

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.

Soluções são misturas de constituintes (que podem ser elementos ou substâncias). O enfoque usualmente empregado para a previsão de suas propriedades termodinâmicas consiste em modelar a variação da propriedade associada ao processo de mistura. De forma geral, os modelos visam a descrever a energia livre de Gibbs das fases/ misturas.

Como descrever matematicamente a energia livre das diferentes fases?

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 de

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 C_p , H , S e G de uma substância. Equações empíricas para a descrição de C_p foram propostas por diversos autores. 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:

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

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 q_{Debye} mais deveria C_v se aproximar de um valor “constante”: e C_p ?).

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 óbvio para a entalpia é o elemento em sua fase de mais estável a 298.15 K [91Din] e tem sido aceito como a melhor forma de tabelar energias livres. Assim, a energia livre de um elemento puro i , ${}^{\circ}G_{i,\Phi}^T$, referida a entalpia de sua forma estável Φ a 298.15K ($H_{i,\Phi}^{298.15K}$) é denominada GHSE*R*_{*i*} (o superscrito T indica que G é função da temperatura).

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

Expressões para GHSE*R*_{*i*} 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 ${}^{\circ}G_{i,\Pi}^T$ and ${}^{\circ}G_{i,\Phi}^T$ é frequentemente denominada “lattice stability” do elemento i na fase Π .

Isto é:

$${}^{\circ}G_{i,\Pi}^T - {}^{\circ}H_{i,\Phi} (298.15 \text{ K}) = {}^{\circ}G_{i,\Pi}^T - {}^{\circ}G_{i,\Phi}^T + \text{GHSE}R_i = [\text{Lattice Stability } \Pi] + \text{GHSE}R_i$$

Os modelos mais simples (principalmente os modelos pioneiros de Larry Kaufman e colaboradores) consideram, para fins de modelamento do diagrama de fase, que GHSE*R*_{*i*} não influencia nos resultados e trabalham, portanto, apenas com “lattice stabilities”. 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.

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:

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

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):

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

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, então:

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

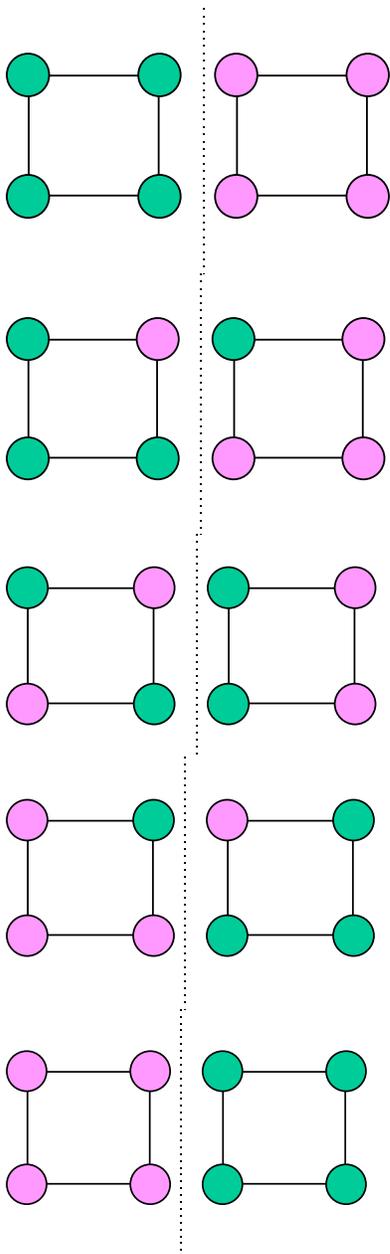
Este resultado pode ser deduzido, também, através da termodinâmica estatística.

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

$$S = k \ln \Omega$$

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

Uma maneira simplificada de compreender o comportamento de 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 direita:

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

Quando dois átomos passam para a direita:

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

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

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

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

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 a 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.

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

$$\Omega_{total} = \frac{N_0!}{N_A!N_B!}$$

e 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 Stirling, para grandes números, permite aproximar:

$$\boxed{\ln N! = N \ln N - N}$$

$$S = k \ln N_0! - k \ln N_A! - k \ln N_B! = k(N_0 \ln N_0 - N_0 - (N_A \ln N_A - N_A) - (N_B \ln N_B - N_B))$$

$$S = k(N_0 \ln N_0 - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B - N_0 + N_A + N_B)$$

como $N_A + N_B = N_0$,

$$S = kN_0 \left(\ln N_0 - \frac{N_A}{N_0} \ln N_A - \frac{N_B}{N_0} \ln N_B \right)$$

$$\text{como } \frac{N_A}{N_0} = X_A, \quad X_A + X_B = 1 \quad e \quad R = kN_0$$

$$S = R((X_A + X_B) \ln N_0 - X_A \ln N_A - X_B \ln N_B)$$

$$S = -R \left(X_A \ln \left(\frac{N_A}{N_0} \right) + X_B \ln \left(\frac{N_B}{N_0} \right) \right) = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

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:

$$\Delta S_m^{ideal} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) - 0 - 0$$

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

$$\Delta G_m^{ideal} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

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.

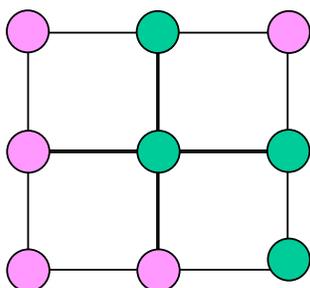
Solução Regular

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:
 o processo de mistura ocorre sem mudança de volume,
 toda a entropia é configuracional,
 a energia interna da solução provém da interação entre átomos e seus primeiros vizinhos,
 a coordenação dos átomos é a mesma antes e depois da mistura,
 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:

$$\text{Pares A-B: } N_0X_A ZX_B.$$

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:

$$\text{Pares A-A: } \frac{1}{2} N_0 X_A Z X_A$$

$$\text{Pares B-B: } \frac{1}{2} N_0 X_B Z X_B$$

Assim, a energia interna da solução será:

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

Pelo mesmo argumento, antes da mistura, os $N_0 X_A$ átomos de A formarão $\frac{1}{2} N_0 X_A Z$ pares A-A (pois todos os vizinhos são átomos de A) e os $N_0 X_B$ átomos de B formarão $\frac{1}{2} N_0 X_B Z$ pares B.

Logo:

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

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

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

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

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

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

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:

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

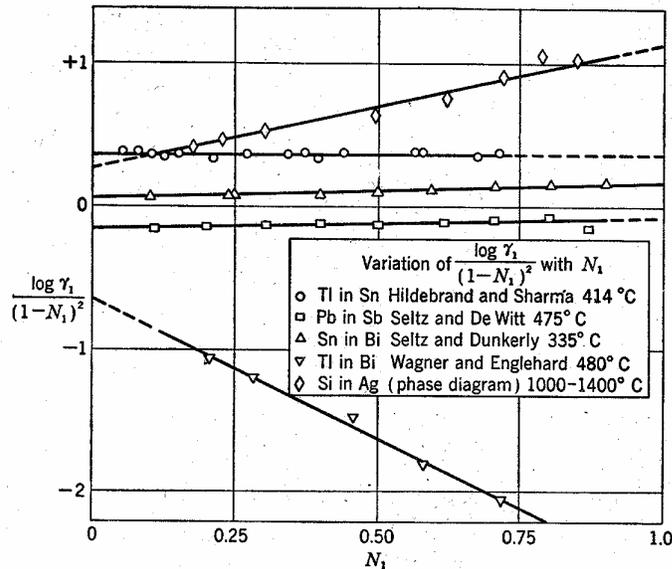
Lembrando que as quantidades parciais molares podem ser obtidas das quantidades totais da solução através de:

$$\overline{\Delta B}_1 = \Delta B_m + (1 - X_1) \frac{d\Delta B_m}{dX_1}$$

Tem-se:

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

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.



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

frequência, dependência linear com a fração molar. Para estes casos, Darken propôs o chamado formalismo quadrático, descrito a seguir.

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.

Solução Regular- Coordenações Diferentes

O modelo de solução regular tem duas deficiências conceituais básicas:

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.

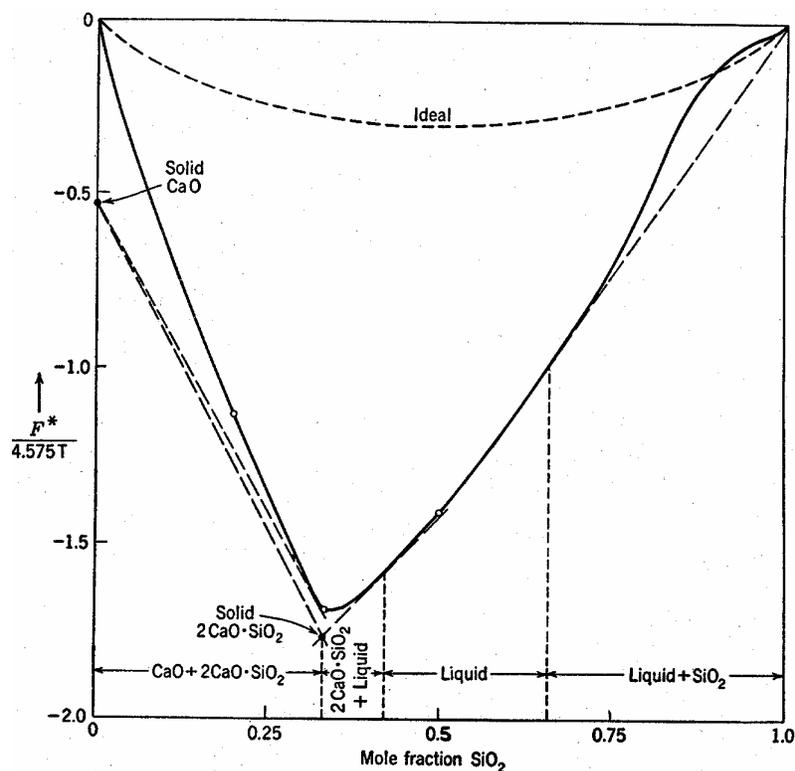
Assim,

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

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.

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.



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:

- que sejam de fácil diferenciação e integração, em computador e
- 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 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.

Entretanto, 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. Assim, para um sistema binário, o chamado polinômio de Redlich-Kister pode ser descrito como:

$$\Delta G_m^E = G_m^T = X_1 X_2 \sum_v L_v^T (X_1 - X_2)^v$$

onde os coeficientes L são, de forma geral, dados por:

$$L_v^T = A_v + B_v T$$

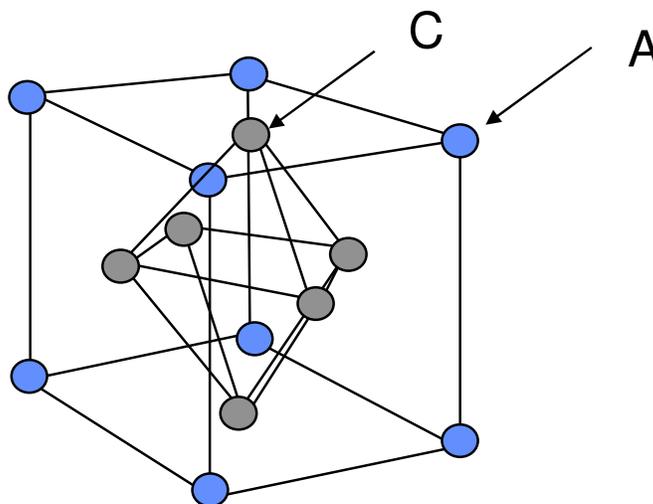
É interessante observar que o termo de ordem zero do polinômio de R-K representa uma solução regular, desde que o coeficiente adotado seja independente da temperatura.

Modelo de Sub-redes (sub-lattices)

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 anions somente se misturam em uma “sub-rede” de sítios aniônicos, o mesmo acontecendo para os cations.

Composto A_aC_c com duas sub-redes

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-rede.

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:

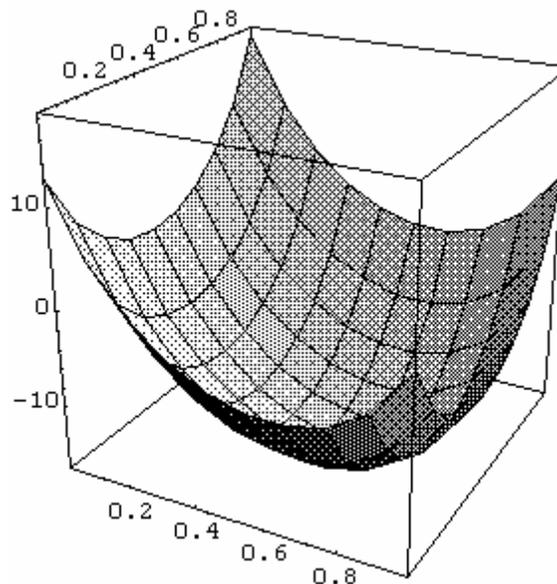
$$G_m^\varphi = \sum_i x_i {}^0G_i^\varphi + \Delta G_m^{ideal} + \Delta G_m^{excesso}$$

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

Exemplo!

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

Neste caso, pode-se visualizar a energia livre da mistura como mostrado abaixo:

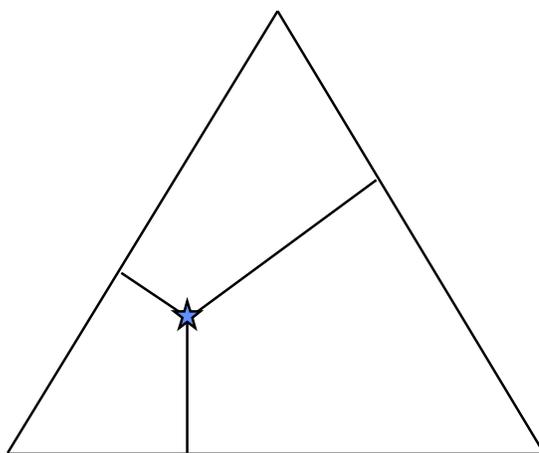


Propriedades das soluções de mais alta ordem a partir de binários

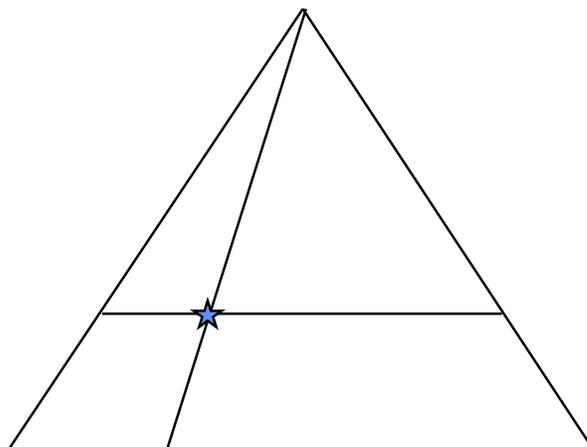
Para descrever soluções ternárias ou de mais alta ordem com base em dados de sistemas binários, um critério deve ser estabelecido para prever e representar as propriedades das fases de mais alta ordem em função das de ordem mais baixa. Existem diversos métodos empíricos empregados para este fim. Todos 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.

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.



Muggianu



Toop ou Bonnier

