



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Integração da Equação de Gibbs-Duhem

Integração da Equação de Gibbs-Duhem

$$\sum X_i \cdot d\bar{Z}_i = 0$$

Para uma solução binária A-B: $X_A \cdot d\bar{Z}_A + X_B \cdot d\bar{Z}_B = 0$

Rearranjando:
$$d\bar{Z}_B = -\frac{X_A}{X_B} \cdot d\bar{Z}_A$$

Integrando:
$$\int_{X_B=1}^{X_B} d\bar{Z}_B = (\bar{Z}_B)_{X_B} - (\bar{Z}_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d\bar{Z}_A$$

Equação de Gibbs-Duhem

$$(\bar{Z}_B)_{X_B} - (\bar{Z}_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d\bar{Z}_A$$

De posse dos dados termodinâmicos em função da composição de um dos componentes da solução binária, é possível determinar os dados do outro componente (\bar{Z}_B) através da área sobre a curva X_A/X_B versus \bar{Z}_A

Equação de Gibbs-Duhem

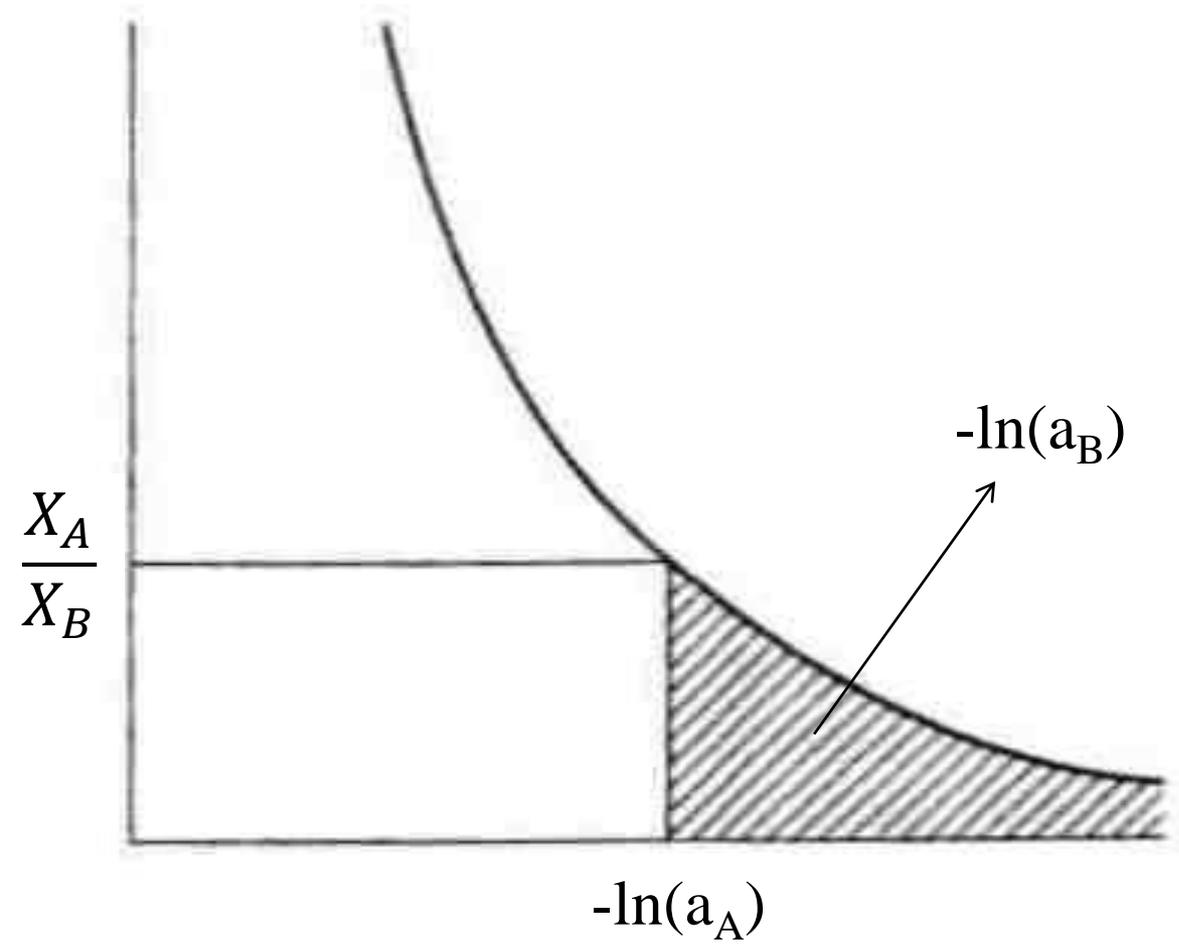
$$d\overline{G}_i = RT d \ln a_i$$

$$(\ln a_B)_{X_B} - (\ln a_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln a_A$$

Para a referência raoultina, $a_B = 1$ quando $X_B = 1$

$$(\ln a_B)_{X_B} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln a_A$$

Equação de Gibbs-Duhem

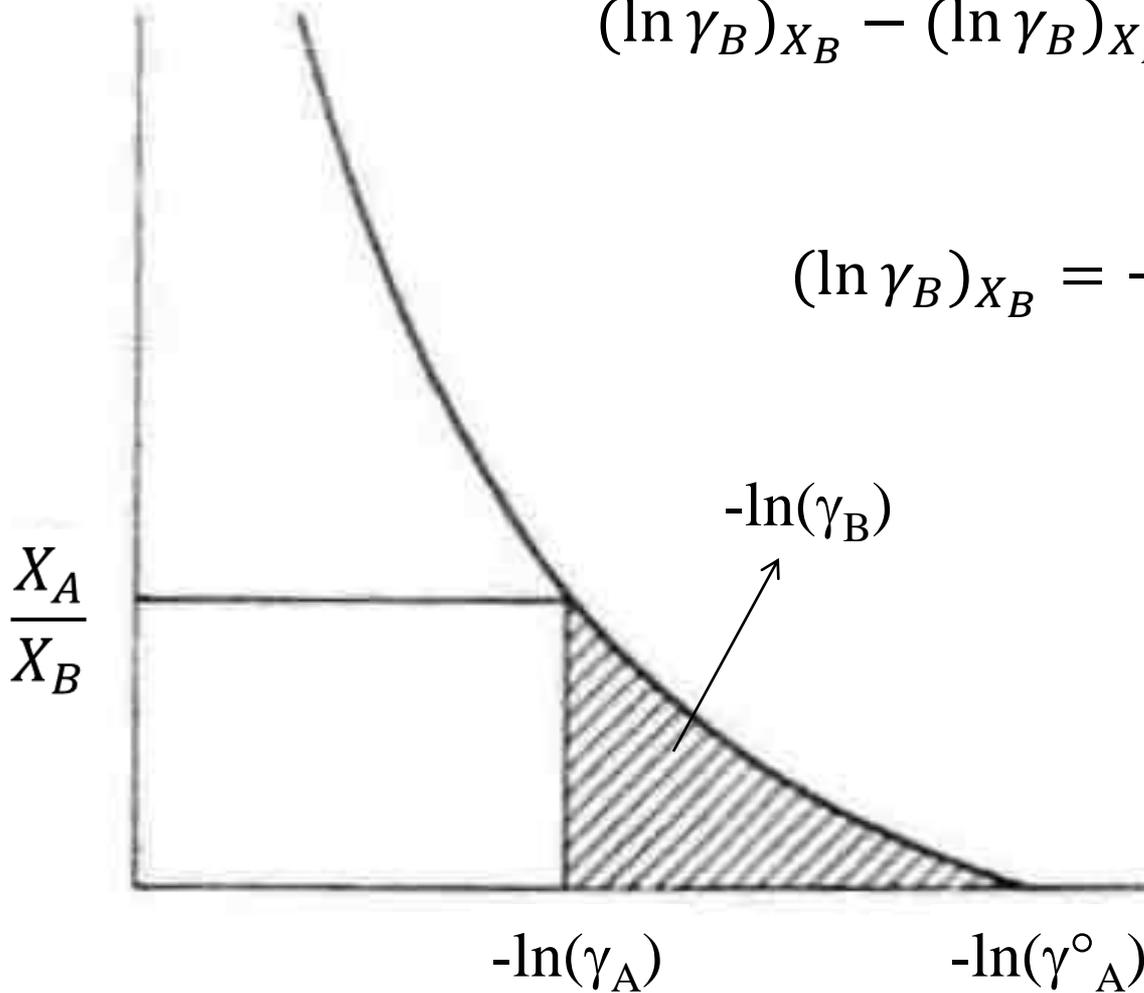




Equação de Gibbs-Duhem

$$(\ln \gamma_B)_{X_B} - (\ln \gamma_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln \gamma_A$$

$$(\ln \gamma_B)_{X_B} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln \gamma_A$$



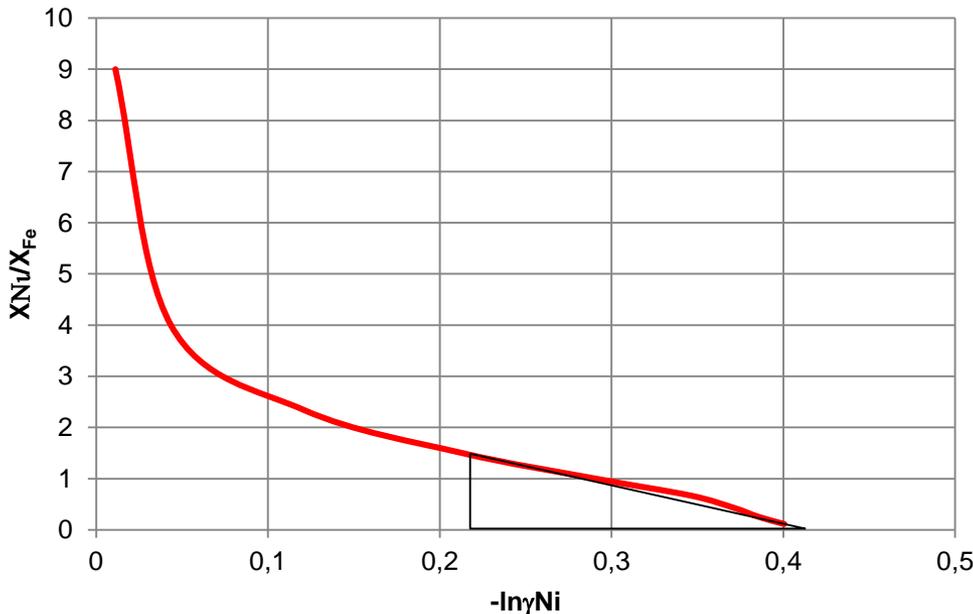


As atividades do Ni nas ligas Fe-Ni líquidas a 1600°C foram determinadas e estão apresentadas na tabela a seguir. Determine a atividade do Fe para $X_{\text{Fe}}=0,4$.

X_{Ni}	1,00	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
a_{Ni}	1,00	0,89	0,766	0,62	0,485	0,374	0,283	0,207	0,136	0,067

As atividades do Ni nas ligas Fe-Ni líquidas a 1600°C foram determinadas e estão apresentadas na tabela a seguir. Determine a atividade do Fe para $X_{Fe}=0,4$.

X_{Ni}	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
a_{Ni}	1	0,89	0,77	0,62	0,49	0,37	0,28	0,21	0,14	0,07	0
γ_{Ni}	1	0,99	0,96	0,89	0,81	0,75	0,71	0,69	0,68	0,67	
$-\ln\gamma_{Ni}$	0	0,01	0,04	0,12	0,21	0,29	0,35	0,37	0,39	0,4	
X_{Ni}/X_{Fe}		9	4	2,33	1,5	1	0,67	0,43	0,25	0,11	



$$A = (0,42 - 0,21) * 1,5 * 0,5 = 0,158$$

Portanto

$$-\ln\gamma_{Fe} = 0,158 \text{ e } \gamma_{Fe} = 0,854$$

Consequentemente:

$$a_{Fe} = 0,8541 * 0,4 = 0,342$$

Para casa

À temperatura de 1100K, PbS e MS (um sulfeto metálico hipotético) formam solução sólida em toda a faixa de composição. As pressões de vapor de PbS são dadas na tabela abaixo. Pede-se

X_{PbS}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$P_{\text{PbS}}(\text{atm} \cdot 10^{-4})$	11,7	9,5	7,0	5,0	3,5	2,6	1,7	1,0	0,66	0,33

1. determinar a atividade raoultiana do PbS a 1100K, com referência ao PbS sólido puro
2. determinar a atividade raoultiana do MS a 1100K para $X_{\text{MS}} = 0,2$ com referência ao MS sólido puro



COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

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

Para uma transformação isotérmica

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

$$\text{Se } P_1 = P^\circ \text{ e } P_2 = P$$

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

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

$$\mathbf{G = G^\circ + R \cdot T \cdot \ln P}$$

TERMODINÂMICA DOS GASES

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

Para uma mistura gasosa (T=cte)

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

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

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

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

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

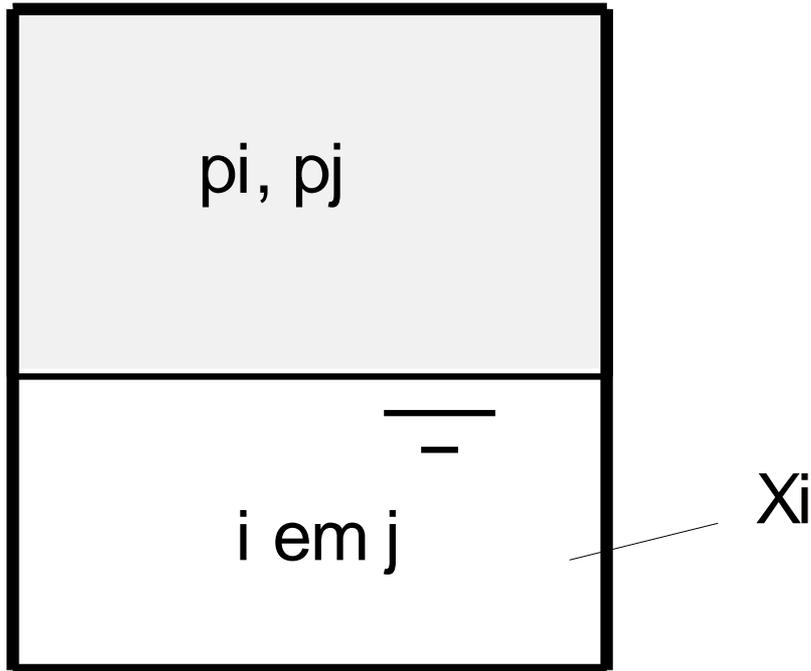
$$\bar{G}_i - G_i^\circ = R \cdot T \cdot \ln p_i$$

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

TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

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

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



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

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

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

ATIVIDADE

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

Para uma referência i puro

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} = \frac{X_i}{X_i^0}$$

$$X_i^0 = 1$$

p_i^0 = pressão de vapor de i

$$a_i = X_i$$

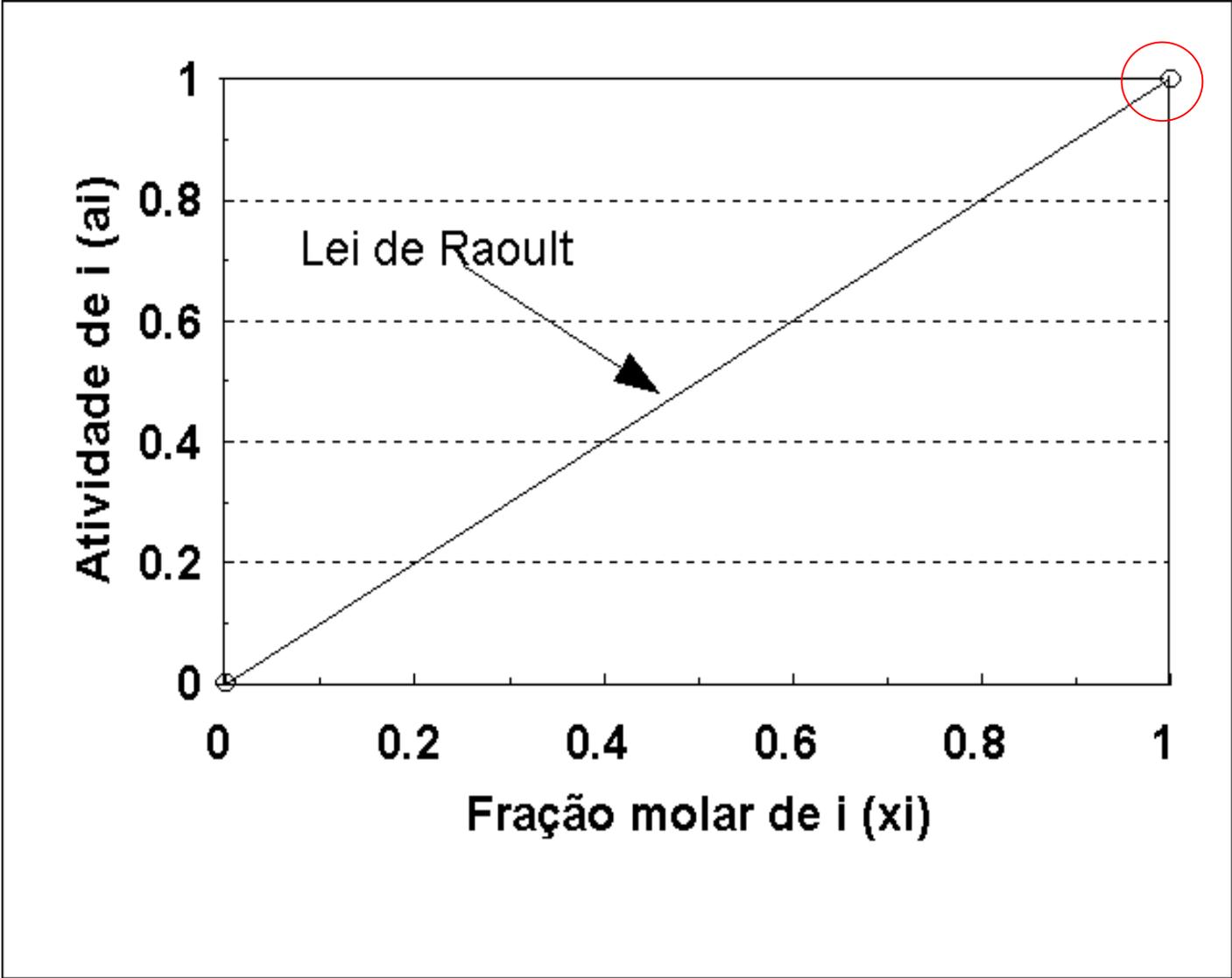
Lei de Raoult

François-Marie Raoult
Francês em 1882

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

*propriedade molar parcial de mistura ou
propriedade molar parcial relativa*

ATIVIDADE RAOULTANA



TIPOS DE SOLUÇÃO

ATIVIDADE:

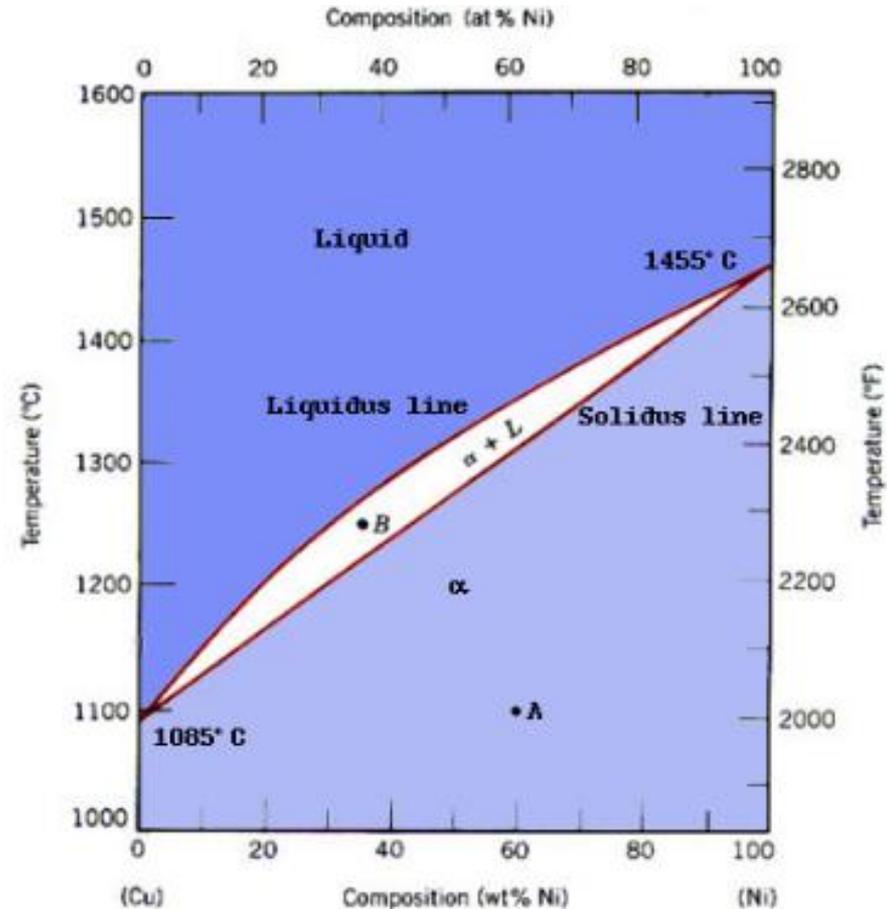
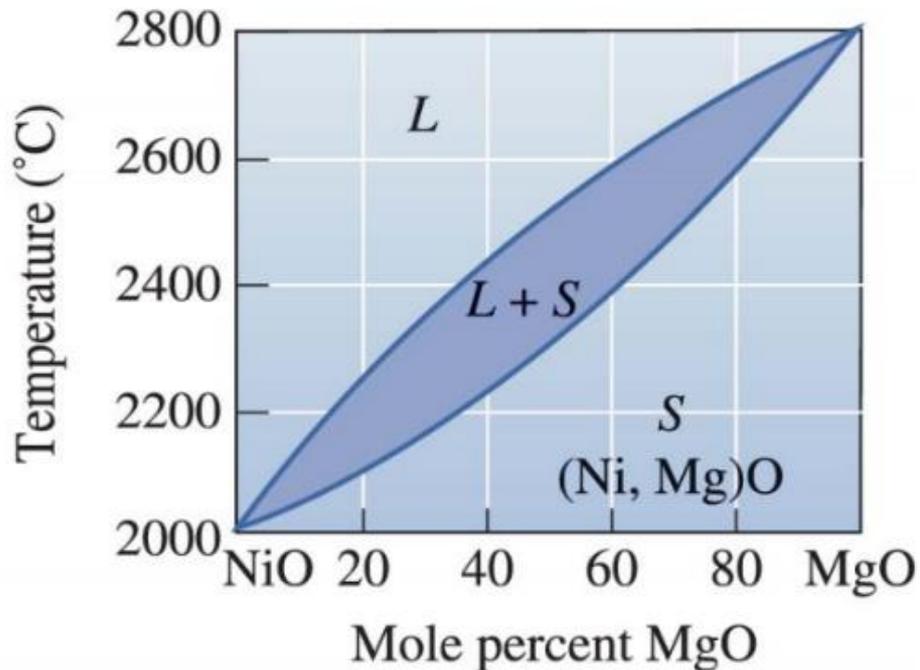
Capacidade de uma espécie química em participar de uma reação química

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

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução ideal

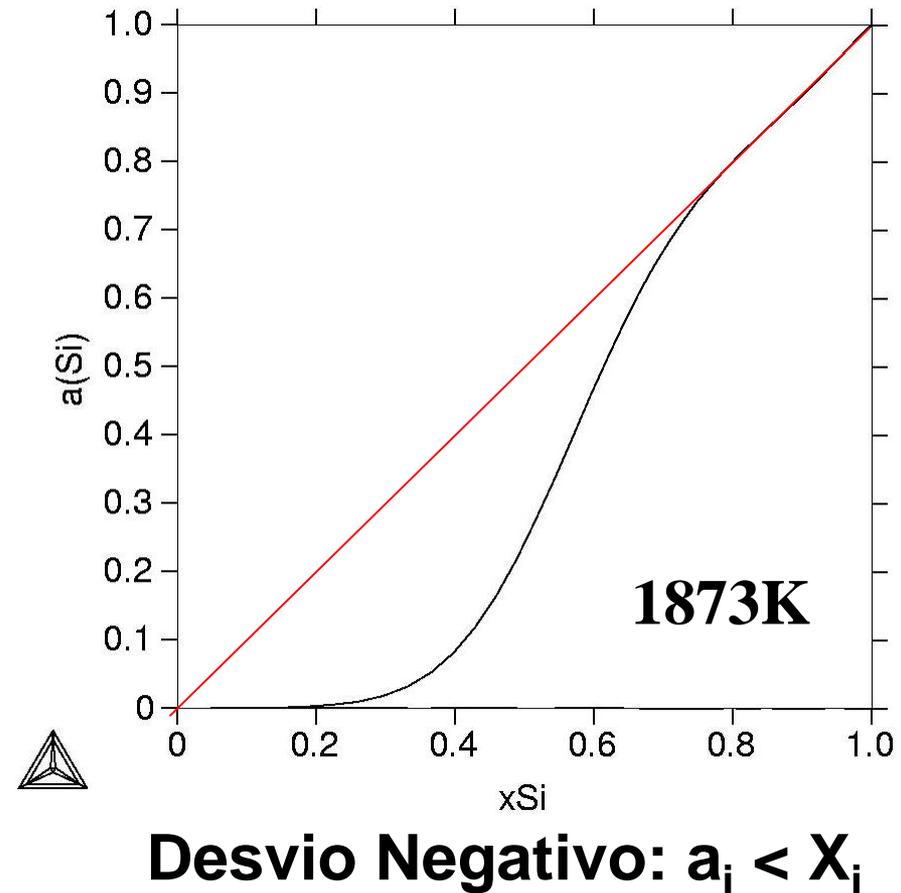
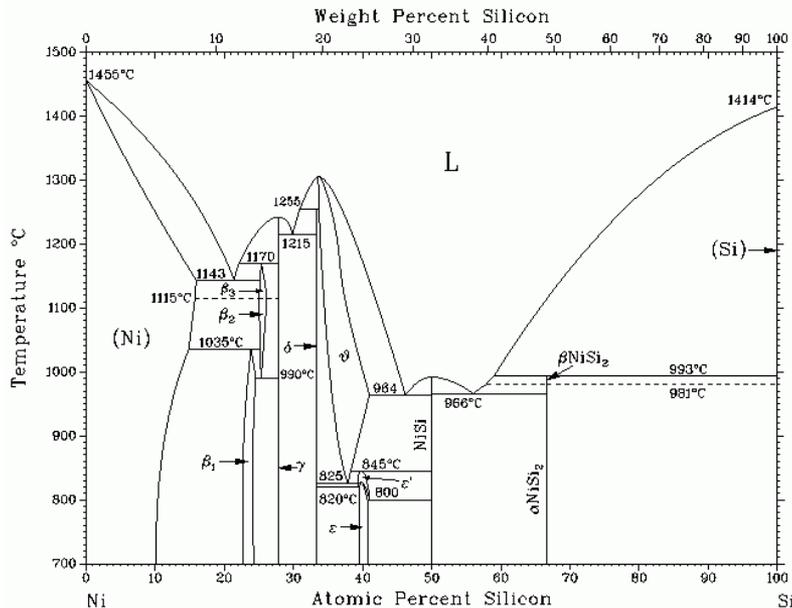
- Interação nula
- Cu-Ni, NiO-MgO,...
- Solubilidade total no sólido e/ou no líquido



TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução real

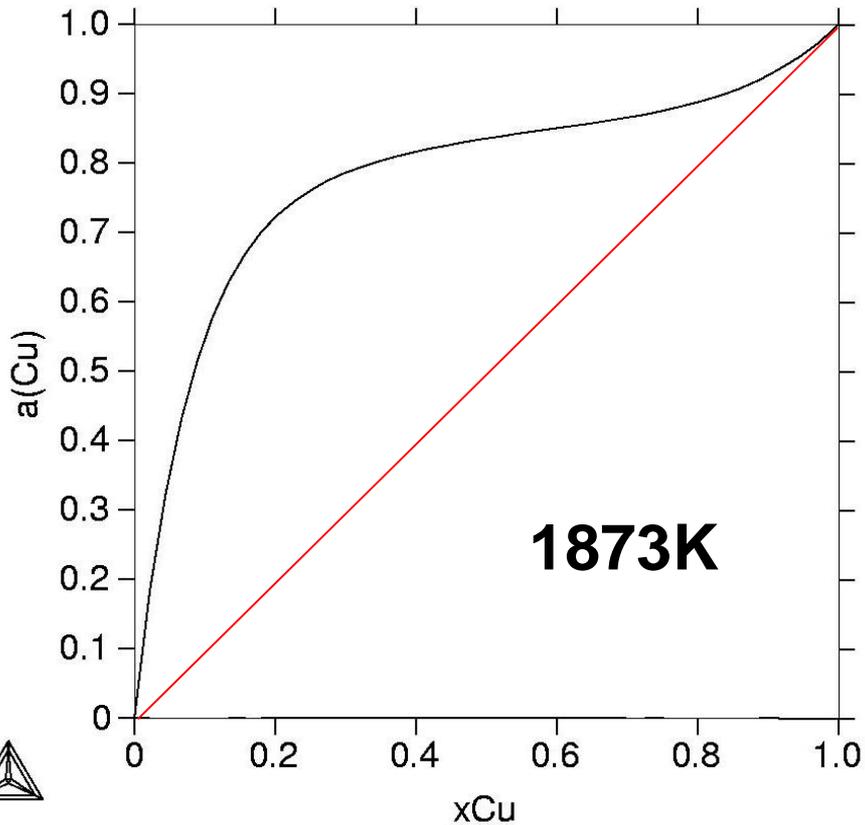
- Interação de atração
- Fe-Si, Fe-Al, Al-Ca, Cu-Ge, Ni-Ti, Si-Ti,...
- Tendência de formação de fases intermediárias



TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

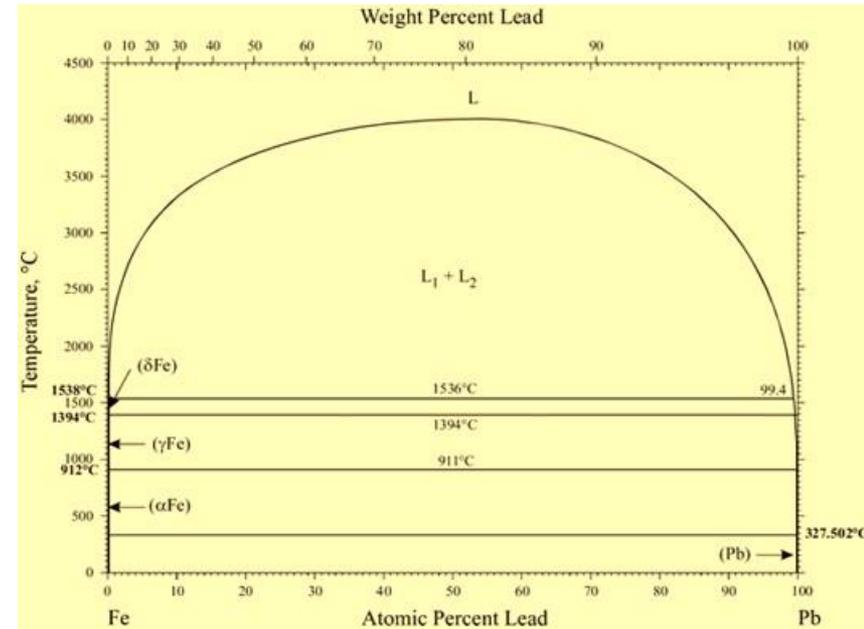


Solução real



Desvio Positivo: $a_i > X_i$

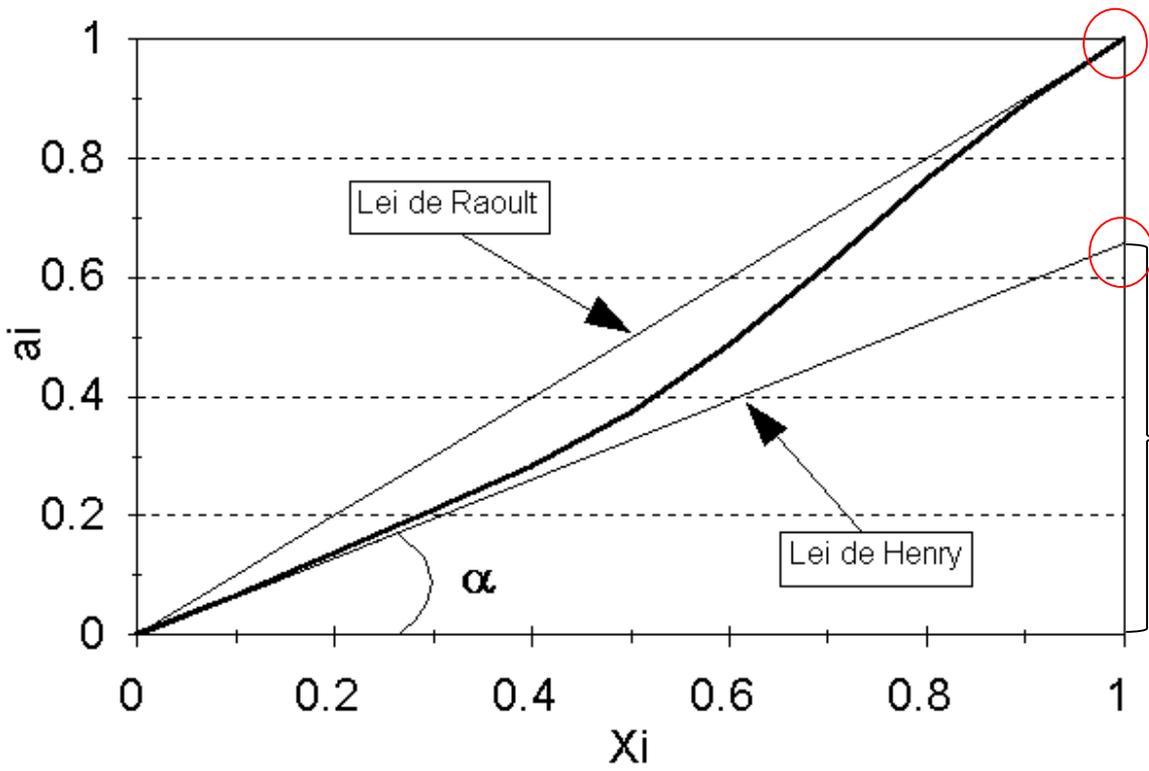
- Interação de “repulsão”
- Fe-Cu, Fe-Pb, Fe-Ca, Cu-V, Al-Bi, Ni-Mo, Si-Ge...
- Diminui o campo de miscibilidade



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

$$\text{tg}\alpha = \gamma_i^\circ \text{ (em } X_i = 0 \text{)}$$

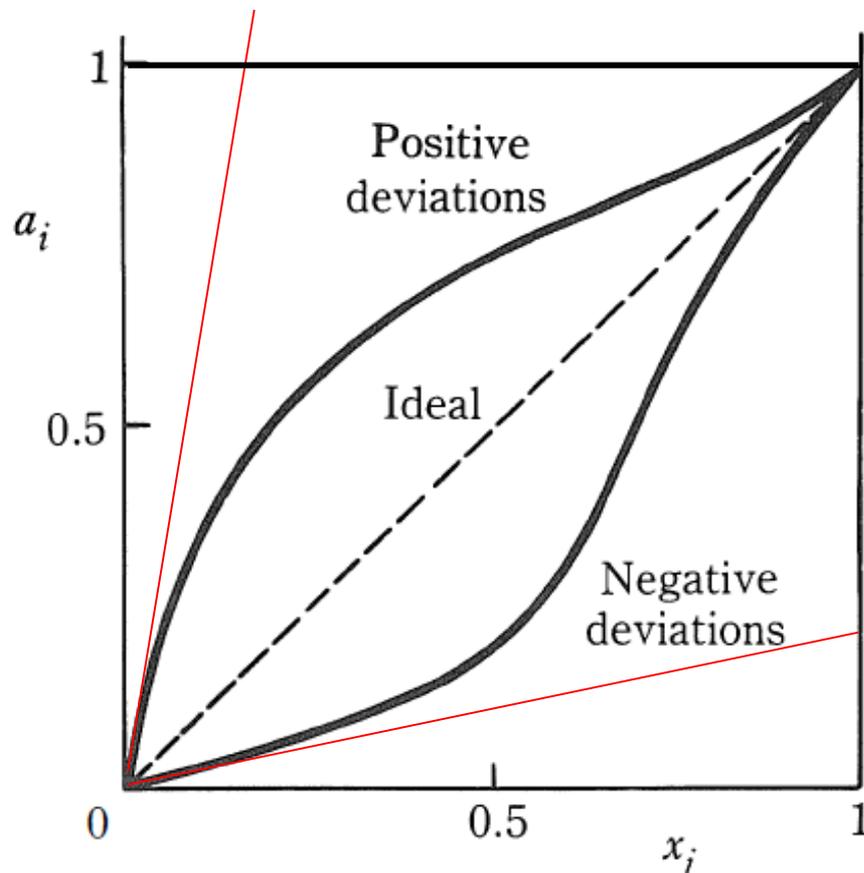
γ_i°

γ_i
**coeficiente
raoultiano**

**de atividade (em
 qq concentração)**

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
1/2H ₂ (g)	-
Mg(g)	-
Mn(l)	1.30
1/2N ₂ (g)	-
Ni(l)	0.66
1/2O ₂ (g)	-
1/2P ₂ (g)	-
1/2S ₂ (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