

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

Chapter 8
Multicomponent, homogeneous nonreacting
systems: solutions

(DeHoff: *Thermodynamics in Materials Science*)

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Conteúdo do Capítulo 8

8.1 - Partial molal properties

Definitions. The mixing process: Gibbs-Duhem

8.2 - Evaluations of Partial Molal Properties. Example 8.1 e 8.2

8.4 - Chemical potential in multicomponent systems

8.5 - Fugacities, activities and activity coefficient.

Ideal gas mixtures (ideal solutions)

Mistures of real gases: fugacity

Behavior of real solutions

8.6 - The behavior of dilute solutions. Raoult law and Henry law

8.7 - Solutions models:

The regular solution model.

Non regular solution models

Atomistic model for solution behavior

Soluções:

n_k : # de moles da componente k

n_T : # total de moles

$$X_k = n_k/n_T : \text{composição (fração molar)}$$

n_k pode mudar por (1) transferência de átomos ou moléculas através dos contornos do sistema ou (2) nas reações químicas

Quantidades parcial molar

Concentração molar:
$$\frac{\text{quantidade}(\text{solute})}{\text{volume}(\text{solução})} = \frac{1\text{mol}(\text{solute})}{1\text{l}(\text{solução})}$$

Molalidade:
$$\frac{\text{quantidade}(\text{solute})}{\text{massa}(\text{solvente})} = \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Exemplo: Titânio dissolvido em oxigênio: TiO tratado como uma solução sólida (DeHoff, Problema 8-1)

8.1 - Partial molal properties

O conceito termodinâmico central para descrever sistemas multicomponentes é o **potencial químico**. Para misturas também podem ser definidas os μ_i de cada componente.

Para calcular propriedades – como V , S , etc. – devemos encontrar a parte apropriada do valor total no sistema, de cada componente que ele contém. Uma forma de fazer esta distribuição nas componentes são as **propriedades molal parcial**.

Exemplo: Volume parcial molar: é a contribuição que um componente de uma mistura faz ao volume total de uma amostra

Considere um volume de água 25° C. Se adicionamos 1 mol de H_2O , há um aumento de 18 cm³. Então, o volume molar da água pura é 18 cm³

Se misturamos 1 mol de H_2O a um grande volume de etanol, o aumento de volume é de 14 cm³. Este é o **volume parcial molar** da água no etanol.

A definição formal de **volume parcial molar** de uma substância em uma certa composição é:

$$\bar{V}_k \equiv \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k} \right)_{T,P}$$

O volume parcial molar depende da composição (exemplo: água + etanol)
Quando a composição de uma mistura for alterada pela adição de dn_A moles de A e de dn_B moles de B, o **volume total** da mistura se altera por:

$$dV'_{T,P} = \sum_1^c \bar{V}_k dn_k = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B$$

Uma vez conhecidos os volumes parciais molares dos dois componentes, o **volume total** da mistura na composição e temperatura de interesse é:

$$V' = \bar{V}_A n_A + \bar{V}_B n_B$$

Exemplo: determinar os volumes parciais molares do sulfato de cobre em Água a 20° C (Atkins + de Paula, 7a edição,; Problema 7.4)

Consequências da definição das PMP:

Consideremos um processo a P e T constantes num sistema formado por uma mistura homogênea de n_1 moles da componente 1, n_2 da componente 2, etc

$$dV' = \left(\frac{\partial V'}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V'}{\partial P} \right)_T dP + \sum_1^c \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k} \right)_{T,P} dn_k$$

Durante o processo, a P e T ctes:
$$dV'_{T,P} = \sum_1^c \bar{V}_k dn_k$$

Integrando:
$$V' = \sum \bar{V}_k \int_0^{n_k} dn_k = \sum \bar{V}_k n_k$$

Estendendo o procedimento para uma propriedade extensiva qualquer:

$$\bar{B}_k \equiv \left(\frac{\partial B'}{\partial n_k} \right)_{T,P,n} \Rightarrow B' = \sum \bar{B}_k n_k$$

Calculamos o diferencial dB' :

$$dB' = \sum_1^c [\bar{B}_k dn_k + n_k d\bar{B}_k]$$

Comparando com Eq. 8.5, a P e T ctes: $dB' = MdT + NdP + \sum \bar{B}_k dn_k$

$$\Rightarrow \boxed{\sum_1^c n_k d\bar{B}_k = 0}$$

Esta relação é chamada de **Eq. de Gibbs – Duhem**.

Exemplo: função de Gibbs para um sistema binário (mistura de 2 componentes):

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad \Rightarrow \quad \sum_j n_j d\mu_j = 0$$

Os potenciais químicos de uma mistura não podem mudar independentemente. Para sistemas binários a relação de Gibbs – Duhem permite calcular os valores de PMP de uma componente a partir dos valores da outra componente.

The mixing process

P , T e S tem valores absolutos em termodinâmica

U' , H' , F' , G' valores relativos a um estado de referência

Mixing process: é a mudança no estado experimentada pelo sistema quando quantidades apropriadas de componentes puras em seus *estados de referência* são misturadas formando uma solução homogênea, a uma dada T e P

($^{\circ}$) : valor das propriedades no estado de referência

Mistura de $(n_1, n_2, n_3, \dots n_c)$ moles de $(1,2,3 \dots c)$ componentes puros:

$$\Delta B'_{mix} = B'_{sol} - B'^{\circ}$$

Definindo: $\Delta \bar{B}_k \equiv \bar{B}_k - B_k^{\circ}$

mudança experimentada por 1 mol da componente k quando passa do estado puro para a solução

$$\Delta B'_{mix} = \sum \Delta \bar{B}_k n_k$$

é a soma ponderada (*weighted sum*) das mudanças experimentadas por cada componente no processo de mistura

Varição de $\Delta B'_{mix}$ com a composição:

$$d\Delta B'_{mix} = \sum (\Delta \bar{B}_k dn_k + n_k d\Delta \bar{B}_k)$$

Comparando com o diferencial exato de $\Delta B'_{mix}$ obtemos:

$$\Rightarrow \boxed{\sum_1^c n_k d\Delta \bar{B}_k = 0}$$

Eq. de *Gibbs – Duhem* aplicada a um processo de mistura.

Introduciendo a **fração molar** $X_k = n_k/n_T$ e rotulando por U, S, V, H, F e G os valores por mol de cada propriedade (eliminamos as ‘)

$$dB = \sum_1^c \bar{B}_k dn_k$$

Dividindo por n_T :

$$dB = \sum_1^c \bar{B}_k dX_k \quad \Rightarrow \quad B = \sum X_k \bar{B}_k \quad \sum_1^c X_k d\bar{B}_k = 0$$

Os valores das propriedades para o processo de mistura:

$$\Delta B_{mix} = \sum X_k \Delta \bar{B}_k \quad d\Delta B_{mix} = \sum_1^c \Delta \bar{B}_k dX_k$$

$$\sum_1^c X_k d\Delta \bar{B}_k = 0$$

TABLE 8.1**Summary of consequences of the definition of partial molal properties**

| Arbitrary quantity of system | Per mole of system |
|--|---|
| $\Delta B'_{\text{mix}} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k n_k$ | $\Delta B_{\text{mix}} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k X_k$ |
| $d\Delta B'_{\text{mix}} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k dn_k$ | $d\Delta B_{\text{mix}} = \sum_{k=1}^c \Delta \bar{B}_k dX_k$ |
| $\sum_{k=1}^c n_k d\Delta \bar{B}_k = 0$ | $\sum_{k=1}^c X_k d\Delta \bar{B}_k = 0$ |

8.2 – Evaluation of PMP

- 1- através das medidas das propriedades totais da solução (B , ΔB_{mix}) em função X_k
- 2- através das medidas das propriedades de uma componente (B_k) em função de X_k

1 – Calculo das MPM a partir das propriedades totais:

Seja B ou ΔB_{mix} conhecidos em função da composição, a uma dada P e T

Sistema binário:

$$d\Delta B_{mix} = \Delta \bar{B}_1 dX_1 + \Delta \bar{B}_2 dX_2$$

$$\Delta B_{mix} = \Delta \bar{B}_1 X_1 + \Delta \bar{B}_2 X_2$$

A soma das frações molares: $X_1 + X_2 = 1$

$$dX_1 + dX_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad d\Delta B_{mix} = \Delta \bar{B}_1 (-dX_2) + \Delta \bar{B}_2 dX_2$$

Sistema binário:

$$\Delta B_{mix} = \Delta \bar{B}_1 X_1 + \Delta \bar{B}_2 X_2$$

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$\frac{d\Delta B_{mix}}{dX_2} = \Delta \bar{B}_2 - \Delta B_1$$

Resolvendo para $\Delta \bar{B}_1$ e substituindo:

$$\Delta \bar{B}_2 = \Delta B_{mix} + (1 - X_2) \frac{d\Delta B_{mix}}{dX_2}$$

De forma análoga:

$$\Delta \bar{B}_1 = \Delta B_{mix} + (1 - X_1) \frac{d\Delta B_{mix}}{dX_1}$$

Exemplo 8-1: Calcular ΔH_k de uma solução binária com:

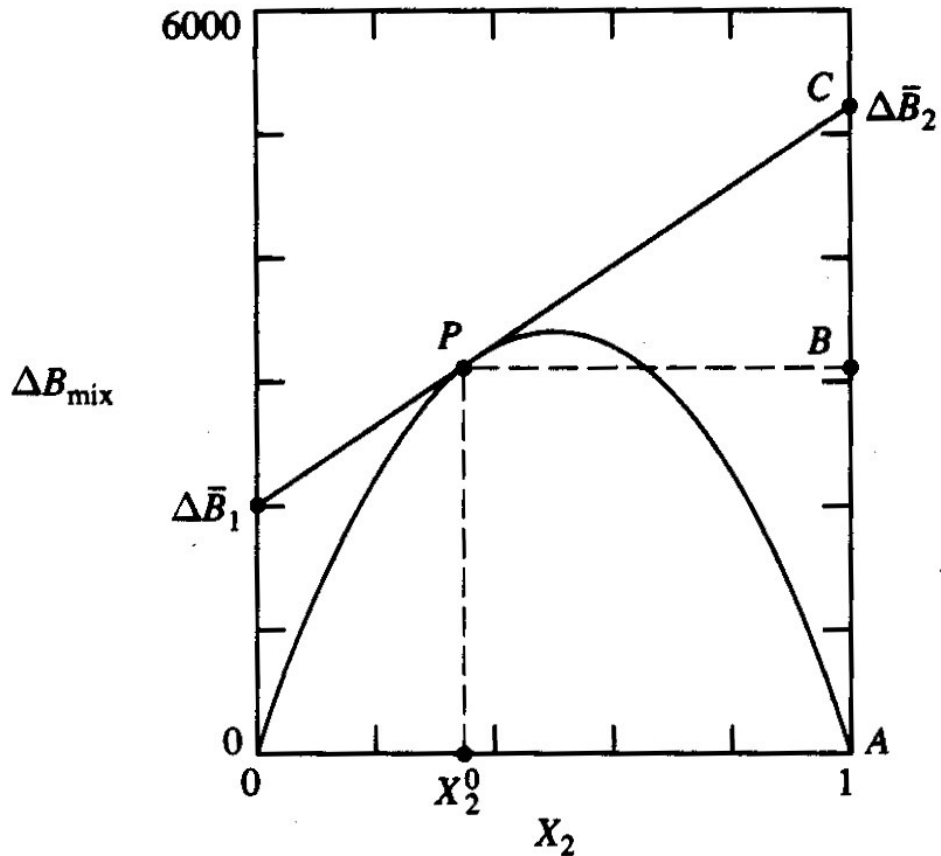
$$\Delta H_{mix} = aX_1X_2$$

Problema 8.3: o volume numa solução segue:

Encontre a expressão do volume parcial molal de cada componente

$$\Delta V_{mix} = 2.7X_1X_2^2$$

Determinação gráfica das PMP



Representação gráfica da relação entre as propriedades da mistura ΔB_{mix} e as PMP das componentes, ΔB_e e ΔB_2

$$\Delta \bar{B}_2 = \Delta B_{mix} + (1 - X_2) \frac{d\Delta B_{mix}}{dX_2}$$

$$\Rightarrow \frac{d\Delta B_{mix}}{dX_2} = \frac{\Delta \bar{B}_2 - \Delta B_{mix}}{(1 - X_2)} = \frac{CB}{PB}$$

(inclinação no gráfico)

$$\Delta \bar{B}_2 = \Delta B_{mix} + (1 - X_2) \frac{CB}{PB} = AB + Pb \frac{CB}{PB}$$

$$\Rightarrow \Delta B_2 = AC$$

Para determinar as PMP de uma solução numa dada composição, construa a tangente à curva ΔB_{mix} na composição e faça a leitura nos eixos laterais do gráfico

2 – Calculo das MPM de uma componente a partir dos valores medidos da outra componente

Dada as PMP da componente 2, calculamos as PMP da componente 1

Gibbs - Duhem:

$$\sum_1^c X_k d\Delta\bar{B}_k = 0$$

$$X_1 d\Delta\bar{B}_1 + X_2 d\Delta\bar{B}_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad d\Delta\bar{B}_1 = -\frac{X_2}{X_1} d\Delta\bar{B}_2$$

integrando:

$$\Delta\bar{B}_1 = -\int_0^{X_2} \frac{X_2}{X_1} \frac{d\Delta\bar{B}_2}{dX_2} dX_2$$

Exemplo 2: Calcular as entalpias parciais da solução binária do exemplo 1

Problema 8-6: dada ΔG_2 de uma solução ideal, achar a relação correspondente a componente 1.

8.4 Chemical potential in multicomponent systems

Se o potencial químico de uma componente é conhecido, $\mu_k = \mu_k(T, P, n_i)$, então todas as PMP e as propriedades totais do sistema são conhecidos.

$$dH = dU + Vdp + \delta W \rightarrow dH' = TdS' + V' dP + \sum \mu_k dn_k$$

$$dF = -SdT + PdV + \delta W \rightarrow dF' = -S' dT - PdV' + \sum \mu_k dn_k$$

$$dG = -SdT + Vdp + \delta W \rightarrow dG' = -S' dT + V' dP + \sum \mu_k dn_k$$

O potencial químico pode ser expressado como qualquer uma das seguintes derivadas parciais:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H'}{\partial n_k} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial F'}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j}$$

A única PMP é:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j} = \bar{G}_k$$

TABLE 8.2
Relations of partial molal properties to
the chemical potential

$$\bar{G}_k = \mu_k$$

$$\bar{S}_k = - \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, n_k}$$

$$\bar{V}_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, n_k}$$

$$\bar{H}_k = \mu_k - T \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, n_k}$$

$$\bar{U}_k = \mu_k - T \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} - P \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, n_k}$$

$$\bar{F}_k = \mu_k - P \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, n_k}$$

Chemical potential in binary system

Gibbs - Duhem:
$$\sum_1^c X_k d\Delta\bar{G}_k = 0$$

Sistema binario:
$$\Delta\bar{G}_1 X_1 + \Delta\bar{G}_2 X_2 = 0$$

Como:
$$\Delta\bar{G}_k = \Delta\mu_k = \mu_k - \mu_k^o \quad \Rightarrow \quad d\Delta\bar{G}_k = d\Delta\mu_k$$

$$X_1 d\Delta\mu_1 + X_2 d\Delta\mu_2 = 0$$

**A forma integral da eq. de Gibbs –
Duhem para um sistema binario:**

$$\Delta\mu_1 = -\int_0^{x_2} \frac{X_2}{X_1} \frac{d\Delta\mu_2}{dX_2} dX_2$$

Variação com T :

$$d\bar{G}_k = d\mu_k = -\bar{S}_k dT + \bar{V}_k dP$$

$$d\Delta\bar{G}_k = d\Delta\mu_k = -\Delta\bar{S}_k dT + \Delta\bar{V}_k dP$$

8 - 5 Fugacidade e coeficientes de atividade

Medidas experimental : **atividade** a_k da componente k *na solução*.
Esta propriedade esta relacionada com μ_k por:

$$\mu_k - \mu_k^o = \Delta\mu_k = RT \ln a_k$$

Outra forma conveniente de medir o comportamento de uma solução e por γ_k , o **coeficiente de atividade** da componente k , definido por:

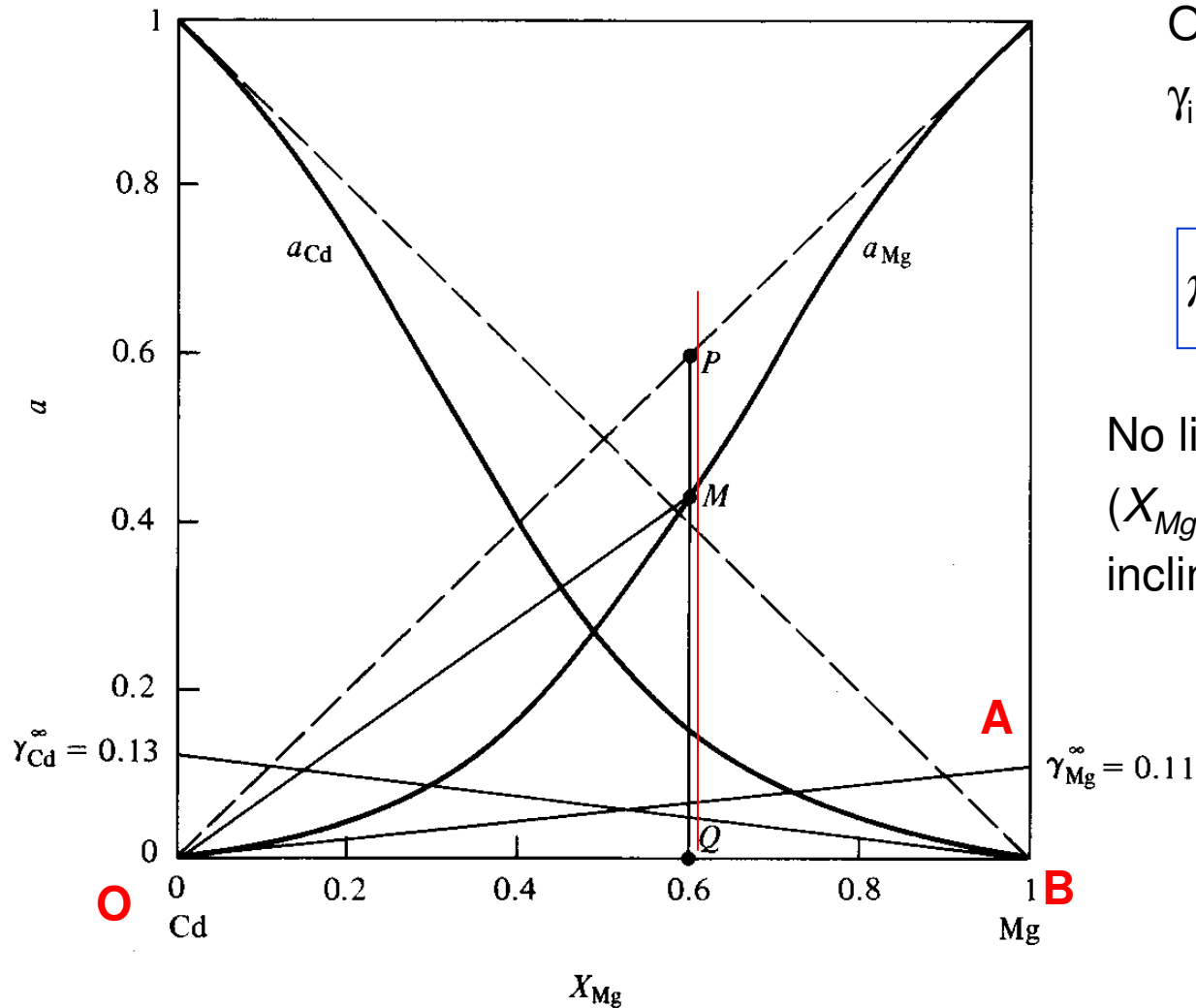
$$a_k = \gamma_k X_k$$

$$\Rightarrow \mu_k - \mu_k^o = \Delta\mu_k = RT \ln \gamma_k X_k$$

Se $\gamma_k = 1 \Rightarrow a_k = X_k$ (a atividade fica igual a fração molar)

Exemplo: Calcular o coeficiente de atividade do Mg na liga Cd-Mg, a 650° C

Liga Cd - Mg



Considerar $X_{Mg} = 0.6$

O coeficiente de atividade

$\gamma_i = a_i/X_i$ é representado por:

$$\gamma_{Mg} = \frac{QM}{OQ} = \frac{QM}{QP} \approx \frac{2.85}{4.0} = 0.72$$

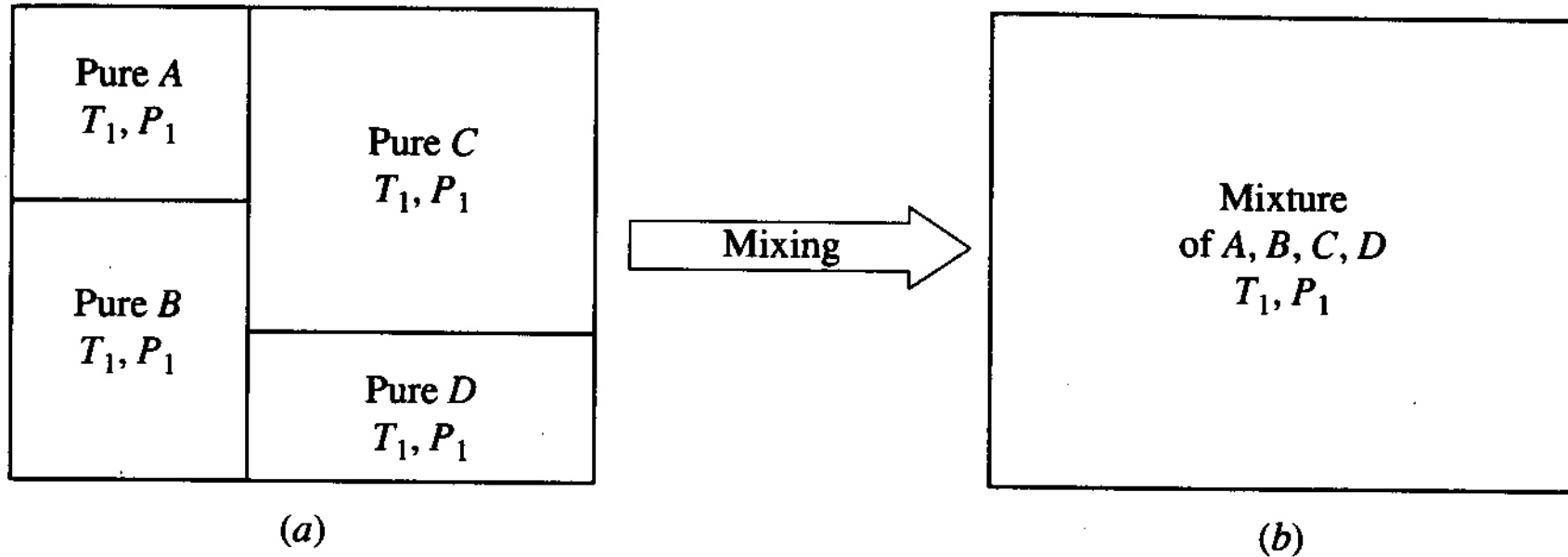
No limite de diluição infinita

($X_{Mg} = 0$), γ^∞ é representado pela inclinação de a_{Mg} em $X_i = 0$:

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{X_i} = \frac{da_i}{dX_i}$$

$$\gamma_{Mg}^\infty = \frac{AB}{OB} \approx \frac{7}{67} = 0.11$$

Properties of ideal gas mixtures



Pressão parcial a componente k :

$$P_k = X_k P$$

Mudança no potencial químico da componente k para uma mistura a T cte.:

$$d\mu_k = -\bar{S}_k dT + \bar{V}_k dP = \bar{V}_k dP$$

Para um gás ideal: $V' = (n_1 + n_2 + \dots + n_c)RT/P$

Definição da propriedade molal parcial: $\bar{V}_k = \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} = \frac{RT}{P}$

$$\Rightarrow d\mu_k = \bar{V}_k dP = \frac{RT}{P} dP$$

$$\Rightarrow \Delta\mu_k = \int \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_k}{P} = RT \ln X_k \quad P_k = X_k P$$

Exemplos:

- 1- mistura de H₂, O₂ e N₂: pressões parciais e μ_k de cada componente
- 2- Determinar a solubilidade ideal do Pb em bismuto a 280° C

Comparando com a definição de *atividade*: $\mu_k - \mu_k^o = \Delta\mu_k = RT \ln a_k$

para uma mistura de gas ideal, $\gamma_k = 1$, e:

$$a_k = X_k$$

Obtemos as propriedades de um gás ideal (Tabela 8.3):

$$\Delta\bar{S}_k = -\left(\frac{\partial\Delta\mu_k}{\partial T}\right)_{P,n} = R \ln X_k \qquad \Delta\bar{V}_k = \left(\frac{\partial\Delta\mu_k}{\partial P}\right)_{T,n} = 0$$

$$\Delta\bar{H}_k = \Delta\mu_k - T\left(\frac{\partial\Delta\mu_k}{\partial T}\right)_{P,n} = RT \ln X_k - TR \ln X_k = 0$$

$$\Delta\bar{U}_k = \Delta\bar{H}_k - P\Delta\bar{V}_k = 0$$

$$\Delta\bar{F}_k = \Delta\bar{U}_k - T\Delta\bar{S}_k = RT \ln X_k$$

As expressões derivadas para gases ideais podem ser adaptadas para descrever líquidos e sólidos → *soluções ideais*

Propriedades de uma solução ideal (Tabela 8.3):

$$\Delta H_{mix} = \Delta V_{mix} = \Delta U_{mix} = 0$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_1^c X_k \ln X_k$$

$$\Delta G_{mix} = RT \sum_1^c X_k \ln X_k$$

Caraterísticas (Figura 8.3):

- 1- Simetria das curvas em função de X_2
- 2- ΔS_k indepente de T
- 3- ΔG_{mix} e ΔF_{mix} variam linearmente com T

Aplicação:

Calcular ΔS_{mix} e ΔG_{mix} da formação de 1 mol de Lítio sólido supondo um comportamento de solução ideal. A composição isotópica do Lítio é 92.5 at% de Li-7 e 7.5 at% de Li-6. (Ref: Rock: *Chemical Thermodynamics*)

Properties of ideal solutions (Fig. 8-3)

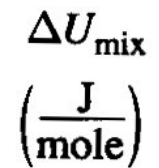
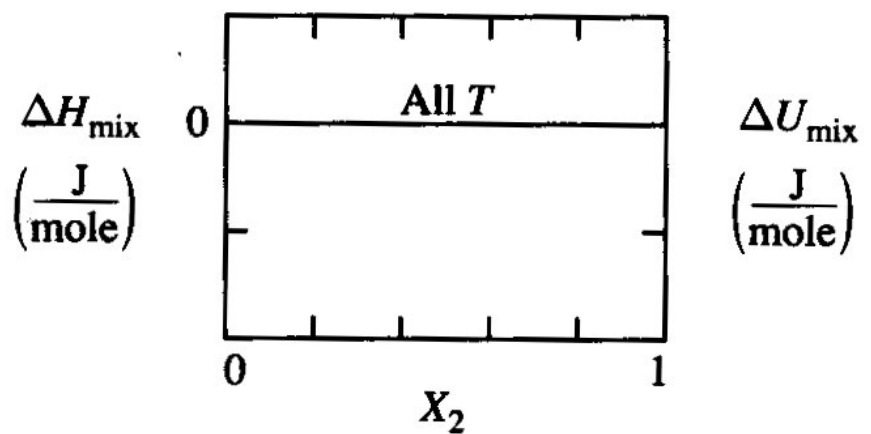
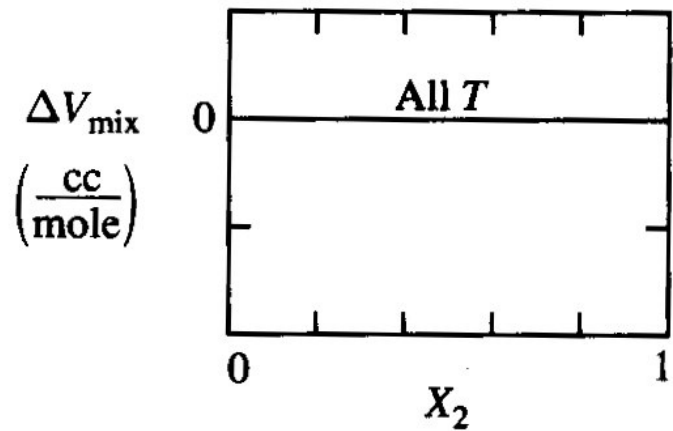
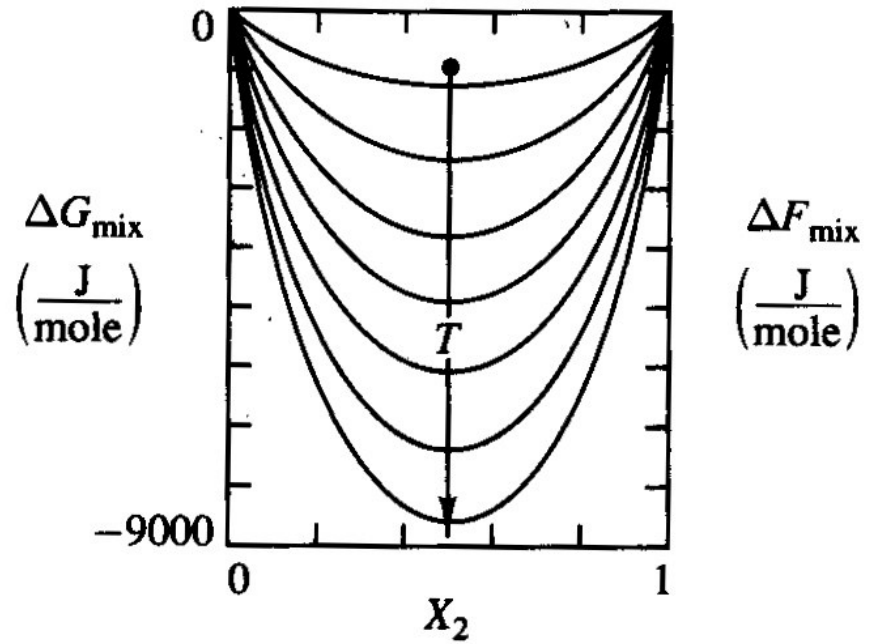
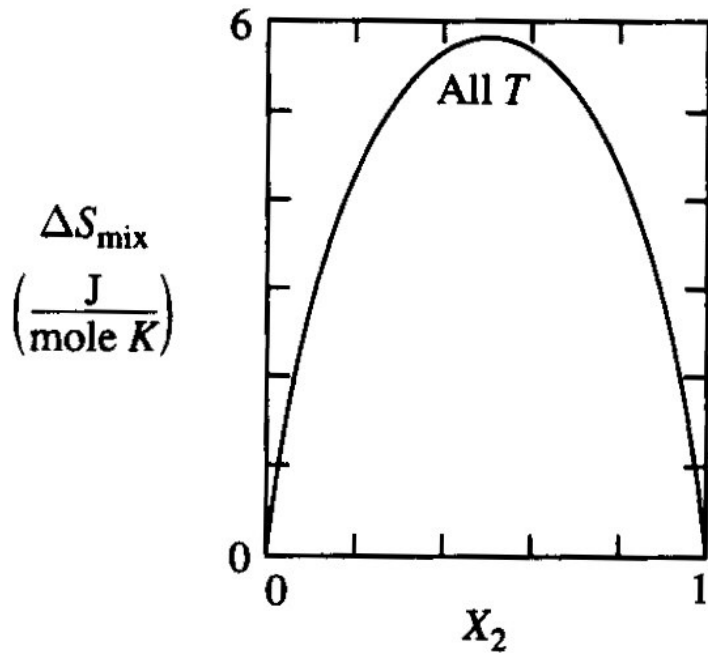


TABLE 8.3
Properties of an ideal solution

| Partial molal property | Total property | |
|---------------------------------|---|--------|
| $\Delta \bar{G}_k = RT \ln X_k$ | $\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum_{k=1}^c X_k \ln X_k$ | (8.72) |
| $\Delta \bar{S}_k = -R \ln X_k$ | $\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{k=1}^c X_k \ln X_k$ | (8.75) |
| $\Delta \bar{V}_k = 0$ | $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ | (8.76) |
| $\Delta \bar{H}_k = 0$ | $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ | (8.77) |
| $\Delta \bar{U}_k = 0$ | $\Delta U_{\text{mix}} = 0$ | (8.78) |
| $\Delta \bar{F}_k = RT \ln X_k$ | $\Delta F_{\text{mix}} = RT \sum_{k=1}^c X_k \ln X_k$ | (8.79) |

Mixtures of real gases: fugacity

A mistura de gases reais mostra desvios em relação ao modelo de gas ideal: conceito de *fugacidade*

Para gases reais, $\bar{V}_k = \frac{RT}{P}$ **não** se aplica !

O desvio da medida de PMP de volume com relação a do gas ideal a mesma T e P :

$$\alpha_k = \bar{V}_k - \frac{RT}{P}$$

Mudança de μ_k no processo de mistura: $\Delta\mu_k = \int_P^{P_k} \left(\alpha_k + \frac{RT}{P} \right) dP = RT \ln \frac{f_k}{P}$

Fugacidade: $f_k = P_k \exp \left[\frac{1}{RT} \int_P^{P_k} \alpha_k dP \right]$

Quando $\alpha_k \rightarrow 0$, (comportamento de gas ideal), $f_k = P_k$

Activity and the behavior of *real* solutions

Definição de **atividade**: $\mu_k - \mu_k^0 = RT \ln a_k$

\Rightarrow

$$a_k = \frac{f_k}{P}$$

Definição da **fugacidade**: $\mu_k - \mu_k^0 = RT \ln \frac{f_k}{P}$

TABLE 8.4
Relationships between the partial molal properties
of component *k* and its activity

$$\Delta \bar{G}_k = RT \ln a_k \quad (8.85)$$

$$\Delta \bar{S}_k = -R \ln a_k - RT \left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} \quad (8.88)$$

$$\Delta \bar{V}_k = RT \left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} \quad (8.89)$$

$$\Delta \bar{H}_k = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} \quad (8.90)$$

$$\Delta \bar{U}_k = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} - PRT \left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} \quad (8.91)$$

$$\Delta \bar{F}_k = RT \ln a_k - PRT \left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} \quad (8.92)$$

Use of the activity coefficient to describe the behavior of *real* solutions

A descrição de uma solução em termos de γ é mais conveniente: $a_k = \gamma_k X_k$

Da definição de atividade: $\Delta\mu_k = RT \ln a_k = RT \ln \gamma_k X_k = \bar{G}_k$

Geralmente $\gamma_k = \gamma_k(T, P, n_i)$ é determinada experimentalmente para cada solução,

$$\Delta\mu_k = RT \ln \gamma_k + RT \ln X_k$$

1

2

1- representa o “*excesso*” da contribuição a energia livre de Gibbs: ΔG_k^{xs}

2- representa a energia livre de Gibbs da mistura de uma *solução ideal*

$$\Delta\bar{G}_k = \Delta\bar{G}_k^{xs} + \Delta\bar{G}_k^{ideal}$$

$$\Delta\bar{G}_k^{xs} = RT \ln \gamma_k$$

$$\Delta\bar{G}_k^{ideal} = RT \ln X_k$$

Exemplo: DeHoff, ΔG^{xs} de uma liga Al : Zn (problemas 8.8 e 8.9)

TABLE 8.5

Relationships between the partial molal properties of component k and its activity coefficient

| Total excess ideal | |
|--|---------|
| $\Delta \bar{G}_k = RT \ln \gamma_k + RT \ln X_k$ | (8.94) |
| $\Delta \bar{S}_k = -R \ln \gamma_k - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} - R \ln X_k$ | (8.100) |
| $\Delta \bar{V}_k = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} + 0$ | (8.101) |
| $\Delta \bar{H}_k = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} + 0$ | (8.102) |
| $\Delta \bar{U}_k = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} - PRT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} + 0$ | (8.103) |
| $\Delta \bar{F}_k = RT \ln \gamma_k - PRT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} + RT \ln X_k$ | (8.104) |

Aplicação para um sistema binário

Relação de Gibbs – Duhem: $X_1 d\Delta\mu_1 + X_2 d\Delta\mu_2 = 0$

Para uma solução real: $\Delta\mu_k = RT \ln \gamma_k + RT \ln X_k$

$$d\Delta\mu_k = RT d(\ln \gamma_k) + RT d(\ln X_k)$$

Substituindo: $X_1 RT (d \ln \gamma_1 + d \ln X_1) + X_2 RT (d \ln \gamma_2 + d \ln X_2) = 0$

$$X_1 d \ln X_1 + X_2 d \ln X_2 = X_1 \frac{dX_1}{X_1} + X_2 \frac{dX_2}{X_2} = 0$$

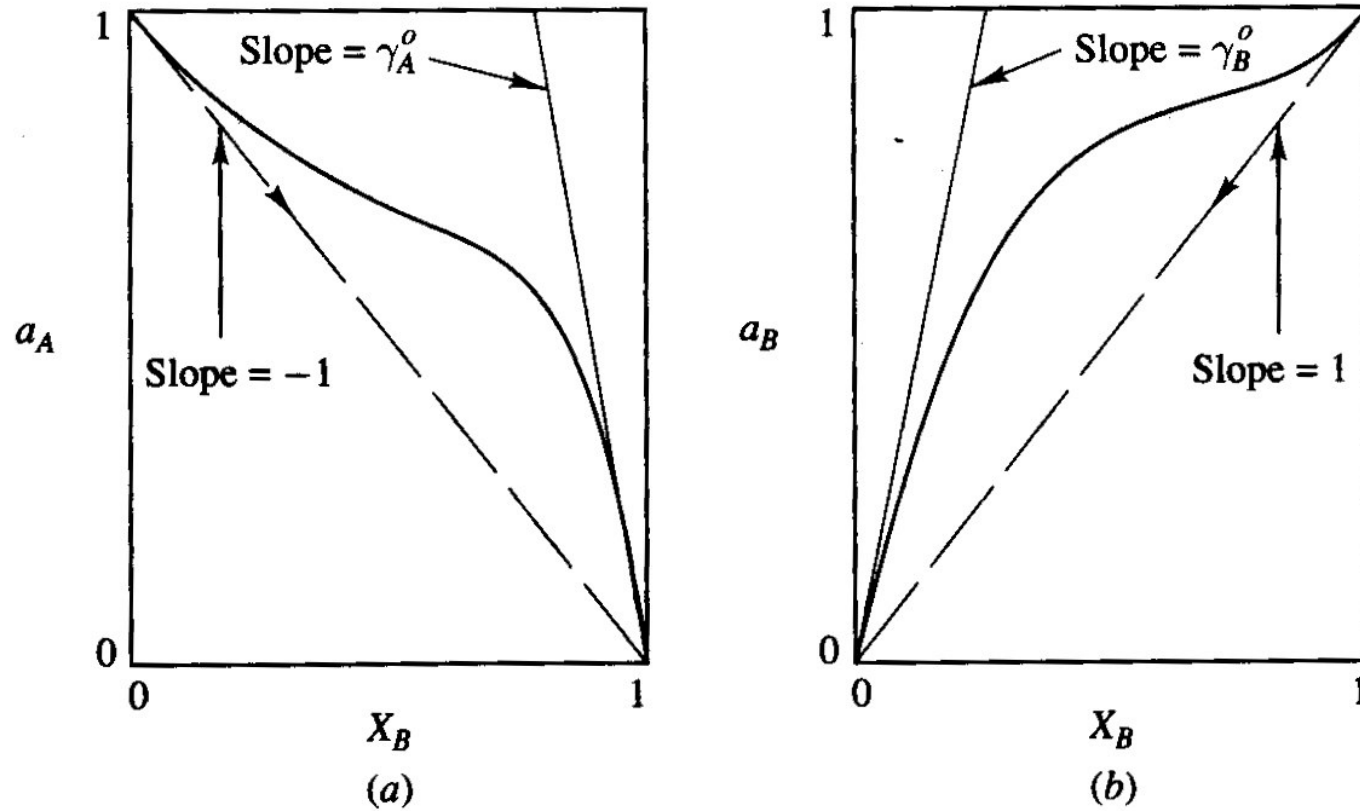
**Eq. de Gibbs – Duhem para γ_k
num sistema binário:**

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

Esta relação permite calcular γ_1
a partir das medidas da componente 2:

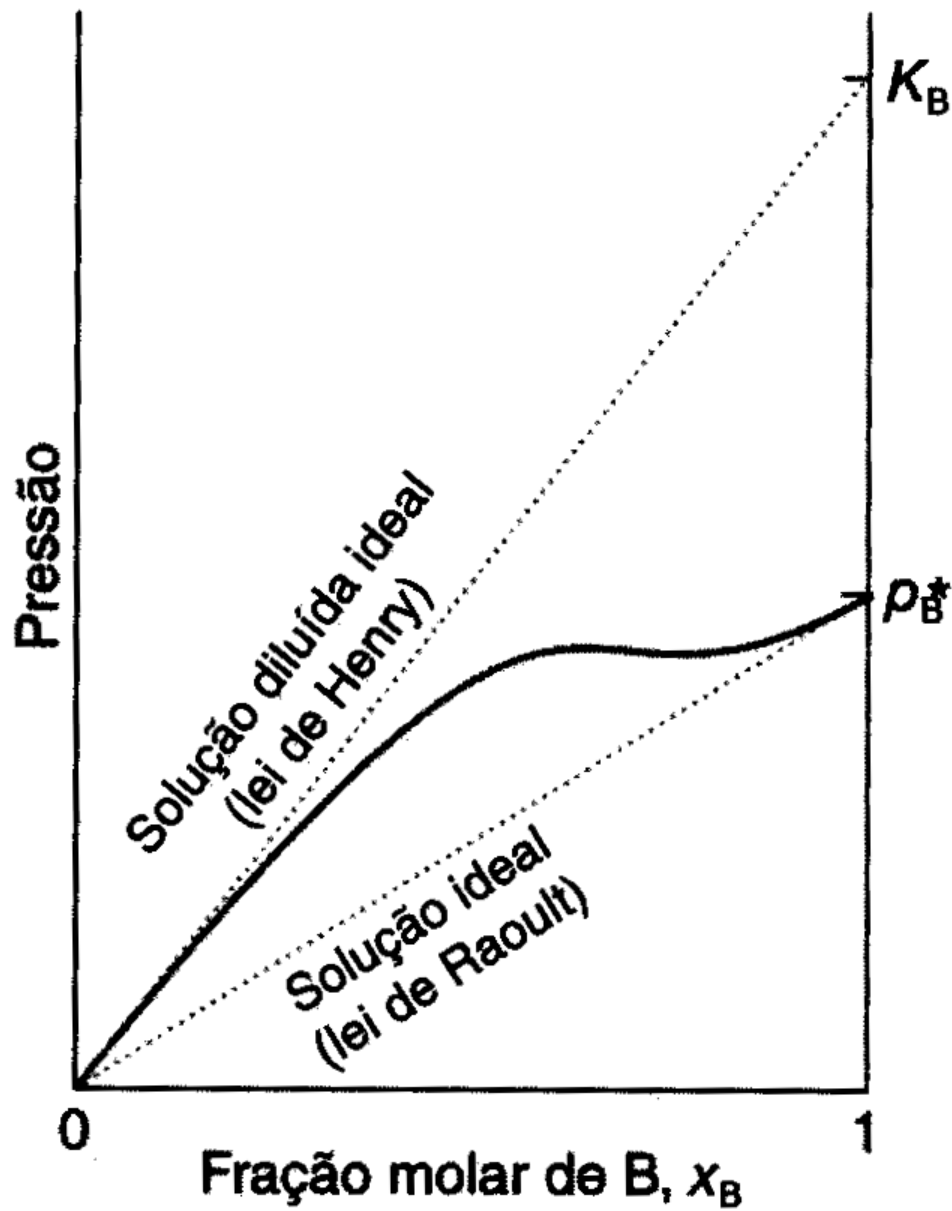
$$\ln \gamma_1 = - \int_0^{x_2} \frac{X_2}{X_1} \frac{d \ln \gamma_2}{dX_2} dX_2$$

8-6 The behavior of dilute solutions



Quando $X_1 \gg X_2 \Rightarrow X_1 \sim 1$ (solvente) e $X_2 \sim 0$ (soluto)

Grafico das atividades das duas componentes de um sistema binário em função da composição X_B , a T e P constante.



Lei de **Raoult** para o solvente:

$$\lim a_1 (X_1 \rightarrow 1) = X_1$$

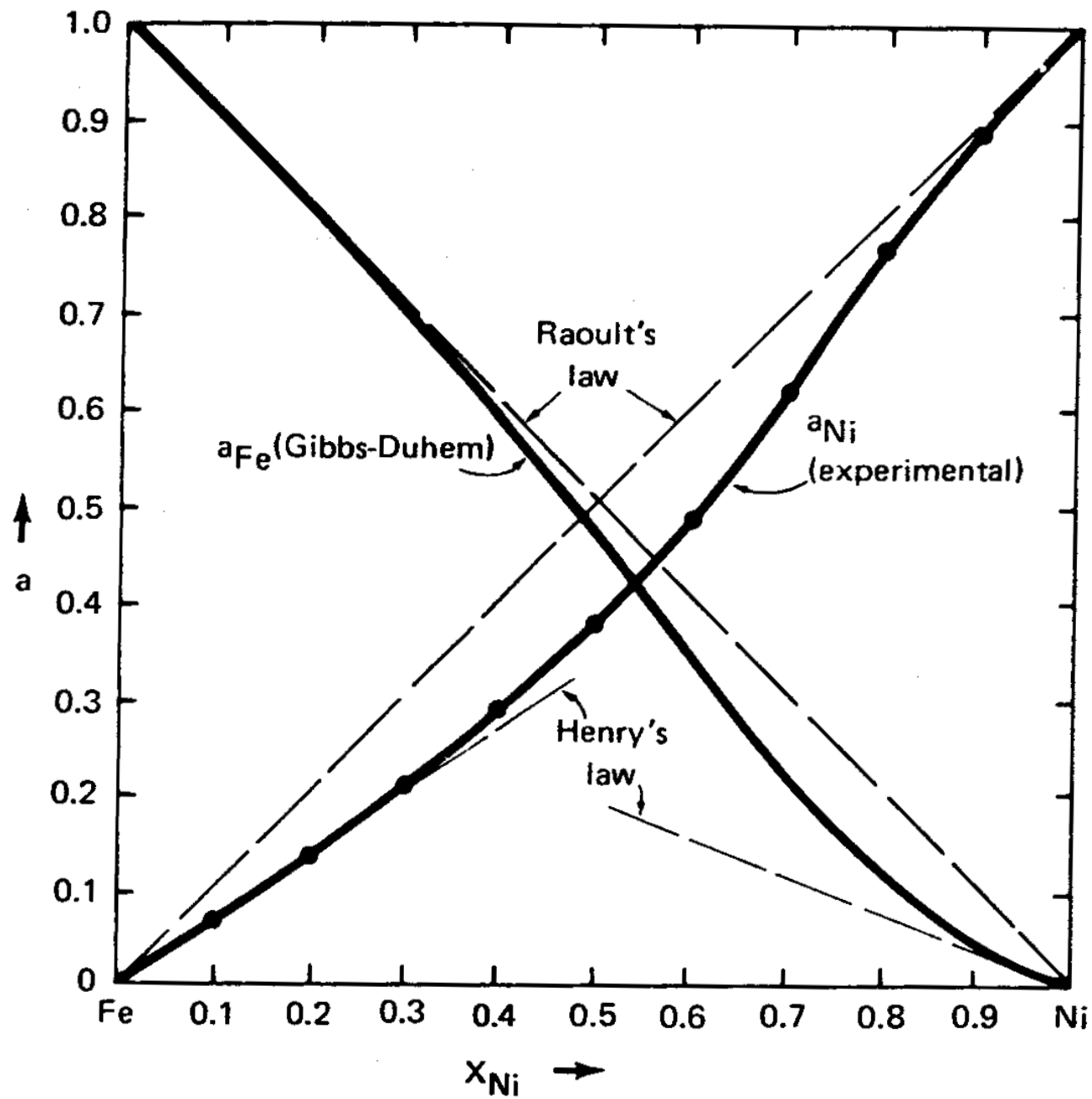
Lei de **Henry** para o soluto:

$$\lim a_2 (X_2 \rightarrow 0) = \gamma_2^0 X_2$$

Onde γ_2^0 é a **constante de Henry**

Aplicações:

Físico Química (2), Atkins + de Paula
Princípios de Química: Atkins + Jones

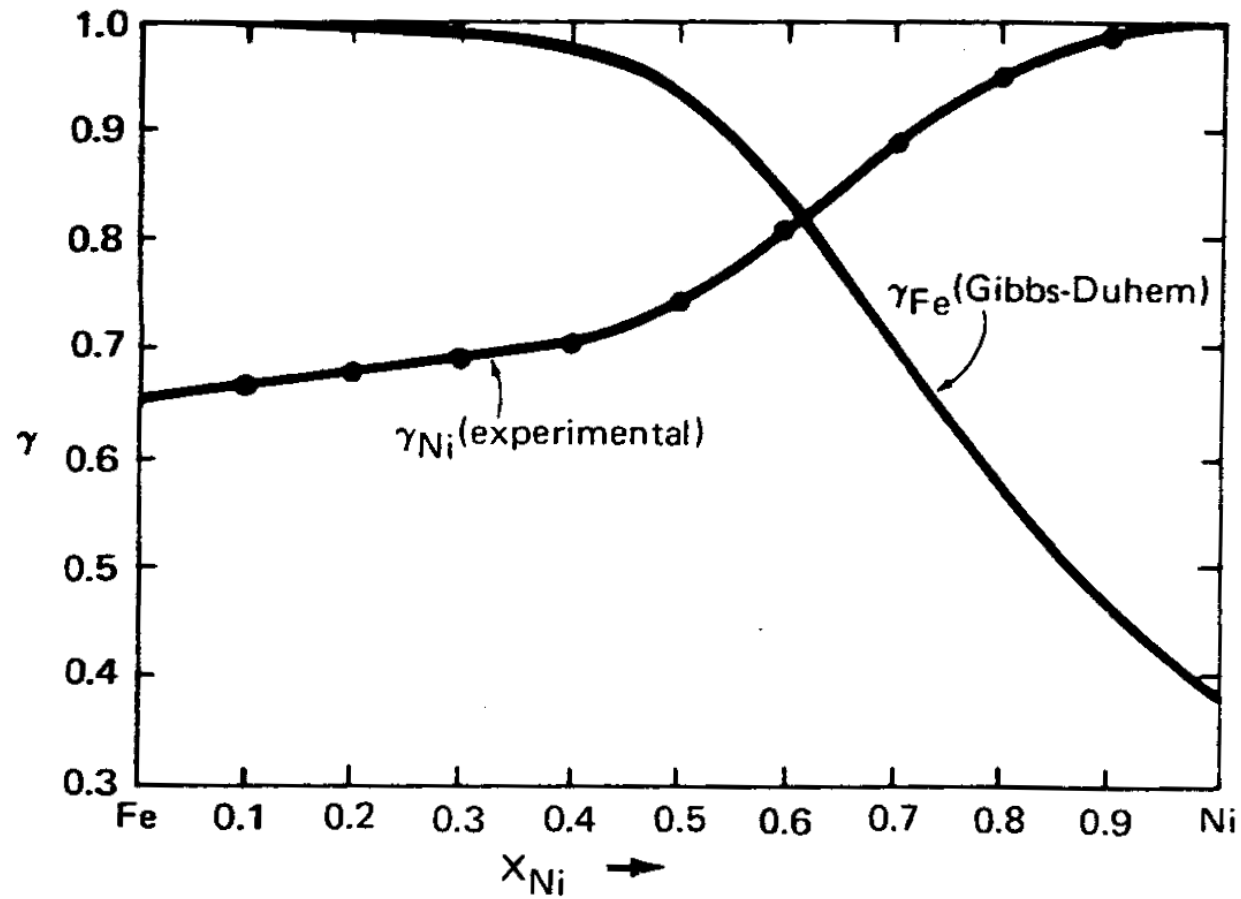


Liga Fe : Ni

1600° C

D. R. Gaskell:
*Introduction to Metallurgical
 Thermodynamics. Cap. 11*

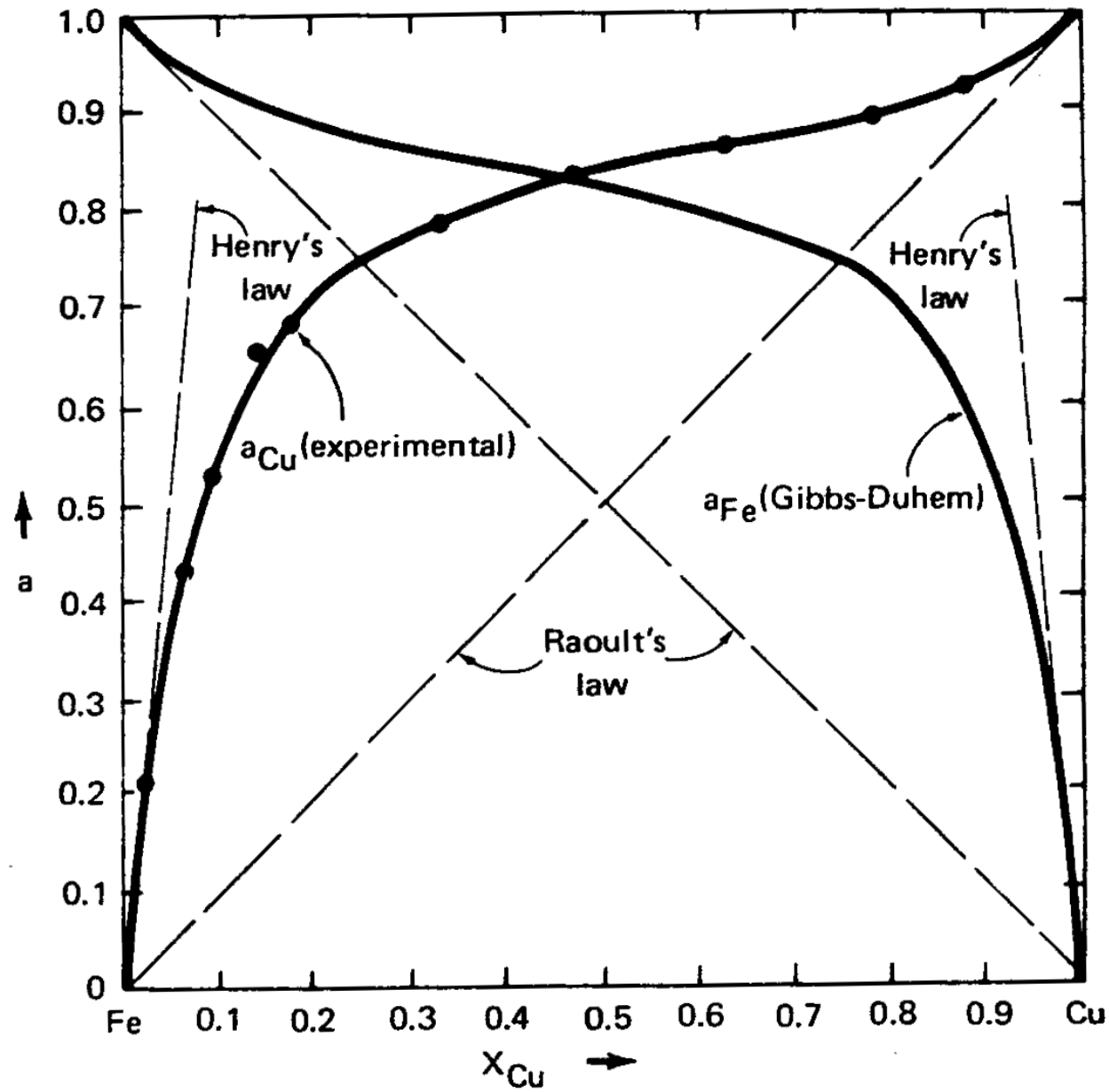
Sistema Fe : Ni



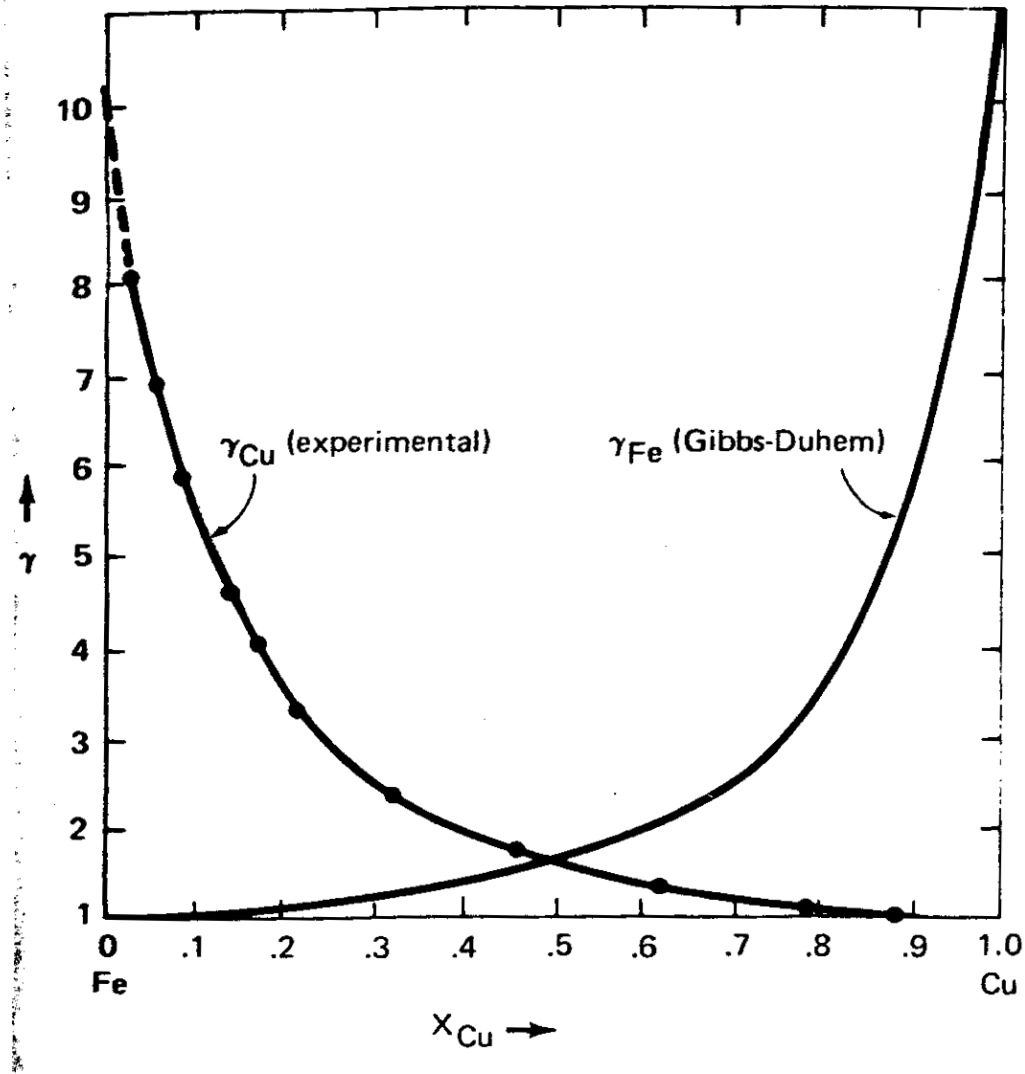
Extrapolando a $X_{Ni} = 0 \Rightarrow \gamma_{Ni} = 0.66$ (valor da cte. de Henry para o Ni em Fe)

Sistema Fe : Cu

1550° C



Fe : Cu



D. R. Gaskell:
*Introduction to Metallurgical
Thermodynamics. Cap. 11*

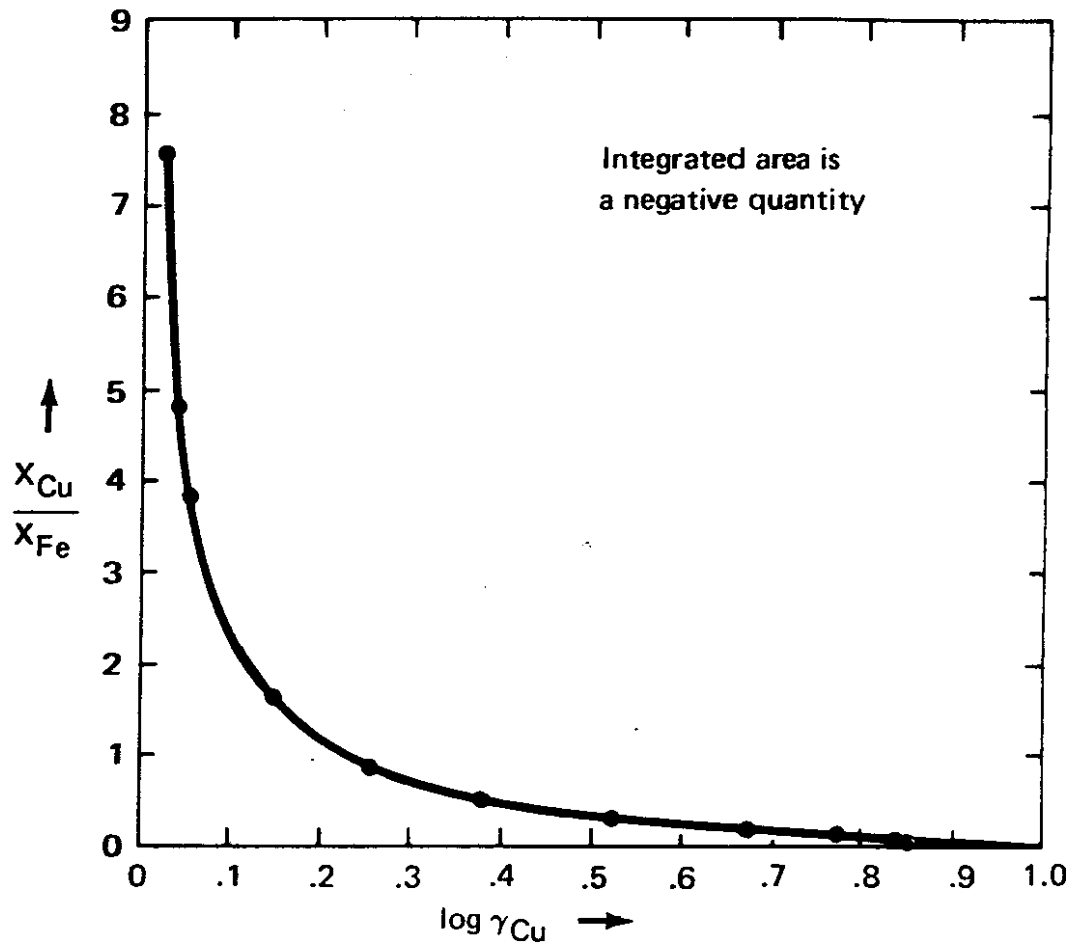
Extrapolando a $X_{Cu}=0 \Rightarrow \gamma_{Cu} \sim 10$ (valor da cte. de Henry para o cu em Fe)

Fe : Cu

DeHoff Eq. 8-106

$$\ln \gamma_1 = - \int_0^{x_2} \frac{X_2}{X_1} \frac{d \ln \gamma_2}{dX_2} dX_2$$

**Aplicação da Eq. de Gibbs
– Duhem para determinar
as atividade do Fe no
sistema Fe : Cu**



8.7 - Solution Models: Regular solution model

Excess partial molal Gibbs free energy: $\Delta\bar{G}_k^{xs} = \Delta\bar{H}_k^{xs} - T\Delta\bar{S}_k^{xs}$

$$\left(\Delta\bar{G}_k^{xs}\right)^{rs} = \left(\Delta\bar{H}_k^{xs}\right)^{rs} - T(0) = \Delta H_k(X_1, X_2, \dots)$$

excess free energy = enthalpy of mixing

Da definição de coeficiente de atividade: $\Delta\bar{G}_k = RT(\ln \gamma_k) + RT(\ln X_k)$

ΔG^{xs}

ΔG^{id}

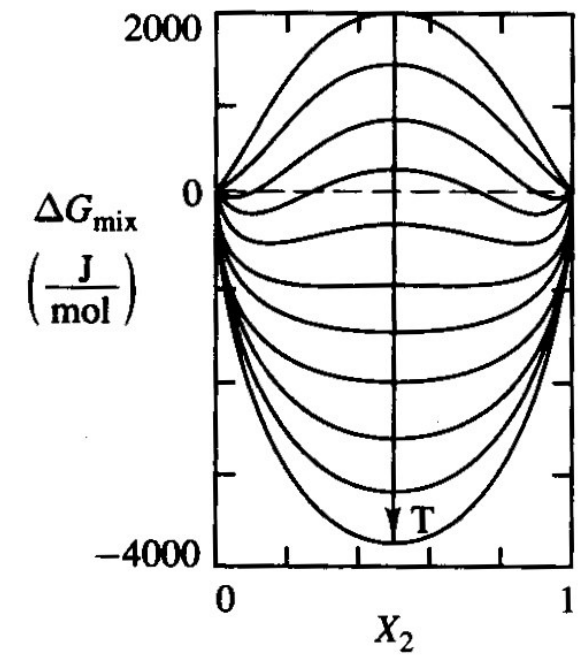
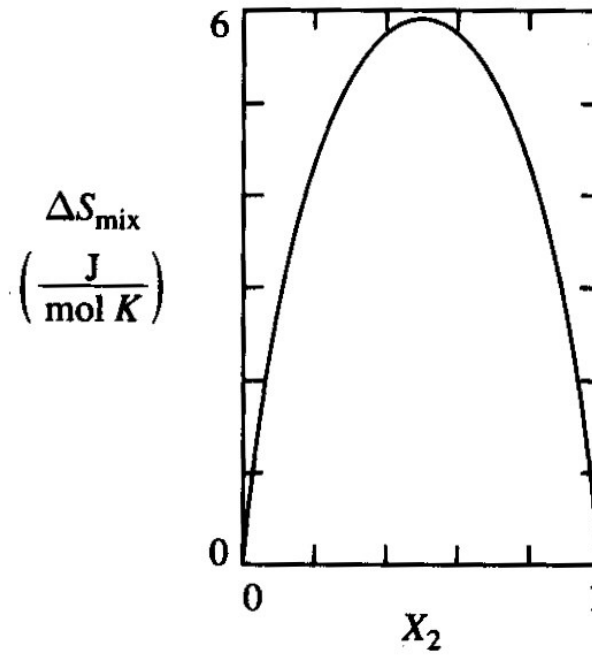
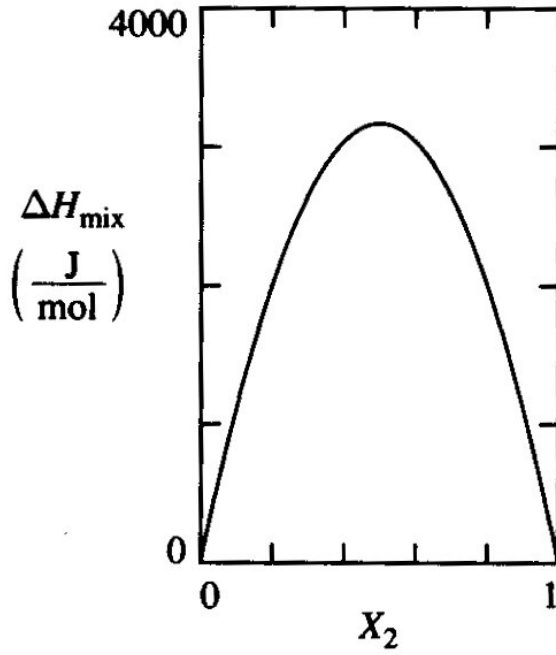
$$\Delta\bar{G}_k^{xs} = RT \ln \gamma_k + \Delta\bar{H}_k \quad \Rightarrow \quad \gamma_k = e^{\Delta\bar{H}_k / RT}$$

O coeficiente de atividade pode se obtido de ΔH_k .

Exemplo: ΔH_{mix} de uma solução regular (DeHoff, Prob. 8-13)

Simplest model for regular solution:

$$\Delta H_{mix} = a_0 X_1 X_2$$



Máximo de ΔH_{mix} :

$$\frac{\partial \Delta H_{mix}}{\partial X_2} = a_0 (1 - 2X_2) = 0 \quad \Rightarrow \quad X_2 = \frac{1}{2}$$

$$\Delta G_{mix} = a_0 X_1 X_2 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Non Regular solution

Excess free energy: $\Delta G_{mix}^{xs} = a_0 X_1 X_2 \left(1 + \frac{b}{T}\right)$

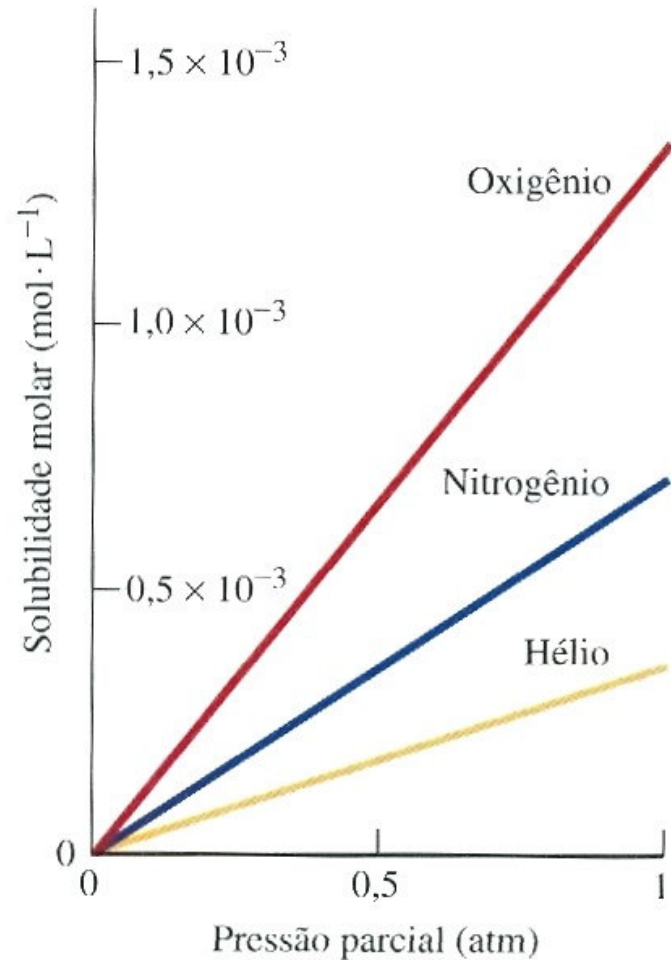
Excess entropy of mixing: $\Delta S_{mix}^{xs} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}^{xs}}{\partial T}\right) = \frac{a_0 b}{T^2} X_1 X_2$

Heat of mixing: $\Delta H_{mix}^{xs} = \Delta G_{mix}^{xs} + T \Delta S_{mix}^{xs}$

$$\Rightarrow \Delta H_{mix}^{xs} = \Delta H_{mix} = a_0 X_1 X_2 \left(1 + \frac{2b}{T}\right)$$

Exemplo: ΔG_{mix}^{xs} de uma solução regular (DeHoff, Prob. 8-10)

Solubilidade S



Quando um soluto se dissolve num componente puro, produz uma solução.

Exemplo: O₂ dissolvido em água
A quantidade de O₂ dissolvido depende de sua pressão. Lei de Henry (1801) para a solubilidade S:

$$S = k_H P$$

Constante de Henry (k_H)

para gases em água:

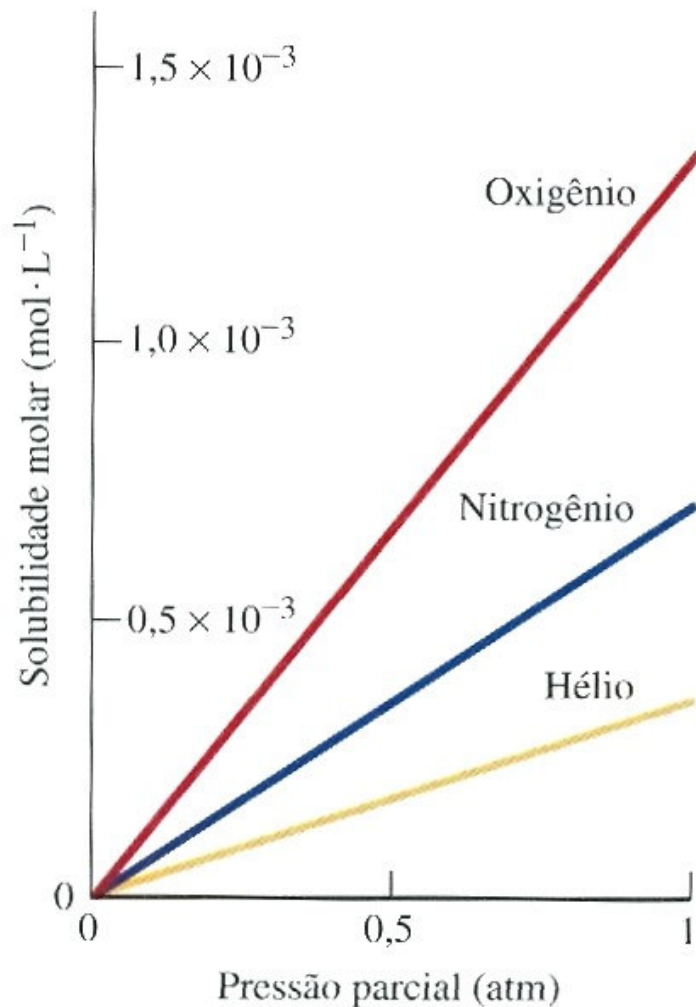
ar: 7.9×10^{-4} mol/L atm

He: 3.7×10^{-4}

N₂: 7×10^{-4}

O₂: 13×10^{-4}

P. Atkins + L. Jones, *Princípios de Química*
(Bookman, 2001)



Exemplo: Quase todos os organismos aquáticos dependem da presença de O₂ dissolvido. Verifique que a concentração de O₂ num lago é adequada para sustentar vida aquática (o que requer $S \geq 1.3 \times 10^{-4}$ mol/L). A pressão parcial do O₂ ao nível do mar é $P = 0.21$ atm.

$$S = k_H P = (1.3 \times 10^{-3})(0.21) = 2.7 \times 10^{-4}$$

mais que suficiente para sustentar a vida

Mergulhadores: O N₂ não é muito solúvel no sangue a pressão normal. A grandes profundidades ele torna-se mais solúvel.

Quando o mergulhador volta a superfície, o N₂ dissolvido escapa rapidamente da solução formando numerosas bolhas na circulação. Usa-se o **Helio** para diluir a provisão de oxigênio do mergulhador porque ele é menos solúvel no plasma que o N₂, e porque pode atravessar as paredes das células sem as danificar.

Problemas propostos pelo autor

8.1 - Óxido de Titânio: concentração molar de oxigênio na solução

8.3 - $\Delta V_{mix} = aX_1X_2^2$: partial molar de cada componente

8.5 - $\Delta H_{mix} = aX_{Pn}^2 X_{Cn}$

8.6 - Solução ideal: usar Gibbs - Duhem para calcular ΔG_1

8.8 - $\Delta G_{mix}^{xs}(T)$ de uma solução de Al e Zn

8.9 - Atividade do Zn na solução sólida do Prob. 8.8, a 500 K

8.12 - Lei de Henry para o soluto de uma solução diluída

8.13 - Lei de Henry para uma solução $\Delta H_{mix} = aX_1X_2$

8.14 - 8.16: Atomistic model