

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

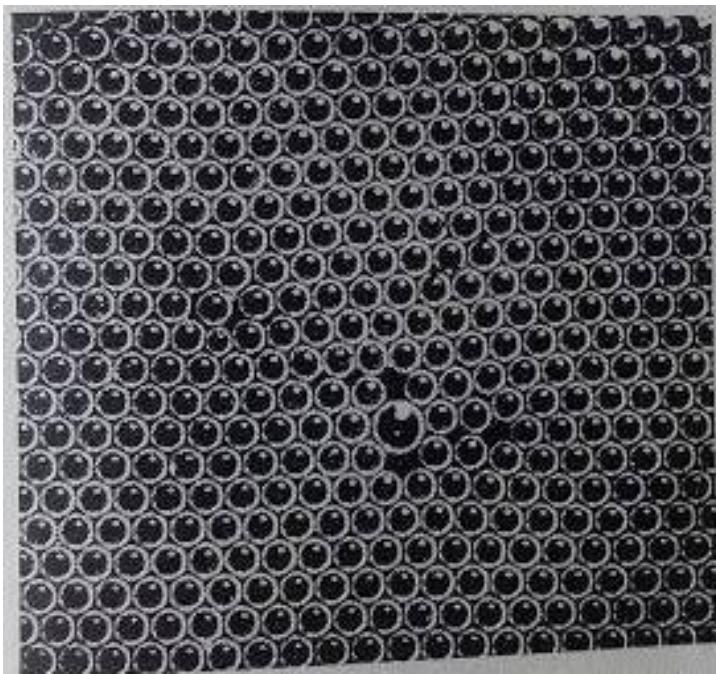
- Tratamos átomos como tendo:
 - Tamanho discreto (efeito mecânico)
 - Valência (efeito de forças coulombianas)
 - Eletronegatividade (efeito químico)
- Todos estes parâmetros contribuem para as propriedades da solução
- Uma maneira interessante de se tratar um cristal do ponto de vista energético é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

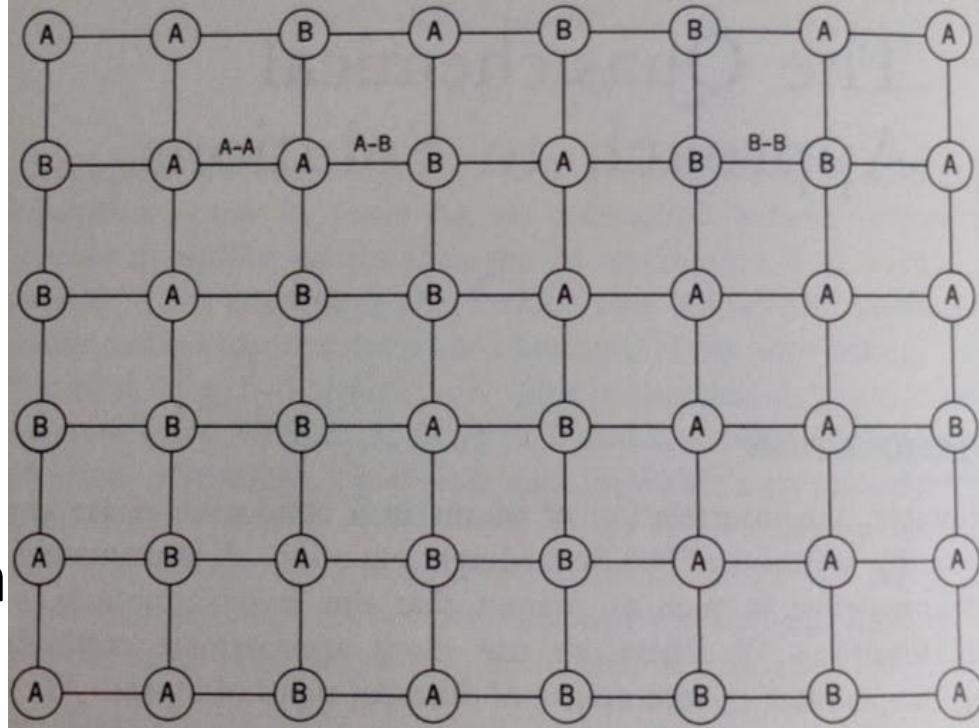


Fig. 9.1 Illustration of different types of bonds in a binary system.

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 contem 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:

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

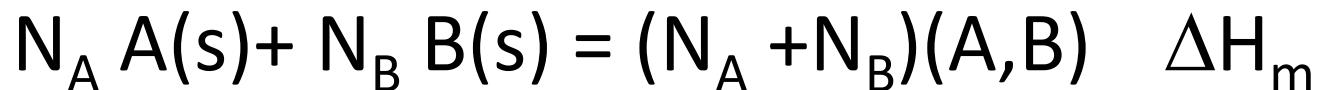
- Assim podemos expressar P_{AA} e P_{BB} em termos de N_A , N_B , P_{AB} e Z , por substituição em

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

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

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

$$N_A A \text{ (cristal sólido)} = N_A A(g) \quad \Delta H_s$$

- 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

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

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 encontrar 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

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

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 -> ΔH_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 consequentemente 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 $\overline{V_A} = V - X_B \frac{dV}{dX_B}$ para entalpia

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

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

$$\overline{V_B} = V + (1 - X_B) \frac{dV}{dX_B}$$

Aplicação para soluções ideais e regulares

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

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

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

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

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

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

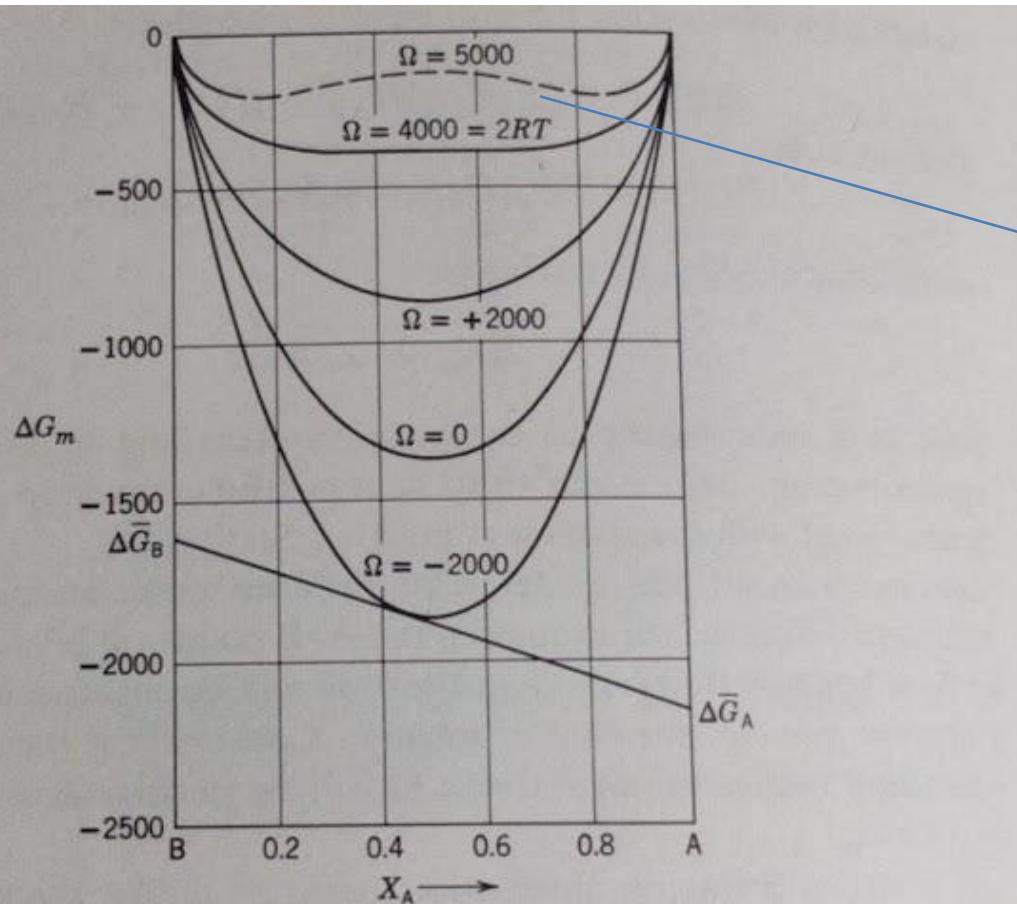
Aplicação para soluções ideais e regulares

- 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



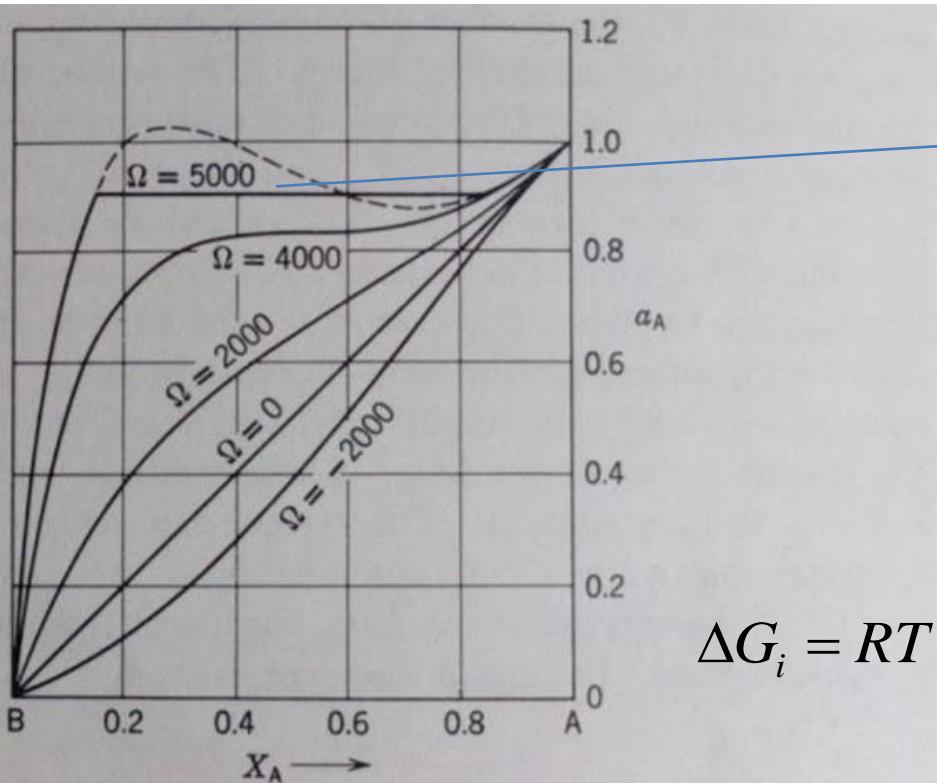
Simétrico em $X_A = X_B = 0,5$

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



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

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

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

Soluções “não regulares”

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

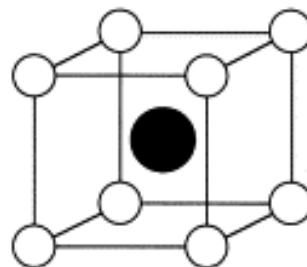
$$\Delta H_m \cong X_A X_B \Omega \left(1 - X_A X_B 2\Omega / ZRT \right)$$

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

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

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-> átomos A se ordenam em sítios α e átomos B se ordenam em sítios β



○ Ni atom
● Al atom

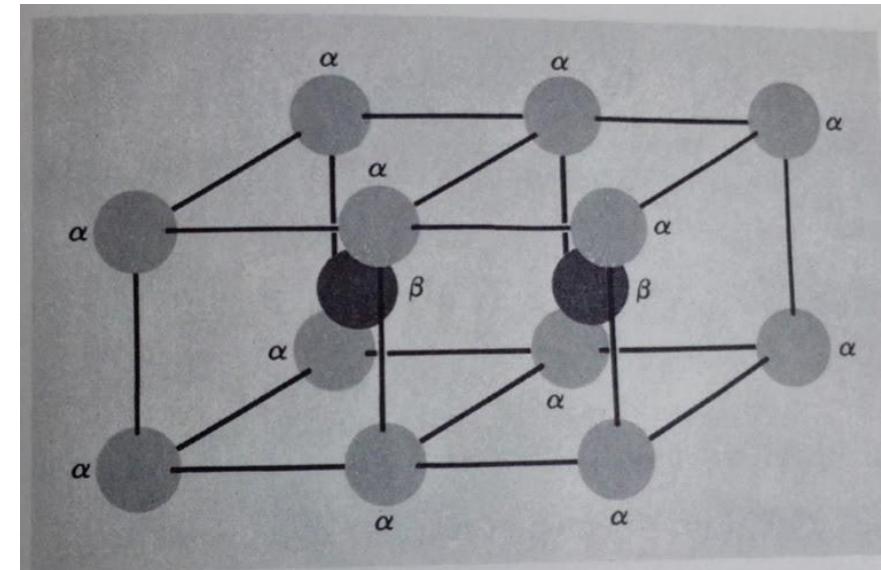


Fig. 9.4 Long range order on a B.C.C. lattice.

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

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

$L=0$ -> desordem total
 $L=1$ -> 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 β -> 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 numero 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

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

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

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

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

- Avaliando os limites, para L=0

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

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

$$X_A = X_B = 1/2$$

- S L=1

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

Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

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

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

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

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

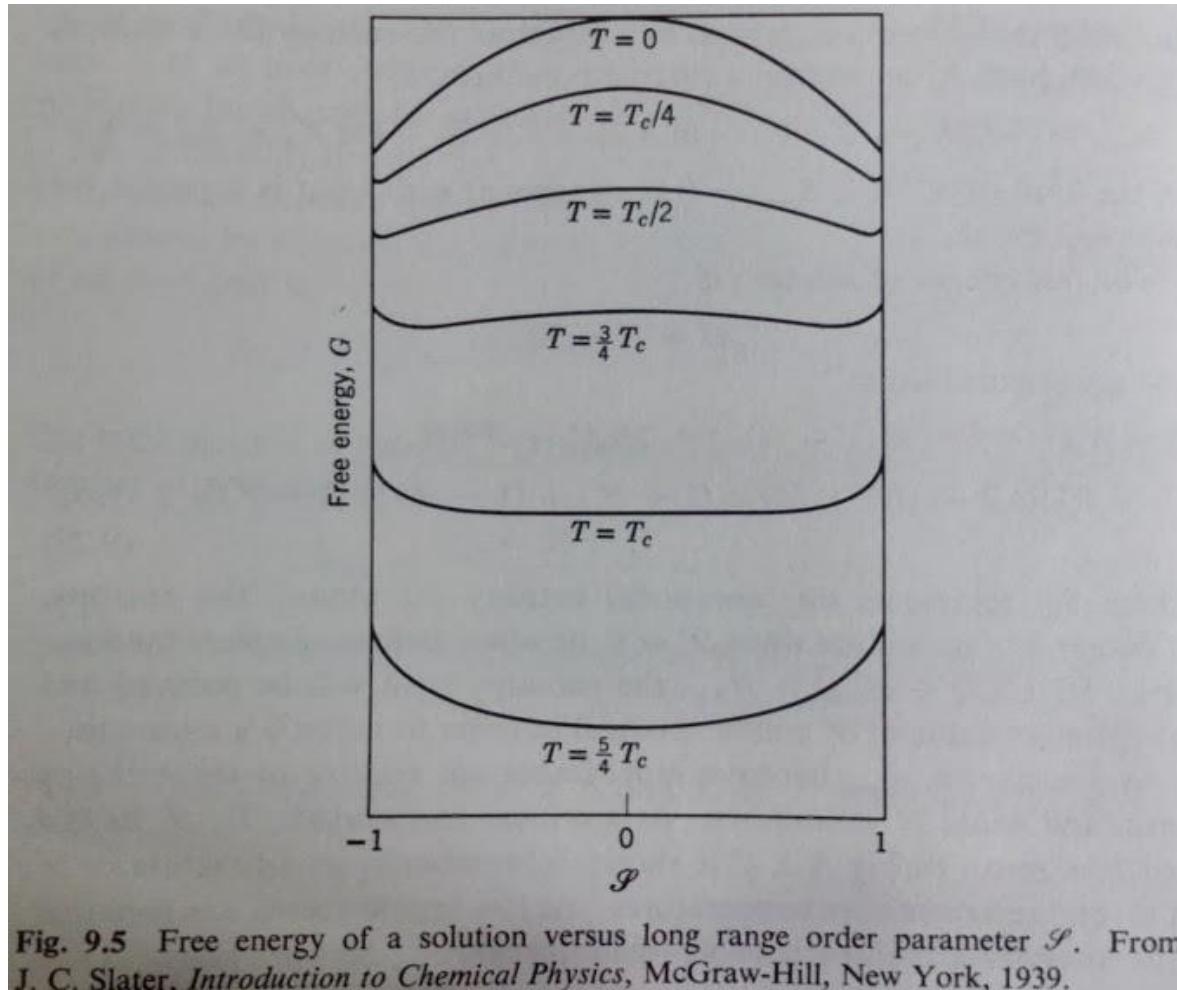
$$- RT\{\ln 2 - 1/2(1 + L)\ln(1 + L) + (1 - L)\ln(1 - L)\} - N_0 TS_v^0$$

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

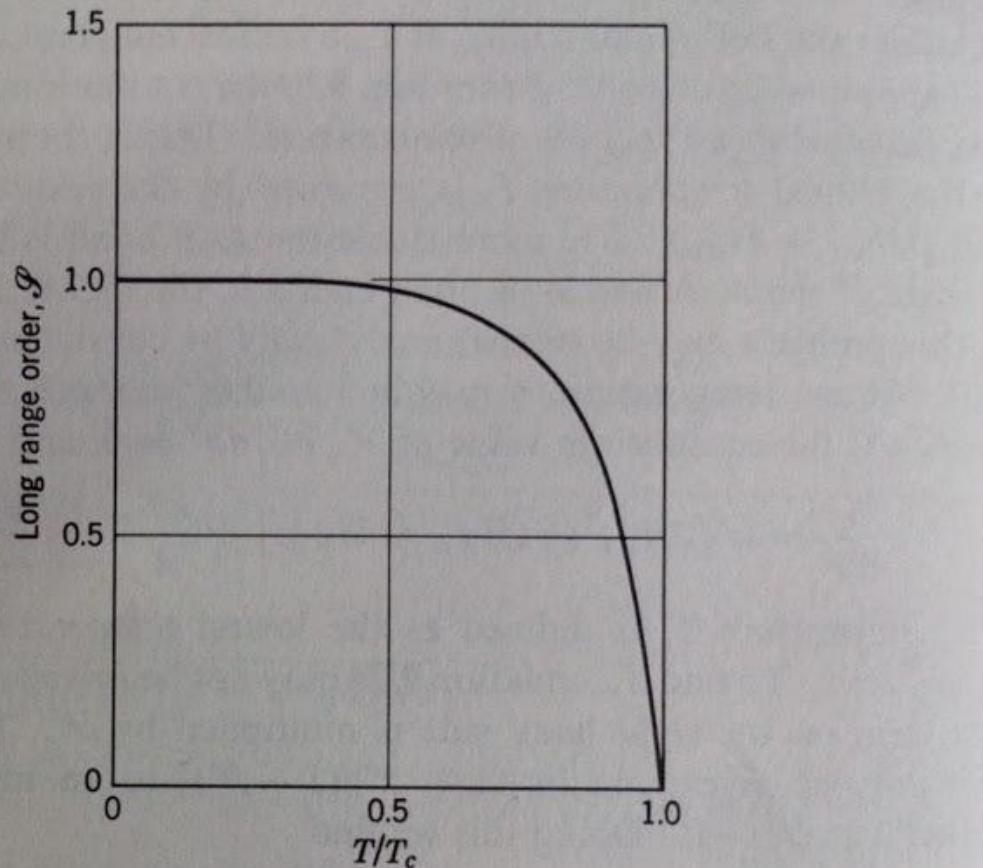
Com aumento de temperatura, o mínimo de G ocorre para valores menores de L

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

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

$$- RT \{ \ln 2 - 1/2(1 + L) \ln(1 + L) + (1 - L) \ln(1 - L) \} - N_0 T S_v^0$$

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

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

$$T_c = T_c = -\frac{2(2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB}))}{k}$$

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 -> 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 $X_A \neq X_B \neq \frac{1}{2}$,

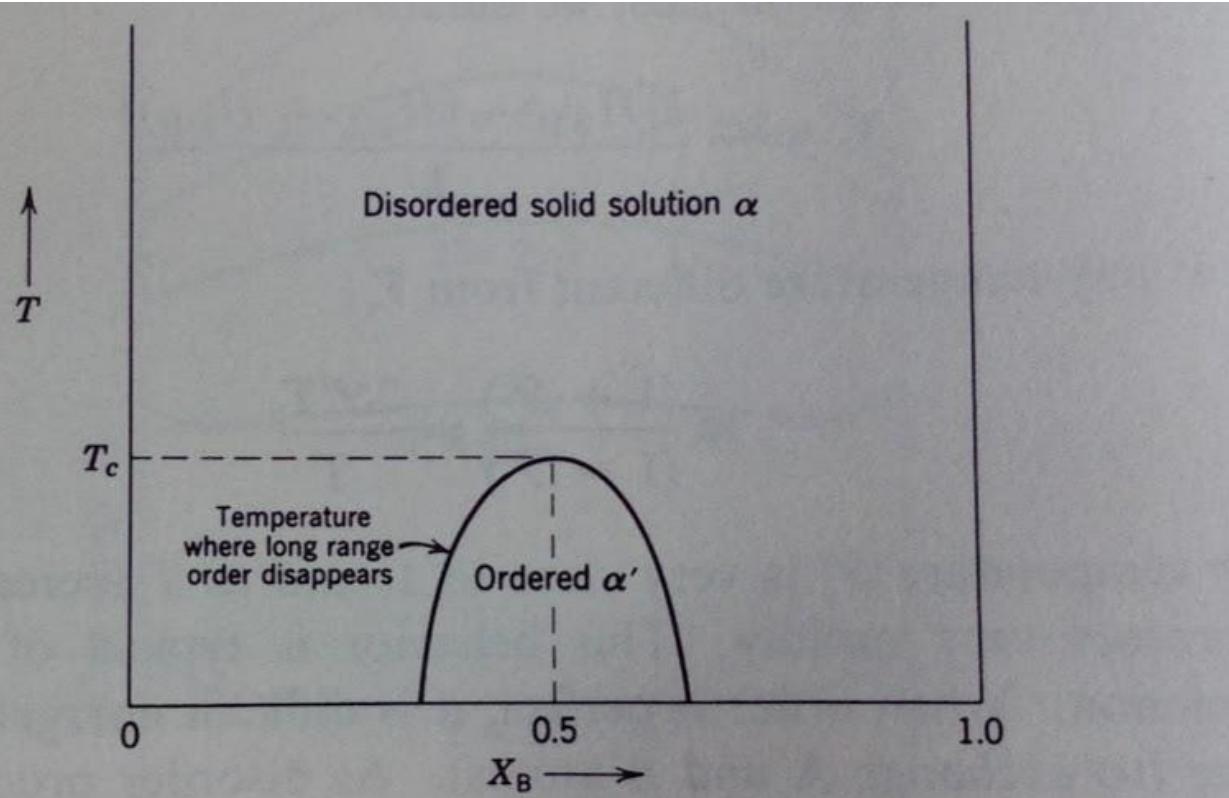
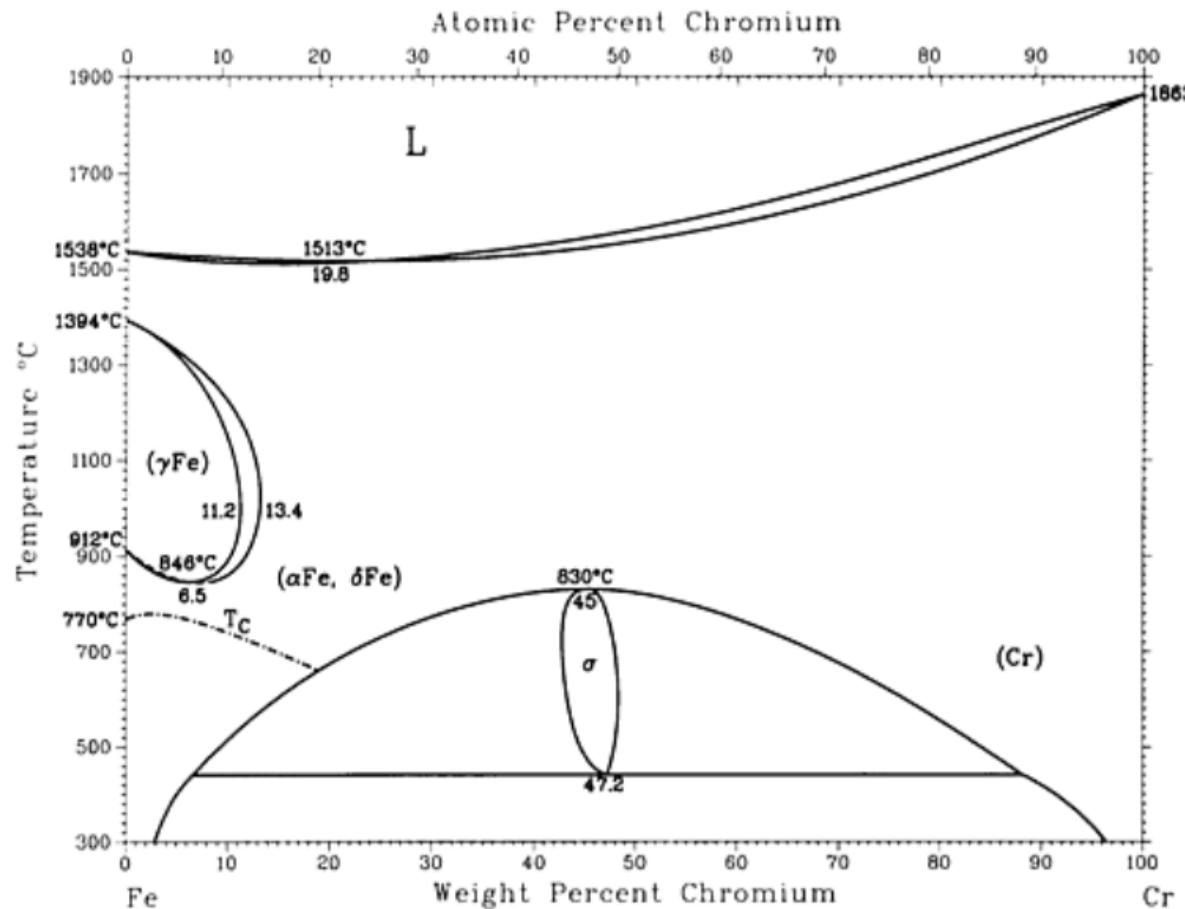


Fig. 9.7 Critical temperature for ordering as a function of composition.

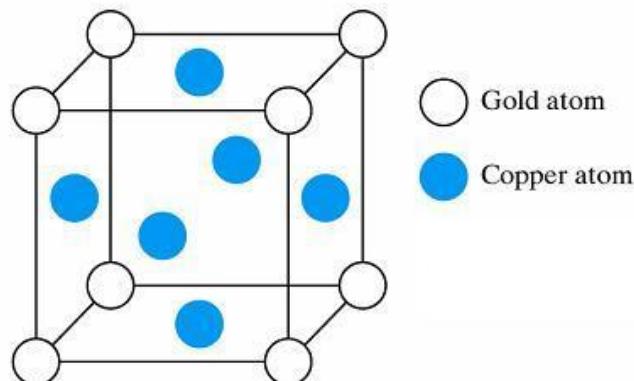
Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

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



Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

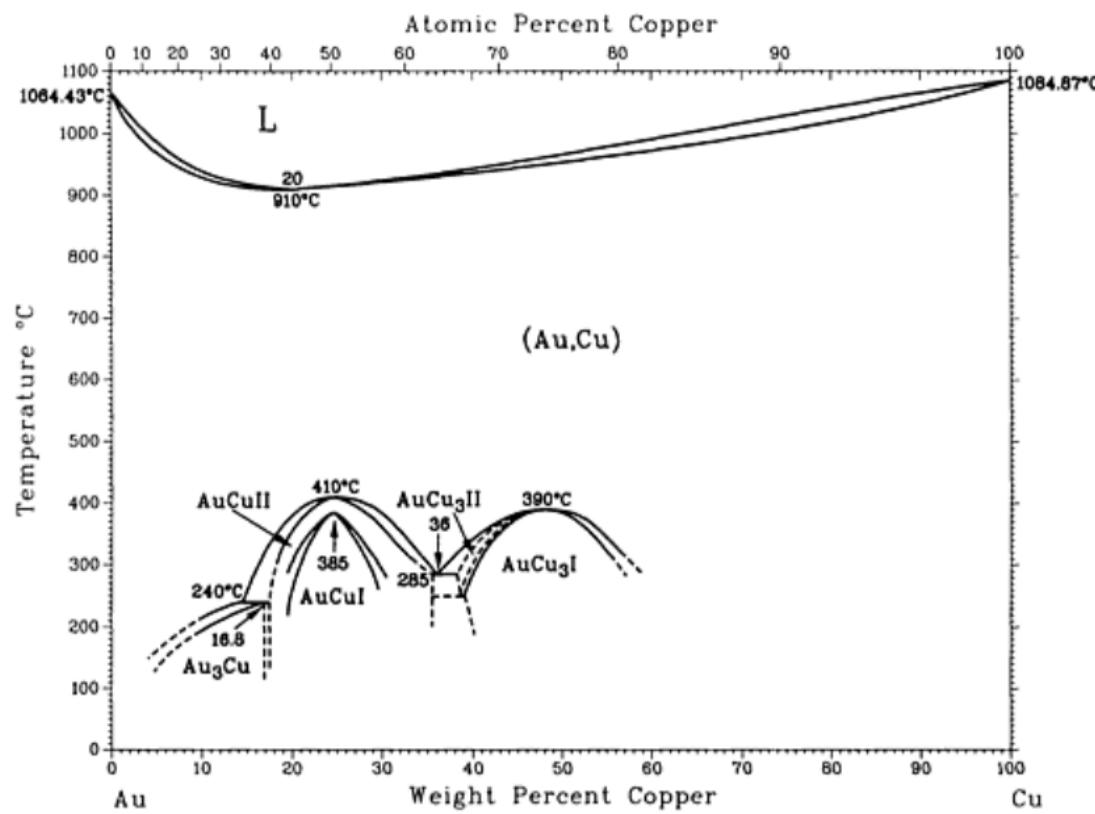
- Cálculos similares podem ser realizados para outros sistemas, por exemplo contendo 25% de átomos A e 75% de átomos B -> um exemplo ocorreria para solução com estrutura cúbica de face centrada
- O centro da face, A (75%), e os cantos, B(25%)



L de equilíbrio pode ser obtido em função de T

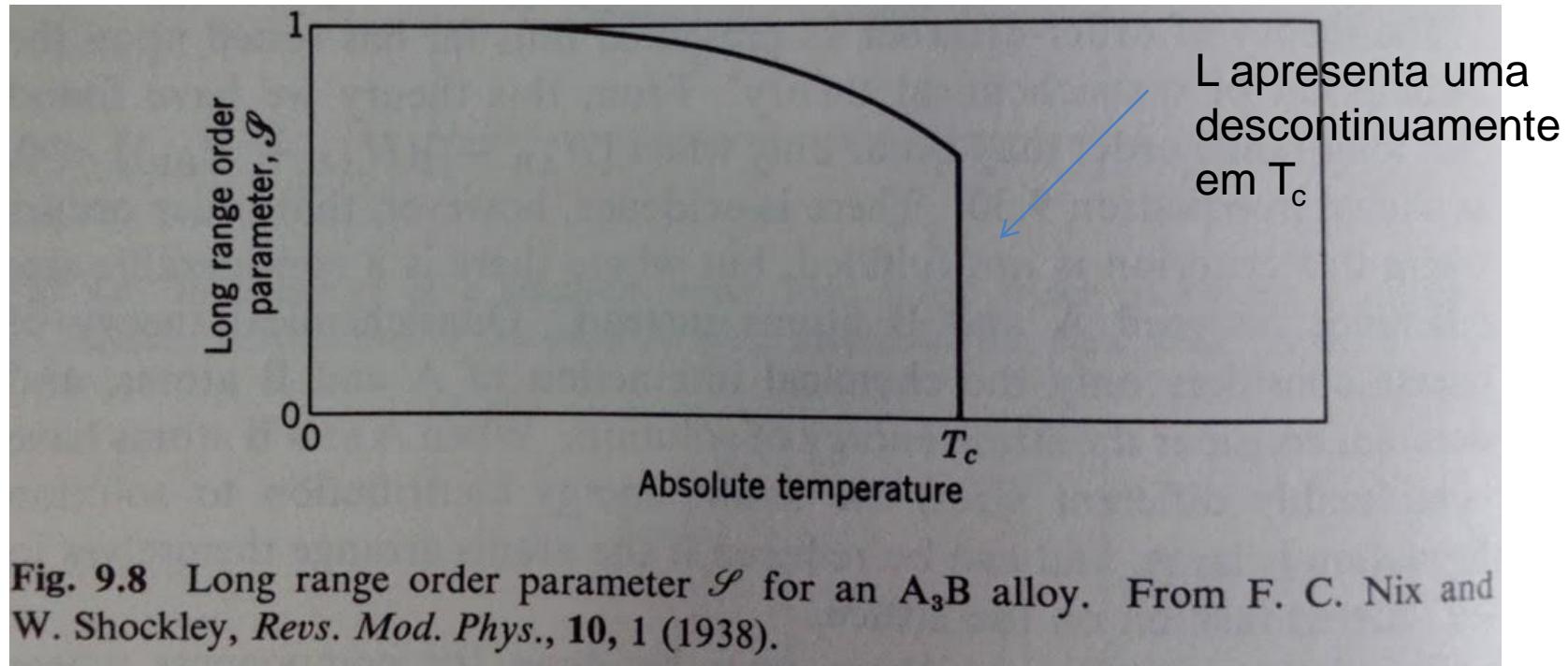
Ordering of the solid solution in the AuCu₃ alloy system.

Au-Cu



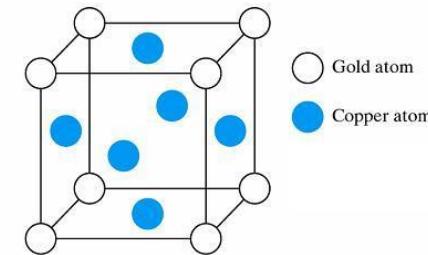
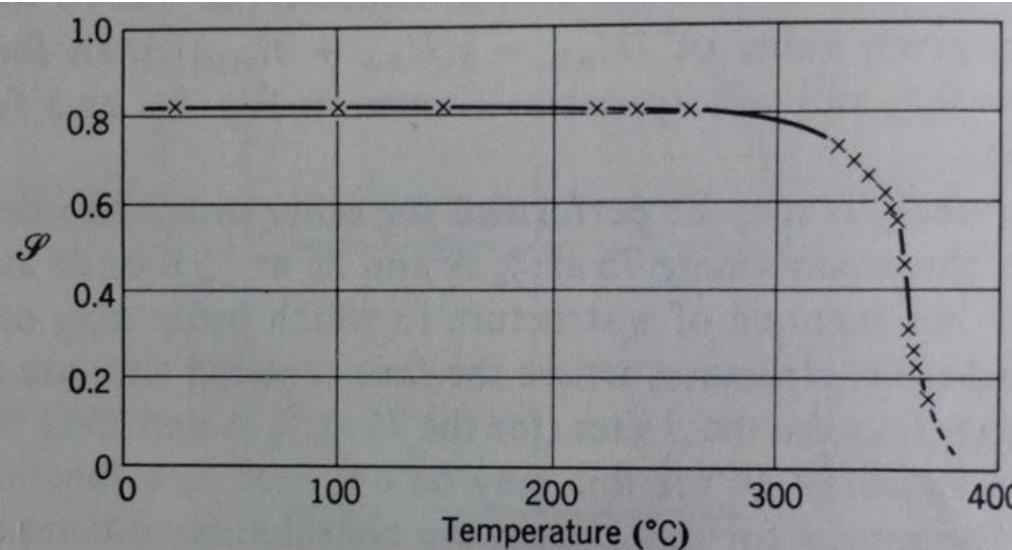
Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

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



Tratamento quasequímico de reações ordem-desordem

- Ex. de valores obtidos experimentalmente

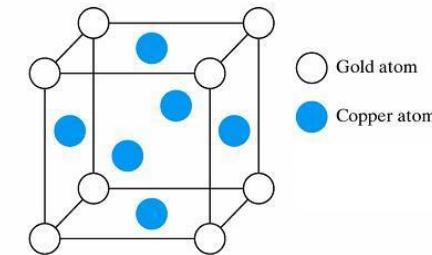
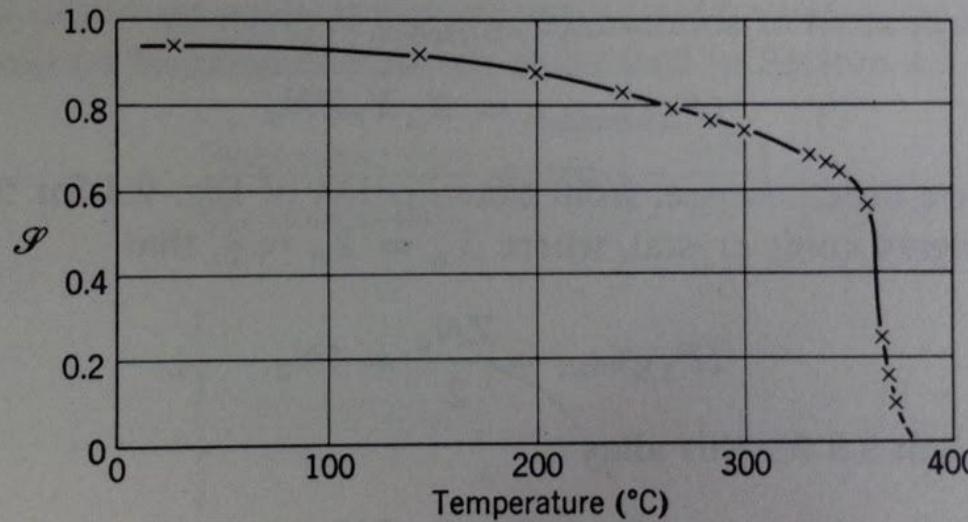


Ordering of the solid solution in the AuCu_3 alloy system.

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

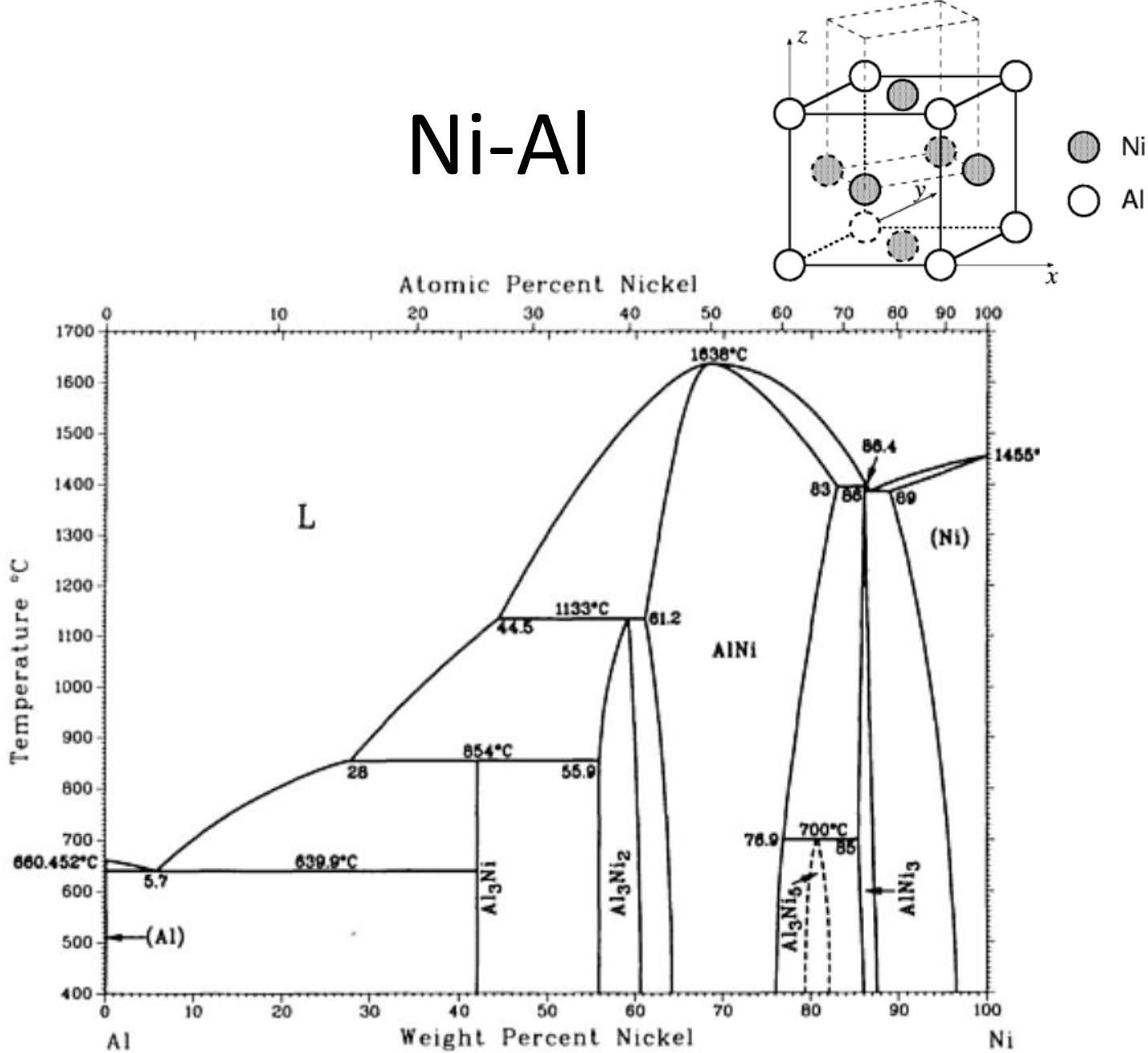


Ordering of the solid solution in the AuCu_3 alloy system.

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 $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ $\xleftarrow{\hspace{2cm}}$ Sol. Desordenada
 $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ Sol. Ordenada

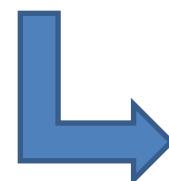
Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

- 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 $X_A = X_B = 1/2$

$$(P_{AB})_{\text{max}} = \frac{Z N_0}{2} = 4 N_0 \quad \rightarrow \quad \sigma = \frac{P_{AB} / N_0 - 2}{2}$$
$$(P_{AB})_{\text{randômico}} = 2 N_0$$



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

Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

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

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

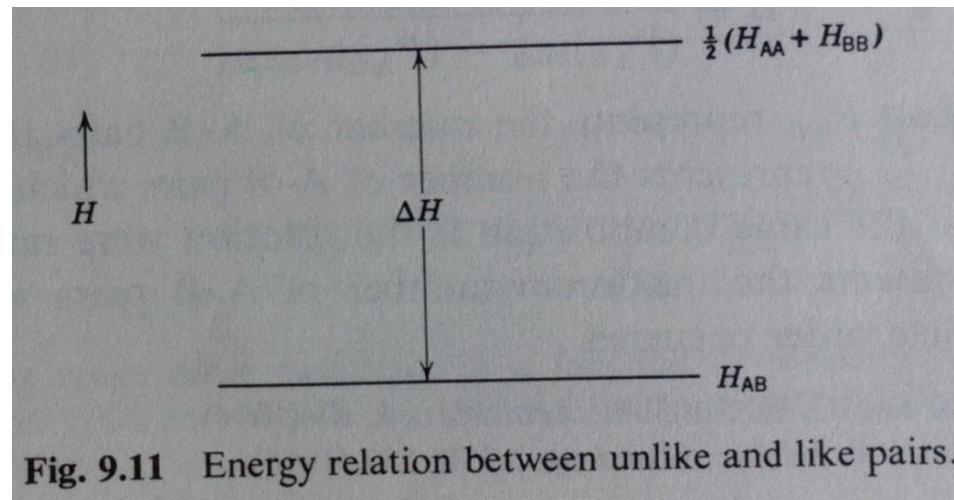
- A fração de ligações entre átomos similares será:

$$1 - f_{AB} = 1/2(1 - \sigma)$$

- 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 resolvemos 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

$$p_{nível\,maior\,energia} = \frac{(P_{AA} + P_{BB})}{1/2ZN_0}$$

- Para os níveis de menor energia

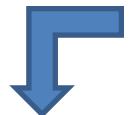
$$p_{nível\,menor\,energia} = f_{AB} = \frac{P_{AB}}{1/2ZN_0}$$

Tratamento quasequímico para ordem de curto alcance

- Substituindo

$$p_{nível\,maior\,energia} = \frac{(P_{AA} + P_{BB})}{1/2ZN_0} \rightarrow 1 - f_{AB} = 1/2(1 - \sigma)$$

$$p_{nível\,menor\,energia} = f_{AB} = \frac{P_{AB}}{1/2ZN_0} \rightarrow f_{AB} = 1/2(\sigma + 1)$$



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

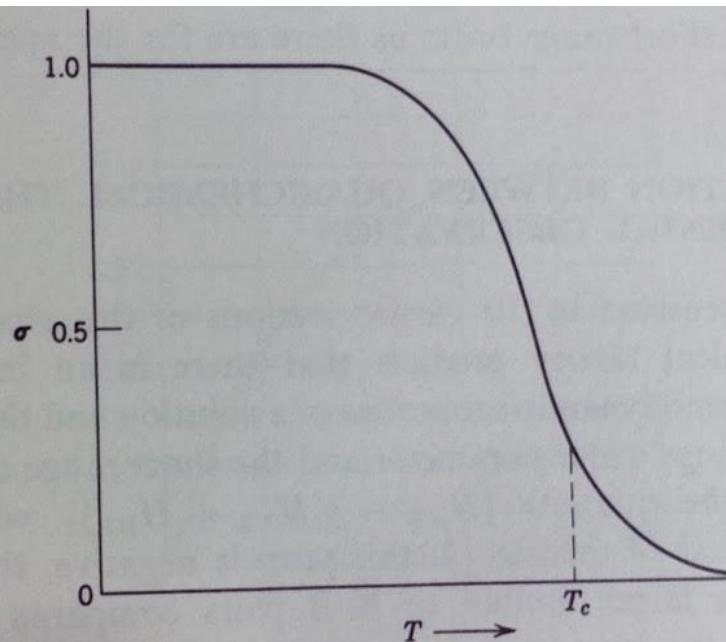
$$\frac{(1 - \sigma)}{(1 + \sigma)} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad \Delta H = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) - H_{AB}$$

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 $T_c \rightarrow$ 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

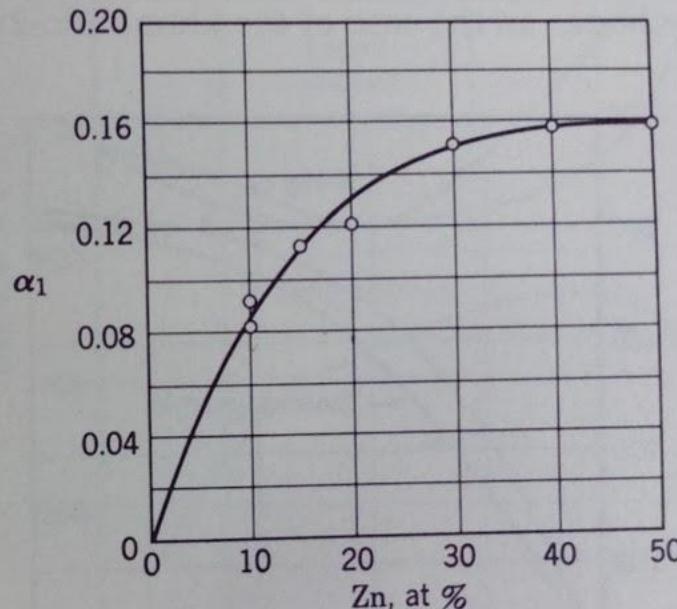
- Vimos que as previsões de abordagem quasequímica tem uma excelente relação com as propriedades termodinâmicas de soluções.
- Parâmetros de ordem de longo e curto alcance estão relacionados com $H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})$, que por sua vez está relacionada com a entalpia de mistura.
- $H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) < 0 \rightarrow$ 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 previsões 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

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

400°C



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

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 $p_1 \neq X_A$.

$\alpha_1 = 0 -> \text{randômico}$

$\alpha_1 \equiv 1 - \frac{p_1}{X_A}$ $\alpha_1 > 0 -> \text{Clustering}$

$\alpha_1 < 0 -> \text{Ordem}$

α_1 positivo
indica
clustering
Mais intenso
para + Zn

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 $P_1 Z$ (numero de ligação AB por átomo B)
 - O número de átomos B por átomo grama de solução será $N_0 X_B$, logo

$$P_{AB} = Z N_0 X_A X_B (1 - \alpha_1)$$

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)

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

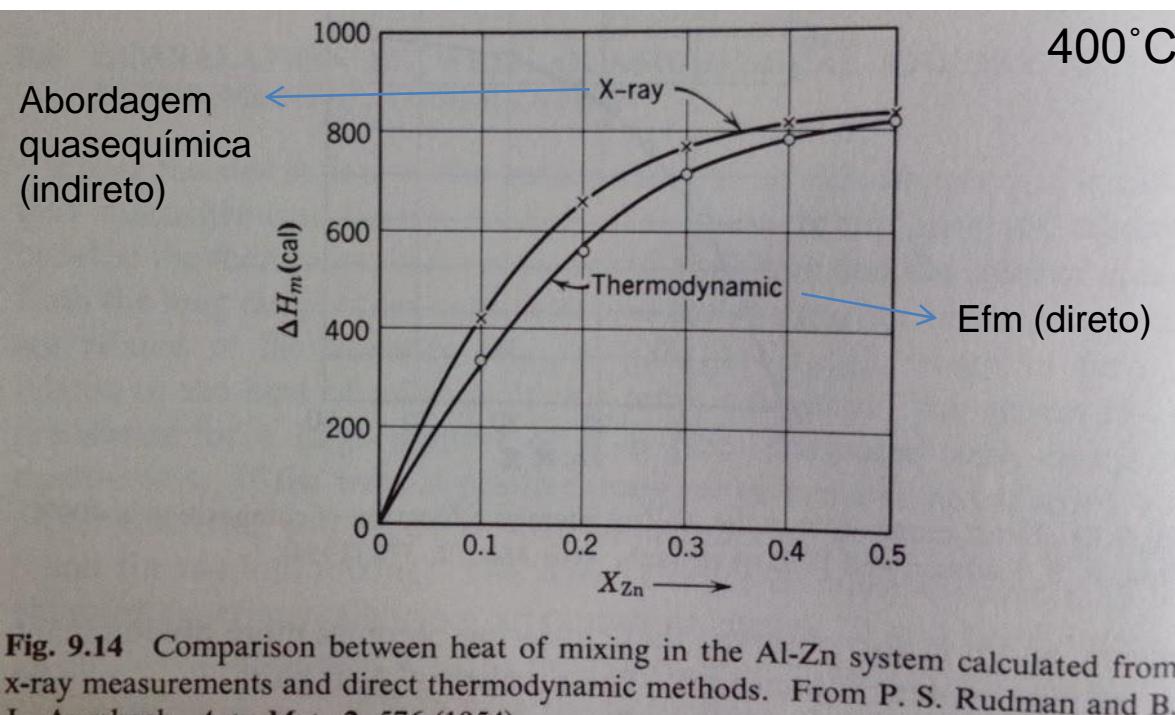
$$\Omega = Z N_0 \left(H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right)$$

- 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 quase química e por outros métodos



Um acordo muito bom é observado

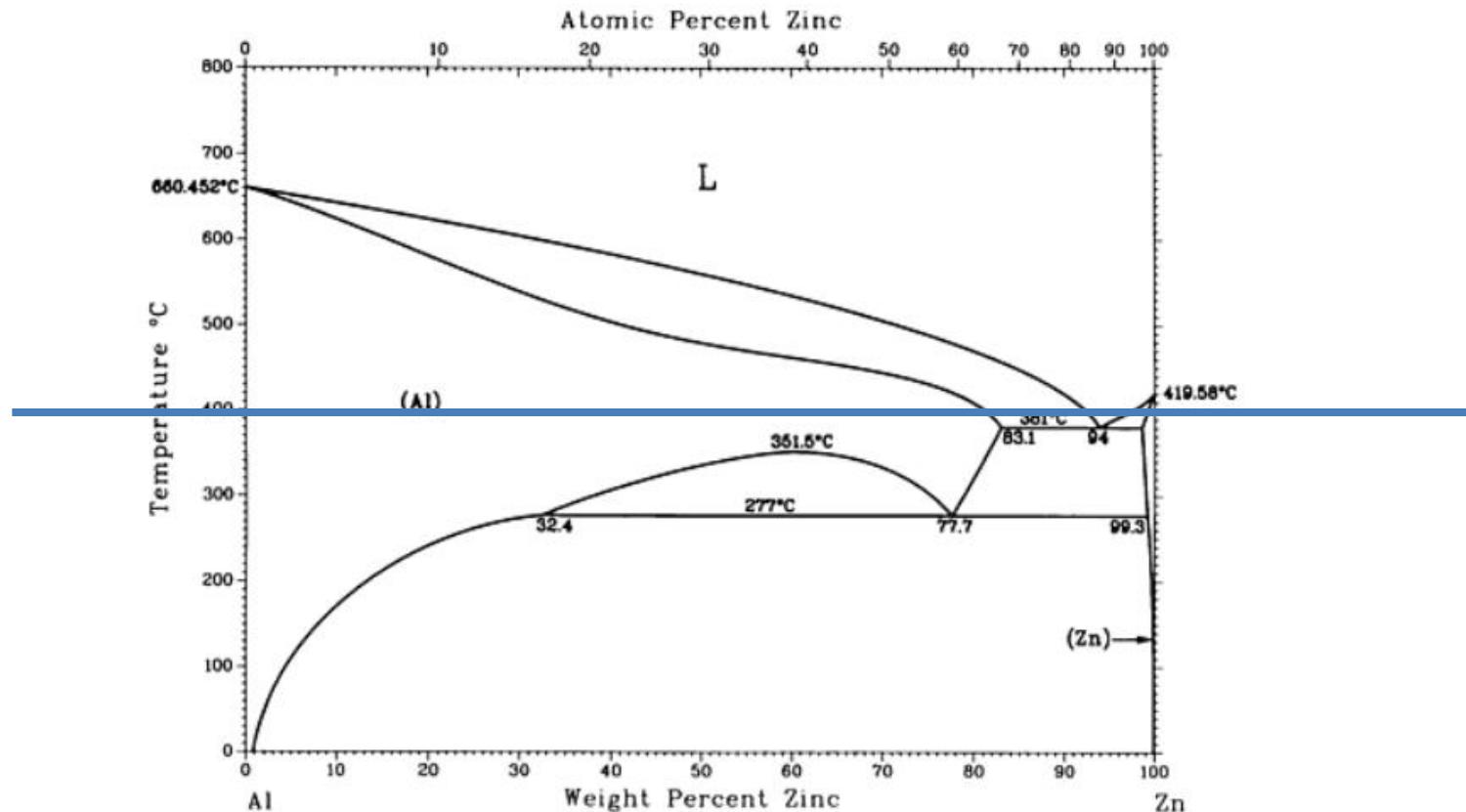
A abordagem quasequímica prediz que um valor ΔH_m positivo está associado a $\Omega > 0$
 \rightarrow ligações AA e BB preferidas a AB

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

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).

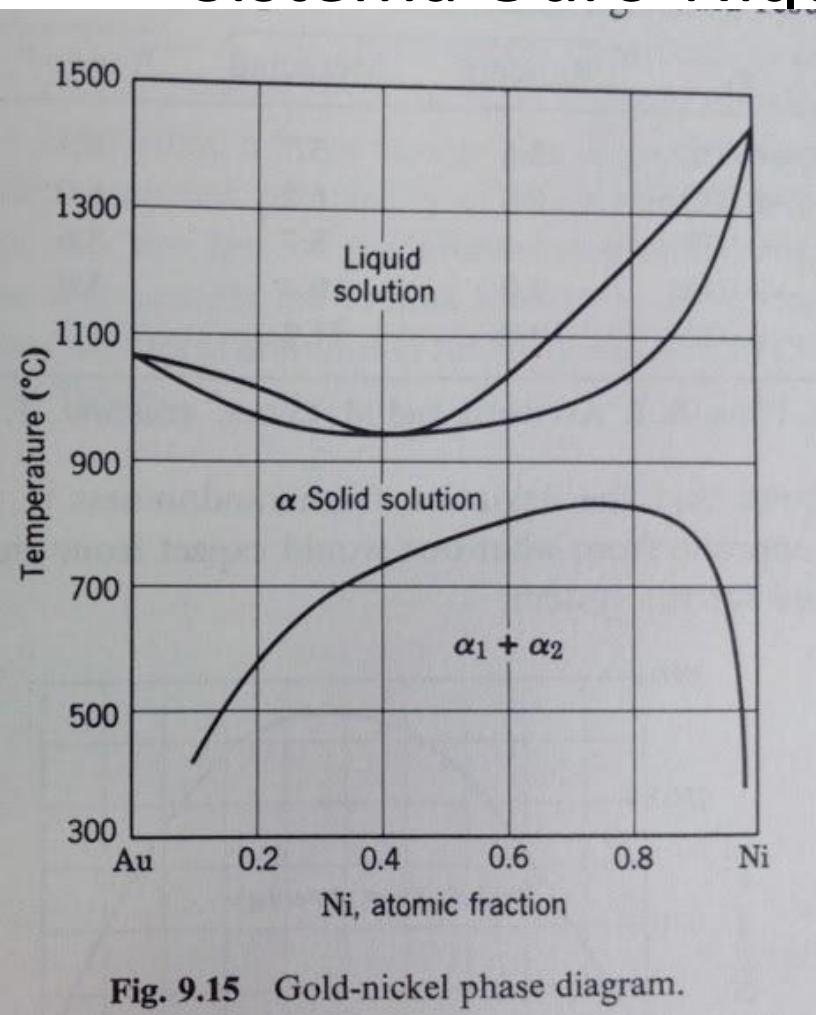
Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Alumínio-Zinco
 - Diagrama de fase



Correlação entre a teoria quasequímica e dados experimentais

- Sistema Ouro-Níquel (Diagrama de fase)



Gap de miscibilidade

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

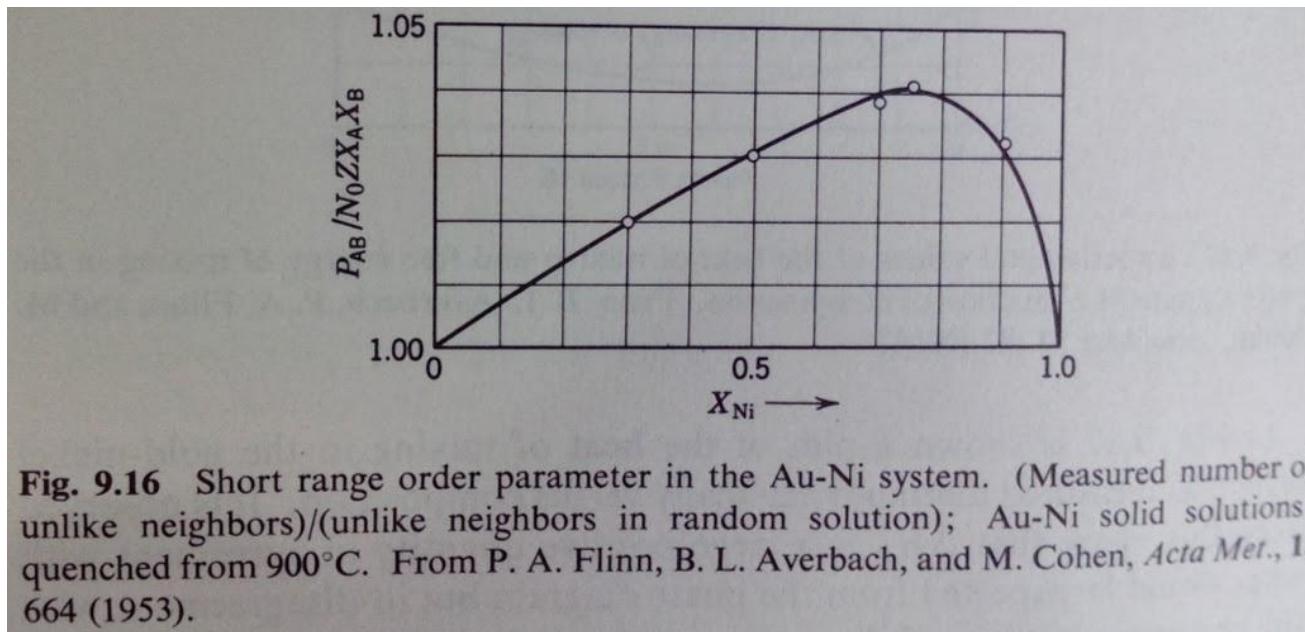
Logo Ω seria esperado maior que zero -> *Clustering*

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

Fig. 9.15 Gold-nickel phase diagram.

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)

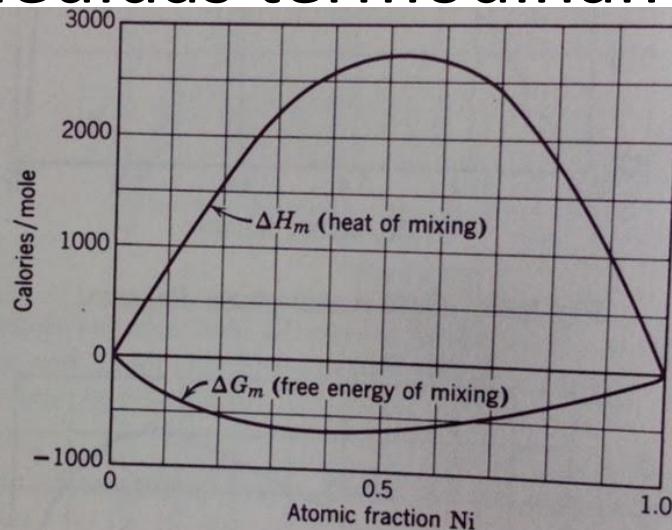


Fig. 9.17 Experimental values of the heat of mixing and free energy of mixing in the Au-Ni system as a function of composition. From B. L. Averbach, P. A. Flinn, and M. Cohen, *Acta Met.*, **2**, 92 (1954).

ΔH_m é positivo como era de se esperam 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 algebraicamente entendendo todos os passos.