

# **ECMA7037/EMEC7063**

## **Termodinâmica de Materiais /**

## **Termodinâmica dos Sólidos**

### Soluções

*Prof. Rodrigo Perito Cardoso*

# Onde estamos

- Introdução histórica.
- Leis da Termodinâmica.
- Potenciais Termodinâmicos.
- Conceitos de Termodinâmica estatística.
- **Termodinâmica de sólidos.**
- Termodinâmica de transformação de fase.
- Termodinâmica química.
- Diagramas de fases.
- Cinética de transformações

# Quantidade molares parciais

- Até o presente momento nossas discussões sobre propriedades termodinâmicas consideraram apenas materiais puros -> raramente se trabalha com materiais puros -> mais comum é trabalharmos com soluções
- Podemos estar interessados em soluções de átomos A e B ou ainda defeitos tipo vacâncias, discordâncias, átomos intersticiais (solução átomo - defeito).....

# Quantidade molares parciais

- Assim, estaremos interessados nas propriedades termodinâmicas de um dos componentes da solução -> chamada **quantidade/propriedade molar parcial**
- Um dado componente terá um (volume, entropia, entalpia, energia, energia livre...) parcial molar associado a ele.
- Para visualizar (entender fisicamente) o que é uma propriedade molar parcial vamos considerar o volume

# Quantidade molares parciais

- Suponha um volume de solução contendo dois tipos de átomos/moléculas (A e B) com volume  $V$ .
- Podemos imaginar que parte deste volume é ocupado por átomos/moléculas A e parte por átomos/moléculas B  $\rightarrow$  o volume ocupado por um mol de A é o volume molar parcial de A

# Quantidade molares parciais

- Considera uma solução a T e P fixos -> única variável será a composição. Se a solução tem volume  $V'$  com  $n_1$  moles do componente 1,  $n_2$  moles do componente 2, .....  $V'=f(n_1, n_2, \dots)$ . Logo a derivada pode ser escrita:

$$dV' = \left( \frac{\partial V'}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3 \dots} dn_1 + \left( \frac{\partial V'}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3 \dots} dn_2 + \dots$$

# Quantidade molares parciais

- Equações similares podem ser escritas para a energia livre  $G'$ , entalpia  $H'$ , etc...
- Lembrando da definição de propriedade parcial molar e observando

$$dV' = \left( \frac{\partial V'}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2,n_3\dots} dn_1 + \left( \frac{\partial V'}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1,n_3\dots} dn_2 + \dots$$

Percebemos que

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V'}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Logo

$$dV' = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots$$

$$dG' = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots$$

$$dH' = \bar{H}_1 dn_1 + \bar{H}_2 dn_2 + \dots$$

Obtidos à composição constante,  $dn \rightarrow$  infinitesimal

$\bar{V}_i$  obtido para uma dada composição

# Quantidade molares parciais

- $\bar{V}_i$  representa o volume real de i na solução. Assim podemos escrever:

$$V' = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \dots$$

$$G' = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \dots$$

$$H' = \bar{H}_1 n_1 + \bar{H}_2 n_2 + \dots$$

- Diferenciando  $V' = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \dots$

$$dV' = \bar{V}_1 dn_1 + n_1 d\bar{V}_1 + \bar{V}_2 dn_2 + n_2 d\bar{V}_2 + \dots$$

- Comparando com  $dV' = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots$

temos 
$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \dots = 0$$



# Quantidade molares parciais

- De maneira similar

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \dots = 0$$

$$n_1 d\bar{H}_1 + n_2 d\bar{H}_2 + \dots = 0$$

$$n_1 d\bar{S}_1 + n_2 d\bar{S}_2 + \dots = 0$$

- Para não trabalhar com valores arbitrário ( $V'$ ,  $G'$ ,  $H'$ , ...) vamos trabalhar com um átomo grama de solução. Por definição ( $V$  = volume da solução por átomo grama)

$$V' = V(n_1 + n_2 + \dots)$$

# Quantidade molares parciais

- Dividindo tudo por  $(n_1+n_2+\dots)$

$$V' = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \dots$$

$$G' = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \dots$$

$$H' = \bar{H}_1 n_1 + \bar{H}_2 n_2 + \dots$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots}$$



$$V = \bar{V}_1 X_1 + \bar{V}_2 X_2 + \dots$$

$$G = \bar{G}_1 X_1 + \bar{G}_2 X_2 + \dots$$

$$H = \bar{H}_1 X_1 + \bar{H}_2 X_2 + \dots$$

$$dV = \bar{V}_1 dX_1 + \bar{V}_2 dX_2 + \dots$$

$$dG = \bar{G}_1 dX_1 + \bar{G}_2 dX_2 + \dots$$

$$dH = \bar{H}_1 dX_1 + \bar{H}_2 dX_2 + \dots$$

$$X_1 d\bar{V}_1 + X_2 d\bar{V}_2 + \dots = 0$$

$$X_1 d\bar{G}_1 + X_2 d\bar{G}_2 + \dots = 0$$

$$X_1 d\bar{H}_1 + X_2 d\bar{H}_2 + \dots = 0$$

# Método para obtenção de quantidades molares parciais a partir de quantidades molares

- Suponha que o volume por átomo grama de uma solução binária é obtido em função da composição e que desejamos obter os volumes parciais molares dos componentes.

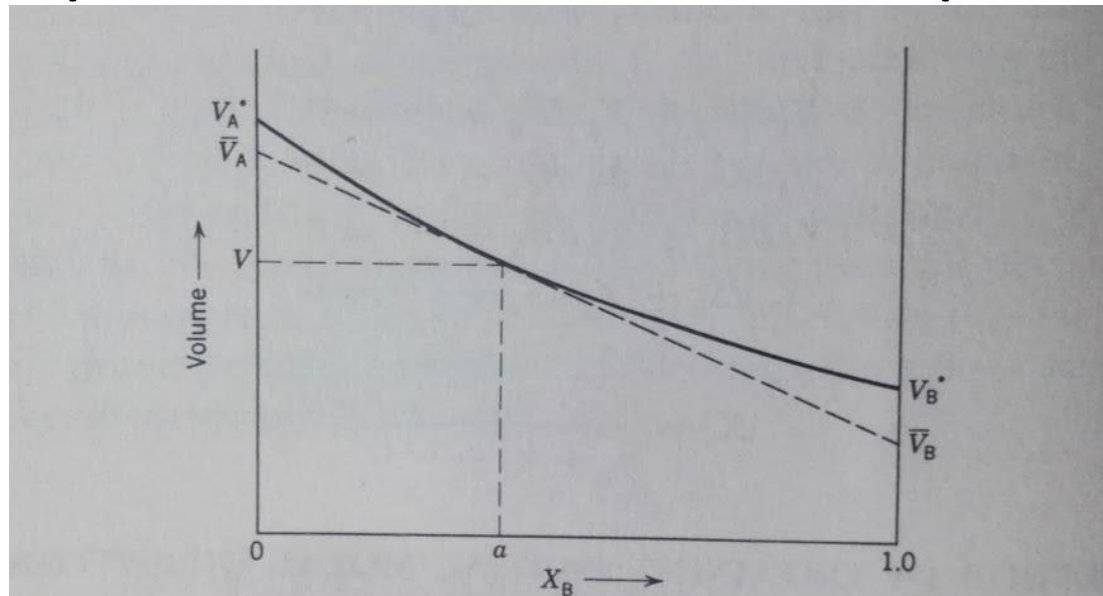


Fig. 8.1 Molar volume and partial molal volumes of a binary solution.

# Método para obtenção de quantidades molares parciais a partir de quantidades molares

- Para uma composição onde o volume molar é  $V$  queremos encontrar  $\bar{V}_A$  e  $\bar{V}_B$  nesta composição. De  $dV = \bar{V}_1 dX_1 + \bar{V}_2 dX_2 + \dots$

$$dV = \bar{V}_A dX_A + \bar{V}_B dX_B \quad \leftarrow \begin{array}{l} X_A + X_B = 1 \\ dX_A = -dX_B \end{array}$$



$$dV = (\bar{V}_B - \bar{V}_A) dX_B$$

$$\bar{V}_B = \bar{V}_A + \frac{dV}{dX_B}$$

$$V = \bar{V}_1 X_1 + \bar{V}_2 X_2 + \dots$$

$$\bar{V}_A = \frac{V - \bar{V}_B X_B}{1 - X_B}$$

# Método para obtenção de quantidades molares parciais a partir de quantidades molares

- Substituindo  $\bar{V}_A = \frac{V - \bar{V}_B X_B}{1 - X_B}$  em  $\bar{V}_B = \bar{V}_A + \frac{dV}{dX_B}$

$$\bar{V}_B = V + (1 - X_B) \frac{dV}{dX_B}$$

- De maneira similar

$$\bar{V}_A = V - X_B \frac{dV}{dX_B}$$

# Método para obtenção de quantidade molares parciais a partir de quantidades molares

- Aplicando  $\bar{V}_B = V + (1 - X_B) \frac{dV}{dX_B}$  e  $\bar{V}_A = V - X_B \frac{dV}{dX_B}$  graficamente

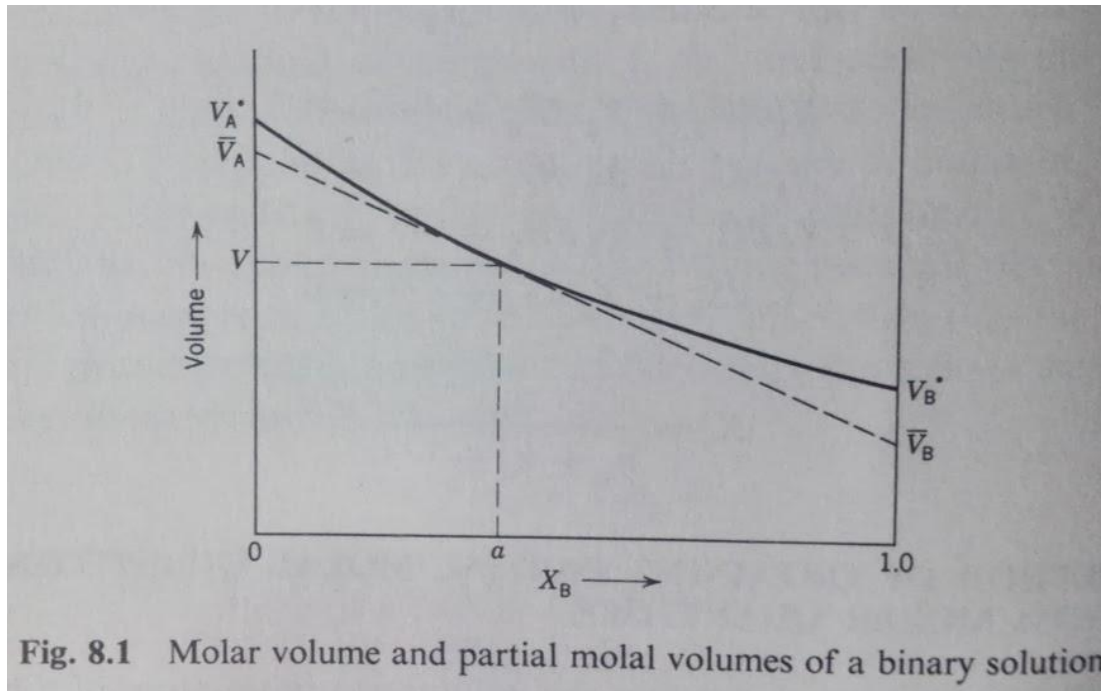


Fig. 8.1 Molar volume and partial molal volumes of a binary solution.

Os volumes molares parciais são dados pela interseção da tangente em 0 e 1

Com  $X_A=1$  e  $X_B=1$  os volumes molares são iguais aos componentes puros

Equações do mesmo tipo são obtidas para energia livre, entalpia energia e entropia

# Método para obtenção de quantidade molares parciais a partir de outras quantidades

- Muitas vezes pode-se determinar uma propriedade molar parcial de um componente em função da composição, mas não de outro. Ex. se temos  $\bar{V}_A$  e queremos  $\bar{V}_B$

$$X_A d\bar{V}_A + X_B d\bar{V}_B = 0 \quad \text{como} \quad X_A + X_B = 1$$

$$\int d\bar{V}_B = - \int \frac{(1 - X_B)}{X_B} d\bar{V}_A$$

Para integrar o limite inferior de integração deve ser avaliado, pois se  $X_B=1$  o termo da integral vai a zero

# Método para obtenção de quantidade molares parciais a partir de outras quantidades

- Para  $X_B=1$   $\bar{V}_B = V_B^\bullet$  daí

$$\bar{V}_B - V_B^\bullet = - \int_{\bar{V}_A \text{ a } X_B=1}^{\bar{V}_A \text{ a } X_B=a} \frac{(1 - X_B)}{X_B} d\bar{V}_A$$

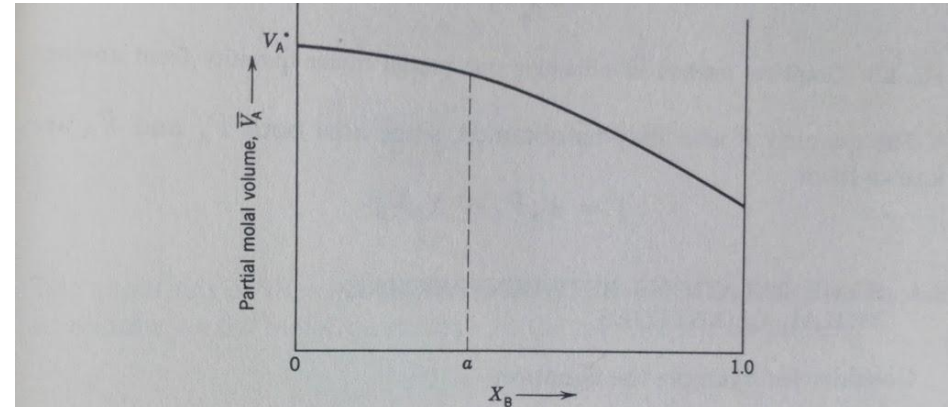


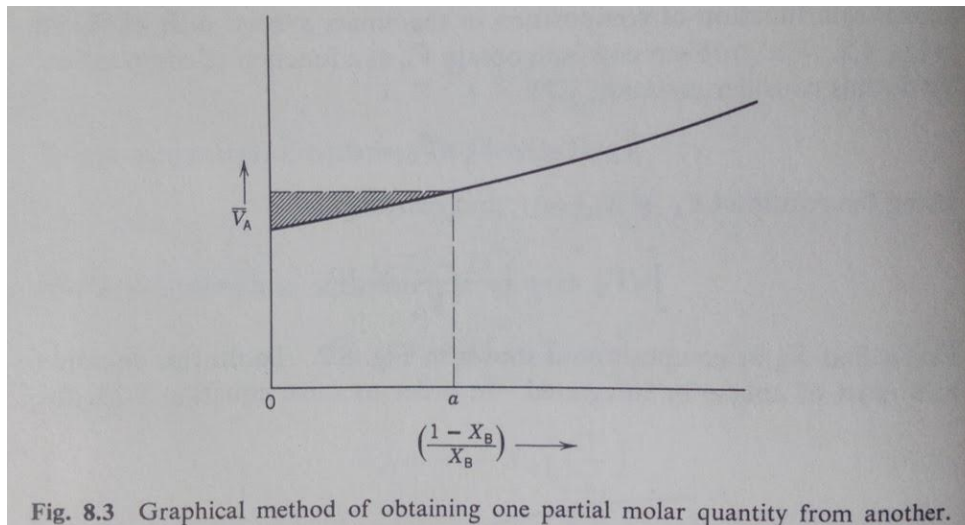
Fig. 8.2 Partial molar volume of one component of a binary system as a function of composition.

- Normalmente esta integral é realizada graficamente



# Método para obtenção de quantidade molares parciais a partir de outras quantidades

- Reorganizando o gráfico a integral é obtida da área



- Agora, conhecendo  $\bar{V}_A$  e  $\bar{V}_B$  pode-se obter  $V$

$$V = X_A \bar{V}_A + X_B \bar{V}_B$$

# Algumas relações entre quantidade molares parciais

- Considere por exemplo

$$G' = H' - TS'$$

$G'$ ,  $H'$  e  $S'$  são as propriedades para uma quantidade arbitrária de solução

- Mantendo  $P$  e  $T$  constante

$$dG' = dH' - TdS'$$

- Dividindo por  $dn_i$

$$\left( \frac{\partial G'}{\partial n_i} \right) = \left( \frac{\partial H'}{\partial n_i} \right) - T \left( \frac{\partial S'}{\partial n_i} \right)$$

ou

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T \overline{S}_i$$

# Algumas relações entre quantidade molares parciais

- Deste exemplo podemos ver que a relação entre as propriedades parciais molares são exatamente as mesmas das propriedades dos componentes puros. Assim:

$$\left( \frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = -\overline{S}_i$$

$$\left( \frac{\partial (\overline{G}_i / T)}{\partial (1/T)} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = \overline{H}_i$$

$$\left( \frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \overline{V}_i$$

# Algumas relações entre quantidade molares parciais

- Subtraindo as equações para componente puro

$$\left( \frac{\partial (\bar{G}_i - G_i^\bullet)}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = -(\bar{S}_i - S_i^\bullet)$$

Os valores da direita destas equações são conhecidos como propriedades molares parciais relativas

$$\left( \frac{\partial ((\bar{G}_i - G_i^\bullet)/T)}{\partial (1/T)} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = \bar{H}_i - H_i^\bullet$$

$$\left( \frac{\partial (\bar{G}_i - G_i^\bullet)}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \bar{V}_i - V_i^\bullet$$

# Algumas relações entre quantidade molares parciais

- Do capítulo anterior obtivemos  $dG = RTd \ln a$  onde  $G$  é a energia livre e “ $a$ ” é a atividade de uma substância.
- Para o componente  $i$  em uma solução

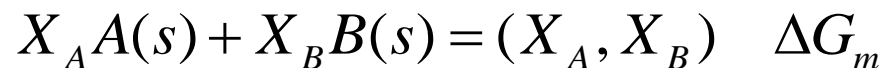
$$d\overline{G}_i = RTd \ln a_i$$

como  $a_i=1$  para substância pura ( $G_i^\bullet$ ), após integrar

$$\overline{G}_i - G_i^\bullet = RT \ln a_i$$

# Energia livre de formação de uma solução

- Considere a formação de um átomo grama de solução a partir de seus componentes puros no estado padrão



- A energia livre associada é chamada energia livre de mistura. Da reações:

$$\Delta G_m = G - X_A G_A^\bullet - X_B G_B^\bullet$$

- Substituindo  $G = \overline{G}_A X_A + \overline{G}_B X_B$

$$\Delta G_m = X_A (\overline{G}_A - G_A^\bullet) + X_B (\overline{G}_B - G_B^\bullet)$$

# Energia livre de formação de uma solução

- Como  $\overline{G}_i - G_i^\bullet = RT \ln a_i$

$$\Delta G_m = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

- De maneira similar

$$\Delta H_m = \sum_{i=1}^n X_i (\overline{H}_i - H_i^\bullet)$$

$$\Delta S_m = \sum_{i=1}^n X_i (\overline{S}_i - S_i^\bullet)$$

$$\Delta V_m = \sum_{i=1}^n X_i (\overline{V}_i - V_i^\bullet)$$

A derivação destas relações é geral  
(válida para qualquer solução)

Passaremos agora a considerar  
aplicação para tipos  
diferentes/particulares de soluções

# Soluções Ideais

- A maioria das soluções não está nesta categoria, mas é conveniente iniciar o estudo por elas, para que possamos fazer paralelos entre soluções ideais e reais.
- Para ilustrar uma solução ideal considere a pressão de vapor de um componente  $i$  numa mistura binária. Se  $X_i=1$ ,  $p_i=p_i^\bullet$ , o valor atribuído ao componente puro. Quando  $X_i=0$ ,  $p_i=0$



# Soluções Ideais

- A questão então seria: “como  $p_i$  varia com  $X_i$  entre estes limites?”
- Para solução ideal, por definição:

$$p_i = X_i p_i^\bullet$$

- Esta relação é conhecida como Lei de Raoult

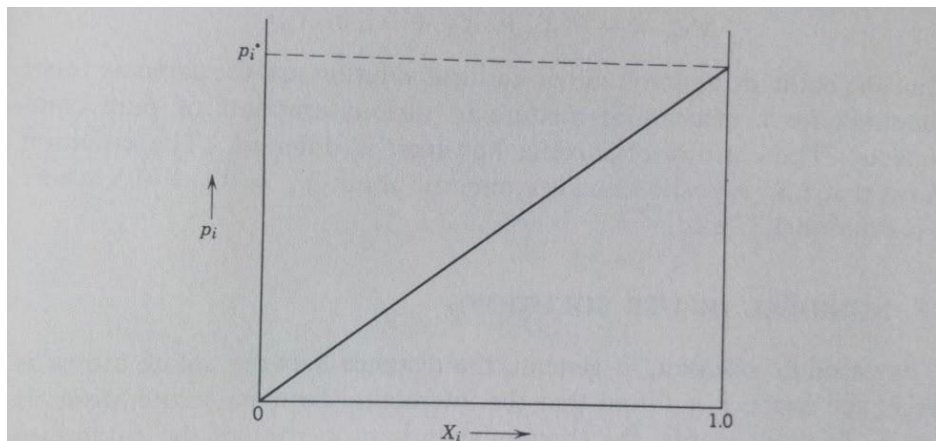


Fig. 8.4 Vapor pressure of a component in an ideal solution as a function of composition.

# Soluções Ideais

- Como  $a_i = p_i/p_i^\bullet \rightarrow a_i = X_i$

$$\overline{G}_i - G_i^\bullet = RT \ln a_i \quad \Rightarrow \quad \overline{G}_i - G_i^\bullet = RT \ln X_i$$

$$\left( \frac{\partial \left( (\overline{G}_i - G_i^\bullet) / T \right)}{\partial (1/T)} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = \overline{H}_i - H_i^\bullet \quad \Rightarrow \quad R \left( \frac{\partial (\ln X_i)}{\partial (1/T)} \right) = \overline{H}_i - H_i^\bullet$$

- Como  $X_i \neq f(T)$  (não depende de T)  $\rightarrow$  é um valor definido pela composição

$$\overline{H}_i - H_i^\bullet = 0 \quad \text{de} \quad \Delta H_m = \sum_{i=1}^n X_i (\overline{H}_i - H_i^\bullet) \quad \Rightarrow \quad \Delta H_m = 0$$

Não existe absorção/liberação de calor devido a mistura

# Soluções Ideais

- Para energia livre

$$\Delta G_m = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \xrightarrow{a_i=X_i} \Delta G_m = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

- A T constante

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \xleftarrow{\Delta H_m = 0}$$

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m$$

$$\Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Idêntica a eq. obtida no capítulo 4 ->  
 termodinâmica estatística  
 $\Delta S_m$  -> sempre positivo  
 $\Delta G_m$  -> sempre negativo  
 Mistura espontânea

# Soluções Ideais

- Para solução ideal  $\left( \frac{\partial(\overline{G}_i - G_i^\bullet)}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \overline{V}_i - V_i^\bullet$   $X_i$  não depende de  $P$

$$\overline{G}_i - G_i^\bullet = RT \ln X_i$$

$$RT \left( \frac{\partial \ln X_i}{\partial P} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta V_m = \sum_{i=1}^n X_i (\overline{V}_i - V_i^\bullet) \quad \Rightarrow \quad \Delta V_m = 0$$

$\overline{V}_i = V_i^\bullet$

- logo  $V = X_A V_A^\bullet + X_B V_B^\bullet$

- Se considerarmos o parâmetro de rede de uma solução sólida (cúbica)

$$a^3 = X_A a_A^3 + X_B a_B^3$$

# Soluções Ideais

- Resumindo, para solução ideal

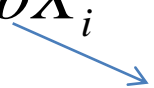
$$\Delta H_m = 0 \quad \Delta V_m = 0 \quad \Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$V = X_A V_A^\bullet + X_B V_B^\bullet$$

- Assim os valores de entalpia e volume de uma solução ideal é a mesma de uma mistura mecânica de componentes puros.
- Entretanto, a entropia é diferente,  $\Delta S_m$  é positivo. Ex.  $X_A = X_B = 0,5 \rightarrow \Delta S_m = 1,37 \text{ cal} / \text{molK}$

# Soluções não Ideais dissolvidas

- Para soluções diluídas em geral, a distância entre átomos do soluto é grande e assim a interação entre átomos do soluto é pequena.
- Em outras palavras, as propriedades do soluto são aditivas. Assim podemos esperar, por exemplo, que a pressão de vapor do soluto de uma substância contendo 200 átomos soluto é o dobro de uma solução contendo 100 átomos soluto no mesmo volume de solução

$$p_i = bX_i$$


cte

# Soluções não Ideais dissolvidas

$$p_i = bX_i \quad \xrightarrow{\text{Cte que depende de natureza do solvente e do soluto}}$$

- É conhecida como lei de Henry
- Da definição de atividade

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^\bullet} = \left( \frac{b}{p_B^\bullet} \right) X_B \quad \longrightarrow \quad a_B = \gamma_B^0 X_B$$

Coeficiente de atividade. Para solução ideal  $\gamma=1$ .

$\gamma$  pode assumir valores maior ou menor que um, mas tem valor fixo para um soluto se a solução for diluída (baixa concentração de soluto)

# Soluções não Ideais dissolvidas

- Neste ponto é interessante considerar a atividade do solvente em uma solução que obedece a lei de Henry

$$X_A d\overline{G}_A + X_B d\overline{G}_B = 0$$

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

$$a_B = \gamma_B^0 X_B$$

$$X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0$$

$$d \ln a_B = d \ln X_B$$

$$d \ln a_A = -\frac{dX_B}{1 - X_B} \quad \int_{a=1}^a d \ln a_A = -\int_0^{X_B} \frac{dX_B}{1 - X_B} \quad \ln a_A = \ln X_A$$

$$a_A = X_A$$



# Soluções não Ideais dissolvidas

- Podemos dizer que em uma solução diluída onde o soluto segue uma lei de Henry o solvente segue a lei de Raoult

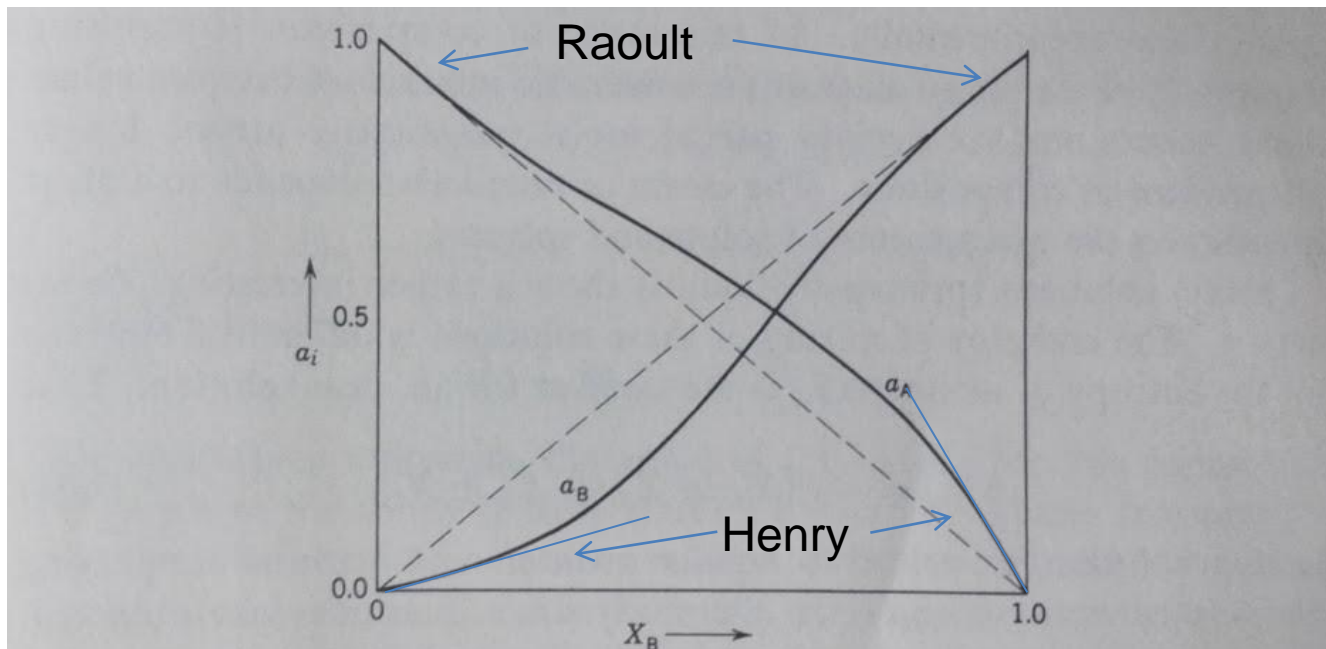


Fig. 8.5 Illustration of Henry's law and Raoult's law for a nonideal binary system. Dashed line represents ideal behavior.

# Soluções não Ideais dissolvidas

- Aplicando as equações para o solvente em uma solução diluída

$$\left( \frac{\partial (\overline{G}_i - G_i^\bullet)}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = -(\overline{S}_i - S_i^\bullet) \qquad (\overline{S}_A - S_A^\bullet) = -R \ln X_A$$

$$\left( \frac{\partial ((\overline{G}_i - G_i^\bullet)/T)}{\partial (1/T)} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = \overline{H}_i - H_i^\bullet \qquad \overline{H}_A - H_A^\bullet = 0$$

$$\left( \frac{\partial (\overline{G}_i - G_i^\bullet)}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \overline{V}_i - V_i^\bullet \qquad \overline{V}_i - V_i^\bullet = 0$$

- Para o soluto,  $\overline{H}_B - H_B^\bullet \neq 0$  e  $\overline{V}_B - V_B^\bullet \neq 0$ , mas terá valor constante e independente da composição

# Soluções não Ideais dissolvidas

- Para composições intermediárias nenhuma relação simples é válida e a forma das curvas apresentadas na figura anterior dependerá do sistema
- A faixa de validade da lei de Henry não pode ser determinada a priori (para algumas solução vai até 0,1% e para outras pode ir até 10%)
- Para generalizar, podemos dizer que quanto maior o desvio de  $\gamma$  da unidade, mais restrita será a validade da lei de Henry
- Mais a frente interpretaremos  $\gamma$  em termos de propriedades fundamentais de átomos em solução

# Soluções Concentradas

- Nenhuma regra simples foi desenvolvida para tratar soluções concentradas.
- Para soluções concentradas  $\gamma_i$  é função da concentração e seu valor deve ser determinado experimentalmente para cada sistema
- Para este tipo de solução (que toma aproximadamente 90% de um diagrama de fase) uma interação considerável entre átomos do soluto ocorre e as propriedades parciais molares não são mais independentes da composição

# Soluções Concentradas

- A extensão destas interações será dependente da natureza do soluto e do solvente
- Algumas soluções (principalmente líquidos) apresentam alguns fenômenos interessantes. A entalpia de mistura destas soluções é diferente de ZERO, mas a entropia de mistura pode ser a mesma de um solução ideal.

$$\Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

- Estas solução são chamadas soluções regulares e varias relações simplificativas entre propriedades podem ser obtidas neste caso

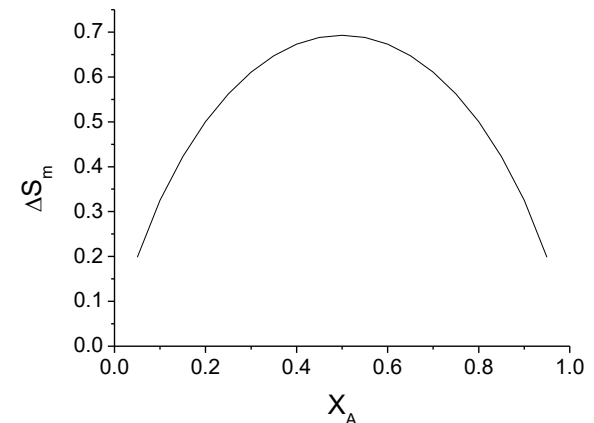
# Soluções Concentradas

- A maioria das soluções sólidas não se comportam como solução regular, mas é conveniente estudar soluções regulares como um primeiro desvio da idealidade.
- $\Delta S_m$  é simétrico em  $X_A = X_B = 0,5$   $\Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$
- $\Delta H_m$  também é simétrico e pode ser expresso

$$\Delta H_m = RTa' X_A X_B$$



Constante característica do sistema proporcional a  $T^{-1}$



# Soluções Concentradas

- De maneira mais geral  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  para a maioria das soluções sólidas não são dadas por relações simples.
- Para soluções “moderadamente diluída”  $\Delta H_m$  pode ser expresso em série de potência

$$\Delta H_m = a' X_B + bX_B^2 + cX_B^3 + \dots$$

- Usando eq. Similares a  $\overline{V}_B = V + (1 - X_B) \frac{dV}{dX_B}$

$$\overline{H}_B = H + (1 - X_B) \frac{dH}{dX_B}$$

$$H = X_A \overline{H}_A + X_B \overline{H}_B$$

$$\Delta H_m = H - X_A H_A^\bullet - X_B H_B^\bullet$$

# Soluções Concentradas

- Substituindo

$$\overline{H}_B = X_A H_A^\bullet + X_B H_B^\bullet + \Delta H_m + (1 - X_B) \frac{d(X_A H_A^\bullet + X_B H_B^\bullet + \Delta H_m)}{dX_B}$$

- Substituindo  $\Delta H_m = a' X_B + bX_B^2 + cX_B^3 + \dots$

$$\overline{H}_B = X_A H_A^\bullet + X_B H_B^\bullet + a' X_B + bX_B^2 + cX_B^3 + \dots + (1 - X_B)(-H_A^\bullet + H_B^\bullet + a' + 2bX_B + 3cX_B^2 + \dots)$$

$$\overline{H}_B - H_B^\bullet = a' + bX_B + (3c - b)X_B^2 + \dots$$

- Similarmente

$$\overline{H}_A - H_A^\bullet = -bX_B^2 + \dots$$



# Soluções Concentradas

- A quantidade  $a'$  representa  $(\overline{H}_B - H_B^\bullet)$  na faixa de validade da lei de Henry e foi interpretado com uma constante que indica como é a interação entre átomos do soluto
- Um valor positivo de  $b$  representa repulsão entre átomos do soluto, valor negativo de  $b$  representa atração entre átomos do soluto na solução
- Neste ponto é interessante discutirmos alguns métodos usados para obter dados termodinâmicos em soluções

# Soluções Concentradas

- Um dos métodos mais usados é a técnica emf (electromotive forces method- técnica eletroquímica) -> a força eletromotiva entre elementos puro e o elemento soluto é medido

$$\Delta \bar{G} = n\varepsilon F = (\bar{G}_i - G_i^\bullet)$$

se a emf medida entre componentes i em solução e em substância pura, a atividade do componente é obtido, uma vez que

$$\bar{G}_i - G_i^\bullet = RT \ln a_i$$

# Soluções Concentradas

- Como a composição é conhecida, o coeficiente de atividade pode ser diretamente obtido.
- Medindo a emf em função da temperatura, obtém-se

$$\overline{H}_i - H_i^\bullet \quad \overline{S}_i - S_i^\bullet$$

$$\frac{\partial(\overline{G}_i - G_i^\bullet)}{\partial T} = -(\overline{S}_i - S_i^\bullet) = -nF \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$

$$\frac{\partial[(\overline{G}_i - G_i^\bullet)/T]}{\partial(1/T)} = (\overline{H}_i - H_i^\bullet) = -nF \frac{\partial(\varepsilon/T)}{\partial(1/T)}$$

# Soluções Concentradas

- Se as quantidades são determinada em função da composição da solução em um sistema binário, a quantidade do outro componente pode ser obtido conforme demonstramos
- Outra técnica aplicada para componentes voláteis, é a medida da pressão de vapor de equilíbrio sobre uma solução contendo este componente

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\bullet} \quad \overline{G}_i - G_i^\bullet = RT \ln a_i$$

- Medindo  $a_i$  em várias temperaturas, obtém-se

$$\overline{H}_i - H_i^\bullet \quad \overline{S}_i - S_i^\bullet$$

# Soluções Concentradas

- Se  $a_i$  é determinado em função da composição para um sistema binário, a medida da atividade do outro componente pode novamente ser obtido.
- Na realidade deve partir de

$$X_A d\overline{G}_A + X_B d\overline{G}_B = 0 \qquad X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0$$

- Se a atividade do componente B é conhecido em função da composição,  $a_A$  é obtido por integração

$$\ln a_A = \int_{a_A=1, X_B=0}^{a_A} d \ln a_A = - \int_{a_B=0}^{a_B} \frac{X_B}{1-X_B} d \ln a_B = 0$$

# Soluções Concentradas

- O limite inferior de integração é  $a_A$  em  $X_B=0$  e  $a_B$  em  $X_B=0$ , neste caso  $a_A=1$  e  $a_B=0$
- Quando  $a_B \rightarrow 0$ ,  $\ln a_B \rightarrow -\infty$ , logo a área sob a curva não pode ser precisamente calculada nos limites impostos

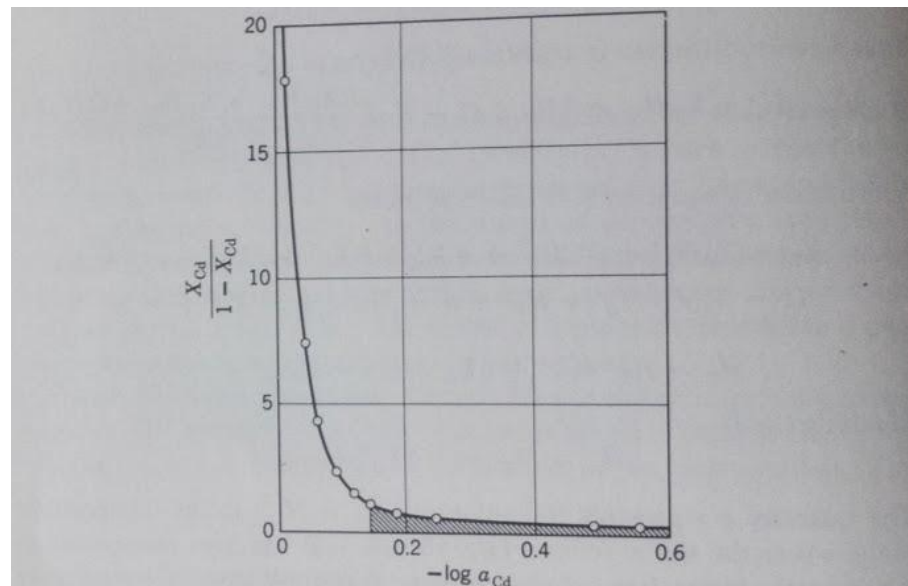


Fig. 8.6 Method of finding the activity of one component of a binary system if the other is known as a function of composition. Curve cannot be accurately integrated because  $\log a_{Cd} \rightarrow -\infty$  as  $X_{Cd} \rightarrow 0$ . From L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

# Soluções Concentradas

- Para superar esta dificuldade devemos lembrar que

$$a_i = \gamma_i X_i$$

- Substituindo em  $X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0$  obtemos

$$X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B + X_A d \ln X_A + X_B d \ln X_B = 0$$

- Considerando apenas os últimos dois termos, por expansão, ele vale  $dX_A + dX_B$

$$X_A + X_B = 1 \quad dX_A + dX_B = 0$$

# Soluções Concentradas

- Assim  $X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B + X_A d \ln X_A + X_B d \ln X_B = 0$

Fica reduzida a  $X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B = 0$

Como  $a_B$  é conhecido em função da composição  $\gamma_B$  é também conhecido e podemos determinar  $\gamma_A$  graficamente por integração

$$\ln \gamma_A = \int_{\gamma_A=1, X_B=0}^{\gamma_A} d \ln \gamma_A = - \int_{\gamma_B^0}^{\gamma_B} \frac{X_B}{1 - X_B} d \ln \gamma_B = 0$$



# Soluções Concentradas

- No limite interior de integração em  $X_B=0$  e  $\gamma_B$  é o coeficiente de atividade da lei de Henry  $\gamma_B^0$ , quando  $X_B \rightarrow 0$  o solvente segue a lei de Raoult e  $\gamma_A=1$

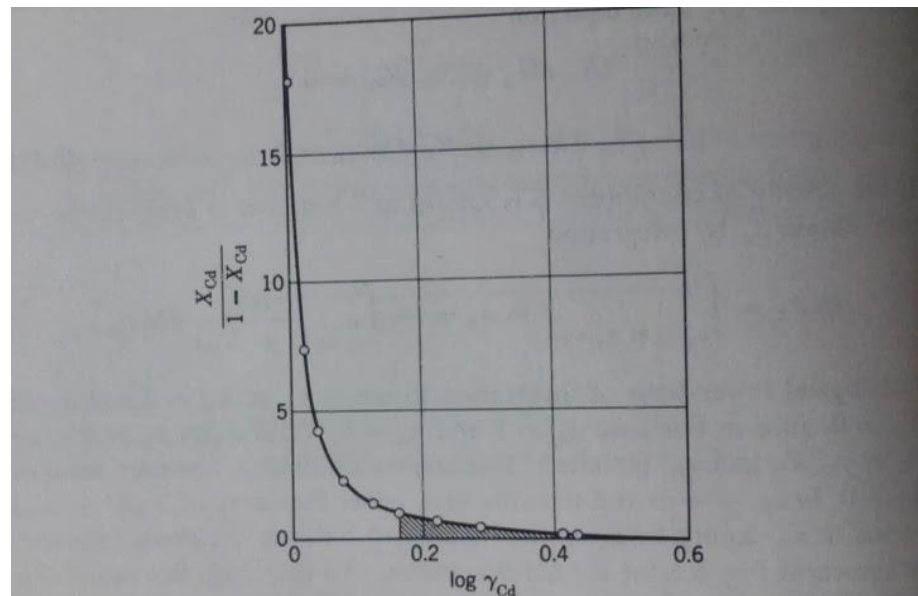


Fig. 8.7 Determination of  $\gamma_{Pb}$  from equation 8.52. From L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

# Soluções Concentradas

- Um método padrão para obter o calor de mistura é usando métodos calorimétricos.
  - Uma amostra de solução é colocada em um sistema de capacidade térmica conhecida
  - Se calor é liberado a temperatura do sistema aumenta
  - Se calor é absorvido a temperatura diminui
    - Sol. Sol( $X_A, X_B$ )=A e B em Sn líquido  $\Delta H_i = C_p \Delta T_1$
    - $X_A A + X_B B$ =A e B em Sn líquido  $\Delta H_i = C_p \Delta T_2$
    - $X_A A + X_B B$ =Sol. Sol ( $X_A, X_B$ )  $\Delta H_m = C_p (\Delta T_2 - \Delta T_1)$

# Soluções Concentradas

- Para muitos sistemas sólidos, é difícil de aplicar estas técnicas, e dados completos são disponíveis somente para alguns sistemas.
- Uma fonte de dados termodinâmicos são os próprios diagramas de fase, em certos casos a maioria das informações podem ser recolhida do diagrama de fase -> este tópico será o assunto do capítulo 10

# Quantidades/Propriedades de excesso

- Para muitas aplicações, é interessante saber o desvio das propriedades termodinâmicas das quantidades de uma solução ideal.

$$\overline{\Delta G_i} = \overline{G_i} - G_i^\bullet = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln X_i$$

- Para solução ideal  $\gamma_i=1$

$$\left(\overline{\Delta G_i}\right)_{ideal} = RT \ln X_i$$

- A energia livre de excesso

$$\overline{\Delta G_i^{xs}} = \overline{\Delta G_i} - \left(\overline{\Delta G_i}\right)_{ideal}$$

$$\overline{\Delta G_i^{xs}} = RT \ln \gamma_i$$

# Quantidades/Propriedades de excesso

- Para a energia livre de mistura

$$\overline{\Delta G_m^{xs}} = \overline{\Delta G_m} - (\overline{\Delta G_m})_{ideal}$$

$$\overline{\Delta G_m^{xs}} = RT[X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B]$$

- No caso da entalpia

$$(\overline{\Delta H_m})_{ideal} = 0 \qquad (\overline{\Delta H_i})_{ideal} = 0$$

$$\overline{\Delta H_m^{xs}} = \overline{\Delta H_m} \qquad \overline{\Delta H_i^{xs}} = \overline{\Delta H_i}$$

# Quantidades/Propriedades de excesso

- Similarmente para o volume

$$\left(\Delta \overline{V}_m\right)_{ideal} = 0 \qquad \left(\Delta \overline{V}_i\right)_{ideal} = 0$$

$$\Delta \overline{V}_m^{xs} = \Delta \overline{V}_m \qquad \Delta \overline{V}_i^{xs} = \Delta \overline{V}_i$$

- O conceito de propriedade de excesso é importante, pois, por definição, em uma solução ideal não existe interação “líquida” entre átomos -> as quantidades de excesso refletem o tipo de interação que ocorre

# Quantidades/Propriedades de excesso

- Podemos ver de  $\overline{\Delta G_i^{xs}} = RT \ln \gamma_i$  que o coeficiente de atividade é uma medida da interação entre átomos
- Se  $\gamma_i > 1$   $\overline{\Delta G_i^{xs}} > 0$  desvio positivo da lei de Raoult
- Se  $\gamma_i < 1$   $\overline{\Delta G_i^{xs}} < 0$  desvio negativo da lei de Raoult
- Em geral  $\gamma_i > 1$  reflete maior atividade que teria em uma sol. Ideal e em valores positivos de  $\overline{\Delta V_i^{xs}}$   $\overline{\Delta H_i^{xs}}$  que está ligada com interação repulsiva **entre átomos (componentes) na** solução, o contrario indica interação atrativa

# É importante lembrar

- O que são propriedades parciais molares
- Soluções ideal
- Soluções diluída
- Soluções concentradas
- $\Delta S_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta V_m$ , para todo tipo de solução
- Propriedades de excesso



# Lista de exercícios

Apêndice 3 do livro, pg. 330:

9.2, 9.3, 9.5

Resolver algebricamente entendendo todos os passos.