

## LEI DE RAOULT, ATIVIDADE E COEFICIENTE DE ATIVIDADE

A pressão de vapor de um dos elementos químicos que compõem uma liga é diferente daquela do metal puro à mesma temperatura. Isto é devido à diferença em energia de ligação que os átomos do metal apresentam ao serem dissolvido em outros metais.

A lei de Raoult estabelece que a pressão de vapor de um elemento sobre a liga é reduzida em proporção à sua fração molar.

Matematicamente,

$$p_i = x_i p_i^*$$

onde  $p_i$  é a pressão parcial do componente  $i$  na mistura gasosa sobre a liga,  $p_i^*$  é a pressão de vapor do componente  $i$  e  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na solução sólida ou líquida.

Para descrever o comportamento de soluções reais, a *atividade*  $\alpha_i$  foi introduzida:

$$\alpha_i = p_i/p_i^*$$

que é relacionada à fração molar pelo *coeficiente de atividade*,  $f_i$ :

$$\alpha_i = f_i x_i.$$

As taxas de evaporação dos componentes de uma liga binária A-B podem ser escritas, de acordo com a lei de Raoult, em número de mols  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , como

$$dn_A/dt = (5,834 \times 10^{-2})/(M_A T)^{-1/2} f_A x_A p_A^* \quad (1)$$

$$dn_B/dt = (5,834 \times 10^{-2})/(M_B T)^{-1/2} f_B x_B p_B^* \quad (2)$$

onde  $M$  é a massa de 1 mol e  $T$  é a temperatura absoluta.

A razão dos átomos A e B no fluxo de vapor, em qualquer instante de tempo é então

$$dn_A/dn_B = [(f_A x_A p_A^*)/(f_B x_B p_B^*)] (M_B/M_A)^{1/2} \quad (3)$$

onde  $x_A + x_B = 1$ . Essa razão é dependente do tempo e muda durante a evaporação. Assumindo que os coeficientes de atividade permanecem constantes, os parâmetros específicos do material podem ser combinados em um só fator

$$K = [(f_A p_A^*) / (f_B p_B^*)] (M_B / M_A)^{1/2} \quad (4)$$

A integração da Eq. (1) resulta em

$$(x_A / x_A^0) [(1 - x_A^0) / (1 - x_A)]^K = (n / n^0)^{K-1} \quad (5)$$

Onde  $x_A^0$  = fração molar de A na carga inicial da liga;

$n^0$  = número total de mols A e B na carga inicial;

$n = n_A + n_B$  = número de mols deixados na carga.

A partir da Eq. (5) podemos computar  $x_A$  como uma função da fração do material já evaporado  $(n^0 - n) / n^0$ . A fração  $x_B$  é obtida por uma expressão análoga à Eq. (5). A substituição de  $x_A$  e  $x_B$  na Eq. (3) permite calcular a razão molar  $dn_A / dn_B$  em função da fração evaporada da carga.

As curvas da Fig. 34 mostram a razão  $dn_A / dn_B$  X fração evaporada da carga para alguns valores da fração molar inicial do componente A.

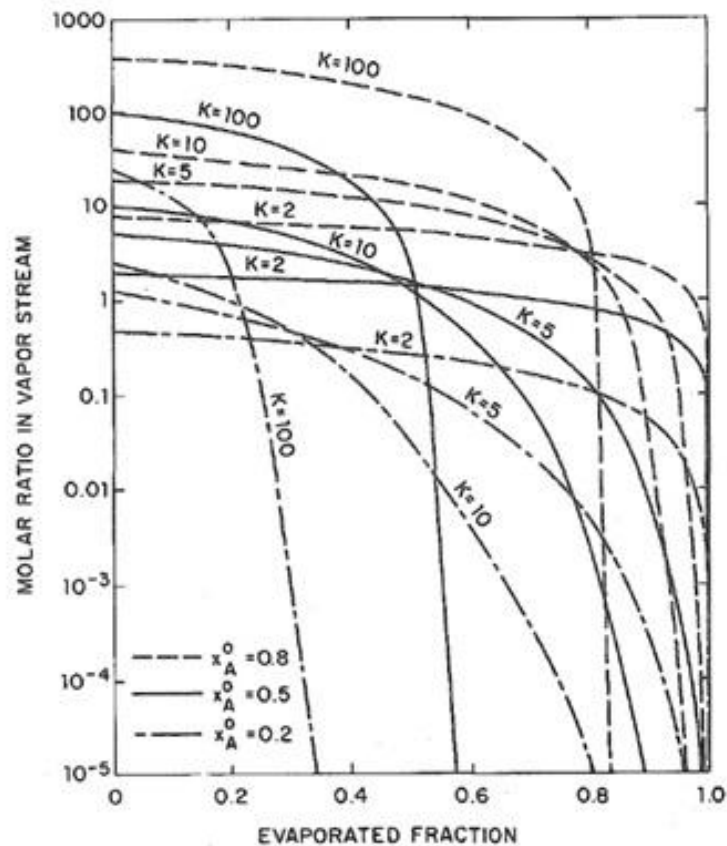


Fig. 34 Molar ratio in the vapor of binary alloys as function of the fraction already evaporated. (From Zinmeister.<sup>199</sup>)