo centrado, enquanto os átomos de Zn ocupam a posição central da referida célula.

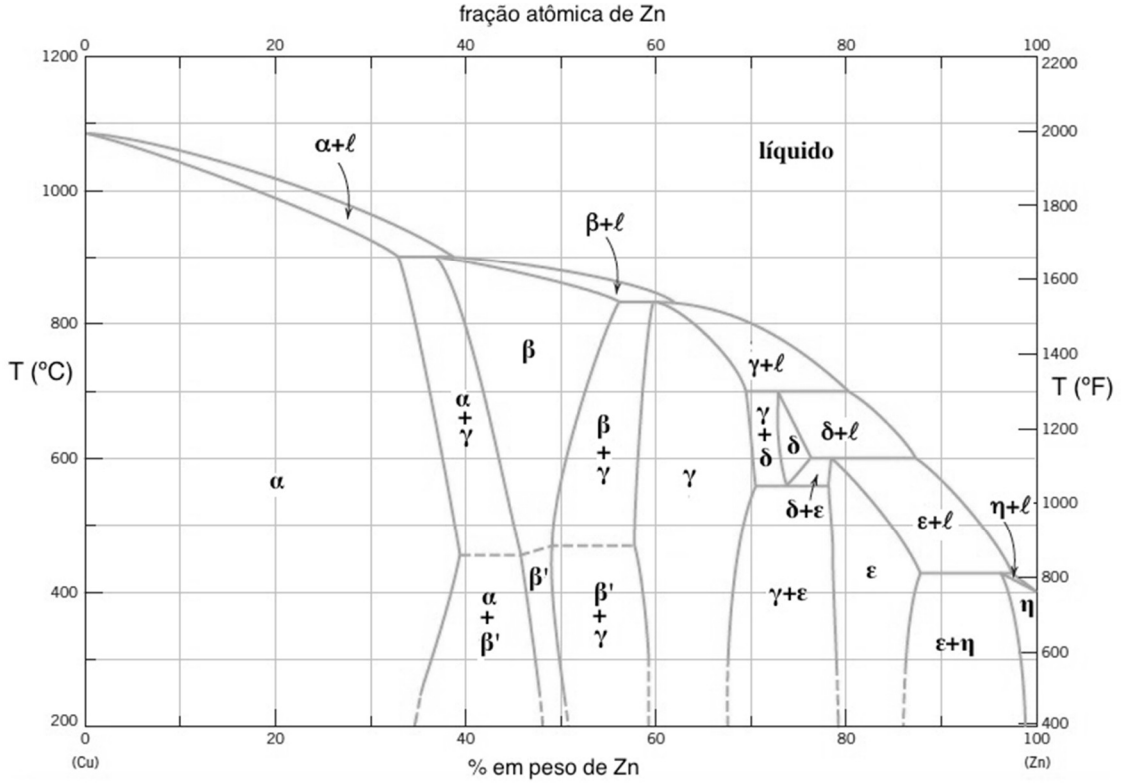


Figura 8.51- Diagrama de fases Zn-Cu. Adaptada da Ref. 8.4.

O diagrama Cu-Zn apresenta as seguintes transformações invariantes: - eutetoide: δ(74%Zn) →γ+ε a 560ºC; - peritéticas: γ+ℓ→δ(74%Zn) a 700ºC; δ+ℓ→ε(78,6%Zn) a 598ºC; ε+ℓ→η(97%Zn) a 435ºC; β+ℓ→γ(60%Zn) a 820ºC; α+ℓ→β(37%Zn) a 900ºC.

8.13 TRANSFORMAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO: EUTETOIDE E PERITETOIDE

As transformações eutetoide e peritetoide são classificadas como transformações invariantes no estado sólido, que são transformações isotérmicas reversíveis que ocorrem em um ponto invariante do diagrama de fases de um sistema.

Em um sistema binário, a transformação peritetoide consiste, durante o resfriamento, na reação entre duas fases sólidas que dão origem a uma única fase sólida:

$$\text{fase sólida } \gamma + \text{fase sólida } \beta \rightarrow \text{fase sólida } \alpha$$

Na transformação eutetoide, uma solução sólida em um sistema binário se transforma, durante o resfriamento, em duas soluções sólidas intimamente misturadas, com estruturas cristalinas diferentes da fase matriz (ou fase inicial):

$$\text{fase sólida } \gamma \rightarrow \text{fase sólida } \alpha + \text{fase sólida } \beta$$

No aquecimento, como a transformação invariante é reversível, as fases $\alpha+\beta$ formam a fase γ.

Por analogia às transformações eutéticas, os sistemas que sofrem transformação eutetoide podem ser denominados hipoeutetoides ($x_B^{\alpha} < x_B < x_B^{\gamma}$), eutetoide ($x_B = x_B^{\gamma}$) e hipereutetoides ($x_B^{\gamma} < x_B < x_B^{\beta}$) (Figura 8.26). Os sistemas com composição hipoeutetoide geram fase primária ou proeutetoide α, enquanto os sistemas com composição hipereutetoide geram a fase primária ou proeutetoide β.

Diagrama Fe-Fe_3C

O Fe é alotrópico e sofre mudança de estrutura cristalina no aquecimento ou resfriamento. Quando o Fe puro se solidifica no resfriamento de sua temperatura de fusão de 1538ºC, ele assume a estrutura cúbica de corpo centrado denominada de Feδ. Posterior resfriamento entre 1394 e 912ºC ele tem a estrutura cúbica de face centrada chamada de Feγ. Abaixo de 912ºC, o Fe tem novamente a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado chamada de Feα.

O sistema estável Fe-C (ferro-grafita), bem como o sistema metaestável ferro-cementita (Fe_3C, 6,70%W de carbono), apresenta as transformações invariantes peritética, eutética e eutetoide. Na Figura 8.52 é mostrado o diagrama de fases Fe-Fe_3C.

As transformações invariantes no diagrama Fe-Fe_3C são:

- peritética – T=1493ºC

$$\ell(0,51\%\text{W de C}) + \delta(0,10\%\text{W de C}) \rightarrow \gamma(0,18\%\text{W de C})$$

- eutética – T=1147ºC

$$\ell(4,3\%\text{W de C}) \rightarrow \gamma(2,14\%\text{W de C}) + Fe_3C$$

- eutetoide – T=727ºC

$$\gamma(0,76\%\text{W de C}) \rightarrow \alpha(0,02\%\text{W de C}) + Fe_3C$$

No diagrama Fe-C (Fe-grafita), a transformação eutetoide ocorre a 738ºC:

$$\gamma(0,69\%\text{W de C}) \rightarrow \alpha(0,02\%\text{W de C}) + C(100\%\text{W de C})$$

A morfologia das duas fases que resultam da transformação eutetoide é normalmente lamelar, tal qual no sistemas eutéticos.

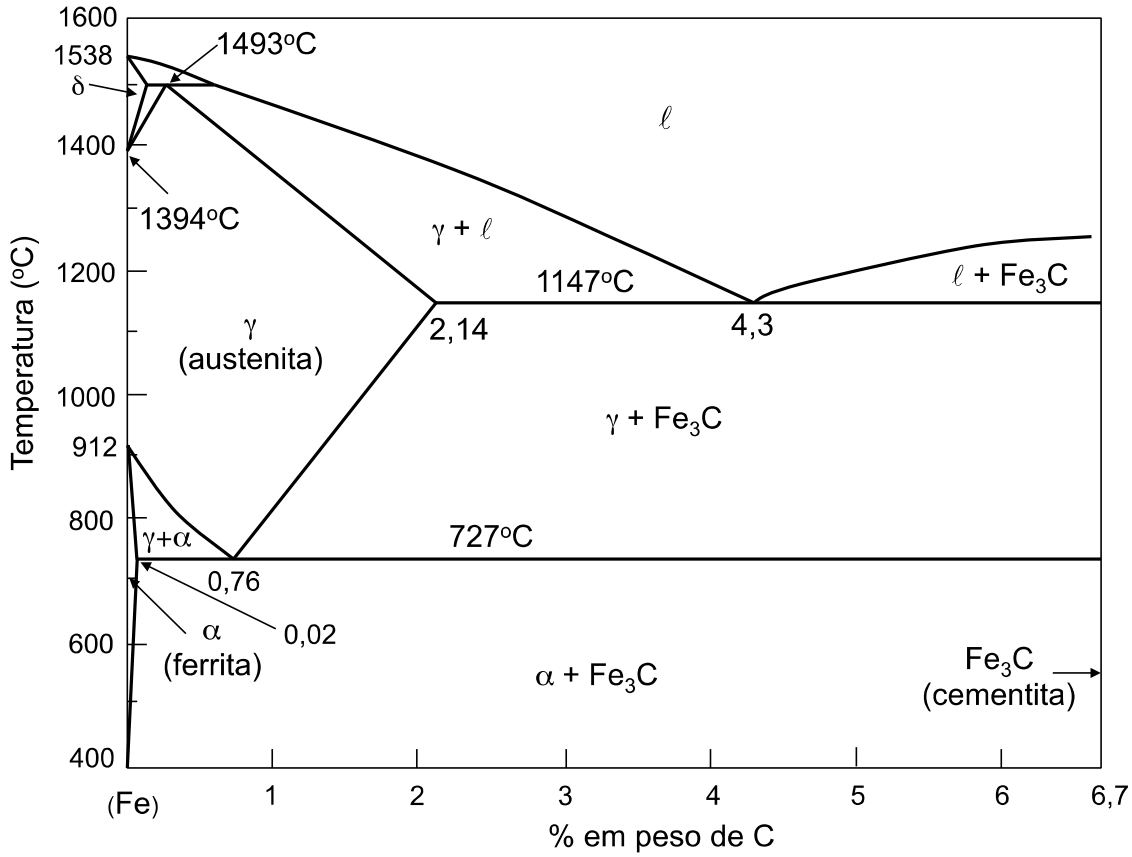


Figura 8.52- Diagrama de fases Fe-Fe_3C. Adaptada da Ref. 8.4.

As ligas Fe-C são denominadas de aços quando a composição em C é menor que ≈2%W e de ferros fundidos quando a conteúdo de C está entre ≈2 e ≈4,5%W. Assim, como os aços e ferros fundidos têm conteúdo de C menor que 6,7%W, o restante do diagrama Fe-Fe_3C (6,7 a 100%C) não tem interesse na engenharia.

A **ferrita** (α) é uma solução sólida de C no Fe cúbico de corpo centrado, é estável a baixas temperaturas e a máxima solubilidade de C é de 0,02%W a 727ºC. Essa fase é ferromagnética abaixo de 768ºC. À temperatura ambiente, a solubilidade do C na ferrita é muito pequena: ≈0,005%W.

A **austenita** (γ) é uma solução sólida de C no Fe cúbico de face centrada, é estável a altas

temperaturas e tem uma solubilidade mais alta de C (2,14%W a 1147ºC). É uma fase paramagnética.

Os aços têm em sua microestrutura cementita, enquanto os ferros fundidos podem conter cementita ou carbono na forma de grafita. A grafita é termodinamicamente mais estável que a cementita e a sua formação é favorecida por um alto conteúdo de C e a presença da certos elementos, em particular o silício. Nos aços, a cementita é metaestável e ficará como um composto à temperatura ambiente indefinidamente, mas se aquecida entre 650 e 705ºC por vários anos a cementita se transformará gradualmente em ferro mais grafita.

Se a liga tiver composição eutetoide (0,76%W de C) e for aquecida até o campo austenítico, sob resfriamento em equilíbrio a transformação no estado sólido (transformação eutetoide) da austenita resulta em um constituinte bifásico denominado de **perlita**, que consiste em lamelas alternadas de ferrita e cementita (Figura 8.53).

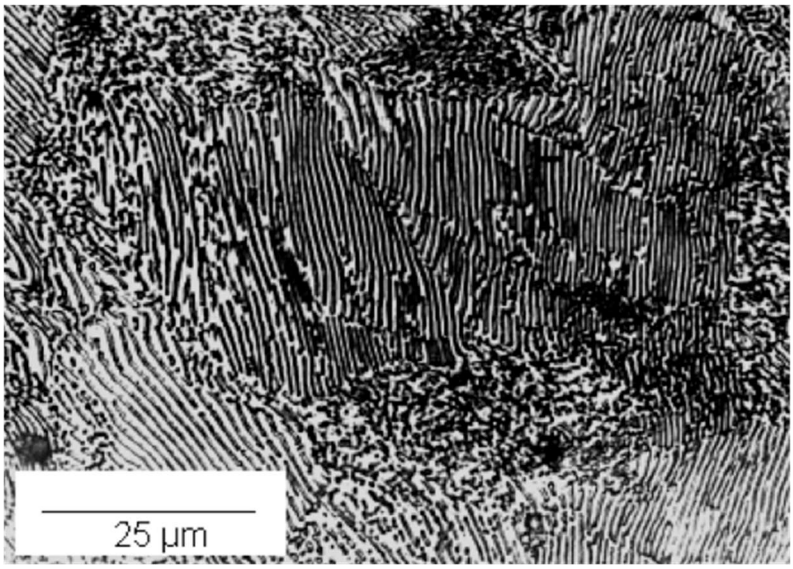


Figura 8.53- Microestrutura perlítica: lamelas alternadas de ferrita e cementita. Ref. 8.6.

Os núcleos de ferrita ou cementita se formam nos contornos de grão da austenita e crescem como colônias dentro dos grãos austeníticos, com camadas orientadas na mesma direção dentro da colônia (Figura 8.54). O mecanismo de crescimento da perlita envolve a rejeição de carbono pelo crescimento das placas de ferrita e sua incorporação à cementita. O processo requer a difusão de carbono por uma ou mais fases: através da austenita, através da ferrita ou ao longo da interface.

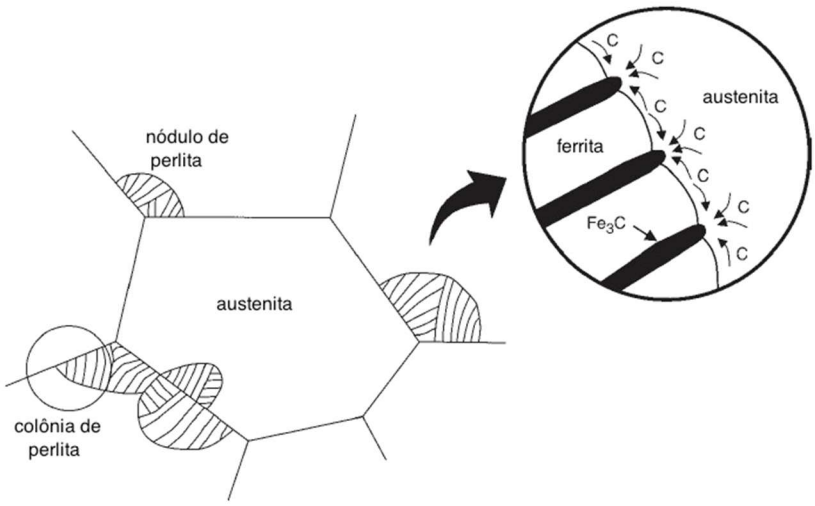


Figura 8.54- Formação da perlita a partir da austenita. Adaptada da Ref. 8.2.

Se uma liga com composição hipoeutetoide (0,02 a 0,76%W de C) é aquecida até o campo austenítico e resfriada lentamente, a microestrutura resultante será constituída de ferrita primária ou proeutetoide mais o constituinte perlita. A ferrita primária se forma no contorno de grão da austenita até a temperatura atingir a eutetoide (727ºC). Na Figura 8.55 é mostrada a microestrutura de uma liga com 0,45%W de C.

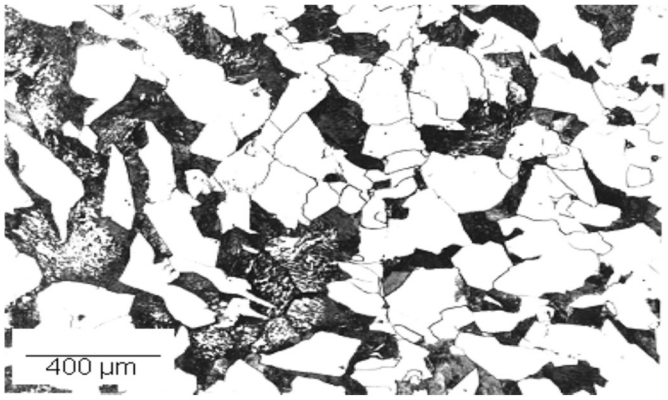


Figura 8.55- Microestrutura da liga Fe-C hipoeutetoide com 0,45%W de C: ferrita – grãos claros; perlita –regiões escuras. Ref. 8.6.

Se uma liga com composição hipereutetoide (0,76 a 2,14%W de C) é aquecida até o campo austenítico e resfriada lentamente, a microestrutura resultante será constituída de cementita primária ou proeutetoide mais o constituinte perlita. A cementita primária se forma no contorno de grão da austenita até a temperatura atingir a temperatura eutetoide (727ºC). Na Figura 8.56 é mostrada a microestrutura de uma liga com 1,40%W de C.

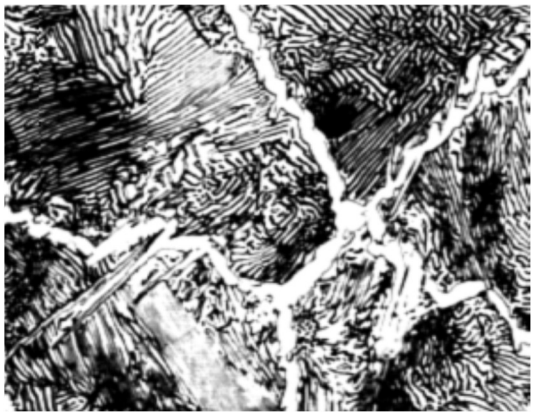


Figura 8.56- Microestrutura da liga Fe-C hipereutetoide com 1,4%W de C: rede ou filme de cementita (regiões claras) em torno da perlita. Ref. 8.10.

Na Figura 8.57 é mostrado o diagrama de fases Al-Ni, que apresenta seis transformações invariantes: 2 eutéticas, 3 peritéticas e 1 peritetoide:

- eutéticas – T=639,9ºC: $\ell \rightarrow Al + Al_3Ni$; T=1385ºC: $\ell \rightarrow Ni + AlNi_3$

- peritéticas – T=854ºC: $\ell + Al_3Ni_2 \rightarrow Al_3Ni$; T=1133ºC: $\ell + AlNi \rightarrow Al_3Ni_2$;

T=1395ºC: $\ell + AlNi \rightarrow AlNi_3$

- peritetoide – T=700ºC: $AlNi_3 + AlNi \rightarrow Al_3Ni_5$

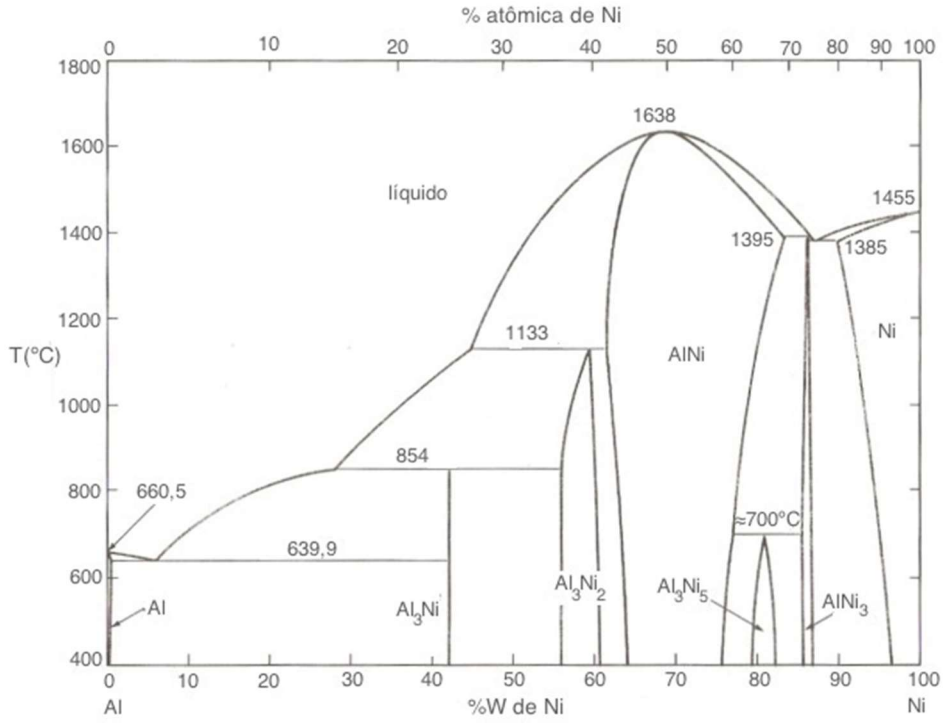


Figura 8.57- Diagrama de fases Al-Ni apresentando uma transformação peritetoide. Adaptada da Ref. 8.4.

8.14 TRANSFORMAÇÕES MONOTÉTICA E SINTÉTICA

Na **transformação invariante monotética**, a fase líquida no resfriamento decompõe-se em uma fase sólida e uma fase líquida, tal que:

$$\text{líquido 1} \rightarrow \text{sólido} + \text{líquido 2}$$

Na Figura 8.58 é mostrado o diagrama de fases Cu-Pb. Nota-se, em virtude da própria natureza da transformação monotética, a existência de uma região de imiscibilidade no estado líquido acima do patamar de temperatura da referida transformação. Esse diagrama apresenta as seguintes transformações invariantes:

- transformação monotética a 956ºC: ℓ_1(47,8%W de Pb) $\rightarrow$ ℓ_2 (85,9%W de Pb)+Cu
- transformação eutética, não visível no desenho, a 326ºC: ℓ_1(99,94%W de Pb) $\rightarrow$ Pb+Cu

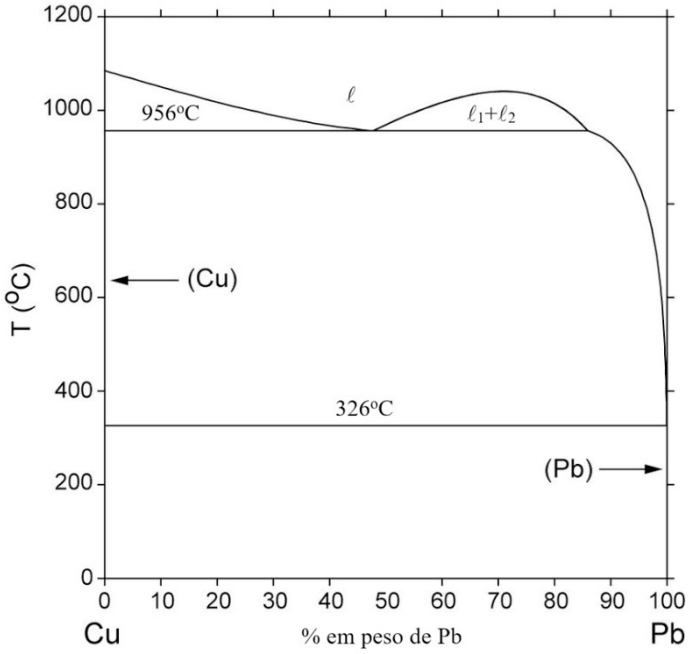


Figura 8.58- Diagrama Cu-Pb com transformação monotética. Adaptada da Ref. 8.4.

A **transformação invariante sintética** envolve a síntese de duas soluções líquidas formando uma solução sólida:

$$\text{líquido 1} + \text{líquido 2} \rightarrow \text{sólido}$$

Decorrente da própria natureza da transformação de fases, existe necessariamente um campo de imiscibilidade do sistema no estado líquido. O diagrama de fases U-Bi, mostrado na Figura 8.59, evidencia uma transformação sintética e são exibidas as transformações alotrópicas do urânio. Nota-se no sistema duas transformações peritéticas formando compostos intermetálicos e um caso limite de transformação eutética de uma solução rica em bismuto com precipitação de bismuto metálico a 270ºC.

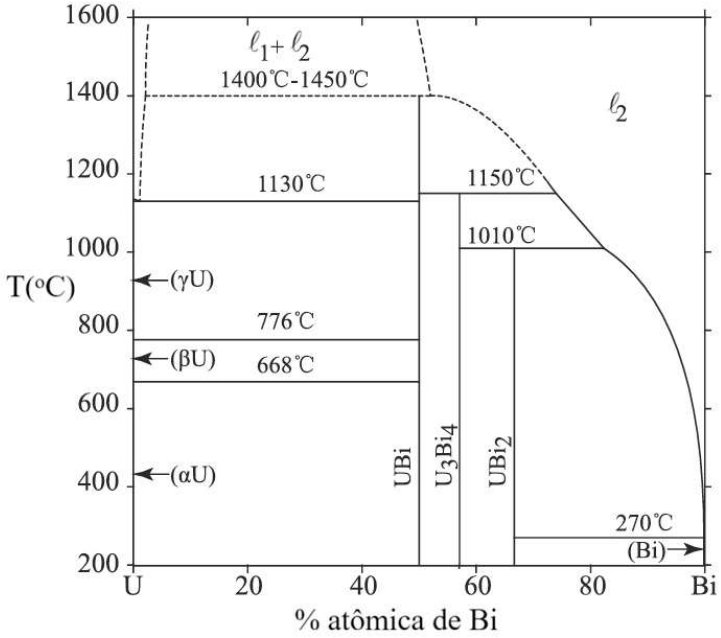


Figura 8.59- Diagrama U-Bi exibindo uma transformação sintética. Adaptada da Ref. 8.4.

8.15 ERROS AO CONSTRUIR DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIOS

8.15.1 Extrapolação do limite de solubilidade

Na Figura 8.60 são mostradas curvas hipotéticas de energia livre de Gibbs molar de mistura das fases α, β e γ em função da fração molar do componente B, referentes a um sistema binário A-B. O valor da solubilidade de B na fase α em equilíbrio estável com a fase β é $x_B^{\alpha}(\text{estável})$; no equilíbrio metaestável das fases α e γ o valor da solubilidade de B na fase α é $x_B^{\alpha}(\text{metaestável})$. Observa-se que $x_B^{\alpha}(\text{metaestável}) > x_B^{\alpha}(\text{estável})$, ou seja, a solubilidade de B na fase α no equilíbrio metaestável é maior que a solubilidade no equilíbrio estável, o que é uma regra geral na construção de diagramas de fases.

A extrapolação de um contorno de fase entre as fases α e α+ℓ para dentro do campo bifásico α+β representa a solubilidade de B na fase α que está em equilíbrio metaestável (Figura 8.61a). A solubilidade de B na fase α no equilíbrio metaestável deve ser maior que a solubilidade no equilíbrio estável. Se o diagrama fosse desenhado de modo que a extrapolação do contorno de fases entre as fases α e α+ℓ se estendesse para a região monofásica α (Figura 8.61b), isto resultaria que a solubilidade de B na fase α no equilíbrio metaestável seria menor que a solubilidade no equilíbrio estável. Isto é claramente impossível. Portanto, **"o prolongamento metaestável de uma curva de contorno de estabilidade de uma dada fase não pode se situar no campo de estabilidade dessa fase"**.

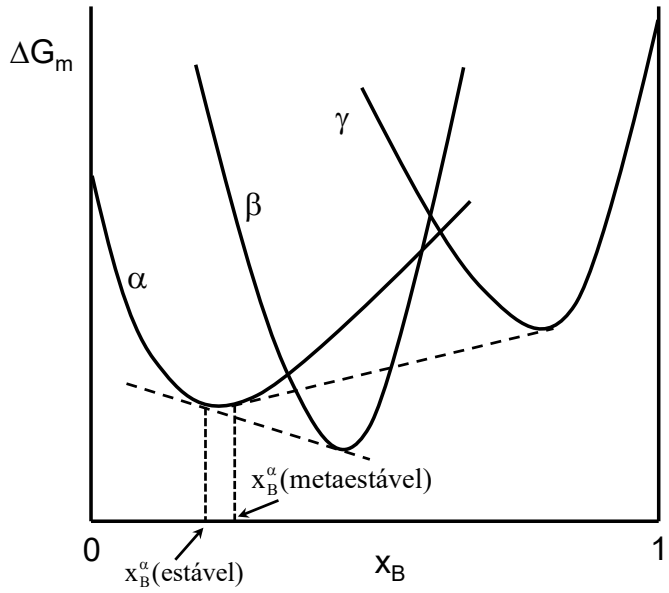


Figura 8.60- Solubilidade no equilíbrio estável em função da solubilidade no equilíbrio metaestável.

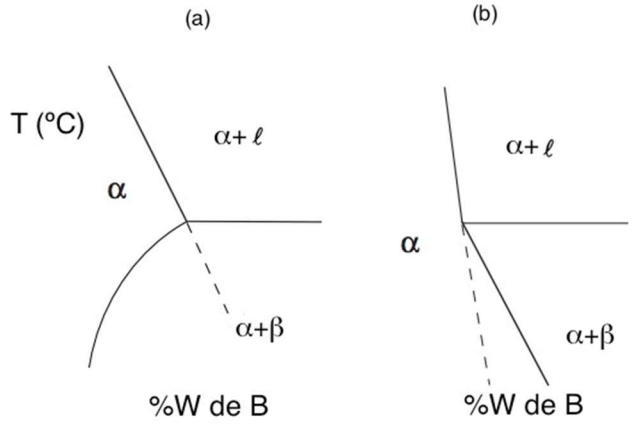


Figura 8.61- Extrapolação da curva de contorno da região monofásica não deve se estender para a região monofásica: a) diagrama é possível; b) diagrama não é possível.

8.15.2 Erros típicos na construção de diagramas de fases

Hiroaki Okamoto e Thaddues Massalki (Ref. 8.11) prepararam um diagrama binário hipotético (Figura 8.62) que exibe muitos erros típicos de construção, marcados de A até Z. Uma possível versão livre de erros do mesmo diagrama é mostrada na Figura 8.63.

A regra das fases pode ser usada como base de julgamento. Além da regra das fases, existe uma regra empírica que estabelece que a velocidade de mudança de uma propriedade termodinâmica não deve apresentar mudanças abruptas no domínio de estabilidade de uma fase. Em outras palavras, qualquer propriedade (entalpia de dissolução, parâmetros de rede,

modulo de Young etc.) não apresentaria uma mudança brusca de valor devido a pequenas mudanças em temperatura ou composição, a menos que exista uma razão incomum para tal. Se forem encontrados poucos problemas, ou nenhum, sugere-se extrapolar as linhas de equilíbrio de modo que os equilíbrios metaestáveis se tornem evidentes: deve–se extrapolar as linhas de equilíbrio no sentido dos campos de estabilidade circunvizinhos e avalia-se se a construção resultante é compatível com a regra das fases.

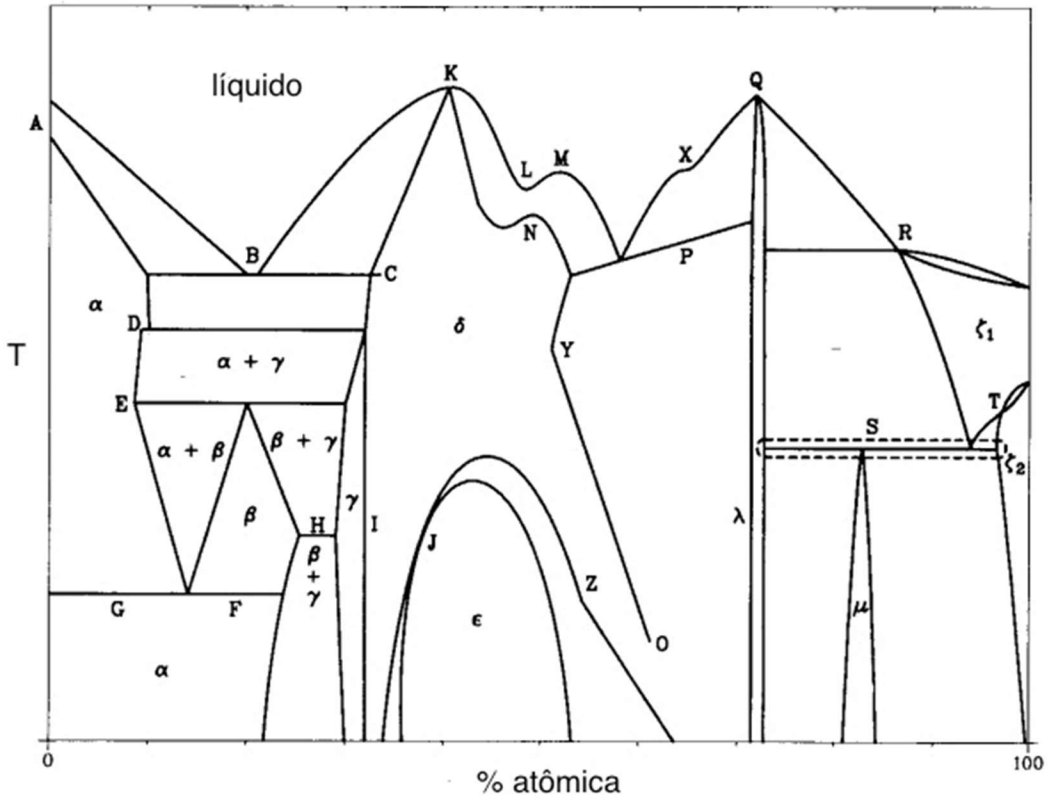


Figura 8.62- Diagrama de fases binário hipotético mostrando violações na regra das fases e situações termodinamicamente impossíveis. Mudanças improváveis em inclinações foram também adicionadas (pontos X,Y,Z). Adaptada da Ref. 8.11.

A- um campo de equilíbrio bifásico não pode se estender de modo a se tornar parte da vertical correspondente ao componente puro. Nesse caso, as curvas *liquidus* e *solidus* deveriam se encontrar no ponto de fusão do componente puro;

B- duas curvas *liquidi* precisam se encontrar a uma única composição à temperatura eutética;

C- uma linha de amarração deveria ter seu término localizado em uma fronteira de um campo de estabilidade monofásico;

D- no caso em que uma reação invariante esteja envolvida, duas curvas *solvi*, ou duas *liquidi*,

ou duas *solidi*, ou uma *solvus* e uma *solidus* de uma mesma fase deveriam se encontrar em uma única composição na temperatura invariante;

E- a curva de contorno de uma fase (linha DE) deve se extrapolar no sentido de um campo de equilíbrio de duas fases;

F- dois campos monofásicos de estabilidade, α e β, não podem se tocar ao longo de uma linha horizontal; uma temperatura invariante separa campos bifásicos em contato;

G- um campo de estabilidade de uma única fase, neste caso α, não deve ser subdividido;

H- em um sistema binário uma isoterma deveria envolver o equilíbrio de três fases;

I- campos de equilíbrios monofásicos devem ser separados pelo campo de equilíbrio bifásico correspondente;

J- campos de equilíbrio monofásico devem se tocar somente em extremos de temperatura;

K- no ponto K as curvas *liquidus* e *solidus* devem ter uma tangente horizontal comum no ponto congruente. Nesse caso a curva *solidus* no ponto de fusão é tão "aguda" que parece ser descontínua;

L, M e N- representam o mesmo problema: deveriam estar definidos valores únicos de composição das fases sólida e líquida em equilíbrio, o que o diagrama pressupõe; entretanto, dependendo da escolha de temperatura e composição, são fornecidas composições de dois líquidos;

O- uma curva de contorno de fase não pode terminar dentro do campo de fase;

P- a condição de equilíbrio de três fases precisa expressar equilíbrio térmico: temperatura invariante, ou seja, uma linha horizontal;

Q- a curva *liquidus* não deveria apresentar um pico "agudo" na composição referente a um composto; quando uma curva *solidus* e uma *liquidus* se tocam, as duas precisam apresentar tangente horizontal no ponto;

R- as composições das três fases em equilíbrio em uma transformação invariante devem ser diferentes;

S- o equilíbrio de quatro fases em um sistema binário não é permitido se a pressão é mantida constante;

T- duas curvas de contornos de fases que criam um campo bifásico entre as fases em equilíbrio não podem se cruzar;

X, Y e Z- embora as situações ilustradas por estes pontos não violem a regra das fases elas são indicativas de mudanças abruptas nos valores das funções termodinâmicas, o que não seria razoável de se esperar.

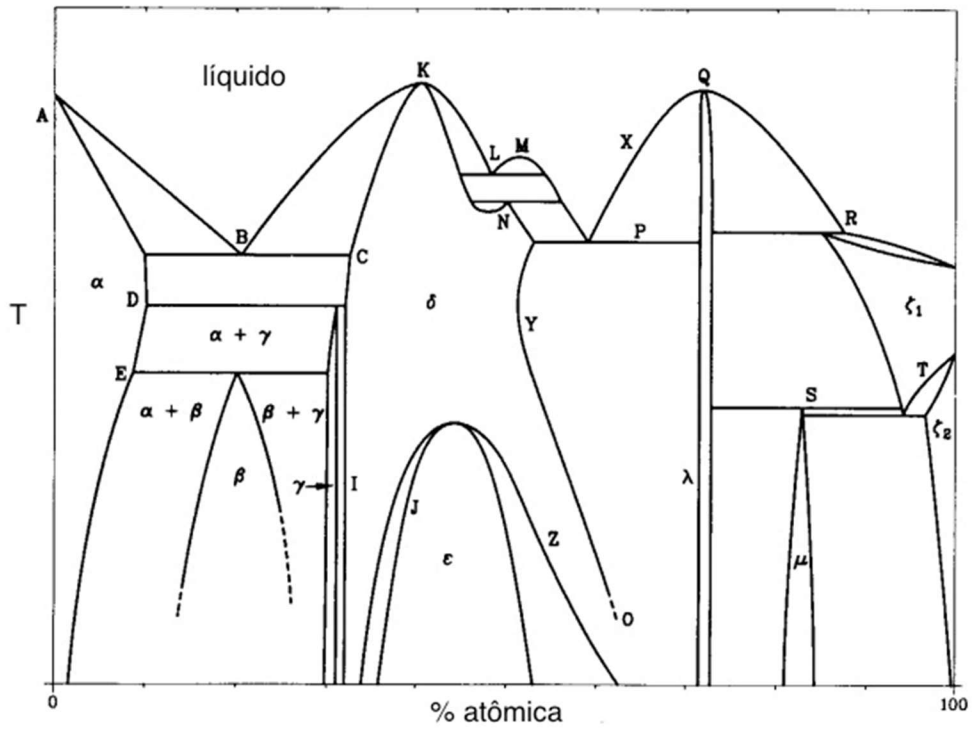


Figura 8.63- Versão sem erros do diagrama de fases da Figura 8.62. Adaptada da Ref. 8.11.

REFERÊNCIAS

8.1- Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys. P. Nash, Editor. ASM International, 1991.

8.2- F.C. Campbell, Phase Diagrams – Understanding the Basics. ASM International, 2012.

8.3- C.H.P. Lupis, Chemical Thermodynamics of Materials. New York: Elsevier Science Publishing Co., 1983.

8.4- Binary Alloy Phase Diagrams, vol.1, T.B. Massalski, editor. ASM International, 1990.

8.5- Binary Alloy Phase Diagrams, vol.3, T.B. Massalski, editor. ASM International, 1990.

8.6- Metals Handbook, Metallography and Microstructures, Vol. 9,. ASM International, 1985.

8.7- D. Lindberg et al., Thermodynamic evaluation and optimization of the ($NaCl+Na_2SO_4+Na_2CO_3+KCl+K_2SO_4+K_2CO_3$) system. J. Chem. Thermodynamics, 39(2007)1001.

8.8- Alloy Phase Diagrams, vol. 3, Hugh Baker, editor. ASM International, 1992.

8.9- N.L. Bowen and O. Anderson, The binary system MgO-SiO_2 phase diagram. American Journal of Science, 37(1914) 487–500.

8.10- W. D. Callister, Materials Science and Engineering: an Introduction, 7th ed. John Wiley & Sons, 2007.

8.11- H. Okamoto and T.B. Massalski, Thermodynamically Improbable Phase Diagrams. Journal of Phase Equilibria, 12(1991)148-168.

EXERCÍCIOS

1) CaF_2 e MgF_2 são mutualmente insolúveis no estado sólido e formam um sistema binário eutético simples. Calcule a composição e temperatura do ponto eutético supondo que a solução líquida se comporta idealmente. Dados:

$$T_F^{CaF_2} = 1691K \quad \Delta H^0_{CaF_2} = 31200J/mol \quad T_F^{MgF_2} = 1563K \quad \Delta H^0_{MgF_2} = 58160J/mol$$

2) Sejam x_A^ℓ e x_B^ℓ as frações molares em uma solução líquida A-B ideal. Sejam x_A^α e x_B^α as frações molares em uma solução sólida A-B regular, tal que Ω=12540J/mol. As temperaturas de fusão de A e B são 900K e 600K, respectivamente; as entalpias molares de fusão de A e B são 8500J/mol e 5500J/mol, respectivamente. Deduza as expressões para as energias livres de Gibbs molares de mistura das duas soluções, utilizando como estado de referência A e B puros e líquidos. A partir da condição de equilíbrio químico deduza as expressões que permitem determinar a composição das fases em equilíbrio a 700K.

3) O sistema Al-Sn é um eutético simples (Figura 8.64). A tabela abaixo apresenta os valores da variação da entalpia parcial molar (entalpia de dissolução) do Al (J/mol) nas ligas líquidas Al-Sn a 973K. Temperatura de fusão do Al é 933,3K.

x_{Al}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
$\Delta\bar{H}_{Al}$	0	447,3	1350,1	2353,3	3573,9	4873,9	6303,4	7958,7	9898,2	11967,3	14504,6

Considerando os valores de entalpia molar de fusão do Sn e Al como sendo 7064,2J/mol e 10700,8J/mol, respectivamente, e que os valores das entalpias de fusão e dissolução são independentes da temperatura, calcule a atividade do Al a 1000K.

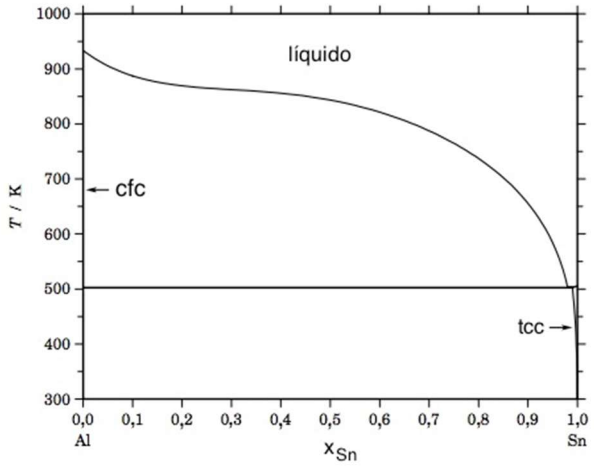


Figura 8.64- Diagrama de fases Al-Sn. TCC- tetragonal de corpo centrado; CFC- cúbico de face centrada. Adaptada da Ref. 8.4.

4) Considere o sistema binário A-B em que $C_P^{\alpha} = C_P^{\ell}$ para ambos os componentes; $T_F^A = 900K,\ \Delta H_A^0 = 8400J/mol,\ T_F^B = 600K,\ \Delta H_B^0 = 5400J/mol$; as soluções sólida e líquida são regulares com Ω=12540J/mol. Trace as curvas de energia livre de Gibbs molar de mistura em função da fração molar de B considerando como estado referência A e B puros e sólidos e mostre que o diagrama corresponde a um peritético simples.

5) Seja uma solução líquida A-B regular com $\Delta G_m^{ex} = 12540 x_A x_B J/mol$. Suponha para os componentes A e B: $T_F^A = 900K,\ \Delta H_A^0 = 8400J/mol,\ T_F^B = 600K,\ \Delta H_B^0 = 5400J/mol$. Determine a expressão para a curva de energia livre de Gibbs molar de mistura da solução tomando como estado de referência A e B puros e sólidos. Determine a temperatura crítica da falha de miscibilidade. Determine a extensão da falha de miscibilidade a 400K.

6) As soluções sólida e líquida no sistema A-B se comportam idealmente. Suponha para os componentes A e B: $T_F^A = 1500K,\ \Delta H_A^0 = 14630J/mol,\ T_F^B = 2300K,\ \Delta H_B^0$. Durante o resfriamento em equilíbrio de uma solução líquida de composição $x_B^{\ell} = 0,22$, os primeiros cristais se formam a 1700K. Suponha para ambos os componentes: $C_P^{\alpha} = C_P^{\ell}$. Escreva as expressões correspondentes às condições gerais de equilíbrio. A partir da condição de equilíbrio químico do componente A estime a composição da fase sólida. A partir da condição de equilíbrio químico do componente B estime sua entalpia de fusão.

7) Considere as soluções sólidas no sistema binário A-B regulares com $\Delta G_m^{ex} = \Omega x_A x_B$. A solução líquida tem comportamento ideal. Forma-se um sistema eutético simples com equilíbrio de três fases à temperatura T_e e composições de fases correspondentes x_B^{α}, x_B^{β} e x_B^{ℓ}. Esquematize as curvas a energia livre de Gibbs molar de mistura à temperatura T_e, considerando o estado de referência A e B puros e sólidos. Se a composição da fase α é $x_B^{\alpha} = 0,15$, qual é o valor de x_B^{β}? Sendo T_e=1100K, qual é o valor de Ω? Qual é o valor de energia livre de Gibbs de formação de 1mol de solução sólida α (ΔG_m^{α}) participante desse equilíbrio trifásico? Quais são os valores de ΔG_m para as fases β e líquida? Considerando $x_B^{\ell} = 0,7$, temperatura de fusão de A igual a 1700K e a temperatura de fusão de B igual a 1350K, qual é o valor de entalpia de fusão de B?

8) SiO_2 se funde a 1723ºC e TiO_2 se funde a 1842ºC. Esses óxidos são imiscíveis no estado sólido e o sistema binário SiO_2-TiO_2 contém um equilíbrio monotético a 1794ºC e o TiO_2 virtualmente puro está em equilíbrio com dois líquidos com frações molares de SiO_2 de 0,24 e 0,76. Supondo que as soluções líquidas têm comportamento regular, para o propósito de um simples cálculo, determine o valor de Ω. Qual é a temperatura que a falha de miscibilidade desaparece?

9) Trace um esquema do diagrama eutético binário A-B correspondente aos seguintes dados: temperaturas de fusão de A e B são 1000 e 700ºC, respectivamente; a solidificação de uma liga com 25%W de B se completa a 500ºC e no equilíbrio a liga é composta de 73,3% de α primário e 26,7% de eutético α+β; uma liga com composição 50%W de B, à mesma temperatura, é composta de 40% de α primário, sendo o total de α nessa liga de 50%.

10) Considere a solução líquida regular para a qual $\Delta G_m^{ex} = 2090 x_A x_B (1 - T/3000) J/mol$. As soluções sólida e líquida formam um eutético simples em que a solubilidade mútua no estado sólido é negligenciável. Valores de temperatura de fusão e entalpia de fusão são 1500K e 15048J/mol (componente A) e 1200K e 11077J/mol (componente B). Encontre as expressões que permitem determinar a composição e temperatura do eutético, supondo como estado de referência A e B puros e líquidos, e estime esses valores.

11) Para ligas de dois metais hipotéticos A e B, existem uma fase α rica em A e uma fase β rica em B. Das frações em massa dessas fases para duas diferentes ligas, que estão à mesma temperatura, determine as composições dessas fases.

Composição da liga	Fração em massa de α
40% de B	57%
70% de B	14%

12) Considere 1,0kg de austenita, contendo 1,15% em peso de C, resfriada a 725ºC (abaixo da temperatura eutetoide). Qual é a fase primária? Quantos quilogramas das fases em equilíbrio se formam? Qual é a massa do constituinte eutetoide (perlita)?

13) Construa o diagrama de fases hipotético para os componentes A e B (temperatura em função da % em peso de B) entre as temperaturas de 600 e 1000ºC, dadas as seguintes

informações:

a) temperaturas de fusão de A e de B são 940ºC e 830ºC, respectivamente;

b) a solubilidade de B em A é negligenciável em todas as temperaturas;

c) a máxima solubilidade de A em B (fase β) é de 12%W de A e ocorre a 700ºC;

d) a 600ºC a solubilidade de A em B é de 8%W de A;

e) ocorrem eutéticos a: 700ºC e 75%W de B; 730ºC e 60%W de B; 755ºC e 40%W de B;

f) pontos de fusão congruentes ocorrem a: 780ºC e 51%W de B; 755ºC e 67%W de B;

g) existe um composto intermetálico AB com 51%W de B;

h) existe um composto intermetálico AB_2 com 67%W de B.

14) Seja o diagrama de fases representado na Figura 8.65.

a) A solubilidade de Al_2O_3 em MgO à temperatura ambiente é virtualmente nula. Explique. Dados: raios dos íons Mg^{2+} (0,072nm) e Al^{3+}(0,053nm)

b) Se o sistema contém 30% em peso de Al_2O_3, quais são az composições e frações em massa das fases presentes à temperatura de 2200ºC?

c) Quais são as composições e quantidade das fases à temperatura de 1200ºC?

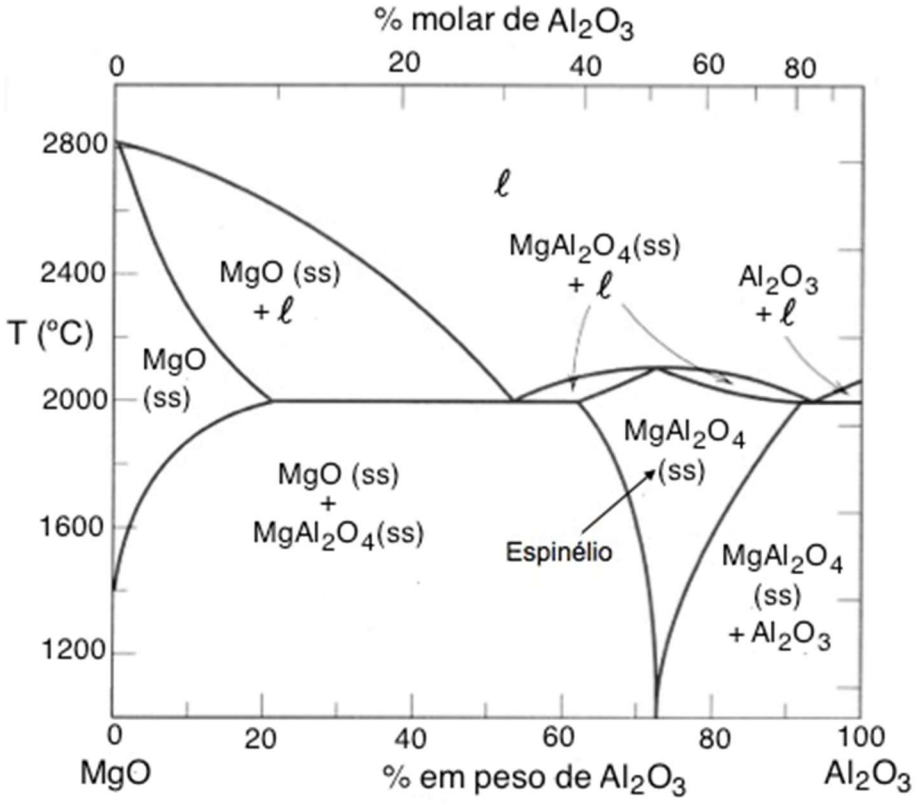


Figura 8.65- Diagrama de fases binário MgO-Al_2O_3. Adaptada da Ref. 8.10.

15) Considere o sistema Al-Ce, cujo diagrama de fases é mostrado na Figura 8.66. Identifique as transformações invariantes que ocorrem neste sistema (nomes e temperaturas).

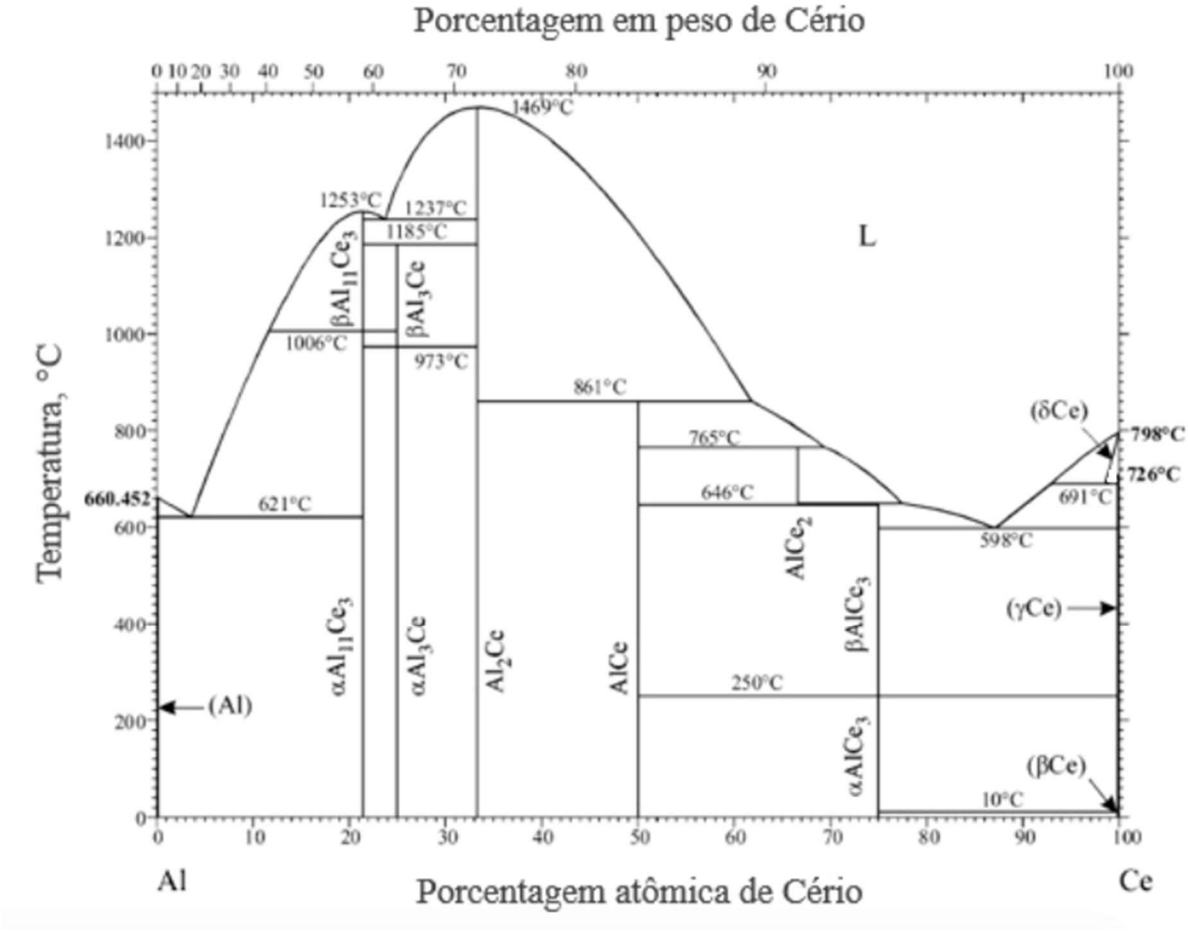


Figura 8.66- Diagrama de fases Al-Ce. Adaptada da Ref. 8.4.

16) Dois metais Cd e Zn formam um sistema eutético simples. A partir dos seguintes dados: temperatura de fusão do Cd, T_{Cd}=321,1ºC; do Zn, T_{Zn}=419,6ºC; temperatura eutética, T_e=266ºC; solubilidade máxima de Zn no Cd (fase α) igual a 2,6 (%W de Zn); solubilidade máxima de Cd no Zn (fase β) igual a 2,2 (%W de Cd); composição eutética igual a 17 (%W de Zn) e que as solubilidades nessas fases são desprezíveis à temperatura ambiente.

a) Represente em escala o diagrama de fases correspondente.

b) Supondo o resfriamento em equilíbrio de uma solução com 30%W de Zn até uma temperatura infinitesimalmente abaixo da eutética, calcule: b1) a quantidade da fase primária β e do eutético ($\alpha + \beta$); b2) a quantidade das fases α e β; b3) a quantidade da fase líquida que se transforma no eutético; b4) a quantidade das fases α e β no constituinte eutético.

17) A Figura 8.67 mostra uma região do diagrama Cu-Zn. Considere uma liga com 75%W de

Zn. Determine a 700, 600 e 500ºC: as composições químicas e as frações em massa das fases presentes.

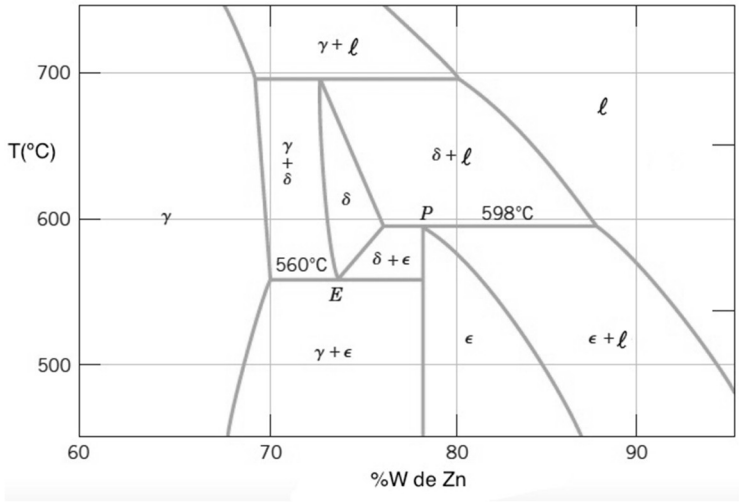
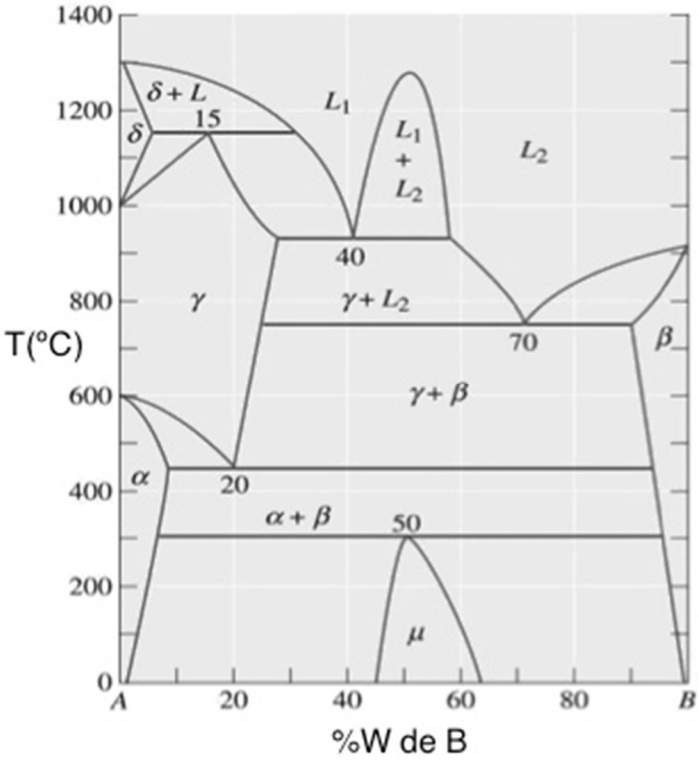


Figura 8.67- Região ampliada do diagrama de fases Cu-Zn. Adaptada da Ref. 8.10.

18) Na Figura 8.68 é mostrado um diagrama de fases hipotético A-B. Identifique as transformações invariantes (nome, temperatura e composição química das fases).



8.68-Diagrama de fases hipotético A-B.

Capítulo 9. Termodinâmica dos Diagramas de Fases Ternários

9.1 INTRODUÇÃO

Os sistemas ternários têm três componentes e a descrição da composição química nesses sistemas é feita por meio de dois valores independentes de fração molar (x) ou % em peso (%W) dos componentes. Por exemplo, a composição de uma liga Fe-Cr-Ni é completamente descrita informando que ela contém 15%W de Cr e 5%W de Ni, não sendo necessário disser que a liga tem 80%W de Fe. As variáveis externas a serem consideradas num diagrama de fases ternário de componentes A, B e C são: pressão, temperatura e fração molar (ou %W ou % molar) de dois componentes, A e B, por exemplo. A construção do diagrama de fases requer o uso de um espaço de quatro dimensões, o que é impraticável. Assim, a pressão normalmente é fixada em 1atm e o diagrama de fases ternário é construído em três dimensões (3D): uma dimensão para a temperatura (eixo vertical) e duas dimensões para a composição química dos componentes (plano horizontal).

A regra das fases de Gibbs especifica que o número de graus de liberdade em um sistema ternário a P=1atm é f=c-p+1=4-p. No sistema ternário, pode-se observar 4 fases em equilíbrio e f=0; as 4 fases estão em equilíbrio à temperatura e composições únicas: **ponto invariante**.

Em um diagrama de fases tridimensional, normalmente as composições são representadas em coordenadas triangulares no plano horizontal e a temperatura no eixo vertical. Para plotar as composições ternárias é comum usar um **triângulo equilátero**, denominado **triângulo de Gibbs**, com coordenadas em % molar ou % em peso. Os três componentes puros são representados nos vértices do triângulo; composições binárias são representadas nos lados do triângulo; as faces do poliedro são os diagramas de fases binários A-B, A-C, B-C (Figura 9.1); pontos de composições dentro do triângulo de Gibbs representam misturas dos três componentes; as linhas paralelas ao lado oposto ao vértice, para qualquer componente dado, são o lugar geométrico dos pontos para os quais aquele componente tem um valor de composição química constante.

A representação dos sistemas ternários em 3D (modelo espacial) também não é suficiente, devido às distorções que surgem do traçado em perspectiva. Assim, é normal a apresentação dos diagramas ternários usando:

- diagramas bidimensionais (seções isotérmicas) representados por interseções de planos isotérmicos com as superfícies do diagrama ternário tridimensional (Figura 9.2);

- diagramas bidimensionais representados por projeções politérmicas da superfície *liquidus* e por linhas de temperatura constante ou linhas isotérmicas (Figura 9.3);
- diagramas bidimensionais ou seções verticais (plano isoplético ou plano de igual composição química). A dificuldade do uso dessas seções é que elas informam as temperaturas de início e fim de transformação e as fases presentes, porém não indicam as composições químicas de duas fases que eventualmente estejam em equilíbrio (Figura 9.4).

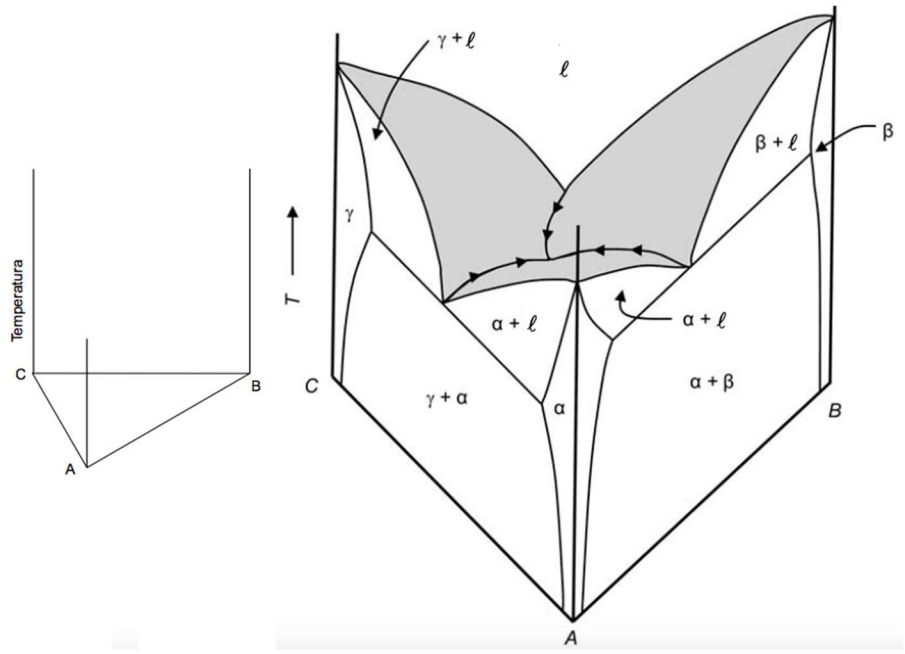


Figura 9.1- Modelo espacial de um diagrama de fases ternário hipotético; as faces do poliedro são diagramas binários. Adaptada da Ref. 9.1.

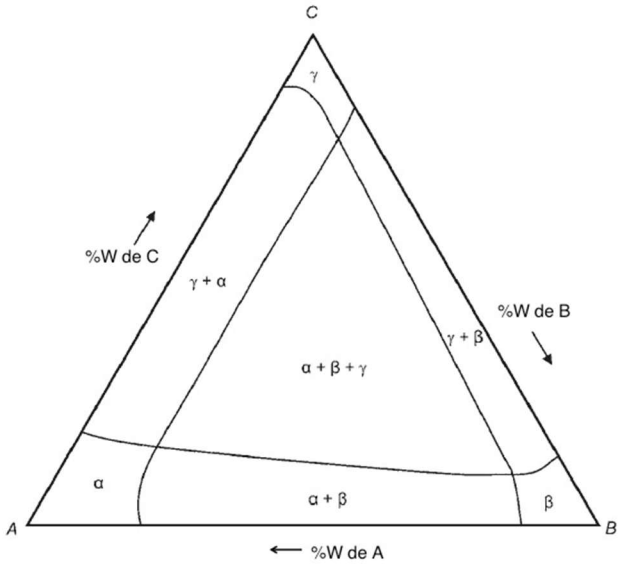


Figura 9.2- Seção isotérmica (T=300K) de um diagrama de fases ternário hipotético. Adaptada da Ref. 9.1.

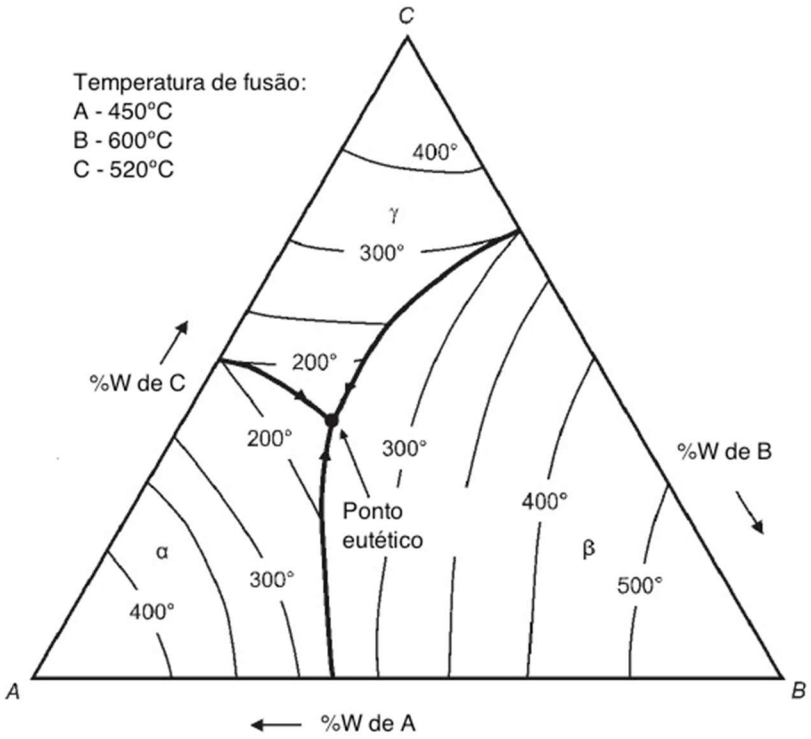


Figura 9.3- Projeção politérmica no triângulo de composição da superfície *liquidus* de um diagrama de fases ternário hipotético. As linhas são isotermas. Adaptada da Ref. 9.1.

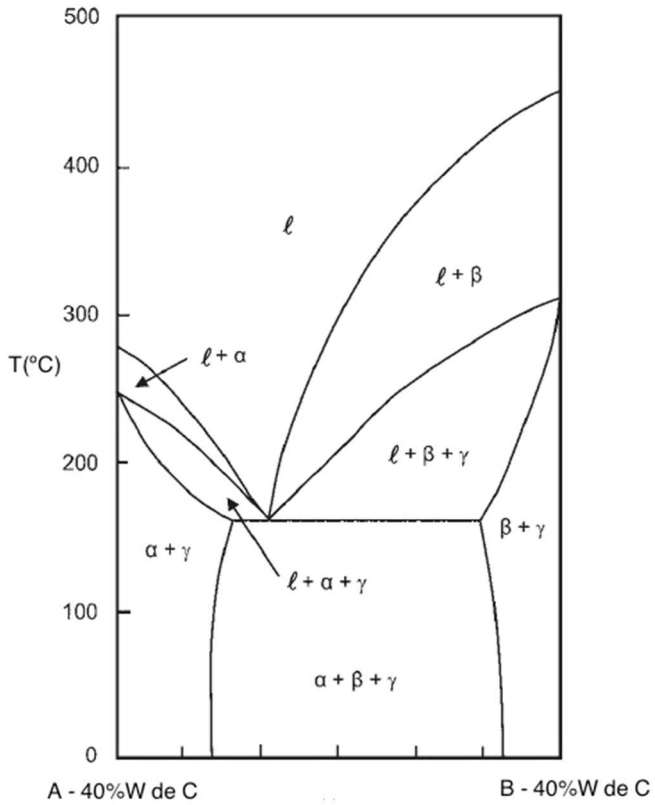


Figura 9.4- Seção vertical a 40%W de C de um diagrama ternário hipotético. Adaptada da Ref. 9.1.

9.2 TRIÂNGULO DE GIBBS (TRIÂNGULO DE COMPOSIÇÃO)

O triângulo de Gibbs ou de composição é um triângulo equilátero em que os componentes puros são representados nos vértices, A, B e C, como mostrado na Figura 9.5. As composições ternárias são representadas por pontos dentro da área do triângulo, como o ponto P.

Se linhas paralelas a cada um dos lados do triângulo equilátero são traçadas passando pelo ponto P, elas definem três outros triângulos equiláteros menores, de lados iguais a: **a**, **b** e **c**. A soma dos comprimentos dos lados desses triângulos é igual à soma dos lados do Triângulo de Gibbs, isto é, $\overline{a}+\overline{b}+\overline{c}=\overline{AB}$. Se cada um dos lados do triângulo de composição for subdividido em 100 partes iguais, representando 100%, obtém-se uma escala binária de composição e os segmentos $\overline{a}$, $\overline{b}$ e $\overline{c}$, medidos na mesma unidade, podem ser utilizados para definir a composição representada pelo ponto **P**. Especificamente, se o segmento $\overline{a}$ for tomado como porcentagem do componente A, $\overline{b}$ como a porcentagem do componente B e $\overline{c}$ como a porcentagem do componente C, tem-se uma completa coerência com a representação já consagrada para sistemas binários. A porcentagem do componente significa sua fração molar em % (% molar) ou sua % em peso (%W). De fato, se o ponto P se desloca no sentido do vértice A, o segmento $\overline{a}$ progressivamente se expande e, no limite, quando P atinge A passa a representar 100% do componente A.

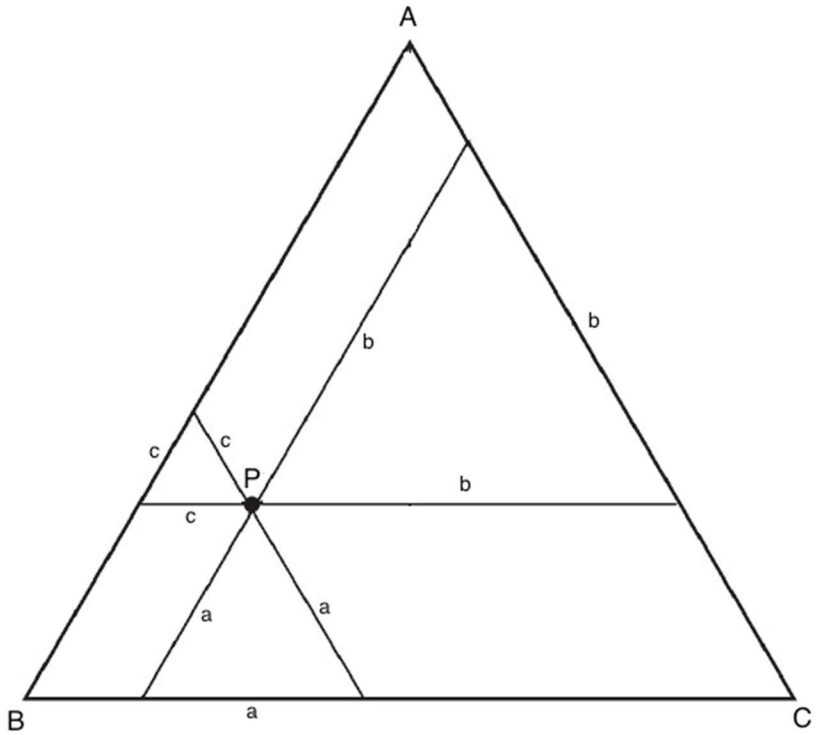


Figura 9.5- Triângulo de Gibbs ou de composição (triângulo equilátero).

Se o ponto P se desloca em direção e sentido ao lado AC, o segmento $\overline{b}$ tem suas dimensões reduzidas e quanto P atinge o lado AC o sistema ternário se reduz ao binário A-C e a porcentagem de B é zero.

Por conveniência, a composição química de uma solução ternária é obtida **traçando pelo ponto de composição paralelas aos lados do triângulo de Gibbs**. Na Figura 9.6 é exemplificada a leitura da composição de duas soluções ternárias, P e Q, e uma solução binária, S. Composição química das soluções: - P = 70%A, 20%B e 10%C; - Q = 40%A e 30%C; S = 70%B e 30%C.

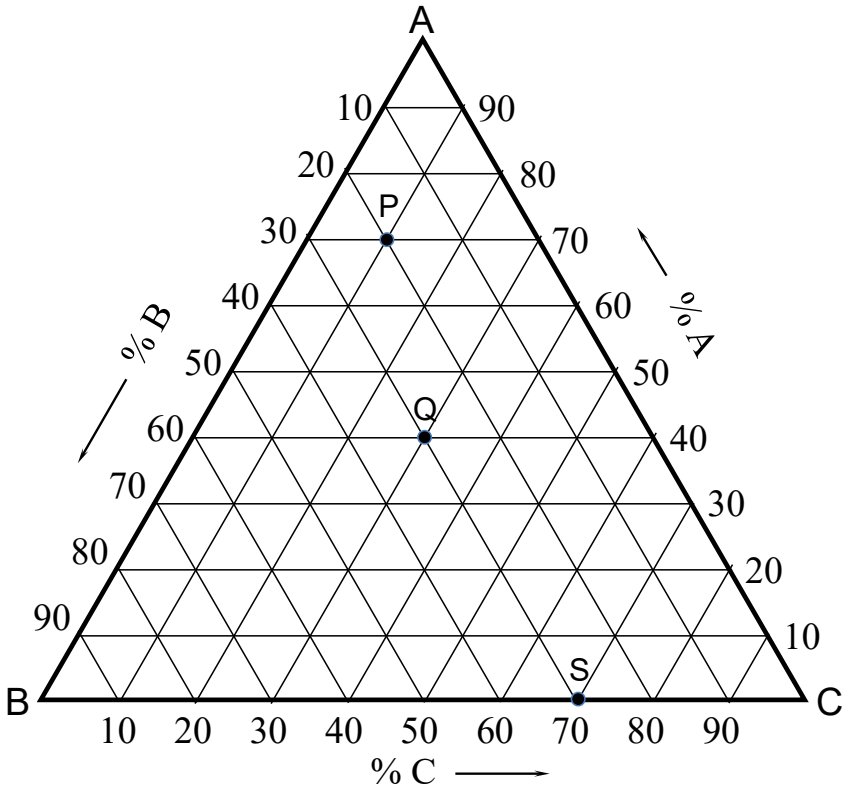


Figura 9.6- Triângulo de Gibbs com linhas de composição.

9.3 EQUILÍBRIO NO SISTEMA TERNÁRIO

As condições de equilíbrio químico entre duas fases (α e β) e entre três fases (α, β e γ) em um sistema ternário A-B-C são descritas pelas equações (9.1) e (9.2), respectivamente, sendo a temperatura do sistema T_1 e a P=1atm:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad \mu_C^\alpha = \mu_C^\beta \tag{9.1}$$

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma \quad \mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma \tag{9.2}$$

Como existem inúmeros planos tangentes comuns às duas superfícies de energia livre de Gibbs de mistura das fases α e β, o equilíbrio entre as fases α e β pode ser expresso pelas

linhas de amarração conectando pares de pontos de contato dos planos tangentes comuns com as superfícies, tais como (1)-(2) e (1')-(2'), que indicam as composições de equilíbrio de ambas as fases, como mostrado na Figura 9.7a.

Uma **linha de amarração** ("tie-line") ou conódio, por definição, é um segmento de reta isotérmico e isobárico que liga os pontos representativos das composições de duas fases em equilíbrio e, como tal, sua projeção vertical se apresenta em verdadeira grandeza sobre o triângulo de Gibbs.

Por outro lado, no caso do equilíbrio de três fases, α, β e γ, existe um único plano tangente comum às superfícies de energia livre de Gibbs de mistura das fases. Os pontos de contato do plano tangente comum com as curvas são (1)-(2)-(3) (Figura 9.7b), indicando as composições das fases em equilíbrio α, β e γ, respectivamente, e é chamado de **triângulo de amarração**.

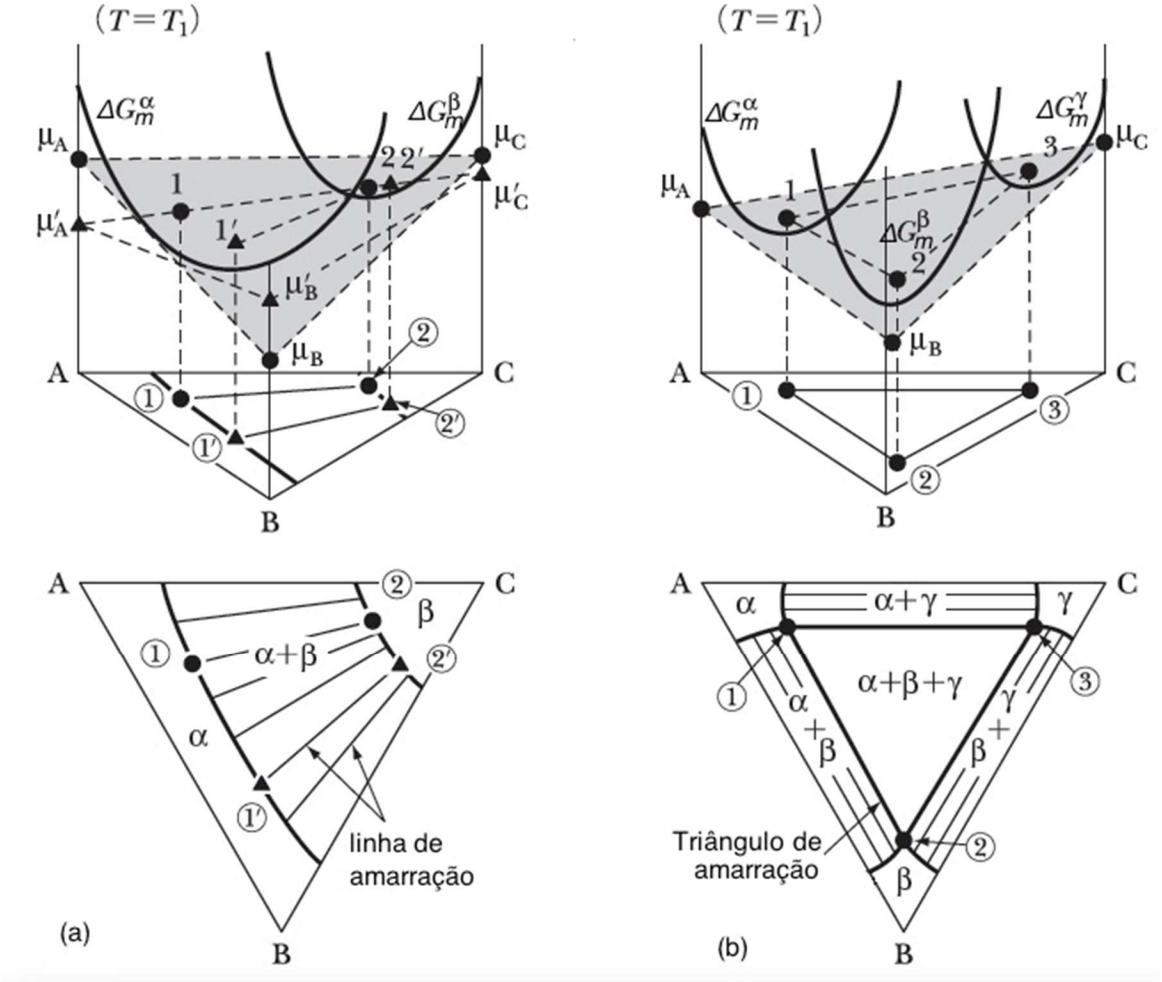


Figura 9.7- Equilíbrio em um sistema ternário. Diagramas superiores mostram as curvas de energia livre de Gibbs molar de mistura e os inferiores dão uma visão da seção isotérmica. a) Equilíbrio de duas fases; b) equilíbrio de três fases. Adaptada da Ref. 9.1.

9.4 REGRA DA ALAVANCA

Considere um sistema ternário com componentes A, B e C contendo duas soluções ternárias α e β, cujos pontos de composição são R e S, respectivamente (Figura 9.8). Pelo princípio da conservação da massa, se as duas soluções ternárias são misturadas sem ganho ou perda de massa, o ponto de composição da mistura resultante, M, estará sobre o segmento de reta que liga os dois pontos de composições R e S. Inversamente, se uma solução ternária se decompõe em duas outras soluções, os pontos de composição das duas novas soluções geradas se situam nas extremidades de um segmento de reta que passa pelo ponto de composição da solução original. Essas afirmações são verdadeiras, quaisquer que sejam as proporções em que as soluções são misturadas (ou geradas). A posição do ponto de composição da mistura M é dada pela regra da alavanca.

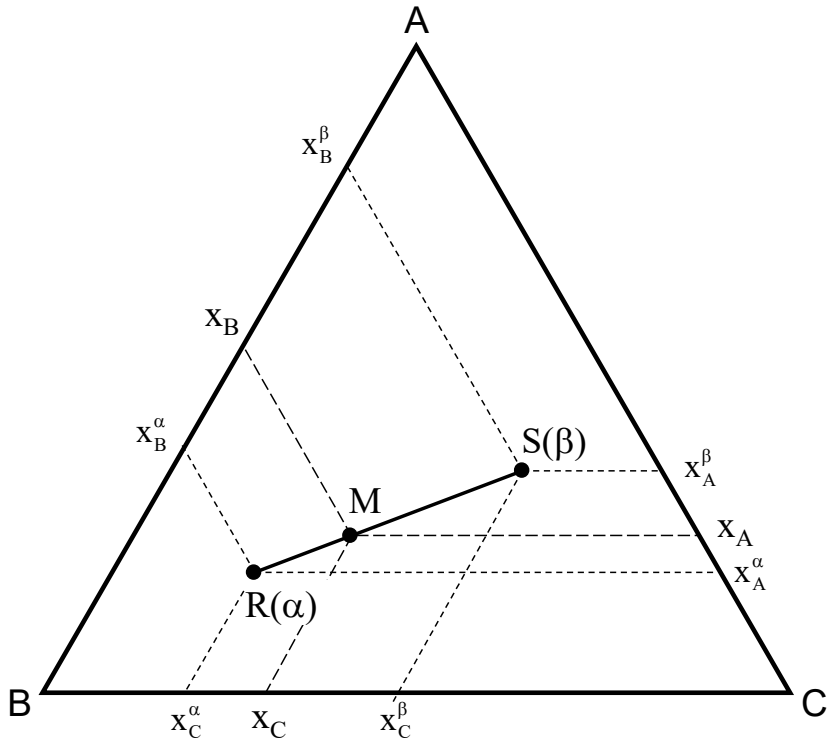


Figura 9.8- Regra da alavanca em sistema com duas soluções ternárias em equilíbrio.

As composições das soluções ternárias α e β estão indicadas na Figura 9.8, bem como do ponto de composição M da mistura das fases α e β. As frações em massa ou quantidades das fases são determinas pela regra da alavanca de forma similar ao caso de sistemas binários: "a fração em massa de uma dada fase é dada pela razão entre o segmento oposto (definido pelos pontos que representam a composição global do sistema e a composição da outra fase) e o segmento total (definido pelas composições das duas fases)":

$$f_\alpha = \frac{\overline{MS}}{\overline{RS}} = \frac{x_k^\beta - x_k}{x_k^\beta - x_k^\alpha} \quad \text{e} \quad f_\beta = \frac{\overline{RM}}{\overline{RS}} = \frac{x_k - x_k^\alpha}{x_k^\beta - x_k^\alpha} \qquad (9.3)$$

$k = A, B \text{ ou } C$

onde f_α e f_β são as frações em massa das fases α e β, respectivamente. A partir das equações (9.3), pode-se determinar a composição do ponto M (x_A e x_B), mistura das duas fases, desde que as quantidades das fases sejam dadas:

$$x_k^\alpha f_\alpha + x_k^\beta f_\beta = x_k \quad \text{onde: } k = A, B \text{ ou } C \qquad (9.4)$$

Considerando um sistema ternário A-B-C contendo três soluções ou fases ternárias α, β e γ, cujos pontos de composição são P, Q e R, respectivamente (Figura 9.9), o ponto de composição da mistura resultante (M) estará dentro do triângulo cujos vértices são os pontos de composição P, Q e R. A posição do ponto de composição da mistura M é dada pela regra da alavanca.

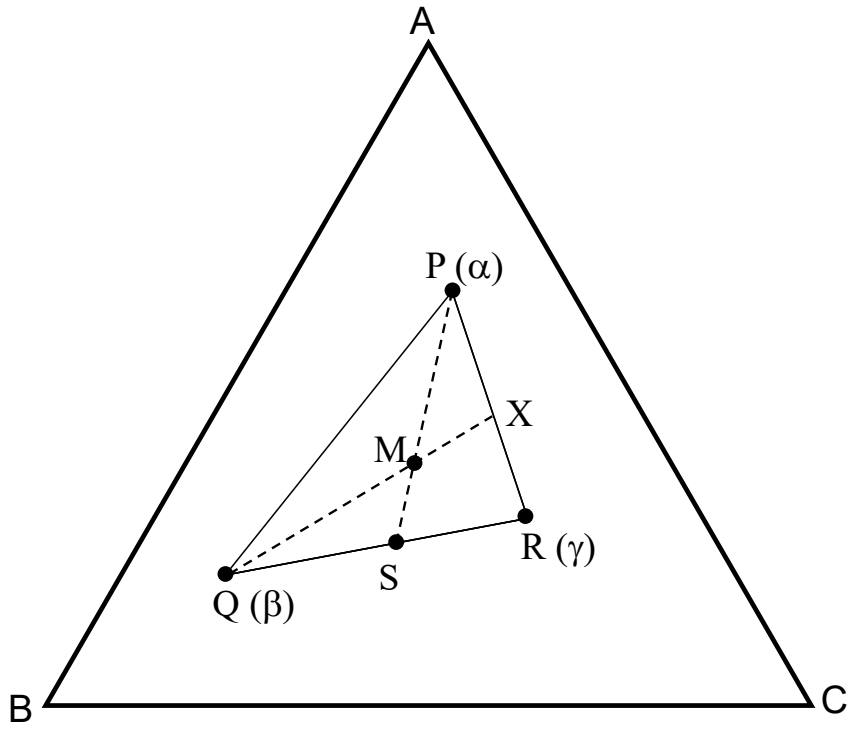


Figura 9.9- Regra da alavanca triangular.

As frações em massa ou quantidades das fases são determinadas pela regra da alavanca. Se S é o ponto de composição da mistura das fases β e γ, ele estará situado na extremidade do segmento de reta $\overline{PS}$ que passa pelo ponto M. As frações em massa de S (soma das frações em massa das fases β e γ) e de α são dadas por:

$$f_S = f_\beta + f_\gamma = \frac{\overline{PM}}{\overline{PS}} \quad \text{e} \quad f_\alpha = \frac{\overline{MS}}{\overline{PS}} \tag{9.5}$$

onde f_α, f_β e f_γ são as frações em massa das fases α, β e γ, respectivamente.

A fração em massa de β na mistura $\alpha+\beta+\gamma$ é calculada pelo produto da fração em massa de β na mistura $\beta + \gamma$ pela fração em massa da mistura de $\beta + \gamma$:

$$f_\beta(\text{em S}) = \frac{\overline{RS}}{\overline{QR}} \quad \Rightarrow \quad f_\beta = \frac{\overline{RS}}{\overline{QR}}\frac{\overline{PM}}{\overline{PS}} \tag{9.6}$$

Um procedimento mais simples é ligar o ponto Q ao ponto M e prolongar o segmento até o ponto X. A fração em massa de β na mistura $\alpha+\beta+\gamma$ é:

$$f_\beta = \frac{\overline{MX}}{\overline{QX}} \tag{9.7}$$

A fração em massa de γ é dada por: $f_\gamma=1-(f_\alpha+f_\beta)$. Denominando de x_k^α, x_k^β e x_k^γ as frações molares das fases α, β e γ, respectivamente, sendo k=A, B ou C, e usando a Equação (9.6), tem-se:

$$f_\beta = \frac{\overline{RS}}{\overline{QR}}(f_\beta + f_\gamma) = \frac{x_k^\gamma - x_k^S}{x_k^\gamma - x_k^\beta}(f_\beta + f_\gamma) \quad \Rightarrow \quad x_k^S = \frac{x_k^\beta f_\beta + x_k^\gamma f_\gamma}{f_\beta + f_\gamma} \tag{9.8}$$

onde x_k^S é a composição do ponto S, mistura das fases β e γ.

A partir da Equação (9.5):

$$f_\alpha = \frac{x_k^S - x_k}{x_k^S - x_k^\alpha} \quad \Rightarrow \quad x_k^S(1-f_\alpha) = x_k - x_k^\alpha f_\alpha \tag{9.9}$$

onde x_k é a composição do ponto M, mistura das três fases em equilíbrio.

Substituindo a Equação (9.8) na Equação (9.9):

$$x_k^S(1-f_\alpha) = x_k^S(f_\beta + f_\gamma) = x_k^\beta f_\beta + x_k^\gamma f_\gamma = x_k - x_k^\alpha f_\alpha$$

$$x_k^\alpha f_\alpha + x_k^\beta f_\beta + x_k^\gamma f_\gamma = x_k \tag{9.10}$$

onde k=A, B ou C. A Equação (9.10) corresponde ao centro de massa do triângulo formado pelos pontos de composição das três fases.

Exemplo 9.1- Considere um sistema ternário com duas fases: α com composição 30% de A e 50% de B; β com composição 20% de A e 50% de C. Determine a composição do ponto M, mistura de ¼ de α (f_α=0,25) e ¾ de β (f_β=0,75).

A partir da Equação (9.4):

$$x_A^\alpha f_\alpha + x_A^\beta f_\beta = x_A \quad x_B^\alpha f_\alpha + x_B^\beta f_\beta = x_B \quad x_C^\alpha f_\alpha + x_C^\beta f_\beta = x_C$$
$$30 \times 0,25 + 20 \times 0,75 = x_A \rightarrow x_A = 22,5\%$$
$$50 \times 0,25 + 30 \times 0,75 = x_B \rightarrow x_B = 35\%$$
$$20 \times 0,25 + 50 \times 0,75 = x_C \rightarrow x_C = 42,5\%$$

Exemplo 9.2- Três fases ternárias têm as seguintes composições químicas: fase α (50%A e 30%B), fase β (20%A e 70%B) e fase γ (10%B e 80%C). Determine as quantidades das fases se a mistura dessas fases tem um ponto de composição: 30%A e 42%B.

A partir da Equação (9.10):

$$x_A^\alpha f_\alpha + x_A^\beta f_\beta + x_A^\gamma f_\gamma = x_A \rightarrow 50f_\alpha + 20f_\beta + 10f_\gamma = 30$$
$$x_B^\alpha f_\alpha + x_B^\beta f_\beta + x_B^\gamma f_\gamma = x_B \rightarrow 30f_\alpha + 70f_\beta + 10f_\gamma = 42$$
$$x_C^\alpha f_\alpha + x_C^\beta f_\beta + x_C^\gamma f_\gamma = x_C \rightarrow 20f_\alpha + 10f_\beta + 80f_\gamma = 28$$
$$\therefore f_\alpha = 0,4 \qquad f_\beta = 0,4 \qquad f_\gamma = 0,2$$

9.5 SEÇÕES ISOTÉRMICAS

9.5.1 Diagrama ternário isomorfo

No sistema ternário isomorfo, os componentes A, B e C apresentam solubilidade ilimitada no estado sólido. As composições são representadas em um triângulo de Gibbs e a temperatura no eixo vertical. As relações de fases dos sistemas binários são representadas nas faces verticais do poliedro (diagramas binários isomorfos), enquanto as dos sistemas ternários são representadas no interior do poliedro (Figura 9.10). As linhas *liquidus* e *solidus* dos diagramas binários tornam-se superfícies *liquidus* e *solidus* nos diagramas ternários. Se o ponto definido pela temperatura e composição do sistema está acima da superfície *liquidus*, a fase estável é a líquida e se o ponto está abaixo da superfície *solidus*, a fase estável é a sólida. Entre as superfícies *liquidus* e *solidus* as fases líquida e sólida coexistem em equilíbrio, confinadas no volume delimitado pelas superfícies.

Na Figura 9.11 são representados planos isotérmicos no poliedro temperatura-composição do sistema ternário isomorfo e as correspondentes seções isotérmicas nas temperaturas T_1, T_2 e T_3. A localização das linhas de amarração são mais bem visualizadas nas seções isotérmicas.

A seção isotérmica à temperatura T_1, Figura 9.11a, destaca uma linha *solidus* (intersecção do plano isotérmico com a superfície *solidus*) à direita da qual o sistema se encontra no estado sólido e uma linha *liquidus* (intersecção do plano isotérmico com a superfície *liquidus*) à esquerda da qual o estado do sistema é líquido. Entre essas duas linhas há uma região de

equilíbrio entre as fases ℓ e α, formada pelas linhas de amarração, representadas por linhas tracejadas que conectam uma determinada composição de α na linha *solidus* a uma composição de ℓ na linha *liquidus*.

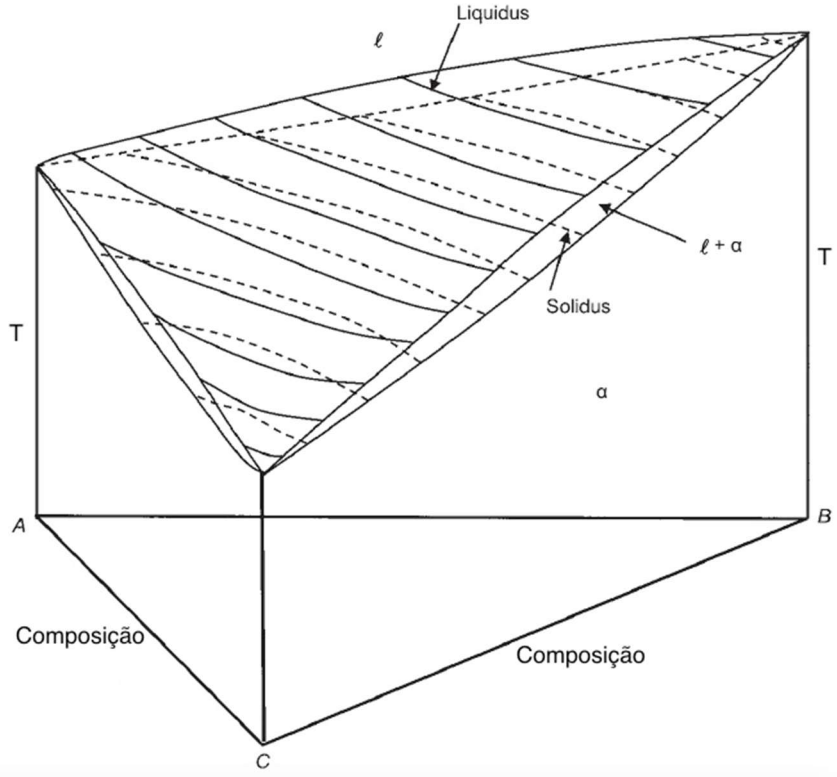


Figura 9.10- Modelo espacial do diagrama de fases ternário isomorfo. Adaptada da Ref. 9.1.

Na Figura 9.11a mostra-se que a direção da linha de amarração varia entre a direção da linha de amarração $\ell_1\alpha_1$ do sistema binário A-B e a direção da linha de amarração $\ell_2\alpha_2$ do binário C-B. Apenas as linhas de amarração $\ell_1\alpha_1$ e $\ell_2\alpha_2$ passam obrigatoriamente pelo vértice B e, portanto, as direções das demais linhas de amarração precisam ser determinadas experimentalmente.

Outro princípio importante, devido a restrições termodinâmicas, é que duas linhas de amarração não podem se cruzar. Na seção isotérmica, a T e P são constantes e o número de graus de liberdade é f=c–p=3–2=1, ou seja, tem-se apenas um grau de liberdade. Assim, dada a composição de uma fase a da outra fase será automaticamente fixada pela extremidade oposta da linha de amarração. Portanto, em uma região bifásica duas linhas de amarração não podem se cruzar, pois isso violaria a regra das fases de Gibbs.

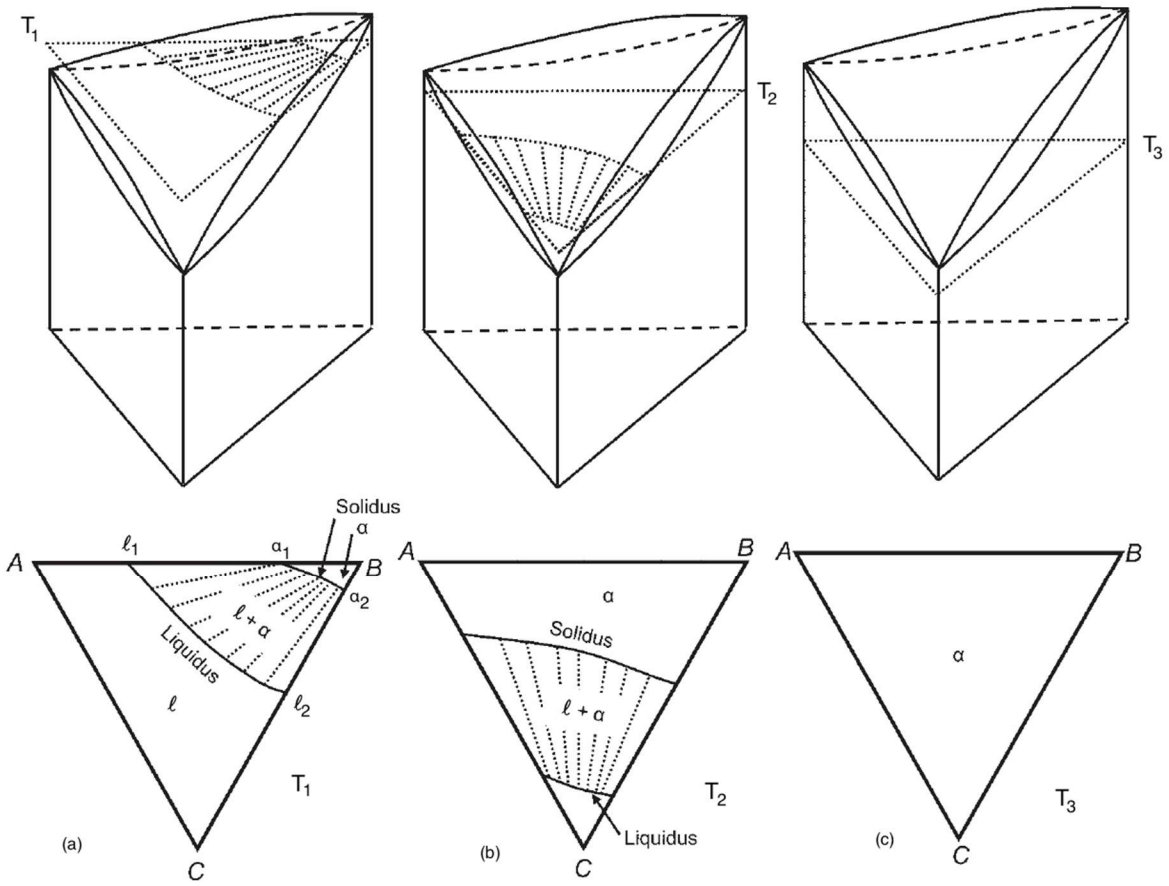


Figura 9.11- Seções isotérmicas através de um diagrama de fases ternário isomorfo. Adaptada da Ref. 9.1.

Exemplo 9.3- São dados os valores da temperatura e da entalpia de fusão dos componentes de um sistema ternário isomorfo formado a partir de soluções ideais.

$$T_F^A = 1500K \quad \Delta H_A^0 = 6000J/mol$$
$$T_F^B = 1800K \quad \Delta H_B^0 = 3000J/mol$$
$$T_F^C = 1000K \quad \Delta H_C^0 = 4000J/mol$$

Considere um corte isotérmico a 1200K e a composição de fase sólida α em equilíbrio com a fase líquida ℓ, tal que $x_A^\alpha / x_B^\alpha = 0,5$. Determine as coordenadas das extremidades da linha de amarração, isto é, as composições das fases em equilíbrio.

Para o componente k (k=A, B ou C), sendo a T e P constantes, o equilíbrio químico das duas fases (soluções ideais) é dado por:

$$\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\ell} \quad \Rightarrow \quad G_k^{0\alpha} + RT\ln x_k^{\alpha} = G_k^{0\ell} + RT\ln x_k^{\ell}$$

$$G_k^{0\ell} - G_k^{0\alpha} = \Delta G_k^0(\alpha \to \ell) = \Delta H_k^0\left(1 - \frac{T}{T_F^k}\right) \Rightarrow \ln x_k^{\alpha} - \ln x_k^{\ell} = \frac{\Delta H_k^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F^k}\right)$$

$$\ln x_A^{\alpha} - \ln x_A^{\ell} = \frac{6000}{8{,}31}\left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1500}\right) = 0{,}12 \Rightarrow \frac{x_A^{\alpha}}{x_A^{\ell}} = 1{,}128$$

$$\ln x_B^{\alpha} - \ln x_B^{\ell} = \frac{3000}{8{,}31}\left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1800}\right) = 0{,}10 \Rightarrow \frac{x_B^{\alpha}}{x_B^{\ell}} = 1{,}105$$

$$\ln x_C^{\alpha} - \ln x_C^{\ell} = \frac{4000}{8{,}31}\left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1000}\right) = -0{,}08 \Rightarrow \frac{x_C^{\alpha}}{x_C^{\ell}} = 0{,}923$$

Logo:

$$x_A^{\alpha} = 1{,}128x_A^{\ell} \quad x_B^{\alpha} = 1{,}105x_B^{\ell} \quad x_C^{\alpha} = 0{,}923x_C^{\ell}$$

$$x_A^{\alpha} = 0{,}5x_B^{\alpha} \quad x_A^{\alpha} + x_B^{\alpha} + x_c^{\alpha} = 1 \quad x_A^{\ell} + x_B^{\ell} + x_c^{\ell} = 1$$

$$x_A^{\alpha} = 0{,}15 \quad x_B^{\alpha} = 0{,}3 \quad x_c^{\alpha} = 0{,}55 \quad x_A^{\ell} = 0{,}13 \quad x_B^{\ell} = 0{,}27 \quad x_c^{\ell} = 0{,}6$$

9.5.2 Solidificação no equilíbrio em um diagrama ternário isomorfo

Na Figura 9.12 mostra-se esquematicamente como varia a composição de duas fases, ℓ e α, presentes no processo de solidificação de um sistema de composição global X. No decorrer da solidificação, a curva $\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4$ contida na superfície *liquidus* é o lugar geométrico dos pontos representando a composição do líquido que coexiste em equilíbrio com o sólido, cujos pontos de composição estão sobre a curva $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$ contida na superfície *solidus*. Os segmentos $\alpha_1\ell_1$, $\alpha_2\ell_2$, $\alpha_3\ell_3$ e $\alpha_4\ell_4$ são as linhas de amarração.

No resfriamento, o líquido é estável até a temperatura T_1 quando se atinge a superfície *liquidus*, onde o líquido de composição ℓ_1 está em equilíbrio com o sólido de composição α_1. À temperatura T_1 a solidificação está apenas começando e a quantidade de sólido α pode ser considerada infinitesimal, como se verifica pela aplicação da regra da alavanca. À medida que a temperatura diminui, a quantidade de sólido aumenta e a composição do líquido segue a curva $\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4$, enquanto a composição do sólido segue a curva $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$. À temperatura T_4 a composição do sólido é igual à composição global do sistema e o líquido não está presente, senão em quantidades infinitesimais.

Abaixo de T_4 apenas a fase α é estável e as trajetórias de composição do líquido e do sólido, bem como as linhas de amarração, estão projetadas no triângulo de composição, onde se pode observar a variação da direção das linhas de amarração durante a solidificação. A mesma informação é mostrada na Figura 9.13, onde as linhas de amarração se apresentam em

verdadeira grandeza, permitindo a aplicação da regra da alavanca.

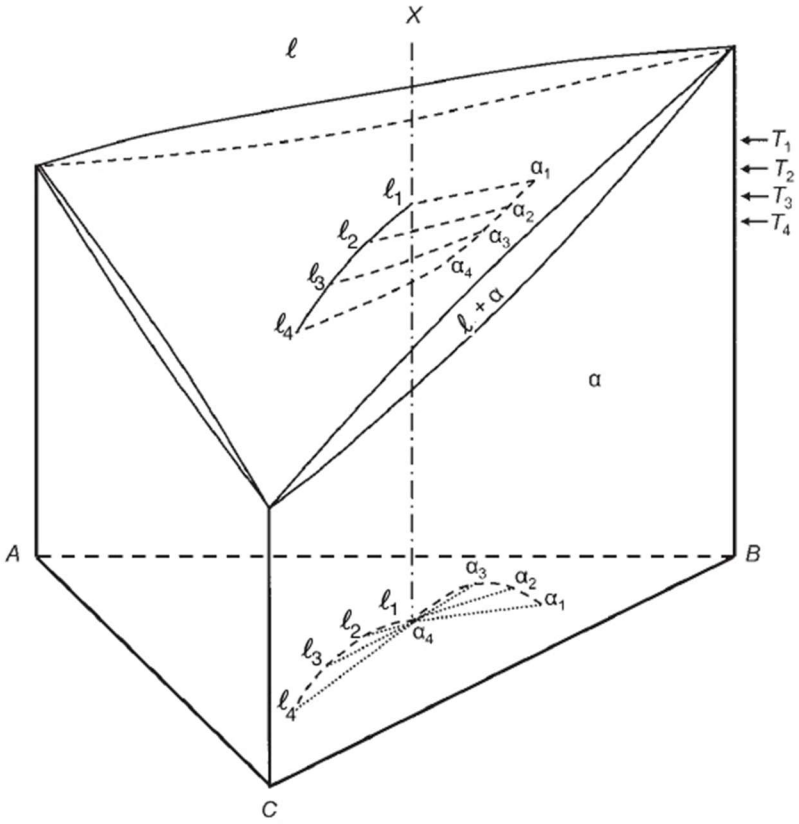


Figura 9.12- Trajetória da solidificação ou cristalização em um diagrama ternário isomorfo. Adaptada da Ref. 9.1.

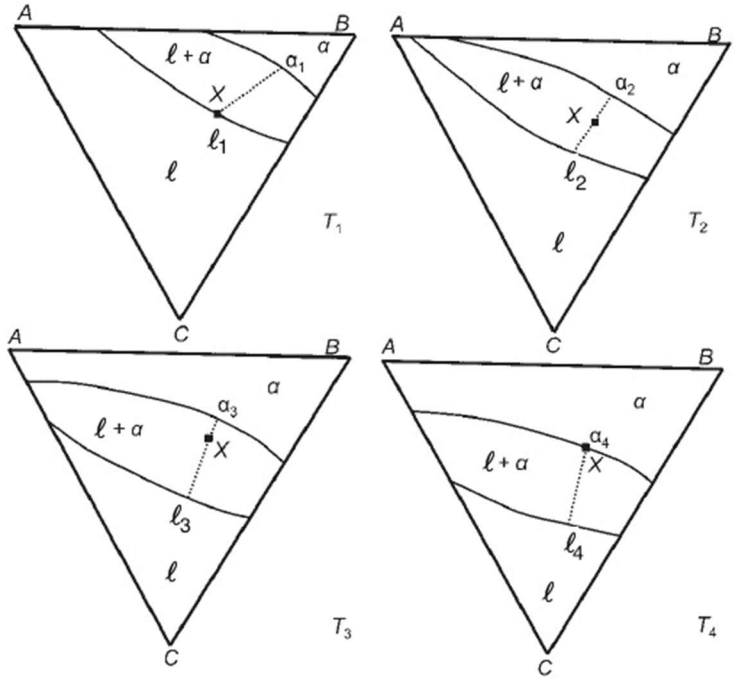


Figura 9.13- Seções isotérmicas do diagrama ternário isomorfo mostrado na Figura 9.12. Adaptada da Ref. 9.1.

9.5.3 Aplicação da regra das fases

A regra das fases de Gibbs impõe restrições aos diagramas de fases de equilíbrio, que não devem violar os princípios básicos da termodinâmica. Se a pressão é constante, P=1atm, o número de graus de liberdade de uma **região monofásica** em um sistema ternário é trivariante:

$$f = c - p + 1 = 3 - 1 + 1 = 3$$

Os graus de liberdade são: temperatura e duas variáveis de composição. O número de graus de liberdade pode ser entendido também como o número de variáveis cujos valores podem ser alterados, independentemente, sem modificar o número e natureza das fases do sistema. A alteração nos valores das variáveis que definem um ponto de composição, temperatura e % molar de dois componentes, faz com que este ponto defina um volume no diagrama espacial, indicando que a representação de regiões monofásicas por meio de volumes é correta.

No caso do equilíbrio de duas fases ternárias, sendo a pressão constante, o número de graus de liberdade de uma **região bifásica** é bivariante:

$$f = c - p + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$$

A Figura 9.14 apresenta um corte isotérmico à temperatura T_1 de um diagrama hipotético, onde observa-se uma região de estabilidade de duas fases: sólida α e líquida ℓ. O corte isotérmico é o exercício de um grau de liberdade e outro poderia ser, por exemplo, especificar que a fase líquida contém 15% de A. O plano vertical de 15% de A define sobre a isoterma o segmento de reta $\overline{ed}$, lugar geométrico dos pontos que representam o sistema com 15% de A. O segmento $\overline{ed}$ inclui uma única composição de líquido (ponto **g**) que pode estar em equilíbrio com a fase sólida, onde a linha tracejada corta a linha *liquidus*. Portanto, se **g** é a composição do líquido, **j** é a composição do sólido, situada sobre a linha *solidus* e definida pela linha de amarração $\overline{gj}$. O estado fica, assim, completamente definido. Se fosse especificado que a fase sólida tenha 15% de A (ponto **f**), a composição do líquido seria **h**, situada sobre a linha *liquidus* e definida pela linha de amarração $\overline{hf}$. Com a variação da temperatura, forma-se um volume que corresponde à região de estabilidade das duas fases consideradas; nas superfícies delimitadas pelas extremidades das linhas de amarração, estão os pontos representativos das composições das fases em equilíbrio.

No equilíbrio de três fases, supondo a P=1atm, o número de graus de liberdade de uma **região trifásica** é monovariante:

$$f = c - p + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$$

Se a variável escolhida for a temperatura, as composições das três fases ficam automaticamente definidas por meio dos triângulos de amarração (Figura 9.7b). Cada um desses triângulos é isotérmico; seus vértices representam as composições das fases em equilíbrio. Quando o ponto, definido pela temperatura e composição global do sistema, localiza-se no interior de um dos triângulos, o sistema será constituído de três fases e em quantidades que podem ser avaliadas pela aplicação da regra triangular da alavanca. Quando a temperatura varia, a composição das fases em equilíbrio varia e o movimento do triângulo de amarração gera um volume, que é a região de estabilidade das três fases.

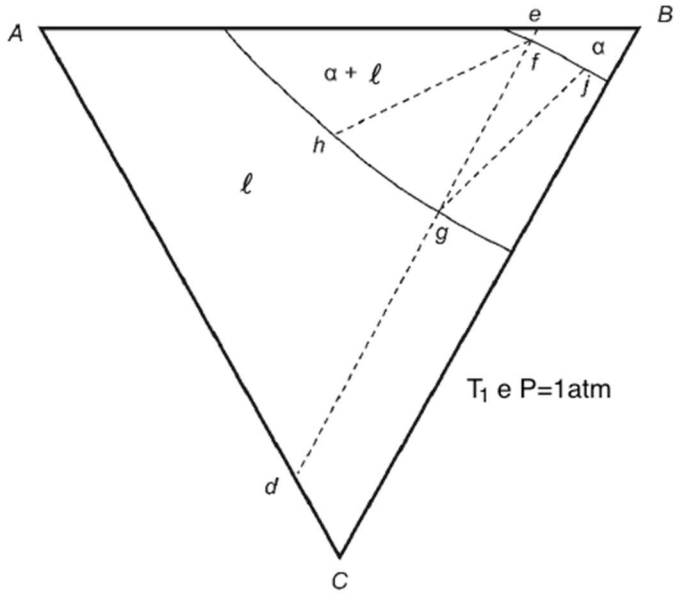


Figura 9.14- Isoterma à temperatura T_1 da Figura 9.11a. Adaptada da Ref. 9.1.

Quando quatro fases estão em equilíbrio à pressão constante, o número de graus de liberdade é zero, ou seja, a **região quadrifásica é invariante** e, por consequência, a temperatura e composição ficam perfeitamente definidas. A representação do equilíbrio de quatro fases no diagrama espacial é feita por um ponto único, correspondente a uma temperatura fixa e a composições bem definidas das fases em equilíbrio, refletindo o caráter invariante desse equilíbrio à pressão constante.

A regra das fases justifica o seguinte princípio: "*um campo de um diagrama de fases representando o equilíbrio entre um determinado número fases só pode ter por vizinhos regiões que apresentam, em equilíbrio, fases em número imediatamente superior ou imediatamente inferior àquelas do referido campo. A única restrição a ser feita é que o número de fases não pode ultrapassar o máximo permitido pela regra das fases*".

9.5.4 Diagrama de fases ternário com três fases em equilíbrio

Na Figura 9.15 é mostrada a representação espacial de um diagrama de fases ternário eutético em que as faces do poliedro são compostas de dois diagramas binários eutéticos, A-B e B-C, e um diagrama de fases binário isomorfo, A-C. Existem três regiões monofásicas: α, β e ℓ; três regiões bifásicas: $\alpha+\beta$, $\alpha+\ell$ e $\beta+\ell$; uma região trifásica: $\alpha+\beta+\ell$.

As transformações eutéticas que ocorrem nos diagramas de fases binários são: no sistema A-B, $\ell \rightarrow \alpha_1+\beta_1$; no sistema B-C, $\ell \rightarrow \alpha_2+\beta_2$. É possível verificar na Figura 9.15 que sistemas cujas composições estão à esquerda da curva $\alpha_1\alpha_2$ se solidificam de acordo com a sequência: $\ell \rightarrow \ell+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha+\beta$ ou $\ell \rightarrow \ell+\alpha \rightarrow \alpha$. Se as composições do sistema estão à direita da curva $\beta_1\beta_2$, as transformações seguem o esquema: $\ell \rightarrow \ell+\beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha+\beta$ ou $\ell \rightarrow \ell+\beta \rightarrow \beta$. Sistemas cujos pontos de composição estão entre as curvas $\alpha_1\alpha_2$ e $\beta_1\beta_2$ apresentam equilíbrio de três fases: $\ell \rightarrow \ell+\alpha \rightarrow \ell+\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\beta$ ou $\ell \rightarrow \ell+\beta \rightarrow \ell+\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\beta$, conforme estejam à esquerda ou direita da curva e_1e_2.

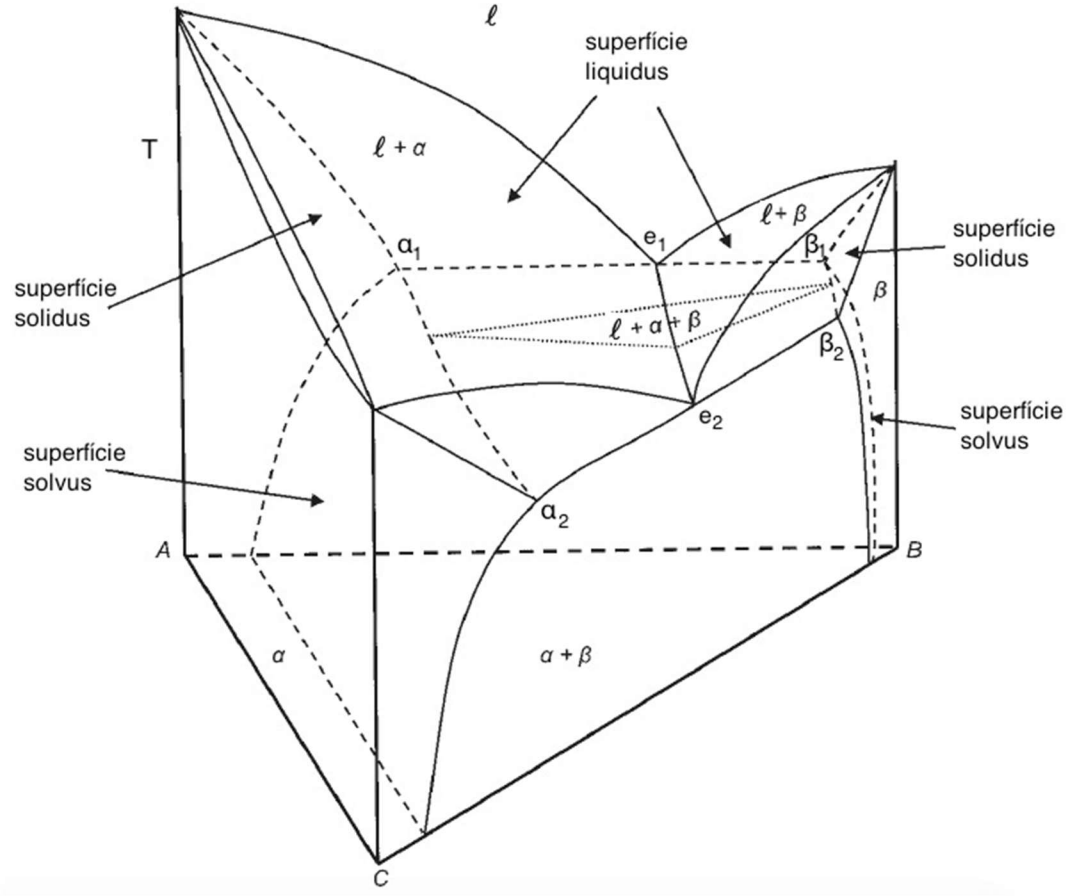


Figura 9.15- Diagrama ternário com três fases em equilíbrio. Adaptada da Ref. 9.1.

Na Figura 9.16 são mostradas cinco seções isotérmicas do diagrama ternário denominadas de T_1 a T_5. Observa-se que essas seções estão de acordo com a regra da alavanca e que o princípio dos espaços adjacentes é respeitado. Esse princípio estabelece que um campo de um diagrama de fases, representando o equilíbrio entre um determinado número fases, só pode ter como regiões vizinhas campos nos quais o número de fases em equilíbrio seja imediatamente superior ou imediatamente inferior àquelas do campo considerado.

Como a pressão é mantida constante o sistema apresenta um grau de liberdade, que é suficiente para caracterizar o equilíbrio trifásico. Por exemplo, se a temperatura for fixada em T_2 (Figura 9.16), as composições das três fases em equilíbrio serão aquelas correspondentes aos pontos α_2, β_2 e ℓ_2, vértices do triângulo de amarração. Se for requerido que a fase α no equilíbrio trifásico com β e ℓ tenha 35% de B (linha tracejada nas seções isotérmicas T_2, T_3 e T_4), a única temperatura em que o requisito é atendido é T_3, em que o vértice do triângulo de amarração toca a linha tracejada paralela ao lado AC, traçada a 35% de B.

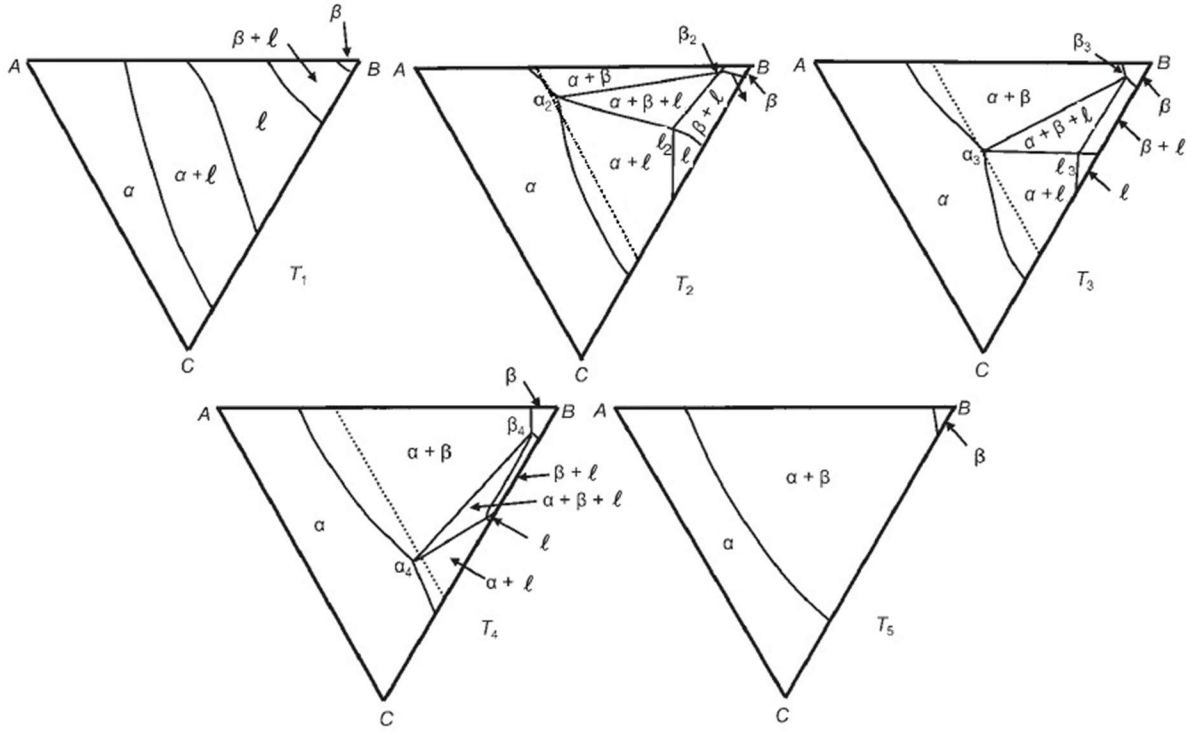


Figura 9.16- Seções isotérmicas do diagrama de fases ternário da Figura 9.15. Adaptada da Ref. 9.1.

Na Figura 9.17 são mostradas as seções isotérmicas de um sistema ternário e a descrição do processo de solidificação de um sistema cuja composição é X. À temperatura T_1 o ponto de composição X está no campo monofásico ℓ, ou seja, o sistema está liquefeito. À temperatura T_2, o ponto de composição está sobre a superfície *liquidus* e inicia solidificação. As

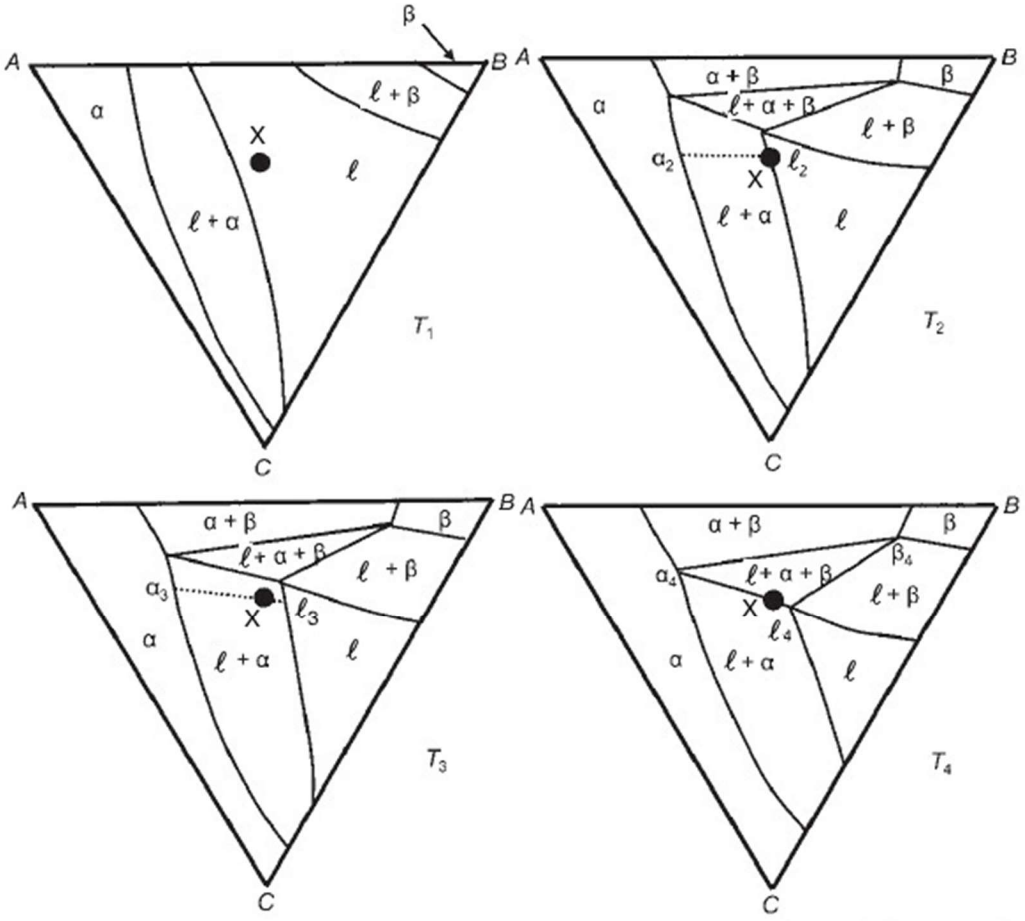
composições das fases sólida α e líquida ℓ são dadas pela linha de amarração $\alpha_2\ell_2$. À temperatura T_3 as composições das fases α e ℓ são dadas pela linha de amarração $\alpha_3\ell_3$ e as quantidades das fases são determinadas pela regra da alavanca:

$$f_\alpha(T_3) = \frac{\overline{X\ell_3}}{\overline{\alpha_3\ell_3}} \quad \text{e} \quad f_\ell(T_3) = \frac{\overline{X\alpha_3}}{\overline{\alpha_3\ell_3}}$$

Ao atingir a temperatura T_4, o ponto de composição X passa para o campo trifásico $\alpha+\beta+\ell$ e formam-se os primeiros cristais de β de composição β_4; α e β cristalizam simultaneamente do líquido. Ao atingir a temperatura T_5 as quantidades das fases em equilíbrio são:

$$f_\alpha(T_5) = \frac{\overline{XS_5}}{\overline{\alpha_5S_5}} \quad f_\beta(T_5) = \frac{\overline{\alpha_5X}}{\overline{\alpha_5S_5}}\frac{\overline{\ell_5S_5}}{\overline{\ell_5\beta_5}} \quad f_\ell(T_5) = \frac{\overline{\alpha_5X}}{\overline{\alpha_5S_5}}\frac{\overline{S_5\beta_5}}{\overline{\ell_5\beta_5}}$$

A solidificação se completa à temperatura T_6 e, pela regra da alavanca, a quantidade de líquido é ínfima. Finalmente, à temperatura T_7 as composições das fases sólidas remanescentes já evoluíram e alcançam os pontos α_7 e β_7.



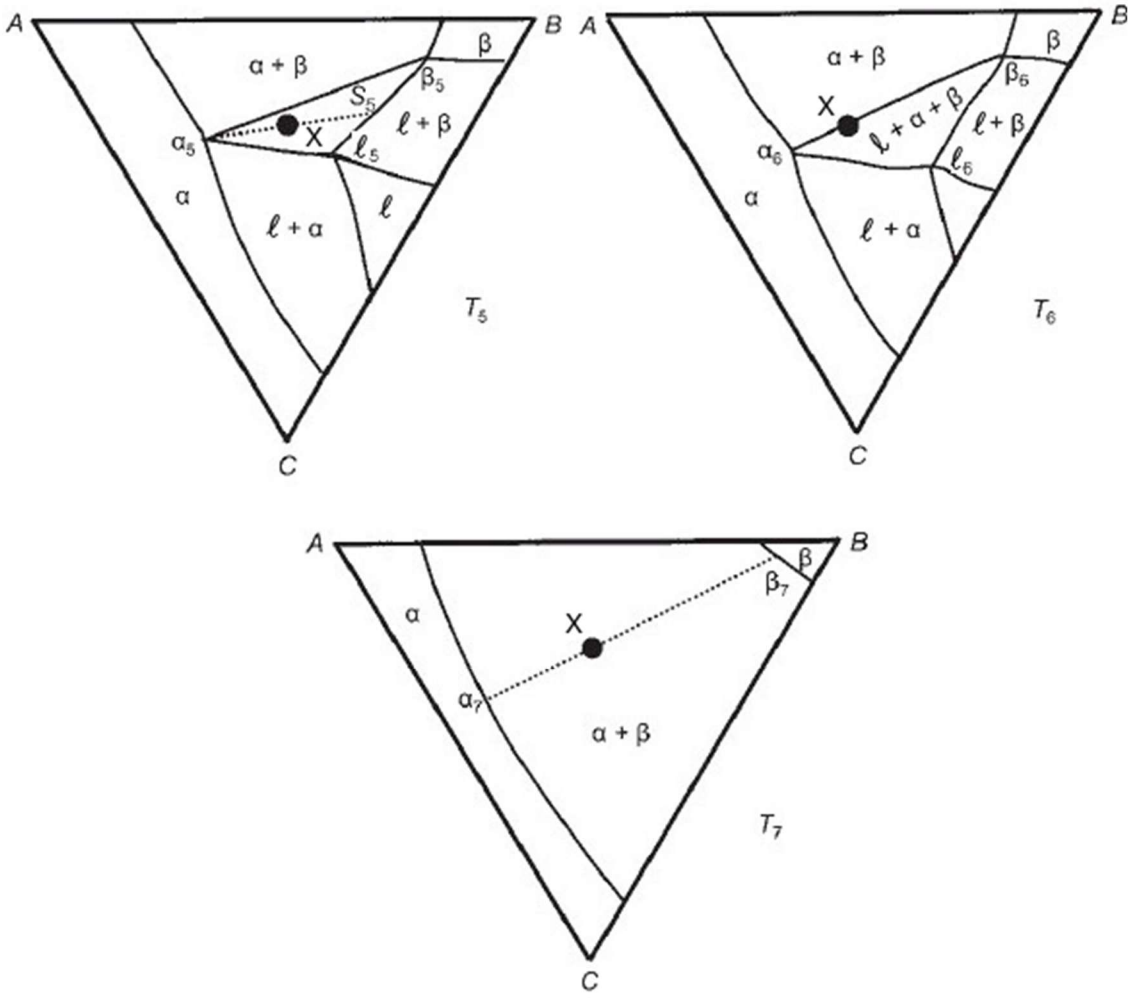


Figura 9.17- Seções isotérmicas do diagrama de fases ternário mostrando a sequência do processo de solidificação no equilíbrio do sistema de composição X. Adaptada da Ref. 9.1.

9.5.5 Diagrama de fases eutético com quatro fases em equilíbrio: Classe I

Na Figura 9.18 é mostrado o modelo espacial do diagrama de fases ternário em que ocorre a transformação eutética ternária pela decomposição do líquido em três diferentes fases sólidas:

$$\ell \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$$

Os três vértices do triângulo (região hachurada) no plano eutético ternário (plano isotérmico) tocam as três regiões monofásicas α, β e γ. O ponto de composição do líquido está dentro do triângulo de amarração e é denominado de **ponto eutético ternário**. Esse ponto corresponde à convergência das três superfícies *liquidi* e representa a menor temperatura em que o sistema se apresenta na fase líquida. No ponto eutético ternário, ocorre o **equilíbrio de quatro fases**, denominado de **classe I**. Como a pressão é constante, o número de graus de liberdade é zero, ou seja, tem-se um ponto invariante caracterizado por valores específicos de temperatura e

composição química das fases.

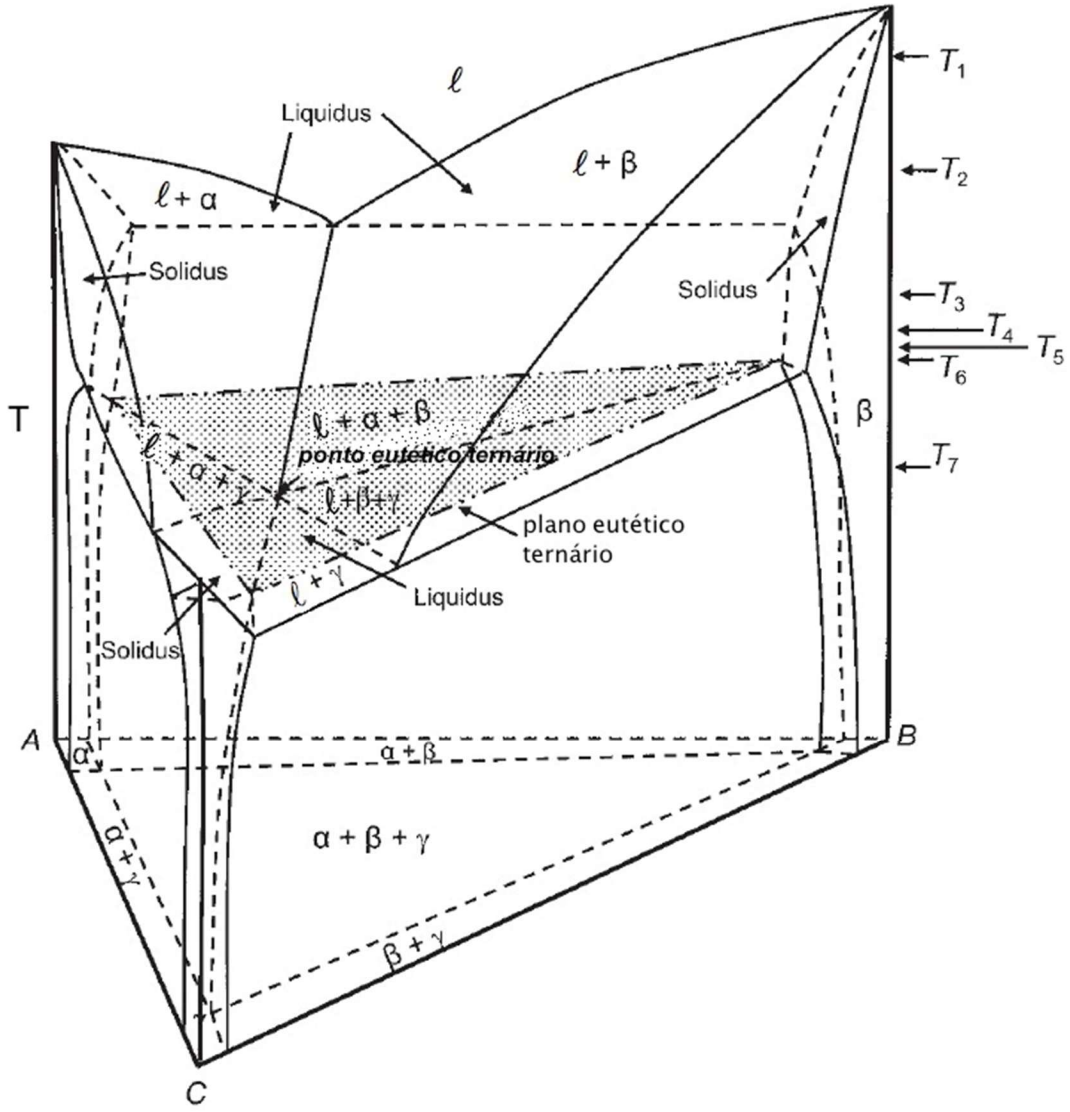


Figura 9.18- Diagrama de fases ternário eutético com transformação eutética: $\ell \rightarrow \alpha+\beta+\gamma$ (classe I). Adaptada da Ref. 9.1.

Na Figura 9.19 são mostradas sete seções isotérmicas denominadas de T_1 a T_7, referentes ao diagrama de fases ternário eutético da Figura 9.18. Na seção isotérmica T_1 as superfícies *liquidus* e *solidus* adjacentes ao componente B (maior temperatura de fusão) são interceptadas pelo plano isotérmico, revelando os campos de ℓ, β e $\ell+\beta$. Nas seções isotérmicas T_2 e T_3 os pares de superfícies *liquidus* e *solidus* adjacentes aos componentes A e C são interceptadas pelos planos isotérmicos.

A seção isotérmica T_3, que está logo abaixo da temperatura do ponto eutético binário A-B, intercepta a região de três fases $\ell+\alpha+\beta$ que se origina na linha eutética binária. Observa-se que de cada linha eutética binária surge um campo trifásico, de modo que, em T_4, abaixo da

temperatura eutética binária do sistema A-C, aparece o campo $\ell+\alpha+\gamma$.

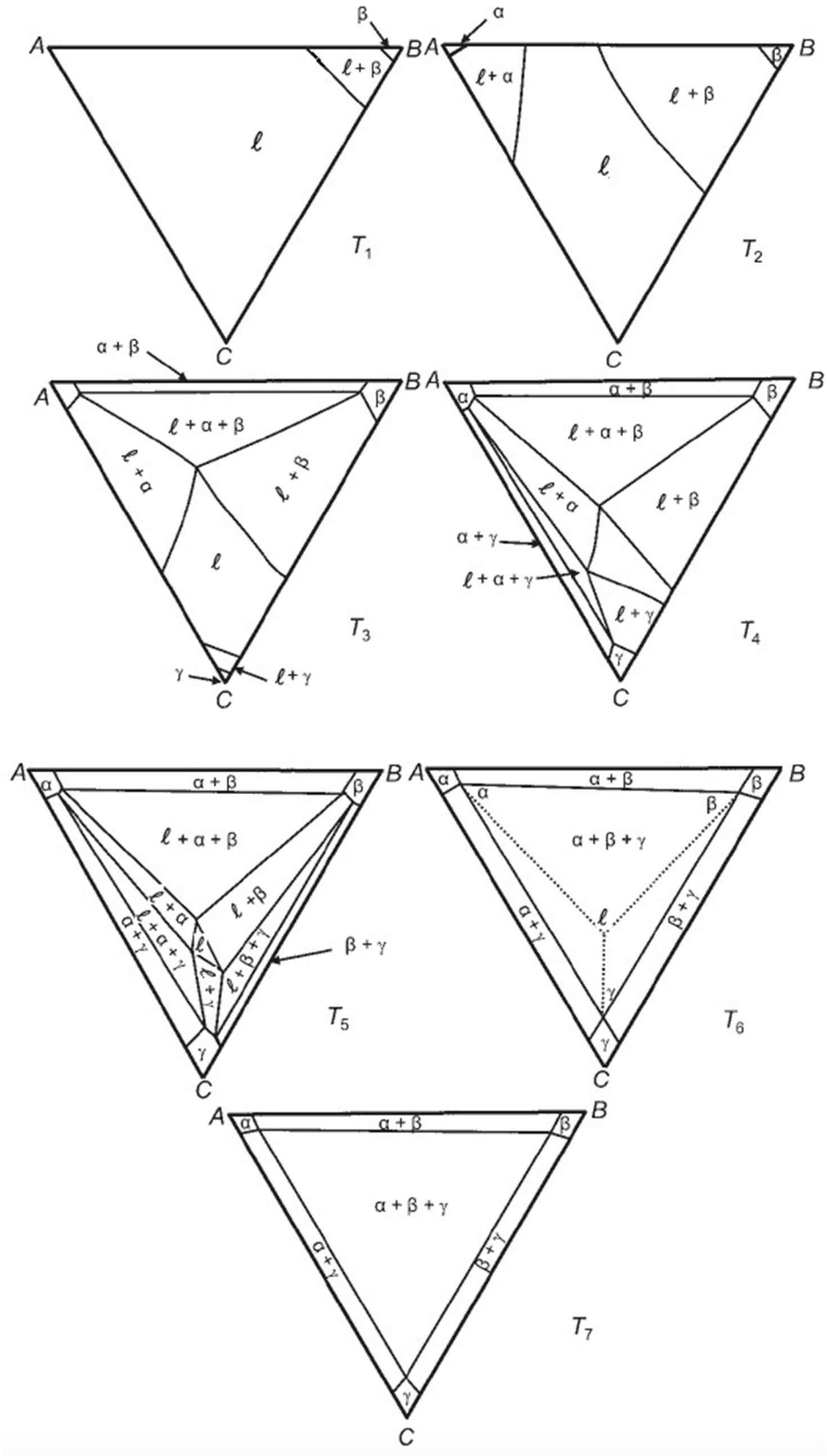


Figura 9.19- Seções isotérmicas do diagrama de fases ternário da Figura 9.18. Adaptada da Ref. 9.1.

Em T_5, abaixo da temperatura eutética binária do sistema B-C, surge o campo trifásico $\ell+\beta+\gamma$. À temperatura T_5 o campo monofásico do líquido é confinado a uma pequena área de três vértices no meio do diagrama e os campos contendo a fase líquida e uma fase sólida estão reduzidos.

Quando a temperatura diminui, os campos contendo as fases líquida e sólida continuam a se contrair, permitindo que os três triângulos de amarração (campos $\alpha+\beta+\ell$, $\alpha+\gamma+\ell$ e $\beta+\gamma+\ell$) se encontrem formando o plano eutético ternário à temperatura T_6 (temperatura eutética ternária). À temperatura T_6, o líquido desaparece e com ele os seis campos que contém líquido, de modo que abaixo da temperatura eutética ternária somente as fases sólidas permanecem. Como a solubilidade sólida diminui com a diminuição da temperatura, em T_7 a área do campo $\alpha+\beta+\gamma$ cresce enquanto os campos monofásicos diminuem.

Somente os sistemas cujas composições estão contidas no interior do triângulo de amarração, cujos vértices tocam as três regiões monofásicas α, β e γ (plano eutético ternário), experimentam parcial ou totalmente a transformação eutética ternária $\ell\rightarrow\alpha+\beta+\gamma$. O sistema de mais baixo ponto de fusão, cuja composição é a eutética ternária, solidifica-se isotermicamente formando cristais de α, β e γ; acima da temperatura eutética o sistema apresenta-se no estado líquido e abaixo no estado sólido.

9.5.6 Diagrama de fases ternário com quatro fases em equilíbrio: Classe II

O sistema ternário com o **equilíbrio de quatro fases**, denominado de **classe II**, apresenta uma transformação em que duas fases (líquida + sólida) reagem para formar duas novas fases sólidas:

$$\ell + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$$

O equilíbrio de quatro fases de classe II é mostrado no diagrama ternário espacial (Figura 9.20) e as seções isotérmicas através do diagrama são mostradas na Figura 9.21. As faces do diagrama ternário espacial correspondem a dois diagramas eutéticos binários, A-C e B-C, e a um diagrama peritético binário A-B. São formadas as fases terminais α, β e γ e não existem fases intermediárias.

Observa-se na Figura 9.20 que o campo de equilíbrio de quatro fases é um quadrilátero isotérmico (na Figura 9.20 ele é representado pelo contorno $\alpha\beta\ell\gamma$). São quatro regiões de equilíbrio trifásico:

$$\ell + \alpha + \beta, \quad \ell + \alpha + \gamma, \quad \alpha + \beta + \gamma, \quad \ell + \beta + \gamma$$

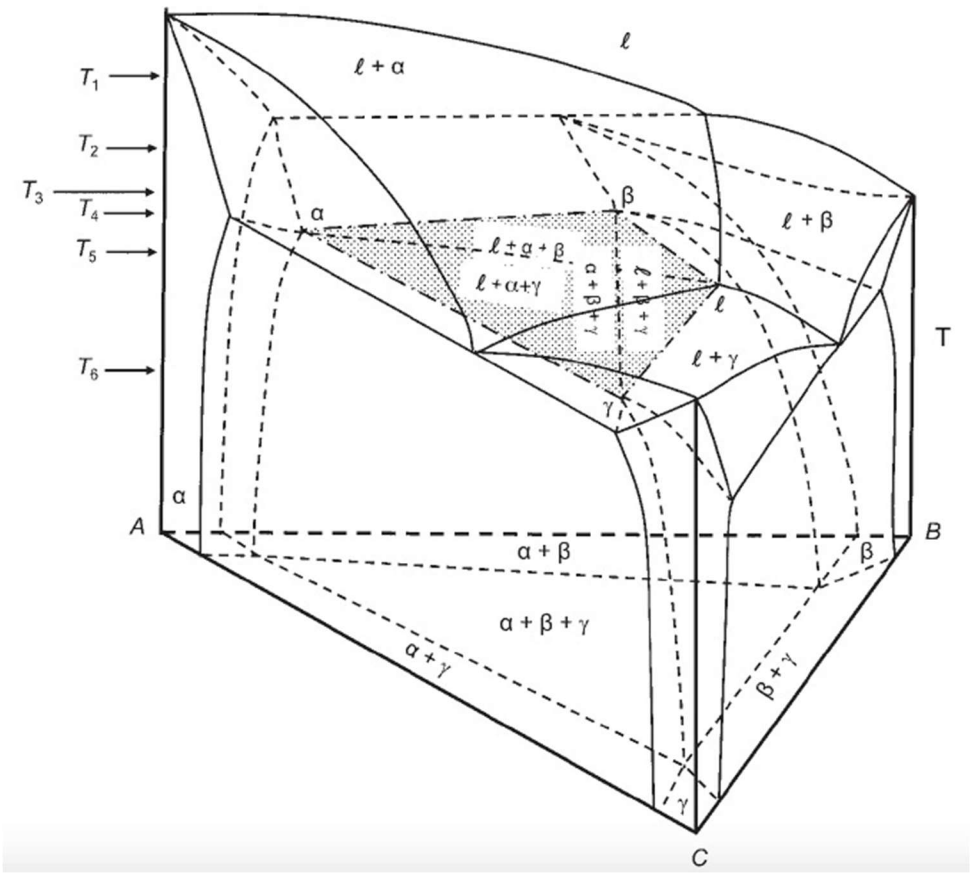


Figura 9.20- Diagrama de fases ternário com transformação peritética ternária: $\ell+\alpha\rightarrow\beta+\gamma$. Adaptada da Ref. 9.1.

A região $\ell+\alpha+\beta$ é gerada a partir da transformação peritética do binário A-B, $\ell+\alpha\rightarrow\beta$, e a região $\ell+\alpha+\gamma$ é formada a partir da transformação eutética do binário A-C, $\ell\rightarrow\alpha+\gamma$. A uma temperatura acima da peritética ternária, as posições relativas dos triângulos de amarração $\ell\alpha\beta$ e $\ell\alpha\gamma$ são mostrados nas Figura 9.21 e Figura 9.22. Com a diminuição da temperatura, as posições dos triângulos se alteram em função das mudanças nas composições das fases, e os triângulos se aproximam.

À temperatura peritética ternária (T_4, Figura 9.21 e 9.22), os triângulos $\ell\alpha\beta$ e $\ell\alpha\gamma$ têm em comum a linha de amarração $\alpha\ell$ e formam o quadrilátero, onde as quatro fases ℓ, α, β e γ coexistem em equilíbrio. A transformação peritética ocorre pela interação de ℓ e α formando β e γ. Ao completar a transformação peritética o quadrilátero é dividido através da diagonal $\beta\gamma$ para formar dois triângulos que representam o equilíbrio de fases entre $\alpha\beta\gamma$ e $\ell\beta\gamma$. Assim, existem duas regiões trifásicas acima do plano peritético ($\ell\alpha\beta$ e $\ell\alpha\gamma$) e duas regiões abaixo ($\alpha\beta\gamma$ e $\ell\beta\gamma$). Com a diminuição da temperatura, os dois triângulos de amarração $\alpha\beta\gamma$ e $\ell\beta\gamma$ se afastam.

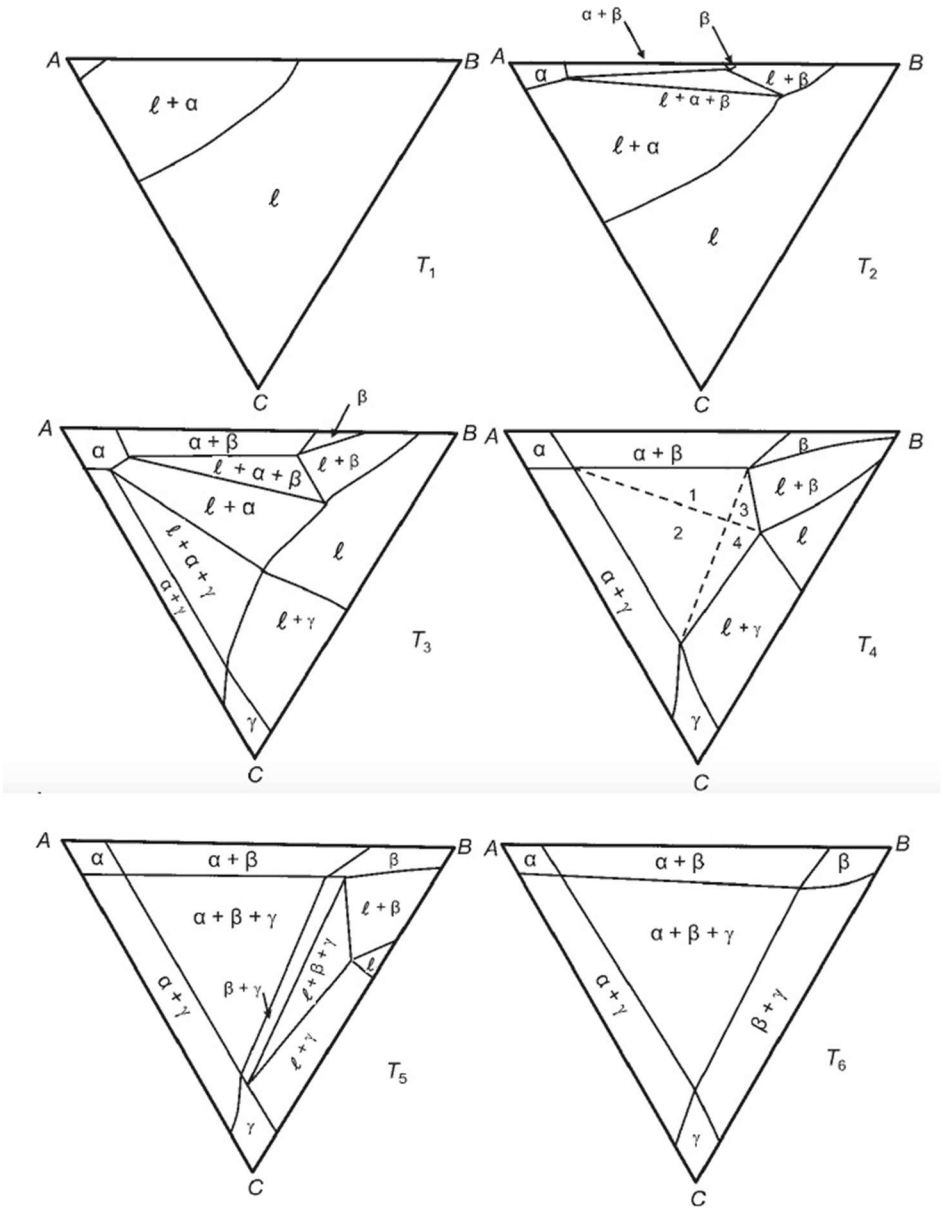


Figura 9.21- Seções isotérmicas do diagrama de fases ternário da Figura 9.20. Adaptada da Ref. 9.1.

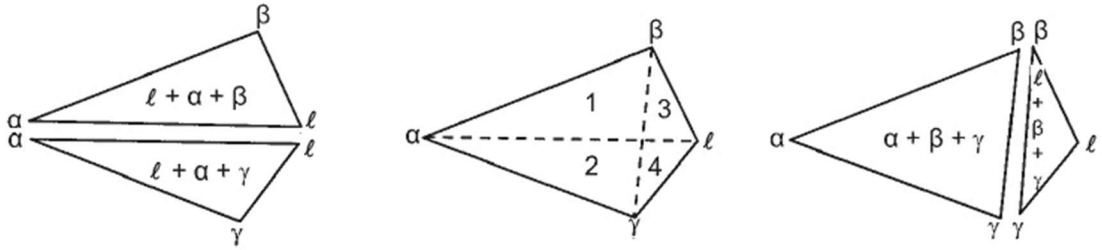


Figura 9.22- Triângulos de amarração para o equilíbrio de quatro fases em um sistema ternário. Adaptada da Ref. 9.1.

Para a análise do processo solidificação considera-se 4 regiões designadas de 1, 2, 3 e 4,

indicadas no desenho central da Figura 9.22 e na seção isotérmica T_4 da Figura 9.21. As transformações que ocorrerão durante o processo de solidificação dependem da localização do ponto de composição em cada região e, na temperatura de transformação de classe II, tem-se:

$$\text{região 1}: \quad \ell + \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$$
$$\text{região 2}: \quad \ell + \alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$$
$$\text{região 3}: \quad \ell + \alpha + \beta \rightarrow \ell + \beta + \gamma$$
$$\text{região 4}: \quad \ell + \alpha + \gamma \rightarrow \ell + \beta + \gamma$$

Na Figura 9.21 observa-se que, se a composição do sistema está na região 1, a solidificação inicia com a cristalização primária da fase α seguida pela cristalização secundária de $\alpha+\beta$. Para o ponto de composição R na região 1, indicado na Figura 9.23, a frações em massa ou as quantidades das fases α, β e ℓ a uma temperatura T_4+dT vale:

$$f_\beta = \frac{\overline{RX}}{\overline{NX}} \cong 0,45 \quad f_\alpha = \frac{\overline{XG}}{\overline{MG}}\frac{\overline{NR}}{\overline{NX}} \cong 0,28 \quad f_\ell \cong 0,27$$

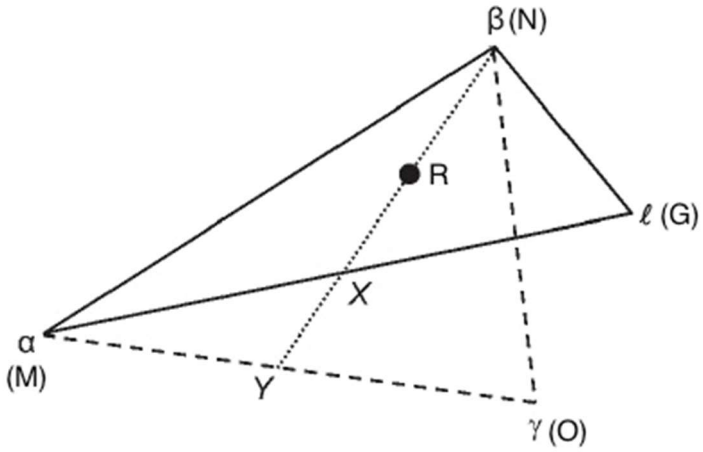


Figura 9.23- Triângulo de amarração correspondente a região 1. Adaptada da Ref. 9.1.

Quando a temperatura é menor que T_4 (T_4-dT), as fases em equilíbrio são α, β e γ e suas quantidades são:

$$f_\beta = \frac{\overline{RY}}{\overline{NY}} \cong 0,61 \quad f_\alpha = \frac{\overline{YO}}{\overline{MO}}\frac{\overline{NR}}{\overline{NY}} \cong 0,21 \quad f_\gamma \cong 0,18$$

A quantidade da fase α diminui e o líquido desaparece completamente, enquanto a quantidade de β aumenta e a aparece a nova fase γ. Uma certa quantidade de α é consumida junto com líquido na transformação de classe II: $\ell+\alpha\rightarrow\beta+\gamma$.

O sistema com composição na região 2 (Figura 9.22) também começa o processo de solidificação com a cristalização primária fase α, seguida pela cristalização secundária de $\alpha+\gamma$. Se os triângulos de amarração forem analisados para a região 2, à temperatura de

transformação da classe II (T_4) o líquido é totalmente consumido e a fase α é parcialmente redissolvida para formar $\beta+\gamma$.

Para as regiões 3 e 4 os cristais de α primário e secundário são totalmente consumidos à temperatura T_4 (temperatura de transformação da classe II), enquanto algum líquido permanece para se solidificar em $\beta+\gamma$ a temperaturas mais baixas.

9.5.7 Diagrama de fases ternário com quatro fases em equilíbrio: Classe III

O sistema ternário com equilíbrio de quatro fases, denominado de classe III, apresenta a transformação peritética ternária:

$$\ell + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$$

No resfriamento, ocorre a síntese de três fases formando uma nova fase e no aquecimento uma fase se decompõe isotermicamente em três novas fases. Na Figura 9.24 mostra-se o diagrama espacial cujas faces são constituídas de dois diagramas peritéticos binários A-C e B-C e de um diagrama eutético binário A-B. As três fases α, β e ℓ localizadas nos vértices do triângulo de amarração (plano isotérmico) combinam para formar a fase γ, cujo ponto de composição está dentro do triângulo (ponto invariante).

As seções isotérmicas através do diagrama são representadas na Figura 9.25. O campo trifásico $\alpha+\beta+\ell$ se forma desde temperaturas mais altas até a temperatura do plano que representa a transformação peritética ternária (T_3) e os campos $\alpha+\beta+\gamma$, $\alpha+\gamma+\ell$, $\beta+\gamma+\ell$ se formam abaixo da temperatura peritética. A Figura 9.26a ilustra o triângulo de amarração $\ell\alpha\beta$ imediatamente acima da temperatura peritética ternária, associado à região de equilíbrio trifásico $\alpha+\beta+\ell$.

À temperatura peritética ternária, Figura 9.26b, o triângulo GMN define as composições de ℓ, α e β que participam da transformação peritética ternária. A composição da fase γ é dada pelo ponto O dentro do triângulo GMN; a composição de ℓ, ponto G, está fora do triângulo MNO formado pelos três sólidos, que é uma característica da transformação peritética ternária. Essa transformação em três diferentes regiões abaixo do plano peritético, representadas pelos triângulos de amarração $\alpha\beta\gamma$, $\ell\alpha\gamma$ e $\ell\beta\gamma$ (Figura 9.26b). Quando a temperatura diminui, os triângulos de amarração separam-se por causa das mudanças nas composições (Figura 9.26c); os triângulos de amarração $\ell\alpha\gamma$ e $\ell\beta\gamma$ estão associados com as reações $\ell+\alpha\rightarrow\gamma$ e $\ell+\beta\rightarrow\gamma$, respectivamente.

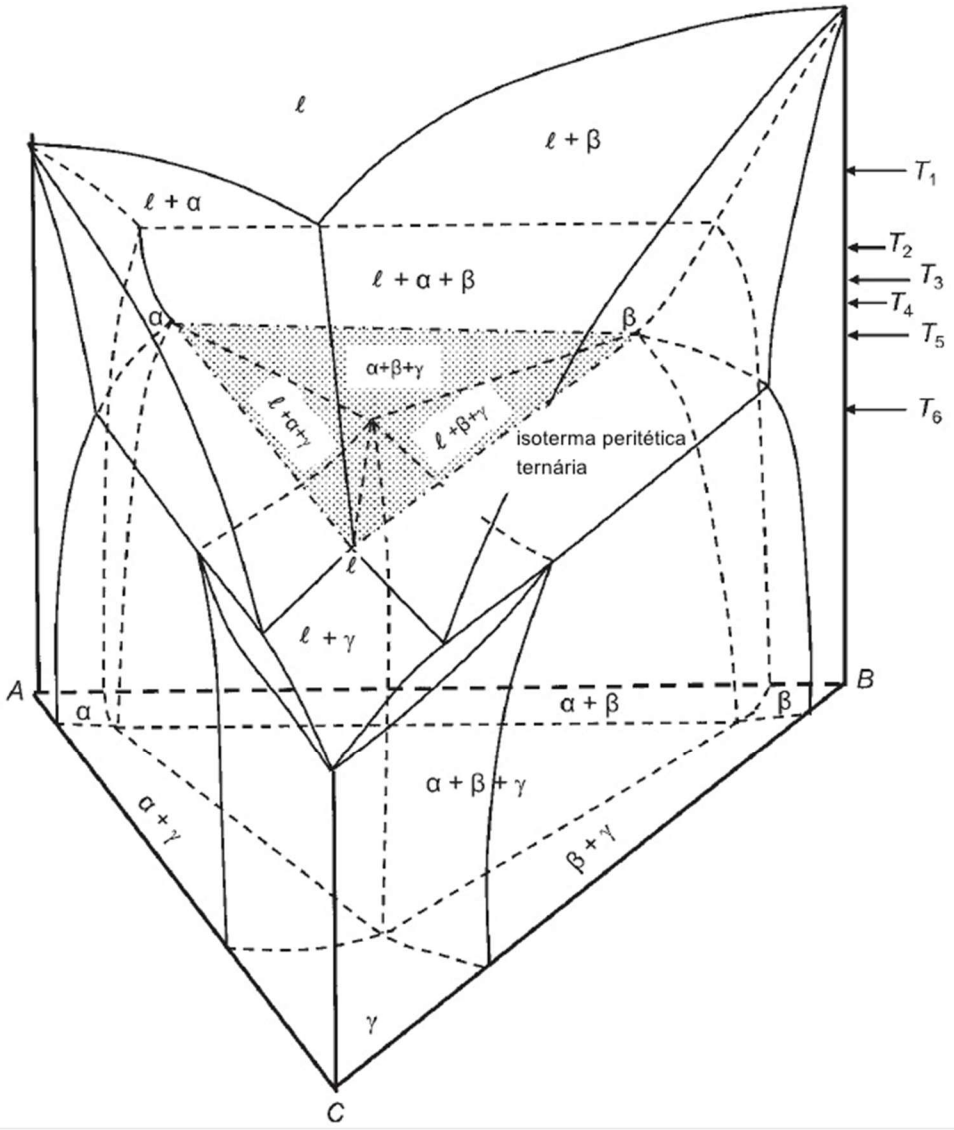
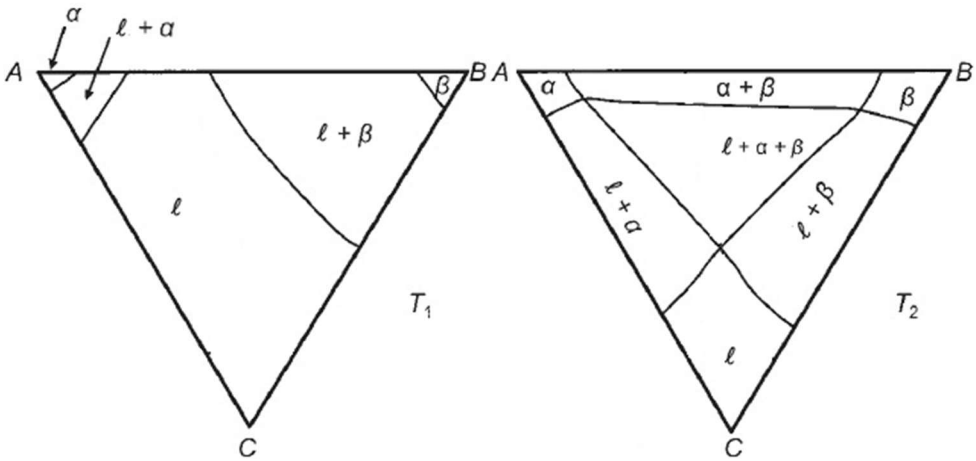


Figura 9.24- Diagrama de fases ternário com transformação da classe III: $\ell+\alpha+\beta\rightarrow\gamma$.

Adaptada da Ref. 9.1.



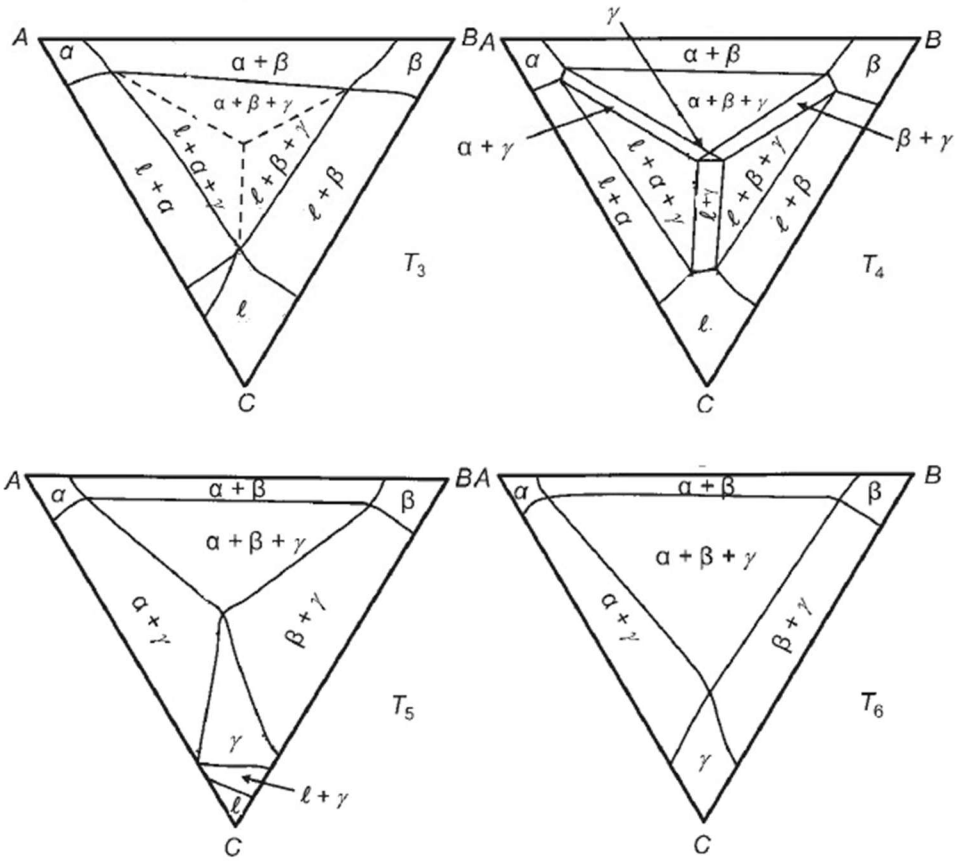


Figura 9.25- Seções isotérmicas através do diagrama espacial da Figura 9.24. Adaptada da Ref. 9.1.

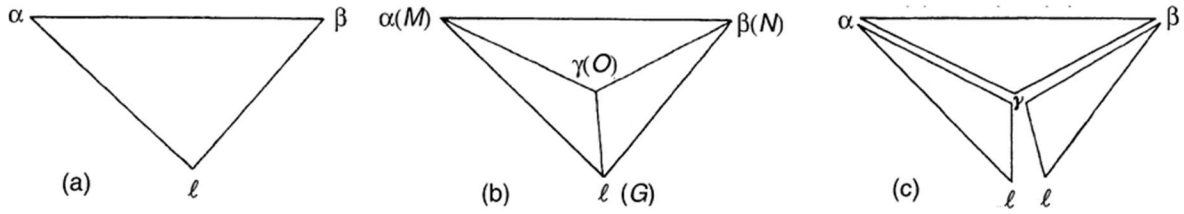


Figura 9.26- Triângulos de amarração: a) acima da temperatura peritética ternária; b) à temperatura peritética ternária; c) abaixo da temperatura peritética ternária.

No processo de solidificação, o único sistema para o qual α, β e ℓ são integralmente consumidos, no decorrer da reação peritética ternária, é o que corresponde à composição do ponto O da fase γ (Figura 9.27). Outros três tipos distintos de reações peritéticas podem ocorrer durante o resfriamento, dependendo em qual região está localizada a composição do sistema:

$$1:\quad \ell+\alpha+\beta \rightarrow \underbrace{\alpha+\beta}_{\text{excesso}} + \underbrace{\gamma}_{\text{produto}} \qquad 2:\quad \ell+\alpha+\beta \rightarrow \underbrace{\alpha+\ell}_{\text{excesso}} + \underbrace{\gamma}_{\text{produto}}$$

$$3:\quad \ell+\alpha+\beta \rightarrow \underbrace{\beta+\ell}_{\text{excesso}} + \underbrace{\gamma}_{\text{produto}}$$

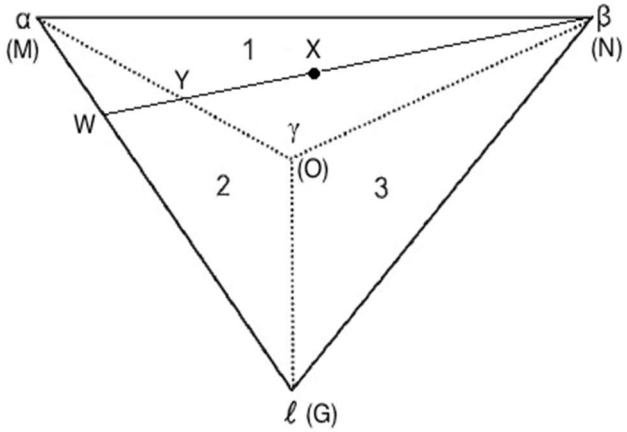


Figura 9.27- Regiões 1, 2 e 3 ilustrando diferentes comportamentos do processo de solidificação. Triângulo de amarração para composição X. Adaptada da Ref. 9.1.

Considere a composição X (Figura 9.27) situado na região 1. Imediatamente acima da temperatura peritética, as quantidades das fases presentes, α, β e ℓ, valem:

$$f_\beta = \frac{\overline{WX}}{\overline{WN}} \cong 0,42 \quad f_\alpha = \frac{\overline{XN}}{\overline{WN}}\frac{\overline{WG}}{\overline{MG}} \cong 0,42 \quad f_\ell \cong 0,16$$

Imediatamente abaixo da temperatura peritética ternária as fases em equilíbrio são α, β e γ e suas quantidades são:

$$f_\beta = \frac{\overline{YX}}{\overline{YN}} \cong 0,32 \quad f_\alpha = \frac{\overline{XN}}{\overline{YN}}\frac{\overline{YO}}{\overline{MO}} \cong 0,30 \quad f_\gamma \cong 0,38$$

A fase líquida é consumida completamente e as quantidades de α e β são reduzidas com a formação da fase γ.

9.6 PROJEÇÕES POLITÉRMICAS

As projeções politérmicas são projeções verticais ou ortogonais das superfícies *liquidi* sobre o triângulo de Gibbs e resultam em um diagrama bidimensional, onde as temperaturas das superfícies *liquidi* são plotadas como linhas isotérmicas. Essa representação permite determinar a temperatura de início de solidificação de um sistema, bem como os produtos e suas quantidades ou frações em massa que resultam do processo de solidificação.

Para um dado sistema ternário, a partir das seções isotérmicas construídas para todas as temperaturas, é possível combiná-las para formar o diagrama ternário em três dimensões ou

modelo espacial do diagrama ternário, como mostrado na Figura 9.28.

Para um sistema de composição global X, indicada na Figura 9.28, a solidificação inicia quando a temperatura atinge o valor determinado pela interseção da vertical em X com a superfície *liquidus*, com a precipitação dos primeiros cristais de α de composição α_1. Essa etapa de cristalização primária continua com a composição química dos cristais seguindo a curva $\alpha_1\alpha_2$ situada na superfície *solidus*, enquanto a composição do líquido segue a curva $\ell_1\ell_2$ situada sobre a superfície liquidus. As composições das fases são dadas pelas linhas de amarração que interceptam a vertical em X. Quando a temperatura diminui, inicia a cristalização secundária simultânea de α e β, cujas composições situam sobre as curvas α_2a e β_2b, respectivamente, enquanto a composição do líquido segue a porção ℓ_2E da calha eutética e_1E. Imediatamente acima do plano eutético ternário as fases que coexistem em equilíbrio estável são α, β e ℓ. Como a porção da fase líquida tem a composição eutética ternária à temperatura eutética, o processo de solidificação termina com a reação da classe I: $\ell \rightarrow \alpha+\beta+\gamma$.

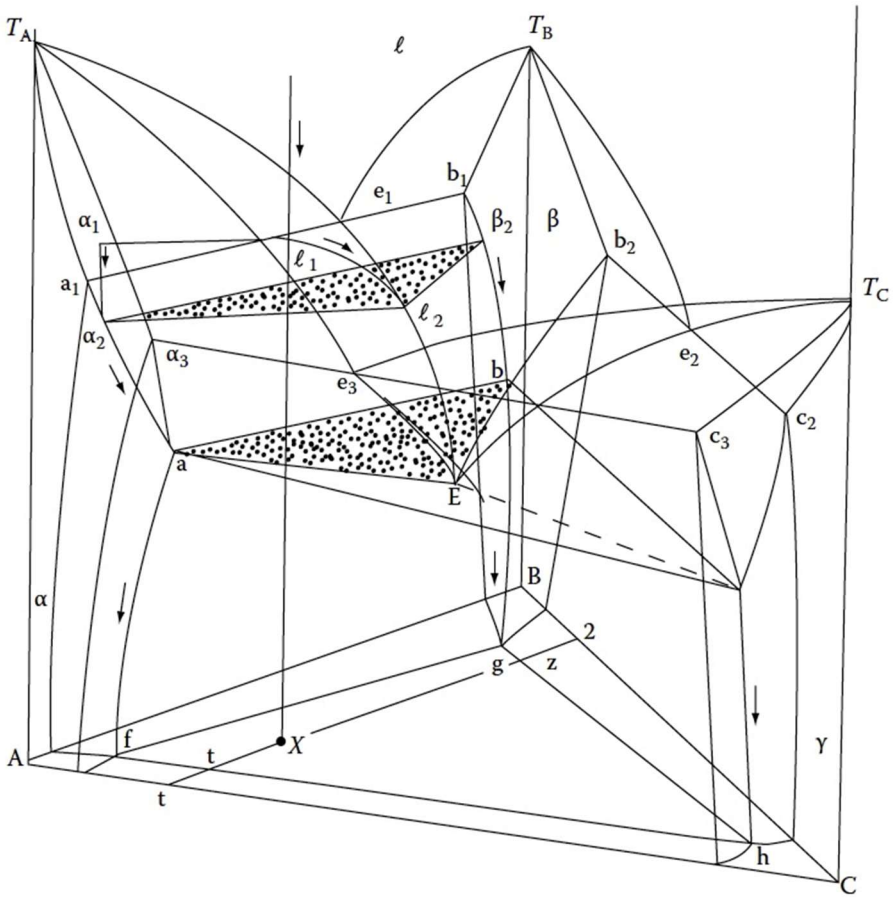


Figura 9.28- Diagrama eutético ternário em 3D. Processo de solidificação de um sistema de composição X. Adaptada da Ref. 9.3.

Em alguns sistemas ternários a solubilidade dos componentes no estado sólido é, para todos os efeitos, desprezível. Isto quer dizer que fases terminais podem ser consideradas como se fossem os componentes puros. As fases intermediárias apresentam região tão restrita de existência que, na prática, são como compostos intermediários de composição química definida. Nesses casos as composições dessas fases não mudam durante o resfriamento (ou aquecimento).

A Figura 9.29a ilustra a linha de amarração de equilíbrio $\ell+\alpha$ em um sistema ternário para o caso em que a solubilidade no estado sólido não é desprezível. A composição do líquido se encontra sobre a superfície *liquidus* e a composição do sólido sobre a superfície *solidus*. Quando a solubilidade no estado sólido é limitada, o campo de estabilidade da fase α praticamente coincide com o eixo vertical e implica que a composição da fase sólida, eventualmente precipitada, não muda no decorrer da solidificação (Figura 9.29b).



Figura 9.29- Linha de amarração de equilíbrio bifásico $\ell+\alpha$: a) solubilidade no estado sólido; b) sem solubilidade no estado sólido.

O equilíbrio bifásico $\ell+\alpha$ só é possível se as composições das fases e a composição global do sistema estiverem alinhadas, qualquer que seja a temperatura (Figura 9.30). A composição química do líquido e de A definem um segmento de reta no triângulo de Gibbs e, por imposição da regra da alavanca, o ponto referente à composição global do sistema precisa estar contido no segmento de reta que conecta as composições dessas fases. Como exemplos de possíveis composições do líquido no equilíbrio bifásico ℓ–A, em um sistema de composição global X, a diferentes temperaturas, podem ser citadas: X (ou ℓ_{900}), ℓ_{800}, ℓ_{700} (Figura 9.30).

No caso geral em que uma solução sólida está precipitando, ao invés de um componente puro ou composto estequiométrico, o caminho de cristalização não será uma linha reta.

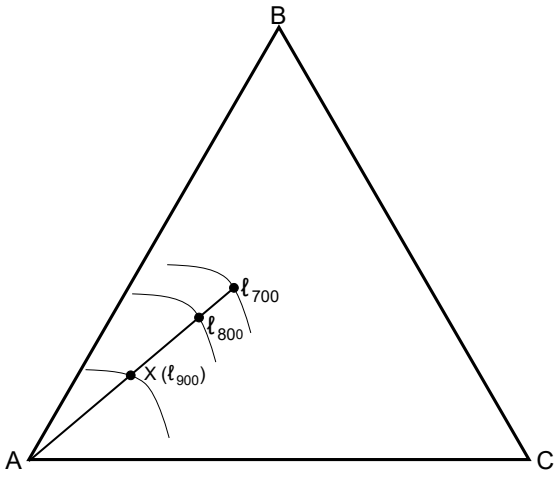


Figura 9.30- Orientação da linha de amarração no equilíbrio bifásico $\ell+\alpha$: T=900, 800 e 700ºC.

9.6.1 Diagrama eutético ternário sem solubilidade no estado sólido

Na Figura 9.31 é mostrado um diagrama eutético ternário hipotético em que os componentes A, B e C não tem solubilidade mútua no estado sólido. As faces do poliedro são diagramas eutéticos binários, sendo **e1**, **e2** e **e3** os pontos eutéticos dos binários A-B, A-C e B-C, respectivamente, e **E** é o ponto eutético ternário. Na Figura 9.32 é mostrada a projeção vertical da superfície *liquidus* sobre o triângulo de Gibbs e os diagramas binários rebatidos no plano horizontal. As curvas e_1E, e_2E e e_3E serão denominadas de calhas eutéticas no poliedro ou diagrama espacial e de curvas de contorno na projeção politérmica.

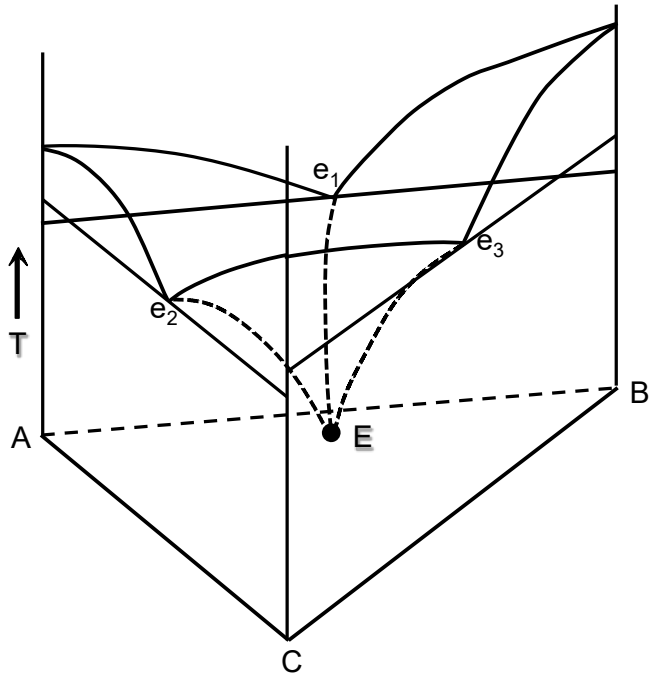


Figura 9.31- Diagrama eutético ternário hipotético sem solubilidade no estado sólido.

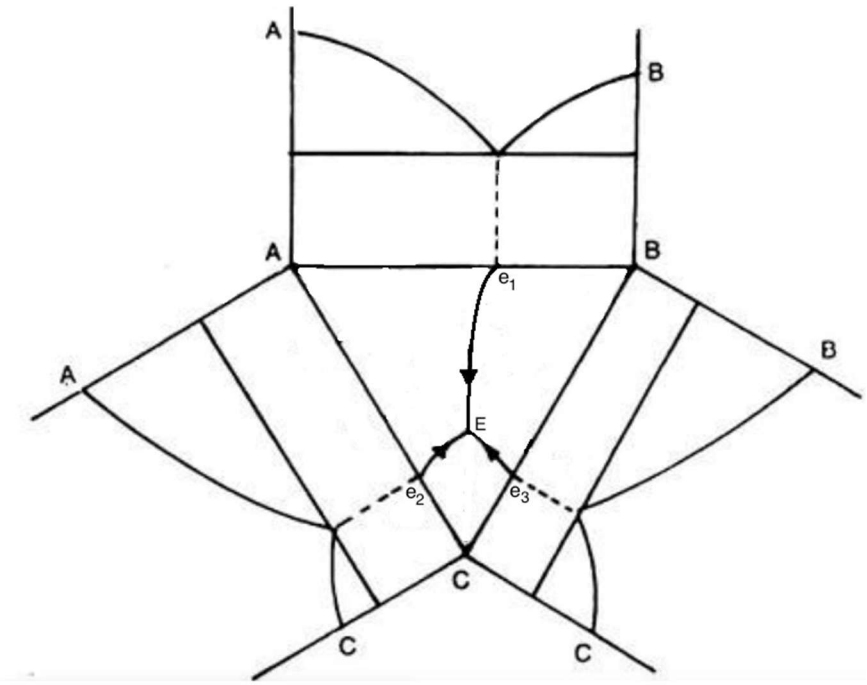


Figura 9.32- Projeção das superfícies *liquidi* sobre o triângulo de Gibbs.

Uma projeção politérmica das superfícies *liquidi* de um diagrama eutético ternário hipotético é representada na Figura 9.33, juntamente com as curvas de contorno de fases e linhas isotérmicas.

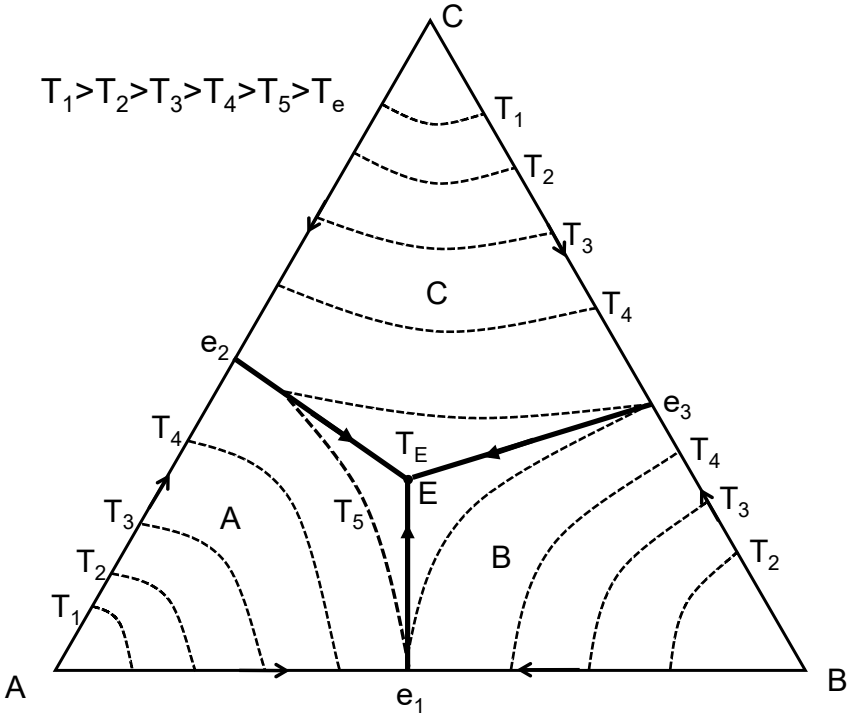


Figura 9.33- Projeção politérmica das superfícies *liquidi* de um diagrama eutético ternário sem solubilidade no estado sólido e das linhas isotérmicas.

As linhas isotérmicas na projeção politérmica representam as temperaturas das superfícies *liquidi.* As setas nos lados do triângulo de Gibbs indicam o sentido de diminuição de temperatura. A temperatura do eutético binário $\mathbf{e_1}$ é menor que a temperatura de fusão dos componentes A e B; a temperatura do eutético binário $\mathbf{e_2}$ é menor que a temperatura de fusão dos componentes A e C; a temperatura do eutético binário $\mathbf{e_3}$ é menor que a temperatura de fusão dos componentes B e C. Nas curvas de contorno as temperaturas diminuem dos eutéticos binários $\mathbf{e_1}$, $\mathbf{e_2}$ e $\mathbf{e_3}$ para o eutético ternário **E**. A temperatura do ponto eutético ternário, T_E, é a menor temperatura do sistema em que a fase líquida pode existir.

Quando o líquido com uma composição dentro da área Ae_1Ee_2A é resfriado, a primeira fase que cristaliza é A. Assim, A é chamada de fase primária e a área Ae_1Ee_2A é o campo de cristalização primária de A. Similarmente, B e C são fases primárias e seus respectivos campos de cristalização primários são Be_3Ee_1B e Ce_2Ee_3C, respectivamente.

A superfície *liquidus* Ae_1Ee_2A fornece as composições de líquidos em equilíbrio com o sólido A; a superfície *liquidus* Be_3Ee_1B fornece as composições de líquidos em equilíbrio com o sólido B. Portanto, a intersecção dessas duas superfícies indica o equilíbrio trifásico entre ℓ, A e B. Essa intersecção define uma linha no espaço ternário, linha e_1E, denominada calha eutética (ou curva de contorno na projeção politérmica); no espaço ternário, outras calhas eutéticas representando as composições de líquidos em equilíbrio com duas fases sólidas são e_2E e e_3E. As três calhas eutéticas encontram-se no ponto eutético ternário, **E**, onde ocorre o equilíbrio de 4 fases (classe I: $\ell \rightarrow \alpha+\beta+\gamma$). **As curvas de contorno na projeção politérmica fornecem as composições da fase líquida no equilíbrio trifásico**.

Exemplo 9.4- Para descrever o processo de solidificação de um sistema eutético ternário, seja a projeção politérmica de um sistema ternário hipotético em que os componentes A, B e C têm solubilidade no estado sólido desprezível (Figura 9.34). O sistema tem uma composição global de 20% de A e 70% de B e o correspondente ponto de composição está representado na Figura 9.34 pelo ponto **a**, que está no campo primário de B, ou seja, quando a temperatura do sistema diminui e atinge o valor correspondente a T_a inicia a cristalização do sólido B. A uma temperatura maior que T_a a fase estável é a líquida.

O resfriamento do sistema a temperaturas menores que T_a, enquanto permanecer o equilíbrio líquido e sólido B, faz com que a composição da fase líquida siga o segmento de reta $\overline{ac}$ (cujo prolongamento passa por B), ou seja, pontos sobre o segmento $\overline{ac}$ fornecem a composição da fase líquida a diferentes temperaturas e as quantidades das fases mudam em

conformidade com lei de conservação da massa.

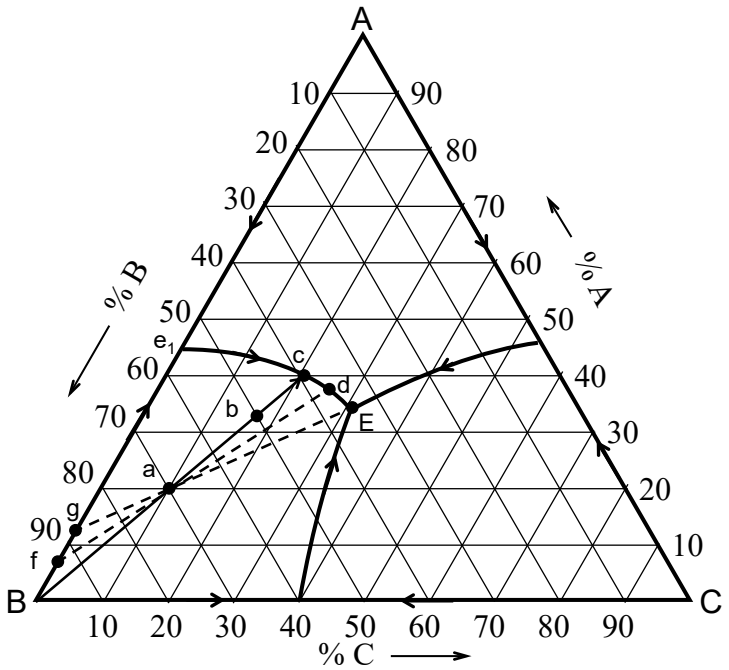


Figura 9.34. Sistema eutético ternário hipotético; descrição do processo de solidificação para uma composição **a**.

À temperatura T_b coexistem em equilíbrio estável a fase ℓ (ponto de composição **b**: ≈33% de A e 50% de B) e o sólido B. As quantidades das fases são dadas pela regra da alavanca:

$$f_B = \frac{\overline{ab}}{\overline{Bb}} = \frac{x_B^a - x_B^b}{x_B^B - x_B^b} = \frac{70-50}{100-50} = 0,4 \quad f_\ell = \frac{\overline{Ba}}{\overline{Bb}} = 0,6$$

À temperatura imediatamente acima de T_c (ponto **c** está na curva de contorno e_1E) coexiste em equilíbrio estável a fase ℓ e o sólido B, sendo a composição do líquido dada pelas coordenadas triangulares do ponto **c**: 40% de A e ≈39% de B. As quantidades das fases são determinadas usando a regra da alavanca e observa-se que a quantidade do líquido diminuiu com a redução da temperatura:

$$f_B^{prim} = \frac{\overline{ac}}{\overline{Bc}} \cong 0,51 \quad f_\ell^c = \frac{\overline{Ba}}{\overline{Bc}} = 0,49$$

Quando a composição do líquido é a correspondente ao ponto **c**, situado sobre a curva de contorno e_1E, tem-se o equilíbrio de trifásico: fase ℓ, sólido B e sólido A. Quando a temperatura diminui, ocorre a cristalização simultânea de A e B, sendo que as composições dos dois sólidos não mudam e a composição da fase líquida segue a curva de contorno e_1E.

À temperatura T_d, correspondente ao ponto **d** sobre a curva e_1E, cuja composição de ℓ é ≈37% de A e ≈36% de B, tem-se o equilíbrio de ℓ, A e B. A quantidade de ℓ e de A+B é:

$$f_\ell = \frac{\overline{fa}}{\overline{fd}} \cong 0,43 \quad f_{sólidos} = f_{A+B} = \frac{\overline{ad}}{\overline{fd}} \cong 0,57$$

As quantidades dos sólidos A e B valem:

$$f_A = f_{sólidos} \frac{\overline{Bf}}{\overline{AB}} \cong 0,57x\frac{7}{100} \cong 0,04 \quad f_B = 0,57 - f_A \cong 0,53$$

Quando a temperatura atinge a temperatura T_E (temperatura eutética ternária), a composição química da fase líquida é dada pelo ponto E: ≈35% de A e ≈35% de B. Tem-se o equilíbrio de quatro fases: ℓ, A, B, e C, e se calor é retirado do sistema ocorrerá a transformação eutética: $\ell \rightarrow A+B+C$. Abaixo da temperatura eutética ternária a quantidade dos sólidos é determinada pela regra da alavanca (Figura 9.35):

$$f_C^{final} = \frac{\overline{as}}{\overline{Cs}} = 0,1 \quad f_A^{final} = \frac{\overline{ar}}{\overline{Ar}} = 0,21 \quad f_B^{final} = 1 - \left(f_A^{final} + f_C^{final}\right) = 0,69$$

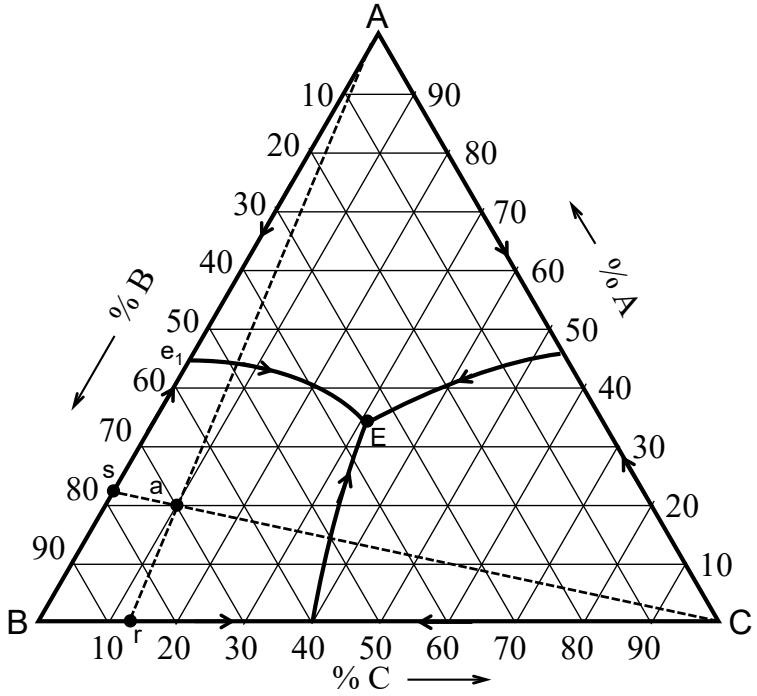


Figura 9.35- Sistema eutético ternário hipotético; quantidade final dos sólidos.

Os produtos do processo de solidificação são os sólidos A, B e C. A microestrutura será composta de cristais de B formados na faixa de temperatura de T_a a T_c, cristais de A+B formados na curva de contorno e_1E e cristais de A+B+C formados na transformação eutética. Durante a transformação eutética a composição global dos sólidos muda ao longo da linha $\overline{ga}$ (Figura 9.34) e a composição do sólido alcança o ponto **a** quando o líquido é completamente consumido. A composição do líquido muda ao longo do caminho **abcE** e a composição dos

sólidos muda ao longo do caminho **Bfga**.

Se o **sistema tem uma massa de 1000g**, pode-se avaliar as massas de líquidos e de sólidos nas etapas do processo de solidificação:

- a uma temperatura T_c+dT, as massas das fases em equilíbrio, ℓ e sólido B, podem ser determinadas a partir das frações em massa dessas fases já calculadas:

$$f_B^{prim} = \frac{\overline{ac}}{\overline{Bc}} \cong 0,51 \Rightarrow m_B^{prim} = 510g \quad f_\ell^c = 0,49 \Rightarrow m_\ell^c = 490g$$

onde m_B^{prim} é a massa de B que resulta de sua cristalização primária e m_ℓ^c é a massa de ℓ no ponto **c**.

- a uma temperatura imediatamente acima da eutética ternária, T_E+dT, há o equilíbrio trifásico: ℓ, sólido A e sólido B. As massas de ℓ, A e B podem ser determinadas a partir das frações em massa dessas fases (Figura 9.36):

$$f_\ell^E = \frac{\overline{ga}}{\overline{gE}} \cong 0,34 \Rightarrow m_\ell^E = 0,34x1000 = 340g$$

$$f_{A+B}^E = \frac{\overline{aE}}{\overline{gE}} \cong 0,66 \Rightarrow m_{A+B}^E = 0,66x1000 = 660g$$

$$f_B^E = \frac{\overline{ah}}{\overline{Bh}} \cong 0,58 \Rightarrow m_B^E = 0,58x1000 = 580g \quad \Rightarrow \quad m_A^E = 80g$$

onde a massa de B que cristalizou na curva de contorno e_1E pode ser calculada pela diferença da massa de B em T_E+dT e em T_c+dT: $m_B^{curva} = m_B^E - m_B^{prim} = 580 - 510 = 70g$.

- imediatamente abaixo da temperatura eutética, T_E-dT, as frações em massa dos sólidos finais já foram calculadas e suas respectivas massas valem:

$$f_C^{final} = \frac{\overline{as}}{\overline{Cs}} \cong 0,1 \Rightarrow m_C^{final} \cong 100g \quad f_A^{final} = \frac{\overline{ar}}{\overline{Ar}} \cong 0,21 \Rightarrow m_A^{final} \cong 210g$$

$$f_B^{final} \cong 0,69 \Rightarrow m_B^{final} \cong 690g$$

- avaliando a microestrutura final, composta de cristais de B, A+B e A+B+C, tem-se:

- massa de B primário: $m_B^{prim} = 510g$
- massa de A+B – curva de contorno: $m_{A+B}^{curva} = m_B^{curva} + m_A^E = 70 + 80 = 150g$
- massa de A+B+C – eutético ternário: $m_{A+B+C}^E = m_\ell^E = 340g$
- massa total do sistema: $m_T = m_B^{prim} + m_{A+B}^{curva} + m_{A+B+C}^E = 510 + 150 + 340 = 1000g$

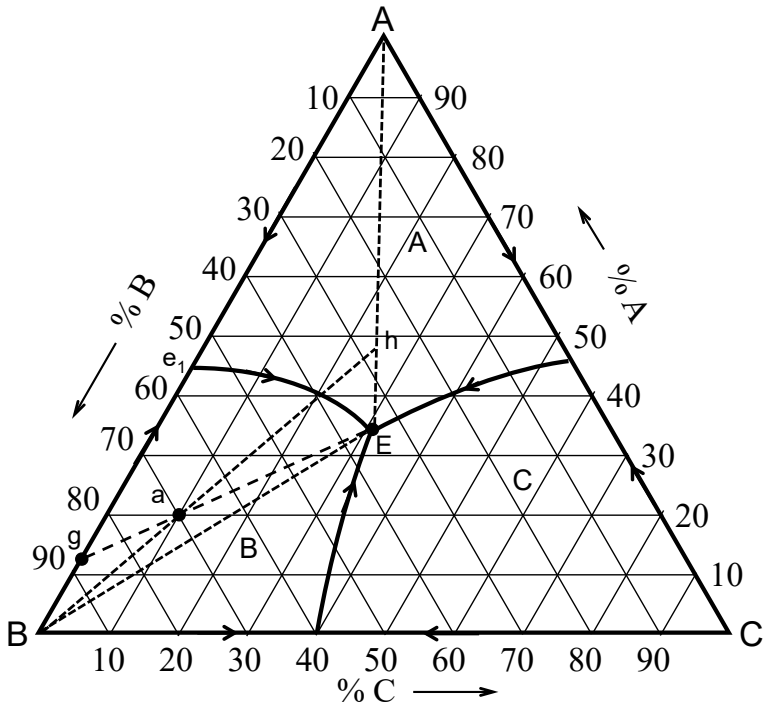


Figura 9.36- Sistema eutético ternário hipotético; quantidades das fases à temperatura eutética ternária.

Na Figura 9.37 é mostrada a projeção politérmica do diagrama eutético ternário An-Fo-Di (anortita-forsterita-diopsídio) e são indicadas linhas isotérmicas, a temperatura de fusão dos componentes e a temperatura eutética ternária: ponto **E** (1270ºC).

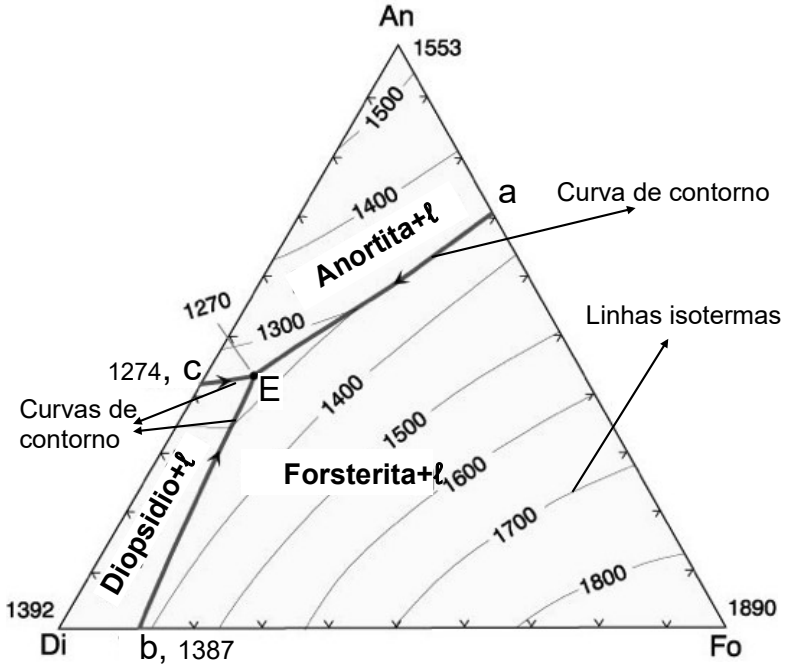


Figura 9.37- Projeção politérmica do diagrama eutético ternário An-Fo-Di. Temperaturas em ºC. Di = $CaMgSi_2O_6$, An = $CaAl_2Si_2O_8$ e Fo = Mg_2SiO_4. Adaptada da Ref. 9.4.

9.6.2 Linhas e teorema de Alkemade

A **linha de Alkemade** é um segmento de reta que conecta composições de duas fases sólidas, cujos campos de cristalização primária são adjacentes e se interceptam segundo uma curva de contorno comum. Quando se analisa a Figura 9.37, observa-se que os lados do triângulo de Gibbs são linhas de Alkemade: Di-An, Di-Fo e Fo-An. Cada curva de contorno em uma projeção politérmica tem uma linha de Alkemade associada:

Linha de Alkemade Di-An – curva de contorno associada cE

Linha de Alkemade Fo-An – curva de contorno associada aE

Linha de Alkemade Di-Fo – curva de contorno associada bE

O **teorema de Alkemade** estabelece que uma linha de Alkemade (ou seu prolongamento) intercepta a curva de contorno comum associada (ou o seu prolongamento) em um ponto de máxima temperatura na curva de contorno. O teorema de Alkemade é usado para se determinar o sentido de diminuição de temperatura nas curvas de contorno.

No lado do triângulo de Gibbs Di-An, a temperatura diminui da temperatura de fusão desses componentes para a temperatura do eutético binário **c**; no lado Fo-An, a temperatura diminui da temperatura de fusão desses componentes para a temperatura do eutético binário **a**; no lado Di-Fo, a temperatura diminui da temperatura de fusão desses componentes para a temperatura do eutético binário **b.**

A linha de Alkemade Di-An intercepta curva de contorno associada cE no ponto **c**, a temperatura na curva é máxima nesse ponto e diminui na curva do ponto **c** (eutético binário) para o ponto **E** (eutético ternário). A linha de Alkemade Fo-An intercepta curva de contorno associada aE no ponto **a**, a temperatura é máxima nesse ponto da curva e diminui na curva do ponto **a** (eutético binário) para o ponto **E**. A linha de Alkemade Di-Fo intercepta curva de contorno associada bE no ponto **b**, a temperatura é máxima nesse ponto da curva e diminui na curva do ponto **b** (eutético binário) para o ponto **E**.

Se forem traçadas todas as linhas de Alkemade em um sistema ternário, o triângulo de Gibbs será dividido em uma série de outros triângulos, conhecidos como **triângulos de compatibilidade** ou **de Alkemade**.

9.6.3 Diagrama ternário sem solubilidade no estado sólido - Composto binário de fusão congruente

Na Figura 9.38 é mostrado o modelo espacial de um diagrama de fases ternário hipotético em que os componentes A, B e C têm solubilidade sólida desprezível e que contém um composto binário intermediário A_xB_y que se funde congruentemente. Duas faces do poliedro

correspondem a diagramas eutéticos binários, A-C e B-C, cujos pontos eutéticos binários são **e_2** e **e_3**, respectivamente. A outra face do poliedro é o diagrama binário A-B com o composto A_xB_y que se funde congruentemente e divide o diagrama em dois diagramas eutéticos binários: A-A_xB_y, cujo ponto eutético é **e_1**, e B-A_xB_y, cujo ponto eutético é **e_4**.

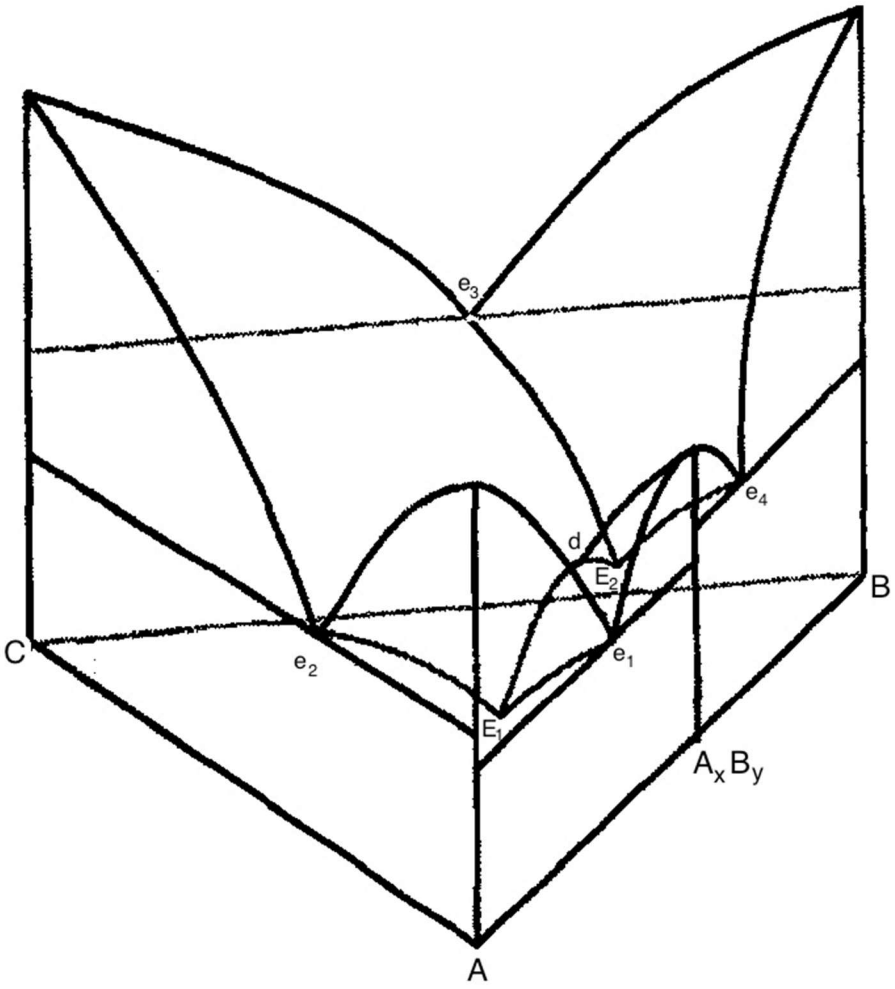


Figura 9.38- Diagrama ternário hipotético, em que A, B e C não têm solubilidade no estado sólido, contendo um composto binário de fusão congruente. Adaptada da Ref. 9.4.

Na Figura 9.39 é representada a projeção politérmica de um diagrama referente à Figura 9.38. A linha de Alkemade A_xB_y-C conecta os pontos de composição de A_xB_y e C, cujos campos primários de A_xB_y e C têm a curva de contorno comum E_1E_2. Assim, a linha de Alkemade A_xB_y-C está associada à curva de contorno E_1E_2. O **ponto de composição do composto A_xB_y está dentro de seu campo primário**, área $e_1E_1E_2e_4$, o que caracteriza que o composto tem **fusão congruente**. Os lados do triângulo de composição são também linhas de Alkemade: A-C, B-C, A-A_xB_y e A_xB_y-B.

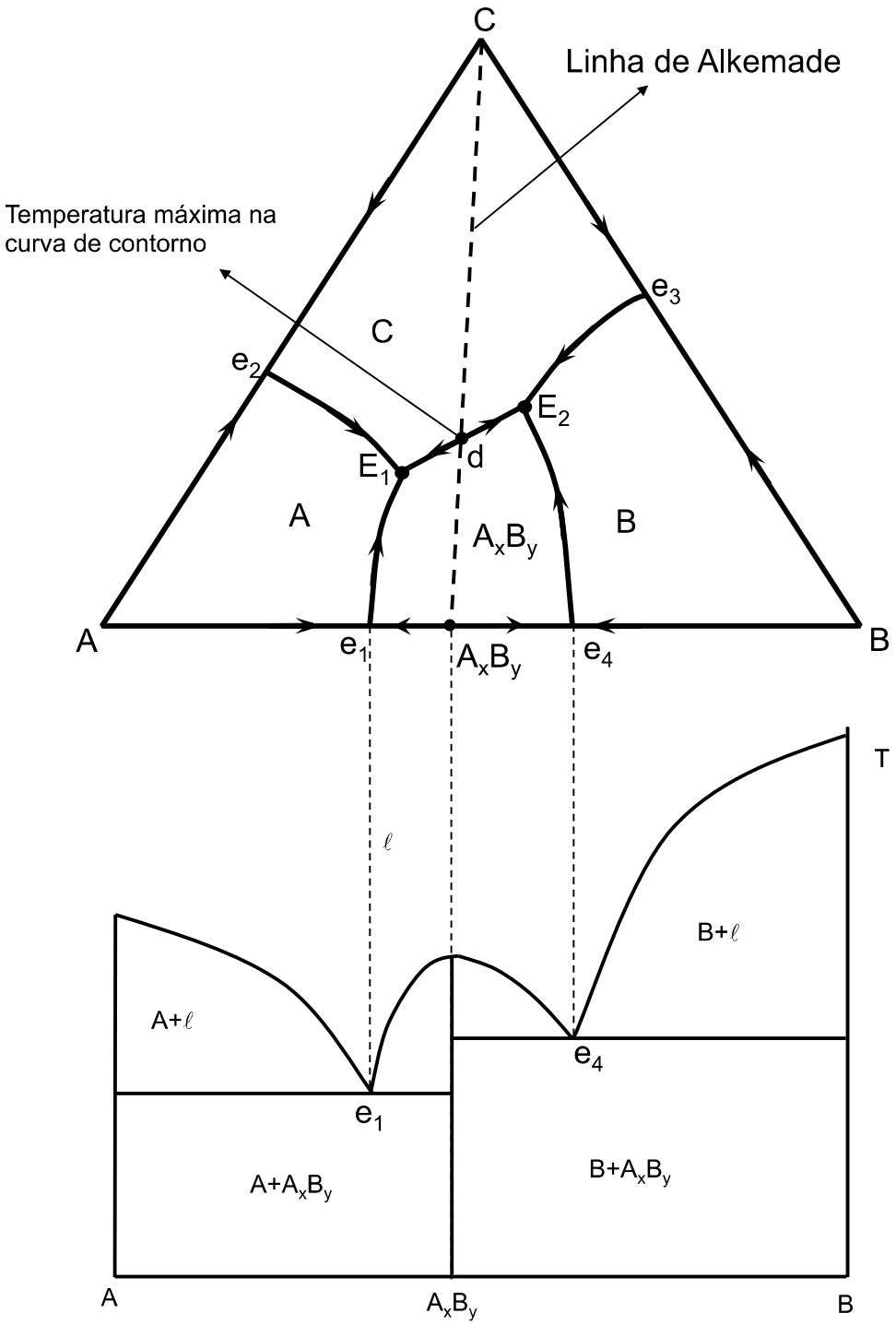


Figura 9.39- Projeção politérmica referente ao diagrama espacial da Figura 9.38 e o diagrama binário A-B com o composto de fusão congruente A_xB_y.

As setas nos lados do triângulo de Gibbs indicando o sentido de diminuição das temperaturas são compatíveis com os respectivos diagramas de fases binários. A linha de Alkemade A-C intercepta curva de contorno associada e_2E_1 no ponto **e_2**, a temperatura na curva é máxima nesse ponto e diminui na curva do ponto **e_2** (eutético binário) para o ponto **E_1**.

A linha de Alkemade B-C intercepta curva de contorno associada e_3E_2 no ponto **e_3**, a temperatura é máxima nesse ponto da curva e diminui na curva do ponto **e_3** (eutético binário) para o ponto **E_2**. A linha de Alkemade A-A_xB_y intercepta curva de contorno associada e_1E_2 no ponto **e_1**, a temperatura é máxima nesse ponto da curva e diminui na curva do ponto **e_1** (eutético binário) para o ponto **E_1**. A linha de Alkemade B-A_xB_y intercepta a curva de contorno associada e_4E_2 no ponto **e_4**, a temperatura é máxima nesse ponto da curva e diminui na curva do ponto **e_4** (eutético binário) para o ponto **E_2**. Por fim, a linha de Alkemade C-A_xB_y intercepta curva de contorno associada E_1E_2 no ponto **d**, a temperatura é máxima nesse ponto da curva e diminui na curva do ponto **d** para os pontos **E_1** e **E_2**.

Observa-se na Figura 9.39 que a diminuição de temperatura nas curvas de contorno e_1E_1, e_2E_1 e dE_1 convergem para ponto **E_1** e nas curvas de contorno e_3E_2, e_4E_2 e dE_2 convergem para o ponto **E_2**. Portanto, **os pontos E_1 e E_2 são pontos eutéticos ternários**.

O triângulo de Gibbs se divide em dois triângulos de Alkemade: A-A_xB_y-C e B-A_xB_y-C. Se o ponto de composição global do sistema está dentro do triângulo de Alkemade A-A_xB_y-C, os produtos do processo de solidificação serão os sólidos dos vértices do triângulo de Alkemade: A, A_xB_y e C. Como os lados do triângulo de Alkemade são as linhas de Alkemade C-A_xB_y, A-C e A-A_xB_y, as curvas de contorno associadas as essas linhas, e_1E_1, e_2E_1 e dE_1, se interceptam no ponto eutético ternário **E_1**, que será o ponto final do processo de solidificação, ou seja, o ponto de composição da última porção de líquido.

Se o ponto de composição global do sistema está dentro do triângulo de Alkemade B-A_xB_y-C, os produtos finais do processo de solidificação serão: B, A_xB_y e C. Como os lados do triângulo de Alkemade são as linhas de Alkemade C-A_xB_y, B-C e B-A_xB_y, as curvas de contorno associadas as essas linhas, e_3E_2, e_4E_2 e dE_2, se interceptam no ponto eutético ternário **E_2**, que será o ponto final do processo de solidificação.

Exemplo 9.5- Para descrever o processo de solidificação de um sistema ternário descrito nas Figura 9.38 e Figura 9.39, seja a projeção politérmica de um sistema ternário hipotético, em que os componentes A, B e C têm solubilidade no estado sólido desprezível e A_xB_y é um composto binário de fusão congruente (Figura 9.40).

Seja **a** o ponto de composição global do sistema representado na Figura 9.40. O ponto **a** está no campo primário de B, ou seja, quando a temperatura do sistema diminui e atinge o valor correspondente a T_a inicia a cristalização do sólido B. O ponto **a** está dentro do triângulo de Alkemade B-A_xB_y-C, o que implica que os produtos do processo de solidificação serão os sólidos B, A_xB_y e C. Além disso, as curvas de contorno associadas às linhas de Alkemade que

formam o triângulo, e_3E_2, e_4E_2 e dE_2, se interceptam no ponto eutético ternário $\mathbf{E_2}$, que será o ponto final do processo de solidificação.

O resfriamento do sistema a temperaturas menores que T_a resulta na cristalização de B e a composição da fase ℓ segue o segmento de reta $\overline{ab}$ (cujo prolongamento passa por B), ou seja, pontos sobre o segmento $\overline{ab}$ fornecem a composição da fase ℓ a diferentes temperaturas e as quantidades das fases mudam em conformidade com lei de conservação da massa.

À temperatura T_b (ponto **b** está sobre a curva de contorno e_4E_2) inicia a cristalização conjunta de A_xB_y e B, ou seja: $\ell \rightarrow A_xB_y+B$. Com posterior resfriamento, o caminho de cristalização segue a curva bE_2 com a cristalização de A_xB_y+B. À temperatura T_c (**c** é um ponto arbitrário da curva bE_2), ocorre o equilíbrio trifásico ℓ, A_xB_y e B, e a composição de todas as fases sólidas formadas é dada pelo ponto **f**. A composição instantânea das fases sólidas que se cristalizam no ponto **c** pode ser determinada traçando a tangente à curva bE_2 no ponto **c** e encontrando a interseção da tangente com a linha de Alkemade A_xB_y-B. O ponto **g** representa a composição instantânea dos sólidos que se cristalizam.

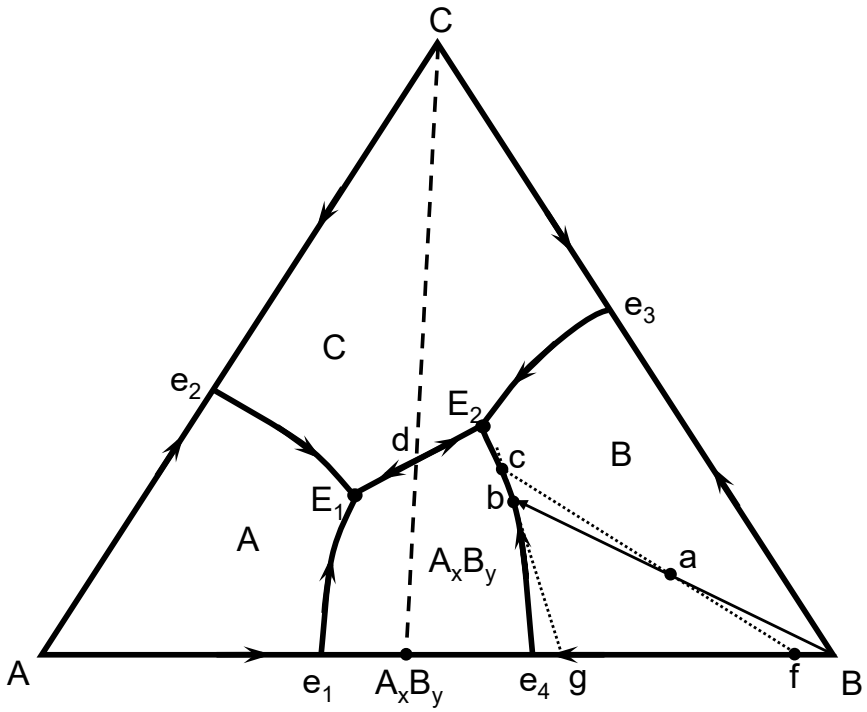


Figura 9.40- Sistema ternário hipotético com um composto binário de fusão congruente; descrição do processo de solidificação para a composição **a**.

No ponto eutético ternário, ocorre a transformação: $\ell \rightarrow A_xB_y+B+C$. Os produtos finais do processo de solidificação são: A_xB_y, B e C. A microestrutura será constituída de cristais de B

(segmento de reta $\overline{ab}$), cristais de A_xB_y+B (curva bE_2) e cristais A_xB_y+B+C (transformação eutética ternária).

Exemplo 9.6- Seja a projeção politérmica de um sistema ternário hipotético, em que os componentes A, B e C têm solubilidade no estado sólido desprezível e A_xB_y é um composto binário de fusão congruente (Figura 9.41). A descrição do processo de solidificação é análoga ao do exemplo 9.5, mas será analisado o caso em que um dos pontos invariantes é um peritético ternário.

As setas nos lados do triângulo de Gibbs indicando o sentido de diminuição das temperaturas são compatíveis com os respectivos diagramas de fases binários. A linha de Alkemade C-A_xB_y intercepta o prolongamento da curva de contorno associada PE no ponto **d** e a temperatura diminui na curva de contorno do ponto **P** para o ponto **E**.

Observa-se na Figura 9.41 que a diminuição de temperatura nas curvas de contorno e_3E, e_4E e PE convergem para ponto **E**. Portanto, **E é um ponto eutético ternário**. A diminuição de temperatura nas curvas de contorno e_1P e e_2P convergem para o ponto **P**, mas na curva de contorno PE a diminuição de temperatura diverge do ponto **P**. Portanto, **P é um ponto peritético ternário** (classe II: ℓ+A$\rightarrow A_xB_y$+C).

Seja **a** o ponto de composição global do sistema representado na Figura 9.41. O ponto **a** está sobre a linha de Alkemade A_xB_y-C no campo primário de A_xB_y, ou seja, quando a temperatura do sistema diminui e atinge o valor correspondente a T_a inicia a cristalização do sólido A_xB_y. Como o ponto **a** está sobre a linha de Alkemade A_xB_y-C, os produtos do processo de solidificação serão: A_xB_y e C e o ponto final de solidificação será o ponto **P**.

O resfriamento do sistema a temperaturas menores que T_a resulta na cristalização de A_xB_y e a composição da fase líquida segue o segmento de reta $\overline{ab}$. À temperatura T_b (ponto **b** está sobre a curva de contorno e_1P) inicia a cristalização conjunta de A_xB_y e A, ou seja: $\ell\rightarrow A_xB_y$+A.

Com posterior resfriamento, o caminho de cristalização segue a curva bP com a cristalização de A_xB_y+A. No ponto peritético ternário, ocorre a transformação: ℓ+A$\rightarrow A_xB_y$+C, ou seja, o componente A é completamente consumido na reação. Os produtos do processo de solidificação são: A_xB_y e C. A microestrutura será constituída de cristais de A_xB_y e cristais de A_xB_y+C.

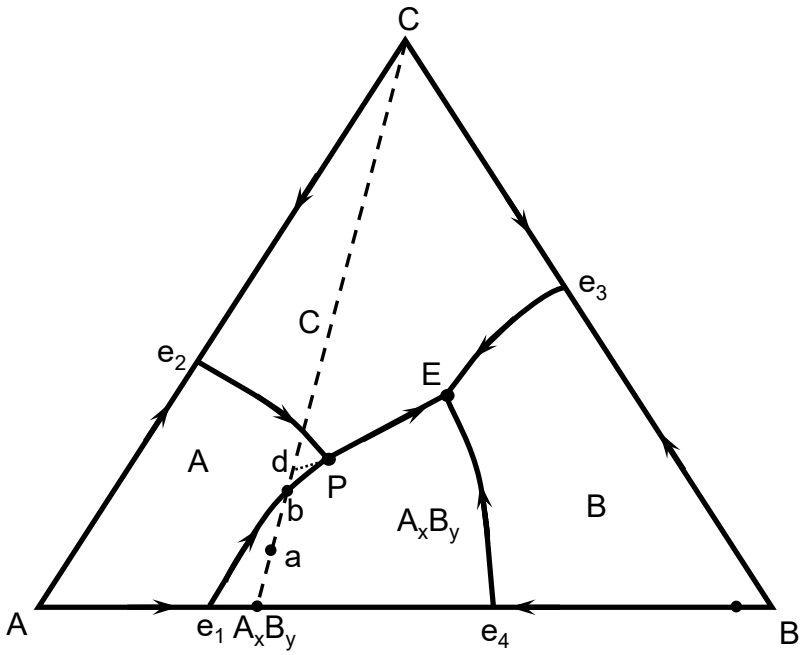


Figura 9.41- Sistema ternário hipotético com um composto binário de fusão congruente e ponto peritético ternário; processo de solidificação para a composição **a**.

9.6.4 Diagrama ternário sem solubilidade no estado sólido – Composto binário de fusão incongruente

Na Figura 9.42 é mostrado o modelo espacial de um diagrama de fases ternário hipotético em que os componentes A, B e C têm solubilidade sólida desprezível e que contém um composto binário intermediário A_xB_y que se funde incongruentemente. Duas faces do poliedro correspondem a diagramas binários eutéticos, A-C e B-C, cujos pontos eutéticos binários são $\mathbf{e_2}$ e $\mathbf{e_3}$, respectivamente. A outra face do poliedro é o diagrama binário A-B com o composto A_xB_y que se funde incongruentemente. O ponto $\mathbf{e_1}$ é um ponto eutético binário e **p** é o ponto de composição do líquido à temperatura peritética binária.

Na Figura 9.43 é representada a projeção politérmica do diagrama da Figura 9.42. A linha de Alkemade A_xB_y-C conecta os pontos de composição de A_xB_y e C, cujos campos primários de A_xB_y e C têm a curva de contorno comum EP, ou seja, a linha de Alkemade A_xB_y-C está associada à curva de contorno EP. O **ponto de composição do composto $\mathbf{A_xB_y}$ está fora de seu campo primário**, área e_1EPp, o que caracteriza que o composto tem **fusão incongruente**. Os lados do triângulo de composição são também linhas de Alkemade: A-C, B-C, A-A_xB_y e A_xB_y-B.

As setas nos lados do triângulo de Gibbs indicando o sentido de diminuição das

temperaturas são compatíveis com os respectivos diagramas de fases binários. O prolongamento da linha de Alkemade B-A_xB_y intercepta a curva de contorno associada pP no ponto **p**, a temperatura é máxima nesse ponto e decresce na curva de contorno do ponto **p** para **P**. A linha de Alkemade C-A_xB_y intercepta o prolongamento da curva de contorno associada EP no ponto **d** e a temperatura diminui na curva do ponto **P** para o ponto **E**.

Observa-se na Figura 9.43 que, a diminuição de temperatura nas curvas de contorno e_2E, e_1E e PE convergem para ponto **E**. Portanto, **E é um ponto eutético ternário**. A diminuição de temperatura nas curvas de contorno e_3P e pP convergem para o ponto **P**, mas na curva de contorno PE a queda de temperatura diverge do ponto **P**. Portanto, **P é um ponto peritético ternário** (classe II: ℓ+B$\rightarrow A_xB_y$+C).

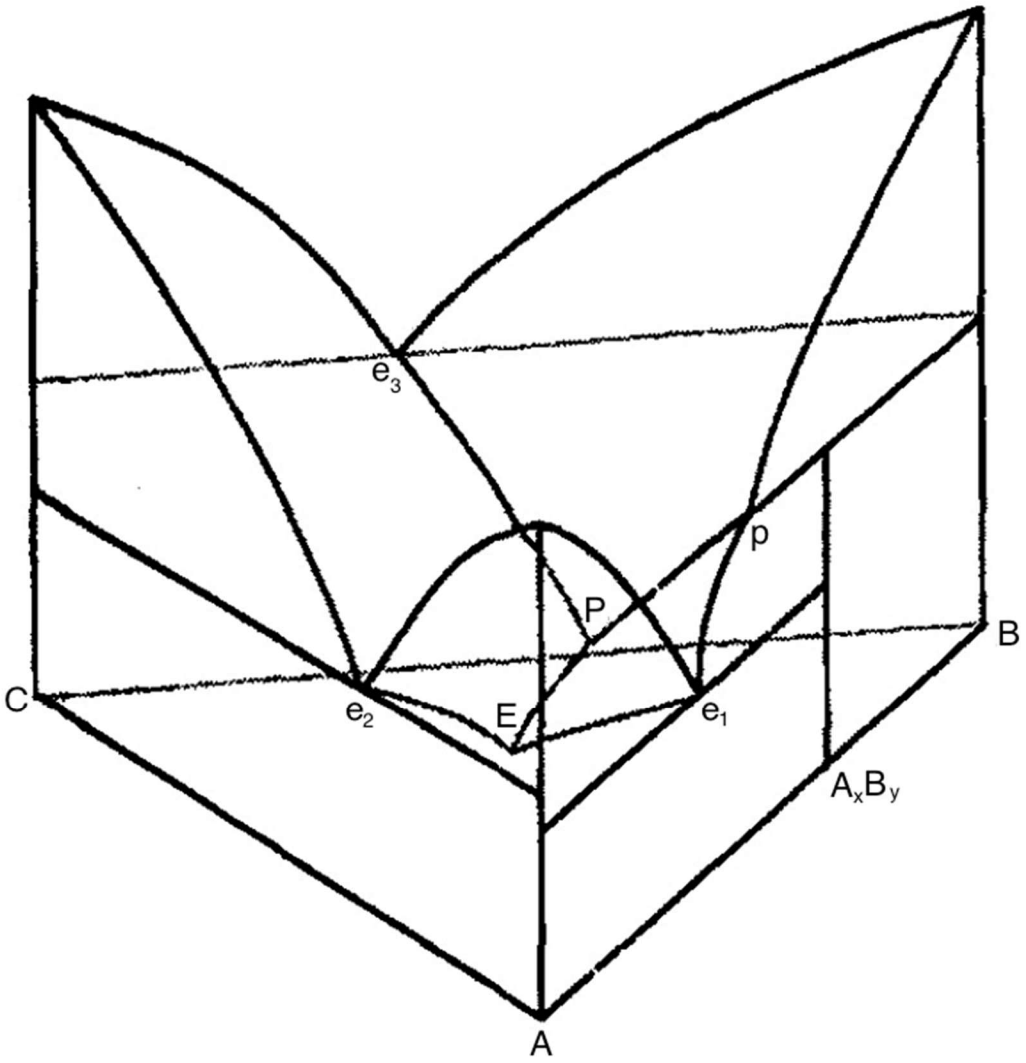


Figura 9.42- Diagrama ternário hipotético em que A, B e C não têm solubilidade no estado sólido, contendo um composto binário de fusão incongruente. Adaptada da Ref. 9.4.

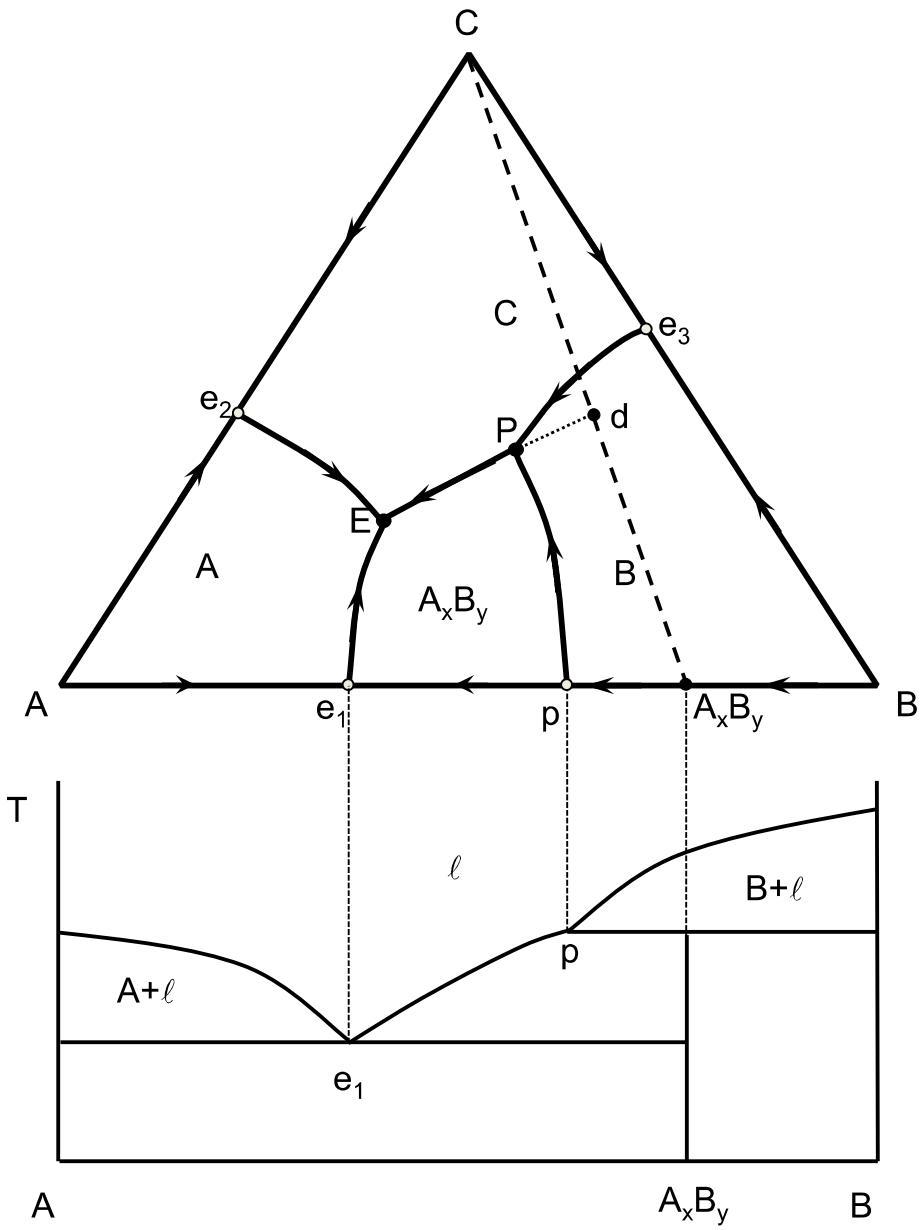


Figura 9.43- Projeção politérmica referente ao diagrama espacial da Figura 9.42 e o diagrama binário A-B com o composto de fusão incongruente A_xB_y.

Exemplo 9.7- Para descrever o processo de solidificação seja a projeção politérmica de um sistema ternário hipotético, em que os componentes A, B e C têm solubilidade no estado sólido desprezível e A_xB_y é um composto binário de fusão incongruente (Figura 9.44).

Seja **a** o ponto de composição global do sistema, representado na Figura 9.44. O ponto **a** está no campo primário de B e dentro do triângulo de Alkemade B-A_xB_y-C, o que implica que os produtos do processo de solidificação serão: B, A_xB_y e C. Além disso, as curvas de contorno associadas às linhas de Alkemade que formam o triângulo, e_3P, pP e PE, se interceptam no ponto peritético ternário **P**, que será o ponto final do processo de solidificação.

O resfriamento do sistema a temperaturas menores que T_a resulta na cristalização de B e a composição da fase líquida segue o segmento de reta $\overline{ab}$. À temperatura T_b (ponto **b** está sobre a curva de contorno pP) inicia a cristalização de A_xB_y, e B redissolve-se parcialmente (a tangente à curva de contorno pP no ponto **b** intercepta o prolongamento da linha de Alkemade B-A_xB_y): $\ell + B \rightarrow A_xB_y$. Com posterior resfriamento, o caminho de cristalização segue a curva bP, com a cristalização de A_xB_y. No ponto peritético ternário (**P**), ocorre a transformação: $\ell + B \rightarrow A_xB_y + C$. Os produtos do processo de solidificação são: A_xB_y, B e C. A microestrutura será constituída de cristais de B, cristais de A_xB_y e cristais A_xB_y+C.

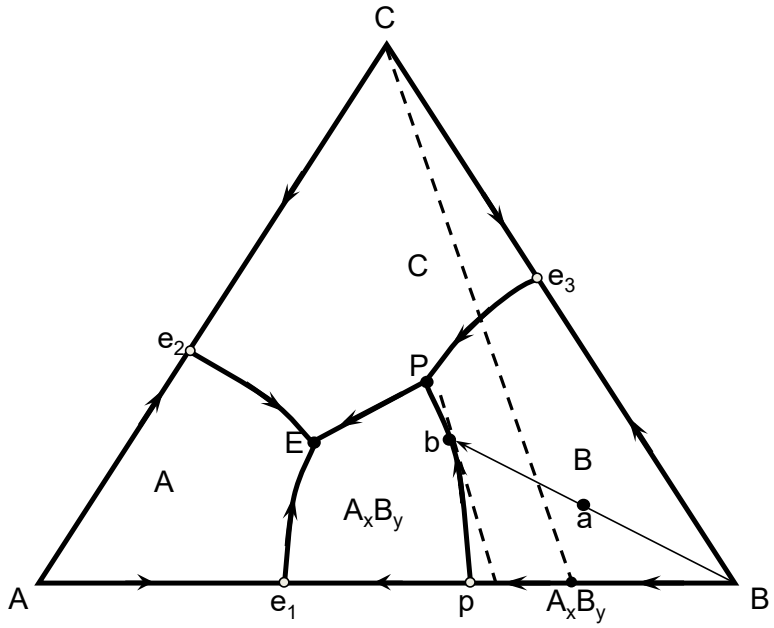


Figura 9.44- Sistema ternário hipotético com um composto binário de fusão incongruente; descrição do processo de solidificação para a composição **a**.

Exemplo 9.8- Para o mesmo sistema ternário hipotético da Figura 9.44, seja **q** o ponto de composição global do sistema representado na Figura 9.45. O ponto **q** está no campo primário de B, dentro do triângulo de Alkemade A-A_xB_y-C, o que implica que os produtos do processo de solidificação serão: A, A_xB_y e C. Além disso, as curvas de contorno associadas às linhas de Alkemade que formam o triângulo, e_1E, e_2E e PE, se interceptam no ponto eutético ternário **E**, que será o ponto final do processo de solidificação.

O resfriamento do sistema a temperaturas menores que T_q resulta na cristalização de B e a composição da fase líquida segue o segmento de reta $\overline{qr}$. À temperatura T_r (ponto **r** está sobre a curva de contorno pP) inicia a cristalização de A_xB_y, e B redissolve-se (a tangente à curva de contorno pP no ponto **r** intercepta o prolongamento da linha de Alkemade B-A_xB_y):

ℓ+B→A_xB_y. Com posterior resfriamento, o caminho de cristalização segue a curva bP com a cristalização de A_xB_y e no ponto **s** todo o sólido B desaparece; à medida que a temperatura decresce do ponto **r** para **s**, a composição global dos sólidos desloca-se de B até A_xB_y. No ponto **s**, a linha de cristalização abandona a curva de contorno pP e continua pelo campo de cristalização primária do composto A_xB_y até o ponto **t** (segmento de reta $\overline{st}$, cujo prolongamento passa por A_xB_y), enquanto A_xB_y cristaliza. Entre os pontos **t** e **E** ocorre a cristalização conjunta de A_xB_y e C.

No ponto eutético ternário (**E**), ocorre a transformação: ℓ→A+A_xB_y+C. Os produtos do processo de solidificação são: A_xB_y, A e C. A microestrutura será constituída de cristais de cristais de A_xB_y, cristais A_xB_y+C e cristais de A+A_xB_y+C.

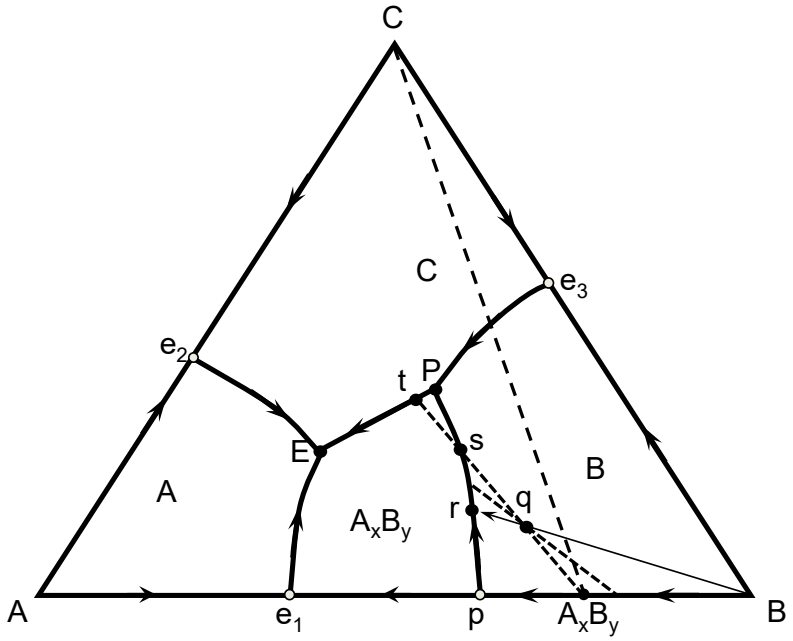


Figura 9.45- Sistema ternário hipotético com um composto binário de fusão incongruente; descrição do processo de solidificação para a composição **q**.

Exemplo 9.9- Considere o sistema ternário hipotético da Figura 9.46 que apresenta o fenômeno de **recristalização recorrente**. Seja **u** o ponto de composição global do sistema, que está no campo primário de B e dentro do triângulo de Alkemade A-A_xB_y-C, o que implica que os produtos do processo de solidificação serão: A, A_xB_y e C. No processo de solidificação, de T_u até T_v cristaliza o sólido B. Em T_v inicia cristalização do composto A_xB_y e a redissolução de B até a temperatura T_x, quando B desaparece. A cristalização de A_xB_y segue o segmento de reta $\overline{xy}$ (cujo prolongamento passa por A_xB_y) e na temperatura T_y reinicia a cristalização de B e ao longo da curva yP ocorre a cristalização simultânea de B e A_xB_y. No

ponto peritético ternário **P**, o componente B dissolve-se cristalizando C e A_xB_y, enquanto a temperatura mantém-se constante até que B seja completamente dissolvido. Ao longo da curva PE ocorre a cristalização conjunta de C e A_xB_y. No ponto eutético ternário **E**, todo o líquido remanescente se transforma à temperatura constante em $A+C+A_xB_y$.

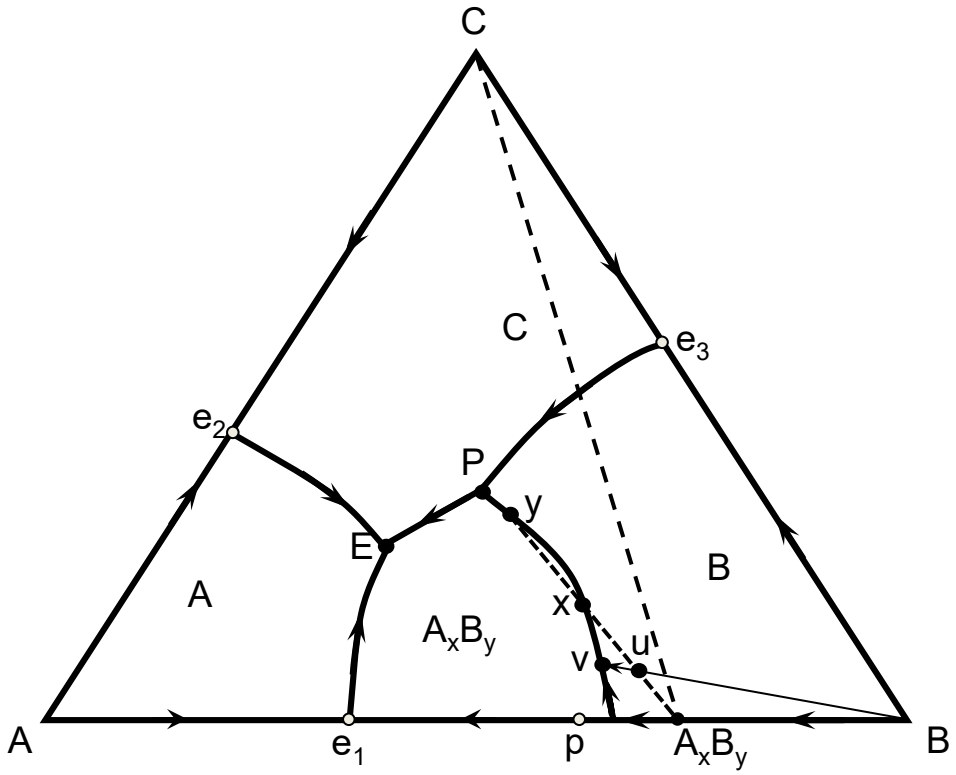


Figura 9.46- Sistema ternário hipotético com um composto binário de fusão incongruente; recristalização recorrente.

9.6.5 <u>Diagrama ternário sem solubilidade no estado sólido</u> – <u>Composto ternário</u>

Na Figura 9.47 é mostrada a projeção politérmica de um diagrama ternário hipotético em que os componentes A, B e C são insolúveis no estado sólido e que tem um composto ternário de fusão congruente (ε), cujo ponto de composição está dentro da área de seu campo primário. As linhas de Alkemade dentro do triângulo de composição são: $\overline{C\varepsilon}$ (curva de contorno associada ab); $\overline{A\varepsilon}$ (curva de contorno associada bc); $\overline{B\varepsilon}$ (curva de contorno associada ac). As setas indicam as quedas de temperatura nas curvas de contorno e_2b, e_1c e e_3a e nas curvas de contorno ab, bc e ac, com base no teorema de Alkemade. Observa-se que os pontos **a**, **b** e **c** são pontos eutéticos ternários.

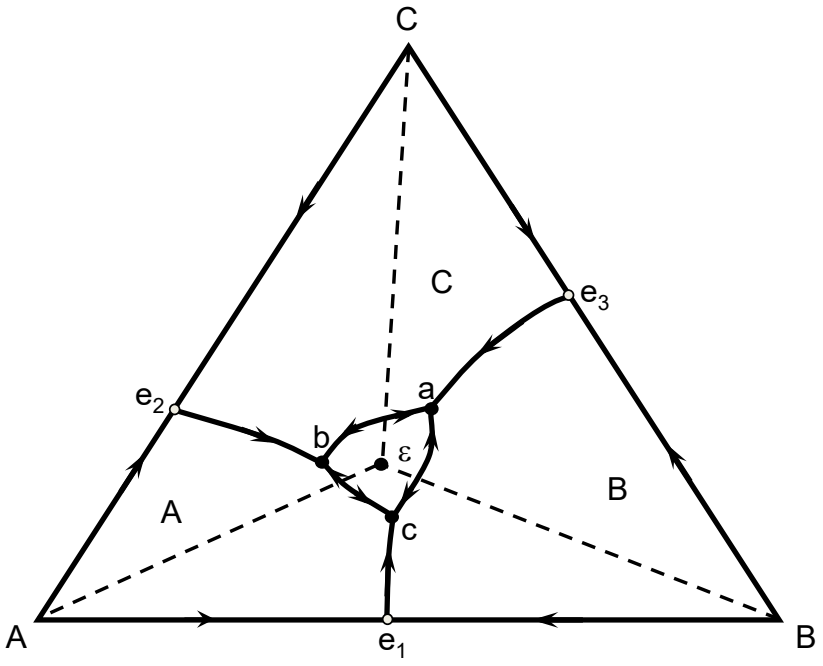


Figura 9.47- Diagrama ternário hipotético com composto ternário de fusão congruente.

A projeção politérmica de um diagrama ternário hipotético, em que os componentes A, B e C são insolúveis no estado sólido e que tem um composto ternário de fusão incongruente (θ), é mostrada na Figura 9.48. O ponto de composição do composto ternário, θ, está fora da área de seu campo primário. As linhas de Alkemade dentro do triângulo de composição são: $\overline{C\theta}$ (curva de contorno associada ab); $\overline{A\theta}$ (curva de contorno associada bc); $\overline{B\theta}$ (curva de contorno associada ac). As setas indicam a diminuição de temperatura nas curvas de contorno e_2b, e_1c e e_3a e nas curvas de contorno ab, bc e ac, com base no teorema de Alkemade. Observa-se que os pontos **b** e **c** são pontos eutéticos ternários e **a** é um ponto peritético ternário.

Exemplo 9.10- Seja o diagrama ternário $MgO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ representado Figura 9.49.

a) Identifique os compostos binários e ternários, explicitando os de fusão congruente e os de fusão incongruente.

Os compostos binários de fusão congruente são: forsterita (forsterite), espinélio (spinel), mulita (mullite); de fusão incongruente: protoenstatita (protoenstatite). Os compostos ternários têm fusão incongruente: safirina (sapphrine), cordierita (cordierite).

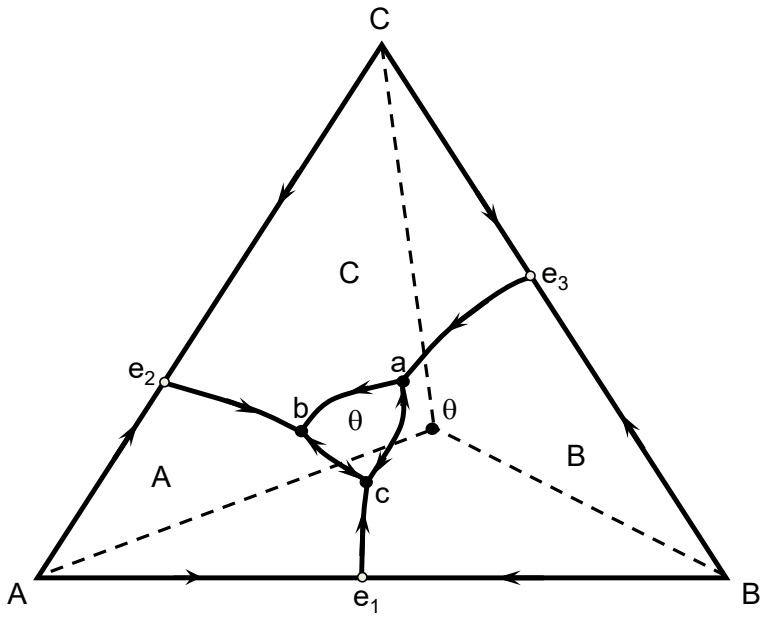


Figura 9.48- Diagrama ternário hipotético com composto ternário de fusão incongruente.

b) Considere a fase líquida a 2700°C com a composição de 20% SiO_2 e 40% Al_2O_3.

b1) Represente o triângulo de Alkemade e suas respectivas linhas de Alkemade para o ponto de composição dado.

Linhas de Alkemade:

- espinélio-forsterita ($MgO.Al_2O_3$-$2MgO.SiO_2$)
- forsterita-cordierita ($2MgO.SiO_2$-$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$)
- espinélio-cordierita ($MgO.Al_2O_3$-$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$)

b2) Qual é o primeiro sólido que cristaliza e a que temperatura?

O ponto de composição global do sistema (**a**) está no campo primário do espinélio. Logo, o primeiro sólido a cristalizar é espinélio a uma T≈1950ºC. Quando a temperatura diminui, a composição do líquido segue o segmento de reta $\overline{ab}$, enquanto o espinélio se cristaliza.

b3) Qual é o segundo sólido que cristaliza e a que temperatura?

Quando a curva de contorno é interceptada pelo segmento de reta $\overline{ab}$ no ponto **b**, cuja temperatura é de ≈1700ºC, inicia a cristalização da forsterita.

b4) Quando a primeira curva de contorno é alcançada, quais são as quantidades do primeiro sólido e da fase líquida presentes? Qual é a composição da fase líquida?

A uma temperatura imediatamente acima de 1700ºC coexistem em equilíbrio a fase líquida e o sólido espinélio. Suas quantidades são dadas pela regra da alavanca:

$$f_\ell = \frac{\overline{sa}}{\overline{sb}} = \frac{2,7}{4,3} = 0,63 \quad f_{espinélio} = 0,37$$

A composição do líquido no ponto **b** é: ≈33% de SiO_2 e ≈20% de Al_2O_3.

b5) Qual é a composição do líquido antes de se completar a solidificação?

O processo de solidificação termina no ponto **f**, intersecção das curvas de contorno associadas às linhas de Alkemade que formam o triângulo de Alkemade. A composição do líquido é a do ponto **f**: ≈51% de SiO_2 e ≈25% de MgO.

b6) Quais sólidos estarão presentes após completar a solidificação?

O produto final do processo de solidificação é: espinélio, forsterita e cordierita.

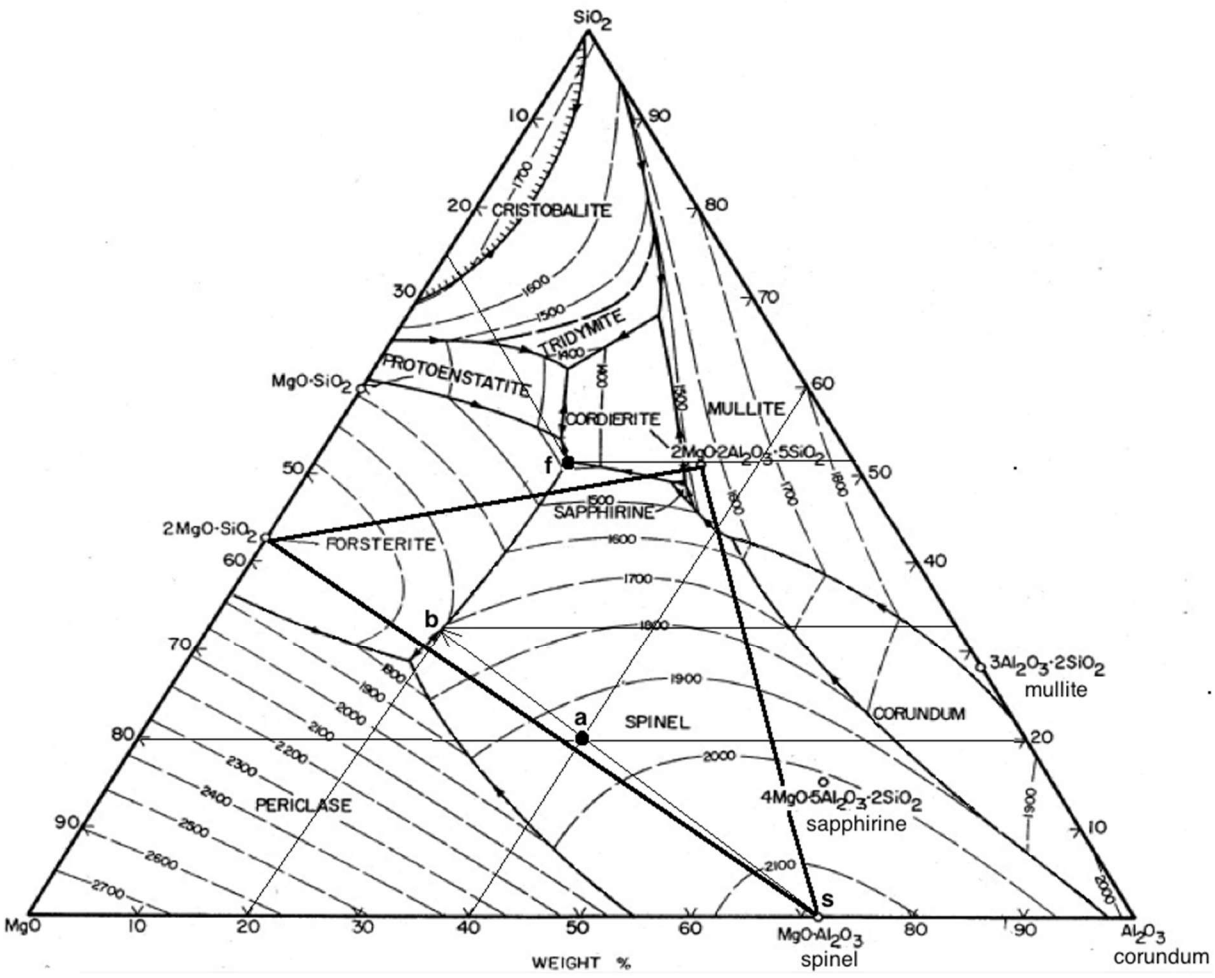


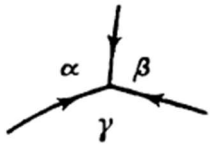
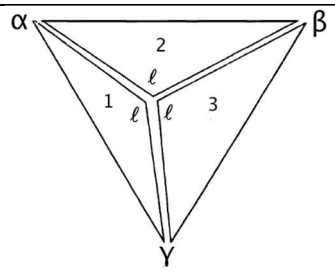
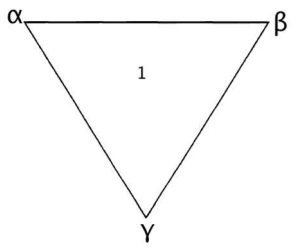
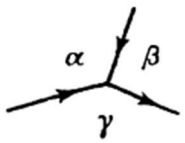
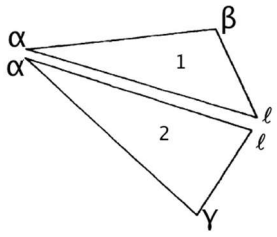
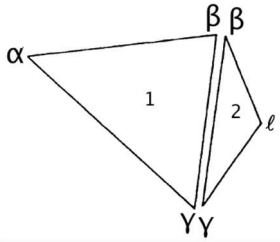
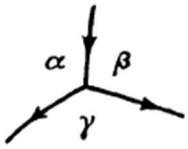
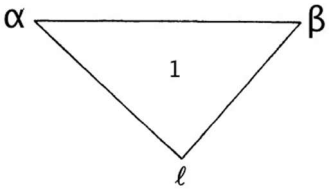
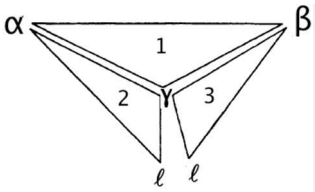
Figura 9.49- Diagrama ternário MgO-Al_2O_3-SiO_2. Adaptada da Ref. 9.6.

9.6.6 Pontos invariantes na projeção politérmica

Pontos formados pelas interseções das curvas de contorno na projeção politérmica representam a composição do líquido envolvido em uma transformação invariante. Quando a composição do líquido alcança o ponto ocorre a transformação invariante à temperatura constante, em condições de equilíbrio. Na temperatura do ponto invariante, ocorre o equilíbrio de 4 fases.

A natureza de uma transformação invariante ternária, representada pelo ponto, pode ser descrita pela referência às setas mostradas nas curvas de contorno e também pelo número de equilíbrios de três fases (número de triângulos de amarração) acima e abaixo da temperatura invariante (Tabela 9.1).

Tabela 9.1- Natureza das transformações invariantes ternárias.

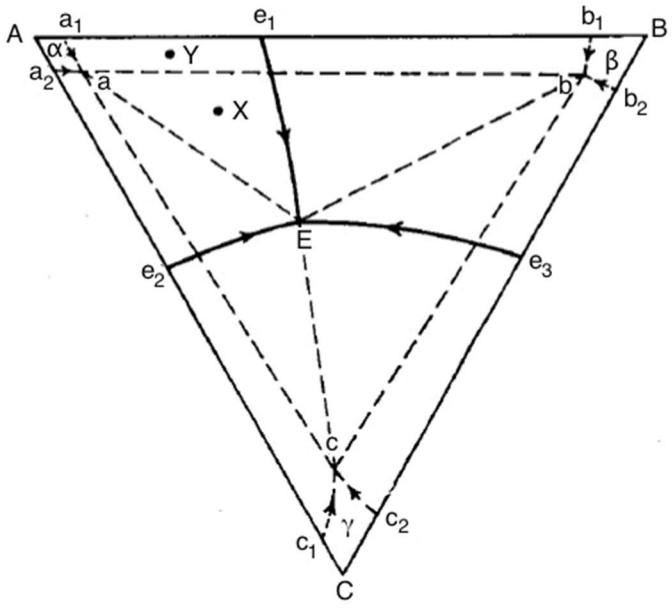
Transformação invariante	Curvas de contorno	Número de equilíbrios trifásicos acima e abaixo da temperatura invariante	
		Acima	Abaixo
Classe I			
Classe II			
Classe III			

Classe I- eutética ternária; Classe II- peritética ternária; Classe III- peritética ternária

Exemplo 9.11- Na Figura 9.50 é mostrada a projeção politérmica de um sistema ternário A-B-C, em que cada um dos sistemas binários constituintes é do tipo eutético, com solubilidade parcial dos componentes: fases sólidas α, β e γ, sem fases intermediárias presentes.

As curvas e_1E, e_2E e e_3E são as curvas de contorno e a natureza da transformação eutética sendo indicada pelas setas sobre as curvas convergindo para o ponto **E**. As regiões Ae_1Ee_2A, Be_1Ee_3B e Ce_2Ee_3C definem os campos primários das fases α, β e γ, respectivamente. As curvas *solidi* aa_1 e aa_2 definem os contornos do domínio monofásico α, enquanto os campos monofásicos β e γ são contornados por bb_1-bb_2 e cc_1-cc_2, respectivamente. O triângulo **abc** é a projeção do plano eutético isotérmico e sua superfície superior é dividida em três triângulos de amarração **abE**, **acE** e **bcE**. O triângulo **abc** define a região trifásica no estado sólido que é

completada pelas regiões bifásicas α+β (região abb$_1$a$_1$a), α+γ (acc1a2aa) e β+γ (bcc$_2$b$_2$).



b

Figura 9.50- Diagrama eutético hipotético com solubilidade no estado sólido.

Se a composição do sistema está em uma das regiões monofásicas, o processo de solidificação ocorre com a formação da fase correspondente. Se a composição do sistema está em uma das regiões bifásicas, mas não na curva eutética, ocorre a solidificação da fase primária, α, β ou γ, dependendo do campo primário em que está o ponto de composição global do sistema. Por exemplo, se o sistema tem a composição Y (Figura 9.50), a solidificação ocorre com cristalização de α, seguida com a transformação $\ell \rightarrow \alpha+\beta$.

Se a composição do sistema é **X**, a composição do líquido alcança o ponto eutético ternário **E**, onde ocorre a transformação $\ell \rightarrow \alpha+\beta+\gamma$, sendo as composições das fases α, β e γ representadas pelos pontos **a**, **b** e **c**, respectivamente.

REFERÊNCIAS

9.1- F.C. Campbell, Phase Diagrams–Understanding the Basics. ASM International, 2012.

9.2- Taiji Nishizawa, Thermodynamics of Microstructures. ASM International, 2008.

9.3- David A. Porter, Kenneth E. Easterling and Mohamed Y. Sherif, Phase Transformations in Metals and Alloys. CRC Press, 2009.

9.4- S. A. Morse, Basalts and Phase Diagrams. Springer, 1980.

9.5- Hae-Geon Lee, Chemical Thermodynamics for Metals and Materials. Imperial College

Press and World Scientific Publishing, 1999.
9.6- C. Yet-Ming, D. P. Birnie III and W. D. Kingery, Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engeneering. John Wiley & Sons,1977.

EXERCÍCIOS

1) Três fases ternárias têm seus pontos de composições indicados no triângulo de Gibbs da Figura 9.51. Seja M o ponto de composição da mistura mecânica dessas três fases. Determine: a) as composições das fases e do ponto M; b) as quantidades das fases.

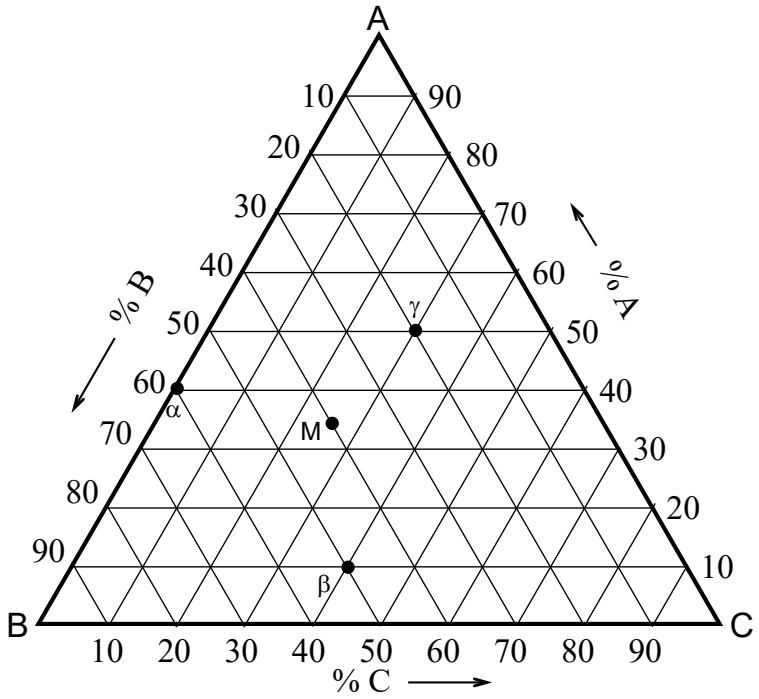


Figura 9.51- Triângulo de Gibbs: equilíbrio trifásico.

2) Suponha que um sistema ternário tenha composição com 40% de A e 20%B, e que solidifique por meio de uma transformação eutética formando uma mistura das fases α, β e γ. A composição das fases são: fase α com 80% de A e 15% de C; fase β com 70% de B e 20% de C; fase γ com 20% de B e 70% de C. Determine as frações em massa das fases em equilíbrio.

3) Seja a projeção de um diagrama ternário hipotético representado na Figura 9.52, em que X e Y são compostos. a) Represente as linhas de Alkemade dentro do triângulo de Gibbs. b) Indique nas curvas de contorno os sentidos de diminuição de temperatura. c) Identifique os

pontos eutéticos ternários e peritéticos ternários. **Suponha um líquido com composição 30% de B e 30% de A**. d) Qual é o primeiro sólido que cristaliza no resfriamento lento? e) Identifique o ponto final de solidificação. f) Qual é a composição do líquido antes de se completar a solidificação? g) Quais são os produtos da solidificação e suas quantidades?

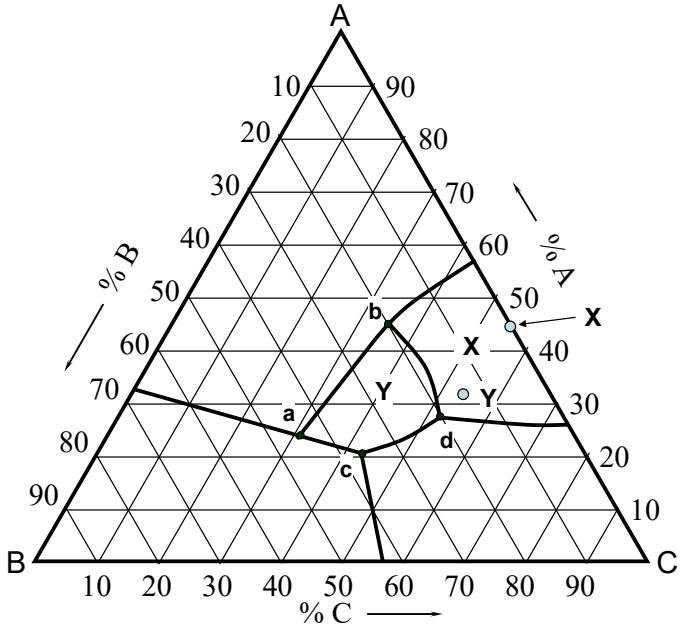


Figura 9.52. Diagrama ternário hipotético com compostos binário e ternário.

4) Seja a projeção politérmica de um diagrama ternário hipotético representado na Figura 9.53. a) Quais são os compostos que têm fusão congruente e incongruente? b) Represente (ou cite) as linhas de Alkemade dentro e nos lados do triângulo de Gibbs. c) Indique nas curvas de contorno os sentidos de diminuição de temperatura. d) Identifique os pontos eutéticos ternários e peritéticos ternários. **Suponha um líquido com composição 30%B e 30%A**. e) Qual é o primeiro sólido que cristaliza no resfriamento lento? f) Identifique o ponto final de solidificação. g) Qual é a composição do líquido antes de se completar a solidificação? h) Após a solidificação, quais sólidos estarão presentes e as suas quantidades?

5) Seja o diagrama de fases da Figura 9.49. Considere a fase líquida a 2500°C com a composição de 20% SiO_2 e 70%MgO. Considere um processo solidificação em equilíbrio.

a) Represente o triângulo de Alkemade para o ponto de composição dado.

b) A 1900ºC determine a composição da fase líquida e as quantidades das fases que coexistem em equilíbrio?

c) Quando a primeira curva de contorno é alcançada, qual são as quantidades do primeiro sólido e da fase líquida presentes? Qual é a composição da fase líquida?

d) Qual é a composição do líquido antes de se completar a solidificação?

e) Após completar a solidificação, quais sólidos estarão presentes e suas quantidades?

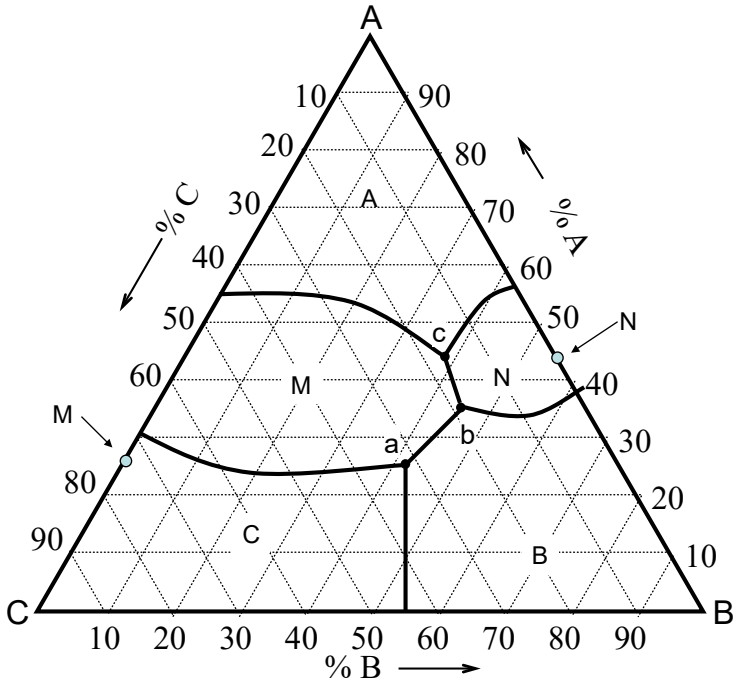


Figura 9.53- Diagrama ternário hipotético com dois compostos binários.

6) Seja o diagrama ternário Fo-An-Qz (forsterita-anortita-sílica) representado na Figura 9.54. Considere que o sistema tenha uma composição global com 53% de Fo e 20% de An.

a) Identifique os compostos nesse sistema, indicando os de fusão congruente e incongruente.

b) Qual é o primeiro e o segundo sólido que cristalizam e a que temperaturas?

c) Quando a primeira curva de contorno é alcançada, qual são as quantidades do primeiro sólido e da fase líquida presentes? Qual é a composição da fase líquida?

d) Qual é a composição química do líquido antes de se completar a solidificação?

e) Após a solidificação, quais sólidos estarão presentes e quais as suas quantidades?

7) Na Figura 9.55 é representada a projeção politérmica de um diagrama ternário de componentes X, Y e Z (temperaturas em ºC). Seja **d** o ponto de composição global do sistema. a) Determine a composição global do sistema, trace as linhas de Alkemade dentro do triângulo de Gibbs e indique o sentido de diminuição de temperatura nas curvas de contorno.

b) Determine as quantidades das fases que coexistem em equilíbrio a 1000ºC.

c) Determine a composição química da última porção de líquido que se solidifica e calcule as quantidades dos produtos da solidificação.

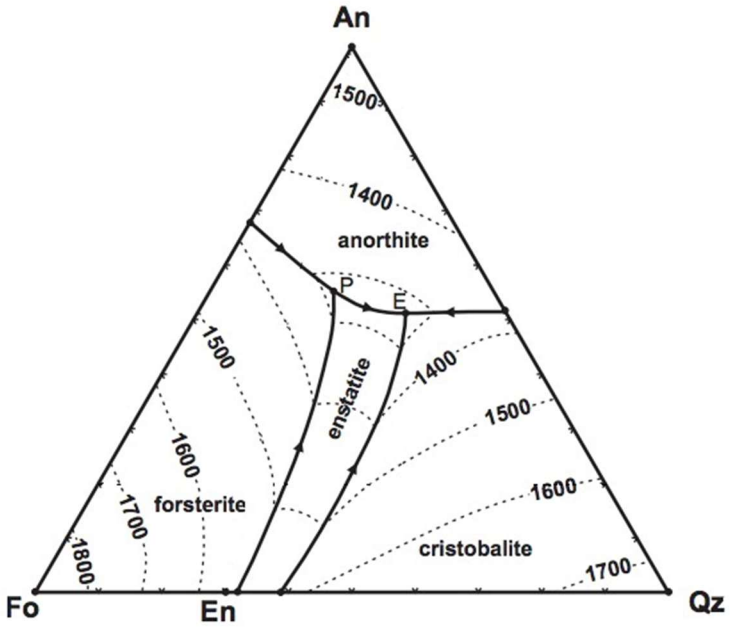


Figura 9.54- Diagrama de fases ternário: Fo-An-Qz. Adaptada da Ref. 9.6.

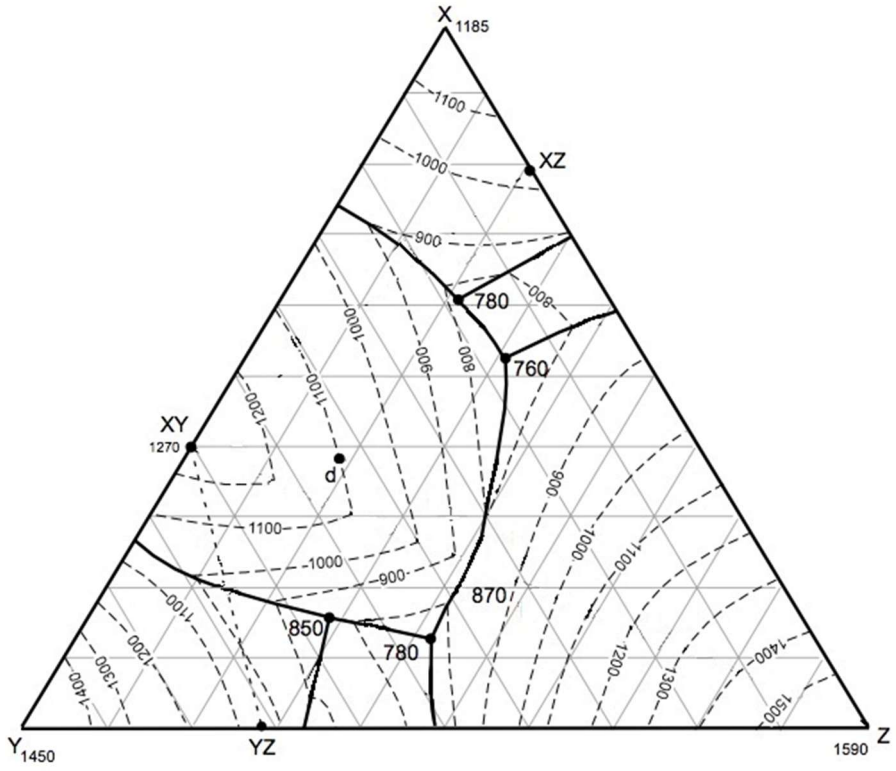


Figura 9.55- Diagrama ternário hipotético; componentes X, Y e Z (temperatura em ºC).

8) Considere a Figura 9.56. a) Trace as linhas de Alkemade dentro do triângulo de composição e indique nas curvas de contorno o sentido de diminuição de temperatura. b) Explique o processo de cristalização de um líquido de composição **a**.

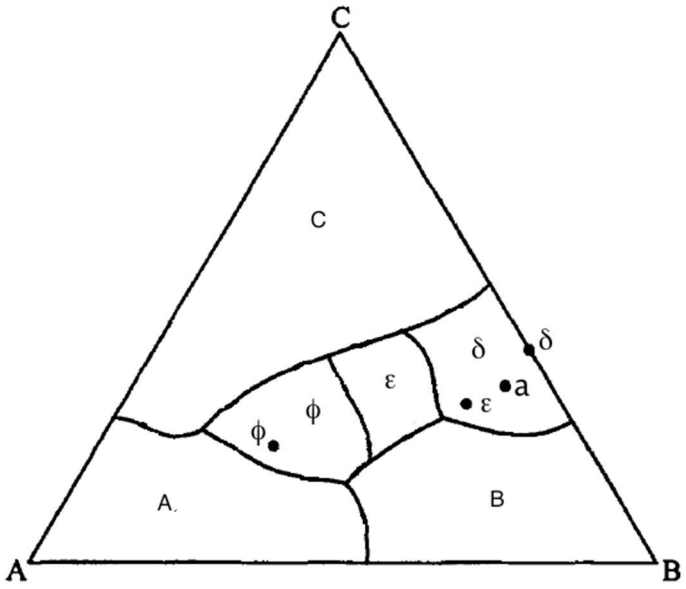


Figura 9.56- Diagrama ternário hipotético. Processo de solidificação do líquido de composição **a**.

9) Dada a secção isotérmica de um sistema ternário hipotético (Figura 9.57), determine: a) as quantidades das fases em equilíbrio para as composições globais **p** e **q** do sistema; b) as curvas de contorno da fase α estão corretas?

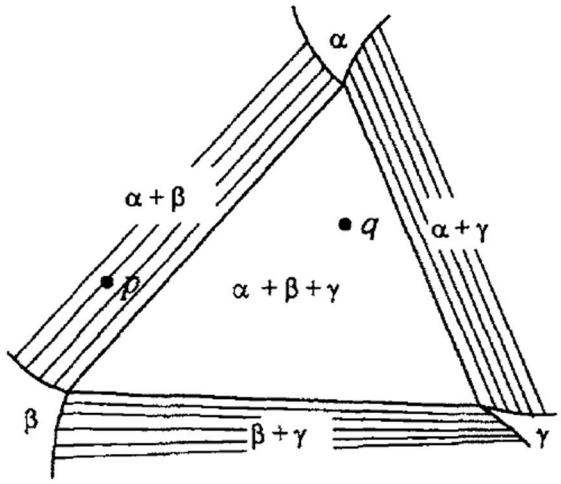


Figura 9.57- Seção isotérmica de um sistema ternário hipotético.

10) Seja a projeção politérmica do diagrama ternário hipotético representada na Figura 9.50, em que os componentes A, B e C apresentam solubilidade no estado sólido. Determine as quantidades das fases em equilíbrio presentes no sistema de composição X, antes e após a transformação eutética ternária (Classe I).

11) O diagrama ternário MgF_2-KF-NaF é representado na Figura 9.58. a) Identifique os compostos intermediários e informe se eles se fundem congruentemente ou incongruentemente. b) Identifique os pontos críticos ternários, informando se eles são eutéticos ternários e/ou peritéticos ternários. c) Mostre os triângulos de Alkemade ou de compatibilidade nesse sistema. d) Se uma composição com 10% de KF e 10% de NaF é aquecida, a que temperatura ela se tornará uma fase líquida? e) Se o sistema tem uma composição com 60% de KF e 20% de NaF, determine a composição química da última porção líquida, os produtos do processo de solidificação e suas quantidades.

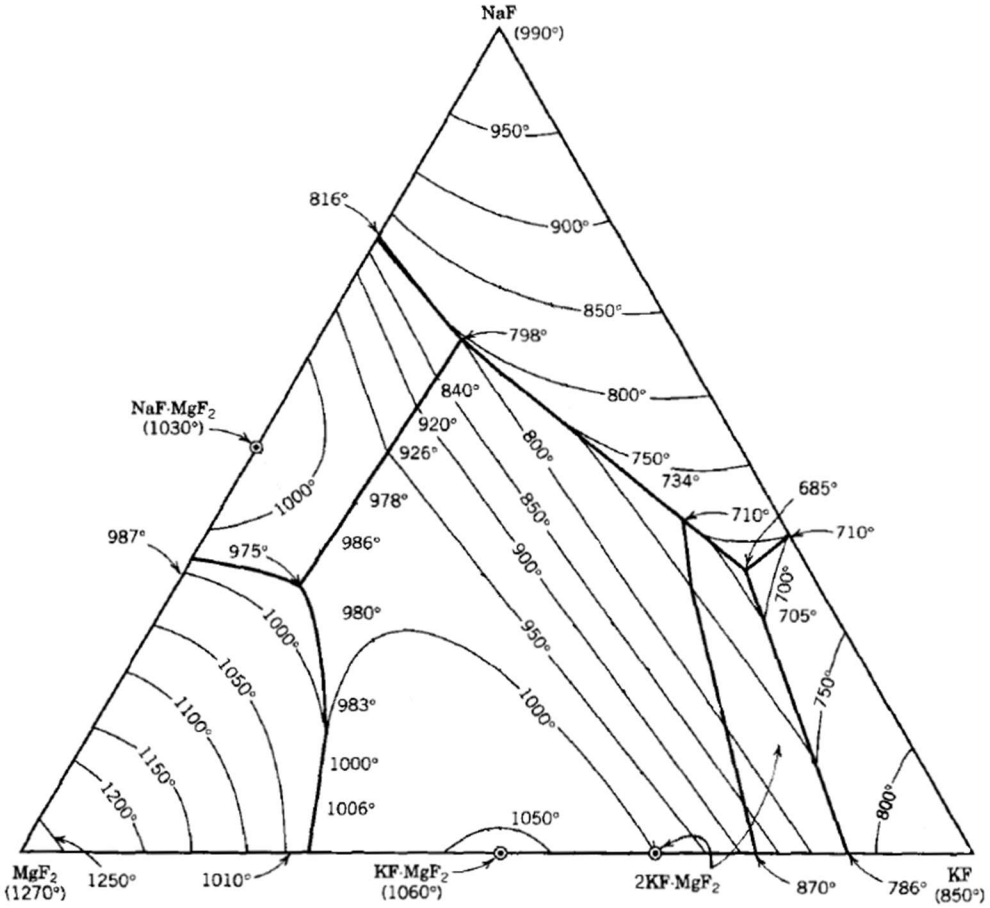


Figura 9.58- Projeção politérmica do diagrama ternário MgF_2-KF-NaF. Adaptada da Ref. 9.6.

Capítulo 10. Termodinâmica e Equilíbrio Químico

10.1 INTRODUÇÃO

O aspecto central em uma reação química é a visualização da molécula química, que é um arranjo de átomos de alguns dos elementos do sistema em uma configuração geométrica e energética específica. A molécula é representada pela sua fórmula química, que descreve o número de átomos de cada elemento na molécula: CO_2, H_2O, H_2, Al_2O_3, FeO, Fe_3O_4 etc.

Em uma reação química, o sistema consistindo em uma mistura de tipos moleculares de átomos pode espontaneamente redistribuí-los entre as várias moléculas que estão presentes. **Em um sistema isolado**, o rearranjo (reação química) ocorre sem mudança no número total de átomos de cada elemento no sistema, ou seja, **o número de átomos de cada elemento é conservado no sistema**. Conhecendo a variação de energia livre de Gibbs do sistema com a composição química, pode-se determinar o estado de equilíbrio do sistema, impondo que essa energia será mínima, mantendo a pressão e temperatura constantes.

São exemplos de reações químicas:

$$C(s)+O_2(g)=CO_2(g) \quad 2C(s)+O_2(g)=2CO(g) \quad 2CO(g)+O_2(g)=2CO_2(g)$$
$$Cu(s)+\tfrac{1}{2}O_2(g)=CuO(s)$$

onde (s) significa estado sólido e (g) estado gasoso.

Para uma equação química estar correta, ela deve obedecer à lei de conservação das massas, ou seja, o número de átomos de cada elemento deve ser igual nos dois membros da equação. Os coeficientes estequiométricos à frente das fórmulas, que representam as substâncias ou componentes envolvidos na reação, indicam a quantidade de cada componente na reação química. Quando os reagentes se transformam em produtos, os átomos presentes na reação continuam os mesmos, só que rearranjados. Se os coeficientes são todos divididos por um valor constante, como na reação do H_2 e O_2 formando H_2O, o argumento da conservação dos átomos é igualmente válido:

$$2H_2+O_2=2H_2O \quad \text{ou} \quad H_2+\tfrac{1}{2}O_2=H_2O$$

Se o sistema consiste em **e** elementos e **c** componentes, alguns dos quais são moléculas, o número de reações químicas independentes, **r**, é dada por: **r = c - e**. Se o sistema contém os elementos C e O (e=2) e os componentes ou espécies moleculares C, O_2, CO e CO_2 (c=4) ele exibe duas reações invariantes (r=4-2=2):

$$C+O_2=CO_2 \quad 2C+O_2=2CO$$

A reação $2CO+O_2=2CO_2$ é uma combinação das duas reações acima.

10.2 ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE UMA REAÇÃO. CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Em uma reação química os reagentes, presentes inicialmente no sistema, reagem para formar espécies distintas de produtos. No estado de equilíbrio, a energia livre de Gibbs do sistema deve ser mínima. A variação da energia livre de Gibbs do sistema compreende a contribuição devido à reação química e à mistura dos produtos com os reagentes restantes.

Seja um sistema consistindo em dois elementos, X e Y, e de três componentes moleculares: X_rY_s, Y_q (reagentes) e X_uY_v (produto). Os números de mols dos componentes X_rY_s, Y_q e X_uY_v em qualquer instante são $n_{X_rY_s}$, n_{Y_q} e $n_{X_uY_v}$, respetivamente.

A variação de energia livre de Gibbs do sistema isolado, mantidos a temperatura e pressão constantes (Equações 7.7 e 7.10), em qualquer instante, vale:

$$dG' = \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k = \mu_{X_rY_s} dn_{X_rY_s} + \mu_{Y_q} dn_{Y_q} + \mu_{X_uY_v} dn_{X_uY_v} \tag{10.1}$$

A reação prossegue entre X_rY_s e Y_q até que a energia livre de Gibbs do sistema seja minimizada ($dG'=0$), quando cessa a reação. Em nível microscópico, o equilíbrio da reação ocorre quando a taxa da reação química direta (reagentes se transformando em produtos) se iguala à taxa da reação inversa (produtos se transformando nos reagentes).

Aplicando o critério de equilíbrio à Equação (10.1):

$$dG' = \mu_{X_rY_s} dn_{X_rY_s} + \mu_{Y_q} dn_{Y_q} + \mu_{X_uY_v} dn_{X_uY_v} = 0 \tag{10.2}$$

Se ocorre uma reação química no sistema, o número de mols de cada componente do sistema não se conserva. Mesmo que a matéria não possa atravessar a fronteira do sistema isolado, o número de mols de cada componente pode variar ($dn_k \neq 0$). Durante o processo (reação química), os átomos contidos no sistema podem se rearranjar, diminuindo o número de algumas moléculas e aumentando o número de outras.

Contudo, **o número de átomos de cada um dos elementos no sistema não pode variar**, independentemente de como eles se rearranjam entre as moléculas. Os átomos não podem ser criados ou destruídos e, em um sistema isolado, eles não são trocados com a vizinhança. A restrição de um **sistema isolado**, onde ocorre a reação química é:

$$dm_i = 0 \tag{10.3}$$

onde $\mathbf{m_i}$ (i=1, 2, 3, ...e) é o número de total de átomos expresso em átomos-grama (número de átomos dividido pelo número de Avogadro) de cada elemento **i** no sistema. A condição se aplica separadamente a cada elemento no sistema, e é a diferença essencial entre um sistema isolado em que não ocorre reação química ($dn_k=0$) e um sistema isolado em que ocorre reação química ($dm_i=0$).

O sistema contém dois elementos X e Y. O número total de átomos-grama de cada elemento em um sistema isolado pode ser expresso como a soma, sobre todas as espécies químicas (componentes), do produto entre o número de mols de cada componente e o número de átomos do elemento por unidade de fórmula.

$$m_X = r.n_{X_rY_s} + u.n_{X_uY_v}$$
$$m_Y = s.n_{X_rY_s} + q.n_{Y_q} + v.n_{X_uY_v}$$

Não importa quais reações ocorrem no sistema, se o sistema está isolado, o número de átomos-grama de X e de Y não pode variar:

$$dm_X = r.dn_{X_rY_s} + u.dn_{X_uY_v} = 0$$
$$dm_Y = s.dn_{X_rY_s} + q.dn_{Y_q} + v.dn_{X_uY_v} = 0 \qquad (10.4)$$

Das Equações (10.4), pode-se expressar $dn_{X_rY_s}$ e dn_{Y_q} em função de $dn_{X_uY_v}$:

$$dn_{X_rY_s} = -\frac{u}{r}dn_{X_uY_v} \quad dn_{Y_q} = -\frac{r.v - s.u}{q.r}dn_{X_uY_v} \qquad (10.5)$$

Substituindo a Equação (10.5) na Equação (10.1):

$$dG' = \left[-\frac{u}{r}\mu_{X_rY_s} - \frac{r.v - s.u}{q\,r}\mu_{Y_q} + \mu_{X_uY_v}\right]dn_{X_uY_v}$$
$$dG' = \left[\mu_{X_uY_v} - \left(\frac{u}{r}\mu_{X_rY_s} + \frac{r.v - s.u}{q.r}\mu_{Y_q}\right)\right]dn_{X_uY_v} \qquad (10.6)$$

onde o primeiro termo do segundo membro representa o potencial químico do produto e os termos entre parênteses o potencial químico dos reagentes para a reação balanceada:

$$\frac{u}{r}X_rY_s + \frac{r.v - s.v}{q.r}Y_q = X_uY_v$$

O termo entre colchetes na Equação (10.6) é a diferença entre o potencial químico do produto e dos reagentes, denominado de **afinidade** (A_f):

$$A_f = \mu_{X_uY_v} - \left(\frac{u}{r}\mu_{X_rY_S} + \frac{r.v - s.v}{q.r}\mu_{Y_q}\right) = \mu_{produtos} - \mu_{reagentes} \qquad (10.7)$$

Quando o sistema atinge o equilíbrio: $\mu_{reagentes}=\mu_{produtos}$ ($A_f=0$ e $dG'=0$). Se $\mu_{reagentes}>\mu_{produtos}$, ($A_f<0$ e $dG'<0$) os produtos se formam. Se $\mu_{reagentes}<\mu_{produtos}$, ($A_f>0$ e $dG'>0$) os produtos se decompõem.

O resultado mostrado na Equação (10.6) pode ser estendido para uma reação qualquer:

$$\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D \qquad (10.8)$$

onde α, β, γ e δ são os coeficientes estequiométricos. A variação de energia livre de Gibbs do

sistema isolado, mantendo-se a temperatura e pressão constantes, em qualquer instante, vale:

$$dG' = \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \tag{10.9}$$

Se a reação ocorre espontaneamente, a energia livre de Gibbs do sistema irá diminuir até alcançar o valor mínimo, que corresponde ao equilíbrio da reação. Quando αmol de A e βmol de B são consumidos para formar γmol de C e δmol de D, diz-se que ocorreu uma unidade da reação.

Se ocorrer um avanço da reação de uma unidade infinitesimal, $d\xi$, o número de mols de cada espécie irá variar, sendo a variação positiva do número de mols para os produtos e negativa para os reagentes:

$$dn_A = -\alpha\, d\xi \quad dn_B = -\beta\, d\xi \quad dn_C = \gamma\, d\xi \quad dn_D = \delta\, d\xi \tag{10.10}$$

Substituindo os valores da Equação (10.10) na Equação (10.9):

$$dG' = \left[\gamma\mu_C + \delta\mu_D - \left(\alpha\mu_A + \beta\mu_B\right)\right]d\xi$$

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \gamma\mu_C + \delta\mu_D - \left(\alpha\mu_A + \beta\mu_B\right)$$

$$\Delta G_r = \gamma\mu_C + \delta\mu_D - \left(\alpha\mu_A + \beta\mu_B\right) \tag{10.11}$$

onde $\left(\frac{\partial G'}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta G_r$ mede a taxa de aumento ou diminuição da energia livre de Gibbs com o avanço da reação. Como essa derivada tem a forma de variação de energia livre, pois é a soma das energias livres de Gibbs dos produtos menos a soma das energias livres de Gibbs dos reagentes, ela é denominada de **variação da energia livre de Gibbs da reação, ΔG_r**.

O potencial químico de cada componente, **k**, pode ser calculado usando a Equação (7.56):

$$\mu_k = G_k^0 + RT \ln a_k \tag{10.12}$$

onde $\mathbf{a_k}$ é a atividade do componente **k** no sistema. Substituindo a Equação (10.12) na Equação (10.11), tem-se:

$$\Delta G_r = \gamma\left(G_C^0 + RT\ln a_C\right) + \delta\left(G_D^0 + RT\ln a_D\right) - \left[\alpha\left(G_A^0 + RT\ln a_A\right) + \beta\left(G_B^0 + RT\ln a_B\right)\right]$$

$$\Delta G^0 = \gamma G_C^0 + \delta G_D^0 - \alpha G_A^0 - \beta G_D^0$$

$$\Delta G_r = \Delta G^0 + RT\ln\frac{\left(a_C\right)^{\gamma}\left(a_D\right)^{\delta}}{\left(a_A\right)^{\alpha}\left(a_B\right)^{\beta}} \tag{10.13}$$

onde ΔG^0 é a variação de energia livre de Gibbs padrão da reação química, quando se tem a completa conversão de αmol de A e βmol de B formando γmol de C e δmol de D (A, B, C e D em seus estados padrão) e ΔG_r é a variação da energia livre de Gibbs da reação química. Se

$\Delta G_r<0$ a reação é espontânea no sentido de formação dos produtos, mas se $\Delta G_r>0$ a reação é no sentido de decomposição dos produtos. No equilíbrio, tem-se $\Delta G_r=0$.

O **quociente de atividades** para a reação, Q_r, é definido como:

$$Q_r = \frac{(a_C)^{\gamma}(a_D)^{\delta}}{(a_A)^{\alpha}(a_B)^{\beta}} \tag{10.14}$$

onde Q_r é uma grandeza física adimensional. O valor da afinidade (Equação 10.7) é dada por:

$$A_f = (\gamma\mu_C + \delta\mu_D) - (\alpha\mu_A + \beta\mu_B)$$

$$A_f = \Delta G^0 + RT\ln Q_r \tag{10.15}$$

Se as relações entre as atividades dos componentes e a composição da mistura são conhecidas, para uma dada composição química podem-se avaliar as atividades a_A, a_B, a_C e a_D e, a partir delas, determinar o quociente de atividades para essa composição.

Qualquer que seja o estado inicial, o sistema irá evoluir até encontrar uma composição específica, que é o seu estado de equilíbrio, em que $\Delta G_r=0$ ou $A_f=0$. Para essa composição, o quociente de atividades tem um valor particular, Q_{eq}. O símbolo adotado para representar a quantidade Q_{eq} é **K**, chamada de **constante de equilíbrio** para a reação. Logo:

$$K = \frac{(a_C)^{\gamma}(a_D)^{\delta}}{(a_A)^{\alpha}(a_B)^{\beta}} \tag{10.16}$$

onde K é o valor que o quociente de atividades assume quando a composição do sistema encontra sua distribuição de equilíbrio. K é uma grandeza adimensional e a condição de equilíbrio implica que $A_f=0$ (ou $\Delta G_r=0$) e $K=Q_{eq}$. Portanto:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \tag{10.17}$$

A expressão da afinidade para qualquer estado do sistema pode ser reescrita como:

$$A_f = -RT\ln K + RT\ln Q_r = RT\ln\frac{Q_r}{K} \tag{10.18}$$

Para a faixa de composição em que $A_f<0$ ($\Delta G_r<0$) os produtos se formam e isso corresponde a $Q_r/K<1$; para $A_f>0$ ($\Delta G_r>0$) os produtos se decompõem e $Q_r/K>1$. Para a composição única em que $Q_r/K=1$ ($A_f=0$ ou $\Delta G_r=0$) o sistema está em equilíbrio.

De modo geral, independente do valor de Q_r em um sistema reacional qualquer, quanto mais negativo o valor de ΔG^0, o que corresponde a um maior valor de K em uma dada temperatura, maior será a força motriz da reação e, consequentemente, maior será sua viabilidade termodinâmica. A variação de energia livre de Gibbs padrão da reação está relacionada com a variação da entalpia e entropia padrão da reação por meio da relação:

$\Delta G^0=\Delta H^0-T\Delta S^0$. Se ΔH^0 e ΔS^0 para uma reação tiverem o mesmo sinal, então o sinal de ΔG^0 depende das magnitudes relativas dos termos ΔH^0 e $T\Delta S^0$. O valor de $\Delta G^0>0$ não implica que nenhum produto seja formado quando os reagentes em seus estados padrão são misturados; indica apenas que, no equilíbrio, as concentrações dos produtos serão menores que as dos reagentes.

10.2.1 Efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio

A variação da constante de equilíbrio com a temperatura pode ser avaliada considerando a Equação (5.6):

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial T}\right)_P=-\frac{\Delta H^0}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial(-RT\ln K/T)}{\partial T}\right)_P=-\frac{\Delta H^0}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P=\frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial(1/T)}\right)_P=-\frac{\Delta H^0}{R} \tag{10.19}$$

onde ΔH^0 é a entalpia ou calor da reação; a equação é conhecida como equação de van't Hoff. A equação informa que:

- se a reação é endotérmica, $\Delta H^0>0$, K aumenta com o aumento de T;
- se a reação é exotérmica, $\Delta H^0<0$, K diminui com o aumento de T.

Na Figura 10.1 é mostrada a variação de lnK com 1/T. Observa-se que a inclinação da reta é positiva e $\Delta H^0<0$ (reação exotérmica) e K aumenta quando a temperatura diminui.

O efeito da temperatura sobre o valor de K também pode ser avaliado a partir da variação da entropia padrão da reação, ΔS^0. A partir da Equação (3.23):

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P=-\Delta S^0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P=\frac{\Delta S^0}{RT} \tag{10.20}$$

Se $\Delta S^0>0$, a constante de equilíbrio aumenta com o aumento de T e ΔG^0 diminui com aumento de T.

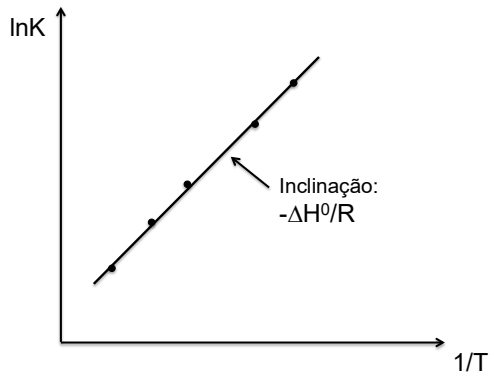


Figura 10.1- Efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio supondo reação exotérmica.

10.2.2 Efeito da pressão sobre a constante de equilíbrio

A constante de equilíbrio depende do valor da variação de energia livre de Gibbs padrão da reação (ΔG^0) e como todos os reagentes e produtos estão em seus estados padrão, P=1atm, o valor de **K independe da pressão**.

10.3 REAÇÕES ENVOLVENDO GASES

Se os componentes do sistema se comportam como gases ideais, a atividade de cada componente é igual a sua fração molar (Equações 7.56 e 7.57): $\mathbf{a_k=x_k}$. Como os gases estão em seus estados padrão, a pressão do sistema é igual a P=1atm, a pressão parcial do gás no sistema é igual a sua fração molar: $\mathbf{P_k=x_k}$, ou seja:

$$a_k = x_k = P_k \tag{10.21}$$

Exemplo 10.1- Uma mistura gasosa a 1atm de pressão total e temperatura de 700ºC tem a seguinte composição (fração molar): x_{H_2}=0,01; x_{O_2}=0,03; x_{H_2O}=0,96. A 700ºC, ΔG^0=-440kJ para a reação: $2H_2+O_2=2H_2O$. Determine a sentido de mudança espontânea da reação.

A constante de equilíbrio para a essa reação vale:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \Rightarrow K = \exp(-\Delta G^0 / RT) = 4{,}2x10^{23}$$

Considerando a mistura de gases como uma solução ideal, o valor do quociente de atividades é:

$$Q_r = \frac{a_{H_2O}^2}{a_{H_2}^2 a_{O_2}} = \frac{x_{H_2O}^2}{x_{H_2}^2 x_{O_2}} = \frac{0{,}96^2}{0{,}01^2 \times 0{,}03} = 3{,}1\times 10^5$$

Logo: $Q_r/K=7{,}2x10^{-19}<<1$, ou seja, a afinidade (ou a variação da energia livre de Gibbs da reação) é negativa e existe uma forte tendência do produto (H_2O) se formar nesse sistema.

Exemplo 10.2- Para a reação $SO_2 + ½\ O_2=SO_3$ (todos os componentes estão no estado gasoso e a solução tem comportamento ideal), tem-se: ΔG^0=-94600+89,37T (J). Supondo que a reação ocorre a T=1000K e P=1atm, e que inicialmente o sistema contém 1mol de SO_2 e 0,5mol de O_2, determine as pressões parciais dos gases na condição de equilíbrio.

A constante de equilíbrio pode ser calculada a partir do valor de ΔG^0 a 1000K:

$$\Delta G^0 = -5230J \Rightarrow K = \exp(-\Delta G^0 / RT) = 1{,}876$$

No equilíbrio:

$$K = \frac{a_{SO_3}}{a_{SO_2} a_{O_2}^{1/2}} = \frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2} x_{O_2}^{1/2}} = 1{,}876$$

Antes da reação, o sistema contém 1mol de SO_2, 0,5mol de O_2 e 0mol de SO_3. Depois da reação, o número de mols de SO_2, O_2 e SO_3 valem, respectivamente, n'_{SO_2}, n'_{O_2} e $n'_{SO_3} = n$. O número de átomos-grama de S e de O se conserva:

- antes da reação:

$$m_S = n_{SO_2} = 1 \quad m_O = 2n_{SO_2} + 2n_{O_2} + = 2 + 2 \times 0{,}5 = 3$$

- depois da reação (equilíbrio):

$$m_S = n'_{SO_2} + n = 1 \quad m_O = 2n'_{SO_2} + 2n'_{O_2} + 3n = 3 \;\therefore\; n'_{SO_2} = 1 - n \quad n'_{O_2} = 0{,}5 - 0{,}5n$$

O número total de mols do sistema no equilíbrio vale:

$$n_T = n'_{SO_2} + n'_{O_2} + n'_{SO_3} = 1 - n + 0{,}5 - 0{,}5n + n = 1{,}5 - 0{,}5n$$

A fração molar dos componentes (composição química) no equilíbrio pode ser calculada a partir do valor do número total de mols e da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2} x_{O_2}^{1/2}} = \frac{\dfrac{n}{1{,}5 - 0{,}5n}}{\left(\dfrac{1-n}{1{,}5-0{,}5n}\right)\left(\dfrac{0{,}5-0{,}5n}{1{,}5-0{,}5n}\right)^{0{,}5}} = 1{,}876$$

$$\frac{n^2(3-n)}{(1-n)^3} = 3{,}52 \quad \Rightarrow \quad n = 0{,}463$$

$$x_{SO_2} = \frac{1-n}{1{,}5-0{,}5n} = 0{,}423 \quad x_{O_2} = \frac{0{,}5-0{,}5n}{1{,}5-0{,}5n} = 0{,}211 \quad x_{SO_3} = \frac{n}{1{,}5-0{,}5n} = 0{,}365$$

Como a pressão total do sistema é P=1atm, as pressões parciais dos componentes no sistema são dadas pelo produto da fração molar do componente pela pressão total, ou seja, $P_k = x_k$:

$$P_{SO_2} = x_{SO_2} = 0{,}423\text{atm} \quad P_{O_2} = x_{O_2} = 0{,}21\,\text{latm} \quad P_{SO_3} = x_{SO_3} = 0{,}365\text{atm}$$

10.4 REAÇÕES MÚLTIPLAS ENVOLVENDO GASES

Um sistema com duas reações químicas independentes é o exemplo mais simples de sistemas com reações múltiplas ou multivariantes. Seja o exemplo de um sistema com dois elementos (C e O) e quatro componentes (CO, O_2, CO_2 e C), estando cada componente no estado gasoso. O número de reações independentes é: r=c-e=4-2=2, ou seja, existem duas reações independentes nesse sistema.

O número de átomos-grama de C e O é:

$$\begin{aligned} m_C &= n_C + n_{CO_2} + n_{CO} \\ m_O &= 2n_{O_2} + 2n_{CO_2} + n_{CO} \end{aligned} \tag{10.22}$$

Como o número de átomos-grama dos elementos se conserva em uma reação:

$$\begin{aligned} dm_C &= dn_C + dn_{CO_2} + dn_{CO} = 0 \\ dm_O &= 2dn_{O_2} + 2dn_{CO_2} + dn_{CO} = 0 \end{aligned} \tag{10.23}$$

Existem quatro variáveis de composição e duas equações lineares, ou seja, o sistema tem dois graus de liberdade. Escolhendo dn_{CO_2} e dn_{CO} como variáveis independentes, das Equações (10.23):

$$\begin{aligned} dn_C &= -(dn_{CO_2} + dn_{CO}) \\ dn_{O_2} &= -(dn_{CO_2} + \tfrac{1}{2} dn_{CO}) \end{aligned} \tag{10.24}$$

A expressão para variação da energia livre de Gibbs do sistema isolado contém quatro termos, um para cada componente. Substituindo as Equações (10.24) na Equação (10.1):

$$\begin{aligned} dG' &= \mu_C dn_C + \mu_{O_2} dn_{O_2} + \mu_{CO_2} dn_{CO_2} + \mu_{CO} dn_{CO} \\ dG' &= -\mu_C (dn_{CO_2} + dn_{CO}) - \mu_{O_2} (dn_{CO_2} + \tfrac{1}{2} dn_{CO}) + \mu_{CO_2} dn_{CO_2} + \mu_{CO} dn_{CO} \\ dG' &= \left[\mu_{CO} - \left(\mu_C + \tfrac{1}{2}\mu_{O_2}\right)\right] dn_{CO} + \left[\mu_{CO_2} - \left(\mu_C + \mu_{O_2}\right)\right] dn_{CO_2} \end{aligned} \tag{10.25}$$

O coeficiente de dn_{CO} é a afinidade $A_{f[CO]}$ para a reação: $C+½O_2=CO$ e o coeficiente de dn_{CO_2} é a afinidade $A_{f[CO_2]}$ para a reação: $C+O_2=CO_2$.

A Equação (10.25) pode ser reescrita como:

$$dG' = A_{f[CO]} dn_{CO} + A_{f[CO_2]} dn_{CO_2} \tag{10.26}$$

No equilíbrio, para um sistema isolado da vizinhança com duas reações independentes, tem-se $dG'=0$, e como dn_{CO_2} e dn_{CO} são não nulos:

$$A_{f[CO]} = \mu_{CO} - \left(\mu_C + \tfrac{1}{2}\mu_{O_2}\right) = 0 \quad \text{e} \quad A_{f[CO_2]} = \mu_{CO_2} - \left(\mu_C + \mu_{O_2}\right) = 0 \tag{10.27}$$

Em condições de equilíbrio, as constantes de equilíbrio das reações de formação de CO, $K_{[CO]}$, e CO_2, $K_{[CO_2]}$, podem ser calculadas das variações da energia livre de Gibbs padrão de formação de CO ($\Delta G^0_{[CO]}$) e de CO_2 ($\Delta G^0_{[CO_2]}$):

$$\Delta G^0_{[CO]} = -RT \ln K_{[CO]} \quad \text{e} \quad \Delta G^0_{[CO_2]} = -RT \ln K_{[CO_2]}$$

Se o sistema com duas reações independentes está em equilíbrio, as duas reações devem estar simultaneamente em equilíbrio.

Portanto, se um sistema constituído de **r** reações independentes está em equilíbrio, todas

as reações devem estar em equilíbrio. Existirão **r** expressões de constantes de equilíbrio independentes:

$$\Delta G^{0}_{[j]} = -RT\ln K_{[j]} \quad [j = 1,2,3...\,r] \tag{10.28}$$

Exemplo 10.3- Mostre que a afinidade associada a reação química $C+CO_2=2CO$ ($A_{f[CC]}$) está relacionada às afinidades $A_{f[CO]}$ e $A_{f[CO_2]}$.

A reação $C+CO_2=2CO$ não é uma reação independente, pois ela é uma combinação linear das reações $C+½O_2=CO$ e $C+O_2=CO_2$ e é obtida pela soma da reação inversa $CO_2=C+O_2$ ($-A_{f[CO_2]}$) com a reação $2C+O_2=2CO$ ($2A_{f[CO]}$):

$$\begin{cases} C+\frac{1}{2}O_2 = CO \\ C+O_2 = CO_2 \end{cases} \qquad \begin{cases} 2C+O_2 = 2CO \\ CO_2 = C+O_2 \end{cases}$$

$$C+CO_2 = 2CO$$

A afinidade da reação $C+CO_2=2CO$:

$$A_{f[CC]} = 2\mu_{CO} - \left(\mu_C + \mu_{CO_2}\right)$$

Rearranjando a expressão acima:

$$A_{f[CC]} = 2\mu_{CO} - \left(\mu_C + \mu_{CO_2}\right) = 2\mu_{CO} - 2\mu_C + \mu_C - \mu_{CO_2} + \mu_{O_2} - \mu_{O_2}$$

$$A_{f[CC]} = 2\mu_{CO} - 2\mu_C - \mu_{O_2} - \mu_{CO_2} + \mu_C + \mu_{O_2}$$

$$A_{f[CC]} = \left(2\mu_{CO} - 2\mu_C - \mu_{O_2}\right) - \left(\mu_{CO_2} - \mu_C - \mu_{O_2}\right)$$

$$A_{f[CC]} = 2\left[\mu_{CO} - \left(\mu_C + \tfrac{1}{2}\mu_{O_2}\right)\right] - \left[\mu_{CO_2} - \left(\mu_C + \mu_{O_2}\right)\right]$$

$$A_{f[CC]} = 2A_{f[CO]} - A_{f[CO_2]}$$

10.5 REAÇÃO ENVOLVENDO GASES E FASES CONDENSADAS PURAS

É comum sistemas de interesse prático serem multicomponentes, multifásicos e capazes de exibir reações químicas. Por exemplo, a oxidação de um metal envolve três fases: o metal, o óxido cerâmico e a fase gasosa (fonte de oxigênio); a redução do óxido de ferro, FeO(s), pelo CO(g) produz Fe(s) e CO_2(g): envolve quatro fases; (s)=sólido e (g)=gasoso.

Exemplo 10.4- No processo de oxidação do Cu, tem-se três fases: Cu(s), CuO(s) e O_2(g), que são os componentes do sistema e suas composições praticamente não variam; existem três componentes e dois elementos, o que implica em um sistema univariante (1 reação química).

Supondo que o sistema está isolado de sua vizinhança, o número de átomos-grama de Cu e O em um dado instante é:

$$m_{Cu} = n_{Cu} + n_{CuO} \quad \text{e} \quad m_O = 2n_{O_2} + n_{CuO}$$

O número de átomos-grama dos elementos se conserva em um sistema isolado:

$$dm_{Cu} = dn_{Cu} + dn_{CuO} = 0 \quad \Rightarrow \quad dn_{Cu} = -dn_{CuO}$$
$$dm_O = 2dn_{O_2} + dn_{CuO} = 0 \quad \Rightarrow \quad dn_{O_2} = -\tfrac{1}{2} dn_{CuO}$$

No equilíbrio, as três fases têm a mesma temperatura (equilíbrio térmico) e a mesma pressão (equilíbrio mecânico). A variação de energia livre de Gibbs do sistema será mínima no equilíbrio, dG'=0, e da Equação (10.2), tem-se:

$$dG' = \mu_{Cu} dn_{Cu} + \mu_{O_2} dn_{O_2} + \mu_{CuO} dn_{CuO} = 0$$
$$dG' = \left[\mu_{CuO} - \left(\mu_{Cu} + \tfrac{1}{2} \mu_{O_2} \right) \right] dn_{CuO} = 0$$

O termo entre colchetes é a afinidade para a reação: $Cu+½O_2=CuO$:

$$A_{f[CuO]} = \mu_{CuO} - \left(\mu_{Cu} + \tfrac{1}{2} \mu_{O_2} \right)$$

A partir da Equação (10.15):

$$A_{f[CuO]} = \Delta G^0_{CuO} + RT \ln \frac{a_{CuO}}{a_{Cu} (a_{O_2})^{1/2}} = 0$$

$$\Delta G^0_{CuO} = G^0_{CuO} - G^0_{Cu} - \tfrac{1}{2} G^0_{O_2}$$

$$K = \frac{a_{CuO}}{a_{Cu} (a_{O_2})^{1/2}} \quad \text{e} \quad \Delta G^0_{CuO} = -RT \ln K$$

Se o Cu e o CuO estão em seus estados padrão: $a_{Cu}=1$ e $a_{CuO}=1$. A atividade do oxigênio é a razão entre sua pressão parcial no sistema e a pressão no estado padrão (1atm), ou seja, seu valor é igual a sua pressão parcial P_{O_2} e a constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{1}{(P_{O_2})^{1/2}}$$

Exemplo 10.5- O óxido de Fe, FeO(s), é reduzido a Fe(s) pelo CO(g) em um reator à temperatura constante e 1atm de pressão. No equilíbrio, Fe(s) e FeO(s) coexistem com CO(g) e CO_2(g). Determine a razão entre as pressões parciais de CO_2/CO, supondo que a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação seja ΔG^0 à temperatura T.

Na Figura 10.2 é mostrado um esquema da reação de redução do FeO pelo CO. Existem 4

componentes e 3 elementos (O, C e Fe), o que implica em um sistema univariante. Supondo que o sistema está isolado de sua vizinhança, o número de átomos-grama de C, Fe e O em um dado instante é dado por:

$$m_C = n_{CO} + n_{CO_2}$$
$$m_O = 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{FeO}$$
$$m_{Fe} = n_{Fe} + n_{FeO}$$

O número de átomos-grama dos elementos se conserva em um sistema isolado:

$$dm_C = dn_{CO} + dn_{CO_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad dn_{CO} = -dn_{CO_2}$$
$$dm_O = 2dn_{CO_2} + dn_{CO} + dn_{FeO} = 0 \quad \Rightarrow \quad dn_{FeO} = -dn_{CO_2}$$
$$dm_{Fe} = dn_{Fe} + dn_{FeO} = 0 \quad \Rightarrow \quad dn_{Fe} = dn_{CO_2}$$

No equilíbrio, as fases têm a mesma temperatura e a mesma pressão, e a variação de energia livre de Gibbs do sistema será mínima, dG'=0. A partir da Equação (10.2):

$$dG' = \mu_{CO}dn_{CO} + \mu_{CO_2}dn_{CO_2} + \mu_{FeO}dn_{FeO} + \mu_{Fe}dn_{Fe} = 0$$
$$\left[\mu_{CO_2} + \mu_{Fe} - \left(\mu_{CO} + \mu_{FeO}\right)\right]dn_{CO_2} = 0$$

$$A_f = \mu_{CO_2} + \mu_{Fe} - \left(\mu_{CO} + \mu_{FeO}\right) = \Delta G^0 + RT\ln\frac{a_{Fe}a_{CO_2}}{a_{FeO}a_{CO}} = 0$$

A afinidade está associada à reação: FeO+CO=Fe+CO_2. Impondo A_f=0:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln\frac{a_{Fe}a_{CO_2}}{a_{FeO}a_{CO}}$$

Se o Fe e o FeO estão em seus estados padrão: a_{Fe}=1 e a_{FeO}=1. As atividades dos gases CO_2 e CO são iguais às suas respectivas pressões parciais: P_{CO_2} e P_{CO}:

$$\Delta G^0 = -RT\ln\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \Rightarrow \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

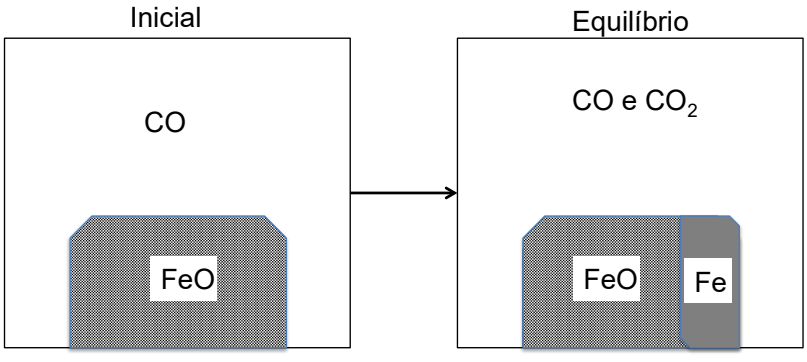


Figura 10.2- Esquema da reação de redução do FeO pelo CO.

10.5.1 Diagramas de Richardson-Ellingham para a oxidação

A variação da energia livre de Gibbs padrão de uma reação pode ser avaliada dos valores da entalpia e entropia padrão da reação a uma dada temperatura, por meio da relação de definição:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{10.29}$$

As expressões de ΔH^0 e ΔS^0 em função da temperatura, supondo pressão constante, podem ser calculadas a partir do conhecimento da capacidade térmica molar a pressão constante dos produtos e reagentes em seus estados padrão (P=1atm). Utilizando e adaptando as Equações (8.33) e (8.34), tem-se:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P^0(T)dT \quad \text{e} \quad \Delta S^0(T) = \Delta S^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^0(T)}{T}dT \tag{10.30}$$

onde ΔC_P^0 é a diferença entre a capacidade térmica a pressão constante dos produtos e dos reagentes, com os coeficientes dados na equação química balanceada. Em processos termodinâmicos, observa-se que o efeito da temperatura sobre os valores da variação de entalpia e entropia das reações pode ser negligenciado, ou seja: $\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0)$ e $\Delta S^0(T) = \Delta S^0(T_0)$.

O gráfico da variação da energia livre de Gibbs padrão como uma função da temperatura é, portanto, baseada apenas na Equação (10.29), com ΔH^0 e ΔS^0 constantes. Assim, ΔG^0 é uma função linear da temperatura com inclinação igual a $(-\Delta S^0)$ e intercepto em T=0K igual a ΔH^0, como mostrado na Figura 10.3 referente a formação do óxido de ferro, FeO. Desvios da linearidade são mensuráveis, mas não relevantes em muitas aplicações práticas. A linearidade se verifica desde que não ocorra mudanças de fases do metal ou óxido.

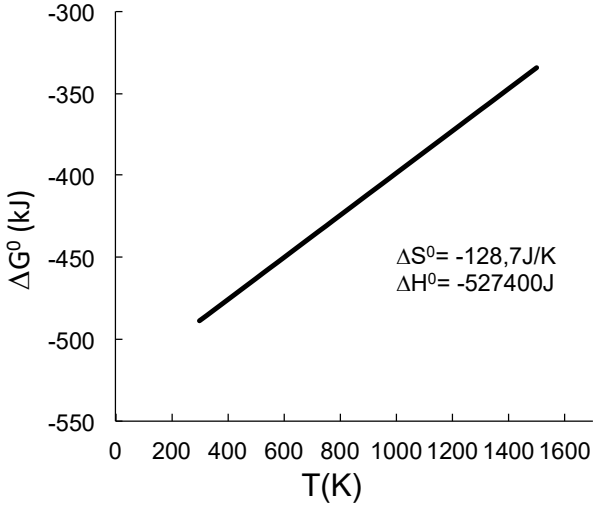


Figura 10.3- Gráfico de ΔG^0 em função da temperatura para a formação de FeO.

O valor de ΔS^0 para a reação $2Fe+O_2=2FeO$ é ΔS^0=-128,7J/K, ou seja, a variação de entropia padrão da reação é negativa; ocorre a eliminação de 1mol de O_2, o que significa uma grande diminuição na entropia. O valor da variação de entalpia padrão da reação é dado pelo intercepto da reta a OK, ΔH^0=-527,4kJ.

É comum avaliar a reação de oxidação associada a 1mol de oxigênio consumido, o que significa que ΔG^0 é a variação da energia livre de Gibbs padrão por mol de oxigênio (kJ/mol). Se o óxido formado tem a fórmula M_xO_y, a equação para a reação é:

$$\frac{2x}{y}M(s)+O_2=\frac{2}{y}M_xO_y$$

A constante de equilíbrio para a reação de oxidação é dada por:

$$K=\frac{\left(a_{M_xO_y}\right)^{(2/y)}}{\left(a_M\right)^{(2x/y)}a_{O_2}}=\frac{\left(a_{M_xO_y}\right)^{(2/y)}}{\left(a_M\right)^{(2x/y)}P_{O_2}} \qquad (10.31)$$

Em muitas aplicações, o desvio de composição do óxido de seu estado padrão é negligenciável (óxido puro) e sua atividade é considerada igual a 1 ($a_{M_xO_y}=1$). Se o metal é puro ou é o solvente em uma solução diluída, sua atividade é igual a 1 (a_M=1). A Equação (10.31) pode ser reescrita:

$$K=\frac{1}{P_{O_2}} \qquad (10.32)$$

onde P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio (potencial de oxigênio) em **atm** que está em equilíbrio com o metal (M) e o óxido (M_xO_y).

Como a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação está relacionada com a constante de equilíbrio (Equação 10.17), o valor de ΔG^0 também está relacionado com P_{O_2}:

$$\Delta G^0=-RT\ln K=RT\ln\left(P_{O_2}\right) \qquad (10.33)$$

Sendo ΔG^0 uma função linear da temperatura, $\ln(P_{O_2})$ será uma função linear do inverso da temperatura.

Considere a reação de oxidação do Cu: $4Cu(s)+O_2(g)=2Cu_2O(s)$, cuja variação da energia livre de Gibbs padrão por mol de oxigênio é: ΔG^0=-324000+138,5T em J/mol, na faixa de temperatura de 298K a 1200K. A pressão parcial de oxigênio é:

$$\Delta G^0=RT\ln\left(P_{O_2}\right)\Rightarrow -324000+138,5T=RT\ln\left(P_{O_2}\right)$$

$$\ln\left(P_{O_2}\right)=-\frac{38970,4}{T}+16,7$$

Na Figura 10.4 é mostrado o gráfico de $\ln(P_{O_2})$, em atm, como uma função de 1/T e todos os pontos da reta representam a pressão de oxigênio $\ln(P_{O_2})_{eq}$ requerida para o equilíbrio entre o Cu e Cu_2O sólidos e o gás oxigênio uma dada temperatura. A reta separa o diagrama em duas regiões. Acima dela, $P_{O_2} > (P_{O_2})_{eq}$; nessa condição, a fase metálica torna-se instável e o sistema passa a existir como $Cu_2O(s) + O_2(g)$, caracterizando um processo de oxidação. Abaixo dela, $P_{O_2} < (P_{O_2})_{eq}$; nessa condição, o óxido não é estável e o sistema encontra-se como $Cu(s)+O_2(g)$, caracterizando um processo de redução.

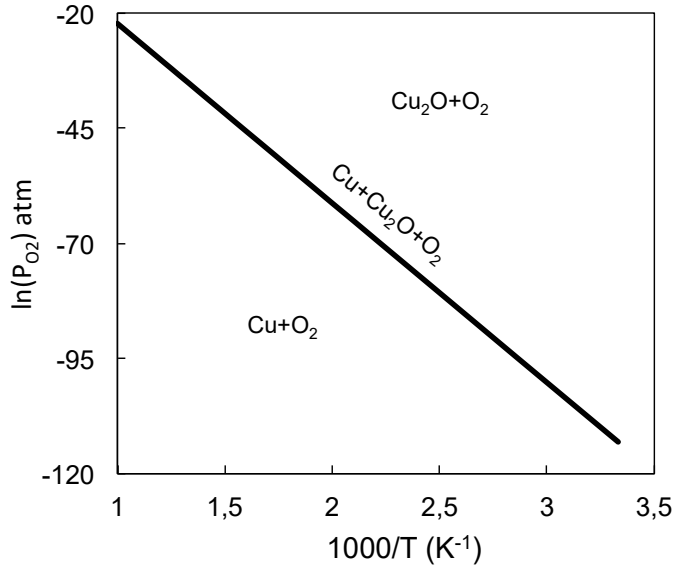


Figura 10.4- Variação com a temperatura da pressão de oxigênio requerida para manter o equilíbrio da reação: $4Cu(s)+O_2=2Cu_2O(s)$.

O segmento de reta referente à linearidade de ΔG^0 com a temperatura (Figura 10.3) pode apresentar descontinuidades em suas inclinações, associadas com mudanças de fases dos componentes na reação. Se T_F é a temperatura de fusão do metal M, para $T<T_F$ o estado padrão do metal é M puro e cristalino, com a reação:

$$M(s)+O_2(g)=MO_2(s)$$

Acima da temperatura de fusão de M, T_F, e abaixo de sua temperatura de sua vaporização, T_V, o estado padrão do metal é M líquido e puro e a reação associada é:

$$M(\ell)+O_2(g)=MO_2(s)$$

Para $T>T_V$ o estado padrão do metal é M puro e gasoso, com a reação:

$$M(v)+O_2(g)=MO_2(s)$$

A **variação de entropia padrão da reação é negativa**, pois ocorre a eliminação de 1mol

de O_2. Isso significa uma grande diminuição na entropia e que a reação é um processo no qual o sistema passa de um estado desordenado para um estado mais ordenado.

Em T_F, o efeito da mudança de fase do metal (fusão) é tornar a variação de entropia da reação com M líquido ($\Delta S^o(\ell)$) mais negativa, em razão do aumento da entropia dos reagentes associado à entropia de fusão de M, $\Delta S^o(T_F)>0$. Assim, quando ocorre a fusão do metal, a variação de entropia padrão da reação envolvendo o M líquido [$\Delta S^o(\ell)<0$] relaciona-se com a variação de entropia padrão da reação com M sólido [$\Delta S^o(s)<0$] por meio da entropia de fusão de M [$\Delta S^o(T_F)$], sendo a magnitude do aumento na inclinação no ponto de fusão pequeno:

$$\Delta S^0(\ell) = \Delta S^0(s) - \Delta S^0(T_F)$$

Desde que a entropia de vaporização é muito maior que a entropia de fusão do metal M, a mudança de inclinação no ponto de vaporização é muito maior (Figura 10.5).

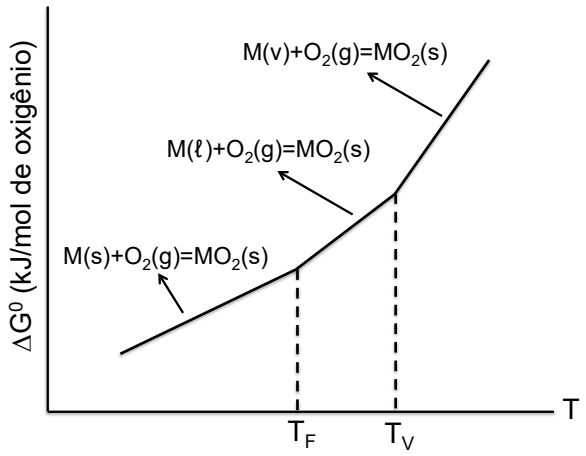


Figura 10.5- Gráfico de ΔG^0 em função da temperatura com mudanças de fases.

Portanto, no que se refere à variação de inclinação do segmento de reta de ΔG^0 em função da temperatura associada às mudanças de fases:

- o aumento na inclinação indica que o metal sofre transformação de fase;
- diminuição na inclinação indica que o óxido sofre transformação de fase, pois entropia é adicionada ao produto;
- grande mudança de inclinação indica a transformação de fase condensada em vapor;
- pequena mudança de inclinação indica fusão ou transformação de uma fase sólida em outra;
- nenhuma mudança na inclinação indica que não há transformação de fase.

O diagrama de **Richardson-Ellingham** é o método mais simples de representar ΔG^0 como

uma função da temperatura, permitindo identificar padrões de comportamentos dentro de classes de compostos similares, como os óxidos, nitretos e carbonetos. Nas Figura 10.6 e Figura 10.7 são mostrados os diagramas para alguns óxidos, representando o ΔG^0 para um conjunto de reações de oxidação como uma função da temperatura. Cada segmento de reta tem uma inclinação $-\Delta S^0$ para uma reação e um intercepto em T=0K igual a ΔH^0.

A maioria das retas na Figura 10.6 e Figura 10.7 é aproximadamente paralela a baixas temperaturas, quando o metal e o óxido são sólidos. Evidentemente que os valores de ΔS^0 para essas reações são aproximadamente iguais, o que reflete o fato de que a contribuição principal à variação de entropia nessas reações vem da mudança no volume associada com a contração de 1mol de oxigênio em uma reação. Existem diferenças entre entropias das fases sólidas, mas elas são pequenas em comparação com o efeito da contração de 1mol O_2.

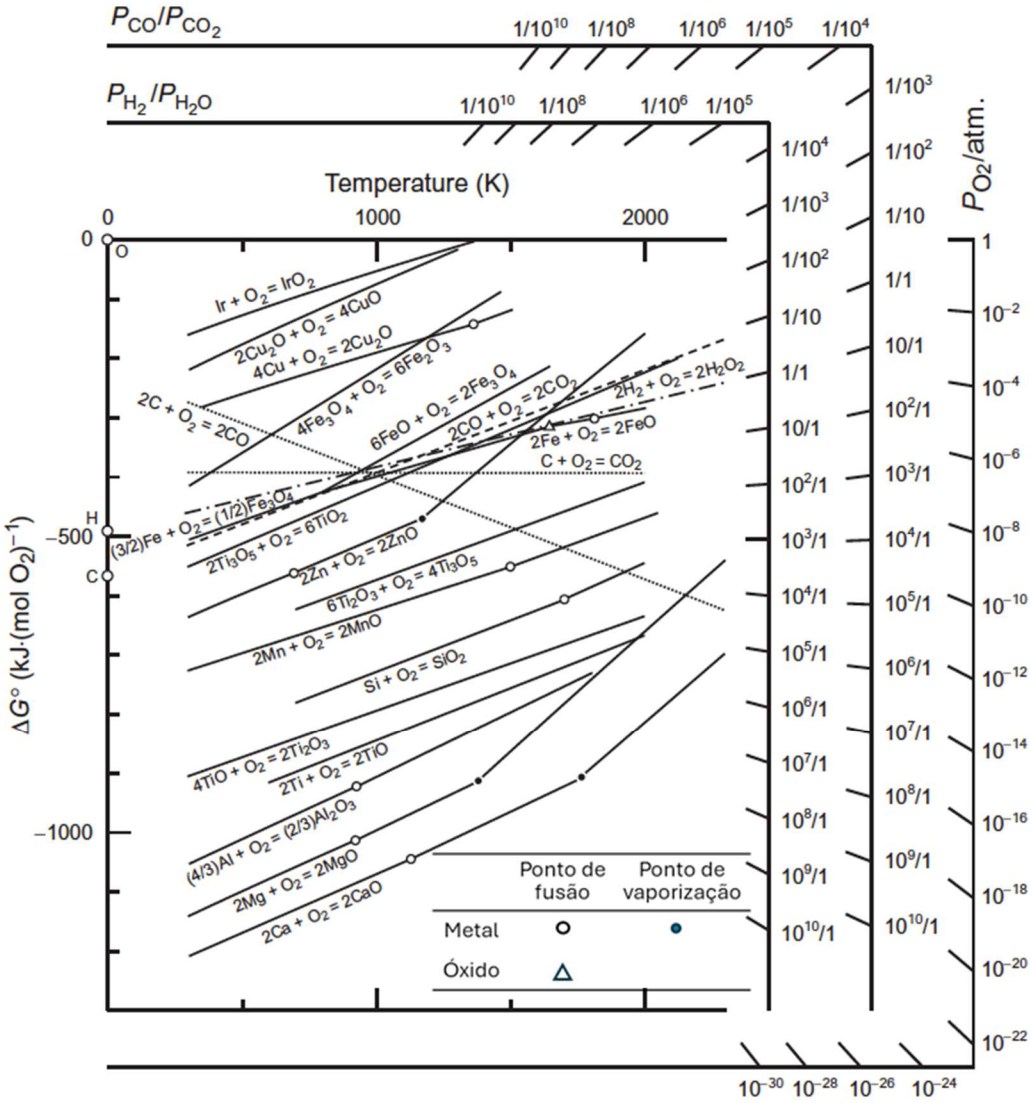


Figura 10.6- Diagrama de Richardson-Ellingham para óxidos de Al, Ca, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Si, Ti e Zn. Adaptada da Ref.10.1.

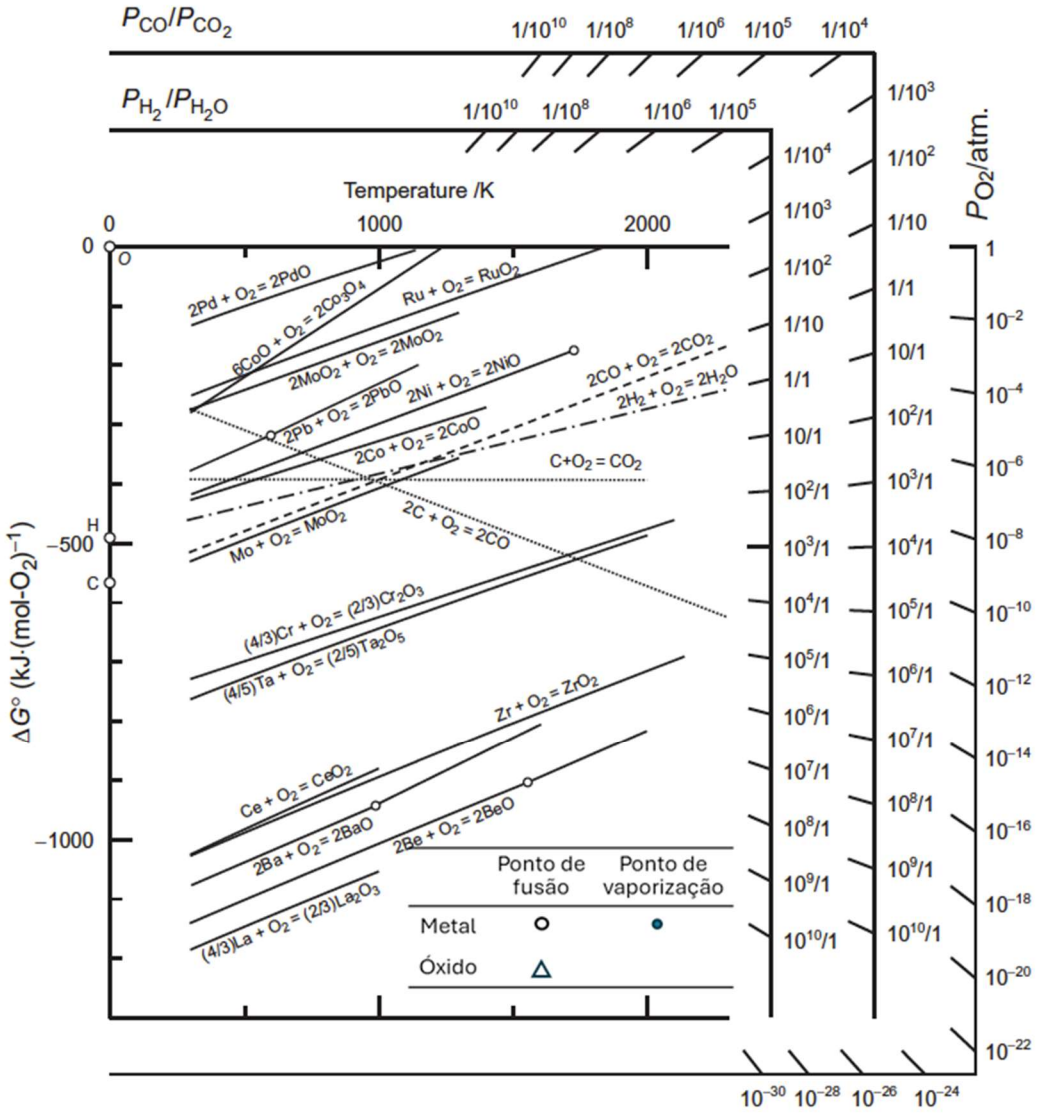


Figura 10.7- Diagrama de Richardson-Ellingham para óxidos de Ba, Be, Ce, Co, Cr, La, Mo, Ni, Pb, Pd, Ru, Ta e Zr. Ref.10.1

Para a reação:

$$C(s)+O_2(g)=CO_2(g)$$

a reta é aproximadamente horizontal, pois nesse caso 1mol de gás O_2 forma 1mol de gás CO_2 em cada reação e a variação de entropia associada à reação é aproximadamente zero.

Com relação à reação:

$$2C(s)+O_2(g)=2CO(g)$$

observa-se que a inclinação da reta é negativa ($+\Delta S^0$), pois o sistema se expande, desde que 1mol de gás O_2 forma 2mol de gás CO em cada reação.

Pode-se resumir as afirmações acima considerando $S^0(g)$ como sendo a entropia associada a 1mol de gás:

- $M(s)+O_2(g)=MO_2(s)$: $\Delta S^0 \approx -S^0(g)$
- $C(s)+O_2(g)=CO_2(g)$: $\Delta S^0 \approx 0$
- $2C(s)+O_2(g)=2CO(g)$: $\Delta S^0 \approx +S^0(g)$

A partir da Equação (10.33) que relaciona ΔG^0 com pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}), se P_{O_2} é mantido constante, verifica-se que ΔG^0 varia linearmente com a temperatura:

$$\Delta G^0 = \left[R \ln\left(P_{O_2}\right)\right] T = AT \tag{10.34}$$

onde a constante $A = R \ln\left(P_{O_2}\right)$ é inclinação da reta que intercepta a vertical em T=0K (ΔG^0=0) no ponto O (Figura 10.8).

No diagrama de Richardson-Ellingham é adicionado uma escala única, que é projetada de modo que a pressão parcial de oxigênio entre o metal e seu óxido possa ser lida diretamente a uma dada temperatura. A escala de P_{O_2} corresponde à linha que passa pelo ponto O, ou seja, ΔG^0=0 a 0K e tem a inclinação $R \ln\left(P_{O_2}\right)$. Essa linha é lugar geométrico dos pontos de igual pressão parcial de oxigênio (Figura 10.8). A constante de equilíbrio é calculada tomando o inverso de P_{O_2}.

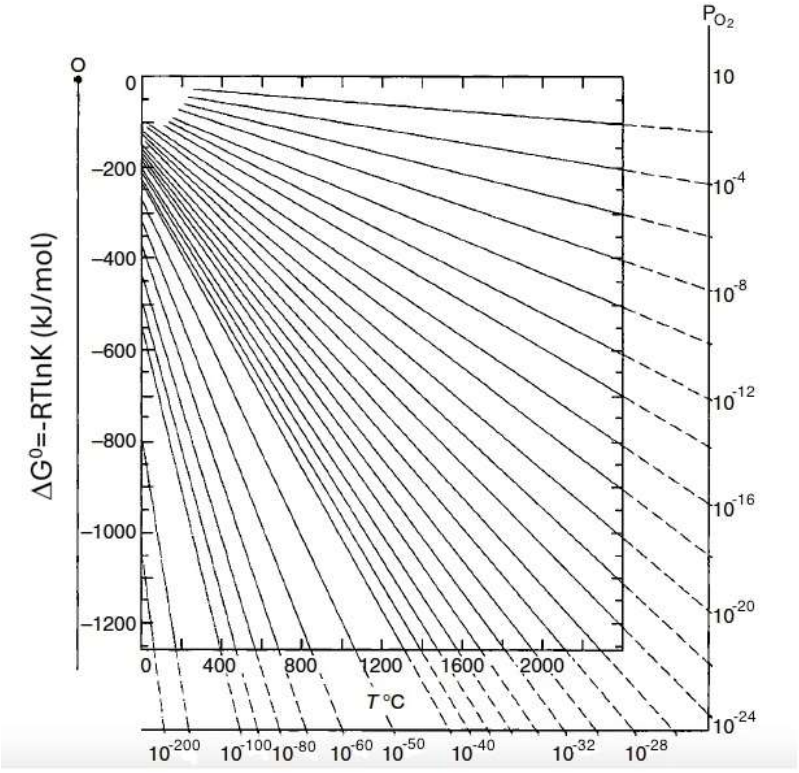


Figura 10.8- Linhas que representam valores constantes de P_{O_2}, plotadas no espaço ΔG^0-T no diagrama de Richardson-Ellingham. Adaptada da Ref.10.2.

Como exemplo, considere a oxidação do Si, $Si+O_2=SiO_2$, à temperatura de 1200ºC. Pelo diagrama da Figura 10.9 a variação de energia livre de Gibbs padrão da reação é $\Delta G^0 \approx -610 kJ/mol$.

A pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com Si e SiO_2 pode ser calculada usando a Equação (10.33):

$$\Delta G^0 = RT\ln\left(P_{O_2}\right) \Rightarrow P_{O_2} = \exp[-610000/(8,31\times 1473) \approx 10^{-22} atm$$

O valor de P_{O_2} pode ser determinado graficamente a partir da Figura 10.9. Sobre a linha de reação do óxido de Si marca-se ponto correspondente a 1200ºC, B. Unindo o ponto B ao ponto O, o intercepto do prolongamento dessa reta na escala de P_{O_2} (ponto D) indica que seu valor está entre 10^{-20} e 10^{-22}atm.

Se a pressão parcial de oxigênio é maior que a pressão requerida para o equilíbrio do Si, SiO_2 e O_2, $P_{O_2} > \left(P_{O_2}\right)_{eq}$, a uma dada temperatura, então o metal oxidará e o óxido é estável; ponto E na Figura 10.9. Se $P_{O_2} < \left(P_{O_2}\right)_{eq}$ a uma dada temperatura, então o óxido é instável e dissocia (ocorre a redução); o metal é estável.

A variação da energia livre Gibbs padrão para a oxidação do Si a 1200ºC é dada pelo ponto B no diagrama da Figura 10.9; o correspondente potencial de oxigênio (P_{O_2}) é o ponto D:

$$\Delta G_B^0 = RT\ln\left(P_{O_2}\right)_{eq} \tag{10.35}$$

Se $P_{O_2} > \left(P_{O_2}\right)_{eq}$, o valor de ΔG^0 associado ao potencial de oxigênio $\left(P_{O_2}\right)_E$ a 1200ºC é o ponto C:

$$\Delta G_C^0 = RT\ln\left(P_{O_2}\right)_E$$

O comprimento do segmento $\overline{BC}$ vale:

$$\overline{BC} = \Delta G_B^0 - \Delta G_C^0 = RT\ln\frac{\left(P_{O_2}\right)_{eq}}{\left(P_{O_2}\right)_E}$$

A partir da Equação (10.18):

$$A_f = RT\ln\frac{Q_r}{K}$$

O valor do coeficiente de atividades (Equação 10.14), supondo que o metal e o óxido têm

atividades iguais a 1, é $Q_r = \frac{1}{\left(P_{O_2}\right)_E}$. A constante de equilíbrio é $K = \frac{1}{\left(P_{O_2}\right)_{eq}}$. Portanto, segmento $\overline{BC}$ é igual a afinidade.

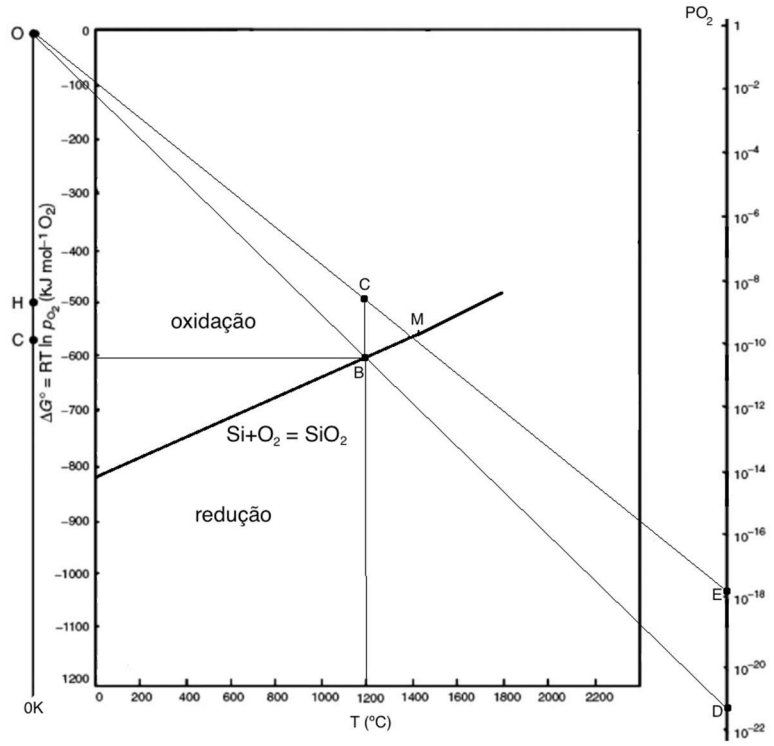


Figura 10.9- A linha de igual P_{O_2} associada ao equilíbrio do Si, SiO_2 e O_2.

O valor da afinidade está relacionado com as pressões parciais de oxigênio de equilíbrio da reação e a corrente:

$$A_f = RT \ln \frac{\left(P_{O_2}\right)_{eq}}{\left(P_{O_2}\right)_E} \tag{10.36}$$

Se $P_{O_2} > \left(P_{O_2}\right)_{eq}$, a afinidade é negativa ($A_f < 0$) e pelos argumentos já discutidos os óxidos formam-se espontaneamente; no diagrama os pontos acima da linha da reação de oxidação corresponde a oxidação do metal ou a formação de óxido estável. Pontos abaixo da linha da reação corresponde a uma afinidade positiva e no diagrama correspondem a dissociação do óxido (redução); nessa região o óxido é instável.

Na Figura 10.9 foi mostrado que para a temperatura de 1200ºC (T_{eq}) a pressão parcial de oxigênio de equilíbrio da reação de oxidação do Si é $\approx 10^{-22}$atm [$(P_{O_2})_{eq}$]. Se a temperatura do sistema diminui (por exemplo: 1000ºC), supondo P_{O_2} fixo, o ponto de interseção da isoterma

vertical a 1000ºC e a linha $\overline{OD}$ está no campo que corresponde a oxidação do metal e mais óxido se formará até que a pressão parcial de oxigênio atinja o valor de equilíbrio que corresponde à temperatura de 1000ºC, que é menor que 10^{-22}atm. Se a temperatura do sistema aumenta para 1400ºC, o ponto interseção da isoterma e a linha $\overline{OD}$ está no campo que corresponde a dissociação do óxido e o processo de redução do óxido ocorrerá até que a pressão parcial de oxigênio atinja o valor de equilíbrio que corresponde à temperatura de 1400ºC, que é maior que 10^{-22}atm. Assim, se um óxido é aquecido em uma atmosfera fixa, ele será estável até a temperatura T_{eq} e começará a se decompor com posterior aumento na temperatura, ou seja, os óxidos tornam-se menos estáveis quando a temperatura aumenta em uma atmosfera fixa. A exceção é CO, que se torna mais estável quando a temperatura aumenta (tem-se uma inclinação negativa da linha de equilíbrio do CO, Figura 10.7).

Outra informação importante que se pode obter do diagrama de Ellingham é a estabilidade relativa de óxidos. Supondo T=1200ºC (Figura 10.10), o potencial de oxigênio para uma atmosfera representado pelo ponto C, localizado na isoterma vertical em 1200ºC, pode ser determinado na escala de P_{O_2}. Óxidos com linhas de equilíbrio acima do ponto C serão reduzidos, ou seja, são instáveis nessa atmosfera; óxidos com linhas de equilíbrio abaixo do ponto C são estáveis. Logo, a ordem de estabilidade dos óxidos a uma dada temperatura é dada pela ordem em que suas linhas de equilíbrio cruzam a corrente linha vertical de temperatura. Portanto, o óxido MO_2 é mais estável que NO_2.

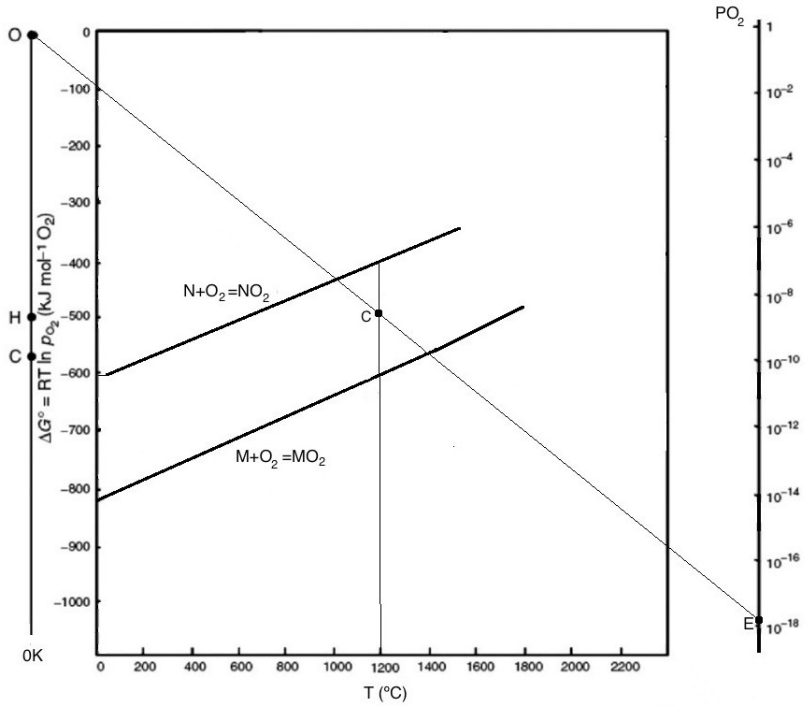


Figura 10.10- Estabilidade relativa de óxidos a uma da temperatura.

Ao analisar a Figura 10.6, verifica-se que a linha Ti/TiO à temperatura de 1000K está abaixo da linha Si/SiO_2, o que implica que o TiO é mais estável que SiO_2. Isso resulta que o Si não pode reduzir o TiO para produzir Ti e SiO_2 à temperatura 1000K. Metais que formam óxidos estáveis podem ser redutores de óxidos menos estáveis, ou seja, no diagrama de Richardson-Ellingham, diz-se que "quem está embaixo reduz quem está em cima".

O resultado acima pode ser analisado com base nos valores das variações das energias livres de Gibbs padrão de oxidação do Si e Ti por mol de O_2 a 1000K. Esses valores podem ser lidos no diagrama da Figura 10.6:

$$Si(s) + O_2(g) = SiO_2(s) \qquad \Delta G^0_{[SiO_2]} \approx -730 kJ/mol$$

$$2Ti(s) + O_2(g) = 2TiO(s) \qquad \Delta G^0_{[TiO]} \approx -850 kJ/mol$$

A reação a ser analisada é uma combinação das reações anteriores:

$$Si(s) + 2TiO(s) = SiO_2(s) + 2Ti(s) \qquad \Delta G^0 = \Delta G^0_{[SiO_2]} - \Delta G^0_{[TiO]} \approx 120 kJ$$

Como ΔG^0 é positivo, a redução do óxido de Ti pelo Si não é possível. Isso só é verdade se as espécies ou componentes envolvidos na reação (TiO, SiO_2, Ti, Si) estão em seus **estados mais estáveis e puros a 1atm**. Se essa condição não é encontrada, o ΔG_r deve ser determinado a partir das atividades dos componentes.

10.5.2 Equilíbrio em misturas de CO-CO_2 e H_2-H_2O

As misturas dos gases CO-CO_2 e H_2-H_2O são usadas quando é requerido que a pressão de oxigênio na fase gasosa tenha um valor muito baixo. O controle da composição química da fase gasosa é o meio mais conveniente para controlar o potencial de oxigênio de uma atmosfera e, consequentemente, as reações de oxidação que ocorrem nessa atmosfera.

Mistura CO-CO_2

Para se determinar o potencial de oxigênio na mistura gasosa, seja a reação de equilíbrio:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

A qualquer temperatura, o potencial de oxigênio ou pressão parcial de oxigênio de equilíbrio pode ser controlada pela razão entre as pressões parciais de CO e CO_2. A constante de equilíbrio pode ser calculada a uma dada temperatura conhecendo o valor de $\Delta G^0[CO_2]$:

$$\Delta G^0[CO_2] = -RT \ln K_{CO_2} = -RT \ln \frac{\left(P_{CO_2}\right)^2}{\left(P_{CO}\right)^2 P_{O_2}}$$

$$P_{O_2} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^2 \frac{1}{K_{CO_2}} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^2 \exp\left(\frac{\Delta G^0[CO_2]}{RT}\right) \tag{10.37}$$

onde P_{O_2} é a pressão parcial de O_2 de equilíbrio na atmosfera onde ocorrerá a reação de oxidação do metal e K_{CO_2} é a constante de equilíbrio da reação $2CO+O_2=2CO_2$. O aumento da razão entre as pressões parciais (concentrações) de CO_2 e CO resulta em um aumento da pressão parcial de oxigênio.

No diagrama de Richardson-Ellingham, a ordenada ΔG^0 pode ser interpretada como uma escala de $RT\ln\left(P_{O_2}\right)$. No mesmo diagrama, é possível determinar o lugar geométrico dos pontos que corresponde a uma razão fixa de P_{CO}/P_{CO_2}. A partir da Equação (10.37):

$$\Delta G^0[CO_2] = \Delta H^0[CO_2] - T\Delta S^0[CO_2] = -RT\ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^2 \frac{1}{P_{O_2}} \tag{10.38}$$

A partir da Equação (10.38):

$$RT\ln P_{O_2} = \Delta H^0[CO_2] - T\left[R\ln\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)^2 + \Delta S^0[CO_2]\right] \tag{10.39}$$

Se a razão P_{CO}/P_{CO_2} é fixa, $RT\ln\left(P_{O_2}\right)$ é uma função linear de T, com intercepto em T=0K igual a $\Delta H^0[CO_2]$, que corresponde ao ponto C na Figura 10.11, e inclinação da reta dada por $-\left\{R\ln\left(P_{CO}/P_{CO_2}\right)^2 + \Delta S^0[CO_2]\right\}$. Para diferentes valores constantes de P_{CO}/P_{CO_2}, obtém-se um conjunto de retas que passam pelo ponto C. Foi construída uma escala de P_{CO}/P_{CO_2} em torno do perímetro do diagrama, de forma similar a escala para P_{O_2}.

Para a temperatura de 1000ºC (Figura 10.11) e considerando o ponto P como sendo a interseção da isoterma vertical com linha que representa a reação de oxidação do metal, a pressão parcial de oxigênio da atmosfera é dada pelo ponto B, prolongamento da reta $\overline{OP}$. Conectando o ponto C ao ponto P, a interseção dessa reta com a correspondente escala, ponto A, é a razão P_{CO}/P_{CO_2}.

Exemplo 10.6- Determine a pressão parcial de oxigênio de equilíbrio da reação de oxidação do Ni a 1000ºC e a razão entre as pressões parciais de CO e CO_2 na mistura gasosa usada para se obter a referida pressão parcial de oxigênio.

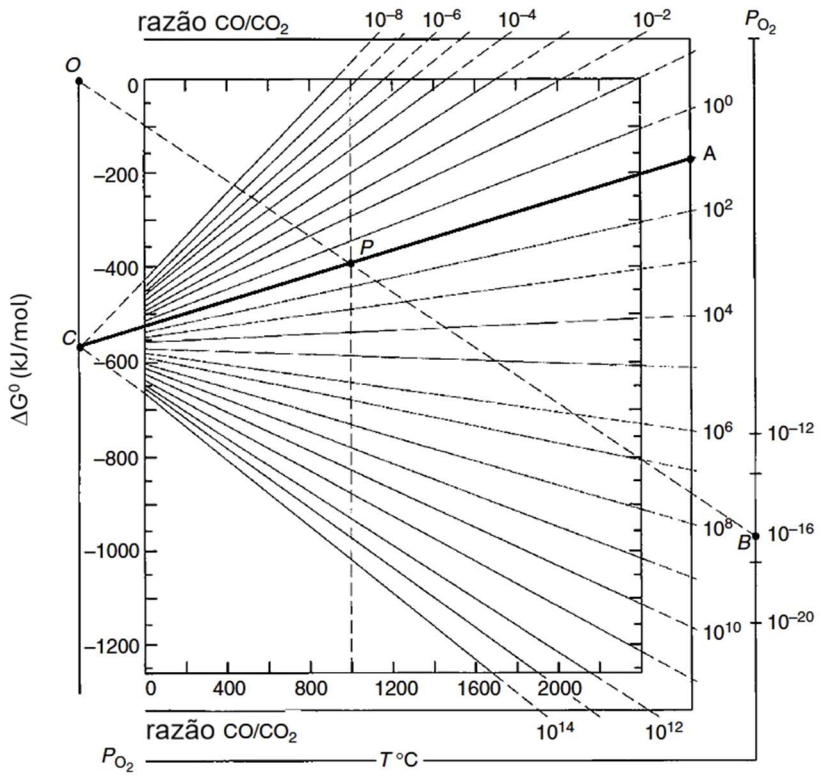


Figura 10.11- Lugar geométrico dos pontos (potencial de oxigênio e temperatura) sobre o diagrama que corresponde à razão fixa de P_{CO}/P_{CO_2}. Adaptada da Ref.10.2.

Da Figura 10.12, a energia livre de Gibbs padrão de oxidação do Ni a 1000ºC é -250kJ/mol de oxigênio. A pressão parcial de oxigênio da reação $2Ni+O_2=2NiO$ é:

$$\Delta G^0 = RT\ln P_{O_2} \Rightarrow P_{O_2} = \exp\left(\frac{-250000}{8{,}314\times 1273}\right) = 5{,}5x10^{-11}\text{atm}$$

Também da Figura 10.12 a 1000ºC: $\Delta G^0[CO_2]$=-340kJ/mol. A partir da Equação (10.37), a razão entre as pressões parciais de CO e CO_2 é:

$$\Delta G^0[CO_2] = -RT\ln\frac{\left(P_{CO_2}\right)^2}{\left(P_{CO}\right)^2 P_{O_2}} \Rightarrow \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)^2 = \left(P_{O_2}\right)^{-1}\exp\left(\frac{\Delta G^0[CO_2]}{RT}\right)$$

$$\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)^2 = (5{,}5x10^{-11})^{-1}\exp\left(\frac{-340000}{8{,}31\times 1273}\right) = 0{,}0002 \Rightarrow \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \approx 0{,}014$$

A partir do valor da pressão parcial de oxigênio de equilíbrio igual a $5{,}5x10^{-11}$atm, pode-se ler na correspondente escala da Figura 10.12 o valor da razão P_{CO}/P_{CO_2}, que é aproximadamente igual a 0,01. É um resultado que concorda satisfatoriamente com o valor calculado.

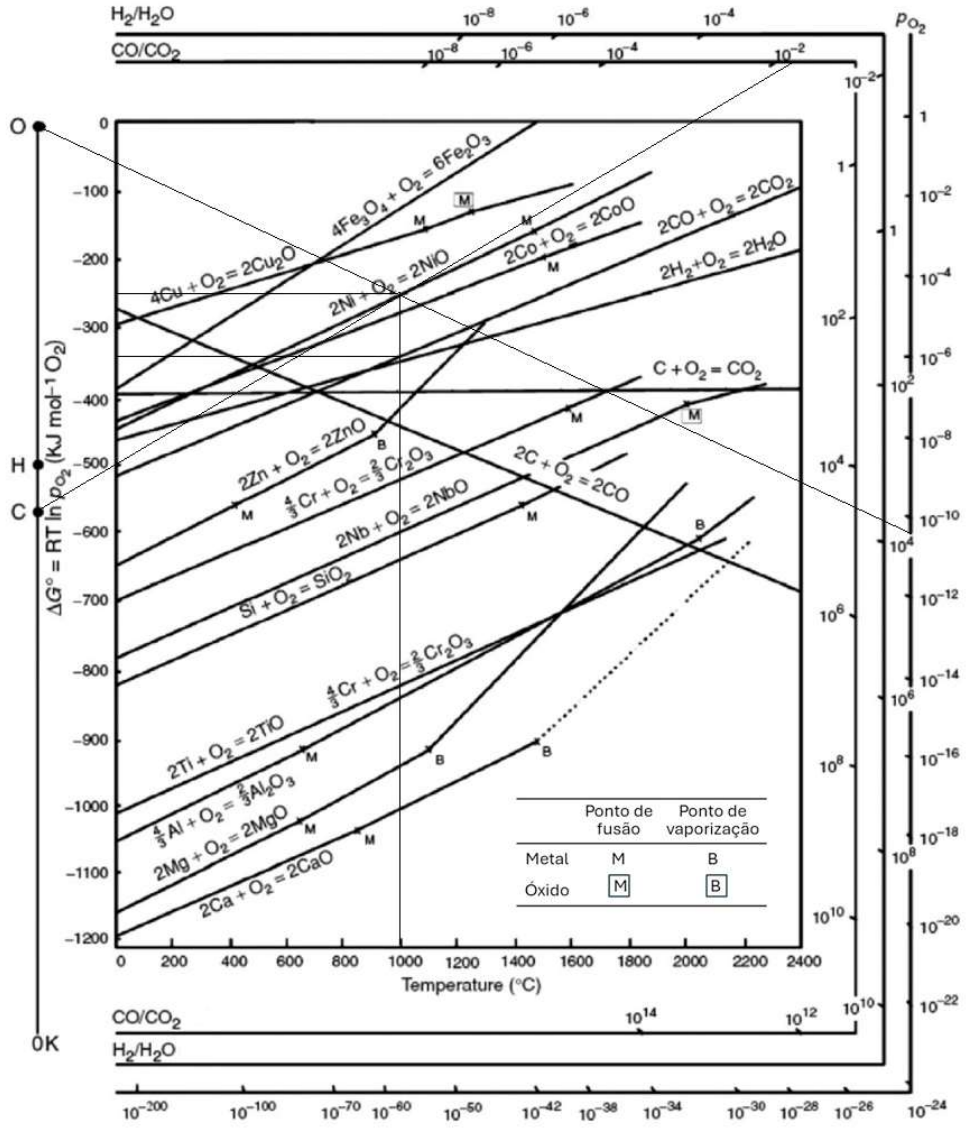


Figura 10.12. Diagrama de Ellingham: $\Delta G^0[CO_2]$ e $\Delta G^0[NiO_2]$ 1000ºC. Adaptada da Ref. [10.1].

Mistura H_2-H_2O

Para se determinar o potencial de oxigênio na mistura H_2-H_2O, seja a reação de equilíbrio:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

O potencial de oxigênio ou pressão parcial de oxigênio de equilíbrio pode ser controlada pela razão entre as pressões parciais de H_2 e H_2O e seu valor pode ser calculado a uma dada temperatura conhecendo o valor de $\Delta G^0[H_2O]$:

$$\Delta G^0[H_2O] = -RT\ln\frac{\left(P_{H_2O}\right)^2}{\left(P_{H_2}\right)^2 P_{O_2}} = -RT\ln K_{H_2O} \Rightarrow P_{O_2} = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2 \exp\left(\frac{\Delta G^0[H_2O]}{RT}\right) \qquad (10.40)$$

onde P_{O_2} é a pressão parcial de equilíbrio da atmosfera onde ocorrerá a reação de oxidação do

metal e K_{H_2O} é a constante de equilíbrio da reação $2H_2+O_2=2H_2O$. O aumento da razão entre as pressões parciais de H_2O e H_2 resulta em um aumento da pressão parcial de oxigênio.

Como pode ser observado na Figura 10.12, há uma escala que fornece o valor da razão entre as pressões parciais de H_2 e H_2O para uma dada temperatura e pressão parcial de oxigênio. O ponto H corresponde ao valor de $\Delta H^0[H_2O]$ a 0K e o procedimento para se determinar o valor da razão entre as pressões parciais de H_2 e H_2O na sua corresponde escala é idêntico ao descrito para a mistura $CO\text{-}CO_2$.

Para a razão P_{H_2}/P_{H_2O} menor que o valor de equilíbrio, tem-se menos hidrogênio em relação a água a uma dada temperatura, e o metal será oxidado.

10.5.3 Diagramas de predominância

Os diagramas de fases são normalmente representados em função da temperatura e composição química do sistema, mas existem outras maneiras de se representar graficamente fases estáveis em diferentes condições termodinâmica. Diagramas alternativos usando como variáveis o potencial químico ou a pressão parcial de um ou mais componentes do sistema podem ser construídos e esses diagramas são denominados **diagramas de predominância**.

O diagrama de predominância é dividido em áreas ou domínios de estabilidade de várias fases sólidas, como mostrado na Figura 10.13 para o sistema Fe-O. Existem cinco fases condensadas: os três óxidos FeO, Fe_2O_3 e Fe_3O_4, as fases alotrópicas do Fe: Fe-α Fe-γ. Como são dois componentes, o número de graus de liberdade é f=c-p+2=4-p e o sistema pode apresentar no máximo 4 fases em equilíbrio: 3 fases condensadas e uma **fase gasosa que sempre estará presente**. Uma linha univariante (f=1) é, para esse sistema de 2 componentes, um contorno de fases, separando os domínios de duas fases condensadas, como FeO e Fe_3O_4. O campo de estabilidade para uma fase condensada corresponde a f=2, que significa que ambas a T e P_{O_2} podem variar independentemente; o campo de estabilidade é uma área.

Para se determinar as curvas de contorno no diagrama de predominância é necessário conhecer as energias livres de Gibbs por mol de O_2 de formação dos óxidos. Os valores de ΔG^0 podem ser obtidos dos diagramas de Richardson-Ellingham ou das entalpias e entropias de formação dos compostos para cada reação, ΔH^0 e ΔS^0, cujos valores podem ser considerados independentes da temperatura.

Para o óxido binário MO_2, a reação de oxidação é:

$$M(s)+O_2(g)=MO_2(s)$$

Supondo que o metal e o óxido são puros e em seus estados padrão:

$$\left(P_{O_2}\right)_{eq} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

Se $P_{O_2} > \left(P_{O_2}\right)_{eq}$ o produto da reação se forma (o óxido é estável) e se $P_{O_2} < \left(P_{O_2}\right)_{eq}$ o óxido se dissocia (metal é estável). Logo, o diagrama de Richardson-Ellingham pode ser considerado um diagrama de predominância (Figura 10.14).

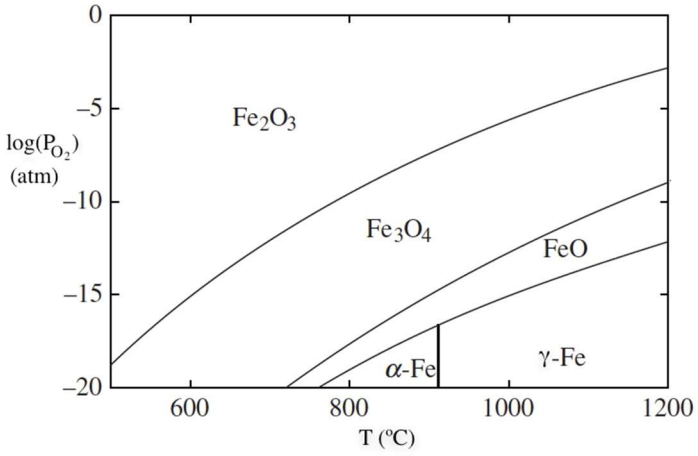


Figura 10.13- Diagrama de predominância $\log(P_{O_2})$ em função de T. Adaptada da Ref. 10.3.

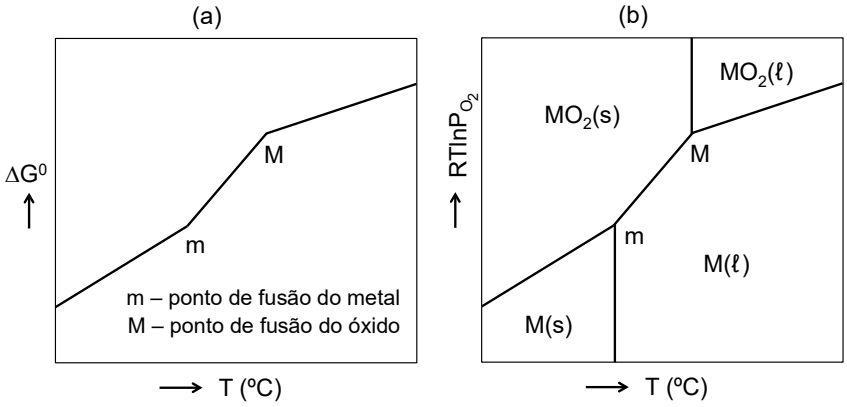


Figura 10.14- a) Diagrama de Richardson-Ellingham; b) diagrama de predominância.

Considere a reação de um metal M com uma atmosfera contendo duas variáveis de composições independentes. O exemplo mais comum dessa classe de diagramas apresenta domínios de predominância de compostos que podem ser formar na presença de uma atmosfera contendo duas espécies moleculares ativas, como o O_2 e S_2. Os eixos do diagrama são os potenciais: $\log(P_{O_2})$ e $\log(P_{S_2})$ ou $\log(P_{O_2})$ e $\log(P_{SO_2})$. Para plotar o diagrama, a temperatura deve ser constante.

Considerando que M seja Ni, as possíveis fases no sistema a 1000K serão: fases sólidas NiS, NiO, $NiSO_4$, Ni_3S_2, Ni; fases gasosas O_2, S_2, SO_2 e SO_3.

As quatro espécies presentes na fase gasosa não são independentes, uma vez que estão relacionadas por duas reações de equilíbrio:

$$\tfrac{1}{2}S_2 + O_2 = SO_2 \quad \text{e} \quad \tfrac{1}{2}S_2 + \tfrac{3}{2}O_2 = SO_3$$

Portanto, 2 espécies gasosas das 4 devem ser suficientes para representar a fase gasosa do sistema. Como a escolha é arbitrária, pode-se escolher O_2 e SO_2. Com relação às fases sólidas, por simplicidade, será considerado inicialmente que existem no sistema as fases: NiS, NiO e $NiSO_4$. Na Tabela 10.1 estão listados os valores da entalpia e da entropia padrão dos elementos e compostos que serão utilizados na determinação das energias livres de Gibbs padrão das reações.

Tabela 10.1- Entalpia e entropia padrão de elementos e compostos (Ref.10.4)

Elemento Composto	Entalpia de formação padrão ΔH^0 (kJ/mol)	Entropia padrão S^0 (J/molK)
NiO	-240,35	38,038
SO_2	-296,57	247,67
NiS	-92,8	52,88
$NiSO_4$	-888,25	96,98
O_2	0	204,8
Ni	0	29,87
Ni_3S_2	-198,55	133,76

Se $\log(P_{O_2})$ e $\log(P_{SO_2})$ forem escolhidos para os eixos de abscissa e ordenada do diagrama de predominância, respectivamente, será necessário checar qual fase sólida é mais estável que as outras fases sólidas para um conjunto de valores de P_{O_2} e P_{SO_2} à **temperatura de 1000K**.

NiO-NiS

A reação de equilíbrio entre esses compostos é:

$$NiS + \tfrac{3}{2}O_2 = NiO + SO_2$$

As variações da entalpia e da entropia padrão da reação são:

$$\Delta H_1^0 = \Delta H^0[SO_2] + \Delta H^0[NiO] - \{\Delta H^0[NiS] + 3/2\,\Delta H^0[O_2]\} = -444120 J/mol$$

$$\Delta S_1^0 = S^0[SO_2] + S^0[NiO] - \{S^0[NiS] + 3/2\,S^0[O_2]\} = -74,37 J/Kmol$$

Supondo que ΔH_1^0 e ΔS_1^0 independem da temperatura, a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação a 1000K vale:

$$\Delta G_1^0 = \Delta H_1^0 - T\Delta S_1^0 = -444120 + 74,37T = -369748 J/mol$$

Se as espécies sólidas estão em seus estados padrão (atividade=1):

$$\Delta G_1^0 = -RT\ln\frac{a_{NiO}P_{SO_2}}{a_{NiS}\left(P_{O_2}\right)^{3/2}} = RT\ln\frac{\left(P_{O_2}\right)^{3/2}}{P_{SO_2}}$$

$$\log P_{SO_2} = 19,32 + 1,5\log P_{O_2}$$

O gráfico de $P_{SO_2} = 19,32 + 1,5P_{O_2}$ é mostrado na Figura 10.15, sendo que a reta representa os valores P_{SO_2} e P_{O_2} para os quais NiO e NiS coexistem em equilíbrio estável. A partir da Equação (10.18), a formação de NiO ocorrerá se a afinidade for negativa (A_f<1), o que implica que que o coeficiente de atividades é menor que a constante de equilíbrio, Q_r<K, ou:

$$Q_r < K \quad \Rightarrow \quad \frac{P_{SO_2}}{\left(P_{O_2}\right)^{3/2}} < \left[\frac{P_{SO_2}}{\left(P_{O_2}\right)^{3/2}}\right]_{eq} \Rightarrow \frac{\left(P_{O_2}\right)^{3/2}}{P_{SO_2}} > \left[\frac{\left(P_{O_2}\right)^{3/2}}{P_{SO_2}}\right]_{eq}$$

Assim, a formação do óxido ocorrerá se a razão entre os potenciais de O_2 e SO_2 for maior que o correspondente valor de equilíbrio, ou seja, para pontos cujas coordenadas estão abaixo da reta da Figura 10.15. Portanto, o campo de estabilidade do NiO está abaixo da reta onde NiS e NiO coexistem em equilíbrio e o campo de estabilidade do NiS está acima da referida reta.

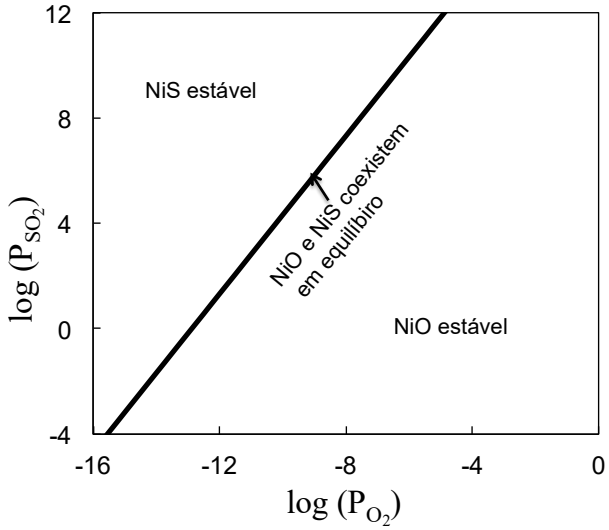


Figura 10.15- Gráfico de P_{SO_2} em função de P_{O_2} para as espécies sólidas NiO e NiS.

NiO-NiSO4

A reação de equilíbrio entre esses compostos é:

$$NiO + SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = NiSO_4$$

As variações da entalpia e da entropia padrão da reação são:

$$\Delta H_2^0=\Delta H^0[NiSO_4]-\{\Delta H^0[NiO]+\Delta H^0[SO_2]+1/2\,\Delta H^0[O_2]\}=-351330J/mol$$

$$S_2^0=S^0[NiSO_4]-\{S^0[NiO]+S^0[SO_2]+1/2\,S^0[O_2]\}=-291,13J/Kmol$$

A variação da energia livre de Gibbs padrão da reação é:

$$\Delta G_2^0=\Delta H_2^0-T\Delta S_2^0=-331330+291,13T=-60202J/mol$$

$$\Delta G_2^0=-RT\ln\frac{a_{NiSO_4}}{a_{NiO}P_{SO_2}\left(P_{O_2}\right)^{1/2}}=RT\ln\left[P_{SO_2}\left(P_{O_2}\right)^{1/2}\right]$$

$$\log P_{SO_2}=-3,146-0,5\log P_{O_2}$$

O gráfico de $P_{SO_2}=-3,146-0,5P_{O_2}$ é mostrado na Figura 10.16, sendo que a reta representa os valores P_{SO_2} e P_{O_2} para os quais NiO e $NiSO_4$ coexistem em equilíbrio estável.

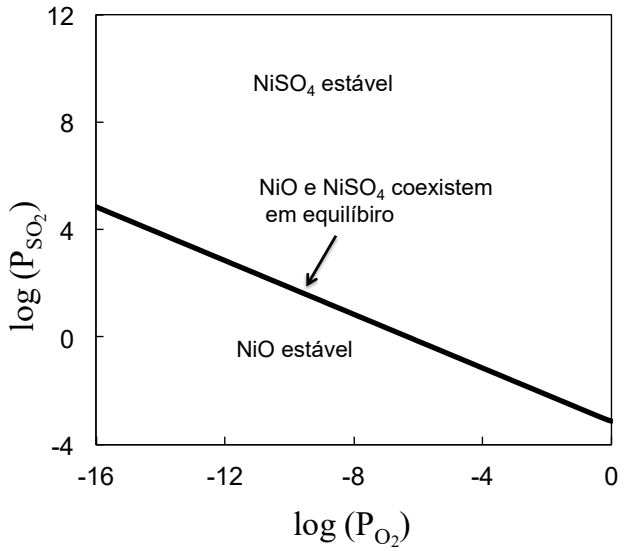


Figura 10.16- Gráfico de P_{SO_2} em função de P_{O_2} para as espécies sólidas NiO e $NiSO_4$.

NiS-$NiSO_4$

A reação de equilíbrio entre esses compostos é:

$$NiS+2O_2=NiSO_4$$

As variações da entalpia e da entropia padrão da reação valem:

$$\Delta H_3^0=\Delta H^0[NiSO_4]-\{\Delta H^0[NiS]+2\Delta H^0[O_2]\}=-795540J/mol$$

$$S_3^0=S^0[NiSO_4]-\{S^0[NiS]+2S^0[O_2]\}=-365,50J/Kmol$$

A variação da energia livre de Gibbs padrão da reação é:

$$\Delta G_3^0=\Delta H_3^0-T\Delta S_3^0=-429950J/mol$$

$$\Delta G_3^0 = -RT\ln\frac{a_{NiSO_4}}{a_{NiS}\left(P_{O_2}\right)^2} = RT\ln\left[\left(P_{O_2}\right)^2\right] \Rightarrow \log P_{O_2} = -11,24$$

O gráfico de $P_{O_2} = -11,24$ é mostrado na Figura 10.17, sendo que a reta representa os valores P_{SO_2} e P_{O_2} para os quais NiO e $NiSO_4$ coexistem em equilíbrio estável.

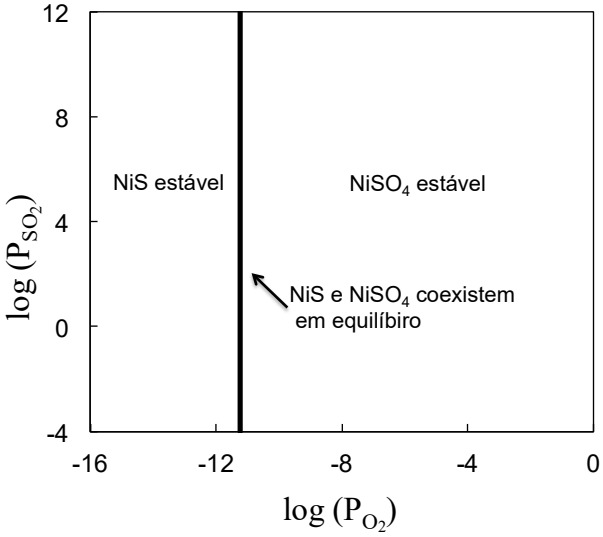


Figura 10.17- Gráfico de P_{SO_2} em função de P_{O_2} para as espécies sólidas NiS e $NiSO_4$.

Combinando os três diagramas das Figuras 10.15, 10.16 e 10.17, obtém-se o diagrama de predominância do sistema NiO-NiS-$NiSO_4$ (Figura 10.18), que mostra os campos de estabilidade dos sólidos NiO, NiS e $NiSO_4$. O ponto triplo indica a condição de equilíbrio dos três sólidos.

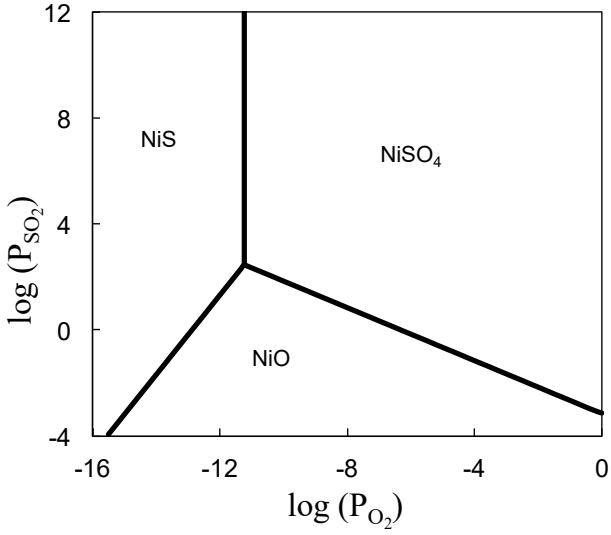


Figura 10.18- Diagrama de predominância para o sistema: NiO, NiS e $NiSO_4$.

Como mencionado, o sistema Ni-S-O tem mais duas fases sólidas: Ni_3S_2 e Ni metálico, que podem ser estáveis para certas composições da atmosfera gasosa. Na Figura 10.19 é mostrado o diagrama de predominância para o sistema Ni-S-O considerando as fases sólidas: NiS, NiO, $NiSO_4$, Ni_3S_2 e Ni.

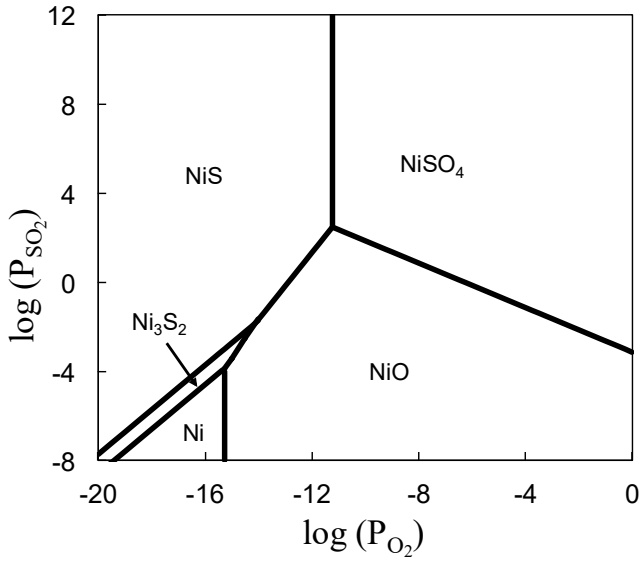


Figura 10.19- Diagrama de predominância para o sistema: Ni-O-S, determinado a partir dos dados termodinâmicos da Tabela 10.1.

Pode ser conveniente, ao invés de manter a temperatura fixa no diagrama de predominância, trocar a variável pressão parcial de um dos componentes gasosos por T. Na Figura 10.20 é mostrado o diagrama do sistema Fe-S-O em que a temperatura é plotada como uma função da pressão parcial de O_2 para um valor fixo da pressão parcial de SO_2.

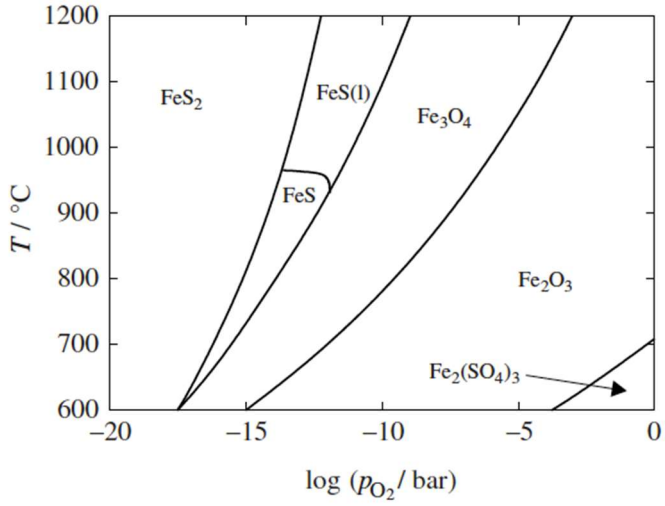


Figura 10.20- Diagrama de predominância T em função do P_{O_2} para o sistema Fe-S-O a $P_{SO_2} = 0,1atm = 0,1bar$. Ref.10.3.

No sistema Fe-S-O, os sulfetos e sulfatos devem ser considerados além dos óxidos e do ferro "puro". O diagrama de predominância desse sistema é mostrado na Figura 10.21 a diferentes temperaturas.

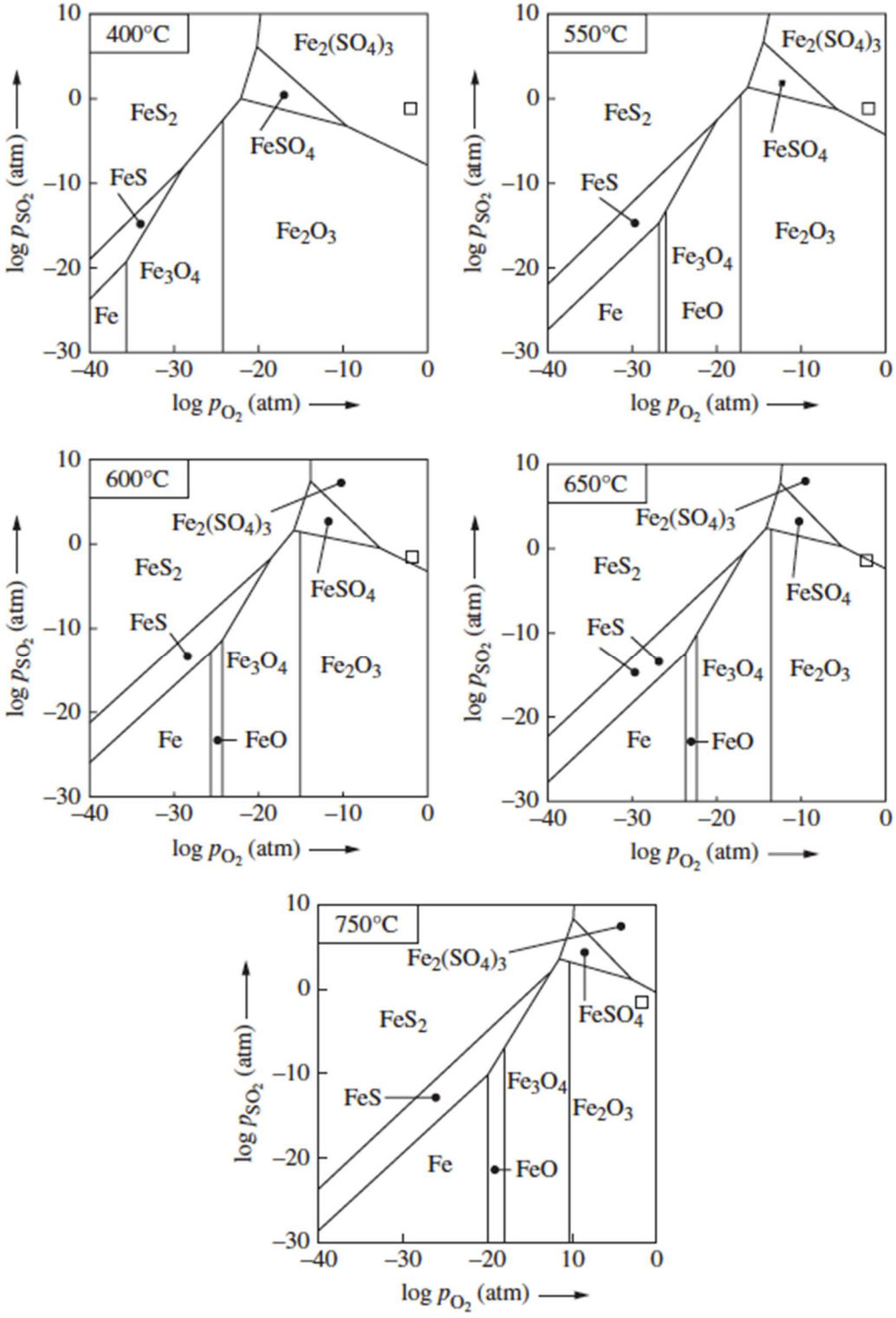


Figura 10.21- Diagramas de predominância do sistema Fe-S-O a 400, 550, 600, 650 e 750ºC. Ref.10.5.

A princípio, não há restrições quanto ao número de elementos no diagrama de predominância. Na Figura 10.22 é mostrado o diagrama de predominância do sistema Si-C-O-N a 1500K, que representa a pressão parcial de oxigênio em função da pressão parcial de nitrogênio.

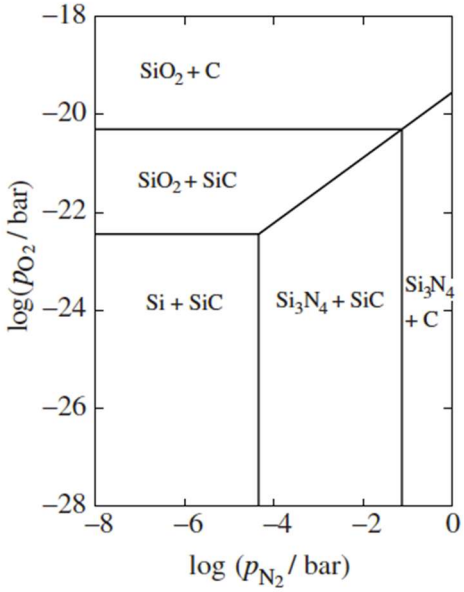


Figura 10.22- Diagrama de predominância do sistema Si-C-O-N a 1500K. Ref.10.3.

Exemplo 10.7- A composição de um gás em um reator que contém inicialmente NiS a 1000K foi medida e os valores são: $P_{SO_2} = 0,1 \text{atm}$ e $P_{O_2} = 10^{-12} \text{atm}$. Supondo que o reator tem alcançado o equilíbrio estável, determine qual fase condensada irá prevalecer no reator. Dados termodinâmicos:

$$NiS + \tfrac{3}{2}O_2 = NiO + SO_2 \qquad \Delta G_1^0 = -444120 + 74,37T \text{ em J}$$

$$Ni_3S_2 + \tfrac{7}{2}O_2 = 3NiO + 2SO_2 \qquad \Delta G_2^0 = -1157230 + 241,106T \text{ em J}$$

Compara-se inicialmente os sólidos NiO e NiS para avaliar qual é o mais estável. O valor de ΔG_r da reação $NiS + \frac{3}{2}O_2 = NiO + SO_2$ pode ser determinada A partir da Equação (10.13), considerando que os sólidos estão em seu estado padrão (atividade igual a 1):

$$\Delta G_r = \Delta G_1^0 + RT \ln \frac{\left(P_{SO_2}\right)}{\left(P_{O_2}\right)^{3/2}}$$

$$\Delta G_r = -444120 + 74,37 \times 1000 + 8,31 \times 1000 \times \ln \frac{0,1}{\left(10^{-12}\right)^{3/2}} = -44463,8$$

Como $\Delta G_r < 0$, o sólido NiO é mais estável que NiS sob as condições especificadas.

A próxima etapa é comparar e estabilidade dos sólidos: NiO e Ni_3S_2. O valor de ΔG_r da reação $Ni_3S_2 + \frac{7}{2}O_2 = 3NiO + 2SO_2$ é:

$$\Delta G'_r = \Delta G_2^0 + RT\ln\frac{\left(P_{SO_2}\right)^2}{\left(P_{O_2}\right)^{7/2}} = -150744,7$$

Como $\Delta G'_r$<0, o sólido NiO é mais estável que Ni_3S_2 sob as condições especificadas. Portanto, a fase condensada que prevalece no reator é NiO.

REFERÊNCIAS

10.1- M. Hasegawa, Ellingham Diagram. Treatise on Process Metallurgy, vol. 1, 2014.

10.2- Robert DeHoff, Thermodynamics in Materials Science. Taylor & Francis Group, 2006.

10.3- Svein Stølen, Tor Grande and Neil L. Allan, Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects. John Wiley & Sons Ltd, 2004.

10.4- John A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry. 11th ed. McGraw-Hill, 1979.

10.5- M. Shamsuddin et al., Sulphation Roasting of an Off-grade Copper Concentrate. Met. Mater. Process, vol. 1(1990)275-292.

10.6- David R. Gaskell and David E. Laughlin, Introduction to the Thermodynamics of Materials. Taylor & Francis Group, 2018.

EXERCÍCIOS

1) a) À temperatura de 25ºC, calcule a constante de equilíbrio da reação abaixo, sabendo que ΔG^0= -257,191kJ:

$$CO(g)+½O_2(g)=CO_2(g)$$

b) Qual é a relação da constante de equilíbrio da reação $2CO(g)+O_2(g)=2CO_2(g)$ com o valor de K determinado no item **a**?

2) Uma mistura de gases com 50% de CO, 25% de CO_2 e 25% de H_2 (fração molar em %) constitui a atmosfera de um forno a 900ºC. Encontre a composição de equilíbrio do gás CO-CO_2-H_2O-H_2 se a pressão total no forno é 1atm.

Dados termodinâmicos: $CO_2+H_2=H_2O+CO$ $\Delta G^0=(34900-30,96T)J$

3) O equilíbrio do sistema contendo MnO(s), Mn_3O_4(s) e O_2(g) foi analisado. As espécies sólidas estão em seus estados padrão. Foi encontrado que no equilíbrio as pressões parciais de O_2 eram:

$$P_{O_2}^{a} = 1,4x10^{-6}\,atm\,(T_a = 1000^oC) \quad P_{O_2}^{b} = 2,8x10^{-5}\,atm\,(T_b = 1100^oC)$$

Determine o valor da variação de entalpia da reação: $3MnO(s)+½O_2(g)=Mn_3O_4(s)$, supondo-a independente de T.

4) A constante de equilíbrio para a reação de síntese da amônia é igual a 775 a 25ºC, com base em seu estado padrão de gás ideal a 1atm: $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)=NH_3(g)$. A variação de entalpia associada com a reação é ΔH^0= -45,9kJ (calor da reação), suposta independente da temperatura. Estime a constante de equilíbrio da reação a 45ºC.

5) Considere o craqueamento do gás amônia a 300ºC. A que pressão total é a fração molar de N_2 em equilíbrio na mistura gasosa igual a 0,2? Calcule a variação de entalpia e entropia padrão da reação:

$$NH_3(g)=\tfrac{1}{2}N_2(g)+\tfrac{3}{2}H_2(g) \qquad \Delta G^0 = (43515\text{-}12,9T\ln T\text{-}15,85T)J.$$

6) Considere a reação de CaSi a 1000K com Si e Ca dissolvidos em um solvente. Suponha que o Ca tem atividade 0,5 na solução, ou seja, a pressão de vapor do cálcio dissolvido é 0,5 vezes a pressão de vapor do Ca puro e que CaSi é puro. Determine:

a) a atividade do Si em equilíbrio com Ca (a=0,5) e CaSi(s), sendo ΔG^0=-150480-2,09T (J);

b) a energia livre de Gibbs da reação Ca (a=0,5)+Si (a=0,4)=CaSi (a=0,8);

c) a reação do item (b) ocorrerá ou não?

7) Em um processo de redução, uma mistura gasosa consistindo em 24% de CO, 4% de CO_2, 60% de H_2 e 12% de H_2O (%molar) passa através de uma camada de pelotas de FeO, mantidas a 1100K em um reator. A pressão total do sistema é de 2,8atm. Supondo que as fases sólidas (em seus estados padrão) e gasosas estão em equilíbrio, determine a pressão parcial de CO. Considere as seguintes reações simultâneas no reator:

$$CO(g)+\tfrac{1}{2}O_2(g)=CO_2(g) \qquad \Delta G_1^0 = -281200+85,64T\,(J)$$
$$Fe(s)+\tfrac{1}{2}O_2(g)=FeO(s) \qquad \Delta G_2^0 = -264000+64,59T\,(J)$$
$$H_2(g)+\tfrac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g) \qquad \Delta G_3^0 = -247300+55,85T\,(J)$$

8) Utilizando o diagrama de Ellingham, que fornece a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação por mol de O_2, determine:

a) variação da energia livre de Gibbs padrão da reação $2Al(s)+1,5O_2(g)=Al_2O_3(s)$ a 1200ºC;

b) a variação de entropia molar (por mol de MgO) a 500K para a formação do óxido de magnésio;

c) a variação da energia livre de Gibbs padrão a 1000K para a reação:

$$SiO_2(s)+2C(s)=Si(s)+2CO(g)$$

d) a temperatura mínima em que a redução de SiO_2 pelo C(s) ocorrerá.

9) Verificar se uma mistura contendo 97% de $H_2O(g)$ e 3% H_2 (fração molar em %) é capaz de oxidar Ni a 1000K e a 1atm. Dados:

$$Ni+½O_2=NiO \rightarrow \Delta G^0= -145,9kJ \quad \text{e} \quad H_2+½O_2=H_2O \rightarrow \Delta G^0= -191,45kJ$$

10) Na oxidação de ligas Fe-Ni a 840ºC, ocorre a formação de FeO que é insolúvel na liga (a_{FeO}=1). Calcule a atividade do ferro na liga sabendo-se que ela se encontra em equilíbrio com uma mistura gasosa constituída por 57,5% H_2 e 42,5% H_2O a 840ºC. Dados:

$$Fe+½O_2=FeO \qquad \Delta G^0= -259369+62,49T \text{ (J)};$$

$$H_2+½O_2=H_2O \qquad \Delta G^0= -247300+55,85T \text{ (J)}.$$

11) Qual é a máxima pressão parcial de H_2O que pode ser tolerada na mistura H_2-H_2O, a uma pressão total de 1atm, sem a oxidação de Ni a 750ºC? Dados:

$$Ni(s)+\tfrac{1}{2}O_2(g)=NiO(s) \qquad \Delta G_1^0=-244320+98,44T \text{ (J)}$$

$$H_2(g)+\tfrac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g) \qquad \Delta G_1^0=-247300+55,85T \text{ (J)}$$

12) Utilizando o diagrama de Ellingham determine:

a) a pressão de dissociação de CoO a 1000°C;

b) a constante de equilíbrio para a reação de formação do SiO_2 a 800°C;

c) a razão CO/CO_2 em equilíbrio com Nb e NbO a 1360°C;

d) se a 1200°C, uma atmosfera com razão $P(H_2)/P(H_2O)=10^5$ vai evitar a oxidação de uma amostra de cromo metálico;

e) a razão P_{H_2}/P_{H_2O} de uma atmosfera que tenha a mesma pressão de O_2 de uma atmosfera $P_{CO}/P_{CO_2}=10^3$ a 900°C;

f) a pressão de O_2 para do item **e**.

13) O hidrogênio é frequentemente usado para proteger o Cr da oxidação a altas temperaturas. Contudo, $H_2(g)$ sempre contém traços de quantidades de $H_2O(g)$.

a) Que teor de umidade no $H_2(g)$ pode ser tolerado a 1300K antes que o Cr oxide?

b) Seria o equilíbrio na reação afetado pela mudança da pressão da mistura H_2-H_2O de 1atm para 2atm?

Dados:

$$2Cr + \tfrac{3}{2}O_2 = Cr_2O_3 \qquad \Delta G_1^0 = -1120300 + 259{,}8T\ (J)$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta G_2^0 = -247300 + 55{,}85T\ (J)$$

14) a) Usando os dados termodinâmicos abaixo, calcule a temperatura na qual a wustita (FeO) se decompõe em Fe metálico e magnetita: $4FeO(s) \rightarrow Fe(s) + Fe_3O_4(s)$, onde FeO se refere à wustita saturada com ferro metálico e magnética (Figura 10.23). b) Qual dos dois óxidos será formado primeiro a 500ºC, se o Fe puro é oxidado com um aumento gradual da pressão parcial de oxigênio de 0 a um valor alto?

$Fe(s) + ½O_2(g) = FeO(s)$ $\qquad \Delta G_1^0 = -263140 + 64{,}76T\ (J)$;

$3FeO(s) + ½\ O_2(g) = Fe_3O_4(s)$ $\qquad \Delta G_2^0 = -311569 + 122{,}78T\ (J)$.

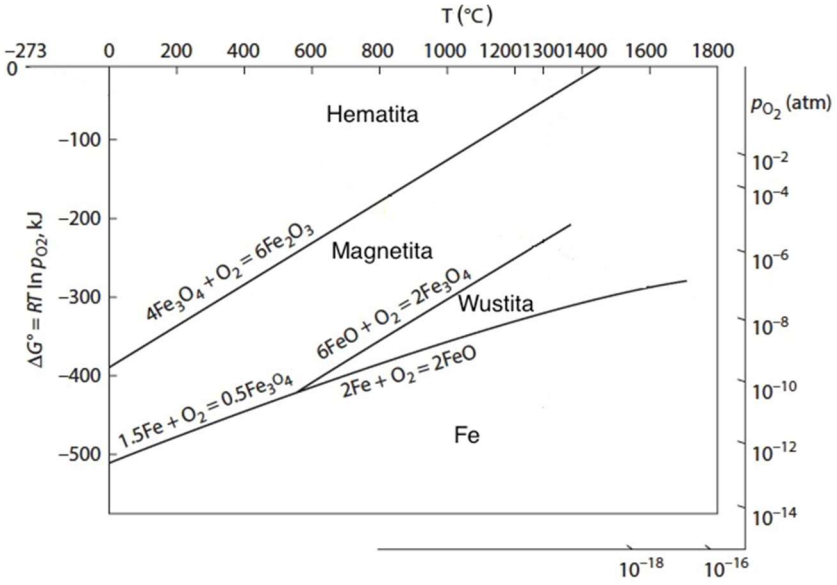


Figura 10.23- Estabilidade de fases no sistema FeO-Fe_2O_3-Fe_3O_4 como uma função de ΔG^0 e temperatura. Adaptada da Ref. 10.6.

15) Utilizando os dados termodinâmicos listados na Tabela 10.1 determine a pressão parcial de SO_2 em função da pressão parcial de O_2 para o equilíbrio das espécies sólidas em seus estados padrão: Ni-NiO, NiS-Ni_3S_2, Ni-Ni_3S_2 e NiO-Ni_3S_2.

Capítulo 11. Termodinâmica de Superfícies e Interfaces

11.1 INTRODUÇÃO

O propósito deste capítulo é introduzir os conceitos básicos dos efeitos das superfícies e interfaces sobre a termodinâmica dos materiais. As superfícies e interfaces são regiões do sistema físico que se encontram entre duas fases distintas e identificáveis da matéria; os sistemas heterogêneos foram descritos como um conjunto de regiões homogêneas (fases) separadas por superfícies ou interfaces. A superfície ou interface é quimicamente diferente do volume do material e a energia de superfície ou interface representa uma energia em excesso no sistema relativo ao volume do material.

A exata definição dos termos superfície e interface nem sempre é inequívoca. Para alguns autores, o termo superfície é usado para designar a região entre uma fase condensada (sólida ou líquida) e a fase vapor, que na prática é tratada como sólido–gás (normalmente ar), e o termo interface é usado para designar a região entre duas fases condensadas. Enquanto os termos superfície e interface são usados para indicar situações distintas, eles são na prática intercambiáveis, e o exato uso depende mais da preferência pessoal do que de uma definição física. Neste capítulo será usado o termo interface para designar, de modo geral, a região de contato sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-vapor (sólido-gás), líquido-líquido e líquido-vapor (líquido-gás).

Quando se considera as propriedades macroscópicas de um sistema, a contribuição das interfaces pode ser negligenciada se as regiões homogêneas (fases) são grandes. Para contextualizar a contribuição das interfaces, observe a Figura 11.1, onde é representada a variação da entalpia de formação do NaCl em função do tamanho dos cristais cúbicos de aresta **a**. Quando o tamanho do cubo diminui, a variação da entalpia de formação do NaCl torna-se menos negativa, pois a energia interfacial é positiva (energia é requerida para formar interfaces) e a relativa contribuição da interface aumenta com a diminuição do tamanho do cubo. A contribuição da energia interfacial torna-se significante quando os cubos são menores que $\approx 1\mu m$. Assim, um sistema termodinâmico pode ser analisado em termos de propriedades do volume do sistema quando as regiões homogêneas são maiores que $\approx 1\mu m$.

Embora a energia de interface ou energia de superfície possa ser desprezada em sistemas macroscópicos, ela ainda é muito importante em diferentes estudos, tais como: - a cinética de mobilidade atômica através das interfaces nos processos de nucleação e crescimento de cristais; - as reações químicas heterogêneas que envolvem interfaces, por meio das quais

matéria e energia são transportadas, independente da magnitude da área; - as propriedades e a síntese de materiais em escala nanométricas (nanotecnologia); - a termodinâmica de revestimentos de materiais.

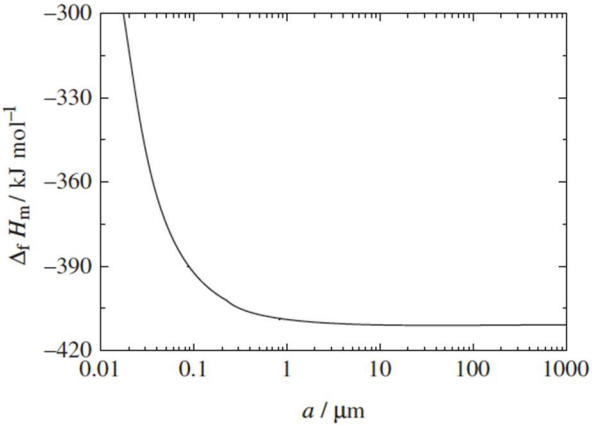


Figura 11.1- Variação da entalpia molar de formação do NaCl em função do comprimento da aresta dos cristais cúbicos de NaCl. Ref.11.1.

A teoria termodinâmica das interfaces entre fases isotrópicas foi formulada inicialmente por Gibbs e baseia-se na definição da grandeza física tensão superficial ou tensão interfacial, σ, que é uma energia em excesso por unidade de área associada às interfaces líquidas. Em sistemas anisotrópicos, define-se, na termodinâmica das interfaces, o termo energia de superfície ou energia de interface, γ. A energia de superfície é definida como a energia de formação de uma nova superfície de equilíbrio por unidade de área obtida pela clivagem de um cristal em duas partes separadas. A energia de superfície é geralmente anisotrópica, pois as ligações químicas quebradas em decorrência da clivagem dependem da orientação cristalográfica.

Por exemplo, em sistemas metálicos três tipos de interfaces são importantes: - superfícies livres de um cristal (interface sólido/vapor), comum em todos os cristais; - contornos de grão (interfaces α/α), que separam cristais com a mesma composição e estrutura cristalina, mas com uma diferente orientação cristalográfica; - interfaces interfásicas (interfaces α/β), que separam duas diferentes fases que podem ter diferentes estruturas cristalinas e/ou composições e, portanto, inclui as interfaces sólido/líquido.

11.2 MODELO DE INTERFACE DE GIBBS. TENSÃO SUPERFICIAL

11.2.1 Modelo de interface de Gibbs

A presença de uma interface geralmente influencia todos os parâmetros de um sistema e

para estudar a termodinâmica de um sistema com uma interface, divide-se esse sistema em três partes: duas fases α e β e a interface I. Gibbs reconheceu a dificuldade de se abordar uma região interfásica, de volume muito menor que as fases adjacentes e de espessura de algumas camadas atômicas, do mesmo modo que as fases. Gibbs propôs substituir a interface real por uma superfície imaginária ou divisória; o volume da interface imaginária é igual zero, $\mathbf{V^{\Sigma}=0}$.

Na Figura 11.2 é ilustrada a região entre duas fases homogêneas α e β, usando como propriedade a densidade (ρ) das fases. A densidade das fases α e β varia através da interface real entre elas (Figura 11.2a). Se o sistema está em equilíbrio interno e nenhum campo de forças externo atua sobre mesmo, as propriedades intensivas temperatura (T) e potencial químico do componente **k** (μ_k) dentro de cada fase não variam com a posição fora da região física da descontinuidade (interface).

Uma superfície imaginária ou divisória (Σ) é então posicionada de forma arbitrária e convenciona-se tomar todo o volume à esquerda dela como fase α e todo aquele à direita dela com fase β (Figura 11.2b). A localização da superfície imaginária é arbitrária, exceto que ela deve ser posicionada dentro da descontinuidade física da propriedade termodinâmica (no caso a densidade). Uma vez que a localização da superfície imaginária seja escolhida, associada a uma das propriedades do sistema, ela deve ser mantida para todas as outras propriedades. Como o sistema está em equilíbrio interno, as propriedades intensivas temperatura (T) e potencial químico do componente k (μ_k) dentro de cada fase e na superfície imaginária Σ não variam com a posição.

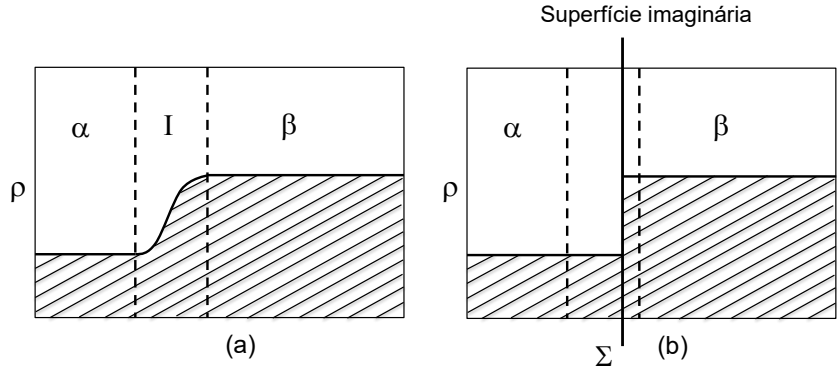


Figura 11.2- a) Variação da densidade das fases através da zona de transição; b) sistema hipotético com a superfície imaginária e a variação da função degrau da densidade.

No modelo de superfície de Gibbs, a superfície imaginária Σ não tem espessura e ela somente separa geometricamente duas fases homogêneas. Uma propriedade termodinâmica associada à interface, ou seja, o excesso superficial da propriedade termodinâmica do sistema,

é obtida imaginando o sistema hipotético (Figura 11.2b) no qual a propriedade termodinâmica das fases α e β são mantidas constantes até a superfície imaginária, onde existe a descontinuidade na propriedade. O valor de qualquer propriedade termodinâmica para o sistema como um todo diferirá da soma dos valores da propriedade termodinâmica das duas fases envolvidas no sistema hipotético e esse valor da propriedade termodinâmica em excesso, que pode ser positiva ou negativa, é atribuída à interface.

No modelo de Gibbs, a interface não tem espessura e seu volume é zero:

$$V' = V'^{\alpha} + V'^{\beta} \quad \text{e} \quad V^{\Sigma} = 0 \tag{11.1}$$

onde V', V'^{α}, V'^{β} e V^{Σ} são os volumes do sistema, da fase α, da fase β e da interface Σ (superfície imaginária), respectivamente.

Supondo um sistema multicomponente, as propriedades extensivas podem ser escritas como a soma de três parcelas: uma da fase α, uma da fase β e uma da interface Σ. Exemplos são a energia interna, a entropia e o número de mols de um componente **k**:

$$U' = U'^{\alpha} + U'^{\beta} + U^{\Sigma} \tag{11.2}$$

$$S' = S'^{\alpha} + S'^{\beta} + S^{\Sigma} \tag{11.3}$$

$$n_k = n_k^{\alpha} + n_k^{\beta} + n_k^{\Sigma} \tag{11.4}$$

O número de mols de um componente **k** nas duas fases adjacentes à interface é dado por n_k^{α} e n_k^{β}. Desde que o balanço de massa do sistema como um todo deve ser obedecido, é necessário supor que a superfície imaginária contém um certo número de mols do componente **k**, n_k^{Σ}. A partir (11.4), o número de mols de **k** em excesso na superfície ou o número de mols de **k** adsorvido ou presente na superfície é definido como:

$$n_k^{\Sigma} = n_k - n_k^{\alpha} - n_k^{\beta}$$

Pode-se definir uma grandeza que represente a **concentração superficial do componente k**, Γ_k:

$$\Gamma_k = \frac{n_k^{\Sigma}}{A} \tag{11.5}$$

onde A é a área interfacial e a concentração superficial é dada em número de mols por unidade de área: mol/m^2. O valor de Γ_k pode ser positivo ou negativo, dependendo localização da superfície imaginária.

Outras propriedades em excesso superficial podem ser definidas, tais como energia interna superficial e entropia superficial, U^{Σ} e S^{Σ}, respectivamente.

No modelo de Gibbs com uma superfície imaginária, existe um problema: onde posicionar

precisamente a superfície imaginária. Para avaliar essa situação, seja uma interface líquido-vapor em um sistema fechado, em que o líquido é puro. A concentração (número de mols por unidade de volume) diminui continuamente da concentração do líquido para a concentração mais baixa do vapor (Figura 11.3). É natural posicionar a superfície imaginária no meio da região da interface de modo que Γ=0: as duas áreas na cor cinza à esquerda e à direita da superfície imaginária são iguais (Figura 11.3a).

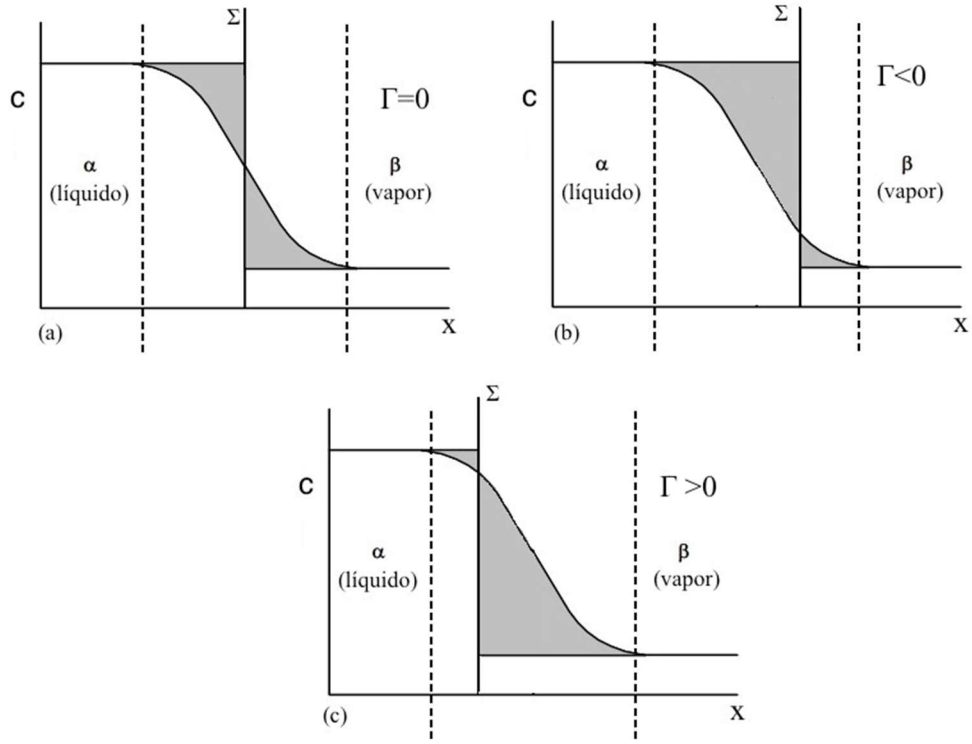


Figura 11.3- Dependência da concentração superficial Γ com a posição da superfície imaginária de Gibbs.

Se a superfície imaginária é colocada mais para a fase vapor (Figura 11.3b), o número de mols do componente, calculado a partir das concentrações, é maior que o número de mols real do componente (n), $n^{\alpha} + n^{\beta} > n$, o que resulta da Equação (11.5): $n^{\Sigma}<0$ e Γ<0. Se a superfície imaginária é colocada mais para a fase líquida (Figura 11.3c), o número de mols do componente, calculado a partir das concentrações, é menor que o número de mols real do componente, $n^{\alpha} + n^{\beta} < n$, o que resulta da Equação (11.5): $n^{\Sigma}>0$ e Γ >0.

11.2.2 Tensão superficial ou interfacial (σ)

Para definir a tensão superficial (ou tensão interfacial), seja uma mudança reversível em sistema aberto avaliada por meio da variação da energia interna. O valor de dU′ pode ser

calculado a partir da Equação (4.3):

$$dU' = T\,dS' - P\,dV' + \sum_{k=1}^{c}\mu_k dn_k \tag{11.6}$$

Para um processo reversível em que a interface está fixa, o volume de cada uma das fases fica constante ($dV'=0$) e a Equação (11.6) aplicada a uma fase torna-se:

$$dU' = T\,dS' + \sum_{k=1}^{c}\mu_k dn_k \tag{11.7}$$

A variação infinitesimal da energia interna superficial pode ser expressa em termos da variação infinitesimal da energia interna das fases separadas por uma interface fixa (Equação 11.2), supondo constante a temperatura:

$$dU^{\Sigma} = dU' - dU'^{\alpha} - dU'^{\beta}$$

$$dU'^{\alpha} = TdS'^{\alpha} + \sum_{k=1}^{c}\mu_k^{\alpha} dn_k^{\alpha} \quad \text{e} \quad dU'^{\beta} = TdS'^{\beta} + \sum_{k=1}^{c}\mu_k^{\beta} dn_k^{\beta}$$

$$dU^{\Sigma} = TdS' + \sum_{k=1}^{c}\mu_k dn_k - TdS'^{\alpha} - \sum_{k=1}^{c}\mu_k^{\alpha} dn_k^{\alpha} - TdS'^{\beta} - \sum_{k=1}^{c}\mu_k^{\beta} dn_k^{\beta}$$

$$dU^{\Sigma} = TdS' + \sum_{k=1}^{c}\mu_k dn_k - TdS'^{\alpha} - \sum_{k=1}^{c}\mu_k dn_k^{\alpha} - TdS'^{\beta} - \sum_{k=1}^{c}\mu_k dn_k^{\beta} \tag{11.8}$$

onde $\mu_k = \mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta}$ e $T=T^{\alpha}=T^{\beta}=T^{\Sigma}$, pois o sistema está em equilíbrio interno.

Agrupando os termos da Equação (11.8) e usando as equações (11.3) e (11.4):

$$dU^{\Sigma} = T\left(dS' - dS'^{\alpha} - dS'^{\beta}\right) + \sum_{k=1}^{c}\mu_k\left(dn_k - dn_k^{\alpha} - dn_k^{\beta}\right)$$

$$dU^{\Sigma} = T\,d\left(S' - S'^{\alpha} - S'^{\beta}\right) + \sum_{k=1}^{c}\mu_k d\left(n_k - n_k^{\alpha} - n_k^{\beta}\right)$$

$$dU^{\Sigma} = T\,dS^{\Sigma} + \sum_{k=1}^{c}\mu_k dn_k^{\Sigma} \tag{11.9}$$

onde U^{Σ}, S^{Σ} e n_k^{Σ} são a energia interna superficial, a entropia superficial e o número de mols de **k** superficial, respectivamente.

Se a localização da superfície imaginária Σ muda, enquanto sua forma geométrica mantém-se inalterada, a energia interna, entropia e número de mols em excesso na interface variam. A termodinâmica da interface depende da localização da superfície imaginária Σ, mas a Equação (11.9) sempre se aplica.

O efeito das variações da forma geométrica da interface sobre a energia interna superficial pode ser deconvoluída em duas contribuições: variação na energia associada com variação na área da interface e variação na energia relacionada a variação na curvatura da interface. Para

sistemas nos quais a espessura física real da interface é muito menor do que o raio de curvatura da interface, Gibbs demonstrou que a superfície imaginária pode ser posicionada de tal forma que a contribuição da curvatura da interface se torne negligenciável. Nessa posição da superfície imaginária, apenas o termo associado à variação da área da interface precisa ser considerado. Logo: $U=U(S,V,n_k,A)$, onde A é a área da interface.

A variação infinitesimal na energia interna superficial (Equação 11.9) torna-se:

$$dU^{\Sigma} = T\,dS^{\Sigma} + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k^{\Sigma} + \sigma\,dA \tag{11.10}$$

onde A é área da interface, σ é a **tensão superficial** ou interfacial e $V^{\Sigma}=0$.

Se a área da interface pode variar, os volumes das fases podem variar, mas a soma desses volumes mantém-se constante. A partir (11.6), a variação na energia interna das duas fases adjacentes à interface é:

$$\begin{aligned} dU'^{\alpha} &= TdS'^{\alpha} - P^{\alpha}dV'^{\alpha} + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k^{\alpha} \\ dU'^{\beta} &= TdS'^{\beta} - P^{\beta}dV'^{\beta} + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k^{\beta} \end{aligned} \tag{11.11}$$

Incorporando os valores das equações (11.10) e (11.11) na Equação (11.2):

$$dU' = dU'^{\alpha} + dU'^{\beta} + dU^{\Sigma}$$

$$dU' = T\left(dS'^{\alpha} + dS'^{\beta} + dS^{\Sigma}\right) - P^{\alpha}dV'^{\alpha} - P^{\beta}dV'^{\beta} + \sum_{k=1}^{c} \mu_k \left(dn_k^{\alpha} + dn_k^{\beta} + dn_k^{\Sigma}\right) + \sigma\,dA$$

$$dU' = TdS' - P^{\alpha}dV'^{\alpha} - P^{\beta}dV'^{\beta} + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k + \sigma\,dA \tag{11.12}$$

onde a tensão superficial é definida como:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U'}{\partial A}\right)_{S',V'^{\alpha},V'^{\beta},n_k} \tag{11.13}$$

A definição de tensão superficial é baseada no modelo de superfície imaginária de Gibbs. A tensão está relacionada a uma interface que se comporta mecanicamente como uma membrana estirada uniformemente e isotropicamente por uma força, que é a mesma em todos os pontos e em todas as direções. A unidade de tensão superficial é J/m^2.

A origem microscópica da tensão superficial está associada às interações intermoleculares, enquanto, do ponto de vista macroscópico, a tensão superficial pode ser vista como uma força agindo ao longo da interface ou uma energia por unidade de área superficial.

Quando um líquido ocupa um recipiente, pode-se perceber a separação que há entre o líquido e o ambiente. Isso ocorre porque as interações entre as moléculas do líquido na

interface são diferentes das interações no interior do líquido. Para analisar esse efeito, seja uma molécula na vizinhança de uma interface líquido-vapor; a vizinhança dessa molécula é diferente das moléculas no interior do volume do líquido. Isso é usualmente representado esquematicamente desenhando as ligações atrativas em torno das moléculas, como mostrado na Figura 11.4. O número de ligações das moléculas na interface é muito menor do que o número de ligações das moléculas no interior do líquido, o que resulta em um aumento da energia interna na interface. Assim, define-se a tensão superficial a partir da energia interna do sistema, e σ representa a energia interna necessária para aumentar a área interfacial em uma unidade.

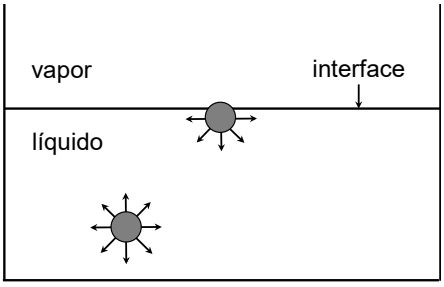


Figura 11.4- Esquema mostrando a falta de ligações intermoleculares na interface.

As interações entre as moléculas de um líquido são chamadas de **forças de coesão**. Na interface, as moléculas do líquido interagem com as moléculas ao lado e abaixo delas. No interior do líquido, as moléculas são rodeadas por outras moléculas e há interações em todas as direções, ou seja, as moléculas são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas. Na interface, as forças atrativas estão direcionadas para baixo e para os lados, pois acima delas não há moléculas do líquido. Isso faz com que as moléculas na interface se tornem mais coesas e formem uma espécie de "película elástica" sobre o líquido, em decorrência da desigualdade das forças de atração entre as moléculas do líquido. Esse fenômeno manifesta-se de forma mais pronunciadas em líquidos que apresentam forças intermoleculares intensas, como a água.

A força atrativa resultante que atua sobre a molécula do líquido na interface tende a puxar as moléculas da interface para o interior da massa líquida, mas essa força é equilibrada pelas forças repulsivas das moléculas abaixo da interface que estão sendo comprimidas. A força líquida de atração faz com que a interface se contraia em torno do líquido e as forças de repulsão das moléculas a contrabalança até um ponto em que a área de interface é mínima. Se um líquido não sofre ação de forças externas, há a tendência desse líquido formar uma esfera, que é a forma geométrica que apresenta uma área superficial mínima para um dado volume.

A tensão superficial se origina das forças de atração intermoleculares, que são as forças de coesão que atuam na interface líquido-vapor. A existência de forças na interface líquido-vapor pode ser demonstrada com o dispositivo simples, esquematizado na Figura 11.5, em que um laço de linha fina tem suas extremidades presas a um arame em forma de anel. Ao mergulhar o conjunto em uma solução contendo água + sabão, observa-se a formação de uma película na parte interna do anel, onde o laço flutua livremente sem forma definida. Nessa situação as moléculas do líquido, tanto na parte interna quanto na parte externa do laço, exercem forças sobre a linha, que a mantém em equilíbrio. Quando a película na parte interna do laço é destruída, o laço assume a forma circular devido às forças radiais exercidas pelas moléculas sobre a superfície da película.

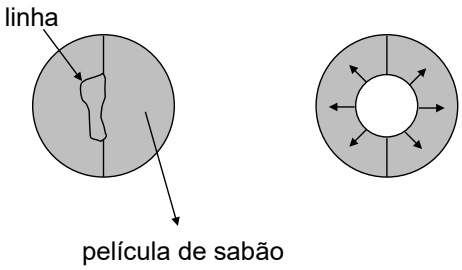


Figura 11.5- Película formada em um anel mergulhado em uma solução de água + sabão; removendo a película do interior do anel a linha assume a forma circular.

A tensão superficial de um líquido pode ser determinada medindo-se a força por unidade de comprimento necessária para aumentar a área da superfície do líquido. Considere um fio dobrado em forma de U sobre o qual um outro fio de comprimento ℓ pode deslizar sem atrito, como mostrado na Figura 11.6. O conjunto é imerso em uma solução contendo água + sabão e em seguida é retirado formando uma película líquida. Se o fio móvel for liberado, observa-se que ele é puxado pelo líquido devido à tensão superficial que tende a minimizar a interface do líquido. Para manter o fio em equilíbrio é necessário aplicar uma força F de mesmo módulo e sentido oposto à força exercida pelas moléculas no interior do líquido sobre o fio.

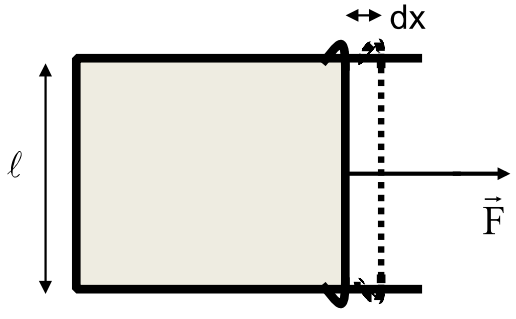


Figura 11.6- Fio mantido em equilíbrio pela força F.

Se o fio se desloca de **dx** em translação uniforme sob a ação da força externa F, a energia necessária para mover as moléculas do interior do líquido para sua interface (superfície da película) é igual ao trabalho realizado pela força externa F. A tensão superficial é definida como sendo a razão entre o trabalho externo necessário para aumentar a área da interface do líquido e essa área. Como a película tem duas interfaces o incremento na sua área é $2\ell dx$:

$$\sigma = \frac{dW}{dA} = \frac{F\,dx}{2\ell\,dx}$$

$$\sigma = \frac{F}{2\ell} \tag{11.14}$$

Assim, a **tensão superficial** é definida como a força por unidade de comprimento necessária para aumentar a área da superfície do líquido. A unidade de σ é $N/m=J/m^2$.

Existem vários métodos usados na medição da tensão superficial de líquidos, que incluem: método da ascensão ou depressão capilar, método da lâmina de Wilhelmy, método do anel ou de du Nouy e método do peso da gota. Para exemplificar, dois métodos são apresentados: da ascensão ou depressão capilar e do anel.

Método do anel para medir σ

A Equação (11.14) é utilizada para se medir a tensão superficial de líquidos. Um dos métodos, conhecido como método do anel, consiste em um anel metálico circular de raio **r** suspenso em uma balança de torção e de uma base de altura ajustável, onde é apoiado o recipiente contendo o líquido. Com a balança zerada, considerando o peso do anel, eleva-se o recipiente até que o líquido entre em contato com o anel. Em seguida, o recipiente é abaixado lentamente esticando a película de líquido que se forma em torno do anel, como mostrado na Figura 11.7. Quando o anel está em equilíbrio, a balança indicará a força que o líquido exerce sobre o anel devido à tensão superficial em função do deslocamento do anel da superfície do líquido. Quando essa força é máxima (F), o anel desprende-se do líquido e a tensão pode ser calculada pela equação:

$$\sigma = \frac{F}{4\pi r} \tag{11.15}$$

Na Tabela 11.1 estão listados os valores das tensões superficiais de alguns líquidos em contato com o ar. Pode-se observar que o mercúrio tem uma alta tensão superficial devido às forças de coesão entre suas moléculas serem muito fortes, ou seja, as ligações intermoleculares no Hg são muito fortes. É importante lembrar que o Hg é líquido à temperatura ambiente.

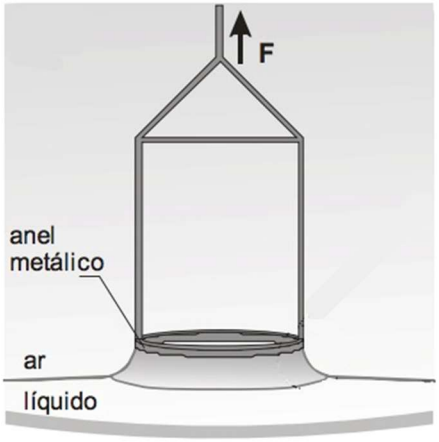


Figura 11.7- Medição da tensão superficial pelo método do anel.

Tabela 11.1- Tensão superficial de alguns líquidos.

Líquido	Temperatura (ºC)	Tensão superficial (N/m)
Álcool etílico	20	0,0223
Glicerina	20	0,0631
Mercúrio	20	0,465
Água	0	0,0756
Água	20	0,0728
Água	60	0,0662
Água	100	0,0589
Oxigênio	-193	0,015

Dois conceitos são importantes para entender o comportamento da água e do Hg quando colocados em uma superfície de vidro. As **forças de coesão** são forças intermoleculares de atração responsáveis por manter unidas as moléculas de um mesmo líquido. As **forças de aderência** (ou de adesão) são forças atrativas que atuam entre as moléculas de um líquido e as moléculas da superfície de um sólido quando ambos estão em contato direto. Assim, quando uma pequena quantidade de água é colocada sobre a superfície de um vidro ela se espalha e adere a ele. No entanto, se uma pequena quantidade de Hg for colocada sobre a superfície de um vidro, o Hg não espalha sobre o vidro, pois as forças de coesão entre as moléculas do Hg líquido (alta tensão superficial) superam as forças de aderência.

Observa-se na Tabela 11.1 o efeito da temperatura sobre a tensão superficial da água. Com o aumento da temperatura da água, a agitação térmica das moléculas se intensifica, reduzindo as forças de coesão e, consequentemente, a tensão superficial.

Método da ascensão capilar - Capilaridade

Sabe-se da hidrostática que ao preencher vários vasos comunicantes com um determinado líquido, esse sempre atinge a mesma altura em todos os vasos. Entretanto, para tubos de pequeno diâmetro (tubos capilares) essa afirmação não é verdadeira, devido aos fenômenos relacionados com a tensão superficial do líquido em contato com uma parede sólida.

Considere um tubo capilar cilíndrico de vidro com extremidades abertas e raio **r**. Ao inserir o tubo em um recipiente contendo um líquido, por exemplo água, verifica-se um desnível **h** entre a superfície livre do líquido no recipiente e a superfície do líquido dentro do tubo capilar (Figura 11.8). Se o líquido for o Hg, observa-se que o nível do líquido no tubo capilar está abaixo do nível do líquido no recipiente (Figura 11.9).

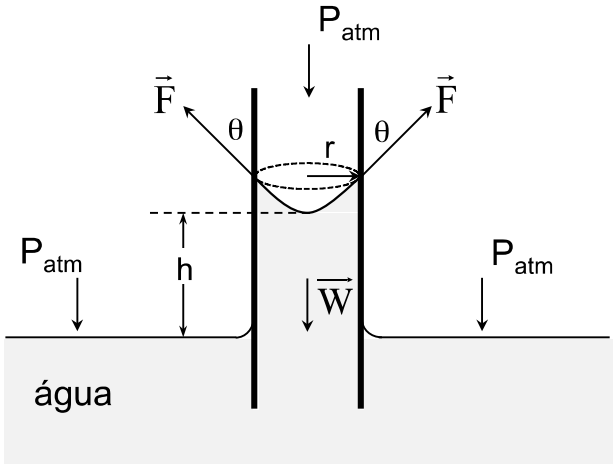


Figura 11.8- Efeito da capilaridade. Ascenção capilar da água.

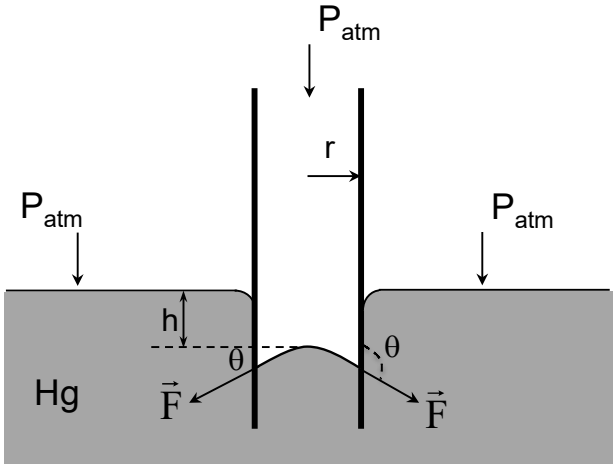


Figura 11.9- Efeito da capilaridade. Depressão capilar do Hg.

O termo **capilaridade** se refere à propriedade física que os fluidos têm de subir ou descer em tubos extremamente finos. Esse fenômeno está associado às forças de coesão entre as

moléculas do líquido e as de adesão entre as moléculas do líquido e as moléculas da parede do tubo capilar de vidro. No caso da água, as forças de adesão entre as moléculas da água e a parede do tubo capilar são maiores que as de coesão entre as moléculas de água, o que leva à tendência da água aderir e subir pela parede do tubo, formando um menisco côncavo. Para o Hg, as forças de coesão entre suas moléculas superam as forças de adesão entre as moléculas de mercúrio e a parede do tubo capilar, o que resulta na tendência do Hg de não aderir à parede do tubo, formando um menisco convexo.

No caso da água, o ângulo de contato (θ), medido entre a parede do tubo e a tangente a superfície do menisco no ponto de contato da parede, está entre 0 e 90º (Figura 11.8) e para fins práticos considera-se θ=0 no caso da água e vidro. Para meniscos convexos, caso do Hg, o ângulo de contato está entre 90 e 180º (Figura 11.9). No sistema Hg-tubo capilar de vidro, considera-se normalmente θ=140º.

Analisando a Figura 11.8, a tensão superficial proporciona uma força $\vec{F}$ que age na fronteira circular entre a água e o vidro. A força $\vec{F}$ é orientada pelo ângulo de contato θ, que é determinado pela competição entre as forças de coesão e de adesão. A componente vertical da força $\vec{F}$ puxa a água para cima no tubo até a altura **h** e a essa altura a componente vertical de $\vec{F}$ é oposta ao peso da coluna de água de altura **h** e raio **r**, $\vec{W}$.

A componente vertical da força $\vec{F}$ é devida a tensão superficial do líquido (σ) e age ao longo do perímetro da superfície do menisco do líquido. Como a tensão superficial é definida como sendo força por unidade de comprimento:

$$F_{\perp} = F\cos\theta = 2\pi r\sigma\cos\theta \tag{11.16}$$

O peso da coluna de líquido de densidade **ρ** pode ser determinado supondo que o volume de líquido seja o de um cilindro de altura **h** e raio **r**:

$$W = \rho g V = \pi r^2 h\rho g \tag{11.17}$$

onde **g** é a aceleração da gravidade. No equilíbrio, tem-se $F_{\perp} = W$, o que resulta em:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho r g} \tag{11.18}$$

O efeito da capilaridade pode ser usado para se determinar a tensão superficial de um líquido (σ) por meio da medição da altura (**h**) e do ângulo de contato (θ), conhecendo-se o raio do tubo capilar (**r**) e a densidade do líquido (ρ):

$$\sigma = \frac{h\rho r g}{2\cos\theta} \tag{11.19}$$

Exemplo 11.1- Uma bolha de sabão é constituída por uma pequena porção de líquido entre duas membranas superficiais, contendo ar no seu interior. Sua forma de equilíbrio corresponde à configuração de menor energia, ou seja, de menor área por unidade de volume: forma esférica. O ar no interior da bolha está em equilíbrio e a pressão é a mesma em todos os pontos internos da bolha; a pressão externa também é constante (pressão atmosférica). A diferença entre a pressão interna e a pressão externa é denominada de pressão manométrica.

A pressão manométrica está relacionada à tensão superficial da bolha de sabão e ao seu raio **R**. Considere que o peso do sabão líquido entre as duas membranas superficiais é negligenciável, que pressão externa é P_{atm}, a pressão interna é P e a tensão superficial é σ. O estado de equilíbrio do sistema pode ser avaliado pelas forças que atuam na semiesfera representativa da bolha, esquematizada na Figura 11.10: força associada à pressão externa (F_{atm}), força associada à pressão interna (F_P) e força associada à tensão superficial (F).

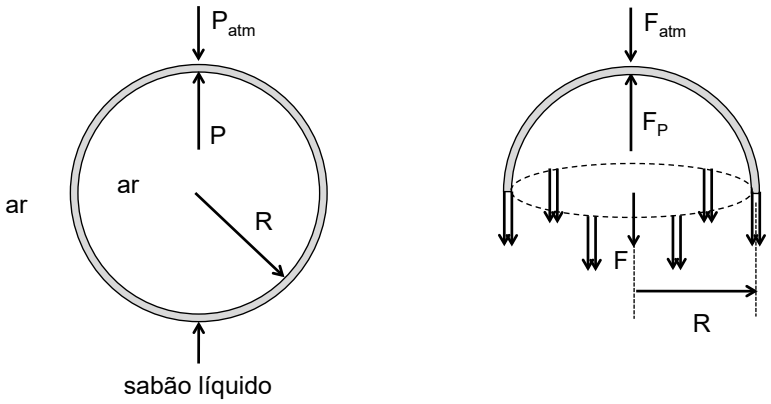


Figura 11.10- Pressão interna em uma bolha de sabão.

As forças associadas às pressões podem ser calculadas multiplicando a pressão pela projeção da área superficial sobre plano horizontal; a força devido à tensão superficial é dada pelo dobro (duas interfaces) do produto da tensão superficial pelo perímetro do $2\pi R$:

$$F_P = F_{atm} + F \quad \Rightarrow \quad P\pi R^2 = P_{atm}\pi R^2 + 2\sigma 2\pi R$$

$$P = P_{atm} + \frac{4\sigma}{R} \quad \text{ou} \quad \Delta P = \frac{4\sigma}{R} \tag{11.20}$$

onde ΔP é a pressão manométrica. Esta equação é denominada de **equação de Laplace** e afirma que a pressão manométrica no interior de uma membrana elástica (diferença de pressão entre o interior e o exterior da membrana) é diretamente proporcional à tensão superficial da membrana (nesse caso a tensão superficial é uma propriedade da membrana de água + sabão) e inversamente proporcional ao raio de curvatura da membrana.

Um fenômeno explicado pela equação de Laplace se refere duas bolhas de sabão, de raios R_1 e R_2 ($R_1<R_2$), conectadas por um tubo capilar que contém um pequeno registro (Figura 11.11). Estando o sistema sob a mesma pressão ambiente, a bolha de raio R_1 terá uma pressão interna maior que a bolha de raio R_2. Se o registro do tubo for aberto, a tendência natural é que o gás seja expulso da bolha de menor raio e maior pressão, sendo transportado para a bolha de maior raio. Portanto, a tendência termodinâmica é de que a bolha maior cresça às expensas da menor.

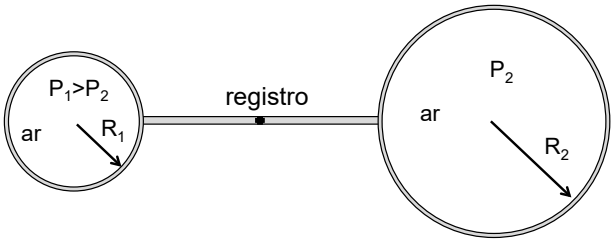


Figura 11.11- Esquema de duas bolhas de sabão interligadas por um tubo capilar.

No caso de uma gota esférica de água, existe apenas uma interface (superfície), e o valor da diferença de pressão entre o interior e exterior da gota vale:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \qquad (11.20a)$$

11.3 ENERGIA DE SUPERFÍCIE (γ)

11.3.1 Definição

A definição da tensão superficial está relacionada a uma interface que se comporta mecanicamente como uma membrana estirada uniformemente e isotropicamente por uma força que é a mesma em todos os pontos da interface. A propriedade superficial definida dessa maneira não é sempre aplicável aos sólidos. A **energia de superfície ou energia de interface** é definida levando-se em conta a anisotropia dos sólidos cristalinos. Na literatura, é frequente considerar os termos tensão superficial e energia de superfície como intercambiáveis; embora isso possa ser útil do ponto vista prático não é estritamente correto.

A energia de superfície de um material depende de vários fatores, tais como: estrutura cristalina, composição química do sistema e temperatura. A energia de superfície de sólidos também depende das fases que formam a interface, que pode ser sólido-vapor, que na prática é tratada como sólido–gás (normalmente ar), sólido-líquido e sólido-sólido (exemplos: contorno de grão, falha de empilhamento e contornos de macla).

A energia de superfície (γ) corresponde ao trabalho reversível necessário para a formação

de uma nova superfície, por unidade de área, obtida pela clivagem de um cristal em duas partes distintas, sob condições de temperatura, pressão e número de mols constantes. O trabalho requerido para aumentar a área superficial de um sistema unário de **dA** é dado por:

$$\delta W' = \gamma \, dA \tag{11.21}$$

onde γ é energia de superfície dada em J/m^2. A energia de superfície de acordo com essa definição não pode ser isotrópica, desde que as ligações químicas quebradas devido à clivagem dependem da orientação do cristal. A energia de superfície é uma quantidade escalar, que será isotrópica para líquidos, mas deve ser uma função da orientação cristalográfica das interfaces em sólidos cristalinos.

A energia livre de Gibbs de um sistema multicomponente, considerando a formação da interface, pode ser escrita (Equação 4.7):

$$dG' = -S'dT + V'dP + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k + \gamma \, dA \tag{11.22}$$

onde:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G'}{\partial A} \right)_{T,P,n_k} \tag{11.23}$$

A formação de uma interface leva a uma contribuição positiva à energia livre de Gibbs. No caso de fases isotrópicas, a tensão superficial e a energia de superfície são iguais.

Basicamente, a energia de superfície está associada ao número de ligações por unidade de área superficial e à magnitude das forças de ligação. Diferentes interfaces no cristal têm diferentes números de ligações químicas por unidade de área superficial e o valor medido da energia de superfície para cristais é frequentemente um valor médio sobre as diferentes interfaces do cristal. As energias de superfície associadas aos diferentes tipos de interfaces do cristal determinam sua forma de equilíbrio. Esse importante fenômeno ocorre para interfaces sólido-vapor (sólido-gás) e é diferente quando se analisa as interfaces líquido-gás (ou líquido-vapor). Para a interface líquido-vapor, a tensão superficial é independente da orientação, e a forma de equilíbrio é uma esfera, que representa a menor área superficial por unidade de volume de um objeto. Experimentos indicam que: - a forma esférica torna-se também energicamente favorável para sólidos a altas temperaturas; - a diferença de energia de superfície entre diferentes interfaces é menos importante a altas temperaturas.

11.3.2 Efeito da curvatura da interface sobre as condições de equilíbrio

Para avaliar o efeito da curvatura da interface sobre as condições de equilíbrio, sejam duas

fases homogêneas α e β separadas por uma interface curva Σ, constituindo um sistema com **c** componentes isolado de sua vizinhança. A interface é geometricamente caracterizada pelos raios de curvatura principais $\mathbf{r_1}$ e $\mathbf{r_2}$ (Figura 11.12).

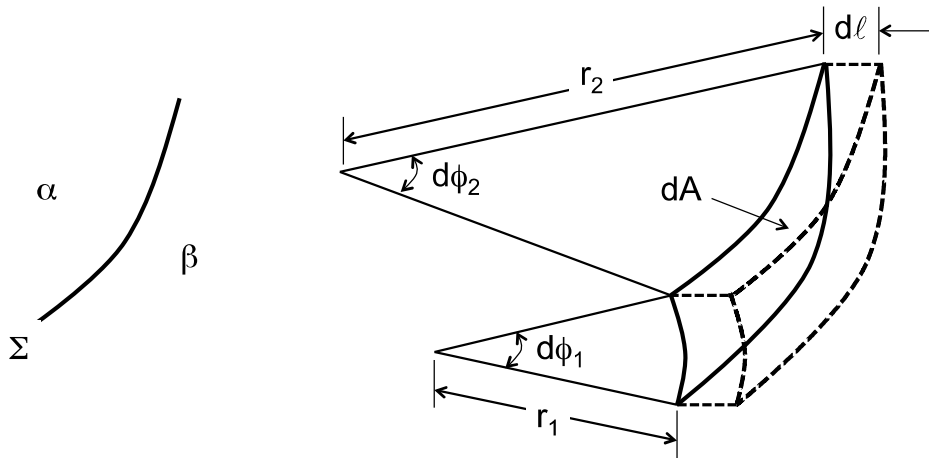


Figura 11.12- Superfície imaginária Σ com raios de curvatura principais $\mathbf{r_1}$ e $\mathbf{r_2}$; uma área infinitesimal de Σ se desloca de dℓ gerando o volume é dV′.

Para avaliar as condições de equilíbrio desse sistema, será usado o critério termodinâmico de equilíbrio estável baseado na minimização da energia interna do sistema isolado, supondo que a entropia, volume e número de mols de cada componente no sistema sejam constantes. As condições de equilíbrio com interfaces curvas são em parte idênticas às estabelecidas no Capítulo 4, supondo que os efeitos das interfaces são negligenciáveis: - a temperatura das fases α e β, bem como da interface Σ são iguais; os potenciais químicos do componente **k** nas fases e na interface são iguais:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\Sigma} = T \quad \text{e} \quad \mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} = \mu_k^{\Sigma} = \mu_k \tag{11.24}$$

É necessário estabelecer as condições de equilíbrio para as pressões entre as fases. Considera-se que a superfície imaginária (modelo de Gibbs) entre as fases α e β se mova de uma distância infinitesimal dℓ (Figura 11.12), enquanto a entropia, o volume e número de mols (n_k) são mantidos constantes. A partir (11.12), a variação infinitesimal da energia interna do sistema isolado é dada por:

$$dU' = -P^{\alpha}dV'^{\alpha} - P^{\beta}dV'^{\beta} + \gamma dA \tag{11.25}$$

onde γ é a energia de superfície, P^{α} e P^{β} são as pressões das fases α e β, respectivamente, e V'^{α} e V'^{β} são os volumes das fases α e β, respectivamente.

Como o volume do sistema se mantém constante e o volume de Σ é nulo:

$$V' = V'^{\alpha} + V'^{\beta} \quad \Rightarrow \quad dV'^{\beta} = -dV'^{\alpha} \tag{11.26}$$

No equilíbrio:

$$dU' = \left(-P^{\alpha} + P^{\beta}\right) dV'^{\alpha} + \gamma\, dA = 0 \quad \Rightarrow \quad P^{\alpha} - P^{\beta} = \gamma \frac{dA}{dV'^{\alpha}} \tag{11.27}$$

Com o deslocamento da interface de $d\ell$, a corresponde variação de volume da fase α está relacionada à variação da área infinitesimal dA. Antes do deslocamento, a área elementar da interface era dA_0. Após o deslocamento, os raios de curvatura mudam para $r_1+d\ell$ e $r_2+d\ell$ e a área elementar da interface é dA_1:

$$\begin{gathered} dA_0 = r_1 d\phi_1 \times r_2 d\phi_2 = r_1\, r_2 d\phi_1 d\phi_2 \\ dA_1 = (r_1 + d\ell) d\phi_1 \times (r_2 + d\ell) d\phi_2 = [r_1\, r_2 + (r_1 + r_2) d\ell + d\ell^2] d\phi_1 d\phi_2 \\ dA = dA_1 - dA_0 = (r_1 + r_2) d\ell\, d\phi_1 d\phi_2 \end{gathered} \tag{11.28}$$

onde o termo $d\ell^2$ foi desprezado. A variação de volume da fase α é:

$$dV'^{\alpha} = dA_0 d\ell = r_1\, r_2\, d\ell\, d\phi_1 d\phi_2 \tag{11.29}$$

Substituindo as Equações (11.28) e (11.29) na Equação (11.27):

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \gamma \frac{(r_1 + r_2)}{r_1\, r_2} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tag{11.30}$$

Esta é a equação de **Young-Laplace**, que define a condição de equilíbrio mecânico das fases separadas por uma interface curvada. Se $\mathbf{r_1}$ e $\mathbf{r_2}$ são positivos, $P^{\alpha} > P^{\beta}$. Se a fase α é esférica de raio **r** ($r=r_1=r_2$):

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2\gamma}{r} \tag{11.31}$$

Se a interface é plana, $r=\infty$, e $P^{\alpha} = P^{\beta}$ (Equação 4.14).

11.3.3 Energia de superfície - Energia de ligação de átomos

Os átomos em uma superfície livre de um sólido têm uma energia maior que os átomos no seu interior, porque eles têm menos ligações completas e o excesso de energia na superfície é a energia de superfície (γ). Como ligações interatômicas ou intermoleculares são parcialmente rompidas no processo de fusão e completamente rompidas na vaporização (nesses processos não ocorre o rompimento das ligações químicas intramoleculares), a energia de superfície de metais e a tensão superficial de líquidos metálicos estão correlacionadas com a entalpia de vaporização e a temperatura de fusão dos metais.

Na Figura 11.13 é mostrada a correlação entre a tensão superficial de líquidos metálicos e sua entalpia de vaporização molar por unidade de superfície, na forma $\left(\Delta H\right)_{vap} . V_m^{-2/3}$, onde V_m

é o volume molar. Os dados dos valores médios da energia de superfície de metais sólidos também são incluídos na Figura 11.13, sendo os dados extrapolados para 0K.

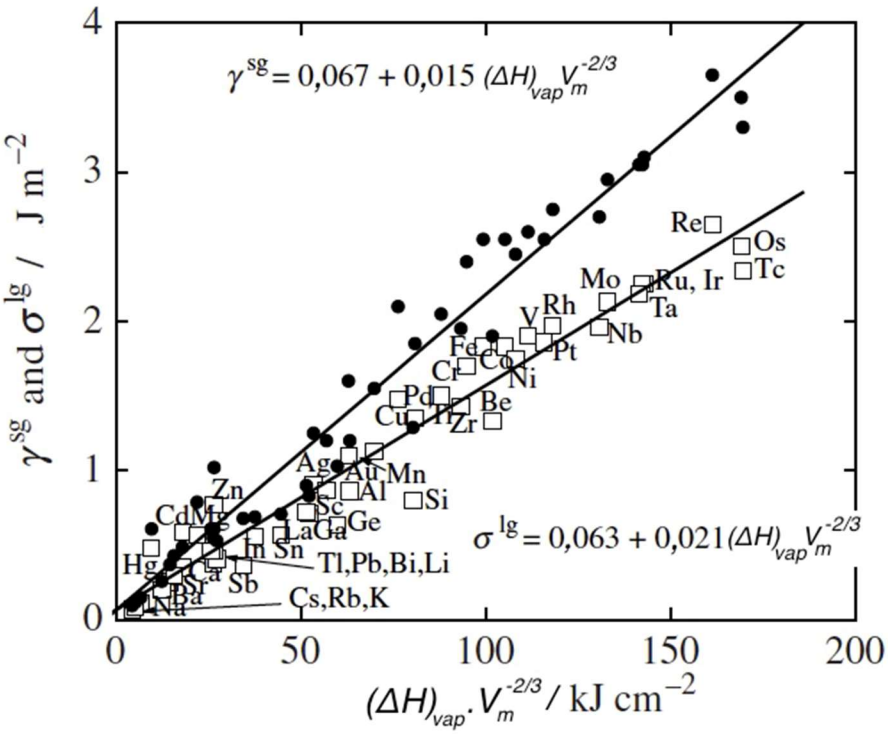


Figura 11.13- Tensão superficial dos elementos líquidos na temperatura de fusão, σ^{lg} (quadrados abertos), e energia de superfície dos elementos sólidos a 0K, γ^{sg} (círculos preenchidos), como uma função da entalpia de vaporização $(\Delta H)_{vap}.V_m^{-2/3}$. Adaptada da Ref.11.1

Na Figura 11.14, a tensão superficial e a energia de superfície de metais são correlacionadas com a temperatura de fusão na forma: $T_{fus}.V_m^{-2/3}$, onde V_m é volume molar. Também é mostrada a energia de superfície das interfaces sólido-sólido, normalmente denominada de energia de superfície de contorno de grão (grain boundary = gb), γ^{gb}. Pode-se verificar que, a uma dada temperatura, a energia de superfície média do metal sólido é maior que a tensão superficial do metal líquido corresponde.

A energia de superfície sólido-líquido (γ^{sl}), em uma primeira estimativa, é proporcional à entalpia de fusão.

Na Tabela 11.2 estão listadas as tensões superficiais ou energias de superfícies de vários líquidos e as energias de superfície de alguns sólidos (interface sólido-vapor ou sólido-gás), sendo indicadas as temperaturas em que essas grandezas foram medidas.

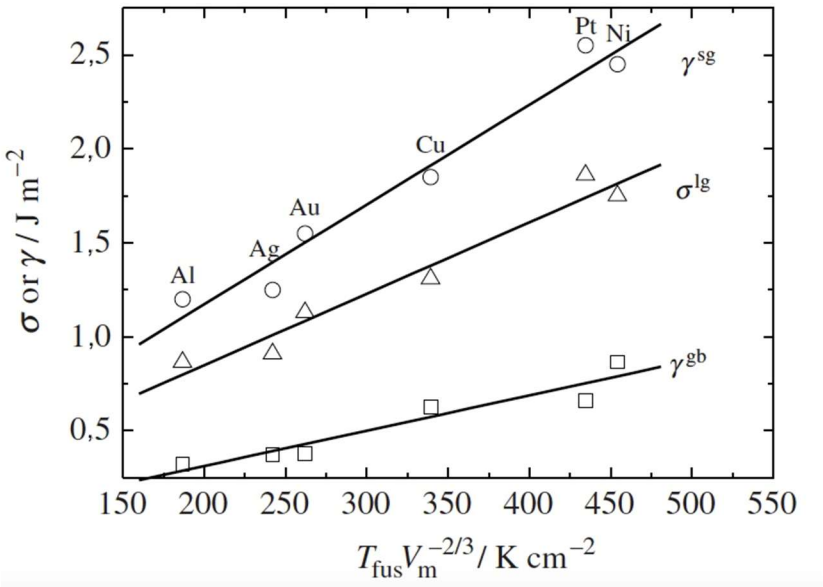


Figura 11.14- Energia de superfície média de contorno de grão, γ^{gb} (gb – grain boundary=contorno de grão), energia de superfície do sólido a 0K, γ^{sg}, e tensão superficial do líquido, σ^{lg}, como uma função da temperatura de fusão, $T_{fus}.V_m^{-2/3}$. Adaptada da Ref.11.1.

Tabela 11.2- Energia de superfície de líquidos e sólidos nas temperaturas indicadas. Ref.11.2

Líquido	**Temperatura (ºC)**	**γ (mJ/m²)**
H_2O	25	72,1
Al	660	866
Al-33%Cu	700	452
Au	1063	1138
Fe	1535	1855
Ni	1455	1780
NaCl	801	114
Al_2O_3	2080	700

Sólido	**Temperatura (ºC)**	**γ (mJ/m²)**
Al	450	980
Cu	970	1650
Au	1000	1400
Fe (γ)	1350	2100
Ni	1060	2280
NaCl	25	300
Al_2O_3	1850	905

A energia de superfície dos metais no estado sólido é, em geral, cerca de 10% superior à dos metais líquidos e diminui com o aumento da temperatura, uma vez que a energia livre de Gibbs em excesso superficial tende a decrescer à medida que a temperatura se eleva, dado que a entropia em excesso da superfície, em relação ao volume, é positiva. De forma intuitiva, os átomos localizados na superfície apresentam mais graus de liberdade do que aqueles no volume e, consequentemente, exibem maior entropia vibracional; além disso, o aumento da desordem na interface contribui positivamente para a entropia configuracional.

Para elementos sólidos puros o valor de $d\gamma^{sg}/dT$ é de aproximadamente -45mJ/m^2(K^{-1}) e é um pouco menor para os elementos líquidos.

11.3.4 Molhabilidade - Ângulo contato

A energia de superfície γ foi definida como um aumento da energia livre Gibbs do sistema, dG', por unidade de nova área superficial criada dA; γ é a medida do trabalho reversível $\delta W'$ requerido para aumentar a superfície por unidade de área à temperatura e pressão constantes (Equação 11.21). Portanto, uma interface em um sistema tem sempre um excesso de energia comparado ao seu volume interior.

Considere inicialmente duas interfaces: líquido-vapor (gota) e sólido-vapor, com energias de superfície $\gamma^{\ell v}$ e γ^{sv}, respectivamente (Figura 11.15a). Quando uma gota toca a fase sólida, (Figura 11.15b) áreas individuais das superfícies do sólido e da gota líquida desaparecem, dando lugar a uma nova área da interface sólido-líquido ($A_{s\ell}$) e a sua respectiva energia de superfície $\gamma^{s\ell}$. Com base na Figura 11.15, a variação da energia livre de Gibbs do sistema vale:

$$\Delta G' = G'_f - G'_i = \left(A_{sv} - A_{s\ell}\right)\gamma^{sv} + \left(A_{\ell v} - A_{s\ell}\right)\gamma^{\ell v} + A_{s\ell}\gamma^{s\ell} - \left(A_{\ell v}\gamma^{\ell v} + A_{sv}\gamma^{sv}\right)$$

$$\Delta G' = \left(\gamma^{s\ell} - \gamma^{\ell v} - \gamma^{sv}\right)A_{s\ell} \qquad (11.32)$$

onde G'_i e G'_f são as energias livre de Gibbs antes e depois do molhamento, respectivamente, A_{sv} e $A_{\ell v}$ são as áreas individuais das superfícies do sólido e da gota líquida.

A habilidade do líquido molhar a superfície sólida, denominada **molhabilidade**, está relacionada com a facilidade com que o líquido se espalha sobre a superfície sólida e é medida pelo **ângulo de contato,** θ (Figura 11.15b). O ângulo de contato entre uma gota de um líquido, com uma tensão superficial conhecida, e uma superfície sólida é determinado pelo balanço entre as forças adesivas (responsável pelo espalhamento da gota sobre a superfície) e as forças coesivas do líquido (que tendem contrair a gota minimizando sua superfície; forma

esférica). O sólido não pode minimizar sua superfície por deformação, mas ele pode formar uma interface com um líquido para reduzir sua energia superficial. Portanto, a energia de superfície do sólido é, aproximadamente, relacionada com sua molhabilidade. Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, forma-se um ângulo de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em um ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase vapor.

No equilíbrio, o balanço das forças associadas às energias de superfície (Figura 11.15b) resulta em:

$$\gamma^{sv} = \gamma^{s\ell} + \gamma^{\ell v}\cos\theta \quad \Rightarrow \quad \gamma^{sv} - \gamma^{s\ell} = \gamma^{\ell v}\cos\theta \tag{11.33}$$

que é a equação de **Young**. $\Delta G'$ pode ser calculado com uma função de $\gamma^{\ell v}$ e do ângulo de contato θ (Equação 11.32):

$$\Delta G' = -\gamma^{\ell v}\left(1+\cos\theta\right)A_{s\ell} \tag{11.34}$$

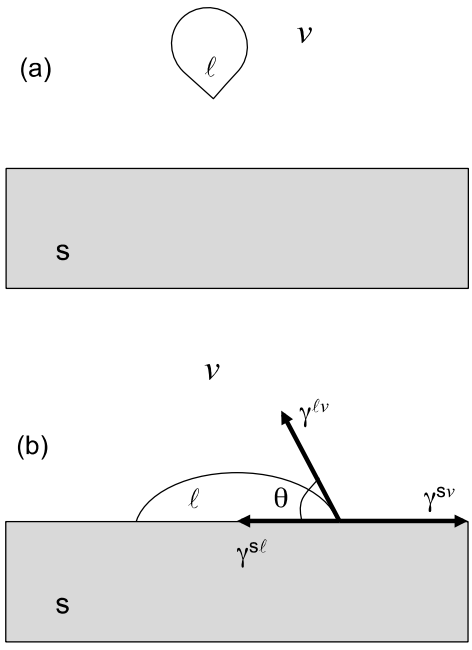


Figura 11.15- Representação do molhamento: a) antes da adesão; b) depois da adesão

O trabalho de adesão entre o líquido e o sólido (W_a) é definido como o trabalho termodinâmico reversível por unidade de área que é requerido para romper as ligações interfaciais sólido-líquido e criar duas interfaces: líquido-vapor e sólido-vapor. A equação de Dupré correlaciona o trabalho de adesão com as energias de superfície líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido:

$$W_a = \left(\gamma^{\ell v} + \gamma^{sv} - \gamma^{s\ell}\right) = \gamma^{\ell v}\left(1+\cos\theta\right) \tag{11.35}$$

A variação da energia livre de Gibbs do sistema está, portanto, relacionada com o trabalho de adesão:

$$W_a = -\left(\frac{\partial \Delta G'}{\partial A_{s\ell}}\right) = \gamma^{\ell v}\left(1+\cos\theta\right) \tag{11.36}$$

onde θ é o ângulo de contato que representa a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido.

Se W_a for positivo implica em $\frac{\partial \Delta G'}{\partial A_{s\ell}}$ negativo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs do sistema diminuirá à medida que a interface sólido-líquido aumenta e o líquido se espalhará espontaneamente. Se W_a for igual a zero, a configuração será estável, sem variação da área da interface sólido-líquido. Se W_a for menor que zero, o líquido contrai e diminui a área sólido-líquido.

A partir (11.33), o ângulo de contato é:

$$\cos\theta = \frac{\gamma^{sv} - \gamma^{s\ell}}{\gamma^{\ell v}} \tag{11.37}$$

Quando θ<90º, ocorre o molhamento parcial do sólido pelo líquido, como no caso da água; quando θ>90º, o molhamento é praticamente inexistente, isto é, o líquido não se espalha pelo sólido, como ocorre com o Hg que tem alta tensão superficial; quando θ≈0º, verifica-se o molhamento completo do sólido pelo líquido e o líquido se espalha espontaneamente sobre o sólido (Figura 11.16). Assim, para se avaliar a molhabilidade de uma superfície por um líquido usa-se o seguinte parâmetro: quanto menor o ângulo de contato maior a molhabilidade, ou seja, mais líquido molha a superfície do sólido.

Ângulo de contato pequeno significa que as forças de coesão são mais fracas que as forças de adesão e as moléculas do líquido tendem a interagir mais com as moléculas do sólido. Ângulo de contato grande significa que as forças de coesão entre as moléculas do líquido são mais fortes que as forças de adesão entre as moléculas do líquido e do sólido.

Quando θ=0, o trabalho de adesão é igual $W_a = 2\gamma^{\ell v}$ e essa quantidade é denominada de trabalho de coesão do líquido. Portanto, observa-se um ângulo de contato igual a zero quando o trabalho de adesão líquido-sólido iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido. Por outro lado, quando θ=180°, o trabalho de adesão líquido–sólido é zero; é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

Observa-se que os líquidos com alta energia de superfície (tensão superficial) tendem a se comportar como gotas esféricas sobre a superfície, molhando-a pouco, já que as moléculas do

líquido apresentam uma forte coesão. Quando a tensão superficial do líquido é pequena, ele tende a se espalhar sobe a superfície do sólido. Adição de compostos chamados tensoativos, como os detergentes, diminuem a tensão superficial, favorecendo o espalhamento da água (diminuição do ângulo de contato) sobre a superfície sólida.

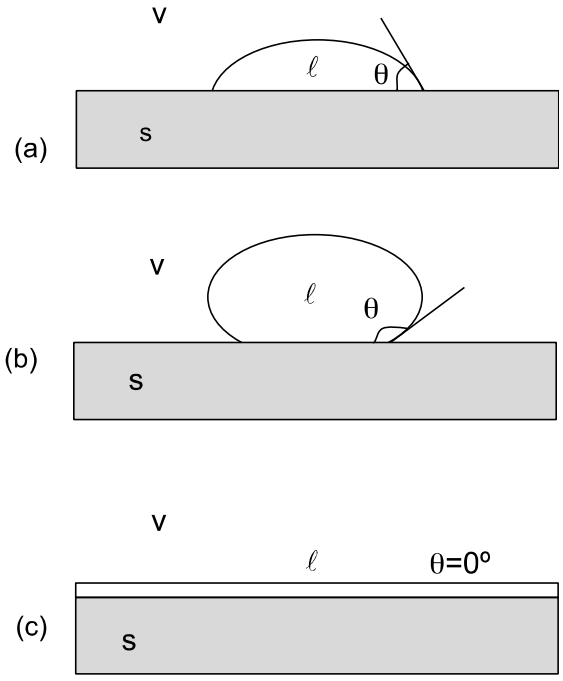


Figura 11.16- Molhamento do sólido pelo líquido em função do ângulo de contato:
a) molhamento parcial, θ<90º; b) sem molhamento, θ>90º; c) molhamento total, θ=0º.

11.3.5 Medição da energia de superfície

Algumas das técnicas de medição da energia de superfície de materiais sólidos serão descritas nesse texto: o método de medição do ângulo de contato sólido-líquido e o método de fluência zero.

Método de medição ângulo de contato

O valor da energia de superfície de sólidos pode ser determinado por meio da medição de um conjunto de ângulos de contato, colocando-se vários líquidos em contato com o sólido. Deve-se a priori conhecer a energia de superfície dos líquidos utilizados. Não é possível escolher um conjunto universal de líquidos para serem usados na determinação da energia de superfície dos sólidos, pois interações, reatividades e solubilidades superficiais precisam ser consideradas.

Mesmo quando um conjunto aceitável de líquidos tem sido escolhido e os valores dos

ângulos de contato têm sido determinados para aqueles líquidos sobre o sólido, a energia de superfície do sólido depende do método usado no seu cálculo. Existem várias teorias que convertem os ângulos de contato em valores de energia de superfície (teoria de Zisman; - teoria de Owens e Wendt; - teoria de Folkes; - teoria de van Oss), mas nenhuma dessas teorias é universal, pois nenhum dos modelos teóricos é perfeitamente realista. É inadequado querer comparar dois valores de energia de superfície para uma mesma amostra determinadas por metodologias diferentes.

Método de fluência zero

O método mais empregado para a determinação da energia de superfície de sólidos é o da fluência zero. Essa técnica baseia-se no fato de que um fio fino do material, se aquecido a temperaturas suficientemente elevadas para promover uma mobilidade atômica significativa, tende a reduzir o seu comprimento de modo a minimizar sua área superficial e, por consequência, sua energia superficial total. Quando uma força é aplicada ao fio, por exemplo por meio de um peso pendurado à sua extremidade, o fio continuará a se contrair se a força aplicada é pequena, enquanto se alongará se a força for suficientemente grande (Figura 11.17). Para um valor intermediário de força o fio terá um alongamento nulo, que é a condição de **fluência zero**, e o valor da energia de superfície do sólido pode ser determinada pela conservação da energia. A fluência é o fenômeno pelo qual metais e ligas apresentam deformações plásticas quando submetidos, por longos períodos, a tensões constantes inferiores ao limite de escoamento do material, em condições de temperaturas elevadas.

O fio é normalmente aquecido a uma temperatura entre 0,90 e 0,95T_F, em um ambiente inerte, onde T_F é a temperatura de fusão do material. Em cada experimento, realizado à uma temperatura fixa por vários horas ou dias, correlaciona-se a força aplicada à extremidade livre do fio ao seu alongamento. Variando o valor da força, pode fazer o gráfico da força como uma função do alongamento, e o valor da força F_{FZ} (FZ=fluência zero), que corresponde a um alongamento nulo do fio, é determinado por interpolação (Figura 11.17).

Se um fio cilindro de raio **r** e comprimento ℓ**, monocristalino** (sem contorno de grão), se alonga de $\mathbf{d}\ell$ sob a ação da força F (Figura 11.18a), o trabalho realizado por F deve ser igual à variação da energia superficial do fio:

$$F d\ell = \gamma\, dA \quad \text{mas: } dA = d(2\pi r \ell) = 2\pi r\, d\ell + 2\pi \ell\, dr$$

$$F d\ell = \gamma\left(2\pi r\, d\ell + 2\pi \ell\, dr\right) \tag{11.38}$$

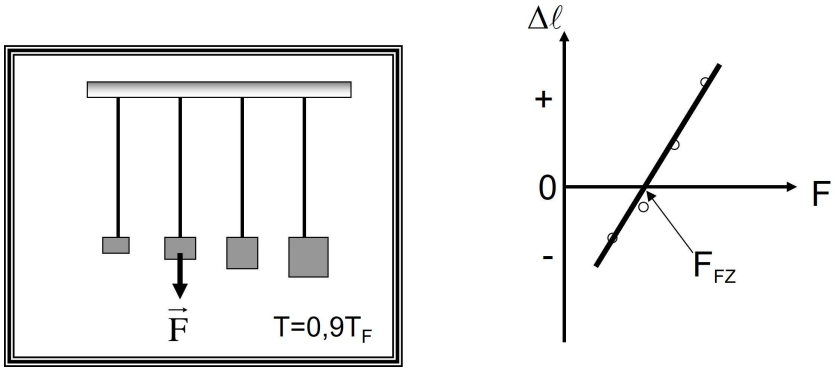


Figura 11.17- Gráfico esquemático da força aplicada à extremidade do fio em função do alongamento; F_{FZ} é o valor da força em que $\Delta\ell=0$. T_F-temperatura de fusão.

Desde que a deformação é plástica, o volume do fio cilíndrico fica constante, permitindo correlacionar **dℓ** com **dr**:

$$V=\pi r^2\ell \quad \Rightarrow \quad dV=0=\pi r^2 d\ell+2\pi r\ell\, dr$$
$$2\ell\, dr=-r d\ell \tag{11.39}$$

Substituindo relação entre **dℓ** e **dr** na Equação (11.38) e considerando a condição de alongamento zero (fluência zero), tem-se:

$$F_{FZ}d\ell=\gamma\left(2\pi r\, d\ell-\pi r\, d\ell\right)$$
$$\gamma=\frac{F_{FZ}}{\pi r} \tag{11.40}$$

Para o caso de um **material policristalino**, a análise é um pouco mais complexa, pois deve-se considerar a energia de contorno de grão no balanço de energia. Tipicamente, quando um fio fino cilíndrico (raio **r** e comprimento **ℓ**) policristalino é aquecido a altas temperaturas, os contornos de grãos tendem a girar até que eles fiquem normais ao eixo do fio (Figura 11.18b). Nesse caso, o balanço de energia resulta em:

$$Fd\ell=\gamma\, dA+\gamma^{cg}dA_{cg}^{total} \quad \text{mas: } dA_{cg}^{total}=n\,d(\pi r^2)=2n\pi r\, dr$$
$$Fd\ell=\gamma\left(2\pi r\, d\ell+2\pi\ell\, dr\right)+\gamma^{cg}2n\pi r\, dr \tag{11.41}$$

onde **n** é número de contornos de grãos no fio ($n=\ell/z$; z é a distância entre os contornos de grãos) e γ^{cg} é a energia de superfície de contorno de grão. Substituindo a Equação (11.39) na Equação (11.41), na condição de fluência zero, tem-se:

$$F_{FZ}d\ell=\gamma\left(\pi r\, d\ell\right)-\gamma^{cg}\frac{n\pi r^2 d\ell}{\ell}$$
$$\gamma=\frac{F_{FZ}}{\pi r}+\frac{nr}{\ell}\gamma^{cg} \tag{11.42}$$

A equação permite calcular o valor de γ pela medição de F_{FZ} se γ^{cg} é conhecido. Alternativamente, os valores de γ e γ^{cg} podem ser determinados das medições de fluência zero em fios de diferentes raios. O rearranjo da Equação (11.42) mostra que o gráfico de $F_{zc}/\pi r$ em função de **r** é uma reta com inclinação $-(n/\ell)\gamma^{cg}$ e um intercepto γ:

$$\frac{F_{FZ}}{\pi r} = \gamma - \left(\frac{n}{\ell}\gamma^{cg}\right) r \tag{11.43}$$

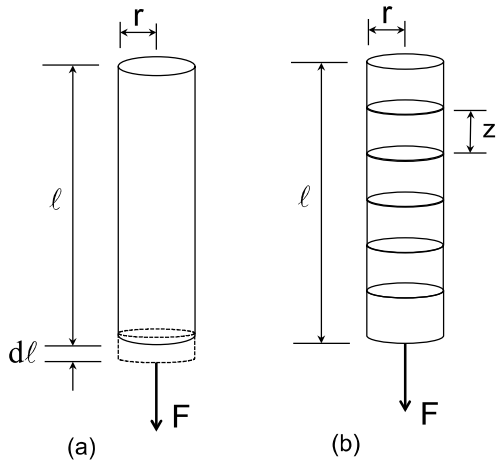


Figura 11.18- Figura esquemática de um: a) monocristal; b) policristal com **n**=ℓ/z contornos de grãos.

11.4 MORFOLOGIA DAS INTERFACES

A forma de equilíbrio de um cristal é um poliedro, onde a área de cada faceta do cristal é inversamente proporcional à sua energia de superfície, γ^{sv}. Consequentemente, as facetas maiores são aquelas com mais baixa energia de superfície. Quando se analisa outros tipos de interfaces, observa-se que a energia de superfície determina a morfologia de equilíbrio das interfaces em geral.

Considere a ilustração bidimensional de três fases em equilíbrio, α, β e δ, mostrada na Figura 11.19, que é um plano que passa pelo ponto de contato O e é perpendicular a linha tripla que representa o equilíbrio das três fases (três grãos). Essas fases encontram-se emparelhadas através das interfaces α-β, α-δ e β-δ; cada interface tem seu valor de energia de superfície específica designada de $\gamma^{\alpha\beta}$, $\gamma^{\alpha\delta}$ e $\gamma^{\beta\delta}$, supostas isotrópicas. Os traços das três interfaces formam ângulos interiores θ^{α}, θ^{β} e θ^{δ}, como mostrado na Figura 11.19.

No equilíbrio, verifica-se que:

$$\frac{\gamma^{\alpha\beta}}{\text{sen}\theta^{\delta}} = \frac{\gamma^{\alpha\delta}}{\text{sen}\theta^{\beta}} = \frac{\gamma^{\beta\delta}}{\text{sen}\theta^{\alpha}} \tag{11.44}$$

Se as energias de superfície forem iguais, os três ângulos são iguais a 120º.

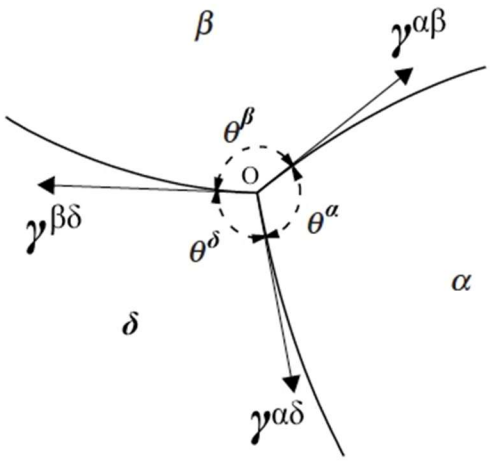


Figura 11.19- Projeção bidimensional de equilíbrio no plano de contato de três fases α, β e δ.

Quando se analisa a geometria de microestruturas de materiais, pode ocorrer da fase β estar no contorno de grão da fase matriz α (Figura 11.20a). Supondo que $\gamma^{\alpha\beta}$ é isotrópico, duas das interfaces da linha tripla αβα têm a mesma energia de superfície; a terceira interface, αα, é o contorno de grão na fase matriz. Analisando o equilíbrio mecânico de forças ou tensões superficiais de magnitude $\gamma^{\alpha\beta}$ e $\gamma^{\alpha\alpha}$:

$$\gamma^{\alpha\alpha} = 2\gamma^{\alpha\beta}\cos\frac{\theta}{2} \tag{11.45}$$

onde θ é denominado de **ângulo diedro**. O resultado acima também pode ser obtido usando a Equação (11.44). Se θ=0, $\gamma^{\alpha\alpha} = 2\gamma^{\alpha\beta}$, a fase β "molha" o contorno de grão. Para valores de $\gamma^{\alpha\beta}$ menores que esse valor limite, o sistema pode minimizar sua energia de superfície substituindo completamente o contorno de grão de energia relativamente alta por duas interfaces α–β; no equilíbrio a fase β encontra-se como um filme no contorno de grão (Figura 11.20b). Se durante processamento desse material, o sistema atinge a temperatura em que a fase β é líquida, todos os contornos de grão na microestrutura são trocados pelo filme líquido e o material se desintegra em grãos separados, o que pode ser desastroso.

O ângulo diedro (θ) depende da razão entre a energia de superfície de contorno de grão e da interface α–β:

$$\cos\frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}\frac{\gamma^{\alpha\alpha}}{\gamma^{\alpha\beta}} \tag{11.46}$$

e algumas formas da segunda fase são mostradas na Figura 11.21 para ângulos diedros

específicos. Dependendo dos valores das energias de superfície, o ângulo diedro pode variar de 0 a 180º. Desde que os ângulos diedros governam a distribuição de fases secundárias, as propriedades mecânicas de sólidos policristalinos são dependentes das energias de superfície, bem como da quantidade e tamanho das fases secundárias.

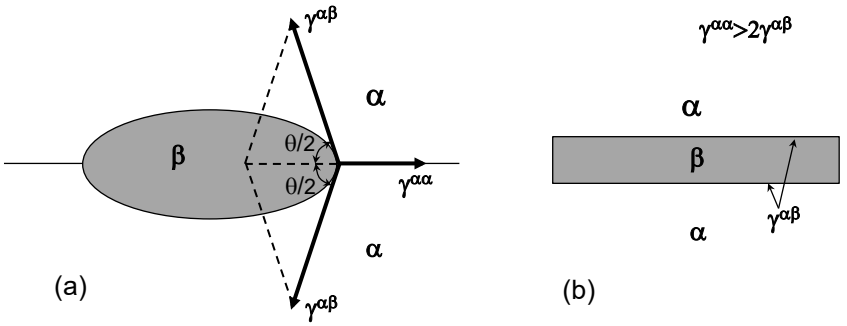


Figura 11.20- Uma partícula da fase β tende a nuclear e crescer no contorno de grão da fase matriz α. Se $\gamma^{\alpha\alpha} > 2\gamma^{\alpha\beta}$ a fase β "molha" o contorno de grão e pode formar um filme contínuo no contorno de grão.

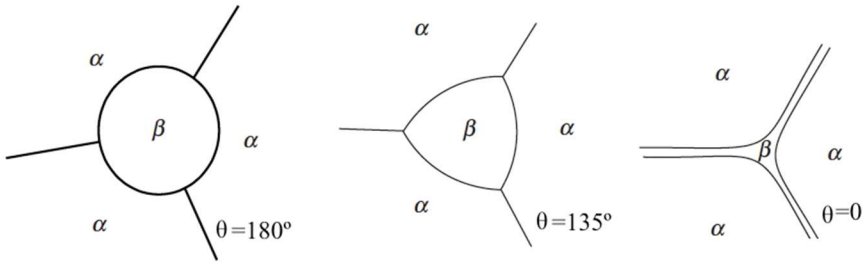


Figura 11.21- Ilustrações esquemáticas da forma de uma segunda fase para diferentes ângulos θ.

Quando um contorno de grão intercepta a superfície livre, ele cria um ponto triplo onde duas fases sólidas (grãos ou cristais) e a fase vapor se encontram. Após um tempo suficientemente longo a altas temperaturas, o sistema alcança uma configuração de equilíbrio, determinada pelas energias de superfície, na forma de um entalhe, como mostrado na Figura 11.22. A formação do entalhe depende da probabilidade de contração do contorno de grão a fim de reduzir sua área superficial e, consequentemente, sua energia superficial, pelos processos de mobilidade atômica (difusão) e vaporização.

O ângulo diedro pode ser determinado experimentalmente e a razão entre a energia do contorno de grão (γ^{cg}) e a energia de superfície sólido-vapor pode ser calculada:

$$\cos\frac{\theta}{2}=\frac{1}{2}\frac{\gamma^{\alpha\alpha}}{\gamma^{\alpha v}} \qquad \gamma^{\alpha\alpha}=\gamma^{cg} \tag{11.47}$$

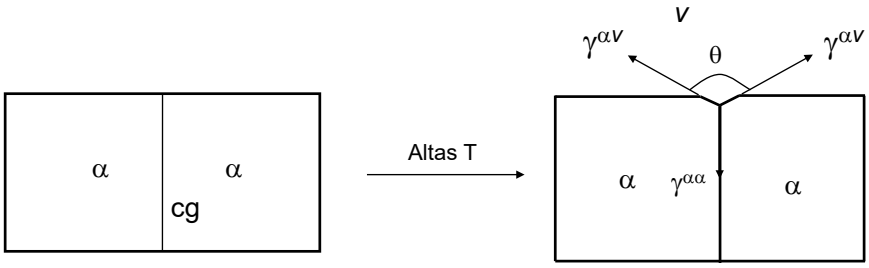


Figura 11.22- Ilustração do ângulo diedro obtido por ataque térmico sob vácuo.

Na Tabela 11.3 estão listadas as energias de contorno de grão de alguns sólidos e as temperaturas em que foram realizados os ataques térmicos.

Tabela 11.3- Energia de superfície de contorno de grão (Ref.11.2).

Sólido	**Temperatura (ºC)**	**γ (mJ/m²)**
Cu	925	450
Au	1000	378
Ni	1060	866
Al_2O_3	1200	728

Medições da energia de superfície de um único fio de raio **r** podem ser usadas para determinar a energia de superfície sólido-vapor e de contorno de grão, se o ângulo diedro da interseção do contorno de grão com a superfície do fio é também medido. Substituindo a Equação (11.47) na Equação (11.43):

$$\frac{F_{FZ}}{\pi r}=\gamma\left(1-\frac{2n}{\ell}r\cos\frac{\theta}{2}\right) \tag{11.48}$$

Assim, as medições de F_{FZ} e de θ permitem calcular os valores de $\gamma=\gamma^{\alpha v}$ e de $\gamma^{cg}=\gamma^{\alpha\alpha}$.

11.5 CURVATURA DAS INTERFACES E O EQUILÍBRIO DE FASES

Para pequenas partículas, que têm grandes curvaturas, a interface tem um efeito significativo sobre a termodinâmica de sistemas e os conceitos desenvolvidos se aplicam para todos os tipos de interfaces entre sólido, líquido e vapor. Neste item, será descrito os efeitos da curvatura das interfaces sobre a termodinâmica de vários tipos de sistemas, tais como: efeito da curvatura da interface sobre a pressão, equação de Laplace, discutido no **item 11.3.2**; efeito da curvatura da interface sobre o potencial químico; efeito da curvatura da interface sobre a pressão de vapor de fases condensadas; efeito do tamanho da partícula sobre a

temperatura de fusão; efeito do tamanho da fase sólida ou líquida sobre a solubilidade na fase adjacente; efeito da curvatura da interface nos contornos de fases em diagramas unários e binários.

11.5.1 Efeito da curvatura da interface sobre o potencial químico

Em um **sistema unário** com interfaces planas, o potencial químico do componente nas fases α e β são iguais no equilíbrio, o que é também verdade se o sistema tem interfaces curvas (Figura 11.23); o potencial químico é uniforme em cada sistema no equilíbrio. Contudo, o valor do potencial químico de uma fase com interface plana é diferente do valor do potencial químico da fase com interface curva.

As expressões genéricas da dependência dos potenciais químicos das fases α e β a uma dada T e P (Equação 7.15) são:

$$d\mu^{\alpha} = -S^{\alpha}dT^{\alpha} + V^{\alpha}dP^{\alpha} \quad \text{e} \quad d\mu^{\beta} = -S^{\beta}dT^{\beta} + V^{\beta}dP^{\beta}$$

Se a temperatura é mantida constante, o potencial químico de cada fase é função apenas da pressão:

$$d\mu^{\alpha} = V^{\alpha}dP^{\alpha} \quad \text{e} \quad d\mu^{\beta} = V^{\beta}dP^{\beta} \tag{11.49}$$

No equilíbrio, usando a equação de Laplace (11.31) e supondo que a fase β é esférica:

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \quad \Rightarrow \quad V^{\alpha}dP^{\alpha} = V^{\beta}dP^{\beta} = V^{\beta}\left(dP^{\alpha} + d\frac{2\gamma}{r}\right)$$

$$dP^{\alpha} = 2\gamma\frac{V^{\beta}}{V^{\alpha} - V^{\beta}}d\left(\frac{1}{r}\right)$$

onde γ é a energia de superfície da interface α–β. A variação do potencial químico da fase β associada com a variação da curvatura da interface α–β é:

$$d\mu^{\beta} = d\mu^{\alpha} = V^{\alpha}dP^{\alpha} = V^{\alpha}2\gamma\frac{V^{\beta}}{V^{\alpha} - V^{\beta}}d\left(\frac{1}{r}\right)$$

Integrando a expressão acima pode-se comparar o valor do potencial químico da fase β com interface plana com o valor do potencial químico da fase β com interface com raio de curvatura **r**:

$$\int_{r=\infty}^{r} d\mu^{\beta} = V^{\alpha}2\gamma\frac{V^{\beta}}{V^{\alpha} - V^{\beta}}\int_{r=\infty}^{r} d\left(\frac{1}{r}\right)$$

$$\mu^{\beta}(r) = \mu^{\beta}(\infty) + 2\gamma\frac{V^{\alpha}V^{\beta}}{V^{\alpha} - V^{\beta}}\frac{1}{r} \tag{11.50}$$

O sinal da variação de potencial químico da fase β depende da diferença de volumes molares

das fases α e β, bem como do sinal da curvatura (r<0 para superfície côncava e r>0 para superfície convexa).

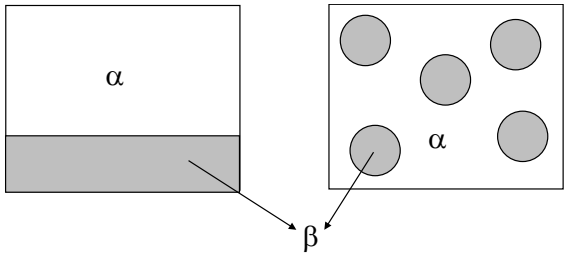


Figura 11.23- Sistema unário com as fases α e β com interface plana e interface curva.

Se $V^{\alpha}>>V^{\beta}$ (por exemplo, a fase α é vapor), a Equação (11.50) torna-se:

$$\mu^{\beta}(r)=\mu^{\beta}(\infty)+\frac{2\gamma V^{\beta}}{r} \tag{11.51}$$

11.5.2 Efeito da curvatura da interface sobre a pressão de vapor de uma fase condensada

Seja um sistema unário consistindo em uma fase condensada líquida, ℓ, em contato com o seu vapor, v. Supondo que a fase líquida é uma gota esférica de raio **r** e que o sistema está a uma temperatura constante, no equilíbrio os potenciais químicos nas fases são iguais:

$$\begin{aligned} &\mu^{\ell}=\mu^{v} \quad \Rightarrow \quad d\mu^{\ell}=d\mu^{v} \qquad T^{\ell}=T^{v} \\ &P^{\ell}=P^{v}+\frac{2\sigma}{r} \quad \Rightarrow \quad dP^{\ell}=dP^{v}+d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \end{aligned} \tag{11.52}$$

onde σ é a energia de superfície ou tensão superficial da interface ℓ-v. A partir da Equação (11.49):

$$d\mu^{\ell}=d\mu^{v} \quad \Rightarrow \quad V^{\ell}dP^{\ell}=V^{v}dP^{v} \quad \text{e} \quad V^{\ell}\left[dP^{v}+d\left(\frac{2\sigma}{r}\right)\right]=V^{v}dP^{v}$$

onde V^{ℓ} e V^{v} são os volumes molares da fase líquida e de seu vapor, respectivamente. Se a fase vapor comportar-se como um gás ideal, $V^{v}-V^{\ell}\approx V^{v}=RT/P^{v}$, tem-se:

$$\frac{RT}{V^{\ell}}\frac{dP^{v}}{P^{v}}=d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \tag{11.53}$$

Se a dependência da pressão de vapor com o volume molar da fase líquida é desprezada, a integral da Equação (11.53), supondo que a interface plana (r=∞) gera uma pressão de vapor $P^{v}(\infty)$, resulta na relação denominada de equação de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P^{v}}{P^{v}(\infty)}\right)=\frac{V^{\ell}}{RT}\frac{2\sigma}{r} \tag{11.54}$$

Exemplo 11.2- Considere uma pequena gota de Zn fundido na temperatura de fusão (T_F=419,5ºC), cuja tensão superficial é 0,78J/m^2, de densidade ρ=6,58g/cm^3 e massa atômica M=65,38g/mol. O volume molar do Zn é dado pela relação: V=M/ρ. A pressão de vapor do Zn fundido pode ser calculada em função do raio da gota, como mostrado na Figura 11.24. Observa-se que a pressão de vapor diminui com o aumento do raio da gota.

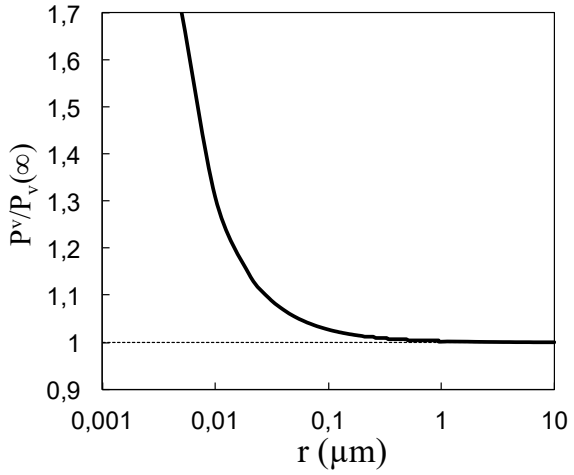


Figura 11.24. Pressão de vapor do Zn fundido em função do raio da gota.

11.5.3 Efeito do tamanho da partícula sobre a temperatura de fusão

Sejam dois sistemas unários consistindo em duas fases: sólida (α) e líquida (ℓ). No sistema de referência, a interface sólido-líquido é plana (r=∞) e no segundo sistema, a fase sólida é constituída de pequenas partículas esféricas de raio **r**. A pressão externa, que é a pressão na fase líquida, é a mesma nos dois sistemas (Figura 11.25). Como as fases estão em equilíbrio:

$$\mu^\alpha = \mu^\ell \quad \Rightarrow \quad d\mu^\alpha = d\mu^\ell \qquad T^\alpha = T^\ell \quad \Rightarrow \quad dT^\alpha = dT^\ell = dT$$

$$P^\alpha = P^\ell + \frac{2\gamma}{r} \quad \Rightarrow \quad dP^\alpha = dP^\ell + d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \tag{11.55}$$

onde γ é a energia de superfície da interface sólido-líquido.

Se ocorrem variações infinitesimais na temperatura e pressão do sistema, as variações no potencial químico podem ser determinadas a partir da Equação (7.15):

$$d\mu^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha \quad \text{e} \quad d\mu^\ell = -S^\ell dT^\ell + V^\ell dP^\ell$$

$$d\mu^\alpha = d\mu^\ell \quad \Rightarrow \quad -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha = -S^\ell dT^\ell + V^\ell dP^\ell$$

$$-S^\alpha dT + V^\alpha \left[dP^\ell + d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)\right] = -S^\ell dT + V^\ell dP^\ell$$

Denominando $\Delta S = S^{\ell} - S^{\alpha}$ e $\Delta V = V^{\ell} - V^{\alpha}$, tem-se:

$$(S^{\ell} - S^{\alpha})dT - (V^{\ell} - V^{\alpha})dP^{\ell} = -V^{\alpha} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

$$\Delta S\, dT - \Delta V dP^{\ell} = -V^{\alpha} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \tag{11.56}$$

A relação acima é a **equação de Clausius-Clapeyron** modificada quando se considera o efeito da curvatura da interface. Se a interface é plana, r=∞, a Equação (11.56) torna-se a equação de Clausius-Clapeyron (5.25). Na Figura 11.26 é mostrado, de forma esquemática, o efeito do tamanho do sólido sobre o equilíbrio sólido-líquido e sólido-vapor em um diagrama de fases unário.

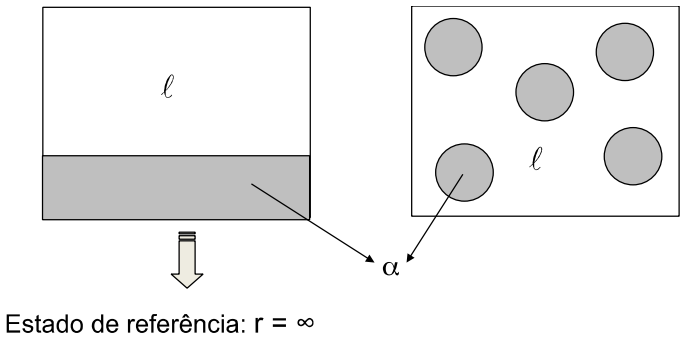


Figura 11.25- Dois sistemas unários com as fases sólida e líquida sob a mesma pressão externa: a) referência com r=∞; b) fase sólida são partículas esféricas de raio **r**.

Como a pressão no líquido (pressão externa) é mantida constante, $dP^{\ell} = 0$:

$$\Delta S\, dT = -V^{\alpha} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad \Rightarrow \quad dT = -\frac{V^{\alpha}}{\Delta S} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \tag{11.57}$$

onde V^{α} é o volume molar da fase α e ΔS é a entropia de fusão. Integrando a Equação (11.57), supondo que para r=∞ a temperatura de fusão do sólido com interface plana é $T_F(\infty)$:

$$\int_{T_{F(\infty)}}^{T_F} dT = -\frac{V^{\alpha}}{\Delta S}\int_{\infty}^{r} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad \Rightarrow \; T_F = T_{F(\infty)} - \frac{V^{\alpha}}{\Delta S}\frac{2\gamma}{r} \tag{11.58}$$

onde T_F e $T_F(\infty)$ são as temperaturas de fusão do sistema com partículas sólidas com raio de curvatura **r** e do sistema com interface plana à mesma pressão. A entalpia de fusão está relacionada com a entropia de fusão: $\Delta H = T_F(\infty)\Delta S$ e a Equação (11.58) torna-se:

$$T_F = T_F(\infty) - \frac{T_F(\infty)V^{\alpha}}{\Delta H}\frac{2\gamma}{r} \tag{11.59}$$

A temperatura de fusão diminui quando o raio de curvatura diminui.

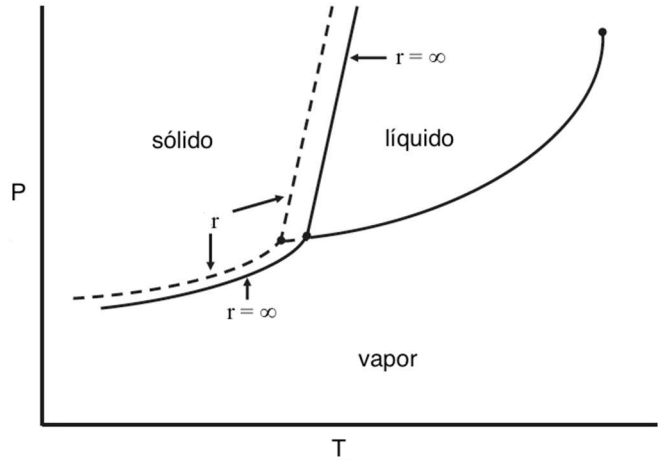


Figura 11.26- Efeito do tamanho do sólido sobre o equilíbrio sólido-líquido e sólido-vapor.

11.5.4 Efeito do tamanho da fase condensada sobre a solubilidade na fase adjacente

Seja um sistema binário, componentes A e B, constituído de duas fases: - a fase β contém apenas o componente B e tem forma esférica de raio **r**; - a fase α é uma solução diluída de B em A (Figura 11.27). O sistema está a temperatura e pressão constantes.

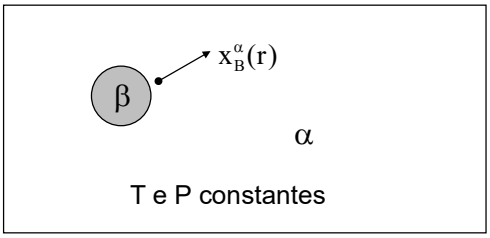


Figura 11.27- Segunda fase esférica de raio **r**, β (B puro), na matriz α.

Se a interface α–β fosse plana (r=∞), a solubilidade de B na fase α no entorno da interface plana seria $x_B^{\alpha,\infty}$, que será usado como valor de referência. Se as fases estão em equilíbrio:

$$\mu_B^{\alpha,\infty} = \mu_B^{\beta,\infty} \quad \Rightarrow \quad \mu_B^{\alpha,\infty} = G_B^0 + RT\ln a_B^{\alpha,\infty} \quad \text{e} \quad \mu_B^{\beta,\infty} = G_B^0$$

$$\ln a_B^{\alpha,\infty} = 0 \quad \Rightarrow \quad a_B^{\alpha,\infty} = 1 \quad \Rightarrow \quad \gamma^0 x_B^{\alpha,\infty} = 1 \quad \Rightarrow \quad \gamma^0 = \frac{1}{x_B^{\alpha,\infty}} \qquad (11.60)$$

onde γ^0 é o coeficiente da lei de Henry (α é uma solução diluída de B em A); $a_B^{\beta}=x_B^{\beta}=1$.

Sendo a fase β esférica, o valor da solubilidade de B na fase α no entorno da interface, $x_B^{\alpha}(r)$, será uma função do raio da partícula β. Estando as fases em equilíbrio e lembrando que o potencial químico de B na fase β esférica deve ser acrescido da parcela devida a efeitos interfaciais (Equação 11.51), tem-se:

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad \Rightarrow \quad \mu_B^\alpha = G_B^0 + RT\ln\gamma^0 x_B^\alpha \quad \text{e} \quad \mu_B^\beta = G_B^0 + V^\beta \frac{2\gamma}{r}$$

$$RT\ln\gamma^0 x_B^\alpha = V^\beta \frac{2\gamma}{r} \quad \Rightarrow \quad \mu_B^\alpha = G_B^0 + V^\beta \frac{2\gamma}{r} \tag{11.61}$$

$$\therefore \quad \gamma^0 x_B^\alpha = \exp\left(\frac{V^\beta}{RT}\frac{2\gamma}{r}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{x_B^\alpha}{x_B^{\alpha,\infty}} = \exp\left(\frac{V^\beta}{RT}\frac{2\gamma}{r}\right) \tag{11.62}$$

onde V^β é o volume molar da fase β. A equação mostra que as partículas menores levam a uma maior solubilidade do soluto B na fase adjacente α.

Uma consequência do resultado explicitado na Equação (11.62) é o **coalescimento de precipitados ou Ostwald ripening**. Quando uma fase matriz α contém precipitados (partículas) de diferentes tamanhos e o sistema é submetido a altas temperaturas por longos períodos, observa-se o processo de coalescimento dos precipitados, em que os precipitados menores tendem a se redissolver, enquanto os maiores tendem a crescer (Figura 11.28).

O fenômeno é causado pelo aumento da atividade química ou potencial químico devido ao efeito da curvatura da interface. Na Figura 11.29 apresenta-se um sistema binário, composto pelos componentes A e B, constituído de dois precipitados β (B puro) esféricos de raios $\mathbf{r_1}$ e $\mathbf{r_2}$ ($r_1 > r_2$) em uma matriz α, que é uma solução diluída de B em A.

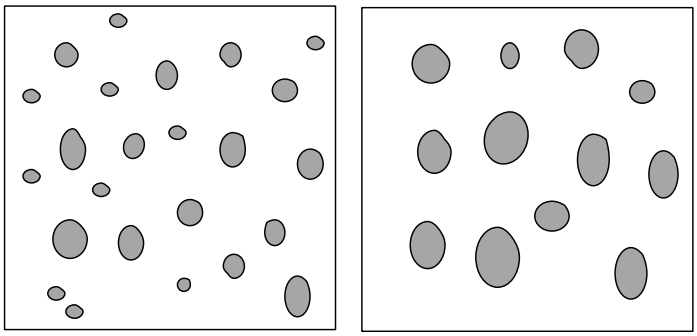


Figura 11.28- Processo de coalescimento no qual uma dispersão de finos precipitados na matriz evolui para uma microestrutura com precipitados maiores.

A partir da Equação (11.61), observa-se que o potencial químico do componente B na fase α é uma função do raio **r** da partícula β:

$$\mu_B^\alpha(r_1) = G_B^0 + V^\beta \frac{2\gamma}{r_1} \quad \text{e} \quad \mu_B^\alpha(r_2) = G_B^0 + V^\beta \frac{2\gamma}{r_2}$$

$$\text{Como: } r_2 < r_1 \quad \Rightarrow \quad \mu_B^\alpha(r_2) - \mu_B^\alpha(r_1) = 2\gamma V^\beta \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) > 0$$

Este gradiente de potencial químico resulta em um fluxo difusional de B do precipitado de menor raio ($\mathbf{r_2}$) para o precipitado de maior raio ($\mathbf{r_1}$), de modo que os precipitados maiores crescem às expensas dos precipitados menores que tendem a desaparecer.

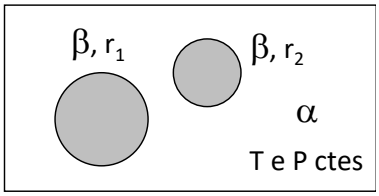


Figura 11.29- Dois precipitados de raios diferentes em uma matriz α.

11.6 ADSORÇÃO

11.6.1 Adsorção e dessorção

A mudança na composição química que ocorre em uma interface é um fenômeno importante em sistemas multicomponentes. O aumento da concentração ou enriquecimento de um componente na interface é denominado de **adsorção** (algumas vezes chamado de **segregação**) e a diminuição da concentração de um componente na interface é chamada de **dessorção**.

No início do capítulo, foi introduzido o conceito de superfície imaginária de Gibbs, que considera que todas as mudanças nas propriedades ocorrem nessa superfície planar. Todas as propriedades das duas fases são supostas terem seus valores até a superfície imaginária; é uma abordagem que facilita a descrição dos fenômenos de adsorção e dessorção.

Em um sistema multicomponente o número total de mols de um dado componente **k**, n_k, é dado pela Equação (11.4):

$$n_k = n_k^{\alpha} + n_k^{\beta} + n_k^{\Sigma} \tag{11.4}$$

onde n_k^{α}, n_k^{β} e n_k^{Σ} é o número de mols do componente **k** nas fases α e β, e na interface Σ. A concentração superficial do componente k na interface, Γ_k, é dada pela Equação 11.5:

$$\Gamma_k = \frac{n_k^{\Sigma}}{A} \tag{11.5}$$

onde A é a área da interface (superfície imaginária). Para um sistema binário, de componentes A e B, as concentrações superficiais dos componentes na interface valem:

$$\Gamma_A = \frac{n_A^{\Sigma}}{A} \quad \text{e} \quad \Gamma_B = \frac{n_B^{\Sigma}}{A} \tag{11.63}$$

Em um sistema hipotético de componentes A e B, que tem duas fases α e β em contato, a variação das concentrações dos componentes em função da distância é mostrada na Figura

11.30, onde $\mathbf{c_A}$ e $\mathbf{c_B}$ são as concentrações dos componentes A e B, respectivamente, em unidade de mols/m^3. O número de mols de cada componente na interface pode ser avaliado em termos das concentrações dos componentes nas fases e dos volumes das fases:

$$n_A^\Sigma = n_A - c_A^\alpha V'^\alpha - c_A^\beta V'^\beta \quad \text{e} \quad n_B^\Sigma = n_B - c_B^\alpha V'^\alpha - c_B^\beta V'^\beta \tag{11.64}$$

Se a posição da superfície imaginária for escolhida de modo que $n_A^\Sigma = 0$, a concentração superficial do componente A (solvente) na interface é $\Gamma_A = 0$ (Fig11.30a). Essa escolha geralmente implica em $n_B^\Sigma \neq 0$ ou $\Gamma_B \neq 0$ (Figura 11.30b), no qual há um excesso do soluto B representado pela área hachurada sob o perfil de concentração definido pela superfície divisória. Isso significa que existe um excesso de B na interface, ou seja, B é adsorvido ($n_B^\Sigma > 0$ ou $\Gamma_B > 0$); dependendo dos perfis de concentração Γ_B pode ser positivo ou negativo.

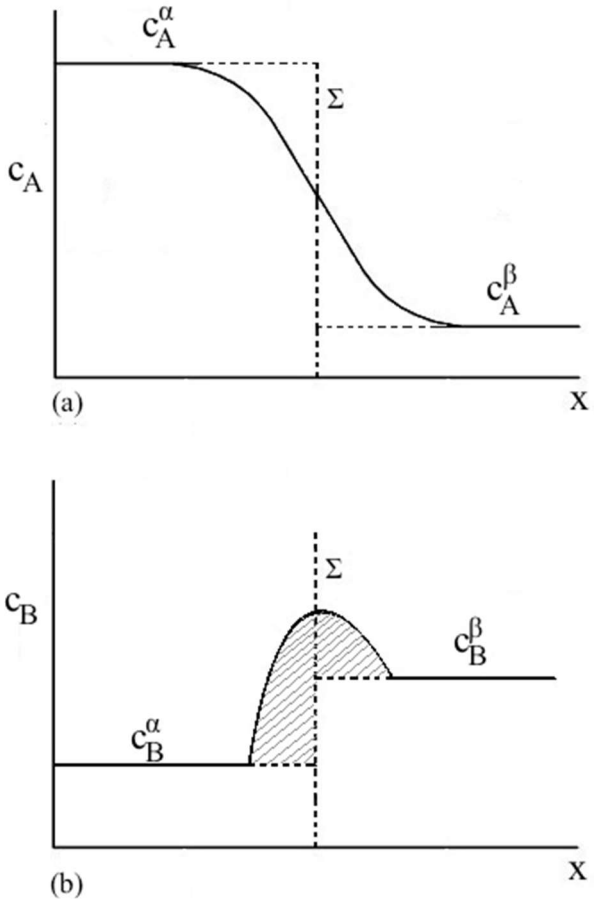


Figura 11.30- Perfil de concentração de um sistema hipotético com componentes A e B em função da distância. a) $\Gamma_A = 0$ e b) $\Gamma_B > 0$.

11.6.2 Equação de adsorção de Gibbs

A Equação (11.10) permite avaliar a variação infinitesimal da energia interna superficial,

onde γ é a energia de superfície e μ_k é o potencial químico do componente **k** nas fases e na interface imaginária (Σ) que compõem o sistema:

$$dU^{\Sigma} = T\,dS^{\Sigma} + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k^{\Sigma} + \gamma\,dA \tag{11.10}$$

Ao integrar a Equação (11.10), supondo o sistema em equilíbrio, tem-se:

$$U^{\Sigma} = TS^{\Sigma} + \sum_{k=1}^{c} \mu_k n_k^{\Sigma} + \gamma A \tag{11.65}$$

Diferenciando U^{Σ} e considerando a Equação (11.10) obtém-se equação de Gibbs-Duhem, quando a variação da energia de superfície não é desprezada:

$$dU^{\Sigma} = TdS^{\Sigma} + \sum_{k=1}^{c} \mu_k dn_k^{\Sigma} + \gamma dA + S^{\Sigma}dT + \sum_{k=1}^{c} n_k^{\Sigma} d\mu_k + A\,d\gamma$$

$$S^{\Sigma}dT + \sum_{k=1}^{c} n_k^{\Sigma} d\mu_k + A\,d\gamma = 0 \tag{11.66}$$

Reorganizando a Equação (11.66) e dividindo ambos os membros por A (área da interface), obtém-se a equação de adsorção de Gibbs:

$$d\gamma = -\frac{S^{\Sigma}}{A}dT - \sum_{k=1}^{c} \frac{n_k^{\Sigma}}{A} d\mu_k \tag{11.67}$$

Nos processos em que a temperatura é mantida constante, a Equação (11.67) torna-se:

$$d\gamma = -\sum_{k=1}^{c} \frac{n_k^{\Sigma}}{A} d\mu_k = -\sum_{k=1}^{c} \Gamma_k d\mu_k \tag{11.68}$$

onde Γ_k é a concentração superficial do componente **k**. A Equação (11.68), conhecida como **equação de adsorção de Gibbs**, indica que variações na composição química (potencial químico) e energia de superfície não podem ocorrer de forma independente, devendo obedecer à restrição imposta por essa equação.

11.6.3 Aplicações da equação de adsorção de Gibbs

a) Soluções binárias a uma temperatura constante

Para uma solução binária à temperatura constante, a Equação (11.68) pode ser expandida como:

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B \tag{11.69}$$

A posição da superfície imaginária de Gibbs pode ser escolhida de modo que Γ_A=0 (concentração superficial do solvente) e a Equação (11.69) pode ser rearranjada para expressar a concentração superficial do soluto B:

$$\Gamma_B = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_B}\right)_T \tag{11.70}$$

Considerando que o soluto na solução obedece a lei de Henry, o potencial químico de B pode ser expresso pela Equação (7.56):

$$\mu_B = G_B^0 + RT\ln a_k = G_B^0 + RT\ln\left(\gamma^0 x_B\right) \quad \Rightarrow \quad d\mu_B = RT\frac{dx_B}{x_B}$$

onde x_B é a fração molar do soluto B e γ^0 é o coeficiente da lei de Henry. Rescrevendo a Equação (11.70):

$$\Gamma_B = -\frac{x_B}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x_B}\right)_T \tag{11.71}$$

A equação é conhecida como **isoterma de adsorção de Gibbs**. Ao aumentar a concentração de B na solução ocorrerá a adsorção de B pela interface (Γ_B>0), o que resultará em uma diminuição da energia de superfície ($\partial\gamma/\partial x_B < 0$).

Na Figura 11.31 é mostrado o efeito do antimônio (Sb) sobre a energia de superfície do sistema Cu-Sb a 950ºC. A energia de superfície diminui acentuadamente com pequenas adições de Sb e é resultado do Sb ser um elemento tensoativo. A seção horizontal do gráfico para valores mais altos da fração molar do Sb é o resultado da saturação da superfície pelo Sb. Em geral, a saturação ocorre quando uma camada atômica de soluto ocupa a superfície.

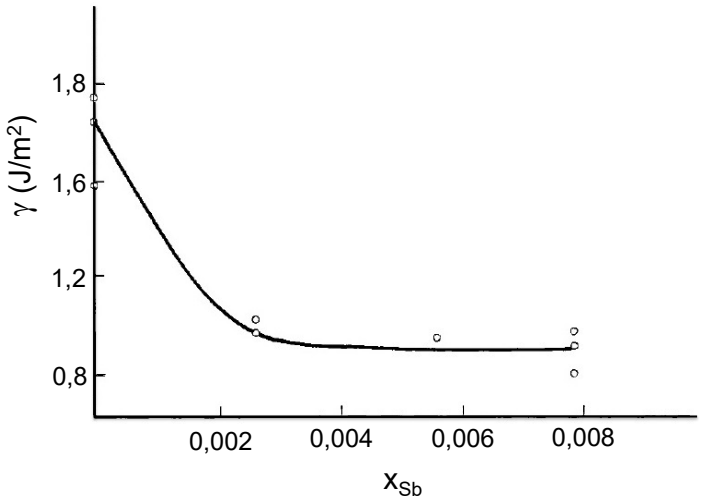


Figura 11.31- Energia de superfície do sistema Cu-Sb a 950ºC como uma função da fração molar do Sb. Adaptada da Ref.11.3.

b) Adsorção da fase gasosa a uma temperatura constante

Se um dos componentes é adsorvido da fase gasosa, por exemplo o oxigênio, a Equação

(7.57) pode ser reescrita como:

$$\mu_{O_2} = G^0_{O_2} + RT\ln a_{O_2} = G^0_{O_2} + RT\ln\left(P_{O_2}\right)$$

e a isoterma de adsorção de Gibbs, Equação (11.71), torna-se:

$$\Gamma_{O_2} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \ln P_{O_2}}\right)_T \qquad (11.72)$$

Na Figura 11.32 mostra-se que a energia de superfície da Ag, medida a ≈930ºC, diminui linearmente com a pressão parcial de O_2. A diminuição linear da energia de superfície da Ag com a pressão parcial de oxigênio decorre diretamente da equação de adsorção de Gibbs, combinada com a dependência logarítmica do potencial químico do oxigênio em relação à pressão, em um regime de adsorção com excesso superficial aproximadamente constante.

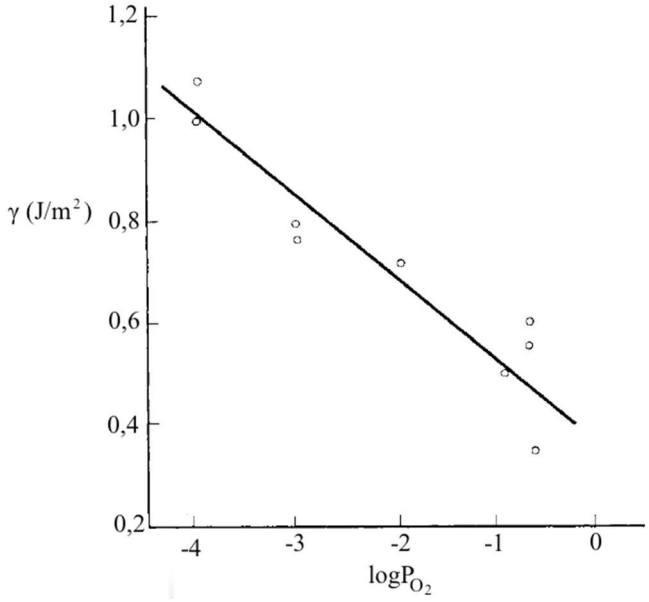


Figura 11.32- Energia de superfície da Ag a ≈930ºC em função da pressão parcial de O_2. Adaptada da Ref.11.4.

11.6.4 Isotermas de adsorção

O fenômeno de saturação de uma superfície por um componente adsorvido, como na Figura 11.31, não pode ser explicado pela isoterma de adsorção de Gibbs. Existem várias isotermas de adsorção que indicam como a superfície do substrato efetivamente adsorverá o componente gasoso e permitem estimar a quantidade máxima de soluto que o substrato (ou adsorvente) adsorverá. Uma isoterma de adsorção correlaciona a variação da fração de sítios do substrato ocupados pelas moléculas de gás com a pressão a uma dada temperatura. Muitas equações teóricas foram desenvolvidas para interpretar ou predizer as isotermas de adsorção e

duas das equações mais utilizadas serão citadas no texto: isotermas de Langmuir e BET (Brunauer, Emmett e Teller).

a) Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir se baseia nas seguintes hipóteses fundamentais:

- a adsorção ocorre em monocamadas;
- a superfície é plana e não porosa;
- todos os sítios da superfície são energeticamente equivalentes, ou seja, não há probabilidade maior ou menor de uma molécula se ligar a um sítio;
- as moléculas adsorvidas não interagem entre si e se distribuem uniformemente formando uma monocamada que recobre a superfície.

Considere a adsorção do componente **k** de uma atmosfera gasosa por uma superfície sólida. A adsorção pode ser escrita na forma de uma reação:

$$k(g) + V^s = k^s \tag{11.73}$$

onde $k(g)$, V^s e k^s representam o componente **k** (por exemplo, k é uma molécula de oxigênio) na atmosfera do sistema, o sítio vazio da superfície e o componente **k** adsorvido na superfície, respectivamente. Supondo que existe um número fixo de sítios vazios para a adsorção, em qualquer estágio da reação a concentração de sítios vazios por unidade de área, C_V^s, é dado pela diferença entre o número total de sítios de adsorção (total de sítios vazios disponíveis) na superfície e o número de sítios em que houve a adsorção:

$$C_V^s = \Gamma_k^{sat} - \Gamma_k \tag{11.74}$$

onde Γ_k^{sat} é a concentração superficial de **k** na saturação, que é o número total de sítios de adsorção por unidade de área, e Γ_k é a concentração superficial de k no estágio da reação, que é número de sítios em que houve a adsorção.

A taxa de adsorção é proporcional à pressão parcial de k (P_k) e à concentração de sítios vazios por unidade de área:

$$r_{ad} = k_{ad} P_k C_V^s = k_{ad} P_k \left(\Gamma_k^{sat} - \Gamma_k \right) \tag{11.75}$$

onde r_{ad} é a taxa de adsorção e k_{ad} é a constante de adsorção. A taxa de dessorção é proporcional à número de sítios em que houve adsorção por unidade de área:

$$r_{des} = k_{des} \Gamma_k \tag{11.76}$$

onde k_{des} é a constante de dessorção. No equilíbrio, as duas taxas devem ser iguais:

$$k_{ad} P_k \left(\Gamma_k^{sat} - \Gamma_k \right) = k_{des} \Gamma_k \tag{11.77}$$

Rearranjando a Equação (11.77), pode-se definir a **constante de adsorção de Langmuir**, **K**, que é a razão entre a constante de adsorção e a constante de dessorção:

$$K = \frac{k_{ad}}{k_{des}} = \frac{\Gamma_k}{P_k \left(\Gamma_k^{sat} - \Gamma_k \right)} \tag{11.78}$$

Define-se a **fração de sítios ocupados pelo componente ou grau de recobrimento da superfície**, **θ**, como sendo a razão entre o número de sítios de adsorção ocupados (onde houve a adsorção) e o número total de sítios disponíveis:

$$\theta = \frac{\Gamma_k}{\Gamma_k^{sat}} \tag{11.79}$$

Substituindo o valor de θ na Equação (11.78), tem-se:

$$K = \frac{\Gamma_k}{P_k \left(\Gamma_k^{sat} - \Gamma_k \right)} = \frac{1}{P_k \left(1/\theta - 1 \right)} \quad \Rightarrow \quad \theta = \frac{K P_k}{1 + K P_k} \tag{11.80}$$

que é a **isoterma de adsorção de Langmuir**.

A **taxa de recobrimento**, dθ/dt, é a taxa de mudança do recobrimento da superfície e pode ser determinada avaliando a variação do grau de recobrimento com o tempo.

O grau de recobrimento é frequentemente expresso em termos do volume do componente adsorvido, V, por:

$$\theta = \frac{V}{V_\infty}$$

onde V_∞ é o volume do componente gasoso adsorvido correspondendo ao recobrimento completo da monocamada. A Equação (11.80) torna-se:

$$\frac{P_k}{V} = \frac{1}{V_\infty} P_k + \frac{1}{V_\infty K} \tag{11.81}$$

onde $V=V_\infty$ quando $\theta=1$.

A dependência da constante de adsorção de Langmuir (constante de equilíbrio) com a temperatura pode ser expressa usando a Equação (10.19):

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_{ad}^0}{R T^2} \tag{11.82}$$

onde ΔH_{ad}^0 é a entalpia de adsorção, cujo valor é negativo. O valor de ΔH_{ad}^0 pode ser estimado a partir dos dados de equilíbrio ou isotermas, desde que as medições sejam efetuadas em temperaturas distintas, com o mínimo de três pontos.

Na Figura 11.33 é mostrada, para a isoterma de Langmuir, a variação do grau de recobrimento em função da pressão para diferentes valores da constante de adsorção de Langmuir (K). A partir da equação (11.82), verifica-se que quanto maior a temperatura menor será o valor de K, sendo $\Delta H_{ad}^{0} < 0$. Observa-se na figura que a curva tende assintoticamente para θ=1, o que corresponde à formação de uma monocamada com todos os sítios ocupados. A baixas pressões, $KP_k << 1$ e $\theta = KP_k$, ou seja, θ é uma função linear da pressão. Se $KP_k >> 1$, $1+KP_k \approx KP_k$ e θ=1.

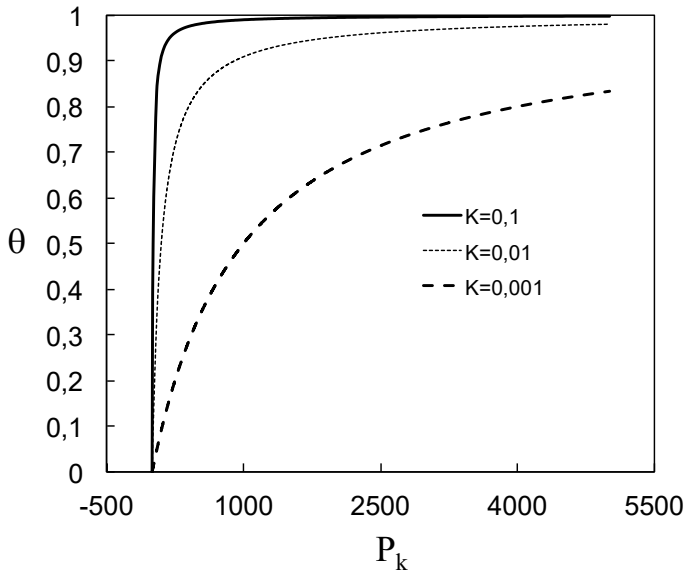


Figura 11.33- Isoterma de Langmuir para diferentes valores de K.

A equação de Langmuir pode ser empregada para descrever a **adsorção de elementos sólidos** em uma solução, tanto em superfícies livres, como mostrado na Figura 11.31, quanto em contornos de grãos. Considerando o caso de adsorção de elemento **k** diluído na solução, a adsorção desse elemento pode ser representada pela reação:

$$\underline{k} + V^s = k^s \tag{11.83}$$

onde $\underline{k}$, V^s e k^s representam o componente k em uma solução sólida, o sítio vazio da superfície e o componente k adsorvido na superfície, respectivamente.

A taxa de adsorção é proporcional à concentração do componente k na solução (em mg/L) e no equilíbrio a constante de Langmuir vale:

$$K = \frac{k_{ad}}{k_{des}} = \frac{\Gamma_k}{c_k\left(\Gamma_k^{sat} - \Gamma_k\right)} \tag{11.84}$$

onde $\mathbf{c_k}$ é a concentração do componente k. A partir da definição da fração de sítios ocupados

(Equação 11.79), tem-se:

$$\theta = \frac{Kc_k}{1+Kc_k} \tag{11.85}$$

b) Isoterma BET

A teoria da isoterma BET baseia-se no mecanismo de adsorção proposto por Langmuir, estendendo-o por meio de hipóteses que permitem a formação de múltiplas camadas adsorvidas, cada uma capaz de originar novos sítios de adsorção. Assume-se, adicionalmente, que não há interação entre as camadas adsorvidas e que a isoterma de Langmuir é válida para a primeira camada. A isoterma BET é descrita por:

$$\theta = \frac{V}{V_{mon}} = \frac{Cz}{(1-z)\left[1-(1-C)z\right]} \tag{11.86}$$

onde z=P/P*, P é a pressão do gás, P* é a pressão de saturação de vapor, V é volume de gás adsorvido, V_{mon} é o volume correspondente ao recobrimento da monocamada e C é uma constante que está associada à energia de adsorção.

A isoterma BET não é precisa em todas as pressões, mas é largamente usada para se determinar a área superficial de sólidos.

Exemplo 11.3 (adaptado da Ref. 11.5)

Os dados abaixo reportam a adsorção de N_2 pelo TiO_2 a 75K. a) Confirme que os dados se ajustam a uma isoterma BET na faixa de pressão reportada e determine V_{mon} e C. b) Supondo que a área da seção transversal de uma molécula de N_2 é 0,160(nm)^2, estime a área superficial da amostra em m^2/g.

P (kPa)	0,160	1,87	6,11	11,67	17,02	21,92	27,29
V (mm^3)	601	720	822	935	1046	1146	1254

A 75K, a pressão de saturação de vapor vale: P*=76,0kPa. Os volumes foram corrigidos para a pressão de 1atm e temperatura de 273K, e referem-se a 1,0g de substrato.

A Equação (11.86) pode ser reescrita:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{CV_{mon}} + \frac{(C-1)}{CV_{mon}}z$$

O gráfico de $\frac{z}{(1-z)V}$ em função de z é representado na Figura 11.34. Os valores de CV_{mon} e $(C-1)/(CV_{mon})$ podem ser determinados por regressão linear (confirma que os dados se

ajustam à isoterma BET).

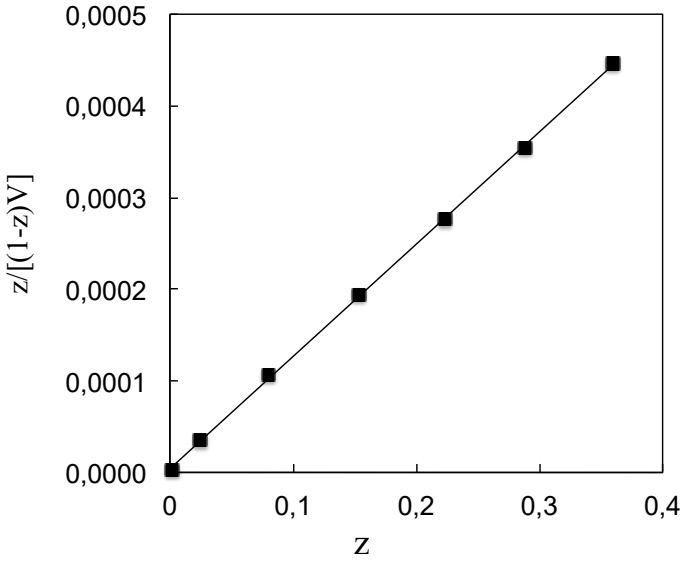


Figura 11.34- Isoterma BET de adsorção de N_2 pelo TiO_2 a 75K.

$CV_{mon}=2{,}513x10^{5}mm^3$ e $\frac{(C-1)}{CV_{mon}}=1{,}23x10^{-3}mm^3$. Resolvendo as duas equações, tem-se:

C=310 e $V_{mon}=810{,}4mm^3$.

Supondo que o nitrogênio se comporte como um gás ideal, o número de moléculas de nitrogênio para P=1atm e T=273K vale:

$$PV = Nk_BT \Rightarrow 10^5 \times 810{,}4 \times 10^{-6} = N \times 1{,}38 \times 10^{-23} \times 273$$

$$N \approx 2{,}2 \times 10^{19}$$

A área superficial é dada pelo produto do número de moléculas pela área da seção transversal de 1 molécula de N_2:

$$A_s = N \times A_{mol} = 2{,}2 \times 10^{19} \times 0{,}16 \times 10^{-18} = 3{,}5m^2$$

11.7 NUCLEAÇÃO

11.7.1 Introdução

As transformações de fases que ocorrem nos materiais envolvem mudanças estruturais (como rearranjo na estrutura atômica) e mudanças na composição química, e essas mudanças normalmente ocorrem por nucleação e crescimento. Quando uma nova fase surge no volume da fase matriz, associa-se a ela um volume e, por consequência, uma interface de separação com a fase matriz. Assim, a energia de superfície é importante no processo de nucleação e crescimento de uma nova fase.

A nucleação de partículas da nova fase envolve o movimento difusional de átomos no interior da fase existente e o seu rearranjo segundo a estrutura cristalina característica da nova fase. O crescimento dessas partículas envolve o movimento de átomos em direção à mesma através da sua interface e no seu interior.

Existem duas contribuições à variação da energia livre de Gibbs do sistema quando forma-se um embrião da nova fase: - a 1ª é a diferença de energia livre de Gibbs entre a nova fase (β) e a fase matriz (α), e seu valor será negativo se a fase β for mais estável que a fase α; - a 2ª está associada à surgimento da interface que separa a nova fase (β) da matriz (α) e, como a energia de superfície dessa interface é positiva, ocorre um aumento de energia livre de Gibbs do sistema. Assim, para que ocorra a nucleação da nova fase, é necessária uma força motriz que supere a barreira de energia associada ao surgimento da interface.

A Figura 11.35 apresenta a energia livre de Gibbs da fase matriz (α) e da nova fase (β) em função da temperatura. Acima da temperatura de transição (T_t, temperatura em que as fases estão em equilíbrio) a fase α é estável e abaixo de T_t a fase β é estável. Para vencer a barreira energética associada à interface e possibilitar o início da nucleação, é necessário que a temperatura atinja um valor pouco abaixo da temperatura T_t, sendo a diferença entre essa temperatura T e T_t denominada super-resfriamento ($\Delta T=T-T_t$, sendo $\Delta T<0$). O processo de nucleação é ativado termicamente. À temperatura T, a fase α é metaestável e tende a se transformar espontaneamente em β, que tem menor energia livre de Gibbs.

A variação de energia livre de Gibbs do sistema associada ao super-resfriamento é a força motriz para o processo de nucleação:

$$\Delta G_v = G^{\beta} - G^{\alpha} < 0 \tag{11.87}$$

onde ΔG_v é a variação de energia livre de Gibbs por unidade de volume (J/m^3 ou $Jmol^{-1}/m^3$). Usando a Equação (5.26), pode-se correlacionar a força motriz ΔG_v com o valor do super-resfriamento (ΔT):

$$\Delta H_v = T_t \Delta S_v \qquad \Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v$$

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T\frac{\Delta H_v}{T_t} = \frac{(T_t - T)}{T_t}\Delta H_v$$

$$\Delta G_v = \frac{|\Delta T|}{T_t}\Delta H_v \tag{11.88}$$

onde ΔH_v é a entalpia de transformação por unidade de volume.

A nucleação de partículas da nova fase é normalmente classificada em nucleação homogênea e nucleação heterogênea. Na **nucleação homogênea**, a nova fase surge em

posições aleatórias no volume da fase matriz metaestável. Na **nucleação heterogênea**, a nova fase se forma preferencialmente em interfaces presentes, que podem ser sólidas ou líquidas. As interfaces nas transformações no estado sólido incluem os contornos de grão, partículas de segunda fase e heterogeneidades na microestrutura (como as bandas de deformação e bandas de cisalhamento). No processo de solidificação, as interfaces incluem as paredes do molde, partículas de impurezas e agentes nucleadores adicionados na forma de pó ao metal líquido.

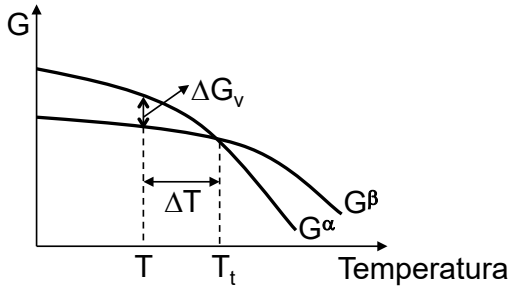


Figura 11.35- Energia livre de Gibbs das fases em função da temperatura; super-resfriamento.

11.7.2 Nucleação homogênea

a) Processo de Solidificação

Na nucleação homogênea em um processo de solidificação, os embriões sólidos começam a se formar em pequenas regiões no volume do líquido, devido ao super-resfriamento imposto ao sistema. Esses embriões são considerados de forma esférica de raio **r** e contendo um número **n** de átomos (Figura 11.36).

Considerando o volume (V_e) e a área superficial do embrião (A_e), a variação de energia livre de Gibbs do sistema em uma nucleação homogênea é dada por:

$$\Delta G(\text{hom}) = V_e \Delta G_v + A_e \gamma = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma^{\beta\ell} \qquad (11.89)$$

onde $\gamma^{\beta\ell}$ é a energia de superfície sólido- líquido e ΔG_v é a variação de energia livre de Gibbs por unidade de volume associada ao volume da fase sólida β, cujo valor é negativo.

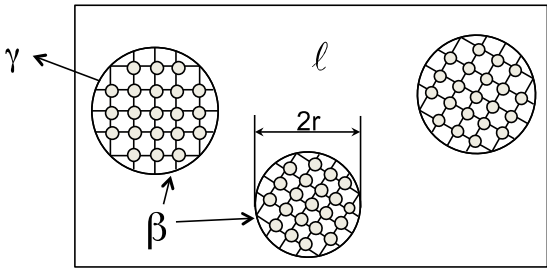


Figura 11.36- Embriões esféricos da fase sólida β de raio **r** no volume do líquido; $\gamma=\gamma^{\beta\ell}$.

Na Figura 11.37 é mostrado o gráfico da variação da energia livre de Gibbs do sistema em função do raio (**r**) do embrião esférico. Observa-se que existe um valor crítico do raio do embrião ($\mathbf{r}^*$) que corresponde a um valor máximo da energia livre de Gibbs, ΔG^*. Se o raio do embrião é menor que o raio crítico ($r<r^*$), a energia associada à interface do embrião prepondera sobre a energia associada ao volume (força motriz ΔG_v) e qualquer embrião formado tende a ser reabsorvido pelo líquido, pois o crescimento do embrião não é termodinamicamente espontâneo. Se o raio do embrião é maior que o raio crítico ($r>r^*$), a energia livre de Gibbs do sistema passa a diminuir com o aumento de **r** e os embriões apresentam espontaneidade de crescimento e a partir desse momento os embriões são considerados núcleos.

O valor do raio crítico ($\mathbf{r}^*$) correspondente ao valor máximo de ΔG (ΔG^*), que é a energia de formação do embrião de raio crítico, vale:

$$\frac{d\Delta G(hom)}{dr} = 0 \quad \Rightarrow \quad r^* = -\frac{2\gamma^{\beta\ell}}{\Delta G_v} \quad e \quad \Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3}{3(\Delta G_v)^2} \tag{11.90}$$

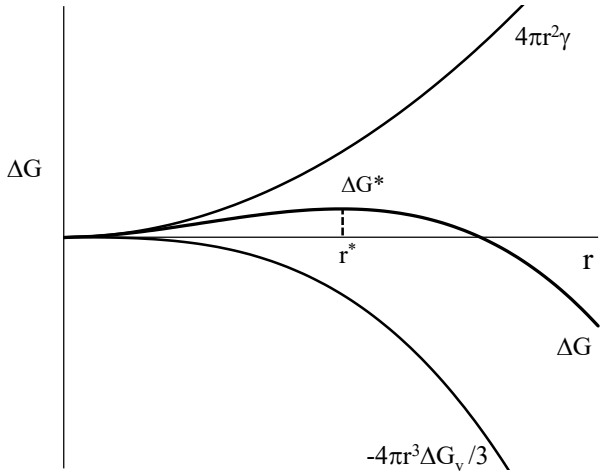


Figura 11.37- Energia livre de Gibbs em função do raio do núcleo; $\gamma=\gamma^{\beta\ell}$.

Os valores de $\mathbf{r}^*$ e ΔG^* são ambos positivos, o que está coerente com o valor de $\Delta G_v<0$; ΔG^* é a energia de ativação que deve ser superada para o núcleo se formar. Como o valor de ΔG_v é proporcional ao valor do super-resfriamento $\Delta T=T-T_F$ (T_F é a temperatura de fusão), quanto maior o valor do super-resfriamento, maior a força motriz e menor será o raio crítico do embrião, r^*. No processo de solidificação a temperaturas mais altas, próximas da temperatura de fusão, ΔT é pequeno e maior é o raio crítico do embrião.

b) Transformações no estado sólido

No processo de nucleação de uma nova fase sólida β em uma matriz sólida α, eventuais variações de volume associadas à transformação no estado sólido podem induzir deformações elásticas, resultando em um aumento da energia local, denominada de energia de deformação. Como a energia de superfície, a energia de deformação é positiva e irá se opor à formação do embrião e é considerada proporcional ao volume do embrião.

A variação da energia livre de Gibbs associada ao processo de nucleação tem três contribuições: a redução de energia livre de Gibbs associada ao volume do embrião (V_e), a energia associada à interface (área A_e) e a energia de deformação que proporcional a V_e. Considerando que o embrião é esférico e de raio **r**:

$$\Delta G^{\alpha\rightarrow\beta} = V_e(\Delta G_v + \Delta G_\varepsilon) + A_e\gamma^{\alpha\beta} = \frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v + \Delta G_\varepsilon) + 4\pi r^2\gamma^{\alpha\beta} \qquad (11.91)$$

O raio crítico ($\mathbf{r}^*$) e a correspondente energia de formação do embrião com raio crítico (ΔG^*) podem ser calculados de forma análoga à nucleação no processo de solidificação:

$$r^* = -\frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{\Delta G_v + \Delta G_\varepsilon} \quad \text{e} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\left(\gamma^{\alpha\beta}\right)^3}{3\left(\Delta G_v + \Delta G_\varepsilon\right)^2} \qquad (11.92)$$

A soma da energia de deformação com a energia de superfície aumenta a barreira de energia para a formação dos embriões, exigindo raios críticos maiores para que a redução de energia associada ao volume do embrião possa suplantar a barreira de energia, o que retarda a nucleação nas transformações de fases no estado sólido.

Vale ressaltar que, de modo geral, os embriões sólidos formados com raio menor do que o raio crítico geral permanecem estáveis e não se redissolvem, mantendo-se inalterados até que as condições termodinâmicas favoreçam o crescimento até o raio crítico.

Durante transformações de fase no estado sólido, a nucleação heterogênea tende a predominar devido à presença de interfaces de maior energia, que reduzem a barreira energética associada ao processo de nucleação.

11.7.3 Nucleação heterogênea

Na nucleação heterogênea, o embrião nucleia em interfaces ou superfícies existentes no material. Essas interfaces serão genericamente denominadas de substratos. Exemplos de interfaces incluem, no processo de solidificação, as paredes do molde, partículas de impurezas e agentes nucleadores adicionados ao metal líquido sob a forma de pó, e, no caso de transformações no estado sólido, os contornos de grão, regiões caracterizadas por elevada

densidade de discordâncias (como bandas de deformação e bandas de cisalhamento) e partículas de segunda fase.

O embrião (fase β) se formará sobre o substrato e será suposto ter uma forma aproximada de uma calota esférica, como mostrado na Figura 11.38. Considerando o processo de solidificação e o equilíbrio das forças associadas às energias de superfície, tem-se:

$$\gamma^{s\ell} = \gamma^{s\beta} + \gamma^{\beta\ell}\cos\theta \quad \Rightarrow \quad \gamma^{s\beta} - \gamma^{s\ell} = -\gamma^{\beta\ell}\cos\theta \tag{11.93}$$

onde $\gamma^{s\ell}$, $\gamma^{s\beta}$ e $\gamma^{\beta\ell}$ são as energias de superfície das interfaces substrato-líquido, substrato-embrião (fase β) e embrião-líquido, respectivamente. Quando embrião se forma sobre o substrato, a superfície de separação substrato-embrião substitui uma área equivalente da superfície de separação entre o substrato-líquido. Como a energia de superfície substrato-embrião é menor do que a energia de superfície substrato-líquido ($\gamma^{s\beta} < \gamma^{s\ell}$), como pode ser verificado na Equação (11.93), conclui-se que há um abaixamento local de energia de superfície quando surge um embrião sobre o substrato, o que facilita a nucleação.

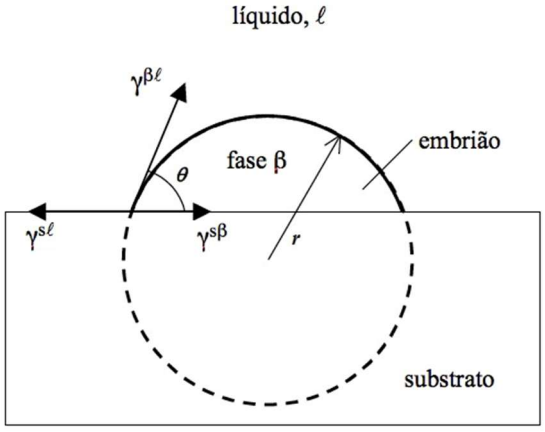


Figura 11.38- Nucleação de um embrião esférico em um substrato.

A variação de energia livre de Gibbs associada à nucleação heterogênea é:

$$\Delta G(het) = V_\beta \Delta G_v + A_\beta \gamma^{\beta\ell} + A_{s\beta}(\gamma^{s\beta} - \gamma^{s\ell})$$
$$\Delta G(het) = V_\beta \Delta G_v + A_\beta \gamma^{\beta\ell} - A_{s\beta}(\gamma^{\beta\ell}\cos\theta) \tag{11.94}$$

onde V_β é o volume da calota esférica de raio **r** e A_β é área superficial da calota esférica e $A_{s\beta}$ é a área da interface substrato-embrião. Substituindo os valores dessas grandezas geométricas na Equação (11.94):

$$\Delta G(het) = \left(\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma^{\beta\ell}\right)\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}\right) \tag{11.95}$$

O raio crítico, $\mathbf{r}^*$, e a correspondente energia de formação do embrião com raio crítico,

$\Delta G^*(het)$, valem:

$$r^* = -\frac{2\gamma^{\beta\ell}}{\Delta G_v} \quad e \quad \Delta G^*(het) = \frac{16\pi\left(\gamma^{\beta\ell}\right)^3}{3\left(\Delta G_v\right)^2}\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\right) \tag{11.95}$$

Observa-se que ΔG^* para a nucleação heterogênea e homogênea estão relacionados pelo fator $\left(2-3\cos\theta+\cos^3\theta\right)/4$. Das equações (11.89) e (11.95):

$$\Delta G^*(het) = \Delta G^*(hom)\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\right) \tag{11.96}$$

Na Figura 11.39 é mostrado a relação entre $\Delta G^*(het)/\Delta G^*(hom)$ em função do ângulo de contato θ. Para um dado super-resfriamento, o raio crítico do embrião tem o mesmo valor na nucleação homogênea e heterogênea, e verifica-se $\Delta G^*(het) < \Delta G^*(hom)$ para $0 \leq \theta \leq 180^o$. Isso significa que a nucleação ocorre preferencialmente de forma heterogênea, que exige menor energia de ativação (ΔG^*).

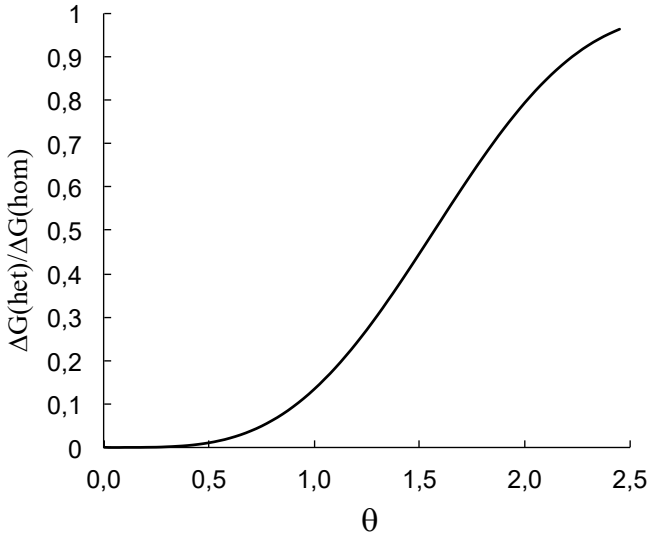


Figura 11.39- A razão entre a energia livre de Gibbs de formação do embrião na nucleação heterogênea e na nucleação homogênea em função do ângulo de contato θ.

REFERÊNCIAS

11.1- Svein Stølen et al., Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects. John Wiley & Sons Ltd, 2004.

11.2- Gerald H. Meier, Thermodynamics of Surfaces and Interfaces. Concepts in Inorganic Materials. Cambridge University Press, 2014.

11.3- R. Sahoo et al., Surface Tension of Binary Metal Surface Active Solute Systems under Conditions Relevant to Welding Metallurgy. Metallurgical Transactions B, 19B(1988)483.
11.4- F. H. Buttner et al., Adsorption of Oxygen on Silver. Physical Chemistry, 56(1952)657.
11.5- P. Atkins and J. de Paula, Physical Chemistry. W. H. Freeman and Company, 2006.

EXERCÍCIOS

1) Uma lâmina de barbear retangular (de lados 2cm e 3cm, e massa 1,75g) é colocada sobre a superfície livre da água (σ=0,075J/m^2) para que ela flutue. Uma certa massa **m** pode ser colocada sobre a lâmina sem que ela afunde, como mostrado na Figura 11.40. Determine o máximo valor de **m**. Dado: g=10m/s^2, ρ_{H_2O}=1000kg/m^3

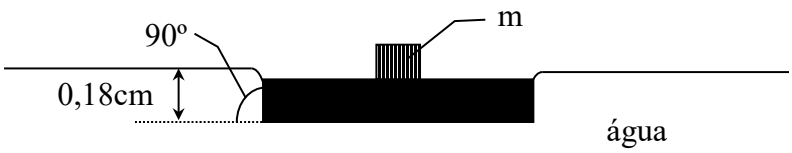


Fig11.40- Lâmina flutuando sobre a água.

2) A pressão atmosférica em uma dada região vale 9,6x10^{4}Pa. a) Qual é a altura da coluna de Hg em um tubo barométrico na ausência de quaisquer efeitos capilares? b) Qual é a altura da coluna de Hg no tubo barométrico de diâmetro interno igual a 2mm considerando o efeito da capilaridade? c) Qual o diâmetro mínimo que um tubo barométrico deve possuir a fim de que a correção para a depressão do capilar seja menor que 0,01cm de Hg?
Dados: g=10m/s^2; para o Hg: σ=0,465J/m^2, ρ=13600kg/m^3 e θ=140º.

3) Calcule a pressão de uma gota de água de diâmetro igual a 1μm formada no super-resfriamento do vapor d'água a 80ºC. A pressão do vapor d'água a 80ºC é 0,52atm.
Dado: σ=0,075J/m^2.

4) Um tubo capilar imerso em água provoca a ascensão de uma coluna líquida de 8,37cm de altura; imerso em mercúrio provoca uma depressão de 3,67cm. Qual é o diâmetro do tubo capilar, supondo que o ângulo de contato da água com o tubo seja nulo e do Hg com o tubo seja de 180º? Qual é o valor da tensão superficial do mercúrio?
Dados: tensão superficial da água σ=75mN/m; densidades da água e do mercúrio iguais a 1,0 e 13,6g/cm^3, respectivamente; g=10m/s^2.

5) Calcule a temperatura de fusão de pequenas partículas esféricas de Au com raio r=0,01μm. Dados: γ=0,132J/m^2, V_{Au}=10,1x10^{-6}m^3/mol, $T_F(r=\infty)$=1336K e ΔH=12360J/mol.

6) O Cu sólido é aquecido a 1100K em equilíbrio com seu vapor. A superfície próxima a um contorno de grão apresenta um entalhe com ângulo diedro de 158º (Figura 11.41). A energia de superfície do Cu é γ^{CuV}=1,60J/m^2 a 1100K.

a) Determine a energia de superfície do contorno de grão.

b) Uma partícula de um metal M está no contorno de grão do Cu a uma temperatura em que M é sólido. O que acontecerá se Cu sólido é aquecido para 1100K, supondo que a temperatura de fusão de M é 1000K e que γ^{CuM}=0,25J/m^2?

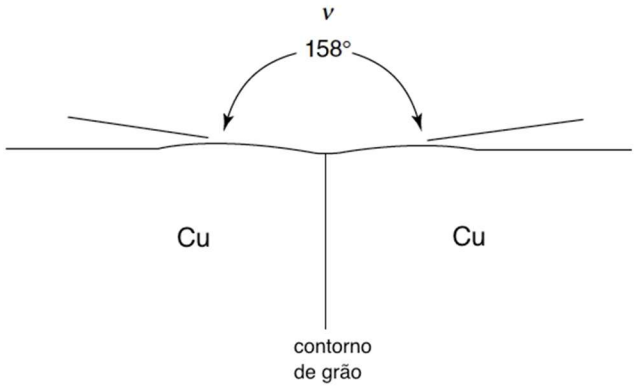


Figura 11.41- Configuração após o tratamento térmico de recozimento.

7) Quando um fio de Pt com raio de 0,1mm é aquecido a 1300ºC, observa-se que o fio desenvolve uma estrutura como mostrada na Figura 11.18b, com 6 contornos de grão por mm de comprimento do fio. Os contornos de grãos fazem um ângulo diedro de aproximadamente 160º com a superfície do fio. Quando o fio é suspenso verticalmente, observa-se que a condição de fluência zero a 1300ºC é estabelecida quando uma massa de 58mg é presa à extremidade do fio. Estime a energia de superfície sólido-vapor e a de contorno de grão da Pt a 1300ºC.

8) A solubilidade de gases diatômicos, tal como o hidrogênio, em metais obedece a lei de Sievert: $\%W_H = k_S P_{H_2}^{0,5}$. Considere que o banho de Fe líquido é equilibrado com uma atmosfera de H_2 e dissolve 0,02%W de H. O líquido é resfriado rapidamente para 1540ºC e a essa temperatura a constante vale k_S=2,3x10^{-3} $\%W_H/atm^{1/2}$ e bolhas de hidrogênio são nucleadas. Calcule a tamanho mínimo da bolha que é estável à profundidade 1m abaixo da superfície do banho. A energia de superfície da interface H_2-Fe é aproximadamente igual a

energia de superfície do Fe líquido, γ=1,855J/m^2, a densidade do Fe líquido é 7,23g/cm^3 e g=9,81m/s^2. Considere P_{atm}=1atm.

9) O Au pode ser super-resfriado abaixo de sua temperatura de fusão (T_F=1338K) sem solidificar. Considere que o banho de Au líquido está super-resfriado a 1200K. Calcule o raio crítico para a nucleação do sólido no líquido. Dados: ΔH_F(Au)=12360J/mol, $\gamma^{\alpha/\ell}$=132mJ/m^2, densidade do Au, ρ=19,3g/cm^3, e massa atômica do Au, M=197g/mol.

10) Os seguintes dados são para o metal Cu: temperatura de fusão de 1356K, energia de superfície da interface líquido-sólido de 0,177J/m^2, densidade de 8,35g/cm^3, massa atômica de 63,35g/mol e o calor latente de fusão de 2,117x10^{5}J/kg. Considere o processo de solidificação.
a) Determine o calor latente de fusão em J (por átomo). b) Determine o número de átomos no núcleo crítico quando o super-resfriamento é de 5 e 200K.

11) Os dados da Tabela 11.4 são os da adsorção de CO pelo carvão a 273K, onde V é o volume de gás adsorvido a uma dada pressão P_{CO}. Verifique se os dados se ajustam a isoterma de adsorção de Langmuir. Determine a constante de equilíbrio K e o volume de gás adsorvido que corresponde ao recobrimento completo, V_∞.

Tabela 11.4- Dados da adsorção de CO pelo carvão.

P_{CO} (kPa)	13,3	26,7	40	53,3	66,7	80	93,3
V (cm^3)	10,2	18,6	25,5	31,5	36,9	41,6	46,1

12) Um gás diatômico é adsorvido na superfície de um sólido na forma de átomos de acordo com a equação de equilíbrio: $A_2+2V^s=2A^s$, onde A_2 representa uma molécula do gás na fase gasosa, V^s um sítio de adsorção vazio e A^s o átomo A adsorvido no sítio. Usando as mesmas considerações de Langmuir, mostre que a fração de sítios ocupados é dada por: $\theta = \sqrt{KP} / \left(\sqrt{KP}+1\right)$, onde P é a pressão de equilíbrio na fase gasosa e K é a constante de adsorção de Langmuir.

Capítulo 12. Termodinâmica de Defeitos

12.1 INTRODUÇÃO

Os materiais sólidos geralmente apresentam uma estrutura cristalina, onde os átomos ou íons vibram em torno de posições bem definidas no espaço e têm um arranjo ou padrão local que se repete indefinidamente em três dimensões. Contudo, os sólidos cristalinos têm defeitos ou imperfeições que frequentemente afetam as suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e eletrônicas. Mesmo em quantidade muito pequenas, os defeitos afetam significativamente a condutividade eletrônica de semicondutores (que depende das impurezas ou dopantes presentes), a difusão ou mobilidade atômica, as cores e luminescência de muitos cristais.

Os defeitos podem envolver uma irregularidade ou descontinuidade na posição dos átomos e no tipo de átomos. O tipo e o número de defeitos dependem do material, do meio ambiente e das circunstâncias sob as quais o cristal é processado.

Os defeitos podem ser classificados de acordo com a sua dimensão ou geometria:

- ✓ defeitos pontuais: estão associados com posições atômicas;
- ✓ defeitos lineares ou discordâncias: têm uma dimensão;
- ✓ defeitos superficiais ou interfaciais: têm duas dimensões
- ✓ defeitos volumétricos: têm três dimensões.

12.1.1 Defeitos pontuais

Os defeitos pontuais são descritos termodinamicamente e têm um papel importante no comportamento dos sólidos, especialmente em processos difusionais, como as transformações de fases, precipitação, sinterização, oxidação etc. A difusão é o transporte átomo por átomo de um componente através do reticulado cristalino, em que o átomo normalmente se move para um defeito cristalino. Além disso, os defeitos pontuais influenciam a condutividade elétrica dos condutores e dos semicondutores. Os defeitos pontuais podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos.

Os **defeitos pontuais intrínsecos** envolvem apenas as espécies químicas constituintes do material e estão sempre presentes no cristal em concentrações determinadas por princípios termodinâmicos. Em condições de equilíbrio, esses defeitos, a uma dada temperatura, não podem ser eliminados por nenhum processo físico ou químico. São defeitos pontuais intrínsecos: **lacunas** (falta de átomos nos sítios normais do reticulado), **auto-intersticiais** (átomos do cristal posicionados em sítios intersticiais que, em circunstâncias normais,

estariam vazios), defeitos **Frenkel** (presentes em materiais iônicos; o defeito é um par formado por uma lacuna catiônica associada a um cátion intersticial ou um par formado por uma lacuna aniônica associada a um ânion intersticial) e defeitos **Schottky** (presentes em materiais iônicos; o defeito é um par formado por uma lacuna aniônica associada a uma lacuna catiônica) (Figura 12.1)

Nenhum material é completamente puro e alguns átomos estranhos invariavelmente estarão presentes. **Defeitos pontuais extrínsecos envolvem** espécies químicas diferentes dos constituintes do material, denominadas de impurezas quando indesejáveis. Contudo, espécies químicas diferentes dos constituintes do material podem ser adicionadas intencionalmente, visando mudar as propriedades eletrônicas ou mecânicas do material. Em soluções sólidas, as impurezas podem ser **intersticiais** (os átomos de impureza ocupam os sítios intersticiais) e **substitucionais** (os átomos de impureza ocupam os sítios normais do reticulado cristalino) (Figura 12.2). Por exemplo: - o ferro "puro" é relativamente macio e a adição de pequenas quantidades de carbono aumenta significativamente sua resistência mecânica; - no processamento de cristais de Si para microeletrônicos, a adição de P ou B aumenta a condutividade elétrica; - a presença de impurezas no Cu diminui sua condutividade elétrica.

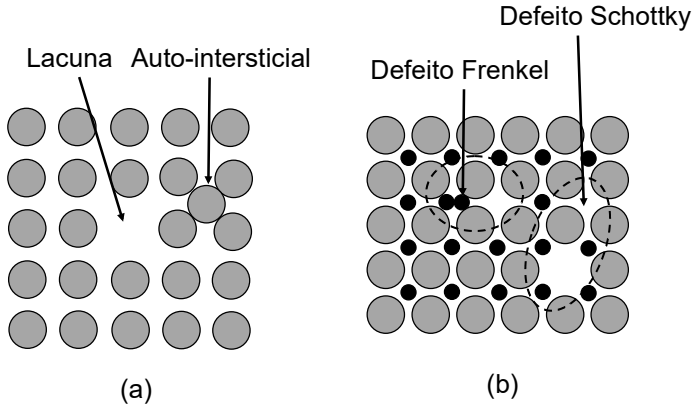


Figura 12.1- Exemplos ilustrativos de defeitos pontuais intrínsecos: a) lacuna e auto-intersticial; b) Frenkel e Schottky.

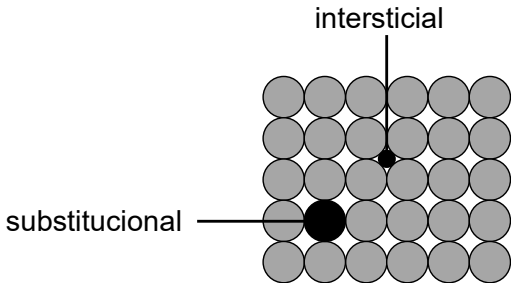


Figura 12.2- Exemplos ilustrativos de defeitos pontuais extrínsecos: átomo intersticial e átomo substitucional.

Os **defeitos eletrônicos**, associados ao excesso de elétrons e/ou buracos eletrônicos, são importantes para os não metais, semicondutores e isolantes, que têm uma baixa concentração de elétrons livres. Para os metais que têm uma alta concentração de elétrons livres, da ordem do número de átomos no cristal, os defeitos eletrônicos não são importantes.

Os defeitos pontuais intrínsecos são defeitos de equilíbrio e são termodinamicamente estáveis, ou seja, é impossível obter um cristal sem defeitos pontuais. Os defeitos pontuais serão discutidos em detalhes nos itens seguintes.

12.1.2 Defeitos lineares – Discordâncias

A existência de defeitos lineares em cristais, denominados de **discordâncias ou deslocações**, explica o mecanismo que permite a deformação mecânica dos materiais. Um metal cristalino sem discordâncias (whiskers), embora extremamente fortes, também são extremamente frágeis. As discordâncias são importantes nos metais e afetam suas propriedades mecânicas, como a resistência mecânica e ductilidade.

A entalpia associada à formação de uma discordância é extremamente grande e a entropia é muito pequena. Como resultado, as discordâncias são termodinamicamente instáveis e é possível sintetizar cristais sem discordâncias, mas é impossível fazer o mesmo com relação aos defeitos pontuais.

As discordâncias têm origem no processo de solidificação de cristais, na deformação plástica de sólidos cristalinos e na condensação de lacunas (supersaturação de lacunas). Os principais tipos de discordâncias são: - cunha ou aresta; - hélice ou espiral; - mista, que resulta da combinação das discordâncias em aresta e hélice.

Como mostrado na Figura 12.3a, a **discordância em aresta** pode ser visualizada como resultado da inserção de um semiplano extra de átomos acima ou abaixo da linha de discordância (símbolo $\perp$). Por definição, a discordância mostrada na Figura 12.3a é uma discordância positiva e a linha de discordância é perpendicular ao plano do desenho; a discordância negativa tem o semiplano extra abaixo da linha de discordância. Uma discordância em aresta cria uma zona de deformação elástica em torno da discordância (Fg.12.3b): o retículo acima da linha de discordância está em um estado de compressão e o retículo abaixo da linha está em um estado de tração. As discordâncias são defeitos de não-equilíbrio e armazenam energia na região distorcida da rede cristalina em torno da discordância.

As discordâncias são descritas quantitativamente pelo **vetor de Burgers**, $\vec{b}$, como

ilustrado na Figura 12.4. Esse vetor é definido usando o circuito de Burgers, que é um percurso fechado átomo por átomo em um cristal sem discordâncias. Se o mesmo circuito de Burgers for traçado em torno de uma linha de discordância, ele não fecha, e o vetor necessário para fechar o circuito é, por definição, o vetor de Burgers $\vec{b}$ (Figura 12.4). Na discordância em aresta, o vetor de Burgers é perpendicular à linha de discordância.

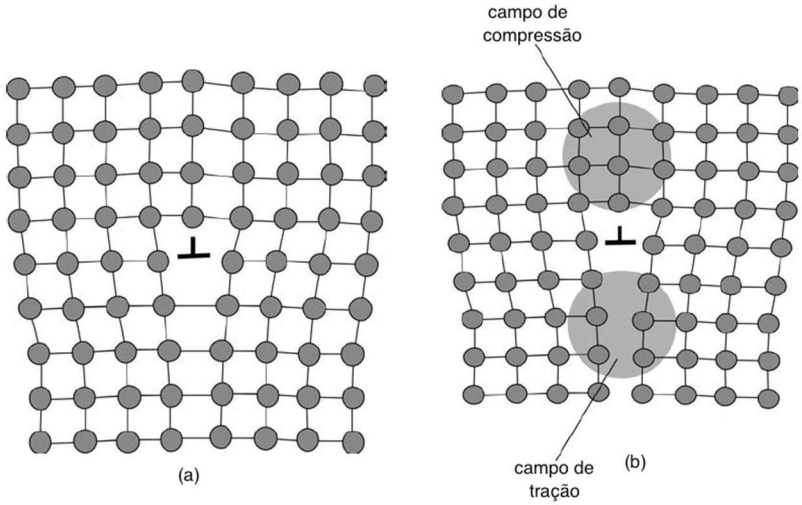


Figura 12.3- a) Discordância em aresta; b) estado de tensão no reticulado em torno da linha de discordância. Adaptada da Ref. 12.1.

O outro tipo de discordância é a **discordância em hélice**, que pode ser interpretada como resultante da aplicação de uma tensão cisalhante responsável pela distorção ilustrada na Figura 12.5a. A denominação discordância em hélice está relacionada ao percurso espiral ou helicoidal em rampa formado pelos planos atômicos ao redor da linha de discordância (AB), como mostrado na Figura 12.5). Nesse tipo de discordância, o vetor de Burgers é paralelo à linha de discordância.

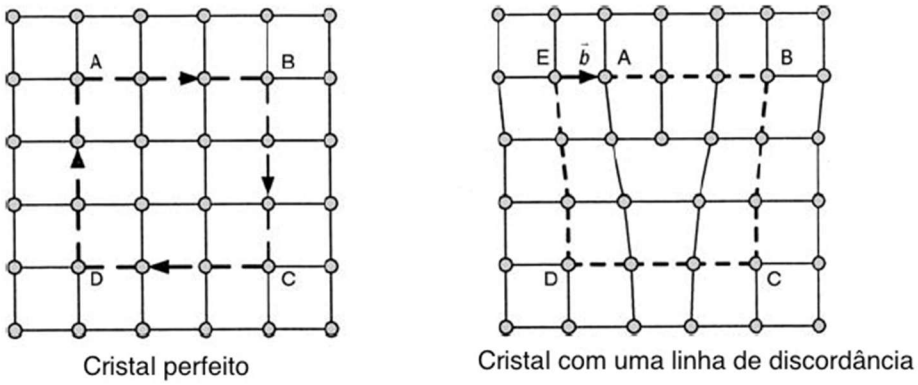


Figura 12.4- Circuito de Burgers. a) Cristal perfeito; b) vetor de Burgers. Adaptada da Ref. 12.1.

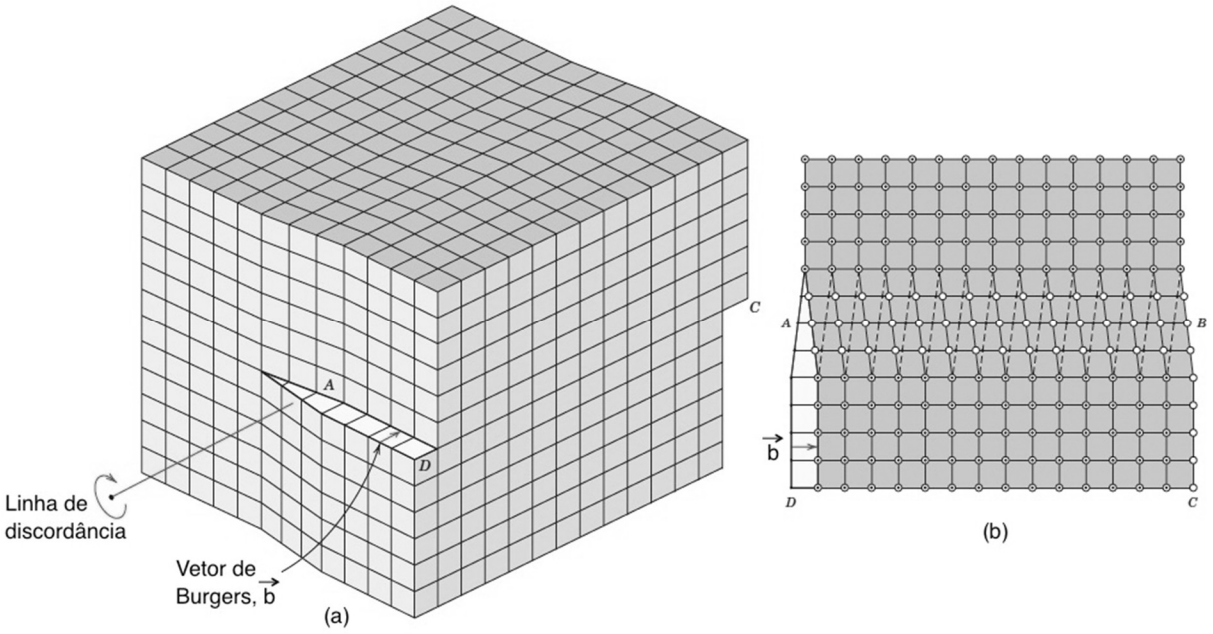


Figura 12.5- a) Discordância em hélice em um cristal; b) vista de cima da linha de discordância AB. Adaptada da Ref. 12.1.

A maioria das discordâncias encontradas nos materiais cristalinos tem provavelmente componentes em aresta e hélice, sendo denominadas de **discordâncias mistas**, como mostrado na Figura 12.6.

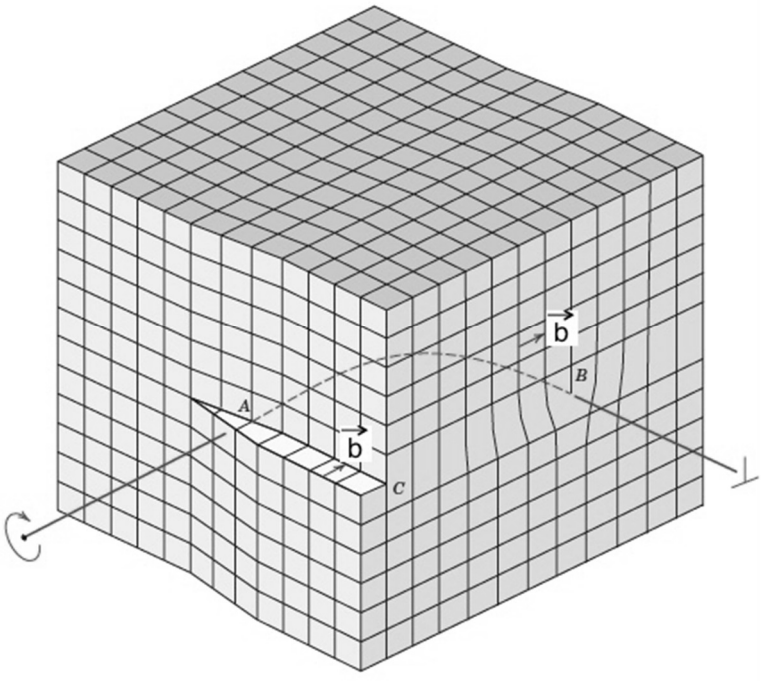


Figura 12.6- Discordância mista AB. Em A: discordância em hélice; em B: discordância em aresta. Adaptada da Ref. 12.1.

12.1.3 Defeitos superficiais

Os defeitos superficiais ocorrem quando a estrutura cristalina do sólido é descontínua através de um plano e compreendem regiões do material com diferentes estruturas cristalinas e/ou diferentes orientações cristalográficas. São exemplos de defeitos superficiais ou interfaciais: superfícies externas, contornos de grãos, contornos entre fases, contornos de macla, falhas de empilhamento e contornos de domínios magnéticos. A termodinâmica de superfícies e interfaces foi descrita no Capítulo 11.

12.1.4 Defeitos volumétricos

Os defeitos volumétricos ou tridimensionais são introduzidos na síntese ou processamento dos materiais e incluem:

- ✓ **partículas de segunda fase**: inclusões (por exemplo, inclusões Cu_2O em Cu de alta pureza) e precipitados (por exemplo, precipitados de carbonetos de ferro que causam o envelhecimento magnético em aços elétricos de grão não orientado);
- ✓ **poros** (tem origem na presença ou formação de gases; são aglomerados de vazios e ocorrem com frequência em componentes fundidos e em materiais e/ou componentes obtidos pela metalurgia do pó)**;**
- ✓ **trincas**.

12.2 DEFEITOS EM METAIS

Nos metais, os defeitos que podem ser descritos termodinamicamente são os defeitos pontuais intrínsecos: lacunas e auto-intersticiais; e os defeitos pontuais extrínsecos: impurezas intersticiais e substitucionais.

12.2.1 Lacunas em metais elementares

As lacunas são defeitos pontuais associadas à falta de átomos; a formação de uma lacuna resulta do deslocamento de um átomo no interior do cristal para a sua superfície. As lacunas são formadas durante a solidificação do cristal ou podem ser formadas por ativação térmica (como resultado das vibrações atômicas, os átomos se deslocam de suas posições normais) ou por irradiação com partículas de alta energia (nêutrons, elétrons ou íons). A concentração de lacunas pode ser controlada por meio da pressão e/ou da temperatura.

A fração molar de lacunas pode ser calculada em condições de equilíbrio termodinâmico, considerando que a pressão e a temperatura do cristal sejam constantes. Se um cristal contém **N** átomos em seus sítios normais no retículo e $\mathbf{n_v}$ átomos se deslocam para a superfície do

cristal (considerada uma fonte ou sumidouro inesgotável para lacunas), tem-se um cristal com $\mathbf{n_v}$ lacunas, onde o subscrito **v** vem termo lacuna em inglês (**v**acancy).

A ausência de um átomo no sítio do reticulado muda o padrão de vibração dos átomos vizinhos e, portanto, deve-se considerar a energia livre de Gibbs requerida para produzir a lacuna. Essa energia é de natureza térmica, ou seja, quanto maior for a temperatura maior será a fração molar de lacunas. Além disso, a presença de lacunas aumenta a entropia de configuração do cristal.

A variação de energia livre de Gibbs molar do cristal, decorrente da presença de lacunas, é dada pela diferença entre a energia livre de Gibbs do cristal com lacunas (G^v) e a energia do cristal perfeito (G^0):

$$\Delta G = G^v - G^0 = \Delta H - T\Delta S \tag{12.1}$$

onde ΔH é a entalpia molar de formação das lacunas e está relacionada com a entalpia molar de formação de uma lacuna, ΔH_v, por meio da equação:

$$\Delta H = n_v \Delta H_v \tag{12.2}$$

O termo entrópico na Equação (12.1) engloba a entropia molar de formação das lacunas ($n_v\Delta S_v$) e a entropia de configuração associada à incerteza na localização de uma lacuna (ΔS_{conf}):

$$\Delta S = n_v \Delta S_v + \Delta S_{conf} \tag{12.3}$$

onde ΔS_v é a entropia molar de formação de uma lacuna, que representa a variação na entropia vibracional devido à introdução de uma lacuna; está relacionada às mudanças nas frequências de vibração dos átomos em torno da lacuna.

A entropia de configuração molar pode ser calculada usando a equação de Boltzmann (6.7) e a Equação (6.4):

$$\Delta S_{conf} = R \ln \Omega = R \ln \frac{(N + n_v)!}{N! n_v!} \tag{12.4}$$

Substituindo as Equações (12.2), (12.3) e (12.4) na Equação (12.1), tem-se:

$$\Delta G = n_v \Delta H_v - T n_v \Delta S_v - RT \ln \frac{(N + n_v)!}{N! n_v!} \tag{12.5}$$

No equilíbrio, mantendo a pressão e temperatura constantes, a variação de energia livre de Gibbs molar do cristal é mínima em relação ao número de lacunas:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_v}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_v - T\Delta S_v - RT \frac{\partial}{\partial n_v}\left[\ln(N + n_v)! - \ln N! - \ln(n_v!)\right] \tag{12.6}$$

Usando a aproximação Stirling, lnN!=NlnN-N:

$$\Delta H_v - T\Delta S_v - RT\frac{\partial}{\partial n_v}\left[(N+n_v)\ln(N+n_v) - N\ln N - n_v\ln(n_v)\right] = 0$$

$$\Delta H_v - T\Delta S_v - RT\left[(N+n_v)\frac{1}{N+n_v} + \ln(N+n_v) - n_v\frac{1}{n_v} - \ln(n_v)\right] = 0$$

$$\Delta H_v - T\Delta S_v - RT\left[\ln(N+n_v) - \ln(n_v)\right] = 0$$

$$\frac{n_v}{N+n_v} = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right) \qquad (12.7)$$

A fração molar de lacunas de equilíbrio a uma dada temperatura T é $x_v=n_v/N$ e como o número de lacunas é muito menor que o número de átomos ($N>>n_v$): $n_v+N\approx N$. Logo:

$$x_v = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right) \qquad (12.8)$$

O número de lacunas de equilíbrio (n_v^{eq}) é definido como um balanço entre os valores de $n_v(\Delta H_v - T\Delta S_v)$ e $-T\Delta S_{conf}$ (Figura 12.7a). O efeito da temperatura sobre a fração molar de lacunas em um metal elementar é mostrado na Figura 12.7b. O valor de ΔS_v é tipicamente muito pequeno (usualmente $0\leq\Delta S_v\leq 3R$, onde R=8,314J/molK) e sua influência sobre o valor da fração molar de equilíbrio de lacunas pode normalmente ser desprezada. O valor de ΔS_v é positivo, pois a formação de uma lacuna faz com que átomos vizinhos a ela relaxem, o que reduz suas frequências de vibração.

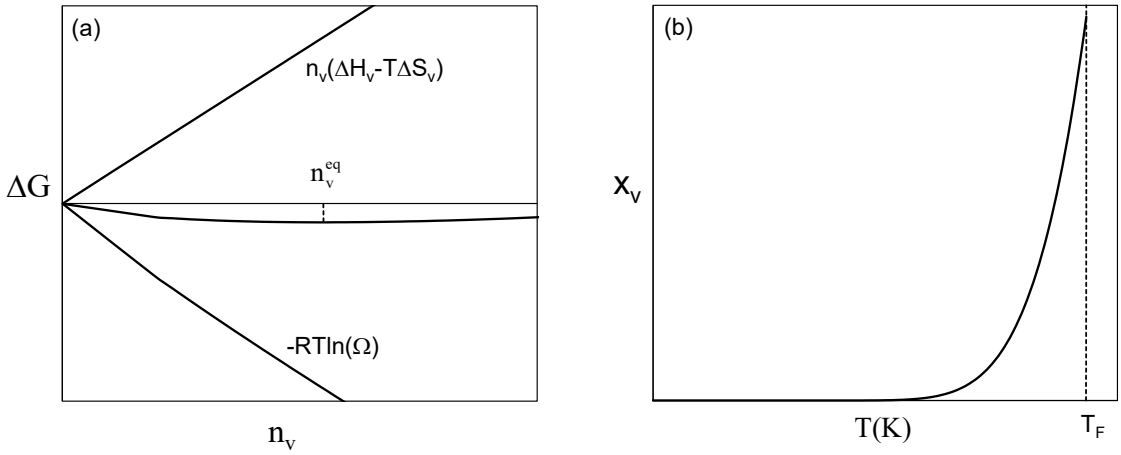


Figura 12.7- a) Número de lacunas de equilíbrio. b) Efeito da temperatura sobre a fração molar de lacunas.

As lacunas podem ser criadas nos metais por deformação plástica ou por meio de irradiação com partículas de alta energia (nêutrons, elétrons ou íons). Uma elevada fração molar de lacunas pode ser retida em um cristal por meio de resfriamento rápido a partir de

altas temperaturas. Caso o resfriamento ocorra de forma mais lenta, as lacunas em excesso em relação à concentração de equilíbrio para cada temperatura migrarão para a superfície externa do cristal ou para outros defeitos cristalinos internos, onde serão eliminadas. Lembre-se que as lacunas podem migrar nos cristais trocando de lugar com átomos vizinhos e esse mecanismo possibilita também a movimentação dos átomos na rede cristalina (processo difusional).

12.2.2 Estudo das lacunas em metais

O estudo das lacunas nos metais pode ser feito avaliando o efeito das lacunas sobre as mudanças nas propriedades físicas do metal, como a **resistividade elétrica (ρ)**. As propriedades físicas associadas às lacunas são aditivas com relação às suas frações molares: o efeito de 2 lacunas sobre a resistividade elétrica é o dobro do efeito de 1 lacuna. Se o efeito de uma lacuna sobre a resistividade elétrica é $\boldsymbol{\rho_v}$ e o cristal tem $\mathbf{n_v}$ lacunas, o incremento na resistividade elétrica do cristal, $\Delta\rho$, devido às lacunas é:

$$\Delta\rho = n_v \rho_v \tag{12.9}$$

A fração de lacunas é $x_v=n_v/N$, onde N é o número de átomos no cristal. Como ρ_v é constante:

$$\Delta\rho = x_v N \rho_v = C x_v \tag{12.10}$$

onde $C=N\rho_v$ é uma constante. Conhecendo a variação de $\Delta\rho$ com a temperatura, pode-se determinar a fração molar de lacunas em função da temperatura. Para isso, uma amostra de um metal elementar é aquecida a uma alta temperatura específica, T_q, e é mantida a essa temperatura até que o sistema atinja o equilíbrio. Em seguida, a amostra é resfriada a uma alta taxa até a temperatura ambiente, com o objetivo de impedir a difusão de lacunas para os sumidouros, como contornos de grão, discordâncias, superfícies, entre outros. Assim, para essa temperatura T_q, o incremento na resistividade elétrica medida à temperatura ambiente, $\Delta\rho$, é proporcional à fração de lacunas, $\mathbf{x_v}$, referente à temperatura T_q. Para diferentes valores de T_q, existem diferentes valores de $\Delta\rho$, e a entalpia de formação da lacuna pode ser obtida a partir das Equações (12.8) e (12.10):

$$\ln x_v = \frac{\Delta S_v}{R} - \frac{\Delta H_v}{RT}$$
$$\frac{\partial \ln x_v}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R} = \frac{\partial \ln \Delta\rho}{\partial(1/T)} \tag{12.11}$$

Na Figura 12.8 é mostrada a variação do $\ln\Delta\rho$ como uma função de $1/T_q$ para o Al. A

inclinação da reta é $-\Delta H_v/R$ e para o Al a entalpia molar de formação da lacuna é ΔH_v=62,7kJ/mol ou ΔH_v=0,65eV (1eV≈96485J/mol) (Ref. 12.2).

O estudo das lacunas nos metais também pode ser realizado por meio da análise do efeito dessas lacunas sobre a variação do comprimento da amostra em função da temperatura, usando a **dilatometria** e a **difratometria de raios-X**. Essas técnicas permitem obter valores reais das frações molares de lacunas geradas termicamente para vários metais, bem como seus respetivos valores de ΔS_v e ΔH_v.

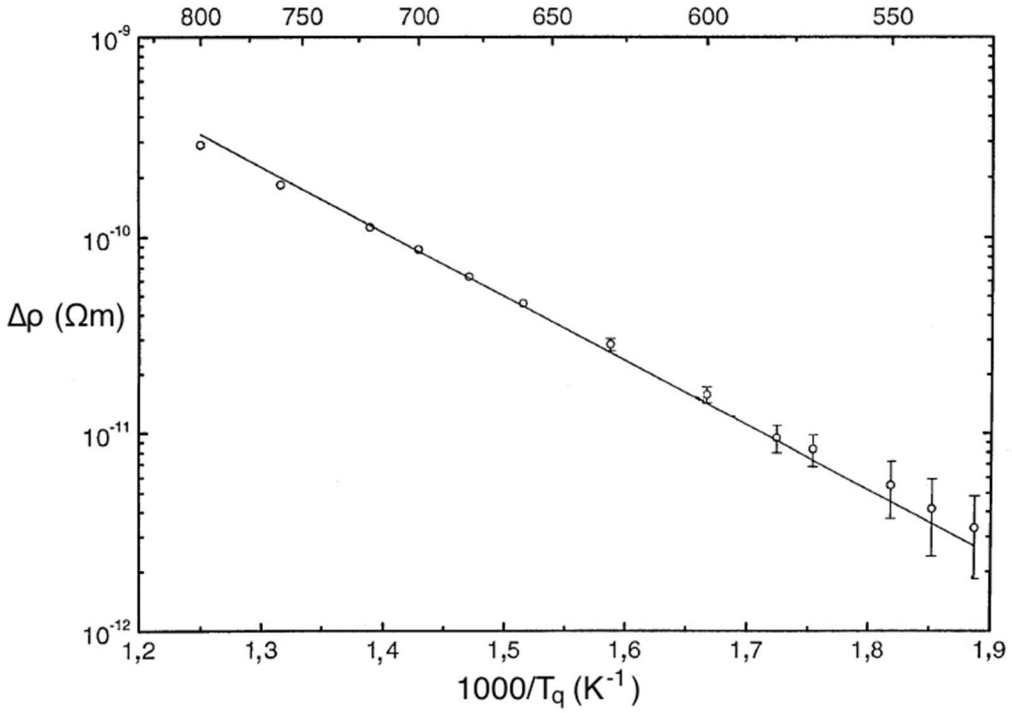


Figura 12.8. Incremento na resistividade elétrica do Al é função da temperatura T_q. Adaptada da Ref. 12.2.

Supondo um cristal cúbico com N átomos, o volume do cristal na ausência de lacunas é V_0=N.Ω_0, onde Ω_0 é o volume do átomo ou volume do sítio atômico. Com o aumento da temperatura o volume aumenta devido à expansão térmica e devido à formação de lacunas. A formação de uma lacuna resulta no deslocamento de um átomo no interior do cristal para a sua superfície. Se o volume do cristal é V e o volume do sítio atômico é Ω a uma dada temperatura, a variação do volume do cristal ΔV, considerando $\mathbf{n_v}$ lacunas na amostra, vale:

$$\Delta V = V - V_0 = (N + n_v)\Omega - N\Omega_0 = n_v\Omega + N(\Omega - \Omega_0)$$

$$\Delta V = n_v\Omega + N\Delta\Omega \qquad \Delta\Omega = \Omega - \Omega_0 \tag{12.12}$$

A variação relativa do volume da amostra devido a expansão térmica e a formação de

lacunas vale:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = n_v \frac{\Omega}{N\Omega_0} + \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \tag{12.13}$$

onde o termo $\Delta V/V_0$ se refere à expansão térmica do cristal e o termo $\Delta\Omega/\Omega_0$ se refere à expansão térmica da cela unitária cúbica de aresta **a** (parâmetro do reticulado cristalino).

Para uma amostra cúbica de aresta **L**, o volume é: $V=L^3$. Se a temperatura aumenta de dT, a variação relativa de volume de amostra é: $dV/V=3L^2dL/L^3=3dL/L$. Logo:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3\frac{\Delta L}{L} \tag{12.14}$$

Com relação a cela unitária, por analogia à Equação (12.14), pode-se escrever:

$$\frac{\Delta V_{cel}}{V_{0,cel}} = 3\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \tag{12.15}$$

Lembrando que a fração molar de lacunas é $x_v=n/N$ e supondo que $\Omega/\Omega_0\approx 1$:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3\frac{\Delta L}{L} = x_v + 3\frac{\Delta a}{a} \quad \Rightarrow \quad x_v = 3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right) \tag{12.16}$$

A partir dos valores de $\mathbf{x_v}$ em função da temperatura e usando a Equação (12.8), pode-se determinar de ΔS_v e ΔH_v, em que $-\Delta H_v/R$ é o coeficiente angular da reta $\ln(x_v)$ em função de $1/T$ e $\Delta S_v/R$ é o intercepto em $T=\infty$ (Fig12.9).

$$\ln x_v = \frac{\Delta S_v}{R} - \frac{\Delta H_v}{RT} \tag{12.17}$$

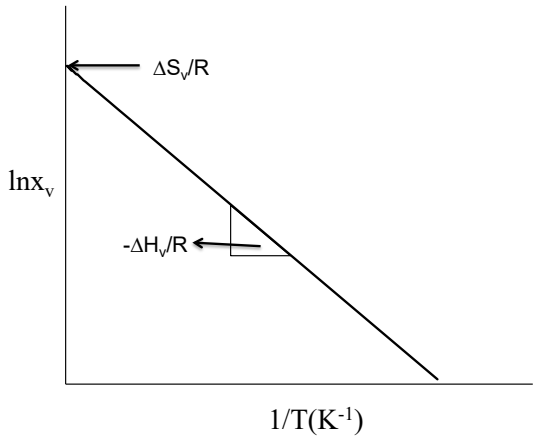


Figura 12.9- Gráfico do $\ln(x_v)$ em função da temperatura.

Simmons e Balluffi comprovaram experimentalmente a existência de lacunas ao aquecerem um corpo de prova de alumínio até próximo do seu ponto de fusão e, durante os processos de aquecimento e resfriamento, mediram a variação de comprimento $\Delta L/L$, com

auxílio de um dilatômetro de precisão, e a variação do parâmetro de reticulado Δa/a, com auxílio de difratômetro de raios-X. Os resultados estão apresentados na Figura 12.10, onde é mostrada a variação do ΔL/L e Δa/a como uma função de T para o Al. A fração adicional de sítios atômicos presentes no equilíbrio térmico a altas temperaturas, que correspondem a geração térmica de lacunas, é $3\left(\frac{\Delta L}{L}-\frac{\Delta a}{a}\right)$; ΔL/L=0 e Δa/a=0 a 20ºC.

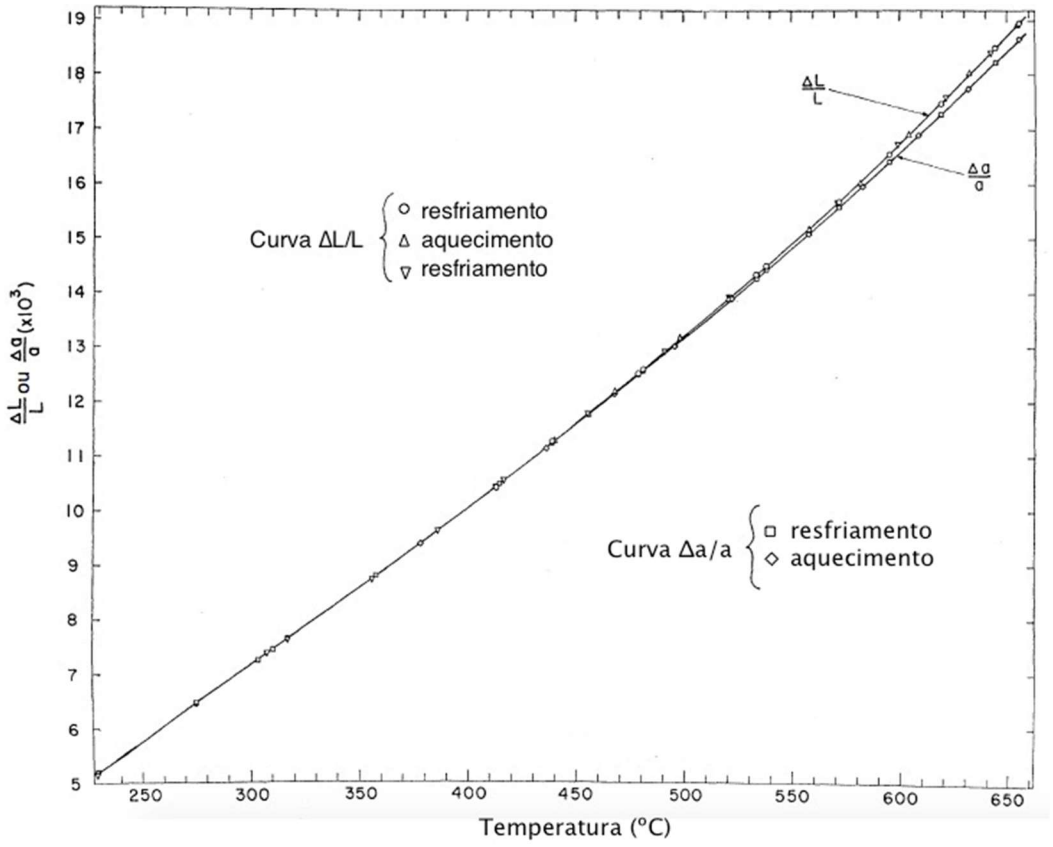


Figura 12.10- Medidas das variações do comprimento e do parâmetro da rede do Al em função da temperatura. ΔS_v=19,95J/molK e ΔH_v=73,2kJ/mol. Adaptada da Ref. 12.3.

Em torno de 420ºC, o valor de ΔL/L torna-se perceptivelmente maior que Δa/a e essa diferença aumenta continuamente até a temperatura de fusão. A natureza reversível da divergência das duas curvas a altas temperaturas confirma o comportamento reversível e isotrópico da fonte de lacunas e do sumidouro de lacunas.

Na Tabela 12.1 são listados os valores médios experimentais da entalpia e entropia molar de formação de lacunas de alguns metais e a estimativa da fração molar de lacunas, $\mathbf{x_v}$, à temperatura de fusão (T_F). De modo geral, pode-se inferir que, quanto mais fortes forem as ligações interatômicas (maior T_F), mais difícil será a formação de lacunas e maior será o valor de ΔH_v. O valor de ΔH_v é de aproximadamente 1eV (1eV≈96485J/mol) para muitos metais.

Tabela 12.1- Entalpia e entropia molar de formação de lacunas de metais. Ref. 12.4.

Metal	ΔH_v (kJ/mol)	ΔH_v (eV)	ΔS_v (J/molK)	T_F (ºC)	x_v
Pb	47,3	0,49	5,8	327,5	$1,5x10^{-4}$
Al	72,5	0,75	20	660	$1x10^{-3}$
Ag	105,6	1,09	12,5	961	$1,5x10^{-4}$
Cu	112,9	1,17	12,5	1083	$2x10^{-4}$
W	354,1	3,67	20	3410	$1x10^{-4}$

Para o Cu (densidade ρ=8,96g/cm^3 e massa atômica M=63,546g/mol), o número de átomos por m^3 pode ser determinado a uma dada temperatura usando os dados da Tabela 12.1:

$$N = \frac{N_o \rho}{M} = \frac{6,022\times10^{23}\times8,96\times10^{3}}{63,55\times10^{-3}} = 8,5\times10^{28}\,\text{átomos}/\text{m}^3$$

A 1356K o número de lacunas por m^3 de Cu é aproximadamente igual a:

$$n_v = x_v N = 2\times10^{-4}\times8,5\times10^{28} \approx 10^{25}\,\text{lacunas}/\text{m}^3$$

A 300K, temperatura ambiente, o número de lacunas por m^3 de Cu é um valor bem menor:

$$n_v = x_v N = 1\times10^{-19}\times8,5\times10^{28} \approx 10^{10}\,\text{lacunas}/\text{m}^3$$

12.2.3 Auto-intersticiais em metais elementares

Para os metais, a entropia configuracional dos defeitos intersticiais tem a mesma forma da entropia das lacunas, o que resulta que os átomos auto-intersticiais são também termodinamicamente estáveis. Similarmente à dedução da fração molar de equilíbrio de lacunas, a fração molar de equilíbrio de auto-intersticiais é definida pela competição entre a entalpia molar de formação do auto-intersticial (ΔH_i) e a entropia de configuração:

$$x_i = \frac{n_i}{N_i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \qquad (12.18)$$

onde x_i, n_i, N_i, ΔS_i e ΔH_i são a fração molar de auto-intersticiais, o número de defeitos auto-intersticiais, o número de sítios intersticiais, a entropia molar de formação de um auto-intersticial e a entalpia molar de formação de um auto-intersticial, respectivamente. A quantidade N_i está relacionada geometricamente com o número de átomos N por meio da constante ß=N/N_i, que é característica de cada estrutura cristalina:

$$x_i = \frac{n_i}{N_i} = ß\frac{n_i}{N} \qquad (12.19)$$

Para os metais, o tamanho dos sítios intersticiais é muito pequeno e a introdução de auto-intersticiais provoca grandes distorções no reticulado cristalino ao seu redor, resultando em

uma entalpia de formação significativamente maior do que a entalpia de formação de lacunas. Diferentemente das lacunas, os auto-intersticiais em metais não podem ser introduzidos de forma termodinamicamente reversível por variações de temperatura, não havendo evidência experimental direta de sua presença em equilíbrio. A entalpia de formação de um auto-intersticial pode ser determinada por simulações atomísticas e, para metais de estrutura cristalina cúbica de face centrada, o valor de ΔH_i varia de 300 a 400kJ/mol (≈3 a 4eV).

Considerando que a entropia de formação de um defeito pontual exerce um efeito relativamente pequeno sobre sua fração molar quando comparada à entalpia de formação, pode-se assumir que a fração molar do defeito é determinada principalmente pela magnitude da entalpia de formação.

Para o Cu, supondo que ß≈1 ($N_i \approx N$) e que $\Delta H_i/\Delta H_v \approx 4$, a razão entre a fração molar de lacunas e auto-intersticiais a 1000K vale (ΔH_v=112,9kJ/mol):

$$\frac{x_v}{x_i} \approx \exp\left(\frac{\Delta H_i - \Delta H_v}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{3\times 112900}{8{,}314\times 1000}\right) \approx 5\times 10^{17}$$

À temperatura ambiente, o número de defeitos auto-intersticiais no cristal de Cu é muito pequeno. A partir do número de átomos de Cu por m^3: N≈8,5x10^{28}átomos/m^3, tem-se:

$$n_i \approx x_i N \approx N\exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \approx 8{,}5\times 10^{28}\exp\left(-\frac{4\times 112900}{8{,}314\times 300}\right) \approx 2\text{x}10^{-50}\ /\ m^3$$

Portanto, para os metais a fração molar de auto-intersticiais é insignificante quando comparada com a fração de lacunas.

12.2.4 Dilacunas em metais elementares

Em algumas situações, o agrupamento de lacunas, formando dilacunas (Figura 12.11), é energeticamente favorável, de acordo com a equação:

$$V + V = VV$$

onde V é a lacuna (V=vacancy) e VV é a dilacuna.

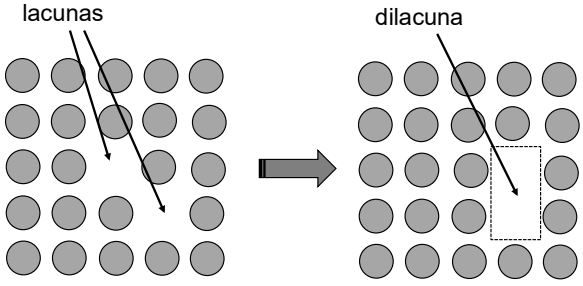


Figura 12.11- Formação de uma dilacuna.

As dilacunas são pares de lacunas adjacentes em sítios do reticulado cristalino. Esses defeitos têm maior mobilidade que as lacunas, mas sua fração molar é menor que a de lacunas. A Equação (12.8) pode ser adaptada para o cálculo da fração molar de dilacunas:

$$x_{vv} \approx \frac{z}{2}\exp\left(\frac{\Delta S_{vv}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{vv}}{RT}\right) \tag{12.20}$$

onde **z** é o número de coordenação (número de átomos mais próximos - 12 na rede cúbica de face centrada e 8 na rede cúbica de corpo centrado), $\mathbf{x_{vv}}$ é a fração molar de dilacunas no retículo cristalino, ΔS_{vv} é a entropia molar de formação de uma dilacuna e ΔH_{vv} é a entalpia molar de formação de uma dilacuna.

A formação de uma dilacuna é um processo que pode ser visualizado como se ocorresse em duas etapas: - formação separada de duas lacunas no cristal perfeito; - formação de uma dilacuna a partir da ligação entre as duas lacunas.

A formação de duas lacunas envolve uma entalpia molar igual a: $\Delta H=2\Delta H_v$. Além dessa entalpia, existe a entalpia molar de ligação das lacunas associada com a segunda etapa, ou seja, com a formação de uma dilacuna a partir de duas lacunas (ΔH_{lig}):

$$\Delta H_{vv} = 2\Delta H_v + \Delta H_{lig} \tag{12.21}$$

onde ΔH_{vv} é a entalpia molar de formação de uma dilacuna e ΔH_v e a entalpia molar de formação de uma lacuna.

De modo análogo, a entropia molar de formação de uma dilacuna será dada por:

$$\Delta S_{vv} = 2\Delta S_v + \Delta S_{lig} \tag{12.22}$$

onde ΔS_{vv} é entropia molar de formação de uma dilacuna, ΔS_v é a entropia molar de formação de uma lacuna e ΔS_{lig} é entropia molar de ligação de um par de lacunas.

Como a dilacuna se forma a partir de duas lacunas separadas, devido à atração entre elas, a energia de ligação é negativa. Os valores da entalpia e entropia molar de formação de dilacunas estão relacionados com a entalpia e entropia molar de formação de uma lacuna:

$$\begin{gathered}\Delta H_{lig} < 0 \quad \text{e} \quad \Delta S_{lig} < 0 \\ \Delta H_{vv} < 2\Delta H_v \quad \text{e} \quad \Delta S_{vv} < 2\Delta S_v\end{gathered} \tag{12.23}$$

A Equação (12.20) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$x_{vv} \approx \frac{z}{2}\exp\left(\frac{2\Delta S_v + \Delta S_{lig}}{R}\right)\exp\left(-\frac{2\Delta H_v + \Delta H_{lig}}{RT}\right)$$

$$x_{vv} \approx \frac{z}{2}\exp\left(\frac{2\Delta S_v}{R}\right)\exp\left(-\frac{2\Delta H_v}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta S_{lig}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{lig}}{RT}\right)$$

$$x_{vv} \approx \frac{z}{2}(x_v)^2 \exp\left(\frac{\Delta S_{lig}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{lig}}{RT}\right) \qquad (12.24)$$

Em temperaturas moderadas, a baixa concentração de lacunas torna a formação de dilacunas estatisticamente improvável. Entretanto, à medida que a temperatura aumenta e a fração de lacunas cresce rapidamente, a probabilidade de encontro e agrupamento entre lacunas torna-se significativamente maior. Como consequência, a fração molar de dilacunas passa a aumentar mais rapidamente com a temperatura do que a fração molar de lacunas, conforme ilustrado na Figura 12.12. Esse efeito torna-se particularmente relevante em temperaturas próximas à fusão, nas quais a elevada concentração de lacunas favorece a formação de agregados.

Teorias sugerem que até 15% dos sítios lacunares formados a uma temperatura próxima à de fusão do metal, pode representar dilacunas; a fração molar total de lacunas e dilacunas é $\mathbf{x_v+x_{vv}}$. Próximo à temperatura de fusão, a fração molar de lacunas em metais é da ordem de 10^{-4}, o que significa que a fração molar de dilacunas sem interação entre elas é da ordem de 10^{-8}. Para o Cu, a entalpia de ligação calculada varia de -0,3 a -0,4eV e para o Ni o seu valor é -0,25eV. Portanto, a fração molar de dilacunas no equilíbrio térmico é menor que a de lacunas.

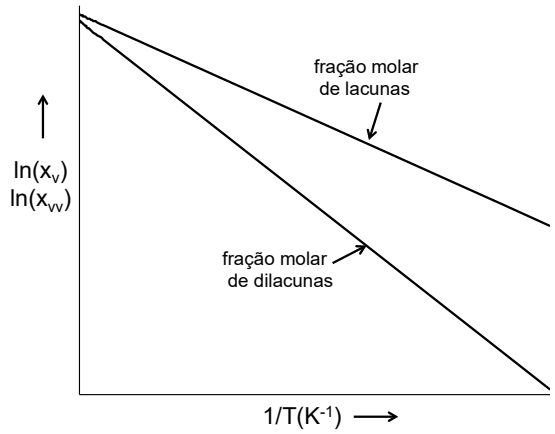


Figura 12.12- Gráfico ilustrativo do efeito da temperatura sobre a fração molar de lacunas e dilacunas.

12.2.5 Lacunas em soluções metálicas diluídas

Em uma solução sólida substitucional, os átomos do solvente (A), do soluto (B) e as lacunas ocupam sítios do mesmo reticulado cristalino. Se a lacuna é formada em um sítio que tem apenas átomos A como vizinhos, ela será denominada apenas de lacuna; se lacuna é formada em um sítio que tem átomos B como vizinhos, ela será denominada **par soluto-**

lacuna (Figura 12.13). O par soluto-lacuna é um defeito extrínseco que surge da interação de uma lacuna e o átomo de soluto substitucional. A fração molar desse defeito depende da natureza e fração molar de soluto, bem como da temperatura.

Desde que os átomos de soluto e lacunas deformam a estrutura do solvente, uma redução da energia de deformação ocorrerá se o soluto e lacuna forem vizinhos próximos. Considera-se que a energia livre de Gibbs de formação de uma lacuna, em um sítio que é o vizinho mais próximo de um átomo de soluto, é diferente da energia de formação em sítios mais distantes; normalmente é negligenciada qualquer interação entre átomos de soluto e lacunas que não são vizinhos mais próximos.

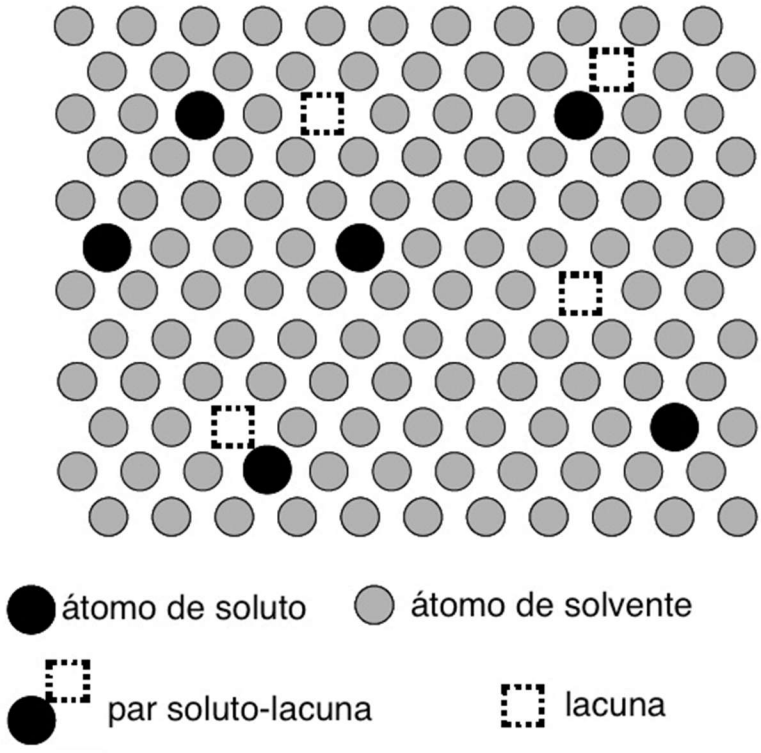


Figura 12.13- Lacunas em uma solução sólida metálica diluída.

Considere que a solução tem N_A átomos de solvente, N_B átomos de soluto e $\mathbf{n_v}$ lacunas. A equação química associada com formação do par soluto-lacuna (B-V) é:

$$B + V = B - V \tag{12.25}$$

Denominando a fração molar de lacunas, dos pares soluto-lacuna e do soluto B de x_V, $x_{B\text{-}V}$ e x_B, respectivamente, e supondo que $x_V << 1$, $x_{B\text{-}V} << 1$ e que a solução é diluída $x_B < 0{,}01$, as atividades das lacunas, dos pares soluto-lacuna e do soluto seguem a lei de Henry. A constante de equilíbrio associada à Equação (12.25) vale:

$$K = \frac{a_{B-V}}{a_B a_V} = \frac{\gamma^0_{B-V} x_{B-V}}{\gamma^0_B x_B \gamma^0_V x_V} = \frac{1}{\zeta}\frac{x_{B-V}}{x_B x_V} \qquad \frac{1}{\zeta} = \frac{\gamma^0_{B-V}}{\gamma^0_B \gamma^0_V} \tag{12.26}$$

onde ζ é uma constante. A constante de equilíbrio está relacionada com a energia livre de Gibbs molar padrão da reação (Equação 10.17):

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \quad \Rightarrow \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{lig} - T\Delta S_{lig}}{RT}\right) \tag{12.27}$$

$$\frac{x_{B-V}}{x_v} = \zeta x_B \exp\left(\frac{\Delta S_{lig}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{lig}}{RT}\right) \tag{12.28}$$

onde ΔS_{lig} e ΔH_{lig} são a entropia molar e a entalpia molar de ligação do par soluto-lacuna, respectivamente. A fração molar de lacunas total no cristal, x_V^T, é dada pela soma da fração de lacunas intrínsecas mais a fração molar dos pares soluto-lacuna:

$$x_v^T = x_v + x_{B-V} \tag{12.29}$$

A fração total de lacunas em uma solução sólida metálica diluída depende da fração molar do soluto substitucional e de sua natureza. Na Tabela 12.2 estão listados os valores da entalpia molar de ligação do par soluto-lacuna e, como os valores são pequenos, há uma grande incerteza em sua determinação.

Tabela 12.2- Valores da entalpia de ligação do para soluto-lacuna (Ref. 12.5).

Solvente	Soluto	$-\Delta H_{lig}$ (kJ/mol)
Au	Ag	1,25 a 4,8
Al	Cu	0,0
Al	Zn	1,9 a 9,6
Al	Si	2,9 a 6,8
Cu	Al	14,5±9,7
Cu	Ge	26,1±9,7

12.3 DEFEITOS EM COMPOSTOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Os compostos estequiométricos são aqueles em que os diferentes tipos de átomos ou íons estão presentes nas quantidades indicadas pelas suas fórmulas. Os compostos iônicos têm no mínimo dois elementos, sendo um eletropositivo (**cátion**) designado por **M** e outro eletronegativo (**ânion**) designado por **X**; uma lacuna é denominada por **V**. Para o composto iônico estequiométrico, a razão do número de sítios de cátions para os de ânions é constante e

igual à razão estequiométrica de cátions e ânions; para o composto MX_2 a razão de sítios de cátions para os de ânions é igual a 1:2.

Os sítios aniônicos são ocupados por átomos eletronegativos, geralmente não metálicos, como o S, O, N, C, Cl etc. Os sitos catiônicos são ocupados pelos átomos eletropositivos, normalmente os metais.

Defeitos mais complexos, do que lacunas ou auto-intersticiais, podem se formar em estruturas constituídas por íons positivos e negativos, como ocorrem nos compostos iônicos. As lacunas podem ocorrer tanto no retículo do átomo eletropositivo quanto no retículo do átomo eletronegativo. Ambos os átomos eletropositivos e eletronegativos podem ter posições intersticiais no retículo. Os defeitos pontuais formados em um composto iônico no equilíbrio termodinâmico são os defeitos intrínsecos Schottky e Frenkel (Figura 12.1b).

Os defeitos pontuais podem apresentar uma carga elétrica e a carga efetiva desses defeitos é a carga elétrica que o defeito tem com relação à carga presente ou esperada no mesmo sítio da estrutura no cristal perfeito. A carga elétrica efetiva do defeito (q_e) é igual à diferença entre a carga real do defeito (q_{rd}) menos a carga real no sítio ocupado (q_{rs}) no cristal perfeito:

$$q_e = q_{rd} - q_{rs} \tag{12.30}$$

As principais convenções estabelecidas para a nomenclatura da estrutura de defeitos pontuais em compostos iônicos foram propostas por Kröger e Vink:

- ✓ os símbolos M, X e V designam, respectivamente, o cátion, o ânion e a lacuna de um átomo na estrutura cristalina;
- ✓ os símbolos **subscritos** M, X e i designam o tipo de sítio considerado: cátion, ânion e intersticial, respectivamente;
- ✓ as cargas elétricas efetivas dos elementos no sítio são representadas pelos símbolos sobrescritos:
  - ➢ x indica uma carga elétrica efetiva neutra;
  - ➢ • indica uma carga elétrica efetiva positiva (+1);
  - ➢ ′ indica uma carga elétrica efetiva negativa (-1).

Por exemplo, para o composto iônico NaCl, a carga elétrica efetiva da lacuna do cátion sódio é -1e (V'_{Na}): carga elétrica real na lacuna é zero (q_{rd}=0), a carga real no sítio Na^{+1} é +1e (q_{rs}=1e) e a carga efetiva da lacuna é q_e=0-1e=-1e (e=1,6x10^{-19}C). A carga elétrica da lacuna de Cl ($V^{\bullet}_{Cl}$) é: q_e=0-(-1e)=1e, em que q_{rs}=-1e é a carga elétrica real no sítio íon Cl^{-1}.

A substituição de um íon com valência 1 por outro com valência 2 criará um defeito com uma carga elétrica efetiva. Por exemplo, se um íon Ca^{2+} substituiu o íon Na^{+1} no reticulado

NaCl, sua carga elétrica efetiva é q_e=2e-1e=+1e e a notação de Kröger e Vink é $Ca_{Na}^{\bullet}$.

Uma lista resumida do defeito pontual, da carga elétrica efetiva do defeito e da notação de Kröger e Vink é dada na Tabela 12.3, supondo um composto sólido iônico com valência +3 de M e valência -2 de X.

Tabela 12.3- Designações de defeitos pontuais usando a notação de Kröger e Vink aplicada a um composto M_2X_3.

Tipo de defeito	Carga Efetiva	Notação
Átomo M no sítio normal do sub-retículo de M	0	M_M^x
Átomo X no sítio normal do sub-retículo de X	0	X_X^x
Lacuna catiônica (lacuna de M)	-3e	V_M'''
Lacuna aniônica (lacuna de X)	+2e	$V_X^{\bullet\bullet}$
Átomo M no sítio intersticial	+3e	$M_i^{\bullet\bullet\bullet}$
Átomo X no sítio intersticial	-2e	X_i''
Átomo M no sítio normal do sub-retículo de X	+5e	$M_X^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet}$
Átomo X no sítio normal do sub-retículo de M	-5e	X_M'''''
Dilacuna nos sítios de M e X	-1e	$(V_M V_X)'$
Elétron livre	-1e	e'
Buraco	+1e	$\dot{h}$
Impureza Y^{+2} no sítio normal do sub-retículo de M	-1e	Y_M'
Impureza Z^{-1} no sítio normal do sub-retículo de X	+1e	$Z_X^{\bullet}$
Átomo M intersticial com valência 3	+3e	$M_i^{\bullet\bullet\bullet}$

A equação química associada à formação de defeitos em um cristal segue as seguintes restrições ou regras:

1- **Conservação da estrutura**: a razão entre o número de sítios catiônicos e sítios aniônicos no composto cristalino é constante. Por exemplo, para o composto M_aX_b deve existir **a** sítios de átomos M e **b** sítios de átomos X; desde que essa proporção seja mantida, o número total de sítios pode variar. Para o composto M_2X_3, se 3 sítios de X são criados em seu sub-retículo, 2 sítios de M devem ser simultaneamente criados no seu sub-retículo. Se o cristal contém lacunas, elas devem ser contadas como parte do número total de sítios, pois elas

ocupam sítios que eram ocupados por átomos. Os átomos intersticiais não ocupam sítios normais e por isso não contam quando essa regra é aplicada.

2- **Conservação do número de átomos**: o número total de átomos de um lado da equação deve ser igual ao número total de átomos do outro lado, pois os átomos não são criados e nem destruídos. Os subscritos e sobrescritos são rotulados para descrever sítios e cargas, respectivamente, e não são contados na análise da conservação do número de átomos.

3- **Neutralidade do cristal**: o cristal deve sempre estar eletricamente neutro, o que significa que a carga elétrica total de um lado da equação química de defeitos deve ser igual a carga total do outro lado, ou seja, a soma das cargas de todos os defeitos deve ser igual a zero.

Em um composto iônico estequiométrico dois tipos de defeitos podem existir: **defeitos Frenkel e defeitos Schottky**.

12.3.1 Defeitos Frenkel

Os defeitos Frenkel são formados em um cristal iônico quando um íon, que normalmente é encontrado em um sítio do retículo, se encontra em uma posição intersticial na estrutura e a posição no retículo correspondente ao elemento é uma lacuna. Esse defeito é intrínseco, pois sua formação não resulta da interação do cristal com a sua vizinhança. Para se estabelecer a equação de reação que descreve a formação dos defeitos Frenkel, considere um cristal MX (M tem valência 2) e as quatro entidades que podem existir no cristal são M_M^x, X_X^x, V_M'' e $M_i^{\bullet\bullet}$, que representam os íons M nos sítios catiônicos (M), os íons X nos sítios aniônicos (X), a lacuna catiônica e íon M em um sítio intersticial, respectivamente (Figura 12.14). **O defeito Frenkel também pode ser formado no sub-retículo do ânion.**

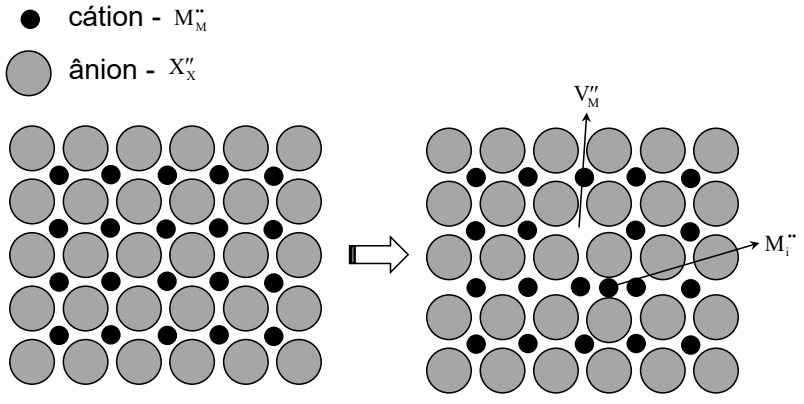


Figura 12.14- Defeito Frenkel: lacuna do íon M e íon M no sítio intersticial catiônico.

Supondo que a temperatura e pressão sejam constantes, a variação infinitesimal da energia

livre de Gibbs molar do sistema quando ocorrem variações infinitesimais nas quantidades das entidades M_M^x, X_X^x, V_M'' e $M_i^{\bullet\bullet}$, sendo **n_{Sj} o número de sítios j** (número de partículas), vale:

$$dG' = \mu_{M_M} dn_{SM_M} + \mu_{X_X} dn_{SX_X} + \mu_{M_i} dn_{SM_i} + \mu_{V_M} dn_{SV_M} \tag{12.31}$$

Como o número de átomos se conserva, ou seja, o número de átomos M e X não variam:

$$\begin{gathered} dm_M = 0 = dn_{SM_M} + dn_{SM_i} \quad \Rightarrow \quad dn_{SM_M} = -dn_{SM_i} \\ dm_X = 0 = dn_{SX_X} \end{gathered} \tag{12.32}$$

Como a razão entre o número de sítios de cátions para o de ânions se conserva no composto MX (SM-sítios de M e SX- sítios de X), na formação de um defeito Frenkel:

$$\begin{gathered} \frac{1}{1} = \frac{n_{SM}}{n_{SX}} \Rightarrow \frac{dn_{SM}}{dn_{SX}} = 1 \Rightarrow dn_{SM} = dn_{SX} \Rightarrow dn_{SM_M} + dn_{SV_M} = dn_{SX_X} \\ \text{Como: } \quad dn_{SX_X} = 0 \quad \Rightarrow \quad dn_{SV_M} = -dn_{SM_M} = dn_{SM_i} \\ dn_{SV_M} = dn_{SM_i} \end{gathered} \tag{12.33}$$

Substituindo as Equações (12.32) e (12.33) na Equação (12.31):

$$dG' = \left(\mu_{M_i} + \mu_{V_M} - \mu_{M_M}\right) dn_{SM_i} \tag{12.34}$$

O termo entre parênteses é a afinidade da equação química:

$$M_M^x = V_M'' + M_i^{\bullet\bullet} \tag{12.35}$$

Impondo a condição equilíbrio, dG′=0:

$$dG' = \left(\mu_{M_i} + \mu_{V_M} - \mu_{M_M}\right) dn_{SM_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_{M_i} + \mu_{V_M} = \mu_{M_M} \tag{12.36}$$

Sendo a quantidade de defeitos muito pequena, tem-se uma solução infinitesimalmente diluída que segue as leis de Henry e Raoult. Fazendo a aproximação de que o coeficiente da lei de Henry é ≈1, a constante de equilíbrio (K_{Fr}) é dada por:

$$\begin{gathered} K_{Fr} = \frac{a_{M_i} a_{V_M}}{a_{M_M}} = \frac{\gamma_{M_i}^0 x_{M_i} \gamma_{V_M}^0 x_{V_M}}{1} \qquad \gamma_{M_i}^0 \approx 1 \quad \gamma_{V_M}^0 \approx 1 \quad a_{M_M} \approx x_{M_M} \approx 1 \\ K_{Fr} = x_{M_i} x_{V_M} \end{gathered} \tag{12.37}$$

A constante de equilíbrio está relacionada com a energia livre de Gibbs molar padrão de formação do defeito Frenkel (Equação 10.17):

$$\begin{gathered} \Delta G^0 = -RT \ln K_{Fr} \quad \Rightarrow \quad K_{Fr} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_{Fr}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{Fr}}{RT}\right) \\ x_{M_i} x_{V_M} = \exp\left(\frac{\Delta S_{Fr}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{Fr}}{RT}\right) \end{gathered} \tag{12.38}$$

onde ΔS_{Fr} é a entropia molar e ΔH_{Fr} a entalpia molar de formação de um defeito Frenkel. Como o número de lacunas e intersticiais é sempre o mesmo, $x_{M_i} = x_{V_M} = x_{Fr}$, tem-se:

$$x_{Fr} = \exp\left(\frac{\Delta S_{Fr}}{2R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{Fr}}{2RT}\right) \tag{12.39}$$

Se os valores de ΔS_{Fr} e ΔH_{Fr} não variam com a temperatura, a fração de defeitos Frenkel aumenta com o aumento da temperatura.

Alguns valores experimentais para a entalpia molar de formação de defeitos Frenkel são dados na Tabela 12.4.

Tabela 12.4- Valores da entalpia de formação de defeitos Frenkel. Ref. 12.6.

Composto	Reação	ΔH_{Fr} (kJ/mol)
AgCl	$Ag_{Ag}^{x} = Ag_{i}^{\bullet} + V'_{Ag}$	139,7
AgBr	$Ag_{Ag}^{x} = Ag_{i}^{\bullet} + V'_{Ag}$	109,0
CaF_2	$F_{F}^{x} = F'_{i} + V_{F}^{\bullet}$	221,9- 270,1
	$Ca_{Ca}^{x} = Ca_{i}^{\bullet\bullet} + V''_{Ca}$	675,4
TiO_2	$O_{O}^{x} = O''_{i} + V_{O}^{\bullet\bullet}$	839,4
	$Ti_{Ti}^{x} = Ti_{i}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + V''''_{Ti}$	1157,8
ZnO	$O_{O}^{x} = O''_{i} + V_{O}^{\bullet\bullet}$	241,2

12.3.2 Defeitos Schottky

O defeito Schottky consiste em uma lacuna catiônica (lacuna de M) e de uma lacuna aniônica (lacuna de X). Como no defeito Frenkel, essa imperfeição estrutural é intrínseca, desde que ela pode ser formada no cristal perfeito sem a adição ou subtração de átomos ou de carga no cristal (neutralidade elétrica). Para se estabelecer a equação química de formação dos defeitos Schottky, considere um cristal $M^{+1}X^{-1}$ e as quatro entidades que podem existir no cristal: M_M^x, X_X^x, V'_M e $V_X^{\bullet}$, que representam os íons M nos sítios catiônicos (M), os íons X nos sítios aniônicos (X), a lacuna catiônica e a lacuna aniônica, respectivamente (Figura 12.15).

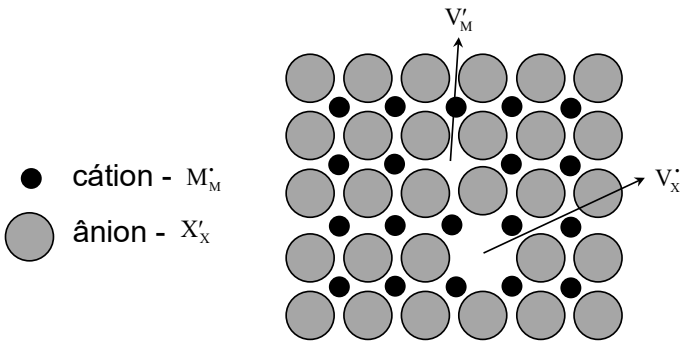


Figura 12.15- Defeito Schottky: lacuna aniônica e lacuna catiônica.

Supondo que a temperatura e pressão sejam constantes, a variação infinitesimal da energia livre de Gibbs molar do sistema, quando ocorrem variações infinitesimais nas quantidades das entidades M_M^x, X_X^x, V'_M e $V_X^\bullet$, vale:

$$dG' = \mu_{M_M} dn_{SM_M} + \mu_{X_X} dn_{SX_X} + \mu_{V_X} dn_{SV_X} + \mu_{V_M} dn_{SV_M} \tag{12.40}$$

Como o número de átomos se conserva:

$$dm_M = 0 = dn_{SM_M} \quad dm_X = 0 = dn_{SX_X} \tag{12.41}$$

A condição de que a razão entre os números de sítios é 1:1 requer um número igual de cada tipo de lacunas:

$$dn_{SV_M} = dn_{SV_M} \tag{12.42}$$

Substituindo as Equações (12.41) e (12.42) na Equação (12.40):

$$dG' = \left(\mu_{V_X} + \mu_{V_M}\right) dn_{SV_M}$$

O termo entre parênteses é a afinidade da equação química:

$$\text{"cristal perfeito"} = V'_M + V_X^\bullet \quad \text{ou} \quad \phi = V'_M + V_X^\bullet \tag{12.43}$$

A quantidade de defeitos é muito pequena e sendo a solução infinitesimalmente diluída, que segue a lei de Henry com $\gamma^0 \approx 1$, a constante de equilíbrio (K_{Sc}) é dada por:

$$K_{Sc} = a_{V_X} a_{V_M} = x_{V_X} x_{V_M} \tag{12.44}$$

Logo:

$$x_{V_X} x_{V_M} = \exp\left(\frac{\Delta S_{Sc}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{Sc}}{RT}\right) \tag{12.45}$$

onde ΔS_{Sc} é a entropia molar e ΔH_{Sc} a entalpia molar de formação de um defeito Schottky. Como o número de lacunas catiônicas é igual ao número de lacunas aniônicas para o composto MX, $x_{V_X} = x_{V_M} = x_{Sc}$, tem-se:

$$x_{Sc} = \exp\left(\frac{\Delta S_{Sc}}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{Sc}}{2RT}\right) \tag{12.46}$$

Alguns valores experimentais para a entalpia de formação de defeitos Schottky são dados na Tabela 12.5.

Tabela 12.5- Valores da entalpia de formação de defeitos Frenkel. Ref. 12.6.

Composto	Reação	ΔH_{Sc} (kJ/mol)	Composto	Reação	ΔH_{Sc} (kJ/mol)
CaF_2	$2V_F^\bullet + V''_{Ca}$	530,7	NaCl	$V_{Cl}^\bullet + V'_{Na}$	225,8
TiO_2	$2V_O^{\bullet\bullet} + V''''_{Ti}$	617,5	KCl	$V_{Cl}^\bullet + V'_K$	244,5

A **fração molar de um defeito** é definida como uma fração do número de sítios do sub-retículo, isto é, a fração molar de um defeito é a razão entre o número de defeitos e o número de sítios do sub-retículo. Se o número de moléculas do composto M_aX_b é $n_{M_aX_b}$, tem-se que o número de sítios do cátion M é $n_{SM} = a\,n_{M_aX_b}$ e o número de sítios do ânion X é $n_{SX} = b\,n_{M_aX_b}$. As frações molares de lacunas catiônicas (x_{V_M}) e aniônicas (x_{V_X}) valem:

$$\begin{aligned} x_{V_M} &= \frac{n_{VM}}{n_{SM}} = \frac{n_{VM}}{a\,n_{M_aX_b}} \quad \Rightarrow \quad n_{VM} = a\,n_{M_aX_b}\,x_{V_M} \\ x_{V_X} &= \frac{n_{VX}}{n_{SX}} = \frac{n_{VX}}{b\,n_{M_aX_b}} \quad \Rightarrow \quad n_{VX} = b\,n_{M_aX_b}\,x_{V_X} \end{aligned} \tag{12.47}$$

onde n_{VM} e n_{VX} são os números de lacunas catiônicas e aniônicas, respectivamente. A partir da Equação (12.47), a relação entre o número de lacunas aniônicas e catiônicas no defeito Schottky vale:

$$\begin{aligned} x_{V_M} = x_{V_X} \quad &\Rightarrow \quad \frac{n_{VM}}{a\,n_{M_aX_b}} = \frac{n_{VX}}{b\,n_{M_aX_b}} \\ &\frac{n_{VM}}{n_{VX}} = \frac{a}{b} \end{aligned} \tag{12.48}$$

Pela definição da fração molar de um defeito, verifica-se que a igualdade na fração molar de lacunas catiônicas e aniônicas no defeito Schottky não resulta na igualdade no número de lacunas catiônicas e aniônicas.

Exemplo 12.1- Supondo o **composto Al_2O_3**, a equação química para a formação do defeito Schottky (lacuna catiônica e lacuna aniônica) pode ser obtida da Equação (12.40), impondo as restrições:

- conservação do número de átomos:

$$dm_{Al} = 0 = dn_{SAl_{Al}} \qquad dm_O = 0 = dn_{SO_O}$$

- a razão entre os números de sítios nos sub-retículos de Al e O (se ocupado ou vazio) se conserva:

$$\frac{2}{3} = \frac{n_{SAl}}{n_{SO}} \Longrightarrow 3n_{SAl} = 2n_{SO} \Longrightarrow 3dn_{SAl} = 2dn_{SO} \Longrightarrow 3\left(dn_{SAl_{Al}} + dn_{SV_{Al}}\right) = 2\left(dn_{SO_O} + dn_{SV_O}\right)$$

$$3\left(dn_{SV_{Al}}\right) = 2\left(dn_{SV_O}\right)$$

Esse resultado poderia ser obtido usando a Equação (12.48).

A partir da Equação (12.40):

$$dG' = \mu_{V_O} dn_{SV_O} + \mu_{V_{Al}} dn_{SV_{Al}} = \left(\mu_{V_O} + \frac{2}{3}\mu_{V_{Al}} \right) dn_{SV_O} \tag{12.49}$$

A equação química de formação do defeito é:

$$\phi = 2V_{Al}''' + 3V_O^{\bullet\bullet} \tag{12.50}$$

A constante de equilíbrio desta equação química vale:

$$K_{Sc} = \left(a_{V_O}\right)^3 \left(a_{V_{Al}}\right)^2 = \left(x_{V_O^{\bullet\bullet}}\right)^3 \left(x_{V_{Al}'''}\right)^2$$

$$\left(x_{V_O^{\bullet\bullet}}\right)^3 \left(x_{V_{Al}'''}\right)^2 = \exp\left(\frac{\Delta S_{Sc}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{Sc}}{RT}\right) \tag{12.51}$$

A relação entre as frações molares de lacunas catiônicas e aniônicas pode ser obtida da **neutralidade elétrica** do composto. Sendo e=1,6x10^{-19}C, se a carga elétrica do sítio catiônico +**3e** e do sítio aniônico **-2e**, as cargas elétricas efetivas das lacunas (Equação 12.30) são:

$$q_e(V_{Al}''') = -3e \quad q_e(V_O^{\bullet\bullet}) = 2e \tag{12.52}$$

Como o composto está eletricamente neutro e usando a Equação (12.47):

$$q_e(V_{Al}''') \times n_{VAl} + q_e(V_O^{\bullet\bullet}) \times n_{VO} = 0$$

$$-3e \times 2n_{Al_2O_3} x_{V_{Al}'''} + 2e \times 3n_{Al_2O_3} x_{V_O^{\bullet\bullet}} = 0$$

$$x_{V_O^{\bullet\bullet}} = x_{V_{Al}'''} \tag{12.53}$$

Para os defeitos Schottky em compostos binários, as frações molares de lacunas catiônicas e aniônicas são iguais, contudo, o número de lacunas catiônicas e aniônicas são diferentes. Substituindo a Equação (12.53) na Equação (12.51):

$$x_{V_O^{\bullet\bullet}} = x_{V_{Al}'''} = \exp\left(\frac{\Delta S_{Sc}}{5R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{Sc}}{5RT}\right) \tag{12.54}$$

O composto Al_2O_3 tem densidade de ρ=4,0g/cm^3 e massa molar de M=101,96g/mol. O número de moléculas do composto por unidade de volume é aproximadamente $n_{Al_2O_3} = \rho \times N_o / M = 4 \times 6{,}022 \times 10^{23} / 101{,}96 = 2{,}4 \times 10^{22}\,cm^{-3}$. A entalpia de formação do defeito Schottky é 2122,4kJ/mol e, na temperatura de fusão do composto (2050ºC), a fração molar de lacunas, desprezando a entropia molar de formação do defeito, vale:

$$x_{V_O^{\bullet\bullet}} = x_{V_{Al}'''} \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_{Sc}}{5RT_F}\right) \approx 2{,}8 \times 10^{-10}$$

Os números de lacunas catiônicas e aniônicas não são iguais:

$$n_{VO} = 3 \times n_{Al_2O_3} \times x_{V_O^{\bullet\bullet}} \approx 2 \times 10^{13}\,cm^{-3} \qquad n_{VAl} = 2 \times n_{Al_2O_3} \times x_{V_{Al}'''} \approx 1{,}33 \times 10^{13}\,cm^{-3}$$

12.3.3 Defeitos Frenkel e Schottky no composto M_aX_b

Para se avaliar a fração molar de defeitos em um cristal do composto M_aX_b, isolado de sua vizinhança (não há defeitos extrínsecos), considere as 6 entidades: M_M, M_i, V_M, X_X, X_i e V_X, que são o cátion M no sítio do seu sub-retículo, cátion M em um sítio intersticial, lacuna catiônica, ânion X no sítio do seu sub-retículo, ânion X um em sítio intersticial e lacuna aniônica, respectivamente.

No equilíbrio, supondo a temperatura e a pressão constantes:

$$dG' = \mu_{M_M} dn_{SM_M} + \mu_{X_X} dn_{SX_X} + \mu_{V_X} dn_{SV_X} + \mu_{V_M} dn_{SV_M} + \mu_{M_i} dn_{SM_i} + \mu_{X_i} dn_{SX_i} \tag{12.55}$$

Pela conservação do número de átomos M e X:

$$\begin{aligned} dm_M = 0 = dn_{SM_M} + dn_{SM_i} \quad &\Rightarrow \quad dn_{SM_M} = -dn_{SM_i} \\ dm_X = 0 = dn_{SX_X} + dn_{SX_i} \quad &\Rightarrow \quad dn_{SX_X} = -dn_{SX_i} \end{aligned} \tag{12.56}$$

A razão entre os números de sítios nos sub-retículos de M (SM-sítios de M) e X (SX-sítios de X), se ocupado ou vazio, se conserva:

$$\frac{a}{b} = \frac{n_{SM}}{n_{SX}} \quad \Rightarrow \quad b\, dn_{SM} = a\, dn_{SX} \quad \Rightarrow \quad b\left(dn_{SM_M} + dn_{SV_M}\right) = a\left(dn_{SX_X} + dn_{SV_X}\right)$$

$$dn_{SV_M} = \frac{a}{b}\left(dn_{SX_X} + dn_{SV_X}\right) - dn_{SM_M} \tag{12.57}$$

Usando as restrições acima, a Equação (12.55) pode ser reescrita:

$$dG' = -\mu_{M_M} dn_{SM_i} + \mu_{M_i} dn_{SM_i} - \mu_{X_X} dn_{SX_i} + \mu_{X_i} dn_{SX_i} + \mu_{V_X} dn_{SV_X} + \mu_{V_M}\left[\frac{a}{b}\left(dn_{SX_X} + dn_{SV_X}\right) - dn_{SM_M}\right]$$

$$dG' = \left(-\mu_{M_M} + \mu_{V_M} + \mu_{M_i}\right) dn_{SM_i} + \left(-\mu_{X_X} + \mu_{X_i} - \frac{a}{b}\mu_{V_M}\right) dn_{SX_i} + \left(\mu_{V_X} + \frac{a}{b}\mu_{V_M}\right) dn_{SV_X} \tag{12.58}$$

No equilíbrio, dG'=0 e os coeficientes são nulos:

$$\begin{aligned} \mu_{M_M} &= \mu_{V_M} + \mu_{M_i} \\ \mu_{V_X} + \frac{a}{b}\mu_{V_M} &= 0 \\ \mu_{X_X} = \mu_{X_i} - \frac{a}{b}\mu_{V_M} &= \mu_{X_i} + \mu_{V_X} \end{aligned} \tag{12.59}$$

Os coeficientes da Equação (21.58) são as afinidades das equações químicas de defeitos Frenkel e Schottky do composto M_aX_b:

$$\begin{aligned} M_M = V_M + M_i \quad \text{e} \quad X_X = V_X + X_i &\Rightarrow \quad \text{defeitos Frenkel} \\ \phi = aV_M + bV_X \quad &\Rightarrow \quad \text{defeito Schottky} \end{aligned} \tag{12.60}$$

A fração molar de defeitos e a concentração de defeitos (designada usando colchetes) são formas equivalentes de expressar a fração de defeitos em um cristal. Em essência, é a mesma

grandeza física (a quantidade relativa de defeitos presentes no cristal), diferindo apenas na forma de normalização adotada. Ambas descrevem a proporção de sítios cristalográficos associados a defeitos, sendo a fração molar expressa como a razão entre o número de mols de defeitos e o número total de mols de sítios disponíveis, enquanto a chamada concentração de defeitos corresponde a essa mesma razão quando normalizada por mol de cristal.

Considerando um mol do composto M_aX_b, ele tem $(a+b)N_o$ sítios no retículo (N_o é o número de Avogadro), sendo $n_{SM}=aN_o$ o número de sítios de M e $n_{SX}=bN_o$ o número de sítios de X. Logo, as concentrações de defeitos no cristal valem:

$$[V_M]=\frac{n_{VM}}{n_{SM}}=\frac{n_{VM}}{aN_o} \qquad [V_X]=\frac{n_{VX}}{n_{SX}}=\frac{n_{VX}}{bN_o}$$
$$[M_i]=\frac{n_{Mi}}{n_{SM}}=\frac{n_{Mi}}{aN_o} \qquad [X_i]=\frac{n_{Xi}}{n_{SX}}=\frac{n_{Xi}}{bN_o} \tag{12.61}$$

onde $[V_M]$, $[V_X]$, $[M_i]$ e $[X_i]$ são as concentrações de lacunas catiônicas, lacunas aniônicas, de íons M intersticiais e íons X intersticiais, respectivamente; n_{VM}, n_{VX}, n_{Mi} e n_{Xi} são os números, em 1mol do composto, de lacunas catiônicas, lacunas aniônicas, íons intersticiais de M e íons intersticiais de X, respectivamente.

Na condição de equilíbrio, supondo que concentração de defeitos é pequena ($[M_M]\approx 1$), a constante de equilíbrio da equação química do defeito Frenkel no sub-retículo de M vale:

$$\frac{[V_M][M_i]}{[M_M]}=K_{Fr,c}=\exp\left(-\frac{\Delta G_{Fr,c}}{RT}\right) \implies [V_M][M_i]=\exp\left(\frac{\Delta S_{Fr,c}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{Fr,c}}{RT}\right) \tag{12.62}$$

onde $\Delta S_{Fr,c}$ e $\Delta H_{Fr,c}$ são a entropia e a entalpia molar de formação do defeito Frenkel no sub-retículo do cátion, respectivamente. Para o defeito Frenkel no sub-retículo de X:

$$[V_X][X_i]=\exp\left(\frac{\Delta S_{Fr,a}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{Fr,a}}{RT}\right) \tag{12.63}$$

onde $\Delta S_{Fr,a}$ e $\Delta H_{Fr,a}$ são a entropia e a entalpia molar de formação do defeito Frenkel no sub-retículo do ânion, respectivamente. Para o defeito Schottky:

$$[V_X]^b[V_M]^a=\exp\left(\frac{\Delta S_{Sc}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{Sc}}{RT}\right) \tag{12.64}$$

onde ΔS_{Sc} e ΔH_{Sc} são a entropia e a entalpia molar de formação do defeito Schottky, respectivamente.

Se a valência de M é **z**, a carga elétrica do sítio catiônico é **ze** ($e=1{,}6\times10^{-19}$C) e a do sítio aniônico é **–(a/b)ze**. No composto Al_2O_3, para o Al z=3 e para o oxigênio -(a/b)z= -2. As cargas efetivas dos defeitos (Equação 12.30) são:

$$q_e(V_M)=-ze \quad q_e(V_X)=\frac{a}{b}ze \quad q_e(M_i)=ze \quad q_e(X_i)=-\frac{a}{b}ze \tag{12.65}$$

Como o composto é eletricamente neutro:

$$q_e(V_M)n_{VM} + q_e(V_X)n_{VX} + q_e(M_i)n_{Mi} + q_e(X_i)n_{Xi} = 0 \quad (12.66)$$

Substituindo os valores das Equações (12.61) e (12.65) na Equação (12.66), tem-se:

$$-z.e.a.N_o[V_M] + \frac{a}{b} z.e.bN_o[V_X] + z.e.aN_o[M_i] - \frac{a}{b} z.e.bN_o[X_i] = 0$$

$$-[V_M] + [V_X] + [M_i] - [X_i] = 0 \quad (12.67)$$

Conhecendo os valores das entropias e entalpias molares de formação dos defeitos Frenkel e Schottky, as concentrações dos defeitos podem ser determinadas usando as Equações (12.62), (12.63), (12.64) e (12.67).

12.3.4 Elétrons, buracos e ionização de defeitos

Para muitos óxidos, é necessário considerar a ionização intrínseca de defeitos. Na notação de Kröger e Vink, elétrons livres e buracos (buracos eletrônicos) não ocupam sítios no retículo cristalino. O processo de formação de pares intrínsecos elétron-buraco é a excitação através do gap de energia entre a banda de condução e banda de valência, cuja equação é:

$$\phi = e' + \dot{h} \quad (12.69)$$

A energia de formação do par elétron-buraco é a energia do gap do composto.

Quando elétrons e buracos estão ligados a um íon (aprisionados em um sítio do retículo), tem-se um defeito iônico. Por exemplo, para o óxido MgO as lacunas podem, em princípio, apresentar diferentes estados de valência ($V_O^{\bullet\bullet}$, $V_O^{\bullet}$, V_O^{x}), assim como os cátions intersticiais ($Mg_i^{\bullet\bullet}$, $Mg_i^{\bullet}$). Em uma dada temperatura, o estado de valência pode predominar sobre os demais e transições no estado de valência podem ocorrer por reações de ionização, tais como:

$$V_O^{\bullet\bullet} + e' = V_O^{\bullet} \quad \text{ou} \quad Mg_i^{\bullet} + \dot{h} = Mg_i^{\bullet\bullet} \quad (12.70)$$

12.3.5 Reações de oxidação e redução

O equilíbrio de óxidos em uma vizinhança gasosa também tem um papel importante na determinação da estrutura de defeitos no retículo cristalino.

A **redução de um óxido** pode ser escrita supondo a remoção de oxigênio do óxido para a atmosfera gasosa, deixando uma lacuna e os 2 elétrons que estavam associados com o íon O^{2-} são liberados dentro do sólido:

$$O_O^x = \tfrac{1}{2}O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \quad (12.71)$$

A constante de equilíbrio (K_R) da equação, considerando que o oxigênio em sítio regular é a espécie majoritária: $a_{O_O} \approx 1$, vale:

$$K_R = \frac{(a_{e'})^2 a_{V_O^{\cdot\cdot}}}{a_{O_O}} P_{O_2}^{1/2} \qquad K_R = \frac{[e']^2 [V_O^{\cdot\cdot}]}{1} P_{O_2}^{1/2}$$

$$K_R = [e']^2 [V_O^{\cdot\cdot}] P_{O_2}^{1/2} \implies [e']^2 [V_O^{\cdot\cdot}] P_{O_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right) \tag{12.72}$$

onde $[e']$ e $[V_O^{\cdot\cdot}]$ são as **concentrações** de elétrons e lacunas de oxigênio, respectivamente, P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio e ΔG_R é a energia livre de Gibbs molar de redução.

A **oxidação de um óxido** pode ser escrita como um consumo de uma lacuna:

$$\tfrac{1}{2} O_2(g) + V_O^{\cdot\cdot} = O_O^x + 2\dot{h} \tag{12.73}$$

A constante de equilíbrio (K_O) da equação química é dada por:

$$K_O = \frac{[\dot{h}]^2}{[V_O^{\cdot\cdot}]} P_{O_2}^{1/2} \implies \frac{[\dot{h}]^2}{[V_O^{\cdot\cdot}]} P_{O_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_O}{RT}\right) \tag{12.74}$$

onde $[\dot{h}]$ é concentração de buracos e ΔG_O é a energia livre de Gibbs molar de oxidação.

12.3.6 Defeitos extrínsecos em cristais iônicos - Impurezas

Para ilustrar a descrição de defeitos extrínsecos em cristais iônicos, seja a incorporação de uma pequena quantidade de CaO ao cristal de ZrO_2 (matriz) para produzir a zircônia estabilizada com CaO. Os átomos de Ca ocupam os sítios de Zr ou eles ocupam os sítios intersticiais.

Se os átomos de Ca ocupam os sítios catiônicos normais no cristal ZrO_2, como a razão entre o número de sítios catiônicos e aniônicos no cristal se conserva (1:2), para cada átomo de Ca introduzido é necessário criar 2 sítios aniônicos. Como 1 átomo de oxigênio do CaO deve também ser acomodado no óxido, ele é alocado em um dos sítios aniônicos criados e no outro sítio aniônico fica uma lacuna. O cristal de ZrO_2 é composto dos íons Zr^{4+} e O^{2-} e a adição de átomos neutros estará associada a cargas elétricas efetivas, determinadas por meio da Equação (12.30). O átomo neutro de Ca no sítio Zr^{4+} exibe uma carga elétrica efetiva de -4 (significa -4e, onde e=1,6x10^{-19}C) e na notação de Kröger-Vink: Ca_{Zr}''''. Similarmente, o átomo de oxigênio neutro em um sítio do oxigênio do cristal $Zr^{4+}O^{2-}$ exibe uma carga efetiva +2 e a notação é $O_O^{\cdot\cdot}$; para a lacuna aniônica a carga efetiva é +2 e a notação é $V_O^{\cdot\cdot}$. A equação química é:

$$CaO(ZrO_2) = Ca_{Zr}'''' + O_O^{\cdot\cdot} + V_O^{\cdot\cdot}$$

onde o cristal matriz ou hospedeiro está colocado entre parênteses.

Contudo, CaO é normalmente considerado um composto iônico, Ca^{2+} e O^{2-}, o que implica

que íons são incorporados ao cristal matriz e não átomos neutros. Usando a Equação (12.30), a carga elétrica efetiva do Ca será -2 (Ca''_{Zr}) e não existirá carga efetiva no oxigênio, pois todos os sítios normais de oxigênio contêm O^{2-} (O^{x}_{O}). Com relação à lacuna aniônica não há mudanças ($V^{\bullet\bullet}_{O}$). Formalmente escreve-se:

$$CaO(ZrO_2) = Ca''_{Zr} + O^{x}_{O} + V^{\bullet\bullet}_{O}$$

Se átomos de Ca não ocupam os sítios Zr, mas sim os sítios intersticiais do sub-retículo do Zr, eles não afetam o número de sítios catiônicos. Assim, os átomos de oxigênio devem manter a razão de sítios na matriz ZrO_2, de modo que uma lacuna de Zr deve ser criada para cada par de oxigênio adicionado.

Se átomos neutros de Ca e O são adicionados ao cristal de ZrO_2, a lacuna catiônica terá carga efetiva -4 (V''''_{Zr}) e o átomo de oxigênio no sítio aniônico tem carga +2 ($O^{\bullet\bullet}_{O}$). A equação química é:

$$2CaO(ZrO_2) = V''''_{Zr} + 2O^{\bullet\bullet}_{O} + 2Ca^{x}_{i}$$

Se íons Ca^{2+} e O^{2-} são incorporados ao cristal de ZrO_2, as cargas elétricas efetivas do Ca intersticial é +2, do oxigênio no sítio normal é zero e da lacuna de Zr é -4. Formalizando:

$$2CaO(ZrO_2) = V''''_{Zr} + 2O^{x}_{O} + 2Ca^{\bullet\bullet}_{i}$$

12.4 DEFEITOS EM COMPOSTOS NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS

Os compostos não estequiométricos têm um excesso ou deficiência de algum elemento relativa à composição estequiométrica ideal. Enquanto alguns compostos se tornam instáveis sob pequenos desvios dessa composição, como o NaCl, outros são capazes de tolerar grandes desvios dessa composição ou podem até ser instáveis na própria composição estequiométrica, como ocorre com wustita: FeO_x, $0{,}833<x<0{,}957$.

Na tabela 12.6 são listados alguns óxidos binários não estequiométricos e a respectiva faixa de composição referente ao desvio da estequiometria de cada óxido.

As regras ou restrições aplicadas aos compostos estequiométricos também se aplicam aos compostos não estequiométricos: conservação da estrutura, conservação do número de átomos e eletroneutralidade.

Os óxidos não estequiométricos são descritos pelo modelo de sub-retículo do cátion M (metal) e do ânion O (oxigênio) e os desvios da estequiometria podem ocorrer pela formação de defeitos, tais como: átomos em sítios intersticiais, lacunas etc. Geralmente, um tipo de defeito será predominante se há um excesso de metal e outro tipo de defeito predominará se

há um excesso de oxigênio.

Tabela 12.6- Óxidos não estequiométricos binários. Ref. 12.6.

Composto	Fórmula aproximada	Faixa de composição
TiO_x	TiO	$0,65<x<1,25$
VO_x	VO	$0,79<x<1,29$
Co_yO	CoO	$0,988<y<1,000$
Ni_yO	NiO	$0,999<y<1,000$
UO_x	UO_2	$1,65<x<2,20$

A estrutura de defeitos de um cristal real engloba os defeitos intrínsecos (equivalentes a um rearranjo de átomos nos sítios no cristal) e os defeitos extrínsecos associados à interação do cristal com a vizinhança.

Em atmosferas oxidantes, o óxido M_aO_b pode dissolver mais átomos de oxigênio que o número dado pela razão estequiométrica (a/b). Se a composição do óxido desvia de sua razão estequiométrica e torna-se rico em oxigênio, a razão estequiométrica de sítios de M para O no sistema é menor que a/b. Mas a razão de sítios no retículo cristalino deve ser conservada e isso implica que o **excesso de oxigênio** deve ser acomodado por:

- colocando íons O^{2-} em sítios intersticiais (excesso de oxigênio): M_aO_{b+x};
- colocando íons O^{2-} nos sítios do sub-retículo do oxigênio e simultaneamente criando lacunas catiônicas (deficiência de metal): $M_{a-y}O_b$.

Se a razão entre o número de átomos do metal e do oxigênio no sistema é maior que a/b, o óxido apresenta um **excesso de metal** que pode ser acomodado por:

- colocando íons do metal em sítios intersticiais (excesso de metal): $M_{a+y}O_b$;
- colocando íons do metal em sítios normais do cátion e criando um número igual de lacunas aniônicas (deficiência de oxigênio): M_aO_{b-x}.

Algumas suposições para a descrição termodinâmica dos defeitos nos óxidos não estequiométricos são feitas:

- o metal é não volátil nas condições de estudo;

- a concentração de defeitos é muito pequena, de modo que as concentrações de sítios catiônicos ($[M_M]$) e aniônicos ($[O_O]$) ocupados são iguais a 1: $[M_M]=[O_O]\approx 1$, e a interação entre os defeitos é negligenciada.

Para exemplificar a descrição termodinâmica de defeitos nos óxidos não estequiométricos, no texto a seguir serão analisados os óxidos com deficiência de oxigênio e deficiência de metal.

12.4.1 Óxidos com deficiência de oxigênio

a) Lacunas de oxigênio são defeitos predominantes

No caso em que as lacunas de oxigênio são os defeitos predominantes em óxidos com deficiência de oxigênio, a lacuna aniônica é produzida pela transferência de oxigênio do sítio do retículo para a fase vapor (atmosfera). Para o óxido MO:

$$MO = MO_{1-x} + \frac{x}{2}O_2(g)$$

1º caso

As lacunas são completamente ionizadas (carga dupla) e os defeitos eletrônicos estão localizados como defeitos de valência.

A equação química que descreve esses defeitos é:

$$O_O^x + 2M_M^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2M'_M + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad (12.75)$$

A constante de equilíbrio da equação química (K_{VO}), supondo $[M_M]=[O_O]\approx 1$, é dada por:

$$K_{VO} = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][M'_M]^2}{[M_M^x]^2[O_O^x]}\left(P_{O_2}\right)^{1/2} = [V_O^{\bullet\bullet}][M'_M]^2\left(P_{O_2}\right)^{1/2} \qquad (12.76)$$

onde $[V_O^{\bullet\bullet}]$ e $[M'_M]$ são as concentrações de lacunas de oxigênio e do metal ionizado, respectivamente, e P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio. Impondo a condição de neutralidade elétrica, a concentração do metal ionizado é o dobro da concentração de lacunas aniônicas:

$$[M'_M] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \qquad (12.77)$$

A Equação (12.76) pode ser reescrita:

$$[V'_M]=2[V_O^{\bullet\bullet}]=(2K_{VO})^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \quad \text{e} \quad K_{VO}=\exp\left(-\frac{\Delta G_{VO}}{RT}\right) \qquad (12.78)$$

onde ΔG_{VO} é a energia livre de Gibbs molar de formação da lacuna de oxigênio.

2º caso

Estando as lacunas completamente ionizadas, a compensação eletrônica leva a criação de lacunas e elétrons deslocalizados na banda de condução:

$$O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (12.79)$$

A constante de equilíbrio da equação (K'_{VO}) é dada por:

$$K'_{VO} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2\left(P_{O_2}\right)^{1/2} \qquad (12.80)$$

onde $[e']$ e $[V_O^{\bullet}]$ são as concentrações de elétrons e lacunas de oxigênio, respectivamente. Impondo a condição de eletroneutralidade, a concentração de elétrons deve ser o dobro da

concentração de lacunas aniônicas:

$$[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \tag{12.81}$$

A Equação (12.80) pode ser reescrita:

$$[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = \left(2K'_{VO}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \tag{12.82}$$

Na Figura 12.16 é mostrada, à temperatura constante, o efeito da pressão parcial de oxigênio sobre a concentração de defeitos, lacunas de oxigênio e elétrons deslocalizados, em um óxido com deficiência de oxigênio e sendo as lacunas aniônicas os defeitos predominantes. Observa-se que a concentração de defeitos aumenta quando a pressão parcial de oxigênio diminui, lembrando que a concentração de elétrons é o dobro da concentração de lacunas.

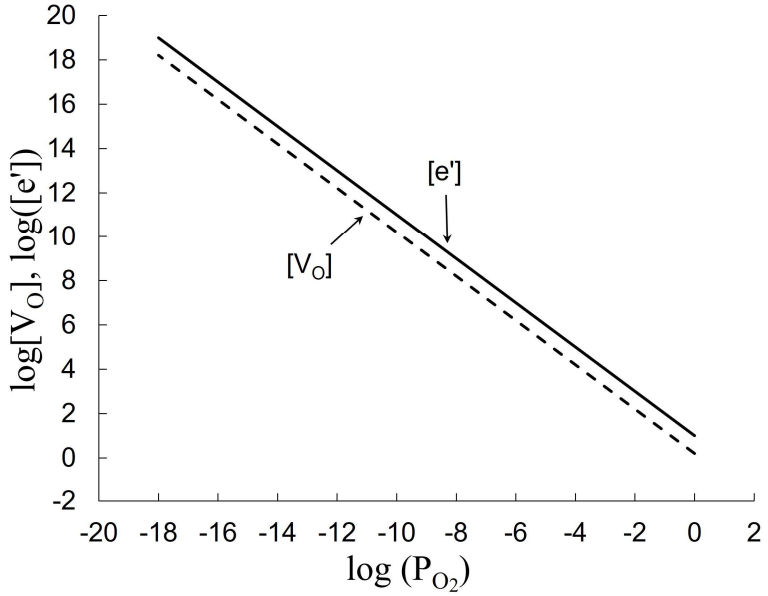


Figura 12.16- Efeito da pressão parcial de oxigênio sobre a concentração de lacunas aniônicas e de elétrons em um óxido com deficiência de oxigênio.

b) Íons intersticiais do metal são defeitos predominantes – excesso de metal

A compensação eletrônica leva a formação de metal nos sítios intersticiais completamente ionizados e de elétrons. Para o óxido $M_{1+y}O$ a equação química é:

$$M_M^x + O_O^x = M_i^{\bullet\bullet} + 2e' + \tfrac{1}{2}O_2(g) \tag{12.83}$$

A constante de equilíbrio, K_{Mi}, é:

$$K_{Mi} = \frac{[M_i^{\bullet\bullet}][e']^2}{[O_O^x][M_M^x]}\left(P_{O_2}\right)^{1/2} \tag{12.84}$$

onde $[M_i^{\bullet\bullet}]$ e [e′] são as concentrações dos íons M intersticiais e de elétrons, respectivamente.

Como $[M_M]=[O_O]\approx 1$, tem-se:

$$[M_i^{\bullet\bullet}][e']^2 = K_{Mi}\left(P_{O_2}\right)^{-1/2} \tag{12.85}$$

Impondo a condição de eletroneutralidade, a concentração de elétrons deve ser o dobro da concentração de íons M intersticiais:

$$[e'] = 2[M_i^{\bullet\bullet}] \tag{12.86}$$

A Equação (12.85) pode ser reescrita:

$$[e'] = 2[M_i^{\bullet\bullet}] = \left(2K_{Mi}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \tag{12.87}$$

Observa-se que a concentração de defeitos aumenta quando a pressão parcial de oxigênio diminui.

c) Presença simultânea de lacunas aniônicas e íons intersticiais do metal

Considerando o óxido estequiométrico MO_2, no qual os defeitos predominantes são lacunas de oxigênio com carga dupla e íons M intersticiais com carga dupla, o equilíbrio de defeitos do cristal pode ser descrito por meio de reações químicas formuladas na notação de Kröger–Vink. Essas reações representam a formação simultânea dos defeitos necessários à conservação da estequiometria global e da neutralidade elétrica do sólido. As correspondentes equações químicas de defeitos e constantes de equilíbrio são:

$$O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad K''_{VO} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2\left(P_{O_2}\right)^{1/2}$$

$$M_M^x + 2O_O^x = M_i^{\bullet\bullet} + 2e' + O_2(g) \quad K'_{Mi} = [M_i^{\bullet\bullet}][e']^2\left(P_{O_2}\right)$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 = K''_{VO}\left(P_{O_2}\right)^{-1/2} \tag{12.88}$$

$$[M_i^{\bullet\bullet}][e']^2 = K'_{Mi}\left(P_{O_2}\right)^{-1} \tag{12.89}$$

Impondo a condição de neutralidade elétrica, tem-se:

$$[e'] = 2[M_i^{\bullet\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \tag{12.90}$$

Duas situações limites podem ser consideradas: $[V_O^{\bullet\bullet}] >> [M_i^{\bullet\bullet}]$ e $[V_O^{\bullet\bullet}] << [M_i^{\bullet\bullet}]$.

$\underline{[V_O^{\bullet\bullet}] >> [M_i^{\bullet\bullet}]}$

A partir da Equação (12.90): $[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. Substituindo este valor na Equação (12.88):

$$[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = \left(2K''_{VO}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \tag{12.91}$$

Substituindo a expressão de $[e']$ na Equação (12.89):

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = K'_{Mi}\left(2K''_{VO}\right)^{-2/3}\left(P_{O_2}\right)^{-2/3} \tag{12.92}$$

$[V_O^{\bullet\bullet}] << [M_i^{\bullet\bullet}]$

A partir da Equação (12.90): $[e'] = 2[M_i^{\bullet\bullet}]$ e substituindo esse valor na Equação (12.89):

$$[e'] = 2[M_i^{\bullet\bullet}] = \left(2K'_{Mi}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/3} \tag{12.93}$$

Substituindo a expressão de [e'] na Equação (12.88):

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = K''_{VO}\left(2K'_{Mi}\right)^{-2/3}\left(P_{O_2}\right)^{1/6} \tag{12.94}$$

Na Figura 12.17 é mostrado o efeito da pressão parcial de oxigênio sobre a concentração de defeitos, quando simultaneamente formam-se as lacunas aniônicas e íons M intersticiais. Observa-se na região de baixas pressões de oxigênio, $P_{O_2} < 10^{-17}\,\text{atm}$, que os cátions intersticiais predominam e que a concentração de lacunas aniônicas diminui com a redução da pressão parcial de oxigênio. Na região de pressões parciais de oxigênio intermediárias, $P_{O_2}>10^{-17}$atm, as lacunas de oxigênio predominam e a concentração de lacunas de oxigênio diminui quando a pressão parcial de oxigênio aumenta.

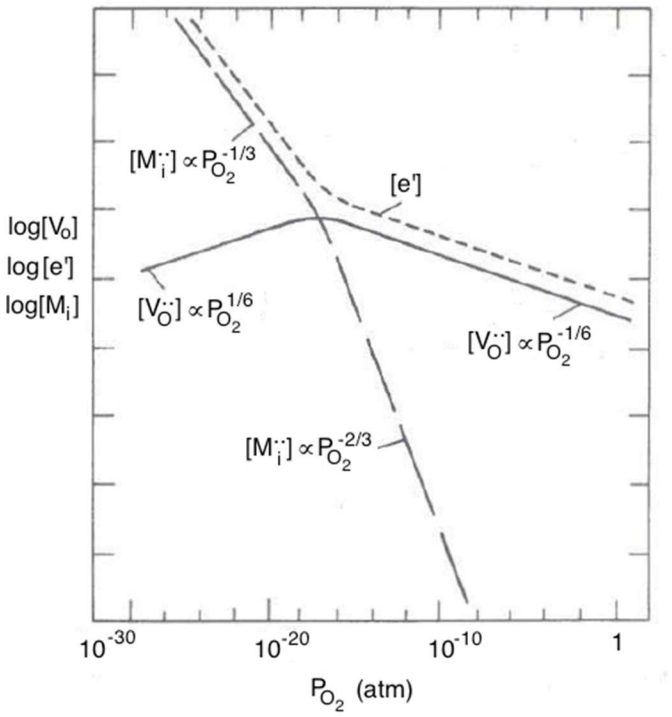


Figura 12.17- Diagrama esquemático da concentração de defeitos como uma função da pressão parcial de oxigênio no óxido MO_2, contendo lacunas aniônicas com carga dupla e íons do metal com carga dupla compensadas por elétrons. Adaptada da Ref. 12.7.

12.4.2 Óxidos com deficiência de metal

Considere um óxido MO com deficiência de metal, que pode estar associada a lacunas catiônicas ou a presença de íons de oxigênio intersticiais ou a presença de ambos os defeitos.

a) Lacunas de metal são defeitos predominantes

No caso em que as lacunas de metal são os defeitos predominantes em óxidos com deficiência de metal, a lacuna catiônica é produzida pela transferência de oxigênio da fase vapor para o sítio do retículo. Considerando a completa ionização das lacunas, a compensação eletrônica leva a criação de lacunas catiônicas e buracos eletrônicos no óxido $M_{1-y}O$:

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) = O_O^x + V_M'' + 2\dot{h}$$

onde **h** é o buraco eletrônico, que representa uma falta de elétron e tem carga positiva.
A constante de equilíbrio, K_{VM}, é dada por:

$$K_{VM} = [V_M''][\dot{h}]^2 \left(P_{O_2}\right)^{-1/2} \tag{12.95}$$

onde $[V_M'']$ e $[\dot{h}]$ são as concentrações de lacunas de metal e de buracos eletrônicos.

Impondo a condição de eletroneutralidade, a concentração de buracos eletrônicos deve ser o dobro da concentração de lacunas catiônicas:

$$[\dot{h}] = 2[V_M''] \tag{12.96}$$

A Equação (12.95) pode ser reescrita:

$$[\dot{h}] = 2[V_M''] = \left(2K_{VM}\right)^{1/3} \left(P_{O_2}\right)^{1/6} \tag{12.97}$$

Observa-se que a concentração de defeitos aumenta quando a pressão parcial de oxigênio aumenta.

b) Íons intersticiais de oxigênio são defeitos predominantes

A compensação eletrônica leva a formação de oxigênio nos sítios intersticiais completamente ionizados e de buracos eletrônicos. Para o óxido MO_{1+x}, a equação química é:

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) = O_i'' + 2\dot{h}$$

A constante de equilíbrio, K_{Oi}, é dada por:

$$K_{Oi} = [O_i''][\dot{h}]^2 \left(P_{O_2}\right)^{-1/2} \tag{12.98}$$

onde $[O_i'']$ e $[\dot{h}]$ são as concentrações dos íons oxigênio intersticiais e de buracos eletrônicos, respectivamente.

Impondo a condição de eletroneutralidade, a concentração de buracos eletrônicos deve ser

o dobro da concentração de íons oxigênio intersticiais:

$$[\dot{h}] = 2[O_i'']$$ (12.99)

Substituindo na Equação (12.98):

$$[\dot{h}] = 2[O_i''] = \left(2K_{Oi}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{1/6}$$ (12.100)

Observa-se que a concentração de defeitos aumenta quando a P_{O_2} aumenta.

c) Presença simultânea de lacunas catiônicas e íons intersticiais do oxigênio

Considerando o óxido estequiométrico MO, das Equações (12.95) e (12.98):

$$\begin{aligned}[V_M'']\left[\dot{h}\right]^2 &= K_{VM}\left(P_{O_2}\right)^{1/2}\\ [O_i'']\left[\dot{h}\right]^2 &= K_{Oi}\left(P_{O_2}\right)^{1/2}\end{aligned}$$ (12.101)

Impondo a condição de neutralidade elétrica, tem-se:

$$[\dot{h}] = 2[O_i''] + 2[V_M'']$$ (12.102)

Para se obter relações que permitam avaliar o efeito da pressão parcial de oxigênio sobre a concentração de defeitos, duas situações limites podem ser consideradas.

$\underline{[V_M''] >> [O_i'']}$

A partir das Equações (12.102) e (12.101):

$$\begin{aligned}[\dot{h}] &= 2[V_M''] = \left(2K_{VM}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{1/6}\\ [O_i''] &= K_{Oi}\left(2K_{VM}\right)^{-2/3}\left(P_{O_2}\right)^{1/6}\end{aligned}$$ (12.103)

$\underline{[V_M''] << [O_i'']}$

A partir das Equações (12.102) e (12.101):

$$\begin{aligned}[\dot{h}] &= 2[O_i''] = \left(2K_{Oi}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{1/6}\\ [V_M''] &= K_{VM}\left(2K_{Oi}\right)^{-2/3}\left(P_{O_2}\right)^{1/6}\end{aligned}$$ (12.104)

O equilíbrio de defeitos em óxidos não estequiométricos envolvendo excesso de oxigênio e de metal, bem como óxidos com cátions facilmente reduzidos, pode ser analisado de forma similar, usando o mesmo tratamento aplicado aos casos de deficiência de oxigênio e de metal.

12.4.3 Equilíbrio em um composto com vários defeitos - Diagrama de Brouwer

Existe uma grande variedade de defeitos que podem ocorrer em sólidos cristalinos em equilíbrio com a atmosfera ambiente. Além disso, qualquer defeito pode participar de

diferentes equações químicas de defeitos. Em princípio, o número de equações químicas de defeitos que pode existir em um cristal real é grande, mas o número de defeitos que deve ser incluído para uma adequada descrição das propriedades relacionadas aos defeitos é pequeno.

Frequentemente, interessa a variação das concentrações de defeitos com a temperatura, concentração de soluto e pressão parcial de oxigênio. As equações químicas de defeitos incluem: defeitos intrínsecos Frenkel e Schottky, defeitos eletrônicos intrínsecos, oxidação, redução e incorporação de solutos ou impurezas.

Usando o **MgO como exemplo**, sem a incorporação de solutos ou impurezas, considere quatro defeitos de interesse: $V''_{Mg}, V^{\bullet\bullet}_{O}, e', \dot{h}$. O componente na fase gasosa é $O_2(g)$, supondo que o Mg não volatiliza, e o cristal tem seis entidades: $V''_{Mg}, V^{\bullet\bullet}_{O}, e', \dot{h}, Mg^{x}_{Mg}$ e O^{x}_{O}. No equilíbrio, à temperatura e pressão constantes, a variação da energia livre de Gibbs molar do sistema, constituído da fase gasosa e do cristal, é nula:

$$\begin{aligned} dG' &= \mu^{g}_{O_2} dn^{g}_{O} + \mu_{Mg_{Mg}} dn_{SMg_{Mg}} + \mu_{O_O} dn_{SO_O} \\ &+ \mu_{V_O} dn_{SV_O} + \mu_{V_{Mg}} dn_{SV_{Mg}} + \mu_e dn_e + \mu_h dn_h = 0 \end{aligned} \qquad (12.105)$$

onde dn^{g}_{O} é o número de átomos de oxigênio na fase gasosa, n_e é o número de elétrons, n_h é o número de buracos e n_{Sj} é o número de sítios j. Pela conservação do número de átomos-grama de Mg e de O:

$$dm_{Mg} = 0 = dn_{SMg_{Mg}} \quad \text{e} \quad dm_{O} = 0 = dn_{SO_O} + 2dn^{g}_{O} \quad \Rightarrow \quad dn^{g}_{O} = -dn_{SO_O}/2 \qquad (12.106)$$

A razão entre os números de sítios nos sub-retículos de Mg e O (se ocupado ou vazio) se conserva:

$$\frac{dn_{SMg}}{dn_{SO}} = 1 \quad \Rightarrow \quad dn_{SMg} = dn_{SO} \quad \Rightarrow \quad dn_{SMg_{Mg}} + dn_{SV_{Mg}} = dn_{SO_O} + dn_{SV_O}$$

$$dn_{SV_O} = dn_{SV_{Mg}} - dn_{SO_O} \qquad (12.107)$$

O requisito de eletroneutralidade do cristal resulta em:

$$-2n_{SV_{Mg}} + 2n_{SV_O} + n_h - n_e = 0 \quad \Rightarrow \quad -2dn_{SV_{Mg}} + 2dn_{SV_O} + dn_h - dn_e = 0$$

$$dn_e = -2(dn_{SV_{Mg}} - dn_{SV_O}) + dn_h = -2dn_{SO_O} + dn_h \qquad (12.108)$$

Usando as restrições acima, a Equação (12.105) pode ser reescrita:

$$\left(-\frac{\mu^{g}_{O_2}}{2} + \mu_{O_O}\right) dn_{SO_O} + \mu_{V_O}\left(dn_{SV_{Mg}} - dn_{SO_O}\right) + \mu_{V_{Mg}} dn_{SV_{Mg}} + \mu_e\left(-2dn_{SO_O} + dn_h\right) + \mu_h dn_h = 0$$

$$\left(\mu_{V_O} + \mu_{V_{Mg}}\right) dn_{SV_{Mg}} + \left(\mu_{O_O} - \frac{\mu^{g}_{O_2}}{2} - \mu_{V_O} - 2\mu_e\right) dn_{SO_O} + \left(\mu_e + \mu_h\right) dn_h = 0$$

No equilíbrio, os coeficientes são nulos e correspondem às afinidades das equações químicas dos defeitos:

$$\mu_{V_O} + \mu_{V_{Mg}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \phi = V_O^{\bullet\bullet} + V_{Mg}''$$

$$\mu_e + \mu_h = 0 \quad \Rightarrow \quad \phi = e' + \dot{h}$$

$$\mu_{O_O} = \frac{\mu_{O_2}^g}{2} + \mu_{V_O} + 2\mu_e \quad \Rightarrow \quad O_O^x = \tfrac{1}{2}O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2e'$$

As constantes de equilíbrio das equações químicas de defeitos valem:

$$\phi = V_O^{\bullet\bullet} + V_{Mg}'' \quad \Rightarrow \quad K_s = [V_O^{\bullet\bullet}][V_{Mg}''] \tag{12.109}$$

$$\phi = e' + \dot{h} \quad \Rightarrow \quad K_i = [e'][\dot{h}] \tag{12.110}$$

$$O_O^x = \tfrac{1}{2}O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \quad \Rightarrow \quad K_R = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2\left(P_{O_2}\right)^{1/2} \tag{12.111}$$

Da condição de neutralidade elétrica:

$$-2[V_{Mg}''] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [\dot{h}] - [e'] = 0 \tag{12.112}$$

As constantes de equilíbrio (Equações 12.109, 12.110, 12.111) e a condição de eletroneutralidade fornecem um conjunto de equações que podem ser manipuladas para avaliar a dependência das concentrações de defeitos com pressão parcial de oxigênio.

A condição de eletroneutralidade (Equação 12.112) é reduzida pelas aproximações de Brouwer, que considera apenas um defeito com carga efetiva positiva e um defeito com carga efetiva negativa como predominantes para faixas de variação da pressão parcial de oxigênio. Essa suposição é válida quando um único defeito de cada sinal tem uma concentração maior que os outros de mesmo sinal. Para o MgO existem quatro aproximações de Brouwer:

- ✓ $[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$: relação válida para a condição de que $[V_O^{\bullet\bullet}] >> [\dot{h}]$, $[e'] >> [V_{Mg}'']$; situação que corresponde a baixas pressões parciais de oxigênio, que resulta na formação predominante de lacunas de oxigênio e elétrons;
- ✓ $[\dot{h}] = 2[V_{Mg}'']$: relação válida para a condição de que $[V_{Mg}''] >> [e']$, $[\dot{h}] >> [V_O^{\bullet\bullet}]$; situação que corresponde a altas pressões parciais de oxigênio, que resulta na formação predominante de lacunas de Mg e buracos;
- ✓ $[V_{Mg}''] = [V_O^{\bullet\bullet}]$: corresponde a uma região de pressões parciais de oxigênio intermediárias, quando predominam os defeitos Schottky;
- ✓ $[\dot{h}] = [e']$: poderá ser preponderante em relação aos defeitos Schottky, dependendo dos valores da energia de formação do defeitos Schottky e da energia do gap.

Para o MgO, $[V_{Mg}''] = [V_O^{\bullet\bullet}]$ é dominante sobre $[\dot{h}] = [e']$, o que resulta em três regimes que

serão representados por diferentes faixas de pressão parcial de oxigênio.

$[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ - região de baixas pressões parciais de oxigênio

A partir da Equação (12.111):

$$[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = (2K_R)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \propto \left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \qquad (12.113)$$

$$\log[e'] \propto -\tfrac{1}{6}\log P_{O_2} \quad \text{e} \quad \log[V_O^{\bullet\bullet}] \propto -\tfrac{1}{6}\log P_{O_2}$$

No gráfico logaritmo da concentração de defeitos em função do $\log P_{O_2}$, a inclinação das retas é -1/6 e a concentração elétrons é o dobro da concentração de lacunas de oxigênio.

Substituindo os resultados das Equações (12.113) nas Equações (12.109) e (12.110), tem-se as relações entre as concentrações de lacunas de Mg e de buracos em função P_{O_2}:

$$[V''_{Mg}] = \frac{K_s}{[V_O^{\bullet\bullet}]} = \frac{2K_s}{(2K_R)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6}} = \frac{2K_s}{(2K_R)^{1/3}}\left(P_{O_2}\right)^{1/6}$$

$$[V''_{Mg}] \propto \left(P_{O_2}\right)^{1/6} \quad \Rightarrow \quad \log[V''_{Mg}] \propto \frac{1}{6}\log P_{O_2}$$

$$[\dot{h}] = \frac{K_i}{[e']} = \frac{K_i}{(2K_R)^{1/3}}\left(P_{O_2}\right)^{1/6} \quad \Rightarrow \quad [\dot{h}] \propto \left(P_{O_2}\right)^{1/6} \quad \Rightarrow \quad \log[\dot{h}] \propto \frac{1}{6}\log P_{O_2}$$

Na região de baixas pressões parciais de oxigênio, a inclinação das retas do logaritmo das concentrações de lacunas de Mg e buracos em função do $\log P_{O_2}$ é 1/6.

$[\dot{h}] = 2[V''_{Mg}]$ - região de altas pressões parciais de oxigênio

A partir das Equações (12.109) a (12.111):

$$[e'] = \frac{K_i}{[\dot{h}]} = \frac{K_i}{2[V''_{Mg}]} = \frac{K_i}{2K_s}[V_O^{\bullet\bullet}] \Rightarrow [e'] = \left(\frac{K_i K_R}{2K_s}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \quad \Rightarrow \quad \log[e'] \propto -\tfrac{1}{6}\log P_{O_2}$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \left[2K_s(K_i)^{-1}\sqrt{K_R}\right]^{2/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \quad \Rightarrow \quad \log[V_O^{\bullet\bullet}] \propto -\tfrac{1}{6}\log P_{O_2}$$

$$[\dot{h}] = \frac{K_i}{[e']} = \left[2K_s(K_R)^{-1}(K_i)^2\right]^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{1/6} \quad \Rightarrow \quad \log[\dot{h}] \propto \tfrac{1}{6}\log P_{O_2}$$

$$[V''_{Mg}] = \frac{K_s}{[V_O^{\bullet\bullet}]} = \left(\frac{K_i}{2}\sqrt{\frac{K_s}{K_R}}\right)^{2/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \quad \Rightarrow \quad \log[V''_{Mg}] \propto \tfrac{1}{6}\log P_{O_2}$$

$[V_O^{\bullet\bullet}] = [V''_{Mg}]$ - região de pressões parciais de oxigênio intermediárias

A partir das Equações (12.109) a (12.111):

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [V''_{Mg}] = \sqrt{K_s} \quad \Rightarrow \quad \log[V_O^{\bullet\bullet}] = \log[V''_{Mg}] = \frac{\log K_s}{2}$$

$$[e'] = \left(\frac{K_R}{\sqrt{K_s}}\right)^{1/2} \left(P_{O_2}\right)^{-1/4} \quad \Rightarrow \quad \log[e'] \propto -\frac{1}{4}\log P_{O_2}$$

$$[\dot{h}] = \frac{K_i}{[e']} = \left[\left(K_i\right)^2 (K_R)^{-1}\sqrt{K_s}\right]^{1/2} \left(P_{O_2}\right)^{1/4} \quad \Rightarrow \quad \log[\dot{h}] \propto \frac{1}{4}\log P_{O_2}$$

Na Figura 12.18 é mostrado o gráfico do logaritmo das concentrações dos defeitos em função do $\log P_{O_2}$ a uma temperatura constante, considerando as três regiões de pressões parciais de oxigênio, as quais correspondem às três aproximações de Brouwer para o óxido MgO. Para a aproximação que corresponde a $[V_O^{\bullet\bullet}] = [V''_{Mg}]$ (faixa intermediária de pressão parcial de oxigênio), que está no centro do diagrama, o valor de $(K_i)^{1/2}$ está abaixo de $(K_s)^{1/2}$, desde que os defeitos eletrônicos são minoritários.

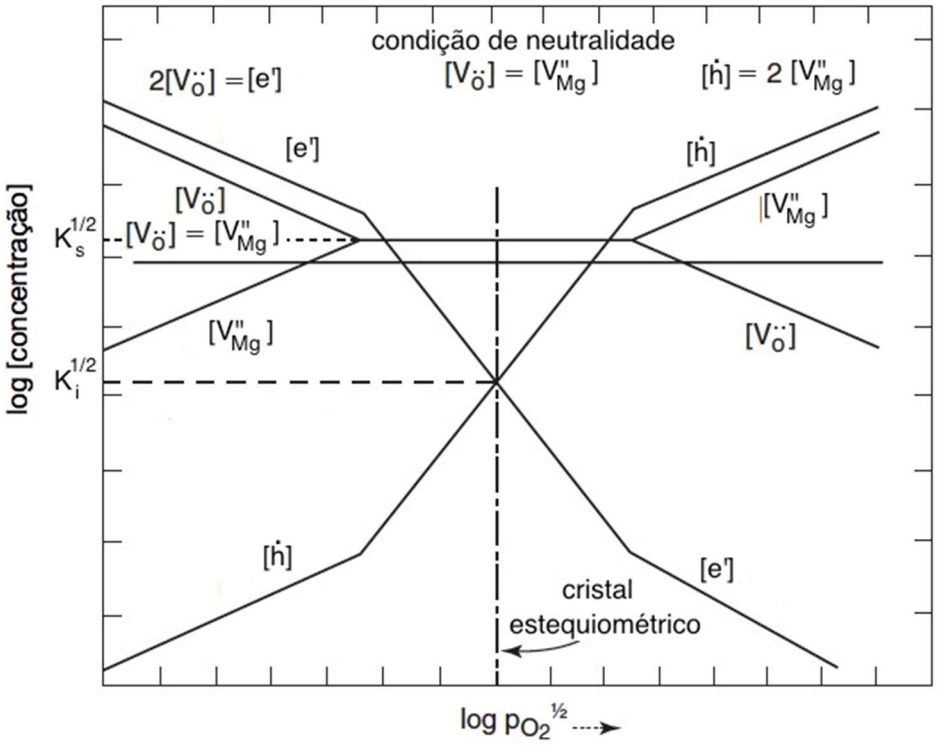


Figura 12.18- Diagrama de Brouwer esquemático da concentração de defeitos a uma dada temperatura como uma função da pressão parcial de oxigênio para um MgO puro. Adaptada da Ref. 12.7.

REFERÊNCIAS

12.1- F. C. Campbell, Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. ASM International, 2008.

12.2- A. Khellaf et al., Quenching Studies of Lattice Vacancies in High-Purity Aluminium. Materials Transactions, 43(2002)186.

12.3- R. O. Simmons and R.W. Balluffi, Measurements of Equilibrium Vacancy Concentrations in Aluminum. Physical Review, 117(1960)52.

12.4- P. A. Varotsos and K. D. Alexopoulos, Thermodynamics of Point Defects and their Relation with Bulk Properties. Elsevier Science Publishers, 1986.

12.5- M. Doyoma, Vacany-Solute Interactions in Metals. Journal of Nuclear Materials, 69(1978)350

12.6- R. J. D. Tilley, Defects in Solids. John Wiley & Sons, 2008.

12.7- Y. M. Chiang, D. P. Birnie III and W. D. Kingery et al., Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. John Wiley & Sons, 1997.

EXERCÍCIOS

1) Determine a fração molar de sítios atômicos que são lacunas para o Pb a 327ºC (temperatura de fusão do Pb). Suponha que a entalpia de formação de uma lacuna é de 0,55eV. Considere desprezível a entropia de formação de lacunas.

2) Calcule o número de lacunas de equilíbrio por m^3 para o Cu a 1000ºC. A entalpia de formação de uma lacuna é 0,9eV; a massa atômica e a densidade do Cu (a 1000ºC) são 63,5g/mol e 8,4g/cm^3, respectivamente. Despreze a entropia de formação de lacunas.

3) Medições dilatométricas e de difração de raios-X a altas temperaturas em um cristal puro cúbico de face centrada (4 átomos por célula) forneceram os seguintes valores:

T (K)	a_o (m)	V (m^3/mol)
1391,2	$3{,}7023 \times 10^{-10}$	$7{,}6404 \times 10^{-6}$
1667,5	$3{,}7115 \times 10^{-10}$	$7{,}6992 \times 10^{-6}$

Determine a entropia e a entalpia de formação de lacunas por mol.

4) A entalpia molar de formação de uma lacuna de Al (CFC; z=12) é de 72,5kJ/mol. Avalie a energia de ligação para formar uma dilacuna se a fração molar de dilacunas é igual a 0,5% da

fração molar de lacunas simples na temperatura de fusão do Al (660ºC).

5) Escreva a equação química de formação de: a) defeitos Frenkel e Schottky em MO_2; b) defeitos Schottky em Cu_2O; c) defeitos Frenkel em CaF_2.

6) Defeitos Frenkel e Schottky são intrínsecos ao cristal no qual eles ocorrem. Enquanto ambos os defeitos podem se formar em cristais compostos, somente um deles pode se formar em um cristal elementar puro. Identifique qual desses defeitos pode ser formar em um cristal elementar e explique por que isso não é possível para o outro defeito.

7) a) Considere a incorporação de Si em SiO_2. Escreva a equação química que descreve a formação de lacuna de oxigênio com carga dupla e elétrons.
b) Escreva a equação de defeito para a incorporação de M em M_uO_v, considerando a formação de lacuna de oxigênio completamente ionizada e elétrons. Valência de M igual a **z**.

8) Considere o cristal estequiométrico Si_3N_4 isolado de sua vizinhança. Os seguintes defeitos podem se formar no sistema: V_{Si}, Si_i, V_N, N_i. Escreva as condições para o equilíbrio que permitem calcular as concentrações ou frações molares desses defeitos a qualquer temperatura.

9) Seja a formação de íons metálicos intersticiais completamente ionizados e de elétrons em um óxido com excesso de metal: $M_{2+y}O_3$. Determine a concentração de defeitos como uma função da pressão parcial de oxigênio. A equação química de formação de defeitos é:

$$\tfrac{3}{2}O_O^x + M_M^x = M_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3e' + \tfrac{3}{4}O_2(g)$$

10) Escreva a equação química para a formação de lacunas de oxigênio completamente ionizadas, considerando: a) elétrons deslocalizados na banda de condução; b) que os defeitos eletrônicos estão localizados como defeitos de valência (M'_M), quando o oxigênio é perdido na reação: $M_2O_3=M_2O_{3-x}+(x/2)O_2(g)$.

11) O MgO na forma intrínseca contém defeitos Schottky. Contudo, em condições oxidantes a equação de reação de defeitos é: $\tfrac{1}{2}O_2(g) = O_O^x + V''_{Mg} + 2\dot{h}$.
A constante de equilíbrio determinada experimentalmente vale:

$$K_{ox}=\exp(-610000/RT)$$

Determine a concentração de defeitos à temperatura de 2480K em ar ($P_{O_2} = 0,21\text{atm}$).

12) Suponha que a alumina, Al_2O_3, está em equilíbrio com uma fase gasosa e que o Al não volatiza. Negligencie a presença de impurezas, bem como a interação entre os defeitos. O componente na fase gasosa é O_2 e a lista de entidades que devem existir no cristal de Al_2O_3 inclui: Al_{Al}^{x}, O_{O}^{x}, $Al_{i}^{\bullet\bullet\bullet}$, O_{i}'', V_{Al}''' e $V_{O}^{\bullet\bullet\bullet}$, bem como elétrons deslocalizados. Usando como critério de equilíbrio estável a minimização da energia livre de Gibbs e as restrições associadas à conservação da estrutura, do número de átomos e da eletroneutralidade, determine as equações químicas de defeitos.

13) Considere a perda de oxigênio no Fe_2O_3 originando o óxido não estequiométrico Fe_2O_{3-x}, onde a perda de oxigênio implica na formação de lacunas de oxigênio. A equação é:

$$2Fe_{Fe}^{x} + O_{O}^{x} = 2Fe_{Fe}' + V_{O}^{\bullet\bullet} + \tfrac{1}{2}O_2(g), \quad \Delta G_R$$

Suponha ΔG_R=3eV, $P_{O_2} = 10^{-6}\text{atm}$ e T=1200ºC.

a) Determine a concentração de lacunas de oxigênio.

b) Se a densidade do Fe_2O_3 é 5,24g/cm^3 e sua massa molecular é 159,69g/mol, calcule a número de lacunas de oxigênio por m^3.

Respostas

Capítulo 2

1) Irreversível

4) a) Verdadeira; b) Falsa

6) a) $P_1 = P_0 V_0^{5/3} V_1^{-5/3}$ b) $W = \frac{3}{2}(P_1V_1 - P_0V_0)$ c) $\Delta U = W = \frac{3}{2}(P_1V_1 - P_0V_0)$

Capítulo 3

1) $dG = \left(-S + \frac{C_P}{T\alpha}\right)dT - \frac{1}{\alpha}dS \quad dG = \left(-S\frac{\beta}{\alpha} + V\right)dP - \frac{S}{V\alpha}dV \quad dU = \left(C_P - \frac{TV\alpha^2}{\beta}\right)dT + \left(-P + \frac{T\alpha}{\beta}\right)dV$

2) $dU = \left(C_P\frac{\beta}{\alpha} - TV\alpha\right)dP + \left(\frac{C_P}{V\alpha} - P\right)dV \quad \Delta U' = 7200J$

3) a) $Q = -RT\ln\frac{P_2}{P_1}$ b) $Q = \frac{C_P P}{R}(V_2 - V_1)$ c) $Q = C_V(T_2 - T_1)$

4) a) $V_1 = 0,025m^3/mol \quad V_2 = 0,05m^3/mol$ b) $3741,3J/mol$ c) $6235,5J/mol$

d) $6235,5J/mol$ e) $14,41J/Kmol$

5) a) $25315,5J/mol$ b) $-36718,1J/mol$

6) a) $5,08x10^4 Pa \quad 481,1K \quad 366,7K$ b) $Q_{1\to2} = 0 \quad Q_{2\to3} = 1426,7J/mol \quad Q_{1\to3} = 1621,8J/mol$

c) $W_{1\to2} = -1426,7J/mol \quad W_{2\to3} = 0 \quad W_{1\to3} = -1621,8J/mol$

7) -2881,4J/mol

8) a) 833,9K b) 2757,3J/mol

9) a) $0,013$ b) 5077,4J/mol

10) a) $T_i = 216,5K \quad T_f = 288,7K$ b) $Q = -32,7J/mol \quad W = 933,3J/mol$

c) $\Delta U = 900,6J/mol \quad \Delta S = 0,22J/Kmol$

11) $4,34x10^8 Pa$

12) a) $500atm$ b) $-1,80J/Kmol$

13) a) $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ b) $P = P_0\exp\left(-\frac{Mg}{RT}z\right)$

14) 0,32J/molK

15) ≈14500atm

16) 1K

17) $2,128Katm^{-1}$

18) a) $Q = 0 \quad W_T = 15000J = \Delta U \quad \Delta H = 20000J$ b) Não. c) 66,7J/K d) Q=ΔH=20000J

Capítulo 4

1) $321,43\text{K} \quad U'_{1e} = 8017,1\text{J} \quad U'_{2e} = 20042,64\text{J}$

2) $233,3\text{K} \quad 2,91\times10^{5}\text{Pa}$ b) $5819,8\text{J} \quad 2909,9\text{J} \quad 13,3\times10^{-3}\text{m}^3 \quad 6,7\times10^{-3}\text{m}^3$

3) $U' = \left(20P/n\right)V'^2$

4) b) $50,2^{\circ}\text{C}$ c) $0,95\text{J/Kmol}$

5) a) $T' = \dfrac{gh}{C_{Pb}+C_A} + 293$ b) Menor

6) $V = 0,4V_0 + \dfrac{3nRT_0}{5\left(P_a + \dfrac{Mg}{A}\right)}$ e $T = \dfrac{\left(P_a + \dfrac{Mg}{A}\right)}{nR}0,4V_0 + 0,6T_0$

7) a) $C_V \ln\dfrac{T_0}{T_1}$ b) $\dfrac{C_V(T_1 - T_0)}{T_0}$ c) $\Delta S_T > 0$

Capítulo 5

1) a) $7,29\times10^{7}\text{Pa}$ b) $2,27\times10^{7}\text{Pa}$ c) $-1,55^{\circ}\text{C}$

2) a) $134,2^{\circ}\text{C}$ b) $46,6\text{kJ/mol}$

3) $162,5\text{kJ}$

4) a) $195,2\text{K} \quad 5933,7\text{Pa}$ b) $\Delta H_F = 5,7\text{kJ/mol} \quad \Delta H_v = 25,5\text{kJ/mol} \quad \Delta H_{sub} = 31,2\text{kJ/mol}$

5) 0,08K

6) a) $-13,8\text{MPa/K} \quad 22,2\text{MPa/K}$ b) 1263kg/m^3

7) $7,56\text{x}10^{9}\text{Pa}$

8) 2593kg/m^3

9) 26,5Pa

10) 1778K

Capítulo 6

1) $N_1/N = 0,8 \quad N_2/N = 0,2$

2) $U_A > U_B \quad S_A < S_B$

3) b) Mais provável: [3,3]; maior energia: [0,6].

4) a) $167,3\text{K}$ b) [4,2] Ω=15

5) γ=6x10^{-5}J/K^{2}mol; θ=213,6K

6) $T = 2425,9\text{K}$

7) $8,97\text{J/Kmol}$

Capítulo 7

1) $P_{O_2} = 0,232atm \quad P_{N_2} = 0,755atm \quad P_{Ar} = 0,013atm$

3) a) Ω=1099,5J/mol b) $\Delta\bar{G}^{ex}_{Mn} = 175,9J/mol \quad \Delta\bar{G}^{ex}_{Fe} = 395,8J/mol$ c) $-10160,4J/mol$

4) 2,37K

5) a) $\ln\gamma_{Cd} = 0,425x^2_{Zn} + 0,30x^3_{Zn} \quad a_{Cd} = 0,733 \quad a_{Zn} = 0,416$

b) $\Delta\mu_{Cd} = -1826,7J/mol \quad \Delta\mu_{Zn} = -5168,9J/mol$

7) a) $G^0_A = 45000J/mol \quad G^0_B = 40000J/mol \quad G^0 = 42000J/mol$

b) $\mu_A = 37500J/mol \quad a_A = 0,3 \quad \mu_B = 35600J/mol \quad a_B = 0,52$

c) $G = 36360J/mol \qquad \Delta G_m = -5640J/mol$

8) a) $\%W_{Sn} = 15\% \quad \%W_{Pb} = 85\% \quad x_{Sn} = 0,235 \quad x_{Pb} = 0,765$

b1) $a_{Sn} = 0,235 \quad \Delta\mu_{Sn} = -6020,04J/mol \quad a_{Pb} = 0,765 \quad \Delta\mu_{Sn} = -1113,58J/mol$

b2) $\Delta\mu_{Sn} = -5434,82J/mol \quad a_{Sn} = 0,271 \quad \Delta\mu_{Pb} = -1058,35J/mol \quad a_{Pb} = 0,775$

9) a) $\Delta S^{ex}_m = x_{Al}(1-x_{Al})(2,4+0,9x_{Al}) \quad \Delta S_m = \Delta S^{ex}_m - R\left[x_{Al}\ln x_{Al} + (1-x_{Al})\ln(1-x_{Al})\right]$

b) $\Delta H^{ex}_m = \Delta H_m = x_{Al}x_{Zn}\left(9600+3600x_{Al}\right)$ c) $\Delta\bar{H}_{Al} = 9600 - 12000x_{Al} - 4800x^2_{Al} + 7200x^3_{Al}$

d) $\gamma_{Al} = \exp\left(\dfrac{(1-x_{Al})\left(8400-2100x_{Al}-6300x^2_{Al}\right)}{RT}\right) \quad a_{Al} = \gamma_{Al}x_{Al}$

Capítulo 8

1) 1329K; 0,55

3) 0,61

5) 754K x_B=0,03 a 0,97

6) $x^{\alpha}_B = 0,32 \quad 20300J/mol$

7) $x^{\beta}_B = 0,85 \quad \Omega = 22662,3J/mol \quad \Delta G^{\alpha}_m = -976,4J/mol \quad \Delta H^0_B = 12305,6J/mol$

8) 38093,9 / mol; 2291K

9) $x^{\alpha}_B = 4,96\% \quad x^{\beta}_B = 95,04\% \quad x^{\ell}_B = 80,03\%$

10) $860K \quad x^e_B = 0,62$

11) $x^{\alpha}_B = 10\% \quad x^{\beta}_B = 79,8\%$

12) $m_{\alpha} = 0,83kg \quad m_{Fe_3C} = 0,17kg \quad m_{perlita} = 0,94kg$

14) b) $\%W^{MgO(ss)}_{Al_2O_3} = 12 \quad \%W^{\ell}_{Al_2O_3} = 44 \quad f_{MgO} = 0,44 \quad f_{\ell} = 0,56$

c) $\%W_{Al_2O_3}^{MgO(ss)} = 0 \quad \%W_{Al_2O_3}^{esp} = 72 \quad f_{MgO} = 0,58 \quad f_{esp} = 0,42$

16) b1) $f_\beta^{pr} = 0,16 \; f_{eut} = 0,84$ b2) $f_\alpha = 0,71 \; f_\beta = 0,29$ b3) $0,84$ b4) $f_\alpha^{eut} = 0,85 \; f_\beta^{eut} = 0,15$

17) 700ºC: $\%W_{Zn}^{\gamma} = 69 \; \%W_{Zn}^{\ell} = 80 \; f_\gamma = 0,45 \; f_\ell = 0,55$; 600ºC: Fase $\delta \Rightarrow \%W_{Zn}^{\delta} = 75$

500C: $\%W_{Zn}^{\gamma} = 68 \quad \%W_{Zn}^{\varepsilon} = 78 \quad f_\gamma = 0,3 \quad f_\varepsilon = 0,7$

Capítulo 9

1) $f_\alpha = 0,27 \quad f_\beta = 0,31 \quad f_\gamma = 0,42$

2) $f_\alpha = 0,43 \quad f_\beta = 0,13 \quad f_\gamma = 0,44$

3) c) eutéticos ternários: a, c peritéticos ternários: b, d; d) Y e) Ponto eutético ternário **a**
f) 24%A e 45%B g) A, B, Y

4) a) M: composto binário de fusão incongruente; N: composto binário de fusão congruente
b) BC, BN, AN, AM, CM, BM, MN d) Eutético ternário: c, b Peritético ternário: a
e) M f) b g) 45%B e 18%C h) $f_B = 0,09 \quad f_N = 0,37 \quad f_M = 0,54$

5) a) Triângulo de Alkemade: spinel-MgO-forsterite b) ≈14%Al_2O_3; ≈28,3%SiO_2
$f_\ell = 0,7 \quad f_{MgO} = 0,3$ c) ≈15,5%Al_2O_3; ≈32%SiO_2 $f_\ell = 0,64 \quad f_{MgO} = 0,36$
d) ≈20,6%Al_2O_3; ≈28,5%SiO_2 e) $f_{Fo} = 0,45 \quad f_{spinel} = 0,14 \quad f_{MgO} = 0,41$

6) a) Composto binário de fusão incongruente: En=enstatita; b) 1º sólido: forsterita, T≈1520ºC; 2º sólido: enstatita, T≈1470ºC c) 22%An e 48%Fo $f_\ell = 0,9 \quad f_{Fo} = 0,1$
d) ponto eutético ternário E; 52%An e 16%Fo e) $f_{Qz} = 0,04 \quad f_{An} = 0,20 \quad f_{En} = 0,76$

7) a) XY; 38%X, 43%Y b) T=1000ºC; $f_\ell = 0,71 \quad f_{XY} = 0,29$ c) 53%X, 17%Y;
$f_{XY} = 0,72 \quad f_{XZ} = 0,10 \quad f_Z = 0,18$

8) Os produtos finais: δ, B, ε.

10) $f_\alpha = 0,58 \quad f_\ell = 0,28 \quad f_\beta = 0,14$; $f_\alpha = 0,65 \quad f_\beta = 0,25 \quad f_\gamma = 0,10$

11) a) Fusão congruente: $NaF.MgF_2$ e $KF.MgF_2$; Fusão incongruente: $2KF.MgF_2$
b) Eutéticos ternários: a, b, c Peritético ternário: d d) T>1150ºC e) ≈35%NaF e ≈6%MgF_2;
$f_{2KF.MgF_2} = 0,61 \quad f_{KF} = 0,19 \quad f_{NaF} = 0,20$

Capítulo 10

1) a) $1,21 \times 10^{45}$ b) $K_2 = K_1^2$

2) $x'_{CO}(\%) = 56,75 \quad x'_{H_2O}(\%) = 6,75 \quad x'_{CO_2}(\%) = 18,25 \quad x'_{H_2}(\%) = 18,25$

3) $-217,66 kJ$

4) $241,7$

5) $\Delta H^0 = 50907J \quad \Delta S^0 = 110,7J/K$

6) a) $2,1\times10^{-8}$ b) $-141,0kJ$ c) A reação é espontânea

7) $0,52atm$

8) a) -1185kJ b) $105J/K \rightarrow 1mol\ de\ MgO$ c) 290kJ d) ≈1530ºC

9) Não

10) 0,82

11) 0,996atm

12) Utilizando o diagrama de Ellingham determine:

a) $3,2\times10^{-12}atm$ b) $1,27\times10^{33}$ c) 10^4 d) Cr metálico não irá oxidar e) 10^3 f) $10^{-22}atm$

13) a) $x_{H_2O}(\%) = 3,45\times10^{-2}$ b) O teor de umidade não é afetado pela pressão da atmosfera

14) a) $562,6ºC$ b) Fe_3O_4

Capítulo 11

1) 0,08g

2) a) $70,59cm$ b) $70,07cm$ c) $10,4cm$

3) 3,52atm

4) 3,58x10^{-4}m; 0,477N/m

5) 1307,2K

6) a) 0,613J/m^2; b) M se espalhará no contorno de grão Cu-Cu

7) $\gamma^{sv} = 2,34J/m^2 \quad \gamma^{cg} = 0,816J/m^2$

8) 0,502μm

9) 2,1x10^{-9}m

10) a) $-2,227\times10^{-20}J$ b) $n*(5K) = 5,3\times10^7 \quad n*(200K) = 8,3\times10^2$

11) $V_\infty = 111,11cm^3 \quad K = 0,0075(kPa)^{-1}$

Capítulo 12

1) 2x10^{-4}

2) 2,2x10^{25}lacunas/m^3

3) $\Delta H_V = 121,2kJ/mol \quad \Delta S_V = 4,3J/Kmol$

4) -0,18eV

5) a) $M_M = V_M + M_i \quad O_O = V_O + O_i$ defeitos Frenkel e $\phi = V_M + 2V_O$ defeito Schottky

b) $\phi = 2V'_{Cu} + V^{\bullet\bullet}_O$

c) $Ca_{Ca}^{x} = V_{Ca}'' + Ca_i^{\bullet\bullet}$ e $F_F^x = V_F^{\bullet} + F_i'$

6) Defeitos Frenkel

7) $Si(g)(SiO_2) = Si_{Si} + 2V_O^{\bullet\bullet} + 4e'$ b) $M(g)(M_uO_v) = M_M^x + \frac{v}{u} V_O^{+uz/v} + e'$

8) $x_{V_{Si}} x_{Si_i} = C_1 \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right)$ $x_{V_N} x_{N_i} = C_2 \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right)$ $\left(x_{V_{Si}}\right)^3 \left(x_{V_N}\right)^4 = C_3 \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right)$

$-x_{V_{Si}} + x_{V_N} + x_{Si_i} - x_{N_i} = 0$

9) $[e] = 3[M_i] = \left(3K_{Mi}\right)^{1/4} \left(P_{O_2}\right)^{-3/16}$

11) $[h]=2[V_{Mg}]=3{,}90 \times 10^{-5}$

12) $Al_{Al}^x = V_{Al}''' + Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$ $3O_2(g) + 12e' = 6O_O^x + 4V_{Al}'''$ $O_2(g) + 4e' = 2O_i''$ $\phi = 2V_{Al}''' + 3V_O^{\bullet\bullet}$

13) a) $1{,}82 \times 10^{-3}$ b) $1{,}08 \times 10^{26}\ \text{lacunas} / \text{m}^{-3}$