



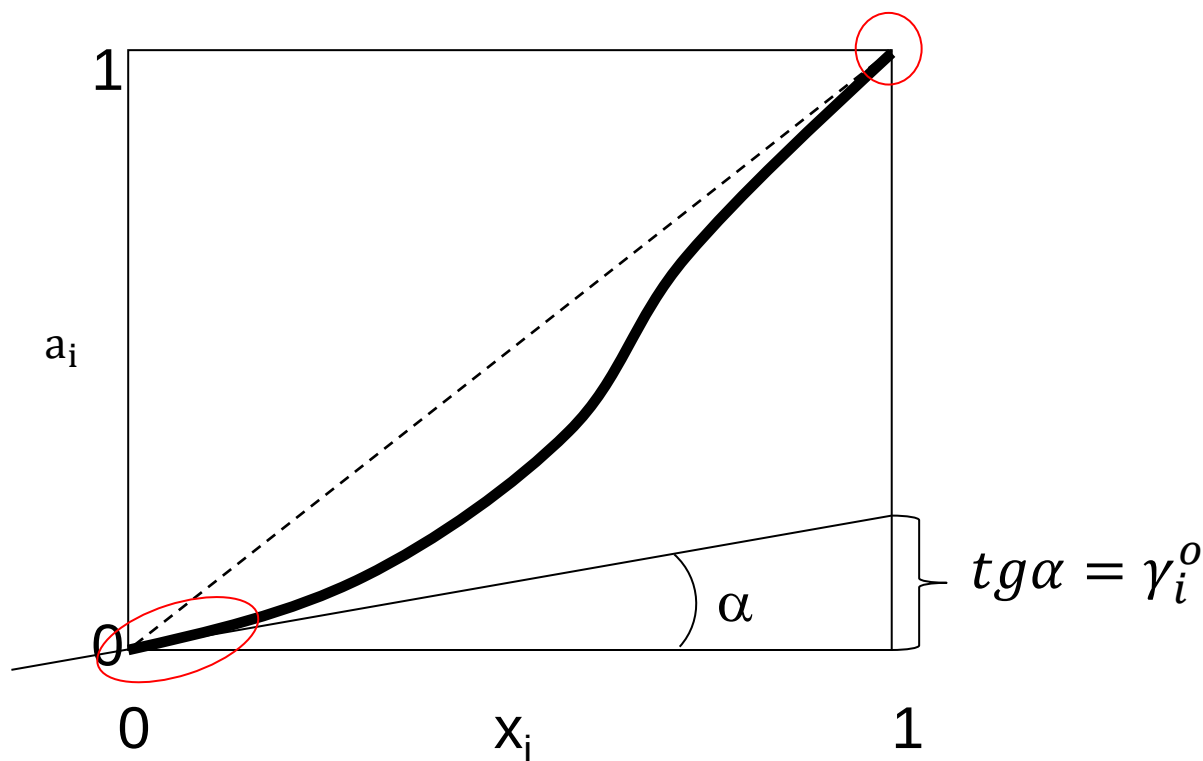
METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

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



$$a_i = \gamma_i^o \cdot x_i$$

Lei de Henry

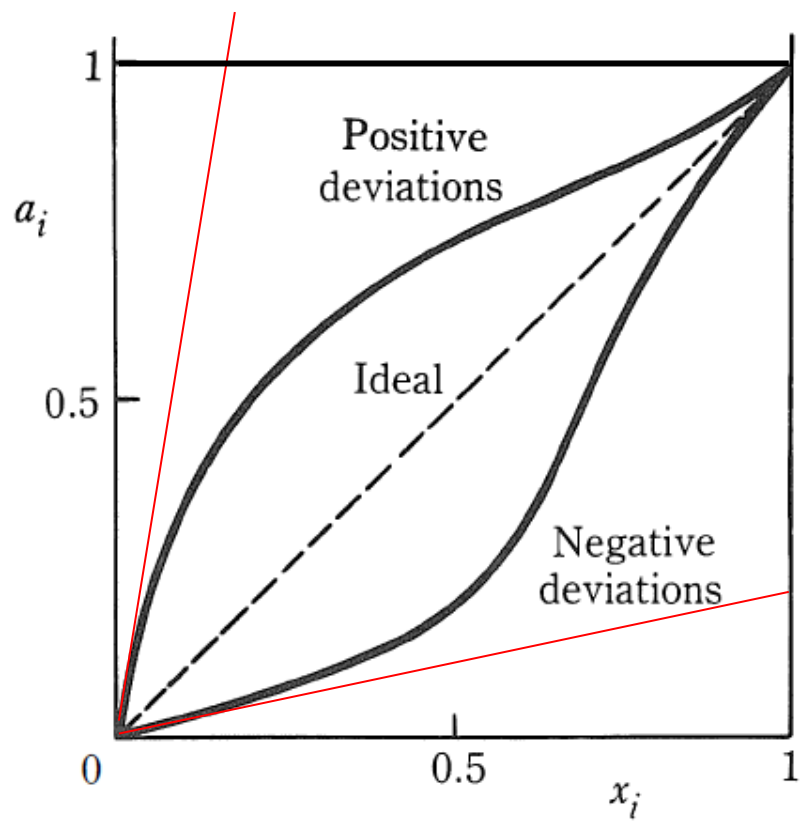
$$tg\alpha = \gamma_i^o$$

(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,...)

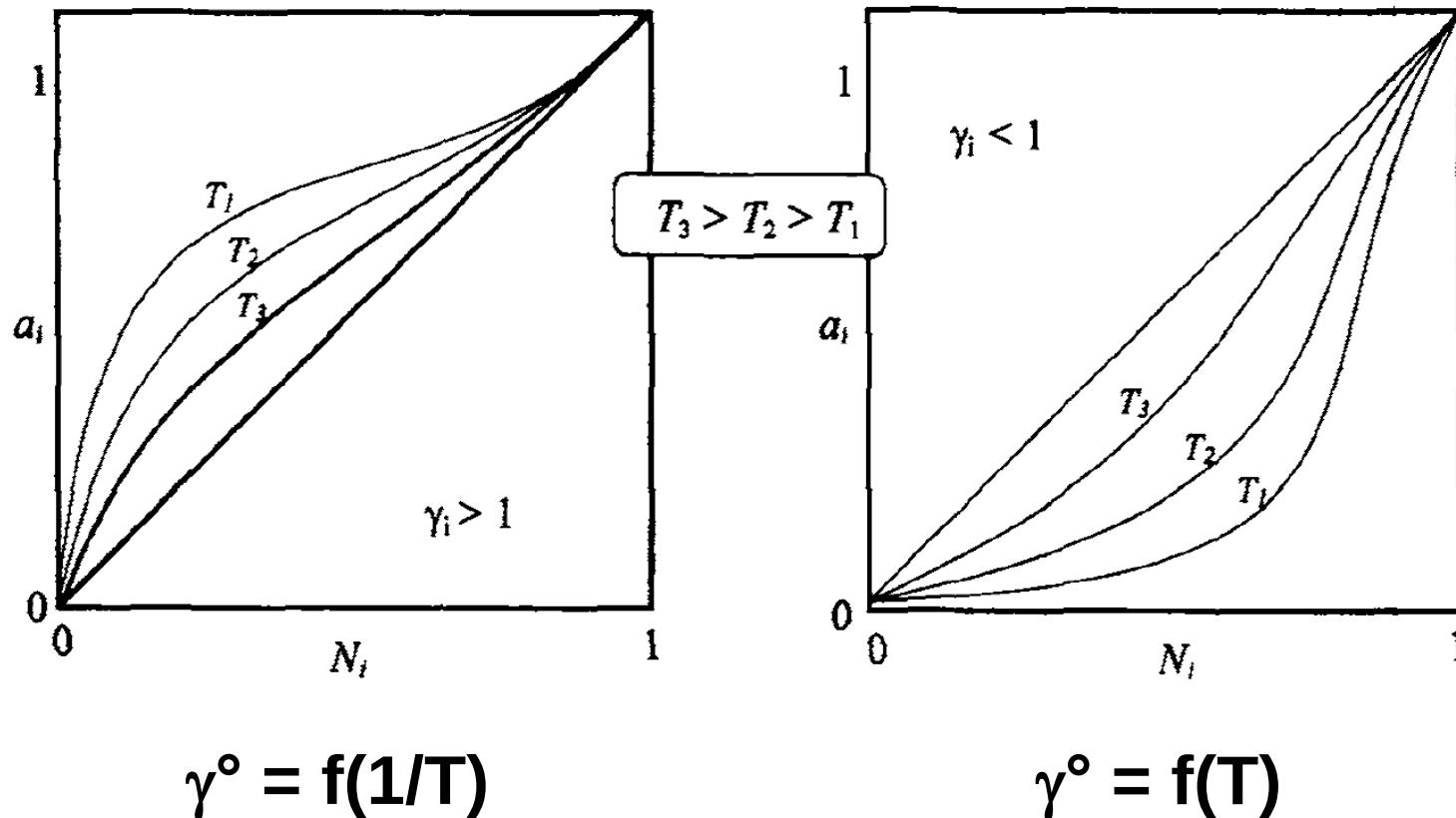
Element i	γ_i°
Al(l)	0.029
C(gr)	0.57
Co(l)	1.07
Cr(s)	1.14
Cu(l)	8.60
$\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$	—
Mg(g)	—
Mn(l)	1.30
$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$	—
Ni(l)	0.66
$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	—
$\frac{1}{2}\text{P}_2(\text{g})$	—
$\frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g})$	—
Si(l)	0.0013
Ti(s)	0.038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



EFEITO DA TEMPERATURA

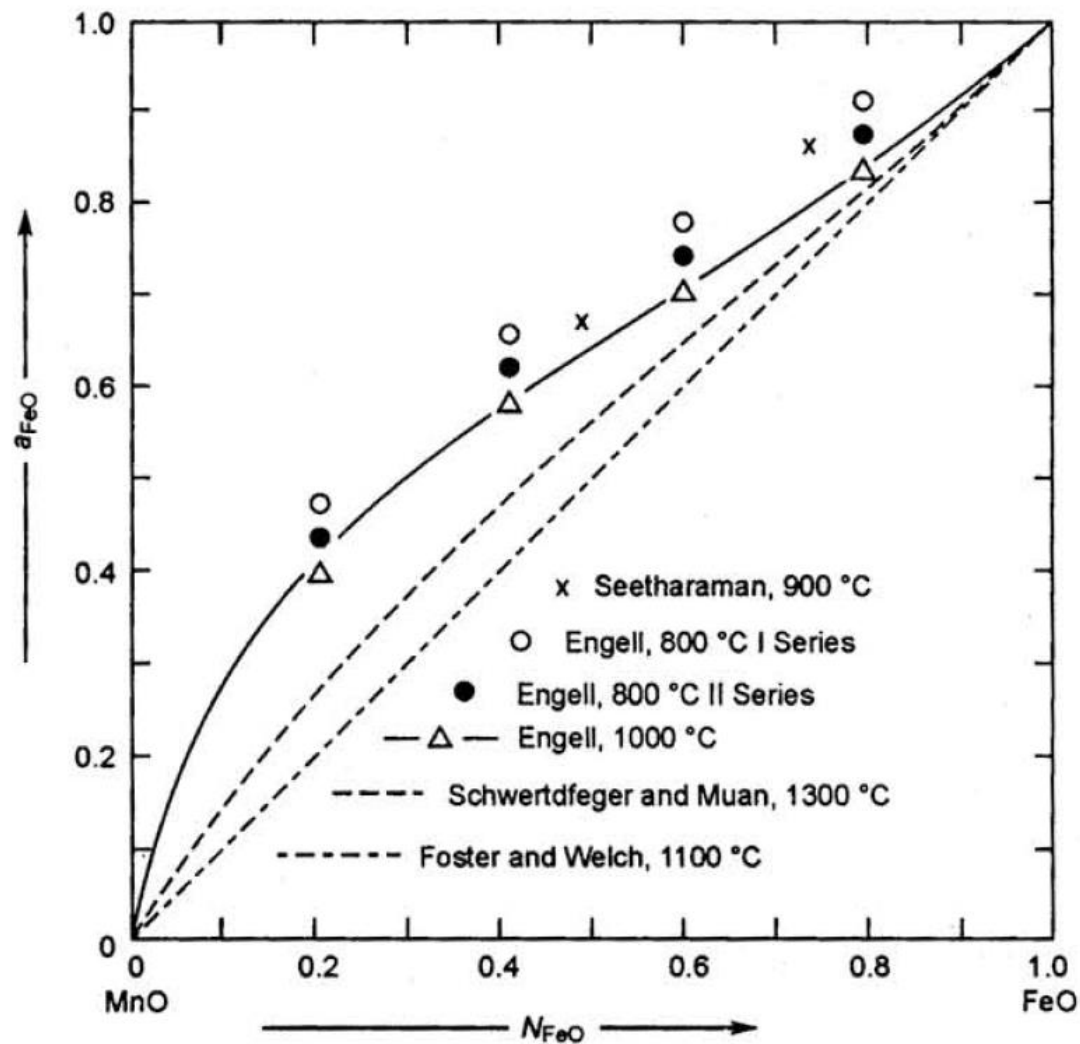


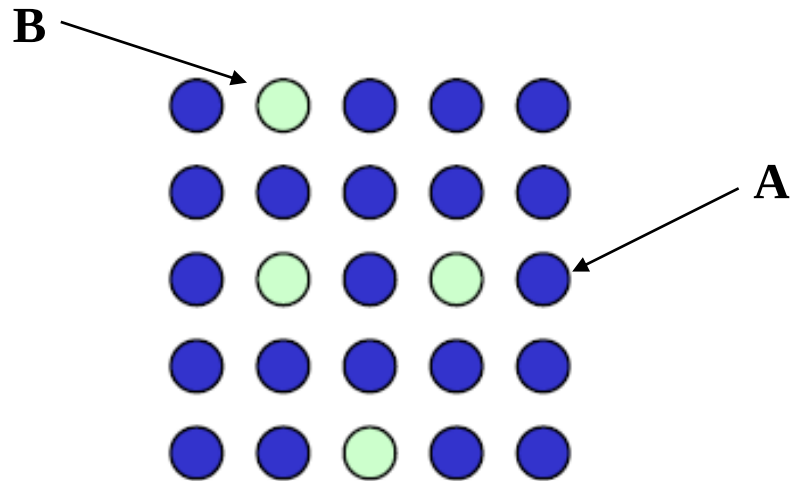
Figure 8.4 Activities of FeO in the system FeO-MnO



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Soluções regulares

Hildebrand (1928)

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

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

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

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

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

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

Soluções regulares

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

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

Ω : 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

$$\Omega = \text{coeficiente de interação} = z \cdot N_0 \cdot [\phi_{AB} - \frac{1}{2} (\phi_{AA} + \phi_{BB})]$$

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

$$\Omega < 0 - \text{negativo} - \text{estabiliza a solução}$$

$$\Omega > 0 - \text{positivo} - \text{desestabiliza a solução}$$

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

Soluções regulares



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

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

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

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)

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

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

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

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:[105]

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

X_{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
$\Delta H_{\text{M}}(\text{J/mol})$	467	888	1008	1249	1402

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

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

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

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