

ECMA7037/EMEC7063

Termodinâmica de Materiais / **Termodinâmica dos Sólidos**

Abordagem quasequímica para
Soluções

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Onde estamos

- Introdução histórica.
- Leis da Termodinâmica.
- Potenciais Termodinâmicos.
- Conceitos de Termodinâmica estatística.
- Termodinâmica de sólidos.
- Termodinâmica de transformação de fase.
- Termodinâmica química.
- Diagramas de fases.
- Cinética de transformações

Introdução

- Em princípio, a interação entre átomos em uma fase condensada pode ser determinada pela solução da equação de Schrödinger, mas infelizmente esta abordagem ainda não pode ser generalizada.
- Com isso utilizam-se métodos aproximados para descrever a interação entre átomos

Introdução

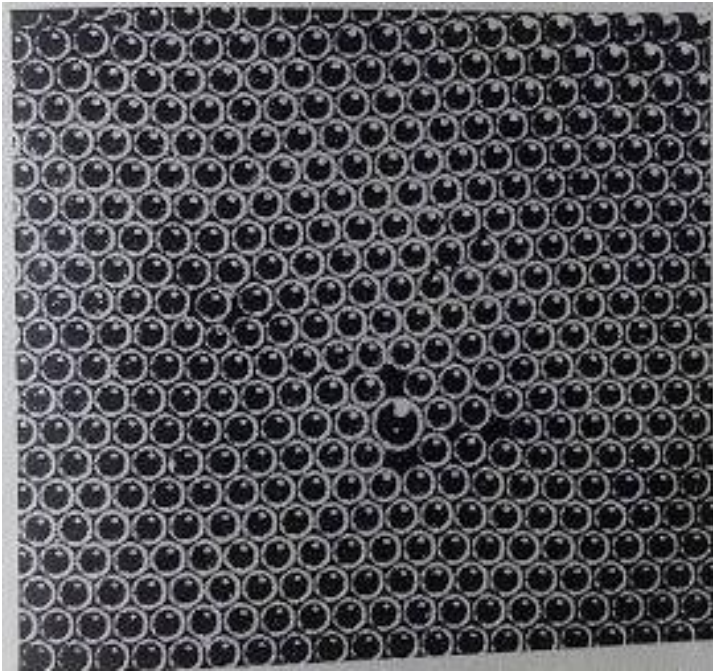
- Tratamos átomos como tendo:
 - Tamanho discreto (efeito mecânico)
 - Valência (efeito de forças coulombianas)
 - Eletronegatividade (efeito químico)
- Todos estes parâmetros contribuem para as propriedades da solução
- Uma maneira interessante de se tratar um cristal do ponto de vista energético é o método da abordagem quasequímica

Introdução

- Na abordagem quasequímica, considera-se que os átomos em uma determinada fase tem uma determinada energia de ligação
- Assim a energia envolvida na formação/transformação de um cristal é tratada com “quebra” e formação de ligações químicas
- Este método leva em conta somente a contribuição química para o processo e desconsidera outras contribuições (limitação importante) -> somente interações próximas são consideradas

Introdução

- O efeito de tamanho não podem ser tratados nesta abordagem-> qualquer deformação na rede implica em influência em vários átomos (influência a mais de uma distância interatômica)



Assim a abordagem quasequímica não pode ser estendida para considerar o efeito de tamanho (importante para muitos sólidos)

Contudo, esta abordagem ajuda resolver muitos problemas e entender muitos fenômenos, como veremos, e por isso deve ser estudada

Introdução

- Considere uma solução de N_A átomos de A e N_B átomos de B. Teremos três tipos de ligações:

- A-A
- B-B
- A-B

Cada ligação com uma

H_{AA} , H_{BB} e H_{AB} associada

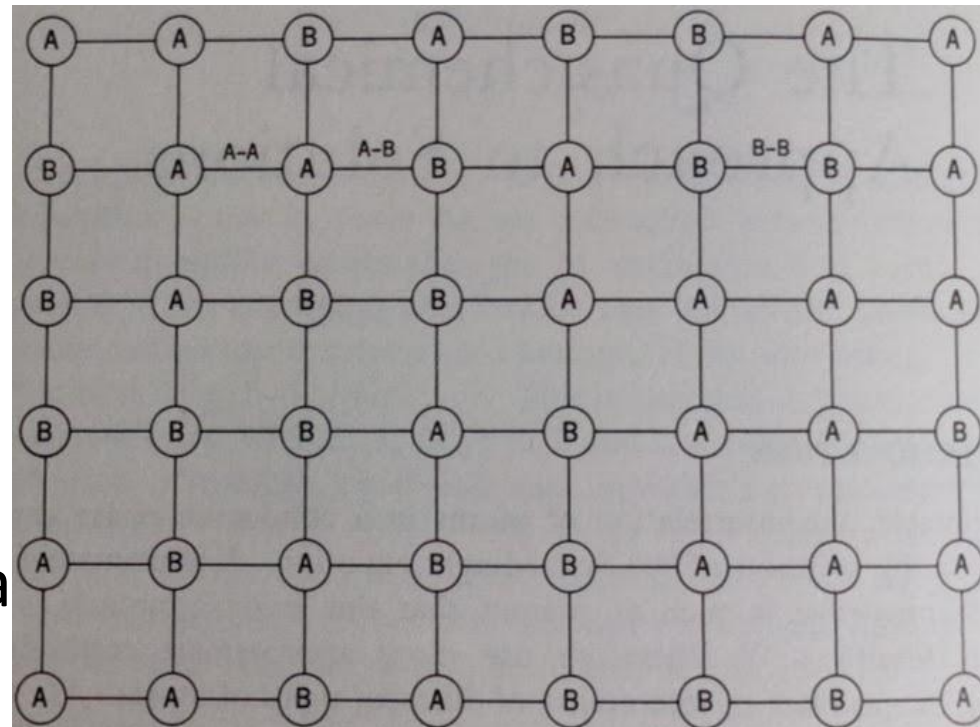


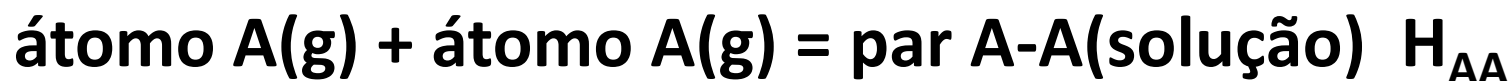
Fig. 9.1 Illustration of different types of bonds in a binary system.

Introdução

- Em um átomo grama existirão P_{AA} ligações AA, P_{BB} ligações BB e P_{AB} ligações AB. Logo a entalpia da solução será:

$$H = P_{AA}H_{AA} + P_{BB}H_{BB} + P_{AB}H_{AB}$$

- Visto que a entalpia não tem valor absoluto, é conveniente considerarmos átomos no estado gasoso (não ligados) a condição padrão para avaliar H:



- Agora precisamos avaliar P_{AA} , P_{BB} e P_{AB}

Introdução

- Podemos simplificar o processo eliminando P_{AA} e P_{BB} da seguinte forma:
 - Um cristal contém N_A átomos de A e cada um tem Z (número de coordenação) ligações
 - Cada ligação A-B envolve um átomo A enquanto cada ligação AA envolve 2 átomos de A
 - Cada átomo é “compartilhado” em Z ligações, assim o número de átomos A envolvidos em ligações AB é P_{AB}/Z e o número de átomos envolvidos em ligações AA é $2P_{AA}/Z$, sendo N_A o número de átomos de A:
$$N_A = P_{AB} / Z + 2P_{AA} / Z$$

Introdução

- Realizando o mesmo raciocínio para B:

$$N_B = P_{AB} / Z + 2P_{BB} / Z$$

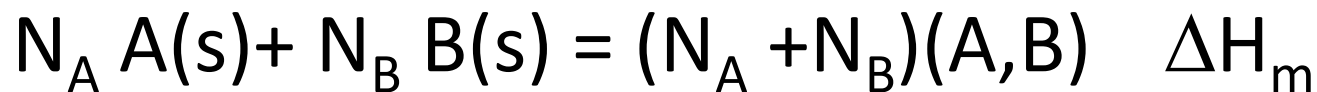
- Assim podemos expressar P_{AA} e P_{BB} em termos de N_A , N_B , P_{AB} e Z , por substituição em

$$\left. \begin{aligned} P_{AA} &= ZN_A / 2 - P_{AB} / 2 \\ P_{BB} &= ZN_B / 2 - P_{AB} / 2 \end{aligned} \right\} H = P_{AA}H_{AA} + P_{BB}H_{BB} + P_{AB}H_{AB}$$

$$H = \frac{1}{2}ZN_AH_{AA} + \frac{1}{2}ZN_BH_{BB} + P_{AB}\left(H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})\right)$$

Introdução

- Como algumas propriedades termodinâmicas não são absolutas estamos mais interessados na variação desta durante o processo, por exemplo ΔH_m na mistura. O que pode ser representado pela reação:



$$\Delta H_m = H - \underbrace{N_A H_A - N_B H_B}_{\text{Componentes puros}}$$

Introdução

- A entalpia da solução é dada por:

$$H = \frac{1}{2}ZN_A H_{AA} + \frac{1}{2}ZN_B H_{BB} + P_{AB} \left(H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \right)$$

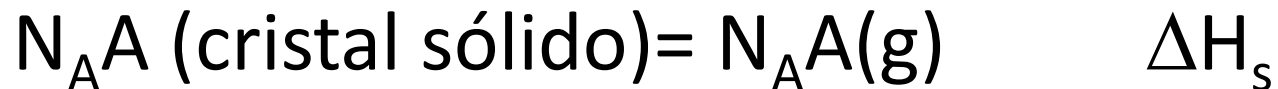
Considerando que Z é o mesmo para os dois componentes puros: N_A átomos de A com Z vizinhos, cada ligação envolve dois átomos \rightarrow número total de ligações ($\frac{1}{2}ZN_A$). Similarmente, para B ($\frac{1}{2}ZN_B$)

$$\Delta H_m = H - \frac{1}{2}ZN_A H_{AA} - \frac{1}{2}ZN_B H_{BB}$$

- Considerando H_{AA} e H_{BB} independentes do ambiente químico $\Delta H_m = P_{AB} \left(H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \right)$

Introdução

- As entalpias de ligação podem ser obtidas para elementos puros no estado sólido considerando o processo de sublimação



- O número de ligações no cristal é $\frac{1}{2}ZN_A$ e no gás atômico é “ZERO”. Para um mol a A

$$-\Delta H_s = \frac{1}{2}ZN_0 H_{AA}$$

Introdução

- Valores de energia de ligação calculados por Pauling (na maioria obtidos do estado gasoso)

TABLE 9.1
Bond Energies (kcal/mole of bonds)^a

Bond	Energy	Bond	Energy	Bond	Energy
C-C	-83.1	Bi-Bi	-25	C-Si	-69.3
Si-Si	-42.2	Se-Se	-44.0	Si-O	-88.2
Ge-Ge	-37.6	Te-Te	-33	Si-S	-54.2
O-O	-33.2	Br-Br	-46.1	Si-F	-129.3
Sn-Sn	-34.2	I-I	-36.1	Si-Cl	-85.7
P-P	-51.3	Si-H	-70.4	Si-Br	-69.1
As-As	-32.1	P-H	-76.4	Si-I	-50.9
Sb-Sb	-30.2	As-H	-58.6		

^a From L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, Third Edition, Cornell, Ithaca, 1960.

Aplicação para soluções ideais e regulares

- Sabemos que para solução ideal $\Delta H_m = 0$ então

$$0 = P_{AB} \left(H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right) \Rightarrow H_{AB} = \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB})$$

Vemos que para soluções ideais a energia de ligação de átomos diferentes é a média aritmética da energia de ligação dos átomos puros

- Para soluções regulares $\Delta H_m \neq 0$ e $\Delta S_m^{xs} = 0$

Aplicação para soluções ideais e regulares

- $\Delta S_m^{xs}=0$ implica que a entropia vibracional dos elementos não muda e que a mistura é aleatória.
- Assim podemos avaliar P_{AB} usando estatística
- Considerando um átomo grama de solução ($N_A+N_B=N_0$, $X_A=N_A/N_0$ e $X_B=N_B/N_0$)
- A probabilidade de encontra um átomo A em uma posição da rede será X_A e a probabilidade de um átomo B estar um determinado sitio vizinho será X_B

Aplicação para soluções ideais e regulares

- A probabilidade de ambos estarem nestes sítios é $X_A X_B$.
- A probabilidade de dois sítios vizinhos estarem ocupados por átomos diferentes será $2 X_A X_B$.
- O número total de ligações no cristal será $\frac{1}{2}ZN_0$.
- Assim, o número de ligação AB será igual ao numero total de ligações multiplicado pela probabilidade deste tipo de ligação

$$P_{AB} = 2X_A X_B \times \frac{1}{2}ZN_0 = X_A X_B ZN_0$$

Aplicação para soluções ideais e regulares

- Substituindo

$$P_{AB} = 2X_A X_B \times 1/2ZN_0 = X_A X_B ZN_0$$

em
$$\Delta H_m = P_{AB} \left(H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right)$$

$$\Delta H_m = X_A X_B ZN_0 \left(H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right)$$

Definindo
$$\Omega = ZN_0 \left(H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right)$$

$$\Delta H_m = X_A X_B \Omega$$

Aplicação para soluções ideais e regulares

- Ω é independente da composição, de acordo com nossa consideração inicial $\rightarrow \Delta H_m$ é uma função parabólica. (de acordo com a seção 8.8)
- Se existe forte atração entre os átomos (ex. grande diferença de eletronegatividade), as ligações AB serão mais estáveis que as ligações AA e BB e Ω será negativo (tendência a redução de energia livre)
- No caso oposto Ω será positivo (poderia ser espontâneo???)
- Se uma atração muito forte existe entre átomos dissimilares, ΔH_m pode ser mais negativo ainda se existir ordem de curto alcance (P_{AB} maior que o da mistura aleatória)

Aplicação para soluções ideais e regulares

- A ordem de curto alcance tenderá a levar a uma energia livre da solução mais negativa (comparada a mistura aleatória) pela redução de ΔH_m
- Por outro lado a entropia de mistura diminui, uma vez que W é menor (tendendo a aumentar a energia livre) -> discutiremos isto mais em detalhes no futuro
- Um ponto de ótimo para ordem de curto alcance será atingido pelo balanço dos termos ΔH_m e $T\Delta S_m$
- No caso de interações repulsivas entre A e B o “*Clustering*” de átomos similares será favorecido, reduzindo P_{AB} se comparado ao valor da solução aleatória

Aplicação para soluções ideais e regulares

- O *clusterind* de átomos similares levará também a uma redução de W e conseqüentemente de ΔS_m
- Novamente, o grau de *clustering* ótimo (menor energia livre) será um balanço entre ΔS_m e ΔH_m minimizando ΔG_m
- Aqui vemos um “conflito” , se por um lado o sistema pode atingir um ΔS_m máximo destruindo a ordem, este valor levará a uma redução de ΔH_m (mínimo para um sistema ordenado).

Como

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

o grau de clustering e ordem irá diminuir a elevada temperatura (maior “peso” de ΔS_m -> “desordem favorecida”)

Aplicação para soluções ideais e regulares

- Desta discussão fica evidente que uma solução regular ($\Delta S_m^{xs}=0$), será encontrada somente a elevada temperatura e em sistemas com Ω pequeno
- Podemos encontrar as variações de entalpias molares parciais de A e B de
$$\Delta H_m = X_A X_B \Omega$$

- Usando expressão similar a $\bar{V}_A = V - X_B \frac{dV}{dX_B}$ para entalpia

$$\bar{H}_A - H_A^\bullet = \Delta \bar{H}_A = (1 - X_A)^2 \Omega$$

$$\bar{H}_B - H_B^\bullet = \Delta \bar{H}_B = (1 - X_B)^2 \Omega$$

$$\bar{V}_B = V + (1 - X_B) \frac{dV}{dX_B}$$

Aplicação para soluções ideais e regulares

- Como $\Delta S_m^{xs}=0$

$$\bar{S}_A - S_A^\bullet = \Delta \bar{S}_A = -R \ln X_A$$

$$\bar{S}_B - S_B^\bullet = \Delta \bar{S}_B = -R \ln X_B$$

- De $\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i$

$$\Delta \bar{G}_A = (1 - X_A)^2 \Omega + RT \ln X_A$$

$$\Delta \bar{G}_B = (1 - X_B)^2 \Omega + RT \ln X_B$$

Aplicação para soluções ideais e regulares

- Usando $\Delta G_i = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln X_i$
- Por comparação com $\Delta \bar{G}_A = (1 - X_A)^2 \Omega + RT \ln X_A$
 $\Delta \bar{G}_B = (1 - X_B)^2 \Omega + RT \ln X_B$

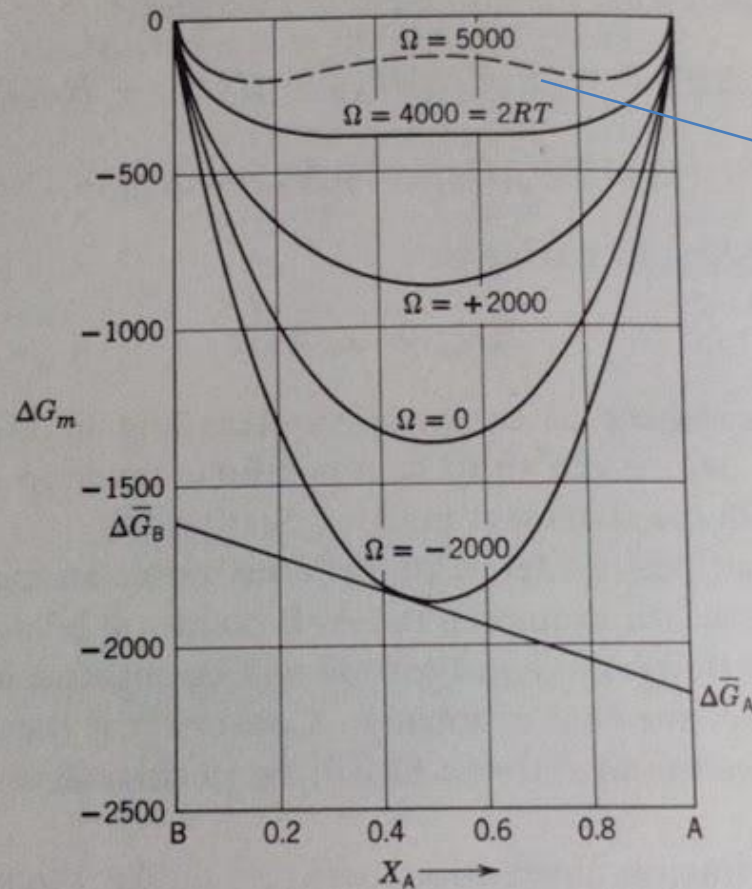
$$\ln \gamma_A = (1 - X_A)^2 \Omega / RT$$

$$\ln \gamma_B = (1 - X_B)^2 \Omega / RT$$
- Para soluções regulares, o coeficiente de atividade é fortemente relacionado com o parâmetro Ω .
 Veremos mais tarde que para soluções não regulares γ_i também é função de ΔS_i^{xs}

Aplicação para soluções ideais e regulares

- Quando a interação entre átomo dissimilares é atrativa Ω é negativo $\rightarrow \ln \gamma_i < 0 \rightarrow \gamma_i < 1 \rightarrow$ desvio negativo da lei de Raoult
- Quando a interação entre átomo dissimilares é repulsiva Ω é positivo $\rightarrow \ln \gamma_i > 0 \rightarrow \gamma_i > 1 \rightarrow$ desvio positivo da lei de Raoult

Aplicação para soluções ideais e regulares



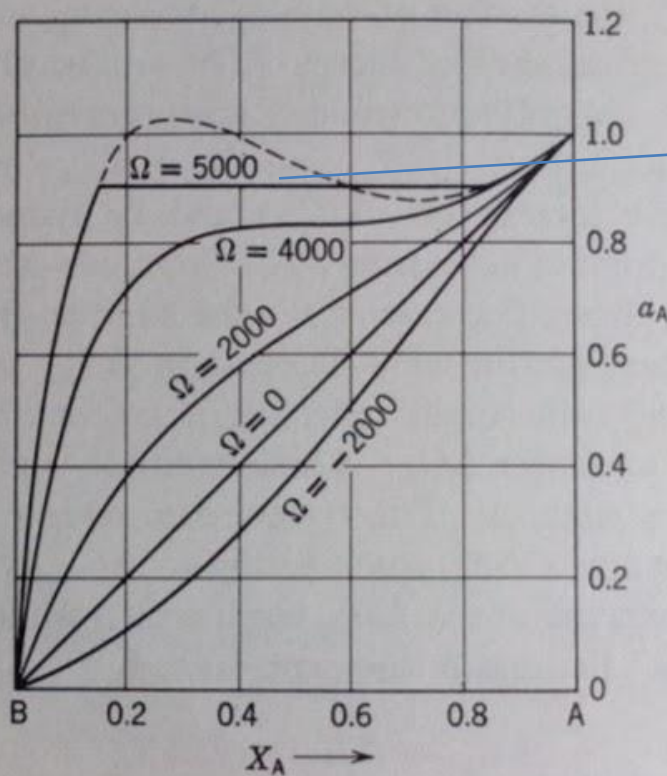
Simétrico em $X_A = X_B = 0,5$

O que seria isso???

Fig. 9.2 Heat of mixing as a function of composition for a regular solution for various values of the interaction parameter, Ω . From O. J. Kleppa in *Liquid Metals and Solidification*, ASM, Cleveland, 1958.

Aplicação para soluções ideais e regulares

- Valores de a calculados do gráfico anterior



O que seria isso???

$$\Delta G_i = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln X_i$$

Fig. 9.3 Activity of component A in a regular solution as a function of the interaction parameter, Ω . From O. J. Kleppa in *Liquid Metals and Solidification*, ASM, Cleveland, 1958.

Aplicação para soluções ideais e regulares

- De $\ln \gamma_A = (1 - X_A)^2 \Omega / RT$
 $\ln \gamma_B = (1 - X_B)^2 \Omega / RT$
- Vemos que a lei de Henry é realmente uma aproximação, γ_i não é uma constante, mas sim tende assintoticamente a um constante (Ω/RT) para $X_i \rightarrow 0$
- Similarmente a lei de Raoult (para o solvente) é uma aproximação pois $\ln \gamma_i \rightarrow 0$ assintoticamente quando $X_i \rightarrow 1$.

Soluções “não regulares”

- A maioria das soluções de interesse está nesta classe -> abordagem quasequímica é válida somente qualitativamente.
- Em algumas soluções ordenadas, por exemplo, a estrutura irá ser tal que minimize ou maximize P_{AB} de acordo com a interação repulsiva ou atrativa (de acordo com a abordagem quasequímica)
- Entretanto, para muitas fases o tamanho dos átomos tem papel importante

Soluções “não regulares”

- O tamanho dos átomos será importante no empacotamento atômico -> concentração de tensão na rede (distorção) pode ser importante em ΔH_m
- Por isso a abordagem quasequímica funciona melhor para líquidos -> pouca concentração de tensão
- Para este tipo de solução Guggenheim deduziu

$$P_{AB} = X_A X_B Z N_0 \{1 - X_A X_B [\exp(-2\Omega / ZRT) - 1]\}$$

Soluções “não regulares”

- Expandindo o termo exponencial e desconsiderando termos de ordem maior que 2 pode-se obter

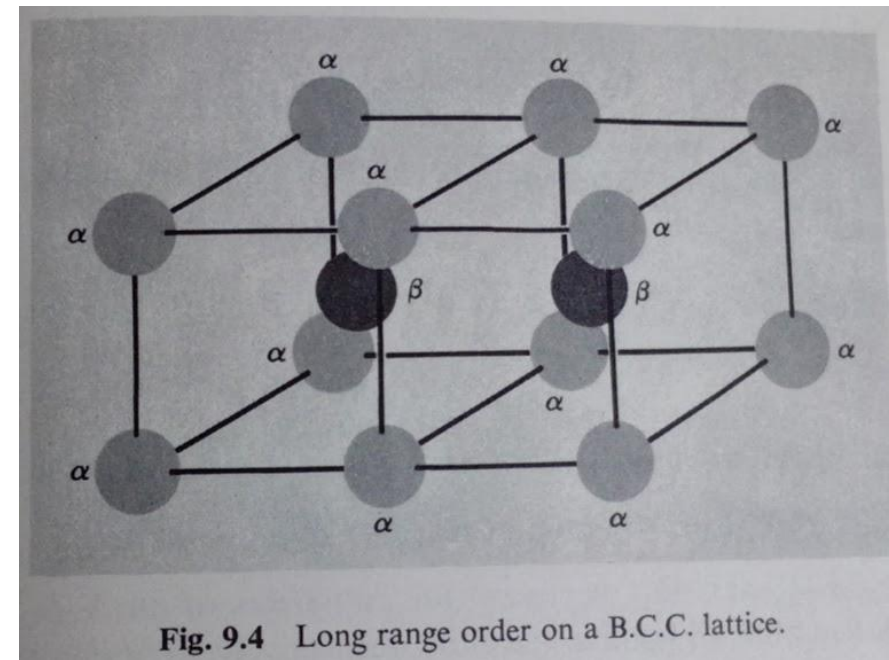
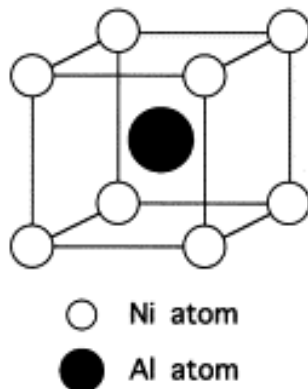
$$\Delta H_m \cong X_A X_B \Omega (1 - X_A X_B 2\Omega / ZRT)$$

$$\Delta S_m^{XS} \cong -X_A^2 X_B^2 \Omega^2 / ZRT^2$$

$$\Delta G_m^{XS} \cong X_A X_B \Omega (1 - X_A X_B \Omega / ZRT)$$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Considere uma liga contendo 50% de átomos de A e 50% de átomos de B, com tendência a formação de uma fase ordenada \rightarrow átomos A se ordenam em sítios α e átomos B se ordenam em sítios β



Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Vamos denotar r_α a fração de sítios α ocupados por átomos A e r_β a fração de sítios β ocupados por átomos B na rede ordenada.
- A fração de sítios α ocupados por átomos B será $w_\alpha = 1 - r_\alpha$ e a fração de sítios β ocupados por átomos A $w_\beta = 1 - r_\beta$
- Para uma fase completamente ordenada $r_\alpha = r_\beta = 1 \rightarrow$ para uma estrutura totalmente aleatória a probabilidade que um átomo A ocupe um sítio A (qualquer) é X_A

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- A fração de sítios α ocupados por átomos A é X_A (para “completa desordem”)
- Vamos definir agora o parâmetro de ordem de longo alcance (L) em termos de desordem nos sítios α

$$L \equiv \frac{r_\alpha - X_A}{1 - X_A}$$

- Considerando sítios β

$$L \equiv \frac{r_\beta - X_B}{1 - X_B}$$

$L=0 \rightarrow$ desordem total

$L=1 \rightarrow$ ordem total

$0 \leq L \leq 1$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Para um estado onde $0 \leq L \leq 1$, considerando N sítios, com $N/2$ sítios α e $N/2$ sítios $\beta \rightarrow$ o número total de átomos A nos sítios α será $r_\alpha N/2$, substituindo e considerando $X_A = X_B = 1/2$

$$\text{Número de átomos } A \text{ em sítios } \alpha = \left(\frac{1+L}{4} \right) N$$

$$\text{Número de átomos } B \text{ em sítios } \beta = \left(\frac{1+L}{4} \right) N$$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- O número de átomos B em sítios α é $(1 - r_\alpha)N/2$ e o número de átomos A em sítios β é $(1 - r_\beta)N/2$. Substituindo

$$\text{Número de átomos A em sítios } \beta = \left(\frac{1 - L}{4} \right) N$$

$$\text{Número de átomos B em sítios } \alpha = \left(\frac{1 - L}{4} \right) N$$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Em um cristal cúbico de corpo centrado, sítios β estarão na vizinhança próxima de sítios α . Vamos avaliar agora o número de pares AA, BB e AB para uma estrutura ordenada com parâmetro de ordem de longo alcance L .
- A probabilidade de um átomo A estar em um sítio α será r_α e a probabilidade de um átomo A estar em um sítio β será $w_\beta = 1 - r_\beta$. Cada sítio α é rodeado por Z sítios β (mas cada par é contado duas vezes), então a probabilidade de um par AA é

$$Zr_\alpha(1 - r_\beta) = \frac{Z(1 + L)(1 - L)}{4} = \frac{Z(1 - L^2)}{4}$$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- O número total de pares AA (P_{AA})

$$P_{AA} = \frac{Z(1-L^2)}{4} \frac{N}{2} = (1-L^2)N$$

$Z=8$ (CCC)

- De maneira similar para BB

$$P_{BB} = (1-L^2)N$$

- Para uma solução contendo 50% de A e 50% de B


$$P_{AB} = 2(1+L^2)N$$

A em α e B em β
 +
 B em α e A em β

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- De $H = P_{AA}H_{AA} + P_{BB}H_{BB} + P_{AB}H_{AB}$

Considerando um átomo grama de solução

$$H = N_0(1 - L^2)(H_{AA} + H_{BB}) + 2N_0(1 + L^2)H_{AB}$$


Entalpias de ligação AA, BB e AB

- Considerando a entropia associada à configuração

$$S_{conf} = k \ln W$$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

$$W = \frac{(N/2)!}{(n^o \text{ átomos } A \text{ sítios } \alpha)! (n^o \text{ átomos } B \text{ sítios } \alpha)!} \\ \times \frac{(N/2)!}{(n^o \text{ átomos } A \text{ sítios } \beta)! (n^o \text{ átomos } B \text{ sítios } \beta)!}$$

$$W = \frac{(N/2)!}{([\!(1+L)/4\!]N)!([\!(1-L)/4\!]N)!} \\ \times \frac{(N/2)!}{([\!(1-L)/4\!]N)!([\!(1+L)/4\!]N)!}$$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Aplicando a aproximação de Stirling

$$S_{conf} = R \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2}(1+L) \ln(1+L) + (1-L) \ln(1-L) \right\}$$

- Avaliando os limites, para $L=0$

$$S_{conf} = R \ln 2 \quad \text{Entropia de uma solução aleatória}$$

$$S_{conf} = -R \left[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B \right] = R \ln 2$$

$X_A = X_B = 1/2$

- $S \text{ } L=1$

$$S_{conf} = 0 \quad \text{Conforme esperado}$$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- A energia livre $G = H - TS$ substituindo

$$H = N_0(1 - L^2)(H_{AA} + H_{BB}) + 2N_0(1 + L^2)H_{AB}$$

$$S_{conf} = R\{\ln 2 - 1/2(1 + L)\ln(1 + L) + (1 - L)\ln(1 - L)\}$$

$$G = N_0(1 - L^2)(H_{AA} + H_{BB}) + 2N_0(1 + L^2)H_{AB} - RT\{\ln 2 - 1/2(1 + L)\ln(1 + L) + (1 - L)\ln(1 - L)\} - N_0TS_v^0$$

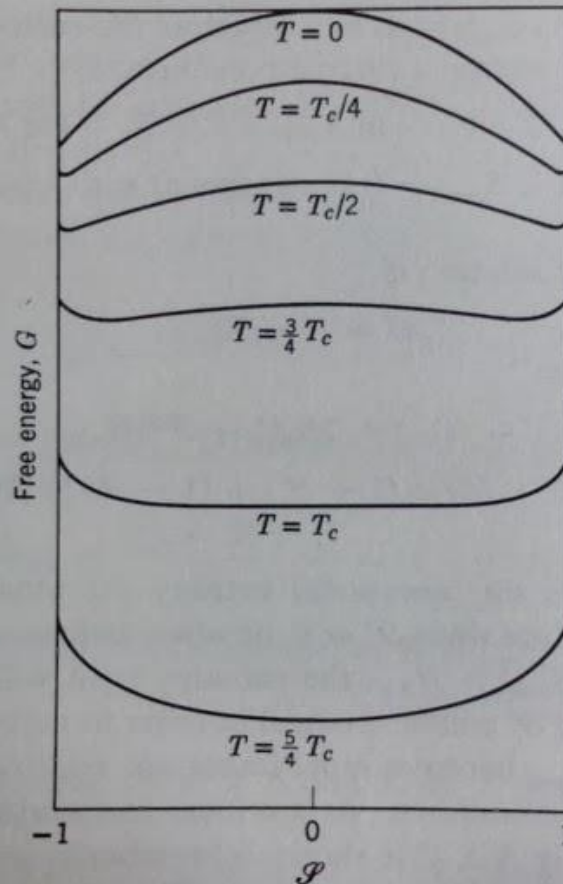
Entropia vibracional por átomo



Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- A entropia é máxima para $L=0$ (Sol. aleatória)
- Se $\frac{1}{2}(H_A + H_B) > H_{AB}$ a entalpia será reduzida e um valor ótimo de L será obtido para obter um mínimo de G
- Com aumento de T o termo $T S_{\text{conf}}$ fica mais importante que o termo de entalpia e L diminui.
- A uma temperatura crítica T_c , $L=0$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem



A baixa temperatura o mínimo de G ocorre com parâmetro de ordem de longo alcance próximo a 1

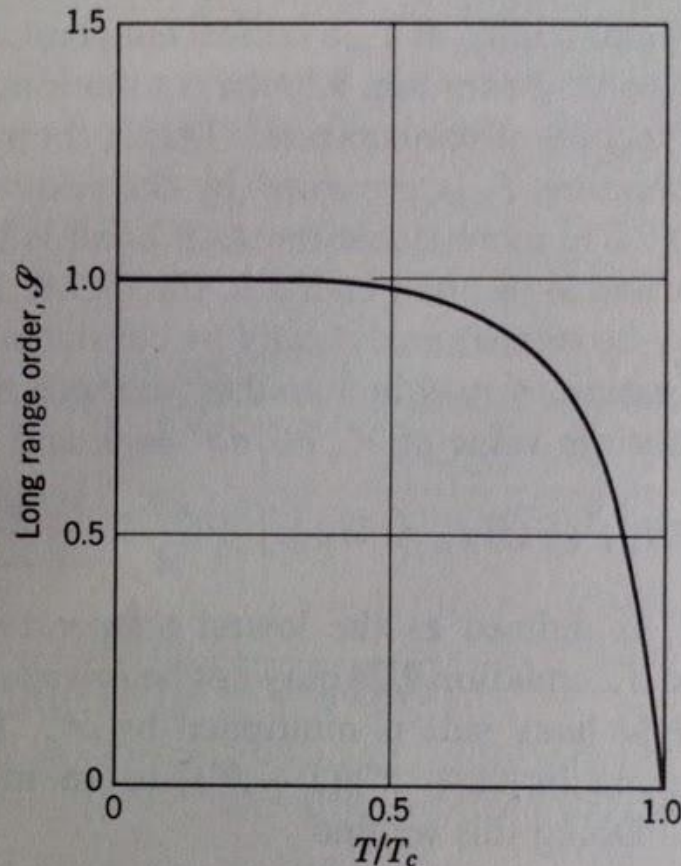
Com aumento de temperatura, o mínimo de G ocorre para valores menores de L

Na temperatura crítica o mínimo de G ocorre para $L=0$

Fig. 9.5 Free energy of a solution versus long range order parameter \mathcal{S} . From J. C. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill, New York, 1939.

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Valor do L de equilíbrio em função de T



T_c é governada pela relação entre H_{AB} e $\frac{1}{2} (H_A + H_B)$

Ligações AB mais estáveis em relação a AA e BB $\rightarrow T_c$ é maior


Fig. 9.6 Long range order parameter versus temperature for an AB solution. From C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Second Edition, Wiley, New York, 1956.

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Derivando em relação a L e igualando a 0

$$G = N_0(1 - L^2)(H_{AA} + H_{BB}) + 2N_0(1 + L^2)H_{AB} - RT\{\ln 2 - 1/2(1 + L)\ln(1 + L) + (1 - L)\ln(1 - L)\} - N_0TS_v^0$$

Desconsiderado nesta abordagem



$$\frac{\partial G}{\partial L} = L(2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})) + \frac{kT}{4} \ln \frac{(1 + L)}{(1 - L)} = 0$$

- T_c é definida como a menor temperatura para que $L=0$. Para encontrar T_c expandimos o termo logaritimico

$$\lim_{L \rightarrow 0} \ln \frac{(1 + L)}{(1 - L)} = 2L$$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Substituindo e resolvendo

$$L(2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})) + \frac{kT}{4} 2L = 0$$

$$T = T_c = -\frac{2(2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB}))}{k} \quad \text{T não pode ser negativo}$$

$$-\frac{kT_c}{2} = (2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})) \Rightarrow L(2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})) + \frac{kT}{4} \ln \frac{(1+L)}{(1-L)} = 0$$

- Para qualquer valor de T diferente de T_c

$$\ln \frac{(1+L)}{(1-L)} = 2L \frac{T_c}{T}$$

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Para temperaturas baixas L se aproxima de 1
- Quando T se aproxima de $T_c \rightarrow L$ diminui rapidamente
- T_c está ligada a energia de ativação para movimentar átomos e gerar desordem
- Até agora tratamos o fenômeno ordem-desordem pela abordagem quasequímica, mostrando que a ordem pode ocorrer para $T < T_c$, entretanto existem indícios que a ordem pode ocorrer quando este critério não é completamente atendido devido a efeitos de tamanho (desconsiderada por esta abordagem)

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Quando átomos A e B tem tamanho consideravelmente diferente a contribuição da energia ligada à deformação da rede torna-se grande, o que pode ser reduzido ordenando os átomos
- Pode-se realizar cálculos similares para $X_A \neq X_B \neq \frac{1}{2}$, neste caso a temperatura crítica será menor que T_c para $\frac{1}{2}$ e será função da composição

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Ex ordem-desordem para $X_A \neq X_B \neq \frac{1}{2}$,

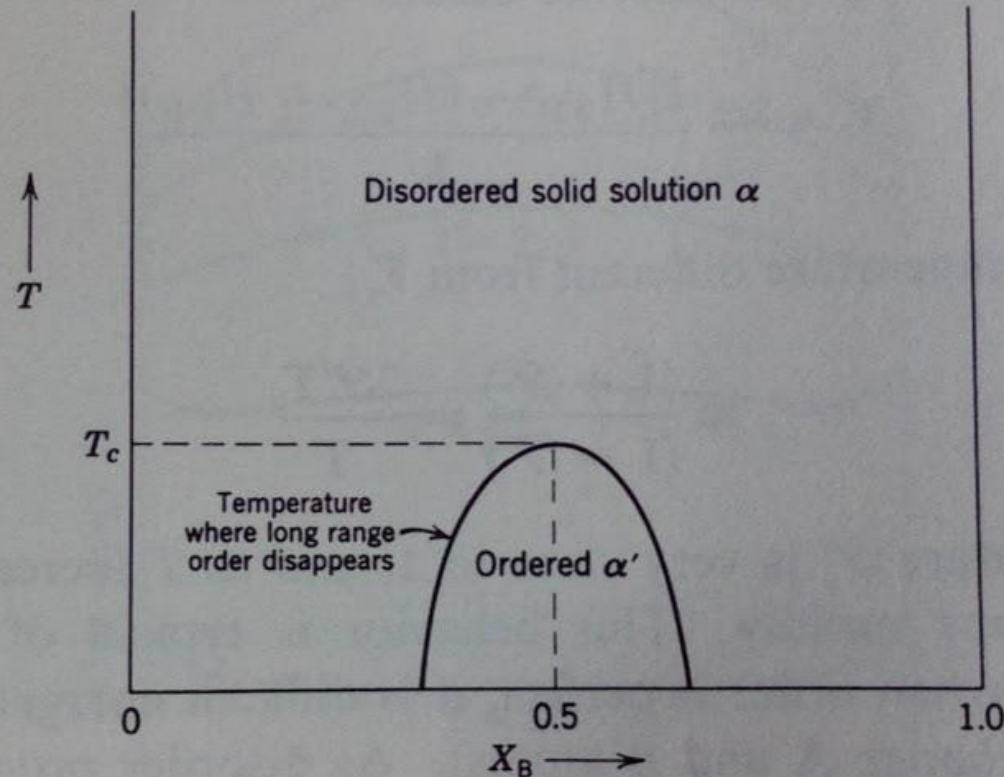
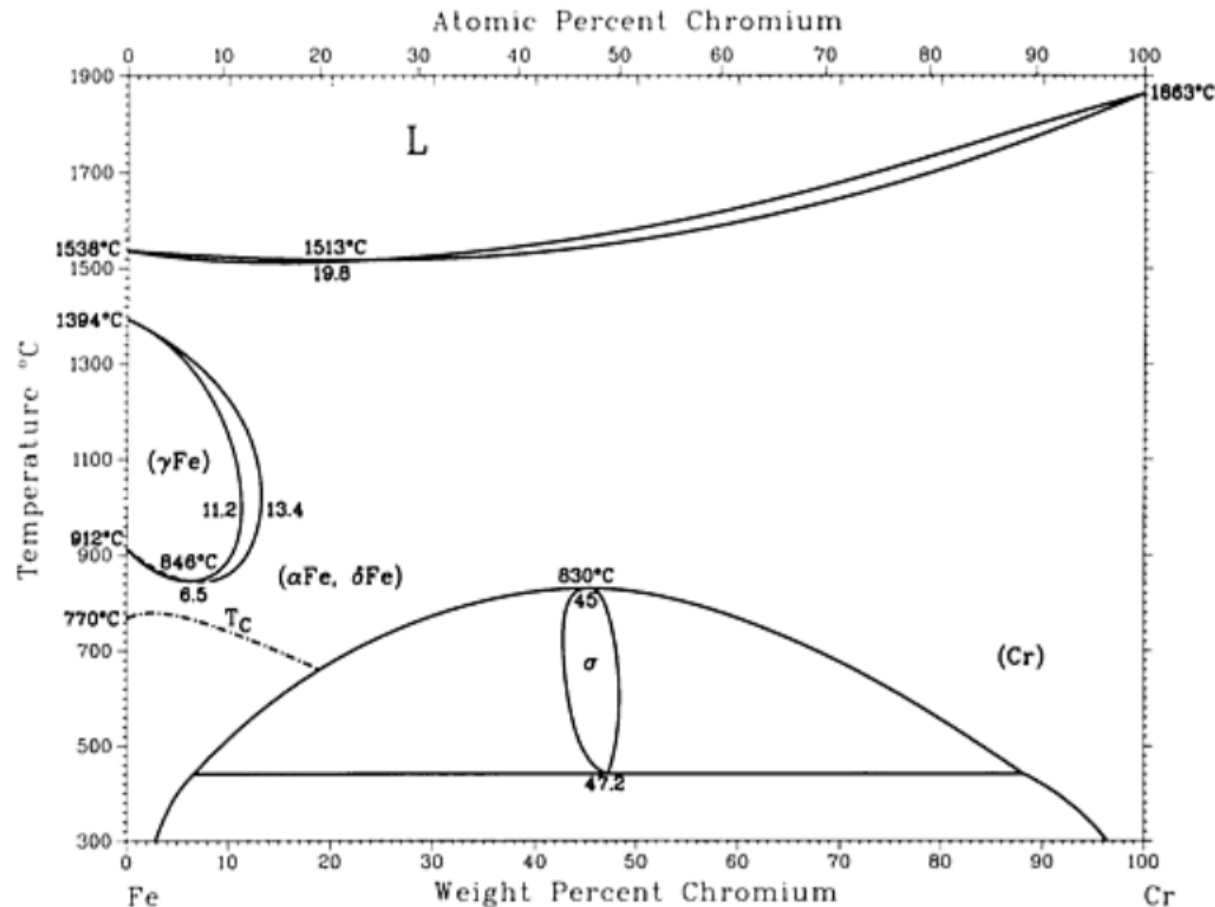


Fig. 9.7 Critical temperature for ordering as a function of composition.

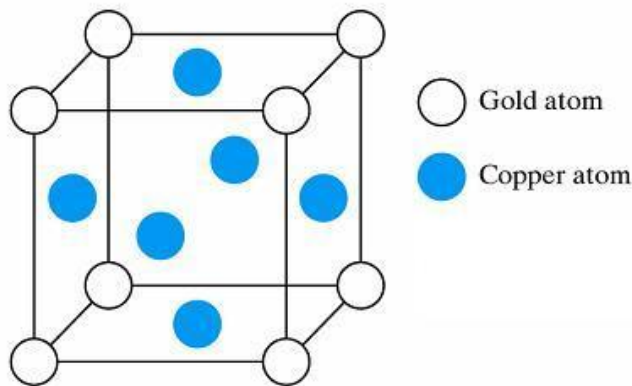
Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Ex ordem-desordem para $X_A \neq X_B \neq \frac{1}{2}$,



Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

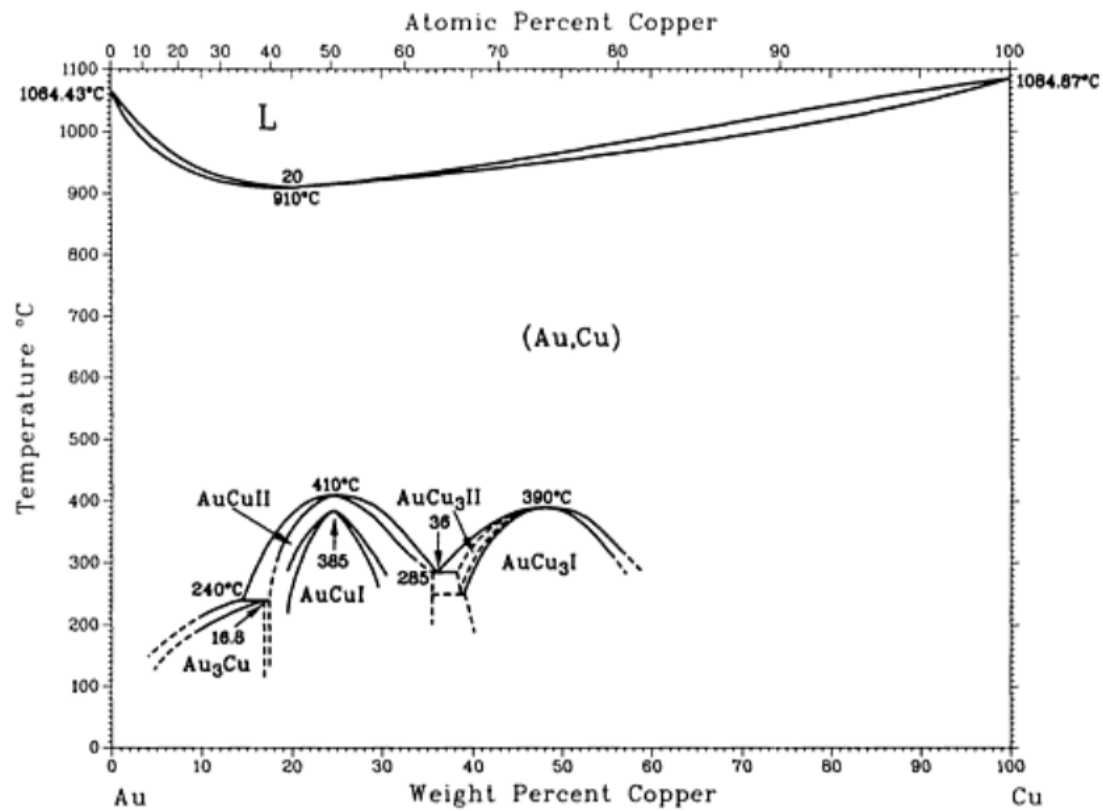
- Cálculos similares podem ser realizados para outros sistemas, por exemplo contendo 25% de átomos A e 75% de átomos B -> um exemplo ocorreria para solução com estrutura cúbica de face centrada
- O centro da face, A (75%), e os cantos, B(25%)



L de equilíbrio pode ser obtido em função de T

Ordering of the solid solution in the AuCu₃ alloy system.

Au-Cu



Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Ex. de resultado neste caso (nesta estrutura o comportamento é diferente)

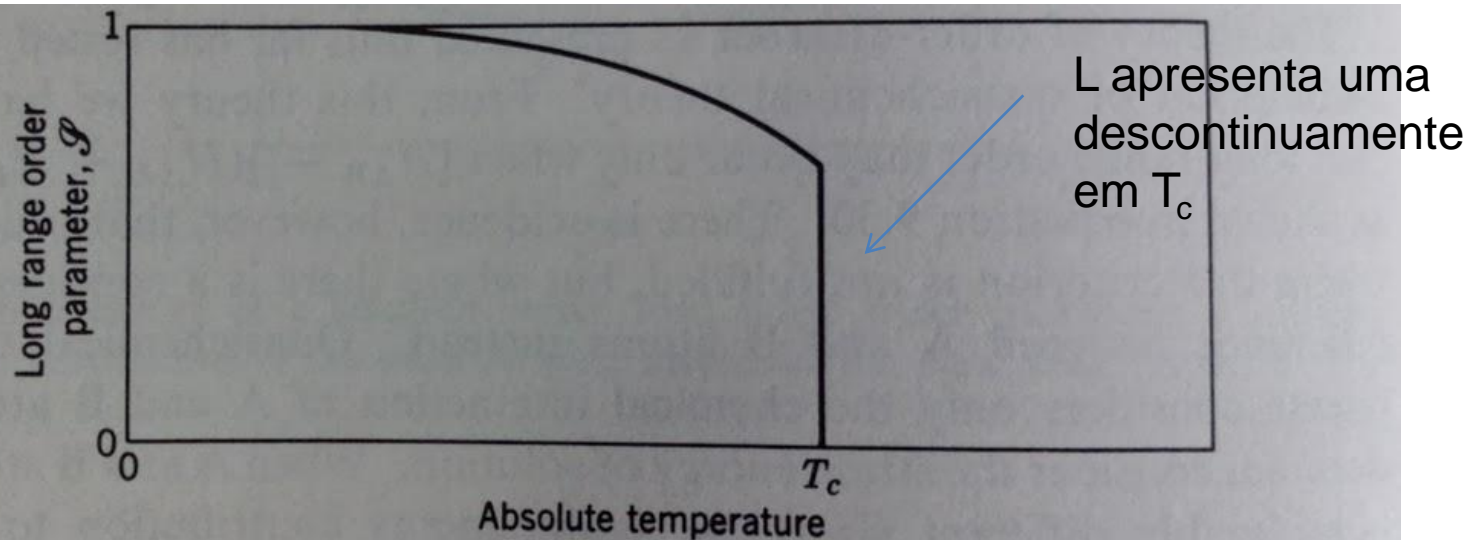
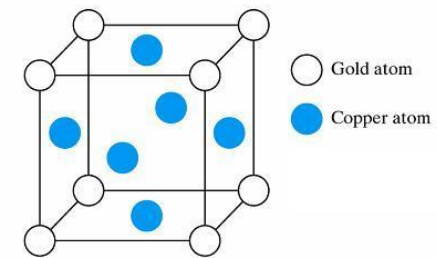
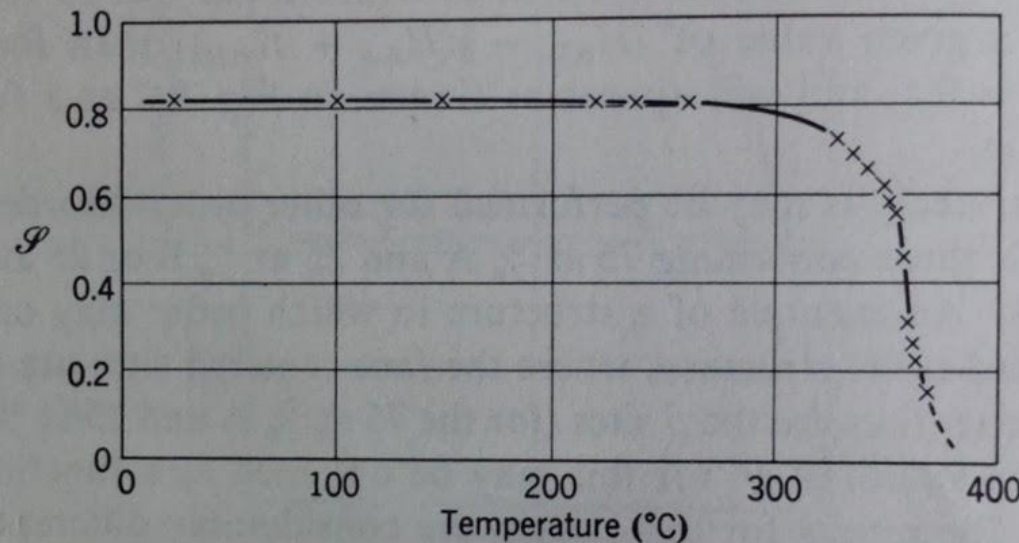


Fig. 9.8 Long range order parameter \mathcal{S} for an A_3B alloy. From F. C. Nix and W. Shockley, *Revs. Mod. Phys.*, **10**, 1 (1938).

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Ex. de valores obtidos experimentalmente



Ordering of the solid solution in the AuCu_3 alloy system.

Fig. 9.9 Long range order parameter as a function of temperature for an alloy containing 80 at % Cu and 20 at % Au. From F. E. Jaumot and C. H. Sutcliffe, *Acta Met.*, 2, 63 (1954).

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Ex. de valores obtidos experimentalmente

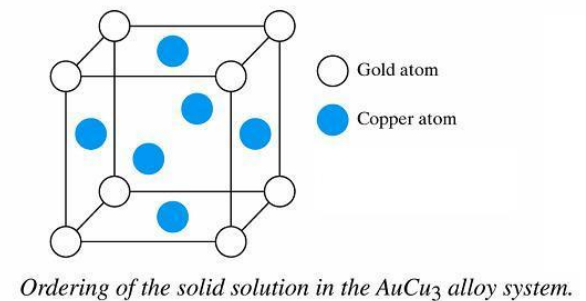
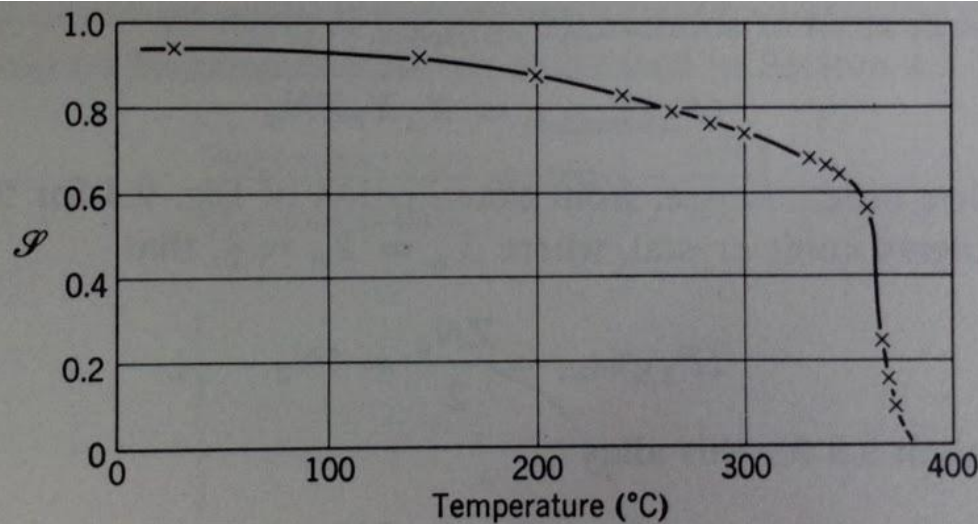
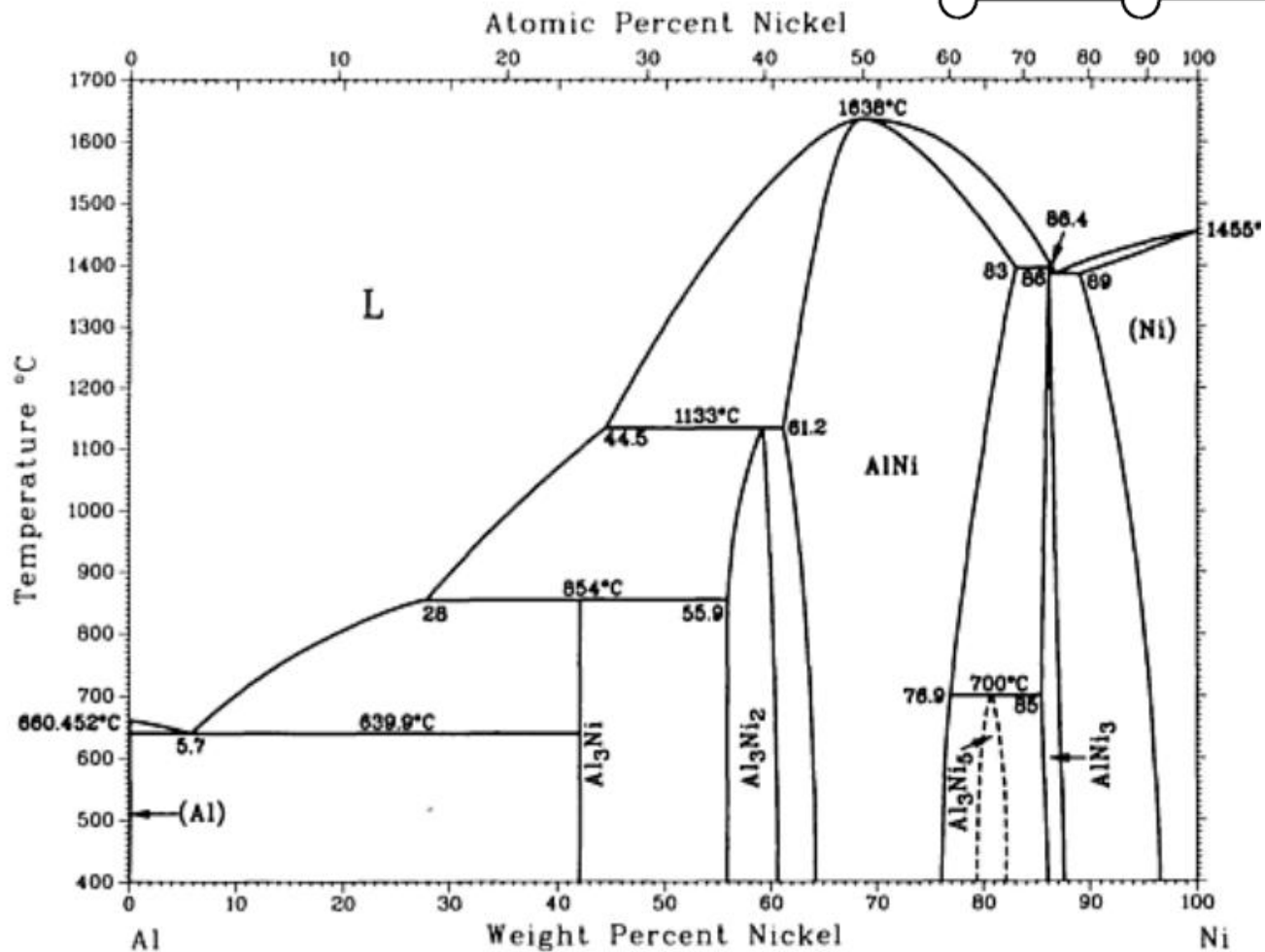
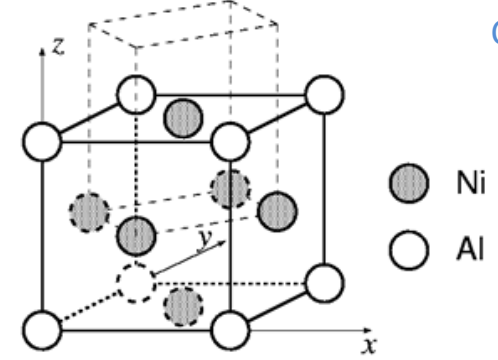


Fig. 9.10 Long range order parameter as a function of temperature for an alloy containing 70 at % Cu and 30 at % Au. From F. E. Jaumot and C. H. Sutcliffe, *Acta Met.*, 2, 63 (1954).

Podemos dizer que os resultados experimentais apresentam um bom acordo com a teoria

Ni-Al



Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

- Ordem de curto alcance é comum na maioria dos metais -> pela abordagem quasequímica, ela leva ao aumento de P_{AB} se comparado ao valor de uma liga aleatória (mas neste caso não há necessidade de distinguir entre sítios α e β como na ordem de longo alcance)
- Para tratar este problema vamos definir o parâmetro de ordem de curto alcance, σ

$$\sigma \equiv \frac{P_{AB} - (P_{AB})_{\text{randômico}}}{(P_{AB})_{\text{max}} - (P_{AB})_{\text{randômico}}}$$

Sol. em estudo \rightarrow P_{AB} \leftarrow Sol. Desordenada

Sol. Ordenada \rightarrow $(P_{AB})_{\text{max}}$

Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

- Para um átomo grama de solução

$$(P_{AB})_{\text{randômico}} = X_A X_B Z N_0$$

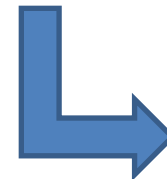
- Para ordem completa em uma estrutura CCC com $X_A = X_B = 1/2$

$$(P_{AB})_{\text{max}} = \frac{Z N_0}{2} = 4 N_0$$

$$(P_{AB})_{\text{randômico}} = 2 N_0$$



$$\sigma = \frac{\cancel{P_{AB}} / \cancel{N_0} - 2}{2}$$



$$P_{AB} = 2 N_0 (\sigma + 1)$$

Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

- De um total de $\frac{1}{2} ZN_0$, a fração de ligações AB é:

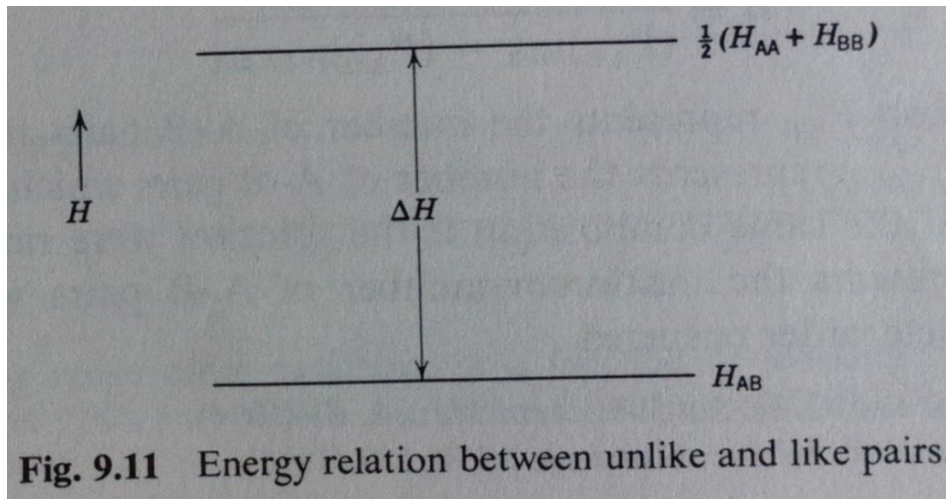
$$f_{AB} = \frac{P_{AB}}{\frac{1}{2} ZN_0} = 1/2(\sigma + 1)$$

- A fração de ligações entre átomos similares será:
- $$1 - f_{AB} = 1/2(1 - \sigma)$$

- Sendo H_{AB} a entalpia das ligações AB, H_B a entalpia das ligações BB e H_A a entalpia das ligações AA. Para um sistema com igual número de ligações AA e BB ($P_{AA}=P_{BB}$) a energia média das ligações entre átomos similares será $\frac{1}{2}(H_A + H_B)$. Se $H_{AB} < \frac{1}{2}(H_A + H_B)$ a ordem de curto alcance ocorrerá

Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

- Para resolvermos este problema vamos considerar a probabilidade de ocupação de estados de maior energia e aqueles de menor energia (capítulo 4 – 4.3 - Boltzmann)



$$\frac{p_{\text{nível maior energia}}}{p_{\text{nível menor energia}}} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$

Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

- A probabilidade de ocupação de níveis de maior energia é a probabilidade de encontrar ligações entre átomos similares

$$p_{\text{nívemaiorenergia}} = \frac{(P_{AA} + P_{BB})}{1/2ZN_0}$$

- Para os níveis de menor energia

$$p_{\text{nívemenorenergia}} = f_{AB} = \frac{P_{AB}}{1/2ZN_0}$$

Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

- Substituindo

$$p_{\text{nívemaiorenergia}} = \frac{(P_{AA} + P_{BB})}{1/2ZN_0} \Rightarrow 1 - f_{AB} = 1/2(1 - \sigma)$$

$$p_{\text{nívemenorenergia}} = f_{AB} = \frac{P_{AB}}{1/2ZN_0} \Rightarrow f_{AB} = 1/2(\sigma + 1)$$

$$\downarrow \quad \frac{p_{\text{nívemaiorenergia}}}{p_{\text{nívemenorenergia}}} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$

$$\frac{(1 - \sigma)}{(1 + \sigma)} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad \Delta H = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) - H_{AB}$$

Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

- Gráfico de $\frac{(1-\sigma)}{(1+\sigma)} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$ $\Delta H = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{AB}) - H_{AB}$

Para $\Delta H > 0$ (neste caso σ é positivo e indica ordem de curto alcance)

Se $\Delta H < 0$, σ é negativo e indicará a ocorrência de *clustering*.

T_c é a temperatura crítica para ordem de longo alcance.

Notamos de σ não é ZERO em T_c -> Ordem de curto alcance persiste

Não existe restrição de composição para ordem de curto alcance, como é o caso da ordem de longo alcance

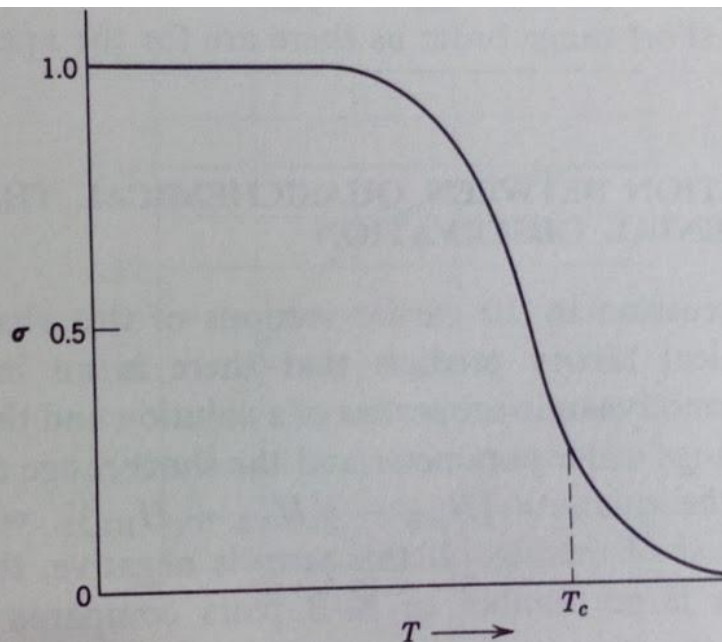


Fig. 9.12 Short range order parameter for an AB alloy as a function of temperature.

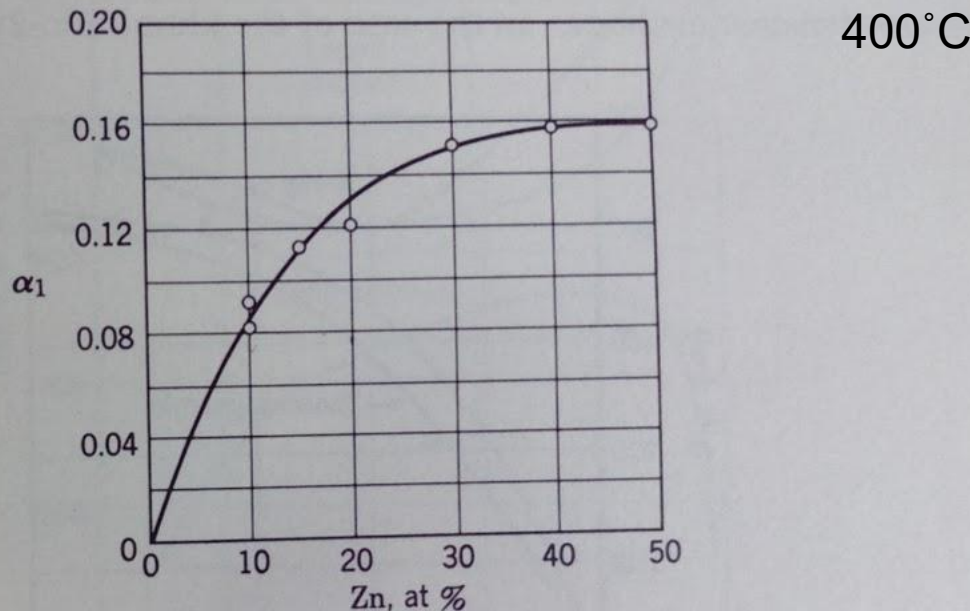
Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Vimos que as predições de abordagem quasequímica tem uma excelente relação com as propriedades termodinâmicas de soluções.
- Parâmetros de ordem de longo e curto alcance estão relacionados com $H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})$, que por sua vez está relacionada com a entalpia de mistura.
- $H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) < 0 \rightarrow$ preferência por ligação AB
(tendência a ordem) P_{AB} maior
- $H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) > 0 \rightarrow$ preferência por ligação AA e BB
(tendência a *clustering*) P_{AB} menor
- Compararemos resultados de DRX com as predições da abordagem quase química

Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Alumínio-Zinco

– Para analisar ordem de curto alcance utiliza-se um parâmetro de mais fácil medida $\alpha_1 \equiv 1 - \frac{P_1}{X_A}$ e não



α_1 positivo indica clustering. Mais intenso para + Zn

$$\sigma \equiv \frac{P_{AB} - (P_{AB})_{\text{randômico}}}{(P_{AB})_{\text{max}} - (P_{AB})_{\text{randômico}}}$$

Considera-se B rodeado por Z vizinhos, se a sol. é randômica a probabilidade de encontrar um elemento A em um dado sítio da vizinhança de B é X_A . Para uma solução com ordem de curto alcance ou *clustering* este valor será $p_1 \neq X_A$.

$$\alpha_1 \equiv 1 - \frac{p_1}{X_A}$$

$\alpha_1 = 0 \rightarrow \text{randômico}$

$\alpha_1 > 0 \rightarrow \text{Clustering}$

$\alpha_1 < 0 \rightarrow \text{Ordem}$

Fig. 9.13 Short range order in the Al-Zn system as a function of composition at 400°C. From P. S. Rudman and B. L. Averbach, *Acta Met.*, 2, 576 (1954).

Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Alumínio-Zinco
 - O número de pares AB, P_{AB} , pode ser expresso em termos de α_1 .
$$p_1 = X_A(1 - \alpha_1)$$
 - O número médio de átomos A na vizinhança de B é P_1Z (numero de ligação AB por átomo B)
 - O número de átomos B por átomo grama de solução será N_0X_B , logo

$$P_{AB} = ZN_0X_AX_B(1 - \alpha_1)$$


Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Alumínio-Zinco

- A relação entre P_{AB} e $[H_{AB} - 1/2(H_{AA} + H_{BB})]$ para solução não randômica (eq. 9.16)

$$P_{AB} = X_A X_B Z N_0 \{1 - X_A X_B [\exp(-2\Omega / ZRT) - 1]\}$$

$$\Omega = Z N_0 \left(H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right)$$

- Por substituição dos valores experimentais de α_1 em $P_{AB} = Z X_A X_B (1 - \alpha_1)$ e P_{AB} em  obtemos Ω para cada composição. De Ω temos

$$\Delta H_m = X_A X_B \Omega$$

Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Alumínio-Zinco
 - Comparação de ΔH_m obtidos da abordagem quasequímica e por outros métodos

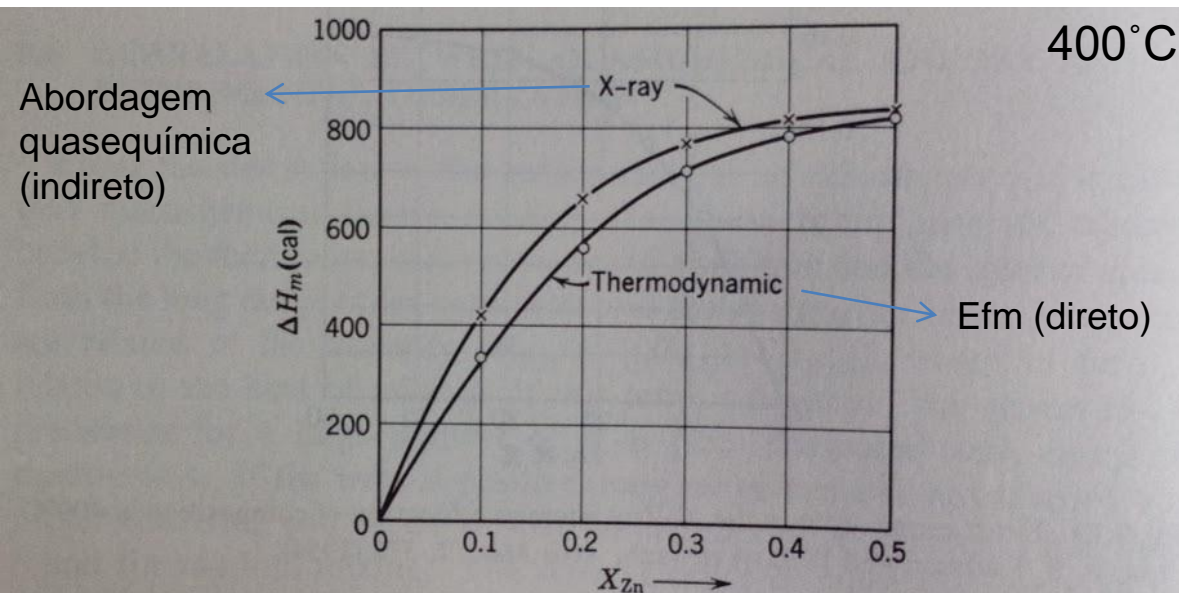


Fig. 9.14 Comparison between heat of mixing in the Al-Zn system calculated from x-ray measurements and direct thermodynamic methods. From P. S. Rudman and B. L. Averbach, *Acta Met.*, 2, 576 (1954).

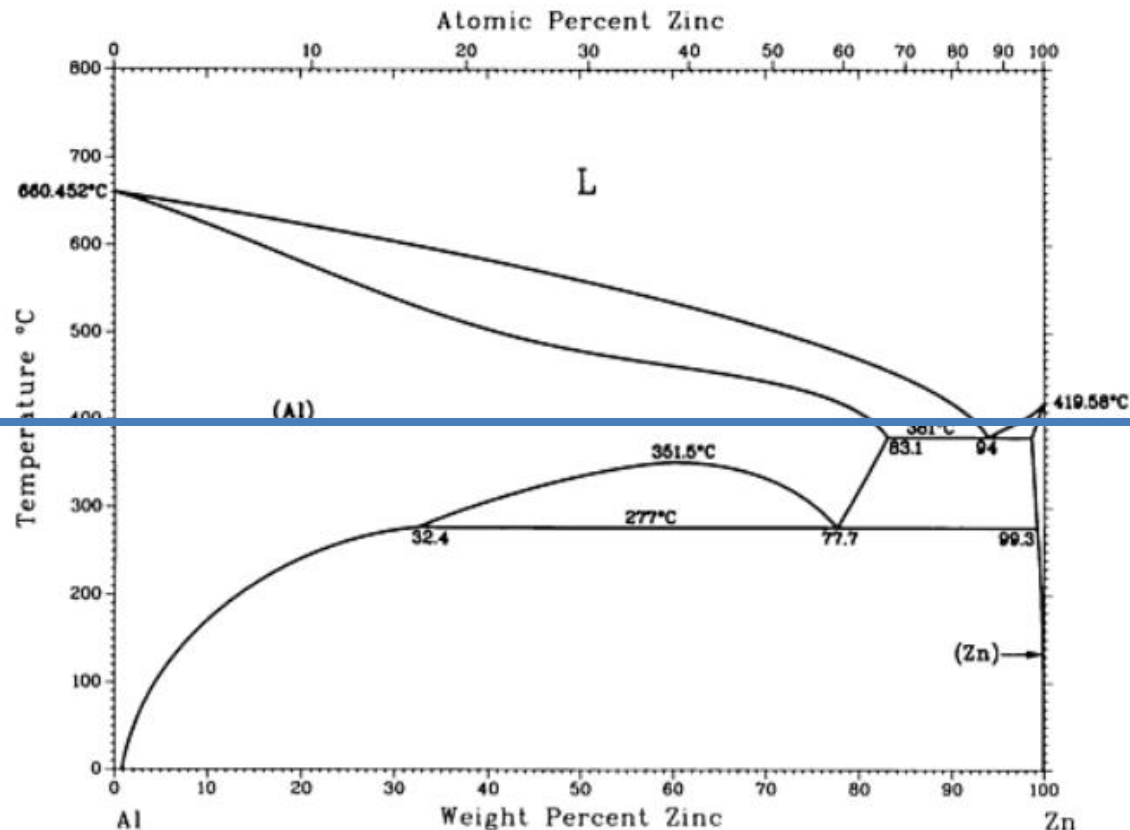
Um acordo muito bom é observado

A abordagem quasequímica prediz que um valor ΔH_m positivo está associado a $\Omega > 0$ -> ligações AA e BB preferidas a AB

Deve-se destacar que Al e Zn tem tamanhos próximos, logo teremos pouca influência da deformação da rede

Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Alumínio-Zinco
 - Diagrama de fase



Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Ouro-Níquel (Diagrama de fase)

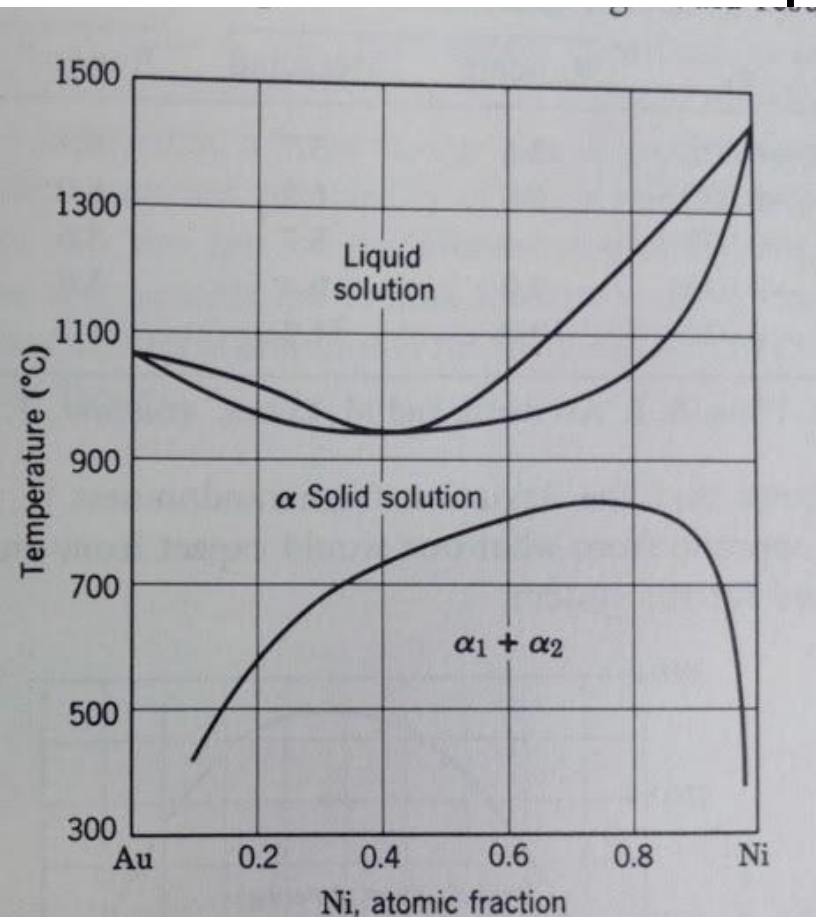


Fig. 9.15 Gold-nickel phase diagram.

Gap de miscibilidade

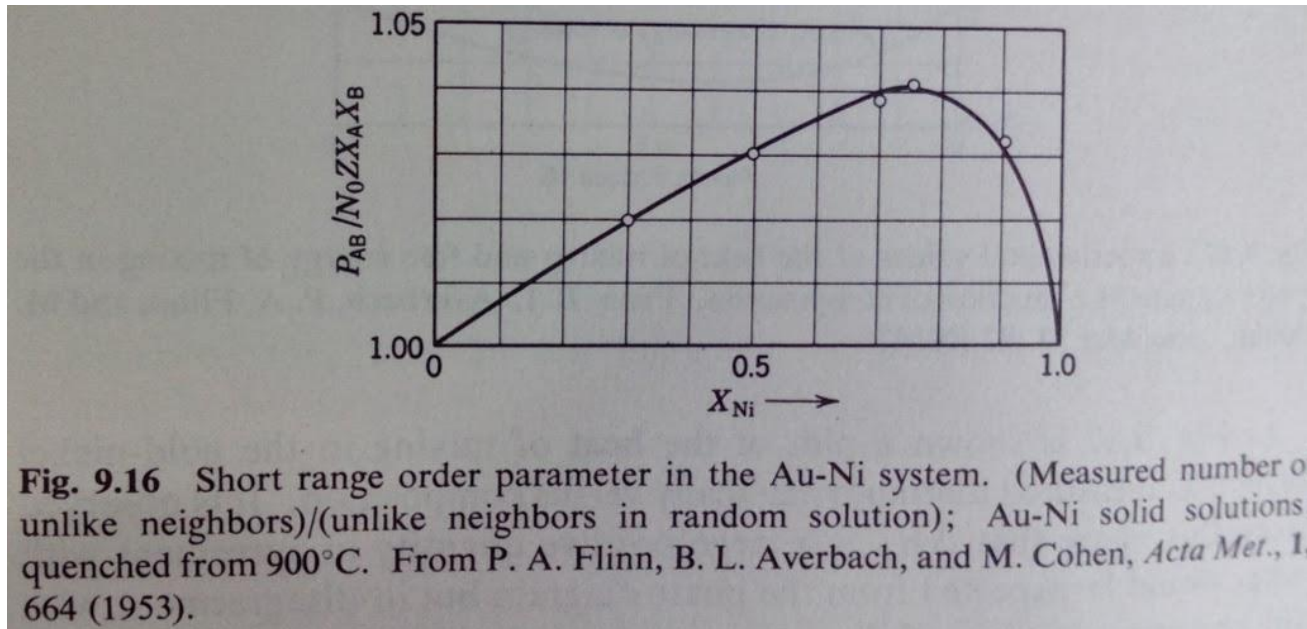
Segundo a teoria quasequímica preferência de formação de ligações AA e BB a ligações AB

Logo Ω seria esperado maior que zero -> *Clustering*

Contudo para este sistema o parâmetro de ordem de curto alcance é ligeiramente negativo -> indicando ordem de curto alcance

Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Ouro-Níquel



Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Ouro-Níquel (valores calculados do gráfico anterior)

TABLE 9.2

Average Nearest Neighbor Identities in Gold-Nickel Alloys^a

X_{Ni}	α_1	No. Ni atoms surr. Au		No. Au atoms surr. Ni	
		Random	Measured	Random	Measured
0.30	-0.020	3.6	3.7	8.4	8.7
0.50	-0.030	6.0	6.2	6.0	6.2
0.70	-0.038	8.4	8.7	3.6	3.7
0.75	-0.040	9.0	9.4	3.0	3.1
0.90	-0.032	10.8	11.2	1.2	1.24

^a From P. A. Flinn, B. L. Averbach, and M. Cohen, *Acta Met.*, 1, 664 (1953).

O desvio com relação à solução randômica é pequeno, mas positivo -> oposto do esperado do diagrama de fase

Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Ouro-Níquel (entropia de mistura -> medidas termodinâmicas)

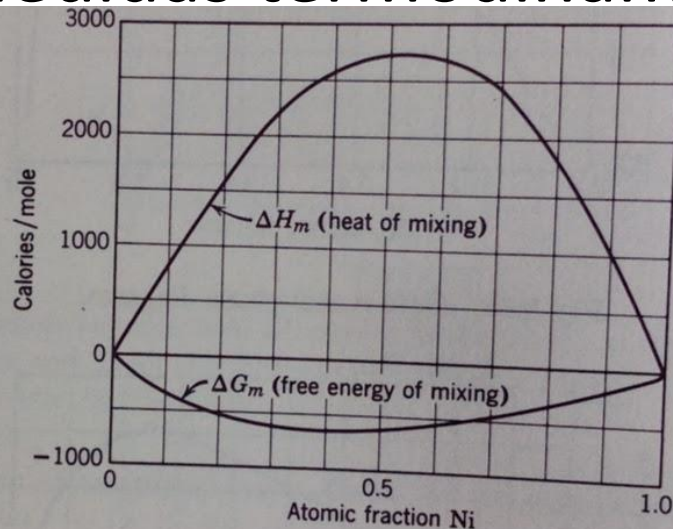


Fig. 9.17 Experimental values of the heat of mixing and free energy of mixing in the Au-Ni system as a function of composition. From B. L. Averbach, P. A. Flinn, and M. Cohen, *Acta Met.*, 2, 92 (1954).

ΔH_m é positivo como era de se esperar do diagrama de fase -> em desacordo com a ordem de curto alcance

A razão para a falha da abordagem quasequímica é a diferença de tamanho dos átomos -> para aplicar a teoria precisa-se primeiro descontar a contribuição da distorção da rede

Neste sistema a energia associada à distorção é predominante e de sinal positivo.

É importante lembrar

- Conceito da abordagem quase química, suas hipótese e limitações
- Aplicação para soluções ideais e regulares
- Aplicação para tratar o problema de ordem de longo alcance
- Aplicação para tratar o problema de ordem de curto alcance
- Entender quando a abordagem quasequímica apresenta boa correção com dados experimentais e quando falha

Lista de exercícios

Apêndice 3 do livro, pg. 330:

9.2, 9.3, 9.5

Resolver algebricamente entendendo todos os passos.