

Exercícios sobre Termodinâmica de Soluções

1) O ferro puro funde a 1538°C e o silício puro a 1414°C. A 1600°C, uma solução Fe-Si com $x_{Si} = 0,3$ se encontra na forma de um líquido homogêneo. Explique o que você entende por entalpia integral de mistura na formação desta solução e entalpia parcial de mistura do silício nesta solução.

2) Experiências mostram que as soluções líquidas Fe-Cr são ideais. Pede-se:

i) Traçar a curva de variação de energia livre integral de mistura de soluções líquidas Fe-Cr a 1900°C, em função da fração molar de Cr;

ii) Calcular as pressões parciais dos vapores de Fe e Cr a 1900°C, em equilíbrio com uma solução líquida Fe-Cr, para a qual $x_{Cr} = 0,3$.

Dados: pressão de vapor do Fe puro líquido a 1900°C = 1,66 Torr

pressão de vapor do Cr puro líquido a 1900°C = 4,9 Torr

$M_{Fe} = 56$ g/mol; $M_{Cr} = 52$ g/mol.

3) Estudou-se o comportamento de ligas Pb-Sn, líquidas a 350°C, encontrando-se os seguintes valores:

x_{Sn}	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
$\Delta_{mix}H^m_{Sn}$ (J/mol)	4704	3507	2604	1890	1344	882	504	252	63
$\Delta_{mix}H^m$ (J/mol)	546	924	1176	1344	1386	1302	1155	882	504

Onde:

x_{Sn} : corresponde à fração molar de estanho na solução líquida; $\Delta_{mix}H^m$ corresponde à entalpia integral de mistura; $\Delta_{mix}H^m_{Sn}$ corresponde à entalpia parcial de mistura do estanho.

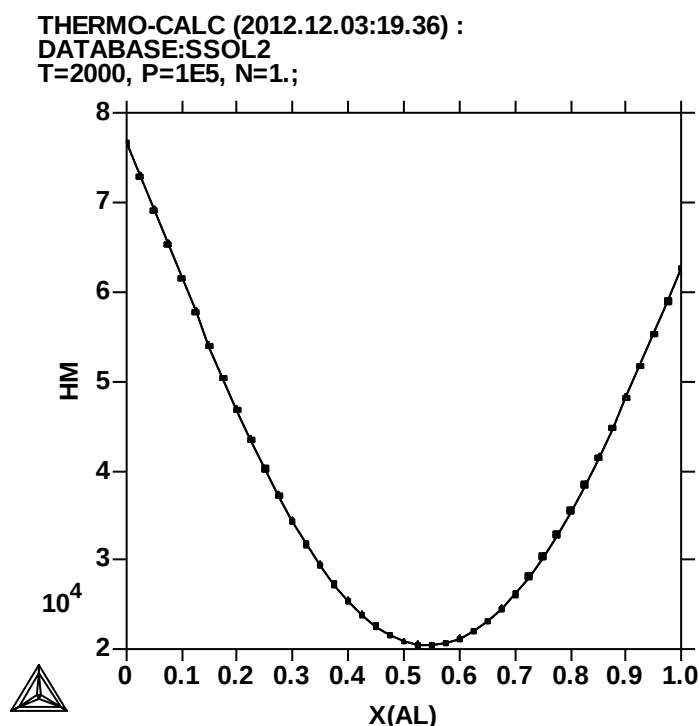
Pergunta-se:

i) esta solução é ideal ? Justifique;

ii) Calcule o valor de $\Delta_{mix}H^m_{Pb}$ para $x_{Pb} = 0,7$;

iii) Assumindo que a entropia da solução siga o modelo de solução ideal, calcule $\Delta_{mix}S^m$ e então o valor de $\Delta_{mix}G^m$ para $x_{Pb} = 0,7$.

4) A Figura abaixo mostra a curva de entalpia integral (por mol de solução) de soluções líquidas binárias Ni-Al a 2000 K e 1 atm. A partir destes dados, determine o valor de $\Delta_{mix}H^m$ e $\Delta_{mix}H^m_{Al}$ para uma solução $x_{Al} = 0,7$.



- 5) No site https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure você pode determinar os valores da pressão de vapor do cobre e do zinco puros em função da temperatura.
- i) Calcule a atividade do zinco a 1303 K numa determinada solução líquida cobre-zinco, sabendo-se que a pressão do $\text{Zn}_{(g)}$ sobre esta solução líquida é 210,8 Torr a 1303 K;
- ii) Sabendo-se que a composição da solução líquida do item anterior é $x_{\text{Zn}} = 0,344$, discuta se essa solução é ideal ou não. Caso não seja ideal, que tipo de desvio esta solução apresenta?
- 6) A Figura abaixo mostra dados de entalpia integral de mistura para ligas binárias líquidas dos sistemas Cu-Li; Cu-Sn; Li-Sn a 1073 K. Como você compara as soluções Li-Sn e Cu-Sn?

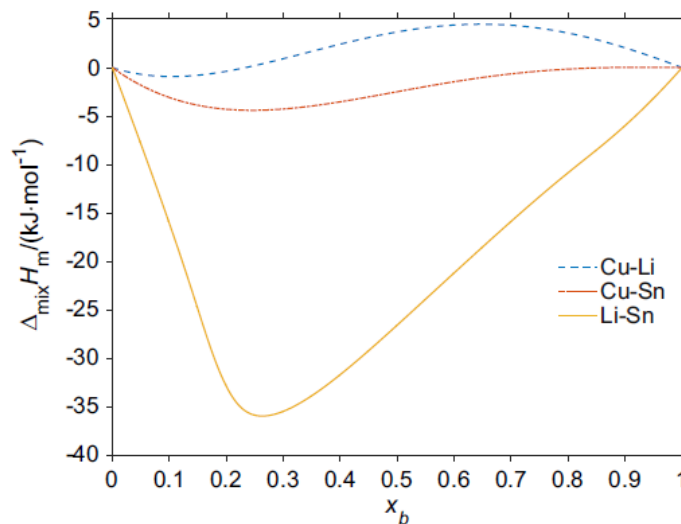
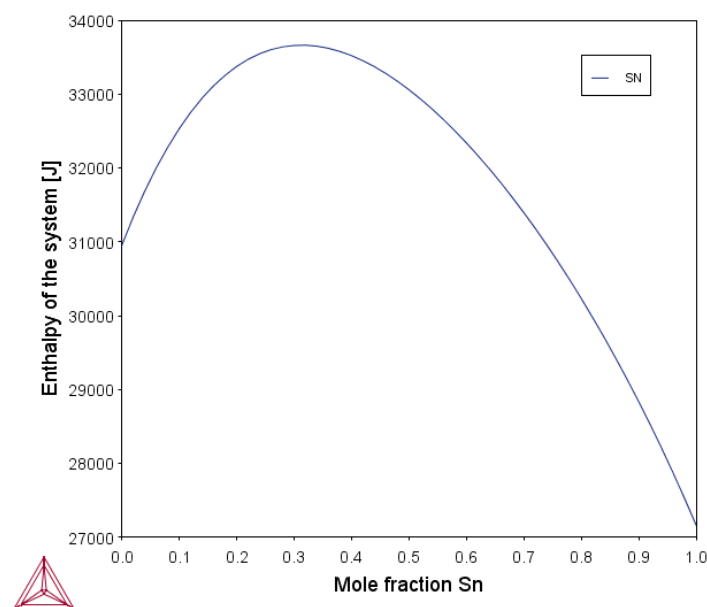


Fig. 9. Calculated enthalpies of mixing of binary systems for Cu-Li-Sn ternary system at 1073 K. x_b stands for the mole fraction of Li, Sn, and Sn for Cu-Li, Cu-Sn and Li-Sn systems, respectively. Reference state: liquid Cu, Li, and Sn.

- 7) Com base na Figura abaixo, que mostra valores de entalpia integral de ligas líquidas Al-Sn a 973 K, determine aproximadamente os valores de $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{m}}_{\text{Sn}}$ e $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{m}}_{\text{Al}}$ para uma liga de composição $x_{\text{Sn}} = 0,5$. Qual tipo de desvio esta solução apresenta em relação à idealidade?

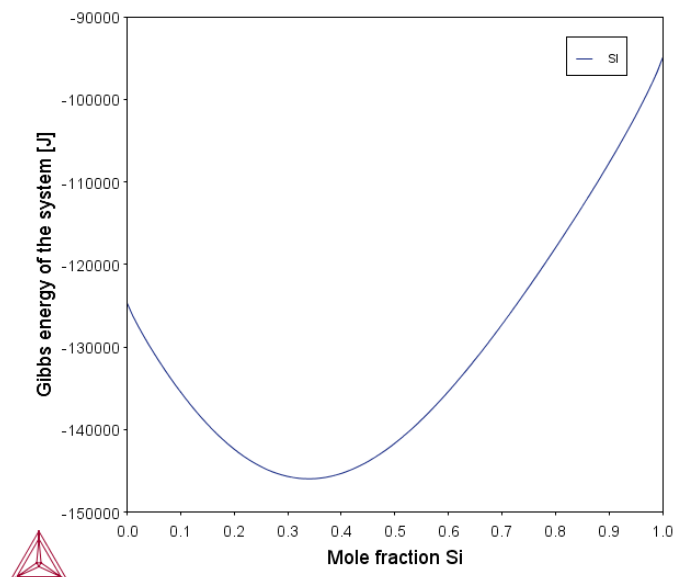


8) A figura abaixo mostra valores de energia de Gibbs integral de soluções Fe-Si líquidas a 1973 K, em relação a ferro e silício puros líquidos na mesma temperatura.

i) Calcule a atividade do Si numa solução $x_{\text{Si}} = 0,3$ a 1973 K.

i) Qualitativamente, como varia o potencial químico do Si em função da concentração de Si na solução?

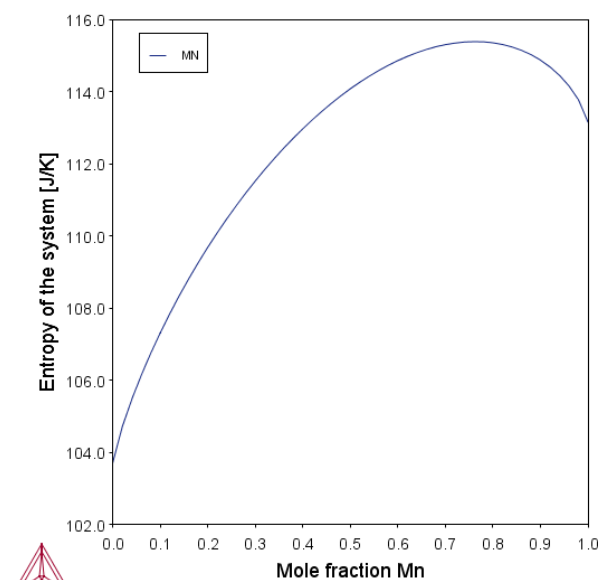
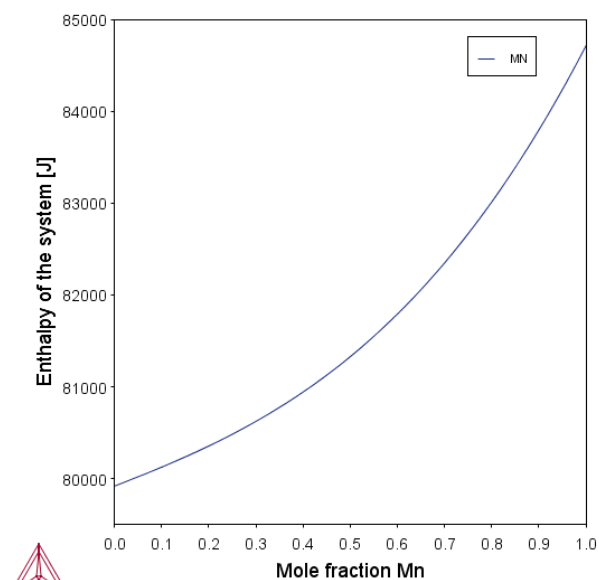
ii) Determine o valor de $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{m}}$ para uma liga de composição $x_{\text{Si}} = 0,2$. Compare este valor com aquele que seria obtido no caso de uma solução ideal de mesma composição.



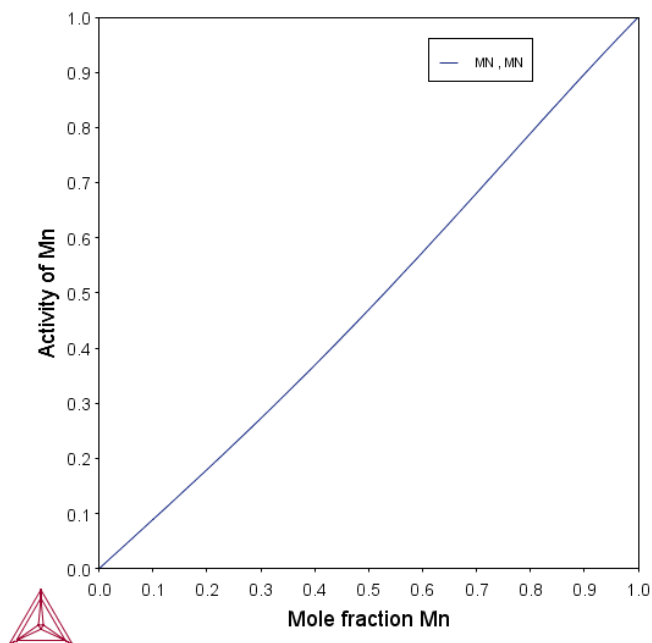
9) As figuras a seguir fornecem a entalpia integral e a entropia integral de soluções líquidas Fe-Mn a 1973 K. Pergunta-se:

i) estas soluções se formam com absorção ou desprendimento de calor?

ii) a partir destes dados é possível afirmar que a formação de soluções Fe-Mn a partir de $\text{Fe}_{(l)}$ e $\text{Mn}_{(l)}$ é um processo espontâneo? Explique.

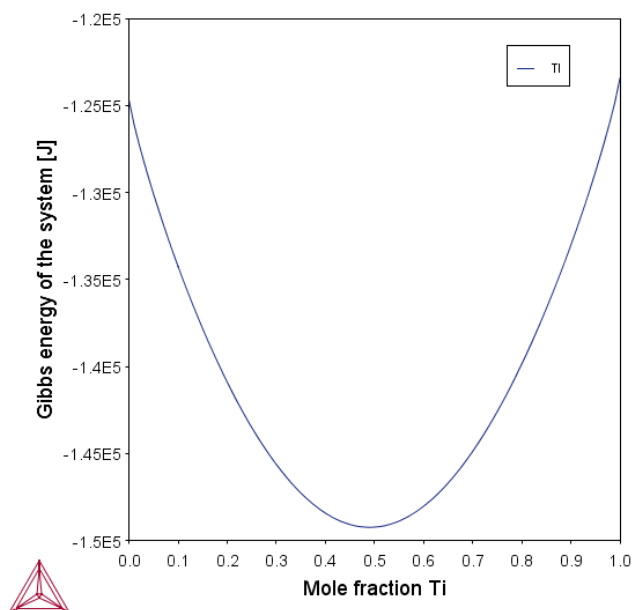


10) A figura a seguir informa valores de atividade do componente Mn em soluções líquidas Fe-Mn a 1973 K. A partir desta figura, é possível determinar as grandezas integrais de mistura $\Delta_{\text{mix}}S^m$ e $\Delta_{\text{mix}}G^m$ para uma solução $x_{\text{Mn}} = 0.4$.



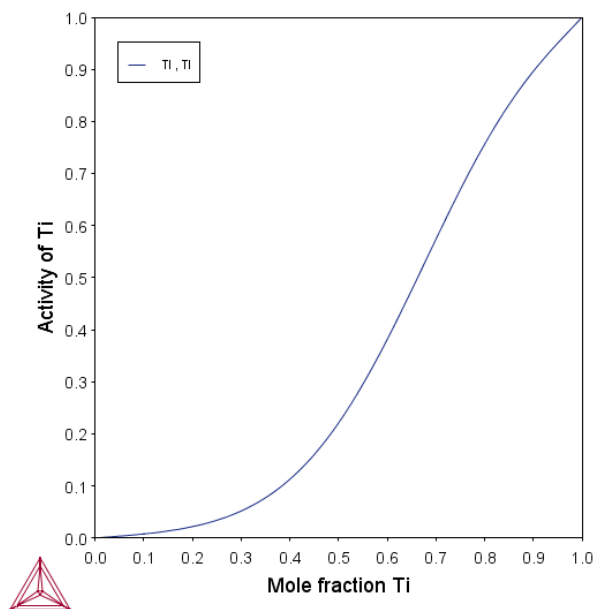
11) A Figura abaixo mostra a curva de energia de Gibbs integral de soluções líquidas binárias Fe-Ti a 1973 K e 1 atm (OBS. Não é integral de mistura). A partir destes dados, pergunta-se:

- a solução se comporta de acordo com o modelo de solução ideal? Explique.
- caso a solução não se comporte de acordo com o modelo de solução ideal, informe o tipo de desvio que esta apresenta. Explique.
- determine o valor de energia de Gibbs parcial de mistura do Fe para uma solução com $x_{\text{Ti}}=0.3$.



12) A Figura abaixo mostra a curva de atividade do titânio em soluções líquidas binárias Fe-Ti a 1973 K e 1 atm (referência Fe e Ti, líquidos, puros, a 1973 K e 1 atm). A partir destes dados, pergunta-se:

i) qual a pressão de vapor do Ti sobre uma solução $x_{\text{Ti}}=0,5$. Dado, pressão dos elementos puros, líquidos, a 1973 K: $p_{\text{Ti}} = 0,68 \text{ Pa}$; $p_{\text{Fe}} = 27 \text{ Pa}$



13) A entalpia integral de mistura de soluções sólidas CFC (Cu,Ni) pode ser descrita aproximadamente pela equação $\Delta_{\text{mix}}H_m = 8400 x_{\text{Ni}} (1 - x_{\text{Ni}})$.

i) calcule a entalpia integral de mistura para uma solução 30 mol% Ni;

ii) calcule a entalpia parcial de mistura do Cu e do Ni para uma solução 30 mol% Ni;

iii) plote as curvas de entalpia integral de mistura e entalpia parcial de mistura para o Cu e para o Ni.

14) Soluções líquidas (Mg,Al) existem desde Mg(l) puro até Al(l) puro a 700°C. Estime a pressão total sobre exercida por vapores de Mg e Al sobre uma solução contendo 90% at. Al a 700°C, faça as hipóteses que achar necessário. Use as seguintes expressões para as pressões de vapor do Al(l) e Mg(l), puros:

$$\log_{10} \left(\frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{16380}{T} - 1.0 \log_{10} T + 14,445 \quad \text{Al: válida } 933 - 2793 \text{ K}$$

$$\log_{10} \left(\frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{7550}{T} - 1.41 \log_{10} T + 14,915 \quad \text{Mg: válida } 922 - 1363 \text{ K}$$

15) A energia de Gibbs de excesso de mistura ($\Delta_{\text{mix}}G_m^E$) de soluções sólidas CCC (Fe,Cr) pode ser descrita pela seguinte expressão: $\Delta_{\text{mix}}G_m^E = x_{\text{Cr}} x_{\text{Fe}} (25104 - 11,7152.T)$. Calcule:

i) a energia de Gibbs parcial de mistura do Fe e do Cr;

ii) plote as curvas de energia de Gibbs integral de mistura e de parcial de mistura para o Fe e para o Cr a 873 K;

iii) plote as curvas de a_{Fe} e a_{Cr} como função da composição a 873 K.