



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

$$dG = -S.dT + V.dP$$

Para uma transformação isotérmica

$$dG = V.dP = \frac{R.T}{P}.dP \Rightarrow G(P_2, T) - G(P_1, T) = R.T.\ln \frac{P_2}{P_1}$$

Se $P_1 = P^\circ$ e $P_2 = P$

$$G(P, T) - G(P_0, T) = R.T.\ln \frac{P}{P_0}$$

Se $P^\circ = 1\text{atm}$

$$G = G^\circ + R.T.\ln P$$

Para uma mistura gasosa

$$dG = -S.dT + V.dP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)\right)_{T, n_j} = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \bar{V}_i$$

$$\bar{V}_i = \frac{R.T}{p_i}$$

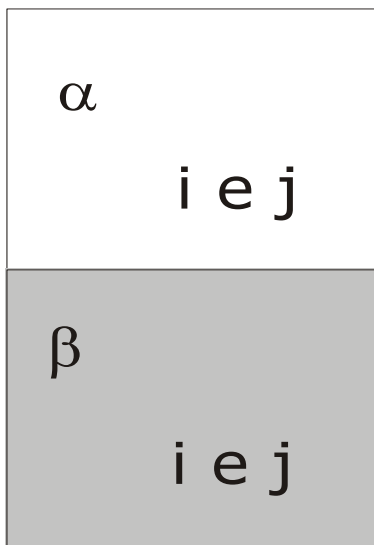
$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \bar{G}_i = \mu_i$$

$$\int_{G^\circ}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = \int \bar{V}_i . dp = \int_{p_i=1}^{p_i} \frac{R.T}{p_i} . dp$$

$$\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} = \bar{V}_i \Rightarrow d\bar{G}_i = \bar{V}_i . dP$$

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = R.T . \ln\left(\frac{p_i}{1}\right) = R.T . \ln p_i$$

Termodinâmica



$$G_{\text{sistema}} = G^{\alpha} + G^{\beta}$$

ou

$$dG_{\text{sistema}} = dG^{\alpha} + dG^{\beta}$$

$$dG = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i \cdot dn_i = \sum_{i=1}^{i=n} \bar{G}_i \cdot dn_i$$

$$dG_{\text{sistema}} = dG_i^{\alpha} + dG_i^{\beta} = \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} \cdot dn_i^{\beta}$$

$$\text{no equilíbrio } dG_{\text{sistema}} = 0$$

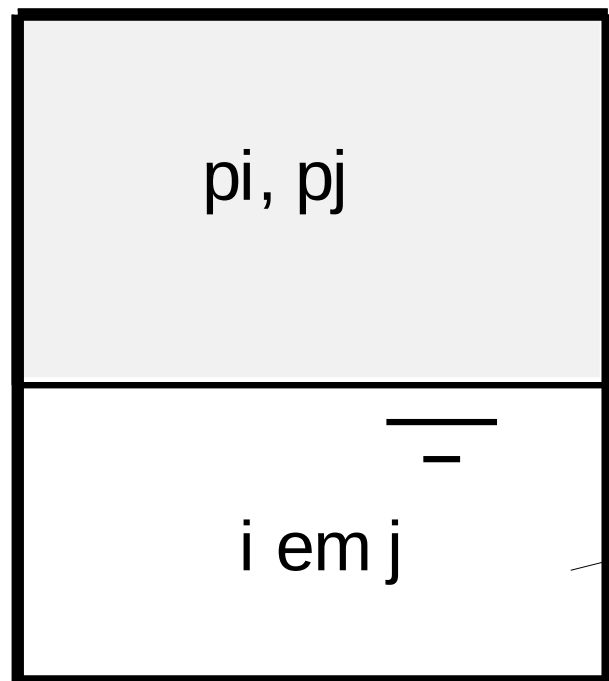
$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

No equilíbrio químico: os potenciais químicos da espécie química i devem ser iguais em todas as fases do sistema.

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

$$\bar{G}_{i,\text{gás}} - G_i^0 = R.T.\ln p_i$$

$$\bar{G}_{i,\text{gás}} = \bar{G}_{i,\text{cond}} = G_i^0 + R.T.\ln p_i$$



$$i_{\text{referência}} \rightarrow i_{\text{real}}$$

$$\Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - \bar{G}_i^* = R.T.\ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

$$X_i \quad \frac{p_i}{p_i^*} = a_i \text{ com uma referência } x_i^*$$

ATIVIDADE

$$a_i = \frac{x_i \cdot P_{\text{Total}}}{x_i^* \cdot P_{\text{Total}}} = \frac{x_i}{x_i^*}$$

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^o} = \frac{x_i}{x_i^o}$$

Para uma referência i puro

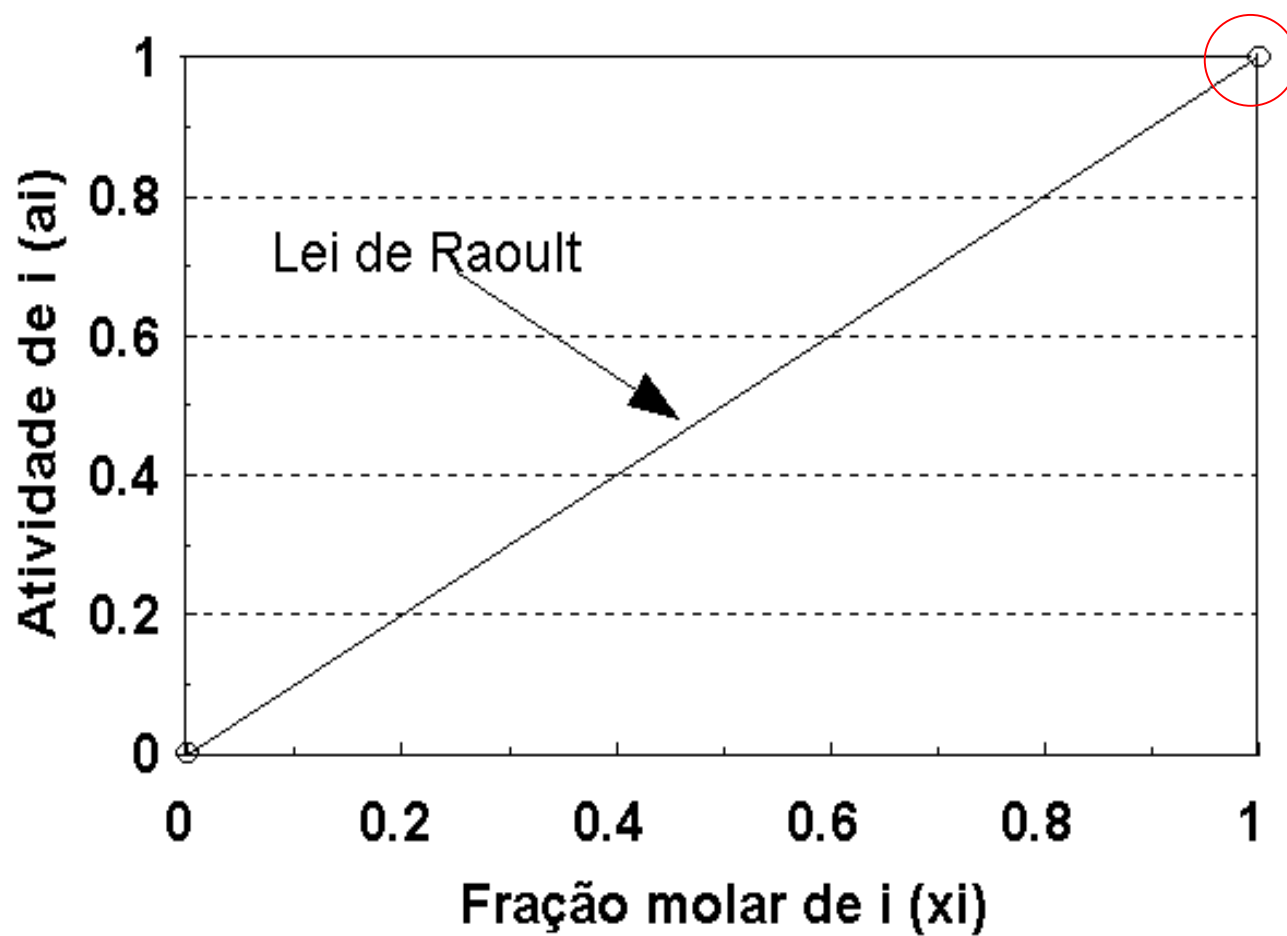
$$a_i = x_i$$

Lei de Raoult

François-Marie Raoult
Francês em 1882

$$\Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^o = R.T. \ln a_i = R.T. \ln x_i$$

ATIVIDADE RAOULTANA



TIPOS DE SOLUÇÃO

- **ATIVIDADE:**

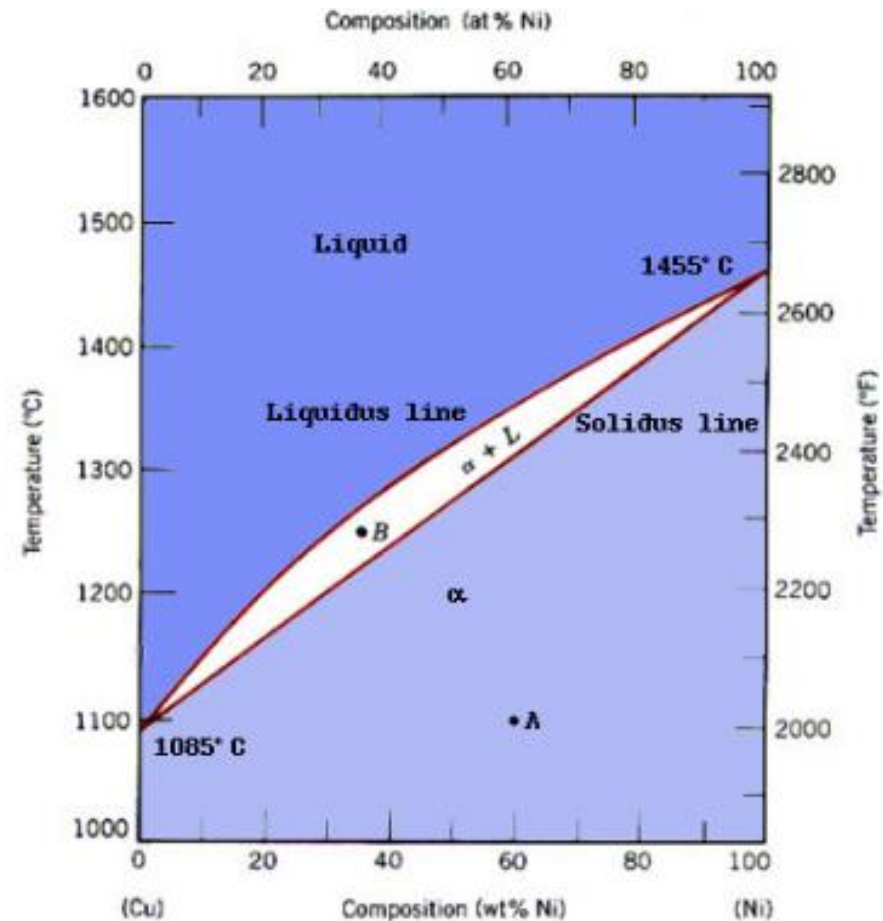
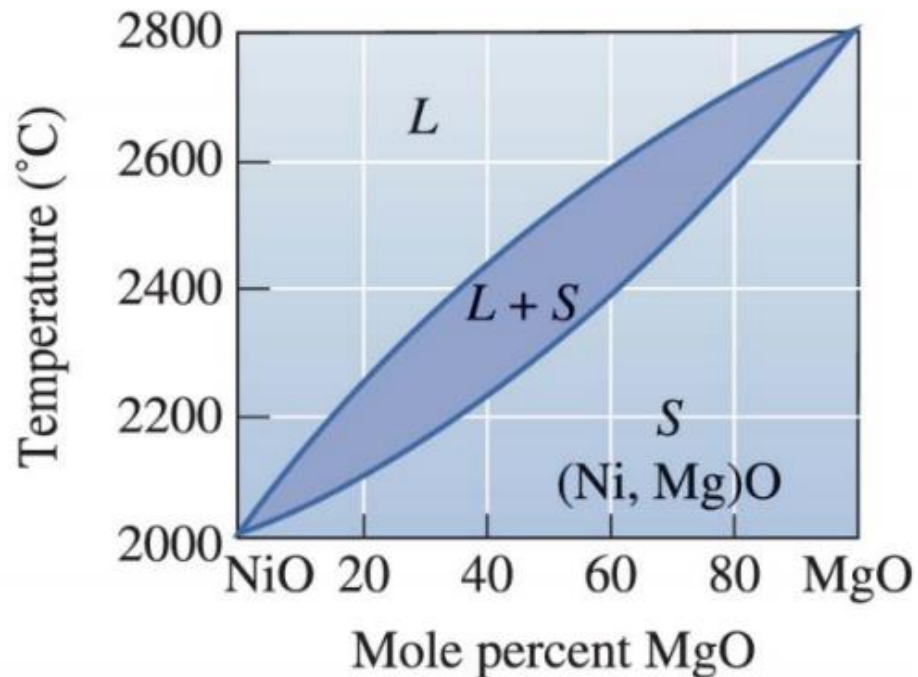
Capacidade de uma espécie química em participar de uma reação química

- **Soluções ideais:** seguem a lei de Raoult
- **Soluções reais:** há desvios

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução ideal

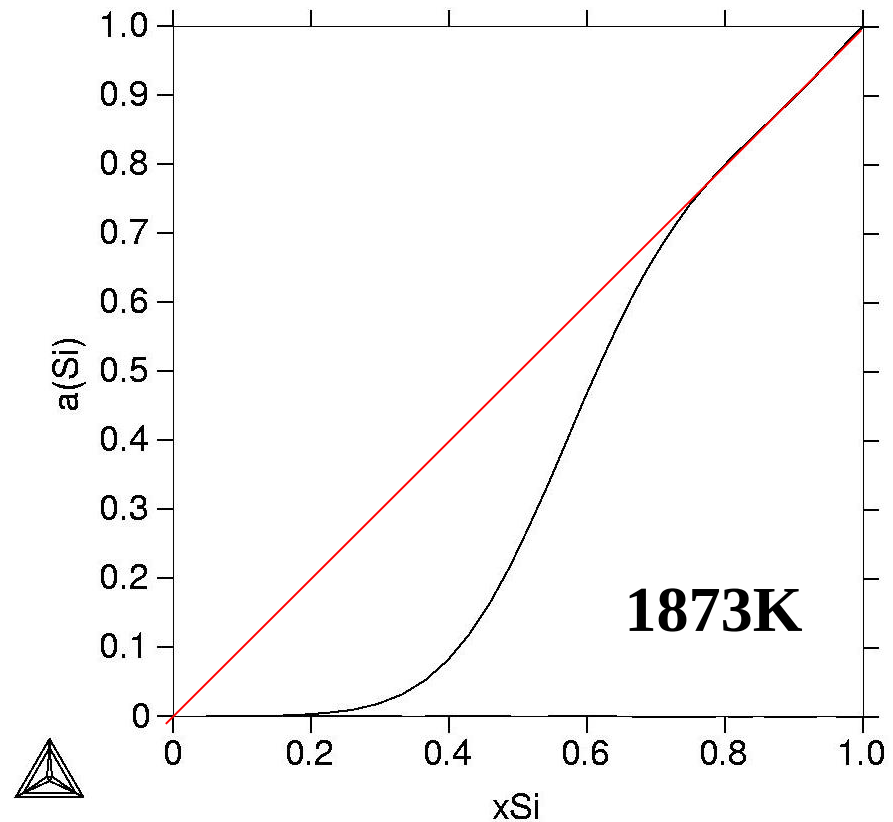
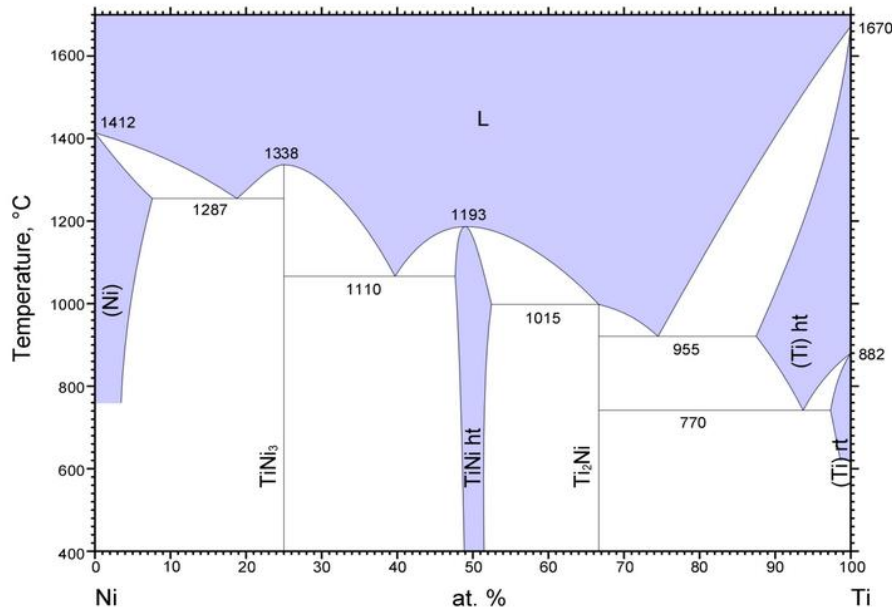
- Interação nula
- Cu-Ni, NiO-MgO,...
- Solubilidade total no sólido e/ou no líquido



TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução real

- Interação de atração
- Fe-Si, Fe-Al, Al-Ca, Cu-Ge, Ni-Ti, Si-Ti,...
- Tendência de formação de fases intermediárias



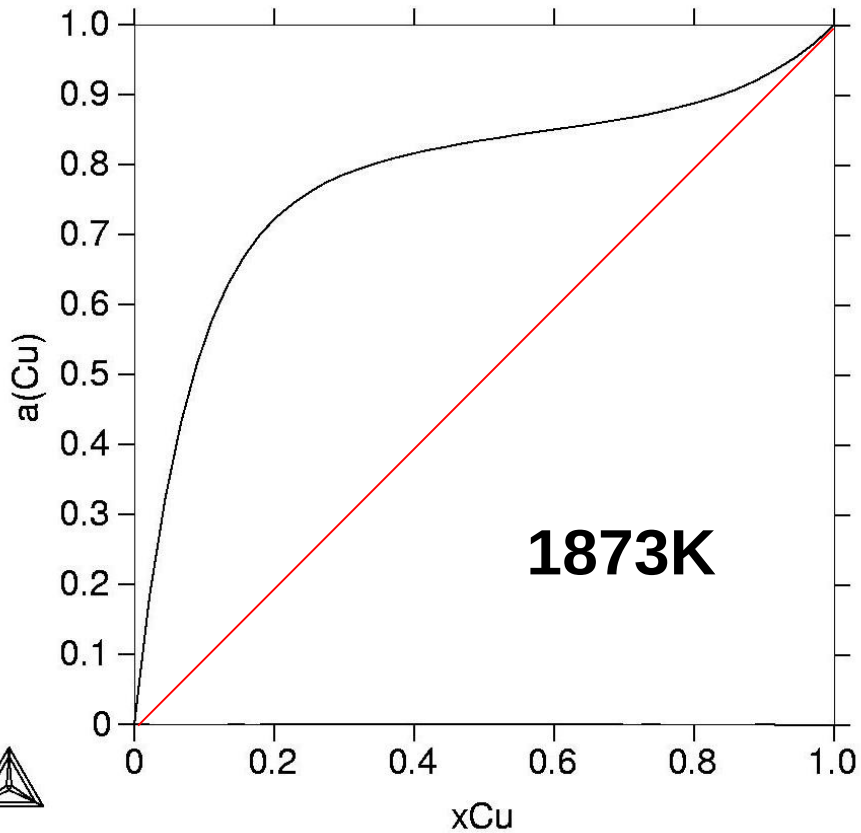
Desvio Negativo: $a_i < x_i$



METMAT

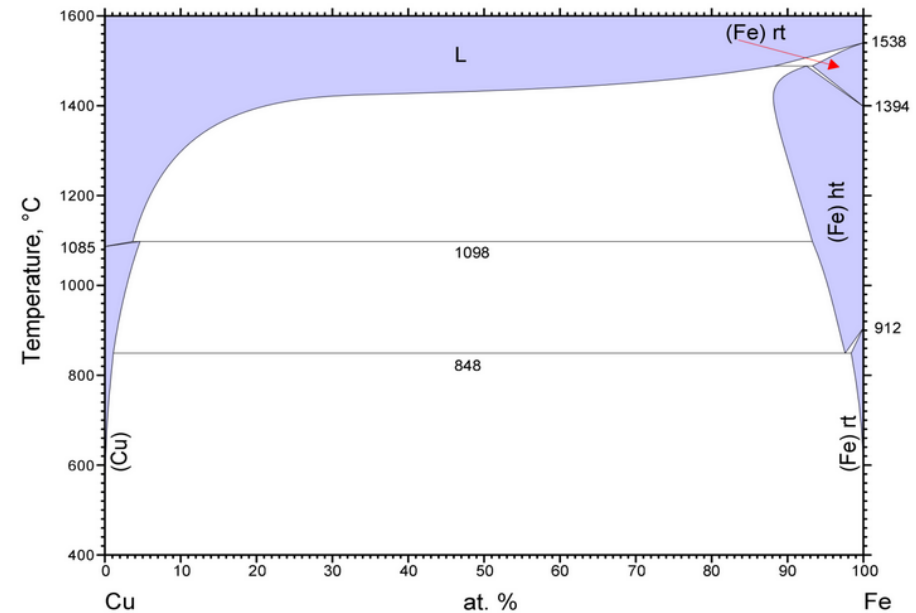
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução real



Desvio Positivo: $a_i > x_i$

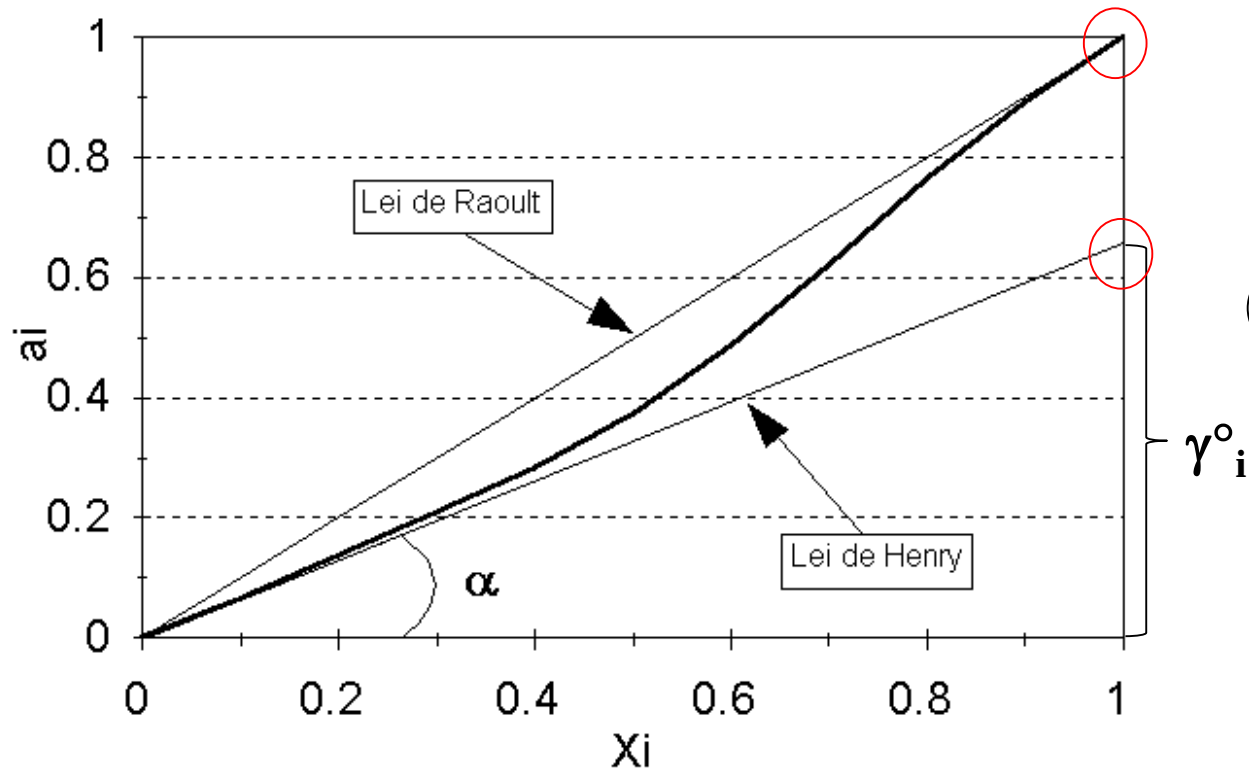
- Interação de “repulsão”
- Fe-Cu, Fe-Pb, Fe-Ca, Cu-V, Al-Bi, Ni-Mo, Si-Ge...
- Diminui o campo de miscibilidade



TIPOS DE SOLUÇÃO

- Do ponto de vista tecnológico não é possível ter em mãos informações detalhadas de todos os sistemas
- Considerando que a maioria dos sistemas de interesse são soluções diluídas
 - Modela-se somente o trecho inicial da curva de atividade
 - Tangente em $x_i = 0$ (equação de uma reta)
 - Consequência: há somente 1 ponto em comum ($x_i=0$)
 - Diferenças: são absorvidas tecnologicamente
- A concentração de referência continua sendo raoultiana ($x_i=1$)

TIPOS DE SOLUÇÃO



$$a_i = \gamma_i^\circ \cdot x_i$$

Lei de Henry

$$\text{tg} \alpha = \gamma_i^\circ$$

(em $x_i = 0$)

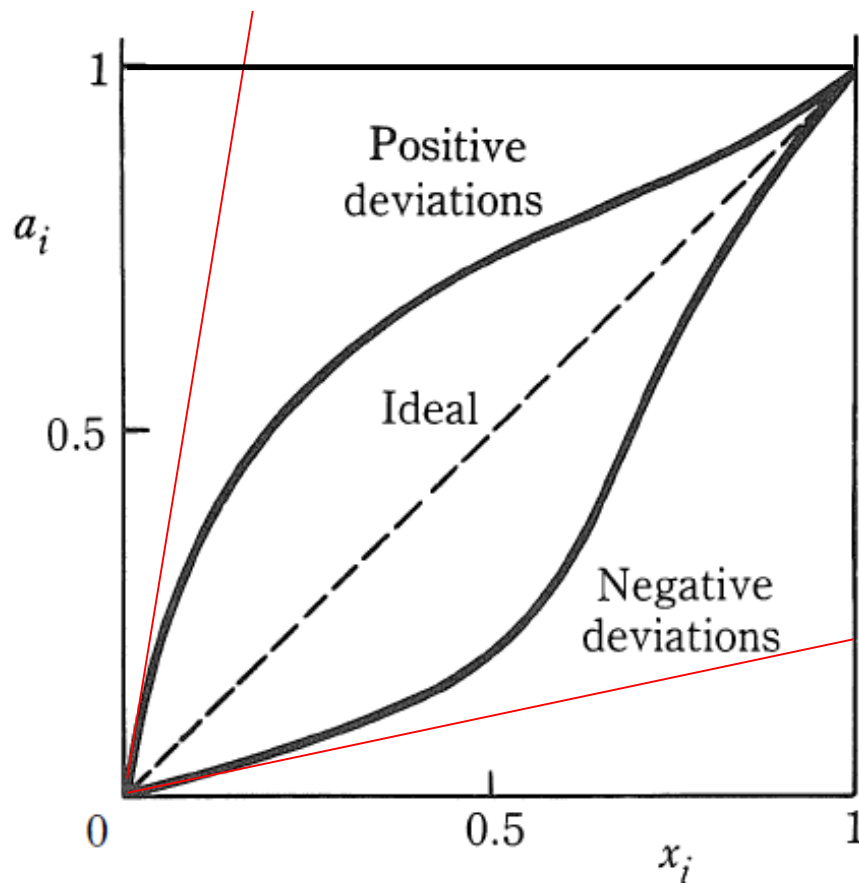
γ_i°

γ_i

**coeficiente
raoultiano
de atividade**

1803: Willian Henry, para descrever a solubilidade dos gases em líquidos

TIPOS DE SOLUÇÃO



SOLUÇÃO/DESVIO	γ_i°
real/positivo	>1
Ideal	1
real/negativo	<1

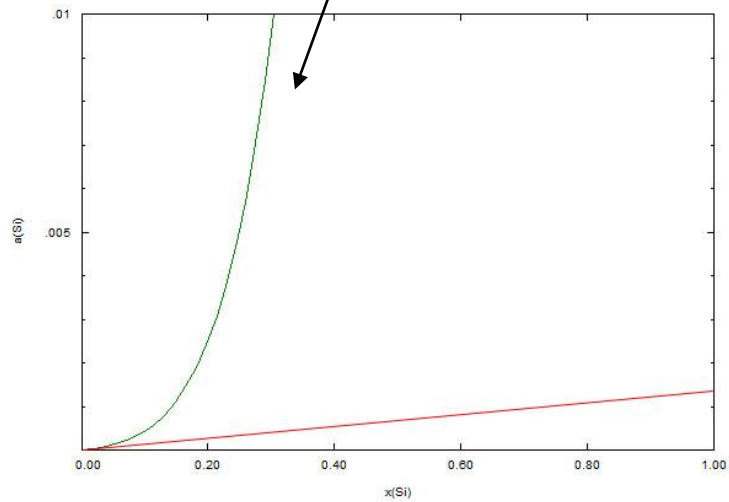
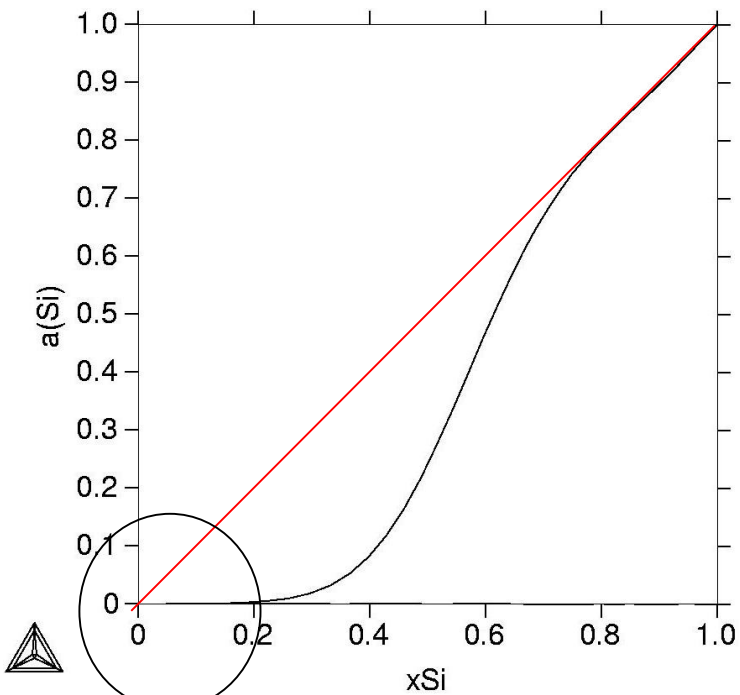
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Element i	γ_i°
Al(l)	0.029
C(gr)	0.57
Co(l)	1.07
Cr(s)	1.14
Cu(l)	8.60
$\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$	—
Mg(g)	—
Mn(l)	1.30
$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$	—
Ni(l)	0.66
$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	—
$\frac{1}{2}\text{P}_2(\text{g})$	—
$\frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g})$	—
Si(l)	0.0013
Ti(s)	0.038
V(s)	0.10
W(s)	1.20
Zr(s)	0.043

Fe líquido a **1600°C**
(há para Ni, Co, Al, Cu,...)

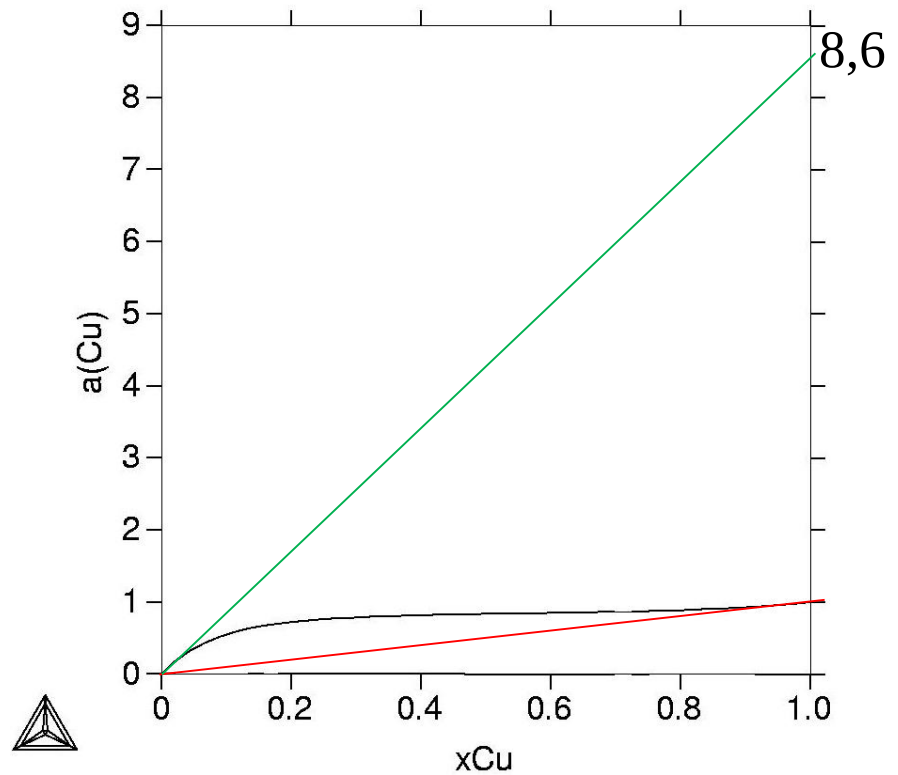
Desvio Negativo

Desvio Positivo



0,0013

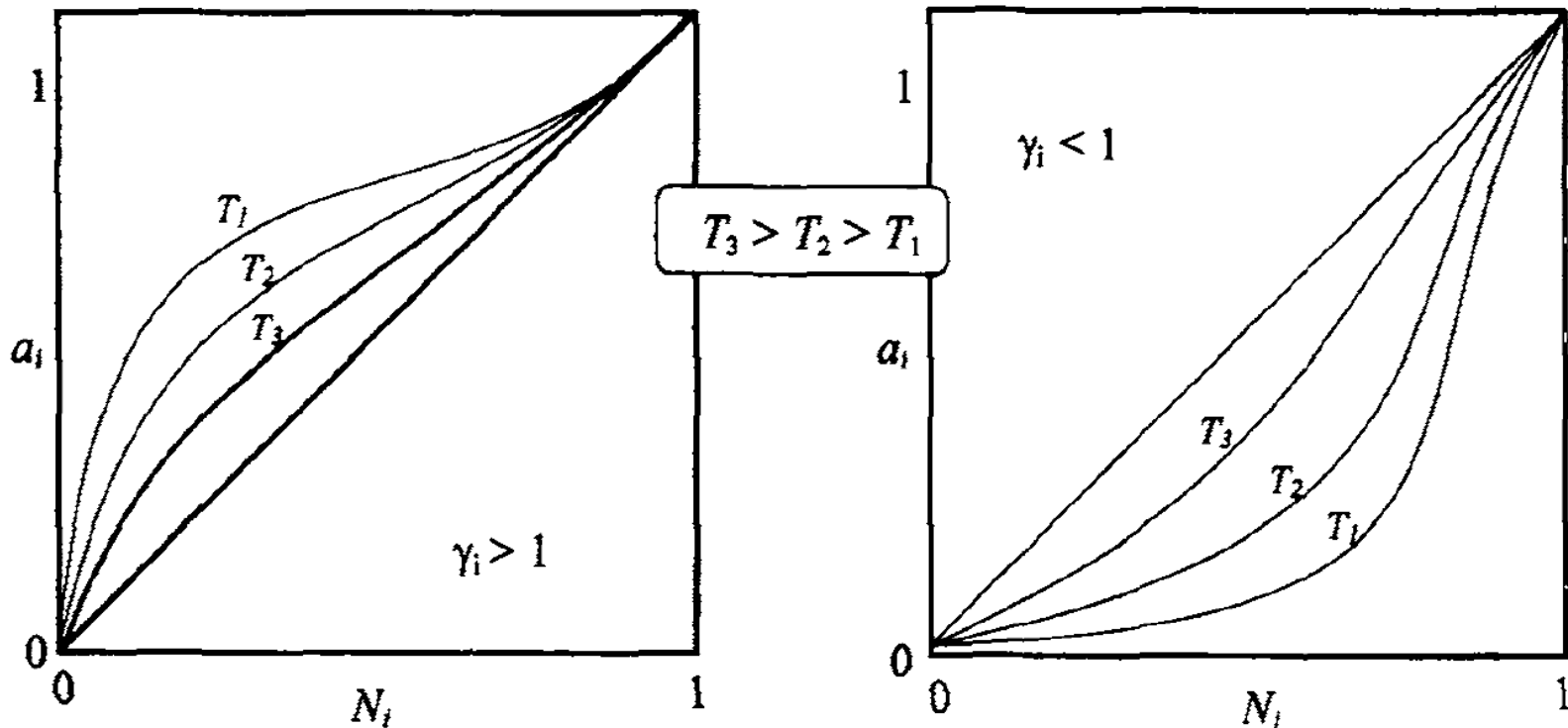
1600°C
(Fe)



8,6

EFEITO DA TEMPERATURA

Em geral o desvio da idealidade diminui com o aumento da temperatura



$$\gamma^\circ = f(1/T)$$

$$\gamma^\circ = f(T)$$