

**Universidade de São Paulo  
Instituto de Física de São Carlos - IFSC**

## **Chapter 10**

### **Thermodynamics of Phase Diagrams**

**(DeHoff: *Thermodynamics in Materials Science*)**

**Prof. Dr. José Pedro Donoso**

# Capítulo 10

## 10.1 - $G - X$ diagrams

Reference states for ( $G - X$ ) curves

Two phase fields on binary phase diagrams. Spinodal region

## 10.2 - Thermodynamic models for binary phase diagrams

Ideal solution model for phase diagrams

Regular solution model for phase diagrams

The midrib curve

Example 10.1: estimate  $\Delta G_{zn}(\alpha\alpha \rightarrow \epsilon)$  na liga Cu -Zn

## Estados de referência para curvas $G - X$

O estado de referência deve ser definido para cada componente do sistema.

Solução líquida de componentes 1 e 2, a 1 atm e 750 K

Modelo de solução ideal: o estado de referência da componente 1 é *líquido 1 puro* a 750 K, 1 atm, e o da componente 2 é *líquido 2 puro* a 750 K, 1 atm

Solução sólida de componentes 1 e 2, a 1 atm e 750 K

Se usamos o modelo de solução ideal, fica implícito que o estado de referência para 1 é *sólido 1 puro* a 750 K, 1 atm, e que o de 2 é *sólido 2 puro* a 750 K, 1 atm

⇒ A comparação direta da energia das mistura das componentes 1 e 2 na solução sólida com as da solução líquida neste modelo, não é válida

Essa comparação exige que a escolha do estado de referência para a componente 1 (e 2) seja a mesma para a solução líquida e a solução sólida

## Gibbs free energy of mixing:

$$\Delta G^{\alpha}_{mix} \{\alpha; \alpha\} = X_1^{\alpha} (\bar{G}_1^{\alpha} - G_1^{0\alpha}) + X_2 (\bar{G}_2^{\alpha} - G_2^{0\alpha})$$

$$\Delta G^L_{mix} \{L; L\} = X_1^L (\bar{G}_1^L - G_1^{0L}) + X_2 (\bar{G}_2^L - G_2^{0L})$$



Indica a escolha dos estados de referência das componentes 1 e 2

## Como comparar estas duas energias?

Há 4 alternativas:

Estado de referência	I	II	III	IV
Solução $\alpha$	$\{\alpha; \alpha\}$	$\{\alpha; L\}$	$\{L; \alpha\}$	$\{L; L\}$
	ou	ou	ou	ou
Solução L	$\{\alpha; \alpha\}$	$\{\alpha; L\}$	$\{L; \alpha\}$	$\{L; L\}$

**I a IV:** o estado de referência da componente 1 é a mesma para ambas fases e o estado de referência da componente 2 é a mesma para ambas fases

**Exemplo:** escolhemos o estado de referência II:  $\{\alpha; L\}$

Precissamos calcular:

$$\Delta G^{\alpha}_{mix} \{\alpha; L\} = X_1^{\alpha} (\bar{G}_1^{\alpha} - G_1^{0\alpha}) + X_2^{\alpha} (\bar{G}_2^{\alpha} - G_2^{0L})$$

$$\Delta G^L_{mix} \{\alpha; L\} = X_1^L (\bar{G}_1^L - G_1^{0\alpha}) + X_2^L (\bar{G}_2^L - G_2^{0L})$$

Somando e subtraindo  $G_2^{0\alpha}$  :

$$\Delta G^{\alpha}_{mix} \{\alpha; L\} = X_1^{\alpha} (\bar{G}_1^{\alpha} - G_1^{0\alpha}) + X_2^{\alpha} (\bar{G}_2^{\alpha} - G_2^{0\alpha} + G_2^{0\alpha} - G_2^{0L})$$

Re-ordenando os termos:

$$\Delta G^{\alpha}_{mix} \{\alpha; L\} = X_1^{\alpha} (\bar{G}_1^{\alpha} - G_1^{0\alpha}) + X_2^{\alpha} (\bar{G}_2^{\alpha} - G_2^{0\alpha}) + X_2^{\alpha} (G_2^{0\alpha} - G_2^{0L})$$

$$\Delta G^{\alpha}_{mix} \{\alpha; L\} = \Delta G^{\alpha}_{mix} \{\alpha; \alpha\} + X_2^{\alpha}_{mix} \{\alpha; \alpha\} + X_2^{\alpha} \Delta G_2^{0L \rightarrow \alpha}$$

$\Delta G_2^{0L \rightarrow \alpha}$  mudança da energia livre quando 1 mol da componente 2 (pura) é transformada do líquido para a fase  $\alpha$

## Estado de referência II: $\{\alpha; L\}$

Para a solução  $\alpha$ :

$$\Delta G^{\alpha}_{mix} \{\alpha; L\} = \Delta G^{\alpha}_{mix} \{\alpha; \alpha\} + X_2^{\alpha}_{mix} \{\alpha; \alpha\} + X_2^{\alpha} \Delta G_2^{0L \rightarrow \alpha}$$

Para a solução líquida:

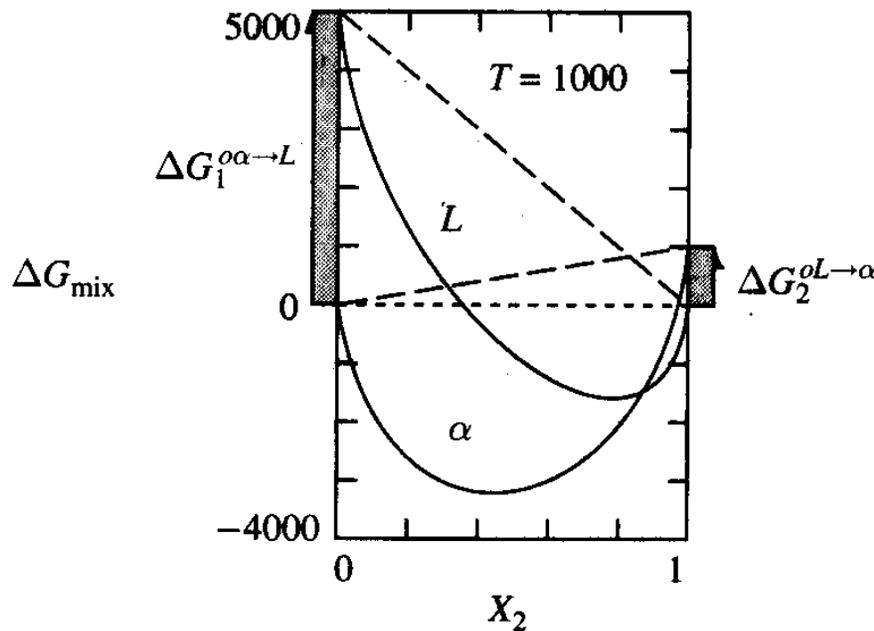
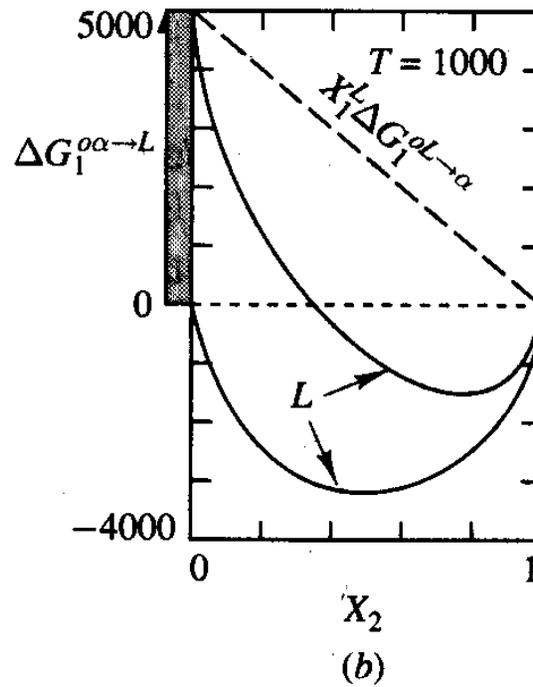
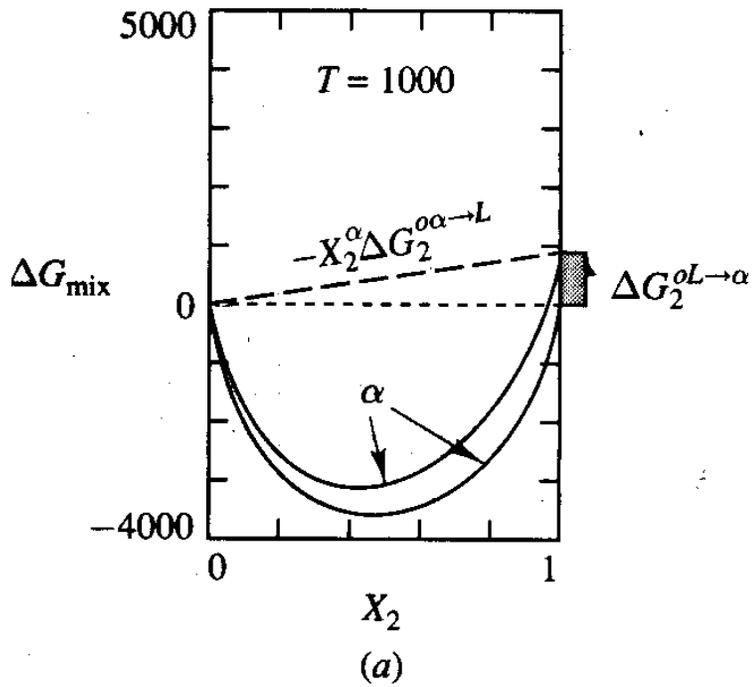
$$\Delta G^L_{mix} \{\alpha; L\} = \Delta G^{\alpha} \{L; L\} + X_2^{\alpha}_{mix} \{\alpha; \alpha\} + X_1^L \Delta G_1^{0\alpha \rightarrow L}$$

Os termos:  $\Delta G^{\alpha}_{mix} \{\alpha; \alpha\}$   $\Delta G^L_{mix} \{L; L\}$

podem ser calculados a partir dos modelos de soluções

$$\Delta G_{mix} = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad \text{Solução ideal}$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta G^{xs}_{mix} + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad \text{Solução real}$$

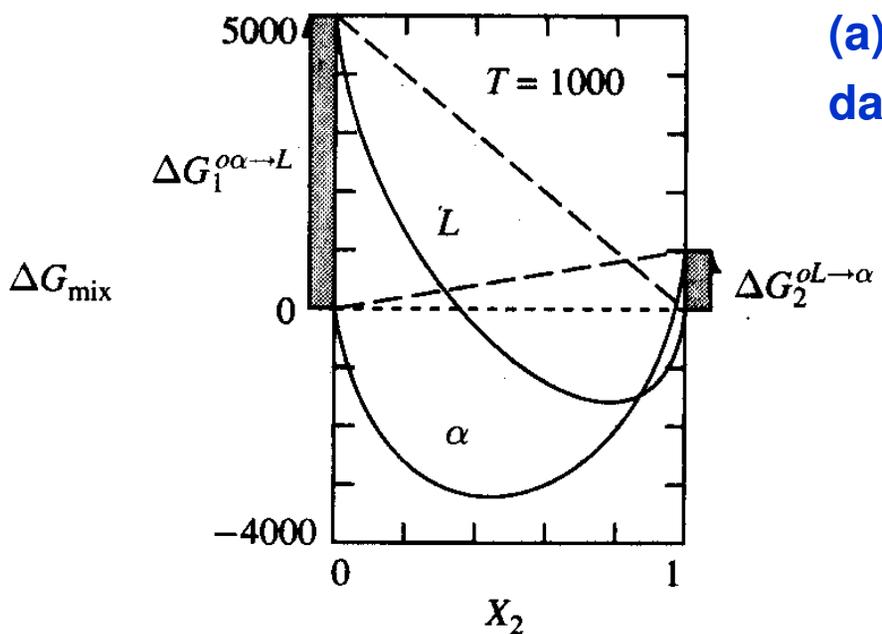
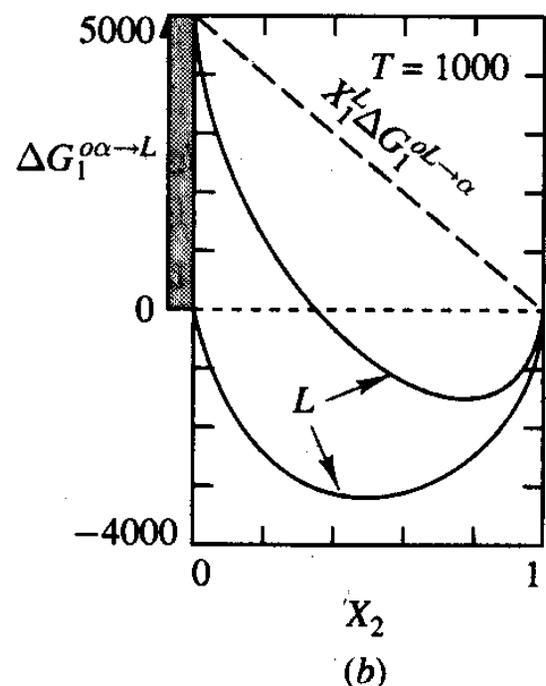
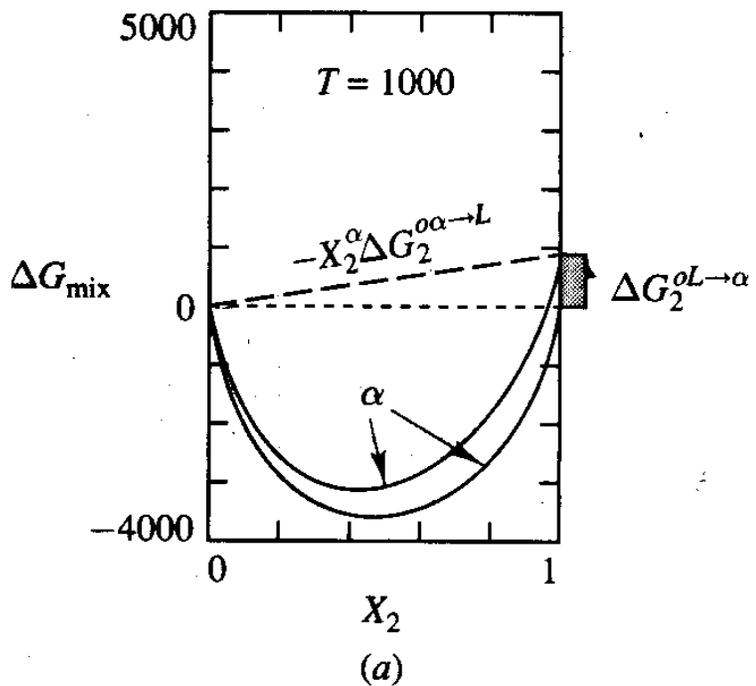


A figura ilustra o efeito da mudança do estado de referência da componente 2 na curva  $G - X_2$

(a) na solução sólida  $\alpha$

(b) na solução líquida.

A comparação é válida (c) porque os estados de referência agora são consistentes

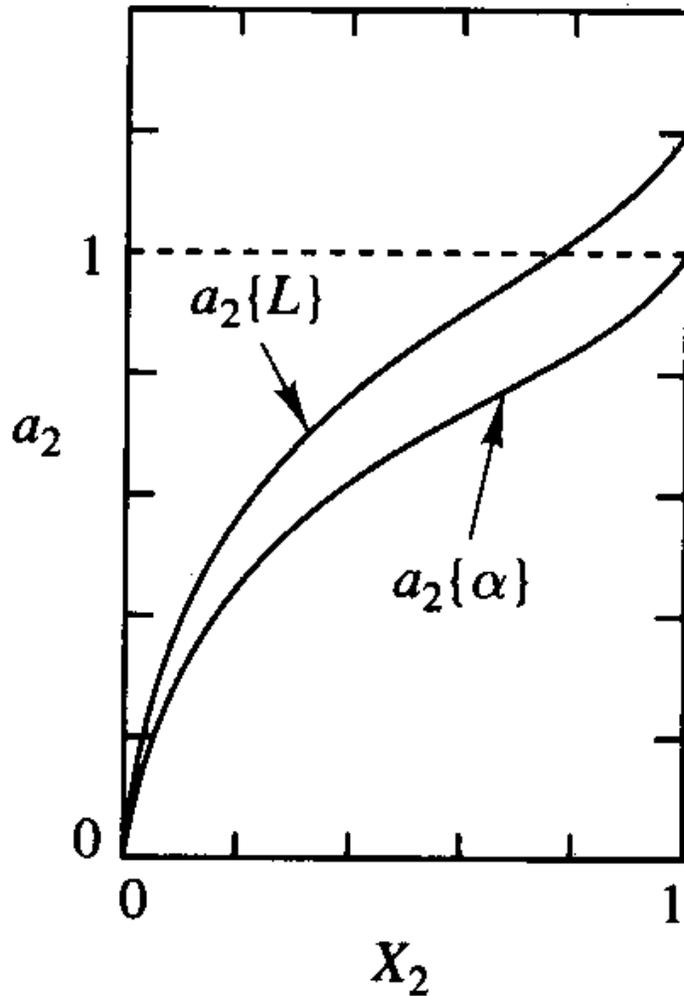


(a) Mudança do estado de referência da componente 2 para a fase  $\alpha$

$$\Delta G_{mix}(X_2 = 0) = 0$$

$$\Delta G_{mix}(X_2 = 1) = \Delta G_2^{oL \rightarrow \alpha}$$

Uma mudança do estado de referência para uma solução altera os valores das atividades das componentes na solução



Nova atividade:

$$a_2'^{\alpha} = a_2^{\alpha} e^{\Delta G_2^{0\beta \rightarrow \alpha} / RT}$$

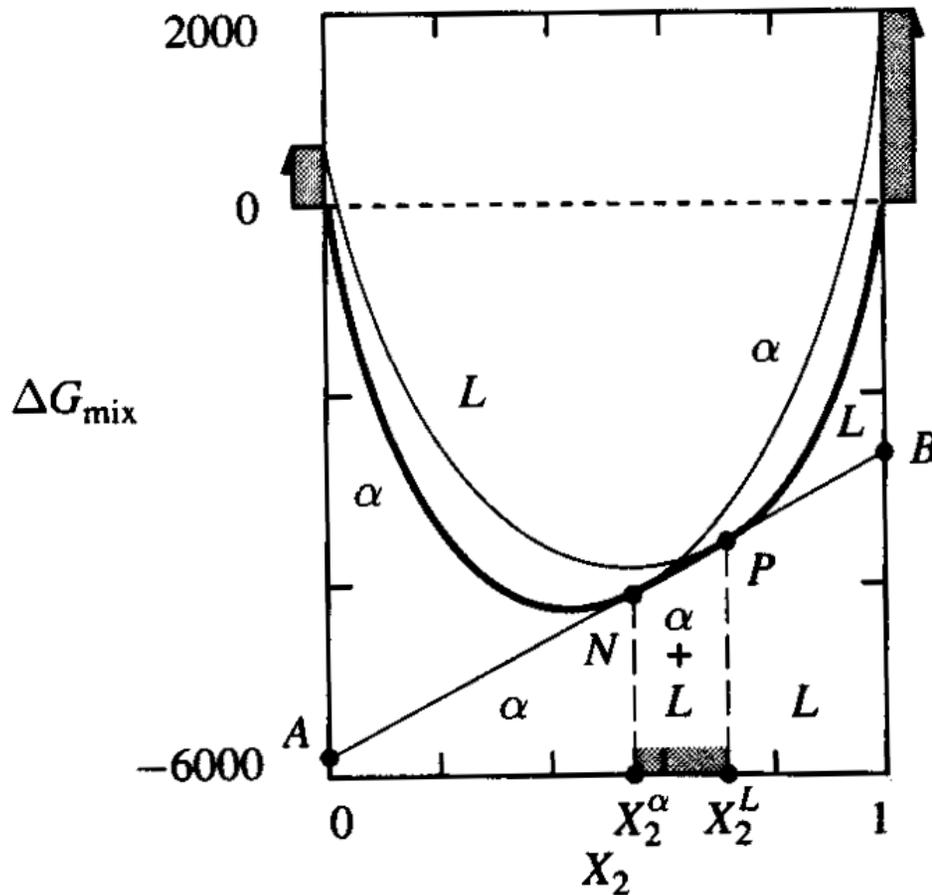
**Exemplo:** DeHoff, Prob. 10-3

Dada a energia livre de uma mistura:

$$\Delta G_{mix}\{L, L\} = 8400X_1X_2 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Calcular a atividade da componente 2 a 600 K no estado de ref.  $\{L, L\}$  e  $\{L, \alpha\}$

## Curva $G - X_2$ para duas fases com estados de referência consistentes



As condições para o equilíbrio químico das fases L e  $\alpha$  são satisfeitas apenas nos pontos **N** e **P** de composições  $X_2^L$  e  $X_2^\alpha$

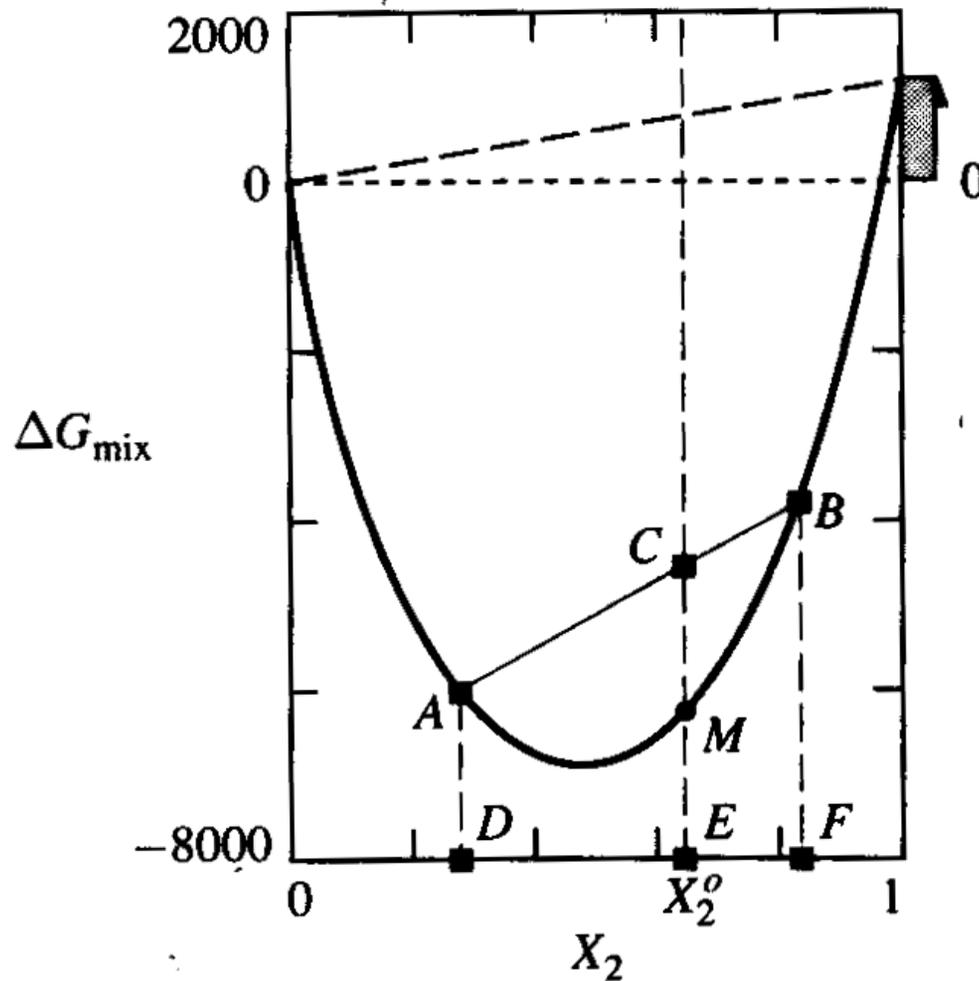
**Ponto A:** potencial químico da componente 1 na solução  $\alpha$  de composição  $X_2^\alpha$  e, ao mesmo tempo é o potencial químico da componente 1 na solução líquida de composição  $X_2^L$

$$\mu_1^\alpha(X_2^\alpha) - \mu_1^{0\alpha} = \mu_1^L(X_2^L) - \mu_1^{0\alpha}$$

$$\Rightarrow \mu_1^\alpha(X_2^\alpha) = \mu_1^L(X_2^L)$$

**Ponto B:**  $\mu_2^\alpha(X_2^\alpha) = \mu_2^L(X_2^L)$

## Curva $G - X_2$ para uma fase $\alpha$ sólida



O sistema é preparado na composição  $X_2^0$  a partir da mistura mecânica de duas soluções sólidas de energias livre **A** e **B**. Quantidades relativas:

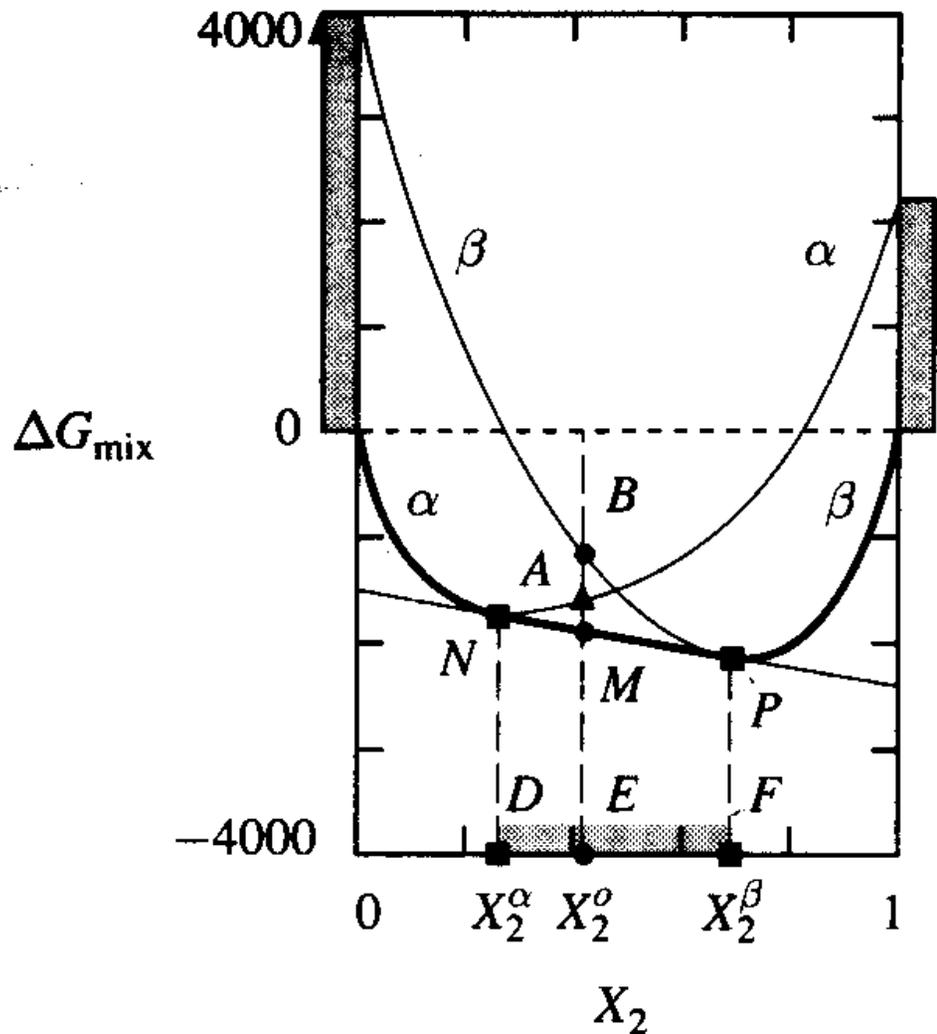
$$A \rightarrow \frac{EF}{DF} \qquad B \rightarrow \frac{DE}{DF}$$

A energia livre da mistura fica no ponto **C** da linha A-B. O ponto **M** representa a energia livre de uma solução sólida homogênea da mesma composição.

**M** tem menor energia livre do que a mistura mecânica de duas soluções. Ela é a mais baixa de todas as possíveis configurações

**Exemplo:** DeHoff Prob. 10-5

## Curva $G - X_2$ para duas fases sólidas, $\alpha$ e $\beta$



Os pontos **N** e **P** coexistem em equilíbrio  
Considerar o sistema na composição  $X_2^0$   
onde  $X_2^\alpha < X_2^0 < X_2^\beta$

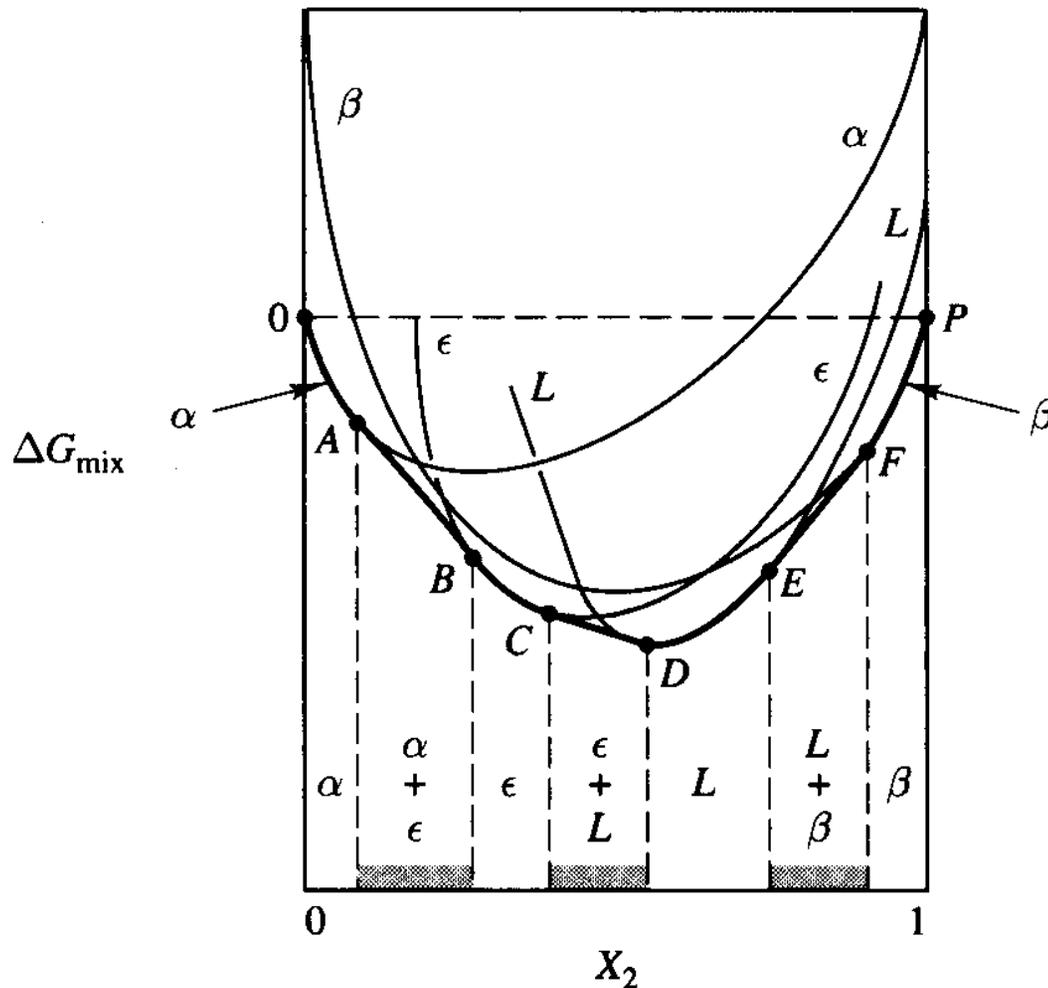
Uma mistura mecânica de  $\alpha$  e  $\beta$  nessas  
composições, terá  $\Delta G_{\text{mix}}$  na linha que une  
N e P. Para as composições:

$$\alpha \rightarrow \frac{EF}{DF}$$

$$\beta \rightarrow \frac{DE}{DF}$$

a energia livre é o ponto **M**. Este ponto  
tem a menor energia livre de Gibbs de  
todas as possíveis configurações que  
tenham composição média  $X_2^0$

## Curva $G - X_2$ para um sistema com um número arbitrário de fases

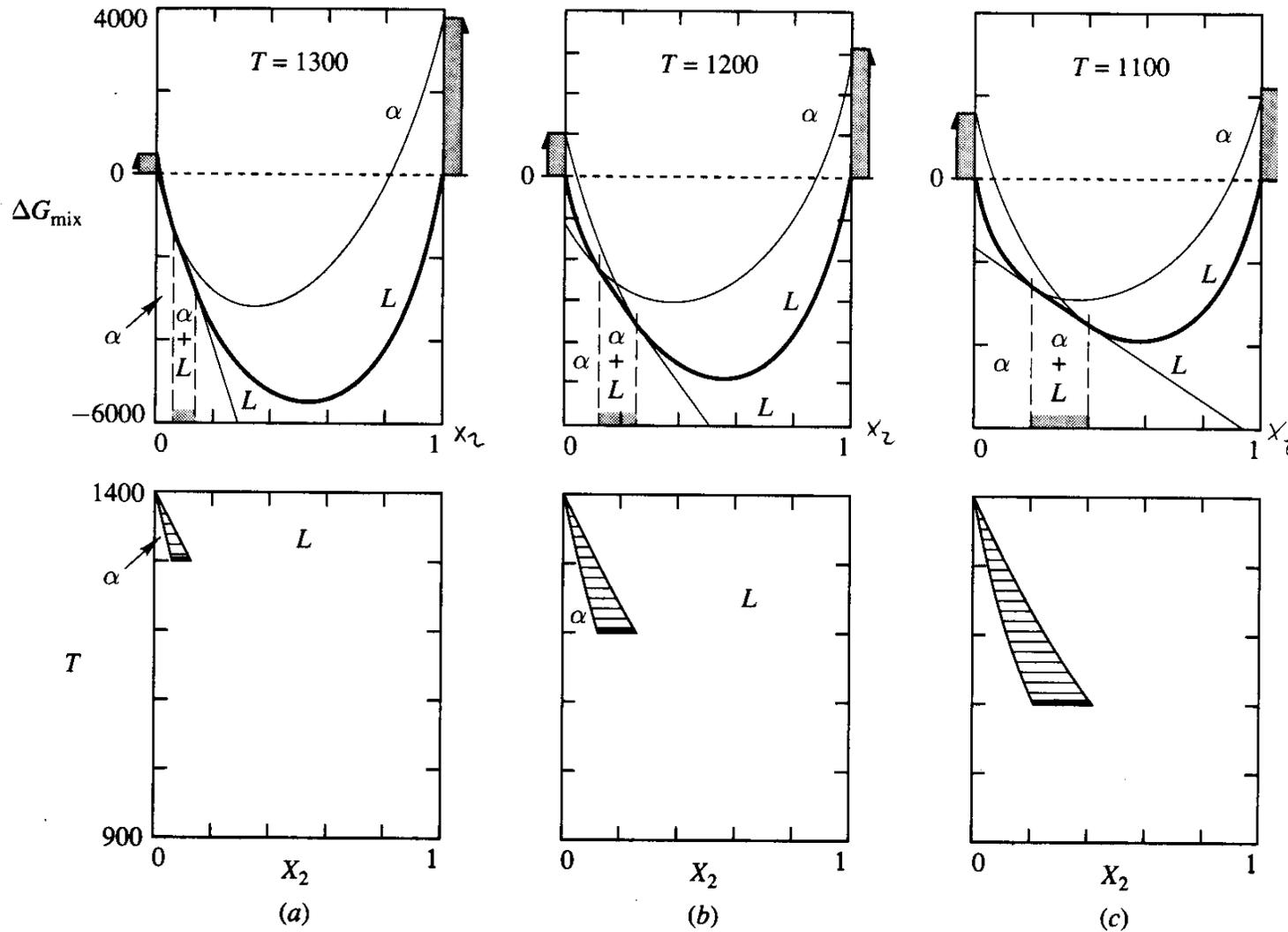


A sequência de configurações de equilíbrio para este sistema de 5 fases são combinações de regiões de uma e duas fases definidos pelos segmentos de curvas e suas tangentes

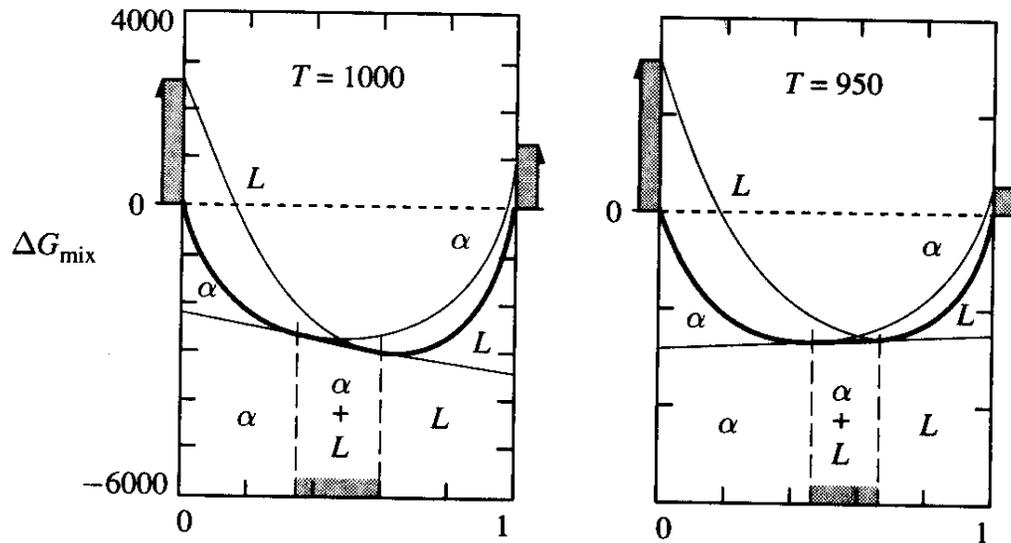
Segmentos: OA – AB – BC – CD – DE – EF – FP

*“taut string construction”*

## Dependência com a temperatura das curvas $G - X_2$ para um sistema binário

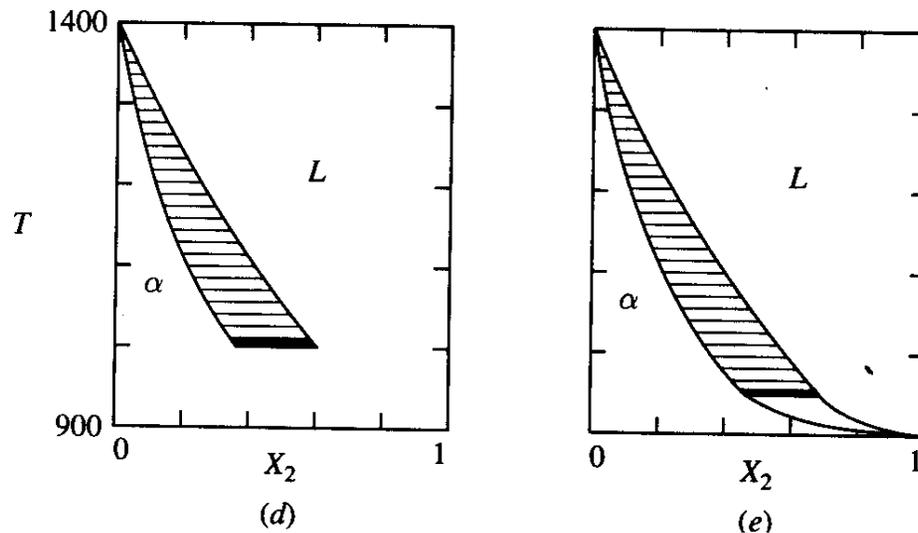


Two phase field on a binary phase diagram in  $(X_2, T)$  space



Na temperatura de fusão da componente 1, a curva de  $\alpha$  e L interceptam na origem:

$$G_1^{0\alpha} = G_1^{0L} \quad (\text{a})$$

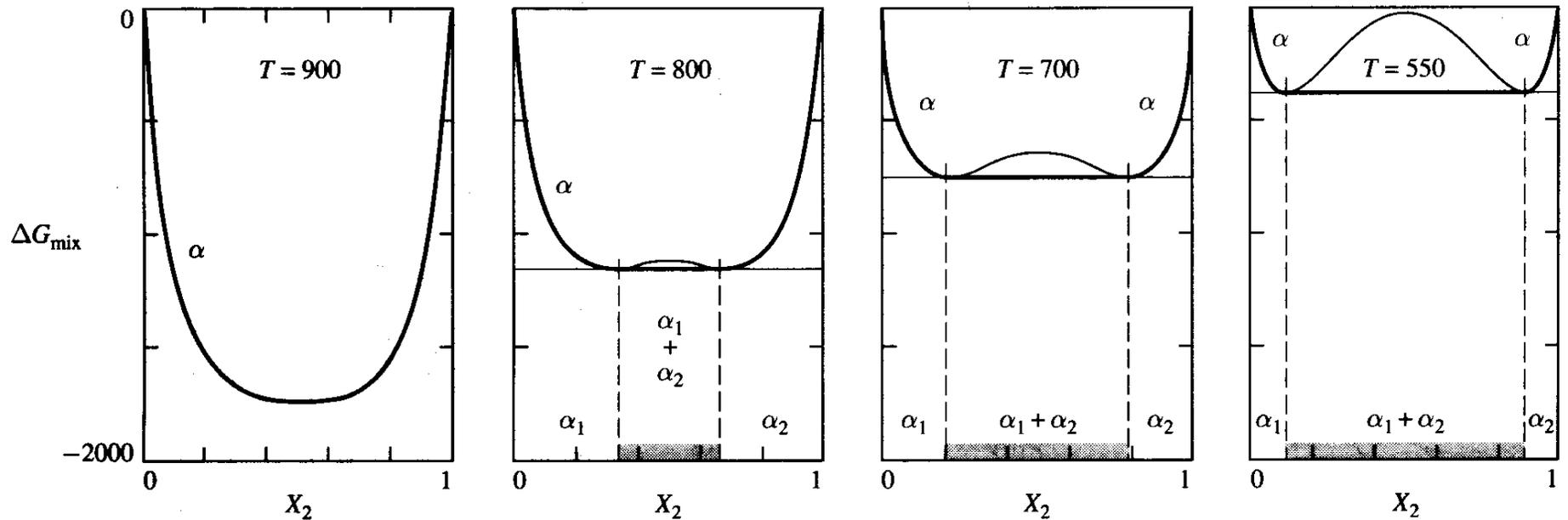


Na temperatura de fusão da componente 2,  $\alpha$  e L interceptam em  $X_2 = 1$ :

$$G_2^{0\alpha} = G_2^{0L} \quad (\text{e})$$

$$\mathbf{a_0^\alpha = 1 \text{ kJ/mol}; a_0^L = 6 \text{ kJ/mol}}$$

## Miscibility gap



Se trata de uma configuração que aparece em baixas temperaturas entre fases que apresentam um desvio positivo do comportamento ideal. Ao diminuir a  $T$ , a contribuição a energia livre da mistura diminui:

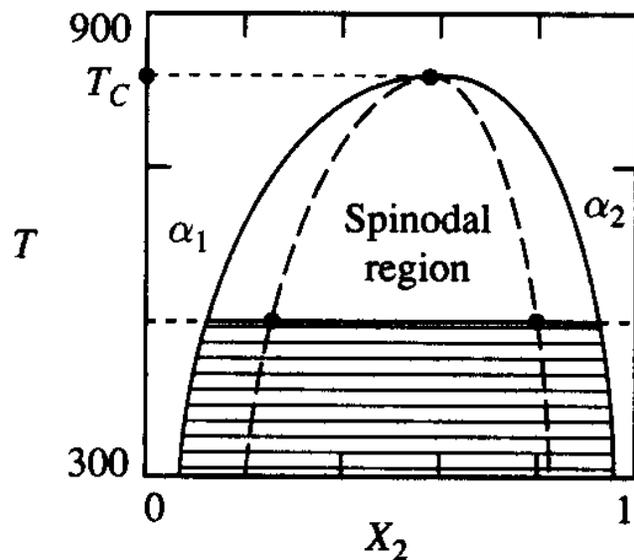
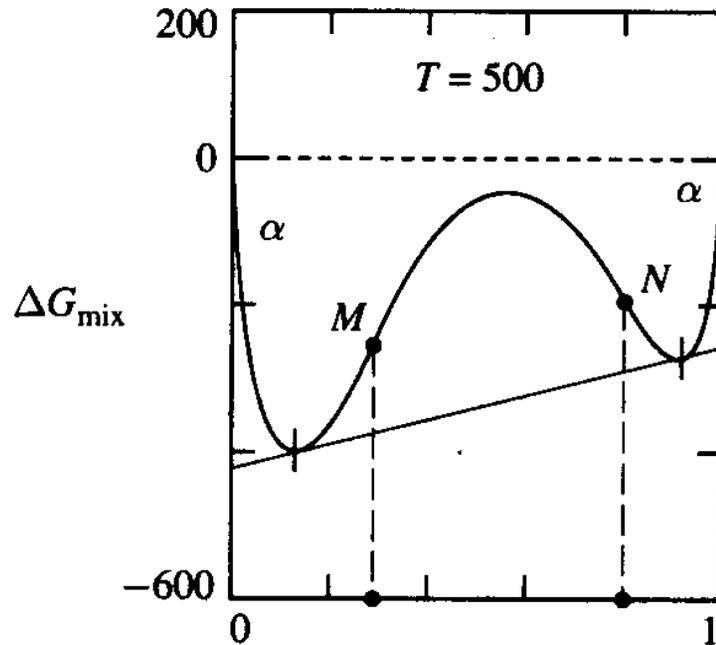
$$\Delta G_{mix}^{id} = -T\Delta S_{mix}^{id}$$

e a suficientemente baixas  $T$  aparece uma **ondulação** na curva de  $\Delta G_{mix}$ , que passa a ter dois mínimos separados por um máximo. O sistema se separará espontaneamente em duas fases com composições que correspondem aos dois mínimos.

## Spinodal region

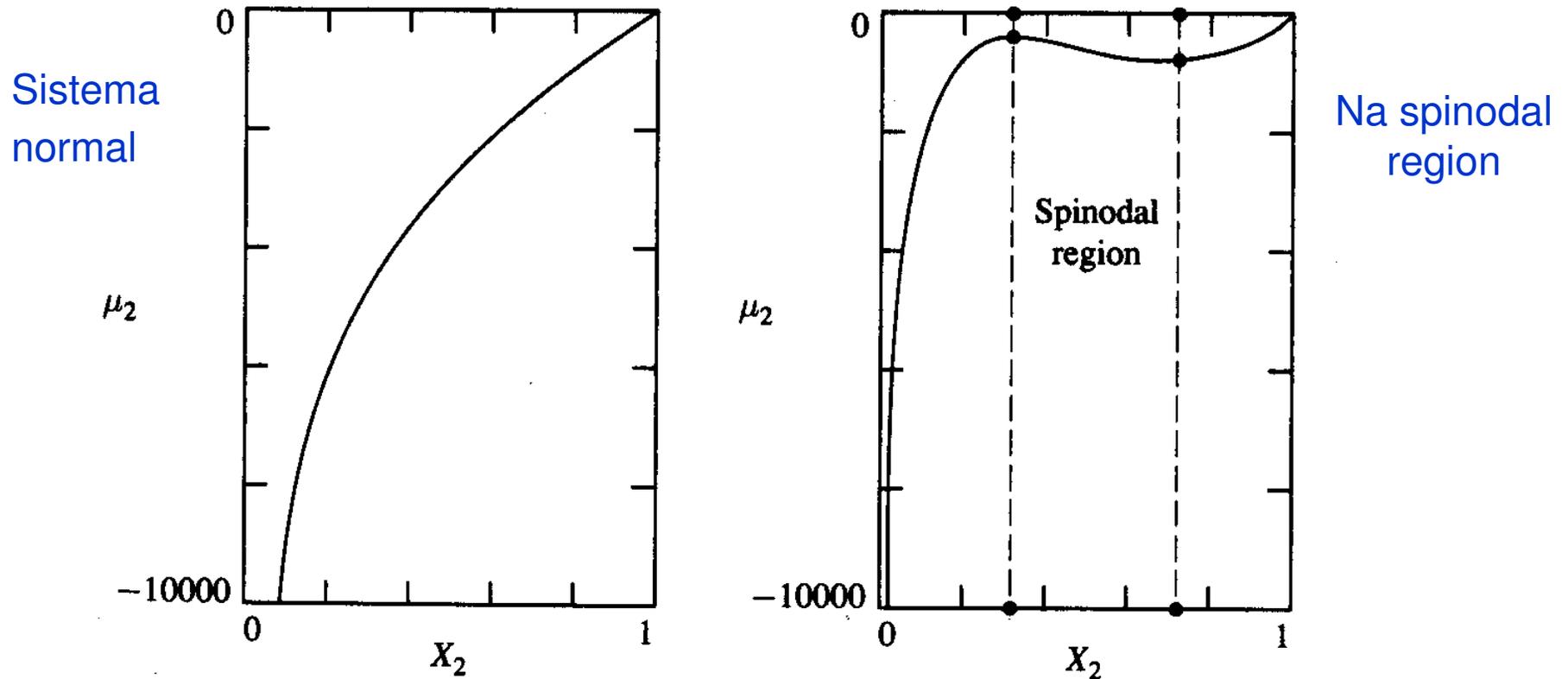
A ondulação na curva  $G - X$  define uma região entre os pontos de inflexão **M** e **N**. A medida que a temperatura aumenta, estes pontos se aproximam um do outro até colapsar no ponto crítico.

O domínio gerado é chamado **spinodal region**, sendo uma característica de todas as estruturas de miscibility gap.



**Exemplo:** miscibilidade entre o cobre e o chumbo numa mistura Pb-Cu a 1100 K.  
Atkins + de Paula, *Físico Química*, Prob. 8.9

## Variação do potencial químico $\mu_2$ com a composição $X_2$



Como resultado da concavidade da curva na *spinodal region*, um aumento na concentração da componente 2 leva a uma **diminuição** de seu potencial químico,  $\mu_2$ . Uma consequência deste comportamento é difusão dentro da região (*uphill diffusion*), ocorrendo um fluxo de uma componente de uma região rica nessa componente para uma menos rica.

## Spinodal decomposition

Consideremos um sistema de composição  $X_2^0$  em equilíbrio a  $T_a > T_c$ .

⇒ sistema com composição uniforme

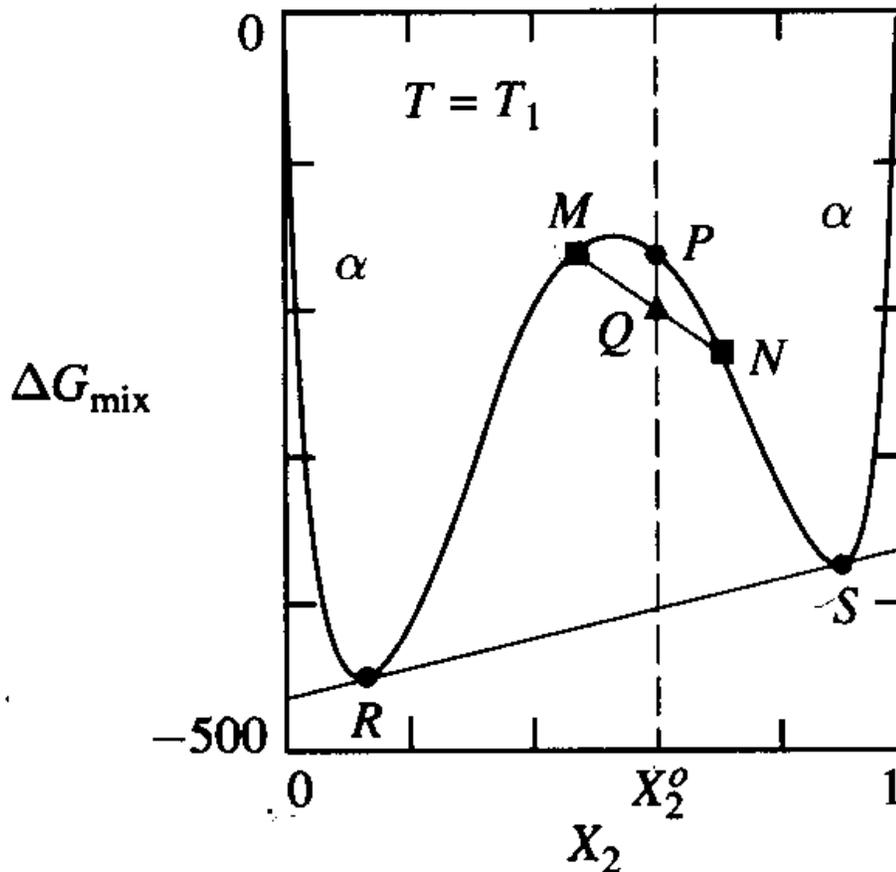
A amostra é esfriada (*quenched*) a  $T_1 < T_c$  o que a coloca dentro da *spinodal region*

Em  $X_2^0$ :  $\Delta G_{\text{mix}} : \mathbf{P} > \Delta G_{\text{mix}} : \mathbf{Q}$

⇒ A mistura das duas soluções ( $\mathbf{M} + \mathbf{N}$ ) é mais estável que o sistema uniforme  $\mathbf{P}$

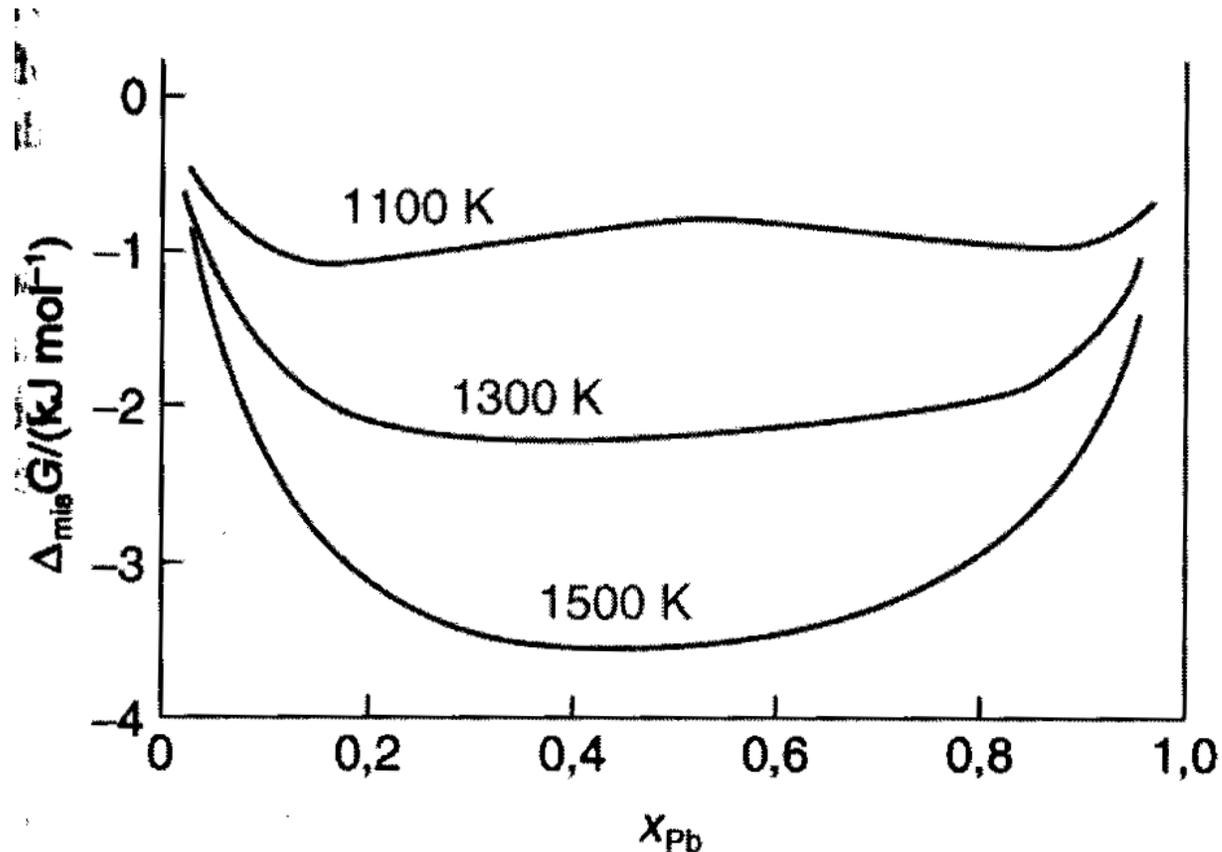
A configuração final será uma mistura de duas fases com as composições dada pela tangente nos pontos  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{S}$

Este processo que ocorre somente dentro da spinodal region é chamado **spinodal decomposition**



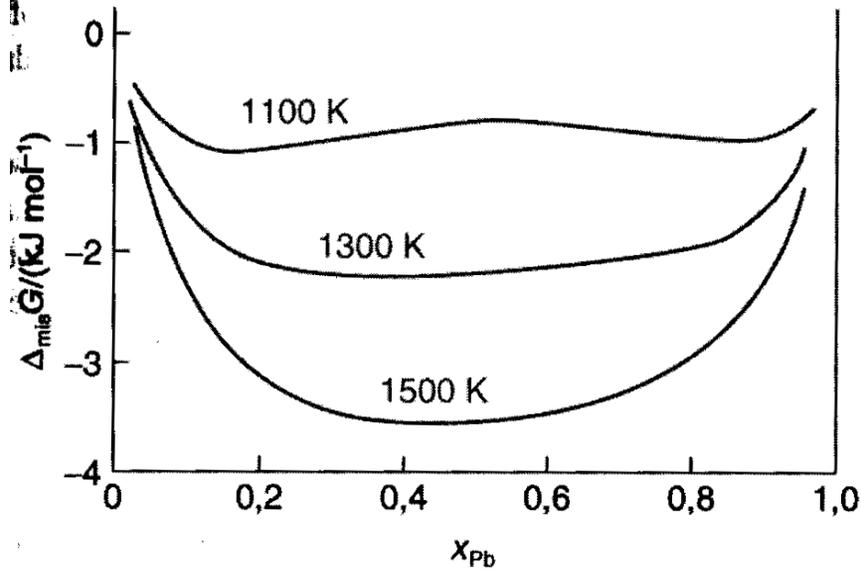
**Importancia tecnologica:** esta decomposição ocorre a baixas  $T$  e produz microestruturas nanometricas

## Exemplo: miscibilidade na liga Cu : Pb



Discuta a miscibilidade entre o cobre e o chumbo e a espontaneidade da formação de soluções dos 2 metais. (Ref: Atkins + de Paula, 7a ed., Prob. 8-9)

## Liga Cu : Pb



As curvas mostram que a 1500 K, o cobre e o chumbo são totalmente miscíveis, formando uma solução homogênea

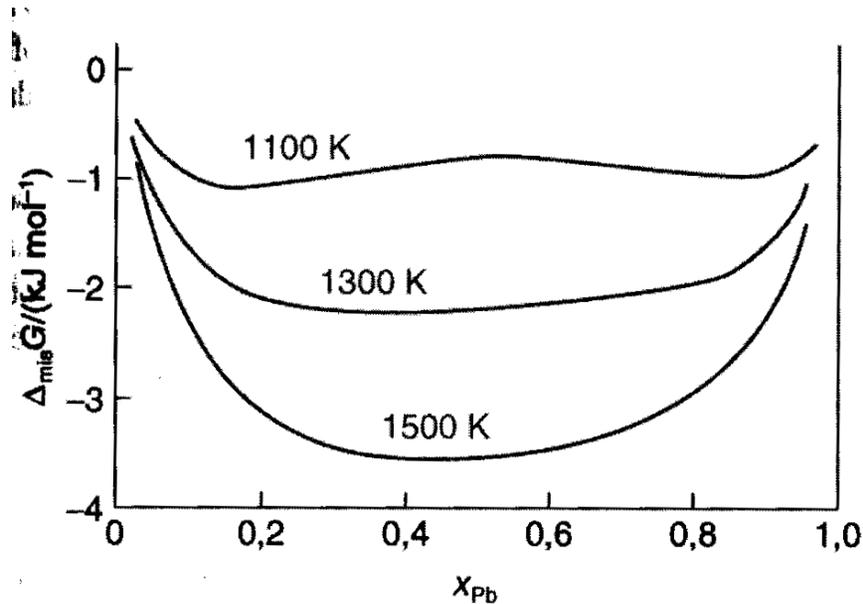
A 1300 K a curva tem dois mínimos, indicando duas fases parcialmente miscíveis.  
Temperatura crítica: entre 1300 e 1500 K

Regra de fases:  $F = C - P + 2$  (F : variância; C : # componentes, P : # de fases)

$$\text{A } 1100 \text{ K : } F = 2 - 1 + 2 = 3$$

$$\text{A } 1500 \text{ K : } F = 2 - 2 + 2 = 2$$

## Liga Cu : Pb

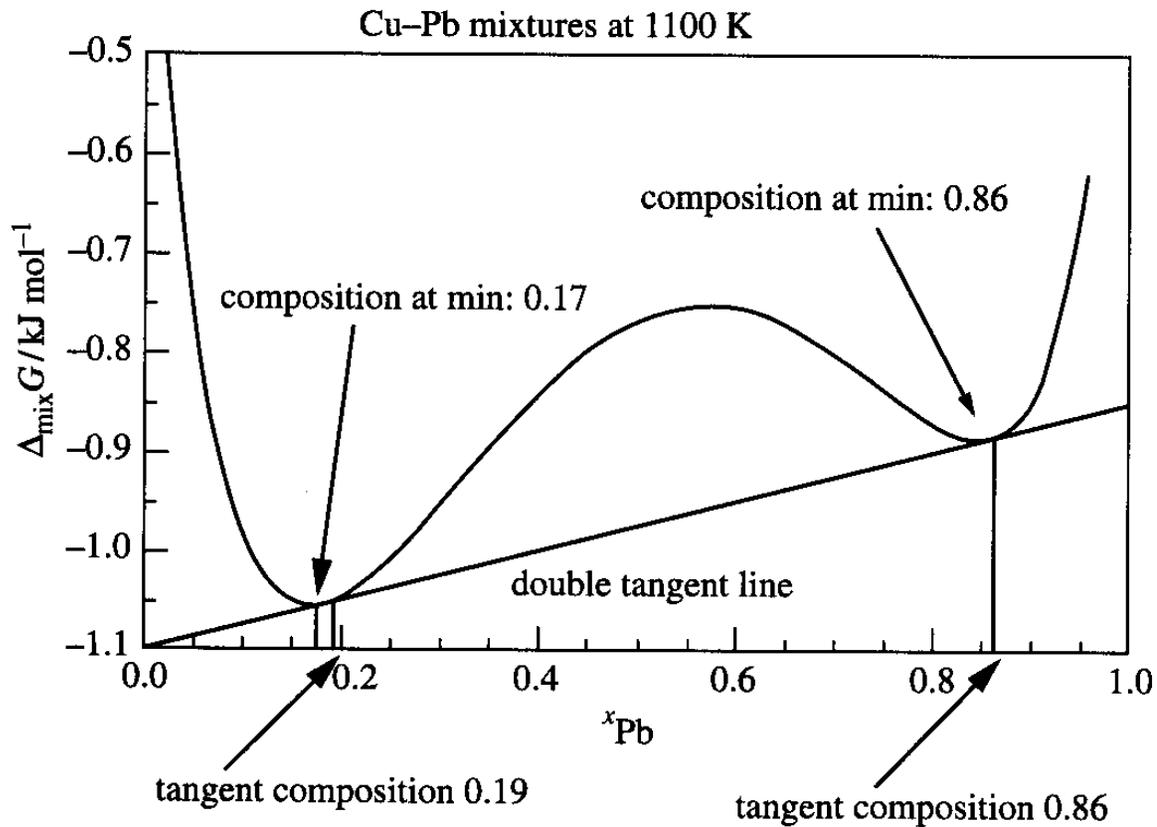


A 1500 K, a mistura com  $X_{\text{Pb}} = 0.7$  é lentamente esfriada até 1100 K.

Qual a composição de equilíbrio da mistura final?

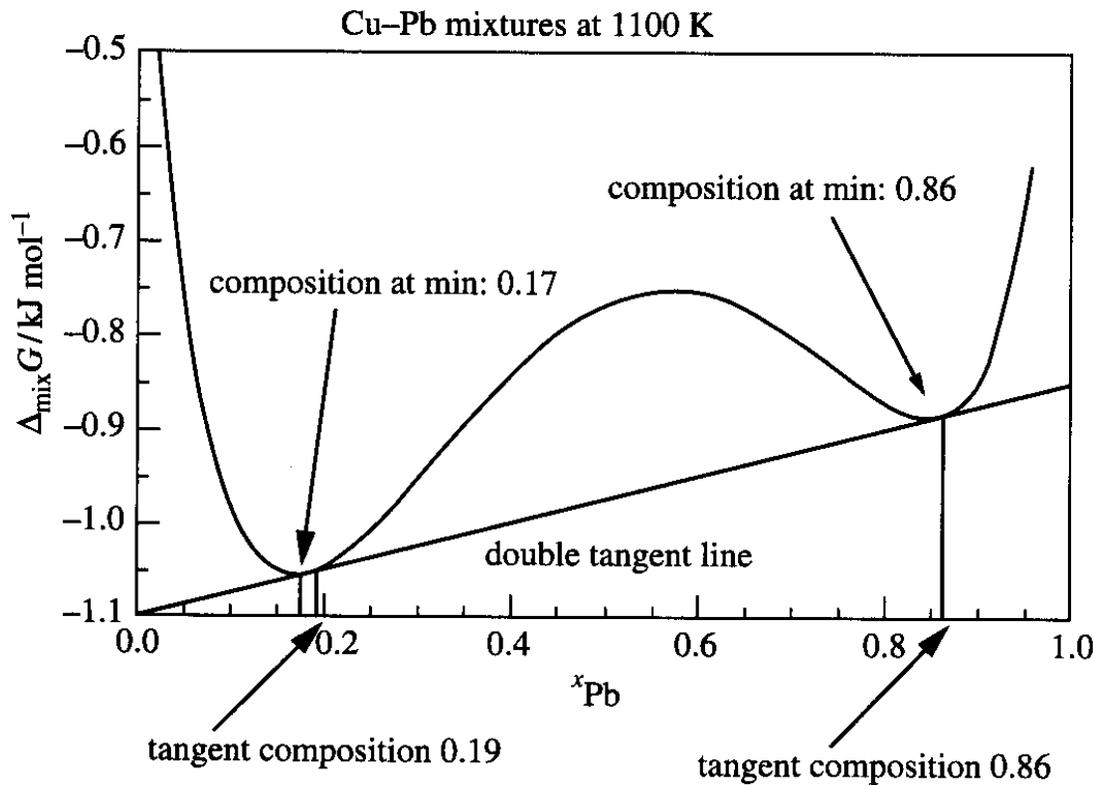
A 1300 K aparecem duas fases parcialmente miscíveis. A separação ocorre porque a composição fica entre dois mínimos da curva de  $\Delta G_{\text{mix}}$  a 1300 K

A composição das duas fases é determinada pelo critério de equilíbrio:  $\mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta)$



**Da tangente obtemos as composições:  $X_{\text{Pb}}(\alpha) = 0.19$  e  $X_{\text{Pb}}(\beta) = 0.86$**   
**As quantidades relativas das duas fases (regra da alavanca):**

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = \frac{0.86 - 0.70}{0.70 - 0.19} = 0.36$$



**Qual a solubilidade do cobre em chumbo a 1100 K?**

A solubilidade é determinada pela posição dos mínimos. A máxima quantidade de Pb que pode ser dissolvido em cobre indica uma mistura com  $X_{Pb} = 0.17$

**A solubilidade de Pb em cobre :**  
(0.67 g de Pb por grama de cobre)

$$\left. \right\} \left( \frac{0.17}{0.83} \right) \left( \frac{207.19}{63.5} \right) = 0.67$$

O segundo mínimo indica  $X_{Pb} = 0.86$ . A **solubilidade** neste caso é de 0.05 g de cobre por grama de Pb.

$$\left. \right\} \left( \frac{0.14}{0.86} \right) \left( \frac{63.5}{207.19} \right) = 0.05$$

## 10-2 Thermodynamic models for binary phase diagrams

### Ideal solution model:

Potencial químico da componente  $k$  na solução:  $\Delta\mu_k^\alpha = RT \ln X_k^\alpha$

Sistema binário

**Fase  $\alpha$ :**  $\mu_1^\alpha = G_1^{0\alpha} + RT \ln X_1^\alpha$        $\mu_2^\alpha = G_2^{0\alpha} + RT \ln X_2^\alpha$

**Fase  $\beta$ :**  $\mu_1^\beta = G_1^{0\beta} + RT \ln X_1^\beta$        $\mu_2^\beta = G_2^{0\beta} + RT \ln X_2^\beta$

A  $T$  fixa, as condições de equilíbrio para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ :  $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \end{array} \right.$

Equilíbrio para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ :  $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$   $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$

$$\frac{1 - X_2^\beta}{1 - X_2^\alpha} = e^{-(\Delta G_1^{\alpha \rightarrow \beta})/RT} \equiv K_1(T)$$

$$\frac{X_2^\beta}{X_2^\alpha} = e^{-(\Delta G_2^{\alpha \rightarrow \beta})/RT} \equiv K_2(T)$$

As funções  $K_1(T)$  e  $K_2(T)$  contém a informação sobre a estabilidade relativa as componentes puras. Estas equações estabelecem as condições de equilíbrio que definem o sistema ( $\alpha + \beta$ ) quando ambas as soluções são ideais.

Resolvendo:

$$X_2^\alpha = \frac{K_1 - 1}{K_1 - K_2} \quad X_2^\beta = K_2 X_2^\alpha = K_2 \frac{K_1 - 1}{K_1 - K_2}$$

A eq.  $X_2^\alpha = X_2^\alpha(T)$  relaciona a composição com a temperatura no lado  $\alpha$  da região ( $\alpha + \beta$ ) e  $X_2^\beta$  faz o mesmo para a fase  $\beta$ .

Para calcular diagramas de fases de soluções ideais falta  $\Delta G^0$  para as componentes puras 1 e 2 para a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ :

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T\Delta S^0(T)$$

Seja  $T_0$  a temperatura de equilíbrio para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  da componente. Supondo que  $\Delta C_p$  entre as duas fases é suficientemente pequena de forma que  $\Delta H$  e  $\Delta S$  da transformação independem de  $T$ ,

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T_0) - T\Delta S(T_0) = T_0\Delta S^0(T_0) - T\Delta S^0(T_0) = \Delta S^0(T_0)[T_0 - T]$$

Adotando a convenção que  $\alpha$  é a fase estável a baixas  $T$  e  $\beta$  o é a altas  $T \Rightarrow \Delta S^0 > 0$

Para  $T < T_0$ ,  $\Delta G^0(T) > 0$  para a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ , e a forma  $\alpha$  é mais estável

Para  $T > T_0$ ,  $\Delta G^0(T) < 0$  e a forma  $\beta$  é mais estável

$$K_1(T) = e^{-\left(\Delta S_1^0(T_{01}-T)/RT\right)} \quad K_2(T) = e^{-\left(\Delta S_2^0(T_{02}-T)/RT\right)}$$

**DeHoff: Exemplo 10-1:** Estimar  $\Delta G^{0\alpha \rightarrow \beta}$  do Zn a 1200 K no sistema cobre zinco

## Regular solution model

**Seção 8.7:**  $\Delta G_{mix}^{xs} = \Delta H_{mix} = a_0 X_1 X_2$

$$\Delta \bar{H}_k = \Delta \bar{G}_k^{xs} = a_0 (1 - X_k)^2$$

Para a componente  $k$  na fase  $\alpha$ :  $\mu_k^\alpha = \mu_k^{0\alpha} + \Delta \bar{G}_k^{xs\alpha} + RT \ln X_k^\alpha$

**Simple regular solution model:**  $\mu_k^\alpha = \mu_k^{0\alpha} + a_0^\alpha (1 - X_k^\alpha)^2 + RT \ln X_k^\alpha$

**Componentes 1 e 2 na fase  $\alpha$ :**

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^\alpha = \mu_1^{0\alpha} + a_0^\alpha (X_2^\alpha)^2 + RT \ln(1 - X_2^\alpha) \quad (1) \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^{0\alpha} + a_0^\alpha (1 - X_2^\alpha)^2 + RT \ln X_2^\alpha \quad (2) \end{array} \right.$$

**Componentes 1 e 2 na fase  $\beta$**

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^\beta = \mu_1^{0\beta} + a_0^\beta (X_2^\beta)^2 + RT \ln(1 - X_2^\beta) \quad (3) \\ \mu_2^\beta = \mu_2^{0\beta} + a_0^\beta (1 - X_2^\beta)^2 + RT \ln X_2^\beta \quad (4) \end{array} \right.$$

As condições de equilíbrio requer  $(1) = (3)$  e  $(2) = (4)$

Se  $a_0 > 0$  para uma dada fase, então a baixas  $T$  essa fase apresentará o comportamento de **miscibilidade** (*miscibility gap*). Os limites da região spinodal e a temperatura crítica de miscibilidade podem ser calculados:

$$\Delta G_{mix} = a_0 X_1 X_2 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Na região spinodal, os pontos de inflexão onde a curva muda de sinal são obtidos de:

$$\frac{d^2 \Delta G_{mix}}{dX_2^2} = -2a_0 + \frac{RT}{X_1 X_2}$$

Para encontrar os pontos de inflexão:  $\frac{d^2 \Delta G_{mix}}{dX_2^2} = 0 \Rightarrow X_1 X_2 = \frac{RT}{2a_0}$

Na temperatura crítica,  $X_2 = 0.5$ :  $(0.5)(0.5) = \frac{RT_c}{2a_0} \Rightarrow T_c = \frac{a_0}{2R}$

No modelo de solução regular, um calor de mistura positivo em qualquer fase implica um *miscibility gap* para  $T < T_c$  (DeHoff: Prob. 10-9, 17 e 18)

## Problemas propostos pelo autor

10.1 -  $G - X$  curves for  $\{L;L\}$ ,  $\{L;\alpha\}$  and  $\{\alpha;\alpha\}$  reference states

10.2 -  $\Delta G_{mix}$  for the  $\beta$  and  $L$  phases of the A-B system

10.3 -  $\Delta G_{mix}\{L,L\} = X_A X_B + RT[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$ . Compute activity  $a_B$

10.5 - Curva  $G - X$  de uma mistura formada por duas soluções

10.9 - Miscibility gap de uma solução sólida regular

10.16 - Solução regular A-B. Achar composição da fronteira ( $\alpha + L$ )

10.17 - Phase boundaries and spinodal boundaries for a solution that

$$\Delta G_{mix}^{\alpha} = (10600)X_A X_B + RT[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

10.18 - Critical temperature for the miscibility gap in the solution

$$\Delta H_{mix} = X_A X_B [aX_A + bX_B].$$

10.20 -  $ZrO_2$  is an important ceramic refractory. Estimate the Henry's law coefficient for oxygen in Zr at 1550 K

10.21 - Assuming that the liquid solution of oxygen in silicon is an ideal solution, estimate the melting point of quartz