

Capítulo 4. Físico química de soluções “simples”

Capítulo 4. Físico química de soluções “simples”	1
1. Introdução	2
2. Modelos de Soluções	2
2.1. Como descrever matematicamente a energia livre de diferentes fases?	2
2.1.1. Elementos Puros	2
2.1.2. Estado de Referência para Elementos Puros	3
3. Modelos para soluções sólidas e líquidas	4
3.1. Solução Ideal	4
3.2. Solução Regular	7
3.2.1. Pares A-B: $N_0 X_A Z X_B$	8
3.2.2. Pares A-A: $\frac{1}{2} N_0 X_A Z X_A$	8
3.2.3. Pares B-B: $\frac{1}{2} N_0 X_B Z X_B$	8
3.3. Formalismo Quadrático de Darken	10
3.4. Solução Regular- Coordenações Diferentes	11
3.5. Modelo de Sub-redes (sub-lattices) ou Compound Energy Formalism (CEF)	12
4. Aplicação de Polinômios	16
5. Propriedades das soluções de mais alta ordem a partir de binários	18
6. Modelos Termodinâmicos para as propriedades das Escórias	20

1. Introdução

Soluções são misturas de constituintes (que podem ser elementos ou substâncias). As soluções foram apresentadas no capítulo 3 através de Leis empíricas que descrevem seu comportamento. Entretanto, diversos modelos físico-químicos podem ser aplicados com sucesso para melhor compreender o comportamento das soluções e, até, para ajudar a realizar previsões “educadas” quando dados experimentais não estão disponíveis.

2. Modelos de Soluções

Nem sempre é possível medir as propriedades termodinâmicas para todas as composições e temperaturas de interesse de um sistema. Uma das alternativas para tentar resolver este problema é a formulação de modelos de soluções, que possam ser ajustados aos dados medidos e permitam realizar previsões razoáveis do comportamento do sistema fora das áreas em que existem medidas, tanto interpolando como extrapolando.

Além disto, modelos podem ser muito úteis para a compreensão do comportamento das soluções, do ponto de vista físico-químico.

O enfoque usualmente empregado para a previsão das propriedades termodinâmicas das soluções consiste em modelar a variação da propriedade associada ao processo de mistura. De forma geral, os modelos mais comuns são focados em obter descrições da energia livre de Gibbs das fases, soluções ou misturas.

2.1. Como descrever matematicamente a energia livre de diferentes fases?

Para uma descrição consistente de um sistema, em primeiro lugar é necessário obter-se um método para descrever a energia livre dos elementos puros em diferentes fases para, a seguir, propor modelos para a variação das energias livres associadas aos processos de misturas. Normalmente, nos algoritmos de cálculo manual, empregamos como “zero” ou referência para o cálculo a energia livre de Gibbs de determinada fase a temperatura e pressão do processo.

Isto é, para o processo de mistura $x_A A_L + x_B B_L = A - B$

Calculamos a variação de energia livre no processo de mistura:

$\Delta G_m = G_{A-B} - (x_A G_{A_L} + x_B G_{B_L})$ e tomamos $G_{A_L} = G_{B_L} = 0$ para T e P do processo de mistura.

Naturalmente, isto só precisa ser feito quando se deseja fazer um cálculo manualmente. Caso contrário, adotamos descrições mais ou menos completas para $G_{A_p} = f(P, T)$ e $G_{B_p} = g(P, T)$.

2.1.1. Elementos Puros

A maioria dos cálculos de equilíbrio de interesse em metalurgia envolvem pressão e temperatura constante, razão pela qual a minimização da energia livre de Gibbs é utilizada como critério de equilíbrio. Existem relações bem definidas entre Cp, H, S e G de uma substância, como visto nos capítulos anteriores. Dependendo da faixa de temperatura a que se aplicam podem aparentemente contradizer as teorias da física, uma vez que é esperado,

para baixas temperaturas, que $C_p \rightarrow 0$ e que descrições do tipo $C_p = gT + aT^3$ sejam adequadas [61Lew, por ex.]. Uma relação empregada com frequência é aquela proposta por Kubaschewski:

$$\begin{array}{rcl}
 C_p = & & m_3 \quad +m_4 T \quad +m_5 / T^2 \quad +m_6 T^2 \\
 H = & m_1 & +m_3 T \quad +m_4 T^2/2 \quad +m_5 / T \quad +m_6 T^3/3 \\
 S = & & m_2 +m_3 \ln T \quad +m_4 T \quad -m_5 / (2T^2) \quad +m_6 T^2/2 \\
 G = & m_1 - m_2 T & +m_3 T(1 - \ln T) \quad -m_4 T^2/2 \quad -m_5 / (2T) \quad -m_6 T^3/6
 \end{array}$$

A vantagem evidente da descrição sob a forma de polinômio é a facilidade de manipulação algébrica. Os termos propostos por Kubaschewski, refletem, além disto, vasta experiência no ajuste empírico de polinômios a função C_p nas faixas de temperatura usualmente de interesse metalúrgico. (Note que a proporção que se ultrapassa θ_{Debye} mais deveria C_v se aproximar de um valor “constante”: e C_p ?).

2.1.2. Estado de Referência para Elementos Puros

Enquanto é possível obter valores absolutos de C_p e S (conforme a terceira lei da termodinâmica), o mesmo não acontece para H e G . Assim é necessário definir um estado de referência para a entalpia e para a energia livre. O estado de referência mais comum adotado para a entalpia é o estado SER, discutido anteriormente. Este “zero” fixa, em conjunto com a terceira lei da Termodinâmica, o “zero” para a energia livre de um elemento puro i , ${}^{\circ}G_{i, \Phi}^T$, que é referida a entalpia de sua forma estável Φ a 298.15K ($H^{298.15K}_{i, \Phi}$) é denominada GHSE*Ri* (o superscrito T indica que G é função da temperatura).

$$GHSE*Ri* = {}^{\circ}G_{i, \Phi}^T - {}^{\circ}H_{i, \Phi} (298.15 \text{ K})$$

Expressões para GHSE*Ri* em função da temperatura são dadas no banco de dados do SGTE [91Din].

A energia livre do elemento i em uma estrutura (fase) Π (${}^{\circ}G_{i, \Pi}^T$) pode ser descrita da mesma forma, e também é dada por Dinsdale, 1991 [91Din]. A diferença entre ${}^{\circ}G_{i, \Pi}^T$ e ${}^{\circ}G_{i, \Phi}^T$ é frequentemente denominada “lattice stability” do elemento i na fase Π .

Isto é:

$$\begin{aligned}
 {}^{\circ}G_{i, \Pi}^T - {}^{\circ}H_{i, \Phi} (298.15 \text{ K}) &= {}^{\circ}G_{i, \Pi}^T - {}^{\circ}G_{i, \Phi}^T + GHSE*Ri* = \\
 &[\text{Lattice Stability } \Pi] + GHSE*Ri*
 \end{aligned}$$

Os modelos mais simples (principalmente os modelos pioneiros de Larry Kaufman e colaboradores) consideram, para fins de modelamento do diagrama de fase, que GHSE*Ri* não influencia nos resultados e trabalham, portanto, apenas com “lattice stabilités”. Neste caso, uma das fases do elemento (normalmente aquela que é estável a temperatura ambiente) é escolhida como estado de referência e tem sua energia livre fixada em zero a qualquer temperatura. A principal dificuldade associada a este enfoque é a impossibilidade do emprego dos dados para cálculos de variação de entalpia, por exemplo, balanços térmicos.

3. Modelos para soluções sólidas e líquidas

Conhecidas as propriedades dos elementos puros nas diversas fases possíveis (e.g. Fe CCC, CFC, HCP, Líquido, Gás) é necessário considerar o efeito de elementos em solução nestas fases, sobre suas propriedades termodinâmicas.

De forma geral, para uma solução substitucional qualquer, pode-se expressar a energia livre da solução como:

$$G_m^\phi = \sum_i x_i^o G_i^\phi + \Delta G_m^{ideal} + \Delta G_m^{excesso} \quad \text{Eq. 1}$$

Nesta equação, o termo “excesso” retrata, em geral, o desvio em relação a idealidade de uma solução real.

3.1. Solução Ideal

Quando avaliamos, anteriormente, as propriedades parciais molares de uma solução, verificamos que, para a uma propriedade qualquer da solução, (em particular a entalpia):

$$\Delta H_m = \sum_{i=1}^c \Delta \bar{H}_i X_i \quad \text{Capítulo 2}$$

assim, no caso da energia livre de Gibbs,

$$\Delta G_m = \sum_{i=1}^c \Delta \bar{G}_i X_i$$

Lembrando a definição de atividade:

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}} = e^{\frac{\bar{G}_i - G_i^0}{RT}} \rightarrow \Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i$$

Para uma solução ideal, em que $a_i = X_i$ então:

$$\Delta G_m^{ideal} = \sum_{i=1}^c \Delta \bar{G}_i X_i = \sum_{i=1}^c X_i RT \ln a_i = RT \sum_{i=1}^c X_i \ln X_i$$

Este resultado pode ser deduzido, também, através da termodinâmica estatística.

Bolzmann¹ propôs que a entropia decorrente da configuração de um sistema pode ser quantificada através da fórmula:

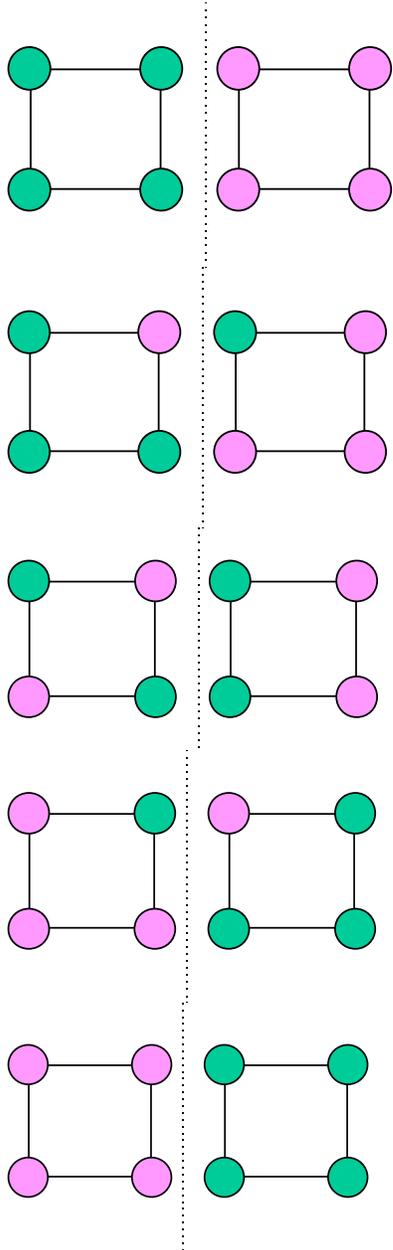
$$S = k \ln \Omega \quad \text{Eq. 2}$$

¹ Ludwig Boltzmann foi um cientista austríaco a frente de seu tempo (1844-1906).

onde k é a constante de Boltzmann e Ω mede o número de configurações possíveis para o sistema.

Uma maneira simplificada de compreender este comportamento pode ser apresentada em um exemplo simples, em que tem-se quatro “átomos” de um tipo, e quatro de outro tipo.

Quantifica-se os arranjos possíveis para cada uma das configurações que o sistema pode ter:



No caso em que todos os “átomos” não estão “misturados”:

$$\Omega_{4:0} = 1$$

Isto é, só há um modo de organizar os “átomos” se os 4 de um tipo estão a esquerda e nenhum a direita.

Quando um átomo passa para a direita²:

$$\Omega_{3:1} = \frac{4!}{3!1!} \times \frac{4!}{1!3!} = 16$$

Quando dois átomos passam para a direita:

$$\Omega_{2:2} = \frac{4!}{2!2!} \times \frac{4!}{2!2!} = 36$$

$$\Omega_{1:3} = \frac{4!}{3!1!} \times \frac{4!}{1!3!} = 16$$

$$\Omega_{0:4} = 1$$

$$\Omega_{total} = \frac{8!}{4!4!} = 70 = \sum_i \Omega_{i:4-i}$$

² O símbolo $n!$ representa o produto de todos os números inteiros desde 1 a n . Lê-se “n fatorial”.

Figura 1 Configurações possíveis em um sistema binário, contendo 4 átomos de cada espécie e um número de coordenação³ $Z=4$

Nota-se que a configuração mais provável tem probabilidade maior que 50% (36/70). Para sistemas de muitas partículas, observa-se que o número de arranjos da configuração mais provável é significativamente maior que a soma de todos os outros e se aproxima muito do número total de arranjos.

Assumimos que uma solução ideal seja aquela em que a única variação de energia livre associada ao processo de mistura seja aquela causada pelo aumento de entropia configuracional.

Assim, se calcularmos a entropia configuracional antes e depois do processo de mistura, poderemos calcular a variação de entropia na mistura e, conseqüentemente, a variação de energia livre de Gibbs associada ao processo de mistura.

Para um mol de solução (N_0 átomos), contendo N_A átomos de A e N_B átomos de B, podemos calcular, portanto:

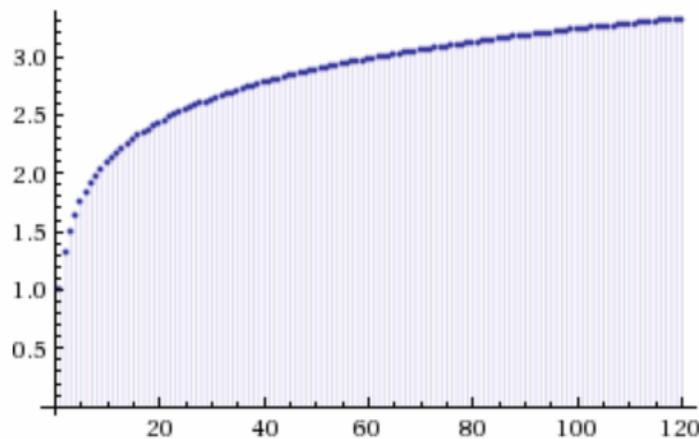
$$\Omega_{total} = \frac{N_0!}{N_A!N_B!} \quad \text{Eq. 3}$$

Aproximando este valor como sendo o número de arranjos da configuração mais provável, podemos calcular a entropia, segundo a relação de Boltzmann:

$$S = k \ln \Omega_{total} = k \ln \frac{N_0!}{N_A!N_B!} = k \ln N_0! - k \ln N_A! - k \ln N_B!$$

A relação de Stirling⁴, para grandes números, permite aproximar:

$$\ln N! = N \ln N - N$$



³ O número de coordenação é o número de “primeiros vizinhos” de um átomo no arranjo em questão.

⁴ James Stirling foi um matemático escocês que viveu entre 1692 e 1770. Para uma demonstração, consulte a Wikipedia em “Stirling’s approximation”

Figura 2 A aproximação de Stirling. O valor da diferença entre $\ln N!$ e $N \ln N - N$ calculado usando Wolfram Alpha é apresentado na figura. Observe que o fatorial de 120 é aproximadamente $6,69 \times 10^{198}$ e a diferença parece se aproximar assintoticamente a algo inferior a aproximadamente 4.

$$\begin{aligned}
 S &= k \ln N_0! - k \ln N_A! - k \ln N_B! = k(N_0 \ln N_0 - N_0 - (N_A \ln N_A - N_A) \\
 &\quad - (N_B \ln N_B - N_B)) \\
 S &= k(N_0 \ln N_0 - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B - N_0 + N_A + N_B) \\
 \text{como } N_A + N_B &= N_0, \\
 S &= kN_0(\ln N_0 - \frac{N_A}{N_0} \ln N_A - \frac{N_B}{N_0} \ln N_B) \\
 \text{como } \frac{N_A}{N_0} &= X_A, \quad X_A + X_B = 1 \quad e \quad R = kN_0 \\
 S &= R((X_A + X_B) \ln N_0 - X_A \ln N_A - X_B \ln N_B) \\
 S &= -R(X_A \ln(\frac{N_A}{N_0}) + X_B \ln(\frac{N_B}{N_0})) = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)
 \end{aligned}$$

Como os componentes puros que formarão a mistura tem apenas uma configuração possível, têm entropia configuracional igual zero.

Logo a variação de entropia de mistura será, para uma solução ideal:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_m^{ideal} &= -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) - 0 - 0 \\
 \Delta G_m^{ideal} &= \Delta H_m^{ideal} - T\Delta S_m^{ideal} = 0 + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \\
 \Delta G_m^{ideal} &= RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)
 \end{aligned}$$

Este resultado é, obviamente, consistente com a dedução através das quantidades parciais molares e da definição de atividade, mas emprega apenas a equação de Boltzmann em sua dedução.

A variação de energia livre na formação de soluções reais, frequentemente desvia tanto no termo independente da temperatura (entalpia de mistura) como no termo dependente da temperatura. Neste caso, é comum dizer-se que há uma contribuição não-configuracional para a entropia.

3.2. Solução Regular

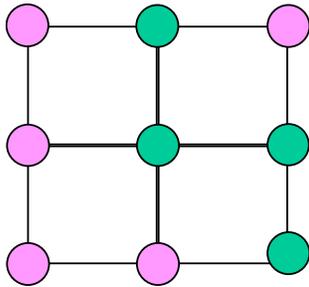
O modelo de solução ideal assume que os átomos dos diferentes tipos não interagem entre si. Um modelo um pouco mais sofisticado assume que os diferentes “pares” que podem existir na solução (A-A, B-B e A-B) têm energias diferentes, e a energia interna pode ser calculada como a soma das energias de todos os pares.

O modelo de solução regular assume que:

- a) o processo de mistura ocorre sem mudança de volume,
- b) toda a entropia é configuracional,
- c) a energia interna da solução provém da interação entre átomos e seus primeiros vizinhos,
- d) a coordenação dos átomos é a mesma antes e depois da mistura,
- e) a interação entre os átomos não afeta sua distribuição (aleatória como na solução ideal)

Seguindo este critério, a variação de entropia na formação de uma solução regular será a mesma de uma solução ideal. Precisamos calcular a energia interna da solução e dos elementos antes de serem misturados.

Tomando um mol de solução e assumindo a configuração abaixo para a solução, cada átomo tem Z primeiros vizinhos:



Para contar o número de pares A-B, por exemplo, podemos adotar a seguinte estratégia:

Como o arranjo dos átomos é randômico, dos Z vizinhos de cada átomo, ZX_A serão átomos de A e ZX_B serão átomos de B.

Contando, para cada átomo de A (N_0X_A átomos), quantos vizinhos são átomos B (ZX_B), teremos o número de pares A-B:

3.2.1. Pares A-B: $N_0X_A ZX_B$.

A contagem dos pares não mistos (A-A ou B-B) pode seguir a mesma estratégia com uma pequena modificação: se contamos o número de vizinhos de átomos A que são átomos A, contaremos cada par A-A duas vezes! Assim, obtemos para o número de pares:

3.2.2. Pares A-A: $\frac{1}{2} N_0X_A ZX_A$

3.2.3. Pares B-B: $\frac{1}{2} N_0X_B ZX_B$

Assim, a energia interna da solução será:

$$U_M = \epsilon_{A-B} N_0 X_A X_B + \frac{1}{2} \epsilon_{A-A} N_0 X_A^2 + \frac{1}{2} \epsilon_{B-B} N_0 X_B^2$$

Pelo mesmo argumento, antes da mistura, os N_0X_A átomos de A formarão $\frac{1}{2} N_0X_A Z$ pares A-A (pois todos os vizinhos são átomos de A) e os N_0X_B átomos de B formarão $\frac{1}{2} N_0X_B Z$ pares B.

Logo:

$$U_0 = \frac{1}{2} \epsilon_{A-A} N_0 Z X_A + \frac{1}{2} \epsilon_{B-B} N_0 Z X_B$$

$$\Delta U_m^{regular} = \epsilon_{A-B} N_0 Z X_A X_B + \frac{1}{2} \epsilon_{A-A} N_0 Z X_A^2 + \frac{1}{2} \epsilon_{B-B} N_0 Z X_B^2 - \frac{1}{2} \epsilon_{A-A} N_0 Z X_A - \frac{1}{2} \epsilon_{B-B} N_0 Z X_B$$

$$\Delta U_m^{regular} = N_0 Z (\epsilon_{A-B} X_A X_B + \frac{1}{2} \epsilon_{A-A} (X_A^2 - X_A) + \frac{1}{2} \epsilon_{B-B} (X_B^2 - X_B))$$

$$\Delta U_m^{regular} = N_0 Z (\epsilon_{A-B} X_A X_B + \frac{1}{2} \epsilon_{A-A} X_A (X_A - 1) + \frac{1}{2} \epsilon_{B-B} X_B (X_B - 1))$$

$$\Delta U_m^{regular} = N_0 Z (\epsilon_{A-B} X_A X_B - \frac{1}{2} \epsilon_{A-A} X_A X_B + \frac{1}{2} \epsilon_{B-B} X_B X_A)$$

$$\Delta U_m^{regular} = N_0 Z (\epsilon_{A-B} - \frac{1}{2} \epsilon_{A-A} + \frac{1}{2} \epsilon_{B-B}) X_A X_B = \alpha X_A X_B$$

Logo, a variação de energia livre de Gibbs na formação de uma solução regular será:

$$\Delta G_m^{regular} = \Delta H_m^{regular} - T \Delta S_m^{ideal}$$

$$\Delta G_m^{regular} = \Delta U_m^{regular} + P \Delta V_m^{regular} - RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad \text{como} \quad \Delta V_m^{regular} = 0$$

$$\Delta G_m^{regular} = \alpha X_A X_B - RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Este modelo introduz, então, um desvio da idealidade correspondente a entalpia de mistura. De uma forma geral, os termos associados a desvios da idealidade são chamados “termos de excesso”.

Poucas soluções obedecem, com rigor, o comportamento previsto pelo modelo de solução regular. Entretanto, este modelo é útil para demonstrar como interações entre soluto/solvente podem fazer aparecer desvios em relação à idealidade e representa o modelo mais simples de desvio da idealidade concebível, pois garante que o termo de excesso tenha valor nulo em ambos os extremos da composição química ($X_A=0$ e $X_B=0$).

Assim, para uma solução regular binária:

$$\Delta G_m^{excesso} = \alpha X_A X_B$$

Lembrando que as quantidades parciais molares podem ser obtidas das quantidades totais da solução através de:

$$\overline{\Delta B_1} = \Delta B_m + (1 - X_1) \frac{d\Delta B_m}{dX_1}$$

Tem-se:

$$\overline{\Delta G_A}^{excesso} = RT \ln \gamma_A = \alpha X_B^2 \quad \text{ou} \quad RT \ln \gamma_A = \alpha (1 - X_A)^2$$

Por este motivo, Darken propôs que o comportamento de soluções fosse avaliado através da variação do parâmetro $\alpha_{Darken} = \frac{\ln \gamma_A}{(1 - X_A)^2}$ em função da composição química da solução.

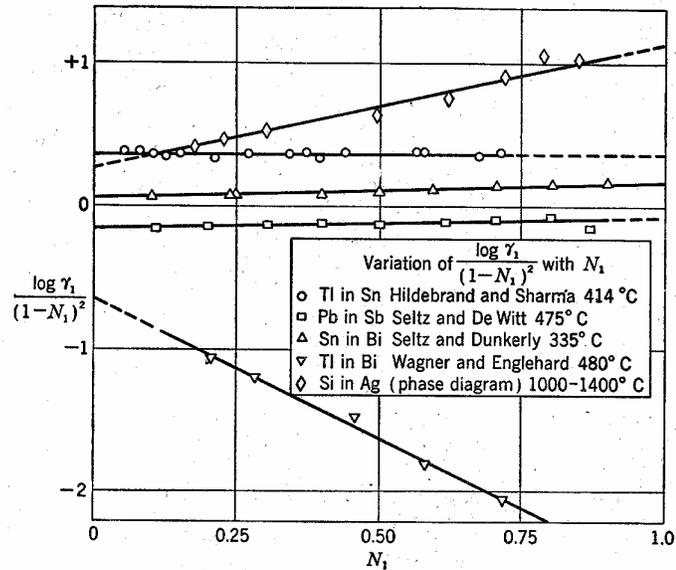


Figura 3 Gráfico de $\alpha_{Darken} = \frac{\ln \gamma_A}{(1 - X_A)^2}$ em função da fração molar do soluto que comprova o comportamento regular de diversas soluções metálicas (ver quadro no interior da Figura)

Se o parâmetro α_{Darken} apresentar valor independente da composição química, a composição tem comportamento regular. Darken observou, entretanto, que em soluções metálicas, o parâmetro apresenta, com freqüência, dependência linear com a fração molar. Para estes casos, Darken propôs o chamado formalismo quadrático, descrito a seguir.

3.3. Formalismo Quadrático de Darken

Para obter melhor ajuste ao comportamento do parâmetro α_{Darken} , descrito acima, Darken propôs a introdução de um termo adicional, dependente da concentração do soluto, na descrição do comportamento de uma solução, partindo do comportamento regular. Assim:

$$G_m = X_A G_A^o + X_B G_B^o + \Delta S_m^{id} + X_A X_B \alpha_{ab} + X_B M_b$$

Hillert, posteriormente, observou que este termo adicional é equivalente a uma mudança do estado de referência do soluto, como mostrado abaixo:

$$G_B^o = G_B^o + M_B$$

$$G_m = X_A G_A^o + X_B (G_B^o + M_B) + \Delta S_m^{id} + X_A X_B \alpha_{ab}$$

Estes coeficientes tem, naturalmente, relação com os parâmetros empíricos usuais para medir o comportamento de soluções. Pode-se demonstrar que:

$$\frac{\alpha_{ab}}{RT} = -\frac{1}{2}\epsilon_b^b$$

e

$$\frac{M_B}{RT} = \ln \gamma_B^o + \epsilon_b^b \left(X_B + \frac{X_A^2}{2} \right) \cong \ln \gamma_B^o + \frac{\epsilon_b^b}{2}$$

É possível mostrar que o formalismo quadrático de Darken tem algum fundamento físico-químico, bastando para tal que se assuma que a coordenação do soluto não é a mesma, como será visto a seguir.

Ban-ya⁵ aplicou com sucesso o formalismo quadrático de Darken a várias escórias, como exemplificado na Figura 4.

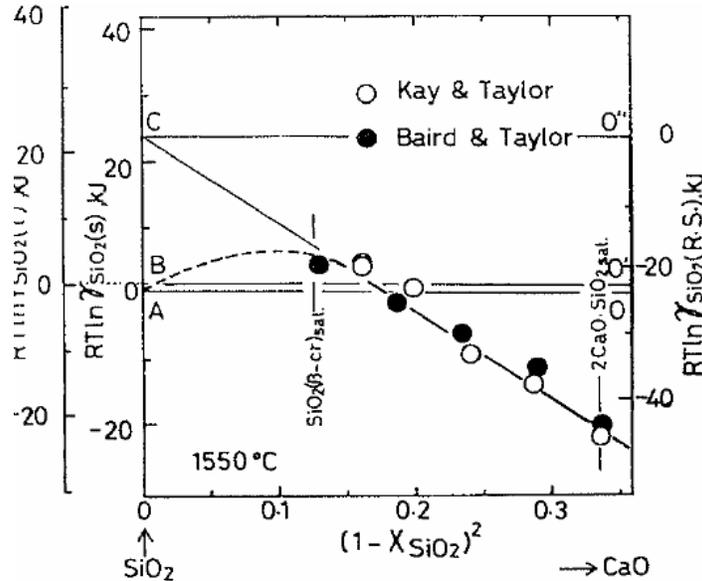


Figura 4 Coeficiente de atividade em solução CaO-SiO₂ calculado pelo formalismo quadrático de Darken, por Ban-ya. Observe o estado “padrão” da sílica que fica deslocado do ponto “logicamente esperado” (curva tracejada da figura).

Este modelo, que é equivalente ao formalismo quadrático de Darken é amplamente aplicado para o modelamento de soluções líquidas a base de ferro em programas de computador tais como Thermocalc.

3.4. Solução Regular- Coordenações Diferentes

O modelo de solução regular tem duas deficiências conceituais básicas:

⁵ Shiro Ban-Ya, ISIJ International, Mathematical Expression of Slag-Metal Reactions in Steelmaking Process by Quadratic Formalism Based on the Regular Solution Model, Vol.33 , No.1(1993) 2-11.

Se a energia dos pares mistos (A-B) não é igual a média dos pares (A-A e B-B) não se deve esperar que a mistura seja aleatória, isto é, que o número de vizinhos seja ZX_B . O soluto e o solvente não tem, necessariamente, a mesma coordenação.

Uma alternativa para aprimorar o modelo é levar em conta que a coordenação do soluto (B, por exemplo) não é a mesma do solvente (A), que prevalecerá na solução.

Assim,

$$\begin{aligned}
 U_0 &= \frac{1}{2} \varepsilon_{A-A} N_0 Z X_A + \frac{1}{2} \varepsilon_{B-B} N_0 Z X_B \\
 \Delta U_m^{regular} &= \varepsilon_{A-B} N_0 Z X_A X_B + \frac{1}{2} \varepsilon_{A-A} N_0 Z X_A^2 + \frac{1}{2} \varepsilon_{B-B} N_0 Z X_B^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_{A-A} N_0 Z X_A - \frac{1}{2} \varepsilon_{B-B} N_0 Z X_B \\
 \Delta U_m^{regular} &= N_0 Z ((\varepsilon_{A-B} X_A X_B + \frac{1}{2} \varepsilon_{A-A} (X_A^2 - X_A) + \frac{1}{2} \varepsilon_{B-B} (X_B^2 - X_B)) - \frac{1}{2} N_0 Z \varepsilon_{B-B}^0 X_B + \\
 &\quad \frac{1}{2} N_0 Z \varepsilon_{B-B} X_B) \\
 \Delta U_m^{regular} &= N_0 Z (\varepsilon_{A-B} X_A X_B + \frac{1}{2} \varepsilon_{A-A} X_A (X_A - 1) + \frac{1}{2} \varepsilon_{B-B} X_B (X_B - 1) - \frac{1}{2} N_0 Z \varepsilon_{B-B}^0 X_B + \\
 &\quad \frac{1}{2} N_0 Z \varepsilon_{B-B} X_B) \\
 \Delta U_m^{regular} &= N_0 Z (\varepsilon_{A-B} X_A X_B - \frac{1}{2} \varepsilon_{A-A} X_A X_B - \frac{1}{2} \varepsilon_{B-B} X_A X_B) + N_0 (\frac{1}{2} Z \varepsilon_{B-B} - \frac{1}{2} Z \varepsilon_{B-B}^0) X_B \\
 \Delta U_m^{regular} &= N_0 Z (\varepsilon_{A-B} - \frac{1}{2} \varepsilon_{A-A} + \frac{1}{2} \varepsilon_{B-B}) X_A X_B + \frac{N_0 (Z \varepsilon_{B-B} - Z \varepsilon_{B-B}^0)}{2} = \alpha X_A X_B + \beta X_B
 \end{aligned}$$

3.5. Modelo de Sub-redes (sub-lattices) ou Compound Energy Formalism (CEF)

O modelo de solução regular com várias sub-redes foi desenvolvido por Hillert e encontra ampla aplicação em soluções sólidas intersticiais e compostos (intermetálicos) ordenados que admitem alguma variação de estequiometria.

O modelo é também conhecido como “modelo da energia dos compostos” como se tornará evidente adiante.

Hillert supôs que, em determinadas soluções, a mistura entre as espécies presentes não ocorre de forma irrestrita, como considerado no caso de uma solução substitucional. Assim, enquanto numa solução substitucional a entropia configuracional seria decorrente da mistura dos diversos átomos ocupando os diferentes sítios da rede. No caso do modelo de sub-redes, a mistura somente ocorre em redes específicas. O modelo foi inicialmente concebido por Hillert para misturas de sais (apesar de que os resultados são válidos para outras soluções e são equivalentes, por exemplo, aos obtidos por Wagner e Schottky). Neste caso é razoável admitir que os ânions somente se misturam em uma “sub-rede” de sítios aniônicos, o mesmo acontecendo para os cations.

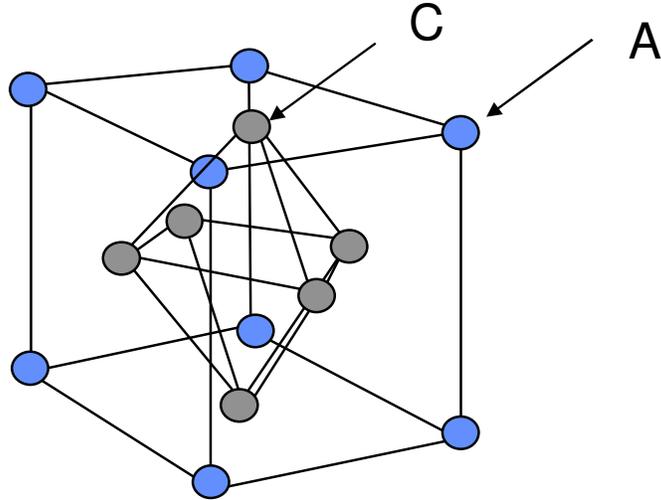


Figura 5 Esquema do modelo termodinâmico das sub-redes do A_aC_c com duas sub-redes. Um tipo de átomo ocupa as posições A e outro tipo de átomo ocupa as posições C. O composto NiAl, em superligas, tem esta estrutura de sub-redes, da mesma forma que os sais do tipo NaF.

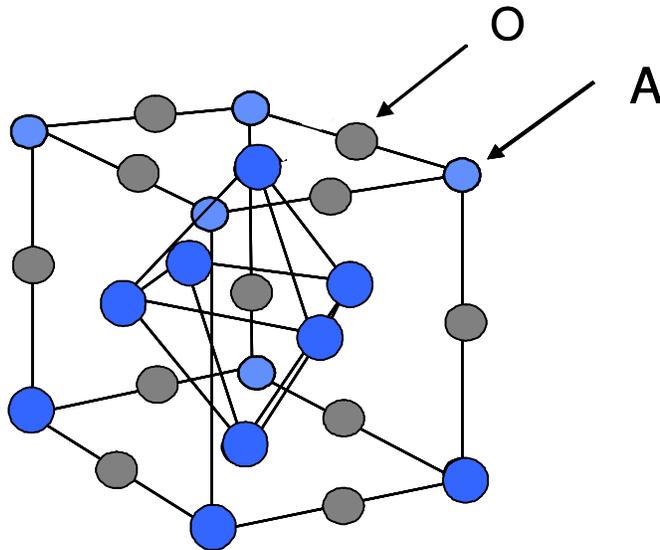


Figura 6 Esquema de modelo estrutural do ferro CFC. As posições azuis (A) são ocupadas pelo ferro e substitucionais e as posições cinza (O) são os sítios octaédricos, ocupados pelos intersticiais. Neste modelo, CFC é $(Fe, Ni, Mn, \dots)_1(C, N, Va)_1$

Se assumirmos que o composto pode dissolver elementos nas diferentes sub-redes, tendo uma fórmula geral $(A,B)_a(C,D)_c$ podemos adotar novas coordenadas de composição, mais convenientes:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + n_D}; \sum X_i = 1$$

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}; y_A + y_B = 1$$

$$y_C = \frac{n_C}{n_C + n_D}; y_C + y_D = 1$$

$$y_A = \frac{a+c}{a} X_A \quad y_B = \frac{a+c}{a} X_B$$

$$y_C = \frac{a+c}{c} X_C \quad y_D = \frac{a+c}{c} X_D$$

Assim, para um composto hipotético (A,B)_p(C,D)_q é razoável estimar a entropia configuracional como:

$$-\frac{S_m^{ideal}}{R} = p(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) + q(y_C \ln y_C + y_D \ln y_D)$$

onde y_i representa a fração de sítios ocupados por i em sua sub-rede⁶.

Este modelo é aplicado para compostos como carbonetos, sulfetos, sais iônicos, ligas contendo solutos intersticiais com bastante sucesso.

Uma questão interessante neste modelo é a escolha dos estados de referência. Em geral, escolhe-se os estados de referência mais simples. Assim, por exemplo:

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i {}^0G_i^\varphi + \Delta G_m^{ideal} + \Delta G_m^{excesso}$$

$$G_m^\varphi = y_A y_C {}^0G_{A_a C_c}^\varphi + y_A y_D {}^0G_{A_a D_c}^\varphi + y_B y_C {}^0G_{B_a C_c}^\varphi + y_B y_D {}^0G_{B_a D_c}^\varphi + \Delta S_m^{ideal} + \Delta G_m^{xs} \quad \text{Eq. 4}$$

Exemplo!

$$G_m^\varphi = y_{Nb} y_C {}^0G_{NbC}^\varphi + y_{Nb} y_N {}^0G_{NbN}^\varphi + y_{Ti} y_C {}^0G_{TiC}^\varphi + y_{Ti} y_N {}^0G_{TiN}^\varphi + \Delta S_m^{ideal} + \Delta G_m^{xs}$$

Neste caso, pode-se visualizar a energia livre da mistura como mostrado na Figura 7:

⁶ As quatro coordenadas y , neste caso, NÃO são independentes! Esta é uma propriedade importante quando se usa modelos de sub-redes.

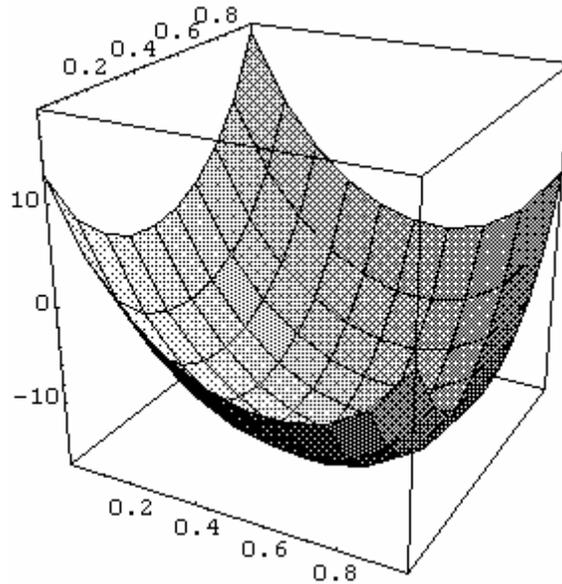
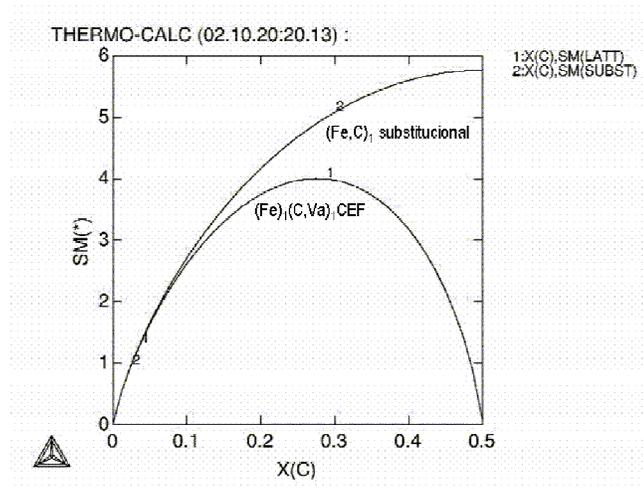


Figura 7 Energia livre de um composto como (Nb,Ti)(C,N). Cada extremo do diagrama representa um dos “end-members” NbC, TiC, NbN, TiN e sua energia livre de Gibbs de formação, como mostrado na Eq. 4 (${}^0G_{NbC}^\phi, {}^0G_{NbN}^\phi, {}^0G_{TiC}^\phi, {}^0G_{TiN}^\phi$)

É importante observar que o termo ΔG_m^{ideal} depende diretamente, portanto, do modelo de solução adotado, por representa, na parte entrópica, o modelo configuracional adotado⁷. A Figura 8 mostra um exemplo da contribuição configuracional para uma solução binária, em função do modelo de solução adotado. É evidente que este problema é de grande relevância no modelamento de soluções sólidas.



⁷ Os valores de ${}^{conf}G_m^\phi$ nem sempre são mostrados explicitamente pelos programas de termodinâmica computacional. Quando o efeito de sua escolha não é levado em conta corretamente, efeitos dramáticos podem ser observados.

Figura 8 Efeito da escolha do modelo de solução sobre a contribuição “configuracional” da energia livre calculada. CEF é o “*compound energy formalism*” ou modelo de sub-redes.^[7] A descrição adequada para uma estrutura CCC em que o carbono é intersticial seria a do CEF. Usar a descrição substitucional, neste caso, implicaria em compensar a diferença com um termo de “excesso” ajustado empiricamente.

4. Aplicação de Polinômios

Muito frequentemente os modelos físico-químicos de solução não são capazes de descrever satisfatoriamente o comportamento observado em soluções reais. Uma alternativa importante, neste caso, é o ajuste de polinômios para descrever a energia livre de excesso da solução.

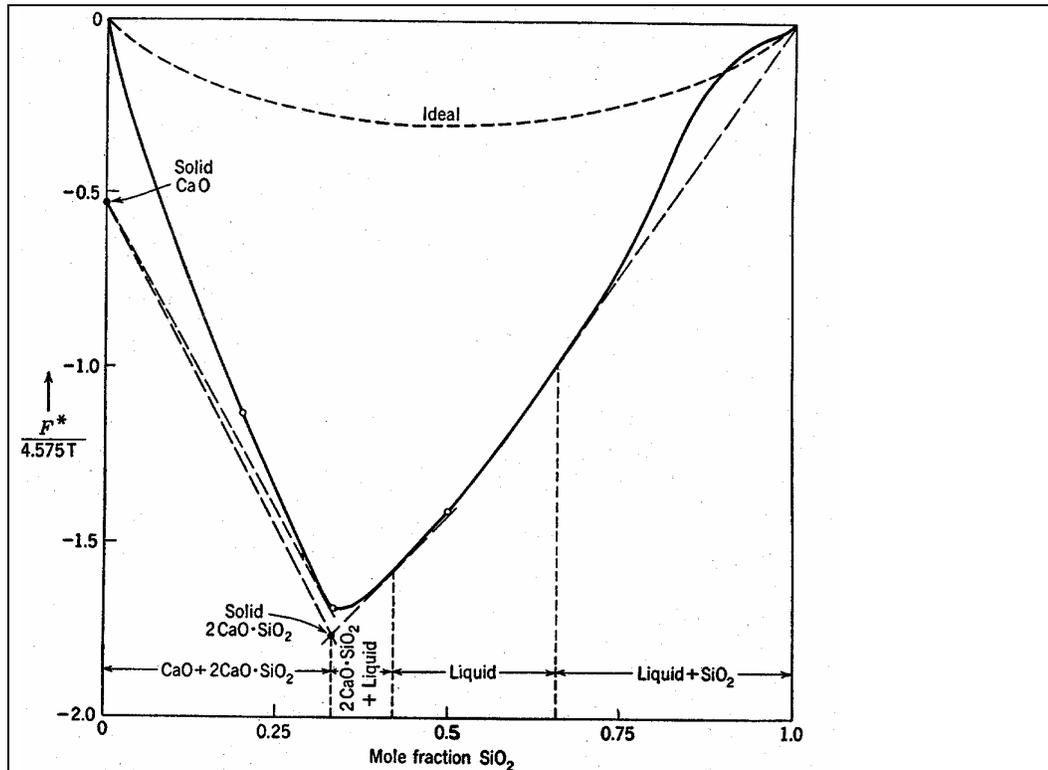


Figura 9 Variação da energia livre de mistura da fase líquida no sistema CaO-SiO₂ a 1873K. A curva “real” é bastante complexa e apresenta um desvio significativo em relação a uma mistura “ideal”, também apresentada na figura.

Um aspecto importante na seleção de um polinômio para descrever a energia livre de excesso é a adequação das equações que descrevem as propriedades das soluções ao tratamento em computador, com vistas, por exemplo, a aplicação de programas de cálculo de equilíbrio. Sob este aspecto, duas condições básicas têm sido buscadas nas representações de propriedades de soluções:

- a) que sejam de fácil diferenciação e integração, em computador e
- b) que permitam a extrapolação de dados para sistemas de mais alta ordem, de forma consistente.

Desta forma, expansões em série têm sido preferidas para a descrição da energia livre de excesso. Em particular, duas séries que atendem os requisitos acima e são consistentes com as propriedades básicas de ΔG_m^E (por exemplo, assumir valor zero para os elementos puros) são polinômios de Legendre e a representação conhecida como de Redlich-Kister.

A representação de Redlich-Kiester tem sido preferida por sua simplicidade. Para um sistema binário, a série é dada por um termo comum x_1x_2 multiplicado por uma série de potências de argumento (x_1-x_2) ou $(1-2x_1)$ multiplicadas por coeficientes que podem ser função da temperatura e pressão.

O termo comum garante que a função se anule para os elementos puros, enquanto que o uso do argumento (x_1-x_2) simplifica a expressão da energia livre em função de qualquer uma das duas variáveis de composição e garante que os máximos dos diferentes termos não ocorram na mesma composição, minimizando a correlação entre coeficientes..

A Eq. 5 apresenta a forma do polinômio de Redlich-Kiester para um sistema binário.

$$\Delta G_m^E = G_m^T = X_1 X_2 \sum_{v=0}^n L_v^T (X_1 - X_2)^v \quad \text{Eq. 5}$$

$$L_v^T = A_v + B_v T \quad \text{Eq. 6}$$

É interessante observar que o termo de ordem zero do polinômio de R-K representa uma solução regular, desde que o coeficiente adotado seja independente da temperatura.

Como os termos de ordem diferente de zero não são simétricos em relação à composição, cada termo tem um efeito diferente sobre o comportamento da energia livre de excesso em função da composição química (Figura 10). A observação (ou a estimativa) do desvio que determinado sistema apresenta em relação ao comportamento ideal é uma boa orientação sobre quais termos deverão (ou não) ser empregados para descrever a energia livre de excesso. Não se deve, necessariamente, usar todos os coeficientes em seqüência, nem tampouco considerar o efeito da temperatura sobre os coeficientes, se não houver forte indicativo desta necessidade.

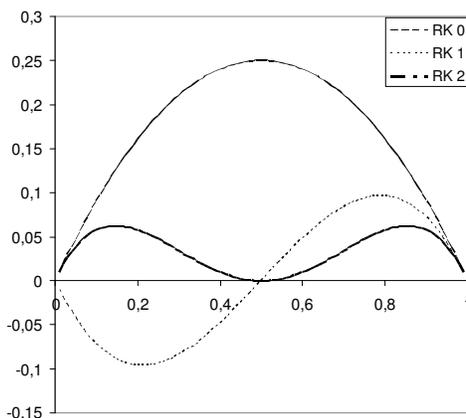


Figura 10 Forma dos três primeiros termos do polinômio de Redlich-Kiester em função da fração molar. Cada termo tem um efeito sensivelmente diferente sobre a energia livre de excesso em função da composição.

A principal vantagem da utilização de polinômios de Legendre ortogonais é a ausência de correlação entre os coeficientes da série. Assim, quando a precisão do cálculo permite, é possível reduzir o número de termos na expansão, e, quando dados mais exatos são conhecidos, novos termos podem ser acrescentados à série, sem necessidade de revisar os termos de mais baixa ordem.

5. Propriedades das soluções de mais alta ordem a partir de binários

Para descrever soluções ternárias ou de mais alta ordem com base em dados de sistemas binários, um critério deve ser estabelecido para prever e representar as propriedades das fases de mais alta ordem em função das de ordem mais baixa. Existem diversos métodos empíricos empregados para este fim. Todos envolvem a seleção de uma determinada composição em cada um dos binários, para a qual a energia livre de excesso é calculada, e a aplicação de um fator de ponderação a estes valores para determinar as propriedades da fase ternária. Lukas propôs duas condições ideais para estes modelos: a) que os três componentes de um sistema ternário sejam tratados da mesma forma e, b) que, quando em um ternário A-B-C, B e C são o mesmo elemento, o modelo reproduza o binário A-B ao longo de todas as composições. Estas condições são conflitantes, e apenas os modelos assimétricos satisfazem a condição (b), tratando um componente de forma diferenciada, não atendendo, portanto, a condição (a). O modelo mais comumente empregado é o modelo de Muggianu, embora existam diferentes possíveis modelos.

A discussão sobre o efeito desta escolha é antiga⁸. Entretanto, o efeito da escolha ainda é negligenciado, especialmente em sistemas muito assimétricos, como indica o exemplo da Figura 11.

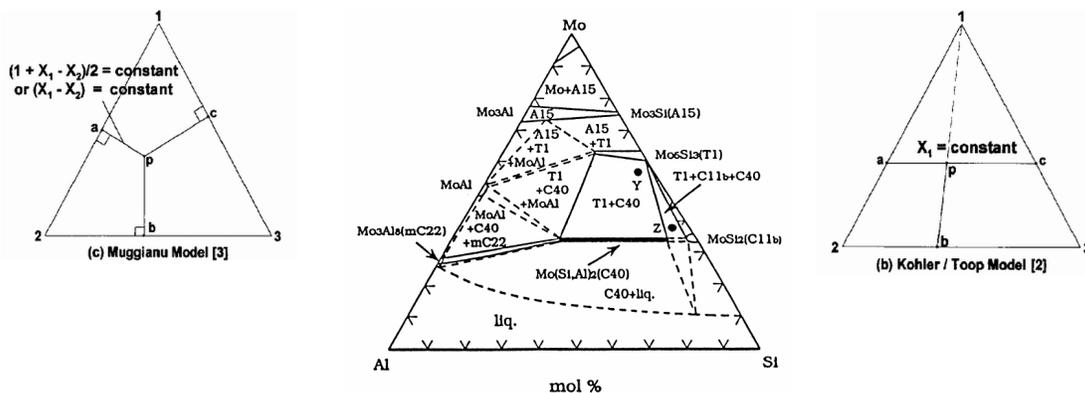


Figura 11 Em um sistema ternário em que há semelhanças entre algumas interações binárias (Mo-Al e Mo-Si, no caso, apresentam interações fortes) e discrepâncias fortes (Al-Si não formam compostos) o método de Kohler (à direita) é mais adequado do que o método de Muggianu (à esquerda) para a energia livre das soluções ternárias, como o líquido, por exemplo. (Pelton⁹ apresenta uma discussão interessante sobre o tema)

⁸ Ver, por exemplo, Ansara, I., C. Bernard, L. Kaufman, and P. Spencer, *A comparison of calculated phase equilibria in selected ternary alloy systems using thermodynamic values derived from different models*. CALPHAD, 1978. 2(1): p. 1-15

⁹ Pelton, A.D., *A general "geometric" thermodynamic model for multicomponent solutions*. CALPHAD, 2001. 25(2): p. 319-328.

Na maior parte das aplicações usuais de termodinâmica computacional, o modelo de Muggianu em conjunto com o polinômio de Redlich-Kister vêm sendo adotado, em função da facilidade de utilização e conversão e da consistência matemática. Para soluções líquidas diluídas com base em ferro (aços) é evidente que esta escolha é satisfatória. Para líquidos ou sólidos mais complexos, como escórias, por exemplo, modelos como o de Kohler poderiam ser mais adequados, em alguns casos.

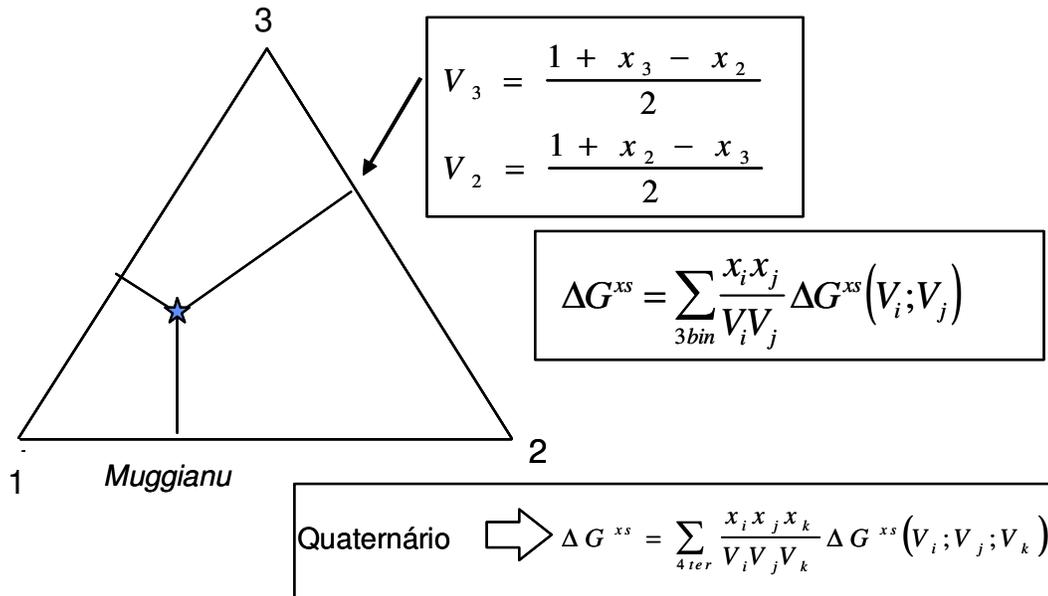
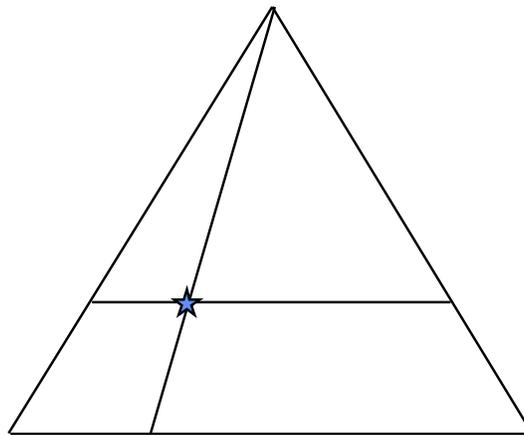


Figura 12 Método geométrico de Muggianu para a obtenção das propriedades de excesso de um sistema ternário. As propriedades dos binários são ponderadas segundo uma regra GEOMÉTRICA (não termodinâmica).



Kohler, Toop ou Bonnier

Figura 13 Método geométrico de Toop ou de Bonnier para a obtenção das propriedades de excesso de um sistema ternário. As propriedades dos binários são ponderadas segundo uma regra GEOMÉTRICA (não termodinâmica). Em alguns casos, em sistemas “assimétricos” (Mo-Si-Al ou CaO-MgO-SiO₂ são exemplos) este método faz previsões mais realistas.

6. Modelos Termodinâmicos para as propriedades das Escórias

Para a discussão dos modelos termodinâmicos para as propriedades de escórias é conveniente algum conhecimento sobre os modelos estruturais das escórias. Estes modelos são, portanto, discutidos no Capítulo 6.