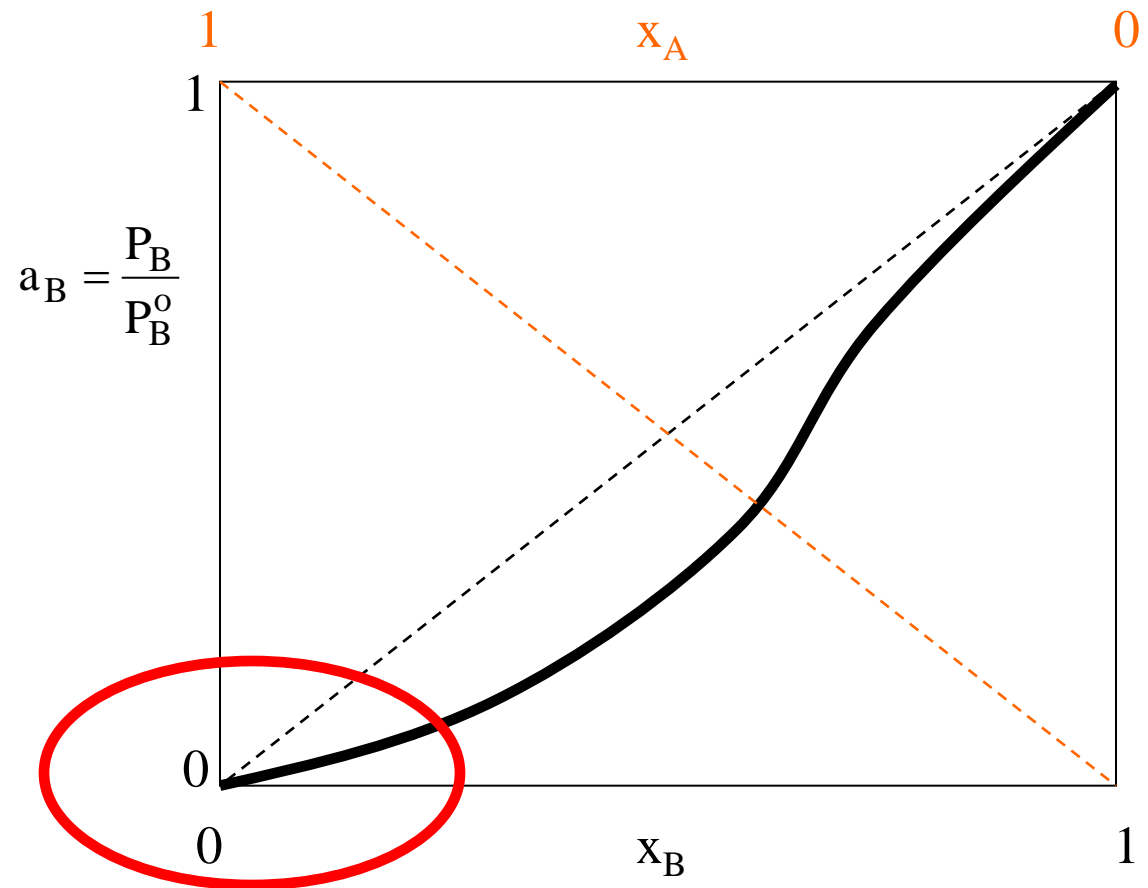


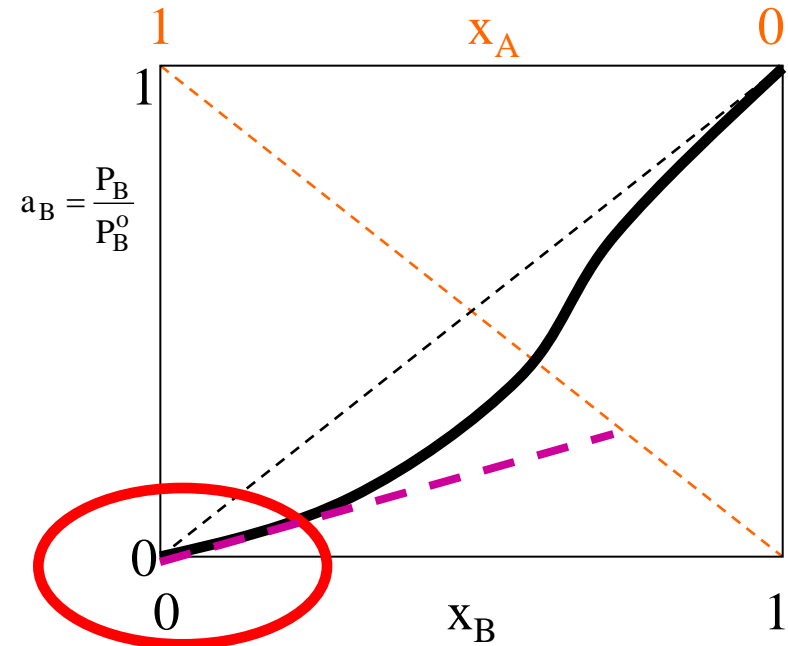
Soluções Diluídas

- São as soluções onde $x_B \rightarrow 0$
- Inúmeras ligas metálicas são exemplos de soluções diluídas



Soluções Diluídas – Lei de Henry

- A atividade raoultiana de B, a_B :
 - não é suficientemente sensível para quantificar as diferenças nas propriedades dessas soluções;
 - quando $x_B \rightarrow 0$, γ_B torna-se constante, e vale: γ_B^0



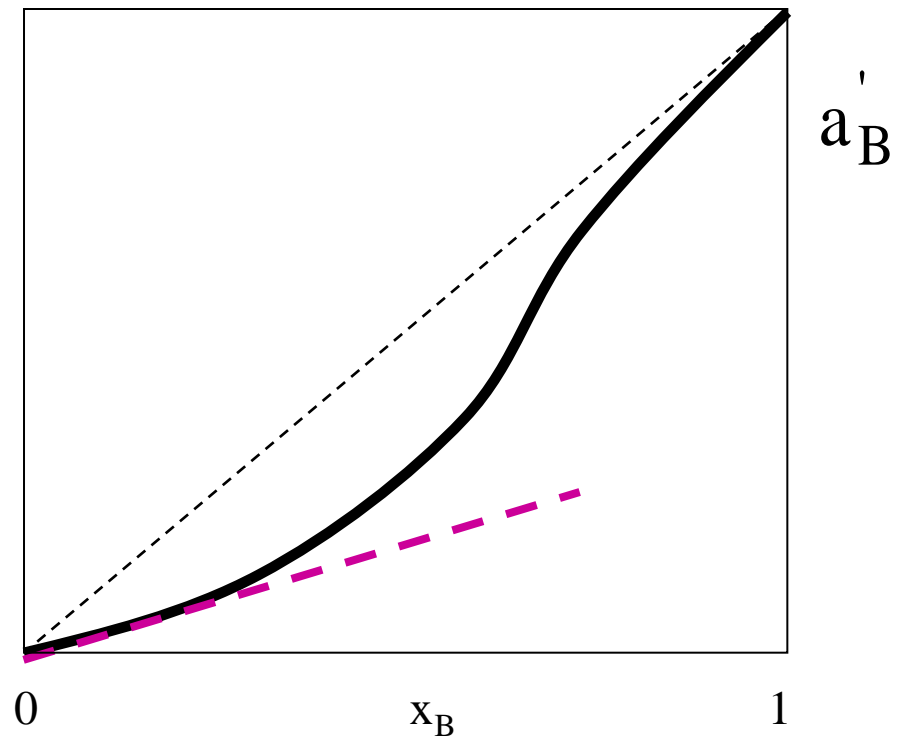
$$a_B = \gamma_B x_B \quad ; \quad x_B \rightarrow 0 \Rightarrow a_B = \gamma_B^0 x_B$$

Onde ocorre γ_B^0 , vale a **Lei de Henry**.

Atividade Henryana (a'_B)

- Muda-se o estado de referência (**elemento puro**) para o estado *Diluição Infinita*.
- Trata-se da mudança de escala de *Atividade Raoultiana* para escala de *Atividade Henryana*.

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0}$$



Atividade Henryana (a'_B)

- Onde é válida a Lei de Henry:

$$a'_B = x_B$$

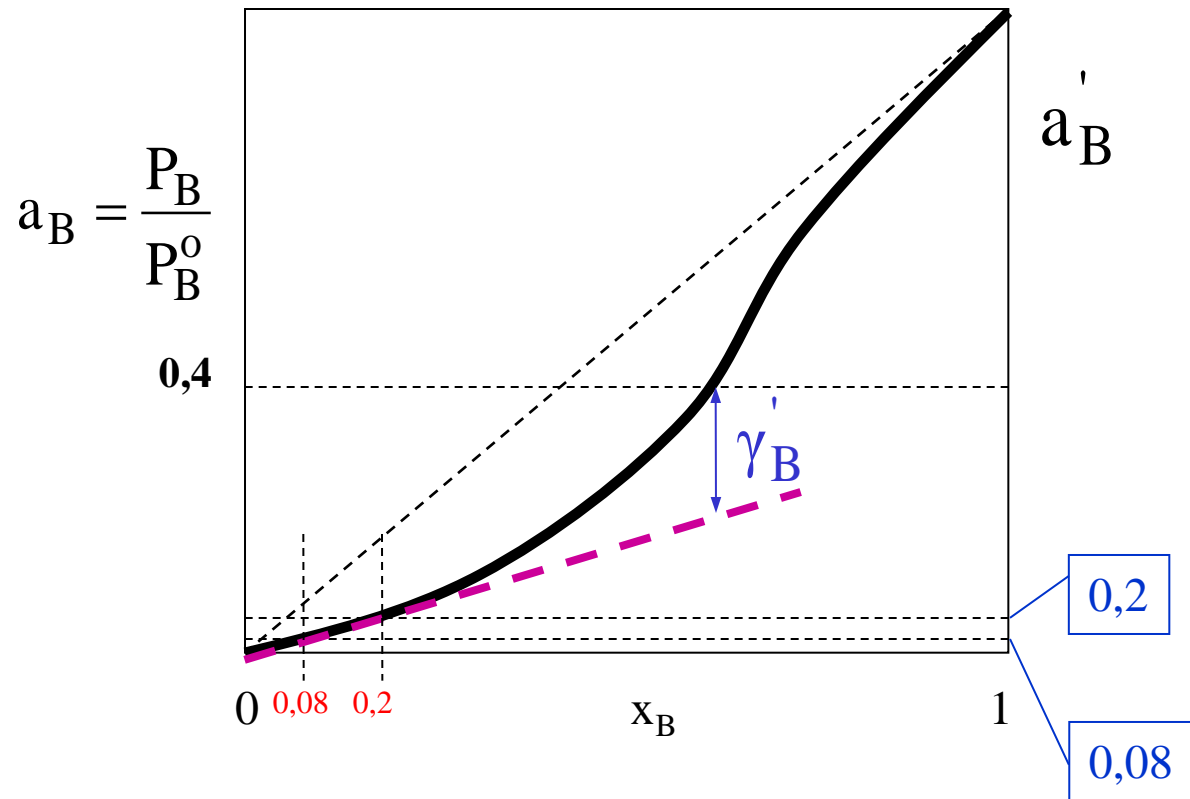
- Fora da validade da Lei de Henry:

$$a'_B = \gamma'_B x_B$$

No trecho da Lei de Henry:

$$\gamma'_B = 1$$

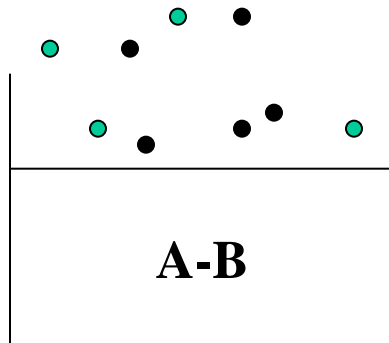
$$\gamma_B = \gamma_B^o$$



Relação entre a_B e a'_B

$$\frac{a_B}{a'_B} = \frac{\gamma_B x_B}{\gamma_B x_B} = \frac{\gamma_B}{\gamma_B} = \frac{\gamma_B^o}{1} = \gamma_B^o$$

$$a'_B = \frac{a_B}{\gamma_B^o}$$



$$s = v$$

$$\mu_B^s = \mu_B^v$$

*Notar que se trata apenas de uma mudança de escala de atividade, o μ_B na solução **A-B** continua sendo o mesmo....*

$$\mu_{B, \text{EscalaRaoultiana}} = \mu_{B, \text{EscalaHenryana}}$$

$$\mu_B^{o,s} + RT \ln a_B = \mu_B^{o,'} + RT \ln a'_B$$

Relação entre a_B e a'_B

Qual é o valor do potencial químico padrão na referência Diluição Infinita?

$$\mu_{B,\text{EscalaRaoultiana}} = \mu_{B,\text{EscalaHenryana}}$$

$$\mu_B^{o,s} + RT \ln a_B = \mu_B^{o,'} + RT \ln a'_B$$

$$\mu_B^{o,'} = \mu_B^{o,s} + RT \ln a_B - RT \ln a'_B$$

$$\mu_B^{o,'} = \mu_B^{o,s} + RT \ln \frac{a_B}{a'_B}$$

$$a'_B = \frac{a_B}{\gamma_B^o}$$

$$\mu_B^{o,'} = \mu_B^{o,s} + RT \ln \gamma_B^o$$

RESUMO

- Em qualquer composição:

$$a_B = \gamma_B x_B$$

$$a'_B = \gamma'_B x_B$$

- Onde vale a Lei de Henry:

$$a_B = \gamma_B^o x_B$$

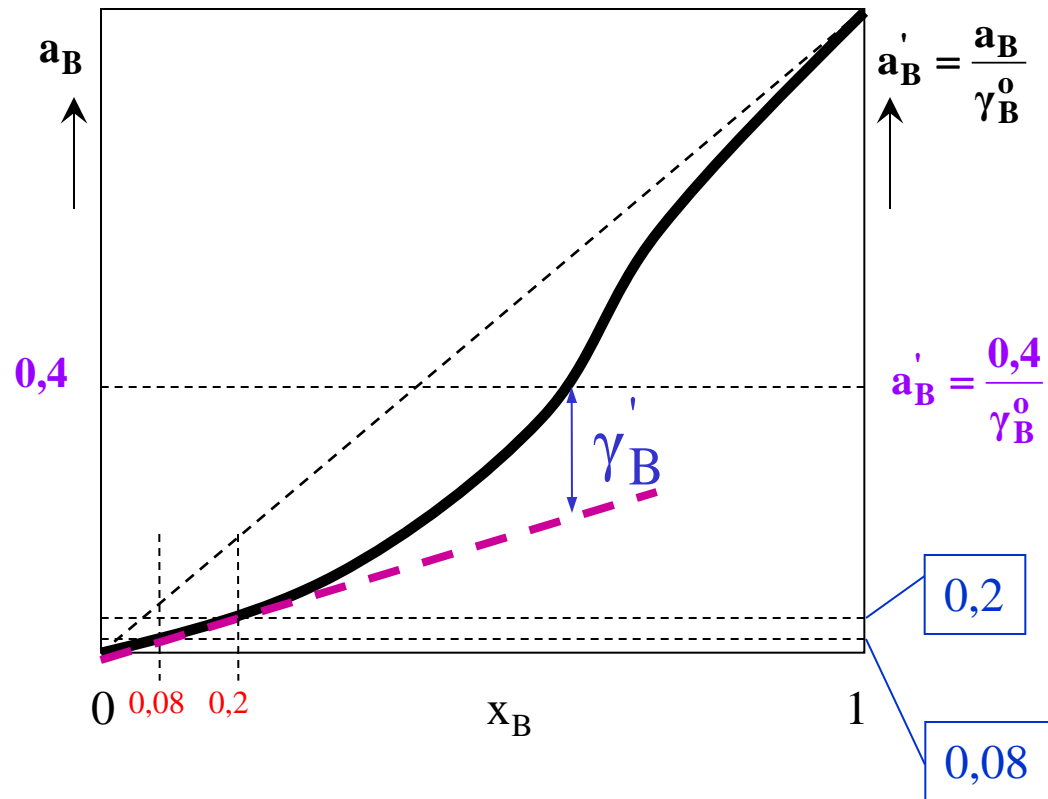
$$a'_B = x_B$$

$$\gamma_B = \gamma_B^o$$

$$\gamma'_B = 1$$

- Para mudar de escala:

$$a'_B = \frac{a_B}{\gamma_B^o}$$

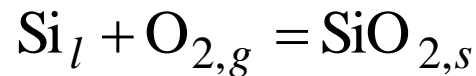


K para as diferentes escalas de atividade

A determinação do potencial químico padrão henryano (diluição infinita) permite a manutenção dos procedimentos de determinação das composições de equilíbrio dos sistemas... agora com teores de solutos diluídos...

K para as diferentes escalas de atividade

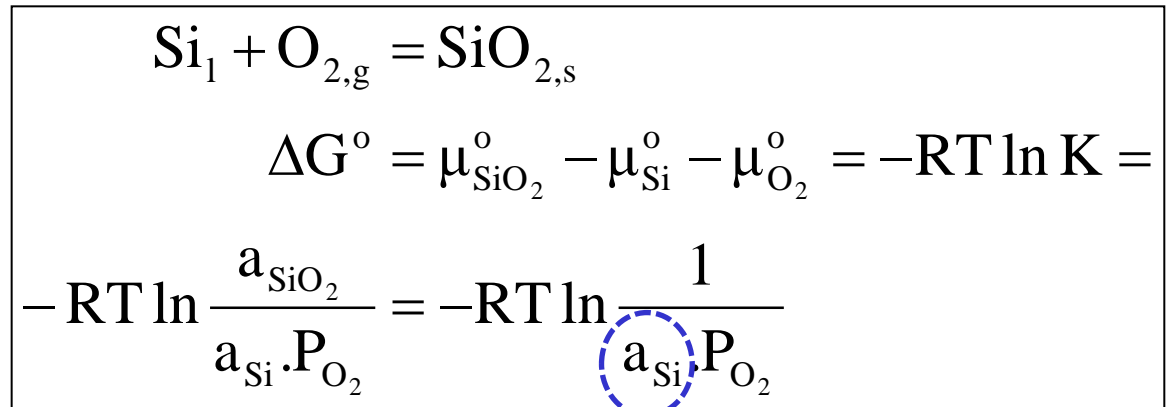
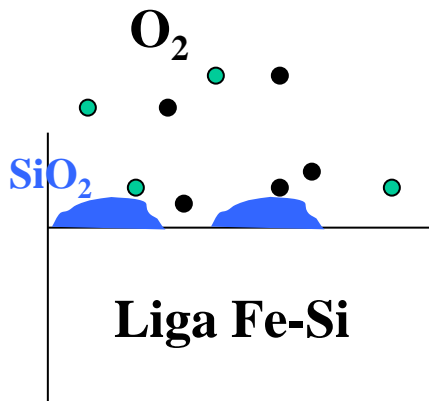
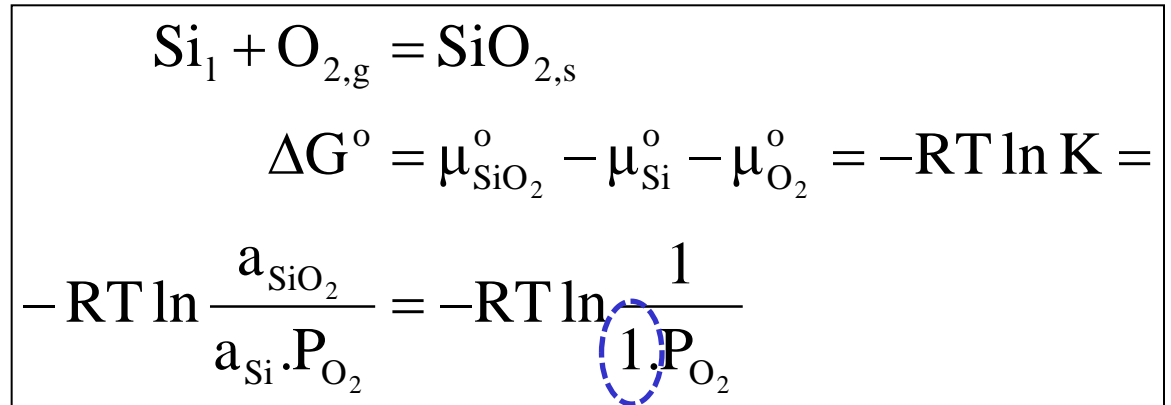
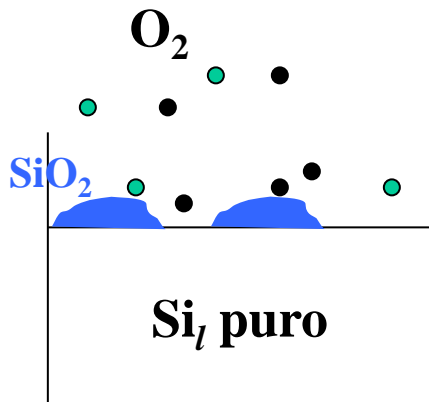
Se, **Si** e **O** estão em concentrações onde o uso da escala raoultiana não indica as diferenças de propriedades, isto é, estão, por exemplo, diluídos num banho de **Fe** líquido e a **SiO_{2,s}** está presente na escória em maiores teores :

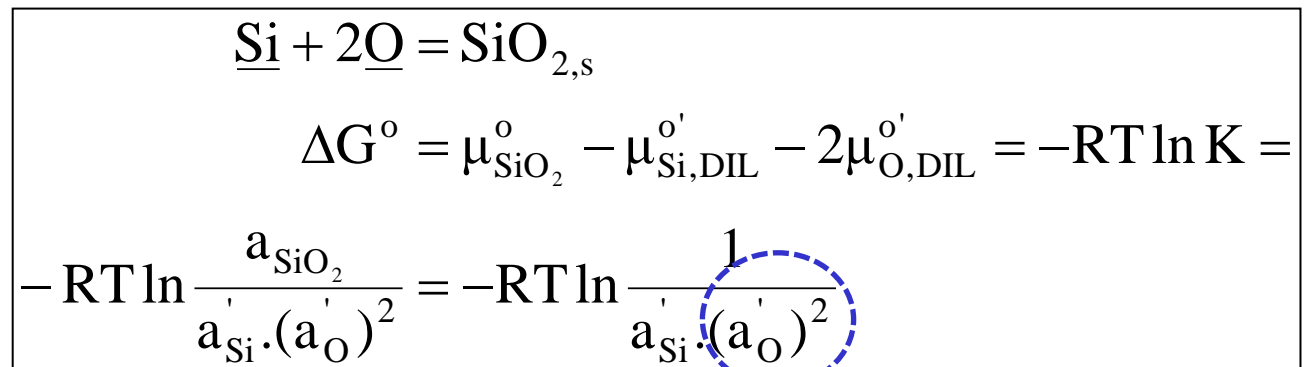
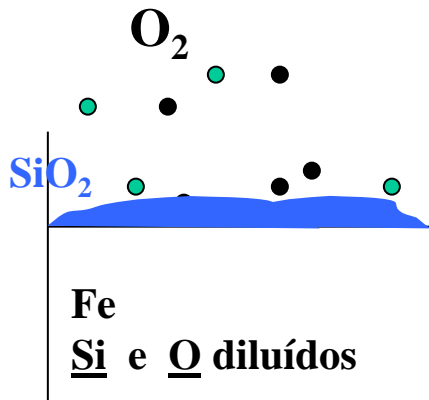
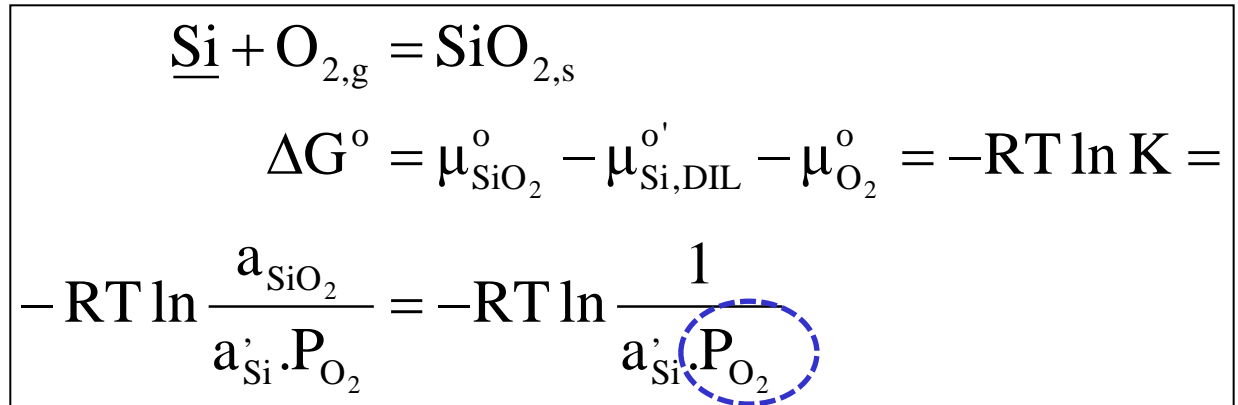
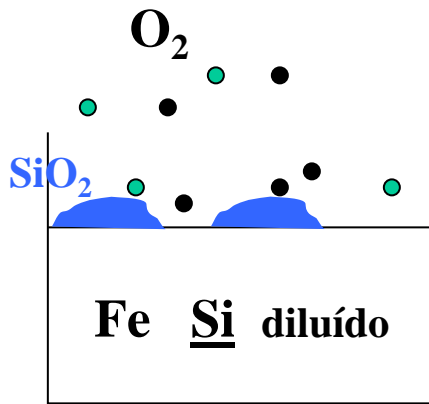


$$\Delta G^{\circ} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ} - \mu_{\text{Si}}^{\circ} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{O}_2}}$$



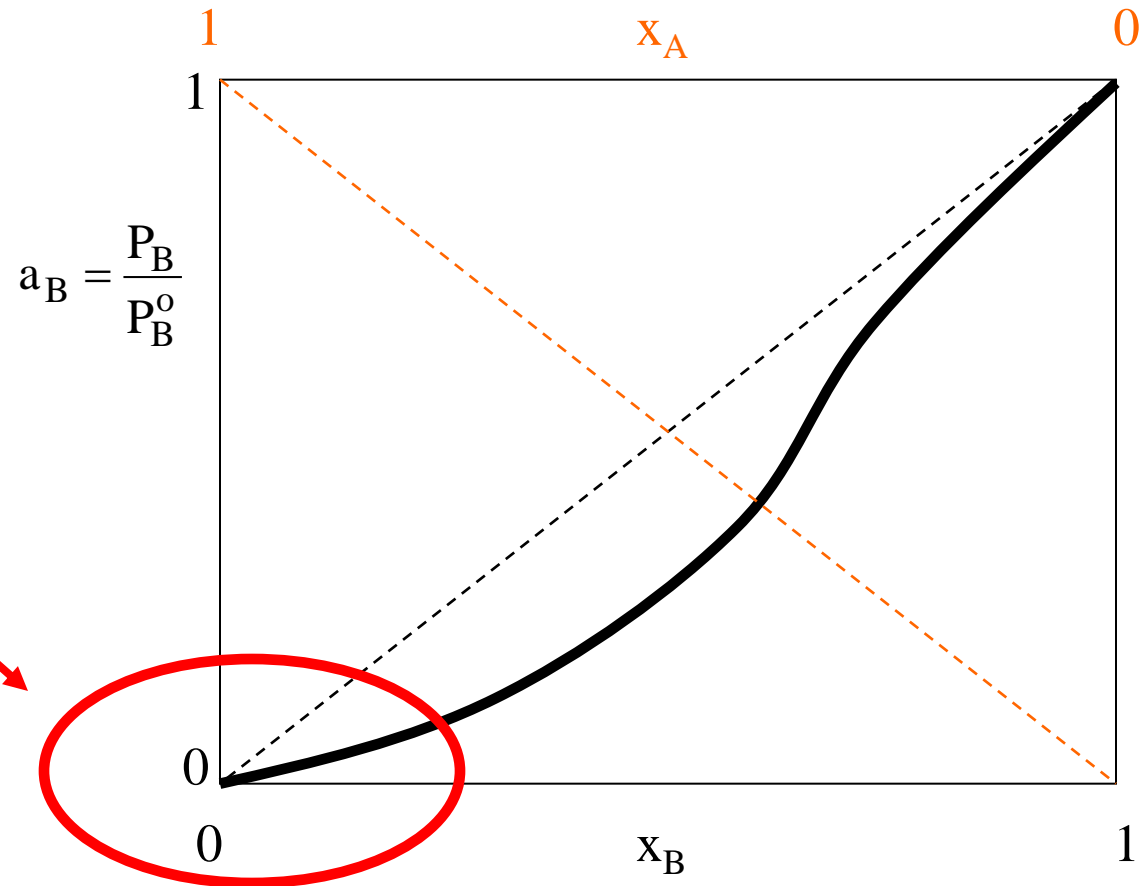
$$\Delta G^{\circ'} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ} - \mu_{\text{Si}}^{\circ'} - 2\mu_{\text{O}}^{\circ'} = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a'_{\text{Si}} \cdot (a'_{\text{O}})^2}$$





Atividade Henryana na Escala % massa (%*peso*)

- A x_B é substituída por %B
- Quando %B $\rightarrow 0$ a solução é diluída



Relação entre a_B e h_B

$$\frac{a_B}{h_B} = \frac{\gamma_B x_B}{f_B \%B} = \frac{\gamma_B^{\circ} x_B}{\%B}$$

$$\%B = \frac{x_B \cdot \text{Mol}_B \cdot 100}{\text{Mol}_A}$$

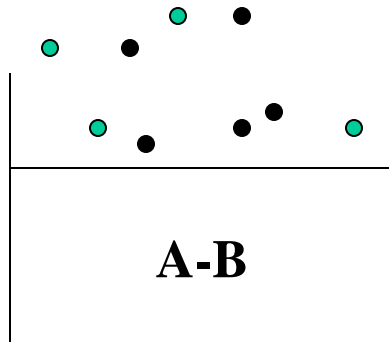
$$\frac{a_B}{h_B} = \frac{\gamma_B^{\circ} x_B}{\frac{x_B \cdot \text{Mol}_B \cdot 100}{\text{Mol}_A}} = \frac{\gamma_B^{\circ} \text{Mol}_A}{\text{Mol}_B \cdot 100}$$

$$h_B = \frac{a_B \cdot \text{Mol}_B \cdot 100}{\gamma_B^{\circ} \cdot \text{Mol}_A}$$

$$x_{\text{Mn}} = \frac{\% \text{Mn} / \text{Mol}_{\text{Mn}}}{\% \text{Mn} / \text{Mol}_{\text{Mn}} + 100 / \text{Mol}_{\text{Fe}} - \% \text{Mn} / \text{Mol}_{\text{Fe}}}$$

Novamente é apenas uma mudança de escala de atividade, o μ_B na solução A-B continua sendo o mesmo....

Relação entre a_B e h_B



$$s = v$$

$$\mu_B^s = \mu_B^v$$

$$\mu_{B, \text{Escala Raoultiana}} = \mu_{B, \text{Escala Henryana}}$$

$$\mu_B^{0,s} + RT \ln a_B = \mu_B^{0,\%} + RT \ln h_B$$

Relação entre a_B e h_B

Qual é o valor do potencial químico padrão na referência Diluição Infinita % em peso?

$$\mu_{B, \text{EscalaRaoultiana}} = \mu_{B, \text{EscalaHenryana}(\%)\text{massa}}$$

$$\mu_B^{o,s} + RT \ln a_B = \mu_B^{o,\%} + RT \ln h_B$$

$$\mu_B^{o,\%} = \mu_B^{o,s} + RT \ln a_B - RT \ln h_B$$

$$\mu_B^{o,\%} = \mu_B^{o,s} + RT \ln \frac{a_B}{h_B}$$

$$h_B = \frac{a_B \cdot \text{Mol}_B \cdot 100}{\gamma_B^o \cdot \text{Mol}_A}$$

$$\mu_B^{o,\%} = \mu_B^{o,s} + RT \ln \frac{\gamma_B^o \cdot \text{Mol}_A}{\text{Mol}_B \cdot 100}$$

- Em qualquer composição:

$$a_B = \gamma_B x_B$$

$$a_B = \gamma_B x_B$$

$$h_B = f_B \% B$$

- Onde vale a Lei de Henry:

$$a_B = \gamma_B^o x_B$$

$$a_B = x_B$$

$$h_B = \% B$$

$$\gamma_B = \gamma_B^o$$

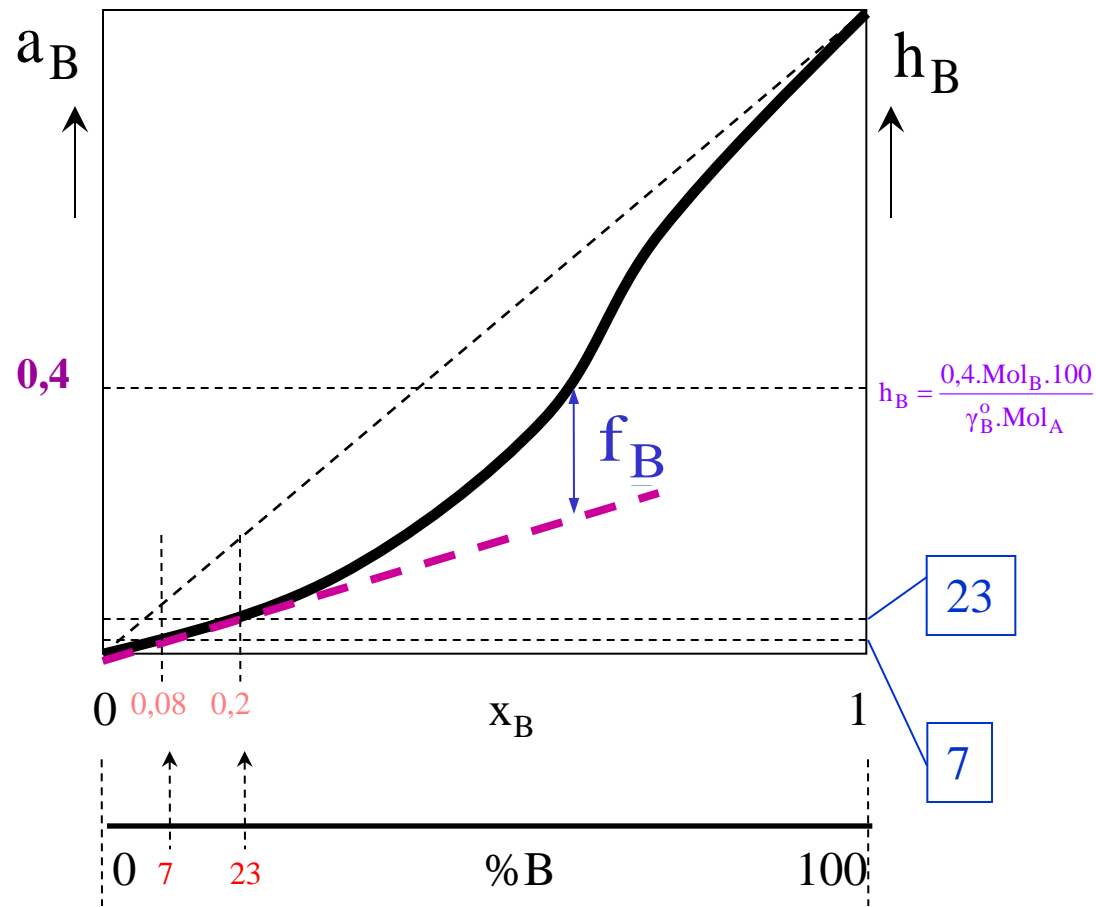
$$\gamma_B = 1$$

$$f_B = 1$$

- Para mudar de escala:

$$a_B = \frac{a_B}{\gamma_B^o}$$

$$h_B = \frac{a_B \cdot \text{Mol}_B \cdot 100}{\gamma_B^o \cdot \text{Mol}_A}$$

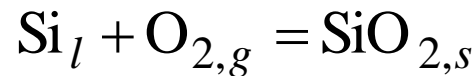


K para as diferentes escalas de atividade

A determinação do potencial químico padrão henryano %massa (diluição infinita) também permite a manutenção dos procedimentos de determinação das composições de equilíbrio dos sistemas... agora com teores de solutos diluídos...

K para as diferentes escalas de atividade

Se, **Si** e **O₂** estão em concentrações onde o uso da escala raoultiana não indica as diferenças de propriedades, isto é, estão, por exemplo, diluídos num banho de Fe líquido e a **SiO_{2,s}** pertence à escória :



$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{SiO}_2}^\circ - \mu_{\text{Si}}^\circ - \mu_{\text{O}_2}^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{O}_2}}$$



$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{SiO}_2}^\circ - \mu_{\text{Si}}^{\circ,\%} - 2\mu_{\text{O}}^{\circ,\%} = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{h_{\text{Si}} \cdot (h_{\text{O}})^2}$$

