



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

A partir de medidas calorimétricas a 450°C para o sistema Cd-In líquido, os seguintes valores de entalpia de mistura foram obtidos:

- Mostre que o sistema Cd-In é regular na faixa de composição indicada;
- Calcule os valores das entalpias molares parciais relativas do Cd e do In
- 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

A partir de medidas calorimétricas a 450°C para o sistema Cd-In líquido, os seguintes valores de entalpia de mistura foram obtidos:

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

X_{In}	0,895	0,7764	0,7361	0,6312	0,4194	
X_{Cd}	0,105	0,2236	0,2639	0,3688	0,5806	
$\Delta H_M(\text{J/mol})$	467	888	1008	1249	1402	
Ω	4969	5115	5189	5365	5758	5279 Média
γ_{In}	1,0097	1,0449	1,0631	1,1270	1,3450	
γ_{Cd}	2,0223	1,6989	1,6102	1,4194	1,1672	
$\Delta H_{M,In}(\text{J/mol})$	58,2	263,9	367,7	718,1	1779,6	
$\Delta H_{M,Cd}(\text{J/mol})$	4228,9	3182,4	2860,6	2103,4	928,6	

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

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

$$\Delta H_i^M = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i^0$$

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

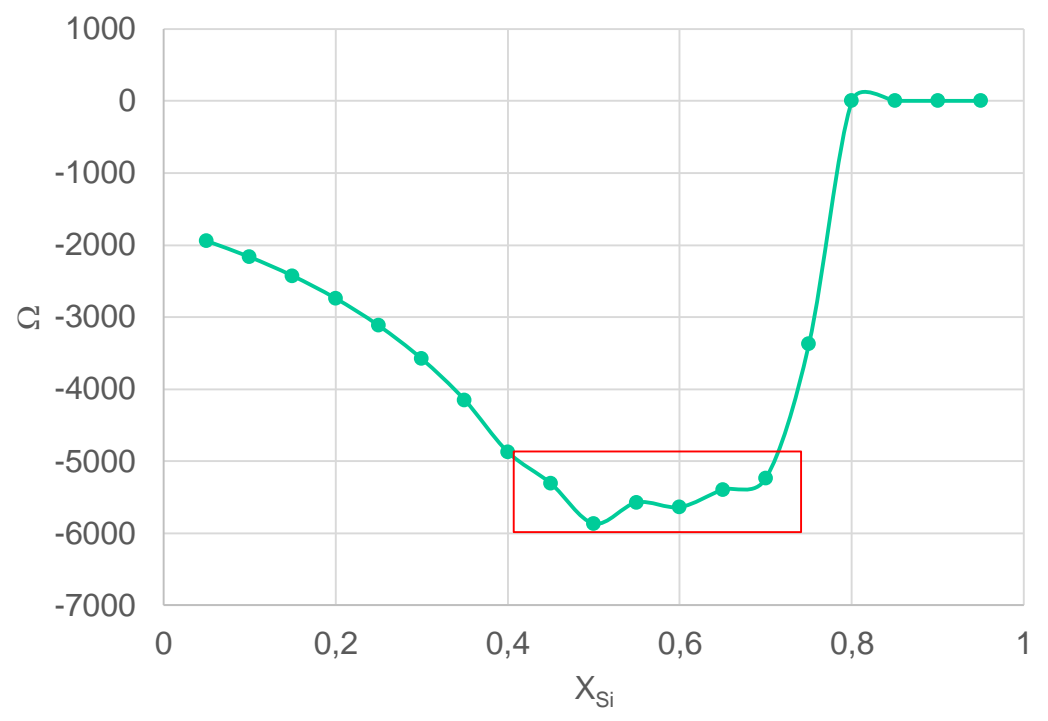
Para o sistema Fe-Si, a pressão de vapor do Si a 1000°C foi medida, obtendo-se os resultados a seguir. Considerando válidas as propriedades deduzidas para as atividades raoultiana e henriana, pede-se:

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;
4. A solução Fe-Si pode ser considerada regular? Por que?
5. Considerando comportamento regular para a liga Fe-Si e supondo que Ω não varie com a temperatura também, determinar a atividade raoultiana para 60 átomos por cento de Si a 1200°C.

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}	Ω
0,05	0,023	0,03	0,5	-1943
0,1	0,045	0,05	0,5	-2165
0,15	0,068	0,08	0,5	-2427
0,2	0,09	0,1	0,5	-2740
0,25	0,113	0,13	0,5	-3117
0,3	0,135	0,15	0,5	-3578
0,35	0,158	0,18	0,5	-4150
0,4	0,18	0,2	0,5	-4870
0,45	0,216	0,24	0,53	-5309
0,5	0,252	0,28	0,56	-5866
0,55	0,315	0,35	0,64	-5575
0,6	0,378	0,42	0,7	-5639
0,65	0,45	0,5	0,77	-5397
0,7	0,522	0,58	0,83	-5237
0,75	0,621	0,69	0,92	-3375
0,8	0,72	0,8	1	0
0,85	0,765	0,85	1	0
0,9	0,81	0,9	1	0
0,95	0,855	0,95	1	0
1	0,9	1	1	0

-5504 média



$$\ln \gamma_{Si} = \frac{\Omega}{R \cdot T} \cdot X_{Fe}^2 \Rightarrow$$

$$\gamma_{Si} = \exp\left(\frac{\Omega}{R \cdot T} \cdot X_{Fe}^2\right) = \exp\left(\frac{(-5504)}{1,987 \times 1473} \times 0,4^2\right)$$

$$\Rightarrow$$

$$\gamma_{Si} = 0,740 \Rightarrow a_{Si} = 0,740 \times 0,6 = 0,444$$

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

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

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

Equação de Gibbs-Duhem

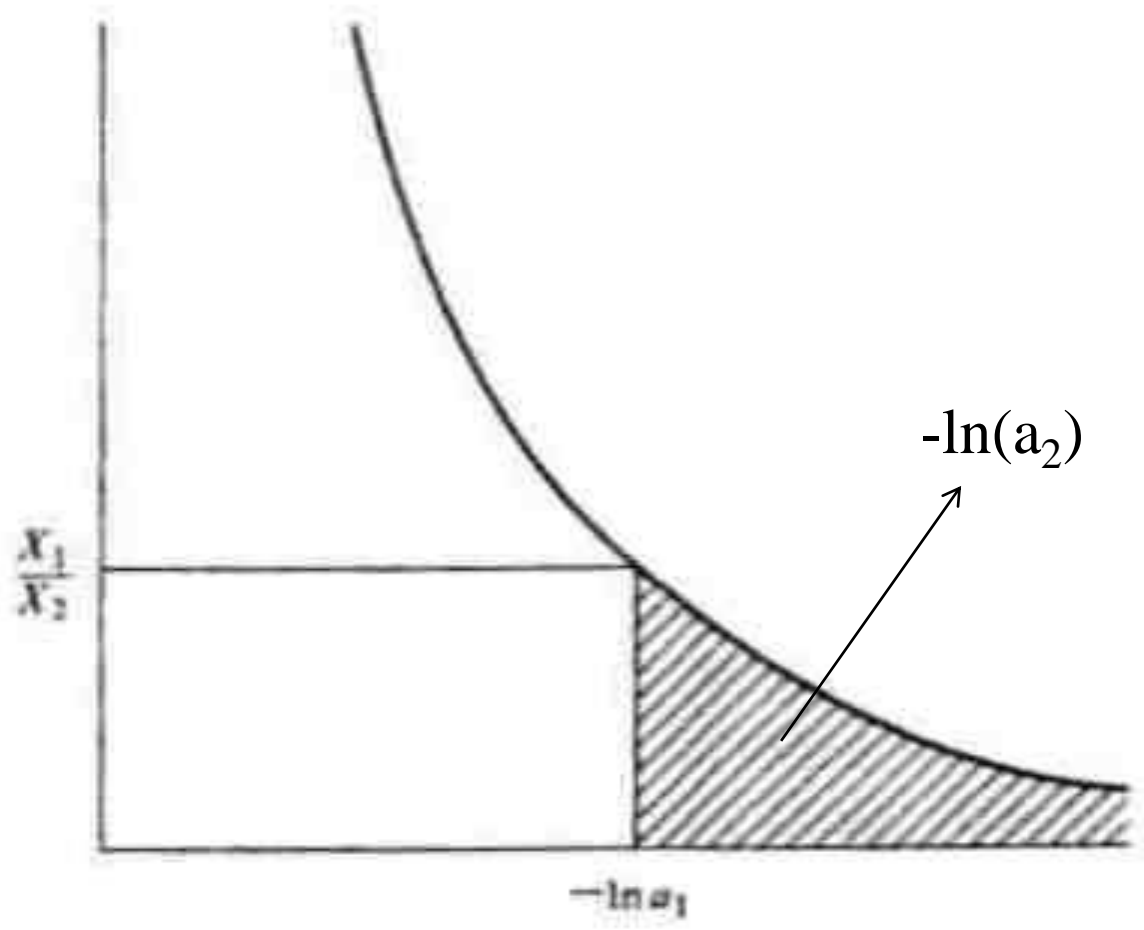
$$d\overline{G}_i = RT d \ln a_i$$

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

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

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

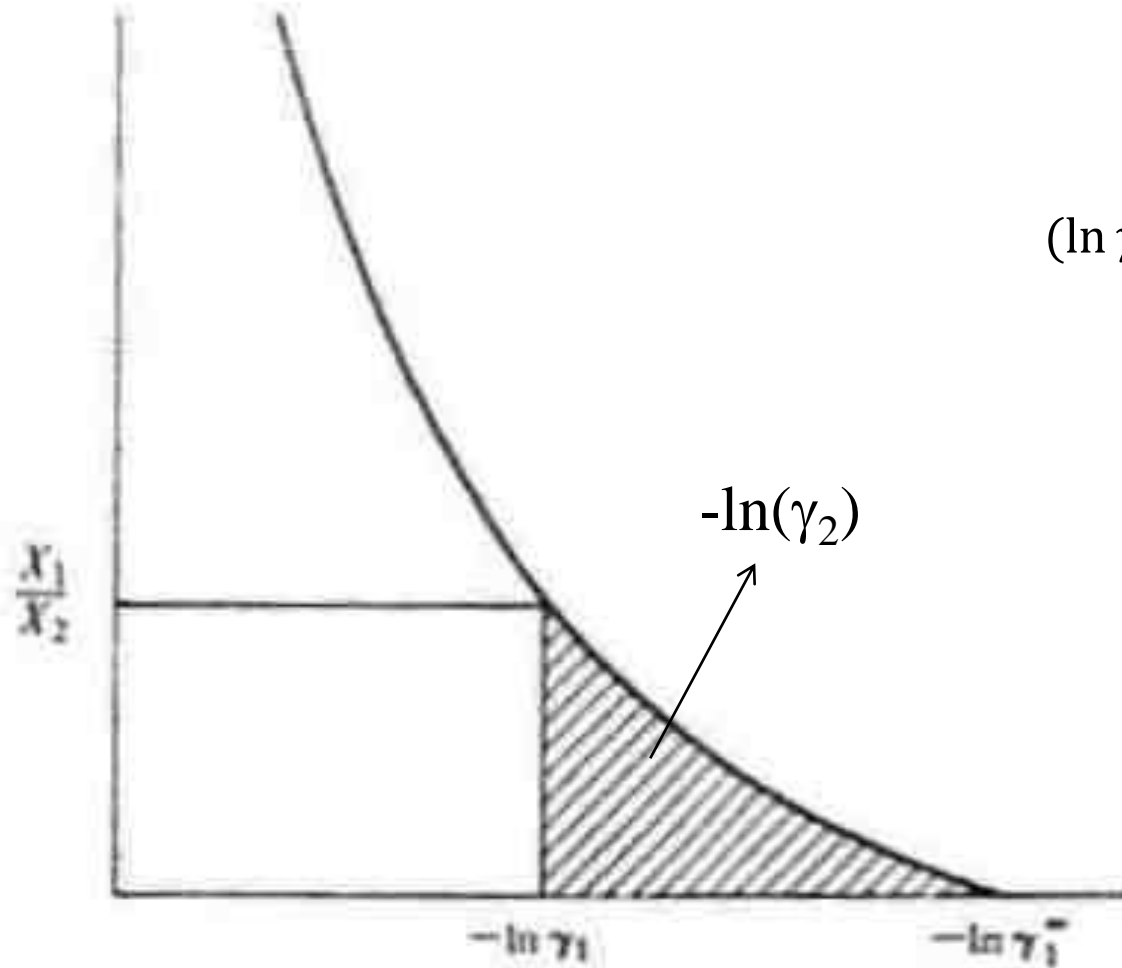
Equação de Gibbs-Duhem





Equação de Gibbs-Duhem

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



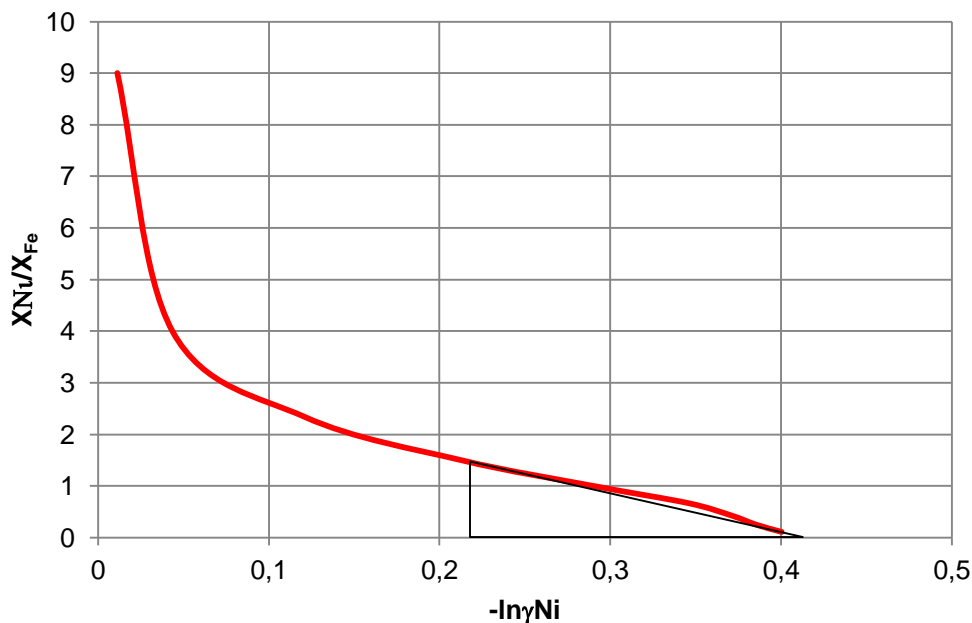


As atividades do Ni nas ligas Fe-Ni líquidas a 1600°C foram determinadas e estão apresentadas na tabela a seguir. Determine a atividade do Fe para $X_{\text{Fe}}=0,4$.

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 $X_{Fe}=0,4$.

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	
$-\ln\gamma_{Ni}$	0	0,01	0,04	0,12	0,21	0,29	0,35	0,37	0,39	0,4	
X_{Ni}/X_{Fe}		9	4	2,33	1,5	1	0,67	0,43	0,25	0,11	



$$A = (0,41 - 0,21) * 1,5 * 0,5 = 0,15$$

Portanto

$$-\ln\gamma_{Fe} = 0,15 \text{ e } \gamma_{Fe} = 0,861$$

Consequentemente:

$$a_{Fe} = 0,861 * 0,4 = 0,344$$

Para casa

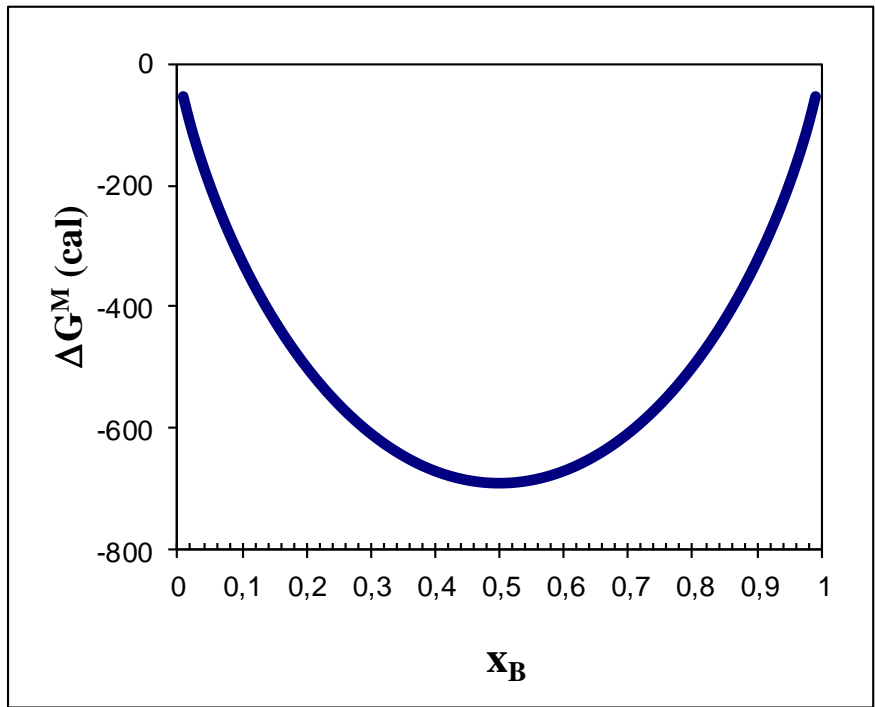
À temperatura de 1100K, PbS e MS (um sulfeto metálico hipotético) formam solução sólida em toda a faixa de composição. As pressões de vapor de PbS são dadas na tabela abaixo. Pede-se

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

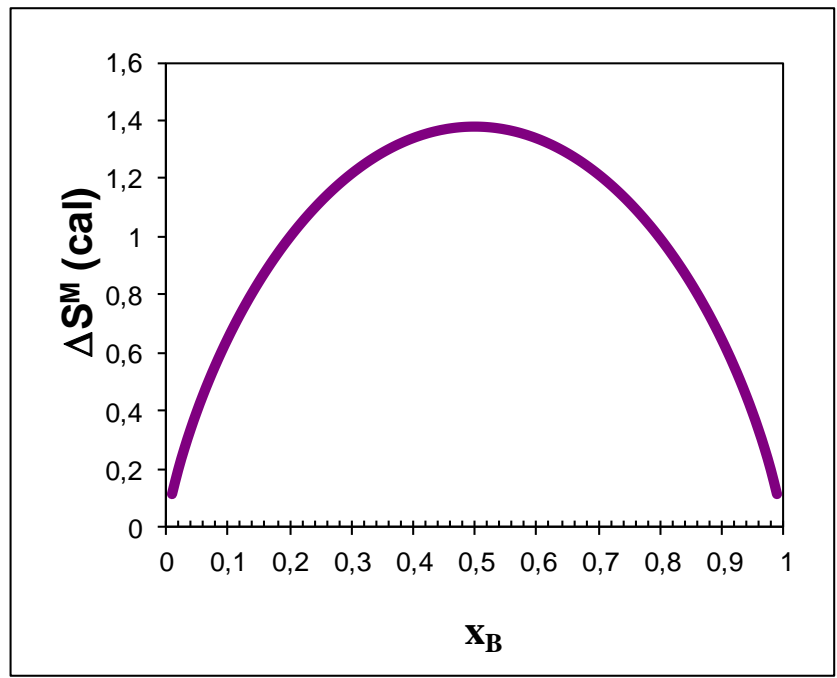
Solução Ideal

T=500K



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

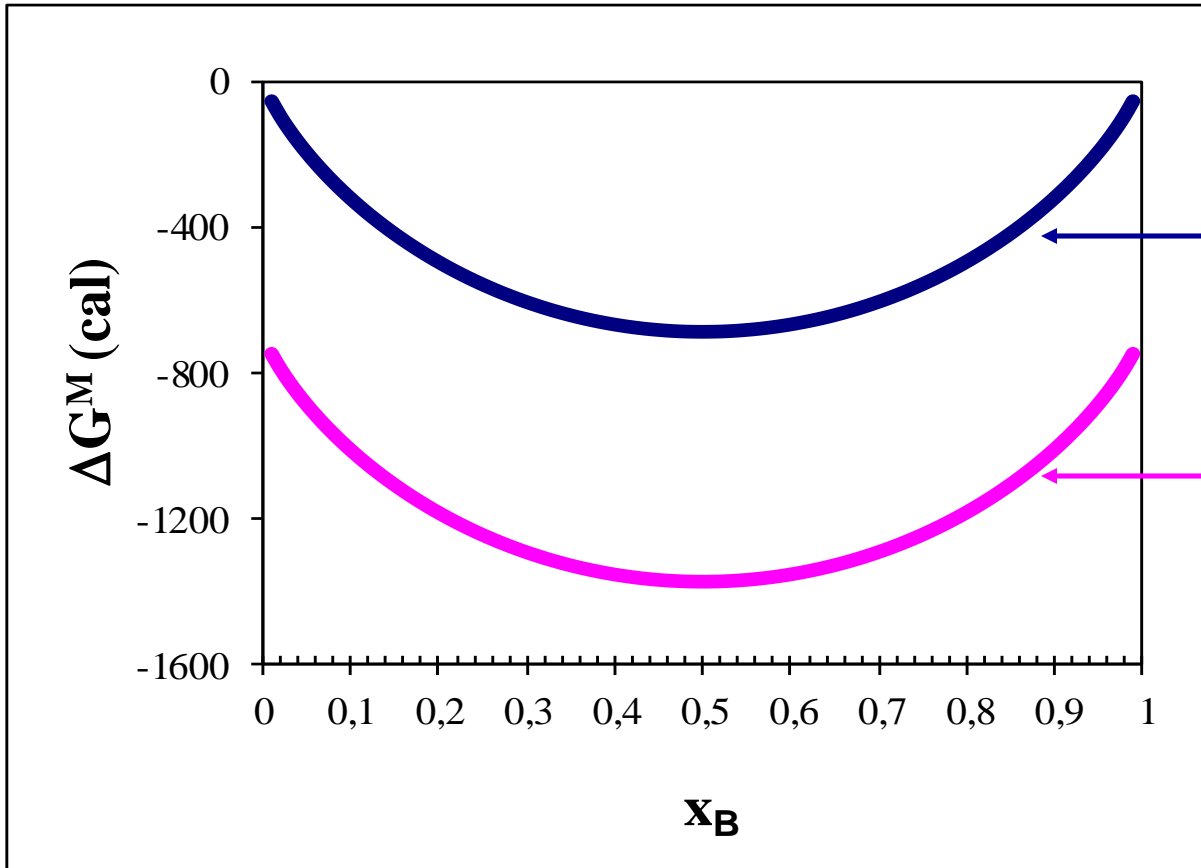
$$\Delta S^{M,ideal} = -R.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B)$$



$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

Solução
Não-Ideal: Desvio Negativo
 $\gamma=0,5$

T=500K



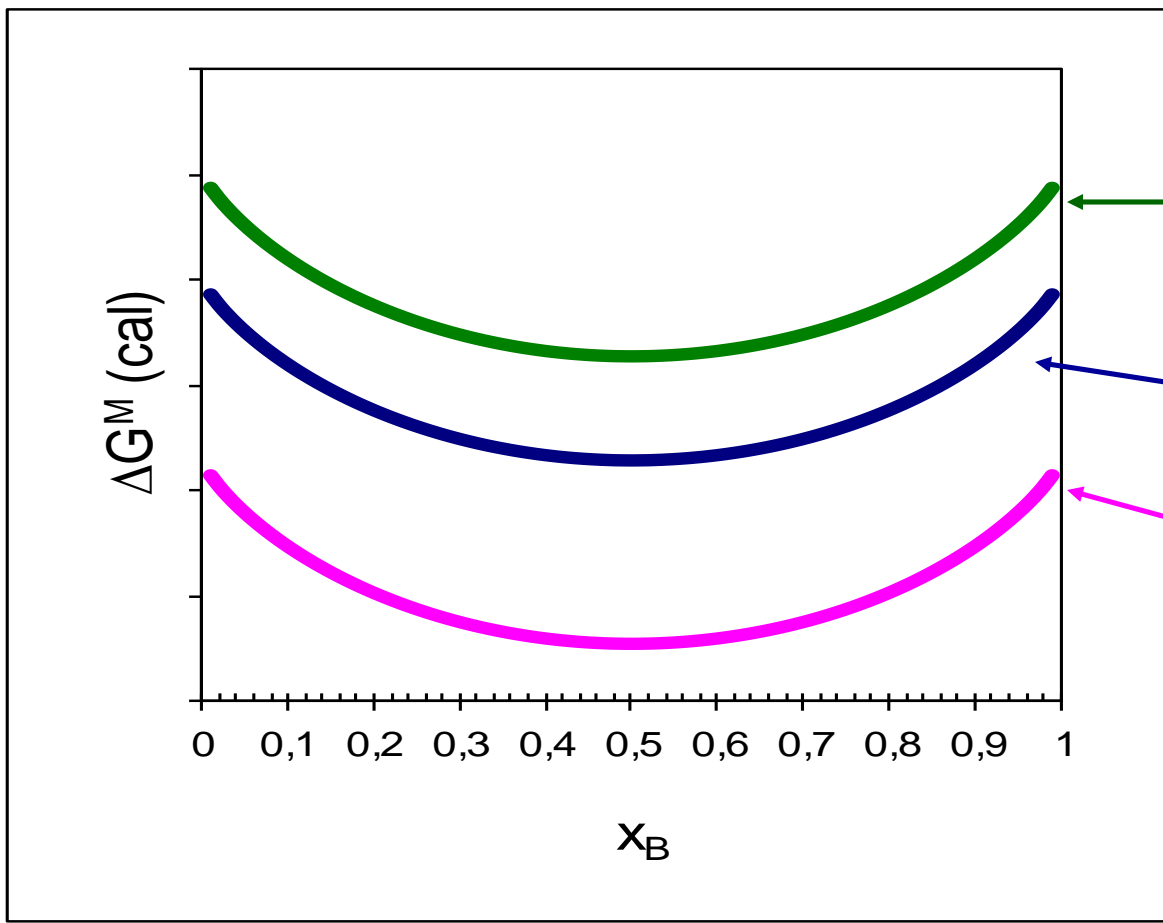
Ideal

Desvio
Negativo

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

Solução
Não-Ideal: Desvio Positivo
 $\gamma=1,5$

T=500K



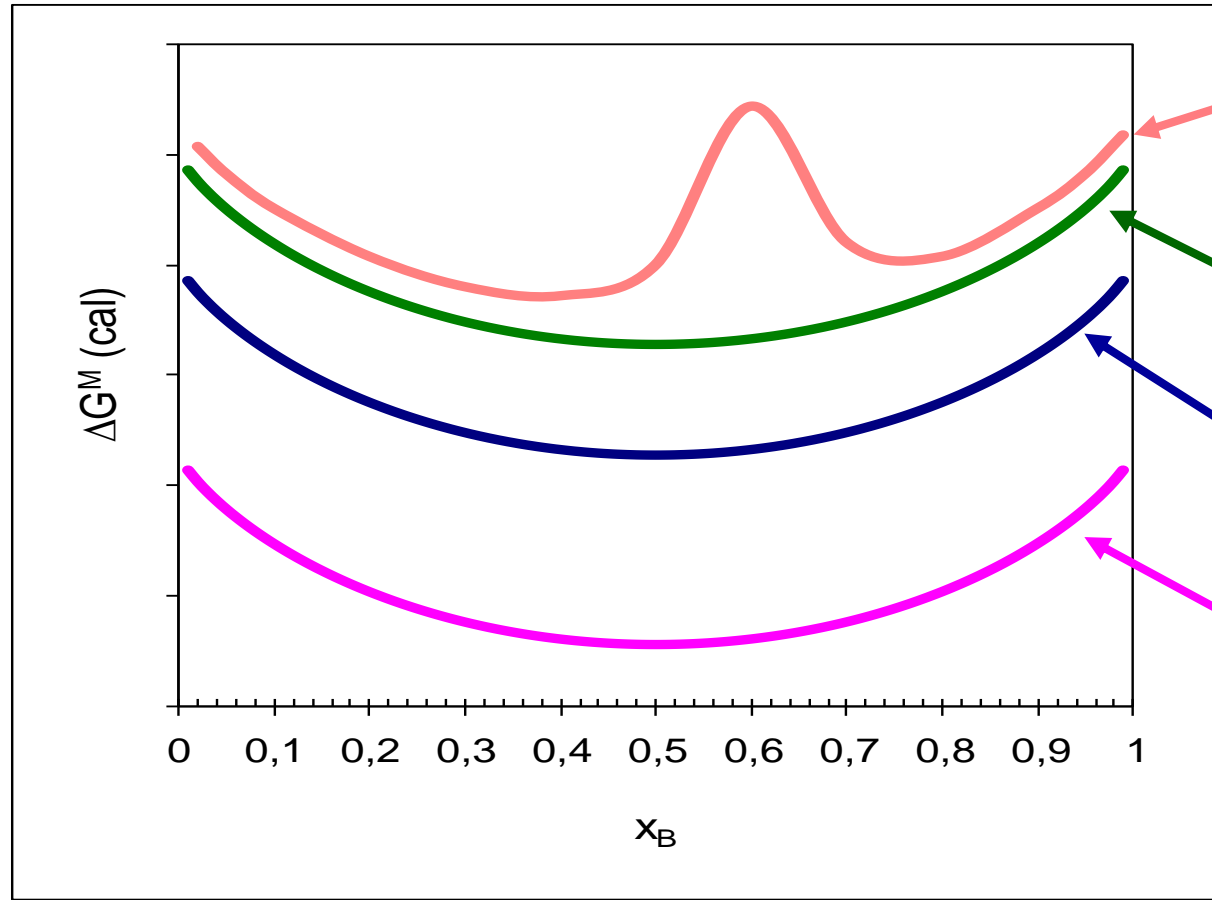
Desvio Positivo

Ideal

Desvio Negativo

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

Solução Não-Ideal: Desvio Positivo



Desvio fortemente Positivo

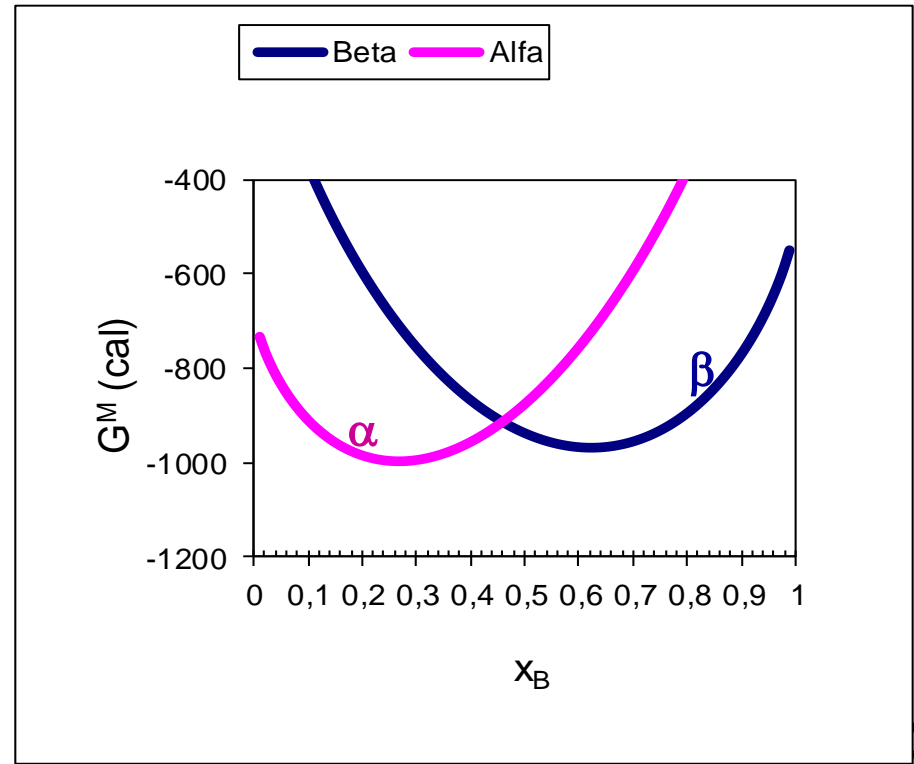
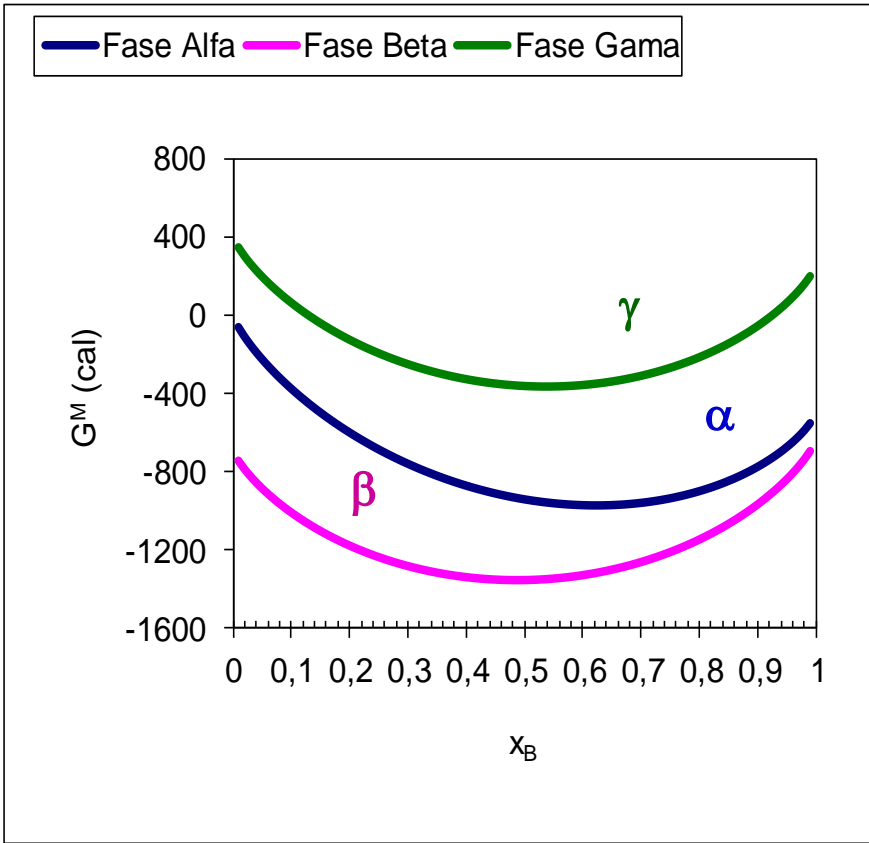
Desvio Positivo

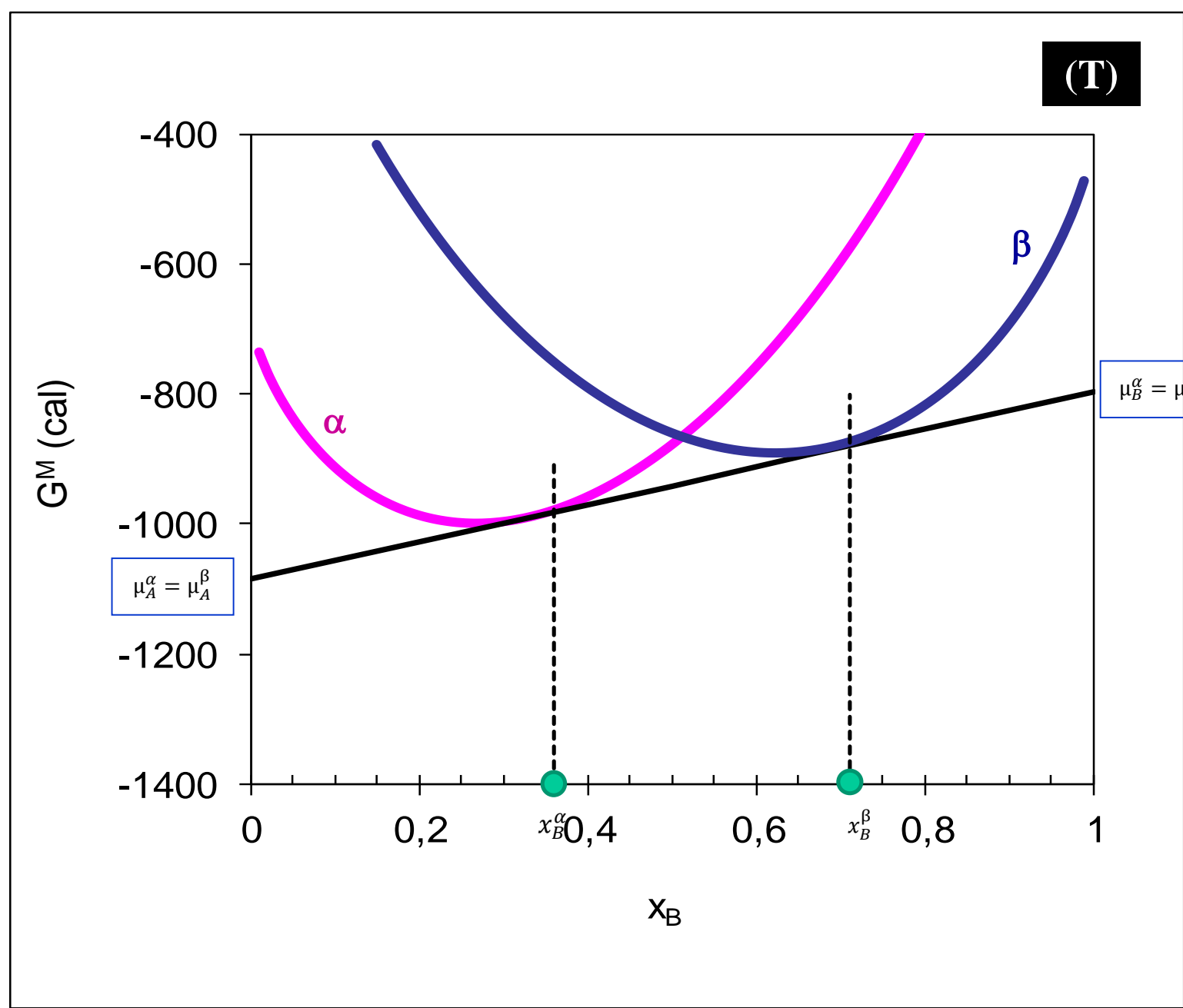
Ideal

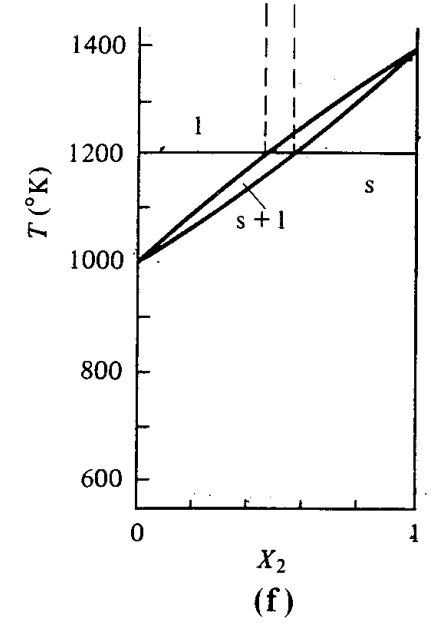
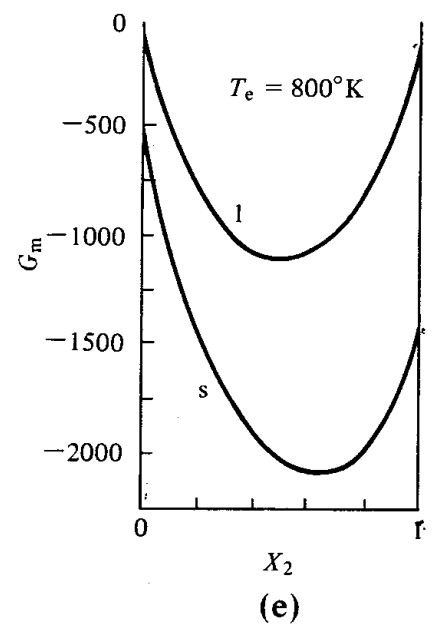
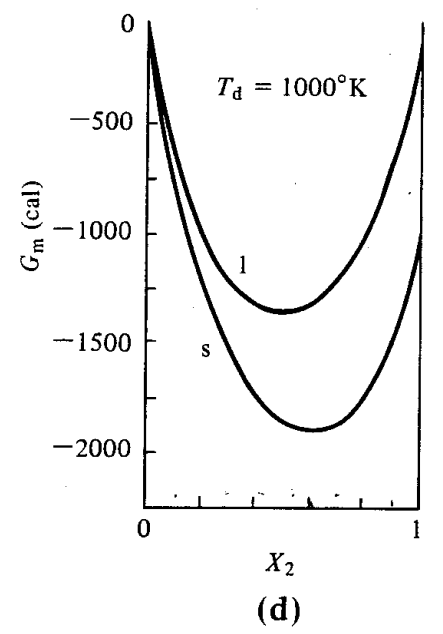
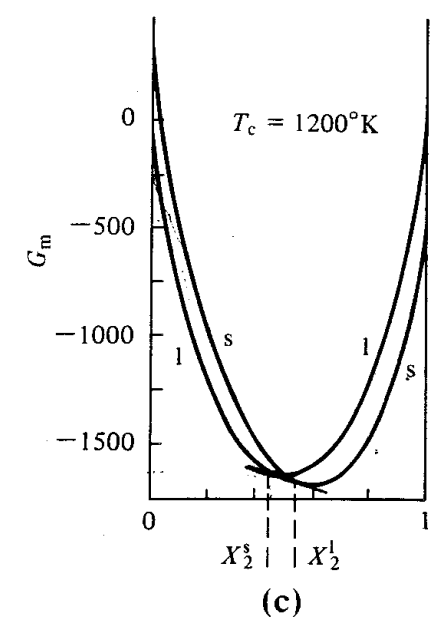
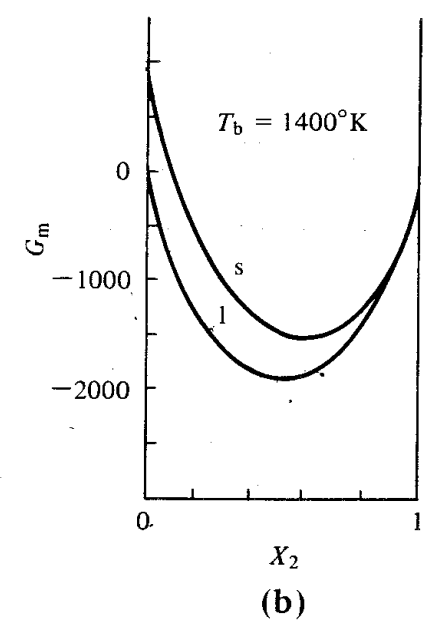
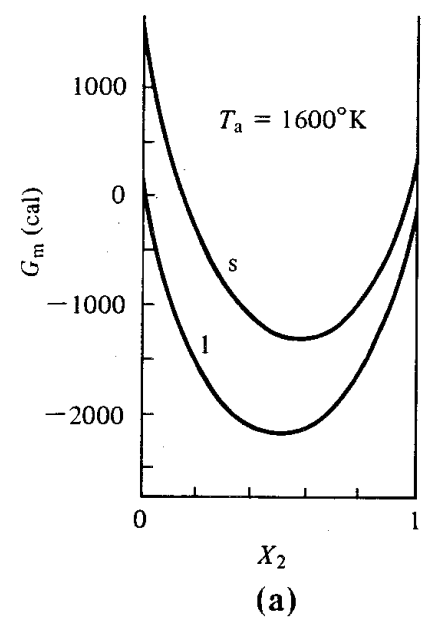
Desvio Negativo

O mesmo raciocínio pode ser feito para os valores de $G^{M, fase}$

Isto é, para a *energia livre de Gibbs* das **fases** presentes no sistema.







Para casa

Considerando que os sistemas isomorfos são sistemas ideais, calcular os diagramas de equilíbrio de fases. Comparar com os diagramas experimentais e discutir diferenças (ver material de cálculo no moodle):

1. Cu-Ni
2. FeO-MnO
3. Si-Ge
4. NiO-MgO
5. Ag-Au
6. Nb-Ta
7. Al_2O_3 - Cr_2O_3
8. CaO-MnO
9. Ti-Ta
10. Ta-W

CONSTRUÇÃO GRÁFICA DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

- A precisão gráfica da tangente nas curvas de energia livre das fases é baixa – pode ser obtida analiticamente

- Sistemas Ideais

- para as fases sólida e líquida: isomorfo

- $\mu_i^{\text{sólido}} = \mu_i^{\text{líquido}}$

- $\mu_i^{\text{fase}} = \mu_i^{\text{o,fase}} + R.T.\ln a_i^{\text{fase}}$

- Para a reação $\langle i \rangle = \{i\}$

- $\ln \left(\frac{a_i^{\text{líquido}}}{a_i^{\text{sólido}}} \right) = - \frac{\Delta\mu_i^{\text{o,fusão}}}{R.T}$

CONSTRUÇÃO GRÁFICA DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

$$- \Delta\mu_i^{o, fusão} = \mu_i^{o, líquido} - \mu_i^{o, sólido} = \Delta H_{f,i}^o - T \cdot \Delta S_{f,i}^o$$

$$- \Delta\mu_i^{o, fusão} = \Delta H_{f,i}^o \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{f,i}}\right)$$

$$- \ln \left(\frac{a_i^{líquido}}{a_i^{sólido}} \right) = - \frac{\Delta H_{f,i}^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,i}} \right)$$

– Como para as soluções ideais $a_i = X_i$

$$X_i^{líquido} = X_i^{sólido} \cdot \exp \left[- \frac{\Delta H_{f,i}^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,i}} \right) \right]$$

CONSTRUÇÃO GRÁFICA DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Mas, para um sistema binário A-B

$$\bullet X_A^{fase} + X_B^{fase} = 1$$

$$X_A^{sólido} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_{f,A}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}}\right)\right] + X_B^{sólido} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_{f,B}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,B}}\right)\right] = 1$$

e

$$X_A^{líquido} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_{f,A}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}}\right)\right] + X_B^{líquido} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_{f,B}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,B}}\right)\right] = 1$$

