

4 Modelos de energia de Gibbs.

Nos cálculos termodinâmicos desenvolvidos no presente trabalho dois tipos de modelos de energia de Gibbs distintos foram empregados. O primeiro tipo de modelo diz respeito à descrição termodinâmica de fases estequiométricas, ou seja, fases desprovidas da desordem espacial característica de uma solução. O termo estequiométrico é empregado de maneira a definir que a composição da fase se encontra restrita a valores próximos dos determinados pela relação estequiométrica entre seus elementos constituintes. Perturbações composicionais em torno da composição estequiométrica resultam em um considerável aumento na energia de Gibbs da fase (Hillert, 1998). O segundo tipo de modelo diz respeito à descrição da energia de Gibbs da escória. A escória é por definição uma solução, podendo-se pensar na variação da composição da mesma, sem que sua estabilidade seja afetada. Ambos os tipos de modelos serão discutidos brevemente nos tópicos seguintes.

4.1. Energia de Gibbs de fases estequiométricas.

A energia de Gibbs de uma fase estequiométrica apenas pode ser obtida através de dados calorimétricos. De acordo com a definição de G (ver equação 56), entalpia e entropia devem ser conhecidas para uma dada condição de temperatura e pressão.

Fixando-se a pressão em 1 bar (pressão padrão), a energia de Gibbs padrão (G^0) pode ser descrita como:

$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS = H - TS \\ G^0 &= H^0 - TS^0 \end{aligned} \tag{117}$$

De acordo com Graetzel e Infelta (2000), a entalpia e entropia padrão podem ser descritas como funções da temperatura, calculando-se a capacidade térmica à pressão constante para cada temperatura de interesse ($C_p^{\circ}(T)$).

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \frac{C_p^{\circ}(T)}{T} dT \quad (118)$$

$$H^{\circ}(T) = H^{\circ}(298 \text{ K}) + \int_{298}^T C_p^{\circ}(T) dT$$

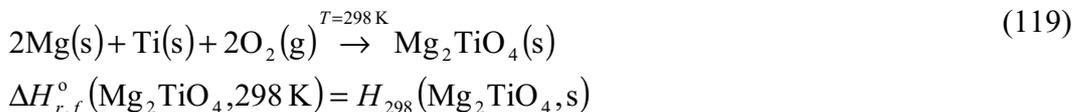
Portanto, a energia de Gibbs padrão de fases estequiométricas pode ser obtida diretamente através das seguintes informações termodinâmicas: $C_p^{\circ}(T)$, H_{298} e S_{298} . Onde $C_p^{\circ}(T)$ representa a capacidade térmica do composto à 1 bar como função da temperatura, H_{298} representa a entalpia padrão a 298 K e S_{298} a entropia padrão a 298 K.

4.1.1. Entalpia padrão a 298 K.

A entalpia a 298 K pode ser definida como a entalpia da reação de formação do composto a partir de seus elementos constituintes em suas formas mais estáveis a 298K e 1 bar (Kubaschewski e Alcock., 1979). Por este motivo, esta grandeza é usualmente denominada entalpia padrão de formação a 298 K.

Como toda e qualquer função energética, não se pode atribuir, via um raciocínio termodinâmico clássico, um valor absoluto para a entalpia. Deve-se, portanto, estabelecer uma referência. Esta referência consiste em se medir a entalpia a 298 K, em relação à entalpia dos elementos constituintes da fase em seus estados mais estáveis. Nestas condições, as entalpias elementares são igualadas a zero. De acordo com a mecânica quântica (Göpel e Wiemhöfer, 2000) não existe um estado energético de energia nula. O nível de energia mais baixo é denominado estado fundamental (“Ground State”) e apresenta energia diferente de zero. Por este motivo, a entalpia, sendo uma medida do conteúdo energético do sistema, nunca pode apresentar um valor nulo. A referência proposta consiste, no entanto, em um artifício facilitador para a construção de tabelas termoquímicas.

De maneira a se ilustrar a presente discussão, pode-se considerar o óxido misto Mg_2TiO_4 . A entalpia de formação deste composto pode ser extraída da seguinte reação química, conduzida a 298 K:



Onde “s” indica a forma cristalina mais estável na temperatura considerada e “g” indica uma fase no estado gasoso. Nas condições de ocorrência da reação (120) a variação de entalpia padrão da reação de formação do composto ($\Delta H_{r,f}^\circ(\text{Mg}_2\text{TiO}_4, 298\text{ K})$) pode ser igualada à entalpia padrão de formação do composto ($H_{298}(\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{s})$), neste caso o Mg_2TiO_4 cristalino.

A reação (119) dificilmente poderia ser conduzida de maneira controlada. Uma rota reacional mais simples deve ser proposta. Como um exemplo de rota factível tem-se:



Em função de limitações cinéticas, dificilmente se poderia determinar o calor da reação (120) a 298 K (o tempo do experimento deve apresentar uma ordem de grandeza aceitável). Através do valor da entalpia reacional determinada para T ($T > 298\text{ K}$) e $P = 1\text{ bar}$, pode-se calcular a entalpia da fase Mg_2TiO_4 da seguinte maneira:

$$H^\circ(\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{s}, T) = \Delta H_{r,f}^\circ(\text{Mg}_2\text{TiO}_4, T) + 2H^\circ(\text{MgO}, \text{s}, T) + H^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}, T) \quad (121)$$

Onde $H^\circ(\text{MgO}, \text{s}, T)$ e $H^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}, T)$ representam, respectivamente, as entalpias padrão dos óxidos MgO e TiO_2 na temperatura T .

A entalpia padrão do Mg_2TiO_4 a 298 K deve ser calculada indiretamente, ou seja, através do conhecimento da capacidade térmica padrão dos óxidos TiO_2 e MgO como função da temperatura e de seus respectivos valores de entalpia padrão de formação a 298 K.

$$\begin{aligned}
 H^\circ(\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{s}, 298 \text{ K}) = & \Delta H_{r,f}^\circ(\text{Mg}_2\text{TiO}_4, T) + 2H_{298}(\text{MgO}, \text{s}) + 2 \int_{298}^T C_p^\circ(\text{MgO}, \text{s}, T) dT \quad (122) \\
 & + H_{298}(\text{TiO}_2, \text{s}) + \int_{298}^T C_p^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}, T) dT - \int_{298}^T C_p^\circ(\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{s}, T) dT
 \end{aligned}$$

Neste tipo de cálculo os seguintes erros se encontram envolvidos. Em primeiro lugar, a precisão do valor de entalpia reacional medida depende diretamente da natureza do método calorimétrico empregado. Atualmente pode-se pensar em empregar métodos calorimétricos clássicos, como a calorimetria fundamentada no uso de calorímetros de queda (“drop” calorimeter) (Kubaschewski e Alcock, 1979), bem como métodos calorimétricos mais sofisticados, como a calorimetria desenvolvida através da utilização de calorímetros diferenciais de varredura (“Differential Scanning Calorimetry”), já extensivamente empregada na investigação quantitativa de reações em soluções condensadas, sólidas ou líquidas (Speyer, 1993).

Em segundo lugar, têm-se erros de natureza numérica, ou seja, vinculados à qualidade do modelo de capacidade calorífica utilizado nas integrações de (122). Com a palavra “qualidade” se tem a intenção de mencionar a qualidade do ajuste dos parâmetros construtores dos modelos. Esta qualidade é afetada pela precisão dos dados de capacidade térmica utilizados e pela natureza da forma matemática polinomial utilizada na representação da dependência térmica de C_p° .

Desta forma, partindo-se de dados confiáveis de C_p° como função da temperatura, para uma faixa que se estende de 298 K até a temperatura da reação (120), pode-se ajustar uma função polinomial empírica. Em Kubaschewski e Alcock (1979) as seguintes propostas são apresentadas:

$$\begin{aligned}
 C_p^\circ &= \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (\text{a}) \\
 C_p^\circ &= \alpha + \beta T + \gamma T^{-1/2} \quad (\text{b}) \\
 C_p^\circ &= \alpha + \beta T + \gamma T^{-2} \quad (\text{c})
 \end{aligned} \quad (123)$$

Onde α , β e γ constituem parâmetros reais a serem otimizados. Para tanto, um conjunto de no mínimo três pontos deve ser utilizado. Naturalmente, quanto

maior o número de pontos melhor o ajuste. Para sistemas bem conhecidos, como os metais de transição, isto não constitui nenhum problema, no entanto, para um óxido misto como o Mg_2TiO_4 , os dados de C_p° são mais escassos.

Kubaschewski e Alcock (1979) recomendam escolher a forma funcional empírica de acordo a variação térmica da curvatura dos dados experimentais (derivada segunda). Se a curvatura é expressiva para temperaturas próximas a 298 K podem-se empregar as formas (b) ou (c). Se a curvatura se tornar expressiva para temperaturas afastadas de 298 K deve-se empregar a forma (a). Uma situação intermediária poderia ser considerada através da utilização de uma das seguintes propostas:

$$\begin{aligned} C_p^\circ &= \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^{-1/2} \\ C_p^\circ &= \alpha + \beta + \gamma T^2 + \delta T^{-2} \end{aligned} \quad (124)$$

De acordo com Kubaschewski e Alcock (1979) dificilmente se devem empregar termos do tipo T^3 .

Os erros envolvidos no emprego da equação (122) se sobrepõem. Em Kubaschewski e Alcock (1979) discute-se um interessante exemplo, onde a entalpia de formação do composto Al_4C_3 é determinada empregando-se dados puramente entálpicos, oriundos de tabulações termoquímicas. O erro total encontrado foi da ordem de 45200 J/mol (para cima ou para baixo). Considerando-se que a entalpia de formação calculada para este composto é igual a -195800 J/mol, o erro envolvido é da ordem de 24% do valor da grandeza que se está desejando determinar.

Como um exemplo da magnitude da influência do erro associado à qualidade dos polinômios $C_p^\circ(T)$ sobre a energia livre de Gibbs, tem-se o do composto Al_2TiO_5 . Neste caso, a comparação entre os dados de energia de Gibbs molar otimizados por Barin et al. (1977) e Barin (1989) evidencia uma diferença média da ordem de 18000 J/mol. Isto, em termos relativos, representa 1% do valor da energia de Gibbs do óxido. Erros desta ordem de grandeza são capazes de influenciar de maneira significativa à qualidade do diagrama de fases calculado para um pseudobinário genérico (ver tópico 7).

4.1.2. Entropia padrão a 298 K.

De acordo com a terceira lei da termodinâmica, um material cristalino perfeito apresenta entropia igual a zero (Dehoffe, 1993). Isto significa que, para todo e qualquer grau de liberdade considerado (eletrônico, magnético, vibracional, rotacional e translacional), as coordenadas ocupadas a 0 K são referentes ao estado de menor energia acessível.

Didaticamente falando, existem dois tipos de desvios da condição de um arranjo tridimensional periódico perfeito. O primeiro tipo de desvio é definido por um arranjo espacial atômico, cuja periodicidade se encontra restrita a uma região em torno de um determinado átomo central. Neste caso, a estrutura do material é descrita como amorfa, sendo a mesma usualmente comparada com a estrutura microscópica de um líquido congelado (Kauzmann, 1948). O segundo tipo de desvio é definido, por aqueles resultantes de perturbações locais da periodicidade cristalina. Os fenômenos pertencentes ao segundo grupo são usualmente denominados defeitos cristalinos. A descrição dos defeitos cristalinos utiliza como referência a idéia de uma rede cristalina perfeita (Kingery, 1960). Importantes de desvios do segundo tipo são: vacâncias, átomos intersticiais, impurezas, defeitos eletrônicos, discordâncias, contornos de grão e interfaces.

Ambos os tipos de desvio do ordenamento cristalino perfeito determinam um aumento da entropia do sistema. As vacâncias, por exemplo, são estabilizadas entropicamente (Kingery, 1960), pois a desordem introduzida pelas mesmas, quando considerada em paralelo com o aumento de entalpia decorrente de seu surgimento, permite que a energia de Gibbs do sistema diminua. Em relação aos materiais amorfos, existem evidências experimentais que suportam a idéia da existência de uma entropia não nula quando T tende a 0 K (Gibson e Giauque, 1923).

Em virtude disso, considerar a entropia de um sólido nula quando $T = 0$ K, pode constituir uma fonte de erros. Estes erros poderiam ser desprezados a uma primeira aproximação, quando a variação entrópica introduzida é, em termos relativos, muito menor do que a entropia calculada assumindo-se uma rede cristalina perfeita. Os experimentos conduzidos por (Gibson e Giauque, 1923) apontaram para um desvio entrópico da ordem de 5.6 cal/(K.mol) para o glicerol.

Considerando-se como ordem de grandeza para entropia molar o valor 100 cal/mol.K o desvio imposto pela formação do glicerol amorfo apresenta em termos relativos magnitude igual a 5%.

Os desvios da terceira lei são parcialmente compensados durante o procedimento de otimização dos parâmetros associados ao modelo matemático escolhido para descrever a capacidade calorífica. Os modelos contidos em (124) apresentam natureza puramente empírica. No entanto, visando uma melhor capacidade de extrapolação, deve-se considerar a possibilidade de utilização de modelos com fundamentação teórica. Estes se encontram mais próximos do comportamento físico real do sistema, sendo, em última instância, mais confiáveis.

Dentre as contribuições energéticas para a capacidade térmica de um material sólido, a contribuição vibracional é preponderante (Göpel e Wiemhöfer, 2000). Neste contexto, dois modelos são usualmente mencionados. O primeiro deles, em função de sua simplicidade e elegância, consiste no modelo Einstein. O segundo deles, em função de sua capacidade de descrição quantitativa, consiste no modelo de Debye (Göpel e Wiemhöfer, 2000).

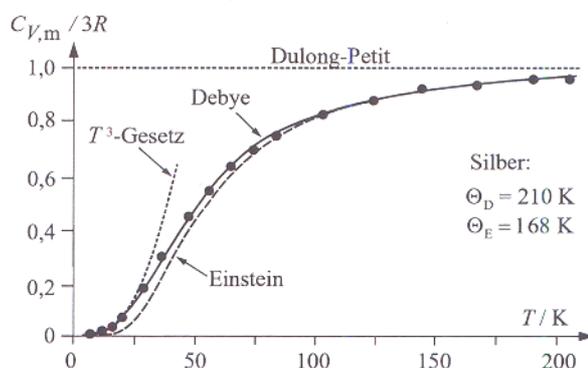


Figura 7: Modelos teóricos de C_p (Göpel e Wiemhöfer, 2000).

A figura (7) ilustra perfeitamente as potencialidades da proposta de Debye para a descrição do comportamento térmico da capacidade calorífica da prata. Pode-se perceber, por este exemplo que, o modelo de Einstein tende para o modelo de Debye à medida que a temperatura aumenta. Em contrapartida, quando a temperatura se aproxima do zero absoluto, o modelo de Debye descreve de maneira muito melhor o comportamento experimental. O modelo de Einstein é

incapaz de prever neste regime a dependência térmica teórica com T^3 , ao passo que o modelo de Debye descreve esta dependência perfeitamente.

Alguns cuidados devem ser tomados ao se pensar em ajustar os modelos de Einstein e Debye com dados experimentais (Chase et al., 1995). Primeiramente, pode-se definir restrições às temperaturas características de Einstein (θ_E) e Debye (θ_D), de tal maneira que a entropia calculada pelo modelo corresponda à entropia a 298 K determinada via integração numérica (valor experimental). Adicionalmente, os modelos de Debye e Einstein perdem progressivamente a capacidade de ajuste à medida que a temperatura se eleva. Para temperaturas usualmente acima de 250 K, as seguintes correções podem ser propostas (Chase et al., 1995):

$$C_v^{\text{Einstein}} = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2} + aT + bT^2 \quad (125)$$

$$C_v^{\text{Debye}} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + aT + bT^2$$

Onde θ_E , θ_D , a e b representam parâmetros a serem ajustados com dados experimentais. Os parâmetros a e b armazenam em si os efeitos macroscópicos das características não harmônicas das vibrações atômicas. O parâmetro a , também apresenta um valor influenciado pela contribuição eletrônica à capacidade térmica computada (Chase et al., 1995).

De acordo com Chase et al. (1995), as propostas (125) são importantes, uma vez tendo-se o intuito de empregar o modelo de capacidade térmica ajustado para a construção de modelos termodinâmicos (ex. H , S , G). À medida que a temperatura aumenta, outros termos poderiam ser incorporados às formas (125). A ausência destes termos faz com que os parâmetros a e b estimados exibam relativa dependência térmica (Chase et al., 1995). Por este motivo, convém ajustar a diferença entre a capacidade térmica decorrente de (125) e valores experimentais mediante o emprego de uma forma polinomial apropriada.

Deve-se observar que os modelos de Debye e Einstein descrevem a capacidade térmica à volume constante e não a capacidade térmica à pressão

constante. Estas grandezas se encontram matematicamente inter-relacionadas (Tester e Modell, 1997):

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha_p^2}{\beta_T} \quad (126)$$

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$$

$$\beta_T = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T$$

O emprego das relações (126) se encontra limitado pelo conhecimento de uma equação de estado, ou seja, uma relação matemática entre V , T e P . Pode-se assumir, por hipótese, que as seguintes identidades são válidas:

$$\alpha_p = \alpha_0 + \alpha_1 T \quad (127)$$

$$\frac{1}{\beta_T} = \frac{1}{K_o} + n_o P$$

Onde K_o , n_o , α_0 e α_1 representam parâmetros a serem ajustados.

O diferencial exato $d \ln(V_m)$, V_m representando o volume molar do sistema, pode ser escrito como (Dehoffe, 1993):

$$d \ln(V_m) = \alpha_p dT - \beta_T dP \quad (128)$$

Inserindo-se (127) em (128) e integrando-se, tem-se a seguinte identidade:

$$\ln(V_m) = A_1 + \left(\alpha_0 T + \frac{\alpha_1 T^2}{2} \right) - \frac{1}{n_o} \ln \left(\frac{1}{K_o} + n_o P \right) \quad (129)$$

Onde A_1 representa uma constante de integração real.

Realizando-se as devidas manipulações algébricas pode-se obter a seguinte equação de estado (Hillert, 1998):

$$V_m = V_o (1 + n_o K_o P)^{-1/n_o} \exp\left(\alpha_0 T + \frac{\alpha_1 T^2}{2}\right) \quad (130)$$

Onde V_m representa o volume molar do sistema. Na equação (130) pode-se facilmente perceber que V_o representa o volume molar ocupado pelo sistema quando $T = 0$ K e $P = 0$ MPa. Adicionalmente o parâmetro K_o representa o inverso da compressibilidade isotérmica à $P = 0$ MPa.

Deve-se notar que, quando a pressão tende a infinito V_m tende a zero, um resultado claramente inconsistente, pois os átomos não são entidades puntiformes, mas ocupam um determinado volume do espaço. Em Hillert (1998) propõe-se uma forma mais consistente para a função $V_m(T, P)$:

$$V_m = V_c + V_o (1 + n_o K_o P)^{-1/n_o} \exp\left(\alpha_0 T + \frac{\alpha_1 T^2}{2}\right) \quad (131)$$

Onde V_c representa o volume do sistema quando P tende a infinito (volume de compactação máxima). Convém mencionar que a equação (131) pode ser aplicada com segurança apenas para pressões inferiores à 25 GPa (Hillert, 1998).

Utilizando-se (126) e (131), a seguinte função poderia ser proposta para a descrição de C_p^o :

$$C_p^o = C_{v,m}^{\text{teórico}} + T(\alpha_o + \alpha_1 T)^2 \left(\frac{1}{K_o} + n_o P \right) \left(V_c + V_o (1 + n_o K_o P)^{-1/n_o} \exp\left(\alpha_0 T + \frac{\alpha_1 T^2}{2}\right) \right) \quad (132)$$

Onde $C_{v,m}^{\text{teórico}}$ representa a capacidade térmica molar a volume constante calculada através de (125).

O valor de S_{298} pode ser obtido através de uma simples integração usualmente, calculada numericamente no caso de se estar utilizando um modelo de capacidade térmica altamente não linear:

$$S_{298} = \int_0^{298} \frac{C_p^\circ}{T} dT \quad (133)$$

4.1.3. Energia de Gibbs padrão.

A energia de Gibbs padrão de uma fase cristalina estequiométrica qualquer pode ser representada matematicamente por (Tester e Modell, 1997):

$$G^\circ = H_{298} + \int_{298}^T C_p^\circ dT - T \left(S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p^\circ}{T} dT \right) \quad (134)$$

Em se tratando de uma fase termodinamicamente estável a baixas temperaturas, o procedimento (134) não apresenta nenhum problema, uma vez que a obtenção de dados experimentais (H_{298} , S_{298} e C_p°) neste regime não é a priori complicada. No entanto, é bastante comum observar compostos que exibam diferentes estruturas cristalinas (alotropia). Este fato modifica significativamente a energia do composto, de tal forma que, duas fases com estruturas cristalinas distintas apresentarão, necessariamente, energia de Gibbs distintas. Esta é a base por trás do método Calphad e a razão pela qual este método se encontra tão difundido no campo de aplicação da termodinâmica à ciência de materiais.

Um problema de natureza semelhante à existência de diferentes formas cristalinas para um mesmo composto estequiométrico, diz respeito à descrição da energia de Gibbs molar de uma fase líquida pura. Ambos estes aspectos serão abordados no tópico seguinte.

Em ambos o caso, tem-se o mesmo problema. A obtenção dos dados termodinâmicos necessários à construção do modelo é restrita à faixa de temperatura onde a fase é estável. Como então adequar a proposta (134) a este tipo de situação? Este questionamento é vital ao se pensar na construção de modelos de energia de Gibbs de soluções, pois, freqüentemente, modelos de

energia de Gibbs de compostos estequiométricos são utilizados como valores de referência. O próximo tópico responde a esta pergunta.

4.1.3.1.

Energia de Gibbs padrão de um líquido puro e alotropia.

Neste ponto, pode-se considerar o exemplo de um composto fictício que apresenta duas formas cristalinas α e β , sendo α estável para temperaturas inferiores à $T^{\alpha\beta}$ (temperatura de transição entre α e β).

A energia de Gibbs de α poderia ser determinada sem problemas para a faixa que se estende de 298K à $T^{\alpha\beta}$ (método descrito no tópico 4.1.3). Para temperaturas superiores à $T^{\alpha\beta}$, onde a fase α não é mais estável, existem duas possibilidades. Na primeira, a energia de Gibbs calculada para a faixa de 298K a $T^{\alpha\beta}$ é extrapolada para temperaturas superiores à $T^{\alpha\beta}$. Outra possibilidade seria o emprego de um método de estimativa fundamentado em cálculos *ab-initio*, ou seja, empregando-se mecânica-quântica.

Poder-se-ia, por exemplo, calcular mecânica-quânticamente a energia de α para temperaturas acima de $T^{\alpha\beta}$ e, posteriormente, ajustar uma forma polinomial para a energia de Gibbs nesta faixa de temperatura. No entanto, o cálculo mecânico-quântico apresenta fortes limitações computacionais, uma vez que a matemática envolvida é bastante complexa (Wolverton et al. 2002). Este tipo de cálculo envolve necessariamente a quantificação da energia de todos os possíveis microestados (estados energéticos quantizados existentes), acessíveis ao sistema. Em se tratando de um sistema a 0 K apenas estados eletrônicos e ou magnéticos devem ser considerados. Neste caso, o cálculo não é limitado pelo número de componentes existente, mas sim pela complexidade da estrutura cristalina. Quanto se considera um sistema onde $T > 0$ K, contribuições configuracionais (vibracionais, rotacionais e ou translacionais) devem ser incorporadas. O número de componentes passível de ser considerado cai, segundo (Wolverton et al. 2002), para no máximo três, um número significativamente inferior ao número médio de elementos nos sistemas mais comuns em engenharia de materiais (tipicamente se está interessado em investigar sistemas contendo doze ou mais componentes).

A precisão de um procedimento *ab-initio* depende do método de aproximação numérico empregado na resolução do problema mecânico-quântico.

De acordo com Wolverton et al. (2002) a máxima precisão alcançada com um procedimento *ab-initio* (1000 J/mol para mais ou para menos) é equivalente à precisão encontrada em experimentos calorimétricos tradicionais. Desta forma, dados energéticos provenientes de cálculos *ab-initio* se mostrariam interessantes no sentido de se expandir e ou melhorar um banco de dados calorimétrico já existente. Devem-se empregar estes dados em conjunto com dados termodinâmicos tradicionais de maneira a se poder melhorar a otimização da energia de Gibbs de um composto em particular, para o qual dados calorimétricos se encontrem escassos ou até mesmo ausentes em determinados regimes (Wolverton et al., 2002).

Ao se calcularem valores de energia de Gibbs, quânticamente ou via extrapolações a partir de um regime estável, deve-se tomar o cuidado para que os mesmos não sejam inconsistentes, ou seja, se a energia de Gibbs de α é calculada para temperaturas acima da temperatura de transição entre α e β , os valores de energia de Gibbs resultantes devem ser necessariamente superiores aos valores de energia de β (β é mais estável para esta faixa de temperatura).

A energia de Gibbs da fase β pode ser determinada calorimetricamente para a faixa de temperatura onde β é estável, ou seja, quando T é maior ou igual a $T^{\alpha\beta}$ através do emprego do seguinte formalismo:

$$G^{\alpha,\beta}(T) = G^{\alpha,\beta}(T^{\alpha\beta}) + \int_{T^{\alpha\beta}}^T C_p^{\alpha,\beta} dT - T \int_{T^{\alpha\beta}}^T \frac{C_p^{\alpha,\beta}}{T} dT \quad (135)$$

Para temperaturas inferiores à $T^{\alpha\beta}$ as mesmas duas possibilidades existem. A primeira seria a utilização da equação (135) para esta faixa de temperatura (extrapolação). A segunda possibilidade seria utilizar valores energéticos provenientes de cálculos mecânicos-quânticos. Agora, os valores de energia calculados não podem ser inferiores aos valores de energia de α , uma vez que α consiste na fase de maior estabilidade para esta faixa de temperatura.

Outras restrições podem ser deduzidas a partir das equações da termodinâmica clássica, capazes de orientar o cálculo de valores de energia de Gibbs em regimes fora da região de estabilidade de uma fase específica.

De acordo com (40), o diferencial exato associado à energia de Gibbs da fase α pode ser escrito como:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (136)$$

A primeira e segunda derivada de G^α em relação a temperatura podem ser escritas como:

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial T} = -S^\alpha \quad (137)$$

$$\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2} = -\frac{\partial S^\alpha}{\partial T} = -\frac{C_p^\alpha}{T}$$

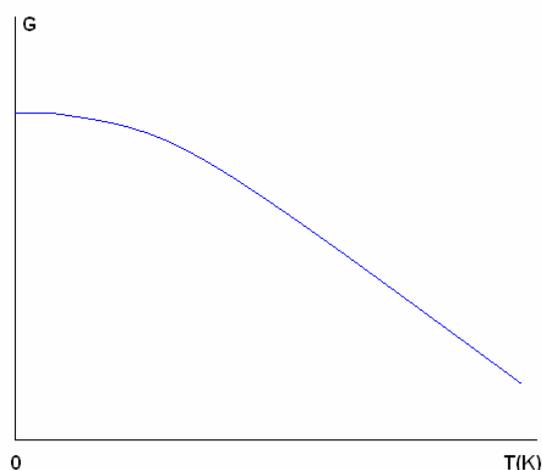


Figura 8: Energia de Gibbs de uma fase sólida que atende à terceira lei da termodinâmica.

Como T e C_p^α são grandezas positivas (Tester e Modell, 1997), a segunda derivada de G^α em relação a temperatura deve ser negativa, ou seja, a curva de G^α deve apresentar concavidade voltada para baixo. A primeira relação do conjunto (137) permite deduzir outra propriedade geométrica do gráfico de G^α como função da temperatura. Se a fase α atender à terceira lei da termodinâmica, a entropia de α será nula quando $T = 0$ K, ou seja, a reta tangente à curva de G^α em $T = 0$ K deve

ser paralela ao eixo das temperaturas. Estes aspectos geométricos podem ser contemplados na curva da figura (8).

A condição de equilíbrio químico (ver equação 57), quando aplicada ao equilíbrio entre duas fases de um mesmo componente, requer que as energias molares das fases α e β sejam idênticas quando $T = T^{\alpha\beta}$.

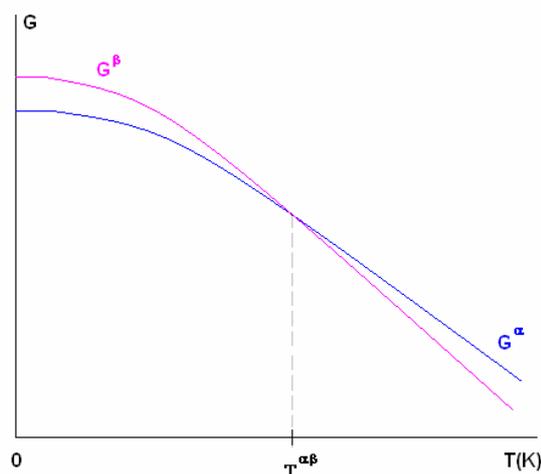


Figura 9: Condição de equilíbrio entre formas alotrópicas α e β .

Convém abordar neste ponto uma ligeira variante da situação até o momento apresentada. Na prática, pode ser extremamente difícil obter informações calorimétricas confiáveis, mesmo para a faixa de temperatura onde a fase de interesse é estável. Um exemplo disso seria a determinação de dados calorimétricos para metais líquidos (Kubashevski e Alcock, 1979).

Supondo-se, por exemplo, que, a energia de Gibbs de β não pode ser obtida para a região onde $T > T^{\alpha\beta}$, em virtude de uma grande dificuldade de obtenção de dados calorimétricos para esta faixa de temperatura. Conhecendo-se com precisão, $T^{\alpha\beta}$, as variações de entalpia e entropia para a transição em questão e a energia de Gibbs da fase α pode-se obter uma aproximação consistente para a energia de Gibbs de β , desde que se assuma que a diferença entre as capacidades térmicas à pressão constantes das fases β e α sejam aproximadamente idênticas.

Neste caso, as seguintes equação é verdadeira:

$$G^{\beta}(T) = G^{\alpha}(T) + \Delta H^{\alpha\beta} - T\Delta S^{\alpha\beta} \quad (138)$$

Onde $\Delta S^{\alpha\beta}$ e $\Delta H^{\alpha\beta}$ representam respectivamente a entropia e a entalpia da transformação de α em β . O erro associado a este procedimento dependerá diretamente da magnitude da seguinte diferença de integrais:

$$\int_{T^{\alpha\beta}}^T (C_p^{\circ,\beta} - C_p^{\circ,\alpha}) dT - T \int_{T^{\alpha\beta}}^T (C_p^{\circ,\beta} - C_p^{\circ,\alpha}) d \ln T \quad (139)$$

A aproximação (138) é extensivamente utilizada para o cálculo da energia de Gibbs de óxidos líquidos modelados através das funções dos bancos de dados SUB94 ou IRSID. A seguinte forma matemática deve ser empregada:

$$G^{\circ,l} = G^{\circ,c} + \Delta H^{\text{fus}} - T\Delta S^{\text{fus}} \quad (140)$$

Onde $G^{\circ,l}$ e $G^{\circ,c}$ representam, respectivamente, as energias de Gibbs padrão do líquido e da fase cristalina envolvidas na transformação. Esta proposta foi empregada na modelagem de todos os pseudobinários estudados no presente trabalho. De maneira a se poder adquirir alguma sensibilidade numérica em relação à natureza da aproximação (140), comparou-se a mesma com a seguinte proposta:

$$G^{\circ,l} = G^{\circ,c} + \Delta H^{\text{fus}} - T\Delta S^{\text{fus}} + \Delta C_p^{\circ}(T^{\text{fus}})(T - T^{\text{fus}}) - \Delta C_p^{\circ}(T^{\text{fus}})T \ln\left(\frac{T}{T^{\text{fus}}}\right) \quad (141)$$

Onde $\Delta C_p^{\circ}(T^{\text{fus}})$ representa a diferença de capacidade térmica padrão entre o líquido e a fase cristalina para a temperatura de fusão do material de interesse. Os gráficos das figuras (10), (11), (12) e (13) ilustram a comparação entre as mencionadas aproximações. No eixo das ordenadas plotaram-se valores da diferença entre as energias calculadas através de (141) e (140) (ΔG). Todas as propriedades necessárias à implementação da equação (141) foram extraídas de Chase et al. (1985).

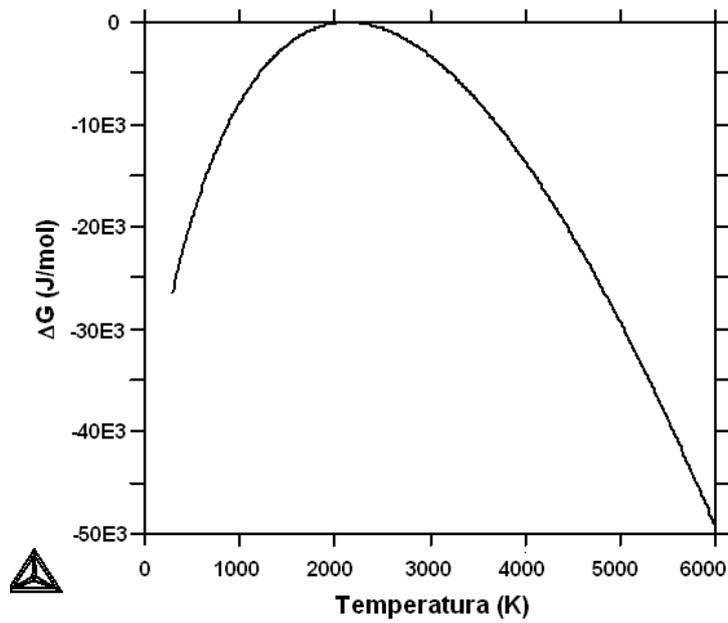


Figura 10: Efeito da diferença de C_p sobre a energia de Gibbs do TiO_2 líquido.

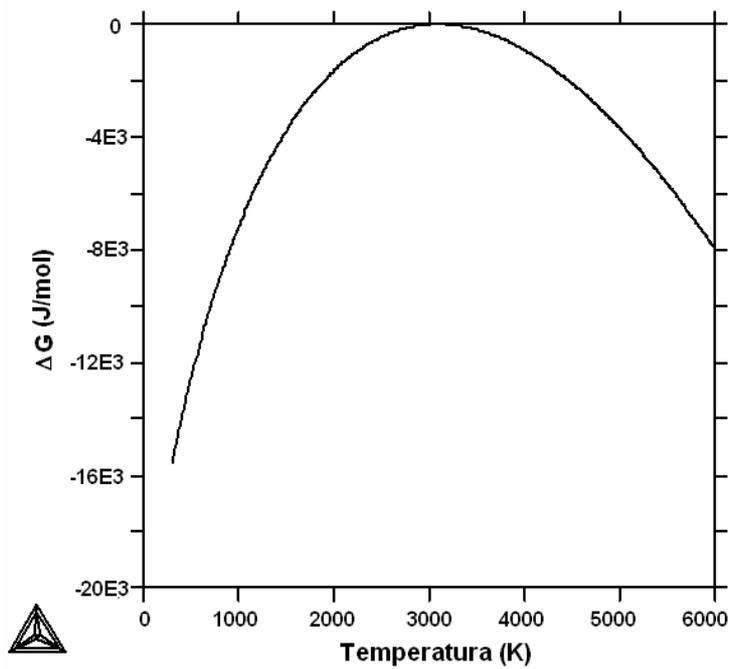


Figura 11: Efeito da diferença de C_p sobre a energia de Gibbs do MgO líquido.

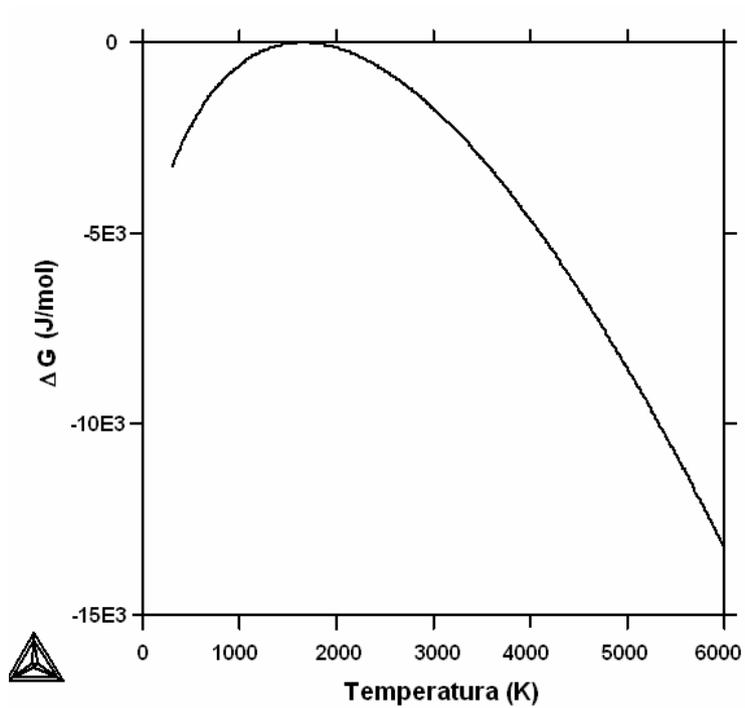


Figura 12: Efeito da diferença de C_p sobre a energia de Gibbs do FeO líquido.

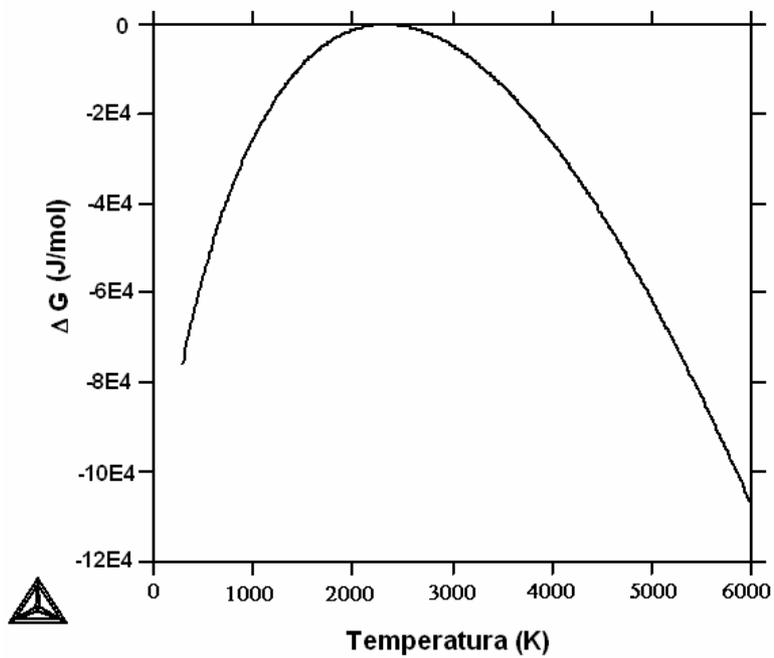


Figura 13: Efeito da diferença de C_p sobre a energia de Gibbs do Al_2O_3 líquido.

Percebe-se um comportamento comum a diferença entre as energias de Gibbs é negativa para toda a faixa de temperatura entre 298 K e 6000 K. Desta forma, a aproximação (140) superestima a energia de Gibbs dos óxidos líquidos. Em todos os casos, o valor absoluto da diferença de energia calculada atinge o valor zero para a temperatura de fusão de cada um dos óxidos.

Considerando-se uma ordem de grandeza para a energia de Gibbs de um óxido genérico o valor 1.10^6 J/mol e o fato que, nos diagramas de fases modelados o campo bivariante associado à escória estável se encontra limitado termicamente entre 1500 K e 2500 K, a diferença de energia de Gibbs, em termos relativos, se mostra inferior a 1%. Portanto, para os fins do presente trabalho, o emprego da aproximação (140) não introduz erros significativos.

4.1.3.2. Estimativa de C_p .

Finalmente convém mencionar que diversos compostos apresentam um comportamento termodinâmico largamente desconhecido. A palavra “comportamento termodinâmico”, se estende desde a valores calorimétricos de capacidade térmica a pressão constante até dados calorimétricos associados a transformações de fases específicas (ex. fusão, alotropia), ou seja, entalpias e temperaturas de transição. Um exemplo, pertinente ao contexto do presente trabalho, seria o FeTi_2O_5 (Erickson e Pelton, 1992).

Mesmo neste caso, alguns métodos de estimação se encontram disponíveis (Spencer, 1998). No caso do composto FeTi_2O_5 pode-se citar o método apresentado por Berman e Brown (1985), através do qual a capacidade térmica molar do referido composto pôde ser estimado de maneira consistente.

Existem diversos métodos empíricos de estimação de propriedades termodinâmicas fundamentais, como entalpias e entropias de formação a 298 K, entalpias de fusão, entropias de fusão e capacidades térmicas. Spencer (1998) discute de maneira bastante ampla as diferentes propostas para a estimação de propriedades termodinâmicas de sistemas de relevância metalúrgica.

No que diz respeito à estimação de C_p^o a 298 K, cada íon presente contribui de forma particular para o cálculo. O valor da propriedade é calculado através da superposição das contribuições individuais de cada íon multiplicada pelo número de moles do íon por mol do composto.

O método proposto inicialmente por Kellog (1967) e posteriormente reavaliado por Kubaschewski e Ünal (1977), merece a devida atenção, uma vez que parâmetros para um grande número de cátions e ânions se encontram atualmente tabelados (Spencer, 1998).

A princípio o método de Kellog (1967) necessita apenas da temperatura de fusão do material. A capacidade térmica como função da temperatura é modelada através da seguinte forma polinomial:

$$C_p^o = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2} \quad (142)$$

O valor do C_p^o em J/mol.K pode ser calculado para a faixa entre 298 K e o ponto de fusão do composto de interesse, mediante a implementação das seguintes relações:

$$a = \frac{T_m \cdot 10^{-3} (C_p^o(298) + 1.125 n_a) - 0.298 n_a \cdot 10^5 T_m - 0.216 n_a}{T_m \cdot 10^{-3} - 0.298} \quad (143)$$

$$b = \frac{6.125 n_a + 10^5 n_a T_m - C_p^o(298)}{T_m \cdot 10^{-3} - 0.298}$$

$$c = -4.12 n_a$$

Onde n_a representa o número de átomos ou íons por mol do composto inorgânico considerado. O C_p^o a 298 K pode ser obtido experimentalmente ou estimado através da superposição das contribuições de cátions e ânions. Spencer (1998) recomenda empregar o dado experimental se este for acessível e confiável.

4.2. Energia de Gibbs de soluções condensadas.

Uma solução condensada pode ser pensada como uma única fase, líquida ou sólida, onde diversos componentes se encontram dispersos. Uma vez que a descrição termodinâmica escolhida dentro do contexto do presente trabalho faz uso da energia de Gibbs, convém estudar o processo de mistura, fixando-se a temperatura, pressão e composição global.

A solução é formada, colocando-se os componentes em contato, desde que estes estejam no mesmo estado de agregação da solução a ser obtida. Adicionalmente, T e P permanecem constantes ao longo de todo o processo.

Acoplando-se a primeira e segunda leis da termodinâmica, pode-se deduzir que a energia de Gibbs atingirá um mínimo global no equilíbrio a T , P e n constantes (Tester e Modell, 1997). Em função disso, pode-se utilizar a função energia de Gibbs molar de mistura (ver definição 46) como uma medida da estabilidade da solução formada.

$$\Delta G_m^{\text{mix}} = G_m(T, P, X_1, \dots, X_{C-1}) - \sum_{i=1}^C X_i G_{m,i}(T, P) \quad (144)$$

Onde $G_{m,i}$ representa a energia de Gibbs molar do componente i puro, nas mesmas condições de T , P e estado de agregação da solução. Se a energia de Gibbs de mistura for maior que zero, a solução pode ser considerada instável nas condições de temperatura, pressão e composição global impostas. Por outro lado, se a energia de Gibbs de mistura for negativa, a formação da solução estabiliza o sistema, sendo, portanto, favorável do ponto de vista termodinâmico.

O modelo mais simples para a energia de Gibbs de uma solução condensada ocorre quando a solução é dita ideal. Por definição, uma solução de gases ideais é uma solução ideal (Graetzel e Infelta, 2000). Inserindo-se a expressão do potencial químico para um solução de gases ideais (43) na forma (144), pode-se obter uma equação para o cálculo da energia de Gibbs molar de mistura de uma solução gasosa ideal ($\Delta G_m^{\text{mix,igm}}$) (ver equação 145). Diferenciando-se a energia de Gibbs molar de mistura em relação à temperatura, obtém-se diretamente a entropia molar de mistura ($\Delta S_m^{\text{mix,igm}}$) (ver equação 146).

$$\begin{aligned}\Delta G_m^{\text{mix, igm}} &= G_m^{\text{igm}} - \sum_{i=1}^C X_i^{\text{igm}} G_{m,i}^{\text{ig}}(T, P) \\ \Delta G_m^{\text{mix, igm}} &= \sum_{i=1}^C X_i^{\text{igm}} \mu_i^{\text{igm}} - \sum_{i=1}^C X_i^{\text{igm}} G_{m,i}^{\text{ig}}(T, P) \\ \Delta G_m^{\text{mix, igm}} &= \sum_{i=1}^C X_i^{\text{igm}} (\mu_i^{\text{igm}} - G_{m,i}^{\text{ig}}(T, P)) = RT \sum_{i=1}^C X_i^{\text{igm}} \ln X_i^{\text{igm}}\end{aligned}\quad (145)$$

Onde $G_{m,i}^{\text{ig}}(T, P)$ representa a energia de Gibbs molar do i -ésimo componentes, enquanto um gás ideal.

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta G_m^{\text{mix, igm}}}{\partial T} &= -\Delta S_m^{\text{mix, igm}} \\ \Delta S_m^{\text{mix, igm}} &= -R \sum_{i=1}^C X_i^{\text{igm}} \ln X_i^{\text{igm}}\end{aligned}\quad (146)$$

A igualdade utilizada em (146), advém diretamente da forma diferencial para a energia de Gibbs de uma fase qualquer.

$$\begin{aligned}dG &= -S.dT + VdP + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \\ S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} ; V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}\end{aligned}\quad (147)$$

Vê-se que a entropia pode ser obtida diretamente através do negativo da derivada primeira da energia de Gibbs em relação à temperatura. Outra relação matemática passível de demonstração consiste na equação de Gibbs-Helmholtz (Tester e Modell, 1997):

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right) = -\frac{H}{T^2}\quad (148)$$

Empregando-se esta relação, pode-se concluir que a entalpia molar de mistura de uma solução gasosa ideal é igual a zero.

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_m^{\text{mix,igm}}}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(R \sum_{i=1}^C X_i^{\text{igm}} \ln X_i^{\text{igm}} \right) = - \frac{\Delta H_m^{\text{mix,igm}}}{T^2} = 0$$

$$\Delta H_m^{\text{mix,igm}} = 0$$
(149)

A primeira derivada da energia de Gibbs em relação à pressão pode ser diretamente igualada ao volume (ver forma diferencial 147). Isto pode ser utilizado na demonstração de que a variação de volume molar de mistura é igual a zero para uma mistura gasosa ideal:

$$\frac{\partial (\Delta G_m^{\text{mix,igm}})}{\partial P} = \Delta V_m^{\text{mix,igm}} = \frac{\partial}{\partial P} \left(RT \sum_{i=1}^C X_i^{\text{igm}} \ln X_i^{\text{igm}} \right) = 0$$

$$\Delta V_m^{\text{mix,igm}} = 0$$
(150)

Desta forma, o processo de mistura gerador de uma solução de gases ideais é tal que, quando conduzido a T e P constantes, não há variação de entalpia (processo atérmico) ou variação de volume (processo isocórico).

$$\Delta H_m^{\text{mix,igm}} = 0$$

$$\Delta V_m^{\text{mix,igm}} = 0$$

$$\Delta S_m^{\text{mix,igm}} = -R \sum_{i=1}^C X_i^{\text{igm}} \ln X_i^{\text{igm}}$$
(151)

A última igualdade do conjunto (151) é especialmente interessante pois pode ser deduzida via um raciocínio puramente estatístico. Pode-se imaginar uma rede de número de coordenação Z (número de primeiros vizinhos a uma dada célula central) na qual se encontram distribuídos átomos dos tipos A e B. Assume-se que os átomos se distribuem de maneira aleatória, ou seja, não há qualquer “preferência” em relação aos primeiros vizinhos em torno de um átomo central genérico.

Para um número total de átomos igual a N_t ($N_t = N_A + N_B$), o número de micro-estados configuracionais (número total de maneiras de se distribuírem átomos na rede) pode ser calculado através do seguinte fator multinomial (Hill, 1960):

$$\Omega_{AB} = \frac{N_t!}{N_A!N_B!} \quad (152)$$

Onde o numerador representa o número total de permutações simples de N_t objetos (os N_t átomos são considerados distintos) e os fatoriais no denominador levam em consideração o fato de se ter no conjunto de N_t objetos, N_A repetições do tipo A e N_B repetições do tipo B . A entropia da solução pode ser calculada através da equação de Boltzmann (Hill, 1960):

$$S = k \ln \Omega_{AB} \quad (153)$$

Onde k representa a constante universal de Boltzmann.

As espécies A e B puras (rede contendo exclusivamente A ou exclusivamente B) podem ser distribuídas espacialmente de uma única forma. Desta forma, a entropia configuracional total (a contribuição eletrônica dos átomos não é considerada, pois permanece inalterada ao longo do processo de mistura) das formas puras é igual a zero. Portanto, a variação de entropia de mistura pode ser calculada como:

$$\Delta S^{\text{mix}} = k \ln \Omega_{AB} = k [\ln(N_t!) - \ln(N_A!) - \ln(N_B!)] \quad (154)$$

Como tanto N_A quanto N_B apresentam ordem de grandeza do número de Avogadro ($N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$ átomos/mol) pode-se empregar a aproximação de Stirling (Hill, 1960), de maneira a se remover os fatoriais dos logaritmos:

$$\ln(x!) = x \ln x - x \quad (155)$$

A entropia de mistura pode ser então calculada por:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\text{mix}} &= k(N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B) \\ &= -k(N_A \ln X_A + N_B \ln X_B)\end{aligned}\quad (156)$$

Inserindo-se em (156) frações atômicas (quantidades idênticas em número às frações molares) mediante utilização do número de Avogadro (N_a), obtém-se uma equação simétrica à última equação do conjunto (151) restrita a um sistema de dois componentes:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\text{mix}} &= -kN_t(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) = -kN_a n_t(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \\ \Delta S_m^{\text{mix}} &= \frac{\Delta S^{\text{mix}}}{n_t} = -kN_a(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)\end{aligned}\quad (157)$$

Vê-se, portanto, que, o conceito de uma solução ideal pode ser generalizado para uma solução qualquer. A restrição necessária e suficiente a ser satisfeita diz respeito à distribuição espacial aleatória das espécies constituintes da solução.

Portanto, a energia de Gibbs molar de mistura, para uma solução condensada ideal ($\Delta G_m^{\text{mix,im}}$), não polimérica, pode ser escrita como:

$$\Delta G_m^{\text{mix,im}} = RT \sum_{i=1}^C X_i \ln X_i \quad (158)$$

Uma solução real, não polimérica, pode ser descrita, empregando-se o modelo (158) como referência. Isto é feito utilizando-se a definição de energia de Gibbs molar de mistura (144) em conjunto com a forma matemática (44) para o cálculo de potenciais químicos em termos de atividades químicas. Como resultado tem-se o conjunto de equações (159) (Tester e Modell, 1997).

$$\Delta G_m^{\text{mix}} = \sum_{i=1}^C X_i (\mu_i - G_{m,i}) = RT \sum_{i=1}^C X_i \ln a_i \quad (159)$$

$$G_m^{\text{ex}} = (\Delta G_m^{\text{mix}} - \Delta G_m^{\text{mix,im}}) = RT \sum_{i=1}^C X_i (\ln a_i - \ln X_i) = RT \sum_{i=1}^C X_i \ln \left(\frac{a_i}{X_i} \right)$$

$$G_m^{\text{ex}} = RT \sum_{i=1}^C X_i \ln \left(\frac{a_i}{X_i} \right) = RT \sum_{i=1}^C X_i \ln \gamma_i$$

Onde G_m^{ex} representa a energia de Gibbs molar de excesso da solução em questão (diferença entre as variações de energia de Gibbs molares de mistura da solução real e da mesma solução, assumindo-se um comportamento ideal) e γ_i representa o coeficiente de atividade do i -ésimo componente da solução.

Quanto mais não ideal for a solução, maior será a contribuição de G_m^{ex} para o cálculo da energia de Gibbs de mistura. Convém mencionar que a equação para a energia de Gibbs molar de mistura ideal (ver equação 158), resulta, exclusivamente, em valores menores ou iguais a zero (uma solução ideal é sempre estável). Isto é facilmente reconhecido, uma vez que as frações molares são menores ou iguais à unidade e o logaritmo neperiano de um número menor que a unidade resulta em um valor necessariamente negativo.

Se a solução for real (G_m^{ex} diferente de zero), como a energia de Gibbs molar de excesso pode ser positiva, é perfeitamente possível que a solução se torne instável. Esta é a razão por trás do fenômeno de decomposição spinodal, a ser abordado mais adiante neste tópico. Por outro lado, se a energia de Gibbs molar de excesso for negativa, a solução, em função da atuação de interações energeticamente favoráveis entre os componentes, se torna mais estável do que a mesma seria se o comportamento fosse ideal.

A proposta (159) é bastante interessante, tendo-se como objetivo uma análise termodinâmica totalmente desprovida de qualquer fundamentação física. Neste caso, basta propor uma função empírica para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes. Diversos modelos empíricos foram propostos e alguns deles funcionam relativamente bem (Prausnitz et al., 1999).

No entanto, quanto mais fiel for o modelo à física do sistema, espera-se que este seja extrapolado para outros regimes com maior segurança. Os parâmetros estimados para um determinado regime guardam relação mais íntima com

parâmetros microscópicos não termodinâmicos utilizados na descrição física do sistema, não sendo, portanto, apenas números sem qualquer significado.

A termodinâmica estatística (Hill, 1960) consiste em uma rota eficiente para a construção de modelos com fundamentação física. Neste caso, tanto as contribuições ideal quanto a energia de excesso surgem naturalmente, podendo ser extraídas da função matemática final obtida.

Grande parte dos modelos termodinâmico-estatísticos apresenta suas origens na função de partição canônica (Göpel e Wiemhöfer, 2000):

$$\Gamma = \sum_E \Omega(E) \exp\left(\frac{-E(V, N_1, \dots, N_c)}{kT}\right) \quad (160)$$

Onde E representa um valor de energia acessível ao sistema, sendo esta fruto da distribuição de suas partículas constituintes em diferentes níveis energéticos (eletrônicos, magnéticos, vibracionais, rotacionais e translacionais) e Ω representa a degenerescência vinculada ao estado de energia E (número de micro-estados equivalentes). A energia E é função do volume e do número de moles dos componentes presentes na solução (Hill, 1960).

Convém separar a influência de níveis energéticos “internos” e “externos” sobre o valor da função de partição. Com as palavras “interno” e “externo”, procuram-se descrever níveis energéticos que dependem, respectivamente, de coordenadas “internas” e “externas” das partículas presentes. Por coordenada “interna”, imagina-se a descrição de um movimento específico (ex. movimento de um elétron de valência submetido a um potencial atômico), para um referencial localizado no interior da partícula. Uma coordenada externa, se refere à descrição newtoniana do movimento de uma partícula em relação a um referencial fixo nas paredes do recipiente que contém a solução.

Em Sandler (1990) tem-se uma excelente discussão a respeito da construção de modelos termodinâmico-estatísticos para o cálculo de propriedades de soluções. Utilizando-se Sandler (1990) como fonte inspiradora, e, representando-se a contribuição interna eletrônica da partícula i por $(\delta_{e,i})$, a contribuição vibracional interna da mesma partícula por $(\delta_{v,i})$, sua contribuição rotacional por $(\delta_{r,i})$ e a contribuição translacional por $(\delta_{t,i})$, pode-se escrever a identidade (161).

$$\Gamma = \prod_i \frac{(\delta_{e,i} \delta_{v,i} \delta_{r,i} \delta_{t,i})^{N_i}}{N_i!} \sum_E \Omega(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (161)$$

Onde o produtório se estende a todas as partículas presentes no sistema. De acordo com Hill (1960), as funções de partição interna ($\delta_{e,i}$, $\delta_{v,i}$, $\delta_{r,i}$ e $\delta_{t,i}$) dependem exclusivamente da temperatura. Ao se escrever (161), se está separando o que pode ser modelado quânticamente, ou seja, as funções de partição interna das partículas, do que pode ser modelado de maneira clássica. No somatório de (161), leva-se em consideração apenas a contribuição da distribuição das partículas no espaço submetidas a um potencial intermolecular de natureza específica (Sandler, 1990).

Uma aproximação intimamente relacionada ao efeito do tamanho do sistema sobre a condição de equilíbrio (ver discussão no tópico 3), consiste em se dizer que, de todos os termos contidos no somatório da equação (161) apenas um termo, denominado *máximo termo*, domina, ou seja, apresenta um valor muito maior que os demais termos presentes (Hill, 1960).

O mencionado estado apresenta energia de magnitude E^* , podendo-se escrever a função de partição canônica da solução de uma forma mais simples:

$$\Gamma = \prod_i \frac{(\delta_{e,i} \delta_{v,i} \delta_{r,i} \delta_{t,i})^{N_i}}{N_i!} \Omega(E^*) \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right) \quad (162)$$

A energia de Helmholtz da solução pode ser diretamente relacionada à função de partição canônica (Göpel e Wiemhöfer, 2000):

$$A = -kT \ln \Gamma = -kT \ln \Omega(E^*) + \frac{E^*}{kT} - kT \sum_i N_i \ln(\delta_{e,i} \delta_{v,i} \delta_{r,i} \delta_{t,i}) + kT \sum_i \ln N_i! \quad (163)$$

Em um sistema contendo N_i partículas e natureza i , pode-se escrever a função de partição canônica como:

$$\Gamma_i = \frac{(\delta_{e,i} \delta_{v,i} \delta_{r,i} \delta_{t,i})^{N_i}}{N_i!} \quad (164)$$

A energia de Helmholtz de mistura pode ser obtida á luz da definição (144). Durante o processo de mistura, T e V devem ser mantidos constantes (A é função natural de T , V e n).

Empregando-se (164), tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta A^{\text{mix}} &= A - \sum_i A_i = -kT \ln \Gamma + kT \sum_i \ln \Gamma_i \quad (165) \\ \Delta A^{\text{mix}} &= -kT \ln \Omega(E^*) + \frac{E^*}{kT} - kT \sum_i N_i \ln(\delta_{e,i} \delta_{v,i} \delta_{r,i} \delta_{t,i}) + kT \sum_i \ln N_i! + \\ &+ kT \sum_i N_i \ln(\delta_{v,i} \delta_{e,i} \delta_{r,i} \delta_{t,i}) - kT \sum_i \ln N_i! \\ \Delta A^{\text{mix}} &= -kT \ln \Omega(E^*) + \frac{E^*}{kT} \end{aligned}$$

Convém notar que, apenas o efeito das interações entre as partículas do sistema sobre a distribuição espacial média das mesmas contribui para a construção da energia de Helmholtz de mistura.

Uma grande gama de modelos se encontra fundamentada na proposta quase-química de Guggenheim. Nesta proposta a energia E^* é descrita como função do número de pares de átomos primeiros vizinhos (N_{ij}) (ver tópico 4.2.1).

$$E^* = \sum_i \sum_j N_{ij} E_{ij} \quad (166)$$

Onde E_{ij} e N_{ij} representam, respectivamente, a energia de interação entre partículas i e j primeiras-vizinhas e o número de pares ij no equilíbrio. A variação de energia de Helmholtz de mistura no equilíbrio, apenas pode ser calculada se N_{ij} for determinado.

Este parâmetro pode ser obtido através da condição necessária à ocorrência do equilíbrio termodinâmico:

$$\frac{\partial \Delta A^{\text{mix}}}{\partial N_{ij}} = \frac{\partial \ln \Omega(E^*)}{\partial N_{ij}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial E^*}{\partial N_{ij}} = 0 \quad (167)$$

A forma (167) define um sistema de equações não lineares. Se três partículas A , B e C compõem o sistema, o sistema não linear a ser resolvido pode ser escrito na seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega(E^*)}{\partial N_{AB}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial E^*}{\partial N_{AB}} &= 0 \\ \frac{\partial \ln \Omega(E^*)}{\partial N_{BC}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial E^*}{\partial N_{BC}} &= 0 \\ \frac{\partial \ln \Omega(E^*)}{\partial N_{AC}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial E^*}{\partial N_{AC}} &= 0 \end{aligned} \quad (168)$$

O sistema (169) pode ser bastante trabalhoso. Além da não linearidade do modelo termodinâmico estatístico, pode ocorrer que as equações inseridas (169) não sejam independentes (ver discussão sobre o modelo de Kapoor e Froberg (1971) no tópico 4.2.2.4).

Para a avaliação quantitativa da variação de energia de Helmholtz de mistura pode-se pensar em uma função de partição mais simples do que a forma (162).

$$\begin{aligned} \Delta A^{\text{mix}} &= -kT \ln \Gamma^{\text{mix}} = -kT \ln \Omega(E^*) + \frac{E^*}{kT} \\ \Gamma^{\text{mix}} &= \Omega(E^*) \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right) \end{aligned} \quad (169)$$

A função de partição Γ^{mix} não é interessante para a modelagem do presente trabalho. Isto porque, enquanto as variáveis naturais de Γ^{mix} são T , V e n , todos os cálculos de equilíbrio são desenvolvidos fixando-se T , P e n . Em função disso, convém investigar a diferença existente entre A , potencial de

variáveis naturais T , V , e n , e G , potencial termodinâmico de variáveis naturais T , P e n .

$$G = U + PV - TS \quad (170)$$

$$A = U - TS$$

$$G - A = U + PV - TS - U + TS$$

$$G - A = PV$$

$$G = A + PV$$

Para um processo de mistura a T e P constantes, e, tomando-se (170) como base, pode-se escrever a seguinte identidade:

$$\Delta G^{\text{mix}} = \Delta A^{\text{mix}} - P\Delta V^{\text{mix}} \quad (171)$$

Portanto, se, durante o processo de mistura a variação de volume pode ser desprezada, as variações de G e A ao longo do processo se tornam idênticas. Esta aproximação é adequada, tão logo se estejam abordando sistemas condensados (DeHoffe, 1993).

4.2.1.

Solução regular e proposta quase-química clássica.

Um número muito pequeno de soluções condensadas se comporta como ideal. As partículas que compõem a solução devem ser geometricamente (dimensões atômicas) e energeticamente (energia interacional) semelhantes (Prausnitz et al., 1999).

A primeira proposta de consideração da não idealidade de uma solução, também conhecida como aproximação de ordem zero (Gokcen, 1986), dá origem ao modelo de solução regular. Uma solução regular apresenta entalpia de mistura diferente de zero, porém uma entropia de mistura ideal computada a partir da distribuição aleatória das espécies atômicas presentes, ou seja, através da equação (157). Assume-se, portanto, que a agitação térmica é suficientemente grande para superar o efeito ordenador resultante das interações atrativas existentes. Portanto, assume-se que, em uma solução regular, um átomo central é pouco “seletivo” em relação ao seu ambiente microscópico. Para um átomo i , por exemplo, seria

indiferente, em termos da perturbação da energia de Gibbs resultante, ter como primeiro-vizinho um átomo j ou i , ou seja, não há tendência de formação de aglomerados (ordenamento local).

Seja n_t o número total de moles presentes no sistema ($n_t = n_A + n_B$). Como a solução é ideal os números de moles pares AA , BB e AB no equilíbrio podem ser diretamente calculados através das seguintes equações (Gokcen, 1996):

$$\begin{aligned} n_{AA} &= \frac{n_t Z}{2} X_A^2 \\ n_{BB} &= \frac{n_t Z}{2} X_B^2 \\ n_{AB} &= n_t Z X_A X_B \end{aligned} \quad (172)$$

A energia interna configuracional da solução pode ser descrita como:

$$U = n_{AA} E_{AA} + n_{BB} E_{BB} + n_{AB} E_{AB} \quad (173)$$

Onde E_{AA} , E_{BB} e E_{AB} são constantes energéticas reais representativas da variação de energia associadas à formação de cada um dos pares atômicos considerados. Pode-se demonstrar (Gokcen, 1996), empregando-se as restrições conservativas (174), que apenas n_{AB} é independente.

$$\begin{aligned} n_{AA} &= \frac{n_A Z}{2} - \frac{n_{AB}}{2} \\ n_{BB} &= \frac{n_B Z}{2} - \frac{n_{AB}}{2} \end{aligned} \quad (174)$$

A energia interna pode ser expressa de uma maneira mais apropriada para a posterior construção do modelo da energia de Gibbs de mistura:

$$U = \frac{n_A Z}{2} E_{AA} + \frac{n_B Z}{2} E_{BB} + n_{AB} \left(E_{AB} - \frac{(E_{AA} + E_{BB})}{2} \right) \quad (175)$$

Substituindo-se a expressão para n_{AB} , tem-se:

$$U = \frac{n_A Z}{2} E_{AA} + \frac{n_B Z}{2} E_{BB} + Zn_t \left(E_{AB} - \frac{(E_{AA} + E_{BB})}{2} \right) X_A X_B \quad (176)$$

$$U = \frac{n_A Z}{2} E_{AA} + \frac{n_B Z}{2} E_{BB} + Zn_t W_{AB} X_A X_B$$

$$U = \frac{n_A Z}{2} E_{AA} + \frac{n_B Z}{2} E_{BB} + n_t L_{AB} X_A X_B$$

As propriedades de uma solução regular dependem do conhecimento de um único parâmetro energético (W_{AB}), a ser otimizado a partir de dados termodinâmicos do binário A - B . O parâmetro W_{AB} pode ser matematicamente descrito da seguinte forma:

$$W_{AB} = E_{AB} - \frac{(E_{AA} + E_{BB})}{2} \quad (177)$$

A variação de energia interna de mistura pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta U^{\text{mix}} = U - U_A - U_B \quad (178)$$

$$U_A = \frac{n_A Z}{2} E_{AA}$$

$$U_B = \frac{n_B Z}{2} E_{BB}$$

$$\Delta U^{\text{mix}} = n_t L_{AB} X_A X_B$$

A rede representativa de uma solução sólida ou líquida regular apresenta natureza incompressível (compressibilidade isotérmica nula). Isso pode ser modelado assumindo-se que cada uma das células constitutivas da rede são perfeitamente rígidas (volume constante). Assumindo-se ainda que os átomos A e B podem ocupar células de mesmo volume v^* , se torna fácil concluir que a variação de volume durante a mistura das espécies A e B será nula.

Este último fato nos permite obter uma expressão para a energia de Gibbs molar de mistura (ΔG_m^{mix}):

$$\Delta G^{\text{mix}} = \Delta U^{\text{mix}} + P\Delta V^{\text{mix}} - T\Delta S^{\text{mix}} \quad (179)$$

$$\Delta G^{\text{mix}} = \Delta U^{\text{mix}} - T\Delta S^{\text{mix}}$$

$$\Delta G^{\text{mix}} = n_l L_{AB} X_A X_B + RTn_l (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta G_m^{\text{mix}} = L_{AB} X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Convém calcular neste ponto algumas propriedades de mistura. Comparando-se o resultado (179) com (159), pode-se perceber que a energia de Gibbs molar de excesso é definida por:

$$G_m^{\text{ex}} = L_{AB} X_A X_B \quad (180)$$

Empregando-se a relação de Gibbs-Helmholtz (identidade 148) pode-se obter um modelo para a entalpia molar de mistura. Pode-se perceber que esta se mostra idêntica à energia de Gibbs molar de excesso regular.

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^{\text{mix}}}{T} \right)}{\partial T} \right) \quad (181)$$

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + \frac{L_{AB}}{T} X_A X_B \right] \right)$$

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = -T^2 \left(-\frac{L_{AB}}{T^2} X_A X_B \right)$$

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = L_{AB} X_A X_B$$

A constante real L_{AB} pode ser positiva (E_{AB} é maior do que a média aritmética de E_{AA} e E_{BB}), negativa (E_{AB} é menor do que a média aritmética de E_{AA} e E_{BB}), ou nula. Se L_{AB} é igual a zero, a solução se comporta como ideal. Se $L_{AB} < 0$ a solução se apresentará mais estável do que a solução ideal. Finalmente, sendo $L_{AB} > 0$, três situações distintas podem ocorrer.

$$\begin{aligned}
 T > T_c &: \frac{\partial^2 \Delta G_m^{\text{mix}}}{\partial X_A^2} > 0 \\
 T = T_c &: \left. \frac{\partial \Delta G_m^{\text{mix}}}{\partial X_A} \right|_{X_A^c} = \left. \frac{\partial^2 \Delta G_m^{\text{mix}}}{\partial X_A^2} \right|_{X_A^c} = 0 \\
 T < T_c &: \frac{\partial^2 \Delta G_m^{\text{mix}}}{\partial X_A^2} < 0 \text{ ou } \frac{\partial^2 \Delta G_m^{\text{mix}}}{\partial X_A^2} > 0
 \end{aligned}
 \tag{182}$$

Onde T_c representa a temperatura cosoluta da solução e X_A^c a composição de mistura associada à condição de estabilidade incipiente, ou seja, a composição onde a identidade (183) é verdadeira (Prausnitz et al., 1999).

$$\frac{\partial \Delta G_m^{\text{mix}}}{\partial X_A} = \frac{\partial^2 \Delta G_m^{\text{mix}}}{\partial X_A^2} = 0
 \tag{183}$$

A temperatura cosoluta pode ser calculada da seguinte forma (Prausnitz et al., 1999). Quando $T < T_c$, existe uma faixa composicional, onde a segunda derivada da energia de Gibbs de mistura em relação à composição é negativa. Expressando-se esta afirmativa em termos matemáticos, tem-se:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 \Delta G_m^{\text{mix}}}{\partial X_A^2} &= \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} [RT(X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)) + L_{AB} X_A X_B] < 0 \\
 RT \left(\frac{1}{X_A} + \frac{1}{X_B} \right) - 2L_{AB} &< 0 \\
 2L_{AB} &> \frac{RT}{X_A X_B}
 \end{aligned}
 \tag{184}$$

O menor valor de L_{AB} , para o qual (184) é satisfeita pode ser obtido, uma vez especificando-se $X_A = X_B = 0.5$. Qualquer desvio desta condição determinaria a obtenção de um L_{AB} maior.

$$2L_{AB} = \frac{RT}{\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (185)$$

$$L_{AB} = 2RT$$

$$T_c = \frac{L_{AB}}{2R}$$

Vê-se, portanto, que L_{AB} possui um efeito direto sobre T_c . Quanto mais positivo for L_{AB} maior será o valor de T_c , ou seja, menor será a faixa de temperatura para a qual a solução é estável.

Especificando-se L_{AB} como sendo igual a 20000 J/mol ($Z = 10$ e $W_{AB} = 2000$ J/mol), pode-se utilizar (185) de maneira a se calcular T_c . Este valor é igual a 1202.72 K. Pode-se plotar em um diagrama os três tipos de comportamentos apresentados em (182), quando $T < 1202.72$ K ($T = 1000$ K), $T = 1202.72$ K e $T > 1202.72$ K ($T = 1300$ K).

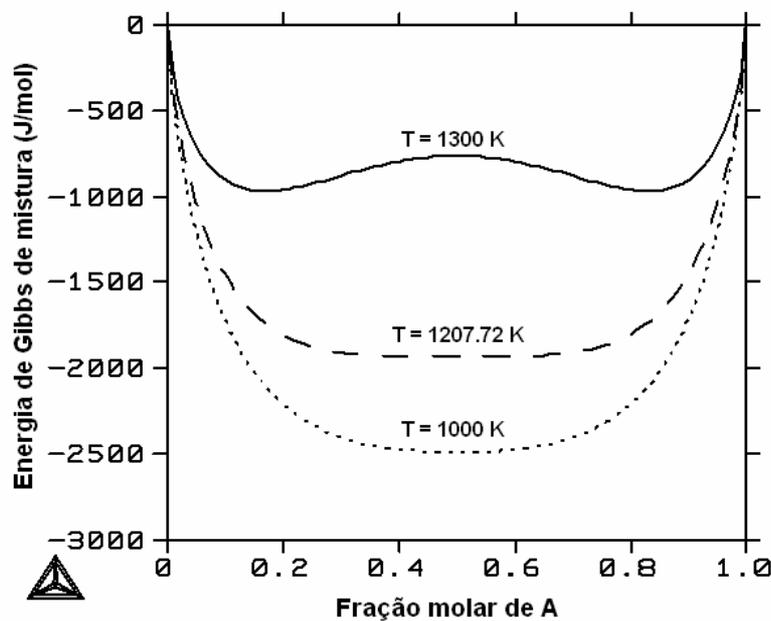


Figura 14: Energia de Gibbs de mistura regular – $Z = 10$, $W_{AB} = 2000$ J/mol.

Um interessante aspecto presente no gráfico da figura (14) diz respeito à simetria em relação à reta $X_A = 0.5$. Este fato está diretamente relacionado com a forma matemática da energia de Gibbs de mistura. Tanto o termo ideal quanto o termo de excesso (ver equação 179) são simétricos em relação à reta $X_A = 0.5$. Na

região spinodal (região azul da figura 15) a derivada de segunda ordem da energia de Gibbs de mistura em relação à fração molar é negativa.

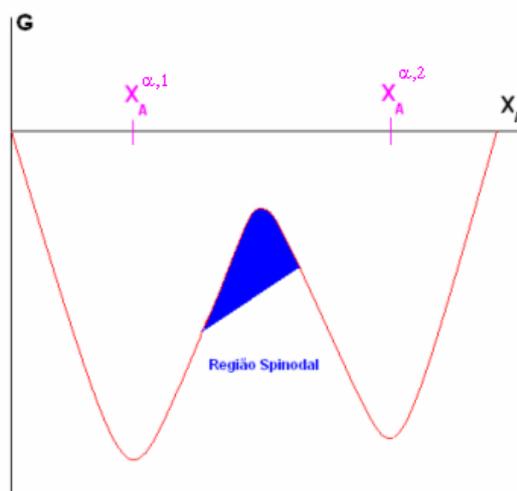


Figura 15: Região spinodal no diagrama de energia de Gibbs de mistura de um binário A-B.

Qualquer especificação composicional que resulte em um valor de ΔG_m^{mix} no interior desta região determinará a partição da mistura em duas fases de mesma estrutura, porém distintas em termos composicionais.

Convém notar, que embora se tenha partido do princípio que a entropia de mistura pode ser calculada como se a distribuição espacial das partículas fosse aleatória, o comportamento composicional da energia de Gibbs de mistura, em função do fenômeno de decomposição spinodal, nos informa que aglomerados de partículas primeiras vizinhas de naturezas distintas (aglomerados ricos em espécies *A* e aglomerados ricos em espécies *B*) podem ser encontrados simultaneamente no equilíbrio (dois mínimos locais formam as fronteiras da região spinodal). A aproximação de entropia ideal e a existência da decomposição spinodal são conceitos, portanto, essencialmente contraditórios.

Em se tratando do modelo de solução regular, percebe-se que a única grandeza capaz de influenciar a distribuição espacial dos átomos consiste na entalpia de mistura, ou de maneira mais específica no parâmetro L_{AB} .

$$L_{AB} = Z \left(E_{AB} - \frac{(E_{AA} + E_{BB})}{2} \right) \quad (186)$$

A decomposição spinodal é favorecida quando as energias de interação E_{AA} e ou E_{BB} se apresentam muito negativas. Sendo E_{AA} é muito negativo, haverá a tendência de formação de aglomerados onde a fração de sítios ocupados por átomos A é maior que a fração de sítios ocupados por átomos de B . Naturalmente, por razões conservativas, os sítios restantes serão ocupados de tal maneira que aglomerados ricos em B sejam formados. Este simples argumento energético permite explicar a ocorrência de reações monotéticas nos diagramas de fases de diversas escórias contendo SiO_2 (ex. FeO-SiO_2 , CaO-SiO_2 , MnO-SiO_2 , MgO-SiO_2). Como a interação Si-O apresenta caráter predominantemente covalente (Kingery, 1960), a energia associada à formação da célula Si-O-Si (E_{SiSi}), ou seja, de um par de átomos de Si segundos vizinhos, é muito mais negativa do que as energias de formação das demais células existentes (ex. Fe-O-Si ou Fe-O-Fe).

Diversas soluções sólidas e líquidas podem ser descritas empregando-se uma forma modificada da proposta regular. O modelo resultante é usualmente denominado *solução sub-regular* (Hillert, 1980). Neste caso, procura-se tratar o erro associado à hipótese de uma entropia de mistura aleatória, através da utilização de expressões matemáticas empíricas, as quais descrevem o parâmetro L_{AB} como função da temperatura e composição global do sistema.

Um tipo de polinômio muito utilizado, também conhecido como polinômio de Redlich-Kister, apresenta a seguinte forma (Hillert, 1980):

$$L_{AB} = \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i(T)(X_A - X_B)^i \quad (187)$$

Onde os parâmetros reais α_i podem ser considerados como funções da temperatura.

Com a proposta sub-regular pode-se descrever sistemas ternários e de ordem superior (mais de três componentes) através do emprego de pequenas modificações na forma matemática característica da energia de Gibbs de mistura.

Neste contexto, um sistema ternário poderia ser descrito da seguinte forma (Hillert, 1980):

$$\begin{aligned} \Delta G_m^{\text{mix}}(T, X_A, X_B) = & RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C) + \\ & L_{AB}(T, X_A^*)X_A^*X_B^* + L_{AC}(T, X_C^*)X_A^*X_C^* + L_{BC}(T, X_B^*)X_B^*X_C^* + \\ & + L_{ABC}X_AX_BX_C \end{aligned} \quad (188)$$

Onde as frações molares indicadas com um asterisco correspondem aos valores obtidos através de algum método geométrico aplicado ao triângulo de Gibbs do ternário *A-B-C* (Hillert, 1980).

Este tipo de proposta tem sido freqüentemente utilizada na modelagem de soluções metálicas de importância para a indústria da aciaria (Hillert, 1978). De fato, bancos de dados podem ser pensados, no intuito de se poder armazenar de maneira compacta todo o comportamento termodinâmico do sistema. Basta que um conjunto de parâmetros energéticos seja armazenado para se poder calcular todo o comportamento termodinâmico. O modelo sub-regular apresenta especial importância neste sentido, pois é perfeitamente possível modelar o comportamento de uma solução multicomponente, utilizando-se apenas parâmetros binários (Hillert, 1978). Desejando-se adicionar um outro elemento ao banco de dados, basta inserir os parâmetros energéticos representativos da interação deste elemento com os demais elementos já existentes. O banco de dados SUB94 consiste em um exemplo de banco de dados e permite o cálculo de propriedades de diversas soluções metálicas.

Apesar de sua expressiva funcionalidade, o grau de empirismo alcançado com o surgimento da proposta sub-regular, ou seja, o número de parâmetros a serem estimados sem qualquer vínculo direto com a física do sistema, se torna bastante elevado. Além disso, o modelo é teoricamente inconsistente ao se supor uma entropia ideal de mistura.

A proposta quase-química de Guggenheim (1952), ou quase-química clássica, constitui um grande avanço dentro do campo da descrição quantitativa das propriedades de soluções condensadas. Muitos modelos desenvolvidos após Guggenheim (1952) empregam hipóteses fundamentais idênticas. Modificações foram naturalmente introduzidas na função de partição de maneira a se poder descrever, em nível quantitativo, complexos sistemas multicomponente, tanto

orgânicos, como sistemas associados de Byung-Chul e Danner (1996) do tipo polímero-solvente, quanto inorgânicos, como soluções líquidas iônicas, de cujo grupo as escórias estudadas no presente trabalho fazem parte (Pelton e Blander, 1986; Gaye et al., 1992). No primeiro caso dá-se à equação de estado decorrente do modelo o nome de GCLF (Group-Contribution-Lattice-Fluid). No último caso tais modelos são genericamente denominados *modelos quase-químicos modificados*.

Para ganhar maior segurança no que diz respeito ao entendimento dos modelos ditos quase-químicos modificados, vale à pena dispensar certo tempo no estudo do modelo quase-químico clássico, para depois estudar algumas variantes do mesmo.

Convém retomar neste ponto o mesmo cenário trazido à tona pelo modelo de solução regular. A solução pode ser descrita como uma rede incompressível, na qual distribuem-se átomos A e B . O número de coordenação da rede é igual a Z . As mesmas restrições conservativas podem ser empregadas (ver equação 174). No entanto, a energia configuracional da rede não é conhecida a priori, podendo variar de acordo com a distribuição dos pares atômicos presentes no equilíbrio termodinâmico.

$$U = \frac{n_A Z}{2} E_{AA} + \frac{n_B Z}{2} E_{BB} + n_{AB} \left(E_{AB} - \frac{(E_{AA} + E_{BB})}{2} \right) \quad (189)$$

$$U = \frac{n_A Z}{2} E_{AA} + \frac{n_B Z}{2} E_{BB} + n_{AB} W_{AB}$$

$$\Delta U^{mix} = U - \frac{n_A Z}{2} E_{AA} - \frac{n_B Z}{2} E_{BB} = n_{AB} W_{AB}$$

A função de partição do sistema pode ser construída da seguinte forma:

$$\Gamma^{mix} = \sum_{n_{AB}} \Omega(n_{AB}) \exp\left(-\frac{n_{AB} W_{AB}}{RT}\right) \quad (190)$$

Onde o somatório contempla todos os valores possíveis para o número de moles de pares AB . Adicionalmente, a degenerescência calculada por Guggenheim não pressupõe uma distribuição aleatória dos átomos presentes, mas sim dos pares pelos mesmos formados.

Como é discutido em Gokcen (1986), a permutação de pares consiste em um procedimento matemático simplificado, mas inconsistente, pois leva a formação de “moléculas” constituídas por mosaicos atômicos. Isto pode ser ilustrado através da seguinte figura:

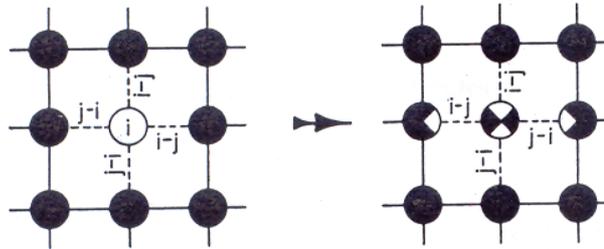


Figura 16: Inconsistência natural à permutação de pares (Gokcen, 1986).

Espera-se que esta inconsistência seja parcialmente absorvida durante a otimização do parâmetro W_{AB} mediante o emprego de dados termodinâmicos consistentes.

A degenerescência (Ω) ou número total de microestados de mesma energia pode ser calculado através do seguinte fator multi-nomial:

$$\Omega = \frac{(n_t Z / 2)!}{n_{AA}! n_{BB}! \left(\frac{n_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{n_{AB}}{2}\right)!} = \frac{(n_t Z / 2)!}{\left(\frac{Zn_A - n_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{Zn_B - n_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{n_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{n_{AB}}{2}\right)!} \quad (191)$$

Esta proposta demonstra ser inconsistente para condição onde a distribuição atômica tende para a distribuição aleatória. Este aspecto é forçado através da introdução de um fator de normalização (h), calculado para a condição em que Ω^* corresponde a uma mistura aleatória.

$$h(n_A, n_B) = \frac{n!}{\Omega^* n_A! n_B!} \quad (192)$$

Onde Ω^* representa o resultado da inserção do valor de n_{AB} calculado para a condição de solução aleatória na equação (191) (n_{AB}^*). O parâmetro n_{AB}^* pode ser calculado de maneira simples (ver equação 193).

$$n_{AB}^* = Zn_A X_A X_B \quad (193)$$

Desta forma, o parâmetro h é função apenas da composição global da solução. A função de partição Γ^{mix} pode ser representada da seguinte forma (Lupis, 1983):

$$\Gamma^{\text{mix}} = \frac{\left(\frac{Zn_A - n_{AB}^*}{2}\right)! \left(\frac{Zn_B - n_{AB}^*}{2}\right)! \left[\left(\frac{n_{AB}^*}{2}\right)!\right]^2}{\left(\frac{Zn_A - n_{AB}^e}{2}\right)! \left(\frac{Zn_B - n_{AB}^e}{2}\right)! \left[\left(\frac{n_{AB}^e}{2}\right)!\right]^2} \exp\left(-\frac{W_{AB} n_{AB}^e}{RT}\right) \quad (194)$$

Assumindo-se a solução incompressível, pode-se calcular a energia de Gibbs de mistura da seguinte forma:

$$\Delta G^{\text{mix}} = -RT \ln \Gamma^{\text{mix}} \quad (195)$$

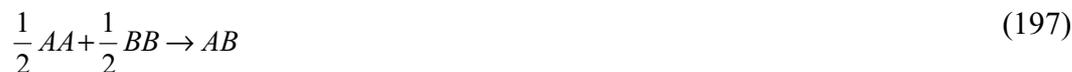
$$\Delta G^{\text{mix}} = -RT \ln \left[\frac{\left(\frac{Zn_A - n_{AB}^*}{2}\right)! \left(\frac{Zn_B - n_{AB}^*}{2}\right)! \left(\frac{n_{AB}^*}{2}\right)! \left(\frac{n_{AB}^*}{2}\right)!}{\left(\frac{Zn_A - n_{AB}^e}{2}\right)! \left(\frac{Zn_B - n_{AB}^e}{2}\right)! \left(\frac{n_{AB}^e}{2}\right)! \left(\frac{n_{AB}^e}{2}\right)!} \right] + n_{AB}^e W_{AB}$$

A equação (195) pressupõe a validade o método do máximo termo (ver discussão relacionada à equação 162). O valor de n_{AB} característico do máximo termo representa o valor esperado para a condição de equilíbrio termodinâmico (n_{AB}^e). Este último parâmetro pode ser obtido através da condição necessária à existência de um mínimo para ΔG^{mix} :

$$\frac{\partial \Delta G^{\text{mix}}}{\partial n_{AB}^e} = 0 \quad (196)$$

$$\frac{\left(\frac{n_{AB}^e}{2}\right)}{\left(\frac{Zn_A - n_{AB}^e}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{Zn_B - n_{AB}^e}{2}\right)^{1/2}} = \exp\left(\frac{-W_{AB}}{RT}\right)$$

Onde n_{AA}^e representa o número de moles de AA no equilíbrio. O parâmetro W_{AB} representa formalmente a energia de Gibbs da seguinte reação por mol de pares AB formados:



Resolvendo-se (196) para o número de pares AB no equilíbrio, tem-se (Lupis, 1983):

$$n_{AB}^e = \left(\frac{Zn_t}{2} \right) \left(\frac{4X_A X_B}{\beta + 1} \right) \quad (198)$$

$$\beta = (1 + 4X_A X_B (\eta - 1))^{1/2}$$

$$\eta = \exp\left(\frac{2W_{AB}}{RT} \right)$$

Empregando-se o devido algebrismo pode-se escrever a expressão da energia de Gibbs de mistura em uma forma bastante conveniente. Esta forma aparecerá novamente dentro do contexto da discussão do modelo de Pelton e Blander (1986) (ver tópico 4.2.2.3).

$$\Delta G_m^{\text{mix}} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + \quad (199)$$

$$+ \frac{RTZ}{2} \left(X_{AA} \ln \left(\frac{X_{AA}}{X_A^2} \right) + X_{BB} \ln \left(\frac{X_{BB}}{X_B^2} \right) + X_{AB} \ln \left(\frac{X_{AB}}{2X_A X_B} \right) + X_{AB} \frac{W_{AB}}{RT} \right)$$

Partindo-se das restrições conservativas (174), pode-se obter as seguintes relações:

$$2X_A = 2X_{AA} + X_{AB} \quad (200)$$

$$2X_B = 2X_{BB} + X_{AB}$$

As relações (200) permitem calcular a fração molar de AA e BB a partir do conhecimento da fração molar de AB .

Convém calcular a entalpia e a entropia de excesso através do modelo quase-químico e comparar com o modelo de solução regular. A entropia de excesso molar quase-química ($S_m^{\text{ex,qq}}$) é calculada da seguinte forma:

$$S_m^{\text{ex,qq}} = -\frac{RZ}{2} \left(X_{AA} \ln \left(\frac{\left(X_A - \frac{X_{AB}}{2} \right)}{X_A^2} \right) + X_{BB} \ln \left(\frac{\left(X_B - \frac{X_{AB}}{2} \right)}{X_B^2} \right) + X_{AB} \ln \left(\frac{X_{AB}}{2X_A X_B} \right) \right) \quad (201)$$

A entropia de excesso da proposta regular é igual a zero, pois a entropia de mistura é calculada mediante a idéia da existência de uma distribuição espacial aleatória das partículas constituintes do sistema (ver equações 157 e 179).

O modelo de solução regular apresenta como premissa a distribuição aleatória das partículas do sistema. Em função deste fato, a fração de pares AB no equilíbrio (X_{AB}^{reg}) pode ser computada mediante o emprego da equação (172), ao passo que a mesma grandeza física para o modelo quase-químico (X_{AB}^{qq}) pode ser computada através da equação (198).

$$\begin{aligned} X_{AB}^{\text{reg}} &= 2X_A X_B \\ X_{AB}^{\text{qq}} &= \frac{4X_A X_B}{1 + \beta} \end{aligned} \quad (202)$$

Extraíndo-se o limite de X_{AB}^{qq} quando T tende ao infinito, tem-se:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{4X_A X_B}{\beta + 1} \right] = 4X_A X_B \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\beta + 1} \right] = 4X_A X_B \frac{1}{\lim_{T \rightarrow \infty} [\beta] + 1} \quad (203)$$

Quando T tende para o infinito, o parâmetro beta tende para a unidade:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} [\beta] = \sqrt{1 + 4X_A X_B (\lim_{T \rightarrow \infty} [\eta] - 1)} \quad (204)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} [\eta] = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[e^{\frac{2W_{AB}}{RT}} \right] = 1$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} [\beta] = \sqrt{1} = 1$$

Inserindo-se (204) em (203), tem-se:

$$4X_A X_B \frac{1}{\lim_{T \rightarrow \infty} [\beta] + 1} = \frac{4X_A X_B}{1 + 1} = \frac{4X_A X_B}{2} = 2X_A X_B \quad (205)$$

A equação (205) é idêntica à equação representativa de X_{AB}^{reg} (ver equação 202), ou seja, o modelo de solução regular consiste em um caso limite do modelo quase-químico. Apenas no limite quando a energia térmica do sistema tende ao infinito, pode-se desprezar o efeito da reação (197) sobre as propriedades termodinâmicas da solução.

Quando a temperatura tende a infinito, a entropia de excesso quase-química tende para zero. Isto pode ser demonstrado uma vez considerando-se (205). Inserindo-se (205) em (200) tem-se:

$$\begin{aligned} X_{AA} &= X_A - X_A X_B = X_A - X_A (1 - X_A) = X_A^2 \\ X_{BB} &= X_B - X_A X_B = X_B - X_B (1 - X_B) = X_B^2 \end{aligned} \quad (206)$$

Inserindo-se (205) e (200) em (201), pode-se facilmente verificar que os termos no interior dos logaritmos se tornam iguais à unidade, ou seja, o termo configuracional de excesso tende para zero e a entropia de mistura se torna idêntica à entropia de mistura ideal.

A entalpia de mistura regular também difere da entalpia de mistura resultante da proposta quase-química. Empregando-se a equação de Gibbs-Helmholz em conjunto com a equação (199), pode-se chegar ao resultado (207).

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_m^{\text{mix}}}{RT} \right)}{\partial T} \right) \quad (207)$$

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = \frac{ZW_{AB}X_{AB}}{2}$$

No limite quando a temperatura tende a infinito, a entalpia de mistura quase-química tende à entalpia de mistura regular. Inserindo-se (205) em (199), tem-se:

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = \frac{ZW_{AB}(2X_A X_B)}{2} = ZW_{AB}X_A X_B = L_{AB}X_A X_B \quad (208)$$

Fora do mencionado limite, espera-se que a solução quase-química apresente propriedades significativamente distintas em relação à solução regular. A comparação entre as energias de Gibbs molares de mistura regular, quase-química e ideal, pode ser ilustrada pelo gráfico da figura (17). A energia de Gibbs de mistura quase-química clássica também exibe um comportamento simétrico em relação à reta $X_A = 0.5$.

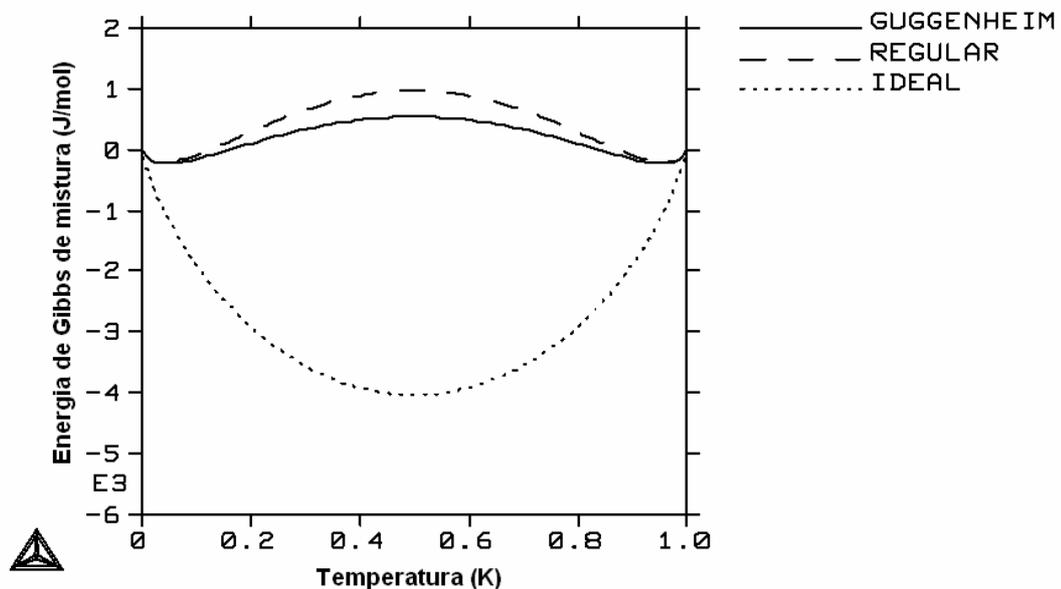


Figura 17: Solução regular vs. quase-química – $T = 700 \text{ K}$, $Z = 10$, $W_{AB} = 2000 \text{ J/mol}$.

A energia de Gibbs de mistura ideal se apresenta negativa para toda a faixa composicional. A possibilidade de haver interações entre as partículas do sistema

perturba drasticamente a energia de Gibbs de mistura. Como o valor de W_{AB} considerado na confecção do gráfico (17) é positivo, a possibilidade de formação de pares AB a energia de Gibbs de mistura torna a energia de Gibbs de mistura consideravelmente menos negativa (a solução se torna menos estável).

Convém notar que a região spinodal (região onde a derivada segunda da energia de Gibbs de mistura em relação à composição é negativa) se apresenta, para o valor de W_{AB} escolhido, mais expressiva (máximo local de maior magnitude) para o modelo de solução regular. Na região spinodal as diferenças entre os dois modelos se tornam mais evidentes.

O número de pares AB no equilíbrio é máximo quando $X_A = X_B = 0.5$. Isto é verdadeiro, tanto para o modelo quase-químico quanto para o modelo de solução regular, como é ilustrado através dos gráficos das figuras (18) e (19). Pode-se perceber claramente que o número de pares AB é máximo quando $X_A = 0.5$. Isto é verdadeiro tanto para o modelo quase-químico quanto para o modelo de solução regular. Outro fato notável diz respeito às magnitude de n_{AB} decorrentes de cada um dos modelos. Para $W_{AB} = 2000$ J/mol (ver figura 18), o número de moles de pares AB calculado segundo o modelo regular é maior do que o calculado através da proposta quase-química. Fixando-se $W_{AB} = -2000$ J/mol (ver figura 19), a situação se inverte. O comportamento matemático é o mesmo do apresentado no gráfico da figura (18), no entanto, o número de pares AB calculado segundo o modelo quase-químico clássico é, para toda a faixa composicional, maior do que o calculado de acordo com o modelo de solução regular. Outro fato interessante diz respeito ao valor de N_{AB} no ponto de máximo. No caso do modelo de solução regular o ponto de máximo independe do valor de W_{AB} . No caso do modelo quase-químico, o ponto de máximo varia consideravelmente, sendo igual a 2.074 moles de pares quando $W_{AB} = 2000$ J/mol, e igual a 2.925 moles de pares quando $W_{AB} = -2000$ J/mol.

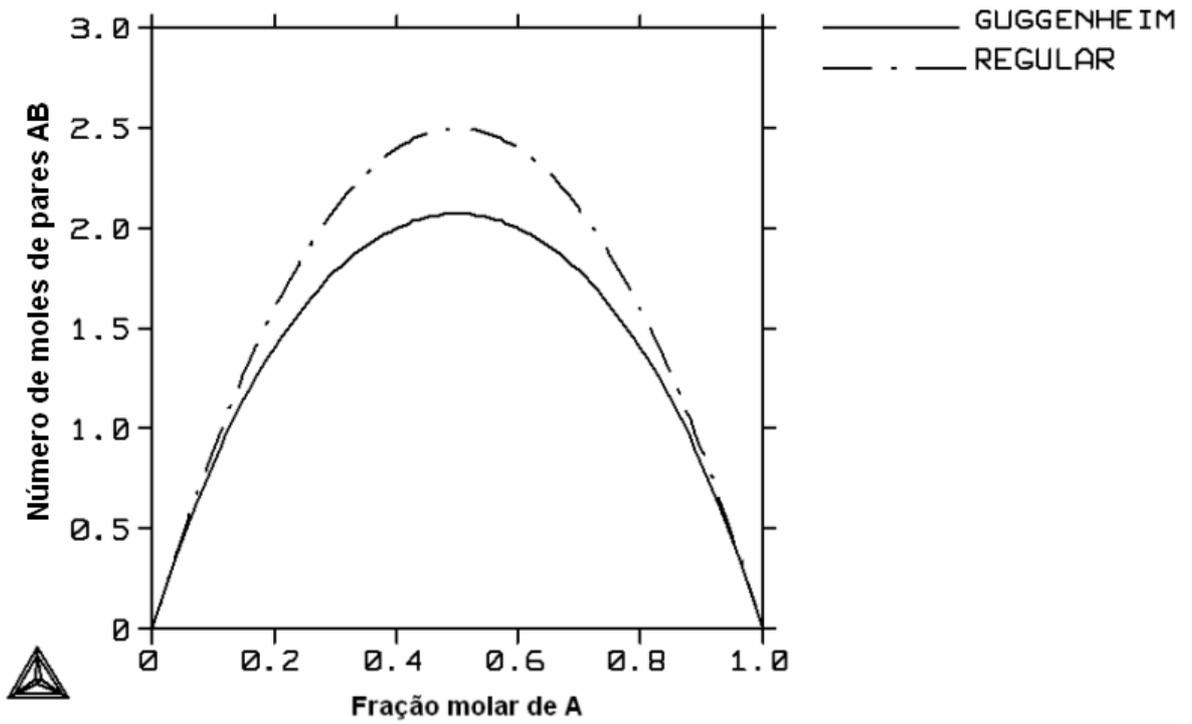


Figura 18: Número de moles de pares AB como função da fração molar de A – $T = 700$ K,
 $Z = 10$, $W_{AB} = +2000$ J/mol.

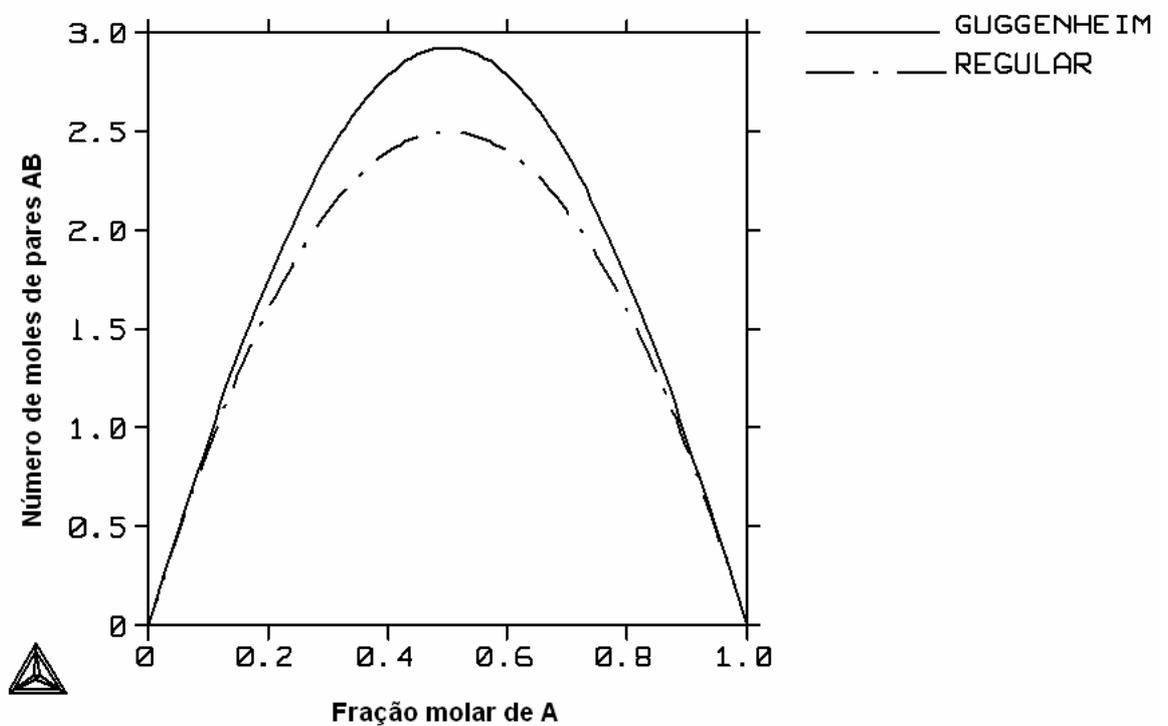


Figura 19: Número de pares AB como função da fração molar de A – $T = 700$ K,
 $Z = 10$, $W_{AB} = -2000$ J/mol.

4.2.2. Modelos para sistemas com forte ordenamento local.

A proposta quase-química clássica considera apenas as interações entre primeiros vizinhos na construção da função de partição da solução (ver tópico 4.2.1). A premissa é que o potencial interatômico atua apenas sobre a primeira esfera de coordenação em torno de uma determinada posição central. Para partículas localizadas em esferas de coordenação de maior ordem (ex. segundos vizinhos, terceiros vizinhos etc.), o potencial interacional se torna desprezível.

No entanto, se partículas em esferas de coordenação superiores participam da construção da energia interna da rede, a energia de formação de um par de átomos dependerá da composição do ambiente microscópico médio, no interior do qual o par é formado. Este fato deve fazer parte da descrição termodinâmica de sistemas com forte ordenamento (Pelton e Blander, 1986). A palavra “forte ordenamento” diz respeito, portanto, à amplitude de atuação do potencial interatômico. Quanto maior esta amplitude, maior a tendência de formação de aglomerados em torno de uma posição central.

Convém lembrar a existência de uma equação de estado muito importante do ponto de vista teórico para a descrição termodinâmica de um gás real (sistema com partículas interagentes), também conhecida como equação do virial (Prausnitz et al., 1999):

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B_1}{V_m} + \frac{B_2}{V_m^2} + \frac{B_3}{V_m^3} + \dots \quad (209)$$

Pode-se demonstrar que os coeficientes desta equação se encontram relacionados às integrais de potenciais interatômicos de complexidade crescente (Prausnitz et al., 1999). A complexidade é descrita, neste caso, através do número de partículas envolvidas na definição do potencial interacional. O primeiro coeficiente (B_1) estaria associado à interação entre duas partículas, o segundo (B_2) entre três partículas, o terceiro (B_3) entre quatro partículas e assim por diante,

À medida que as interações no gás se tornam mais fortes (ex. gases compostos por substâncias polares) se torna necessário truncar a equação do virial para termos de maior ordem (Prausnitz et al., 1999).

Outro exemplo importante no sentido de se considerar a interação entre vizinhos de ordem superior consiste na modelagem de atividades químicas para o ternário V-N-O (Avillez e Altstetter, 1982). O modelo matemático proposto para a descrição quantitativa da atividade química neste sistema permitiu uma excelente descrição dos dados experimentais reportados pelos autores.

Os modelos quase-químicos modificados propostos até o presente momento enxergam exclusivamente interações entre pares de átomos. Isto, independente da natureza do sistema. Em um sistema com fortes interações, como no caso de um líquido iônico, pode-se esperar que a termodinâmica do sistema dependa da energia de aglomerados atômicos e não de pares. A termodinâmica destes sistemas depende, portanto, de todo um ambiente microscópico em torno de um dado par, por isso a energia de Gibbs de formação de um par AB não deve ser constante.

A princípio poder-se-ia pensar em descrever W_{AB} como função das variáveis naturais do sistema (T, P e n). Na prática, no entanto, propostas mais simples têm sido empregadas. Na proposta quase-química modificada de Pelton e Blander (1986) o parâmetro W_{AB} é considerado como função apenas da temperatura e da composição global da mistura. A dependência térmica é fundamentada no cálculo de W_{AB} a partir de variações de entalpia (w_{AB}) e entropia (η_{AB}) decorrentes da reação quase-química (197), de acordo com a definição (118) ($W_{AB} = w_{AB} - T\eta_{AB}$). A dependência composicional, em contrapartida, é proposta de maneira puramente empírica, onde as variações de entalpia e entropia da reação quase-química são consideradas funções polinomiais de variáveis composicionais denominadas frações equivalentes (ver tópico 4.2.2.3).

Em relação aos modelos de Kapoor e Froberg (1971) e Gaye et al. (1992), a dependência composicional aparece de maneira natural. No caso destes modelos, nenhuma dependência em relação à temperatura necessita ser introduzida, no entanto, de acordo com Gaye et al. (1992), a definição de funções empíricas lineares na descrição dos parâmetros energéticos do modelo como função da composição pode se fazer necessária para os cálculos termodinâmicos de determinados sistemas.

Outra modificação em relação à proposta quase-química clássica diz respeito à utilização do conceito de célula. Este conceito se mostra bastante

promissor no que diz respeito à termodinâmica de escórias, conforme atesta a qualidade das descrições termodinâmicas associadas aos modelos de Yokokawa e Niwa (1969) e Lin e Pelton (1979). Uma célula constitui em um par de átomos metálicos segundos vizinhos. No centro de cada célula tem-se usualmente um ânion oxigênio, podendo-se, atualmente, modelar sistemas onde outras espécies iônicas tomam o lugar do oxigênio (ex. S^{-2} e F^{-1}), como é o caso do modelo de Gaye et al. (1992).

As propostas quase-químicas modificadas apresentam considerável abrangência, podendo-se tratar, tanto escórias básicas quanto escórias ácidas, com uma abordagem fundamentada em reações do tipo:



A reação acima pode ser entendida da seguinte forma. Um sistema onde apenas cátions metálicos do tipo (*i*) se encontram presentes, ao ser misturado com outro sistema onde coexistem apenas cátions do tipo (*j*), apresentará perturbações energéticas locais decorrentes da possibilidade de formação de pares de cátions segundos vizinhos de natureza *ij*. Em um sistema onde a energia de Gibbs da reação (210) é significativamente negativa (reação deslocada no sentido de formação de *ij*), a escória será estável, desde que a temperatura seja elevada o suficiente de maneira a impedir a precipitação de possíveis óxidos. Se na escória as interações do tipo *ii* forem, por algum motivo, muito favoráveis do ponto de vista energético, a energia de Gibbs da reação (210) se tornará positiva e o fenômeno de decomposição spinodal (ver figura) pode ser observado.

Uma ilustração do efeito da decomposição spinodal sobre o diagrama de fases de uma escória pseudobinária é o monotético presente na região rica em FeO do sistema FeO-SiO₂ (ver figura 21). A título de comparação, tem-se o diagrama de fases do sistema Al₂O₃-TiO₂, onde nenhuma reação monotética pode ser percebida (ver figura 20). Durante a reação monotética, um líquido iônico dá origem a um outro líquido de composição distinta do líquido original e a uma fase cristalina (Hillert, 1998). No caso do sistema FeO-SiO₂ o monotético pode ser caracterizado pela coexistência: escória (rica em FeO) – escória (rica em SiO₂) - cristobalita.

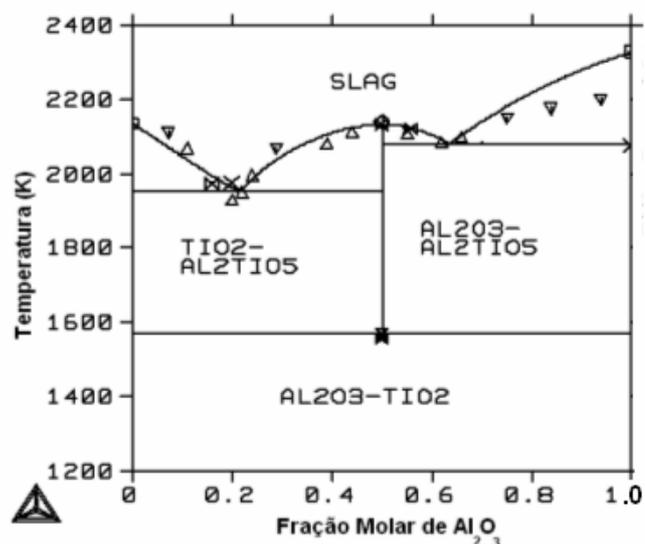


Figura 20: Diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (presente trabalho).

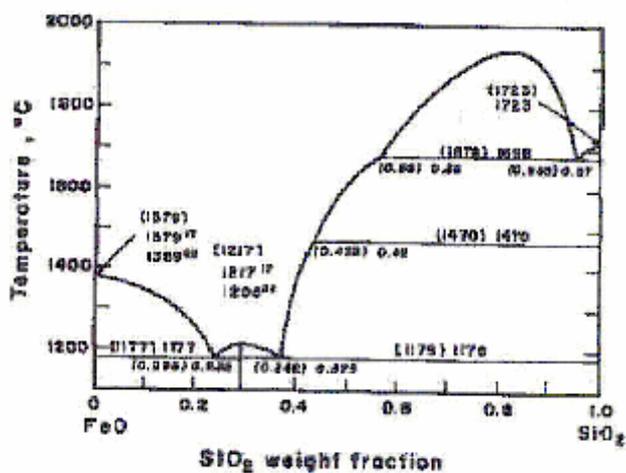


Figura 21: Diagrama de fases do sistema FeO-SiO_2 (Pelton e Blander, 1986).

Na região onde ocorre a decomposição spinodal da escória, há formação de significativa quantidade de células Si-O-Si, implicando em uma redução da energia de Gibbs do sistema. Isto pode ser explicado através da natureza predominantemente covalente da ligação Si-O. Por este motivo, espera-se que a energia de Gibbs de formação de células do tipo Fe-O-Si se torne positiva para na região rica em SiO_2 , resultando na decomposição da escória em dois líquidos. Um deles apresentará natureza básica em função da predominância de células do tipo

Fe-O-Fe e o outro apresentará natureza predominantemente polimérica (natureza ácida), onde se assiste a predominância de células do tipo Si-O-Si (poli-íons de silício).

Um reflexo da expressiva abrangência (dimensões do cenário físico-químico descrito por um dado modelo) das propostas quase-químicas modificadas constitui na possibilidade de se inter-relacionar a distribuição de pares catiônicos segundos vizinhos com a distribuição de poli-íons em escórias ácidas. Isto foi demonstrado de maneira pioneira para escórias do tipo MO-SiO₂, descritas através do modelo de Lin e Pelton (1979). O número de pontes covalentes no equilíbrio pode ser facilmente relacionado ao número de poli-íons lineares existentes. Lin e Pelton (1979) calcularam o número de monômeros, dímeros, trímeros e tetrâmeros como função da fração molar de SiO₂ em diferentes sistemas (CaO-SiO₂, PbO-SiO₂, FeO-SiO₂ e MnO-SiO₂). A distribuição de poli-íons resultante se mostra bastante similar à distribuição de poli-íons calculada através da teoria de Masson et al. (1970). Semelhante cálculo foi desenvolvido por Gaye e Welfringer (1984). A distribuição de poli-íons lineares resultante se mostra significativamente semelhante à distribuição decorrente do modelo de Lin e Pelton (1979).

O modelo de Lin e Pelton (1979) foi aplicado com sucesso na descrição do comportamento termodinâmico de diferentes pseudobinários, como MnO-SiO₂, CaO-SiO₂, FeO-SiO₂ e PbO-SiO₂. Outro modelo quase-químico modificado de considerável expressão no cenário científico consiste no modelo de Yokokawa e Niwa (1969). O cenário microscópico se mostra muito parecido ao cenário construído no desenvolvimento do modelo de Lin e Pelton (1979). Em Gaskel (1981) demonstra-se que o modelo de Yokokawa e Niwa (1969) permite a descrição quantitativa da energia de Gibbs de mistura do sistema PbO-SiO₂.

Embora simples do ponto de vista matemático, os modelo de Lin e Pelton (1979) e Yokokawa e Niwa (1969) não podem ser aplicados para uma escória genérica, sendo restritos a sistemas na forma MO-SiO₂ (M = Ca, Mg, Mn etc.). No entanto, a aplicação destas propostas permitiu a consolidação do cenário físico-químico que serve de base para a construção dos modelos de Pelton e Blander (1986) e Kapoor e Froberg (1971), respectivamente abordados nos tópicos (4.2.2.3) e (4.2.2.4).

4.2.2.1. Modelo de Yokokawa e Niwa (1969).

Em Yokokawa e Niwa (1969) tem-se a apresentação de um modelo bastante simples do ponto de vista matemático, mas bastante promissor no que diz respeito à descrição de escórias ácidas (Gaskell, 1981). A estrutura matemática do modelo se mostra fiel à teoria quase-química clássica de Guggenheim (Lupis, 1983). A única diferença diz respeito à não consideração, de maneira direta, das interações entre as espécies atômicas presentes. Nesta proposta, o efeito interacional é absorvido pelo parâmetro energético que descreve a energia de Gibbs de polimerização.

Pode-se imaginar uma solução contendo m moles do óxido básico MO e n moles de SiO₂. A estrutura da sílica pura é imaginada como uma rede tridimensional de tetraedros, onde cada átomo de silício se encontra no centro e os átomos de oxigênio nos vértices.

Ao misturarmos as espécies MO e SiO₂, as pontes covalentes Si-O-Si são rompidas através da seguinte reação:



Pensando-se na sub-rede preenchida por átomos de silício pode-se associar cada uma das espécies presentes na reação (211) com uma célula específica. Os íons O⁻² estariam associados a uma célula do tipo Va-O-Va (duas vacâncias intermediadas por um ânion oxigênio). As espécies O[·] (átomo de oxigênio ligado covalentemente a apenas um átomo de Si) são equivalentes à célula Si-O-Va. Finalmente, as espécies O^o estariam diretamente relacionadas com células do tipo Si-O-Si. Como efeito último da reação (211) se tem a migração de átomos de Si e vacâncias através da rede. Vacâncias e átomos de Si podem desfrutar de um total de $m + n/2$ sítios.

Pode-se dizer, que a proposta de Yokokawa e Niwa (1969) não permite uma descrição microscópica fiel do sistema. Isto ocorre principalmente pela desconsideração do efeito das espécies M⁺² sobre as propriedades termodinâmicas do sistema. Consiste, no entanto, em uma proposta consistente e é capaz de

fornecer uma satisfatória descrição da atividade química do componente MO em sistemas do tipo MO-SiO₂ (Kapoor e Frohberg, 1971).

As propriedades termodinâmicas da solução dependem de apenas um parâmetro (r), sendo este representativo do número de moles de espécies O⁻ presentes no equilíbrio termodinâmico (número de moles total de células Si-O-Va no equilíbrio).

$$n_{\text{SiVa}} + n_{\text{VaSi}} = \frac{r}{2} + \frac{r}{2} = r \quad (212)$$

Em função da estequiometria da reação (211) pode-se deduzir as seguintes relações (Gaskel, 1981):

$$n_{\text{O}^{\circ}} = 2n - \frac{r}{2} \quad (213)$$

$$n_{\text{O}^{-2}} = m - \frac{r}{2}$$

Deve-se considerar que $n_{\text{O}^{\circ}}$ e $n_{\text{O}^{-2}}$ representam, respectivamente, o número de moles de células Si-O-Si e Va-O-Va presentes no equilíbrio termodinâmico.

$$n_{\text{VaVa}} = m - \frac{r}{2} \quad (214)$$

$$n_{\text{SiSi}} = 2n - \frac{r}{2}$$

A função de partição da mistura (Γ^{mix}) pode ser construída da seguinte forma (Gaskel (1981):

$$\Gamma^{\text{mix}} = h\Omega(r) \exp\left(\frac{\Delta G_p^{\circ} r}{2RT}\right) = h \frac{(n_{\text{SiVa}} + n_{\text{SiSi}} + n_{\text{VaVa}})!}{(n_{\text{SiVa}})^2 (n_{\text{SiSi}})! (n_{\text{VaVa}})!} \exp\left(\frac{\Delta G_p^{\circ} r}{2RT}\right) \quad (215)$$

Onde ΔG_p° representa a energia de Gibbs molar (por mol de O⁻² ou O⁰) da reação (211). Inserindo-se (214) em (215), pode-se escrever a função de partição

do sistema como função do parâmetro r (número de moles totais de células Si-O-Va).

$$\Gamma^{\text{mix}} = h \frac{(2m+n)!}{\left(\frac{r}{2}\right)!^2 \left(2m-\frac{r}{2}\right)! \left(n-\frac{r}{2}\right)!} \exp\left(\frac{\Delta G_p^\circ r}{2RT}\right) \quad (216)$$

O parâmetro h (fator de normalização) pode ser calculado da seguinte forma (Gaskel, 1981):

$$h = \frac{\left(\frac{\left(m+\frac{n}{2}\right)!}{m! \left(\frac{n}{2}\right)!}\right)}{\Omega(r^*)} \quad (217)$$

Onde r^* representa o número de células Si-O-Va calculado, para uma distribuição aleatória, pela expressão (218) (Gaskel, 1981).

$$r^* = \frac{2mn}{\left(m+\frac{n}{2}\right)} \quad (218)$$

A energia de Gibbs de mistura pode ser obtida diretamente através da função de partição. Empregando-se a aproximação de Stirling para os logaritmos dos fatoriais contidos em (216) pode-se obter, após certo algebrismo, a equação (219) (Gaskel, 1981).

$$\Delta G^{\text{mix}} = -RT \ln \Gamma^{\text{mix}} = RT \left\{ \begin{aligned} & m \ln \left[\frac{\left(\frac{n}{2}+m\right) \left(2m-\frac{r}{2}\right)^2}{m(n+2-mn)} \right] + \frac{n}{2} \ln \left[\frac{\left(m+\frac{n}{2}\right) \left(n-\frac{r}{2}\right)^2}{2n\left(\frac{n}{2}+m-mn\right)} \right] \\ & + \frac{2mn}{\left(\frac{n}{2}+m\right)} \ln \left[\frac{mn}{\frac{n}{2}+m} \right] + \frac{r}{2} \ln \left[\frac{\left(\frac{r}{2}\right)^2}{\left(n-\frac{r}{2}\right) \left(2m-\frac{r}{2}\right)} \right] \end{aligned} \right\} - \frac{\Delta G_p^\circ r}{2} \quad (219)$$

Especificando-se a temperatura e a composição global o valor de r no equilíbrio termodinâmico pode ser calculado pela minimização da relação (219):

$$\frac{\partial \Delta G^{\text{mix}}}{\partial r} = 0 \quad (220)$$

A identidade (220) permite obter a seguinte equação:

$$\exp\left(\frac{\Delta G_p^{\circ}}{2RT}\right) = \frac{[(2n-r)(4m-r)]^{1/2}}{r} \quad (221)$$

Definindo-se a composição global (m e n), a temperatura e o valor de ΔG_p° , resolve-se (221) para r . Substituindo-se o valor encontrado em (219), pode-se calcular a energia de Gibbs de mistura e todas as demais propriedades termodinâmicas de mistura decorrentes da mesma (ex. entalpia e entropia de mistura).

Convém reescrever (221) de uma forma ligeiramente diferente, que lembra a condição de equilíbrio químico, razão do nome solução quase-química:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_p^{\circ}}{2RT}\right) = \frac{\left(\frac{r}{2}\right)}{\left(n - \frac{r}{2}\right)^{1/2} \left(2m - \frac{r}{2}\right)^{1/2}} \quad (222)$$

A equação (222) é simétrica à equação (196), decorrente da abordagem quase-química de Guggenheim. No modelo de Yokokawa e Niwa (1969), o parâmetro $\Delta G_p^{\circ}/2$ assume o lugar ocupado pelo parâmetro quase-químico W_{AB} . Estes podem ser vistos, portanto, como perfeitamente equivalentes. Deve-se multiplicar ΔG_p° pelo fator 1/2, pois o parâmetro W_{AB} é definido por mol de pares AB formados (ver definição 177).

$$\begin{aligned} i - i + j - j &\rightarrow 2(i - j)(W_{AB}) \\ O^{-2} + O^{\circ} &\rightarrow 2O^{-}(\Delta G_p^{\circ}) \end{aligned} \quad (223)$$

Na ausência de dados experimentais, pode-se ter uma idéia a respeito da ordem de grandeza de ΔG_p° , igualando-se este à energia de Gibbs molar (energia por mol de PbO reagido) calculada à variação de energia de Gibbs da reação (224) (Gaskell, 1981).



A qualidade do modelo de Yokokawa e Niwa (1969) pode ser avaliada através dos gráficos das figuras (22) e (23).

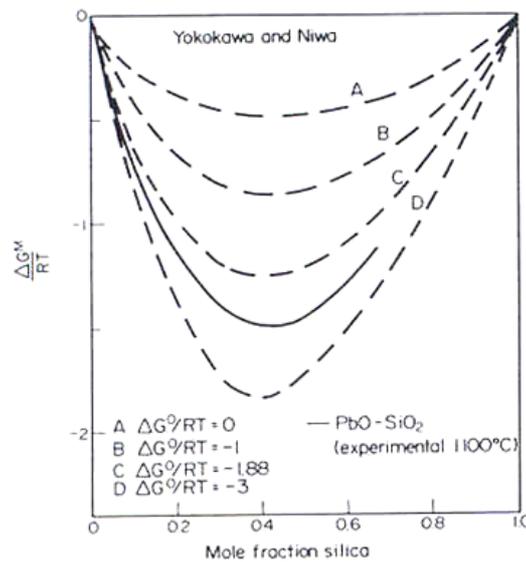


Figura 22: Energia de Gibbs de mistura de Yokokawa e Niwa (Gaskell, 1981).

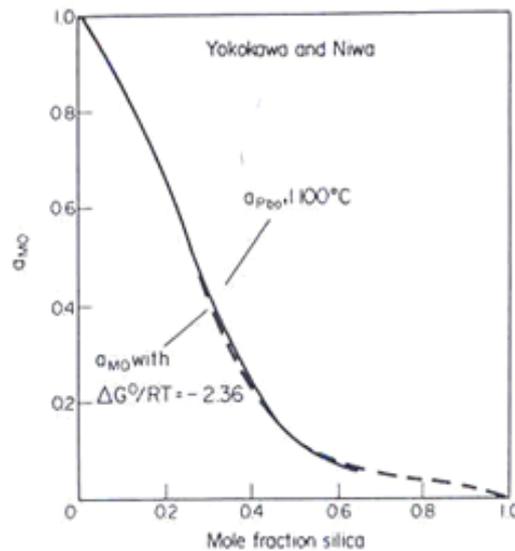


Figura 23: Atividade química do PbO – modelo de Yokokawa e Niwa (Gaskell, 1981)

A curva C da figura (22) foi obtida mediante a estimação de ΔG_p° através da energia de Gibbs da reação (211). Pode-se perceber uma considerável proximidade de C em relação à curva experimental, obtida para 1100°C. O parâmetro ΔG_p° pode ser ajustado com termodinâmicos característicos da escória. O gráfico da figura (24) retrata esta possibilidade para o sistema PbO-SiO₂, onde a atividade química do PbO pôde ser quantitativamente descrita.

4.2.2.2. Modelo de Lin e Pelton (1979).

Em Lin e Pelton (1979) tem-se a descrição de um modelo termodinâmico bastante simples para a descrição de escórias do tipo MO-SiO₂. O modelo de energia de Gibbs de mistura foi desenvolvido de tal maneira que seu comportamento tende para o comportamento predito pelo modelo de Forland (1964), quando a fração de SiO₂ tende à unidade, e para o modelo de Flood e Knapp (1963), quando a fração de SiO₂ tende à zero.

Imagina-se a mistura de n_s moles de SiO₂ e n_{MO} moles de MO. A mesma reação de polimerização empregada por Yokokawa e Niwa (1969) é considerada (ver equação 211). No equilíbrio coexistem as seguintes espécies O^o, O⁻ e O⁻², cujas frações por mol de solução são definidas da seguinte forma:

$$X_{O^o} = \frac{n_{O^o}}{n_s + n_{MO}}; X_{O^-} = \frac{n_{O^-}}{n_s + n_{MO}}; X_{O^{2-}} = \frac{n_{O^{2-}}}{n_s + n_{MO}} \quad (225)$$

As seguintes restrições conservativas devem ser satisfeitas de maneira que a estequiometria de (211) não seja violada:

$$X_{O^o} = 2X_s - \frac{X_{O^-}}{2} \quad (226)$$

$$X_{O^{2-}} = 1 - X_s - \frac{X_{O^-}}{2}$$

Onde X_s representa a fração molar de sílica presente na solução.

Lin e Pelton (1979) introduzem o conceito de uma rede onde se encontram distribuídos, inicialmente, ânions O^{2-} e átomos de Si. Cada átomo de Si se encontra rodeado por quatro ânions oxigênio, ou seja, o número de coordenação da rede construída é igual a quatro ($Z = 4$). De acordo com Lin e Pelton (1979) este fato havia sido comprovado anos antes por Waseda e Toguri (1977) mediante experimentos de difração de raios-X. Waseda e Toguri (1977) verificaram computacionalmente, para os sistemas $CaO-SiO_2$, $MgO-SiO_2$ e Na_2O-SiO_2 , que o número de coordenação do silício é igual a quatro, desde que a fração molar de SiO_2 seja superior a 0.6.

A entropia de mistura pode ser construída da seguinte forma:

$$\Delta S_m^{\text{mix}} = k \ln(\Omega_1 \Omega_2) \quad (227)$$

Onde Ω_1 representa o número de maneiras de se distribuírem aleatoriamente átomos de Si e ânions O^{2-} na rede da solução. O parâmetro Ω_2 representa o número de maneiras de se distribuírem aleatoriamente $N_a X_{O^o}$ pontes covalentes ($N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$ partículas/mol) dentre os $N_a X_{Si-Si}$ pares de átomos de silício segundos vizinhos (células Si-O-Si) existentes no equilíbrio termodinâmico. Os parâmetros Ω_1 e Ω_2 podem ser calculados pela equação (228).

$$\Omega_1 = \frac{(N_a (X_S + X_{O^{2-}}))!}{(N_a X_S)! (N_a X_{O^{2-}})!} \quad (228)$$

$$\Omega_2 = \frac{(N_a X_{Si-Si})!}{(N_a X_{O^o})! (N_a (X_{Si-Si} - X_{O^o}))!}$$

Na equação (228) o único parâmetro desconhecido consiste na fração de pares de átomos de silício segundos vizinhos. Este parâmetro pode ser calculado da seguinte forma:

$$X_{Si-Si} = \frac{ZX_S}{2} \left(\frac{X_S}{X_S + X_{O^{2-}}} \right) \quad (229)$$

O primeiro fator da equação (229) representa o número total de contatos com primeiros-vizinhos, apresentando um átomo de Si como origem, e o segundo fator representa a probabilidade de se encontrar um átomo de silício na rede de Lin e Pelton (1979), assumindo uma distribuição aleatória.

Expandindo-se os logaritmos mediante o uso da aproximação de Stirling (ver equação 155) pode-se calcular a entropia molar de mistura como:

$$\Delta S_m^{\text{mix}} = -R \left(X_S \ln \frac{X_S}{X_S + X_{O^2}} + X_{O^2} \ln \frac{X_{O^2}}{X_S + X_{O^2}} + (X_{\text{Si-Si}} - X_{O^0}) \ln \left(\frac{X_{\text{Si-Si}} - X_{O^0}}{X_{\text{Si-Si}}} \right) + X_{O^0} \ln \left(\frac{X_{O^0}}{X_{\text{Si-Si}}} \right) \right) \quad (230)$$

Para a faixa composicional rica em MO, a variação do número de coordenação de 4 até 10 não perturba sensivelmente o valor de entropia de mistura calculado através da equação (231) (Lin e Pelton, 1979). Nesta faixa, espera-se uma maior sensibilidade do parâmetro $X_{\text{Si-Si}}$ em relação a variações do número de coordenação da rede. Quando a fração de SiO_2 aumenta, os demais termos da equação (229) dominam o comportamento matemático e a fração de pares Si-Si passa a ser pouco sensível a variações em Z.

A entalpia de mistura é calculada através da hipótese de que todo o efeito térmico apresenta natureza química, ou seja, decorre exclusivamente da reação (211).

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = \frac{X_{O^0}}{2} \Delta G_p^0 \quad (231)$$

A energia de Gibbs molar de mistura pode ser calculada por:

$$\Delta G_m^{\text{mix}} = \Delta H_m^{\text{mix}} - T\Delta S_m^{\text{mix}} = \frac{X_{O^0}}{2} \Delta G_p^0 + RT \left(X_S \ln \frac{X_S}{X_S + X_{O^2}} + X_{O^2} \ln \frac{X_{O^2}}{X_S + X_{O^2}} + (X_{\text{Si-Si}} - X_{O^0}) \ln \left(\frac{X_{\text{Si-Si}} - X_{O^0}}{X_{\text{Si-Si}}} \right) + X_{O^0} \ln \left(\frac{X_{O^0}}{X_{\text{Si-Si}}} \right) \right) \quad (232)$$

Lin e Pelton (1979) discutem que a energia de Gibbs molar da reação (211) (ΔG_p^0) deve obrigatoriamente depender da composição, de tal maneira que a mesma seja mais negativa quando o sistema for concentrado em MO e mais positiva quando o sistema for concentrado em SiO₂. Em outras palavras, a tendência termodinâmica de ocorrência de (211) é maior quando a oferta de ânions O²⁻ é também maior. Isto favorece o processo de mistura, tornando a solução mais estável. Se a solução se torna mais estável a energia de Gibbs de mistura se torna mais negativa.

Elevando-se a fração molar de SiO₂ o contrário deve acontecer, ou seja, a energia de Gibbs de mistura deve ser positiva, podendo-se dizer o mesmo de ΔG_p^0 . Pensando nisso, a seguinte forma matemática foi proposta por Lin e Pelton (1979) para a representação da dependência da entalpia de mistura de em relação à composição global da solução:

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = \frac{X_{O^{\cdot-}}}{2} (AX_S + BX_{MO} + CX_{MO}X_S) \quad (233)$$

Onde A , B e C representam parâmetros energéticos ajustáveis.

Para que a equação (232) possa ser implementada, deve-se calcular a fração molar de pares de átomos de silício segundos vizinhos. Por sua vez, o cálculo desta propriedade depende da fração molar de espécies O⁻ (ver equação 229). O valor desta última grandeza pode ser calculado, partindo-se da condição necessária ao equilíbrio termodinâmico.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G_m^{\text{mix}}}{\partial X_{O^{\cdot-}}} = 0 \quad (234) \\ - (AX_S + BX_{MO} + CX_SX_{MO}) + RT \left(\ln \left(\frac{X_{O^{\cdot-}}}{X_S + X_{O^{\cdot-}}} \right) + \ln \left(\frac{X_{O^{\cdot-}}}{X_{Si-Si}} \right) \right) + \\ - RT \left(1 + \frac{X_{Si-Si}}{X_S + X_{O^{\cdot-}}} \right) \ln \left(\frac{X_{Si-Si} - X_{O^{\cdot-}}}{X_{Si-Si}} \right) = 0 \end{aligned}$$

A equação não linear (234) deve ser resolvida para a fração molar de espécies O⁻. Convém notar que esta equação não pode ser expressa de maneira

simétrica às formas quase-químicas anteriormente apresentadas (ver equações e 222). Os problemas quase-químicos (196) e (222) apresentam natureza mais simples, uma vez que as equações resultantes são do segundo grau. Já o problema (234) apresenta apenas solução numérica.

O modelo de Lin e Pelton (1979) se encontra fundamentado em uma reação quase-química (ver equação 211), podendo ser inserido dentro do grupo de modelos quase-químicos modificados. No entanto, a maneira de se computar a função de degenerescência da solução é distinta da lógica empregada por Guggenheim. Dentro da teoria quase-química clássica, a degenerescência contempla diretamente o número de maneiras de se permutarem espacialmente os diferentes pares atômicos considerados. No caso do modelo de Lin e Pelton (1979), considera-se, inicialmente, o número de maneiras de organizarem no espaço átomos de Si e ânions oxigênio (Ω_1), e, posteriormente, o número de maneiras de se distribuírem as pontes covalentes existentes no equilíbrio dentre os pares de átomos de Si segundos vizinhos (Ω_2).

O modelo de Lin e Pelton (1979) foi empregado na descrição de dados de atividade química e de diagrama de fases para os sistemas MnO-SiO₂, CaO-SiO₂, PbO-SiO₂, MgO-SiO₂ e FeO-SiO₂. Os resultados eram bastante promissores, especialmente pela possibilidade de se descrever as reações monotéticas presentes nos diagramas dos sistemas MgO-SiO₂, MnO-SiO₂, CaO-SiO₂ e FeO-SiO₂.

Adicionalmente, a entalpia de mistura de sistemas na forma MO-SiO₂ pode ser quantitativamente descrita, como é ilustrado na figura (24) para o sistema PbO-SiO₂.

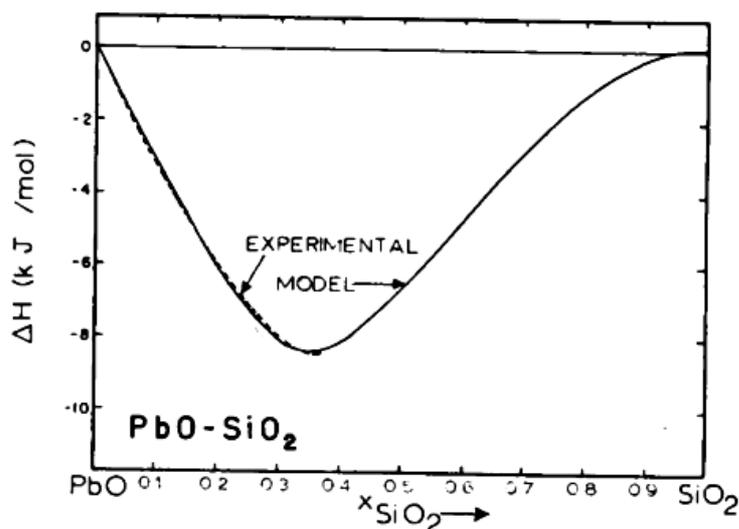


Figura 24: Entalpia de mistura característica do sistema PbO-SiO₂ (Lin e Pelton, 1979).

Alguns fatos relevantes merecem ser mencionados em relação ao modelo de Lin e Pelton (1979). A equação (233) para a dependência composicional da entalpia de mistura (função polinomial da composição) pode ser vista como uma forma simplificada da função introduzida por Pelton e Blander (1986) em seu modelo quase-químico modificado. Adicionalmente, a forma (233) foi empregada por Lin e Pelton (1979) no ajuste de dados calorimétricos de entalpia de mistura para sistemas pseudobinários onde o ânion central se apresenta distinto do oxigênio. Neste contexto investigaram-se os sistemas: LiF-BeF₂, KF-BeF₂, LiCl-ZnCl₂ e CsCl-ZnCl₂. A entalpia de mistura calculada permite descrever de maneira bastante satisfatória o comportamento calorimétrico observado (ver figura 25).

A curva pontilhada foi obtida através da equação (232), calculando-se o valor de X_{O^-} da seguinte forma:

$$\begin{aligned} X_{O^-} &= 4X_s; (X_s \geq 1/3) \\ X_{O^-} &= 2(1 - X_s); (X_s \leq 1/3) \end{aligned} \quad (235)$$

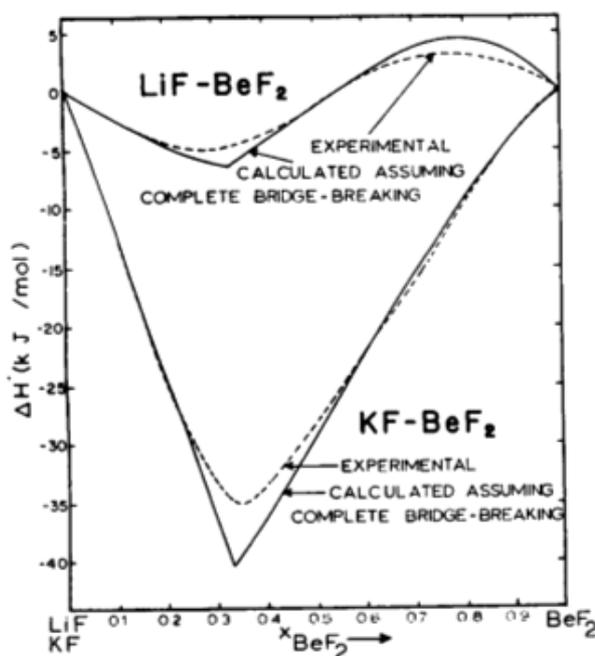


Figura 25: Entalpia de mistura dos sistemas LiF-BeF₂ e KF-BeF₂ (Lin e Pelton, 1979).

O fato retratado na figura (25) abre espaço para a discussão de escórias polianiônicas, as quais podem ser modeladas segundo a proposta de Gaye et al. (1992).

Finalmente, a implementação de um formalismo matemático bastante simples permite que a distribuição de poli-íons lineares seja calculada. Esta se mostra bastante semelhante à distribuição de poli-íons decorrente do modelo de Masson et al. (1970). A possibilidade de se calcular *a posteriori* a distribuição de poli-íons existente no sistema reforça a consistência das hipóteses simplificadoras por trás do modelo de Lin e Pelton (1979).

Tanto o modelo de Yokokawa e Niwa (1969) quanto o modelo de Lin e Pelton (1979) se mostraram bastante promissores dentro do contexto da descrição termodinâmica de sistemas pseudobinários do tipo MO-SiO₂. A única restrição diz respeito à impossibilidade de se descrever escórias mais genéricas, onde não houvesse a tendência de formação de pontes covalentes (ex. Al₂O₃-TiO₂). Esta restrição pôde ser adequadamente removida através do desenvolvimento de propostas quase-químicas modificadas mais sofisticadas do ponto de vista matemático, como os modelos de Pelton e Blander (1986) e Kapoor e Frohberg (1984).

4.2.2.3.

Modelo de Pelton e Blander (1986).

O modelo de Pelton e Blander (1986) têm sido empregado com sucesso para a descrição do comportamento termodinâmico de diversos sistemas pseudobinários e pseudoternários de relevância industrial (Blander e Pelton, 1987; Pelton e Blander, 1988; Erickson e Pelton, 1992). Em Erickson e Pelton (1992) calcularam-se os diagramas de fases dos seguintes pseudobinários: MnO-TiO₂, MgO-TiO₂ e FeO-TiO₂. Estes mesmos sistemas foram estudados na presente dissertação, porém à luz do modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye (Gaye et al. 1992). Desta forma, de maneira a se poder construir uma melhor comparação entre a proposta de Pelton e Blander (1986) e a proposta de Gaye et al. (1992), convém discutir as bases termodinâmicas de ambas. No presente tópico será apresentada a essência do modelo de Pelton e Blander (1986). As bases teóricas do modelo de Gaye et al. (1992) serão discutidas no tópico (4.2.2.4).

Uma escória descrita como uma mistura de óxidos, contendo n_i moles cátions M_i e n_j moles de cátions M_j , pode ser descrita de maneira simplificada através da existência dos seguintes pares de segundos vizinhos ou células: M_i -O- M_i , M_j -O- M_j e M_i -O- M_j .

Duas sub-redes são imaginadas. Em uma sub-rede têm-se exclusivamente ânions oxigênio, denominada sub-rede aniônica, e na outra distribuem-se os cátions, denominada sub-rede catiônica (Blander e Pelton, 1987). Esta descrição é aplicada a qualquer óxido, independentemente do grau de covalência da interação metal-oxigênio.

O modelo é construído em duas etapas. Primeiramente, considera-se, mediante um raciocínio quase-químico clássico ligeiramente modificado, a distribuição espacial dos pares de cátions segundos-vizinhos. Posteriormente, o modelo é modificado de tal maneira que características específicas de escórias ácidas sejam contempladas.

A reação de formação da célula M_i -O- M_j pode ser representada por:



A variação de energia de Gibbs por mol de células M_i -O- M_j decorrentes de (236) pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta g_{ij} = W_{ij} - \eta_{ij}T \quad (237)$$

Onde W_{ij} representa a entalpia molar reacional e η_{ij} representa a entropia molar reacional, ambas definidos para um mol de pares ij .

Deve-se considerar que a entropia reacional apresenta, dentro da descrição de Pelton e Blander (1986), natureza não configuracional, sendo unicamente decorrente de variações energéticas vibracionais e eletrônicas. A inclusão deste termo dentro do cenário físico-químico construído em torno da reação (236) pode ser interpretada como a primeira modificação introduzida pelos autores na proposta quase-química clássica. A entalpia molar reacional, no entanto, pode ser diretamente relacionada ao parâmetro energético W_{AB} apresentado no tópico (4.2.1). Esta relação pode ser obtida, reescrevendo-se apropriadamente a entalpia

molar de excesso por mol de cátions (H_m^{ex}) decorrente da teoria quase-química clássica aplicada à sub-rede catiônica, contendo exclusivamente cátions i e j (ver equação (238)):

$$H^{\text{ex}} = N_{ij} W_{ij} = n_{ij} (N_a W_{ij}) = \frac{Z n_c X_{ij} (N_a W_{ij})}{2} \quad (238)$$

$$H_m^{\text{ex}} = \frac{H^{\text{ex}}}{n_c} = \frac{X_{ij} Z N_a \left(E_{ij} - \frac{(E_{ii} + E_{jj})}{2} \right)}{2}$$

Onde n_c representa o número total de moles de cátions M_i e M_j presentes na solução. Adicionalmente, X_{ij} representa a fração molar de células M_i -O- M_j . As definições físicas dos parâmetros W_{ij} e η_{ij} podem ser contempladas abaixo:

$$W_{ij} = Z N_a \left(E_{ij} - \left(\frac{E_{ii} + E_{jj}}{2} \right) \right) \quad (239)$$

$$\eta_{ij} = Z N_a \left(\sigma_{ij} - \left(\frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \right) \right)$$

A entalpia molar de excesso e a entropia molar de excesso não configuracional ($S_m^{\text{ex,nc}}$), ambas definidas considerando-se um mol de cátions i e j na sub-rede catiônica da solução, podem ser calculadas da seguinte forma:

$$S_m^{\text{ex,nc}} = \frac{X_{ij} \eta_{ij}}{2} \quad (240)$$

$$H_m^{\text{ex}} = \frac{X_{ij} W_{ij}}{2}$$

A segunda modificação da proposta quase-química clássica diz respeito à variação composicional de W_{ij} . De acordo com Pelton e Blander (1986), em sistemas com forte ordenamento local, como no caso das escórias, a entalpia de mistura depende fortemente da composição.

Como uma proposta empírica para semelhante dependência funcional tem-se a seguinte forma polinomial:

$$\Delta H_m^{\text{mix}} = X_i X_j (A_o + A_1 X_i + A_2 X_i^2 + A_3 X_i^3 + \dots) \quad (241)$$

A utilização direta de (241) para o cômputo da entalpia de mistura de uma solução iônica não seria capaz, de acordo com Pelton e Blander (1986), de descrever adequadamente o comportamento experimental. No entanto, Pelton e Blander (1986) utilizam (241) como base para a construção da dependência de W_{ij} em relação à composição da solução. O parâmetro η_{ij} também é considerado função da composição, assumindo-se, por motivos de simplicidade, a mesma forma matemática.

$$\begin{aligned} W_{ij} &= A_o + A_1 X_i + A_2 X_i^2 + A_3 X_i^3 + \dots \\ \eta_{ij} &= B_o + B_1 X_i + B_2 X_i^2 + B_3 X_i^3 + \dots \end{aligned} \quad (242)$$

Onde A_i e B_i representam constantes reais a serem otimizadas com dados termodinâmicos característicos do pseudobinário.

De maneira equivalente à proposta quase-química clássica, os números de pares de segundos vizinhos devem ser computados para que todas as propriedades de mistura possam ser calculadas. Para tanto, emprega-se como hipótese simplificadora a distribuição aleatória das diferentes células existentes na solução.

O modelo de energia de Gibbs de mistura, a ser apresentado mais adiante, deve respeitar as seguintes restrições conservativas:

$$\begin{aligned} Zn_i &= 2n_{ii} + n_{ij} \\ Zn_j &= 2n_{jj} + n_{ij} \end{aligned} \quad (243)$$

Onde n_i e n_j representam, respectivamente, o número de moles de cátion i e j distribuídos na sub-rede catiônica da solução. As restrições (243) podem ser expressas em termos das frações molares de cada um dos pares de segundos vizinhos, uma vez dividindo-se cada uma das equações pelo número de moles total de pares presentes na solução.

$$\frac{Zn_i}{\left(\frac{n_c Z}{2}\right)} = \frac{(2n_{ii} + n_{ij})}{\left(\frac{n_c Z}{2}\right)} \quad (244)$$

$$2X_i = 2X_{ii} + X_{ij}$$

Onde n_c representa o número de moles totais de cátions e X_i representa a fração molar de cátions M_i^{+1} na sub-rede catiônica. De acordo com (244), pode-se construir as seguintes identidades:

$$2X_i = 2X_{ii} + X_{ij} \quad (245)$$

$$2X_j = 2X_{jj} + X_{ij}$$

Assumindo-se que as diferentes células se distribuem aleatoriamente no espaço, e, seguindo o raciocínio apresentado no tópico (4.2.1), calcula-se a energia de Gibbs molar de mistura de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta G_m^{\text{mix}} = RT(X_i \ln X_i + X_j \ln X_j) + \quad (246)$$

$$+ \frac{RTZ}{2} \left(X_{ii} \ln \left(\frac{X_{ii}}{X_i^2} \right) + X_{jj} \ln \left(\frac{X_{jj}}{X_j^2} \right) + X_{ij} \ln \left(\frac{X_{ij}}{2X_i X_j} \right) + \frac{X_{ij}}{2ZRT} (W_{ij} - \eta_{ij} T) \right)$$

A forma (246) é simétrica à equação (199), sendo a última decorrente da teoria quase-química clássica.

De acordo com (245), a única variável independente consiste parâmetro X_{ij} . O valor deste parâmetro no equilíbrio termodinâmico pode ser computado, diferenciando-se (246) em relação a X_{ij} e igualando-se o resultado a zero. A seguinte identidade resulta deste procedimento:

$$\frac{\left(\frac{X_{ij}}{2}\right)^2}{X_{ii} X_{jj}} = \exp\left(-\frac{2(W_{ij} - \eta_{ij} T)}{ZRT}\right) \quad (247)$$

Esta equação equivale à condição de equilíbrio químico associada à reação de 1 mol de pares ii com um mol de pares jj resultando em 2 moles de pares ij , consistente com a proposta quase-química clássica de Guggenheim (ver equação 196).

O problema quase-químico (247) pode ser facilmente resolvido, pois o mesmo resulta em uma equação do segundo grau em X_{ij} . Em função da simetria existente entre (246) e (199), pode-se empregar (198) no cálculo da fração molar de pares ij no equilíbrio.

$$\begin{aligned} X_{ij} &= \frac{4X_i X_j}{\beta + 1} & (248) \\ \beta &= (1 + 4X_i X_j (4\lambda - 1))^{1/2} \\ \lambda &= \exp\left(\frac{2(W_{ij} - \eta_{ij} T)}{ZRT}\right) \end{aligned}$$

Conhecido X_{ij} pode-se determinar X_{ii} e X_{jj} mediante o emprego das relações (245). O número de coordenação da rede, no entanto, deve ser especificado como igual a dois ($Z = 2$), de maneira que o modelo funcione quando $X_i = X_j = 0.5$ e a energia de Gibbs da reação de formação de células ij tende a $-\infty$ (condição de máximo ordenamento). Neste limite, coexistirão no equilíbrio unicamente células M_i -O- M_j (Pelton e Blander, 1986). A variação de entropia configuracional de mistura ($\Delta S_m^{\text{mix,c}}$) deve ser, portanto, igual a zero, pois apenas um único estado configuracional é acessível ao sistema. Em termos matemáticos esta afirmativa pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Delta S_m^{\text{mix,c}} &= & (249) \\ &= -R \left[X_i \ln X_i + X_j \ln X_j + \frac{Z}{2} \left[X_{ii} \ln \left(\frac{X_{ii}}{X_i^2} \right) + X_{jj} \ln \left(\frac{X_{jj}}{X_j^2} \right) + X_{ij} \ln \left(\frac{X_{ij}}{2X_i X_j} \right) \right] \right] = 0 \end{aligned}$$

Na condição onde o número de pares ij é máximo, tem-se:

$$\Delta S_m^{\text{mix,c}} = -R \ln(1/2) - \frac{RZ}{2} \ln 2 \quad (250)$$

$$\Delta S_m^{\text{mix,c}} = R \ln 2 - \frac{RZ}{2} \ln 2 = \left(1 - \frac{Z}{2}\right) R \ln 2$$

Pode-se claramente perceber que a entropia configuracional de mistura apenas será nula quando $Z = 2$. Microscopicamente, uma escória genérica apresenta número de coordenação superior a 2. Basta mencionar as escórias ácidas contendo SiO_2 , onde o silício interage com quatro átomos de oxigênio primeiro vizinhos (Waseda e Toguri, 1977). Convém mencionar que esta limitação não restringe a aplicabilidade do modelo de Pelton e Blander (1986).

Além da inclusão de um termo entrópico não configuracional para a descrição da reação quase-química e da consideração da dependência composicional da variação de energia de Gibbs molar desta mesma reação, outra modificação é proposta.

A condição na qual o número de moles de pares ij é máximo, dentro da proposta quase-química, ocorre necessariamente quando $X_i = X_j = 0.5$ (ver figuras (19) e (20) no tópico 4.2.1). Já em uma escória do tipo MO-SiO_2 , X_{SiM} será máximo quando $X_{\text{Si}^{+4}} = X_{\text{SiO}_2} = 1/3$. O modelo (246) seria, portanto, inconsistente para a descrição das escórias apresentando componentes de caráter predominantemente covalente. Em Pelton e Blander (1986) resolve-se este problema de maneira empírica, uma vez considerando-se frações equivalentes e não frações molares na construção da energia de Gibbs de mistura.

As frações equivalentes podem ser definidas da seguinte forma:

$$Y_i = \frac{b_i X_i}{b_i X_i + b_j X_j} \quad (251)$$

Onde b_i representa um parâmetro empírico real, passível de determinação analítica.

Pode-se, portanto, diferenciar, de maneira empírica, uma escória básica de uma escória ácida. Uma escória básica pode ser descrita através do modelo

matemático representado pela equação (246) e número de coordenação igual a dois. Neste caso, as frações equivalentes são idênticas às frações molares, ou seja, $b_i = b_j = 1$. Em uma escória ácida isto não ocorre. Os valores de b_i e b_j são determinados de tal maneira que a condição de máximo ordenamento (máximo número de pontes covalentes rompidas) ocorra quando $Y_i = Y_j = 0.5$.

A energia de Gibbs molar de mistura é modificada da seguinte forma:

$$\Delta G_m^{\text{mix}} = RT(X_i \ln X_i + X_j \ln X_j) + \frac{RTZ(b_i X_i + b_j X_j)}{2} \left(X_{ij} \ln \left(\frac{X_{ij}}{Y_i^2} \right) + X_{ji} \ln \left(\frac{X_{ji}}{Y_j^2} \right) + X_{ij} \ln \left(\frac{X_{ij}}{2Y_i Y_j} \right) \right) + \frac{(b_i X_i + b_j X_j) X_{ij}}{2} (w_{ij} - \eta_{ij} T) \quad (252)$$

Os parâmetros W_{ij} e η_{ij} devem ser agora calculados através das seguintes identidades:

$$W_{ij} = A_o + A_1 Y_i + A_2 Y_i^2 + A_3 Y_i^3 + \dots \quad (253)$$

$$\eta_{ij} = B_o + B_1 Y_i + B_2 Y_i^2 + B_3 Y_i^3 + \dots$$

Os parâmetros b_i e b_j , necessários à implementação de (251), podem ser determinados de maneira analítica. Em se tratando de uma escória ácida do tipo MO-SiO₂, os parâmetros b_{MO} e b_{SiO_2} serão tais que, quando $X_{\text{MO}} = 2/3$ (condição de máximo ordenamento), tem-se $Y_{\text{MO}} = 1/2$.

$$\frac{Y_{\text{MO}}}{Y_{\text{SiO}_2}} = \frac{b_{\text{MO}} X_{\text{MO}}}{b_{\text{SiO}_2} X_{\text{SiO}_2}} \quad (254)$$

$$\frac{1/2}{1/2} = 1 = \frac{b_{\text{MO}} (2/3)}{b_{\text{SiO}_2} (1/3)}$$

$$b_{\text{SiO}_2} = 2b_{\text{MO}}$$

A igualdade entre as frações de cátions e as frações dos óxidos presentes na solução apenas é possível, pois em cada mol de MO e SiO₂, tem-se, respectivamente, 1 mol de cátions M⁺² e Si⁺⁴. As frações molares presentes na definição de Y_i (ver equação 251) representam, formalmente, frações molares de cátions e não de seus respectivos óxidos.

Com (254) tem-se uma equação e duas variáveis a serem determinadas. Necessita-se, portanto, de mais uma equação de maneira que os parâmetros b_{MO} e b_{SiO_2} sejam univocamente determinados. Esta decorre do emprego da condição de entropia configuracional nula no limite de máximo ordenamento (ver equação 255).

$$1/3 \ln(1/3) + 2/3 \ln(2/3) + (b_{MO} 2/3 + b_{SiO_2} 1/3) \ln 2 = 0 \quad (255)$$

As equações (254) e (255) podem ser resolvidas para b_{MO} e b_{SiO_2} :

$$b_{MO} = 0.6887; b_{SiO_2} = 1.3774 \quad (256)$$

Deve-se notar que o valor de b_{MO} independe da natureza do elemento constituinte do cátion.

Um sistema do tipo M_1O-M_2O apresenta o número de células M_1-O-M_2 maximizado quando $X_{M_1O} = 0.5$, seguindo, portanto, a teoria quase-química clássica. Neste caso, tem-se:

$$b_{M_1O} = b_{M_2O} = 1 \quad (257)$$

Pensando-se a descrição termodinâmica do pseudo-ternário $M_1O-M_2O-SiO_2$, a equação (256) deve ser utilizada tão logo a fração molar de SiO_2 seja diferente de zero. Quando a fração deste componente é nula, (257) deve ser utilizada. Visando à construção de um banco de dados, convém utilizar um conjunto único de parâmetros para toda a faixa de composições. Neste caso, Pelton e Blander (1986) sugerem a utilização de (256) para toda a faixa composicional, mesmo sabendo-se que esta equação é inconsistente com a descrição do sistema M_1O-M_2O . O erro introduzido é, segundo Pelton e Blander (1986), desprezível, pois o pseudobinário M_1O-M_2O estaria mais próximo da condição de idealidade do que os sistemas M_1O-SiO_2 e M_2O-SiO_2 .

Pode-se aplicar o modelo de Pelton e Blander (1986) para soluções de óxidos pseudobinárias contendo óxidos de estequiometria genérica. A única

modificação a ser introduzida consiste na equação para o cálculo do parâmetro b de um óxido não estequiométrico.

No caso do sistema $M_xO_y-SiO_2$, $b_{M_xO_y}$ se encontra relacionado ao parâmetro b_{SiO_2} através da seguinte equação (Erickson e Pelton, 1992):

$$b_{M_xO_y} = \frac{y}{2x} b_{SiO_2} \quad (258)$$

Um sistema do tipo $M_xO_y-SiO_2$ pode ser descrito de maneira idêntica ao sistema $MO-SiO_2$.

A única diferença diz respeito ao valor do parâmetro b calculado para o óxido básico (Erickson e Pelton, 1992):

$$\Delta G_m^{mix} = \Delta G_m^{mix,id} + G_m^{ex,c} + G_m^{ex,res} \quad (259)$$

Os termos do lado direito de (260) representam, respectivamente, a variação de energia de Gibbs molar ideal de mistura, a energia de Gibbs molar de excesso configuracional (disposição espacial dos cátions presentes) e energia de Gibbs molar de excesso residual (energia de Gibbs de formação dos diferentes pares de cátions assimétricos: ij , jk e ik).

$$\Delta G_m^{mix,id} = RT(X_i \ln X_i + X_j \ln X_j + X_k \ln X_k) \quad (260)$$

$$G_m^{ex,c} = \frac{RTZ(b_i Y_i + b_j Y_j + b_k Y_k)}{2} \left(X_{ii} \ln \left(\frac{X_{ii}}{Y_i^2} \right) + X_{jj} \ln \left(\frac{X_{jj}}{Y_j^2} \right) + X_{kk} \ln \left(\frac{X_{kk}}{Y_k^2} \right) + X_{ij} \ln \left(\frac{X_{ij}}{2Y_i Y_j} \right) + \right.$$

$$\left. X_{ik} \ln \left(\frac{X_{ik}}{2Y_i Y_k} \right) + X_{jk} \ln \left(\frac{X_{jk}}{2Y_j Y_k} \right) \right)$$

$$G_m^{ex,res} = \frac{X_{ij}(W_{ij} - T\eta_{ij}) + X_{ik}(W_{ik} - T\eta_{ik}) + X_{jk}(W_{jk} - T\eta_{jk})}{2}$$

Os parâmetros b_i , b_j e b_k são determinados de acordo com o procedimento (256) ou (258). A determinação das energias de Gibbs de formação de cada um dos pares assimétricos pode ser conduzida de duas formas distintas. A primeira seria otimizar os parâmetros das formas (253) de tal maneira a se descrever quantitativamente dados experimentais característicos do ternário $i-j-k$. A segunda

maneira consiste em se otimizar as formas (253) de cada um dos pseudobinários e manter fixos os parâmetros na descrição do pseudoternário. De acordo com Pelton e Blander (1986) existem neste caso duas abordagens. A primeira consiste na aproximação simétrica e a segunda na aproximação assimétrica, as quais podem ser facilmente compreendidas, através da utilização do triângulo de Gibbs (ver figura 26).

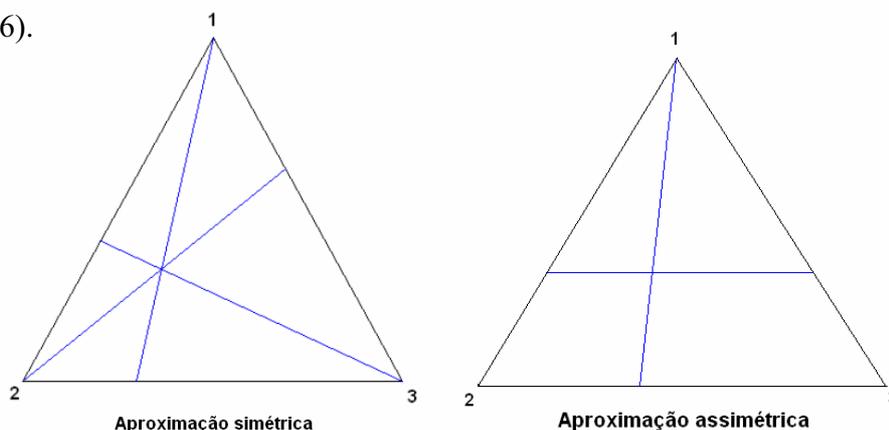


Figura 26: Aproximação simétrica e assimétrica no triângulo de Gibbs.

Na aproximação simétrica, cada uma das linhas desenhadas (linhas que conectam um vértice do triângulo de Gibbs ao ponto de intersecção com arestas respectivamente opostas ao vértice selecionado) é denominada isopleta. A linha que parte do vértice associado ao componente (3) define um conjunto de pontos onde a razão entre as frações equivalentes de (1) e (2) é constante ($Y_1/Y_2 = constante$). Da mesma forma, as linhas que partem de (1) e (2) representam, respectivamente, o lugar geométrico dos pontos do triângulo de Gibbs, para os quais $Y_2/Y_3 = constante$ e $Y_1/Y_3 = constante$. Portanto, na aproximação simétrica tem-se $W_{ij} = constante$ quando $Y_i/Y_j = constante$. Naturalmente, o mesmo pode ser dito em relação ao parâmetro η_{ij} .

Na aproximação assimétrica da figura (26) se podem observar uma isopleta e uma linha paralela ao vértice associado ao componente (1). Esta linha também consiste em um lugar geométrico. Neste caso, tem-se o lugar geométrico dos pontos do triângulo de Gibbs, para os quais a fração equivalente do componente associado ao vértice oposto à linha é constante. No exemplo da figura (26), tem-se $Y_1 = constante$, e, conseqüentemente, $W_{13} = constante$ e $W_{12} = constante$ quando $Y_1 = constante$. A isopleta da mesma figura determina que, quando Y_2/Y_3 é constante W_{23} será constante.

De acordo com Pelton e Blander (1986) a aproximação assimétrica apresentada seria interessante para a modelagem de sistemas onde um dos óxidos é de natureza predominantemente covalente (natureza ácida), como no caso do sistema FeO-CaO-SiO₂. Um sistema pseudoternário básico, ou seja, onde todos os óxidos constituintes apresentam natureza predominantemente iônica, deve ser descrito através da proposta simétrica, decisão esta bastante lógica, pois, neste caso, todos os óxidos apresentam a mesma natureza química.

Através do modelo de Pelton e Blander (1986) linhas de iso-atividade de pontos da linha liquidus puderam ser satisfatoriamente descritos para o sistema FeO-CaO-SiO₂. Este fato ilustra a consistência do acoplamento de (260) com um método geométrico (ver figura 26) para a descrição de um sistema ternário, tendo-se como base parâmetros exclusivamente binários.

A seguir será discutido um modelo bastante relevante para o presente trabalho, o modelo de Kapoor e Frohberg (1971), empregado como base para a construção do modelo termodinâmico empregado nos cálculos termodinâmicos do presente trabalho, ou seja, o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye (Gaye e Welfringer, 1984).

4.2.2.4. Modelo de Kapoor e Frohberg (1971).

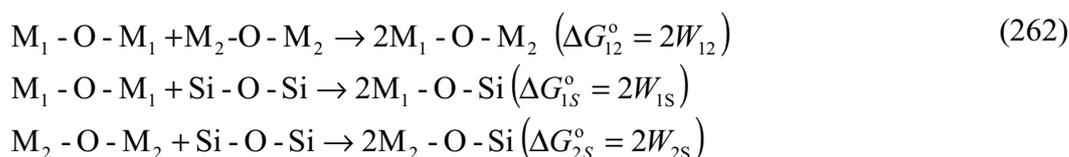
O modelo de Kapoor e Frohberg (1971) apresenta duas diferenças fundamentais em relação ao modelo de Pelton e Blander (1986). A primeira decorre do fato do modelo de Kapoor e Frohberg (1971) ter sido originalmente proposto para um sistema ternário com a seguinte estrutura: M₁O-M₂O-SiO₂. A segunda diz respeito à utilização do conceito de célula na construção do modelo de energia de Gibbs de mistura. No modelo de Pelton e Blander (1986) a fração molar de uma célula assimétrica M_i-O-M_j influencia a energia de Gibbs de mistura de duas formas. A primeira através do termo configuracional, decorrente diretamente de sua distribuição espacial, e a segunda através da energia de Gibbs de sua reação de formação. No caso do modelo de Kapoor e Frohberg (1971), além das duas contribuições energéticas mencionadas, a célula M_i-O-M_j pode interagir com o ambiente em sua volta.

Imagina-se uma solução composta por n_1 moles de M_1O , n_2 moles de M_2O e n_s moles de SiO_2 . Cátions M_1^{+2} , M_2^{+2} e Si^{+4} distribuem-se na subrede catiônica e ânions oxigênio distribuem-se na subrede aniônica. Na solução em equilíbrio coexistem células simétricas (M_1-O-M_1 , M_2-O-M_2 e $Si-O-Si$) e assimétricas (M_1-O-M_2 , M_1-O-Si , M_2-O-Si). O número de moles de uma célula $i-j$ é descrito através do parâmetro R_{ij} , onde i e j denotam os cátions envolvidos na construção da célula (ex. R_{1S} indica o número de moles de células do tipo M_1-O-Si). Em n_1 moles de M_1O coexistem n_1 moles de células simétricas M_1-O-M_1 . Em n_2 moles de M_2O tem-se um total de n_2 células M_2-O-M_2 . Finalmente, em n_s moles de SiO_2 tem-se um total de $2n_s$ células $Si-O-Si$.

Convém introduzir as seguintes restrições conservativas:

$$\begin{aligned} n_1 &= 2R_{11} + R_{1S} + R_{12} \\ n_2 &= 2R_{22} + R_{2S} + R_{12} \\ 2n_s &= 2R_{SS} + R_{1S} + R_{2S} \end{aligned} \quad (261)$$

As células mistas são formadas através das seguintes reações (reações quase-químicas acopladas):



Onde W_{ij} representa a energia de Gibbs por mol de células ij geradas pela respectiva reação quase-química.

Adicionalmente, células assimétricas podem interagir. A energia interna de mistura é, portanto, composta de duas parcelas. A primeira diz respeito ao somatório das energias das diferentes reações quase-químicas de formação de células assimétricas, ponderadas pelos números de moles de cada célula formada (E_f) e a segunda associada à interação entre células (E_i).

$$\Delta U^{\text{mix}} = E_i + E_f \quad (263)$$

Em um sistema pseudobinário do tipo M_1O-SiO_2 estas parcelas energéticas podem ser rigorosamente calculadas como:

$$E_f = 2W_{1S}R_{1S} \quad (264)$$

$$E_i = P_{11,SS}E_{11,SS} + P_{1S,SS}E_{1S,SS} + P_{1S,11}E_{1S,11}$$

Onde $E_{11,SS}$ representa a energia de interação entre células M_1O-M_1 e $SiO-Si$ e $P_{11,SS}$ representa a probabilidade de se encontrar uma célula $SiO-Si$ primeira vizinha a uma célula de natureza M_1O-M_1 . Empregando-se a mesma hipótese utilizada por Pelton e Blander (1986), de que a distribuição espacial dos pares segundos vizinhos é aleatória ($E_{11,SS} \ll kT$), $P_{11,SS}$ pode ser calculado como:

$$P_{11,SS} = R_{11}X_{SS} \quad (265)$$

$$X_{SS} = \frac{R_{SS}}{2n_s + n_1}$$

Onde X_{SS} representa a fração molar de células $SiO-Si$.

Convém retornar neste ponto ao pseudoternário $M_1O-M_2O-SiO_2$. As contribuições energéticas (química e configuracional) podem ser escritas como:

$$E_f = 2W_{1S}R_{1S} + 2W_{2S}R_{2S} + 2W_{12}R_{12} \quad (266)$$

$$E_i = P_{11,SS}E_{11,SS} + P_{22,SS}E_{22,SS} + P_{12,SS}E_{12,SS} + P_{1S,SS}E_{1S,SS} + P_{2S,SS}E_{2S,SS}$$

A construção do termo E_i de (266) se fundamenta na hipótese de que os pares de células $1S-2S$, $12-1S$, $12-2S$, $1S-2S$, $22-12$ e $11-12$ apresentam energias de interação desprezíveis comparadas às energias dos demais termos. Desta forma, $E_{12,1S}$ estaria sendo levado em consideração mediante à estimação das energias de Gibbs reacionais W_{12} e W_{1S} . O mesmo se aplica às demais interações desprezadas (Kapoor e Froberg, 1971).

De maneira a reduzir o número de parâmetros a serem otimizados, Kapoor e Froberg (1971) introduziram outra simplificação. Esta é definida de maneira genérica através das seguintes equações:

$$\begin{aligned} E_{ii,jk} &= E_{jk,ii} \\ E_{ii,jk} &= E_{ii,ij} + E_{ii,ik} \end{aligned} \quad (267)$$

Onde i representa a espécie catiônica de maior número de oxidação dentre os cátions presentes no contato entre $M_i\text{-O-}M_i$ e $M_i\text{-O-}M_j$. O parâmetro $E_{ii,ij}$ será representado de maneira simplificada como E_{ij} (ex. $E_{1S,SS} = E_{1S}$).

No caso do sistema $M_1\text{O-}M_2\text{O-SiO}_2$, tem-se $i = S$. Empregando-se (267), pode-se reescrever a parcela da energia interna de mistura decorrente das interações intercelulares da seguinte forma:

$$E_i = E_{1S,SS}(2P_{11,SS} + P_{1S,SS} + P_{12,SS}) + E_{2S,SS}(2P_{22,SS} + P_{2S,SS} + P_{12,SS}) \quad (268)$$

As probabilidades de formação dos pares de células 1S-SS, 2S-SS, 11-SS, 22-SS e 12-SS podem ser computados à luz da forma (265):

$$\begin{aligned} P_{1S,SS} &= \frac{R_{1S}R_{SS}}{2n_S + n_1 + n_2} = \frac{R_{1S}(2n_S - R_{1S} - R_{2S})}{2n_S + n_1 + n_2} \\ R_{2S,SS} &= \frac{R_{2S}R_{SS}}{2n_S + n_1 + n_2} = \frac{R_{2S}(2n_S - R_{1S} - R_{2S})}{2n_S + n_1 + n_2} \\ P_{12,SS} &= \frac{R_{12}R_{SS}}{2n_S + n_1 + n_2} = \frac{R_{12}(2n_S - R_{1S} - R_{2S})}{2n_S + n_1 + n_2}, \\ R_{11,SS} &= \frac{R_{11}R_{SS}}{2n_S + n_1 + n_2} = \frac{(n_1 - R_{1S} - R_{12})(2n_S - R_{1S} - R_{2S})}{2n_S + n_1 + n_2} \\ P_{22,SS} &= \frac{R_{22}R_{SS}}{2n_S + n_1 + n_2} = \frac{(n_2 - R_{2S} - R_{12})(2n_S - R_{1S} - R_{2S})}{2n_S + n_1 + n_2} \end{aligned} \quad (269)$$

A função de partição canônica de mistura definida pode ser computada através da equação (271). Onde Ω representa a degenerescência do sistema, construída acompanhando a lógica de Guggenheim (ver tópico 4.2.1).

$$\Gamma^{\text{mix}} = \Omega \exp\left(-\frac{\Delta U^{\text{mix}}}{RT}\right) = \Omega \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) \quad (270)$$

A degenerescência da mistura pode ser calculada como se segue:

$$\Omega = h \frac{(2n_s + n_1 + n_2)!}{(n_1 - R_{1S} - R_{12})!(n_2 - R_{2S} - R_{12})!(2n_s - R_{1S} - R_{2S})!(R_{12})^2 (R_{1S})^2 (R_{2S})^2} \quad (271)$$

Onde h representa um fator de normalização, calculado da seguinte forma:

$$h = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1!n_2!} \frac{\left(n_s + \frac{(n_1 + n_2)}{2}\right)!}{n_s! \left(\frac{(n_1 + n_2)}{2}\right)! \Omega(R_{1S}^*, R_{2S}^*, R_{12}^*)} \quad (272)$$

As grandezas R_{1S}^* , R_{2S}^* , R_{12}^* podem ser facilmente calculadas através das seguintes equações:

$$R_{1S}^* = \frac{2n_s n_1}{2n_s + n_1 + n_2}; R_{2S}^* = \frac{2n_s n_2}{2n_s + n_1 + n_2}; R_{12}^* = \frac{n_1 n_2}{2n_s + n_1 + n_2} \quad (273)$$

A variação de energia de Gibbs de mistura pode ser computada diretamente a partir do valor da função de partição (270). Antes, no entanto, deve-se calcular os valores de R_{1S} , R_{2S} e R_{12} no equilíbrio a T , n_1 , n_2 e n_s constantes. Isto pode ser desenvolvido através da resolução do sistema não linear (274), decorrente do critério necessário à existência de um mínimo para a energia de Gibbs de mistura no equilíbrio. Convém observar, que o sistema (274) é composto exclusivamente por equações quase-químicas. Basta comparar as equações do mesmo com as formas (196), (222) e (247). No entanto, as equações obtidas são acopladas, o que determina a existência de solução exclusivamente numérica.

$$\frac{\partial \ln \Gamma^{\text{mix}}}{\partial R_{1S}} = 0 \quad (274)$$

$$(n_1 - R_{1S} - R_{12})(2n_s - R_{1S} - R_{2S}) - R_{1S}^2 \exp\left(\frac{2W_{1S}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-2\varepsilon(n_1 + n_2)}{RT(2n_s + n_1 + n_2)}\right) = 0$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma^{\text{mix}}}{\partial R_{2S}} = 0$$

$$(n_2 - R_{2S} - R_{12})(2n_s - R_{1S} - R_{2S}) - R_{2S}^2 \exp\left(\frac{2W_{2S}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-2\varepsilon(n_1 + n_2)}{RT(2n_s + n_1 + n_2)}\right) = 0$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma^{\text{mix}}}{\partial R_{12}} = 0$$

$$(n_2 - R_{2S} - R_{12})(n_1 - R_{1S} - R_{12}) - R_{12}^2 \exp\left(\frac{2W_{12}}{RT}\right) = 0$$

Onde o parâmetro ε é calculado da seguinte forma:

$$\varepsilon = \frac{E_{1S}n_1 + E_{2S}n_2}{n_1 + n_2} \quad (275)$$

A energia de Gibbs de mistura do pseudoternário M_1O - M_2O - SiO_2 pode ser escrita como:

$$\Delta G_m^{\text{mix}} = \Delta G_m^{\text{conf}} + G_m^{\text{ex,res}} \quad (276)$$

Onde ΔG_m^{conf} e $G_m^{\text{ex,res}}$ representam, respectivamente, a variação de energia de Gibbs molar de mistura configuracional, ou seja, decorrente de maneira direta da degenerescência de Guggenheim, e a energia de Gibbs molar de excesso residual, decorrente da energia de formação as células assimétricas e da interação entre as mesmas.

A variação de energia de Gibbs molar de mistura configuracional pode ser representada por (Kapoor e Froberg, 1971):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_m^{\text{conf}}}{RT} = & -\frac{3}{2} X_S \ln X_S + \frac{(1 - X_S)}{2} \ln(1 - X_S) - X_1 \ln X_1 - X_{11} \ln X_{11} + \\ & (X_1 - X_{1S} - X_{12}) \ln(X_1 - X_{1S} - X_{12}) + \\ & (X_2 - X_{2S} - X_{12}) \ln(X_2 - X_{2S} - X_{12}) + \\ & (X_S - X_{1S} - X_{2S}) \ln(X_S - X_{1S} - X_{2S}) + \\ & 2X_{1S} \ln X_{1S} + 2X_{2S} \ln X_{2S} + 2X_{12} \ln X_{12} \end{aligned} \quad (277)$$

Onde X_2 e X_S representam, respectivamente, as frações molares de cátions M_2^{+2} e Si^{+4} presentes na sub-rede catiônica da solução. A energia de Gibbs molar de excesso residual pode ser escrita da seguinte forma (Kapoor e Froberg, 1971):

$$G_m^{ex, res} = 2(W_{1S}R_{1S} + W_{2S}R_{2S} + W_{12}R_{12}) + 2\varepsilon(1 - X_S)(X_S - R_{1S} - R_{2S}) \quad (278)$$

De acordo com Kapoor e Froberg (1971), o cálculo da energia de Gibbs de mistura do ternário M_1O - M_2O - SiO_2 , é feita mediante à estimação dos parâmetros energéticos característicos dos seguintes sistemas: M_1O - M_2O , M_1O - SiO_2 e M_2O - SiO_2 .

No caso do pseudobinário básico M_1O - M_2O o problema quase-químico apresenta a seguinte forma:

$$(X_1 - X_{12})(X_1 - X_{12}) - X_{12}^2 \exp\left(\frac{2W_{12}}{RT}\right) = 0 \quad (279)$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$X_{12} = \frac{R_{12}}{n_1 + n_2}$$

Kapoor e Froberg (1971) estimam W_{12} através da comparação de valores de atividade química decorrentes do modelo (276) e valores experimentais. Este tipo de procedimento permitiu um excelente ajuste dos dados de atividade química propostos por Elliott (1955) para o sistema FeO - CaO .

O cálculo das propriedades termodinâmicas do pseudobinário ácido M_1O - SiO_2 requer a resolução do seguinte problema quase-químico:

$$(X_1 - X_{1S})(2X_S - X_{1S}) - X_{1S}^2 \exp\left(\frac{2W_{1S} - 2X_1\varepsilon}{RT}\right) = 0 \quad (280)$$

$$X_1 = \frac{n_1}{2n_S + n_1}$$

$$X_{1S} = \frac{R_{1S}}{2n_S + n_1}$$

O cálculo de X_{1S} depende do conhecimento de dois parâmetros energéticos, W_{1S} e E_{1S} . Neste caso, Kapoor e Frohberg (1971) propõem uma estratégia de estimação, onde W_{1S} e E_{1S} são determinados de maneira independente.

O parâmetro E_{1S} foi estimado através de dados da linha líquida e ou dados associados à região do “gap” de miscibilidade (ver reação monotética da figura 21). Na condição de saturação em SiO_2 a seguinte aproximação é feita:

$$X_{1S} = X_1 \quad (281)$$

A equação quase-química se reduz à seguinte forma matemática:

$$0 = \exp\left(\frac{2W_{1S} - 2X_1\varepsilon}{RT}\right) \quad (282)$$

$$W_{1S} = X_1\varepsilon$$

Portanto, determinando ε , determina-se W_{1S} . Empregando-se a equação (275), W_{1S} pode ser calculado por:

$$\varepsilon = \frac{E_{1S}n_1 + E_{2S}n_2}{n_1 + n_2} = \frac{E_{1S}n_1}{n_1} = E_{1S} \quad (283)$$

$$W_{1S} = X_1E_{1S}$$

O ajuste de dados de equilíbrio de fases (linha líquida ou “gap” de miscibilidade) permite obter diretamente o parâmetro E_{1S} . Em seguida, parâmetro W_{1S} pode ser determinado de duas formas distintas.

A primeira delas seria o ajuste de dados de atividade química. Este procedimento foi utilizado no caso do sistema PbO-SiO_2 . Um excelente ajuste dos dados experimentais reportados por Kapoor e Frohberg (1971) pôde ser alcançado.

A segunda rota de estimação seria igualar W_{1S} à energia de Gibbs de formação de um óxido misto, cuja temperatura de fusão congruente apresente ordem de magnitude compatível com a faixa de temperatura associada aos dados experimentais de atividade disponíveis no momento da otimização paramétrica. No caso do sistema FeO-SiO_2 igualou-se o parâmetro $W_{\text{Fe,Si}}$ à energia de Gibbs padrão de formação do composto Fe_2SiO_4 .

$$W_{\text{Fe,Si}} = G_{\text{m,f}}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \text{s}) = \Delta G_{\text{m,f}}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \text{s}) + 2G_{\text{m,f}}^{\circ}(\text{FeO}, \text{s}) + G_{\text{m,f}}^{\circ}(\text{SiO}_2, \text{s}) \quad (284)$$

Onde $G_{\text{m,f}}^{\circ}(\text{FeO}, \text{s})$ representa a energia de Gibbs molar padrão de formação do FeO sólido a 298 K e $\Delta G_{\text{m,f}}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \text{s})$ a variação de energia de Gibbs por mol de Fe_2SiO_4 formado através do seguinte processo reacional a 298 K:



Os valores de atividade química calculados para o sistema FeO-SiO₂ descrevem satisfatoriamente os dados de Schumann e Ensio (1951). O emprego do mesmo procedimento para o sistema CaO-SiO₂ (neste caso a reação a o parâmetro $W_{\text{Ca,Si}}$ é igualado à energia de Gibbs padrão molar de formação do óxido CaSiO₃) também permitiu o cálculo de valores de atividade química consistentes. Os valores de atividade química calculados foram comparados, neste caso, com os dados de Darken e Gurry (1953).

Empregando-se os parâmetros estimados para cada um dos pseudobinários Kapoor e Frohberg (1971) calculam linhas de isoatividade do pseudoternário CaO-FeO-SiO₂. As linhas calculadas se apresentam consistentes com os dados reportados por Taylor e Chipman (1943), ilustrando a possibilidade de se predizer dados termodinâmicos de pseudoternários a partir de coeficientes estimados exclusivamente para sistemas pseudobinários. De maneira distinta do modelo de Pelton e Blander (1986), não se necessita empregar um método geométrico no triângulo de Gibbs (ver figura 27). No entanto, enquanto no sistema de equações quase-químicas decorrente da proposta de Pelton e Blander (1986) cada equação pode ser resolvida separadamente de maneira analítica, as equações do sistema () devem ser resolvidas em conjunto mediante o emprego de um método numérico apropriado.

O modelo de Kapoor e Frohberg (1971) pode ser generalizado para a descrição de escórias com um número qualquer de cátions e ânions. Esta proposta deu origem ao modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye (Gaye e Welfringer, 1984), empregado na presente dissertação.