



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Integração da Equação de Gibbs-Duhem

Integração da Equação de Gibbs-Duhem

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

Para uma solução binária A-B: $X_A \cdot d\bar{Z}_A + X_B \cdot d\bar{Z}_B = 0$

Rearranjando:
$$d\bar{Z}_B = -\frac{X_A}{X_B} \cdot d\bar{Z}_A$$

Integrando:
$$\int_{X_B=1}^{X_B} d\bar{Z}_B = (\bar{Z}_B)_{X_B} - (\bar{Z}_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d\bar{Z}_A$$

Equação de Gibbs-Duhem

$$(\overline{Z}_B)_{X_B} - (\overline{Z}_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d\overline{Z}_A$$

De posse dos dados termodinâmicos em função da composição de um dos componentes da solução binária ($\overline{Z}_A$, por exemplo), é possível determinar os dados do outro componente ($\overline{Z}_B$) através da área sobre a curva X_A/X_B versus $\overline{Z}_A$

Equação de Gibbs-Duhem

$$d\overline{Z}_B = -\frac{X_A}{X_B} \cdot d\overline{Z}_A$$

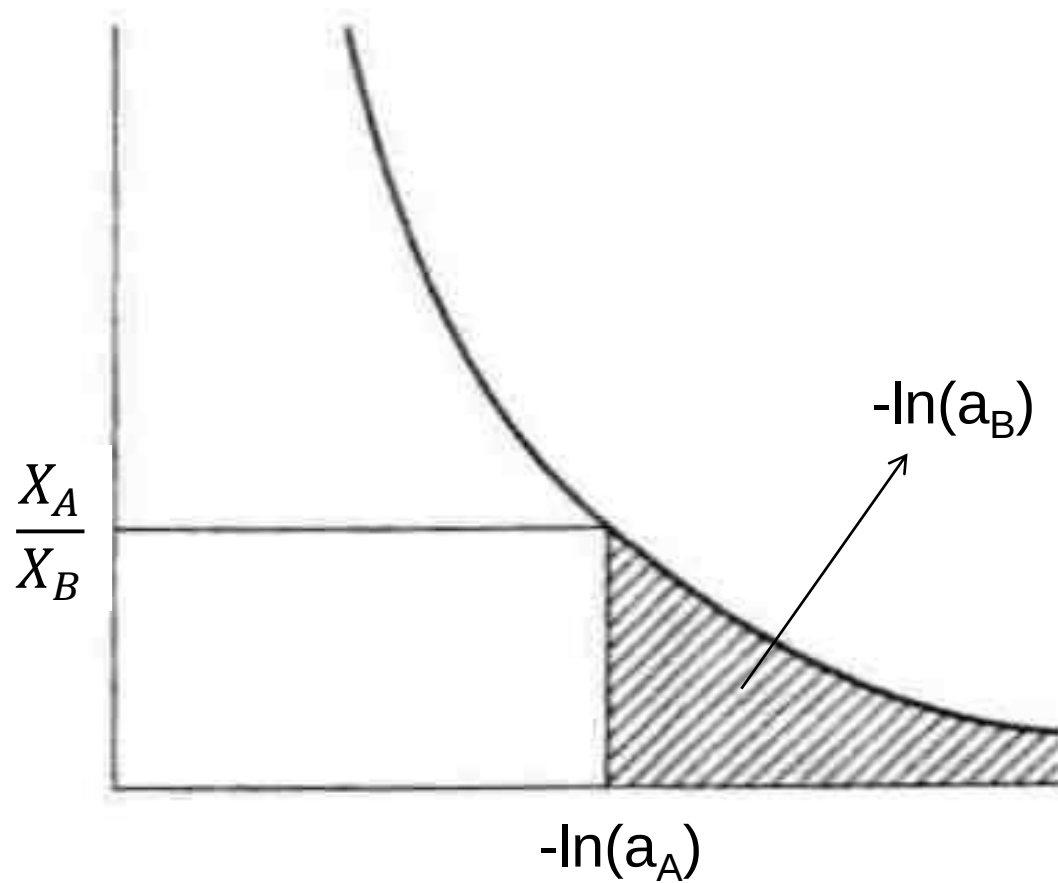
$$d\overline{G}_i = RT d \ln a_i$$

$$(\ln a_B)_{X_B} - (\ln a_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln a_A$$

Para a referência raoultina, $a_B = 1$ quando $X_B = 1$

$$(\ln a_B)_{X_B} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln a_A$$

Equação de Gibbs-Duhem

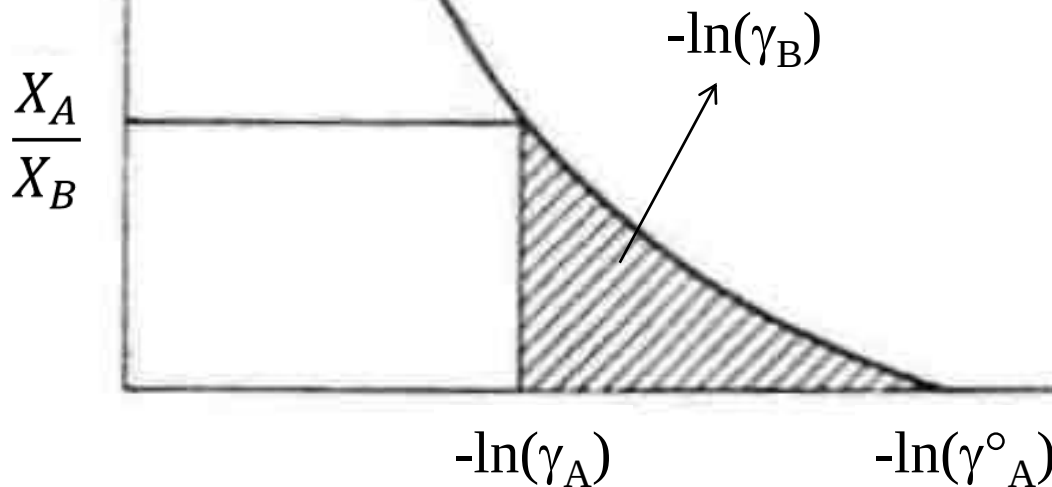




Equação de Gibbs-Duhem

$$(\ln \gamma_B)_{X_B} - (\ln \gamma_B)_{X_B=1} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln \gamma_A$$

$$(\ln \gamma_B)_{X_B} = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} \cdot d \ln \gamma_A$$



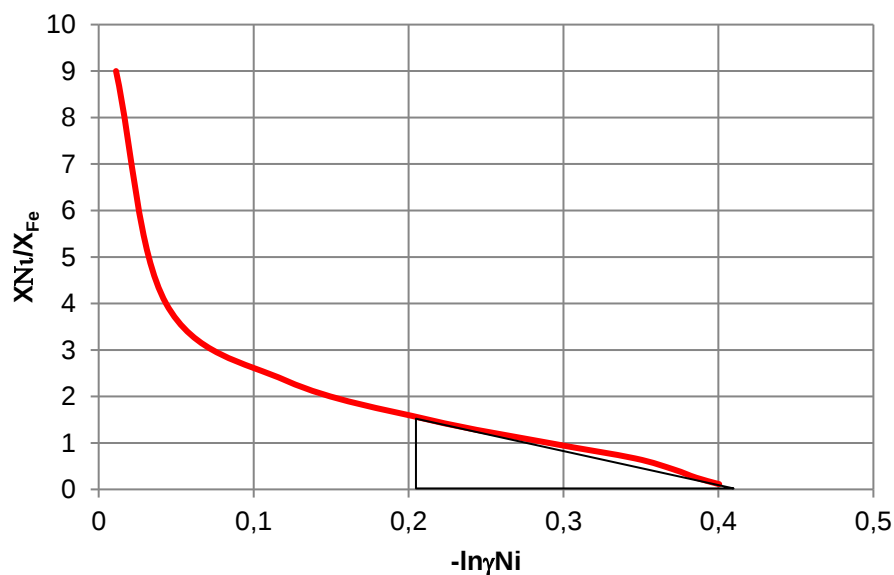


As atividades do Ni nas ligas Fe-Ni líquidas a 1600°C foram determinadas e estão apresentadas na tabela a seguir. Determine a atividade do Fe para $X_{\text{Fe}}=0,4$ e $X_{\text{Fe}}=0,6$.

X_{Ni}	1,00	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
a_{Ni}	1,00	0,89	0,766	0,62	0,485	0,374	0,283	0,207	0,136	0,067

As atividades do Ni nas ligas Fe-Ni líquidas a 1600°C foram determinadas e estão apresentadas na tabela a seguir. Determine a atividade do Fe para $X_{\text{Fe}}=0,4$ e $X_{\text{Fe}}=0,6$.

X_{Ni}	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
a_{Ni}	1	0,89	0,77	0,62	0,49	0,37	0,28	0,21	0,14	0,07	0
γ_{Ni}	1	0,99	0,96	0,89	0,81	0,75	0,71	0,69	0,68	0,67	0,66
$-\ln\gamma_{\text{Ni}}$	0	0,01	0,04	0,12	0,21	0,29	0,35	0,37	0,39	0,4	0,42
$X_{\text{Ni}}/X_{\text{Fe}}$		9	4	2,33	1,5	1	0,67	0,43	0,25	0,11	0



$$A = (0,42 - 0,21) \cdot 1,5 \cdot 0,5 = 0,158$$

Portanto

$$-\ln\gamma_{\text{Fe}} = 0,158 \text{ e } \gamma_{\text{Fe}} = 0,854$$

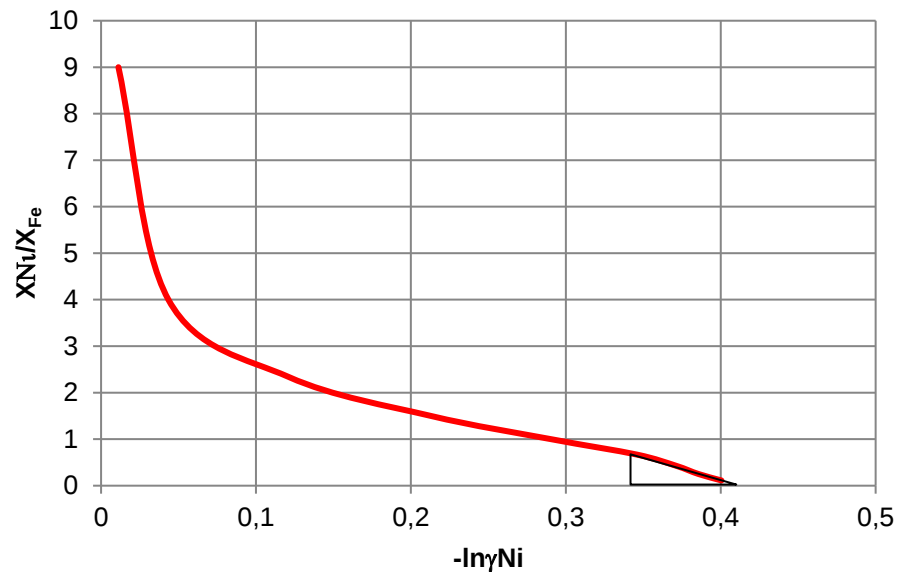
Consequentemente:

$$a_{\text{Fe}} = 0,854 \cdot 0,4 = 0,342$$



METMAT

X_{Ni}	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
a_{Ni}	1	0,89	0,77	0,62	0,49	0,37	0,28	0,21	0,14	0,07	0
γ_{Ni}	1	0,99	0,96	0,89	0,81	0,75	0,71	0,69	0,68	0,67	0,66
$-\ln\gamma_{Ni}$	0	0,01	0,04	0,12	0,21	0,29	0,35	0,37	0,39	0,4	0,42
X_{Ni}/X_{Fe}		9	4	2,33	1,5	1	0,67	0,43	0,25	0,11	0



$$A = (0,42 - 0,35) \cdot 0,67 \cdot 0,5 = 0,023$$

Portanto, $-\ln\gamma_{Fe} = 0,023$ e $\gamma_{Fe} = 0,977$

Consequentemente: $a_{Fe} = 0,977 \cdot 0,6 = 0,59$

Para casa

À temperatura de 1100K, PbS e MS (um sulfeto metálico hipotético) formam solução sólida em toda a faixa de composição. As pressões de vapor de PbS são dadas na tabela abaixo. Pede-se:[112]

X_{PbS}	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$P_{\text{PbS}}(\text{atm} \cdot 10^{-4})$	11,7	9,5	7,0	5,0	3,5	2,6	1,7	1,0	0,66	0,33

1. determinar a atividade raoultiana do PbS a 1100K, com referência ao PbS sólido puro
2. determinar a atividade raoultiana do MS a 1100K para $X_{\text{MS}} = 0,2$ com referência ao MS sólido puro