



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Sistemas Multicomponentes

- Soluções **Binárias** Diluídas

- $a_i = f(x_i)$

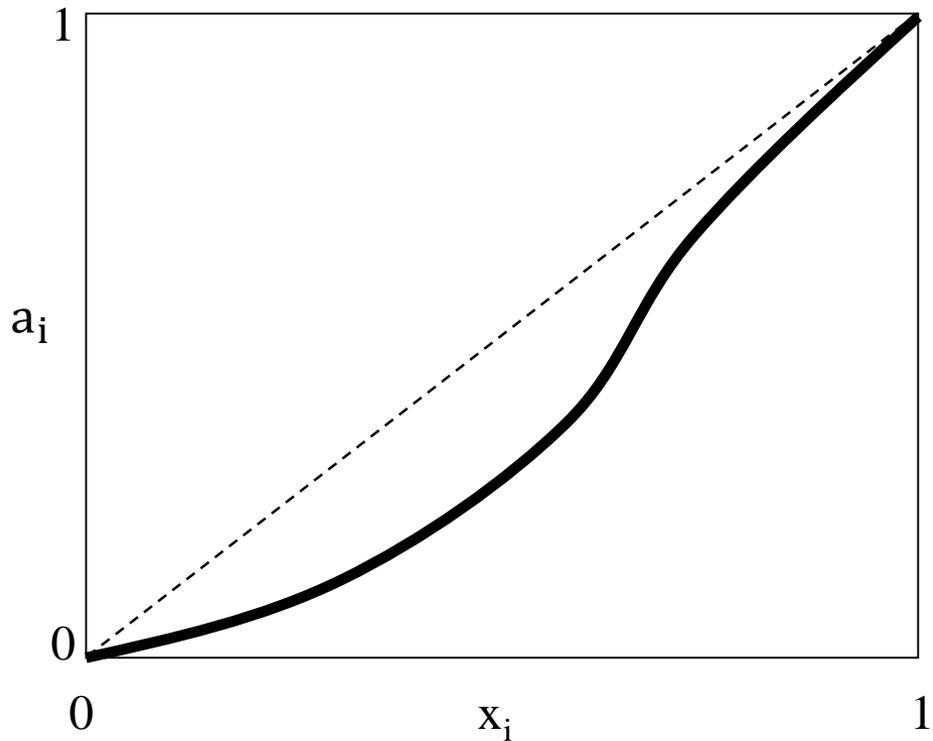
OU

- $\gamma_i = f(x_i)$

- $h_i = f(\%i)$

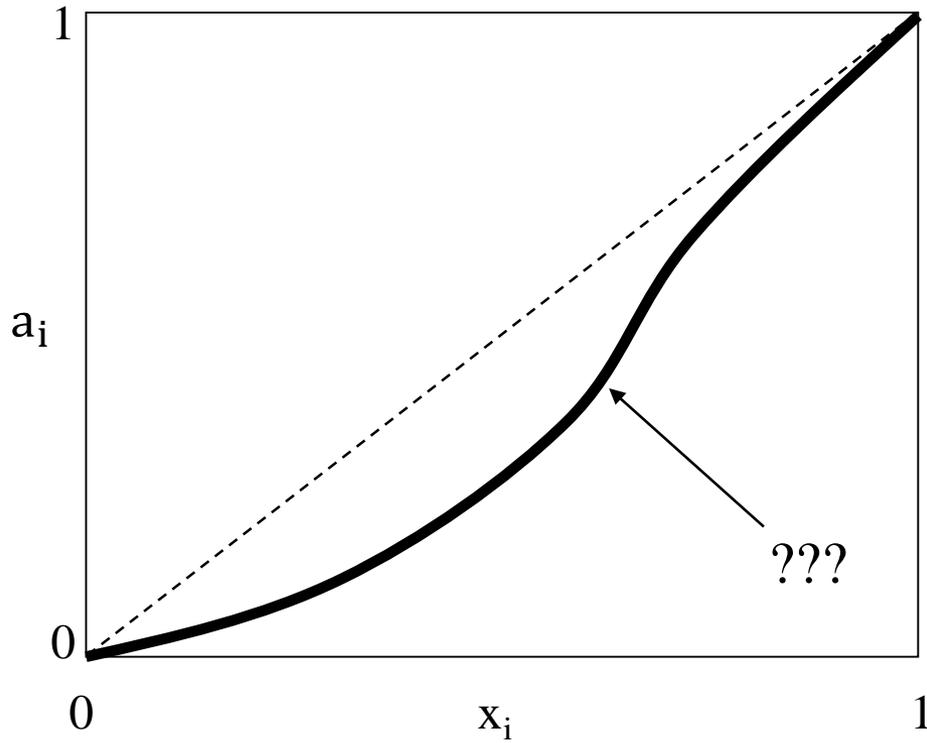
OU

- $f_i = f(\%i)$

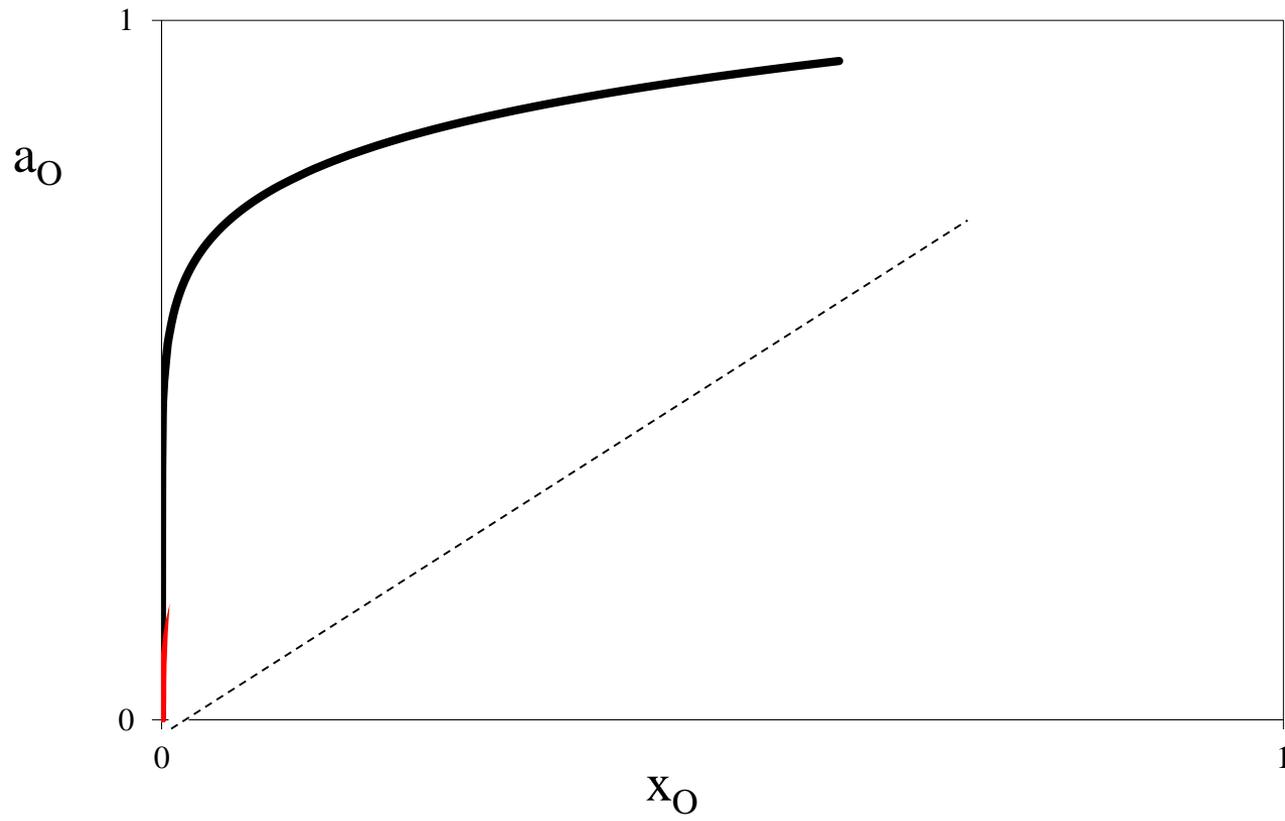


Sistemas Multicomponentes

- Exemplo:
 - Fe-C-S-P-Mn-Si
- $a_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$
ou
- $\gamma_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$
- A introdução de um novo soluto, modifica a energia de **ligação** entre os componentes, ou seja, gera soluções com diferentes ΔH_m
 - Altera os desvios...
 - Altera γ_C



Sistemas Multicomponentes



Sistemas Multicomponentes

- Medida experimental:
 - determinar experimentalmente as atividades de cada **soluto** na presença de todas as combinações possíveis de **tipos de solutos, concentrações, temperatura e pressão** é uma tarefa impossível, pois o número de experimentos é infinito...
 - por isso, poucos dados experimentais estão disponíveis para soluções diluídas contendo mais de três solutos...

- Wagner, Carl*
 - Estudou o efeito dos **demais solutos** sobre um determinado **soluto**.
 - Para isso, utilizou a matematização do **coeficiente de atividade**.
 - Para o **solvente A**, que contém os **solutos B, C, D, E...** qual é o **efeito dos solutos C, D, E... sobre B**
 - Identificou as funções:

$$\gamma_B = f(x_B, x_C, x_D, x_E \dots)$$

e

$$f_B = f(\%B, \%C, \%D, \%E \dots)$$

Sistemas Multicomponentes

- Procedimento de Wagner:
 - Desenvolvimento em Série de Taylor* da função **$\ln \gamma_B$ ou $\log f_B$** para um Sistema Multicomponente, A-B-C-D-E-...

- Resulta:

**Referências:*

1. GASKELL, D.R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, 1973, p.439-464.
2. ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*, 1974, p.378-382.

$$\ln \gamma_B (x_B, x_C, x_D, x_E \dots) =$$

$$\ln \gamma_B^0 + \text{Constante – Lei de Henry – Termo de ordem zero}$$

$$x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} + \text{Desvio da Lei de Henry – Termo de 1ª. ordem}$$

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} + \text{Efeitos de C, D e E sobre B – 1ª. ordem}$$

$$\frac{1}{2} x_B^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B^2} + \text{Termo de 2ª. ordem do Desvio da Lei de Henry}$$

$$x_B x_C \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_C} + x_B x_D \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_D} + x_B x_E \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_E} + \dots$$

$$\text{Termos de 2ª. ordem dos Efeitos de C, D e E sobre B}$$

$$\ln \gamma_B (x_B, x_C, x_D, x_E \dots) =$$

$$\ln \gamma_B^0 + \text{Constante - Lei de Henry - Termo de ordem zero}$$

$$x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} + \text{Desvio da Lei de Henry - Termo de 1ª. ordem}$$

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} + \text{Efeitos de C, D e E sobre B - 1ª. ordem}$$

$$\frac{1}{2} x_B^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B^2} + \cong 0 - \text{Desprezível}$$

$$x_B x_C \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_C} + x_B x_D \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_D} + x_B x_E \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B \partial x_E} + \dots$$

$$\cong 0 - \text{Desprezível}$$

$$\ln \gamma_B (x_B, x_C, x_D, x_E \dots) =$$

$$\ln \gamma_B^0 + \text{Constante - Lei de Henry - Termo de ordem zero}$$

$$x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} + \text{Desvio da Lei de Henry - Termo de 1ª. ordem}$$

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} + \text{Efeitos de C, D e E sobre B - 1ª. ordem}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_i} = \varepsilon_B^i$$

Parâmetro de Interação de "i" sobre "B".



Para um sistema A-B-C-D-E-...

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^0 + x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} + x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E}$$

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^0 + x_B \varepsilon_B^B + x_C \varepsilon_B^C + x_D \varepsilon_B^D + x_E \varepsilon_B^E$$

Esta expressão fornece a função *Coefficiente de Atividade* através dos *Parâmetros de Interação* dos demais solutos sobre o soluto de interesse ponderados pela composição química do sistema.

Experimentalmente, basta a determinação dos **Parâmetros de Interação** em função da temperatura e do solvente.

$$\ln \gamma_B(X_B, X_C, X_D, X_E \dots) =$$

$$= \ln \gamma_B^0 +$$

$$+ X_B \cdot \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_B} + X_C \cdot \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_C} + X_D \cdot \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_D} + X_E \cdot \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_E} + \dots$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot X_B^2 \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial X_B^2} +$$

$$+ X_B \cdot X_C \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial X_B \cdot \partial X_C} + X_B \cdot X_D \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial X_B \cdot \partial X_D} + X_B \cdot X_E \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial X_B \cdot \partial X_E} + \dots$$

$$\ln \gamma_B(X_B, X_C, X_D, X_E \dots) =$$

$$= \ln \gamma_B^0 +$$

$$+ X_B \cdot \varepsilon_B^B + X_C \cdot \varepsilon_B^C + X_D \cdot \varepsilon_B^D + X_E \cdot \varepsilon_B^E + \dots$$

$$+ X_B^2 \cdot \rho_B^B +$$

$$+ X_B \cdot X_C \cdot \rho_B^{B,C} + X_B \cdot X_D \cdot \rho_B^{B,D} + X_B \cdot X_E \cdot \rho_B^{B,E} + \dots$$

Para escala de atividade *Henriana*

$$\%(h_B)$$

$$\log f_B(\%B, \%C, \%D, \%E \dots) = \log f_{B,LeiHenry} + \\ + \%B \cdot \frac{\partial \log f_B}{\partial \%B} + \%C \cdot \frac{\partial \log f_B}{\partial \%C} + \%D \cdot \frac{\partial \log f_B}{\partial \%D} + \%E \cdot \frac{\partial \log f_B}{\partial \%E} + \dots$$

$$\frac{\partial \log f_B}{\partial \%i} = e_B^i$$

Parâmetro de Interação de "i" sobre "B"
-De 1ª ordem-



$$\begin{aligned} \log f_B(\%B, \%C, \%D, \%E \dots) &= \log f_{B,LeiHenry} + \\ &+ \%B \cdot e_B^B + \%C \cdot e_B^C + \%D \cdot e_B^D + \%E \cdot e_B^E + \dots \\ &+ \%B^2 \cdot r_B^B + \\ &+ \%B \cdot \%C \cdot r_B^{B,C} + \%B \cdot \%D \cdot r_B^{B,D} + \%B \cdot \%E \cdot r_B^{B,E} + \dots \end{aligned}$$

Mas, onde vale a Lei de Henry:

$$\begin{aligned} f_B &= 1 \\ \log f_{B,LeiHenry} &= 0 \end{aligned}$$

Então:

$$\log f_B = \%B \cdot e_B^B + \%C \cdot e_B^C + \%D \cdot e_B^D + \%E \cdot e_B^E$$



$$\log f_B = \%B \cdot e_B^B + \%C \cdot e_B^C + \%D \cdot e_B^D + \%E \cdot e_B^E$$

Novamente:

Esta expressão fornece a função *Coefficiente de Atividade* através dos *Parâmetros de Interação* dos demais solutos *sobre* o soluto de interesse ponderados pela composição química do sistema.

Experimentalmente, basta a determinação dos *Parâmetros de Interação* em função da temperatura e do solvente.

A partir de ε_i^j calcula-se e_i^j através das relações:

$$\varepsilon_i^j = \frac{230,3 \cdot M_j}{M_A} \cdot e_i^j + \frac{M_A - M_j}{M_A}$$

$$X_j = \frac{\%j \cdot M_A}{100 \cdot M_j}$$

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$$

$$M_j \cdot e_i^j = M_i \cdot e_j^i$$

A é o solvente

- Dados termodinâmicos disponíveis para o solvente Fe:
 - Referência: SIGWORTH, ELLIOTT - The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. Metal Science, vol.8, 1974, p.298-310.
 - Apresenta as equações anteriores, com simbologia semelhante as aqui utilizadas.
 - Reúne dados da literatura para os Parâmetros de Primeira Ordem (e_i^j) e Segunda Ordem (r_i^j).
 - Também apresenta a função γ^0 e ΔG para a mudança de estado de referência.
 - Alguns trechos estão reproduzidos a seguir.

TABLE I
First Order Interaction Coefficients, ϵ_i^j , in Liquid Iron

1600°C

$i \rightarrow j \rightarrow$	Ag	Al	As	Au	B	C	Ca	Ce
Ag	(-0.04)	-0.08	—	—	—	0.22	—	—
Al	-0.017	0.045*	—	—	—	0.091	-0.047	—
As	—	—	—	—	—	0.25	—	—
Au	—	—	—	—	—	—	—	—
B	—	—	—	—	0.038	0.22	—	—
C	0.028	0.043	0.043	—	0.24	0.14*	-0.097	—
Ca	—	-0.072	—	—	—	-0.34	(-0.002)	—
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	(-0.002)	—	—	—	—	0.021	—	—
Cu	—	—	—	—	—	-0.12	—	—
Ge	—	—	—	—	—	0.006	—	—
H	—	0.013	—	—	0.05	0.06	—	0.0
Ia	—	—	—	—	—	(0.15)	—	—
Mg	—	—	—	—	—	-0.07	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	—	-0.028*	0.018	—	0.094*	-0.097	—	—
Nb	—	—	—	—	—	0.13	—	—
Nd	—	—	—	—	—	-0.49	—	—
Ni	—	—	—	—	—	0.042	-0.067	—
Os	—	-3.9*	—	-0.005	-2.6	-0.45	—	(-3)
Pb	—	0.021	—	—	—	0.13	—	—
Pd	—	—	—	—	—	0.066	—	—
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	0.035	0.0041	0.0042	0.13	0.11	—	—
Se	—	—	—	—	—	—	—	—
Si	—	0.058	—	—	0.20	0.18*	-0.067	—
Sn	—	—	—	—	—	0.37	—	—

Significado do sinal do Parâmetro de Interação

e_B^j : valor positivo na expressão de f_B

$$\log f_B = \%B \cdot e_B^B + \%C \cdot e_B^C + \%D \cdot e_B^D + \%E \cdot e_B^E$$

$$\uparrow \log f_B \Rightarrow \uparrow f_B$$

$$\text{Como: } h_B = f_B \cdot \%B$$

- e_B^j positivo aumenta a atividade de B;
- desvio positivo: $\Delta H_m > 0$;
- ligações mais fracas;
- maior reatividade de B...



Efeito da temperatura em e

TABLE II
First-Order Interaction Coefficients, e_i^j , in Liquid Iron as a Function of Temperature

$i \rightarrow j$	Al	B	C	Cr	N	Nb
Al	$63/T + 0.011$	—	—	—	$1650/T - 0.94$	—
B	—	—	—	—	$714/T - 0.307$	—
C	—	—	$158/T + 0.0581$	—	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—
N	$859/T - 0.487$	$975/T - 0.4$	—	—	—	$-260/T + 0.0796$
Nb	—	—	—	—	$-1720/T + 0.503$	—
O	$-20600/T + 7.15$	—	—	—	—	—
S	—	—	—	$-94.2/T + 0.0396$	—	—
Si	—	—	$380/T - 0.023$	—	—	—
Ta	—	—	—	—	$-1960/T + 0.581$	—
Ti	—	—	—	—	$-13900/T + 5.61$	—
V	—	—	—	—	$-1270/T + 0.33$	—
$i \rightarrow j$	O	S	Si	Ta	Ti	V
Al	$-34740/T + 11.95$	—	—	—	—	—



TABLE III

Second-Order Interaction Coefficients, r_i^j , Liquid Iron



$i \rightarrow j$	Al	As	Au	B	C	Ce	Co	Cr	Cu
Ag	0.0008	—	—	—	-0.008	—	—	—	—
Al	-0.001*	—	—	0	-0.004	—	—	—	—
B	—	—	—	—	0	—	—	0	0
C	-0.0007	-0.0001	—	—	0.0074*	—	—	—	—
Ca	0.0007	—	—	—	0.012	—	0	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	0	0	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0001
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H	0	—	—	0	0	0	0	0	0
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N	0	0	—	0	0	—	0	-0.0004	0
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O	1.7	—	0	0	0	(0)	0	0	0
P	—	—	—	—	—	—	—	0.0008	0
Pb	0	—	—	—	0	—	0	0	0
S	0.0009	0	0	0.0074	0.0058	—	0	0	0
Si	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	0	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Note that $r_{Al}^{Al} = 0.17/T - 0.0011$

$r_C^C = 8.94T + 0.0026$

$r_{Co}^{Co} = 1.94T - 0.0003$

$r_{Si}^{Si} = 6.5T - 0.0055$

$i \rightarrow j$	Ge	H	La	Mn	Mo	N	Nb	Nd	Ni	O	P	Pd
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	0	0	—	0	—	0	—	0.0041	—
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—
Cr	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	0.0025	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Parâmetro de Interação de 2ª ordem

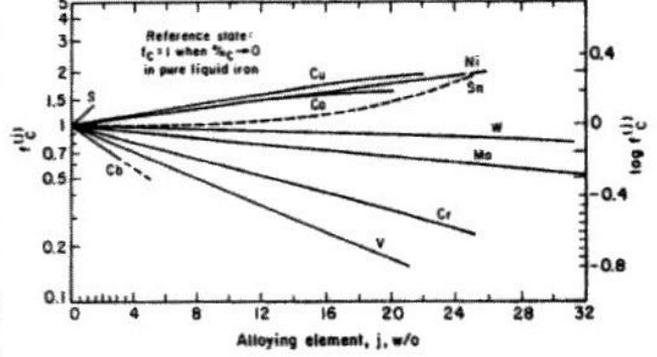


FIG. 21-13. Effect of alloying elements on the activity coefficient of carbon in liquid iron, 1560°C (2840°F).⁽²⁶⁾

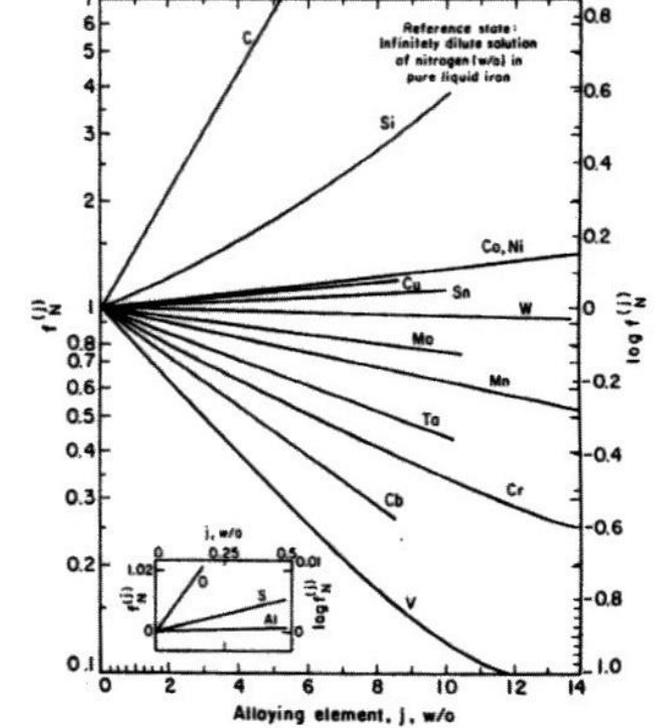
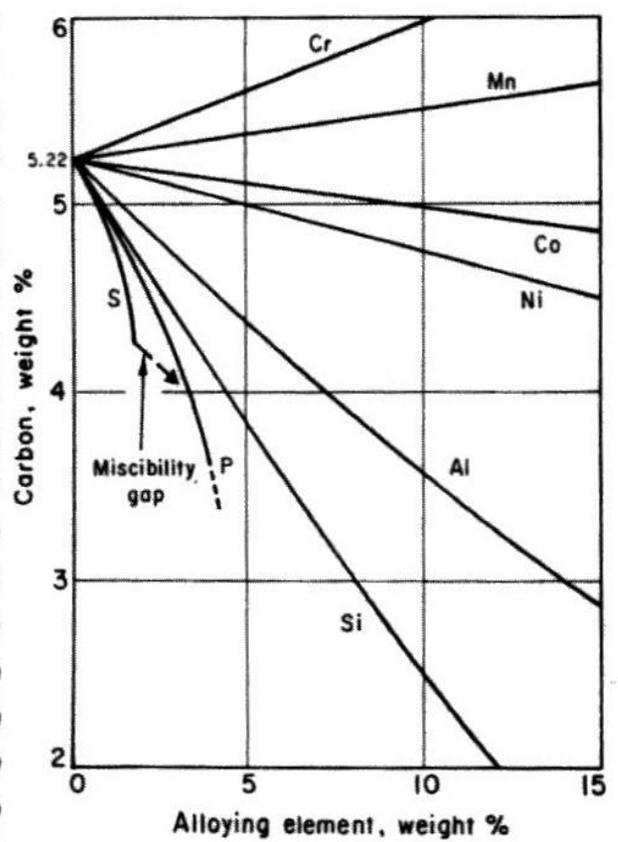
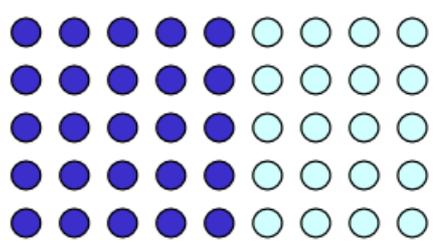


FIG. 21-15. Effect of alloying elements on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron, 1600°C (2912°F). (Pehlke and Elliott,⁽³⁾ and Schenck et al.⁽⁴⁾)



Efeitos do 3º soluto no C e N

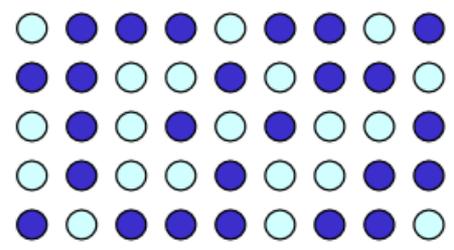
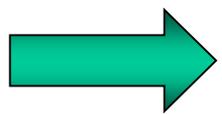
Formação da Solução



A puro
 x_A

B puro
 x_B

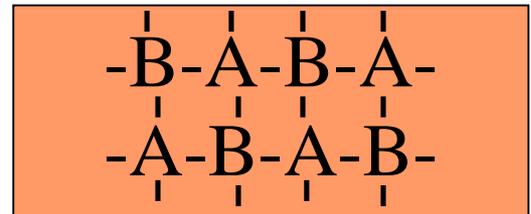
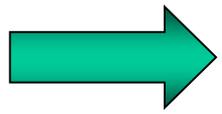
$\Delta J_m = ?$



Solução A-B
1 mol

A-A

B-B

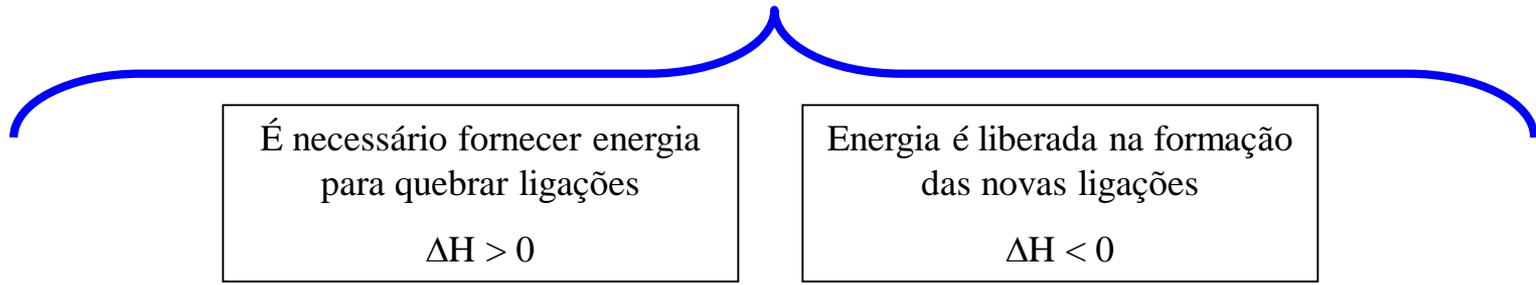
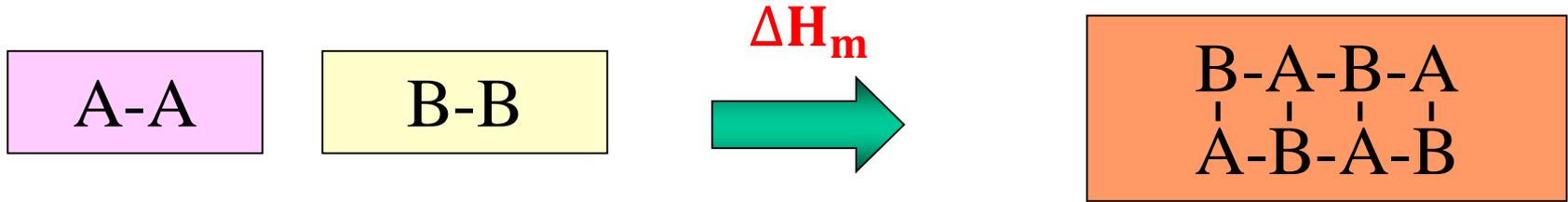


É necessário fornecer energia para quebrar ligações
 $\Delta H > 0$

Energia é liberada na formação das novas ligações
 $\Delta H < 0$



Formação da Solução



Balço:

$\Delta H < 0$ **Exotérmico**

$\Delta H = 0$

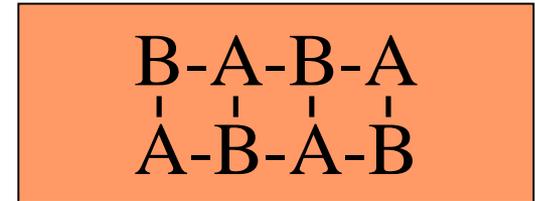
$\Delta H > 0$ **Endotérmico**

Entalpias de ligação semelhantes ou próximas
Solução Ideal
Não há Interação

A energia da **nova** ligação é **maior**, ou seja, a **nova** ligação é mais **forte**
 $\Rightarrow a_A$ e a_B são **menores** na solução em relação ao caso Ideal.

A energia da **nova** ligação é **menor**, ou seja, a **nova** ligação é mais **fraca**
 $\Rightarrow a_A$ e a_B são **maiores** na solução em relação ao caso Ideal.

Formação da Solução



*Na solução: Ligação mais **forte** \Rightarrow

$\downarrow a_A$ e $\downarrow a_B$ em relação ao Ideal \Rightarrow

\downarrow reatividade

*Na solução: Ligação mais **fraca** \Rightarrow

$\uparrow a_A$ e $\uparrow a_B$ em relação ao Ideal \Rightarrow

\uparrow reatividade



a_B é proporcional à reatividade de B ou à atividade de B.

– SOLUÇÃO IDEAL:

- reatividade de B: $a_B = a_{B,ideal}$
- $\Delta H_m = 0$.
- A-B, A-A e B-B tem energias de ligação próximas.

– SOLUÇÃO COM DESVIO POSITIVO:

- reatividade de B é **maior** do que no modelo ideal: $a_B > a_{B,ideal}$
- $\Delta H_m > 0$; processo endotérmico.
- A-B tem energia de ligação fraca.

– SOLUÇÃO COM DESVIO NEGATIVO:

- reatividade de B é **menor** do que no modelo ideal: $a_B < a_{B,ideal}$
- $\Delta H_m < 0$; processo exotérmico.
- A-B tem energia de ligação forte.