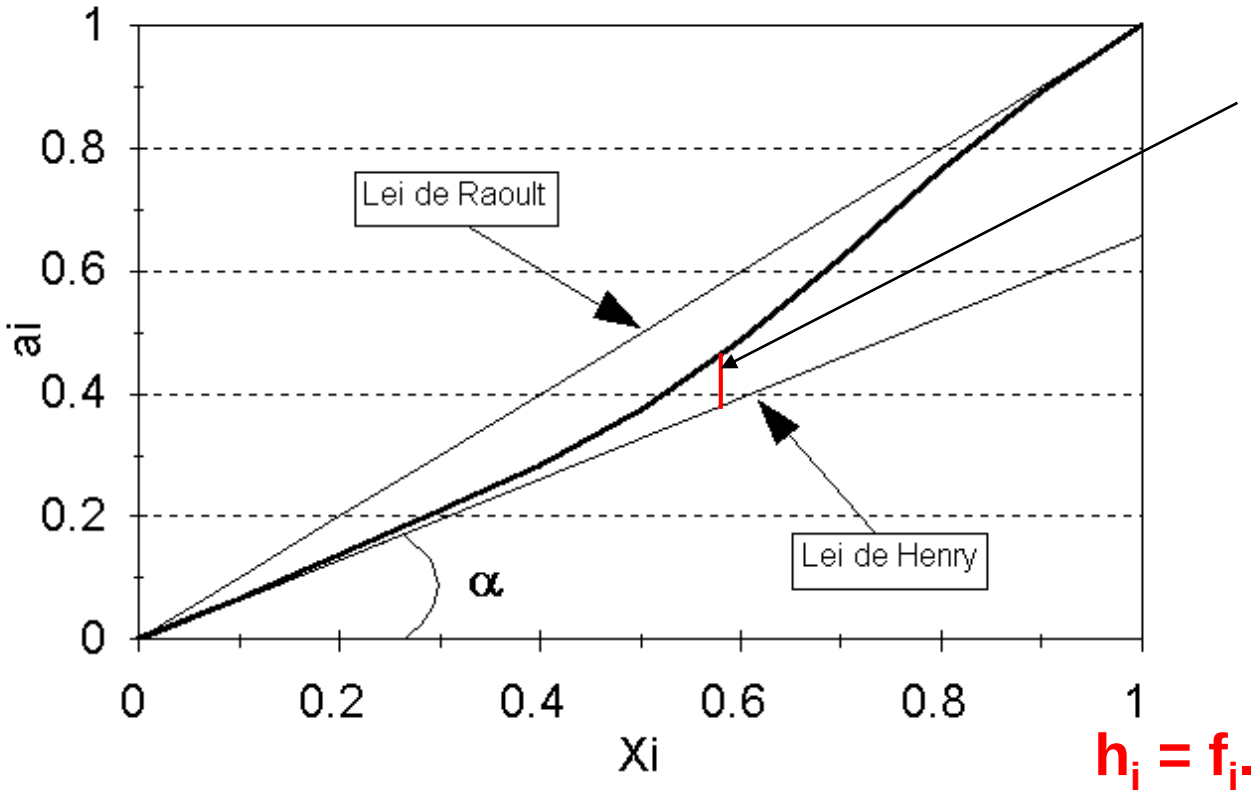
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

ATIVIDADE HENRIANA

Fora do Intervalo de validade



Como compensar?

$h_i = f_i.\%i$

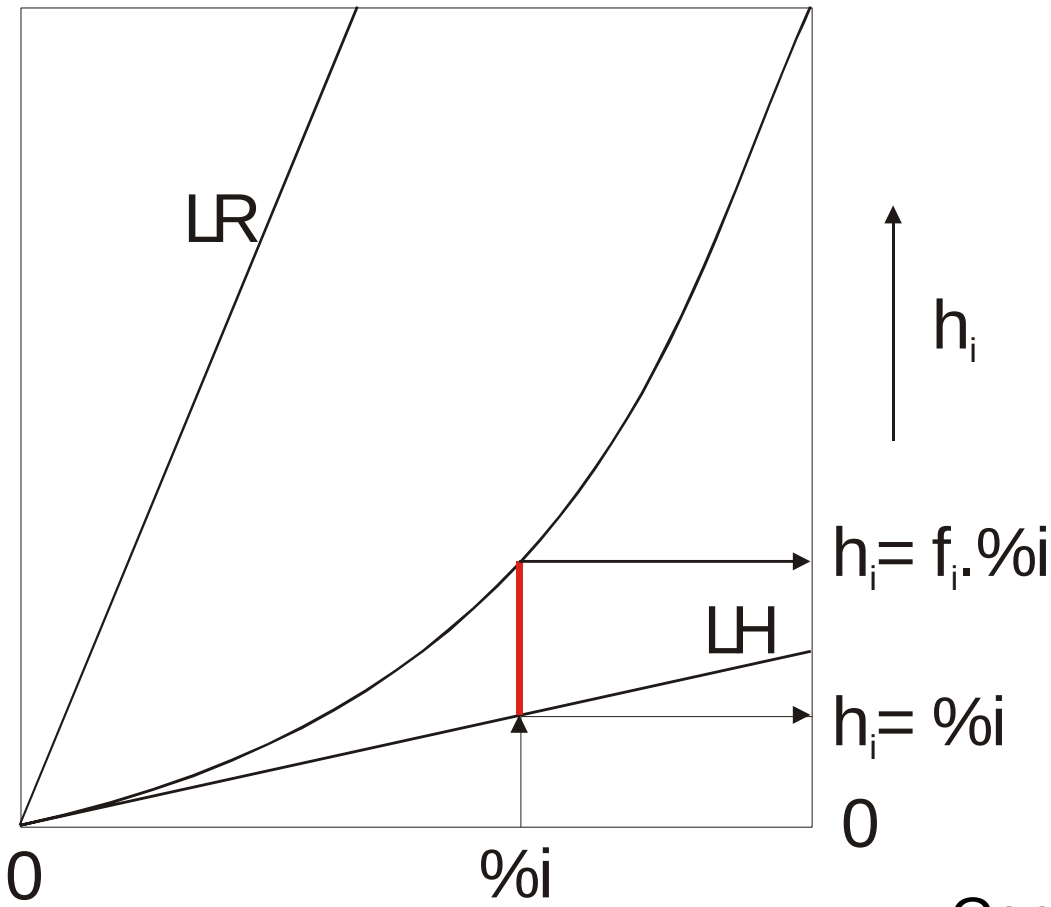
f_i=coeficiente de atividade henriano

$a'_i = \gamma'_i.\%i$

γ'_i=coeficiente de atividade henriano

ATIVIDADE HENRIANA

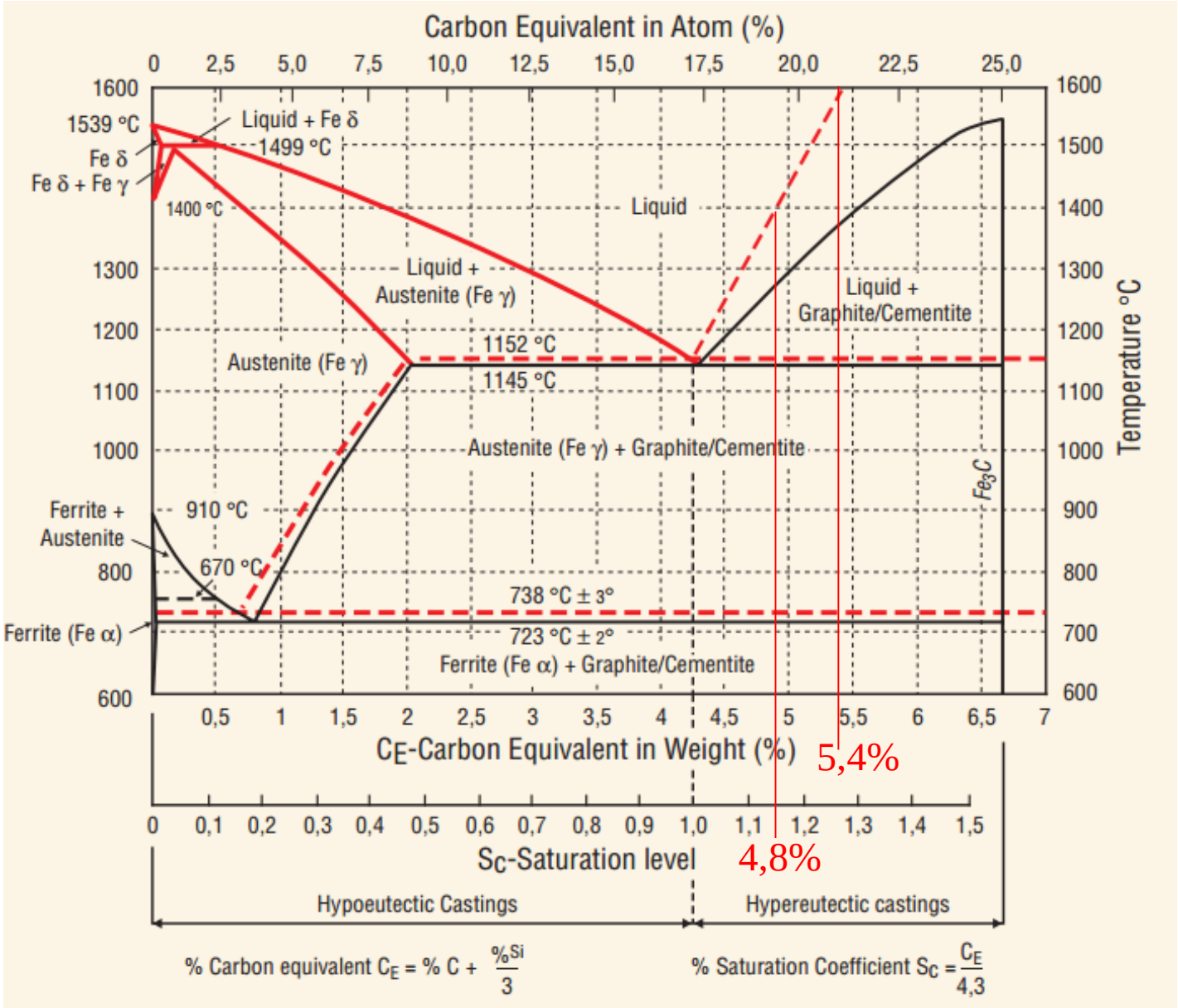
Fora do Intervalo de validade



$$\log f_i = e_i^i.\%i$$

Coeficiente de interação henriano (tabelado)

Conhecendo o limite de solubilidade do C no Fe líquido determine o $\Delta G°$ de dissolução do C no Fe. Dados: $e_C^C = \frac{158}{T} + 0{,}0581$.



SOLUÇÃO

$$< C >= \underline{C}$$

$$\Delta G° = -R.T.lnk = -R.T.ln\frac{h_C}{a_C}$$

$$\Delta G° = -R.T.\ln(f_C\%C)$$

$$\log f_C = e_C^C.\%C$$

T(°C)	e_C^C	f_C	h_C
1400	0,153	5,425	26,04
1600	0,142	5,845	31,56

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

1400°C	-10835,841	cal/mol	=ΔH°-1673xΔS°
1600°C	-12847,085	cal/mol	=ΔH°-1873xΔS°

$$\boxed{\Delta G° = 5988{,}22 - 10{,}056T}$$

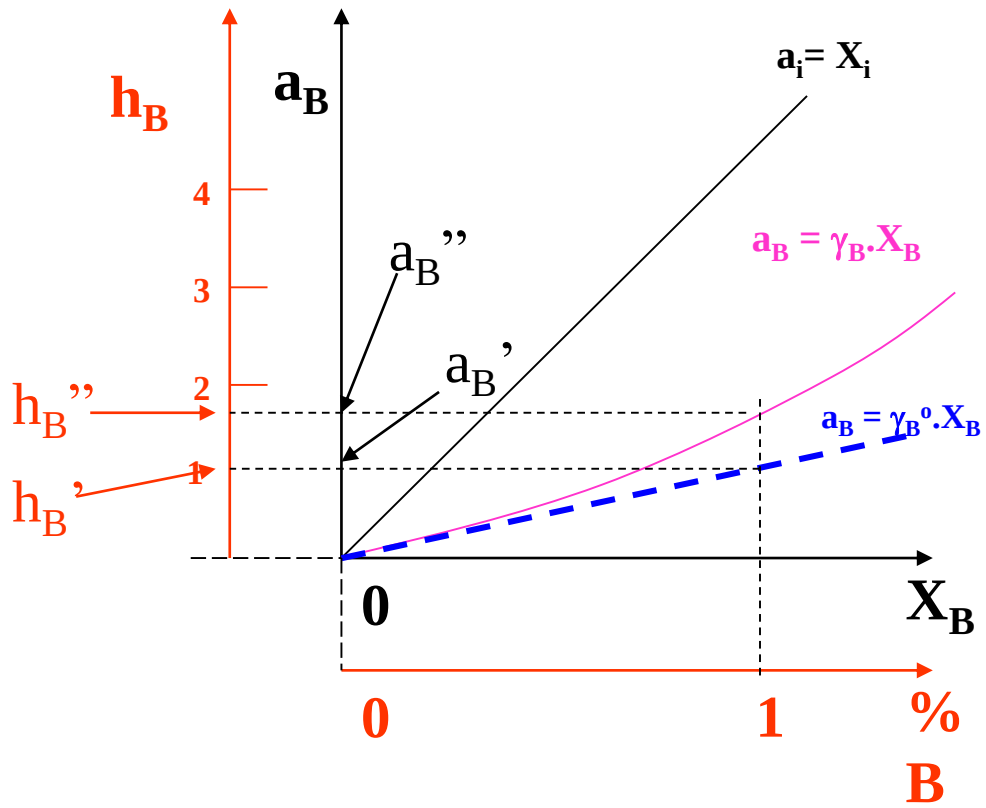
$$\Delta G° = 5400 - 10{,}1T$$

Conversão de escalas de atividade

geometricamente, $\dfrac{a_B^{'}}{a_B^{''}} = \dfrac{h_B^{'}}{h_B^{''}}$

$$\frac{\gamma^o.X_B}{\gamma.X_B} = \frac{1.\%B}{f_B.\%B}$$

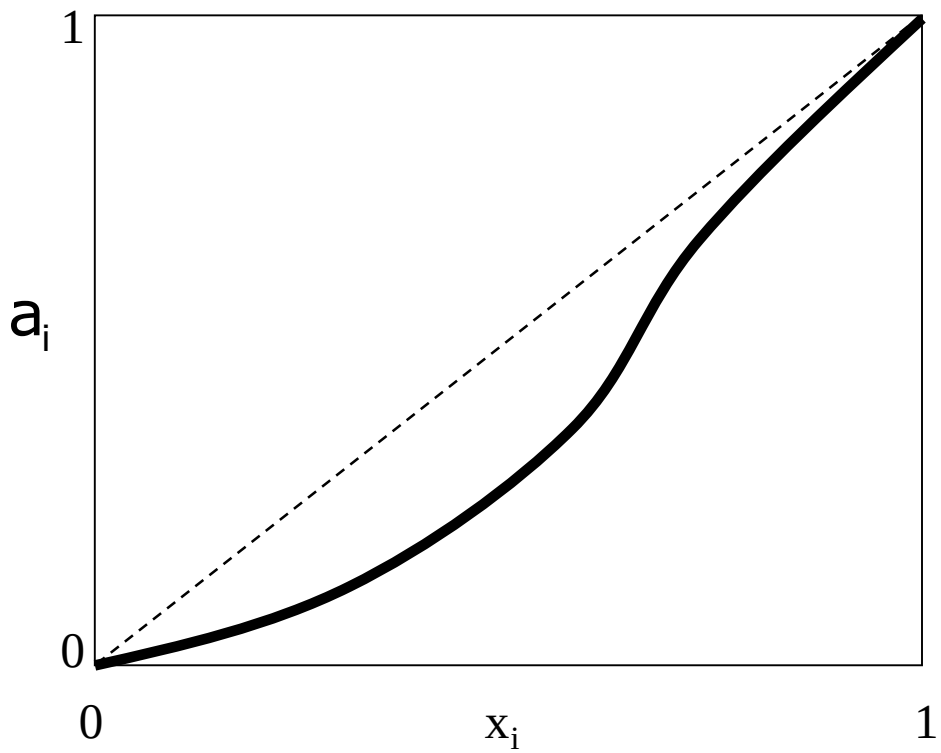
$$f_B = \frac{\gamma_B}{\gamma_B^0}$$



Sistemas Multicomponentes

- Tratamento anterior: Soluções **Binárias** Diluídas
- Exemplo:
  Fe-C
- $a_C = f(x_C)$

  ou
- $\gamma_C = f(x_C)$



Sistemas Multicomponentes

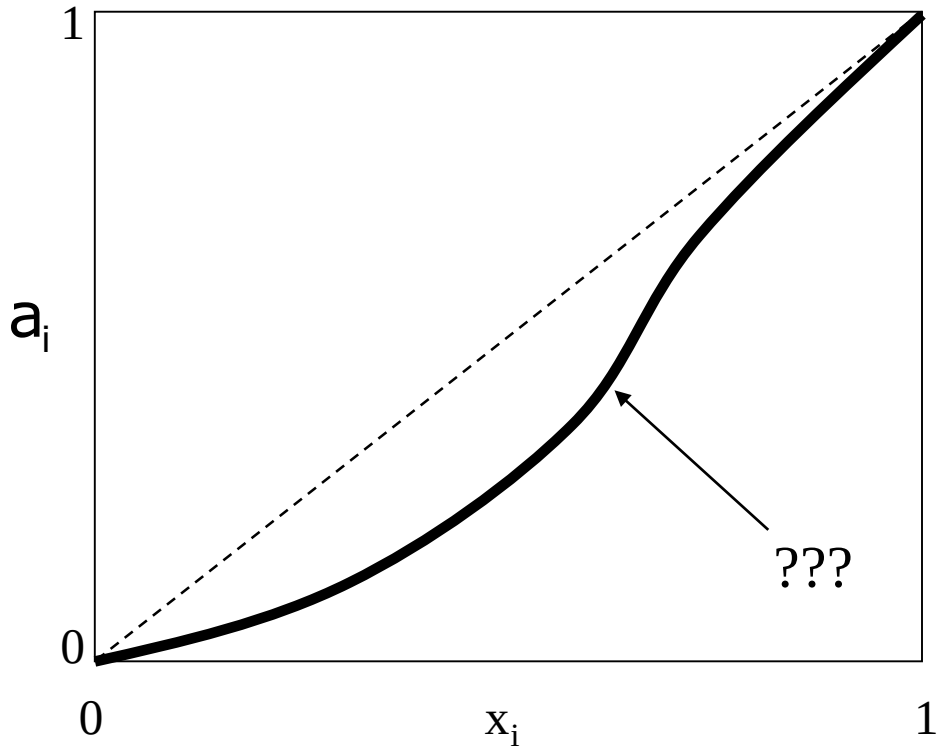
- Exemplo:
  - Fe-C-S-P-Mn-Si

- $a_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$

  ou

- $\gamma_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$

- A introdução de um novo soluto, modifica a energia de **ligação** entre os componentes, ou seja, gera soluções com diferentes ΔH_m
  - Altera os desvios...
  - Altera γ_C



Sistemas Multicomponentes

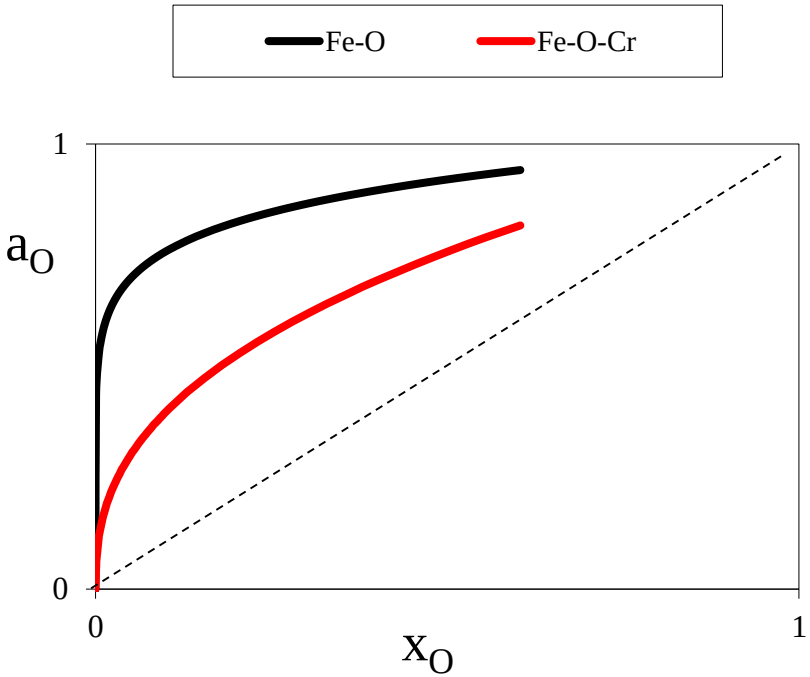
- No caso:
  - Fe-C-S-P-Mn-Si

- $a_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$

  ou

- $\gamma_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$

- A introdução de um novo soluto, modifica a energia de **ligação** entre os componentes, ou seja, gera soluções com diferentes ΔH_m
  - Altera os desvios...
  - Altera γ_C



Sistemas Multicomponentes

- Medida experimental:
  - determinar experimentalmente as atividades de cada **soluto** na presença de todas as combinações possíveis de **tipos de solutos**, **concentrações**, **temperatura** e **pressão** é uma tarefa impossível, pois o número de experimentos é infinito...
  - por isso, poucos dados experimentais estão disponíveis para soluções diluídas contendo mais de três solutos...

Sistemas Reais

	C	Mn	P	S	Si	Al	Cr	Ni
I	0,04	1,52	0,005	0,001	0,33	0,035	0,16	0,012
II	0,07	1,52	0,021	0,003	0,21	0,043	0,02	0,19

Sistemas Multicomponentes

- Wagner, Carl*
  - Estudou o efeito dos **demais solutos** sobre um determinado **soluto**.
  - Para isso, utilizou a variação do **coeficiente de atividade**.
    - Para o **solvente A**, que contém os **solutos B, C, D, E**... qual é o **efeito dos solutos C, D, E**... **sobre B**
    - Identificou a função:

$$\gamma_B = f(x_B, x_C, x_D, x_E...)$$

* **Ref: WAGNER, Carl. 1952.** *Thermodynamics of Alloys.* London : Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1952. pp. 31-53.

Sistemas Multicomponentes

- Procedimento de Wagner:
  - Desenvolvimento em Série de Taylor* da função ***ln*** γ_B para um Sistema Multicomponente, A-B-C-D-E-...

- Resulta:

**Referências:*
1. GASKELL, D.R. Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 1973, p.439-464.
2. ROSENQVIST, T. Principles of Extractive Metallurgy, 1974, p.378-382.

$$\ln \gamma_B(x_B, x_C, x_D, x_E \ldots) =$$

$$\ln \gamma_B^o +$$

Constante – Lei de Henry – Termo de ordem zero

$$x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} +$$

Desvio da Lei de Henry – Termo de 1ª. ordem

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} +$$

Efeitos de C, D e E sobre B – 1ª. ordem

$$\frac{1}{2} x_B^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B^2} +$$

Termo de 2ª. ordem do Desvio da Lei de Henry

$$x_B x_C \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_C} + x_B x_D \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_D} + x_B x_E \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_E} + \ldots$$

Termos de 2ª. ordem dos Efeitos de C, D e E sobre B

$$\ln \gamma_B (x_B, x_C, x_D, x_E \ldots) =$$

$$\ln \gamma_B^o +$$

Constante – Lei de Henry – Termo de ordem zero

$$x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} +$$

Desvio da Lei de Henry – Termo de 1ª. ordem

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} +$$

Efeitos de C, D e E sobre B – 1ª. ordem

$$\frac{1}{2} x_B^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B^2} +$$

≅ 0 - Desprezível

$$x_B x_C \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_C} + x_B x_D \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_D} + x_B x_E \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_E} + \ldots$$

≅ 0 - Desprezível

$$\ln \gamma_B (x_B, x_C, x_D, x_E \ldots) =$$

$$\ln \gamma_B^o +$$

Constante – Lei de Henry – Termo de ordem zero

$$x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} +$$

Desvio da Lei de Henry – Termo de 1ª. ordem

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} +$$

Efeitos de C, D e E sobre B – 1ª. ordem

$$\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_i} = \varepsilon_B^i$$

Parâmetro de Interação de "i" sobre "B".

Para um sistema A-B-C-D-E-...

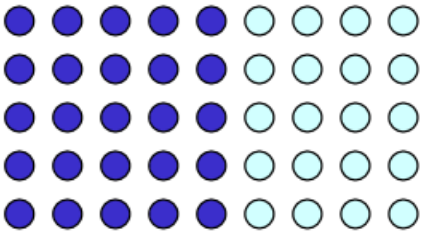
$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^o + x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} + x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E}$$

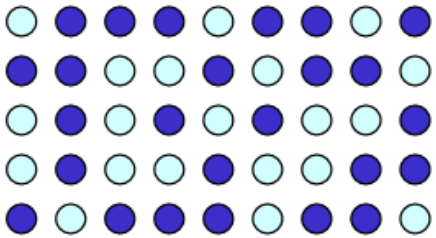
$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^o + x_B \varepsilon_B^B + x_C \varepsilon_B^C + x_D \varepsilon_B^D + x_E \varepsilon_B^E$$

Esta expressão fornece a função *Coeficiente de Atividade* através dos *Parâmetros de Interação* dos demais solutos *sobre* o soluto de interesse ponderados pela composição química do sistema.

Experimentalmente, basta a determinação dos ***Parâmetros de Interação*** *em função da temperatura e do solvente.*

Formação da Solução





A puro

x_A

B puro

x_B

$\Delta J_m = ?$

Solução A-B

1 mol

A-A

B-B

-B-A-B-A-
-A-B-A-B-

É necessário fornecer energia para quebrar ligações

$\Delta H > 0$

Energia é liberada na formação das novas ligações

$\Delta H < 0$

Formação da Solução

$Q_P = \Delta H_m$

A-A

B-B

B-A-B-A
A-B-A-B

É necessário fornecer energia para quebrar ligações

$\Delta H > 0$

Energia é liberada na formação das novas ligações

$\Delta H < 0$

Balanço:

$\Delta H < 0$ **Exotérmico**

$\Delta H = 0$

$\Delta H > 0$ **Endotérmico**

Formação da Solução

$$Q_P = \Delta H_m$$

A-A

B-B

B-A-B-A
A-B-A-B

É necessário fornecer energia para quebrar ligações

$\Delta H > 0$

Energia é liberada na formação das novas ligações

$\Delta H < 0$

Balanço:

$\Delta H < 0$ **Exotérmico**

A energia da **nova** ligação é **maior**, ou seja, a **nova** ligação é mais **forte** $\Rightarrow$ $\mathbf{a_A}$ e $\mathbf{a_B}$ são **menores** na solução em relação ao caso Ideal.

$\Delta H = 0$

Entalpias de ligação semelhantes ou próximas

<u>Solução Ideal</u>

Não há Interação

$\Delta H > 0$ **Endotérmico**

A energia da **nova** ligação é **menor**, ou seja, a **nova** ligação é mais **fraca** $\Rightarrow$ $\mathbf{a_A}$ e $\mathbf{a_B}$ são **maiores** na solução em relação ao caso Ideal.

Formação da Solução

A-A

B-B

$Q_P = \Delta H_m$

B-A-B-A
A-B-A-B

*Na solução: Ligação mais **forte** ⇒

↓$\mathbf{a_A}$ e ↓ $\mathbf{a_B}$ em relação ao Ideal ⇒

↓ reatividade ⇒

↓ $\mathbf{a_A}$; ↓ $\mathbf{a_B}$; ↓ $\mu_{A;}$ ↓ μ_B

*Na solução: Ligação mais **fraca** ⇒

↑ $\mathbf{a_A}$ e ↑ $\mathbf{a_B}$ em relação ao Ideal ⇒

↑reatividade ⇒

↑ a_A; ↑ a_B; ↑ $\mu_{A;}$ ↑ μ_B

a_B é proporcional à reatividade de B ou à atividade de B.

– SOLUÇÃO IDEAL:
- reatividade de B: $a_B = a_{B,Ideal}$
- $\Delta H_m = 0$.
- *A-B, A-A e B-B tem energias de ligação próximas.*

– SOLUÇÃO COM DESVIO POSITIVO:
- reatividade de B é **maior** do que no modelo ideal: $a_B > a_{B,Ideal}$
- $\Delta H_m > 0$; processo endotérmico.
- *A-B tem energia de ligação fraca.*

– SOLUÇÃO COM DESVIO NEGATIVO:
- reatividade de B é **menor** do que no modelo ideal: $a_B < a_{B,Ideal}$
- $\Delta H_m < 0$; processo exotérmico.
- *A-B tem energia de ligação forte.*

A formação de uma solução A-B

A + B = A-B

Mistura Mecânica (G_A^o e G_B^o)= Solução ($\overline{G_A}$ e $\overline{G_B}$)

$$\Delta G_{mistura} = \Delta G^M = G_{sol} - G_{MM}$$

$$\Delta G^M = (n_A.\overline{G_A} + n_B.\overline{G_B}) - (n_A.G_A^o + n_B.G_B^o) = n_A.(\overline{G_A} - G_A^o) + n_B.(\overline{G_B} - G_B^o)$$

$$\Delta G^M = n_A.\Delta\overline{G_A} + n_B.\Delta\overline{G_B}$$

$$(\div n_t = n_A + n_B)$$

$$\Delta\overline{G}^M = X_A.\Delta\overline{G_A} + X_B.\Delta\overline{G_B}$$

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

$$\Delta\overline{G}^{M} = X_A.R.T.\ln a_A. + X_B.R.T.\ln a_B \Rightarrow$$

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

$$\Delta\overline{G}^{M,ideal} = R.T.(\ X_A.\ln X_A. + X_B.\ln X_B\ ) = \Delta\overline{H}^{M,ideal} - \Delta\overline{S}^{M,ideal}.T$$

Portanto,

$$\Delta\overline{H}^{M,ideal} = 0$$

$$\Delta\overline{S}^{M,ideal} = -R.(\ X_A.\ln X_A. + X_B.\ln X_B\ )$$

Para casa

1. Considerando o diagrama de equilíbrio Al-H, calcule o valor do $\Delta G°$ de dissolução do H_2 em função da temperatura num banho de Al (suponha variação linear). Faça as hipóteses necessárias.