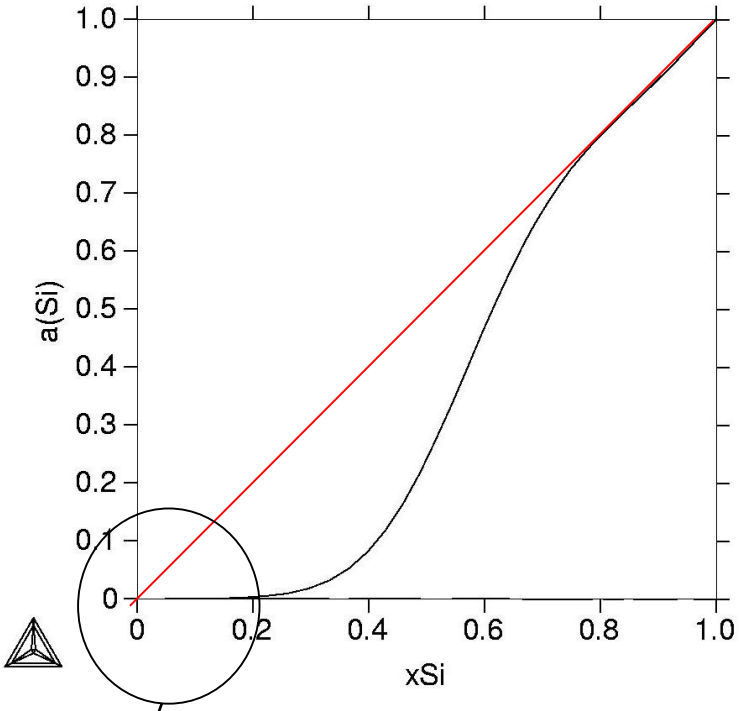
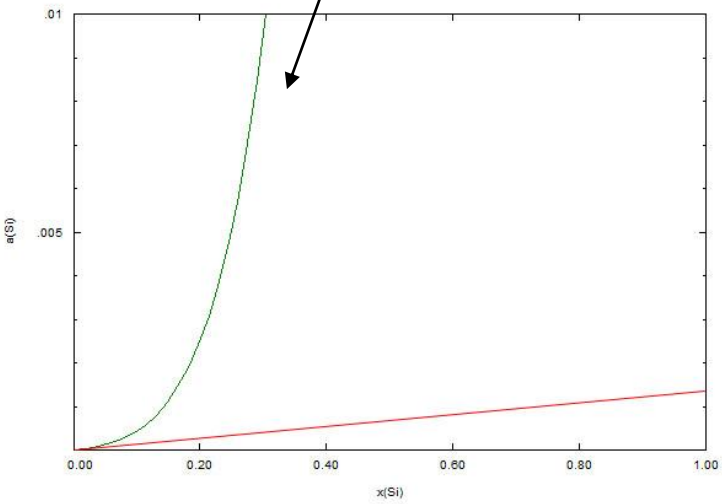
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

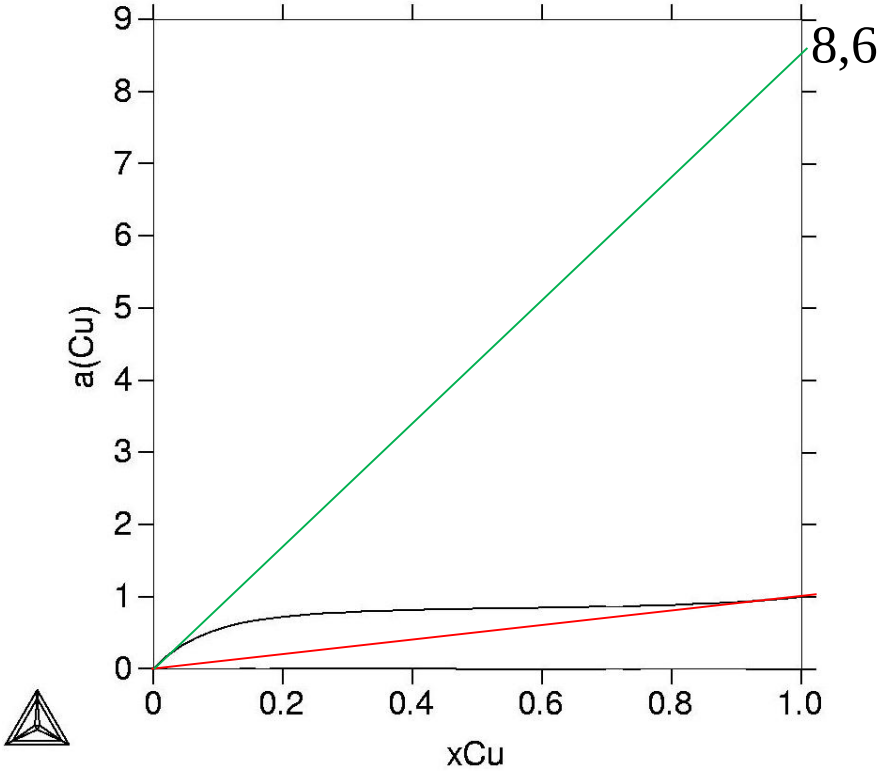
Flávio Beneduce
beneduce@usp.br

1600°C (Fe)





0,0013



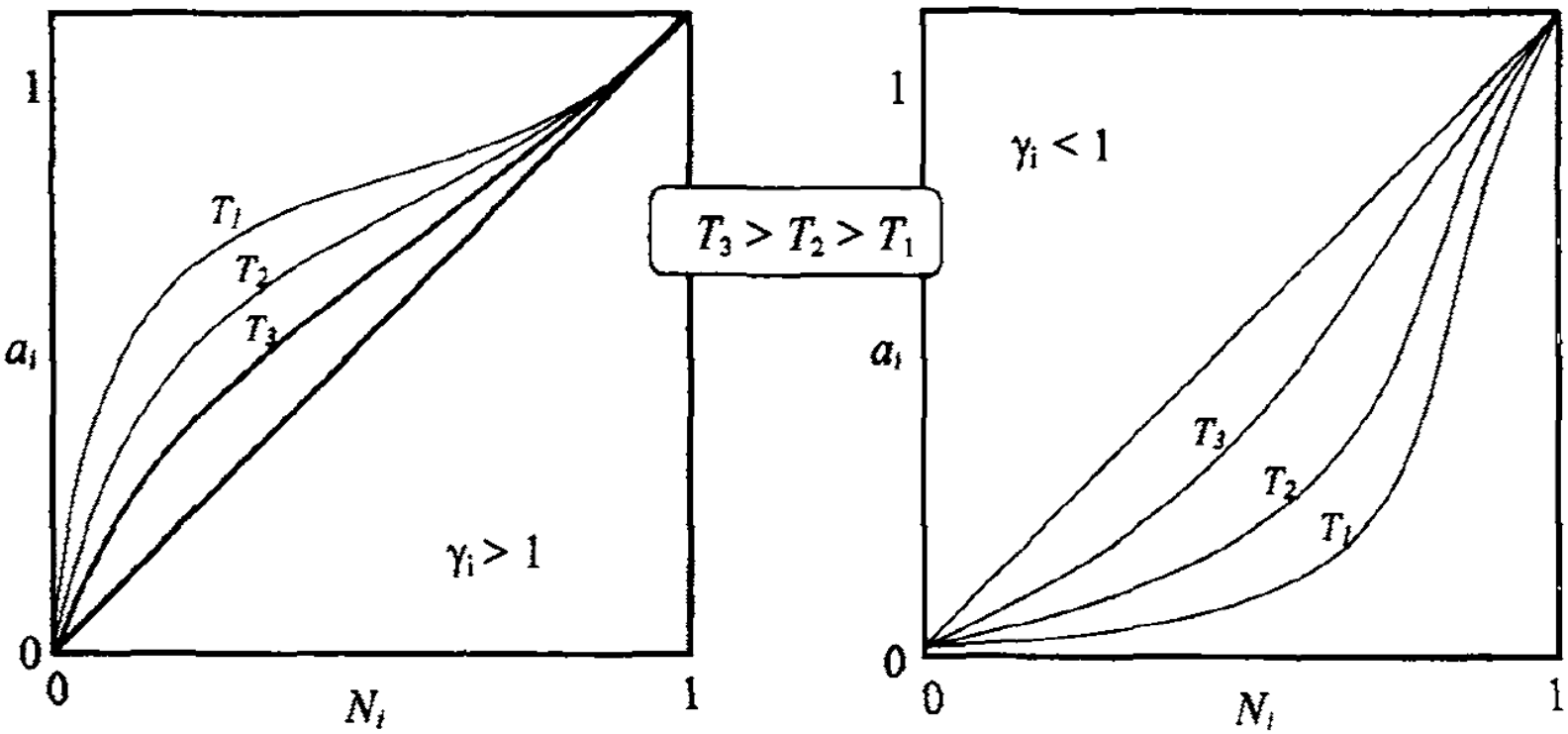
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

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

Element i	γ^{o}_{i}
Al(l)	0.029
C(gr)	0.57
Co(l)	1.07
Cr(s)	1.14
Cu(l)	8.60
$\frac{1}{2}H_2(g)$	–
Mg(g)	–
Mn(l)	1.30
$\frac{1}{2}N_2(g)$	–
Ni(l)	0.66
$\frac{1}{2}O_2(g)$	–
$\frac{1}{2}P_2(g)$	–
$\frac{1}{2}S_2(g)$	–
Si(l)	0.0013
Ti(s)	0.038
V(s)	0.10
W(s)	1.20
Zr(s)	0.043

EFEITO DA TEMPERATURA

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



$\gamma° = f(1/T)$ **$\gamma° = f(T)$**

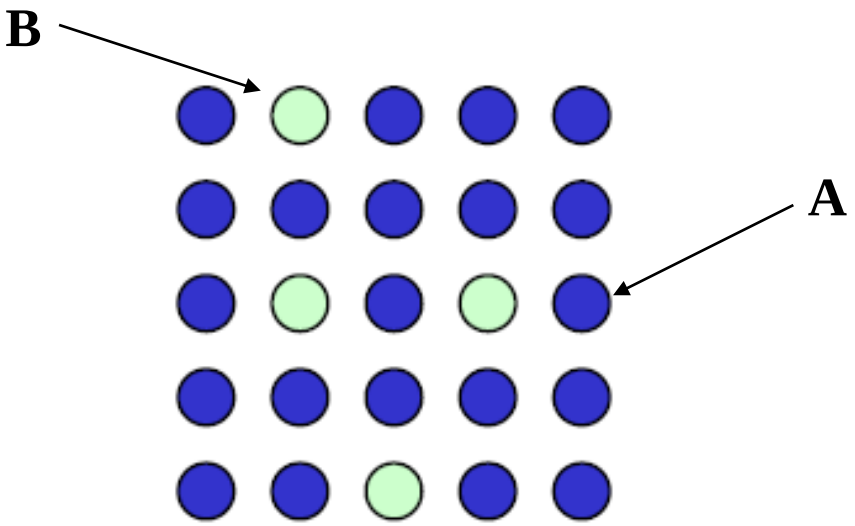
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Intervalo de validade da lei de Henry

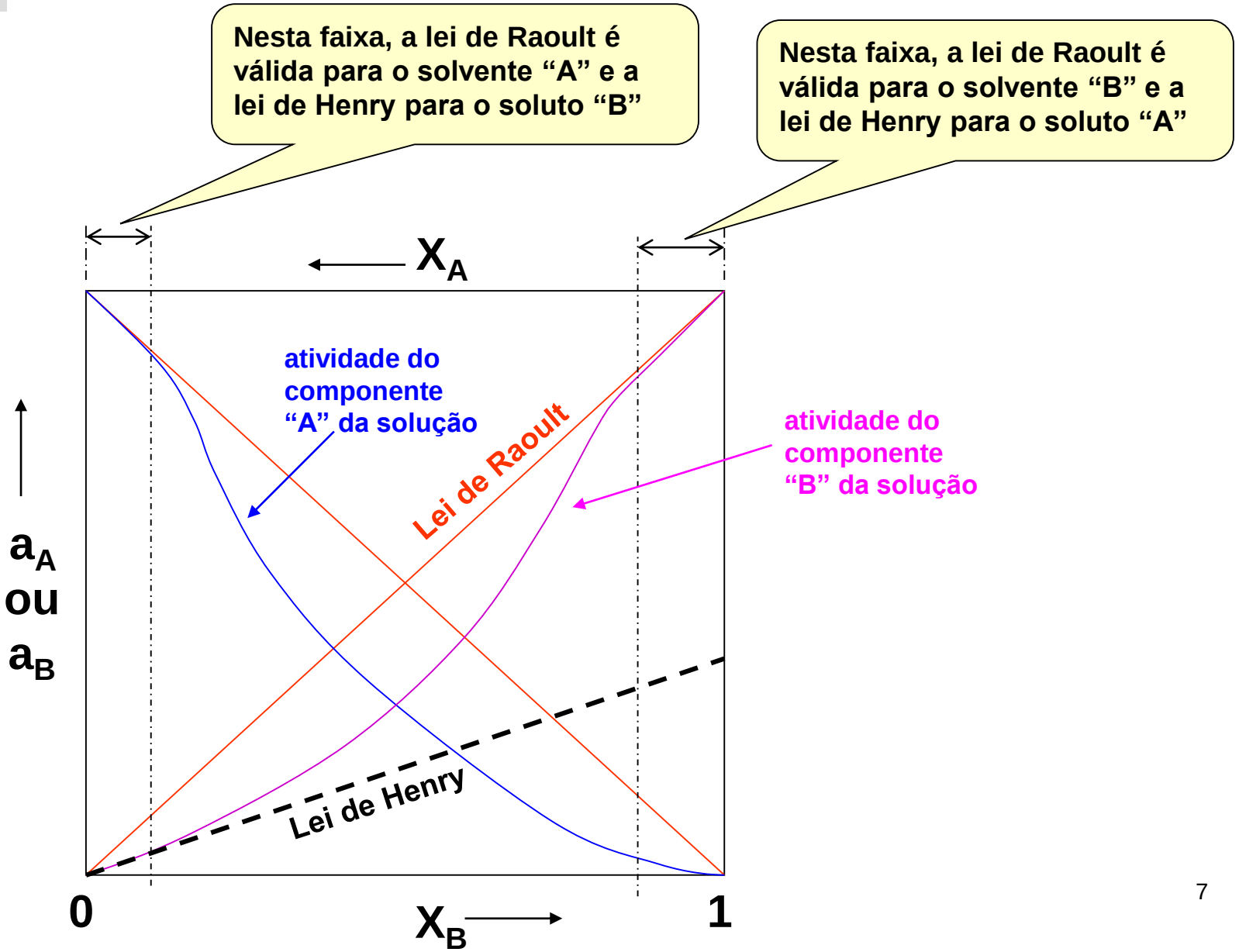
SOLUÇÃO INFINITAMENTE DILUIDA

Para um sistema binário A-B com A como solvente

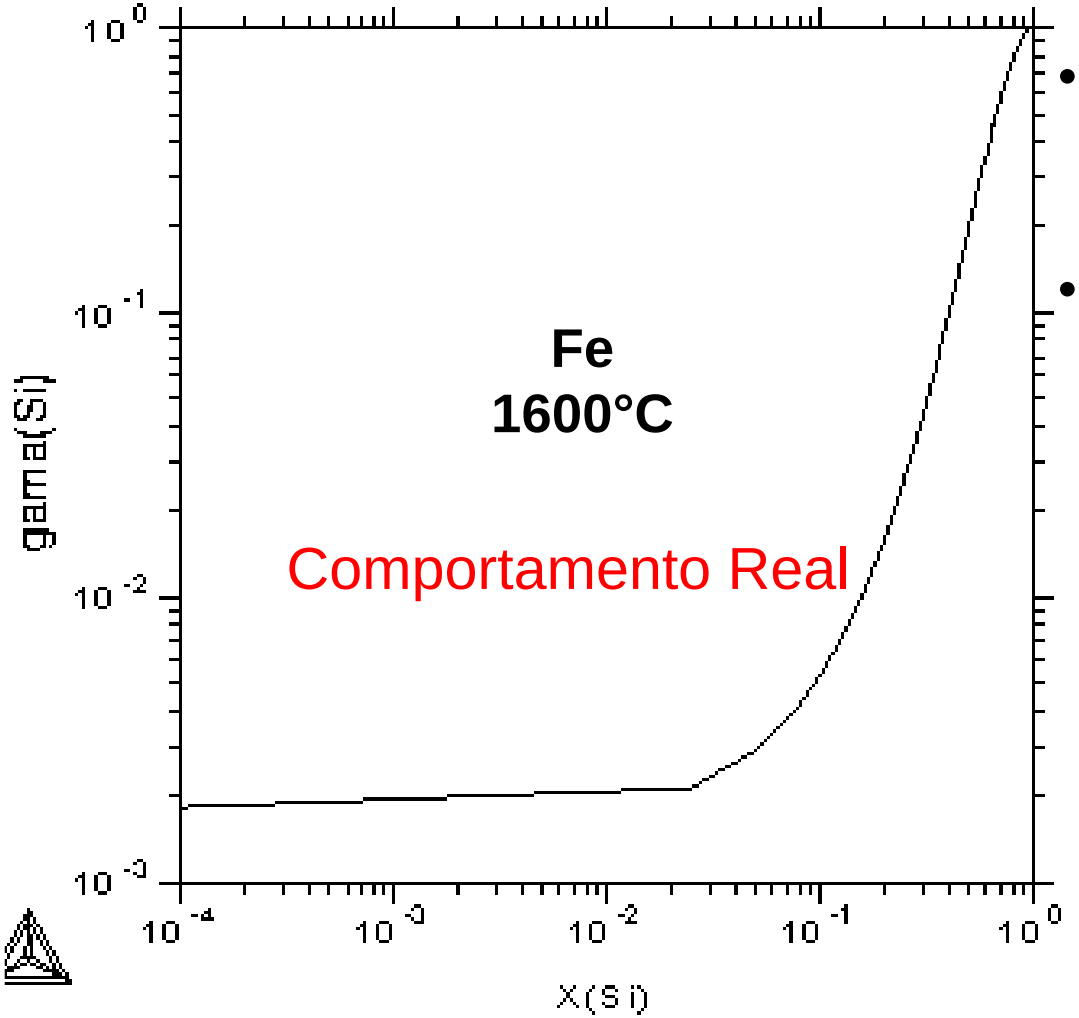
Há somente interações A-A e A-B



REGRA GERAL - TECNOLÓGICA

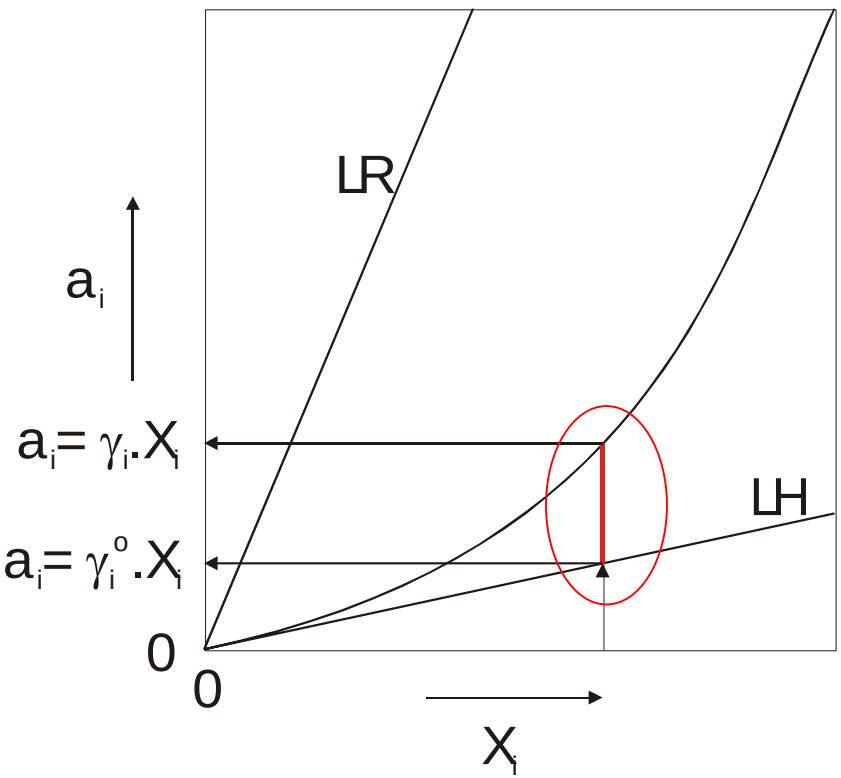


TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



- Há uma ampla faixa que a LH pode ser considerada
- Não é uma regra

Fora do intervalo de validade da Lei de Henry



Correção da atividade

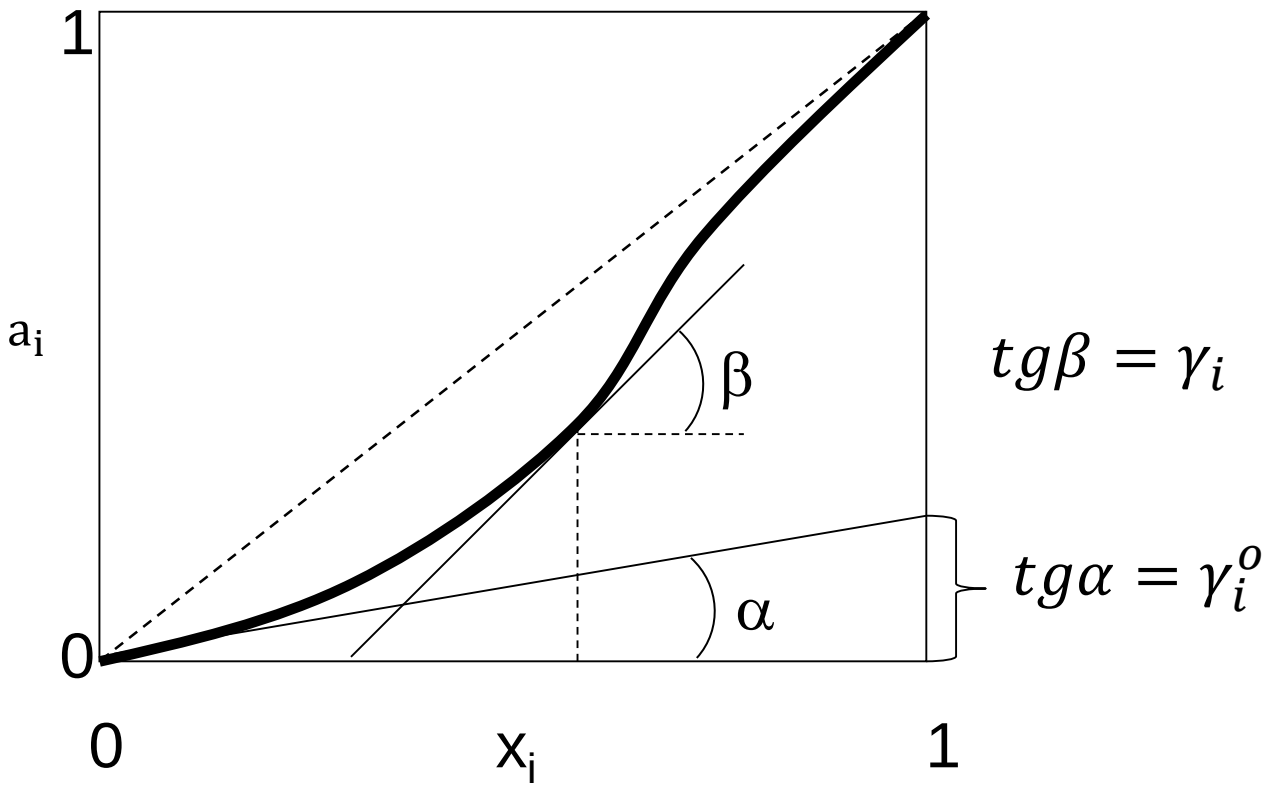
série de potência de Taylor

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^{\circ} + \varepsilon_C^C . X_C + \rho_C^C . X_C^2$$

Coeficiente de interação raoultiano (computa a interação soluto-soluto)

tabelado

Fora do intervalo de validade da L.H.



Para o sistema Fe-Si, a pressão de vapor do Si a 1000°C foi medida, obtendo-se os resultados a seguir. Considerando válidas as propriedades deduzidas para a atividade raoultiana, pede-se:

1. O intervalo de validade da lei de Raoult para o Si;
2. O intervalo de validade da lei de Raoult para o Fe;
3. O valor de $\gamma°$ do Si;

X_{Si}	p_{Si} (atm)
0,05	0,0225
0,1	0,045
0,15	0,0675
0,2	0,09
0,25	0,1125
0,3	0,1350
0,35	0,1575
0,4	0,18
0,45	0,216
0,5	0,252
0,55	0,315
0,6	0,378
0,65	0,45
0,7	0,522
0,75	0,621
0,8	0,72
0,85	0,765
0,9	0,81
0,95	0,855
1	0,9

x_{Si}	p_{Si} (atm)	a_{Si}	γ_{Si}
0,05	0,0225	0,025	0,5
0,10	0,045	0,05	0,5
0,15	0,0675	0,075	0,5
0,20	0,09	0,1	0,5
0,25	0,1125	0,125	0,5
0,30	0,135	0,15	0,5
0,35	0,1575	0,175	0,5
0,40	0,18	0,2	0,5
0,45	0,216	0,24	0,53
0,50	0,252	0,28	0,56
0,55	0,315	0,35	0,64
0,60	0,378	0,42	0,70
0,65	0,45	0,5	0,77
0,70	0,522	0,58	0,83
0,75	0,621	0,69	0,92
0,80	0,72	0,8	1
0,85	0,765	0,85	1
0,90	0,81	0,9	1
0,95	0,855	0,95	1
1,00	0,9	1	1

$$a_{Si} = \frac{p_{Si}}{p^{o}_{Si}}$$

$$\gamma_{Si} = \frac{a_{Si}}{x_{Si}}$$

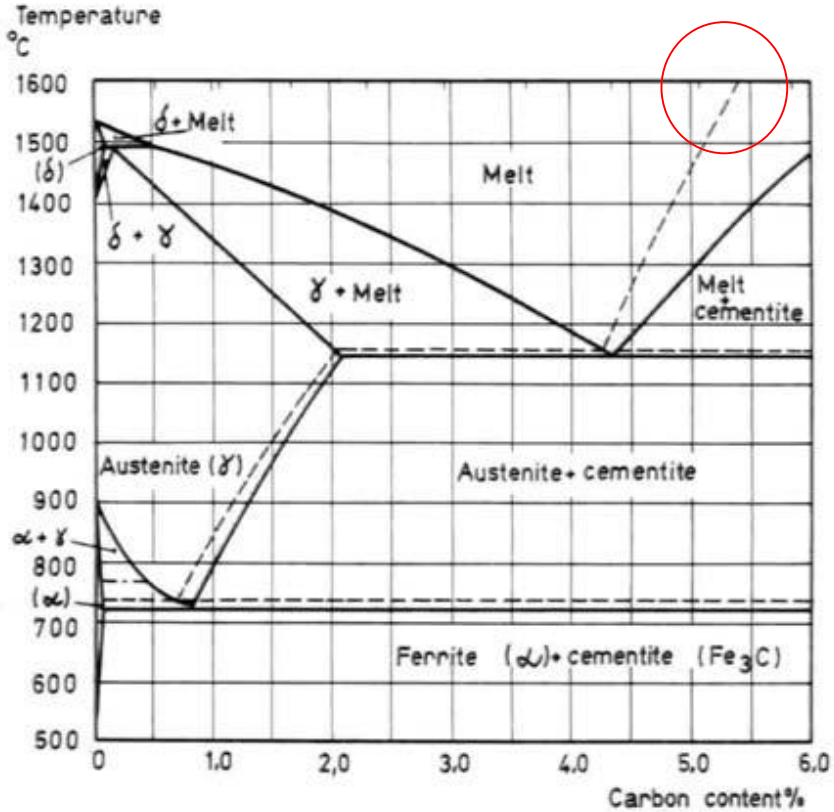
X_{Si}	p_{Si} (atm)	a_{Si}	γ_{Si}
0,05	0,0225	0,025	0,5
0,10	0,045	0,05	0,5
0,15	0,0675	0,075	0,5
0,20	0,09	0,1	0,5
0,25	0,1125	0,125	0,5
0,30	0,135	0,15	0,5
0,35	0,1575	0,175	0,5
0,40	0,18	0,2	0,5
0,45	0,216	0,24	0,53
0,50	0,252	0,28	0,56
0,55	0,315	0,35	0,64
0,60	0,378	0,42	0,70
0,65	0,45	0,5	0,77
0,70	0,522	0,58	0,83
0,75	0,621	0,69	0,92
0,80	0,72	0,8	1
0,85	0,765	0,85	1
0,90	0,81	0,9	1
0,95	0,855	0,95	1
1,00	0,9	1	1

Intervalo de validade da Lei de Henry para o Si
Intervalo de validade da Lei de Raoult para o Fe

Intervalo de validade da Lei de Henry para o Fe
Intervalo de validade da Lei de Raoult para o Si

Determinar o limite de solubilidade do C no Fe líquido e compare com o valor do diagrama de equilíbrio.

Dados: $\gamma_C^o = 0{,}57$; $\varepsilon_C^C = 7{,}8$; $\rho_C^C = 13{,}55$



$$a_C = \gamma_C . X_C = 0{,}57 . X_C = 1$$

$$\therefore X_C = 1{,}754$$

??????

$$\ln \gamma_C = \ln \overset{\circ}{\gamma_C} + \varepsilon_C^C . X_C$$

$$\ln \gamma_C = \ln 0{,}57 + 7{,}8 X_C$$

$$X_C = 0{,}25 \Rightarrow \%C = 6{,}7$$

No diagrama: %C=5,4

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^{\circ} + \varepsilon_C^C . X_C + \rho_C^C . X_C^2$$

$$\ln \gamma_C = \ln 0\,,57 + 7{,}8 . X_C + 13{,}55 . X_C^2$$

$$X_C = 0{,}204 \Rightarrow \%C = 5{,}2$$

No diagrama: %C=5,4

Entalpia das soluções ideais

$i_{puro} \rightarrow i_{dissolvido}$

$$\Delta G_i^M = \overline{G}_i - G_i^o = \mu_i - \mu_i^o = RT.\ln a_i$$

Energia livre molar parcial relativa

$$\Delta G_i^M = \Delta H_i^M - T\Delta S_i^M \quad \rightarrow \quad \frac{\overline{G}_i - G_i^o}{T} = \frac{\Delta H_i^M - T\Delta S_i^M}{T}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\overline{G}_i - G_i^o}{T}\right)}{\partial(1/T)}\right]_{P,n_j \neq n_i} = \frac{\partial\left(\frac{\Delta H_i^M - T.\Delta S_i^M}{T}\right)}{\partial(1/T)} \rightarrow \left[\frac{\partial(R.\ln a_i)}{\partial(1/T)}\right]_{P,n_j \neq n_i} = \Delta H_i^M$$

Entalpia das soluções ideais

$$\Delta H_i^M = R.\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial(1/T)}\right)_{P,nj\neq ni}$$

Entretanto $a_i = X_i \rightarrow$ $$\Delta H_i^M = R.\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial(1/T)}\right)_{P,nj\neq ni}$$

Mas X_i não depende de T ; portanto, nas soluções ideais

$$\Delta H_i^{M,id} = 0$$

<u>Entalpia molar parcial relativa</u>

Entalpia molar <u>integral</u> relativa (de formação da solução):

$$\Delta H^{M,id} = \sum_i X_i.\Delta H_i^{M,id} = 0$$

Entalpia das soluções ideais

Na formação da uma solução ideal a partir de seus componentes no estado puro, não ocorre absorção e nem geração de calor

Volume das soluções ideais

$$dG = -S.dT + V.dP \quad \rightarrow \quad \Delta V_i^M = RT.\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_{T,nj\neq ni}$$

Contudo $a_i = X_i$ $\rightarrow$ $$\Delta V_i^M = RT.\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial P}\right)_{T,nj\neq ni}$$

Mas Xi não depende de P ; portanto, nas soluções ideais

$$\Delta V_i^{M,id} = 0$$

<u>Volume molar parcial relativo</u>

Volume molar integral relativo: $$\Delta V^{M,id} = \sum_i X_i.\Delta V_i^{M,id} = 0$$

Volume nas soluções ideais

Na formação da uma solução ideal a partir de seus componentes no estado puro, não ocorre variação de volume;

O volume antes e após a formação da solução são iguais

Variação de volume na formação da liga Fe-C

Densidade dos elementos puros a 20°C:

Fe: 7,87 g/cm^3; C: 2,25 g/cm^3

Densidade da "mistura mecânica" 99,9%Fe + 0,1%C:

7,864 g/cm^3

Densidade da <u>solução (liga)</u> 99,9%Fe + 0,1%C:

7,849 g/cm^3

Portanto, na formação da liga Fe-0,1%C, a partir de Fe e C puros ocorre aumento de volume