

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Propriedades Molares Parciais

Propriedades Molares Parciais

É a variação da propriedade Z' quando se agrega um mol de componente i a uma grande massa de sistema de tal forma que temperatura, pressão e a composição química permanecem constantes

$$\overline{Z}_i = \left(\frac{\partial Z'}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

É o comportamento termodinâmico de uma substância em solução

Energia Livre de Gibbs Molar parcial

$$\overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} = \mu_i$$

Para a solução $G' = n_1 \overline{G}_1 + n_2 \overline{G}_2 + \dots + n_j \overline{G}_j = \sum n_{i.} \overline{G}_i = \sum n_{i.} \mu_i$

Energia livre de Gibbs molar $G = X_1 \overline{G}_1 + X_2 \overline{G}_2 + \dots + X_j \overline{G}_j = \sum X_i \overline{G}_i = \sum X_i \cdot \mu_i$

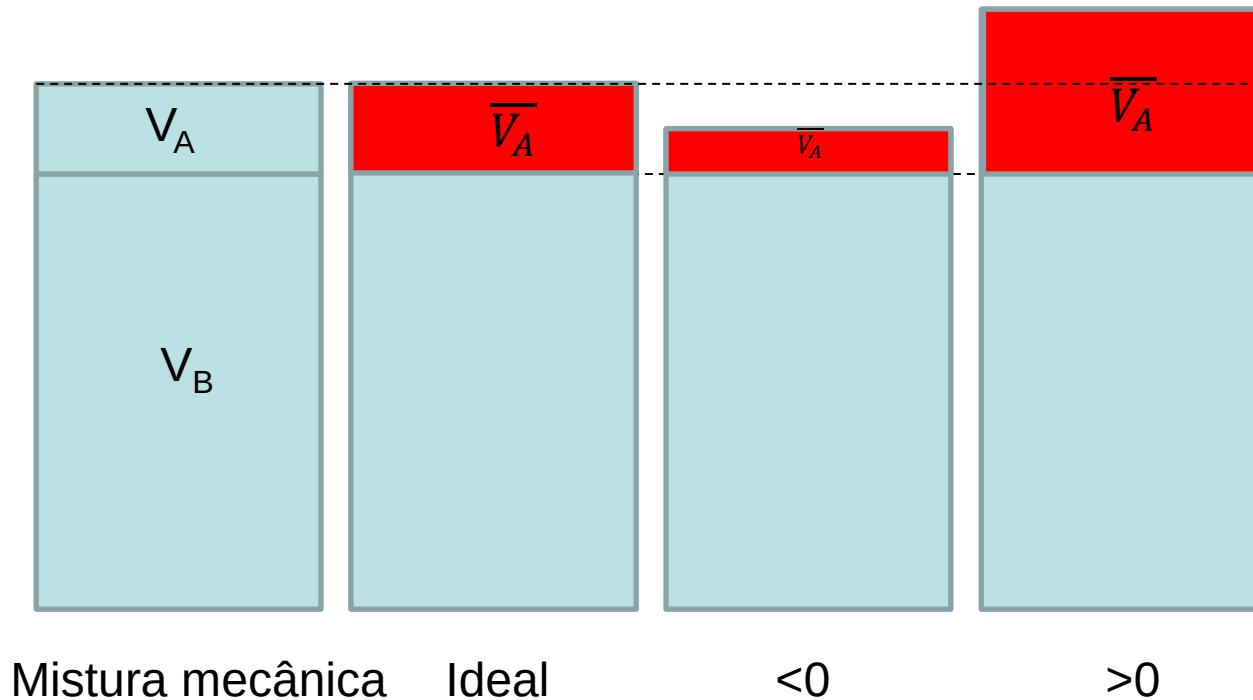
Propriedades Molares Parciais

Volume Molar
Parcial

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

Volume Molar V

$$V = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 + \dots + X_i \bar{V}_i$$



Propriedades Molares Parciais

energia livre
molar parcial

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

energia livre de Gibbs molar G

$$G = X_1 \overline{G}_1 + X_2 \overline{G}_2 + \dots + X_i \overline{G}_i$$

$$G = X_1 \cdot \mu_1 + X_2 \cdot \mu_2 + \dots + X_i \cdot \mu_i$$

Entropia molar
parcial

$$\overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

entropia molar S

$$S = X_1 \overline{S}_1 + X_2 \overline{S}_2 + \dots + X_i \overline{S}_i$$

entalpia
molar parcial

$$\overline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

entalpia molar H

$$H = X_1 \overline{H}_1 + X_2 \overline{H}_2 + \dots + X_i \overline{H}_i$$

Propriedades Molares Parciais

Equação de Gibbs-Duhem

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

$$X_1 \cdot d\bar{H}_1 + X_2 \cdot d\bar{H}_2 + \dots + X_n \cdot d\bar{H}_n = 0$$

$$X_1 \cdot d\bar{S}_1 + X_2 \cdot d\bar{S}_2 + \dots + X_n \cdot d\bar{S}_n = 0$$

$$X_1 \cdot d\bar{G}_1 + X_2 \cdot d\bar{G}_2 + \dots + X_n \cdot d\bar{G}_n = 0$$

Pode-se demonstrar que para uma solução binária:

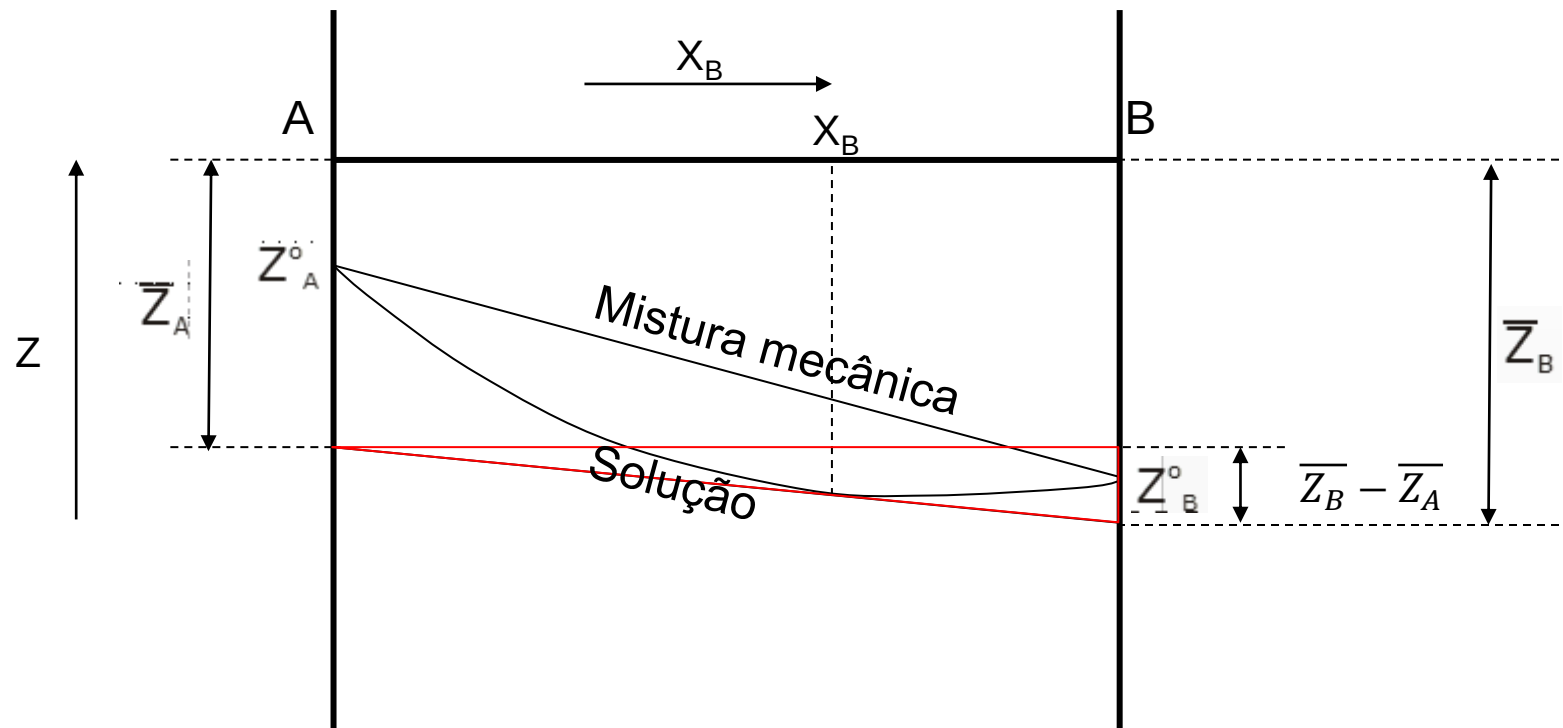
$$\bar{Z}_A - \bar{Z}_B = \frac{dZ}{dX_A}$$

e

$$\bar{Z}_B - \bar{Z}_A = \frac{dZ}{dX_B}$$

Propriedades Molares Parciais

Graficamente tem-se



$$\bar{Z}_B - \bar{Z}_A = \frac{dZ}{dX_B}$$

Propriedades Molares Parciais

Funções de mistura

$$A + B = A-B$$

$$\Delta Z = Z_{\text{solução real}} - Z_{\text{mistura mecânica}} = \Delta Z^M$$

ΔZ^M é chamada de propriedade:

- De formação da solução
- De mistura
- Integral de mistura
- Integral relativa

$$\Delta Z^M = (X_A \cdot \bar{Z}_A + X_B \cdot \bar{Z}_B) - (X_A \cdot Z_A^0 + X_B \cdot Z_B^0) = X_A \cdot (\bar{Z}_A - Z_A^0) + X_B \cdot (\bar{Z}_B - Z_B^0)$$

$\bar{Z}_i - Z_i^0 = \bar{Z}_i^M$ ou $\Delta \bar{Z}_i^M$ ou $\Delta \bar{Z}_i$: *propriedade molar parcial de mistura*
ou *propriedade molar parcial relativa*

Propriedades Molares Parciais

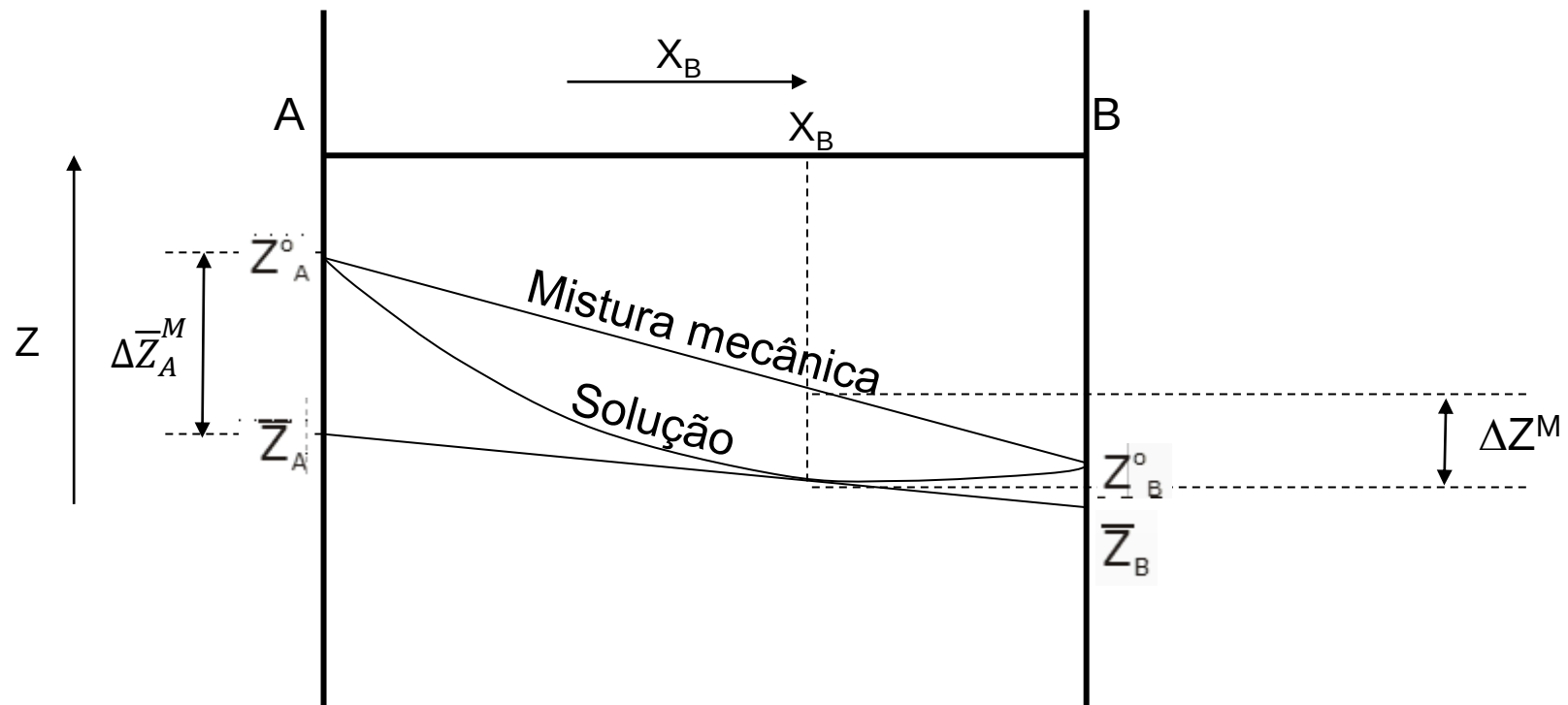
Funções de mistura

$$A + B = A-B$$

$$\Delta Z = Z_{\text{solução real}} - Z_{\text{mistura mecânica}} = \Delta Z^M$$

Propriedade de formação da solução/de mistura

$\bar{Z}_i - Z_i^0 = \bar{Z}_i^M$ ou $\Delta \bar{Z}_i^M$ ou $\Delta \bar{Z}_i$: *propriedade molar parcial de mistura*

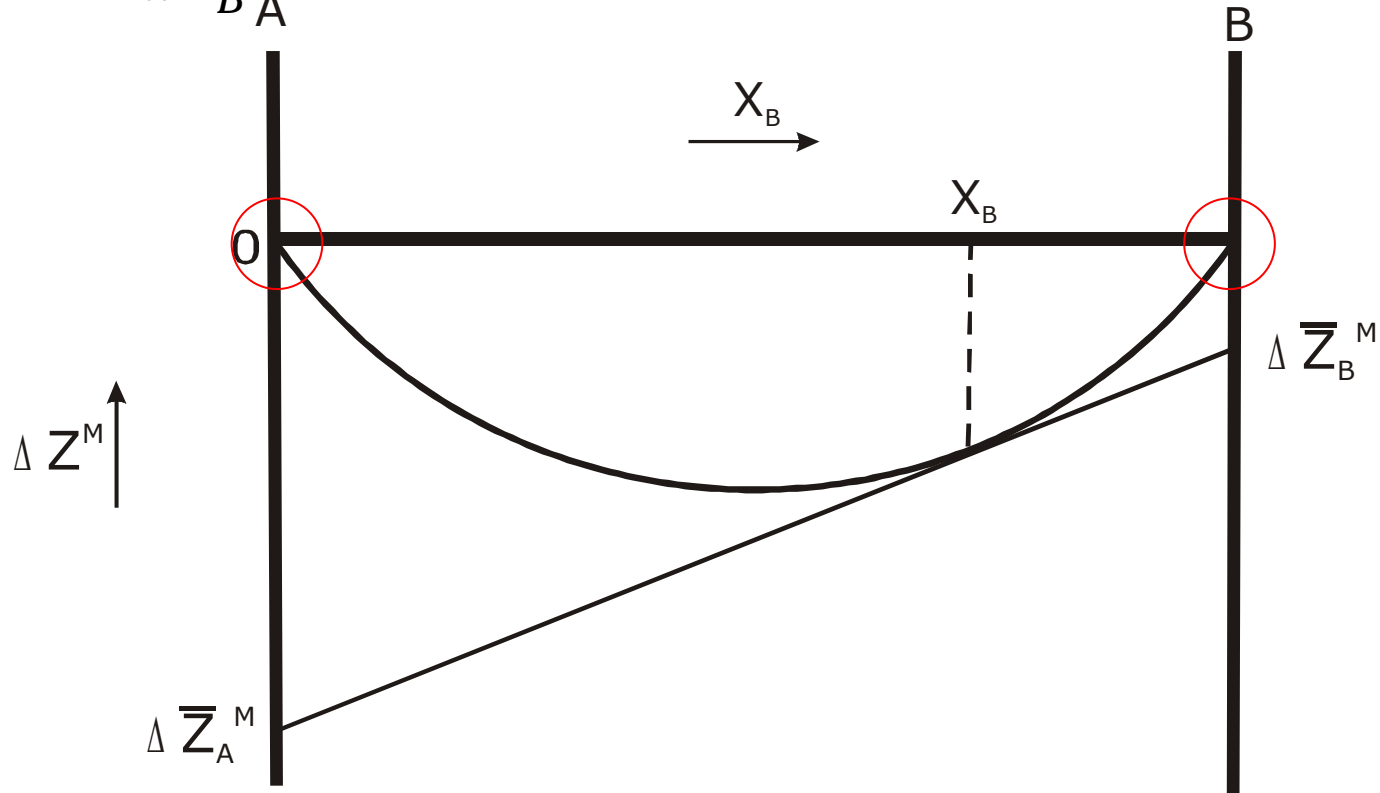


Propriedades Molares Parciais

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

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

$$\Delta \bar{Z}_B^M - \Delta \bar{Z}_A^M = \frac{d\Delta Z^M}{dX_{B/A}}$$



Propriedades Molares Parciais

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

$$\bar{G}_i^M = \bar{G}_i - G_i^o = R.T.\ln a_A$$

$$\Delta G^M = X_A.R.T.\ln a_A + X_B.R.T.\ln a_B \Rightarrow$$

$$\Delta G^M = R.T.(X_A.\ln a_A + X_B.\ln a_B)$$

Entalpia das soluções ideais

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

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

Energia livre molar parcial relativa

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

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

Entalpia das soluções ideais

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

Entretanto $a_i = X_i \rightarrow$

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

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

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

Entalpia molar parcial relativa

Entalpia molar integral relativa (de formação da solução):

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

Entalpia das soluções ideais

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

Volume das soluções ideais

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

Contudo $a_i = X_i \rightarrow$

$$\Delta V_i^M = RT \cdot \left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial P} \right)_{T, n_{j \neq i}}$$

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

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

Volume molar parcial relativo

Volume molar integral relativo:

$$\Delta V^{M,id} = \sum_i X_i \cdot \Delta V_i^{M,id} = 0$$

Volume nas soluções ideais

Na formação de 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:

$$\text{Fe: } 7,87 \text{ g/cm}^3; \quad \text{C: } 2,25 \text{ g/cm}^3$$

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

$$7,864 \text{ g/cm}^3$$

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

$$7,849 \text{ g/cm}^3$$

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

Propriedades Molares Parciais

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

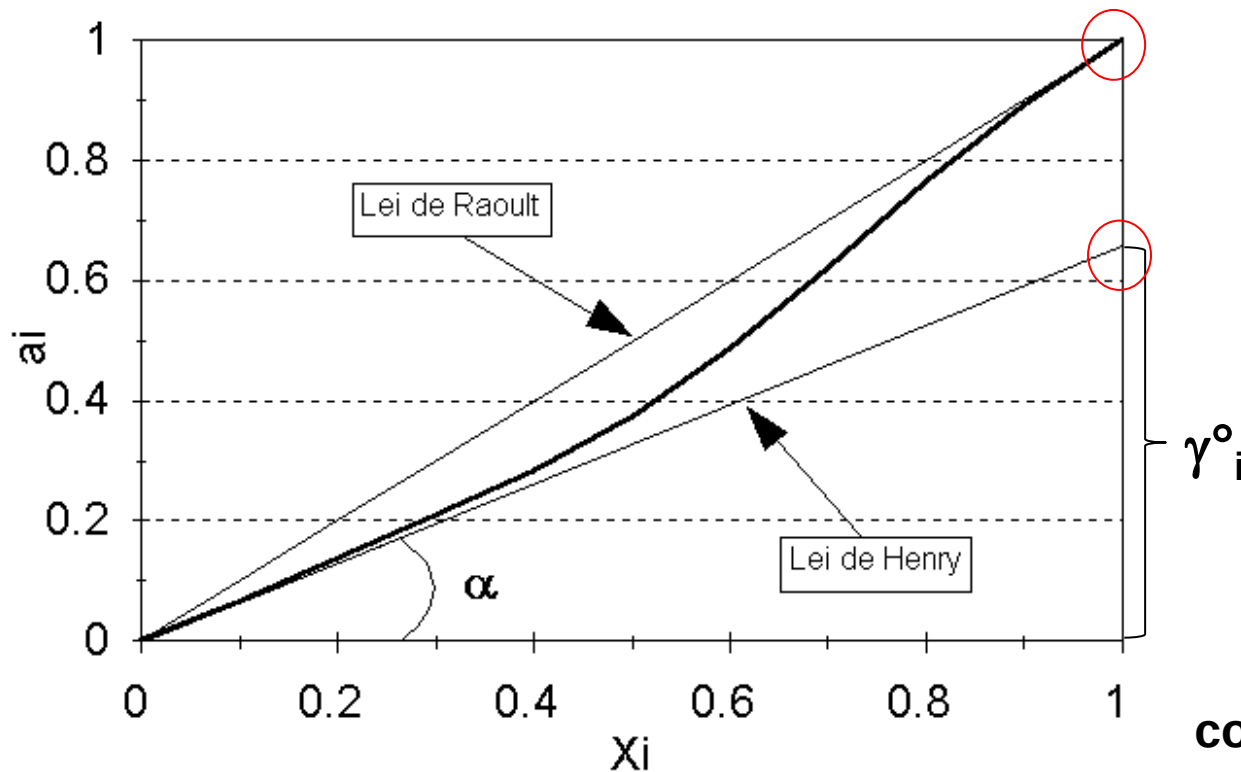
$$\Delta H^{M,ideal} = 0$$

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

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 **considerando ele linear**
 - 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



$$a_i = \gamma^\circ_i \cdot x_i$$

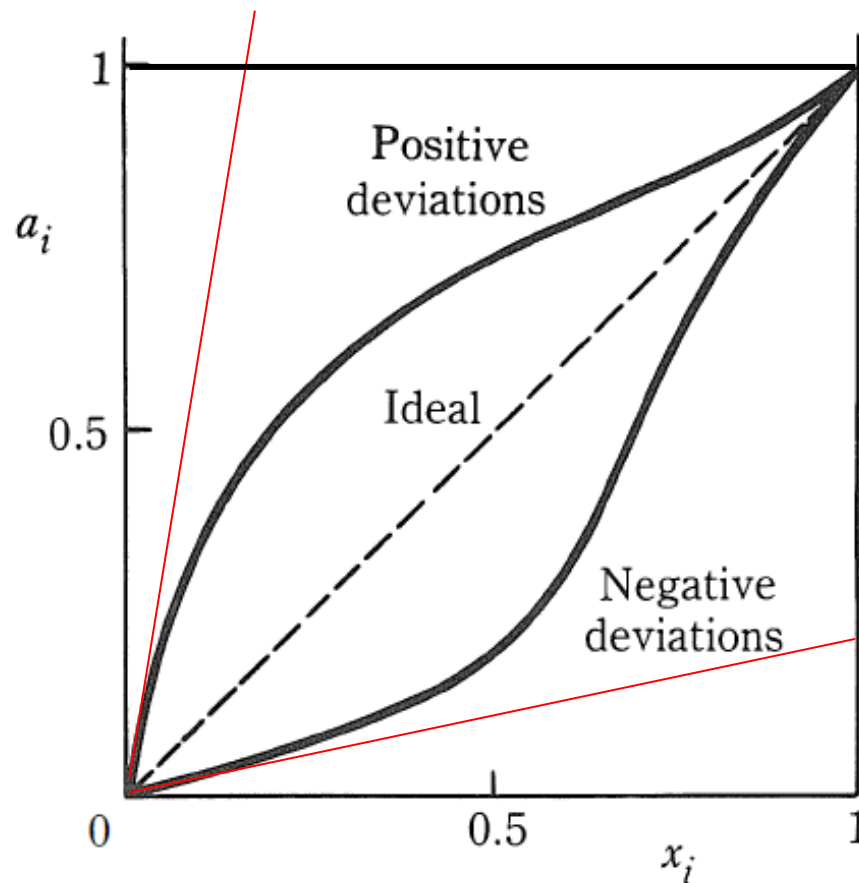
Lei de Henry

$$\text{tg} \alpha = \gamma^\circ_i \quad (\text{em } x_i = 0)$$

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

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

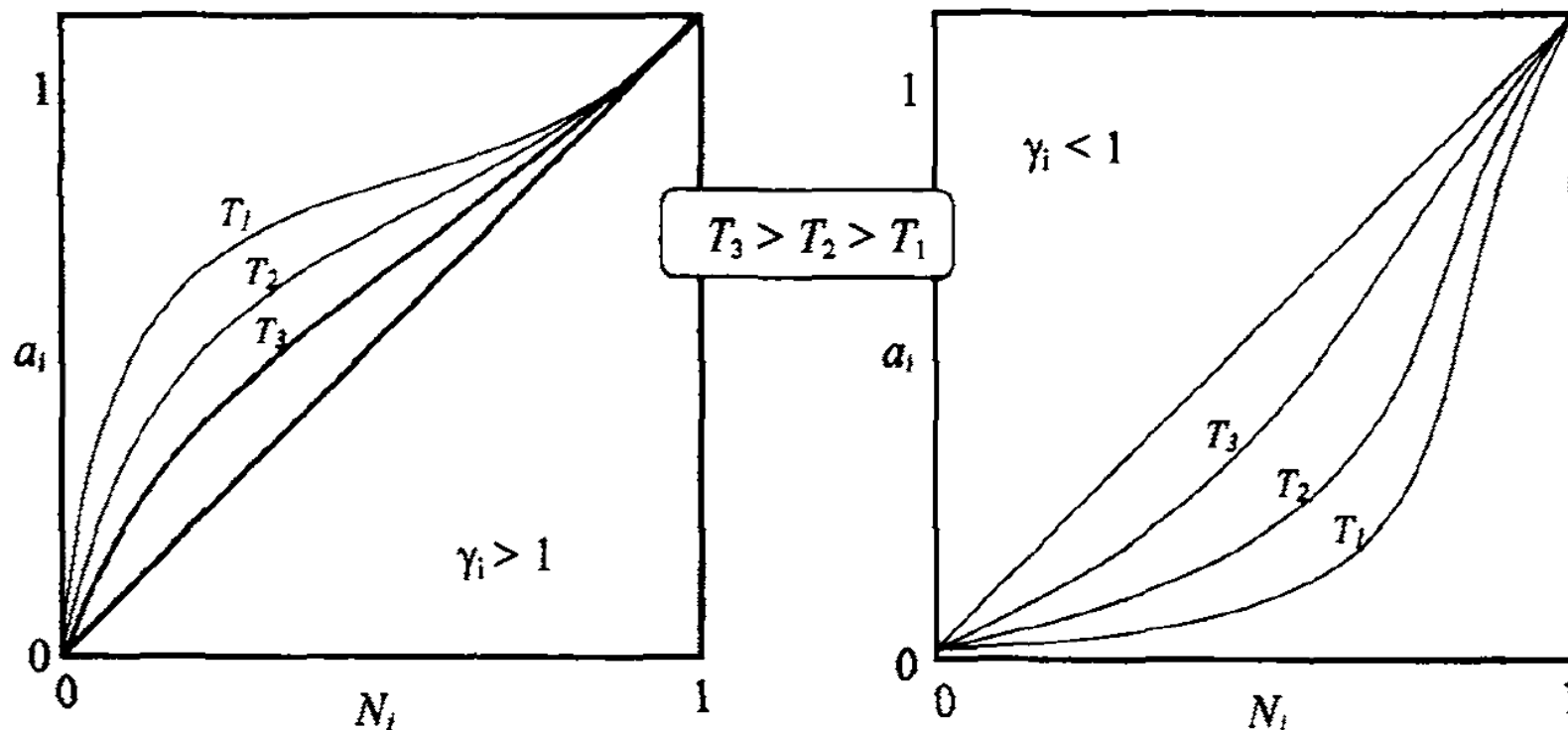
Element i	γ_i°
Al(l)	0.029
C(gr)	0.57
Co(l)	1.07
Cr(s)	1.14
Cu(l)	8.60
$\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$	—
Mg(g)	—
Mn(l)	1.30
$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$	—
Ni(l)	0.66
$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	—
$\frac{1}{2}\text{P}_2(\text{g})$	—
$\frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g})$	—
Si(l)	0.0013
Ti(s)	0.038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

Desvio Negativo

Desvio Positivo

EFEITO DA TEMPERATURA

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



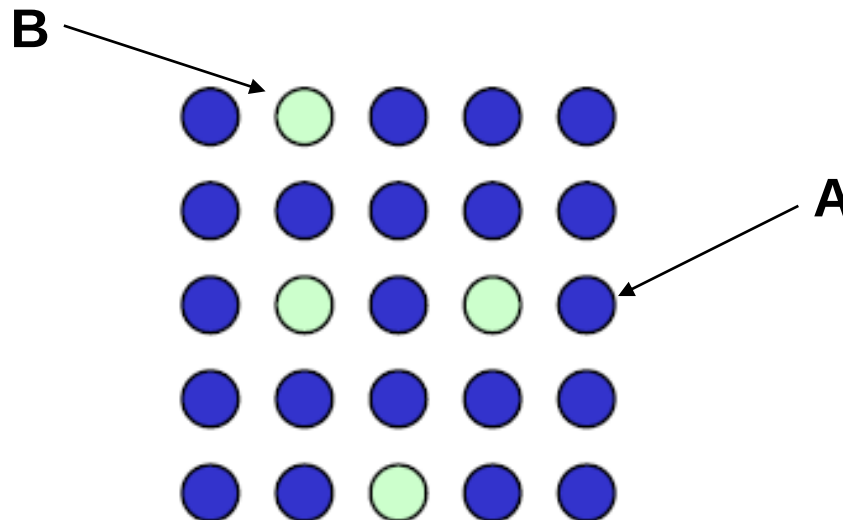
$$\gamma^\circ = f(1/T)$$

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

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



Propriedades de excesso

$$Z^{M,real} = Z^{M,ideal} + Z^{excesso}$$

$$Z^E = Z^M - Z^{M,id}$$

$$Z_i^E = Z_i^M - Z_i^{M,id}$$

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

$$\Delta G^{M,real} = R.T. (X_A \cdot \ln \gamma_A^o X_A + X_B \cdot \ln \gamma_B^o X_B)$$

$$\Delta G^{M,real} = R.T. (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) + R.T. (X_A \cdot \ln \gamma_A^o + X_B \cdot \ln \gamma_B^o)$$

$$\Delta G^E = R.T. (X_A \cdot \ln \gamma_A^o + X_B \cdot \ln \gamma_B^o)$$

$$G_i^E = R.T. \ln \gamma_i^o$$



Para o sistema Bi-Sn tem-se, a 608K:											
	X _{Sn}		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	ΔG^M (cal/mol)		-375	-570	-685	-750	-770	-745	-675	-555	-360
Calcular:											
a)	ΔG_{Sn}^M	para a liga com X _{Sn} = 0,40									
b) atividade e o coeficiente de atividade do Sn nesta liga											
c) energia livre molar de excesso, ΔG^E , de uma liga Bi-Sn a 608 K com X _{Sn} = 0,65											
d) verificar se a solução apresenta desvio positivo ou negativo com relação à lei de Raoult											

a)	ΔG_{Sn}^M	para a liga com X _{Sn} = 0,40						
----	-------------------	--	--	--	--	--	--	--

b) atividade e o coeficiente de atividade do Sn nesta liga					
--	--	--	--	--	--

c) energia livre molar de excesso, ΔG^E , de uma liga Bi-Sn a 608 K com $X_{Sn} = 0,65$		
---	--	--

d) verificar se a solução apresenta desvio positivo ou negativo com relação à lei de Raoult	
---	--

PARA CASA

A pressão de vapor do Zn a 1060°C nas ligas Cu-Zn foi determinada experimentalmente como:

X_{Zn}	1	0,45	0,3	0,2	0,15	0,1	0,05			
p_{Zn} (mmHg)	3040	970	456	180	90	45	22			

Calcular, em função da fração molar de Zn:

a) a atividade raoultiana do Zn

b) o coeficiente de atividade raoultiana do Zn

c) a energia livre molar parcial relativa de Zn

d) a energia livre molar parcial de excesso de Zn

e) calcular γ^o_{Zn}

Se a solução líquida Cu-Zn se comportasse como uma solução regular, calcular:

f) ΔG^M_{Zn} , ΔH^M_{Zn} e ΔS^M_{Zn} em função de X_{Zn}