



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Sistemas Multicomponentes

- Soluções **Binárias** Diluídas

- $a_i = f(x_i)$

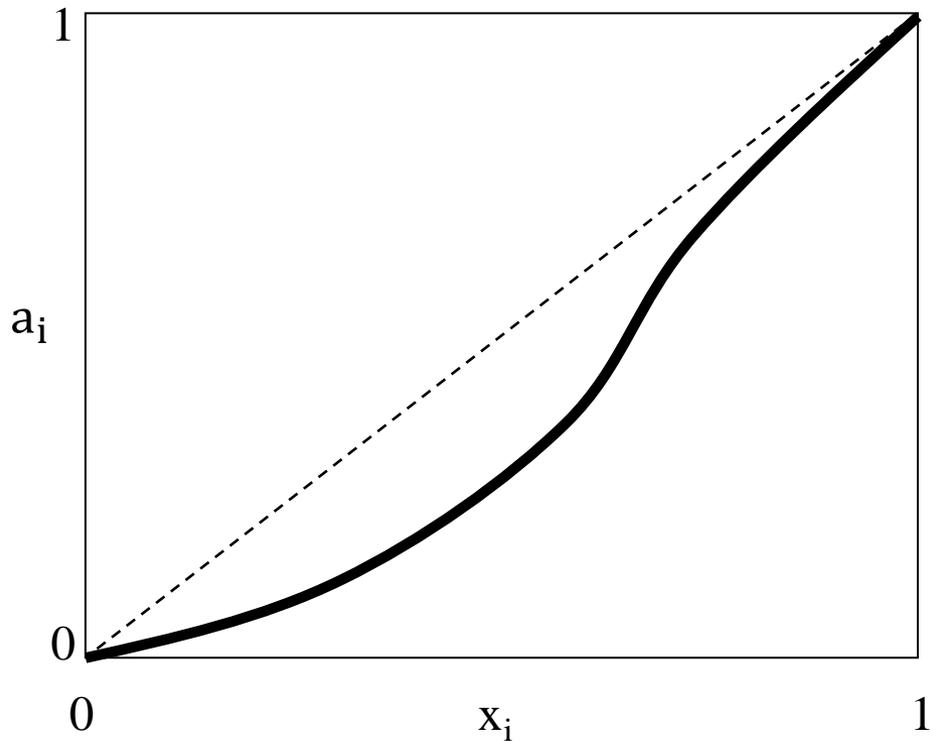
OU

- $\gamma_i = f(x_i)$

- $h_i = f(\%i)$

OU

- $f_i = f(\%i)$

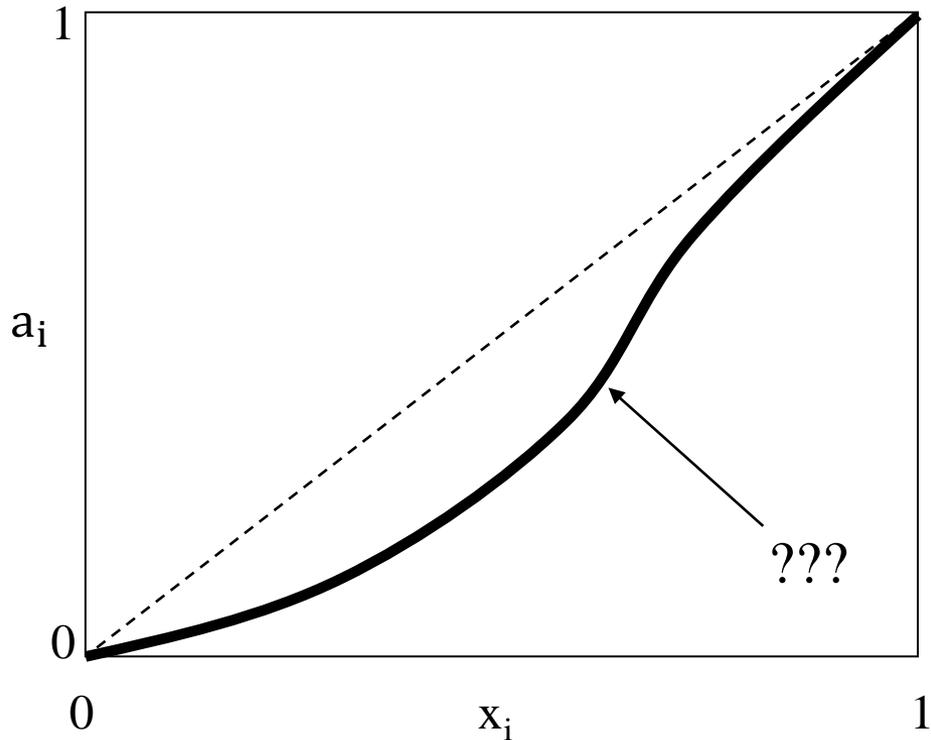


Sistemas Multicomponentes

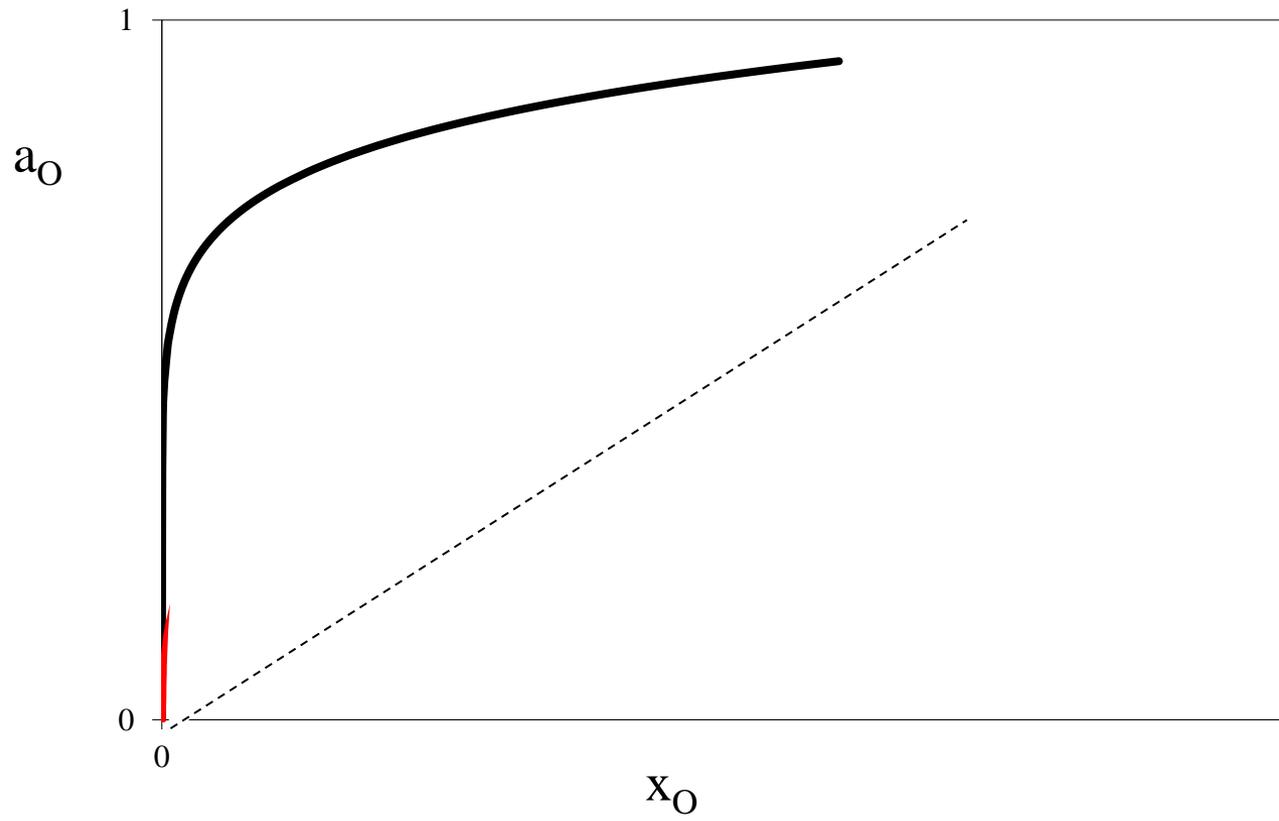
- Exemplo:
 - Fe-C-S-P-Mn-Si

Para o C, por exemplo

- $a_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$
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.



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

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

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

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

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

$$+ \frac{1}{2} x_C^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_C^2} + \dots + \text{Termos de 2ª. ordem dos Efeitos de C, D e E sobre B}$$

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



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

$$\ln \gamma_B^0 +$$

Constante – Lei de Henry – Termo de ordem zero

$$x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} +$$

Desvio da Lei de Henry – Termo de 1ª. ordem

$$x_C \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_E} +$$

**Efeitos de C, D e E sobre B –
1ª. ordem**

$$\frac{1}{2} x_B^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_B^2} + \frac{1}{2} x_C^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_B}{\partial x_C^2} + \dots$$

$\cong 0$ - Desprezível

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

$\cong 0$ - 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.

$$\begin{aligned} & \ln \gamma_B (X_B, X_C, X_D, X_E \dots) = \\ & = \ln \gamma_B^0 + \\ & + X_B \cdot \varepsilon_B^B + X_C \cdot \varepsilon_B^C + X_D \cdot \varepsilon_B^D + X_E \cdot \varepsilon_B^E + \dots + \\ & + X_B^2 \cdot \rho_B^B + X_C^2 \cdot \rho_B^C + X_D^2 \cdot \rho_B^D + \dots + \\ & + X_B \cdot X_C \cdot \rho_B^{B,C} + X_B \cdot X_D \cdot \rho_B^{B,D} + X_B \cdot X_E \cdot \rho_B^{B,E} + \dots \end{aligned}$$

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 *Coeficiente 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.

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

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

$$+\%B^2 \cdot r_B^B + \%C^2 \cdot r_B^C + \%D^2 \cdot r_B^D + \dots +$$

$$+\%B \cdot \%C \cdot \rho_B^{B,C} + \%B \cdot \%D \cdot \rho_B^{B,D} + \%B \cdot \%E \cdot \rho_B^{B,E} + \dots$$