

Capítulo 3. Cálculos de Equilíbrio Termodinâmico- Fundamentos e Exemplos

Capítulo 3. Cálculos de Equilíbrio Termodinâmico- Fundamentos e Exemplos	1
1. Introdução	2
2. Equilíbrio em Sistemas Reativos	3
2.1. Tabulações de variações de Energia Livre de Formação	3
2.1.1. Estados de Referência e Tabulações de ΔG°	3
2.2. Cálculos de Equilíbrio em sistemas Reativos	6
3. O Quociente das Atividades e a Constante de Equilíbrio	8
4. Soluções	10
4.1. Leis Experimentais do Comportamento das Soluções	10
4.1.1. Lei de Dalton	10
4.1.2. Lei de Raoult	11
4.1.3. Lei de Henry	12
4.1.4. Cálculo da Atividade na Região da Lei de Henry	13
4.1.5. Desvio da Idealidade	16
4.1.6. Miscibilidade Parcial	20
4.2. Lei de Sievert	22
4.3. Um cálculo de equilíbrio entre solutos diluídos no ferro, utilizando a Lei de Henry e a Lei de Sievert	24
4.4. Um método mais simples para usar os dados de formação de solução diluída	27
4.5. Uma formulação “não-clássica”	32
5. Interações entre Solutos	33
5.1. O Formalismo de Wagner para a interação	34
5.1.1. Interações expressas em fração molar ou fração atômica	34
5.1.2. Interações expressas em percentagem em peso	34
5.2. Exemplos de interações calculadas	38
5.2.1. Fe-Si-O	38

1. Introdução

Definidas as condições de equilíbrio, no Capítulo anterior, ou conhecido o critério de equilíbrio (G mínimo para um sistema a P e T constante, é necessário encontrar métodos para realizar os cálculos de uma forma prática.

A metodologia geral de cálculo através da minimização da energia livre do sistema pode ser descrita pelos seguintes passos, resumidos na Figura 1.

Definidos os elementos químicos existentes no sistema e as quantidades de cada um, é necessário identificar as fases que podem ser formadas. Se existir uma expressão para a energia livre de Gibbs de cada fase em função de P , T e composição química, é possível formular uma expressão geral para a energia livre total do sistema

$$\text{como } G_{TOTAL} = \sum_{\text{todas as fases}} n_{fase} G^{fase}.$$

O problema geral consiste em determinar o mínimo desta expressão sujeito as limitações de que a composição química de cada fase tem de somar 100% e que os elementos presentes no sistema devem se distribuir entre as fases, respeitando a conservação da massa. É evidente que, quando o mínimo for identificado, normalmente diversas fases terão $n_{fase} = 0$.¹

Critério de equilíbrio: A P e T constantes, $G'_{sistema} = G_{Total}$ do sistema será mínimo.

Quais elementos existem no sistema?

Quais fases podem existir?

G de cada fase pode ser calculado:

$$G^{\alpha} = f(P, T, \%E_1, \%E_2, \dots, \%E_{n-1})$$

$$G^{\beta} = g(P, T, \%E_1, \%E_2, \dots, \%E_{n-1})$$

⋮

$$G^{\phi} = h(P, T, \%E_1, \%E_2, \dots, \%E_{n-1})$$

Minimizar G_{Total} sujeito às limitações descritas:

$$G_{TOTAL} = n_{\alpha} G^{\alpha} + n_{\beta} G^{\beta} + \dots + n_{\phi} G^{\phi}$$

$$n_1 = n_{\alpha} \%E_1^{\alpha} + n_{\beta} \%E_1^{\beta} + \dots + n_{\phi} \%E_1^{\phi}$$

$$n_2 = n_{\alpha} \%E_2^{\alpha} + n_{\beta} \%E_2^{\beta} + \dots + n_{\phi} \%E_2^{\phi}$$

⋮

$$n_c = n_{\alpha} \%E_c^{\alpha} + n_{\beta} \%E_c^{\beta} + \dots + n_{\phi} \%E_c^{\phi}$$

$$\sum_{i=1}^c \%E_i^{\phi} = 100 \quad \text{para cada fase}$$

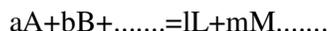
Figura 1 O processo de cálculo do equilíbrio em um sistema através da minimização da energia livre de Gibbs

¹ A regra das fases de Gibbs é um modo de determinar quantas fases podem estar presentes em determinado sistema.

2. Equilíbrio em Sistemas Reativos

Há diversas maneiras equivalentes de tratar o equilíbrio em sistemas reativos. A maneira classicamente adotada em siderurgia é estabelecer como critério de equilíbrio a P e T constante o mínimo da função Energia Livre de Gibbs, G. Esta será a formulação adotada aqui. É importante notar que esta formulação é equivalente às demais formulações adotadas por outros autores, como DeHoff, DeGrott entre outros.

Uma reação química qualquer pode ser expressa como:



É possível (e conveniente) tabular a variação da Energia Livre de Gibbs associada a esta reação. A maneira mais simples de fazê-lo é assumindo que todos os reagentes e produtos se encontram no seu estado de referência (estado “padrão”).

A vantagem desta metodologia é reduzir o número de tabelas necessárias, facilitar a comparação de resultados obtidos por diferentes pesquisadores e, idealmente, facilitar ao usuário a compreensão do estado a que os dados se referem.

É importante notar que, como G é função de estado, a reação não precisa efetivamente ocorrer com os elementos em seu estado de referência nem a pressão de 1 atm e temperatura de 298.15K (freqüentemente adotados como variáveis de estado que definem o estado de referência) para que se possa conhecer a variação de G associada a reação. *Em verdade, a maior parte das medidas experimentais que resultam nos dados tabelados não foi obtida através de reações nestas condições!*

2.1. Tabulações de variações de Energia Livre de Formação

O método descrito na Figura 1 depende do conhecimento de expressões para a energia livre de Gibbs de cada fase. Este método é usualmente empregado em termodinâmica computacional onde não há dificuldades maiores para tratar os cálculos envolvendo polinômios com diversos coeficientes, como visto no Capítulo 2. Entretanto, quando se deseja realizar cálculos “manuais” ou empregando planilhas de cálculo pode ser mais conveniente empregar apenas o conhecimento da **diferença** de energia livre de Gibbs entre as fases de interesse.

Se, em um processo, a diferença entre produtos e reagentes for negativa, isto indica que a formação dos produtos reduz a energia livre do sistema e é, portanto, um processo espontâneo.

2.1.1. Estados de Referência e Tabulações de ΔG°

O superscrito “0” indica que as substâncias ou espécies estão em seu estado de referência. Assim como no caso dos cálculos de entalpia (Capítulo 2) a escolha do estado padrão ou estado de referência é de grande importância para o correto emprego dos dados termodinâmicos e simplificação das operações matemáticas a realizar.

De forma geral, para os elementos e substâncias, é comum usar o elemento ou substância pura a **temperatura de interesse** como estado de referência ou estado padrão. A pressão do

estado de referência é normalmente considerada 1 atm (1E5 Pa) mesmo que isto nem sempre seja indicado explicitamente.

Assim, o estado de referência mais comum em tabulações **difere do SER** por não fixar a temperatura de 298.15K. É importante observar ainda que, se a temperatura não está fixada para o estado de referência, é essencial indicar qual a fase (ou estado físico) do elemento ou substância considerado como estado de referência.

É importante lembrar ainda que G^0 dos elementos não será nulo no estado SER nem no estado de referência, pois a entropia dos elementos a 298.15K não será zero, uma vez que optamos por escolher como zero de entropia a temperatura de 0 K.

A maneira mais simples de tabular ΔG^0 de reações químicas é através da tabulação do ΔH^0_{298} e do ΔS^0_{298} .

Pela definição da função G:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = \sum_{\text{produtos}} n_p G_T^0 - \sum_{\text{reagentes}} n_r G_T^0$$

Definindo ΔC_p como a diferença entre os calores específicos dos produtos e dos reagentes:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \left(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right)$$

Assumindo-se que o $\Delta C_p=0^2$, pode-se obter a aproximação $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$. Assim, tem-se aproximações lineares para ΔG_T^0 com a temperatura. Estas aproximações podem ser obtidas em diagramas de Ellingham-Richardson (onde as mudanças de inclinação das retas indicam a transformação de fase de reagentes ou produtos) ou em tabelas, com as apresentadas na Tabela 1.

É fundamental atentar para a fase usada como referência. Assim, por exemplo:

Si (sólido)+ O₂ (gás) = SiO₂ (cristobalita, sólida) e
 Si (líquido)+ O₂ (gás) = SiO₂ (cristobalita, sólida) e
 Si (sólido)+ O₂ (gás) = SiO₂ (cristobalita, sólida) e
 Si (sólido)+ O₂ (gás) = SiO₂ (líquida)

terão ΔG_T^0 diferentes.

² Ver capítulo 2, regra de Neumann-Kopp

Notations: < > solid, [] liquid, () gas, d decomposition, m melting, b boiling.

	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$			Temp. Range °C
	$-\Delta H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG° ±kJ	
<Al> = [Al]	-10.8	11.5	0.2	660m
2[Al] + 3/2(O ₂) = <Al ₂ O ₃ >	1683.2	325.6	8	660-1700
[Al] + 1/2(N ₂) = <AlN>	328.3	115.5	4	660-1700
<C> + 2(H ₂) = (CH ₄)	91.0	110.7	2	25-2000
<C> + 1/2(O ₂) = (CO)	114.4	-85.8	2	25-2000
<C> + (O ₂) = (CO ₂)	395.3	-0.5	2	25-2000
<Ca> = [Ca]	-8.5	7.7	0.5	842m
[Ca] = (Ca)	153.6	87.4	0.5	842-1500b
[Ca] + 1/2(O ₂) = <CaO>	900.3	275.1	6	842-1500b
[Ca] + 1/2(S ₂) = <CaS>	548.1	103.8	4	842-1500b
<CaO> + <Al ₂ O ₃ > = <CaAl ₂ O ₄ >	19.1	-17.2	8	25-1605m
<CaO> + (CO ₂) = <CaCO ₃ >	161.3	137.2	4	25-880d
2<CaO> + <SiO ₂ > = <Ca ₂ SiO ₄ >	118.8	-11.3	10	25-1700
<CaO> + <SiO ₂ > = <CaSiO ₃ >	92.5	2.5	12	25-1540m
<Cr> = [Cr]	-16.9	7.9	-	1857m
2<Cr> + 3/2(O ₂) = <Cr ₂ O ₃ >	1110.3	247.3	2	900-1650
<Fe> = [Fe]	-13.8	7.6	1	1537m
0.947<Fe> + 1/2(O ₂) = <Fe _{0.947} O>	263.7	64.3	4	25-1371m
[Fe] + 1/2(O ₂) = [FeO]	225.5	41.3	4	1537-1700
3<Fe> + 2(O ₂) = <Fe ₃ O ₄ >	1102.2	307.4	4	25-1597m
2<Fe> + 3/2(O ₂) = <Fe ₂ O ₃ >	814.1	250.7	4	25-1500
<Fe> + 1/2(S ₂) = <FeS>	154.9	56.9	4	25-988m
[Fe] + 1/2(O ₂) + <Cr ₂ O ₃ > = <FeCr ₂ O ₄ >	330.5	80.3	2	1537-1700
2<FeO> + <SiO ₂ > = <Fe ₂ SiO ₄ >	36.2	21.1	4	25-1220m
(H ₂) + 1/2(O ₂) = (H ₂ O)	247.3	55.9	1	25-2000
(H ₂) + 1/2(S ₂) = (H ₂ S)	91.6	50.6	1	25-2000
3/2(H ₂) + 1/2(N ₂) = (NH ₃)	53.7	32.8	0.5	25-2000
[K] = (K)	-84.5	82.0	0.5	63-759b
[K] + <C> + 1/2(N ₂) = [KCN]	171.5	93.5	16	622-1132b
[KCN] = 1/2(KCN) ₂	109.2	76.7	4	622-1132b
<Mg> = [Mg]	-9.0	9.7	0.5	649m
[Mg] = (Mg)	129.6	95.1	2	649-1090b
[Mg] + 1/2(O ₂) = <MgO>	759.4	202.6	10	1090-2000
[Mg] + 1/2(S ₂) = <MgS>	539.7	193.0	8	1090-2000
2<MgO> + <SiO ₂ > = <Mg ₂ SiO ₄ >	67.2	4.3	8	25-1898m
<MgO> + <SiO ₂ > = <MgSiO ₃ >	41.1	6.1	8	25-1577m
<MgO> + (CO ₂) = MgCO ₃	116.3	173.4	8	25-402d
<Mn> = [Mn]	-14.6	9.6	1	1244m
<Mn> + 1/2(O ₂) = <MnO>	391.9	78.3	4	25-1244m
[Mn] + 1/2(O ₂) = <MnO>	406.5	87.9	4	1244-1700
[Mn] + 1/2(O ₂) = [MnO]**	352.2	61.5	4	1500-1700
** supercooled liquid below the melting point 1785°C				
<Mn> + 1/2(S ₂) = <MnS>	277.9	64.0	4	25-1244m
[Mn] + 1/2(S ₂) = <MnS>	292.5	73.6	4	1244-1530m
[Mn] + 1/2(S ₂) = [MnS]	265.0	66.1	4	1530-1700
<MnO> + <SiO ₂ > = <MnSiO ₃ >	28.0	2.8	12	25-1291m
<Mo> = [Mo]	-27.8	9.6	6	2620m
<Mo> + (O ₂) = <MoO ₂ >	578.2	166.5	12	25-2000
<Mo> + 3/2(O ₂) = (MoO ₃)	359.8	59.4	20	25-2000

Tabela 1 Variações de energia de Gibbs “padrão” para reações de interesse em aciaria. Atenção, esta compilação apresenta valores de $-\Delta H_{298}^0$ em kJ/mol e de $-\Delta S_{298}^0$ em

³ Compilação de E. Turkdogan, em Cap 2 de R. Fruehan, ed. 1998. *Making, Shaping, and Treating of Steel, Steelmaking and Refining Volume*. 11th ed. Pittsburgh PA: AISE Steel Foundation. Uma fonte excelente de dados é, também, *Thermodynamic data for Steelmaking, The 19th Committee for Steelmaking, JSPS*. edited by M. Hino, and K. Ito, Tohoku University Press, Sendai, 2010.

J/mol. Além disto, observar o uso do ponto decimal, ao invés da vírgula.³

	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$			Temp. Range °C
	$-\Delta H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG° ±kJ	
$\frac{1}{2}(\text{N}_2) + \frac{3}{2}(\text{H}_2) = (\text{NH}_3)$	53.7	116.5	0.5	25–2000
$\frac{1}{2}(\text{N}_2) + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = (\text{NO})$	-90.4	-12.7	0.5	25–2000
$\frac{1}{2}(\text{N}_2) + (\text{O}_2) = (\text{NO}_2)$	-32.3	63.3	1	25–2000
[Na] = (Na)	-101.3	87.9	1	98–883b
(Na) + <C> + $\frac{1}{2}(\text{N}_2) = [\text{NaCN}]$	152.3	83.7	16	833–1530b
$2(\text{Na}) + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = [\text{Na}_2\text{O}]$	518.8	234.7	12	1132–1950d
<Nb> = [Nb]	-26.9	9.8	-	2477m
$2\text{<Nb>} + \frac{1}{2}(\text{N}_2) = \text{<Nb}_2\text{N>}$	251.0	83.3	16	25–2400m
<Nb> + $\frac{1}{2}(\text{N}_2) = \text{<NbN>}$	230.1	77.8	16	25–2050m
$2\text{<Nb>} + \frac{5}{2}(\text{N}_2) = \text{<Nb}_2\text{O}_5\text{>}$	1888.2	419.7	12	25–1512m
<Ni> = [Ni]	-17.5	10.1	2	1453m
<Ni> + $\frac{1}{2}(\text{O}_2) = \text{<NiO>}$	235.6	86.1	2	25–1984m
<Ni> + $\frac{1}{2}(\text{S}_2) = \text{<NiS>}$	146.4	72.0	6	25–600
$3\text{<Ni>} + (\text{S}_2) = \text{<Ni}_3\text{S}_2\text{>}$	331.5	163.2	8	25–790m
$\frac{1}{2}(\text{S}_2) + (\text{O}_2) = (\text{SO}_2)$	361.7	72.7	0.5	25–1700
<Si> = [Si]	-49.3	30.0	2	1412m
[Si] + $\frac{1}{2}(\text{O}_2) = (\text{SiO})$	154.7	-52.5	12	1412–1700
<Si> + $(\text{O}_2) = \text{<SiO}_2\text{>}$	902.3	172.9	12	400–1412m
[Si] + $(\text{O}_2) = \text{<SiO}_2\text{>}$	952.5	202.8	12	1412–1723m
<Ti> = [Ti]	-18.6	9.6	-	1660m
<Ti> + $\frac{1}{2}(\text{N}_2) = \text{<TiN>}$	336.3	93.3	6	25–1660m
<Ti> + $(\text{O}_2) = \text{<TiO}_2\text{>}$	941.0	177.6	2	25–1660m
<V> = [V]	-22.8	10.4	-	1920m
<V> + $\frac{1}{2}(\text{N}_2) = \text{<VN>}$	214.6	82.4	16	25–2346d
$2\text{<V>} + \frac{3}{2}(\text{O}_2) = \text{<V}_2\text{O}_3\text{>}$	1202.9	237.5	8	25–2070m
[Zn] = (Zn)	-118.1	100.2	1	420–907b
(Zn) + $\frac{1}{2}(\text{O}_2) = \text{<ZnO>}$	460.2	198.3	10	907–1700
(Zn) + $\frac{1}{2}(\text{S}_2) = \text{<ZnS>}$	277.8	107.9	10	420–907b
(Zn) + $\frac{1}{2}(\text{S}_2) = (\text{ZnS})$	-5.0	30.5	10	1182–1700
<Zr> = [Zr]	-20.9	9.8	-	1850m
<Zr> + $\frac{1}{2}(\text{N}_2) = \text{<ZrN>}$	363.6	92.0	16	25–1850m
<Zr> + $(\text{O}_2) = \text{<ZrO}_2\text{>}$	1092.0	183.7	16	25–1850m
<Zr> + $(\text{S}_2) = \text{<ZrS}_2\text{>}$	698.7	178.2	20	25–1550m
$\text{<ZrO}_2\text{>} + \text{<SiO}_2\text{>} = \text{<ZrSiO}_4\text{>}$	26.8	12.6	20	25–1707m

Continuação da Tabela 1

2.2. Cálculos de Equilíbrio em sistemas Reativos

Quando os elementos se encontram em seus estados “padrão” o cálculo do valor de ΔG_T^0 informa imediatamente o estado de equilíbrio do sistema. Este é um cálculo trivial. Entretanto, em siderurgia, raramente os elementos se encontram em seus estados “padrão” sendo mais normal que se encontrem dissolvidos em outra fase, notadamente no aço líquido ou na escória. Assim, é necessário desenvolver um método que permita calcular ΔG_T para um estado qualquer dos reagentes e/ou dos produtos.

Assim, se o valor tabulado de ΔG_T^0 for:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G^0 = lG_L^0 + mG_M^0 + \dots - aG_A^0 - bG_B^0 - \dots \quad \text{Eq. 1}$$

É desejável calcular a variação de Energia Livre de Gibbs quando reagentes e produtos estão em estados quaisquer ΔG_T (o que é, certamente, o mais importante para equilíbrios reais!).

Se a reação ocorre em pequena quantidade, formando, por exemplo, dl moles de L, é possível expressar $dl=ldn$, $dm=mdn$ etc, onde dn é o mesmo para todos os produtos e reagentes .
Desta forma, a variação de energia livre de Gibbs pode ser calculada como:

$$d\Delta G = ldn\bar{G}_L + mdn\bar{G}_M + \dots - adn\bar{G}_A - bdn\bar{G}_B - \dots$$

Expressando dG por mol (dividindo por dn), obtém-se⁴:

$$\Delta G_T = \Delta G = l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \dots - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B - \dots \quad \text{Eq. 2}$$

É possível combinar as expressões de ΔG^0 e de ΔG (Eq. 1 e Eq. 2), para se obter uma relação que permita calcular a variação de Energia Livre de Gibbs associada a uma reação quando os reagentes e produtos estão em estados diferentes de seus estados de referência (por exemplo, em solução no aço ou na escória):

Assim:

$$\Delta G - \Delta G^0 = l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \dots - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B - \dots - lG_L^0 - mG_M^0 - \dots + aG_A^0 + bG_B^0$$

$$\Delta G - \Delta G^0 = l(\bar{G}_L - G_L^0) + m(\bar{G}_M - G_M^0) + \dots - a(\bar{G}_A - G_A^0) - b(\bar{G}_B - G_B^0) - \dots \quad \text{Eq. 3}$$

Lembrando a definição de atividade (Capítulo 2):

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}} \quad \text{logo} \quad \mu_i - \mu_i^0 = \bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i \quad \text{Eq. 4}$$

E substituindo a Eq. 4 na Eq. 3, tem-se:

$$\Delta G - \Delta G^0 = lRT \ln a_L + mRT \ln a_M + \dots - aRT \ln a_A - bRT \ln a_B - \dots$$

Aplicando as propriedades dos logaritmos obtém-se a relação conhecida:

⁴ Nota: É importante lembrar que G é em geral uma função extensiva. Normalmente as variações de Energia Livre de Gibbs de reações químicas são dadas “por mol” de algum dos produtos (por exemplo, $l=1$) ou de algum dos reagentes (por exemplo $a=1$). É **essencial** reconhecer qual a quantidade de matéria a que determinado valor de ΔG se aplica para a solução correta de problemas de equilíbrio.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad \text{Eq. 5}$$

Naturalmente, a Eq. 5 só tem valor prático se for possível determinar as atividades dos diversos elementos e substâncias envolvidos na reação que se deseja estudar. Excetuando o oxigênio, para qual se dispõe, em aciaria, de equipamentos para a medição do potencial químico, a informação disponível para os demais elementos e substâncias é, normalmente, sua concentração em determinada fase, e não a atividade, diretamente⁵. Assim, é importante conhecer métodos que permitam relacionar a concentração de um elemento em determinada fase com a atividade deste elemento.

3. O Quociente das Atividades e a Constante de Equilíbrio

A Eq. 5, permite calcular a variação de energia livre de Gibbs quando uma reação ocorre com reagentes e/ou produtos fora de seus estados padrão.

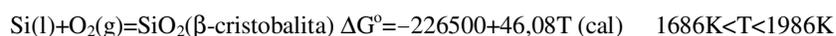
Permite ainda, determinar em que condições a variação de energia livre de Gibbs será nula. Como sabemos que a energia livre de Gibbs é mínima no equilíbrio a P e T constante, a condição “variação de energia livre de Gibbs nula” corresponde à condição de equilíbrio.

Assim, há quatro “questões” básicas que podem ser respondidas diretamente empregando a Eq. 5:

- A reação pode ocorrer com reagentes e produtos em seu estado padrão?
- Para uma determinada condição dos reagentes e produtos, a reação pode ocorrer?
- Qual condição dos reagentes e produtos corresponde ao equilíbrio?
- A qual temperatura uma determinada condição dos reagentes e produtos corresponde ao equilíbrio?

Exemplo:

O seguinte valor é tabelado em *“Electric Furnace Steelmaking, 1985, ISS-AIME”* para a oxidação do silício, em função da temperatura:



Nota: Δc_p é considerado nulo neste caso.

- O que pode ocorrer se silício líquido, oxigênio a 1 atm e cristobalita são colocados em contato a 1600 °C?

⁵ O instrumento que mede o potencial químico do oxigênio no aço líquido é uma célula eletrolítica de eletrólito sólido. Em sistemas de injeção de automóveis o mesmo tipo de instrumento é usado, a chamada “sonda lambda”. Em algumas aciarias já existem, também, “sondas” para a medição da atividade do FeO na escória. Na galvanização existem sondas para medir a atividade do alumínio no banho de zinco. Existem instrumentos capazes, também, de medir a pressão parcial de hidrogênio em equilíbrio com o aço, o que é uma medida de sua atividade, ver item 4.2.

Como todos os reagentes e produtos estão em seus estados de referência, suas atividades são unitárias e o quociente de atividades é 1.

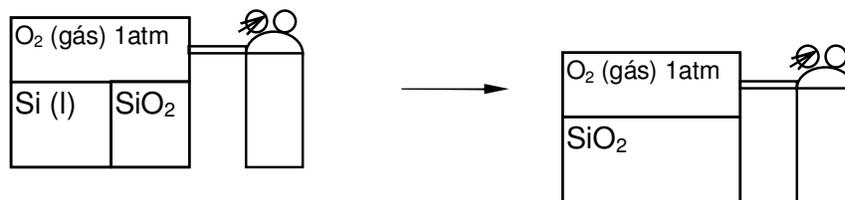
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} a_{O_2}} = \Delta G^0 + RT \ln 1 = \Delta G^0$$

Assim, o $\Delta G = -140192,16 \text{ cal} < 0$. Isto indica que se a reação ocorrer no sentido de formar produtos (SiO_2) haverá redução de energia livre de Gibbs, isto é, o sistema se deslocará para uma situação mais próxima do equilíbrio.

Logo,



Se analisarmos até que ponto esta reação pode ocorrer, verificamos que, desde que as atividades dos reagentes e produtos não variem, a transformação dos reagentes em produtos é sempre favorável.



b) Se $a_{Si}=0,02$ e $a_{SiO_2}=0,9$ à mesma temperatura, a reação pode ocorrer? Podemos calcular o novo quociente de atividades:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} a_{O_2}} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{0,9}{0,02 \times 1} \\ &= -140192 + 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \times 1873 \times \ln 45 = -140192 + 14167 = \\ &= -126024 \text{ cal} \end{aligned}$$

Observa-se que para estas condições, expressas pelo novo quociente de atividades, o processo de oxidação ainda conduz a redução da energia livre de Gibbs.

c) Qual condição dos reagentes e produtos corresponde ao equilíbrio?

Neste caso, desejamos determinar em condições, ΔG será nulo, isto é, não ocorrerá redução ou aumento da energia livre de Gibbs quando a reação ocorre.

$$\begin{aligned} \Delta G = 0 &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} a_{O_2}} = \\ 0 &= -140192 + 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \times 1873 \times \ln \frac{a_{SiO_2}^{eq}}{a_{Si}^{eq} a_{O_2}^{eq}} \\ \frac{a_{SiO_2}^{eq}}{a_{Si}^{eq} a_{O_2}^{eq}} &= e^{\frac{140192}{1,987 \times 1873}} = e^{37,669} = 2,29 \times 10^{16} \end{aligned}$$

Observa-se que sempre que as atividades dos reagentes e produtos forem tais que o quociente de atividades atinja este valor, ΔG será zero a esta temperatura (e pressão!) e haverá equilíbrio. Este valor do quociente de atividades é chamado de *constante de equilíbrio*.

O quociente de atividades pode tomar quaisquer valores, dependendo das condições em que reagentes e produtos se encontram no sistema. Existe um valor particular do quociente de atividades, para o qual $\Delta G=0$, isto é, para o qual existirá equilíbrio a uma dada pressão e temperatura. Este valor único para P e T conhecidos é chamado de *constante de equilíbrio*.

4. Soluções

Para calcular a variação da energia livre de Gibbs em um estado qualquer dos produtos e reagentes, é necessário estabelecer métodos para calcular ou avaliar as atividades dos elementos e substâncias, quando estas **não** estão em seu estado padrão.

Isto ocorre, em geral, quando os elementos ou substâncias estão em misturas ou soluções. Como os dados normalmente conhecidos sobre as soluções são as concentrações dos elementos presentes, busca-se estabelecer relações entre concentração e atividade em diferentes sistemas. Em particular, procura-se estabelecer regras gerais, que facilitem a aplicação destes dados.

4.1. Leis Experimentais do Comportamento das Soluções

A observação do comportamento das soluções levou a formulação de diversas leis que visam descrever famílias de soluções que tenham características comuns.

Na seção anterior mostrou-se que a atividade de um gás ideal é dada pela relação $a=p_f/p^0$, onde p^0 , a pressão do estado de referência é normalmente fixada como 1 atm.

4.1.1. Lei de Dalton

A Lei de Dalton estabelece que, para misturas de gases ideais, a pressão parcial de cada gás depende apenas de sua fração molar na mistura, isto é, independe de quais são os outros gases na mistura.

Assim, para um gás ideal:

$$p_i = X_i p_{total}$$

Se a mistura estiver a pressão de 1 atm, tem-se:

$$a_i = p_i = X_i$$

Para as temperaturas e pressões usuais em que ocorrem as reações de siderurgia, é razoável assumir que todos os gases se comportam de forma ideal. Assim, estas relações podem ser aplicadas para as espécies presentes na fase gasosa.

Sempre que uma mistura tem o comportamento descrito pela relação acima, ela é chamada de mistura ou solução ideal. Mesmo para os elementos muito próximos ao ferro na tabela periódica, o comportamento das soluções líquidas (de interesse para o refino) não é exatamente ideal. O comportamento da fase líquida no sistema Fe-Mn a 1600°C, que se aproxima de uma solução ideal, é apresentado na Figura 2:

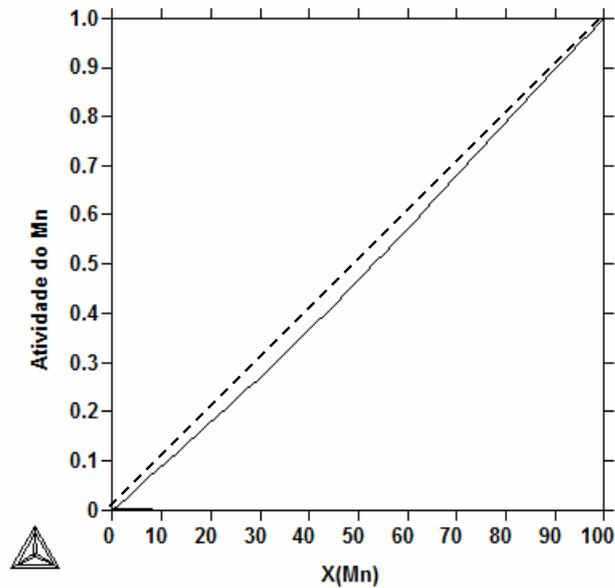


Figura 2 Atividade do Mn no líquido do sistema Fe-Mn a 1600 °C. Estado de referência Mn (liq, puro) a 1600 °C. A linha tracejada indica o comportamento esperado em uma solução ideal (líquida).

4.1.2. Lei de Raoult

Raoult observou que todos os solventes tendem a ter comportamento próximo ao comportamento de uma solução ideal, quando a concentração do solvente se aproxima de $X_{\text{solvente}} = 1$.

É conveniente definir o *coeficiente de atividade* γ , como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i}$$

Assim, uma *solução ideal* é aquela para a qual:

$$\gamma_i = 1$$

para qualquer concentração do elemento i na solução.

Quando o solvente obedece a *Lei de Raoult*:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad X_i \rightarrow 1$$

ou

$$a_i \cong X_i \quad \text{quando} \quad X_i \rightarrow 1$$

4.1.3. Lei de Henry

Henry⁶ observou que nas soluções muito diluídas, há uma *proporcionalidade* entre a atividade e a concentração.

Matematicamente pode-se expressar a Lei de Henry da seguinte forma, para um soluto *i* na solução, empregando a constante γ_i^0 ⁷.

$$\gamma_i \rightarrow \gamma_i^0 \text{ quando } X_i \rightarrow 0$$

ou

$$a_i \cong \gamma_i^0 X_i \text{ quando } X_i \rightarrow 0$$

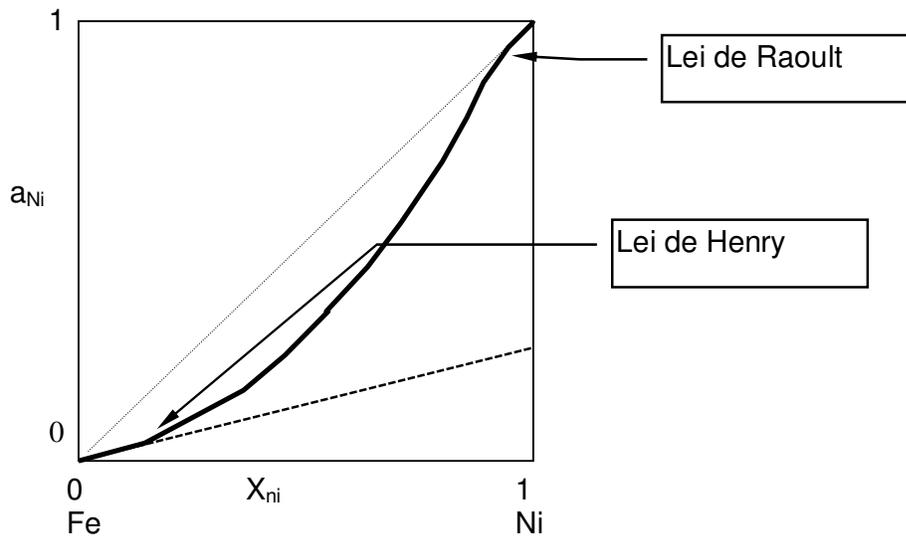


Figura 3 Lei de Raoult e Lei de Henry, para uma solução líquida, Fe-Ni (esquemático)

Do gráfico esquemático é evidente que há uma região onde a lei de Henry é uma boa aproximação para o comportamento do soluto (quando a fração molar de Ni é baixa) e uma região em que o comportamento do níquel se aproxima da Lei de Raoult.

O comportamento de uma solução pode ser visualizado, também, através de gráficos γ versus X , como mostra o exemplo abaixo para o sistema Fe-Si a 1600 °C.

⁶ William Henry (1774 –1836) foi um químico inglês. A publicação que levou à chamada Lei de Henry foi Henry, William (January 1, 1803). "Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures". *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)* 93: 29–274

⁷ Nota: Um erro muito comum é não atentar para a diferença entre γ_i e γ_i^0 . Enquanto γ_i varia com a composição da solução, γ_i^0 é uma constante que é utilizada apenas na região em que a lei de Henry pode ser considerada uma boa aproximação.

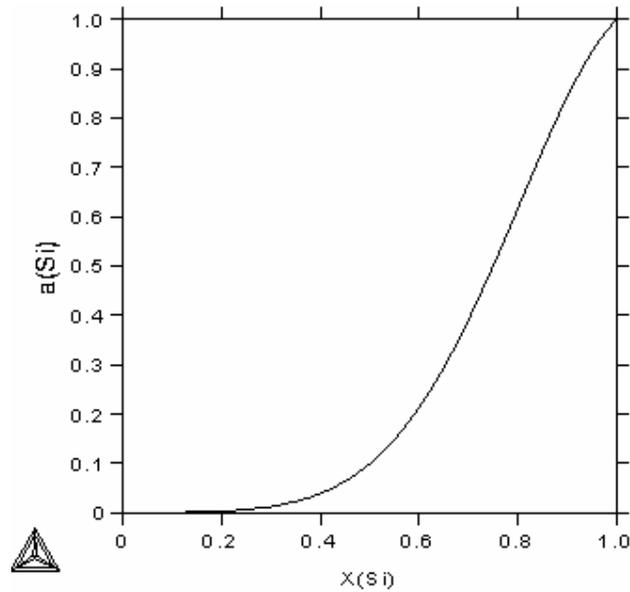


Figura 4 Atividade em uma solução real (fase líquida). (Sistema Fe-Si a 1600°C). Estado de referência Si (liq, puro) a 1600 °C. Dados TCFE3.

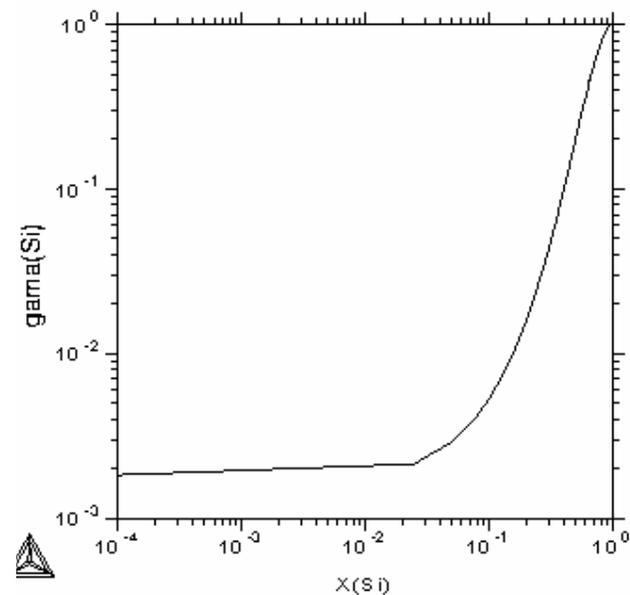


Figura 5 Coeficiente de atividade em uma solução real (fase líquida). (Sistema Fe-Si a 1600°C). Estado de referência Si (liq, puro) a 1600 °C. Dados TCFE3.

A região em que a Lei de Henry é uma boa aproximação $\gamma_{Si} \cong \gamma_{Si}^0$ é claramente visível neste tipo de gráfico.

4.1.4. Cálculo da Atividade na Região da Lei de Henry

Para soluções que obedecem a Lei de Henry quando diluídas, é comum tabelar-se γ_i^0 para temperaturas definidas ou como uma função da temperatura. No caso de ligas a base de ferro, os valores mais usualmente tabelados são os de γ_i^0 a 1600°C (1873K).

Conhecido o valor de γ_i^0 é possível calcular a atividade de qualquer solução diluída como:

$$a_i = \gamma_i^0 X_i$$

Entretanto, a fração molar é uma unidade muito pouco utilizada em siderurgia. É mais conveniente expressar a atividade em função da percentagem em peso. Para tal, é preciso relacionar a fração molar do soluto com sua percentagem em peso.

A fórmula geral para a percentagem em peso é:

$$\%i = \frac{\text{Peso de } i}{\text{Peso total da mistura}} \times 100 = \frac{\text{Peso de } i}{\sum_{\text{todos os elementos da solução}} \text{Peso dos elementos na mistura}} \times 100$$

Conhecidas as frações molares dos elementos (X_i) e suas massas atômicas (M_i) pode-se calcular o peso de cada elemento em 1 mol de solução como $X_i M_i$. Assim:

$$\%i = \frac{X_i M_i}{\sum_{j=1}^c X_j M_j} \times 100$$

Esta equação não nos permite explicitar X_i como uma função simples de $\%i$ pois $X_i M_i$ está tanto no numerador como no somatório presente no denominador.

Para contornar este problema, observamos que a fórmula só deve ser aplicada a casos em que a solução é diluída em solutos: rica em ferro, portanto. Assim, aproximamos, *no denominador*, $X_{Fe} \cong 1$ e $X_j \cong 0$ para todos os solutos j .

Logo:

$$\%i \cong \frac{X_i M_i}{M_{Fe}} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Obtém-se uma expressão simples que relaciona as duas medidas de concentração, em uma solução diluída onde o solvente é o ferro ($M_{Fe}=55,85$)⁸:

$$X_i \cong \frac{M_{Fe}}{100M_i} \%i = \frac{0,5585}{M_i} \%i$$

Portanto a atividade na região em que a Lei de Henry é obedecida pode ser aproximada por:

⁸ Com todas as aproximações realizadas e as incertezas associadas a Lei de Henry e as medidas dos coeficientes de atividade, é um certo “preciosismo” empregar a massa atômica do ferro com quatro algarismos significativos. Este valor é aqui empregado por consistência com a maior parte dos textos de área.

$$a_i \cong \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} \%i$$

Eq. 7

Exercício:

Estime o erro associado a fórmula de conversão de concentrações apresentada acima para um aço com 0,1%C, 1%Mn e para gusa com 4%C 0,6%Si 0,6%Mn.

A estimativa pode ser feita calculando-se as frações molares através da fórmula aproximada e, posteriormente, calculando as percentagens em peso correspondentes a estas frações molares. Quanto menor a discrepância entre a percentagem em peso conhecida e a percentagem em peso obtida a partir da fração molar aproximada, tanto mais exata a aproximação.

Assim, usando:

$X_i = \frac{0,5585}{M_i} \%i$ para o cálculo da fração molar aproximada, tem-se os resultados das Tabela 2 e Tabela 3.

Aço	C	Mn	Si
% peso conhecida	0,1%	1%	
X_i aproximada	4,65E-3	0,01	
% peso correspondente à fração X_i aproximada.	$\frac{4,65E-3 \times 12}{4,65E-3 \times 12 + 0,01 \times 55 + (1 - 4,65E-3 - 0,01) \times 55,85} = \frac{55,8E-3}{55,64} = 0,1003\%$		0,988%

Tabela 2 Comparação entre a concentração real e a concentração estimada no aço do exemplo, pela aproximação da Eq. 6.

Gusa	C	Mn	Si
% peso conhecida	4%	0,6%	0,6%
X_i aproximada	0,1862	0,0061	0,012
% peso correspondente à fração X_i aproximada.	$\frac{0,1862 \times 12}{0,1862 \times 12 + 0,0061 \times 55 + 0,012 \times 28 + (1 - 0,1862 - 0,0061 - 0,012) \times 55,85} = \frac{2,2344}{47,346} \times 100 = 4,72\%$		0,709%

Tabela 3 Comparação entre a concentração real e a concentração estimada no gusa do exemplo, pela aproximação da Eq. 6.

Observa-se que o erro associado a esta estimativa é tanto maior quanto maior for a percentagem de elementos com peso atômico significativamente diferente do peso atômico do ferro.

4.1.5. Desvio da Idealidade

As soluções que obedecem a Lei de Henry desviam-se do comportamento ideal. Este desvio pode ser correspondente a um valor de $\gamma^0 > 1$, chamado *desvio positivo* em relação a idealidade ou $\gamma^0 < 1$, chamado *desvio negativo* em relação a idealidade.

Sob o ponto de vista físico-químico, sistemas em que há tendência a formação de compostos (ou seja, há “atração” entre os constituintes) tendem à apresentar desvio negativo em relação a idealidade. Por outro lado, quando os elementos apresentam tendência à imiscibilidade, o desvio é positivo.

É interessante observar que este comportamento está intimamente ligado a variação das propriedades termodinâmicas durante o processo de mistura. Como será demonstrado adiante, sistemas em que o processo de mistura é acompanhado de decréscimo de entalpia (liberação de “calor”) tem desvio negativo da idealidade, e é possível relacionar estas propriedades (γ^0 e $\Delta H^{\text{mistura}}$). Um exemplo já analisado é o caso do sistema Fe-Si. Anteriormente (Capítulo 2) calculamos a variação de entalpia quando Fe e Si são misturados e observamos que o ΔH do processo de mistura é negativo, sendo este, dentre os processos usuais de mistura em aciaria, um dos mais exotérmicos. As Figura 4e Figura 5 mostram que o sistema Fe-Si (líquido) tem um forte desvio negativo da idealidade, com $\gamma_{\text{Si}}^0 \ll 1$.

O esquema da Figura 6 ilustra os dois tipos de desvios possíveis, em sistemas com miscibilidade completa. É claro que nenhum sistema pode, a mesma temperatura, apresentar os dois tipos de desvio. É importante observar que os exemplos até aqui apresentados são de soluções que apresentam miscibilidade total a temperatura estudada.

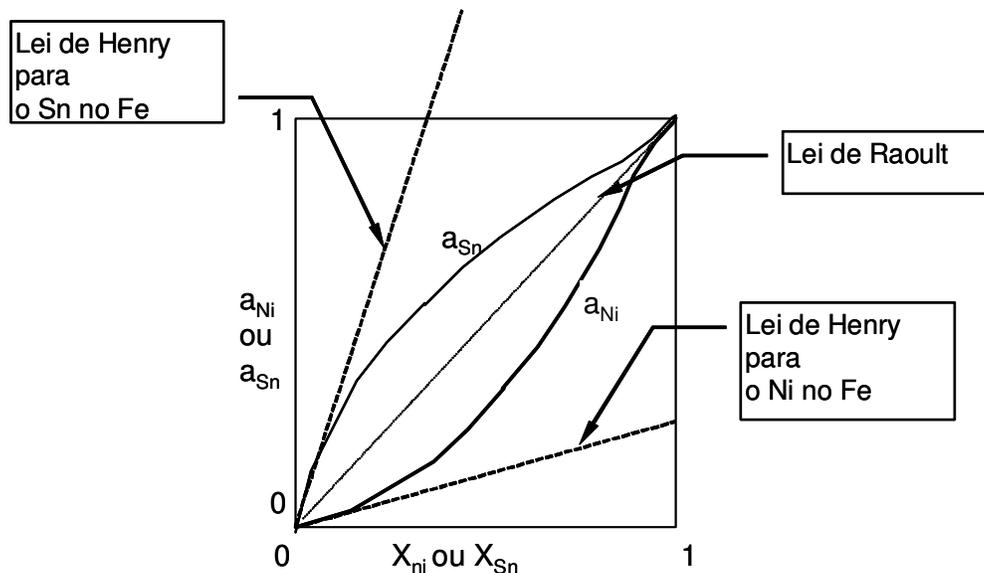


Figura 6 Lei de Raoult e Lei de Henry, para uma solução líquida, Fe-Ni e uma solução líquida Fe-Sn (esquemático). A primeira apresenta desvio negativo da idealidade, a segunda, desvio positivo.

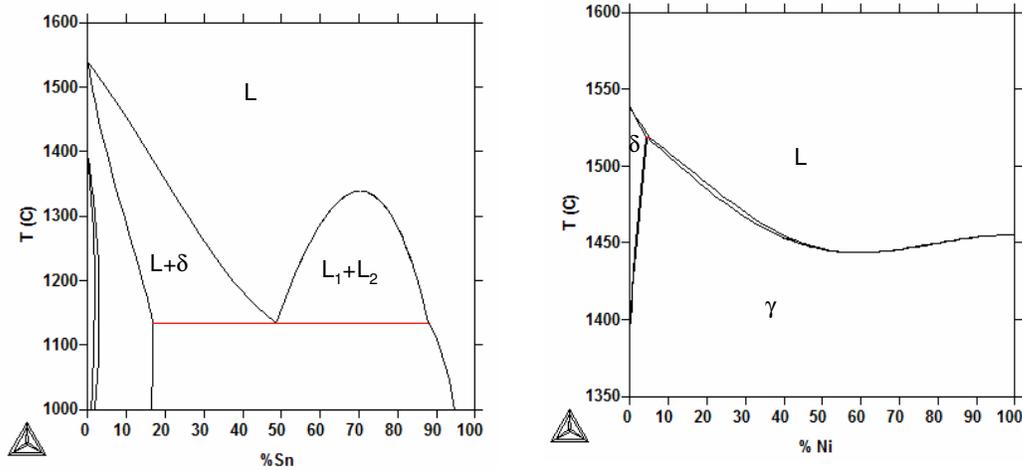


Figura 7 Região de alta temperatura dos diagramas Fe-Sn e Fe-Ni. Comparar com os comportamentos esquematizados na Figura 6. Dados de TCBIN.

As Tabela 4 e Tabela 5 apresentam duas compilações de $\gamma_{i,1873K}^0$ para diversos solutos em ferro. Embora a fonte mais comum de todos os dados disponíveis seja a compilação clássica de Sigworth e Elliott⁹ há dados de fontes diferentes, especialmente na Tabela 5. Como será visto na discussão da físico química das soluções, alguns dos coeficientes podem ser verificados, quanto a sua consistência, com modelos de solução relativamente simples.

Element i	γ_i^0	$\Delta G_{i,1873K}$, Jmol ⁻¹
Al(l)	0.029	-63,178 - 27.91T
C(gr)	0.57	22,594 - 42.26T
Co(l)	1.07	1,004 - 38.74T
Cr(s)	1.14	19,246 - 46.86T
Cu(l)	8.60	33,472 - 39.37T
$\frac{1}{2}H_2(g)$	-	36,377 + 30.19T
Mg(g)	-	-78,690 + 70.80T
Mn(l)	1.30	4,084 - 38.16T
$\frac{1}{2}N_2(g)$	-	3,599 + 23.74T
Ni(l)	0.66	-20,920 - 31.05T
$\frac{1}{2}O_2(g)$	-	-115,750 - 4.63T
$\frac{1}{2}P_2(g)$	-	-122,173 - 19.25T
$\frac{1}{2}S_2(g)$	-	-135,060 + 23.43T
Si(l)	0.0013	-131,500 - 17.24T
Ti(s)	0.038	-31,129 - 44.98T
V(s)	0.10	-20,710 - 45.61T
W(s)	1.20	31,380 - 63.60T
Zr(s)	0.043	-34,727 - 50.00T

Tabela 4 Valores de $\gamma_{i,1873K}^0$ para diversos solutos no ferro. Valores de $\Delta G_{m,Fe-i}^{1\%} = \Delta \bar{G}_{m,Fe-i}$ para soluções diluídas em ferro. Ver Tabela 1 para a fonte dos dados.

⁹ G.K. Sigworth, and J. F Elliott. 1974. "The thermodynamics of liquid dilute iron alloys." *Metal Science* 8: 298-310.

Solute element <i>i</i>	Activity coefficient*2 γ_i^∞ (1 873 K)	Heat of dissolution ΔH_i^∞ , cal/g-atom		Recommended equation to calculate ΔG_i^∞ (cal/g-atom) of transition $i(\text{pure}) = [i]_{(1\%)}^{*3}$
		experimental data	calculated by known value of γ_i^∞	
<i>Solvent: iron</i>				
Ag	200 [17]*4	—	19 700/26 700	26 700—14.2T
Al*5	0.049 [18]	—15 000 [19, 20]	—11 200/—15 200	—15 000—5.7T
B*5	0.040 [24]	—17 500 [22]	—12 000/—16 200	—17 500—2.94T
C(gr)	0.57 [17]	5 400 [15]	—/—	5 400—10.1T [17]
Ca	2 270 [23]*4	—	28 800/39 000	39 000—14.0T
Co	1.07 [17]	—	250/340	340—9.3T
Cr	1.0 [17]	—	0/0	—9.0T
Cu*5	8.6 [24]	11 270 [20]	8 000/10 800	11 270—11.15T
1/2 H ₂ (g)	—	8 720 [17]	—/—	8 720+7.28T [17]
Hf	0.004 3*6	—27 500 [19]	—/—	—27 500—7.5T*6
Ge	0.034*6	—17 200 [25]	—/—	—17 200—7.22T*6
Mn	1.3 [17]	—	980/1 320	1 320—9.35T
Mo	1.0 [17]*7	—	0/0	—10.23T*7
1/2 N ₂ (g)	—	2 500 [26]*8	—/—	2 500+4.87T*8
Ni*5	0.66 [17]	—4 300 [27]	—1 560/—2 110	—4 300—7.80T
1/2 O ₂ (g)	**—	—28 000 [17]	—/—	—28 000—0.69T [17]
1/2 P ₂ (g)	—	—33 500 [15]	—/—	—33 500—2.3T [17, 15]
Pb	850 [28]*4	50 800 [28]	25 100/34 000	50 800—25.4T
Pd*5	2.8 [24]	5 250 [24]	3 830/5 180	5 250—11.1T
1/2 S ₂ (g)	—	—17 200 [19]	—/—	—17 200—2.45T [17, 19]
Si*5	0.001 3 [17]	—31 500 [15]	—24 800/—33 600	—31 500—4.14T
Sn*5	2.15 [28]	4 500 [28]	2 840/3 840	4 500—11.6T
Ti*5	0.037 [17]	—16 600 [15, 19]	—12 200/—16 600	—16 600—6.52T
U	0.027 [17]	—	—13 900/—18 800	—18 800—9.42T
V*5	0.18 [2, 29]	—10 100 [17]	—6 600/—8 900	—10 100—6.98T
W	1.0 [17]*7	—	0/0	—11.5T*7
Zr	0.022*6	—19 200 [19]	—/—	—19 200—7.5T*6

Tabela 5 Valores de $\gamma_{i,1873K}^0$ para diversos solutos no ferro. Valores de $\Delta G_{m,Fe-i}^{1\%} = \Delta \bar{G}_{m,Fe-i}$ para soluções diluídas em ferro¹⁰.

¹⁰ Dados compilados por V. Grigoryan, L. Belyanchikov, A. Stomakhin, Theoretical principles of Electric Steelmaking, (in English), MIR, Moscou, 1983

Solute element <i>i</i>	Activity coefficient*2 γ_i^∞ (1 873 K)	Heat of dissolution ΔH_i^∞ , cal/g-atom		Recommended equation to calculate ΔG_i^∞ (cal/g-atom) of transition $i(\text{pure}) = [i]^{*3}_{(1\%)}$
		experimental data	calculated by known value of γ_i^∞	
<i>Solvent: nickel</i>				
Al*5	0.000 25*9	-36 600 [15]	-30 800/-41 600	-36 600-4.5T
B	0.008 3*6	-24 000 [22]	-/-	-24 100-2.5T*6
C(gr)	0.32 [30]	9 800 [15]	-/-	9 800-11.45T [30, 15]
Ca	0.61 [24]	-	-1 870/-2 530	-2 530-8.05T
Cr*5	0.6*9	-3 300 [19]	-1 900/-2 600	-3 300-8.2T
Cu*5	2.21 [24]	3 750 [27]	2 860/3 860	3 750-9.8T
1/2H2(g)	-	4 800 [31]	-/-	4 800+8.4T [31]
Hf	(3.6 × 10 ⁻⁵)*6	-51 700 [19]	-/-	-51 700-4.17T*6
Fe*5	0.355 [24]	-9 800 [27]	-3 860/-5 200	-9 800-5.93T
Ge	0.002 4*6	-30 700 [32]	-/-	-30 700-5.45T*6
Mn	1.0*9	-	0/0	-9.13T
1/2N2(g)	-	16 500 [33]	-/-	16 500+4.45T [33]
Nb	0.001 7*6	-32 100 [19]	-/-	-32 100-5.56T*6
1/2O2(g)	* * *	-17 100 [34]	-/-	-17 100+0.44T [34]
1/2P2(g)	-	-60 300 [15]	-/-	-60 300+0.48T*6
1/2S2(g)	-	-29 200 [19]	-/-	-29 200+4.1T [19, 35]
Si*5	0.000 14*9	-48 200 [15]	-33 000/-44 700	-48 200+0.43T
Ti*5	0.000 19*9	-43 900 [15]	-31 900/-43 000	-43 900-2.35T
Pd*5	1.68 [24]	2 790 [24]	1 930/2 600	2 790-10.8T
Ta	0.000 82*6	-35 700 [19]	-/-	-35 700-6.41T*6
V*5	0.011*9	-24 800 [19]	-16 800/-22 700	-24 800-4.6T
Zr*5	3 · 10 ⁻⁵ [36]	-48 300 [19]	-38 700/-52 500	-48 300-4.9T

Tabela 6 Valores de $\gamma_{i,1873K}^0$ para diversos solutos no níquel. Valores de $\Delta G_{m,Ni-i}^{1\%} = \Delta \bar{G}_{m,Ni-i}$ para soluções diluídas em níquel ¹⁰.

Element, i	(a) γ_i^0 (1600°C)	(b) ΔG_i^0 (X) (cal/gm. - atom)	(b) ΔG_i^0 (%) (cal/gm. - atom)	T(°C)	(c) References Consulted
Al(l)	0.0002	- 37000 + 2.98 T	- 37000 - 4.61 T	1600	13-18, 19, 20-22
Au(l)	1.62	1800	1800 - 11.54 T	1460	1, 23, 24
B(s)	0.0016	(- 14200 - 5.22 T) ⁽¹⁾	(- 14200 - 11.0 T) ⁽¹⁾	1600	25
B(l)	(0.009)	(- 26200) ⁽¹⁾	(- 26200 - 5.78T) ⁽¹⁾	1600	25
C(s)	0.31	4980 - 5.01 T	4980 - 10.99 T	1560	15, 26-32, 125, 144
Ca(l)	(0.6)	- 1920 ⁽¹⁾	- 1920 - 8.37 T ⁽¹⁾	1477	1, 34
Ca(g)	1.27	- 44520 + 24.25 T ⁽¹⁾	- 44520 + 15.88T ⁽¹⁾	1477	1, 34
Co(l)	0.45	300 - 1.74 T	300 - 10.88T	1600	35-37, 38, 39, 127
Cr(s)	0.46	2500 - 2.86 T	2500 - 11.85T	1550-1600	15, 17, 40-42, 43-45
Cr(l)	(0.39)	- 2200 - 0.69T	- 2200 - 9.58T	1550-1600	15, 17, 40-42, 43-45
Cu(l)	2.18	2900	2900 - 9.29T	1550	1, 46-49, 50, 51
Fe(l)	0.36	- 10000 + 3.28T	- 10000 - 5.75T	1510-1700	1, 22, 35, 38, 43, 47, 50, 52-56, 57-59
Ge(l)	0.13	- 7470	-7470 - 9.55T	1450	60
½ H ₂ (g)	-	-	4800 + 8.36T	1450-1700	61-69, 70-74
Mg(l)	(0.32)	(- 4200) ⁽¹⁾	(- 4200 - 7.38T) ⁽¹⁾	650-850	128
Mg(g)	2.2	(- 38910 + 22.34T) ⁽¹⁾	(- 38910 + 14.96T) ⁽¹⁾	650-850	128
Mn(l)	1	(0) ⁽¹⁾	(- 9.0T) ⁽¹⁾	1600	16, 17
Mo(s)	2.1	(7780 - 2.69T) ⁽¹⁾	(7780 - 12.79T) ⁽¹⁾	-	2
Mo(l)	(1)	(0) ⁽¹⁾	(- 10.1T) ⁽¹⁾	-	2
½ N ₂ (g)	-	-	6660 + 9.49T	1550-2200	39, 75-79, 80-82, 126
½ O ₂ (g)	-	-	- 16,970 + 0.336T	1500-1700	83-90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 136
Pb(l)	1.4	(1200) ⁽¹⁾	(1200 - 11.63T)	1600	50
Pd(s)	1.35	1120	1120 - 10.31T	1500-1600	1, 97, 98
½ S ₂ (g)	-	-	- 28340 + 3.62T	1500-1650	99-101, 102-106
Si(l)	0.000015	- 42000 - 0.43T	- 42000 - 7.24T	1550-1600	15, 17, 21, 25, 50, 107-110, 111-114
Sn(l)	0.14	(- 25000 + 9.46T)	(- 25000 - 1.07T)	1300	1, 25, 115
Ti(s)	0.00019	(- 28300 - 1.93T) ⁽²⁾	(- 28300 - 10.66T) ⁽²⁾	1550-1700	15-17, 20, 107, 116, 117-122
V(s)	0.011	(- 12450 - 2.3T) ⁽¹⁾	(- 12450 - 11.15T) ⁽¹⁾	1600	15
V(l)	(0.009)	(- 17600) ⁽¹⁾	(- 17600 - 8.85T) ⁽¹⁾	1600	15
W(s)	13.5	(16500 - 3.65T) ^(1,3)	(16500 - 15.04T) ^(1,3)	1600	121, 123
W(l)	(11.3)	(9000) ^(1,3)	(9000 - 11.39T) ^(1,3)	1600	121, 123
Zr(s)	0.00007	(- 69000 + 17.87T) ⁽²⁾	(- 69000 + 7.87T) ⁽²⁾	1550-1700	20, 124

Tabela 7 Valores de $\gamma_{i,1873K}^0$ para diversos solutos no níquel. Valores de

$$\Delta G_{m,Ni-i}^{1\%} = \Delta \bar{G}_{m,Ni-i} \text{ para soluções diluídas em níquel.}^{11}$$

4.1.6. Miscibilidade Parcial

Alguns sistemas relevantes para o refino dos aços não apresentam miscibilidade total no estado líquido às temperaturas de processo. Um exemplo interessante é o sistema Ferro-Carbono (estável), mostrado na Figura 8.

¹¹ The Thermodynamics of Dilute Liquid Nickel Alloys, Sigworth, G K, Elliott, J F, Vaughn, G, Geiger, G H Metallurgical Society of CIM Annual Volume Featuring Molybdenum; 1977. pp. 104-110. 1978

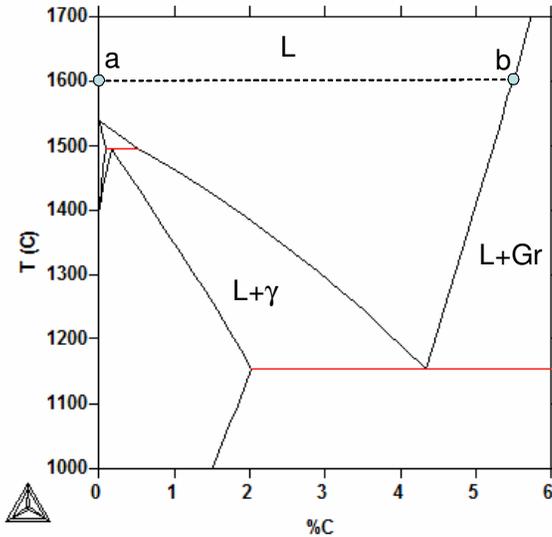


Figura 8 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-C (estável). No ponto (a), existe ferro líquido puro. No ponto (b) ocorre a saturação do líquido em carbono, aparecendo a fase grafita (Gr). Normalmente a atividade do carbono no ferro líquido é referida a grafita sólida.

No ponto (a) indicado no diagrama, a 1600°C, existe ferro líquido puro. A atividade do carbono, neste ponto, tem de ser igual a zero. À medida que o carbono é dissolvido no ferro líquido, o teor de carbono do sistema e da fase líquida se mantém idênticos, e crescem. Ao se atingir o ponto (b) ocorre a saturação do líquido em carbono, aparecendo a fase grafita (Gr). Como há o equilíbrio entre o líquido contendo carbono e a grafita, o potencial químico do carbono nas duas fases tem de ser igual, pelas condições de equilíbrio derivadas no Capítulo 2. Como, normalmente, a atividade do carbono no ferro líquido é referida à grafita sólida, temos, pela definição da atividade:

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}}$$

$$a_C = e^{\frac{\mu_{C, FeC\ líquido} - \mu_{C\ grafita}}{RT}} = e^{\frac{0}{RT}} = 1$$

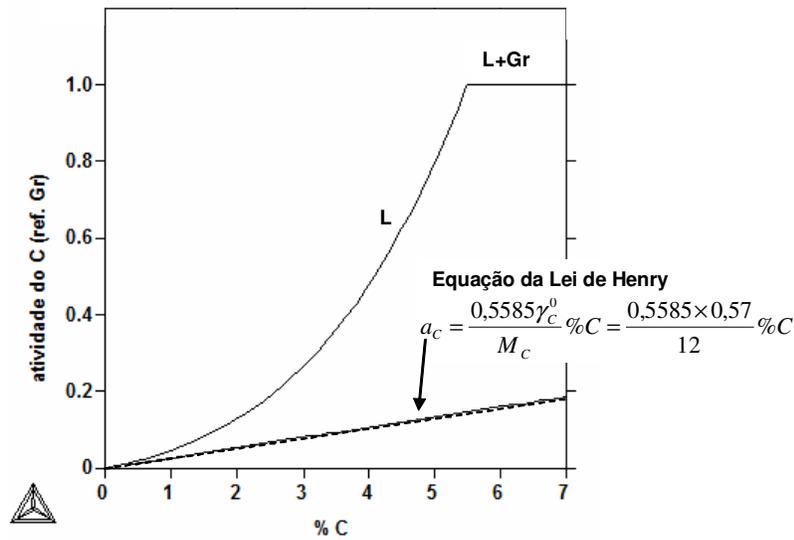


Figura 9 Atividade do carbono no sistema Fe-C a 1600°C (estado de referencia grafita, sólida, a 1600°C) e equação da Lei de Henry (dado de γ_C^0 da Tabela 4). Valores calculados com dados do banco de dados TCFE6.

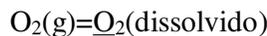
Observando-se a Figura 9 é evidente que:

- A Lei de Henry é seguida;
- A atividade atinge 1 no ponto de saturação do ferro líquido em grafita
- A Lei de Raoult não é seguida quando o sistema aproxima o ponto de saturação, pois a condição “físico química” para a aplicação desta lei é $X_C \rightarrow 1$. No caso, a concentração de saturação é de aproximadamente $X_C = 0,213$ (%C \cong 5,48), bastante distante da condição da lei de Raoult, portanto.

4.2. Lei de Sievert

Sievert investigou a dissolução de gases em metais. Havia duas hipóteses a testar.

- Os gases se dissolveriam *molecularmente* nos metais¹². Neste caso, o processo de solução seria, por exemplo:



Sievert observou que, como os teores de gases dissolvidos nos metais, em geral, são baixos, a Lei de Henry deveria ser seguida pelo gás dissolvido no metal. Assim, a constante de equilíbrio para este processo seria:

$$K(P,T) = \frac{\gamma_{O_2}^0 \% O_2}{P_{O_2}} \quad \text{logo} \quad \frac{\% O_2}{P_{O_2}} = K'(P,T) \quad \text{Eq. 8}$$

¹² Este é o comportamento dos gases moleculares em líquidos moleculares, por exemplo CO₂ em água ou em refrigerantes.

b) Os gases se dissolveriam *atomicamente* nos metais. Neste caso, o processo de solução seria, por exemplo:



A constante de equilíbrio para este processo seria, então:

$$K(P, T) = \frac{(\gamma_{\text{O}_2}^0 \% \text{O})^2}{p_{\text{O}_2}} \quad \text{logo} \quad \frac{\% \text{O}^2}{p_{\text{O}_2}} = K'(P, T) \quad \text{Eq. 10}$$

A relação entre pressão de O_2 sobre o metal e $\% \text{O}$ dissolvida no metal é diferente nos dois casos (Eq. 8 e Eq. 10), e pode ser usada como um teste para determinar qual o real mecanismo de dissolução. A relação linear indicaria que a primeira hipótese é correta, enquanto uma relação parabólica confirmaria a hipótese da dissolução atômica.

Ficou determinado, que os gases se dissolvem **atomicamente** nos metais, isto é, existe uma relação linear entre a quantidade do gás dissolvido no metal e a raiz quadrada da pressão do gás, como exemplificado na Figura 10 para o oxigênio dissolvido no ferro.

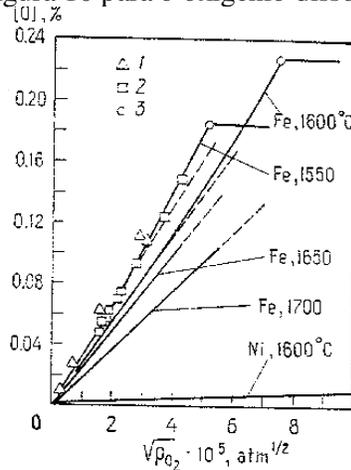


Figura 10 Lei de Sievert para o oxigênio no Ferro e no Níquel a diferentes temperaturas.¹³

A Figura 11 mostra esta relação, calculada, para o sistema Fe-O a 1600°C.

¹³ Dados compilados por V. Grigoryan, L. Belyanchikov, A. Stomakhin, Theoretical principles of Electric Steelmaking, (in English), MIR, Moscou, 1983.

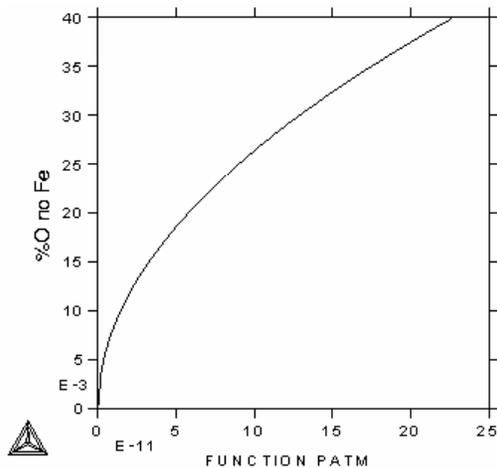


Figura 11 (a) Teor de Oxigênio dissolvido no Fe líquido a 1600°C em função da pressão de O₂ em atm. Dados de TCFE3.

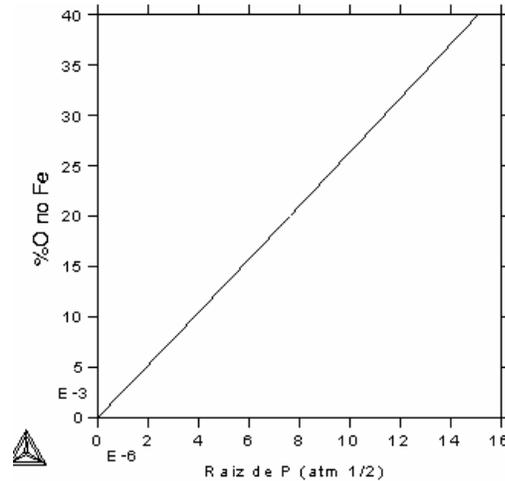


Figura 11 (b) Teor de Oxigênio dissolvido no Fe líquido a 1600°C em função da raiz quadrada da pressão de O₂ em atm. Dados de TCFE3.

Assim, para gases dissolvidos em metais não é usual apresentar valores de γ^0 tabelados, já que a atividade **não** é diretamente proporcional a concentração do soluto no metal (ver Eq. 10). O dado usual é a constante de proporcionalidade da Lei de Sievert.

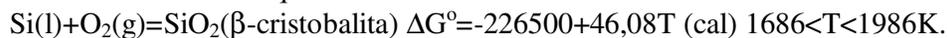
Para o oxigênio no ferro, a 1600°C, por exemplo, obtém-se da Figura 10:

$$\% \underline{O} = 2621 \sqrt{p_{O_2} (atm)}$$

4.3. Um cálculo de equilíbrio entre solutos diluídos no ferro, utilizando a Lei de Henry e a Lei de Sievert

Calcule a constante de equilíbrio para a desoxidação do aço com silício, a 1600 °C, assumindo a formação de SiO₂(β-cristobalita).

Anteriormente vimos que:



Logo, a 1873K, $\Delta G^0 = -140192 \text{ cal}$

(calculando-se com os dados da Tabela 1, $\Delta G^0 = -952500 + 202,8T(J) = -136672cal$)

O valor da constante de equilíbrio:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} a_{O_2}} =$$

$$0 = -140192 + 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \times 1873 \times \ln \frac{a_{SiO_2}^{eq}}{a_{Si}^{eq} a_{O_2}^{eq}}$$

$$\frac{a_{SiO_2}^{eq}}{a_{Si}^{eq} a_{O_2}^{eq}} = e^{\frac{140192}{1,987 \times 1873}} = e^{37,669} = 2,29 \times 10^{16}$$

$$\gamma_{Si}^0 = 0,0013 \text{ (Tabela 4, para 1873K)}$$

$$\frac{a_{SiO_2}^{eq}}{a_{Si}^{eq} a_{O_2}^{eq}} = 2,29 \times 10^{16} = \frac{1}{a_{Si}^{eq} a_{O_2}^{eq}}$$

$$a_{Si}^{eq} a_{O_2}^{eq} = 4,367 \times 10^{-17}$$

$$a_{Si}^{eq} = \gamma_{Si}^0 \frac{0,5585}{M_{Si}} \% \underline{Si} = 0,0013 \frac{0,5585}{28} \% \underline{Si} = 2,59 \times 10^{-5} (\% \underline{Si})$$

$$a_{O_2}^{eq} = p_{O_2} = \left(\frac{\% \underline{O}}{2621} \right)^2 = \frac{\% \underline{O}^2}{6,87 \times 10^6}$$

$$\% \underline{Si} \% \underline{O}^2 = \frac{4,367 \times 10^{-17}}{2,59 \times 10^{-5} \times \frac{1}{6,87 \times 10^6}} = 1,158 \times 10^{-5}$$

Este produto é chamado “produto de solubilidade” da sílica no aço a 1600 °C. Representa as concentrações de silício e oxigênio dissolvidos no aço que estão em equilíbrio, a 1600 °C, com sílica pura.

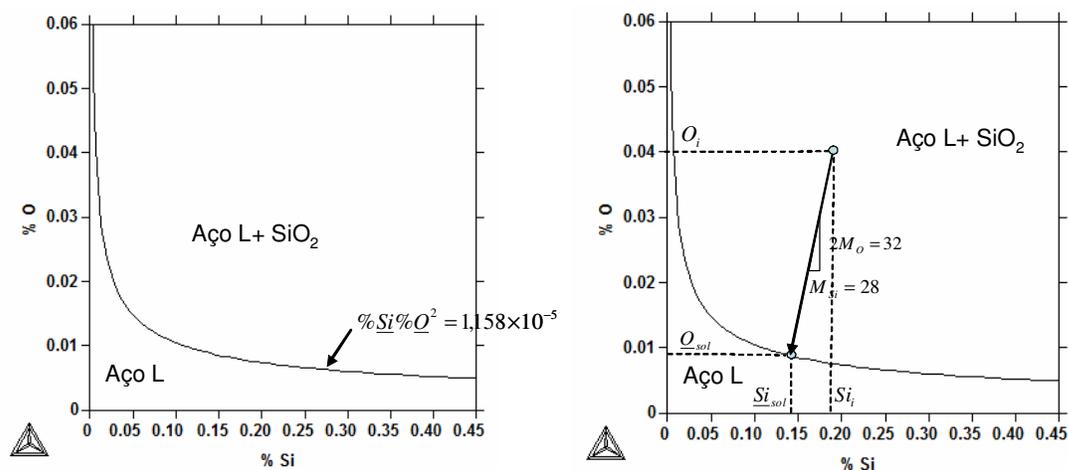


Figura 12 Equilíbrio entre Si e O dissolvidos no aço e sílica (cristobalita) a 1600 °C. Os pontos sobre a curva estão em equilíbrio. Composições abaixo da curva NÃO precipitam sílica ou, caso sejam colocadas em contato com sílica, dissolvem sílica

conforme a reação $\text{Si(l)} + \text{O}_2(\text{g}) \leftarrow \text{SiO}_2$. Composições acima da curva, formam sílica, buscando atingir o equilíbrio. Quando há teores de silício e de oxigênio acima do equilíbrio (O_i e Si_i , na figura da direita), a composição varia, necessariamente, conforme indicado, formando SiO_2 seguindo a estequiometria da reação até atingir o equilíbrio. (com \underline{O}_{sol} e \underline{Si}_{sol})

Element	Oxide	$\log_{10} K$	$K_{1600^\circ\text{C}}$	Sulfide	$\log_{10} K$	$K_{1600^\circ\text{C}}$	Nitride	$\log_{10} K$	$K_{1600^\circ\text{C}}$
Al	FeAl_2O_4 Al_2O_3	- 70320/T+23.38 - 62680/T+20.54	$6.9 \cdot 10^{-15}$ $1.2 \cdot 10^{-13}$	Al_2S_3		10^3	AlN	- 12950/T+5.58	$4.6 \cdot 10^{-2}$
B	B_2O_3		$1.5 \cdot 10^{-8}$				BN	- 10000/T+4.64	0.2
C	CO (gas)	- 1168/T-2.07	$2.05 \cdot 10^{-3}$						
Ca	CaO		$9 \cdot 10^{-7}$	CaS		$1.7 \cdot 10^{-5}$	Ca_3N_2		$1.2 \cdot 10^{-11}$
Ce	Ce_2O_3	- 68500/T+19.6	10^{-17}	CeS	- 20600/T+6.39	$2.5 \cdot 10^{-5}$			
Cr	FeCr_2O_4 Cr_2O_3	- 50700/T+21.7 - 40740/T+17.78	$4 \cdot 10^{-6}$ $1.1 \cdot 10^{-4}$						
La	La_2O_3	-62050/T+14.1	$9.3 \cdot 10^{-20}$	LaS	- 26000/T+8.98	$1.3 \cdot 10^{-5}$			
Mg	MgO		$3 \cdot 10^{-7}$	MgS		$9 \cdot 10^{-4}$			
Mn	(Fe-Mn) O_{liq} (Fe-Mn) O_{sol}	- 12760/T+5.57 - 15050/T+6.7	$5.8 \cdot 10^{-2}$ $4.7 \cdot 10^{-2}$	MnS		2.7			
Nb	FeNb_2O_6 NbO_2	- 88300/T+36.76 - 32780/T+13.92	$4.1 \cdot 10^{-11}$ $2.6 \cdot 10^{-4}$				NbN	- 11100/T+5.4	0.3
Si	SiO_2	- 31040/T+12.0	$2.7 \cdot 10^{-5}$						
Ta	FeTa_2O_6 Ta_2O_5	- 79300/T+28.43 - 63100/T+21.9	$1.2 \cdot 10^{-14}$ $1.6 \cdot 10^{-12}$				TaN	- 15410/T+7.8	0.4
Ti	TiO_2 Ti_4O_5 Ti_2O_3		$5 \cdot 10^{-7}$ $3.5 \cdot 10^{-18}$ $2.7 \cdot 10^{-11}$	TiS	- 8000/T+4.02	0.56	TiN	- 19755/T+7.78	$1.7 \cdot 10^{-3}$
U	UO_2		$5.9 \cdot 10^{-11}$	US		$1.6 \cdot 10^{-4}$			
V	FeV_2O_4 V_2O_3 VO	- 15530/T+6.66	$8.3 \cdot 10^{-8}$ $3.5 \cdot 10^{-6}$ $2.3 \cdot 10^{-2}$						
Zr	ZrO_2	- 40750/T+11.8	$1.1 \cdot 10^{-10}$	ZrS		0.3	ZrN	- 13330/T+4.8	$4.8 \cdot 10^{-3}$

Tabela 8 Produtos de solubilidade selecionados para óxidos, sulfetos e nitretos em ferro líquido. Compilado por H. Gaye, Cap 3 em A. Cramb, ed.. *The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume*. 11th ed. Pittsburgh, PA: AISE. 2003.

Deoxidation Reaction	log K	^k 1873°K
2 Al + 3O = Al ₂ O ₃ (s)*	60,795/T - 18.807	4.48 × 10 ¹³
2 B + 3O = B ₂ O ₃ (l)	46,536/T - 15.37	3.0 × 10 ⁹
C + O = CO(g)	3,538/T + 2.076	9.22 × 10 ³
Ca + O = CaO(s)	27,959/T + 6.593	2.16 × 10 ⁸
Co + O = CoO(s)	9,344/T - 6.415	0.037
2 Cr + 3O = Cr ₂ O ₃ (s)*	48,934/T - 18.31	6.54 × 10 ⁷
Fe + O = FeO(l)*	7,514/T - 4.01	1.0
Mg + O = MgO(s)	26,009/T - 7.38	3.2 × 10 ⁶
Mn + O = MnO(s)	17,609/T - 6.52	7.61 × 10 ²
Si + 2O = SiO ₂ (s)*	32,940/T - 11.796	6.18 × 10 ⁵
Ti + 2O = TiO ₂ (s)*	35,510/T - 11.35	4.06 × 10 ⁷
2 V + 3O = V ₂ O ₃ (s)*	47,210/T - 17.04	1.46 × 10 ⁸
Zr + 2O = ZrO ₂ (s)	34,240/T - 7.55	5.38 × 10 ¹⁰

*These oxides form spinels with nickel oxide at low alloy concentrations.⁽¹⁵⁾

Tabela 9 Produtos de solubilidade selecionados para óxidos em níquel líquido. Compilação da nota 11.

4.4. Um método mais simples para usar os dados de formação de solução diluída.

A Eq. 3 estabeleceu a relação entre a variação de energia livre de Gibbs em uma situação qualquer e aquela no estado padrão dos reagentes e produtos envolvidos.

$$\Delta G - \Delta G^0 = l(\bar{G}_L - G_L^0) + m(\bar{G}_M - G_M^0) + \dots \quad \text{Eq. 3}$$

$$- a(\bar{G}_A - G_A^0) - b(\bar{G}_B - G_B^0) - \dots$$

Uma solução alternativa para simplificar esta relação (ao invés de introduzir, simplesmente, a definição de atividade, como feito no item 2.2 é considerar que:

$$\Delta \bar{G}_i = (\bar{G}_i - G_i^0) \text{ e, portanto,}$$

$$\Delta \bar{G}_i = \mu_i - \mu_i^0 = \bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i \quad \text{Eq. 11}$$

Aplicando a Lei de Henry (Eq. 7) a Eq. 11:

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i = RT \ln \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} \%i$$

Se observarmos que a expressão da atividade descrita pela Eq. 7 tem uma parte que é independente da composição e uma parte que depende da composição química, podemos expressar:

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i = RT \ln \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} \%i = RT \ln \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} + RT \ln \%i$$

onde o termo:

$$RT \ln \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} \quad \text{Eq. 12}$$

depende apenas do soluto e do solvente (o ferro, no caso).

Entretanto, a Eq. 12 é o valor de $\overline{\Delta G_i}$ para %i=1%. Convencionou-se assim, chamar o termo da Eq. 12 de $\Delta G_i^{1\%}$.¹⁴

$$\Delta G_i^{1\%} = RT \ln \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} \quad \text{Eq. 13}$$

Como este termo tem a forma de uma variação de energia livre, pode ser aproximado por A+BT, o que era bastante vantajoso, quando os cálculos de equilíbrio eram feitos manualmente, já que o coeficiente de atividade “henriano” γ_i^0 depende da temperatura de uma forma mais complexa:

$$\gamma_i^0 = e^{a + \frac{b}{T}} \quad \text{Eq. 14}$$

É evidente que, no presente, esta expressão não representa qualquer empecilho a realização de cálculos. Entretanto, por motivos históricos¹⁵, possivelmente, mantém-se o costume de tabelar os valores de $\gamma_{i,1873K}^0$ e a expressão de $\Delta G_i^{1\%}$ na forma A+BT, como apresentado na Tabela 4.

¹⁴ Observe que esta “definição” é apenas uma convenção. **Não** é necessário que exista uma solução real a 1% nem que a lei de Henry seja seguida nesta concentração. Estamos apenas obtendo uma expressão para a Lei de Henry em termos de $\overline{\Delta G_i}$. O uso de “estados padrão hipotéticos 1%”, “estado padrão henriano”, etc. deve ser evitado, para não gerar confusão desnecessária.

¹⁵ Este método de cálculo foi desenvolvido quando as ferramentas empregadas para a solução matemática de problemas que envolvessem exponenciação e logaritmos eram “régua de cálculo” e “tábua de logaritmos”, e normalmente a base 10 era preferida. O advento das primeiras calculadoras científicas por volta de 1973, suprimiu o problema, mas a tradição se manteve.

Free Energies of Solution of Various Elements in Liquid Iron. i (pure, stable state, T) = \bar{i} (1 mass % solution, T)	
Element i	$\Delta G^\circ_{\text{diss},i}$ (J mol ⁻¹)
Al (l)	-63,178 - 27.91T
C (graphite)	+22,594 - 42.26T
Ca (l)	+121,000 - 35.5T
Cr (s)	+16,736 - 45.6T
1/2 H ₂ (g, 1 atm)	+36,484 + 30.46T
Mg (g)	-78,690 + 70.8T
Mn (l)	+6,067 - 38.16T
1/2 N ₂ (g, 1 atm)	+3,598 + 23.89T
Ni (l)	-7,531 - 38.7T
1/2 O ₂ (g, 1 atm)	-117,152 - 2.89T
1/2 P ₂ (g, 1 atm)	-122,173 - 19.25T
1/2 S ₂ (g, 1 atm)	-135,060 + 23.43T
Si (l)	-131,378 - 15.06T
Ti (s)	-25,104 - 44.98T

16

Tabela 10 Valores de $\Delta G_{m,Fe-i}^{1\%} = \Delta \bar{G}_{m,Fe-i}$ para diversos solutos em soluções diluídas em ferro. Observar que esta compilação do IRSID, publicada por H Gaye em 2011, apresenta valores diferentes dos propostos na Tabela 4, proposta por Turkdogan.

Exercícios sobre a Eq. 13:

a) Como exemplo, mostre que os dados do alumínio em solução no ferro, apresentados na Tabela 4 são consistentes com a Eq. 13.

Primeiramente, calculamos o valor de $\Delta G_{Al}^{1\%}$ a partir do valor de $\gamma_{Al,1873K}^0 = 0,029$ (da Tabela 4).

$$\Delta G_i^{1\%} = RT \ln \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} = 8,314 \times 1873 \ln \frac{0,029 \times 0,5585}{27} = -115526 \text{ J/at - g Al}$$

Depois, calculamos o valor de $\Delta G_{Si}^{1\%}$ pela expressão A+BT:

$$\Delta G_{Al}^{1\%} = -63178 - 27,91 \times 1873 = -115453 \text{ J/at - g Al}$$

Os dois valores são praticamente iguais, como esperado.

b) Como obter o valor da constante de Sievert a partir do $\Delta G_O^{1\%}$ Tabela 4 ?



A diferença de potencial químico que estamos calculando é expressa como a atividade do gás em equilíbrio com 1% de oxigênio dissolvido no aço¹⁷:

¹⁶ A Rist, M F. Ancey-Moret, C Gatellier and P V Riboud, "Equilibres thermodynamques dana l'élaboration de la fonte e de l'acier, Techniques de I; Ingenieur, Form M, 1733, (1974)

$\overline{\Delta G_{O_2,1\%}} = \underline{\mu}_{O_2} - \mu_{O_2}^0 = \overline{G}_{O_2} - G_{O_2}^0 = RT \ln a_{O_2}^{1\%} = RT \ln \frac{p_{O_2,1\%}}{p_{O_2}^0} = RT \ln \left(\frac{1}{2621} \right)^2$	Eq. 15
---	--------

$$\Delta G_{O_2}^{1\%} = RT \ln \left(\frac{1}{2621} \right)^2 = -245146 \text{ J/mol } O_2$$

O processo de solução descrito na tabela é relativo a metade do número de moles da Eq. 9. Isto é:



$$\Delta G_{\frac{1}{2}O_2}^{1\%} = -115750 - 4.63 \times 1873 = -124422 \text{ J} / \frac{1}{2} \text{ mol } O_2 \rightarrow -248844 \text{ J/mol } O_2$$

Os dois valores calculados são bastante próximos. Devemos considerar, neste caso, adicionalmente, que os dois valores comparados foram obtidos de fontes diferentes.

Podemos, então, a partir da Eq. 11, dividir o termo da direita em duas partes: uma parte que depende da composição química, e uma parte independente da composição química:

Para os solutos que seguem a lei de Henry:

$$\overline{\Delta G}_i = \underline{\mu}_i - \mu_i^0 = \overline{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i = RT \ln \frac{\gamma_i^0 0,5585}{M_i} + RT \ln \%i$$

$$\overline{\Delta G}_i = \underline{\mu}_i - \mu_i^0 = \Delta G_i^{1\%} + RT \ln \%i$$

Para os solutos que seguem a Lei de Sievert, a expressão é levemente diferente, em vista da Eq. 16:

$$\overline{\Delta G}_{O_2,1\%}^i = \underline{\mu}_i - \mu_{i_2}^0 = \overline{G}_{i_2} - G_{i_2}^0 = RT \ln a_i = RT \ln \left(\frac{1}{K_{\text{Sievert}}} \right)^2 + RT \ln \%i$$

Assim, retornando a Eq. 3 e supondo apenas os reagentes em solução no aço¹⁸:

¹⁷ Observe que, para obtermos o valor de $\overline{\Delta G}_{O_2,1\%}$ calculamos um valor que existiria se uma solução a 1% existisse. É importante enfatizar que **não** é necessário que tal solução exista ou que a Lei de Sievert seja seguida nesta concentração: estamos apenas determinando o valor de um coeficiente constante.

¹⁸ Naturalmente o método vale tanto para os reagentes como para os produtos em solução. É importante, entretanto, derivá-lo mantendo algumas das espécies que participam na reação “não-dissolvidas” no aço, de modo a que se possa conhecer a forma mais geral da equação.

$$\Delta G - \Delta G^0 = l(\bar{G}_L - G_L^0) + m(\bar{G}_M - G_M^0) + \dots - a(\bar{G}_A - G_A^0) - b(\bar{G}_B - G_B^0) - \dots$$

$$\Delta G - \Delta G^0 = l(\bar{G}_L - G_L^0) + m(\bar{G}_M - G_M^0) + \dots - a(\Delta G_A^{1\%} + RT \ln \%A) - b(\Delta G_B^{1\%} + RT \ln \%B) - \dots$$

$$\Delta G = [\Delta G^0 - a\Delta G_A^{1\%} - b\Delta G_B^{1\%} \dots] + l(\bar{G}_L - G_L^0) + m(\bar{G}_M - G_M^0) + \dots - aRT \ln \%A - bRT \ln \%B - \dots$$

E, portanto, é possível obter uma equação semelhante a Eq. 5:

$$\Delta G = [\Delta G^0 - a\Delta G_A^{1\%} - b\Delta G_B^{1\%} \dots] + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{\%A^a \%B^b \dots} \quad 19$$

Observa-se que, para as espécies que desejamos considerar em solução que segue a lei de Henry ou de Sievert:

- o valor de $\Delta G_i^{1\%}$ é considerado e
- no quociente de atividades, já empregamos a concentração em % massa

Enquanto que para as espécies que desejamos continuar considerando com uma atividade expressa “normalmente”

- não se emprega qualquer valor de variação de potencial químico além do utilizado na Eq. 3 e
- continuamos empregando a atividade no quociente de atividades.

Assim, para calcular o produto de solubilidade da sílica no ferro, a 1600 °C, devemos considerar três informações fundamentais, com os coeficientes corretamente selecionados:

1x	Si(l)+O ₂ (g)=SiO ₂	$\Delta G^0 = -226500 + 46,08T$ (cal)	
-1x	Si(l) = <u>Si</u>	$\Delta G_{Si}^{1\%} = -131500 - 17,24T$ (J)	dado da Tabela 4
-2x	1/2 O ₂ = <u>O</u>	$\Delta G_O^{1\%} = -115750 - 4,63T$ (J)	dado da Tabela 4
<hr/>		<hr/>	
	<u>Si</u> +2 <u>O</u> =SiO ₂	$\Delta G'^0 = [\Delta G^0 - \Delta G_{Si}^{1\%} - 2\Delta G_O^{1\%}]$	

A escolha dos coeficientes corretos (primeira coluna da tabela acima) é fundamental para o cálculo correto e pode ser confirmada pela obtenção da reação química “correta” como resultado da sua aplicação.

Obtem-se assim:

$$\Delta G'^0 = [\Delta G^0 - \Delta G_{Si}^{1\%} - 2\Delta G_O^{1\%}] = -586035 + 219,6 \times T \text{ (J)} = -174771 \text{ J/mol}$$

¹⁹ Introduzimos a notação de sublinhar o elemento ou espécie para indicar que está dissolvido no ferro.

$$\Delta G = \Delta G'^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{\%Si \%O^2} = 0$$

$$\frac{a_{SiO_2}}{\%Si \%O^2} = e^{\frac{-\Delta G'^0}{RT}} = \frac{\%Si \%O^2}{a_{SiO_2}} = e^{\frac{\Delta G'^0}{RT}} = 1,34 \times 10^{-5}$$

Obtém-se então $\%Si\%O^2 = 1,34 \times 10^{-5}$ (em equilíbrio com sílica pura), que é bastante próximo ao valor anteriormente calculado, em que empregamos o valor da constante de Sievert de outra fonte que não a Tabela 4.

Exercício: Calcule o valor da constante de Sievert para o oxigênio no ferro a 1600°C a partir do $\Delta G_{\frac{1}{2}O_2}^{1\%}$ apresentado na Tabela 4.

4.5. Uma formulação “não-clássica”

Recentemente, Dashevskii e colaboradores, no Instituto Baikov, Moscou, estudaram o equilíbrio de diversos desoxidantes com o oxigênio em ligas Fe-Ni. Nesta série de publicações, os autores “contornam” o inconveniente da expressão associada a lei de Sievert para o $\Delta G_{\frac{1}{2}O_2}^{1\%}$ (Eq. 15) referindo-se a uma expressão “adaptada” da Eq. 13 para o oxigênio dissolvido no Ni, como se este elemento obedecesse a Lei de Henry. Assim, apresentam²⁰, para a reação da Eq. 16:



$$\Delta G_{\frac{1}{2}O_2}^{1\%} = RT \ln \frac{\gamma_{O,(Fe-Ni)}^0 M_{Fe-Ni}}{100M_o} \quad \text{Eq. 17}$$

Naturalmente, os dados assim expressos são consistentes, por exemplo, com os valores da Tabela 6:

Empregando $\Delta G_{\frac{1}{2}O_2}^{1\%} = RT \ln \frac{\gamma_{O,(Fe-Ni)}^0 M_{Fe-Ni}}{100M_o}$ é possível comparar os dados de Dashevskii e

colaboradores com os valores das Tabela 4 a Tabela 6. Naturalmente, os dados assim expressos são consistentes com os valores das tabelas, embora contrariem, formalmente, a teoria das soluções aplicável.

²⁰ V. Ya. DASHEVSKII, N. N. MAKAROVA, K. V. GRIGOROVITCH, A. G. KANEVSKII and V. I. KASHIN, Deoxidation Equilibrium of Aluminum and Silicon in the Liquid Iron-Nickel Alloys, ISIJ INTERNATIONAL, Vol. 45 (2005), No. 1 pp.8-11

Parame- ter	Ni, %					
	0	25	40	50	75	100
$\gamma_{\text{O}}^{\circ}$	0.0105 ⁹⁾	0.0168	0.0254	0.0355	0.0984	0.357 ⁹⁾
$\gamma_{\text{Al}}^{\circ}$	0.049 ³⁾	0.00615	0.00210	0.00112	0.00035	0.00022 ⁶⁾
$\Delta G_{\frac{1}{2}\text{O}_2}^{1\%}$ calc.do $\gamma_{\text{O},(\text{Fe}-\text{Ni})}^0$	-123198 J/at-g					-67510 J/at-g
$\Delta G_{\frac{1}{2}\text{O}_2}^{1\%}$ Tabela 4 a Tabela 6	-124422 J/at-g Tabela 4					-68196 J/at-g Tabela 6
	-122735 J/at-g Tabela 5					

5. Interações entre Solutos

Até aqui, tratamos todos os sistemas como se os solutos *i* e *j* se comportassem nas soluções Fe-*i-j* como se comportam nas soluções Fe-*i* e Fe-*j*, ou seja, como se os dois solutos ignorassem a presença um do outro. Esta premissa é razoável quando se tem soluções muito diluídas e os solutos não tem forte interação entre eles. Entretanto, há casos importantes em siderurgia em que estas condições não são atendidas, como mostra Figura 13, para o sistema Fe-C-S.

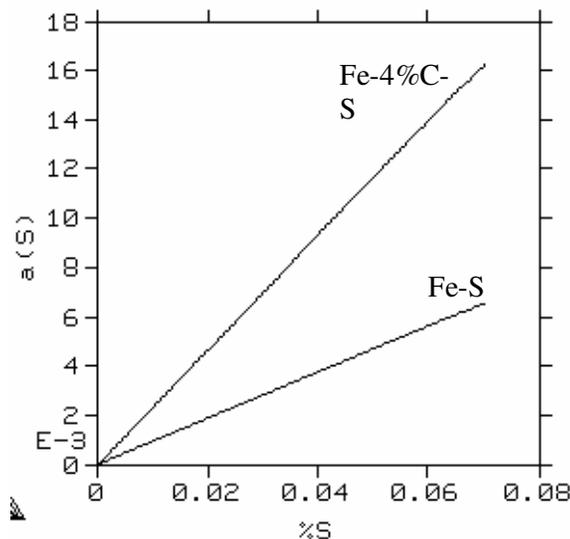


Figura 13 Atividade do enxôfre a 1600°C no sistema Fe-S e no sistema Fe-4%C-S

Em vários casos, o comportamento dos solutos é alterado pela presença de um outro soluto na solução, especialmente quando os dois solutos reagem entre si.

Uma maneira de tratar o problema seria tabular dados para todas as possíveis soluções e concentrações. É evidente que tal método não é um método prático para a solução de problemas.

Outra maneira, freqüentemente empregada, é a descrição das propriedades das soluções multicomponentes (ex: Fe-C-S) através de modelos que incorporem os desvios relativos aos sistemas binários relevantes (Fe-S e Fe-C, no mínimo).

Wagner²¹ analisou o comportamento destas soluções e propôs um formalismo matemático que se ajusta bastante bem ao comportamento real das soluções multicomponentes, diluídas e é de emprego relativamente fácil. Este formalismo é, até hoje, empregado na solução de problemas de siderurgia.

5.1. O Formalismo de Wagner para a interação

5.1.1. Interações expressas em fração molar ou fração atômica

Wagner propôs uma expansão em série do logaritmo do coeficiente de atividade do soluto i , em função da concentração dos demais solutos (onde o solvente tem o índice 1 isto é $X_1 \cong 1$)

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^c \epsilon_i^j X_j + \sum_{j=2}^c \rho_i^j X_j^2 + \dots \quad \text{Eq. 18}$$

Da observação desta equação, é evidente que, quando não ocorre interação alguma, o coeficiente de atividade permanece inalterado (neste caso, os coeficientes de interação, tem valores muito próximos de zero).

Uma vantagem adicional do formalismo de Wagner é a possibilidade de transformar a aproximação da Lei de Henry em uma série de Taylor com termos de mais alta ordem.

Assim, por exemplo, o coeficiente ϵ_i^j pode ter valor diferente de zero e permitir calcular a atividade do soluto i em regiões em que há desvio em relação a lei de Henry simplesmente por não se tratar de uma solução muito diluída.

As fontes de dados mais empregada para os diversos coeficientes desta expansão, chamados coeficientes de interação, para o ferro como soluto são as compilações de G.K. Sigworth, J.F. Elliot, *The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys*, Metal Science, vol 8, 1974, p298 e de C.H.P. Lupis, 1983. *Chemical Thermodynamics of Materials*. New York: North-Holland. Para ligas de níquel, a compilação citada na nota 11, acima, é a mais aceita.

5.1.2. Interações expressas em percentagem em peso

Em geral, entretanto, é mais comum expressar-se as concentrações das ligas em percentagem em peso, ao invés de fração molar ou atômica. Neste caso, é necessário converter os coeficientes de interação levando em conta as massas atômicas. Curiosamente, como este método foi o método criado na década de 1950 para a solução de problemas reais, a função

²¹ Wagner, C. 1952. *Thermodynamics of Alloys*. Reading, MA: Addison-Wesley, Inc.

expandida é o logaritmo em base 10 da razão $f_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^0}$. Esta escolha faz com que não valor de f é 1, enquanto que no caso anterior, a equação reproduz o valor de γ_i^0 .

$$\gamma_i = f_i \gamma_i^0 \quad \text{Eq. 19}$$

$$\log f_i = \sum_{j=2}^c e_i^j (\% j) + \sum_{j=2}^c r_i^j (\% j)^2 + \dots$$

É importante observar que os coeficientes de interação de dois solutos são relacionados entre si, de forma mais ou menos complexa²². No caso da concentração expressa em fração molar, e a expansão em logaritmo natural, a relação é simples e natural:

$$\mathcal{E}_i^j = \mathcal{E}_j^i$$

Quando a concentração é expressa em percentagem em peso e a expansão é do logaritmo em base 10 de f_i , entretanto, a relação é um pouco mais complexa:

$$e_i^j = \frac{M_j}{M_{ij}} e_i^j + 0,434 \times 10^{-2} \frac{M_i - M_j}{M_i}$$

e

$$\mathcal{E}_i^{ji} = \frac{M_j}{M_{solv}} e_i^j + \frac{M_{solv} - M_j}{M_{solv}}$$

É difícil definir em que faixa de composição e para quais elementos os coeficientes de interação devem ser necessariamente considerados nos cálculos. De forma geral, as seguintes sugestões podem ser oferecidas:

- Elementos que formam compostos tendem a interagir na solução. Quanto mais estável o composto, tanto maior a interação.
- A interação se torna relevante quando o teor de pelo menos um dos elementos que interagem é “elevado.”
- Algumas interações importantes em ligas a base de Fe são:

- C e S interagem, em especial no gusa (C=4%), quando o aumento da atividade do S causado pelo C é considerável.
- C e Ni interagem em especial em aços inoxidáveis (Ni>6%), quando o aumento da atividade do C causado pelo Ni é considerável.
- O e Cr interagem significativamente em aços inoxidáveis (>12% Cr).

²² É fisicamente intuitivo que se dois solutos interagem em uma solução, o efeito de um sobre o outro tem de estar relacionado com o efeito do segundo sobre o primeiro. Não é concebível que estes dois efeitos sejam independentes.

- d) O e Al interagem significativamente para teores de Al > 0.1% (assim como **todos** os desoxidantes)
- e) O e Ca interagem significativamente.
- f) C e Si interagem significativamente, em especial na austenita, onde 1% de Si é suficiente para alterar a atividade do C.

TABLE 2 -- Free Energy Interaction Coefficients in Binary Nickel Alloys

Element, i	ϵ_i^i	ρ_i^i	e_i^i	r_i^i	T (°C)
Al	(9.)	(2.)	(0.08)	(- 0.0006)	1600
Au	(- 0.2)	(0.4)	(0.003)	(0)	1460
Ca	(1.)	(0.)	(0.004)	(0)	1477
Co	(0)	(0)	(0)	(0)	1600
Cr	1.8	(- 1.)	0.0083	(0)	1600
Cu	1.8	(0)	0.0076	(0)	1600
Fe	3.0	0	0.013	0	1510 - 1600
H	1.0	0.5	0	0	1500 - 2400
N	0.8	0.3	0	0	1500 - 1700
O	0.7	0.3	0	0	1500 - 1700
S	- 182000/T + 94.2	- 82870/T + 42.8	- 1453/T + 0.748	0	1500 - 1600
Si	13.	(0)	0.11	(- 0.0013)	1580 - 1610

Tabela 11 Valores do coeficiente de interação i-i em ligas de Ni. Compilação da nota 11. Estes valores permitem calcular desvios em relação a lei de Henry destes solutos.

Part G, Ni-i-O Alloys						
Element, i	e_o^i	p_o^i	e_o^i	r_o^i	e_p^i	T (°C)
Au	- 2.4	28.7	0	0.0001	- 0.05	1550
C	(- 26.)	—	(- 0.57)	—	- 0.43	1950
Co	- 1.4	0.8	- 0.006	0	- 0.034	1600
Cr	- 40.7	- 4.6	- 0.20	0	- 0.66	1600
Cu	- 2.1	1.5	- 0.008	0.0001	- 0.045	1500-1600
Fe	- 6.4	2.9	- 0.029	0.0002	- 0.11	1600
Mn	- 97.	- 5.0	- 0.45	0	- 1.53	1600
P	0.5	0	0	0	- 0.019	1600
S	- 10.8	- 5.0	- 0.089	0	- 0.16	1600
Si	- 14.6	- 7.7	- 0.137	0	- 0.22	1600
Ti	- 86.	—	(- 0.46)	—	- 1.37	1600
V	- 80.	- 9.	- 0.4	0	- 1.26	1600

Part H, Ni-i-S Alloys						
Element, i	e_s^i	p_s^i	e_s^i	r_s^i	e_i^s	T(°C)
Al	14.6	7.8	0.133	0	0.11	1600
Co	1.6	0	0.007	0	0.009	1540
Cr	6.2	0.7	0.03	0	0.046	1600
Cu	0	0	0.0003	0	- 0.004	1600
Fe	1.1	0	0.005	0	0.005	1540-1600
Mo	19.5	- 43.	0.053	- 0.0005	0.15	1600
Si	5.8	2.9	0.048	0	0.043	1540
Ti	30.	5.6	0.16	0	0.24	1600

Tabela 12 Valores do coeficiente de interação i-j em ligas de Ni. Compilação da nota 11.

Table 3.2 Selected Values of Interaction Coefficients e_i^j at 1600°C Between Elements Dissolved in Liquid Iron. From Refs. 1-3.														
i \ j	Al	C	Ca	Cr	H	Mg	Mn	N	Ni	O	P	S	Si	Ti
Al	0.043	0.091	-0.047	0.03	0.24			-0.058		-1.98		0.03	0.056	
C	0.043	0.14	-0.098	-0.024	0.67		-0.012	0.11	0.012	-0.21	0.051	0.046	0.08	
Ca	-0.072	-0.337	-18	0.02					-0.049					-0.097
Cr	0.054	-0.12	0.025	-0.0003	-0.33	0.017		-0.19	0.0002	-0.33	-0.053	-0.02	-0.0043	0.059
H	0.013	0.06		-0.0022	0.0		-0.0014		0.0	-0.19	0.011	0.008	0.027	-0.019
Mg				0.01					-0.012					
Mn		-0.07			-0.31		-0.003	-0.091		-0.10	-0.0035	-0.048	0.06	
N	-0.028	0.13		-0.047			-0.02	0.0	0.01	-0.05	0.045	0.007	0.047	-0.53
Ni		0.042	-0.074	-0.0003	-0.24	-0.036		0.028	0.0009	0.01	-0.0035	-0.0037	0.0057	
O	-1.17	-0.44		-0.037	-3.1		-0.03	0.057	0.006	0.0	0.07	-0.133	-0.14	-0.37
P	0.13		-0.03	0.21		0.0	0.094	0.0002	0.13	0.062	0.028	0.12		
S	0.035	0.113		-0.011	0.12		-0.026	0.01	0.0	-0.27	0.029	-0.028	0.063	-0.072
Si	0.058	0.18	-0.067	-0.0003	0.64		0.033	0.09	0.005	-0.25	0.11	0.056	0.11	
Ti			0.055	-1.1		-0.04	-1.8		-1.1		-0.11		0.056	

Tabela 13 Valores do coeficiente de interação i-j em ligas de Ni. Compilação de H. Gaye, Cap 3 em A. Cramb, ed.. *The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume*. 11th ed. Pittsburgh, PA: AISE. 2003.

5.2. Exemplos de interações calculadas

5.2.1. Fe-Si-O

O comportamento do sistema Fe-Si-O quando se considera os coeficientes de interação é apresentado a seguir:

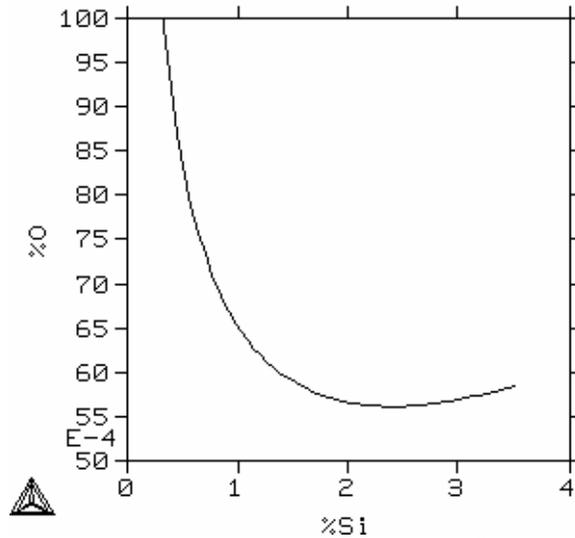


Figura 14 Equilíbrio Si-O com SiO_2 no ferro líquido a 1600°C . Coeficientes de interação considerados. Observe que, para aços elétricos, o efeito do silício sobre o oxigênio é relevante. Para aços para construção mecânica, não é. Dados de TCFE3

Uma outra maneira interessante de visualizar o efeito da interação é realizar um gráfico do produto de solubilidade do óxido, e observar como ele deixa de ter um valor constante, e passa a depender da concentração dos solutos.

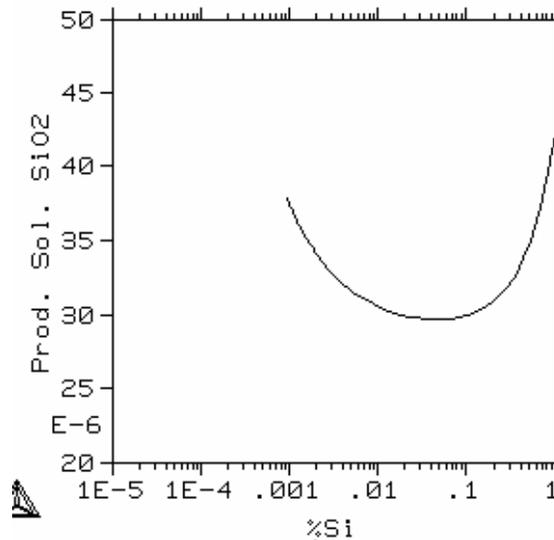


Figura 15 Produto de solubilidade $\% \text{Si} \% \text{O}_2$ (em Fe líquido em equilíbrio com SiO_2) a 1600°C . Dados de TCFE3.

É evidente que o valor calculado para o produto de solubilidade sem considerar os coeficientes de interação ($\approx 3 \times 10^{-5}$) só é válido para faixas intermediárias de concentrações dos dois solutos.

Isto pode ser observado se equacionarmos o cálculo do produto de solubilidade considerando os coeficientes de interação.

Para tal devemos observar que a expressão para a atividade do soluto²³ e para a quantidade parcial molar será agora (no caso do silício, por exemplo):

$$\Delta \bar{G}_{Si} = \bar{G}_{Si} - G_{Si}^0 = RT \ln a_{Si} = RT \ln \frac{\gamma_{Si} 55,85}{100 M_{Si}} \% \underline{Si}$$

onde

$$\gamma_{Si} = f_{Si} \gamma_{Si}^0$$

Assim, pode-se substituir o valor de γ na equação:

$$\Delta \bar{G}_{Si} = \bar{G}_{Si} - G_{Si}^0 = RT \ln a_{Si} = RT \ln \frac{\gamma_{Si}^0 55,85}{100 M_{Si}} f_{Si} \% \underline{Si}$$

Seguindo o formalismo anterior:

$$\Delta \bar{G}_{Si} = RT \ln a_{Si} = RT \ln \frac{\gamma_{Si}^0 55,85}{100 M_{Si}} + RT \ln(f_{Si} \% \underline{Si})$$

$$\Delta \bar{G}_{Si} = RT \ln a_{Si} = \Delta G_{Si}^{1\%} + RT \ln(f_{Si} \% \underline{Si})$$

Assim, observa-se que a dependência dos coeficientes de interação pode ser agrupada com a dependência da concentração, de modo a que os valores tabelados de $\Delta G^{1\%}$ possam ser usados sem dificuldade.

Desenvolvendo os cálculos de equilíbrio, obtém-se:

$$\frac{a_{SiO_2}}{(f_{Si} \% Si)(f_O \% O)^2} = K(T)$$

para uma atividade da sílica constante, tem-se:

$$(f_{Si} \% Si)(f_O \% O)^2 = k_2(T)$$

$$\log f_{Si} \log \% Si \log f_O^2 \log \% O^2 = k_3$$

²³ É comum em vários textos criar um “novo” termo e chamar o produto $h_{Si} = f_{Si} \% \underline{Si}$ de atividade henriana do silício. Naturalmente, o único efeito da criação de mais uma definição é dificultar a compreensão do problema pelo estudante. Prefira sempre utilizar o produto $f_i \% i$ para um soluto qualquer, sem utilizar mais um novo nome!

Substituindo as relações para f_{Si} e f_O , considerando que apenas os coeficientes de primeira ordem (e) são relevantes:

$$e_{Si}^{Si} \%Si + e_{Si}^O \%O + \log \%Si + 2 \times (e_O^O \%O + e_O^{Si} \%Si) + 2 \log \%O = k_3$$

$$\log \%Si + 2 \log \%O = k_3 - (e_{Si}^{Si} \%Si + e_{Si}^O \%O + 2 \times (e_O^O \%O + e_O^{Si} \%Si))$$

Observa-se que, quando os coeficientes de interação podem ser desprezados, obtém-se a relação estabelecida anteriormente para o produto de solubilidade:

$$\log \%Si + 2 \log \%O = k_3$$

Quando os coeficientes de interação não podem ser desprezados, o termo linear em composição a direita da equação não é nulo. Em particular, quando a interação é negativa, como no exemplo silício-oxigênio no ferro líquido, os coeficientes são negativos e ocorre um **aumento** do termo do lado direito da equação, sempre que os teores de silício ou de oxigênio são significativos.

Nota Importante: Apesar de o teor de oxigênio em solução **aumentar** com o aumento do teor de silício na faixa em que a interação é significativa, isto ocorre porque o silício **diminui** a atividade do oxigênio. Isto torna muito complexo o processamento destes aços, em especial sua desoxidação e sua interação com refratários!

Naturalmente, a solução das equações resultantes é mais difícil, e isto, em geral, leva a que os coeficientes de interação sejam ignorados.

No caso de desoxidantes fortes como o Alumínio, a interação é ainda mais significativa:

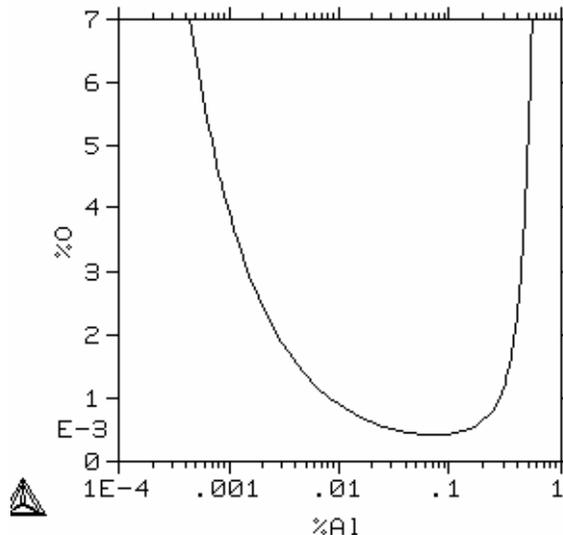


Figura 16 Equilíbrio Fe-O-Al Al_2O_3 a $1600^\circ C$ levando em consideração os coeficientes de interação. (O aspecto “dramático” da figura se deve a adoção da escala LOG nos dois eixos.

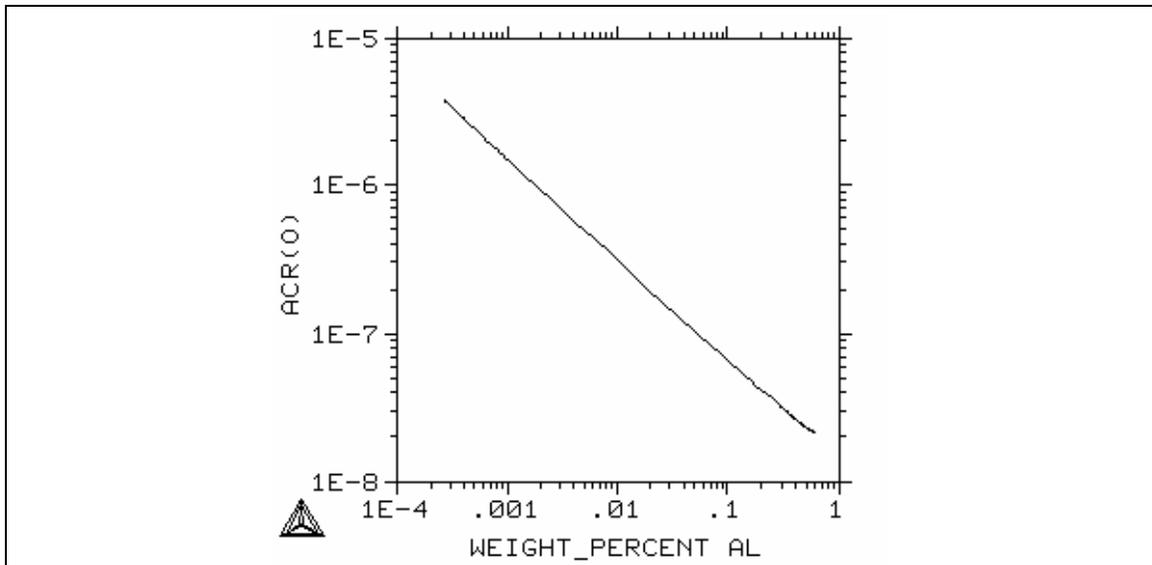


Figura 17 Atividade do oxigênio no equilíbrio descrito acima. Observar que a atividade decresce continuamente com a %Al. Estime a atividade do oxigênio em solução no W.Nr. 1.8550 (Nitalloy). Qual óxido será estável em contato com este aço?