

Energia Livre de Mistura e Atividade

Relações Experimentais em Soluções

As relações experimentais entre atividade e concentração apresentadas anteriormente são:

Solução Ideal

$$a_i = X_i$$

Lei de Raoult

$$\begin{aligned} \gamma_i &\rightarrow 1 \text{ quando } X_i \rightarrow 1 \\ &\text{ou} \\ a_i &\cong X_i \text{ quando } X_i \rightarrow 1 \end{aligned}$$

Lei de Henry:

$$\begin{aligned} \gamma_i &\rightarrow \gamma_i^0 \text{ quando } X_i \rightarrow 0 \\ &\text{ou} \\ a_i &\cong \gamma_i^0 X_i \text{ quando } X_i \rightarrow 0 \end{aligned}$$

$$a_i = \gamma_i^0 X_i$$

$$a_i \cong \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} \%i$$

Lei de Sievert

$$\%i = K\sqrt{p_i}$$

Quantidades Parciais Molares

Como discutido anteriormente, o comportamento do soluto na solução depende das propriedades termodinâmicas da solução. Podemos imaginar que, se a formação de uma solução é um processo espontâneo, haverá, sempre, um decréscimo de energia livre de Gibbs na sua formação.

Vimos que as propriedades da solução variam com a composição e que podem ser calculadas através **das propriedades parciais molares**. Em particular, observamos que o potencial químico de um elemento em uma solução foi definido como uma propriedade parcial molar, isto é:

$$\mu = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

Como a atividade de um soluto é também definida em função do potencial químico, é evidente que deve existir uma relação entre a energia livre da mistura (solução) e o potencial químico de cada soluto e suas atividades e composições químicas.

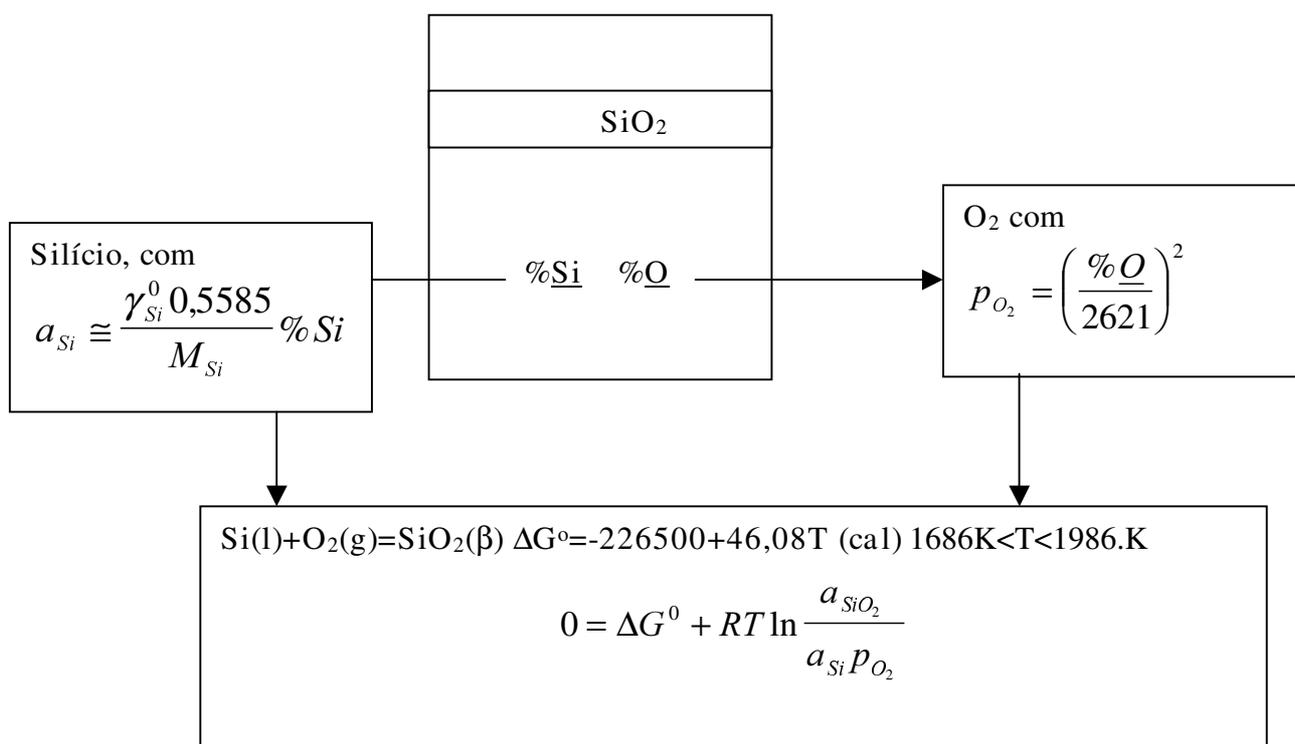
Em problemas de siderurgia é comum dar-se preferência, por motivos históricos, a dados de variação de energia livre de Gibbs no processo de formação de solução com Fe como soluto, ao invés de empregar μ e constantes da Lei de Sievert (para os solutos gasosos).

Assim, é importante conhecer a relação entre as duas propriedades, como é possível converter entre elas e como é possível empregar a variação de energia livre na formação de uma mistura na solução de problemas de siderurgia.

De uma forma geral, há duas formas de se visualizar a solução de um problema de equilíbrio em siderurgia, quando os elementos estão em solução.

Considerando a oxidação do silício para a formação de SiO_2 , discutida anteriormente, a primeira metodologia consiste em calcular qual a atividade do Si que corresponde a %Si dissolvida no aço e qual a pressão de O_2 que corresponde ao oxigênio dissolvido no aço.

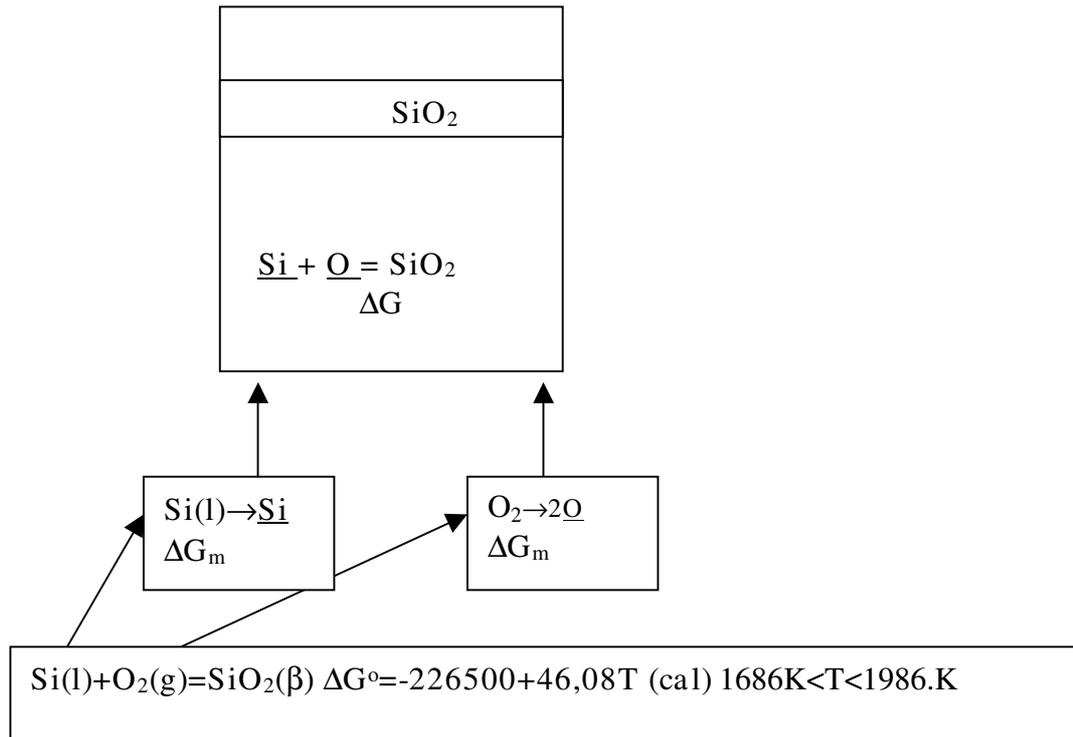
Verifica-se, então, quando ocorrerá equilíbrio entre esta atividade de silício e esta pressão de O_2 . O esquema abaixo esclarece este conceito:



Por outro lado, este processo pode ser visualizado de outra forma. (Note que, como estamos tratando de funções de estado, todos os caminhos têm que conduzir ao mesmo resultado).

A outra forma de visualizar o processo, consiste em considerarmos qual seria a variação de energia livre de Gibbs associada a reação, quando os elementos em solução são “removidos” da solução para reagir. Assim, parte da energia livre de Gibbs disponível para a reação será “usada” para remover os elementos da solução.

Esquemáticamente:

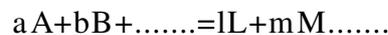


Assim, podemos calcular a variação de energia livre de Gibbs associada a reação entre os elementos dissolvidos no aço levando em conta a variação de energia livre associada ao processo de mistura.

Variação de Energia Livre de Gibbs na Mistura

Na discussão do equilíbrio em sistemas reativos expressou-se a variação de energia livre de Gibbs associada a uma reação química em condições quaisquer, a partir do conhecimento da variação associada ao estado padrão.

Assim, para uma reação química qualquer, expressa como:



Mostrou-se que se, com reagentes e produtos no estado padrão, tem-se:

$$\Delta G^0 = lG_L^0 + mG_M^0 + \dots - aG_A^0 - bG_B^0 - \dots$$

Num estado qualquer, a variação de energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \dots - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B - \dots$$

Assim:

$$\Delta G - \Delta G^0 = l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \dots - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B - \dots - \\ - lG_L^0 - mG_M^0 - \dots + aG_A^0 + bG_B^0$$

$$\Delta G - \Delta G^0 = l(\bar{G}_L - G_L^0) + m(\bar{G}_M - G_M^0) + \dots \\ - a(\bar{G}_A - G_A^0) - b(\bar{G}_B - G_B^0) - \dots$$

O lado direito desta expressão pode ser interpretado como a variação de energia livre associada a colocar os produtos em solução e remover os reagentes de solução (nas devidas atividades). Isto é:

$$\Delta G - \Delta G^0 = l\Delta\bar{G}_L + m\Delta\bar{G}_M + \dots \\ - a\Delta\bar{G}_A - b\Delta\bar{G}_B - \dots$$

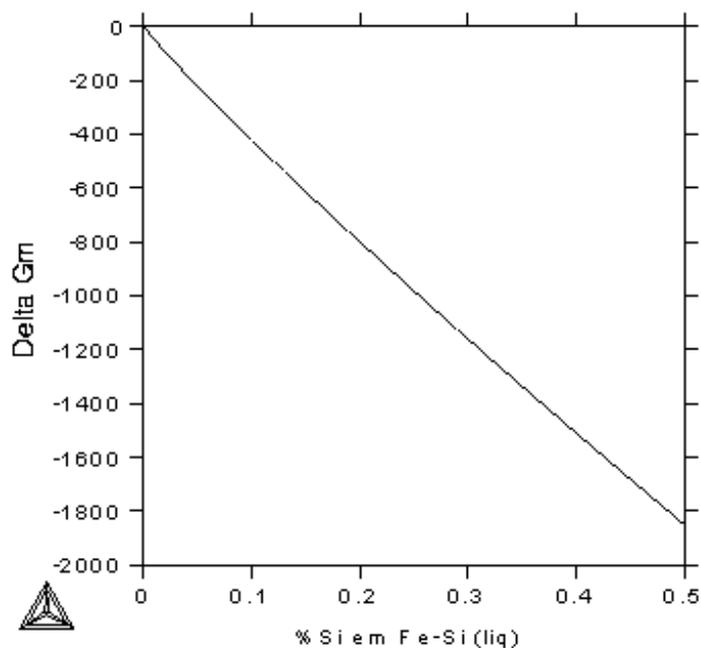
Assim, uma maneira alternativa de calcular ΔG de uma reação qualquer é considerar as diversas contribuições para colocar os produtos em solução e remover os solutos de solução. É importante observar, que, em geral, como visto anteriormente para o caso da entalpia de mistura:

$$\Delta\bar{G}_i = f(X_2, X_3, \dots, X_c)$$

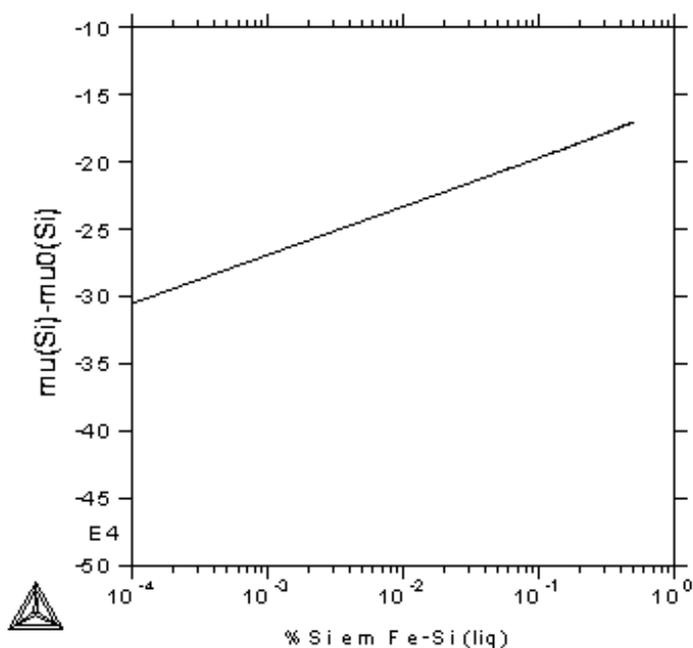
No caso de soluções binárias em que o ferro é o solvente:

$$\Delta\bar{G}_i = f(X_i)$$

Observando o comportamento de ΔG_m para um sistema diluído, como por exemplo Fe-Si, pode-se extrair uma relação entre as propriedades parciais molares e a composição química, como indicado abaixo.



Variação de energia livre de Gibbs para a formação de misturas Fe-Si a 1600°C.



Relação entre o potencial químico e a composição química em ligas Fe-Si diluídas a 1600°C

A relação linear:

$$\bar{G}_{Si} - G_{Si}^0 = K \times \log \%Si$$

Não é inesperada para uma solução diluída que segue a Lei de Henry, pois, lembrando a definição de atividade:

$$a_{Si} = e^{\frac{\mu_{Si} - \mu_{Si}^0}{RT}} \text{ logo } \mu_{Si} - \mu_{Si}^0 = \bar{G}_{Si} - G_{Si}^0 = RT \ln a_{Si}$$

Assim, tem-se:

$$\Delta \bar{G}_{Si} = \bar{G}_{Si} - G_{Si}^0 = RT \ln a_{Si}$$

Se a Lei de Henry é obedecida:

$$\Delta \bar{G}_{Si} = \bar{G}_{Si} - G_{Si}^0 = RT \ln a_{Si} = RT \ln \frac{\gamma_{Si}^0 55,85}{100 M_{Si}} \% \underline{Si}$$

$$\Delta \bar{G}_{Si} = RT \ln a_{Si} = RT \ln \frac{\gamma_{Si}^0 55,85}{100 M_{Si}} + RT \ln (\% \underline{Si})$$

Assim, a relação linear é esperada. O coeficiente angular é RT e a interseção, para $\ln (\% \underline{Si})=0$ é dada por:

$$RT \ln \frac{\gamma_{Si}^0 55,85}{100 M_{Si}}$$

Portanto, para cada concentração de soluto na solução, é possível calcular de forma simples, a variação da quantidade parcial molar e, conseqüentemente, a contribuição da remoção do soluto da solução para reagir, como mostra o exemplo abaixo.

Uma vez que parte da equação depende da composição, e a outra parte contém o comportamento do soluto na solução, seria conveniente separá-los, para fins de tabulação. A parte independente da composição:

$$RT \ln \frac{\gamma_{Si}^0 55,85}{100 M_{Si}}$$

corresponde a:

$$\Delta \bar{G}_{Si}^{1\%} = RT \ln \frac{\gamma_{Si}^0 55,85}{100 M_{Si}} + RT \ln(1)$$

isto é, o valor que seria obtido para uma solução Fe-1%Si. É importante observar, que este valor é referenciado como $\Delta G_i^{1\%}$ por que $RT \ln(1\%)=0$.

Os seguintes aspectos devem ser sempre observados, para uma solução Fe-*i* :

a) Não é necessário que efetivamente exista uma solução Fe-1%*i*. O valor 1% é apenas conveniente por motivos matemáticos.

b) Se a solução Fe-*i* existir a 1% ela pode ou não seguir a Lei de Henry. O valor de $\Delta G_i^{1\%}$ só se aplica a faixa de composição em que a Lei de Henry se aplica.

c) A escolha do uso de $\Delta G_i^{1\%}$ é histórica. $\Delta G_i^{1\%}$ é, em geral, uma função simples de T, da forma $A+BT$, enquanto $\gamma_i^0 = \exp(A/T+B)$. O uso de uma função linear, antes do advento das calculadoras científicas, facilitava, grandemente, a solução de problemas termodinâmicos. Ambos os dados são representações do comportamento da solução e tem que ser compatíveis, evidentemente.

Exemplo:

Compare o valor de $\Delta G_i^{1\%}$ tabelado, com o valor de γ_i^0 para o silício:
(Usando os dados de *Electric Furnace Steelmaking*)