

ECMA7037/EMEC7063

Termodinâmica de Materiais /

Termodinâmica dos Sólidos

Energia Livre de sistemas binários

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

- No capítulo anterior vimos como podemos obter propriedades termodinâmicas de diagramas de fase.
- Neste capítulo trataremos o problema de equilíbrio entre fases coexistentes de uma maneira mais geral.
- O objetivo é de obter deduções semiquantitativas sobre o equilíbrio

Introdução

- Vamos iniciar analisando a forma da curva de energia livre x composição para uma solução (normalmente nos extremos de diagramas de fase binários). A energia livre de mistura para uma dada composição, se a ordem de curto alcance pode ser desprezadas, é dada por:

$$\Delta G_m = X_A \overline{H}_A + X_B \overline{H}_B + RT[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] - TX_A \Delta \overline{S}_{vA} - TX_B \Delta \overline{S}_{vB}$$

$$A+B=\text{Sol}(A,B) \quad \Delta G_m$$

Introdução

$$\Delta G_m = X_A \Delta \overline{H}_A + X_B \Delta \overline{H}_B + RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] \\ - TX_A \Delta \overline{S}_{vA} - TX_B \Delta \overline{S}_{vB}$$

- Diferenciando ΔG_m em função de X_B com P e T constante

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_B} = -\Delta \overline{H}_A + \Delta \overline{H}_B + RT \left[\ln \frac{X_B}{1 - X_B} \right] + T \Delta \overline{S}_{vA} - T \Delta \overline{S}_{vB}$$

Corrigir no livro

Introdução

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_B} = -\Delta \overline{H}_A + \Delta \overline{H}_B + RT \left[\ln \frac{X_B}{1 - X_B} \right] + T \Delta \overline{S}_{vA} - T \Delta \overline{S}_{vB}$$

- Considerando uma solução diluída de B em A,
podemos assumir

$$\Delta \overline{H}_A = 0$$

$$\Delta \overline{S}_{vA} = 0$$

$$(1 - X_B) \cong 1$$

então

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_B} \cong \Delta \overline{H}_B + RT [\ln X_B] - T \Delta \overline{S}_{vB}$$

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_B}$$

Depende de X_B
somente pelo termo
 $\ln X_B$

Independente da composição para sol. diluída

Introdução

- Desconsiderando os termos em $\overline{\Delta H_B}$ e $\overline{\Delta S_{vB}}$ podemos afirmar que $\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_B}$ é sempre negativo, pois X_B é sempre um valor positivo entre 0 e 1.
- Além disto *se* $X_B \rightarrow 0$ $\ln X_B \rightarrow -\infty$
- Assim a introdução de soluto em um cristal sempre leva a redução de energia livre -> fases puras são termodinamicamente instáveis.
- Importante no processamento de materiais ultra puros -> tendência a absorver impureza do ambiente
 - Ex. se um material puro é colocado no interior de um cadinho, o material do cadinho terá tendência a se dissolver no material puro (mesmo que a solubilidade seja baixa)

Energia livre versus composição:

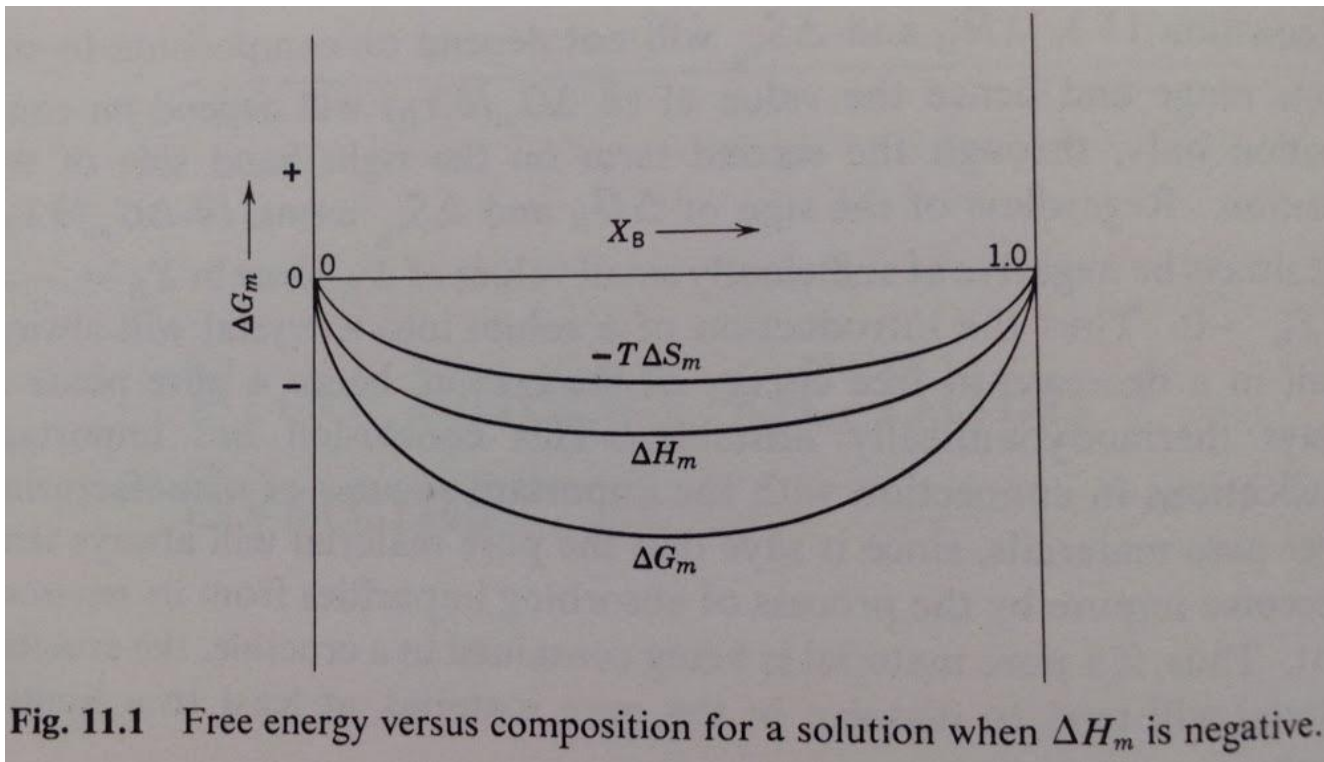
Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Neste caso é teoricamente possível que A e B formem uma sol. sólida contínua, o que não seria possível se as estruturas cristalinas fossem diferentes.
- Sabemos que $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$
- Se ΔH_m for negativo ΔG_m será negativo para qualquer composição

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ para ΔH_m negativo



Energia livre versus composição:

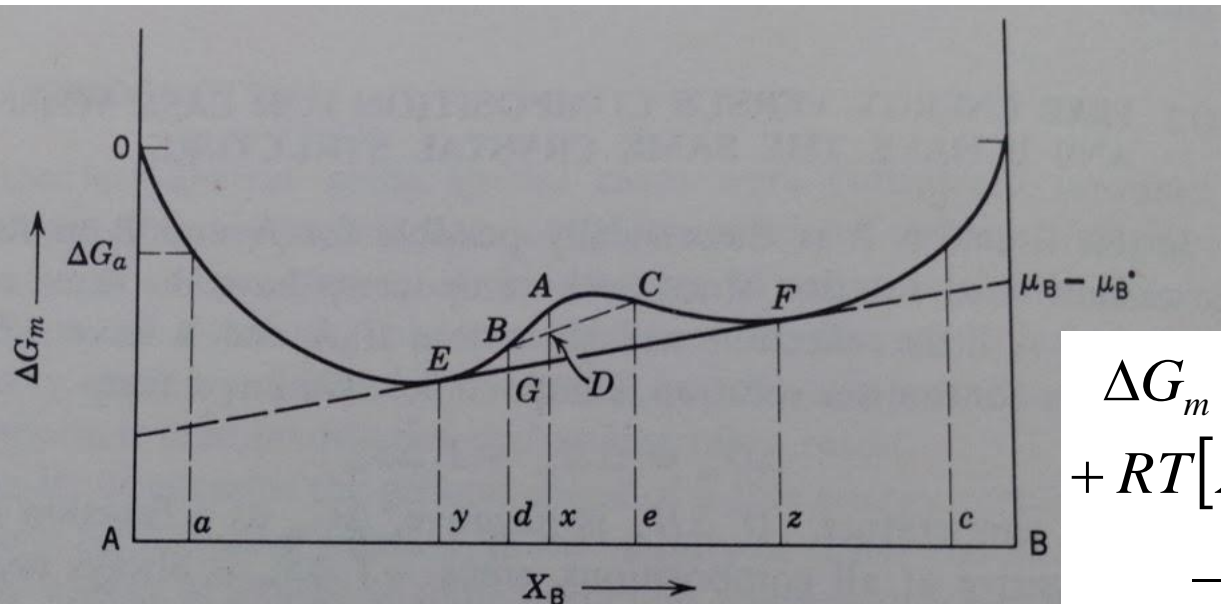
Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Se ΔH_m for positivo a situação se torna um pouco mais complexa.
- A forma das curvas de energia livre será fortemente dependente da temperatura.
 - Para temperaturas elevadas o termos $T\Delta S_m$ será mais importante que a baixa temperatura -> assim podemos esperar curvas côncavas para todas as concentrações como visto no caso anterior
 - Para temperaturas mais baixas ΔH_m se torna mais importante e a curva ΔG_m x X_B tende a ser positiva

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Como vimos anteriormente, nas extremidade do diagrama ΔG_m é sempre negativo $\ln X_B \rightarrow -\infty$ se $X_B \rightarrow 0$
- Teremos então uma curva do tipo:

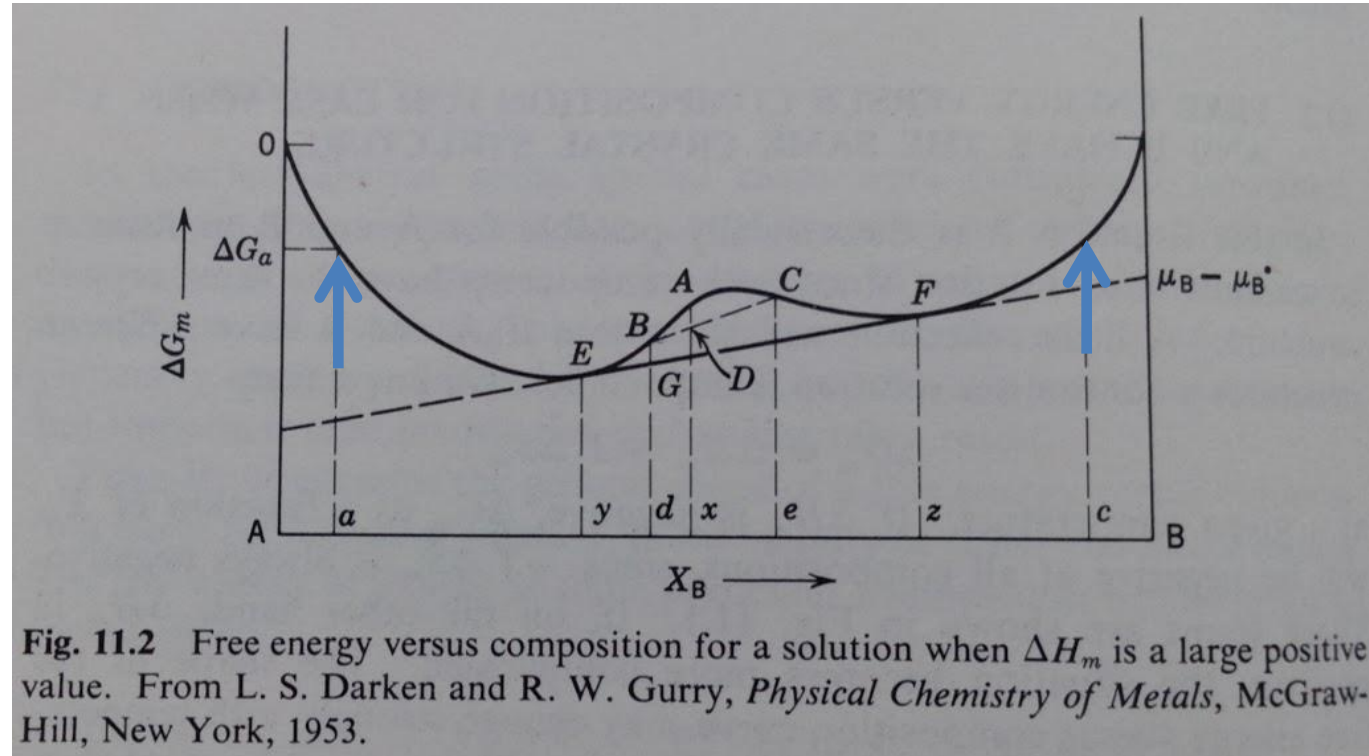
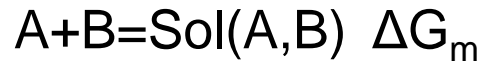


$$\Delta G_m = X_A \overline{\Delta H}_A + X_B \overline{\Delta H}_B + RT[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] - TX_A \overline{\Delta S}_{vA} - TX_B \overline{\Delta S}_{vB}$$

Fig. 11.2 Free energy versus composition for a solution when ΔH_m is a large positive value. From L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina



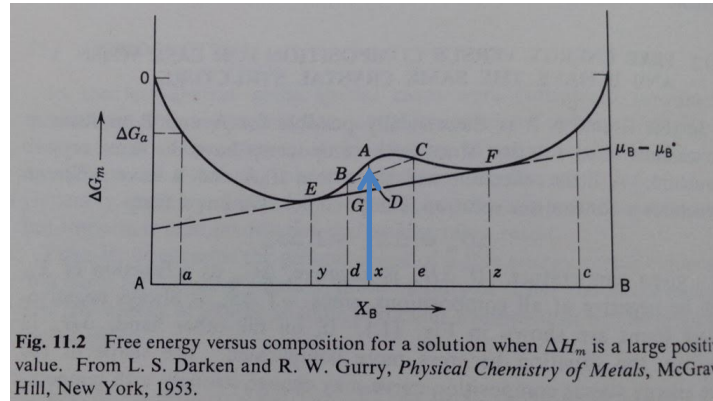
- Considera agora a liga de composição a
 $\Delta G_m = \Delta G_a < 0$ solução estável em relação a A e B puros

- O mesmo é válidos para a liga de composição c

$$\Delta G_m = \Delta G_c < 0$$

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina



- Considera agora a liga de composição x

Apesar de $\Delta G_m < 0$, temos que nos questiona se ΔG_m pode ser ainda menor pela dissociação da solução.

Vamos supor uma dissociação em soluções de composição d e $e \rightarrow$ agora a energia livre do sistema é a soma da energia livre das fases com estas composições, vezes a quantidade das fases. A fração das fase é dada pela regra da alavanca (balanço de massa)

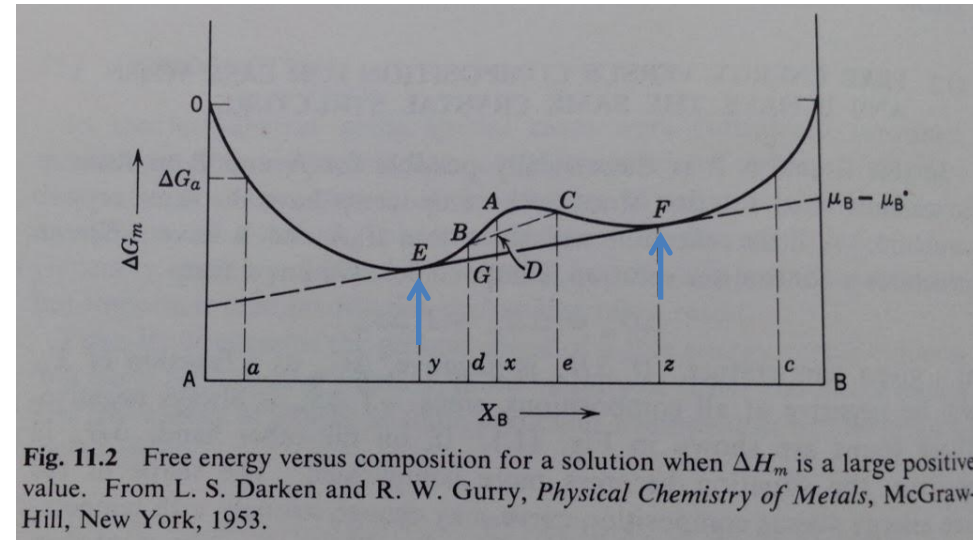
Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Fração de d $\rightarrow (e-x)/(e-d)$
- Fração de e $\rightarrow (x-d)/(e-d)$
- Então:

$$\Delta G_m = \frac{e-x}{e-d} B + \frac{x-d}{e-d} C = D$$

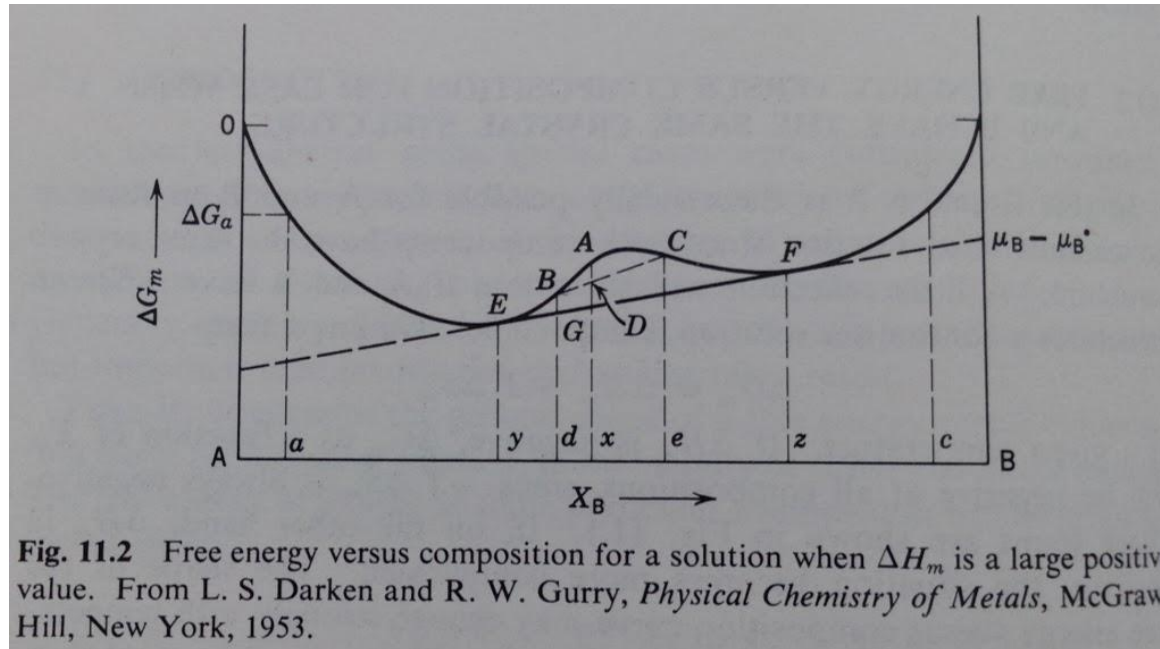
- D é menor que A (antes da dissociação) $\rightarrow \Delta G_m$ pode ser ainda menor tornando “d” mais rico em A e “e” mais rico em B \rightarrow a menor energia livre do sistema será atingida para as composições y e z



- y e z estão em equilíbrio -> tem o mesmo potencial químico
- Note que y e z não estão necessariamente associados com mínimos locais de ΔG_m
- Os valores de energia livre E e F podem ser consideravelmente diferentes dos mínimos -> o critério importante de equilíbrio é a igualdade de potencial químico e não cada fase estar em seu mínimo de energia livre -> menor energia livre do sistema
- Soluções à esquerda de y e à direita de z são estáveis.
- Soluções à direita de y e à esquerda de z irão se dissociar

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

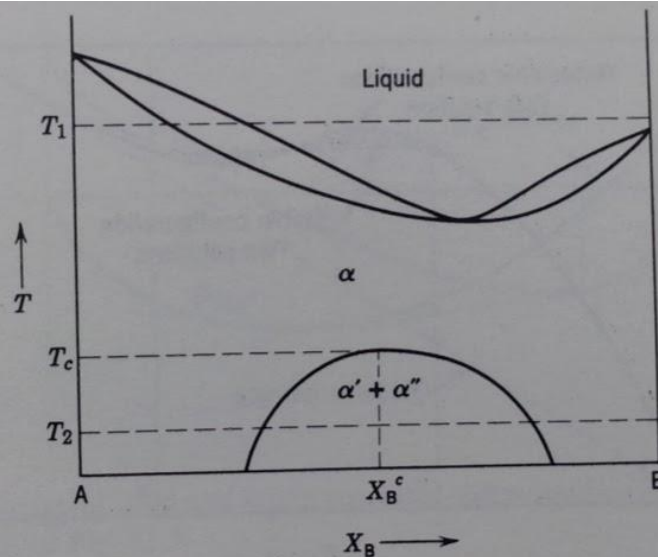


- Esta forma de curva de energia livre está associada com um *gap* de miscibilidade no diagrama de fase.
- Para temperaturas elevadas os mínimos de energia livre se “movem” e se aproximam, desaparecendo completamente para uma temperatura crítica T_c .

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Digrama de fase típico associado à curva de energia livre apresentada



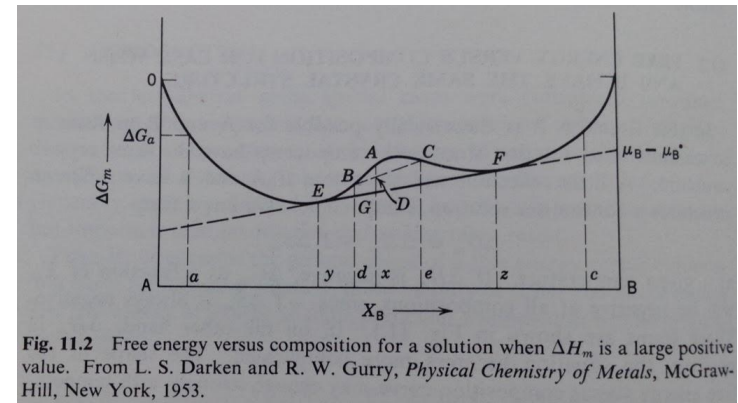
Em T_2 ,
a curva energia livre x composição
será similar à apresentada
anteriormente -> apresentará duas
inflexões entre y e z -> chamadas
spinode -> importante na cinética
de decomposição

Fig. 11.3 Phase diagram showing a miscibility gap. At T_2 , free energy diagram is given by Fig. 11.2.

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Vamos considerar agora a atividade dos componente A e B associadas com a curva de energia livre apresentada
- Considere o elemento B, neste caso podemos obter $(\mu_B - \mu_B^\bullet)$ a qualquer composição -> extrapolando a tangente da curva para $X_B = 1$. A atividade pode ser obtida de:

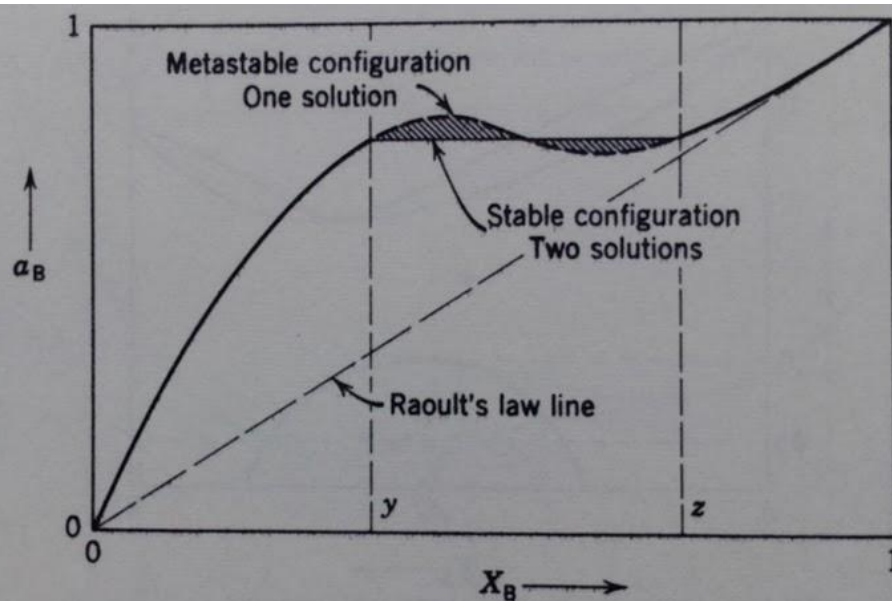


$$\mu_B - \mu_B^\bullet = RT \ln a_B$$

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Curva de a_B obtida



De acordo com o equilíbrio, nas composições y e z o componente B terá a mesma atividade

O máximo e mínimo de a_B corresponde aos *spinodes*

Pode-se mostrar que as áreas marcadas são iguais

Fig. 11.4 Activity of component B at temperature T_2 for solution of Fig. 11.3. From L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Vamos agora considerar a temperatura T_1 .

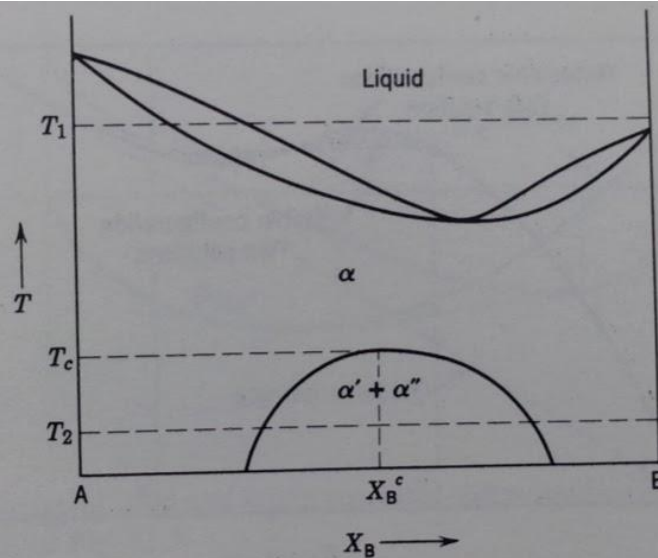


Fig. 11.3 Phase diagram showing a miscibility gap. At T_2 , free energy diagram is given by Fig. 11.2.

A situação é um pouco mais complicada, pois agora estamos acima da temperatura de fusão de B \rightarrow logo seu estado padrão agora é líquido.

Será impossível ter uma curva de energia livre contínua entre sólido e líquido \rightarrow assim teremos duas curvas \rightarrow uma para a solução sólida outra para a solução líquida

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Curvas de energia livre a T_1

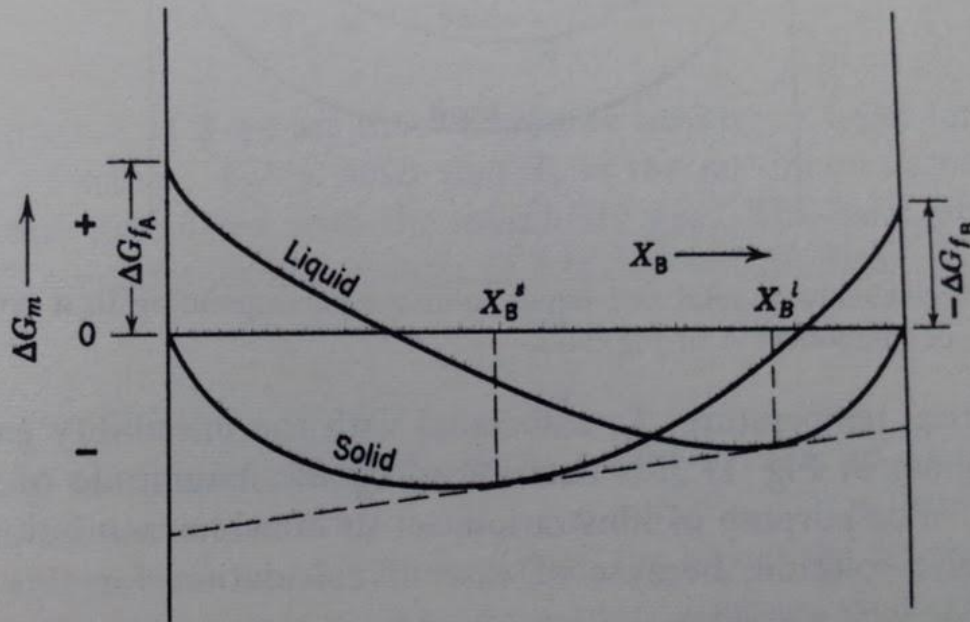


Fig. 11.5 Free energy of solid and liquid solutions corresponding to temperature T_1 on the phase diagram of Fig. 11.3.

Para o componente B puro sólido a curva de energia livre intercepta o eixo de energia em um ponto igual ao inverso de sua energia livre de fusão \rightarrow energia livre de formação de um sólido a partir de um líquido

ΔG_m , para o líquido B puro é zero pois este é seu estado padrão

De maneira similar, a curva do líquido intercepta o eixo de energia em um ponto igual a da energia livre de fusão de A

ΔG_m , para o A sólido puro é zero pois este é seu estado padrão

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Curvas de energia livre a T_1

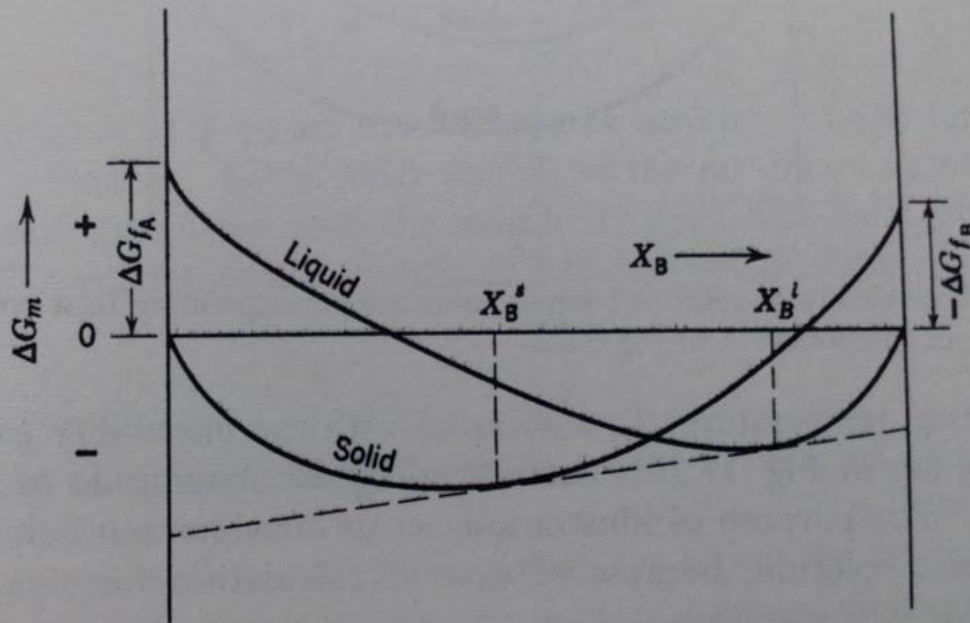


Fig. 11.5 Free energy of solid and liquid solutions corresponding to temperature T_1 on the phase diagram of Fig. 11.3.

Para $X_B < X_B^s$ a solução sólida é estável (e não tem tangente comum para o eq.)
 Para $X_B^l > X_B > X_B^s$ duas fase coexistem, α e líquido
 Para $X_B > X_B^l$ a solução líquida é estável

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Os valores de $(\mu_B^s - \mu_B^\bullet)$ e $(\mu_A^l - \mu_A^\bullet)$ podem ser estimados. Para o componente B na temperatura de fusão

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T_{m.p.} \Delta S_f = 0$$

Para $T \neq T_{m.p.}$ $\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \neq 0$

Desconsiderando a dependência de ΔH_f e ΔS_f com T, substituindo $\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_{m.p.}}$

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \frac{\Delta H_f}{T_{m.p.}} = \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_{m.p.}} \right)$$

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- No caso do componente B a T_1 estamos interessados na seguinte reação:

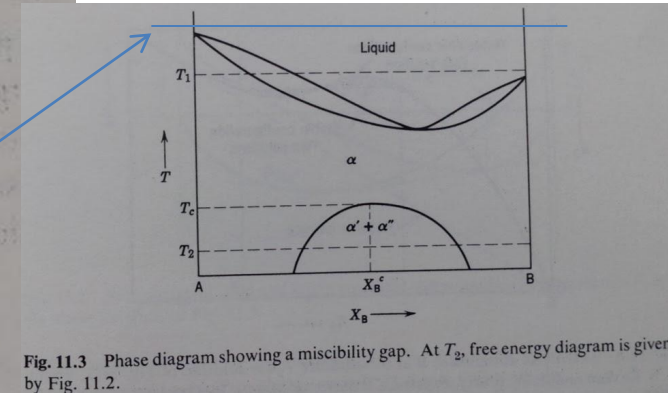
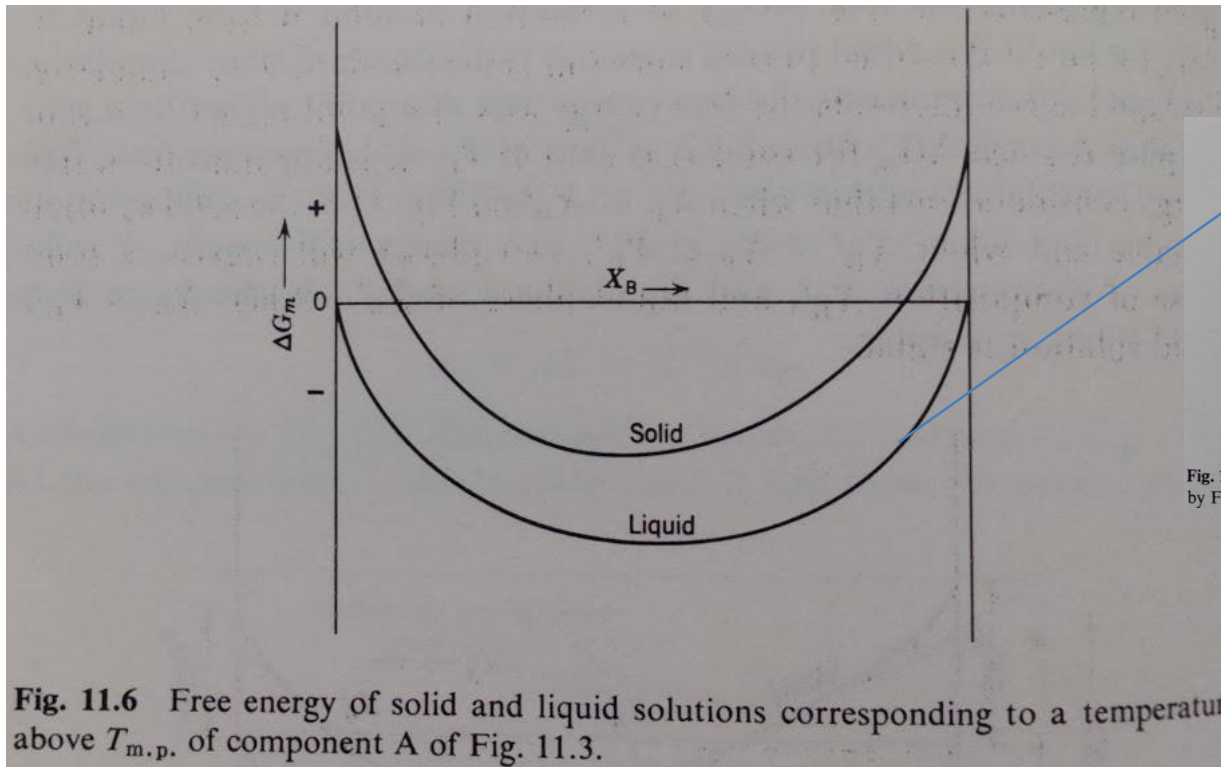
$$B(l) = B(s) \quad \Delta G = -\Delta G_f = -(\mu_B^s - \mu_B^\bullet) = -\Delta H_f \left(1 - \frac{T_1}{T_{m.p.}} \right)$$

- Acima da temperatura de fusão de A, ambos líquidos, A e B são estáveis e a curva $\Delta G_m \times X_B$ para líquido e solução sólida são apresentados a seguir

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Curvas de energia livre acima de $T_{m.p}$ de A

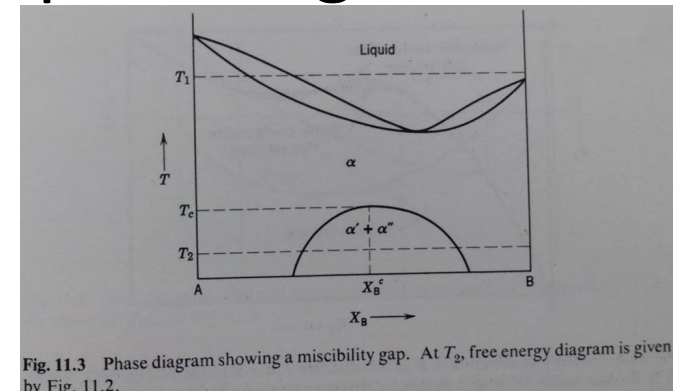


Solução líquida sempre apresenta menor energia livre

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- A temperatura crítica, T_c , associada ao *gap* de miscibilidade é determinada pela magnitude do calor de mistura.
- Vamos considerar o *gap* de miscibilidade para uma solução regular (por simplicidade de calculo)



$$\Delta H_m = X_A X_B \Omega \quad \Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta G_m = X_A X_B \Omega + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Vamos agora calcular a temperatura crítica T_c , onde a decomposição irá ocorrer, e a composição X_B^c da solução nesta temperatura

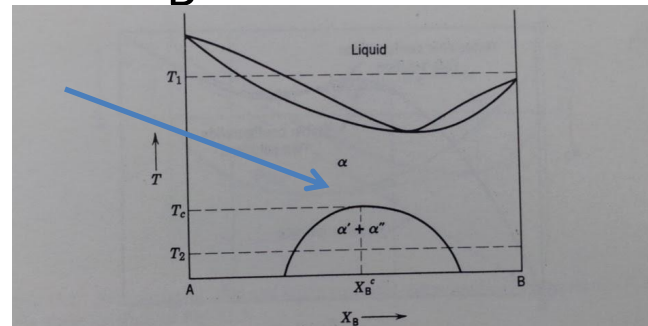


Fig. 11.3 Phase diagram showing a miscibility gap. At T_2 , free energy diagram is given by Fig. 11.2.

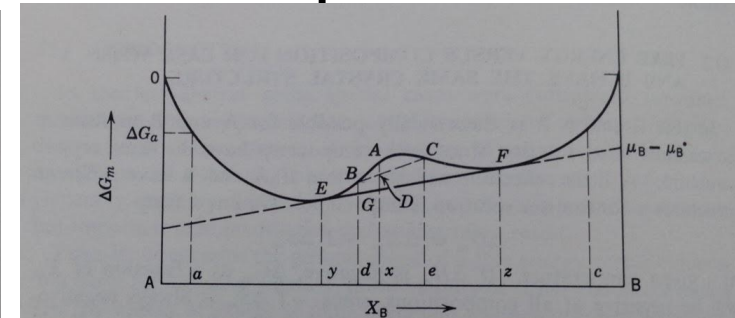


Fig. 11.2 Free energy versus composition for a solution when ΔH_m is a large positive value. From L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

- Acima de T_c , a curvatura de $\Delta G_m \times X_B$ é côncava, abaixo de T_c dois mínimos existem e dois pontos de inflexão onde

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_B^2} = 0$$

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- Com o aumento de T na direção de T_c , os mínimos se moverão e se aproximarão, e o mesmo ocorrerá com os pontos de inflexão
- Em T_c , ambos os mínimos e os pontos de inflexão serão coincidentes.
- Assim, em T_c , $\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_B} = 0$ e $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_B^2} = 0$ na composição crítica X_B^c

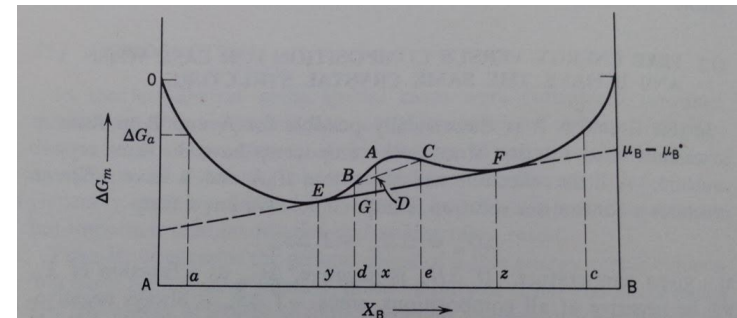


Fig. 11.2 Free energy versus composition for a solution when ΔH_m is a large positive value. From L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

$$\Delta G_m = X_A X_B \Omega + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

- Partindo de

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_B} = -\overline{H}_A + \overline{H}_B + RT \left[\ln \frac{X_B}{1 - X_B} \right] + \cancel{T \Delta \overline{S}_{vA}} - \cancel{T \Delta \overline{S}_{vB}}$$

Sol. regular

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_B} = \Omega(1 - 2X_B^c) + RT_c \left[\ln \frac{X_B^c}{1 - X_B^c} \right] = 0$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_B^2} = -2\Omega + \frac{RT_c}{X_B^c(1 - X_B^c)} = 0$$

- Resolvendo

$$T_c = \frac{2X_B^c(1 - X_B^c)\Omega}{R}$$

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

- De $T_c = \frac{2X_B^c(1-X_B^c)\Omega}{R}$ vemos que Ω deve ser positivo para que T_c seja positivo.
- X_B^c é tal que T_c seja a máxima temperatura associada ao *gap* de miscibilidade. O valor de X_B^c para maximizar T_c é 0,5, então $T_c = \frac{\Omega}{2R}$
- De acordo com a abordagem quasequímica um Ω positivo indica interação repulsiva entre componentes

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem a mesma estrutura cristalina

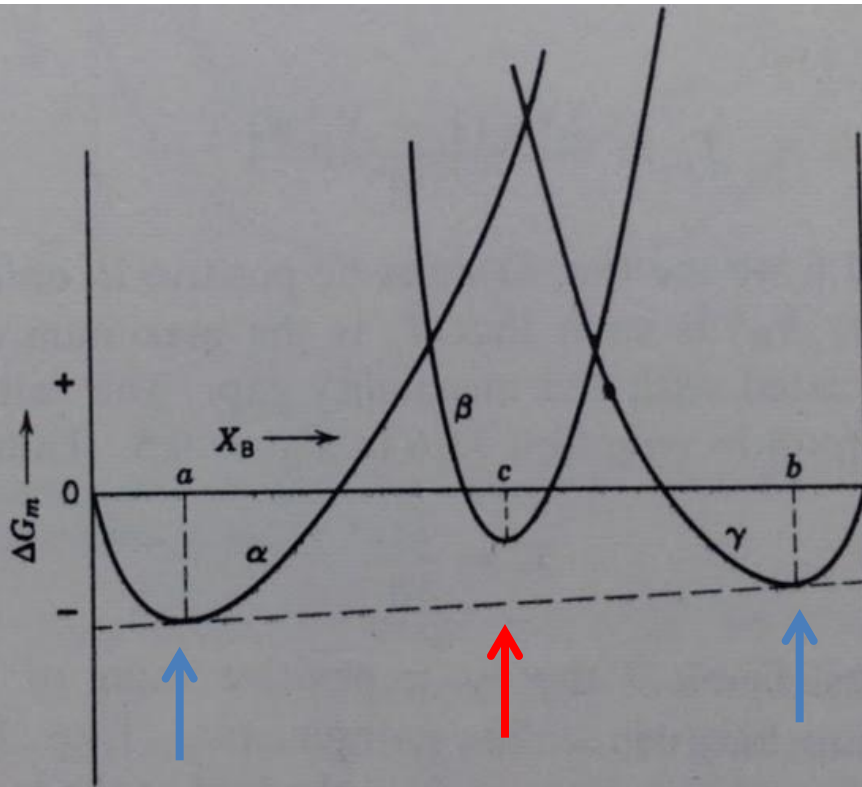
- De $T_c = \frac{\Omega}{2R}$, quanto mais repulsiva for a interação, maior será a temperatura onde a decomposição se inicia.
- Para generalizar, podemos dizer que virtualmente todo sistema com ΔH_m positivo deveria apresentar um *gap* de miscibilidade-> isto não é observado experimentalmente.
- A razão para isto é que se ΔH_m não for suficientemente positivo T_c será muito baixo e a cinética de decomposição será muito lenta e o sistema permanecerá como uma solução sólida metaestável.

Cinética é a razão para os Diagramas de fase normalmente não ser precisos para temperaturas baixas

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem **estrutura cristalina diferente**

- Vejamos um digrama típico de ΔG_m



Duas soluções terminais

Uma fase intermediária
hipotética

Qual seria a cara do
diagrama de fase neste
caso?

β Será estável a alguma
temperatura?

Fig. 11.7 Free energy of solid phases having different crystal structures.

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

- Note que ΔG_m é negativo na composição c
- β é mais estável que A e B puros
- Mas, devemos nos perguntar se alguma combinação de fases é mais Estável (menor energia livre do sist.)
- Do diagrama é claro que para $a < X_B < b$ o menor valor de ΔG_m é obtido para uma mistura de α e γ .
- Para β ser estável sua energia livre precisa estar abaixo da linha tracejada (equilíbrio α e γ)
- Vejamos um diagrama com fase intermediária.....

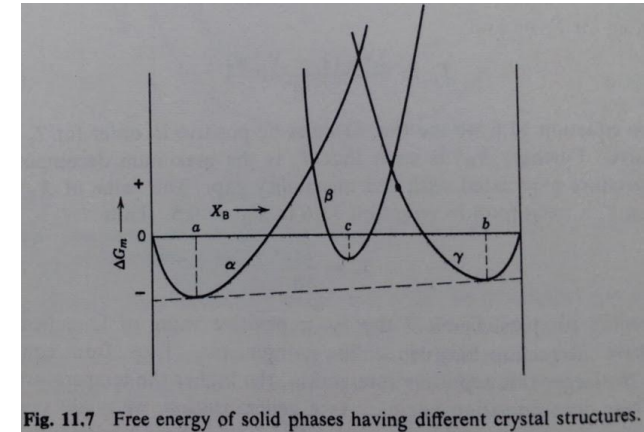


Fig. 11.7 Free energy of solid phases having different crystal structures.

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

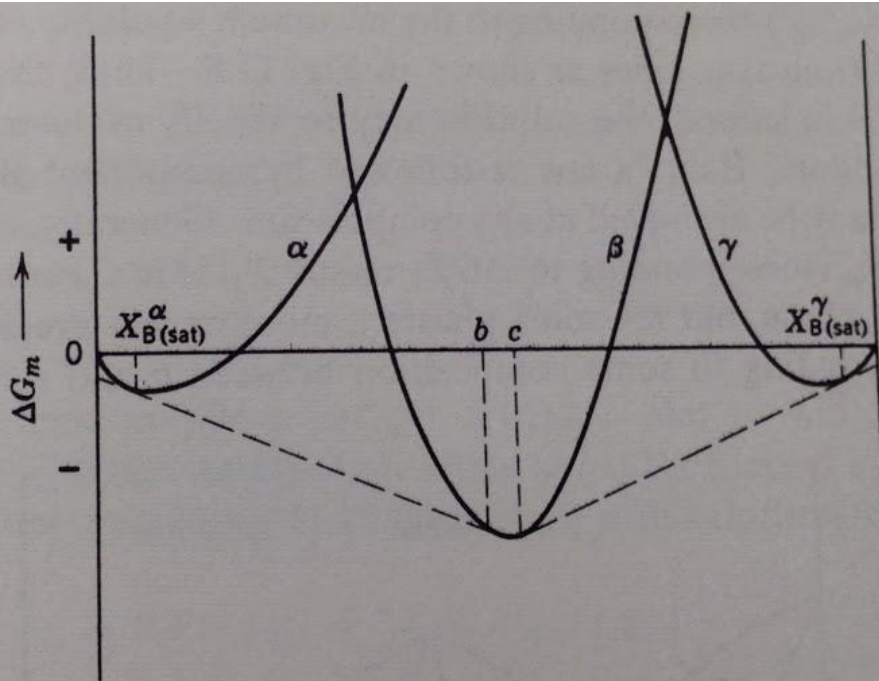


Fig. 11.8 Free energy versus composition diagram showing intermediate phase.

Apesar da composição de β variar pouco, uma grande variação de $\mu_B - \mu_B^\bullet$ e consequentemente de a_B pode ocorrer neste intervalo de composição

O valor de $\mu_B - \mu_B^\bullet$ em β com composição de equilíbrio entre α e β é consideravelmente diferente do valor quando γ e β estão em equilíbrio

Podemos ter uma variação de uma ordem de grandeza no valor de a_B para uma pequena variação de composição

Podemos observar:

- | | |
|---|----------------------------|
| a) $X_B < X_B^{\alpha(\text{sat})}$ | α estável |
| b) $X_B^{\alpha(\text{sat})} < X_B < b$ | $\alpha + \beta$ coexistem |
| c) $b < X_B < c$ | β estável |
| d) $c < X_B < X_B^{\gamma(\text{sat})}$ | $\beta + \gamma$ coexistem |
| e) $X_B > X_B^{\gamma(\text{sat})}$ | γ estável |

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

- Variação de a_A e a_B com a composição

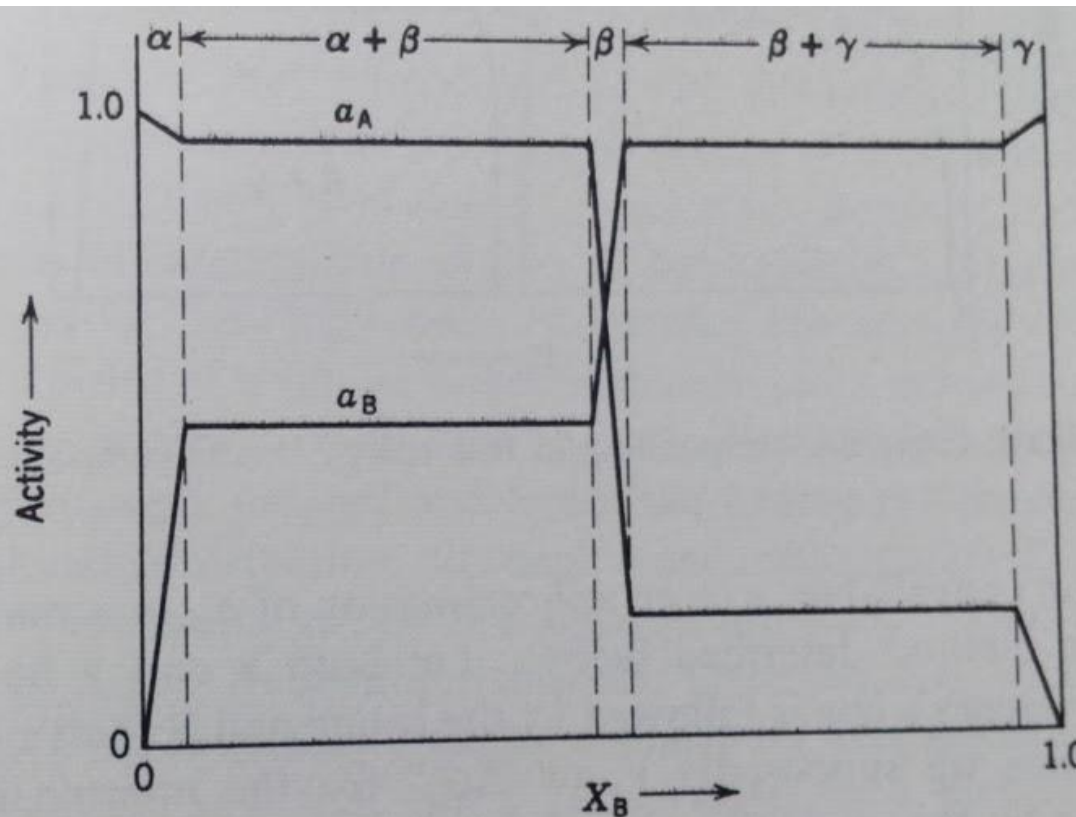
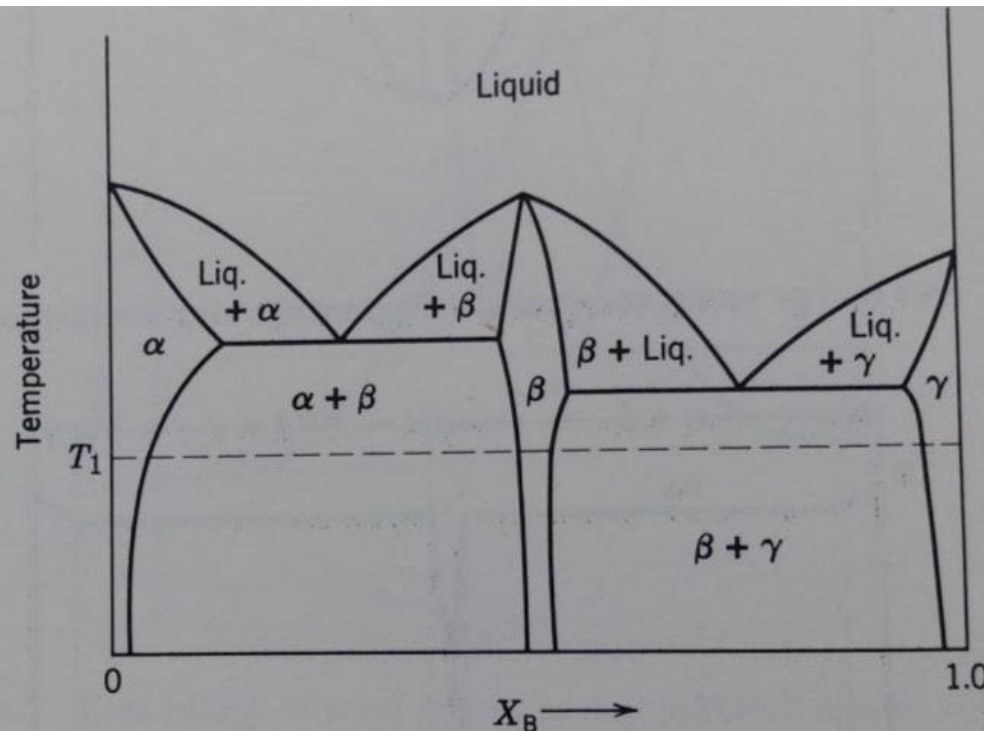


Fig. 11.9 Activity of components A and B versus composition for Fig. 11.8.

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

- Este seria o diagrama de fase típico para o caso apresentado



Quanto mais negativa for a energia livre de formação de β mais restritas serão as fase terminais

Fig. 11.10 Phase diagram corresponding to free energy versus composition diagram of Fig. 11.8.

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

- Frequentemente deseja-se conhecer a atividade do soluto nas soluções terminais de sistemas com fases intermediárias -> conhecendo a curva $\Delta G_m \times X_B$ -> a atividade é obtida da forma da curva
- Normalmente as curvas de $\Delta G_m \times X_B$ não estão disponíveis para a fase intermediária (normalmente se conhece apenas um valor médio entre b e c)

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

- Neste caso uma aproximação de a_B pode ser feita da seguinte forma:
 - Considera-se que para α e γ a lei de Henry se aplica ao soluto e a lei de Raoult ao solvente.
 - Como conhecemos ΔG_f^\bullet da fase intermediária próximo de α , como ela está em equilíbrio com α vamos considerá-la
 - Necessitaremos de $(\mu_B - \mu_B^\bullet)$ em α_{sat} para obter a_B , e γ_B^\bullet em α . Vamos assumir que ΔG_f^\bullet da fase intermediária de composição b é o mesmo do valor médio disponível

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

- Para α saturada

$$\Delta G_m^\alpha = RT \left[(1 - X_{Bsat}^\alpha) \ln(1 - X_{Bsat}^\alpha) + X_B \ln a_B \right]$$

- A inclinação de ΔG_m x X_B para α na composição a será

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_B} = \frac{\Delta G_f^\bullet - \Delta G_m^\alpha}{b - X_{Bsat}^\alpha}$$

- Sabemos que $\mu_B - \mu_B^\bullet = \Delta G_m + (1 - X_B) \frac{\partial \Delta G_m^\alpha}{\partial X_B}$

Calculo de
propriedade parcial
molar

- Substituindo

$$\mu_B - \mu_B^\bullet = \Delta G_f^\bullet + (1 - b) \frac{\Delta G_f^\bullet - \Delta G_m^\alpha}{b - X_{Bsat}^\alpha} = RT \ln a_B$$

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

- Para soluções “restritas” $|\Delta G_m^\alpha| \ll |\Delta G_f^\bullet|$ e pode ser desconsiderado, logo

$$RT \ln a_B = RT \ln \gamma_B^\bullet + RT \ln X_{Bsat} \cong \frac{1 - X_{Bsat}^\alpha}{b - X_{Bsat}^\alpha} \Delta G_f^\bullet$$

$$\gamma_B^\bullet = \frac{1}{X_{Bsat}} \exp \left(\frac{1 - X_{Bsat}^\alpha}{b - X_{Bsat}^\alpha} \frac{\Delta G_f^\bullet}{RT} \right)$$

- Assim conhecendo a composição de α saturada e a energia de formação da fase intermediária, o coeficiente de atividade de B em α pode ser estimado. Entretanto, frequentemente não se tem ΔG_f^\bullet

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

- O calor de formação normalmente foi avaliado
- A entropia de formação é composta de uma parcela de mistura e uma parcela vibracional
- Normalmente o termo de mistura é próximo de ZERO, pois as fases intermediárias tem forte tendência a ordem.
- A parcela vibracional pode ser significativa, mas normalmente é pequena
- Como aproximação podemos escrever

$$\Delta G_f^\bullet \cong \Delta H_f^\bullet$$

Válido principalmente para fases intermediárias bastante estáveis

Energia livre versus composição:

Caso onde A e B tem estrutura cristalina diferente

- Suponha agora a existência de β metaestável
 - A energia livre desta estrutura será mais positiva que a fase estável.
 - A tangente $\alpha \beta$ será mais horizontal e X_{Bsat}^{α} será maior
 - Como já discutimos no capítulo anterior -> A solubilidade de fases metaestáveis é sempre maior que em fases estáveis

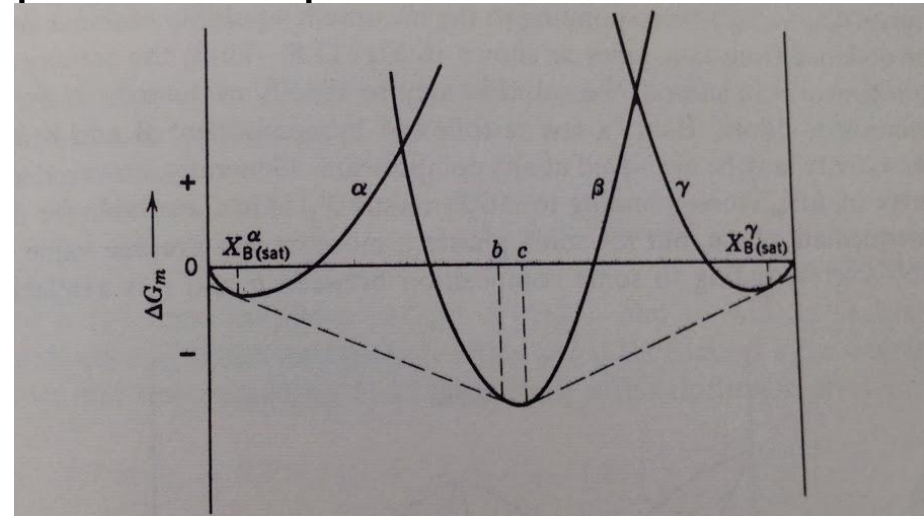


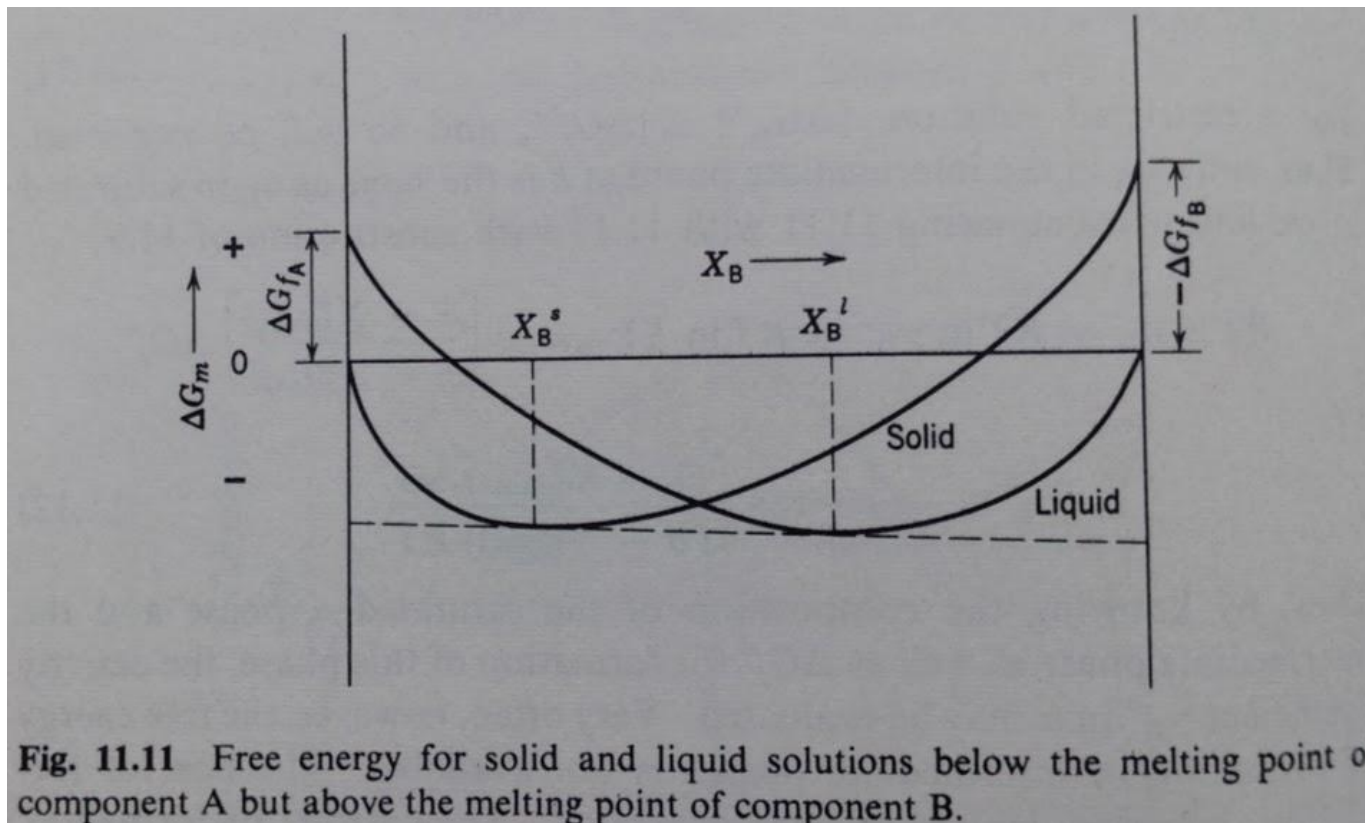
Fig. 11.8 Free energy versus composition diagram showing intermediate phase.

Linhas *Solidus* e *Liquidus* para uma solução ideal

- Considera agora dois componentes, A e B, formando solução ideal no estado líquido e sólido.
 - Intuitivamente podemos imaginar que para este sistema a linha *solidus* e *liquidus* irão se “fundir” -> veremos que isto não ocorre
- Considere as curvas de energia livre para uma temperatura acima de $T_{m.p.}$ de B e abaixo de $T_{m.p.}$ de A
 - Estados padrão -> sólido puro para A e líquido puro para B

Linhas *Solidus* e *Liquidus* para uma solução ideal

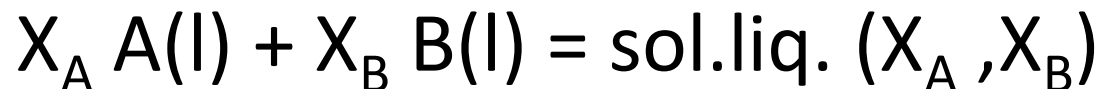
- Curvas de energia livre neste caso



- Vamos agora aplicar a termodinâmica

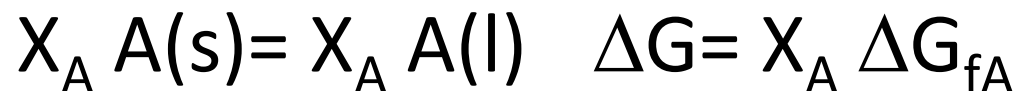
Linhas *Solidus* e *Liquidus* para uma solução ideal

- Para Sol. Ideal temos a reação:

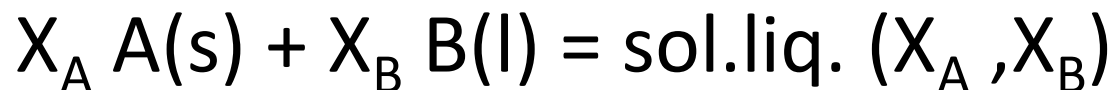


$$\Delta G_m = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

- Como o estado padrão de A é sólido precisamos considerar a reação:



- Adicionando



$$\Delta G_m^l = X_A^l \Delta G_{fA} + RT(X_A^l \ln X_A^l + X_B^l \ln X_B^l)$$

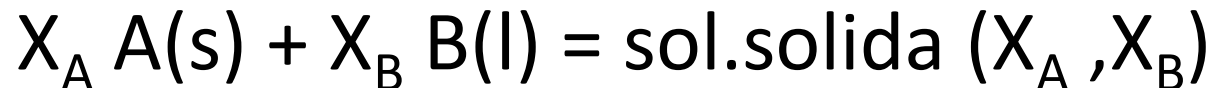
Linhas *Solidus* e *Liquidus* para uma solução ideal

- Para Sol. Sólida:

$$X_A A(s) + X_B B(s) = \text{sol.sólida } (X_A, X_B) \quad \Delta G_m = RT(X_A^s \ln X_A^s + X_B^s \ln X_B^s)$$

$$X_B B(l) = X_B B(s) \quad \Delta G = -X_B^s \Delta G_{fB}$$

- Adicionando



$$\Delta G_m^s = -X_B^s \Delta G_{fB} + RT(X_A^s \ln X_A^s + X_B^s \ln X_B^s)$$

- Mostramos que podemos aproximar

$$\Delta G_{fB} = \Delta H_{fB} \left(1 - \frac{T}{T_{m.p.B}} \right) \quad \Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} \left(1 - \frac{T}{T_{m.p.A}} \right)$$

Linhas *Solidus* e *Liquidus* para uma solução ideal

- No equilíbrio, o potencial químico de B é o mesmo no líquido e no sólido, logo a inclinação (derivada) também é igual

$$\frac{\partial \Delta G_m^s}{\partial X_B} = \frac{\partial \Delta G_m^l}{\partial X_B}$$

- Diferenciando e igualando

$$\Delta G_{fB} = \Delta H_{fB} \left(1 - \frac{T}{T_{m.p.B}} \right)$$

$$\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} \left(1 - \frac{T}{T_{m.p.A}} \right)$$

$$\Delta G_m^s = -X_B^s \Delta G_{fB} + RT (X_A^s \ln X_A^s + X_B^s \ln X_B^s)$$

$$\Delta G_m^l = X_A^l \Delta G_{fA} + RT (X_A^l \ln X_A^l + X_B^l \ln X_B^l)$$

$$-\ln \frac{X_B^s}{X_B^l} + \ln \frac{X_A^s}{X_A^l} = \frac{\Delta H_{fA}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m.p.A}} \right) - \frac{\Delta H_{fB}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m.p.B}} \right)$$

Linhas *Solidus* e *Liquidus* para uma solução ideal

- Temos dois termos desconhecidos em

$$-\ln \frac{X_B^s}{X_B^l} + \ln \frac{X_A^s}{X_A^l} = \frac{\Delta H_{fA}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m.p.A}} \right) - \frac{\Delta H_{fB}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m.p.B}} \right)$$

Aproximando-se de $T_{m.p.A}$

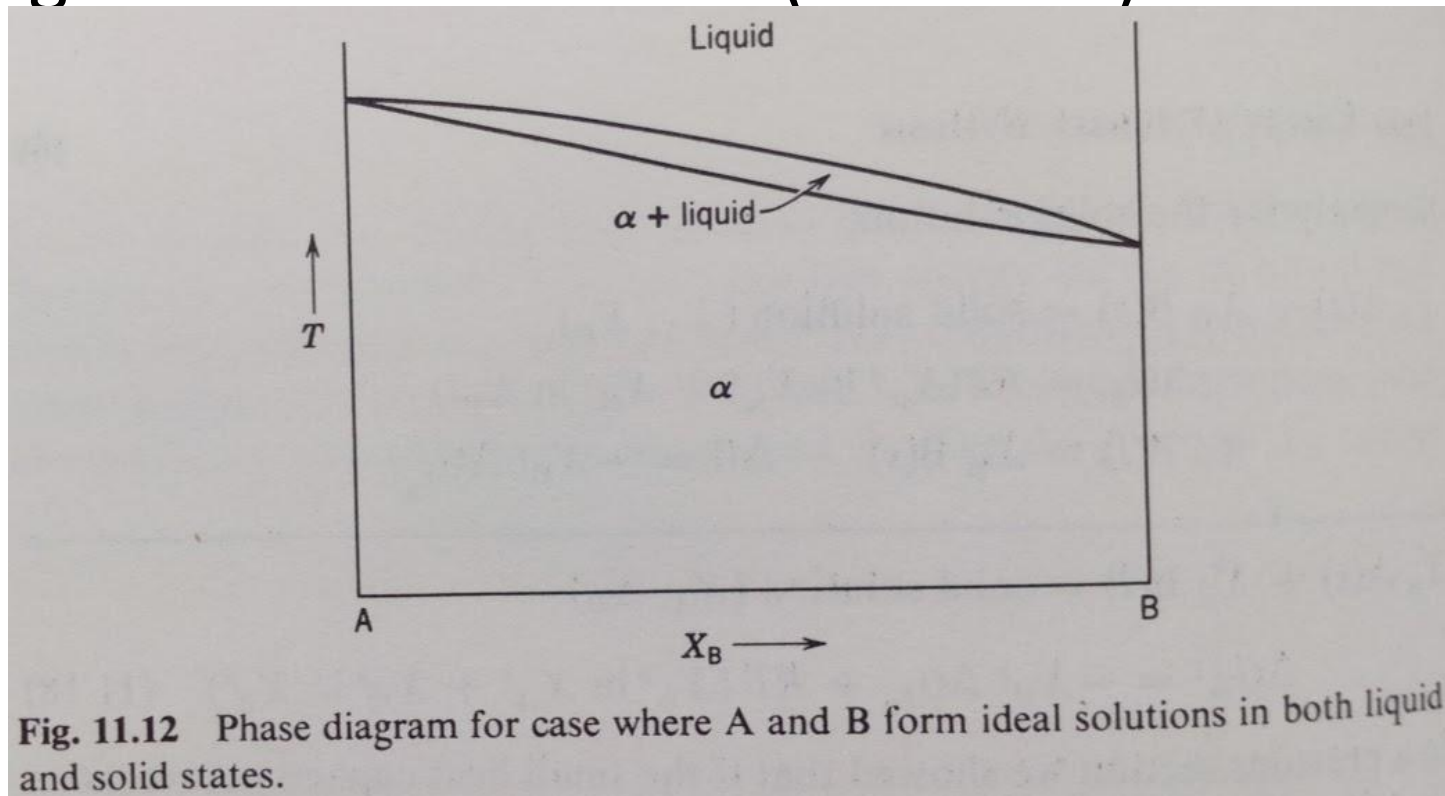
$$\ln \frac{X_A^s}{X_A^l} \rightarrow 0 \quad \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m.p.A}} \right) \rightarrow 0 \quad \therefore \ln \frac{X_B^s}{X_B^l} = \frac{\Delta H_{fB}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m.p.B}} \right)$$

Para o outro extremo do diagrama

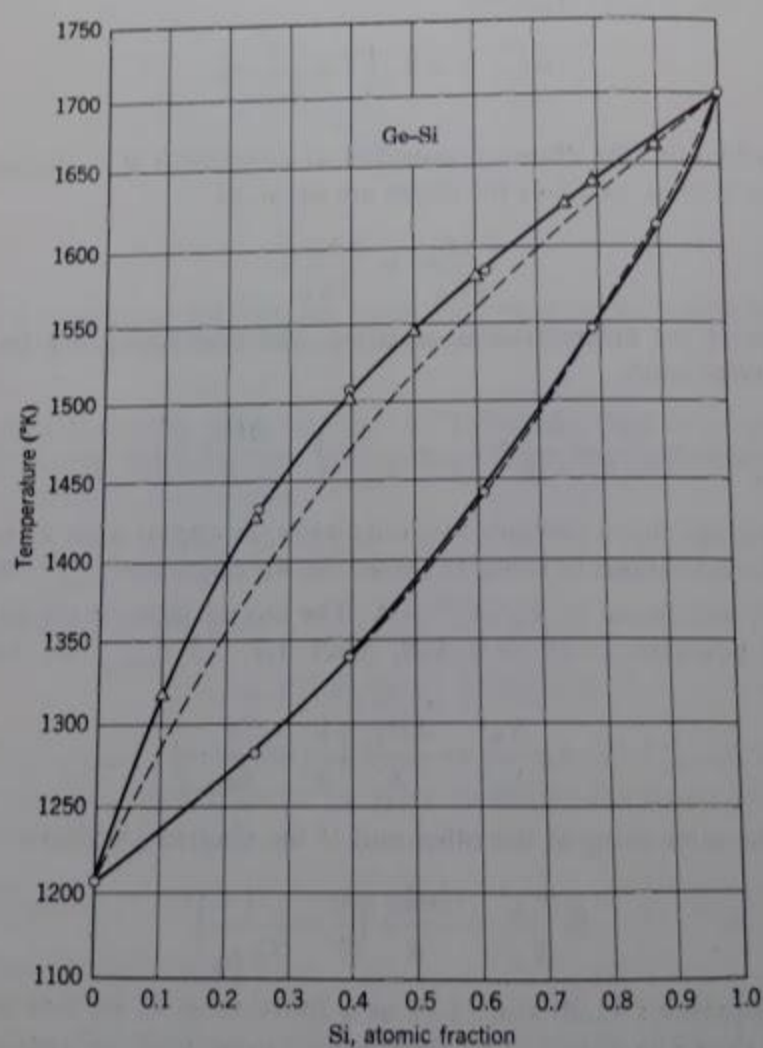
$$\ln \frac{X_A^s}{X_A^l} = \frac{\Delta H_{fA}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m.p.A}} \right)$$

Linhas *Solidus* e *Liquidus* para uma solução ideal

- Resolvendo para várias T , encontramos o diagrama de fase abaixo (isomorfo)



Linhas *Solidus* e *Liquidus* para uma solução ideal



- Comparação entre resultados teóricos e experimentais -> boa concordância
- Provavelmente Ge e Si se aproximam de uma sol. ideal

Fig. 11.13 Phase diagram for the nearly ideal Ge-Si system. Solid line, experimental; dashed line, calculated. From C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem.*, 57, 827 (1953).

Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- Aparentemente não existe muita similaridade entre um diagrama em que a fase sólida apresenta solubilidade total e um diagrama eutético
- Entretanto, termodinamicamente, estes diagramas somente se diferenciam em “grau” mas não em aspectos fundamentais sobre a natureza dos componentes
- Vamos agora tirar a restrição de solução ideal e considera o caso onde ΔH_m é negativo.

Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- Consideremos inicialmente ΔH_m mais negativo para o sólido que para o líquido $\rightarrow T_1$ bem abaixo do ponto de fusão \rightarrow neste caso teríamos:

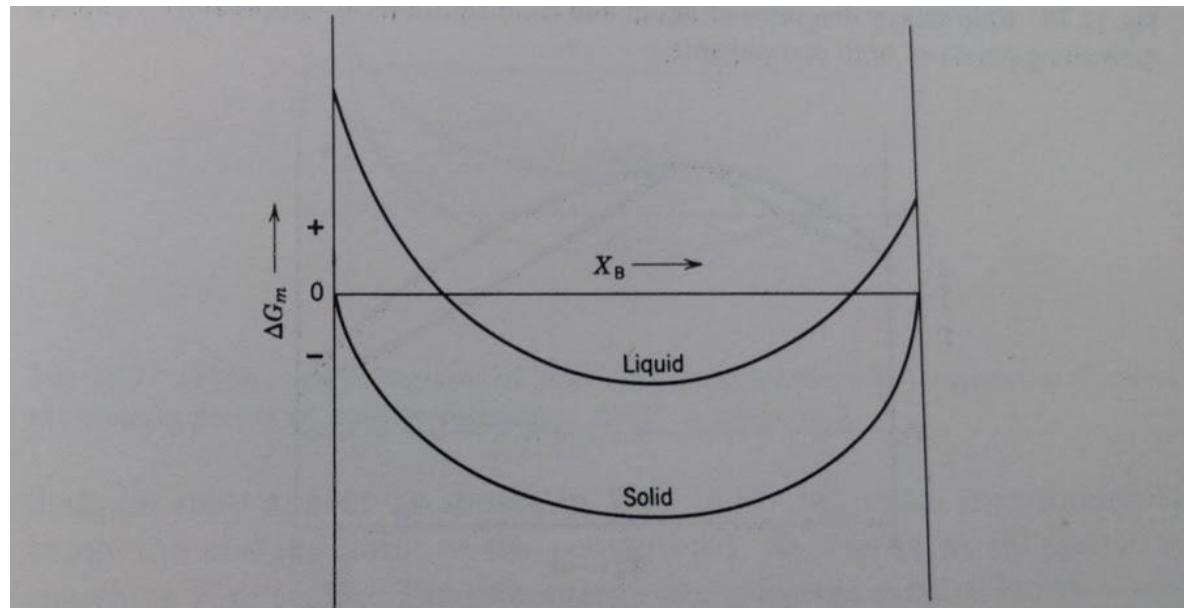
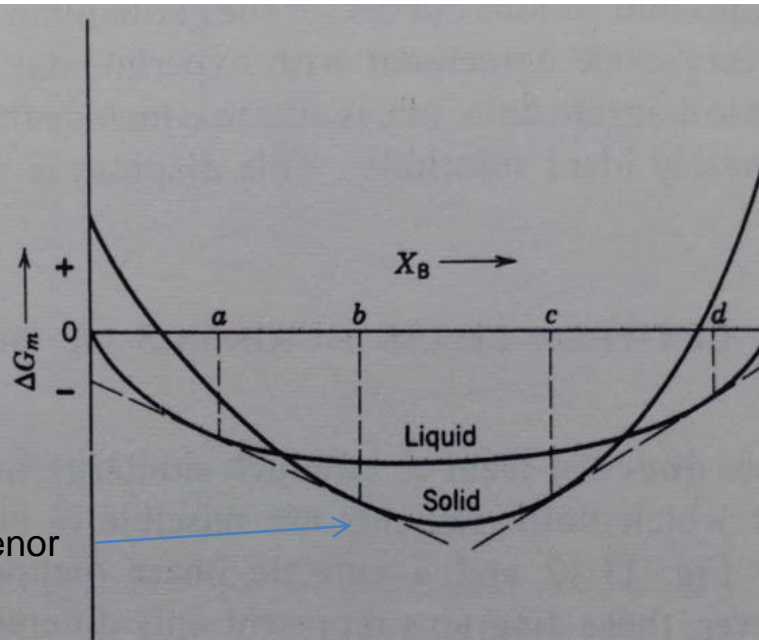


Fig. 11.14 Free energy diagrams of liquid and solid solutions at temperature T_1 below melting points of A and B; ΔH_m^s more negative than ΔH_m^l .

Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- Para T_2 , acima do ponto de fusão dos componentes teríamos:



$X_B < a$ líquido estável
 $a < X_B < b$ líquido e sólido coexistem
 $b < X_B < c$ sólido estável
 $c < X_B < d$ sólido e líquido coexistem
 $d < X_B$ líquido estável

Temos um aumento do ponto de fusão

O sólido pode apresentar menor energia livre

Fig. 11.15 Free energy diagrams of liquid and solid solutions at temperature T_2 above the melting points of both components.

Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- O diagrama de fase seria do tipo:

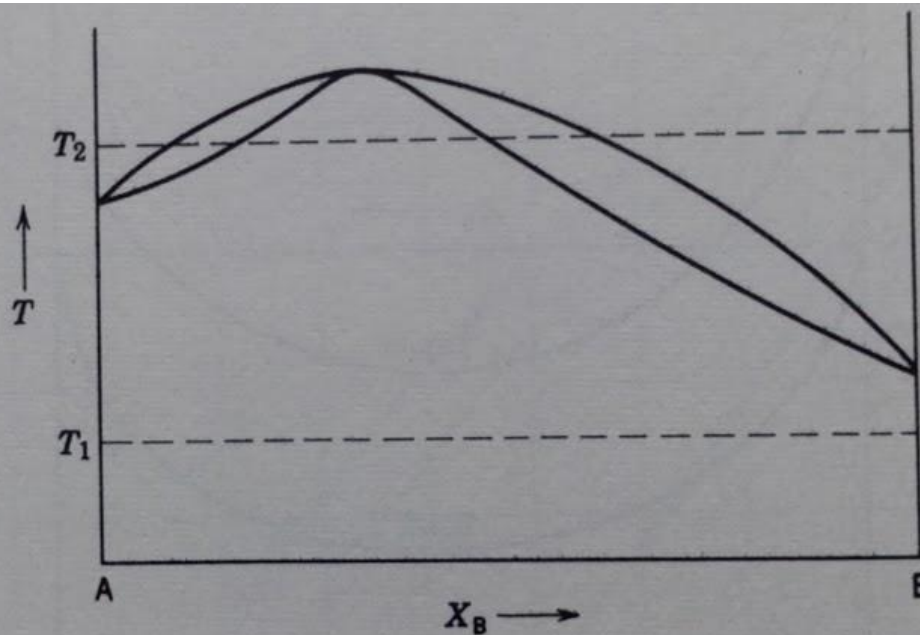
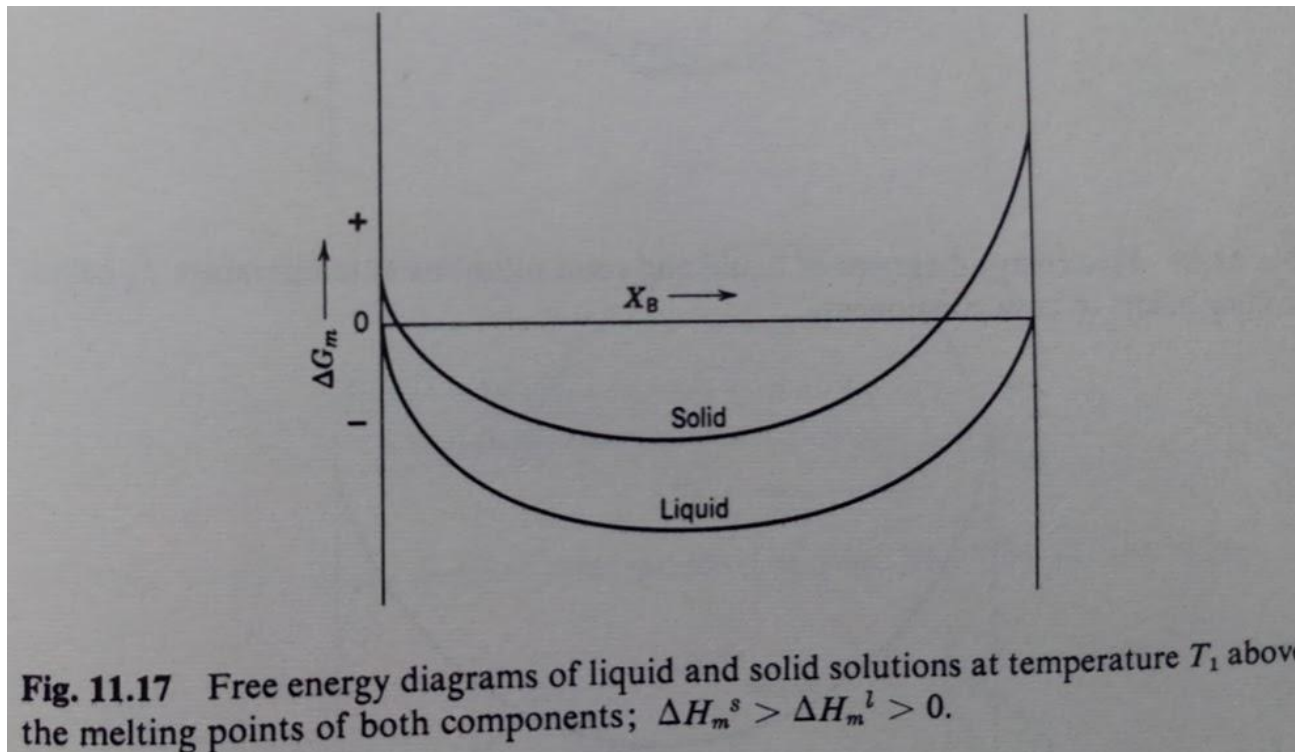


Fig. 11.16 Phase diagram corresponding to free energy curves of Figs. 11.14 and 11.15.

Podemos entender este diagrama pela abordagem quasequímica $\rightarrow \Delta H_m$ negativo reflete interação atrativa, com ΔH_m mais negativo no sólido que no líquido, esta atração seria mais pronunciada no sólido. Devido a energia de ligação mais elevada a temperatura de fusão se eleva

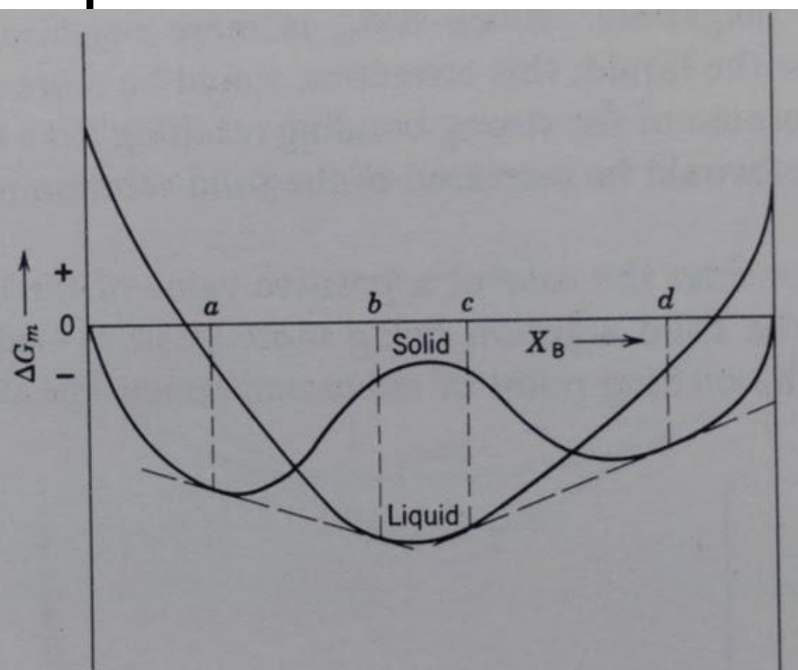
Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- Consideramos agora o caso de ΔH_m positivo, sendo mais positivo para solução sólida que para a líquida. Acima do ponto de fusão teríamos:



Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- Para T_2 abaixo do ponto de fusão dos componentes teríamos:



$X_B < a$	sólido estável
$a < X_B < b$	sólido e líquido coexistem
$b < X_B < c$	líquido estável
$c < X_B < d$	líquido e sólido coexistem
$d < X_B$	sólido estável

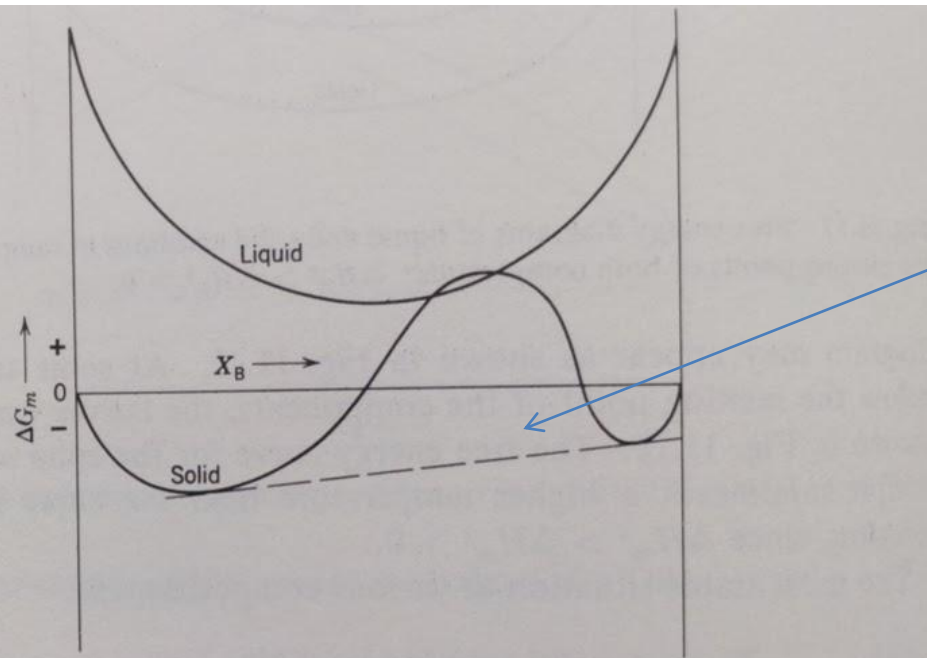
Neste caso existe um mínimo ponto de fusão

Da abordagem quase química, isso é resultado de uma repulsão entre átomos dissimilares -> "enfraquecendo as ligações no cristal"

Fig. 11.18 Free energy diagrams of liquid and solid solutions at temperature T_2 below melting points of both components.

Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- Para T_3 ainda mais baixa teríamos

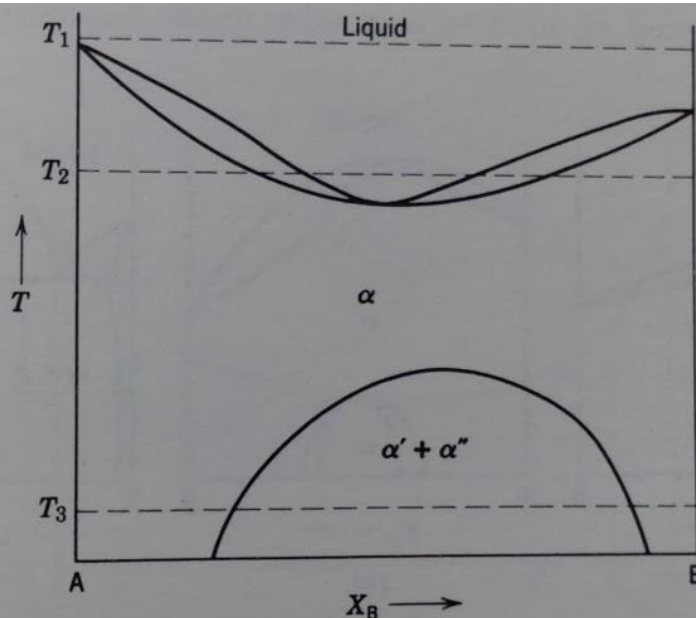


Nesta temperatura apareceria um *gap* de miscibilidade

Fig. 11.19 Free energy diagrams of liquid and solid solutions at temperature T_3 below T_2 .

Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- O diagrama de fase associado a esta situação é:



Se ΔH_m for ainda mais positivo o mínimo do ponto de fusão é reduzido ainda mais se a T_c do *gap* de miscibilidade aumenta, até se encontrar e formar um eutético.

Fig. 11.20 Phase diagram corresponding to Figs. 11.17, 11.18, and 11.19.

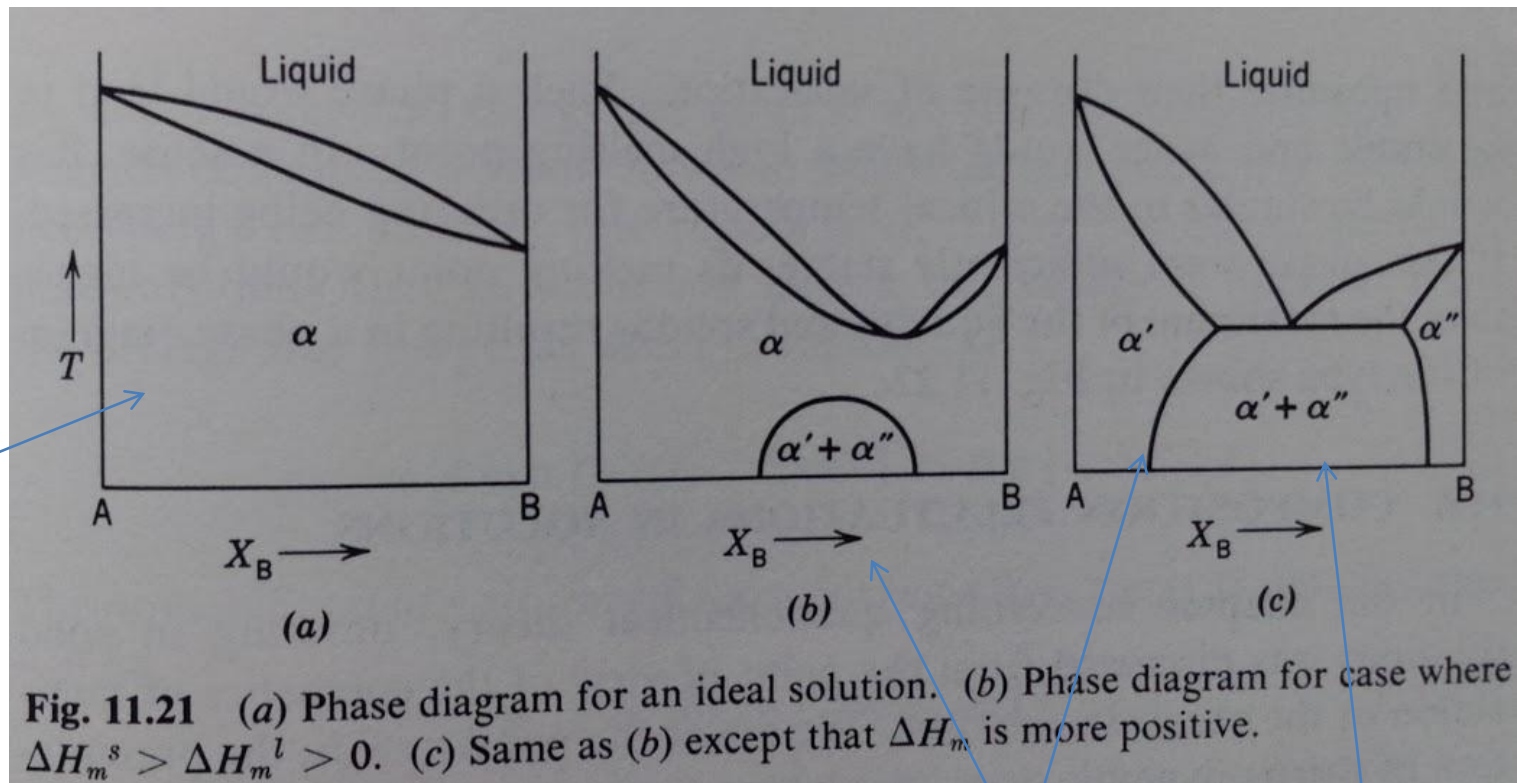
Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- As figuras abaixo mostram esta variação de

ΔH_m

Sol. Ideal

$$\Delta H_m^s = \Delta H_m^l = 0$$

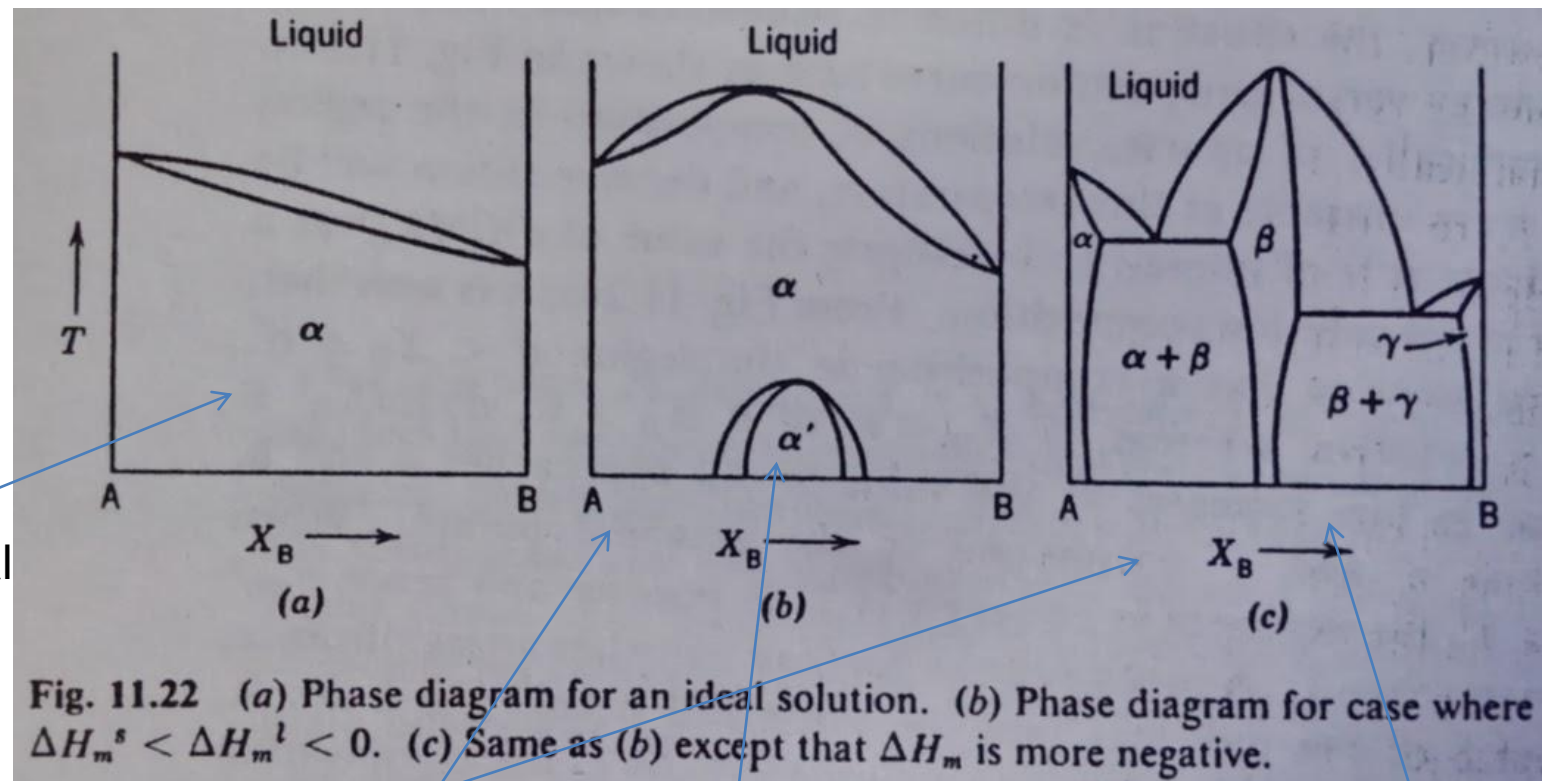


$$\Delta H_m^s > \Delta H_m^l$$

ΔH_m^s mais positivo

Relação entre diagramas de fase de diferentes tipos

- A situação oposta, $\Delta H_m < 0$,



$\Delta H_m^s < \Delta H_m^l$
 Maior $T_{m.p.}$

Tendência a ordem
 Sol. Ordenada

ΔH_m mais negativo
 Maximiza ligação entre dissimilares
 Mudança de estrutura (< distância entre átomos)

Flutuação de composição em soluções

- Na abordagem quasequímica tratamos o problema de ordem e desordem do ponto de vista de ligações interatômicas
- Podemos agora apresentar uma abordagem termodinâmica mais geral
- Os princípios que discutiremos serão importantes para transformações de fases
- A elevada temperatura os átomos encontram-se em movimento contínuo, resultando em configurações locais metaestáveis

Flutuação de composição em soluções

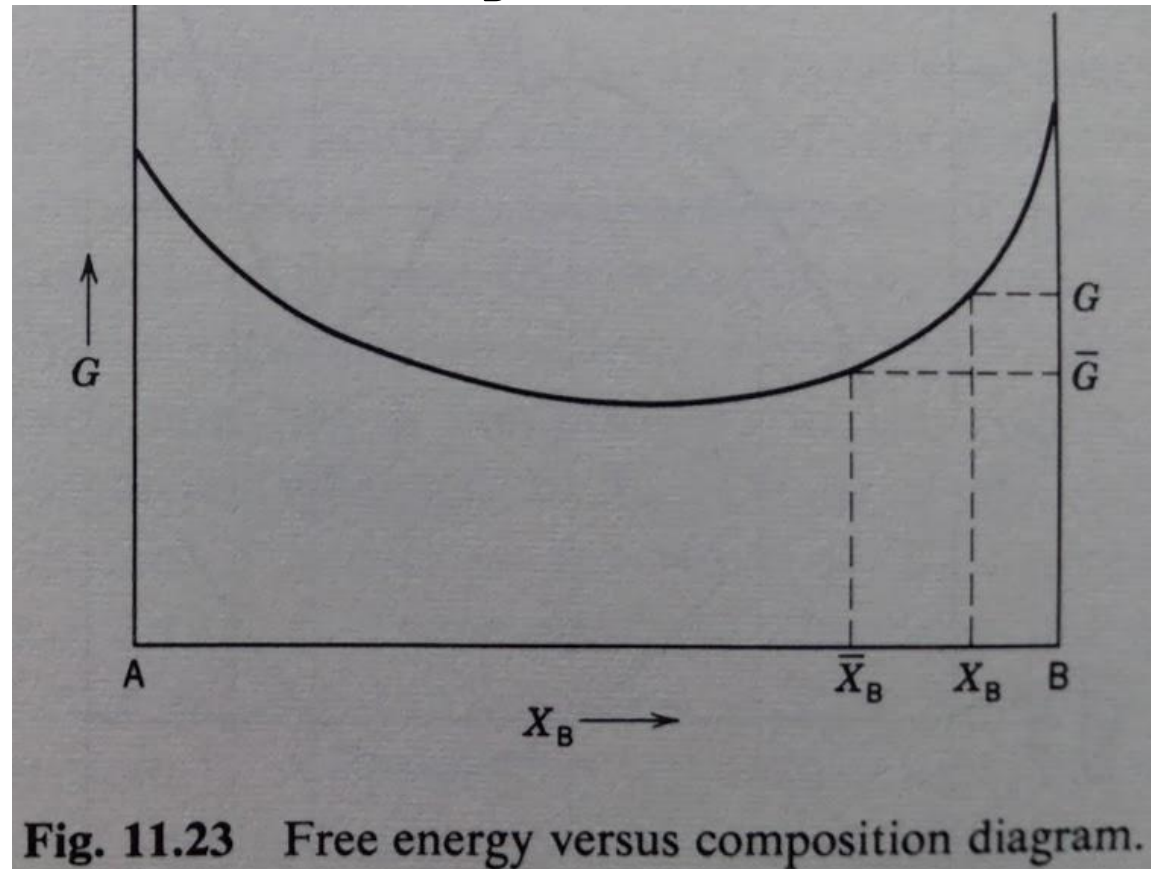
- Nos interessaremos agora com a probabilidade de uma região contendo n átomos de uma solução sólida homogeneia varia sua composição de ΔX_B em relação a \overline{X}_B
- Podemos perceber que este fenômeno é importante para o entendimento da transformação de fases, reação de decomposição ou precipitação. Para isto uma nova fase, de composição consideravelmente diferente, deve ser formada na solução inicial

Flutuação de composição em soluções

- Obviamente para isto uma pequena região rica em soluto deve estar presente na solução inicial
- Uma maneira disto ocorrer é pelo movimento aleatório de átomos levando a flutuações de composição deste tipo

Flutuação de composição em soluções

- Considere a curava de energia livre abaixo onde a composição média \bar{X}_B tem energia livre \bar{G} , por át.



Flutuação de composição em soluções

- Considere agora que uma região de n átomos de composição X_B é formada \rightarrow a energia livre por átomo nesta região é G
- Da estatística de Boltzmann, a probabilidade de um átomo ter a energia livre G , diferente a média \bar{G} , é

$$p_{\Delta G} = A \exp\left[-(G - \bar{G}) / kT\right] = A \exp\left[-\Delta G / kT\right]$$

- Para n átomos em G simultâneamente

$$p_{\Delta G}^n = A \exp\left[-n\Delta G / kT\right]$$

Flutuação de composição em soluções

- Para simplificar os cálculos, vamos considerar um ΔX_B pequeno, logo ΔG também será pequeno. Expandimos G em série de Taylor em torno de X_B

$$G = \bar{G} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 G}{dX_B^2} \right) (X_B - \bar{X}_B)^2 + \dots$$

- Como $|X_B - \bar{X}_B| \ll 1$, os termos de ordem maior que dois são desconsiderados

Flutuação de composição em soluções

- Substituindo

$$G = \bar{G} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 G}{dX_B^2} \right) (X_B - \bar{X}_B)^2$$

$$p_{\Delta G}^n = A \exp[-n\Delta G / kT]$$

$$p_{\Delta G}^n = A \exp \left[- \frac{n \left(\frac{d^2 G}{dX_B^2} \right)_{\bar{X}_B} (X_B - \bar{X}_B)^2}{2kT} \right]$$

Neste caso vemos que uma elevada probabilidade está associada com uma flutuação de composição com pequena variação da segunda derivada da energia livre

Flutuação de composição em soluções

- Novamente, por simplicidade, vamos assumir uma solução regular

$$G = X_A G_A^\bullet + X_B G_B^\bullet + X_A X_B \Omega + RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

$$\left(\frac{d^2 G}{dX_B^2} \right) = -2\Omega + \frac{RT}{X_B (1 - X_B)}$$

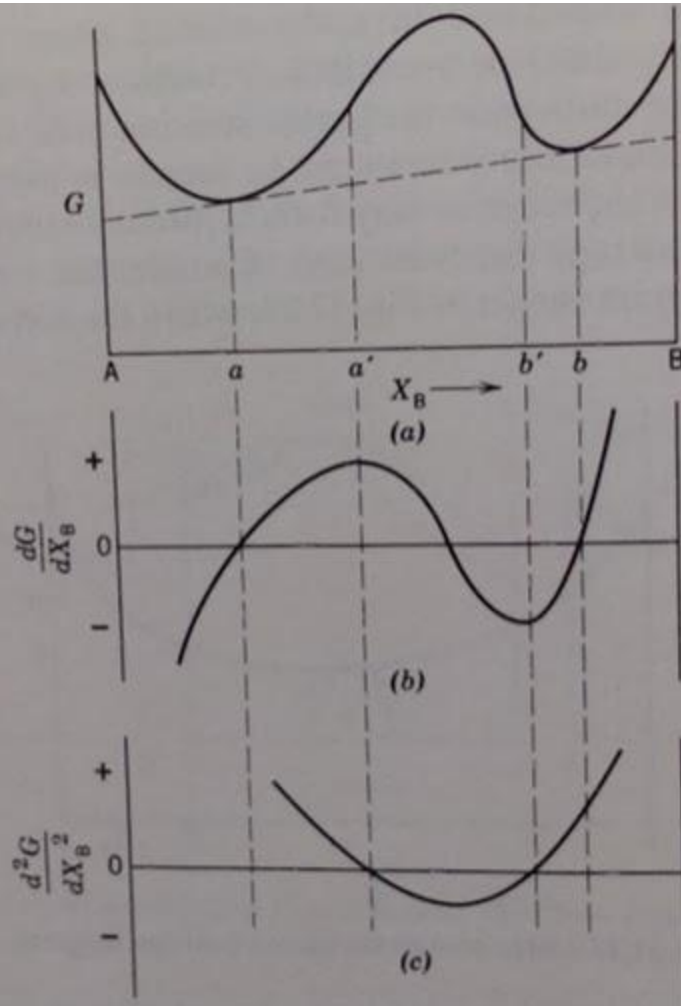
- Para uma dada composição e T

$$\left(\frac{d^2 G}{dX_B^2} \right)_{\bar{X}_B} = cte - 2\Omega$$

Flutuação de composição em soluções

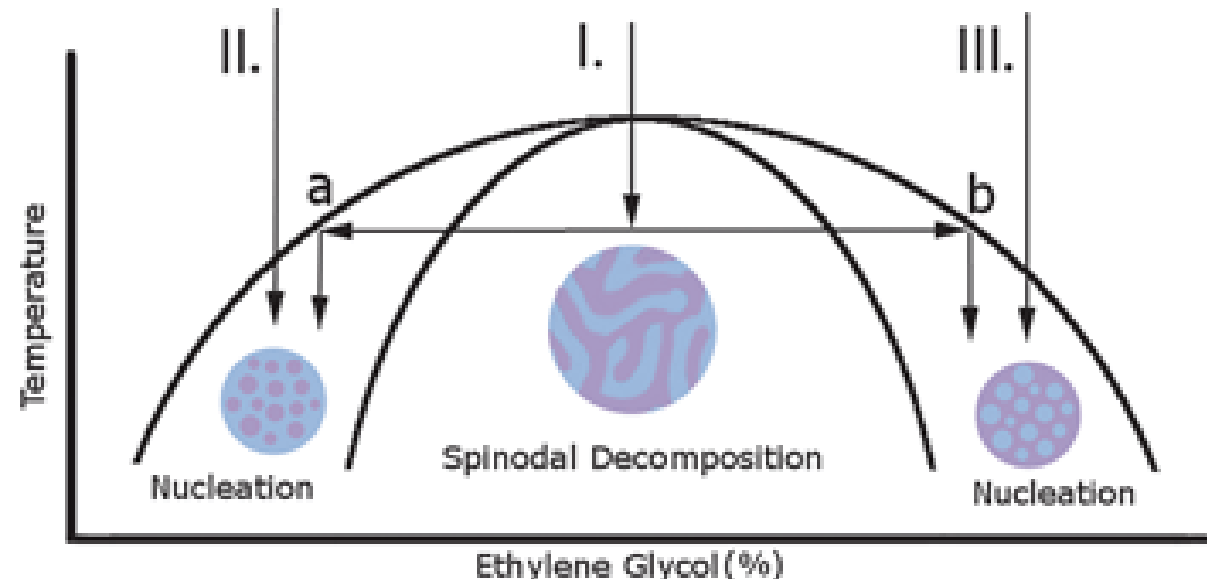
- Para solução exotérmica (Ω negativo), a segunda derivada é grande e a flutuação de composição não ocorrerá facilmente
- Para Ω positivo, a situação é diferente
- Considere o caso da figura a seguir

Flutuação de composição em soluções

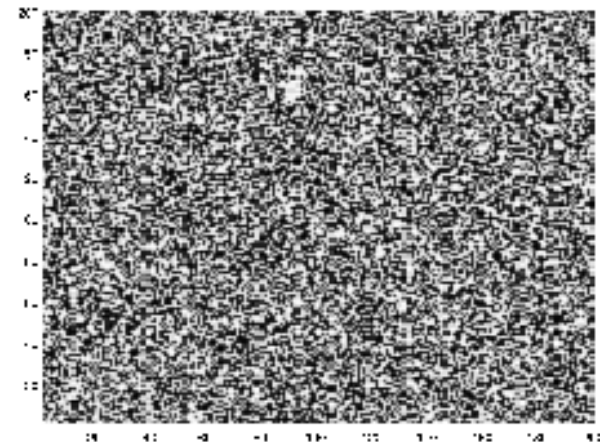


- Termodinamicamente, soluções com composição $a < X_B < b$ são instáveis e a decomposição é favorecida
- Assim, é interessante analisarmos a segunda derivada da energia livre
- Primeiramente, para soluções entre $a' < X_B < b'$ a segunda derivada é negativa e para $X_B < a'$ e $X_B > b'$ ela é positiva
- a' e b' são os pontos espinodais
- Para $a' < X_B < b'$ a eq. de probabilidade tem expoente positivo \rightarrow forte probabilidade de ocorrer \rightarrow segregação rápida
- Fora deste intervalo o expoente é negativo \rightarrow menor probabilidade de flutuação

Fig. 11.24 (a) Free energy versus composition diagram for case where $\Delta H_m > 0$. (b) First derivative of (a) as a function of composition. (c) Second derivative of (a) as a function of composition.



Transição espontânea, sem barreira



É importante lembrar

- Variação de energia livre para sistemas hererogêneos
- Curvas *solidus* e *liquidus* para uma solução ideal
- Interpretar o que ocorre nos diferentes tipos de diagramas de fase
- Importância da flutuação de composição e fatores importantes para sua ocorrência

Lista de exercícios

Apêndice 3 do livro, pg. 331:

11.1, 11.2, 11.3(desconsidera as linhas tracejadas, ver próximo slide), 11.4, 11.6

Resolver algebricamente entendendo todos os passos.

