



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

COMBINAÇÃO DA 1ª COM A 2ª LEIS DA TERMODINÂMICA

$$dG = -S.dT + V.dP$$

Para uma transformação isotérmica

$$dG = V.dP = \frac{R.T}{P}.dP \Rightarrow G(P_2, T) - G(P_1, T) = R.T.\ln\frac{P_2}{P_1}$$

Se $P_1 = 1\text{atm} = P^\circ$ e $P_2 = P$

$$G(P, T) - G(P_0, T) = R.T.\ln\frac{P}{P_0}$$

$$G = G^\circ + R.T.\ln P$$

Para uma mistura gasosa

$$dG = -S.dT + V.dP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

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

$$\bar{V}_i = \frac{R.T}{p_i}$$

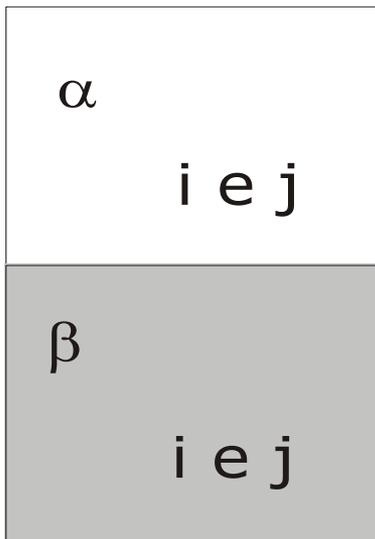
$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \bar{G}_i = \mu_i$$

$$\int_{G^\circ}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = \int \bar{V}_i.dP = \int_{p_i=1}^{p_i} \frac{R.T}{p_i}$$

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = R.T.\ln p_i$$

$$\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} = \bar{V}_i \Rightarrow d\bar{G}_i = \bar{V}_i.dP$$

Termodinâmica



$$G_{\text{sistema}} = G^{\alpha} + G^{\beta}$$

ou

$$dG_{\text{sistema}} = dG^{\alpha} + dG^{\beta}$$

$$dG = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i \cdot dn_i = \sum_{i=1}^{i=n} \bar{G}_i \cdot dn_i$$

$$dG_{\text{sistema}} = dG_i^{\alpha} + dG_i^{\beta} = \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} \cdot dn_i^{\beta}$$

$$\text{no equilíbrio } dG_{\text{sistema}} = 0$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

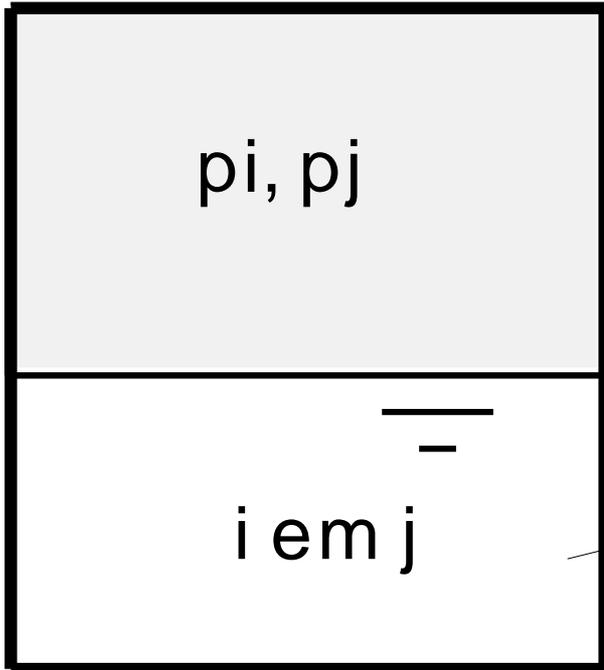
No equilíbrio químico: os potenciais químicos da espécie química i devem ser iguais em todas as fases do sistema.



TERMODINÂMICA DAS FASES CONDENSADAS

$$\bar{G}_{i,gás} - G_i^0 = R.T.\ln p_i$$

$$\bar{G}_{i,gás} = \bar{G}_{i,cond} = G_i^0 + R.T.\ln p_i$$



$i_{\text{referência}} \rightarrow i_{\text{real}}$

$$\Delta G_i = \bar{G}_i - \bar{G}_i^* = R.T.\ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

$X_i \frac{p_i}{p_i^*} = a_i$ com uma referência x_i^*

ATIVIDADE

$$a_i = \frac{x_i \cdot P_{\text{Total}}}{x_i^* \cdot P_{\text{Total}}} = \frac{x_i}{x_i^*}$$

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^o} = \frac{x_i}{x_i^o}$$

Para uma referência i puro

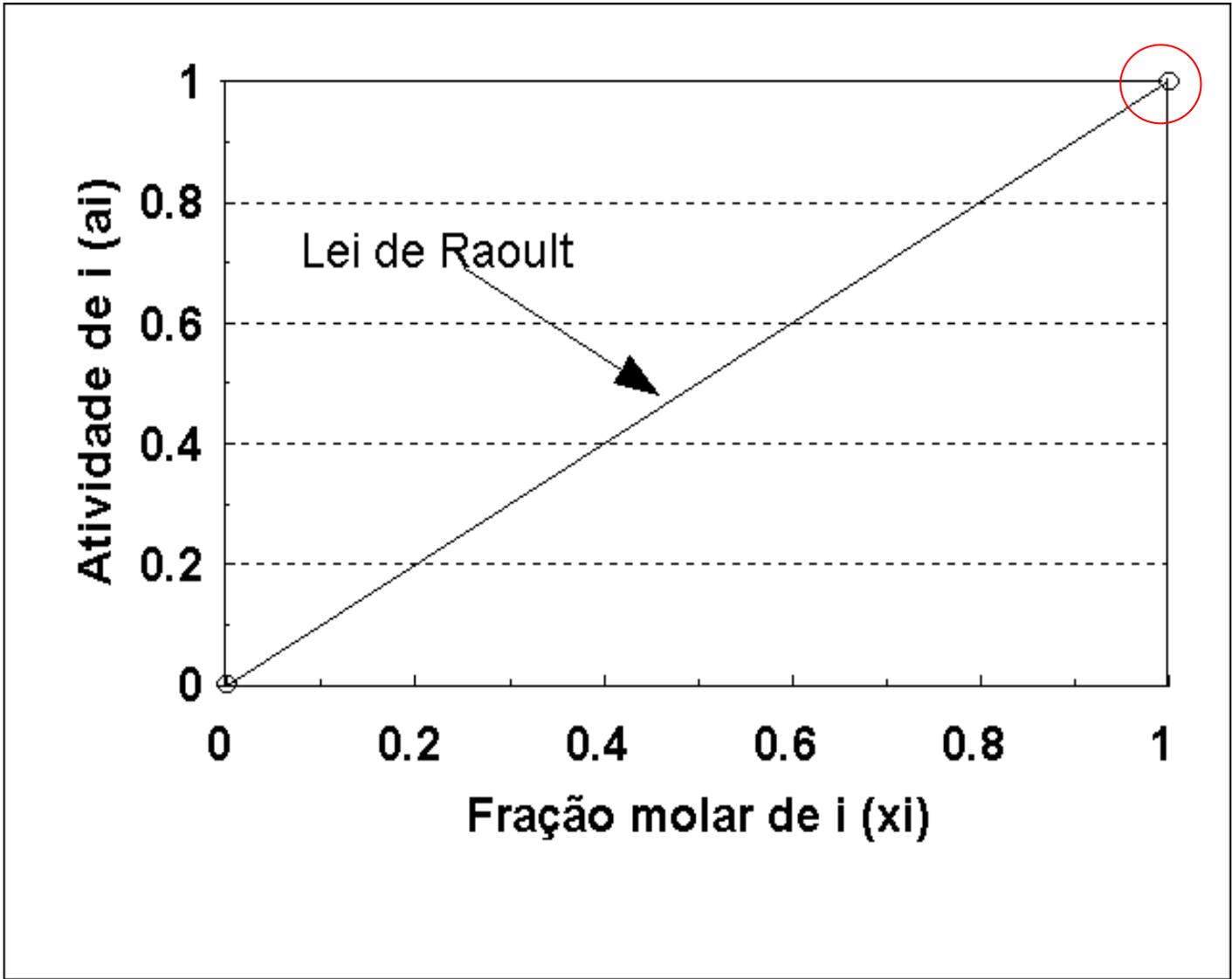
$$a_i = x_i$$

Lei de Raoult

François-Marie Raoult
Francês em 1882

$$\Delta G_i = \bar{G}_i - G_i^o = R.T.\ln a_i = R.T.\ln x_i$$

ATIVIDADE RAOULTANA



TIPOS DE SOLUÇÃO

- **ATIVIDADE:**

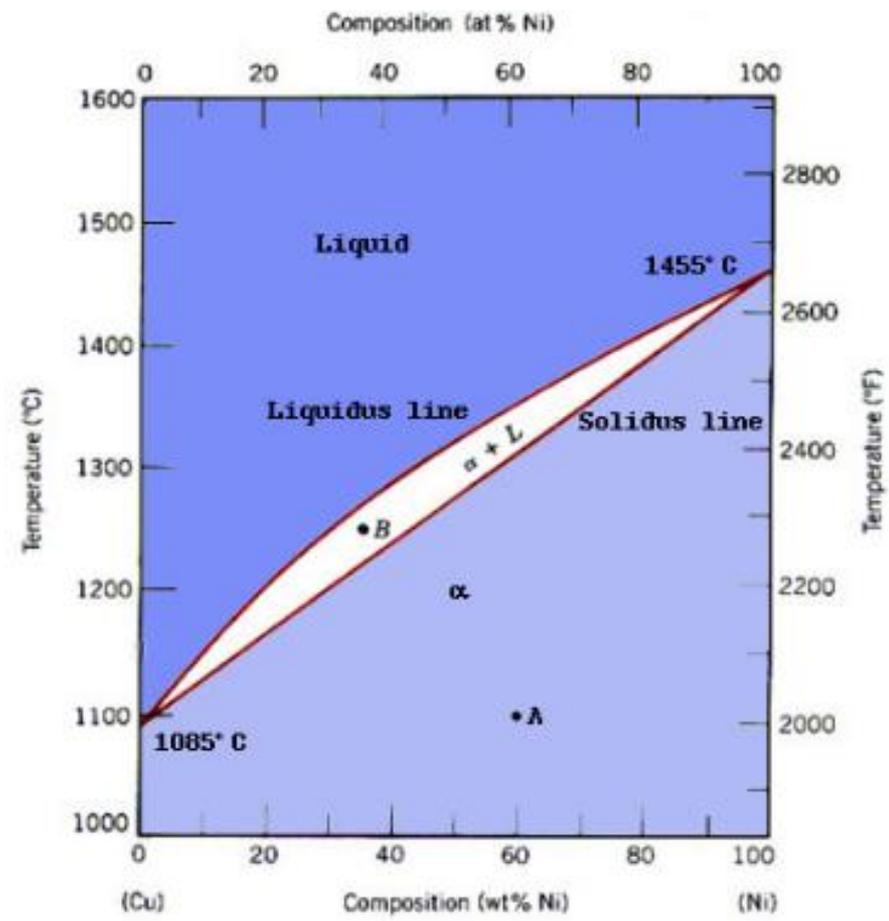
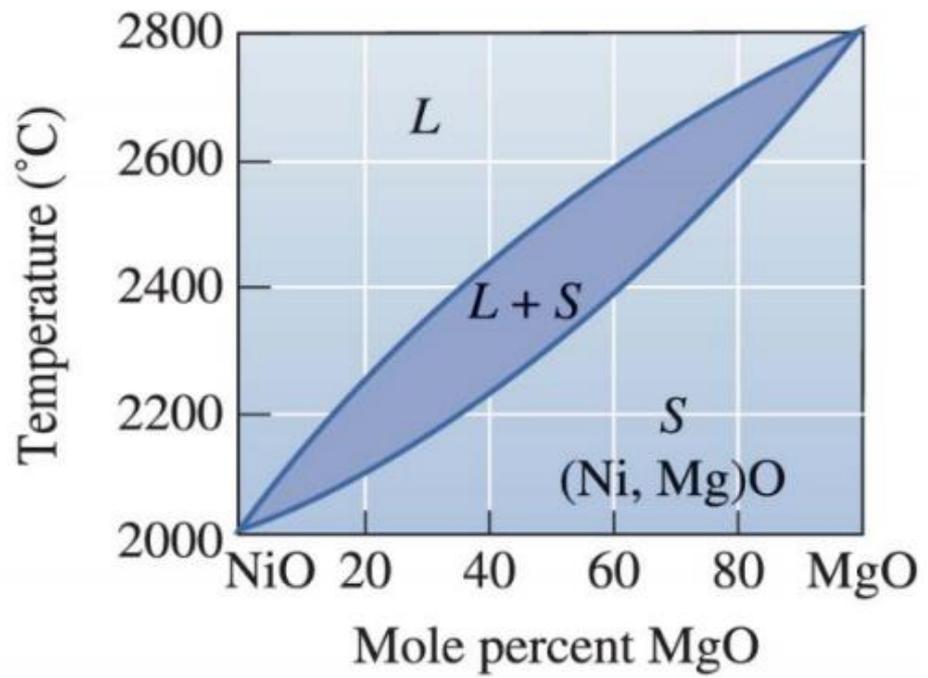
Capacidade de uma espécie química em participar de uma reação química

- **Soluções ideais:** seguem a lei de Raoult
- **Soluções reais:** há desvios

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução ideal

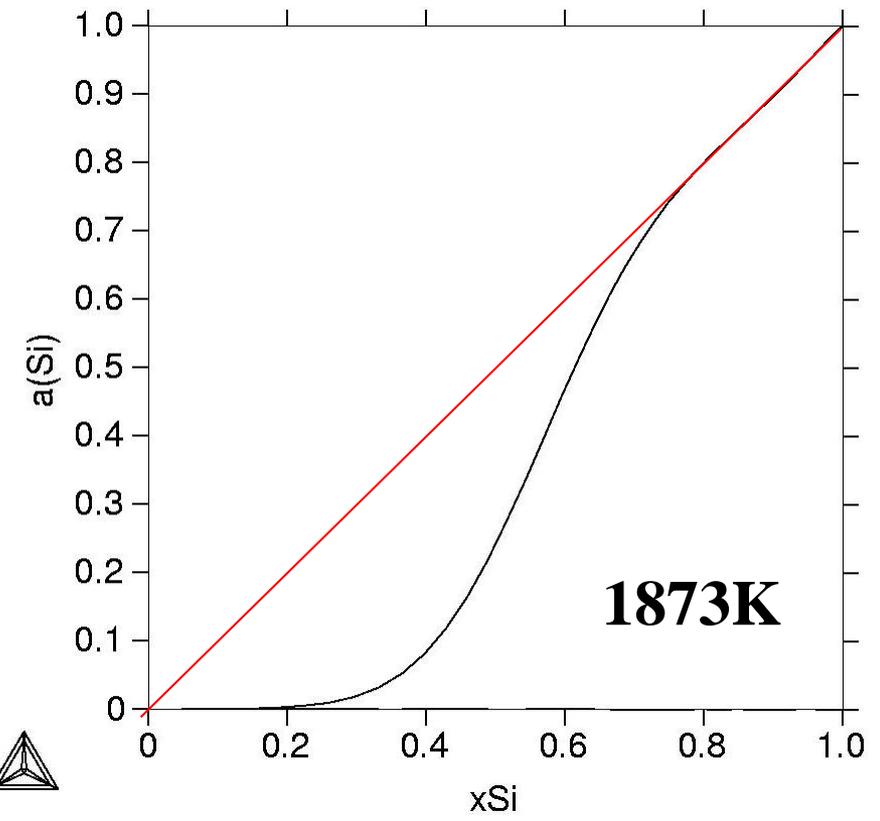
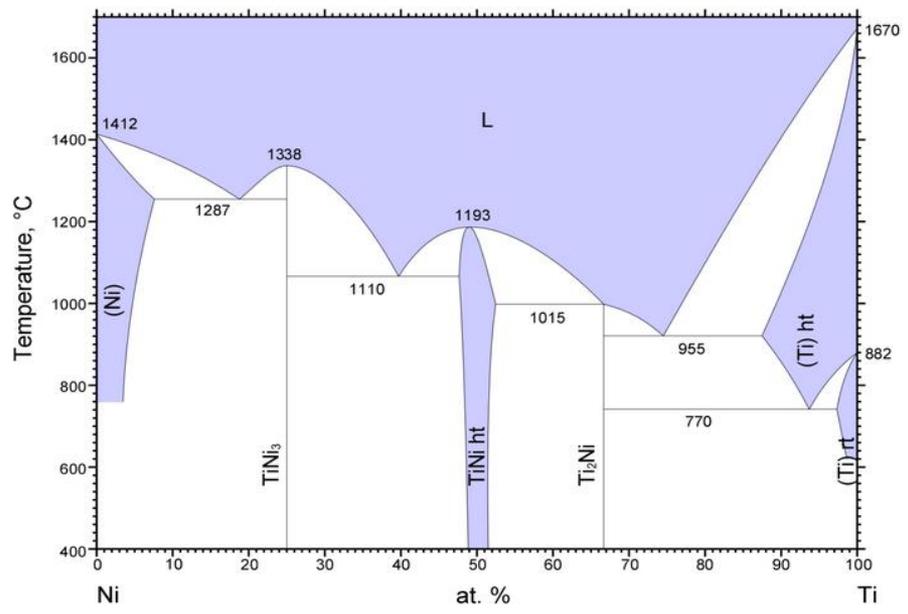
- Interação nula
- Cu-Ni, NiO-CaO,...
- Solubilidade total no sólido e/ou no líquido



TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução real

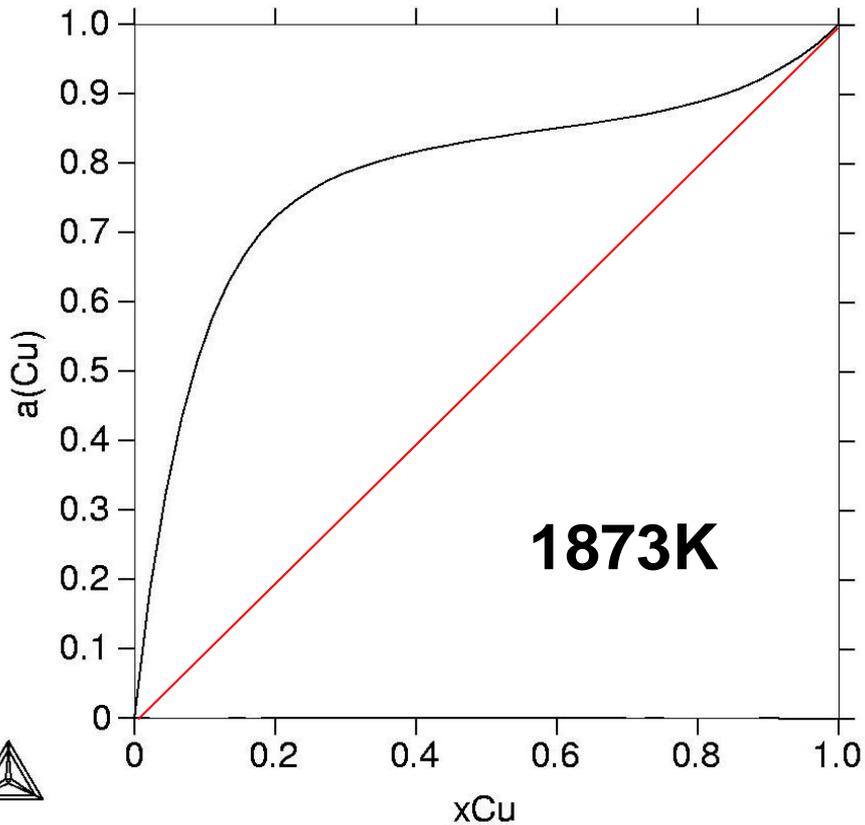
- Interação de atração
- Fe-Si, Fe-Al, Al-Ca, Cu-Ge, Ni-Ti, Si-Ti,...
- Tendência de formação de fases intermediárias



Desvio Negativo: $a_i < x_i$

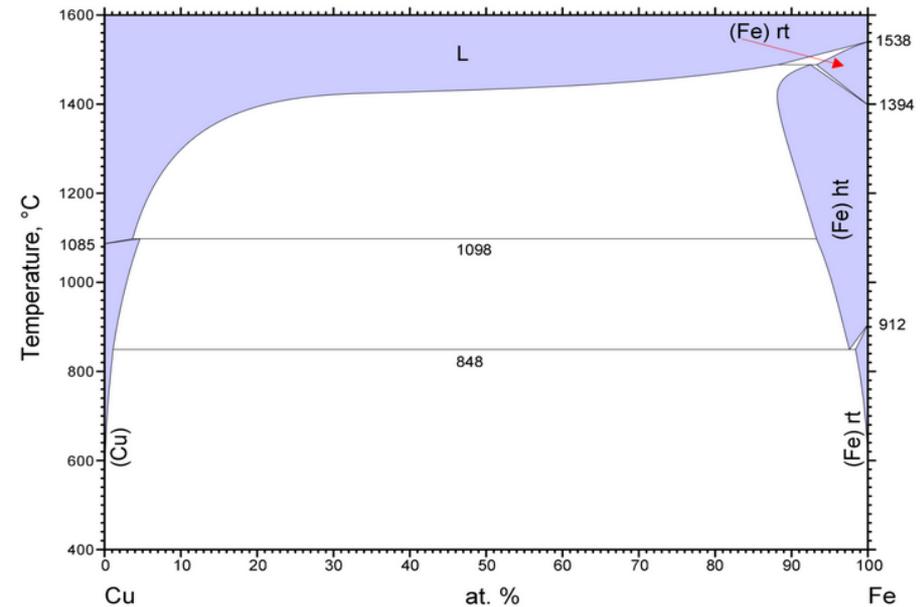
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Solução real



Desvio Positivo: $a_i > x_i$

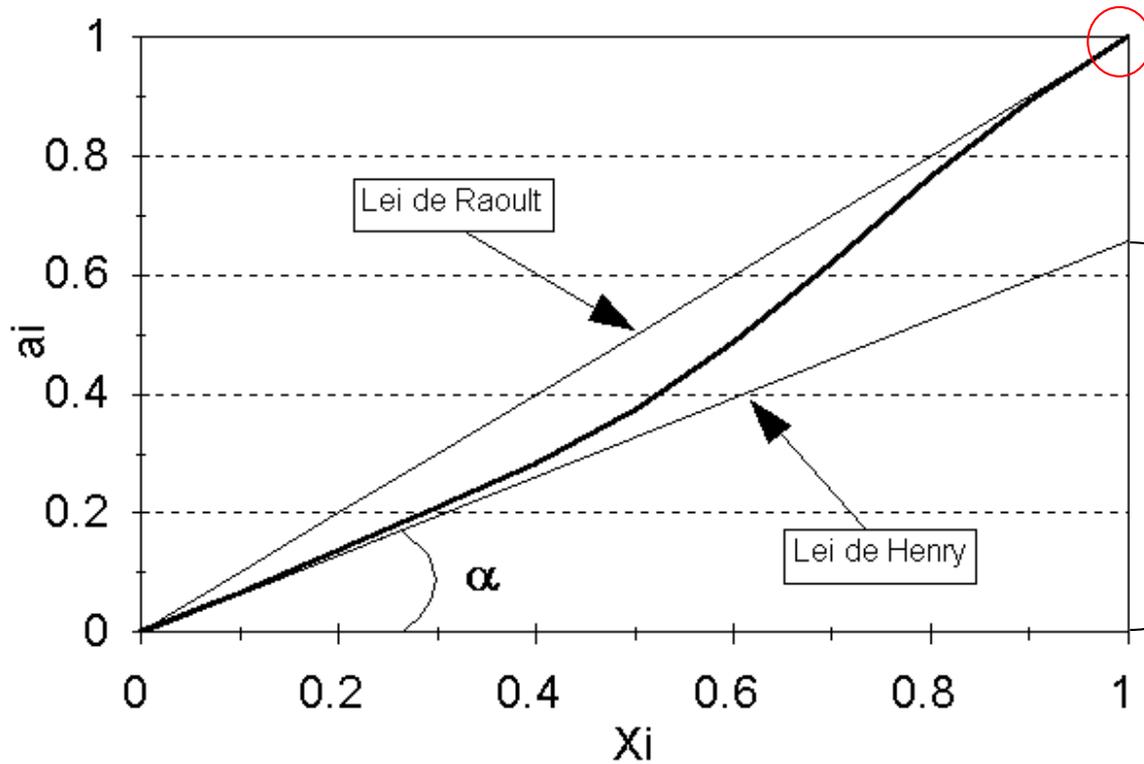
- Interação de repulsão
- Fe-Cu, Fe-Pb, Fe-Ca, Cu-V, Al-Bi, Ni-Mo, Si-Ge...
- Diminui o campo de miscibilidade



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
 - Tangente em $x_i = 0$
 - 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

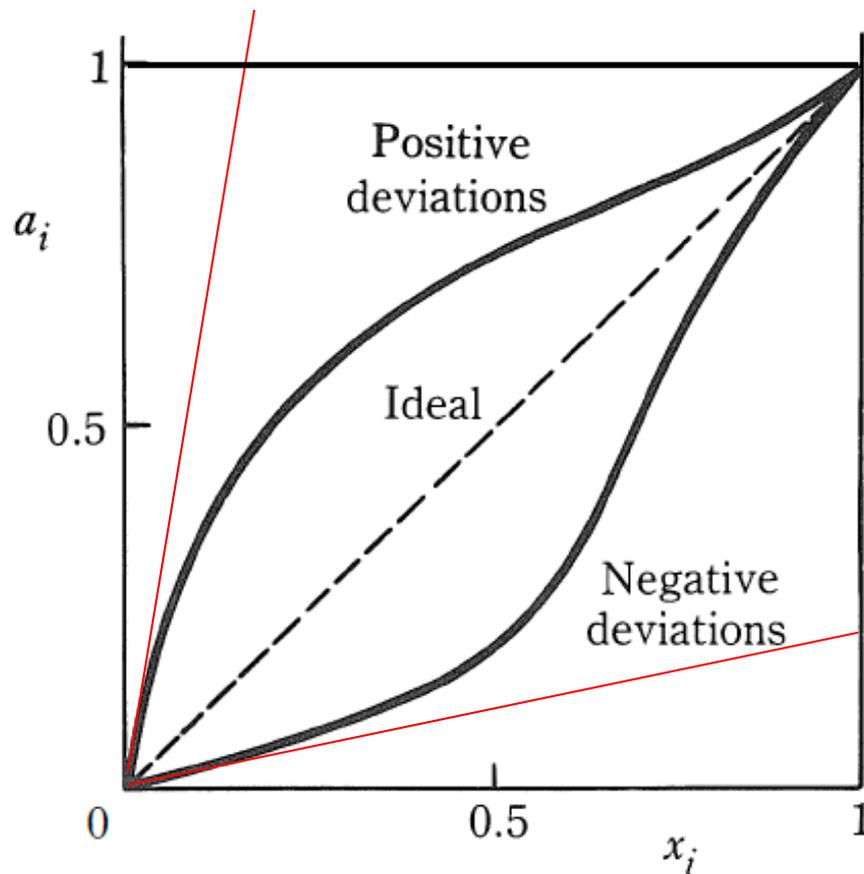
$$\text{tg}\alpha = \gamma_i^\circ \text{ (em } x_i = 0\text{)}$$

γ_i°

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



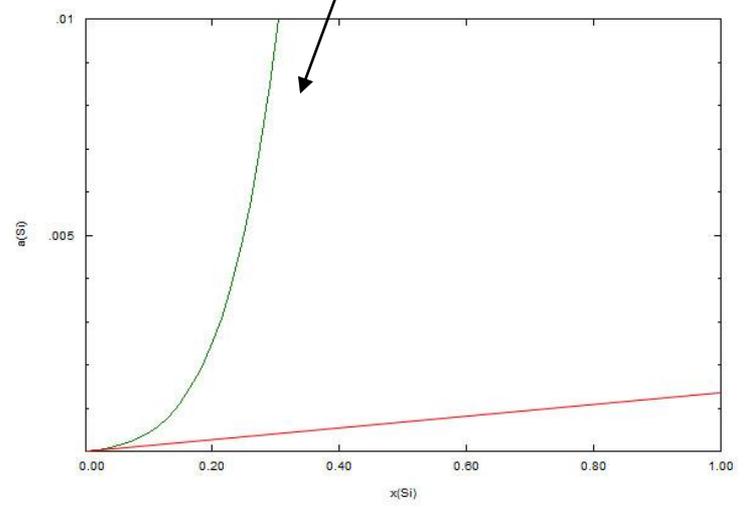
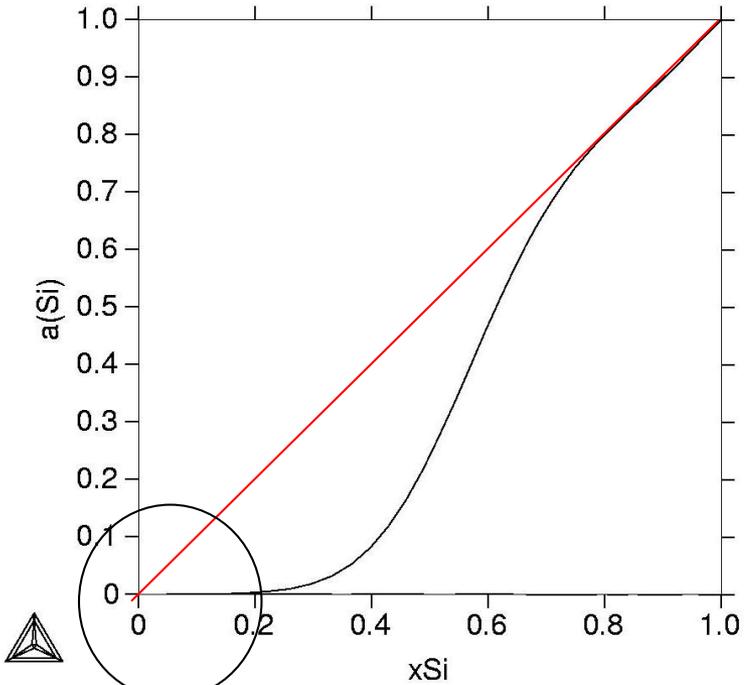
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

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

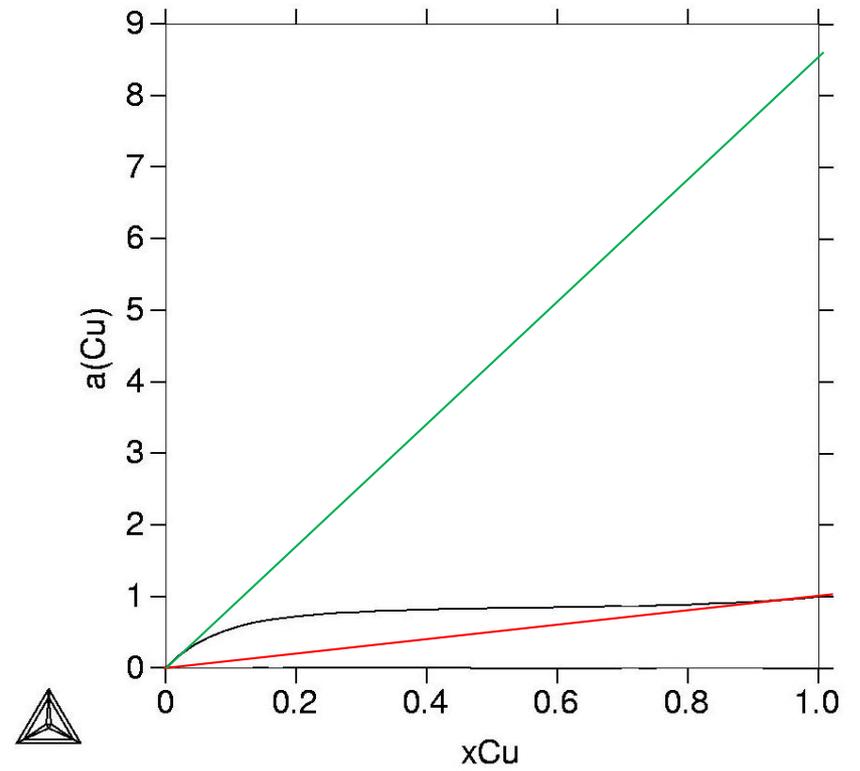
Element i	γ_i°
Al(l)	0.029
C(gr)	0.57
Co(l)	1.07
Cr(s)	1.14
Cu(l)	8.60
1/2H ₂ (g)	-
Mg(g)	-
Mn(l)	1.30
1/2N ₂ (g)	-
Ni(l)	0.66
1/2O ₂ (g)	-
1/2P ₂ (g)	-
1/2S ₂ (g)	-
Si(l)	0.0013
Ti(s)	0.038
V(s)	0.10
W(s)	1.20
Zr(s)	0.043

Desvio Negativo

Desvio Positivo

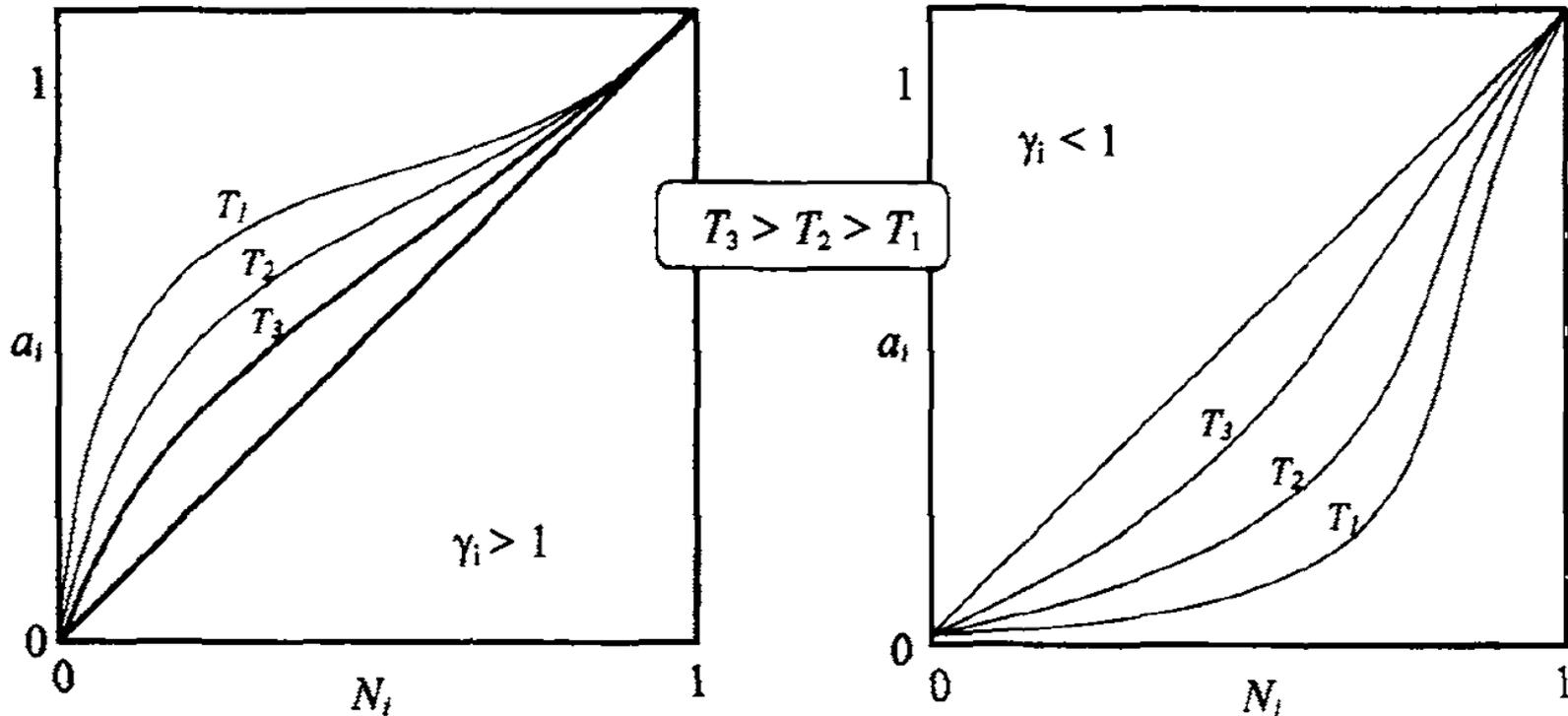


**1600°C
(Fe)**



EFEITO DA TEMPERATURA

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



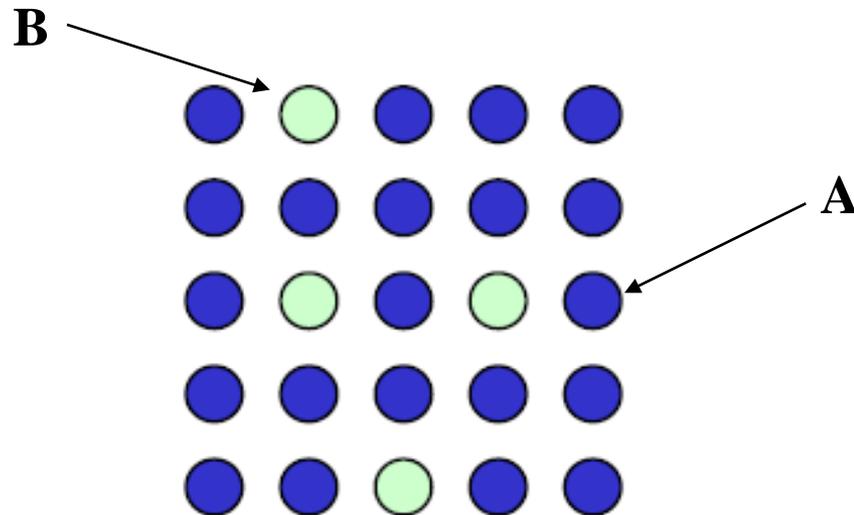
$$\gamma^\circ = f(1/T)$$

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

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

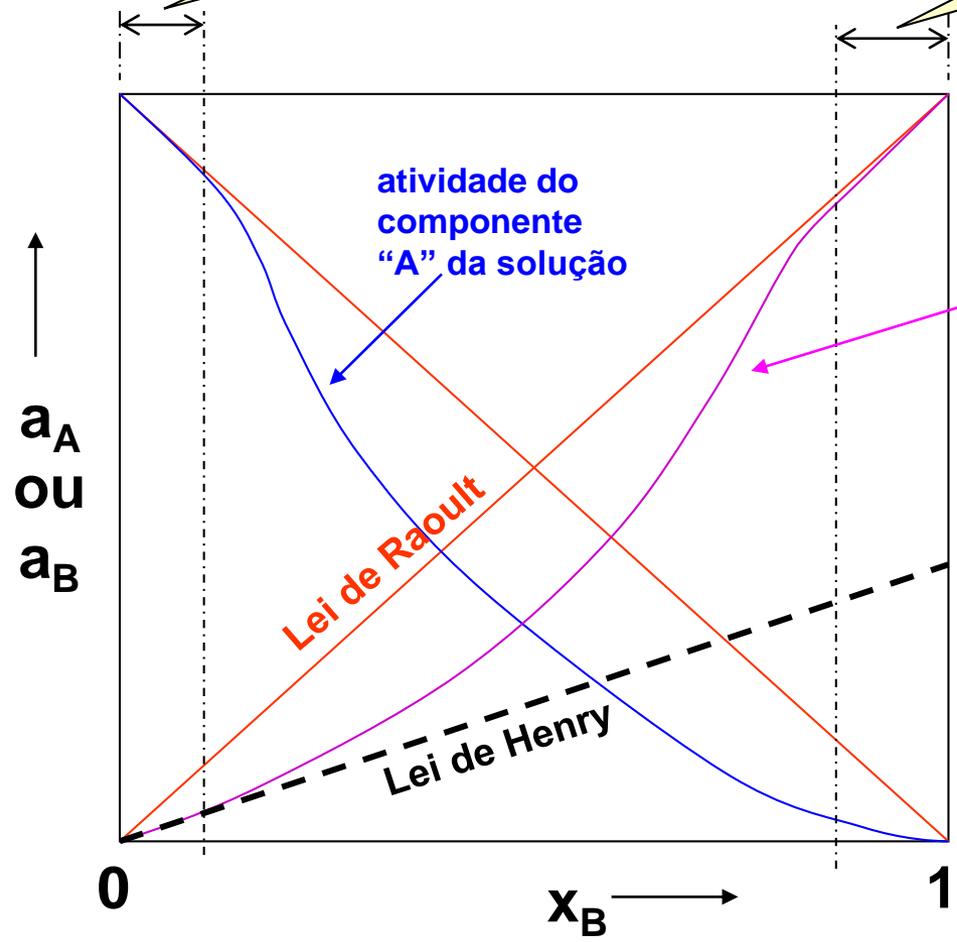
Intervalo de validade da lei de Henry
SOLUÇÃO INFINITAMENTE DILUIDA

Para um sistema binário A-B com A como solvente
Há somente interações A-A e A-B



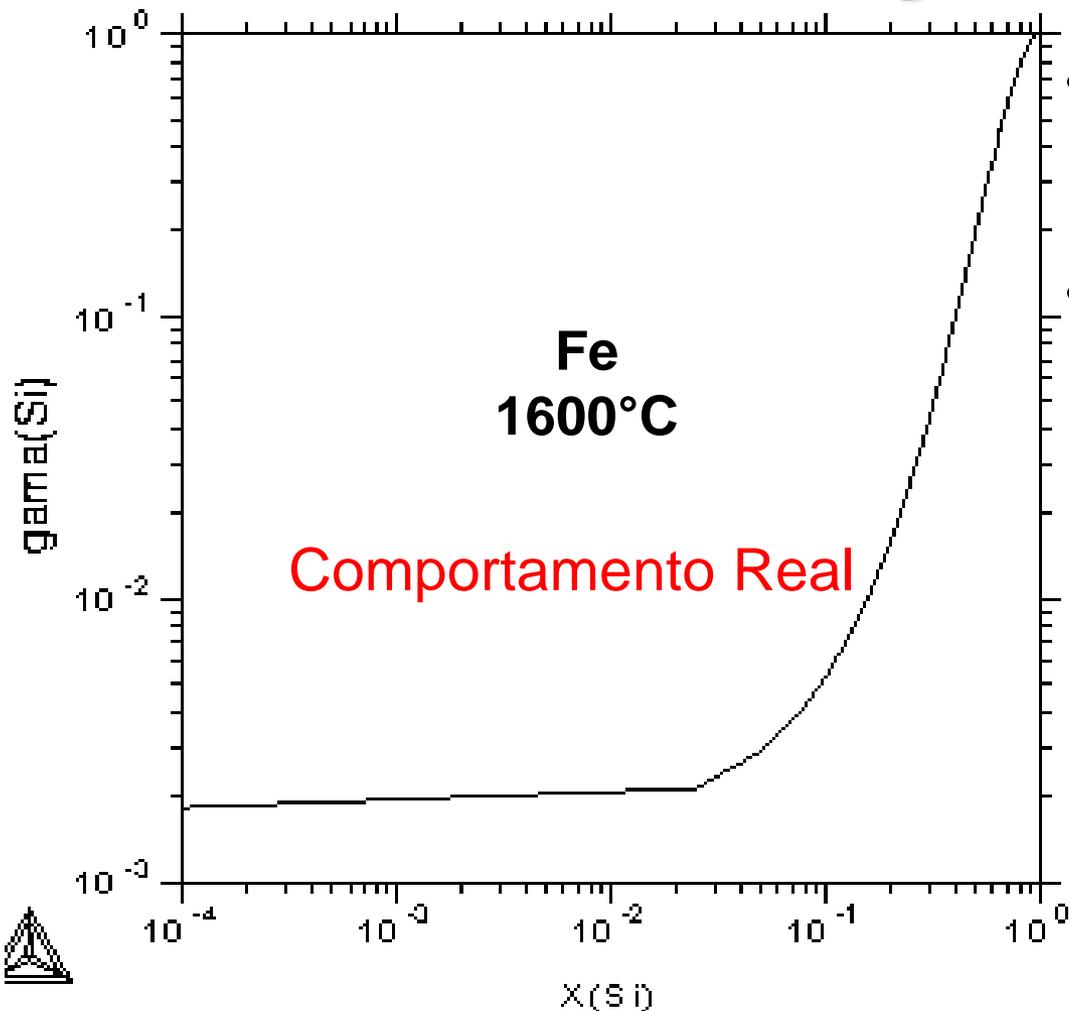
Nesta faixa, a lei de Raoult é válida para o solvente "A" e a lei de Henry para o soluto "B"

Nesta faixa, a lei de Raoult é válida para o solvente "B" e a lei de Henry para o soluto "A"



REGRA GERAL

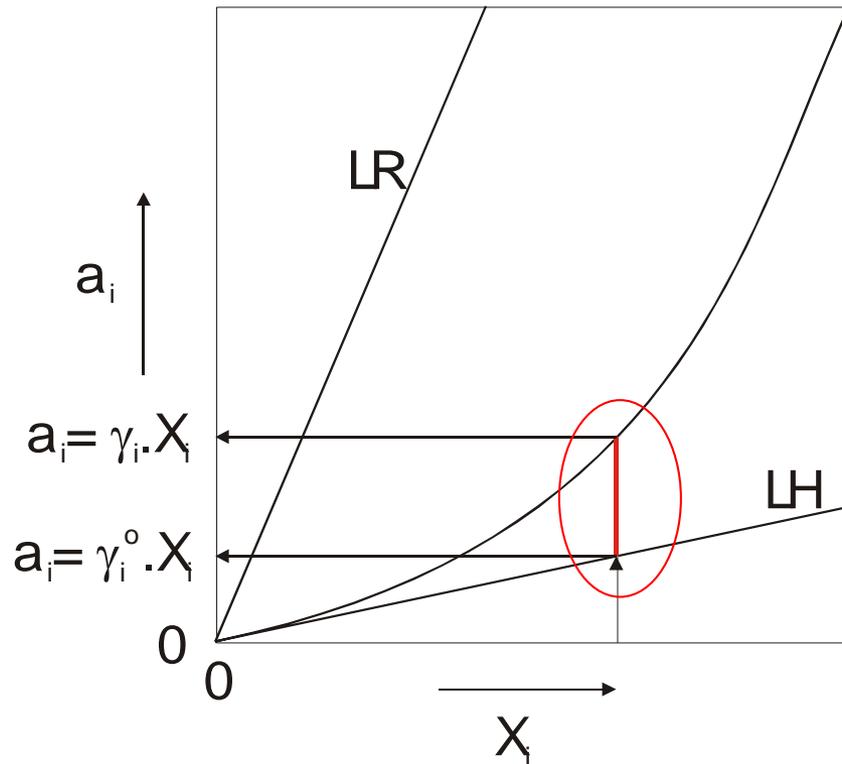
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



- Há uma ampla faixa que a LH pode ser considerada
- Não é uma regra



Fora do intervalo de validade da Lei de Henry



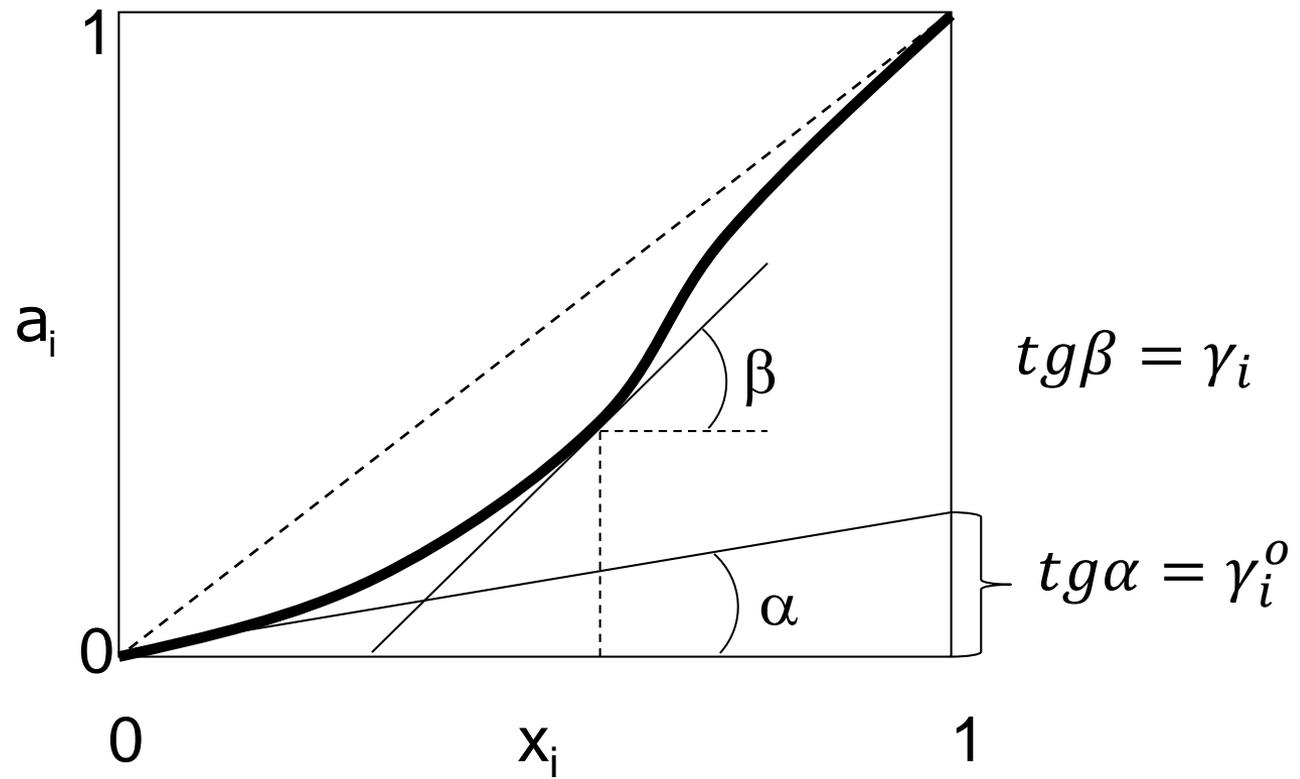
Correção da atividade

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \varepsilon_i^i \cdot X_i$$

Coefficiente de interação raoultiano
(computa a interação soluto-soluto)

tabelado

Fora do intervalo de validade da L.H.



Para o sistema Fe-Si, a pressão de vapor do Si a 1000°C foi medida, obtendo-se os resultados a seguir. Considerando válidas as propriedades deduzidas para a atividade raoultiana, pede-se:

- 1.O intervalo de validade da lei de Raoult para o Si;
- 2.O intervalo de validade da lei de Raoult para o Fe;
- 3.O valor de γ° do Si;

X_{Si}	p_{Si} (atm)
0,05	0,0225
0,1	0,045
0,15	0,0675
0,2	0,09
0,25	0,1125
0,3	0,1350
0,35	0,1575
0,4	0,18
0,45	0,216
0,5	0,252
0,55	0,315
0,6	0,378
0,65	0,45
0,7	0,522
0,75	0,621
0,8	0,72
0,85	0,765
0,9	0,81
0,95	0,855
1	0,9

X_{Si}	p_{Si} (atm)	a_{Si}	γ_{Si}
0,05	0,0225	0,025	0,5
0,10	0,045	0,05	0,5
0,15	0,0675	0,075	0,5
0,20	0,09	0,1	0,5
0,25	0,1125	0,125	0,5
0,30	0,135	0,15	0,5
0,35	0,1575	0,175	0,5
0,40	0,18	0,2	0,5
0,45	0,216	0,24	0,53
0,50	0,252	0,28	0,56
0,55	0,315	0,35	0,64
0,60	0,378	0,42	0,70
0,65	0,45	0,5	0,77
0,70	0,522	0,58	0,83
0,75	0,621	0,69	0,92
0,80	0,72	0,8	1
0,85	0,765	0,85	1
0,90	0,81	0,9	1
0,95	0,855	0,95	1
1,00	0,9	1	1

$$a_{Si} = \frac{p_{Si}}{p_{Si}^o}$$

$$\gamma_{Si} = \frac{a_{Si}}{X_{Si}}$$



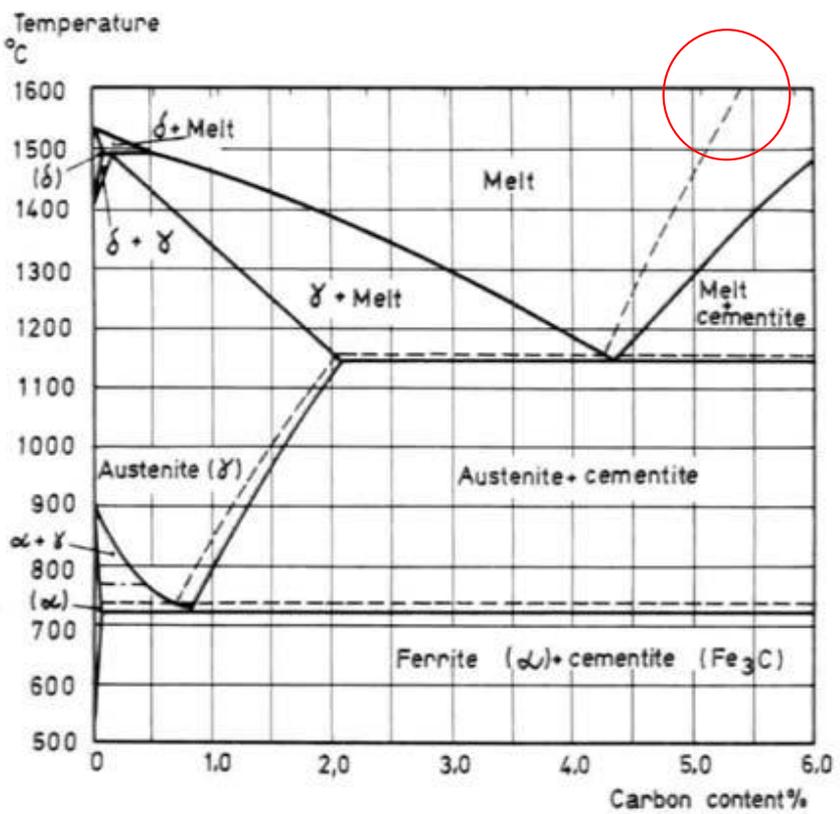
X_{Si}	p_{Si} (atm)	a_{Si}	γ_{Si}
0,05	0,0225	0,025	0,5
0,10	0,045	0,05	0,5
0,15	0,0675	0,075	0,5
0,20	0,09	0,1	0,5
0,25	0,1125	0,125	0,5
0,30	0,135	0,15	0,5
0,35	0,1575	0,175	0,5
0,40	0,18	0,2	0,5
0,45	0,216	0,24	0,53
0,50	0,252	0,28	0,56
0,55	0,315	0,35	0,64
0,60	0,378	0,42	0,70
0,65	0,45	0,5	0,77
0,70	0,522	0,58	0,83
0,75	0,621	0,69	0,92
0,80	0,72	0,8	1
0,85	0,765	0,85	1
0,90	0,81	0,9	1
0,95	0,855	0,95	1
1,00	0,9	1	1

Intervalo de validade da Lei de Henry para o Si
Intervalo de validade da Lei de Raoult para o Fe

Intervalo de validade da Lei de Henry para o Fe
Intervalo de validade da Lei de Raoult para o Si

Determinar o limite de solubilidade do C no Fe líquido e compare com o valor do diagrama de equilíbrio.

Dados: $\gamma_C^0 = 0,57$; $\epsilon_C^C = 7,8$



$$a_C = \gamma_C \cdot X_C = 0,57 \cdot X_C = 1$$

$$\therefore X_C = 1,754$$

??????

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^0 + \epsilon_C^C \cdot X_C$$

$$\ln \gamma_C = \ln 0,57 + 7,8 X_C$$

$$X_C = 0,25 \Rightarrow \%C = 6,7$$

No diagrama: %C=5,5