



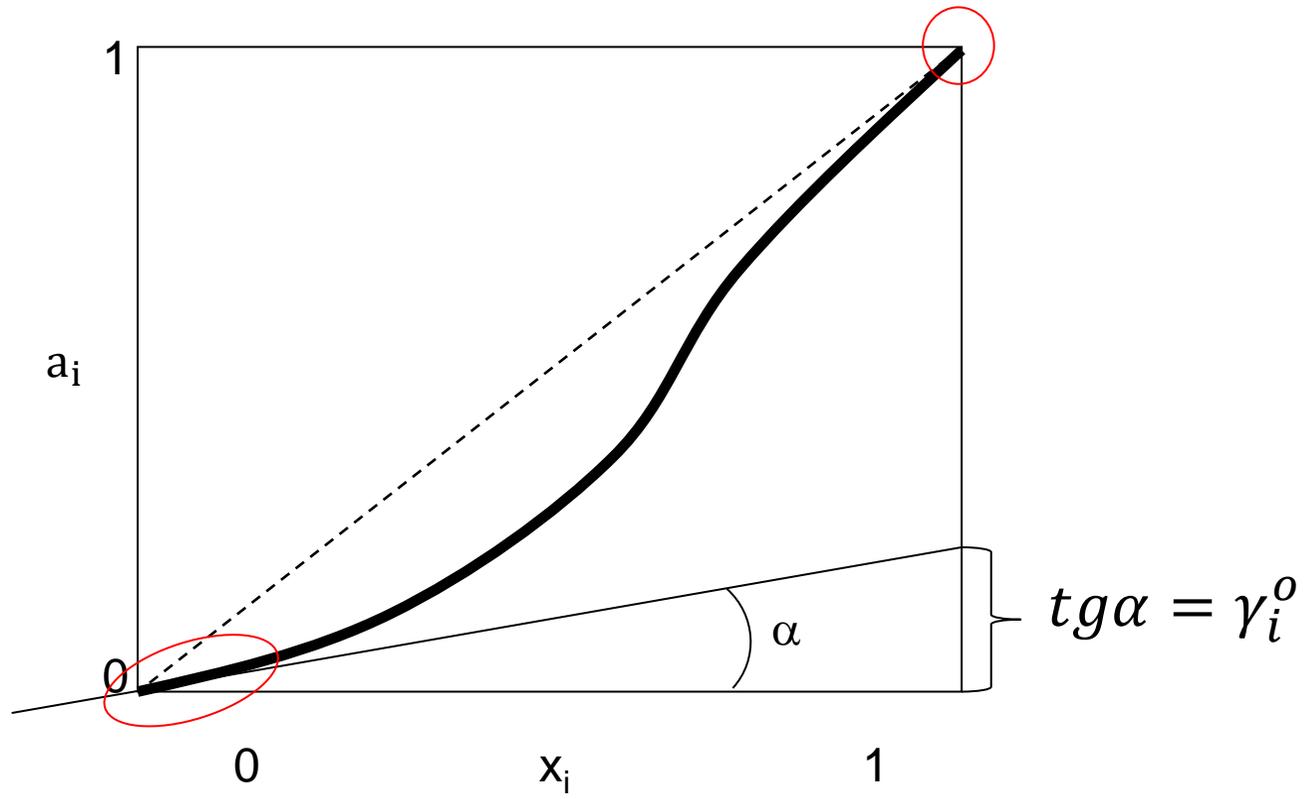
# **PMT 3205**

## **Físico-Química para Metalurgia e Materiais I**

# 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



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

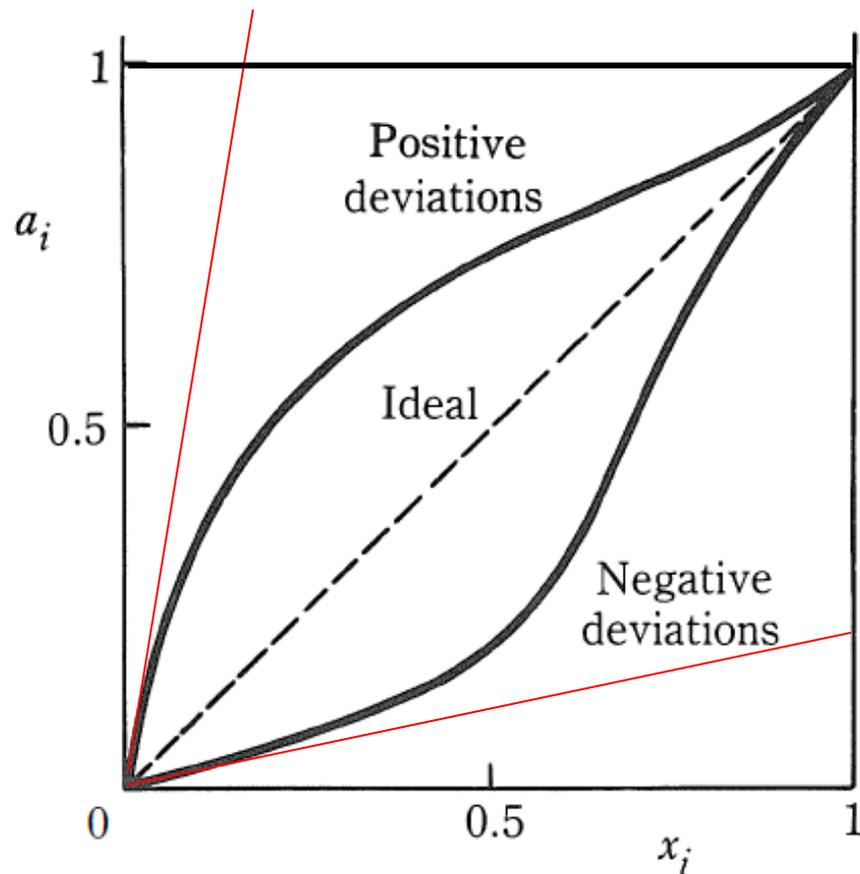
**Lei de Henry**

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

$\gamma_i$   
**coeficiente raoultiano  
 de atividade**

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

# TIPOS DE SOLUÇÃO



SOLUÇÃO/DESVIO	$\gamma_i^\circ$
real/positivo	$>1$
Ideal	1
real/negativo	$<1$

# TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

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

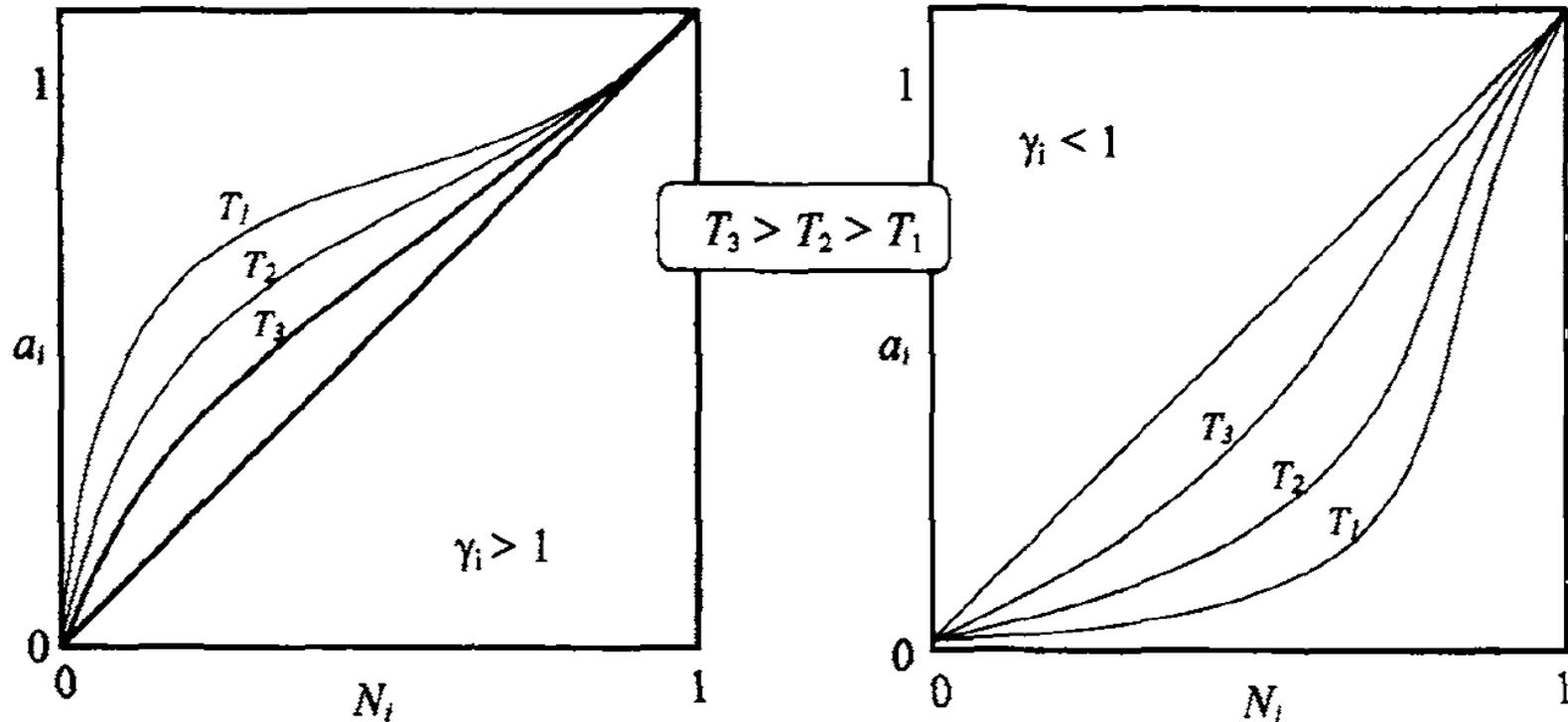
Element i	$\gamma_i^\circ$
Al(l)	0.029
C(gr)	0.57
Co(l)	1.07
Cr(s)	1.14
Cu(l)	8.60
$1/2\text{H}_2(\text{g})$	-
Mg(g)	-
Mn(l)	1.30
$1/2\text{N}_2(\text{g})$	-
Ni(l)	0.66
$1/2\text{O}_2(\text{g})$	-
$1/2\text{P}_2(\text{g})$	-
$1/2\text{S}_2(\text{g})$	-
Si(l)	0.0013
Ti(s)	0.038
V(s)	0.10
W(s)	1.20
Zr(s)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

Desvio Negativo

Desvio Positivo

# EFEITO DA TEMPERATURA

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



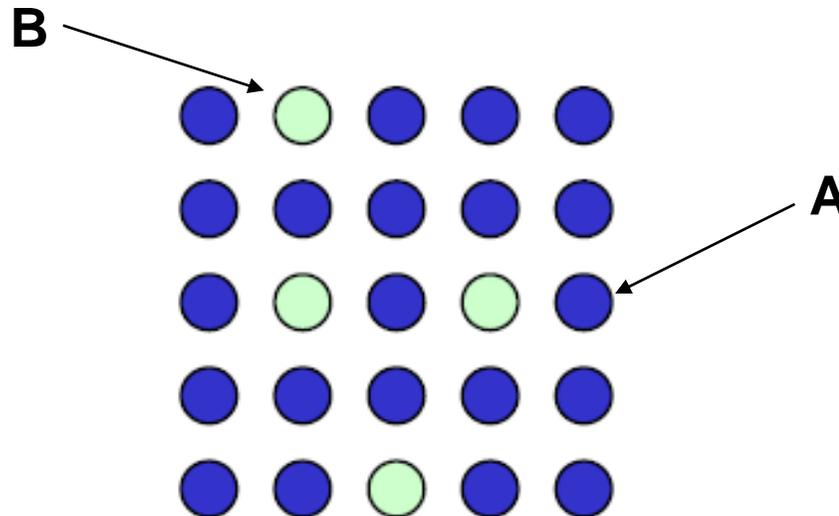
$$\gamma^{\circ} = f(1/T)$$

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

# 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

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

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

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

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

$$\Delta G^{M,real} = R.T. (X_A \cdot \ln \gamma_A^0 X_A + X_B \cdot \ln \gamma_B^0 X_B)$$

$$\Delta G^{M,real} = R.T. (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) + R.T. (X_A \cdot \ln \gamma_A^0 + X_B \cdot \ln \gamma_B^0)$$

$$\Delta G^E = R.T. (X_A \cdot \ln \gamma_A^0 + X_B \cdot \ln \gamma_B^0)$$

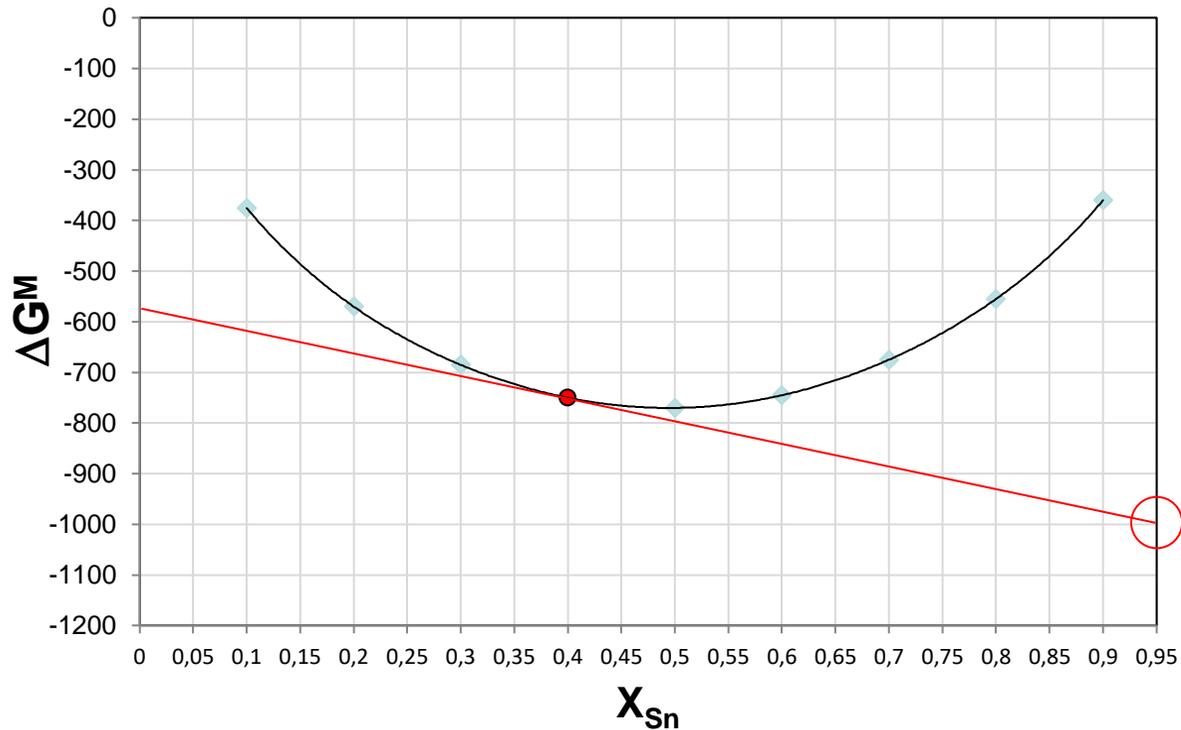
$$G_i^E = R.T. \ln \gamma_i^0$$

Para o sistema Bi-Sn tem-se, a 608K:

X <sub>Sn</sub>	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\Delta G^M$ (cal/mol)	-375	-570	-685	-750	-770	-745	-675	-555	-360

Calcular:

- $\Delta G_{Sn}^M$  para a liga com  $X_{Sn} = 0,40$
- atividade e o coeficiente de atividade do Sn nesta liga
- energia livre molar de excesso,  $\Delta G^E$ , de uma liga Bi-Sn a 608 K com  $X_{Sn} = 0,65$
- verificar se a solução apresenta desvio positivo ou negativo com relação à lei de Raoult



para  $X_{Sn} = 0,4$

$$\Delta G_{Sn}^M \text{ (cal/mol)} = -1000$$

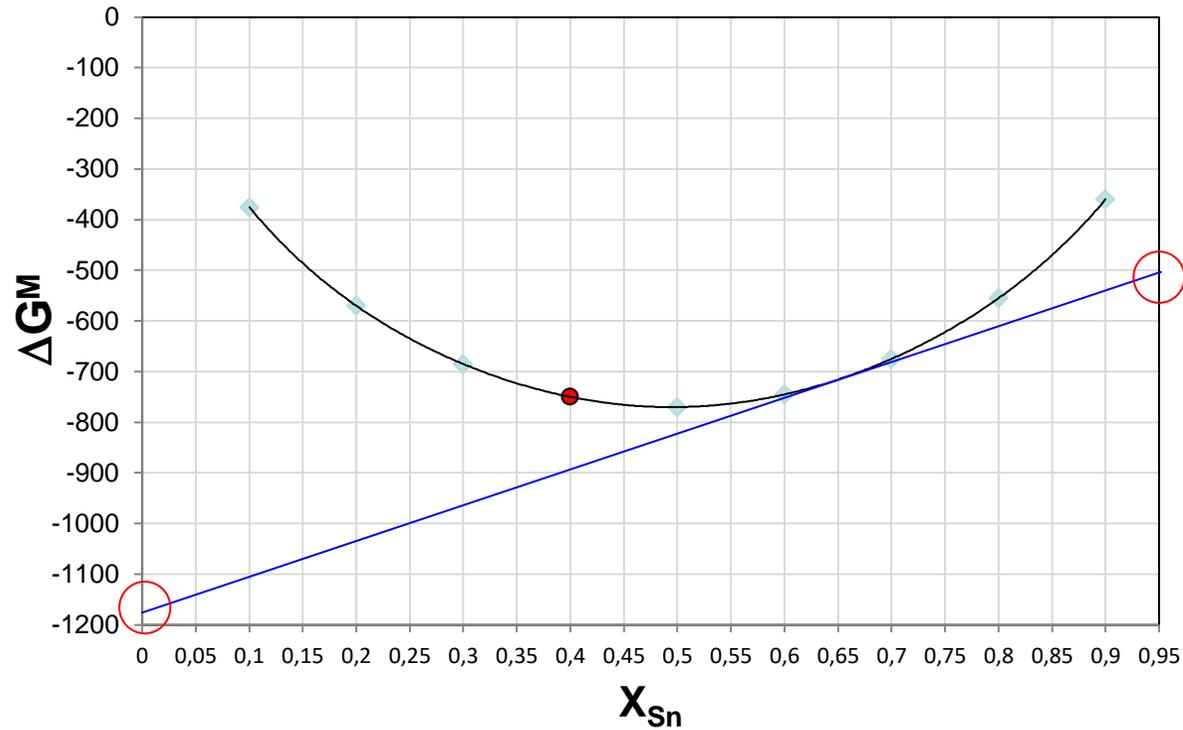
$$\Delta G_i^M = RT \cdot \ln a_i$$

$$a_{Sn} = 0,44$$

$$X_{Sn} = 0,40$$

$$\gamma_{Sn} = 1,09$$

- c) energia livre molar de excesso,  $\Delta G^E$ , 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  $X_{Sn} = 0,65$

$$\Delta G^M_{Sn} (\text{cal/mol}) = -500$$

$$\Delta G^M_{Bi} (\text{cal/mol}) = -1180$$

$$\Delta G^E = RT \cdot (X_{Sn} \ln \gamma_{Sn} + X_{Bi} \ln \gamma_{Bi})$$

$$G_i^E = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i$$

$$a_{Sn} = 0,66$$

$$\gamma_{Sn} = 1,02$$

$$a_{Bi} = 0,38$$

$$X_{Bi} = 0,35$$

$$\gamma_{Bi} = 1,08$$

$$\Delta G^E = 44$$

# Soluções regulares

Hildebrand (1928)

Foi desenvolvida quando há pequenas diferenças de tamanhos atômicos/moleculares e quando não há fortes interações

$$\Delta H^{M,regular} \neq 0$$

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

$$\Delta S^{E,reg} = 0$$

$$\Delta G^{M,regular} = \Delta H^{M,regular} - T \cdot \Delta S^{M,regular}$$

$$\Delta H^{M,reg} = R \cdot T \cdot (X_A \cdot \ln \gamma_A + X_B \cdot \ln \gamma_B) = \Delta H^{E,reg} = \Delta G^{E,reg}$$

# Soluções regulares

$$\ln \gamma_A = \frac{\Omega}{R \cdot T} \cdot X_B^2 \quad \Delta G^{E,reg} = \Delta H^{M,reg} = \Omega \cdot X_A \cdot X_B$$

$\Omega$  : É uma propriedade do par A-B e **não depende da composição química**. Corresponde à diferença entre a energia de atração do par A-B e a média das energias de atração das interações entre os pares A-A e B-B

$$\Omega = \text{coeficiente de interação} = z \cdot N_o \cdot [\phi_{AB} - \frac{1}{2} (\phi_{AA} + \phi_{BB})]$$

$$\Omega = 0 - \text{ideal}$$

$\Omega < 0$  – negativo – estabiliza a solução

$\Omega > 0$  – positivo - desestabiliza a solução

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

# Soluções regulares



$$\Delta G^{M,reg} = R.T.(X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) + \Omega \cdot X_A \cdot X_B = G^{sol} - G^{MM}$$

$$G^{sol} = G^{MM} + R.T.(X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) + \Omega \cdot X_A \cdot X_B$$

$$G^{sol} = \underbrace{X_A \cdot G_A^0 + X_B \cdot G_B^0}_{\text{Mistura mecânica}} + \underbrace{R.T.(X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)}_{\text{Ideal}} + \underbrace{\Omega \cdot X_A \cdot X_B}_{\text{Excesso}}$$

# Soluções regulares

## REPRESENTAÇÃO DE REDLICH-KIESTER

$$\Delta G^E = X_A \cdot X_B \cdot \sum L_v^T \cdot (X_A - X_B)^v$$

$$L_v^T = A_v + B_v \cdot T$$

# Soluções regulares

**REDLICH-KIESTER:**  $v=0$  (soluções estritamente regulares)

$$\Delta G^E = X_A \cdot X_B \cdot \sum L_0^T \cdot (X_A - X_B)^0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G^E = X_A \cdot X_B \cdot L_0^T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow L_0^T = \Omega$$

Soluções sub-regulares:  $v=1$

Soluções sub-sub-regulares:  $v=2$

$$\Delta G^E = X_A \cdot X_B \cdot \sum L_v^T \cdot (X_A - X_B)^v \Rightarrow$$

```

LIQUID
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
CONSTITUENTS: CU,NI

G<LIQUID, CU;0>-H298<FCC_A1, CU;0> =
  298.15<T< 1358.02: +12964.84-9.510243*T-5.83932E-21*T**7+GHSERCU
  1358.02<T< 3200.00: +13495.4-9.920463*T-3.64643E+29*T**(-9)
+GHSERCU
G<LIQUID, NI;0>-H298<FCC_A1, NI;0> =
  298.15<T< 1728.00: +11235.527+108.457*T-22.096*T*LN(T)
-.0048407*T**2-3.82318E-21*T**7
  1728.00<T< 3000.00: -9549.775+268.598*T-43.1*T*LN(T)
L<LIQUID, CU, NI;0> = +11760+1.084*T
L<LIQUID, CU, NI;1> = -1671.8

```

$$G^{sol} = X_{Cu} \cdot G_{Cu}^0 + X_{Ni} \cdot G_{Ni}^0 + R \cdot T \cdot (X_{Cu} \cdot \ln X_{Cu} + X_{Ni} \cdot \ln X_{Ni}) + X_{Cu} \cdot X_{Ni} \cdot \sum L_v^T \cdot (X_{Cu} - X_{Ni})^v$$

$$G^{sol} = X_{Cu} \cdot G_{Cu}^0 + X_{Ni} \cdot G_{Ni}^0 + R \cdot T \cdot (X_{Cu} \cdot \ln X_{Cu} + X_{Ni} \cdot \ln X_{Ni}) + X_{Cu} \cdot X_{Ni} \cdot [L_0^T + L_1^T \cdot (X_{Cu} - X_{Ni})^1]$$

A partir de medidas calorimétricas a 450°C para o sistema Cd-In líquido, os seguintes valores de entalpia de mistura foram obtidos:

- Mostre que o sistema Cd-In é regular na faixa de composição indicada;
- Calcule os valores das entalpias molares parciais relativas do Cd e do In
- Calcule os valores das entropias e energias livres de Gibbs de excesso do Cd e do In

$X_{\text{Cd}}$	0,105	0,2236	0,2639	0,3688	0,5806
$\Delta H_{\text{M}}(\text{J/mol})$	467	888	1008	1249	1402

$X_{Cd}$	0,105	0,2236	0,2639	0,3688	0,5806
$\Delta H_M(\text{J/mol})$	467	888	1008	1249	1402

$$\Delta G^{E,reg} = \Delta H^{M,reg} = \Omega \cdot X_A \cdot X_B$$

$$\ln \gamma_A = \frac{\Omega}{R \cdot T} \cdot X_B^2$$

$$\Delta H_i^M = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i^0$$

$$H_A^{M,reg} = \Omega \cdot X_B^2$$

## 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  $\gamma^{\circ}_{Zn}$

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

f)  $\Delta G^M_{Zn}$ ,  $\Delta H^M_{Zn}$  e  $\Delta S^M_{Zn}$  em função de  $X_{Zn}$