



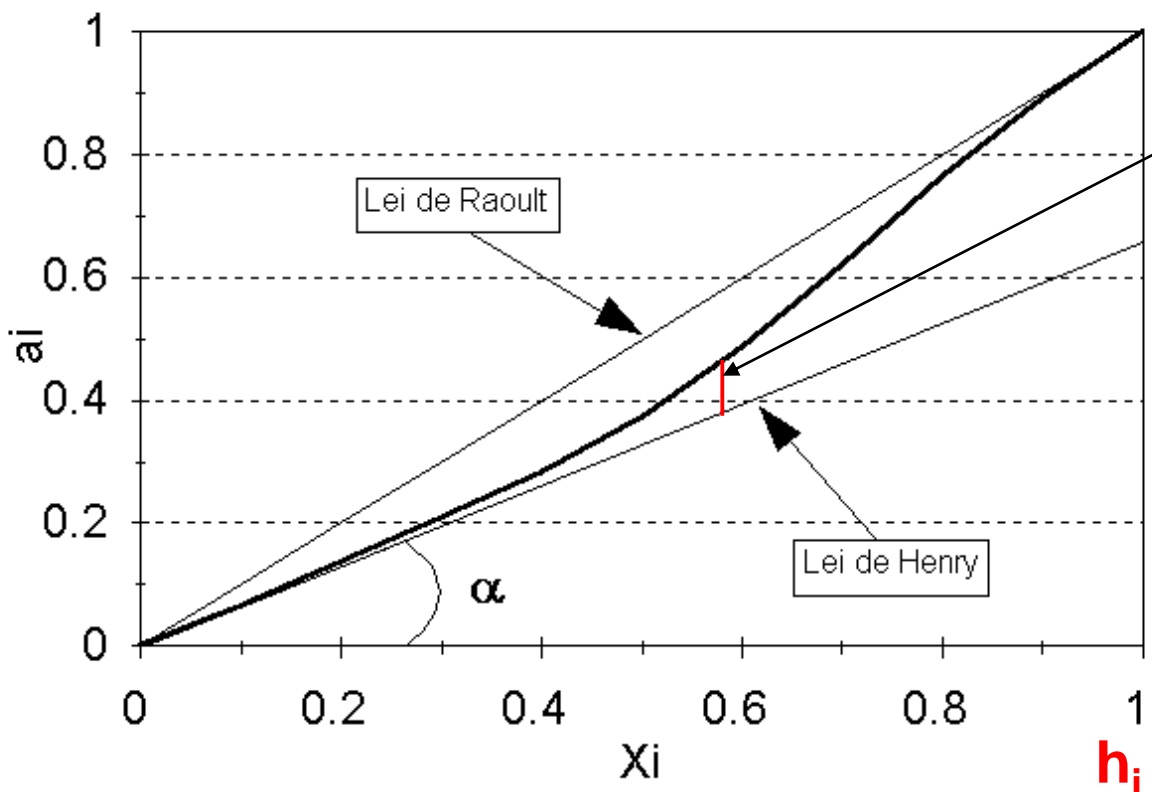
METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



ATIVIDADE HENRIANA

Fora do Intervalo de validade



Como compensar?

$$h_i = f_i \cdot \%i$$

$$a'_i = \gamma'_i \cdot X_i$$

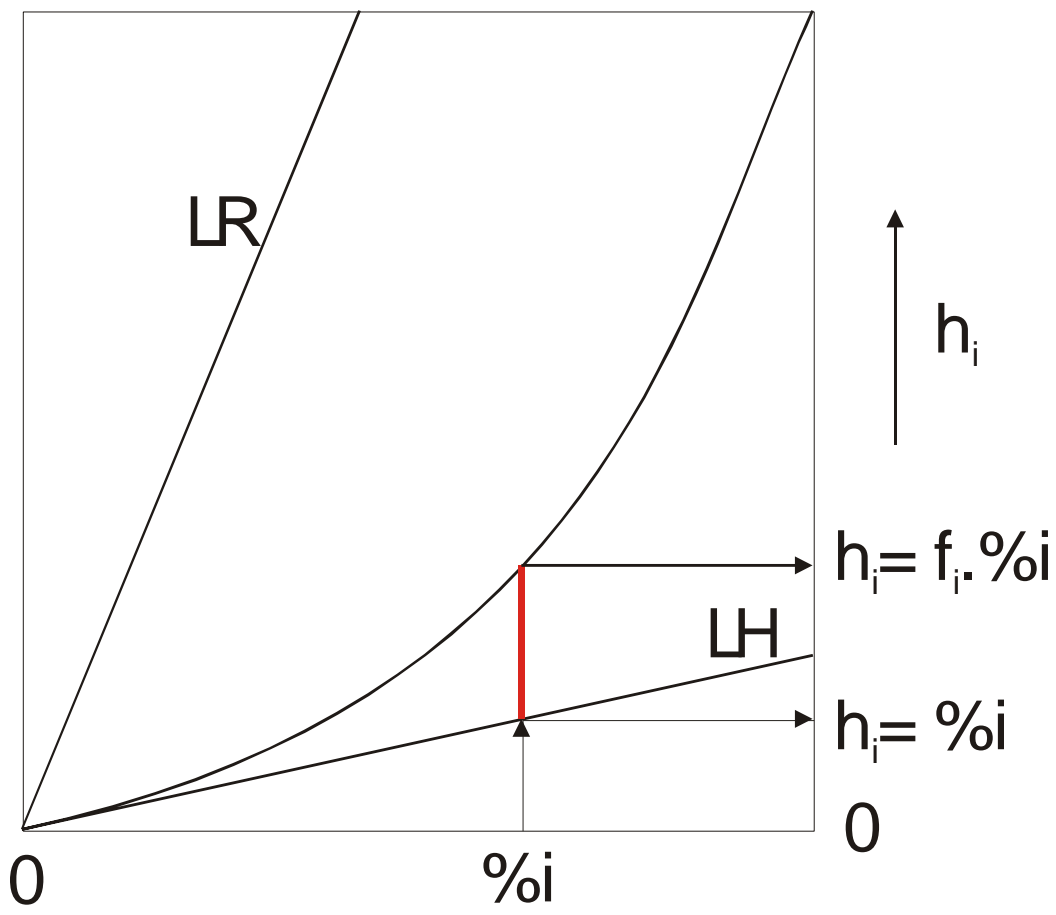
f_i = coeficiente de atividade henriano

γ'_i = coeficiente de atividade henriano



ATIVIDADE HENRIANA

Fora do Intervalo de validade



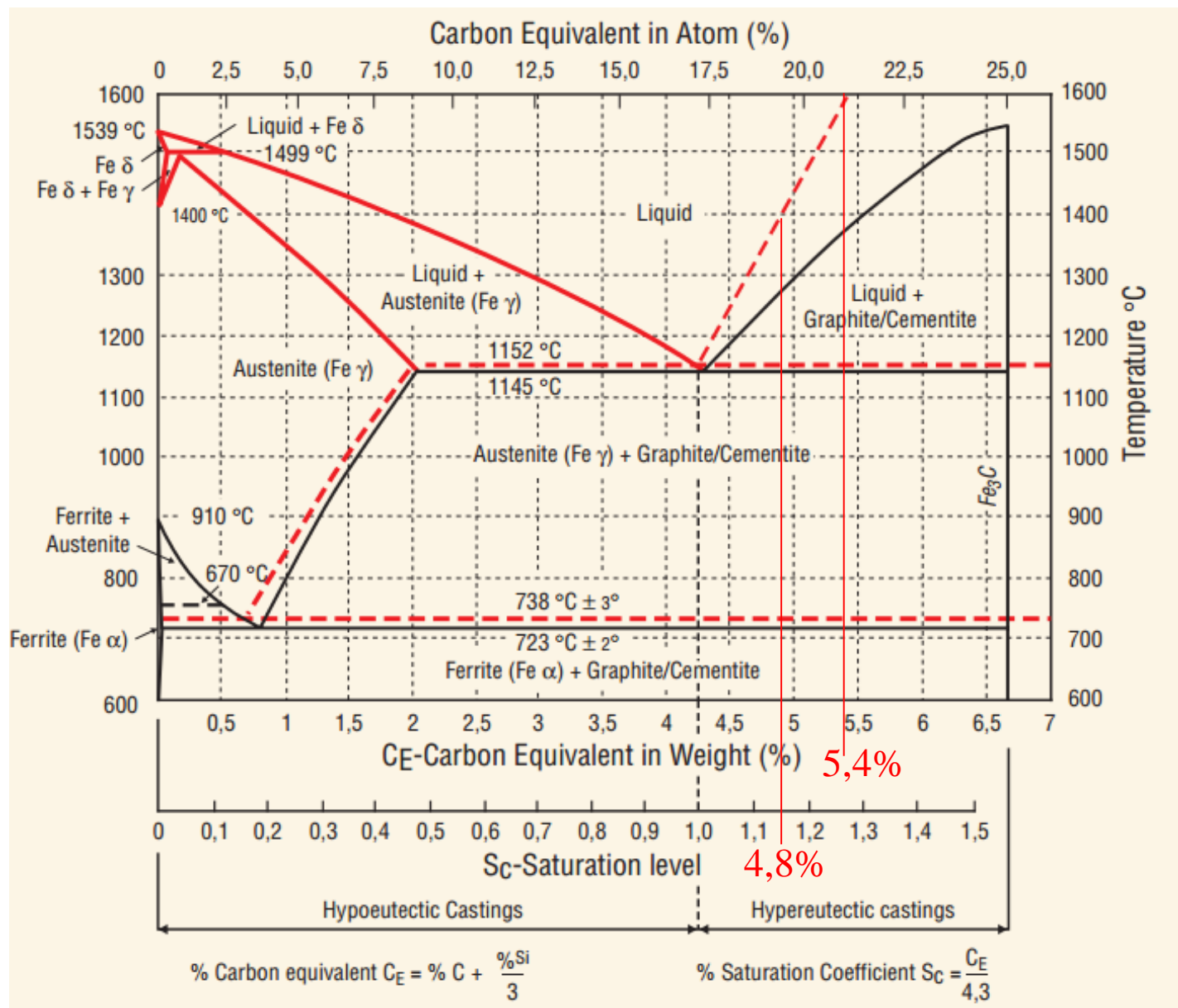
f_i é modelado por uma série de potências de Taylor

$$\log f_i = e_i^i \cdot \%i + r_i^i \cdot \%i^2$$

Coeficientes de interação henrianos (tabelados)



Conhecendo o limite de solubilidade do C no Fe líquido determine o ΔG° de dissolução do C no Fe. Dados: $e_C^C = \frac{158}{T} + 0,0581$.





SOLUÇÃO

$$\langle C \rangle = \underline{C}$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln k = -R.T.\ln \frac{h_C}{a_C}$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln(f_C \%C)$$

$$\log f_C = e_C^C . \%C$$

T(°C)	e_C^C	f_C	h_C
1400	0,153	5,425	26,04
1600	0,142	5,845	31,56

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$1400^\circ\text{C} \quad -10835,841 \quad \text{cal/mol} = \Delta H^\circ - 1673 \times \Delta S^\circ$$

$$1600^\circ\text{C} \quad -12847,085 \quad \text{cal/mol} = \Delta H^\circ - 1873 \times \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 5988,22 - 10,056T$$

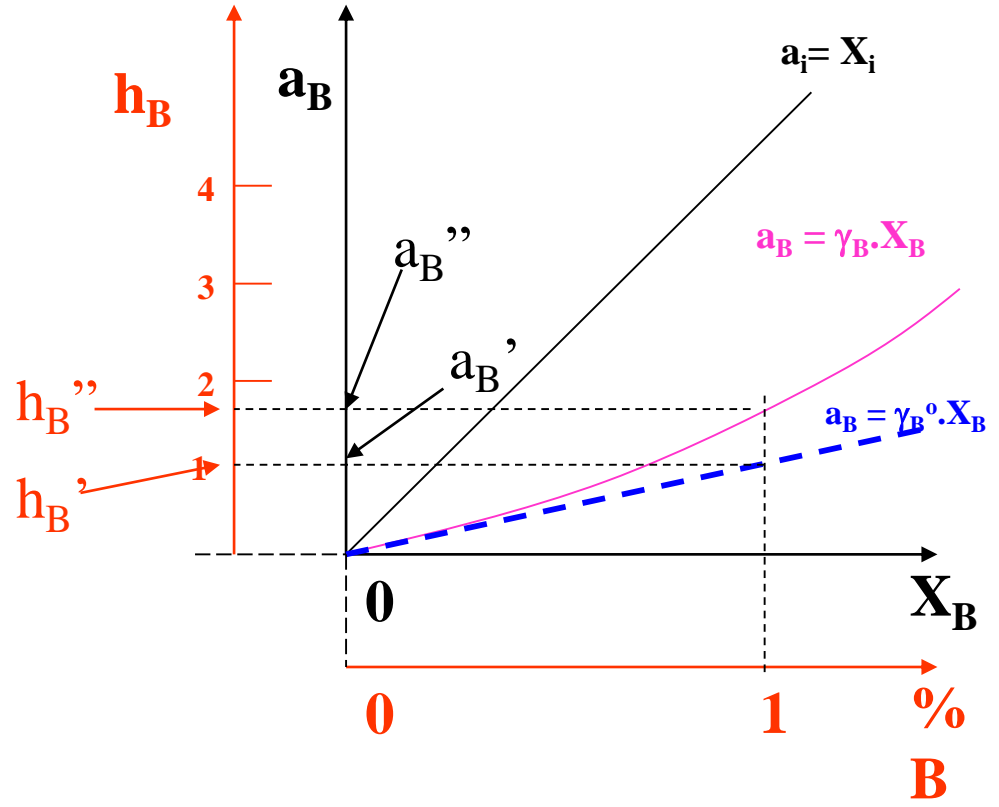
$$\Delta G^\circ = 5400 - 10,1T$$

Conversão de escalas de atividade

geometricamente, $\frac{a_B'}{a_B''} = \frac{h_B'}{h_B''}$

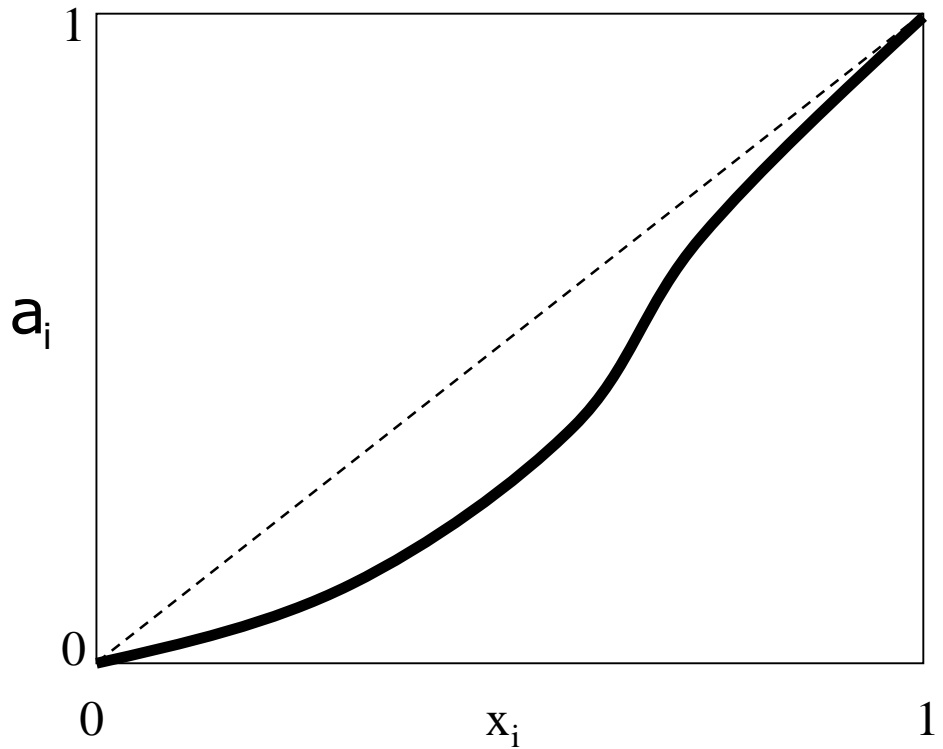
$$\frac{\gamma^o \cdot X_B}{\gamma \cdot X_B} = \frac{1.\%B}{f_B \cdot \%B}$$

$$f_B = \frac{\gamma_B}{\gamma_B^o}$$



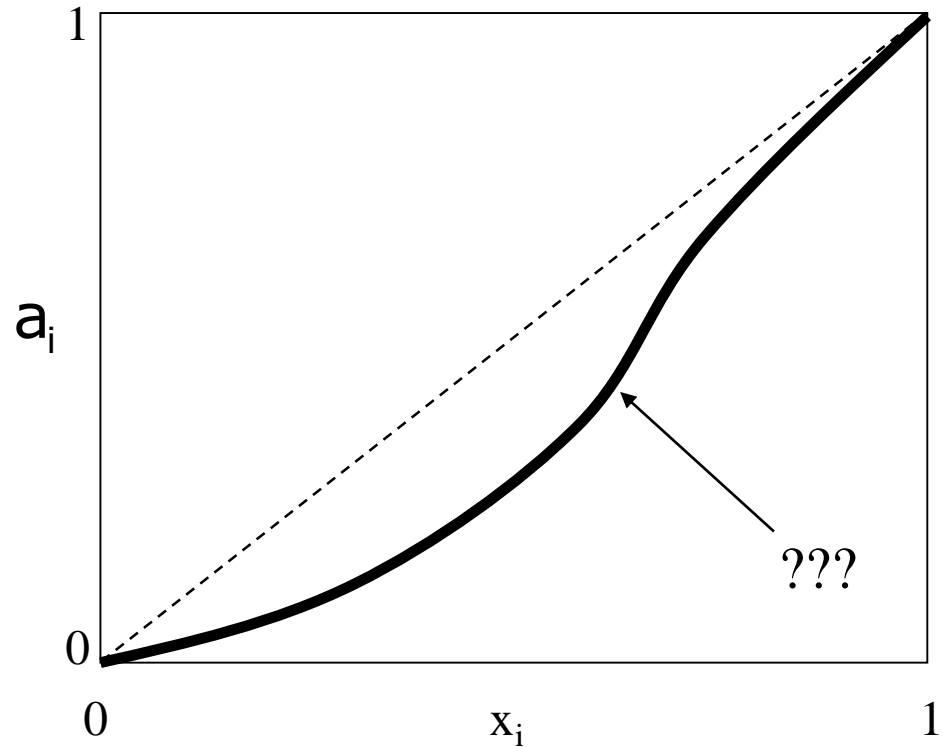
Sistemas Multicomponentes

- Tratamento anterior:
Soluções **Binárias**
Diluídas
- Exemplo:
Fe-C
- $a_C = f(x_C)$
ou
- $\gamma_C = f(x_C)$



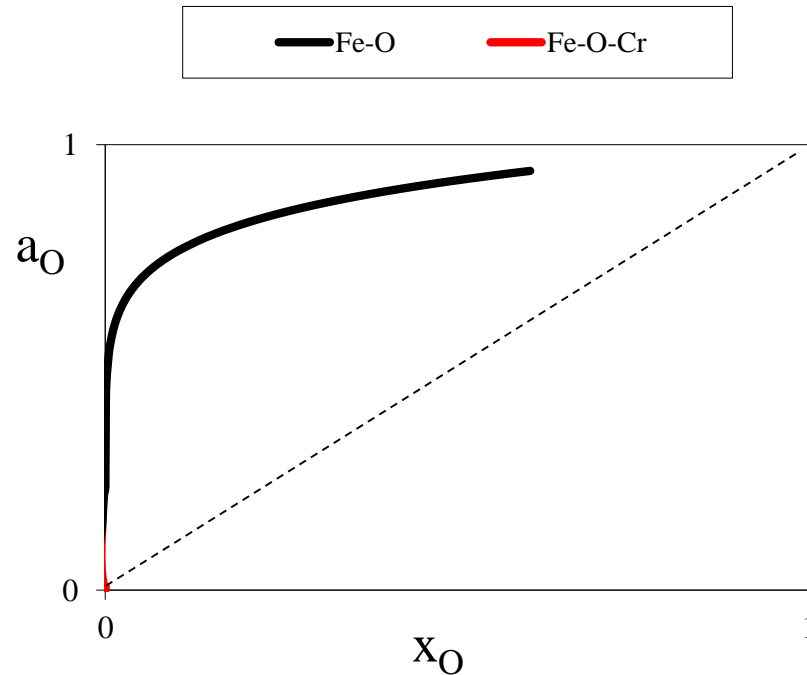
Sistemas Multicomponentes

- 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

- 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

- 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...

Sistemas Reais

	C	Mn	P	S	Si	Al	Cr	Ni
I	0,04	1,52	0,005	0,001	0,33	0,035	0,16	0,012
II	0,07	1,52	0,021	0,003	0,21	0,043	0,02	0,19

Sistemas Multicomponentes

- Wagner, Carl*
 - Estudou o efeito dos **demais solutos** sobre um determinado **soluto**.
 - Para isso, utilizou a variação 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 a função:

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

* Ref: WAGNER, Carl. 1952. *Thermodynamics of Alloys*. London : Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1952. pp. 31-53.

Sistemas Multicomponentes

- Procedimento de Wagner:
 - Desenvolvimento em Série de Taylor* da função $\ln \gamma_B$ 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.

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

$$\ln \gamma_B^0 +$$

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

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

Termo de 2ª. ordem do Desvio da Lei de Henry

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

Termos de 2ª. ordem dos Efeitos de C, D e E sobre B

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

$$\ln \gamma_B^0 +$$

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

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

$\cong 0$ - 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

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

$$\ln \gamma_B^0 +$$

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**

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

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



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

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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