

# Diagramas de Equilíbrio

Fundamentação termodinâmica

**Augusto Camara Neiva**

**Escola Politécnica da USP**



**QUESTÃO: SE SOUBERMOS TUDO SOBRE UMA DADA FASE COM DOIS ELEMENTOS (que forme uma solução sólida com um dado limite de solubilidade),  
**PODEREMOS CALCULAR O LIMITE DE SOLUBILIDADE DO SOLUTO?****

**A resposta está na raiz da construção dos diagramas de fases: energia livre de Gibbs (das diferentes fases) em função da composição e da temperatura (ou, eventualmente, da pressão). É o que veremos agora.**



# TERMODINÂMICA

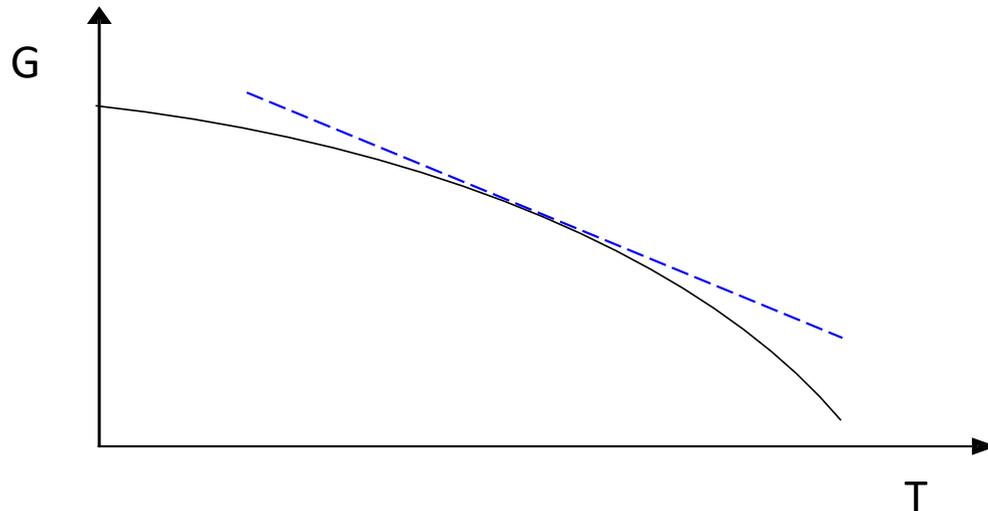
**Como varia a energia de Gibbs de uma dada fase com:**

- Temperatura**
- Composição**

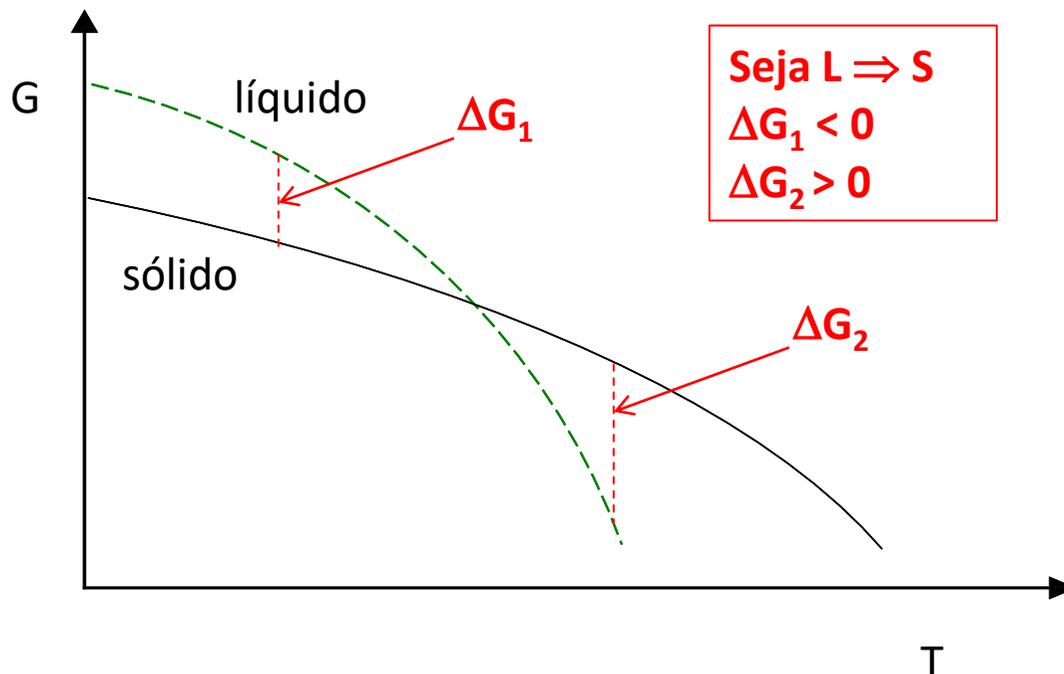


# Variação de G com a temperatura

$$G = H - TS$$



A inclinação em cada ponto é dada por  $-S$  (portanto, a curva é decrescente). Como  $S$  cresce com a temperatura, a concavidade é para baixo.



A entropia do líquido é maior que a do sólido. Assim,  $G$  do líquido decresce mais rapidamente com  $T$ . A fase mais estável é que tem menor  $G$ .

O que ocorre no cruzamento das curvas?



## **G em função da composição**

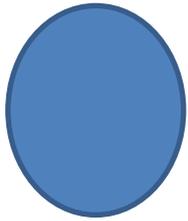
**Vamos por etapas:**

- $\Delta S$  de mistura
- $\Delta H$  de mistura

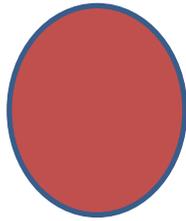
**Para um dado T,  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$**



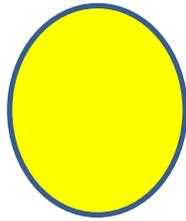
# $\Delta S$ de mistura



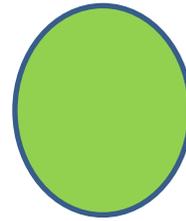
a



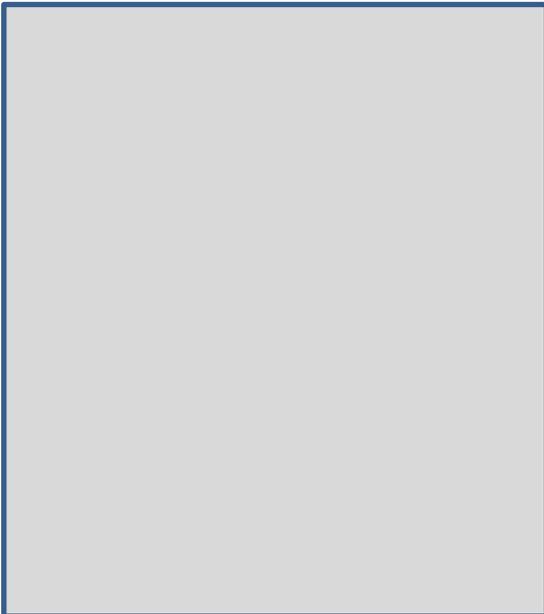
b



c



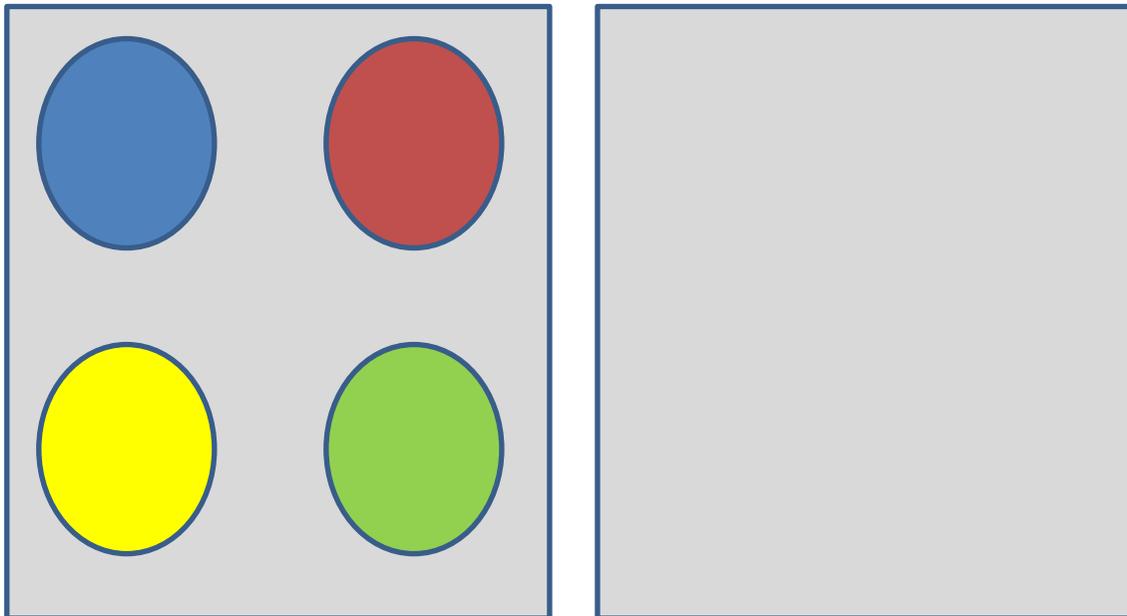
d



Quatro bolinhas idênticas (a cor não importa) em duas caixas idênticas, que comportam até quatro bolinhas: quais são as possibilidades de distribuição?



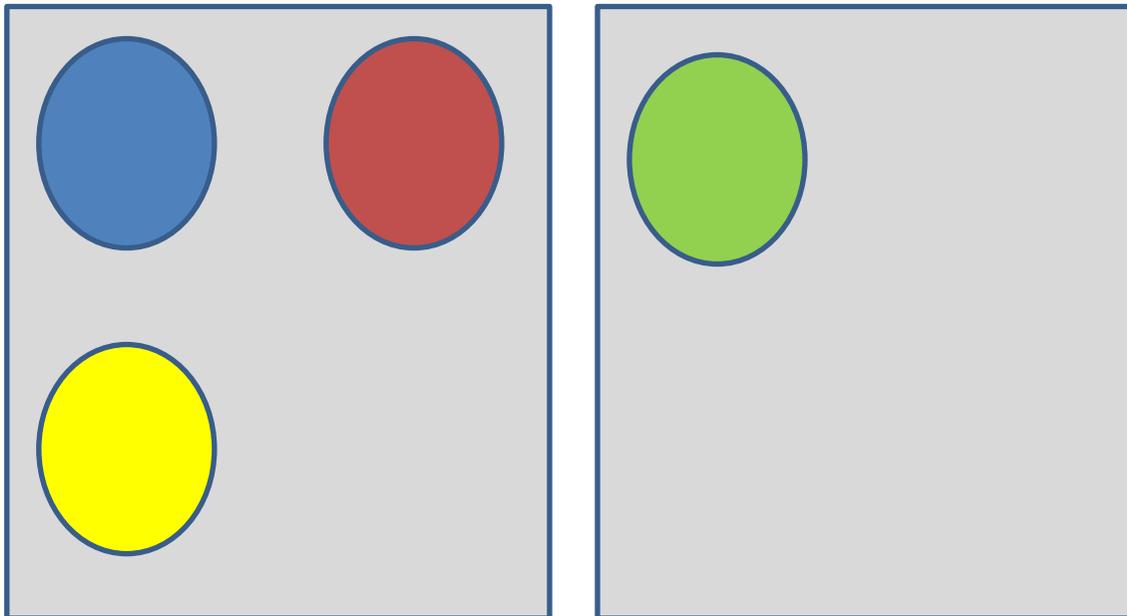
Caixa 1: **abcd**  
Caixa 2: vazia



Quatro bolinhas  
idênticas (a cor não  
importa) em duas caixas  
idênticas, que  
comportam até quatro  
bolinhas: quais são as  
possibilidades de  
distribuição?



Caixa 1: **abc**  
Caixa 2: **d**

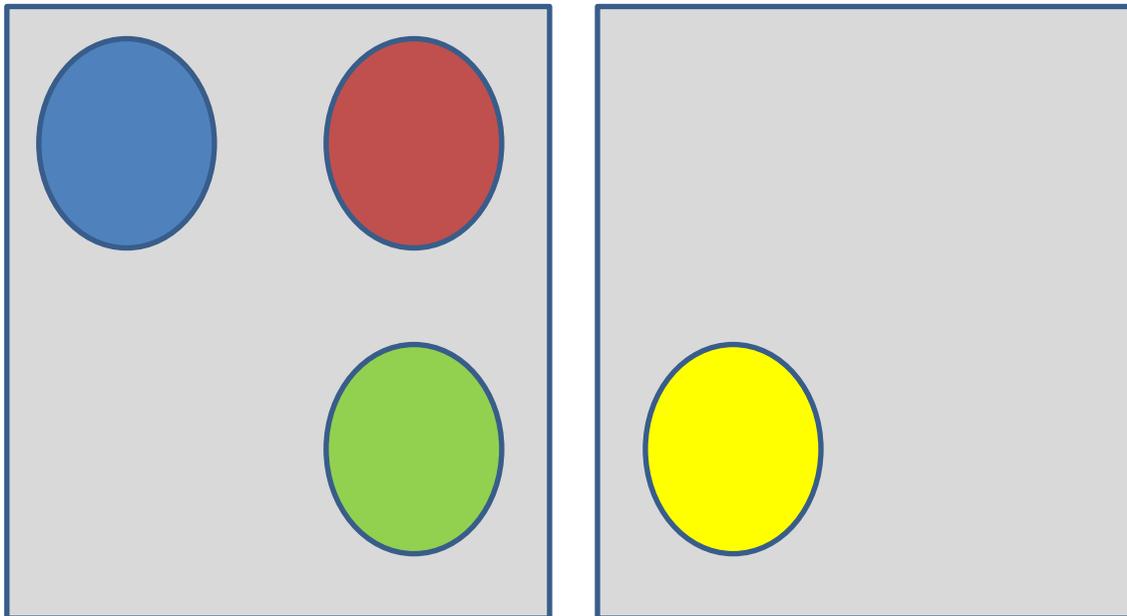


Quatro bolinhas  
idênticas (a cor não  
importa) em duas caixas  
idênticas, que  
comportam até quatro  
bolinhas: quais são as  
possibilidades de  
distribuição?



Caixa 1: **abd**

Caixa 2: **c**

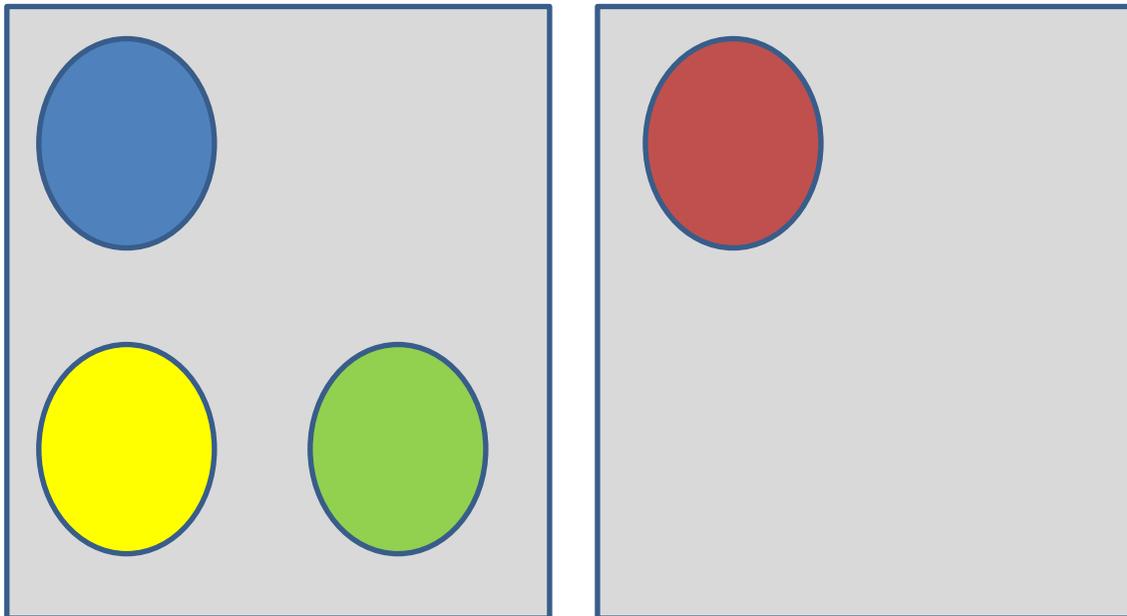


Quatro bolinhas  
idênticas (a cor não  
importa) em duas caixas  
idênticas, que  
comportam até quatro  
bolinhas: quais são as  
possibilidades de  
distribuição?



Caixa 1: **acd**

Caixa 2: **b**



Quatro bolinhas  
idênticas (a cor não  
importa) em duas caixas  
idênticas, que  
comportam até quatro  
bolinhas: quais são as  
possibilidades de  
distribuição?



**prossigam...**

**Quantos arranjos diferentes?**

**Quantos com 4 bolinhas na caixa 1?**

**Quantos com 3 bolinhas na caixa 1?**

**Quantos com 2 bolinhas na caixa 1?**

**Quantos com 1 bolinha na caixa 1?**

**Quantos sem bolinhas na caixa 1?**



**prossigam...**

**Quantos arranjos diferentes? 16**

**Quantos com 4 bolinhas na caixa 1? 1**

**Quantos com 3 bolinhas na caixa 1? 4**

**Quantos com 2 bolinhas na caixa 1? 6**

**Quantos com 1 bolinha na caixa 1? 4**

**Quantos sem bolinhas na caixa 1? 1**



prossigam...

Quantos arranjos diferentes? **16**

Quantos com 4 bolinhas na caixa 1? **1**

Quantos com 3 bolinhas na caixa 1? **4**

Quantos com 2 bolinhas na caixa 1? **6**

Quantos com 1 bolinha na caixa 1? **4**

Quantos sem bolinhas na caixa 1? **1**

**A maior probabilidade ( $6/16$ ) é termos duas bolinhas em cada caixa.  
A menor ( $1/16$ ) é estarem todas em uma dada caixa.**



Com vinte bolinhas e duas caixas, a possibilidade de que todas estejam em uma dada caixa é de **1/1.048.576** (segundo A. Prince)

A entropia mede a probabilidade de qualquer possível distribuição de átomos (por exemplo) em um sistema:

$$S = k \ln \Omega$$

onde

$\Omega$  = probabilidade de uma dada distribuição

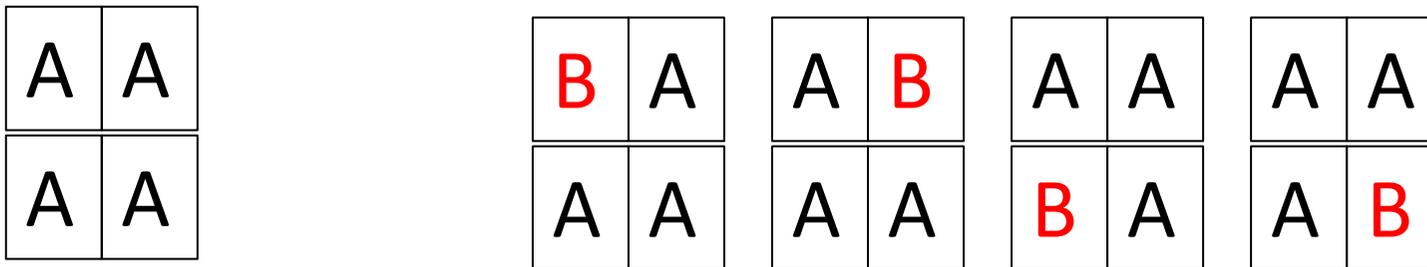
k – constante de Boltzmann

(esta é, simplificada, a interpretação de entropia da Termodinâmica Estatística)



Podemos usar este tipo de raciocínio para prever a entropia de mistura de átomos A e B em uma dada fase (numa solução sólida, por exemplo).

Se tivermos apenas átomos A, só há um arranjo cristalino.  
Se houver 3 átomos A e um átomo B, quatro arranjos:

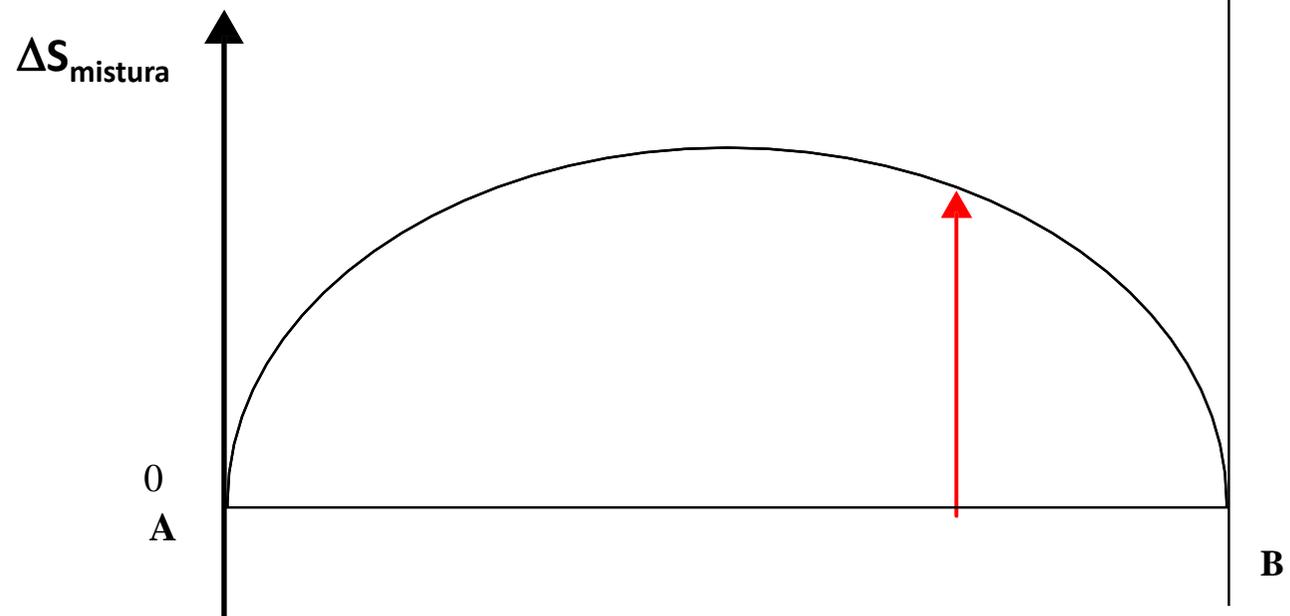


e assim por diante ...

Se tivermos **N** sítios cristalinos, **n** átomos de A e **(N-n)** átomos de B, a entropia de mistura será dada por

$$\Delta S_{\text{mistura}} = - N k [X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln (1 - X_A)]$$





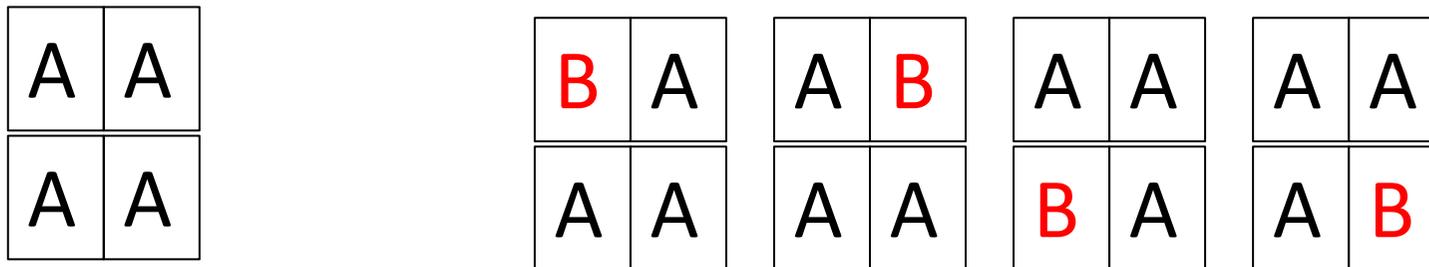
Ref: R. Oliver



# $\Delta H$ de mistura

A entalpia é filha da energia interna, e portanto podemos pensar que tem contribuições tanto da energia cinética como da potencial. Para estimarmos a entalpia de mistura, iremos considerar apenas a energia potencial, ou seja, a das ligações entre A e A, B e B, e A e B.

Estas energias são negativas (o zero é para distância infinita).



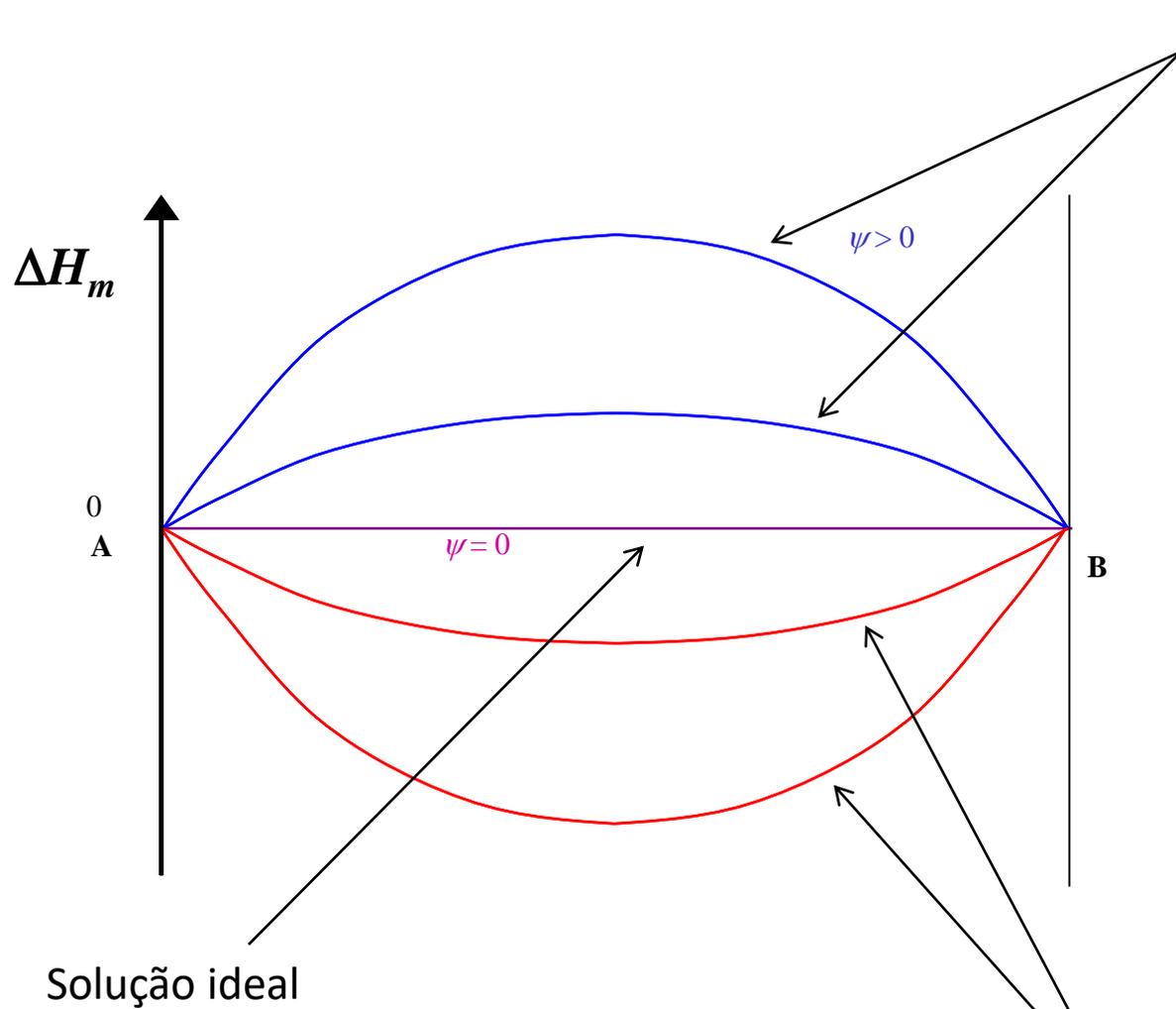
Se as interações A e B forem mais favoráveis (ou seja, tiverem menos energia) que as interações A e A e B e B, a formação da liga é favorável, e  $\Delta H$  de mistura será negativo.

No caso contrário, ele será positivo.



# $\Delta H$ de mistura

Ref: R. Oliver



Tendência a ficar separado em A-A e B-B (sem levarmos em conta, por enquanto, a entropia)

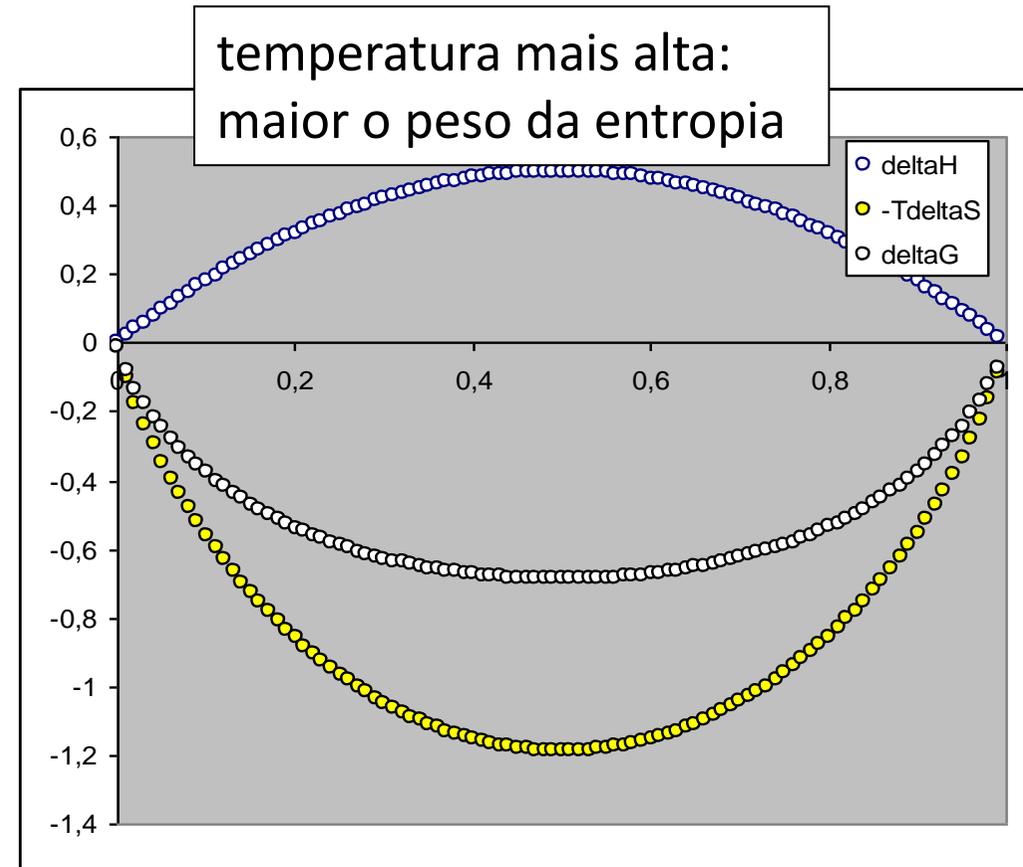
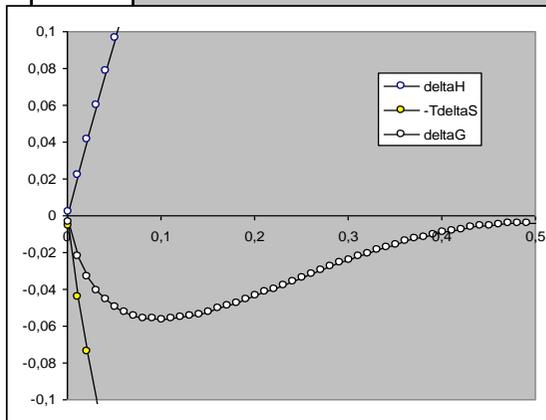
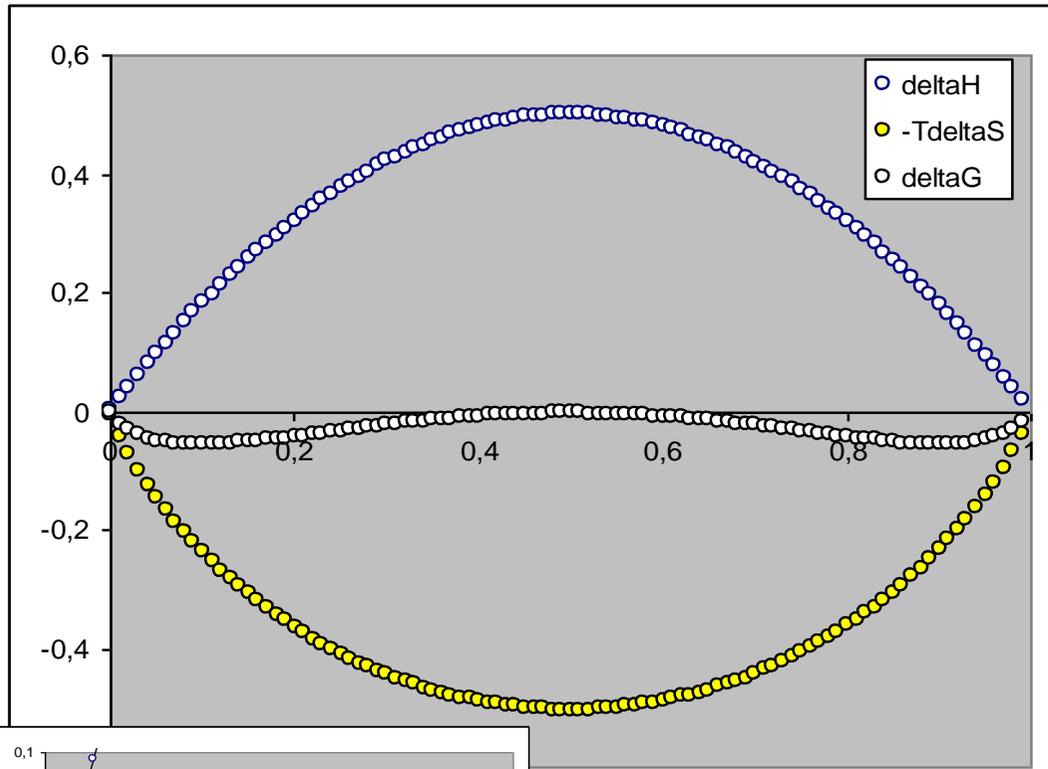
Tendência a formar solução sólida A-B (sem levarmos em conta, por enquanto, a entropia)

$$\psi = \frac{1}{2}N_A Z(2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB})$$

$$\Delta H_{\text{mistura}} = X_A X_B \psi$$

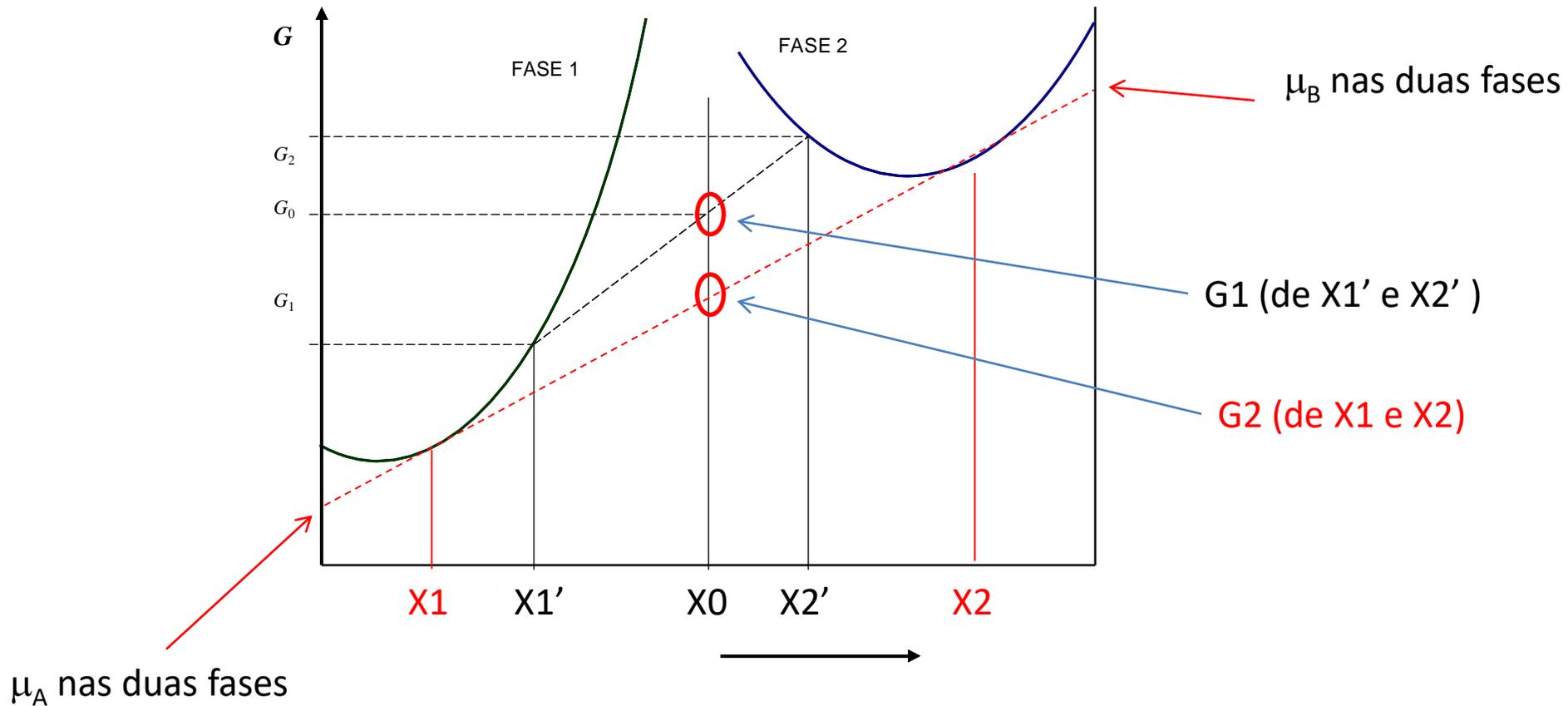


# Energia livre versus composição versus temperatura



# As fases em equilíbrio tem a composição dada pelo ponto de tangência

(Este gráfico será retomado futuramente)



Duas maneiras de entender:

- Comparar  $G_1$  com  $G_2$
- Lembrar que o potencial químico de um dado componente é igual nas fases em equilíbrio

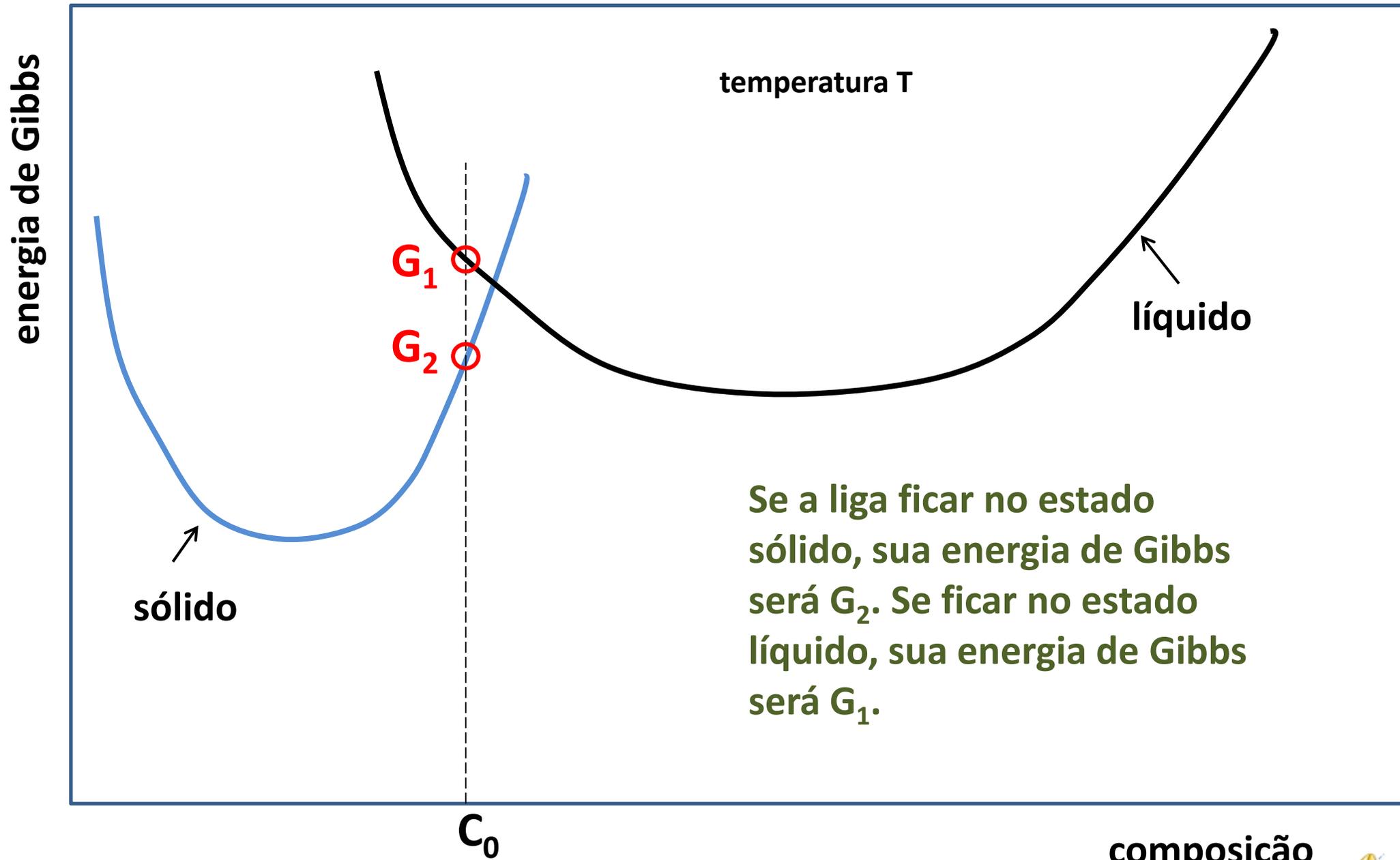


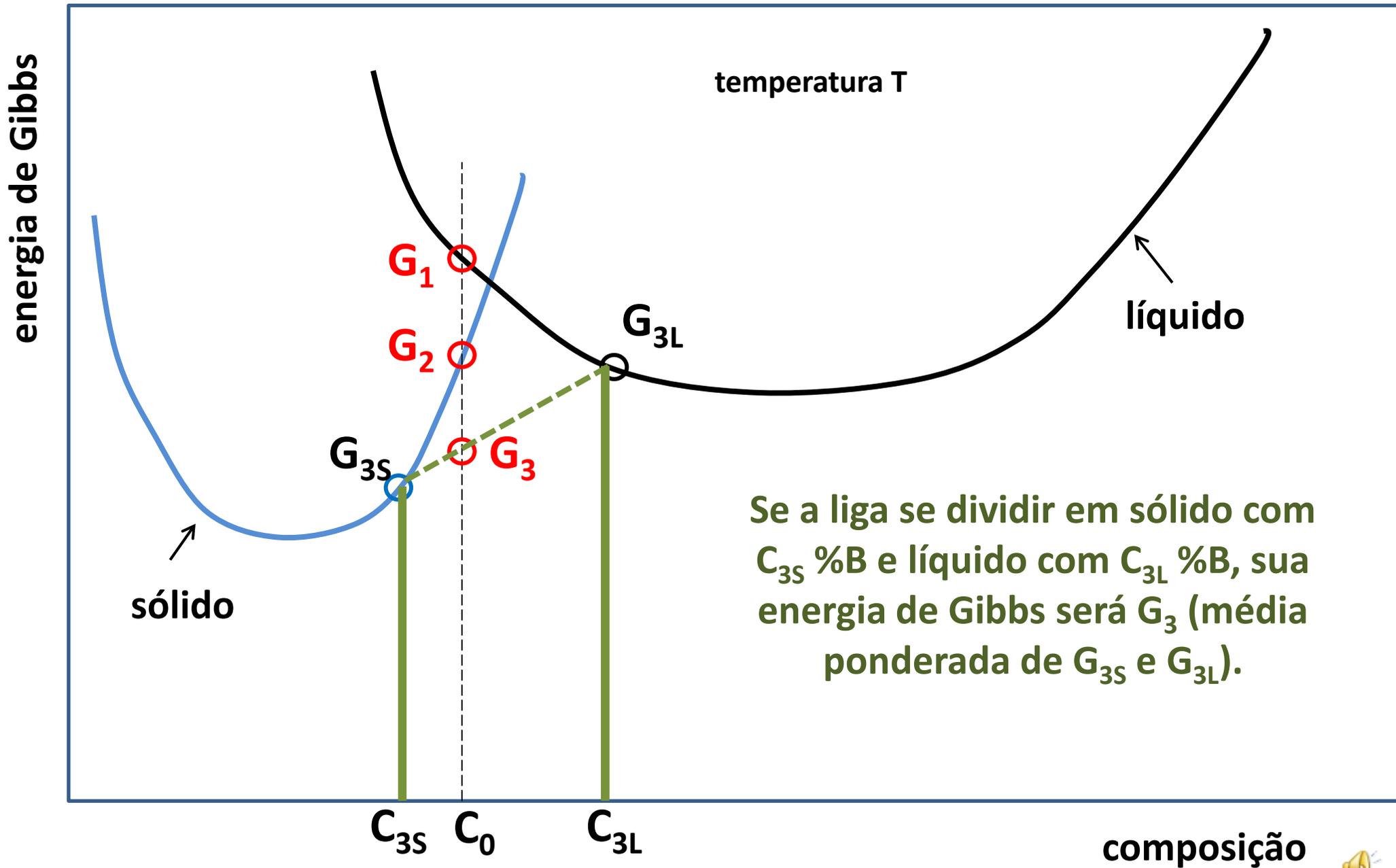
## OLHANDO COM MAIS DETALHE:

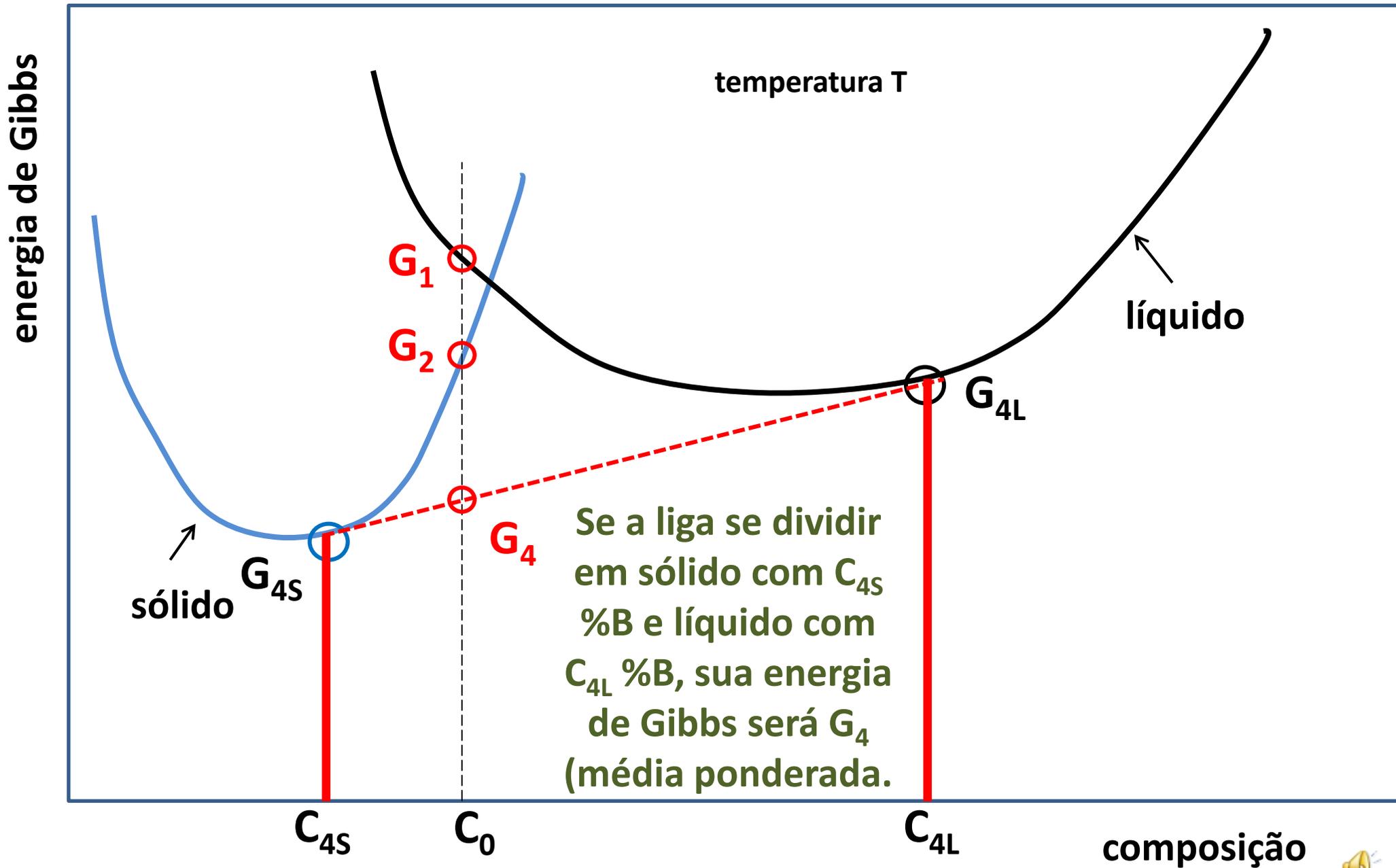
**QUAL A JUSTIFICATIVA TERMODINÂMICA PARA QUE, DEPENDENDO DA COMPOSIÇÃO DA LIGA, EM UMA DADA TEMPERATURA:**

- **SEJA MAIS FAVORÁVEL A LIGA SE SUBDIVIDIR EM DUAS (OU TRÊS, NO CASO DE TEMPERATURAS INVARIANTES) FASES COM COMPOSIÇÕES DIFERENTES**
- **OU SEJA MAIS FAVORÁVEL A LIGA FORMAR UMA ÚNICA FASE (COM A MESMA COMPOSIÇÃO DA LIGA, OBVIAMENTE)**

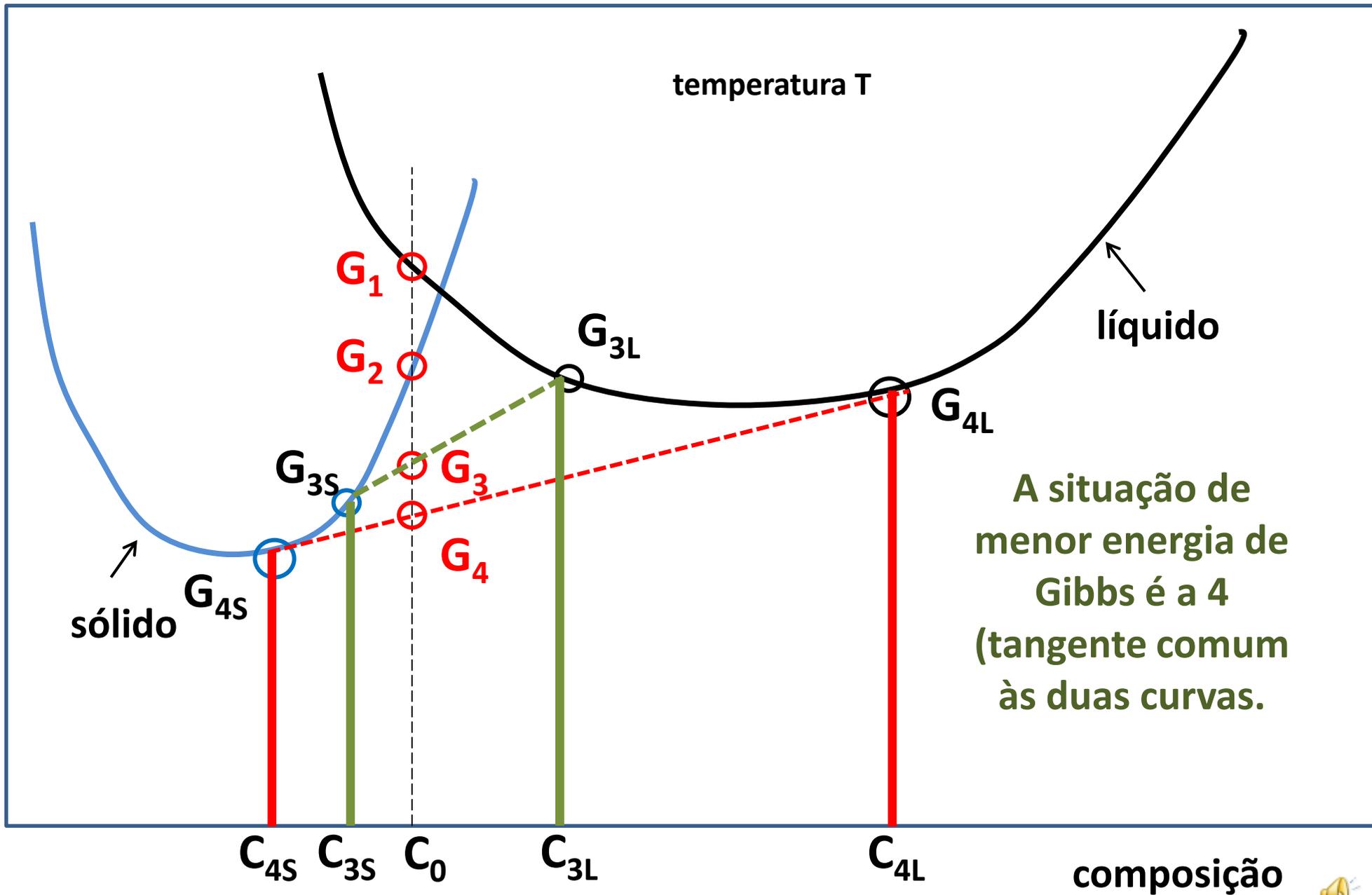




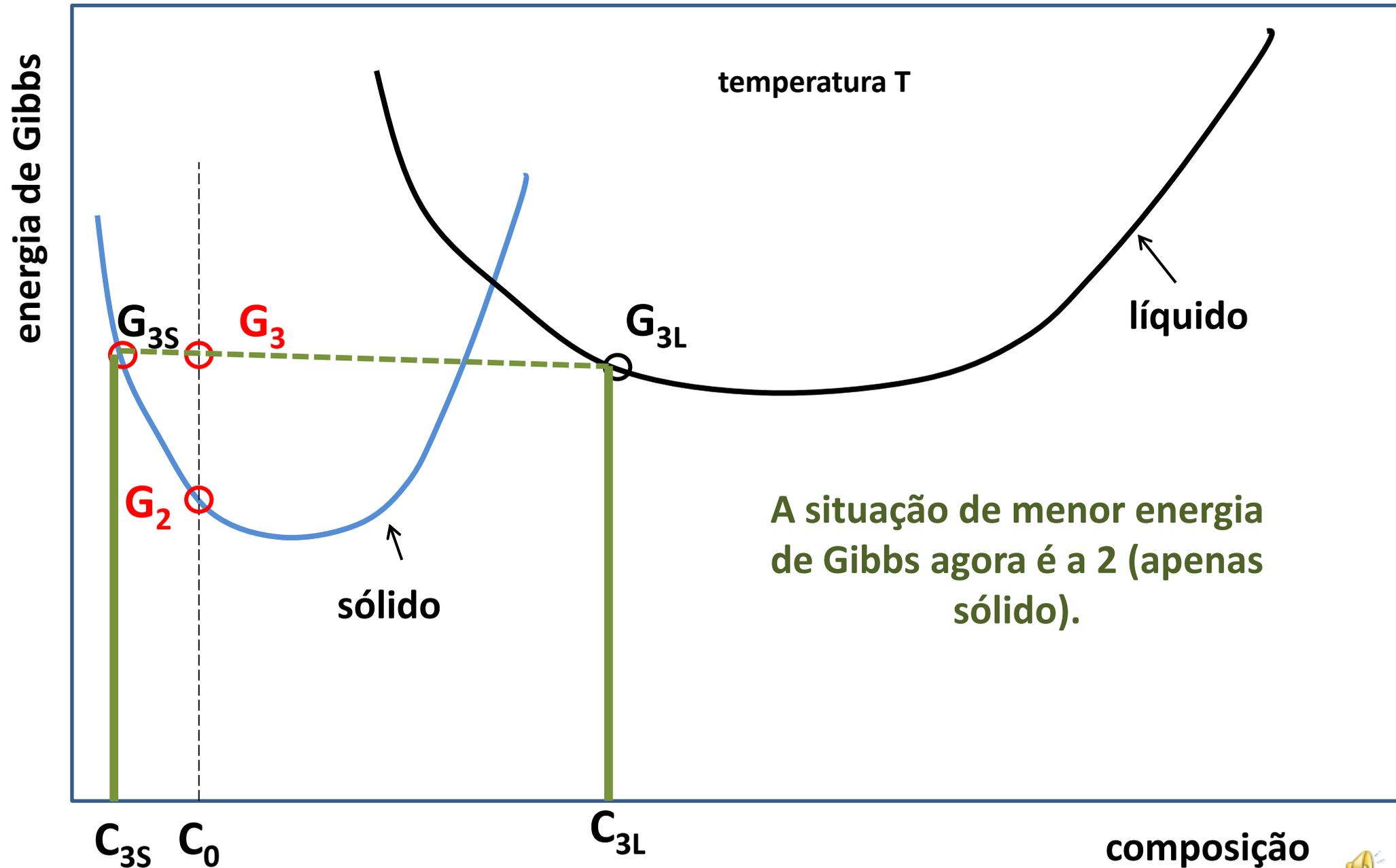




energia de Gibbs



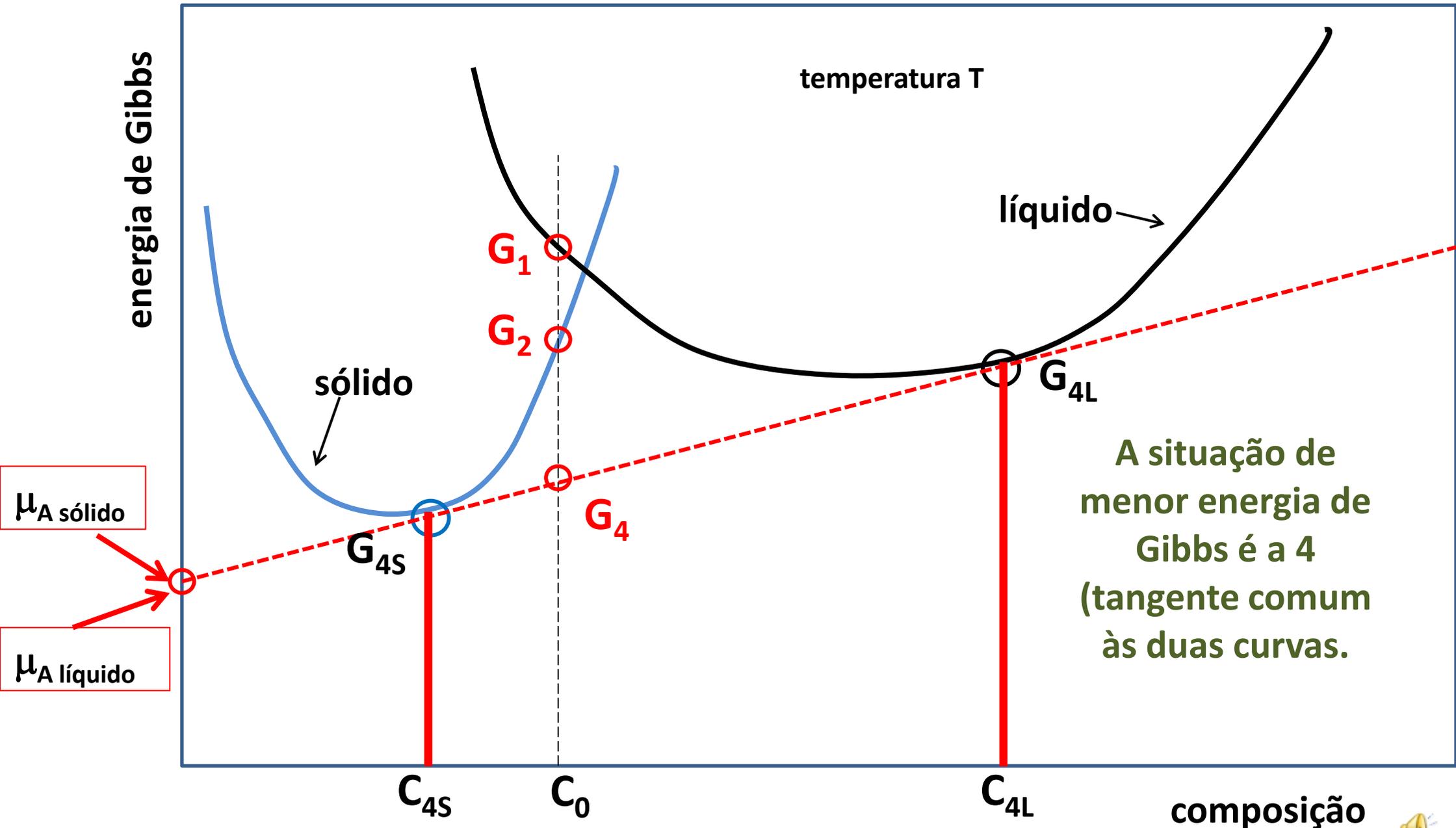
Seja agora uma composição diferente da liga ( $C_0$ ) com baixo teor de B:



**uma outra maneira de dizer a  
mesma coisa...**



Se a liga se dividir segundo a tangente comum, o potencial químico de A será igual nas duas fases (e também o de B, no outro extremo)



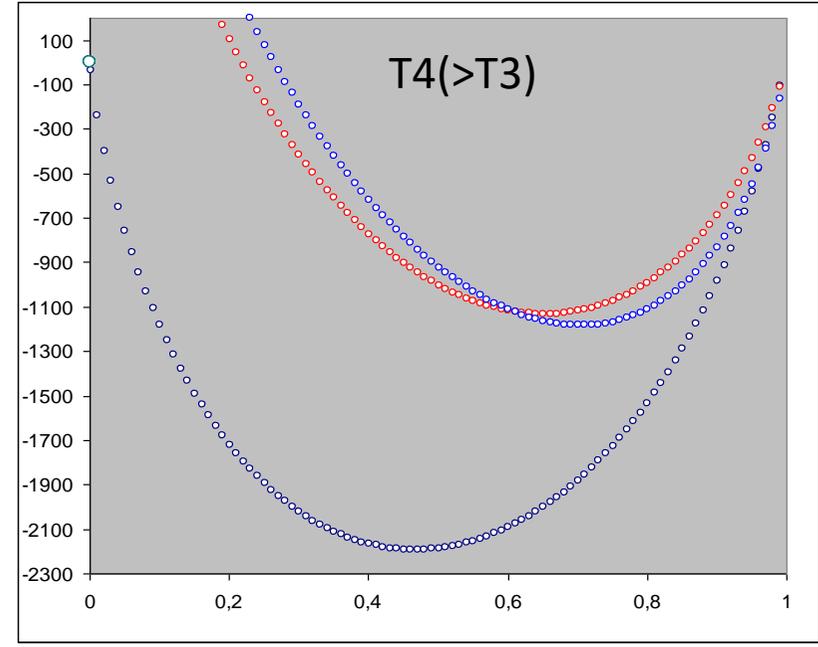
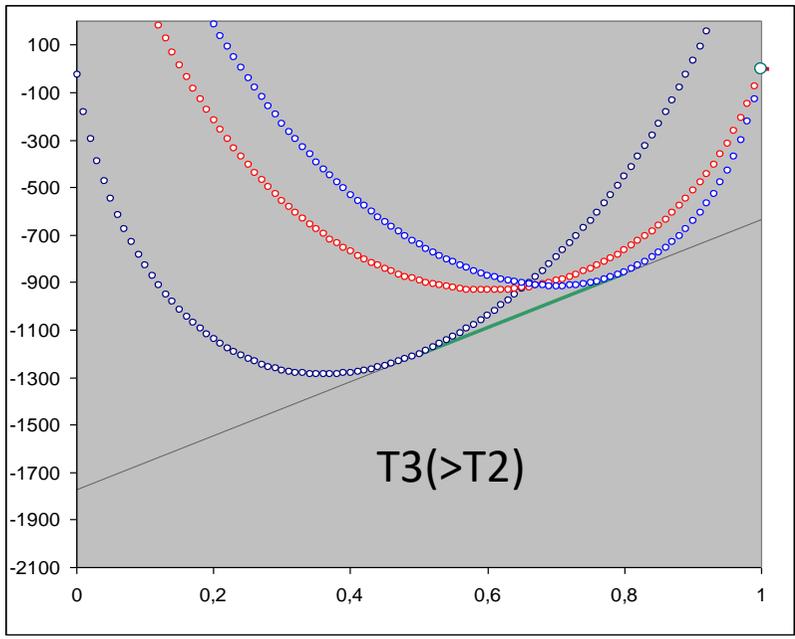
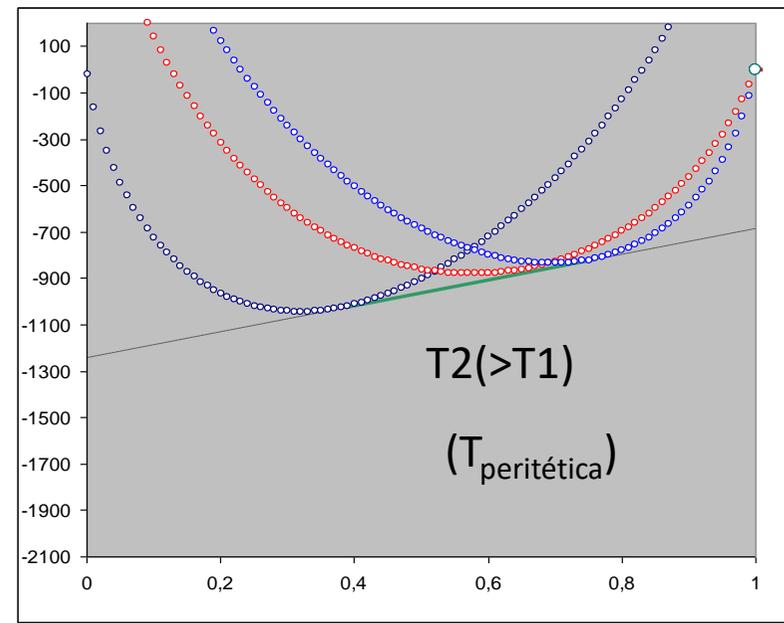
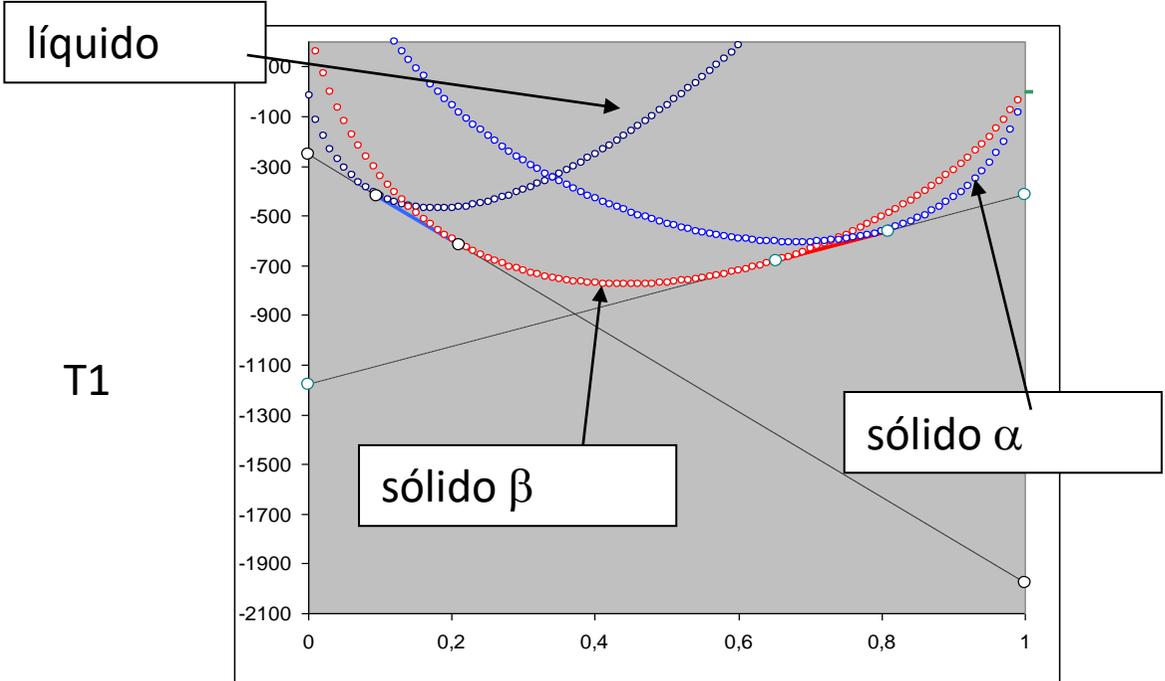
**Precisaríamos explicar que o potencial químico é dado pela tangente. Lembrem-se que potencial químico corresponde a  $dG/dn$ ...**

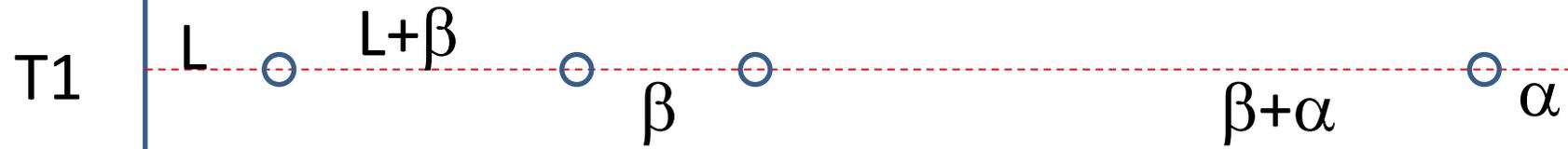
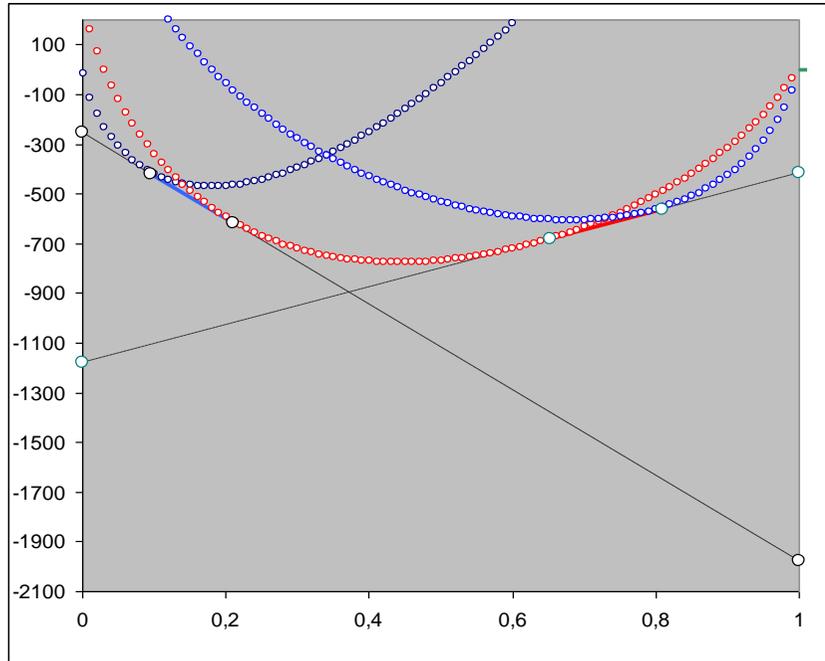


# Montando um diagrama de fases a partir de curvas de energia livre de Gibbs



# Energia livre versus composição versus temperatura





$\tau_1$

$L$



$L+\beta$



$\beta$

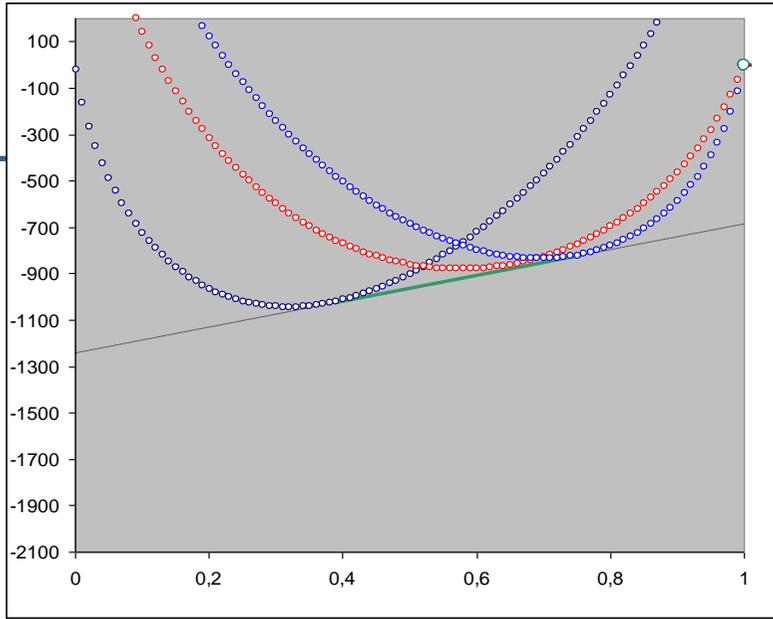


$\beta+\alpha$

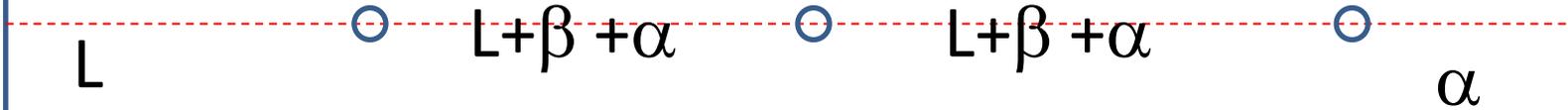


$\alpha$





T2



T1



T2

L



$L + \beta + \alpha$



$L + \beta + \alpha$



$\alpha$

T1

L



$L + \beta$



$\beta$



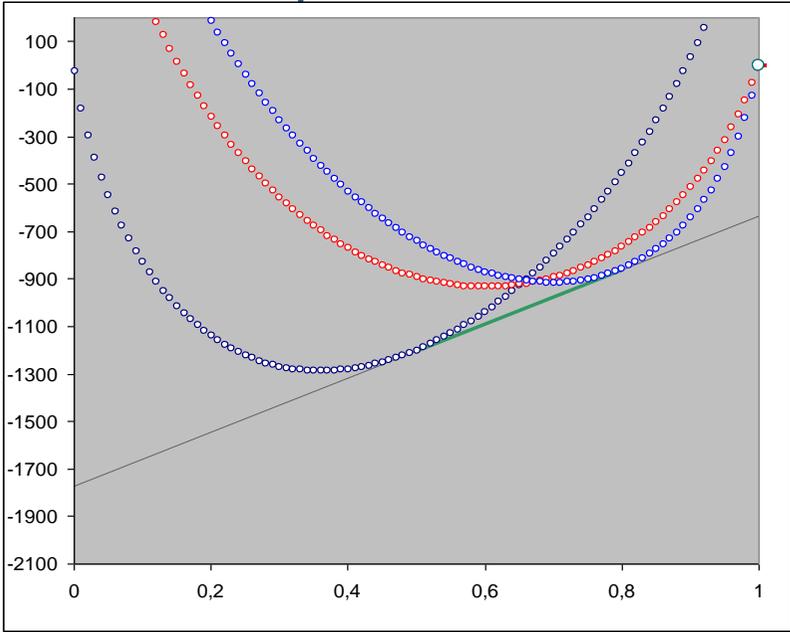
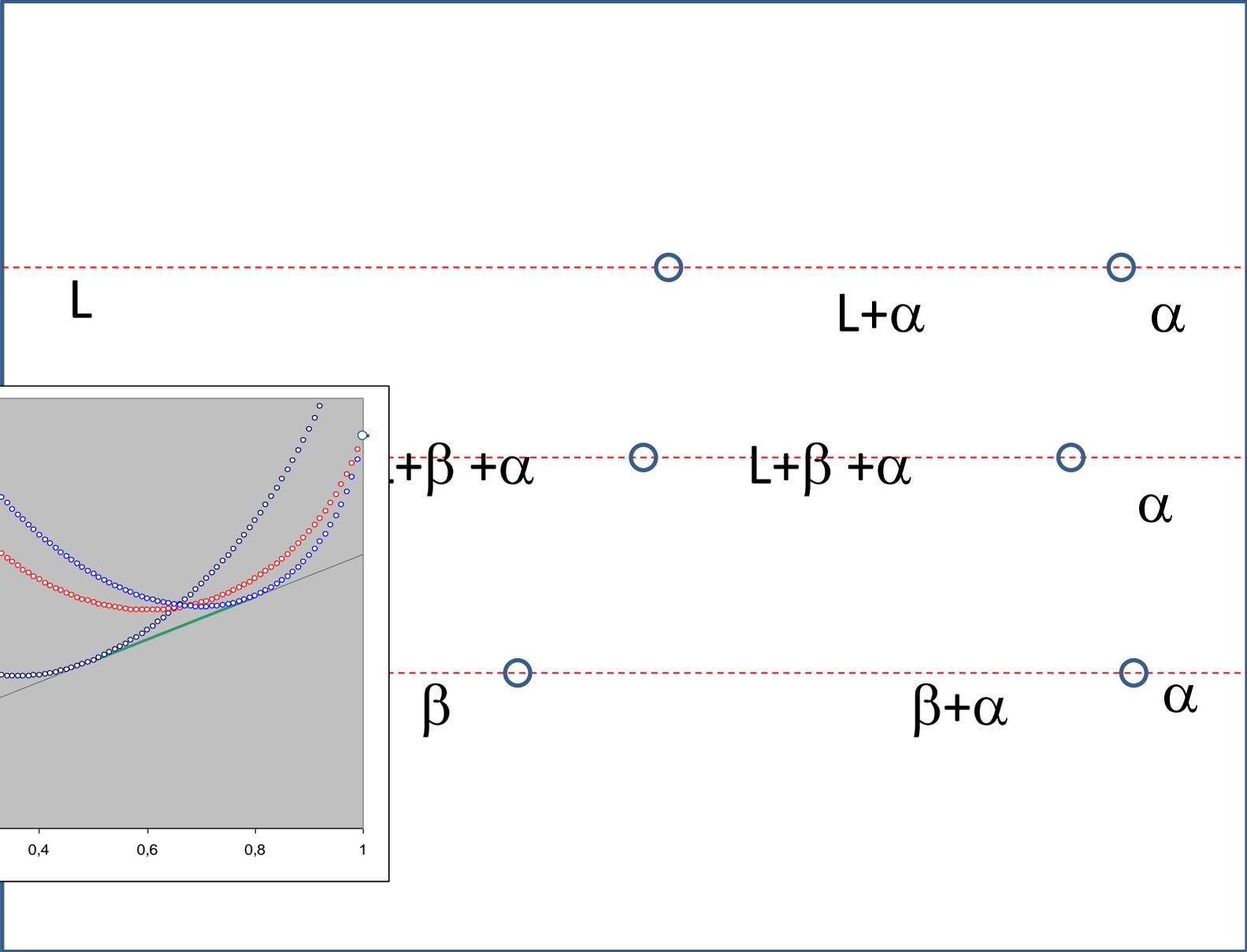
$\beta + \alpha$

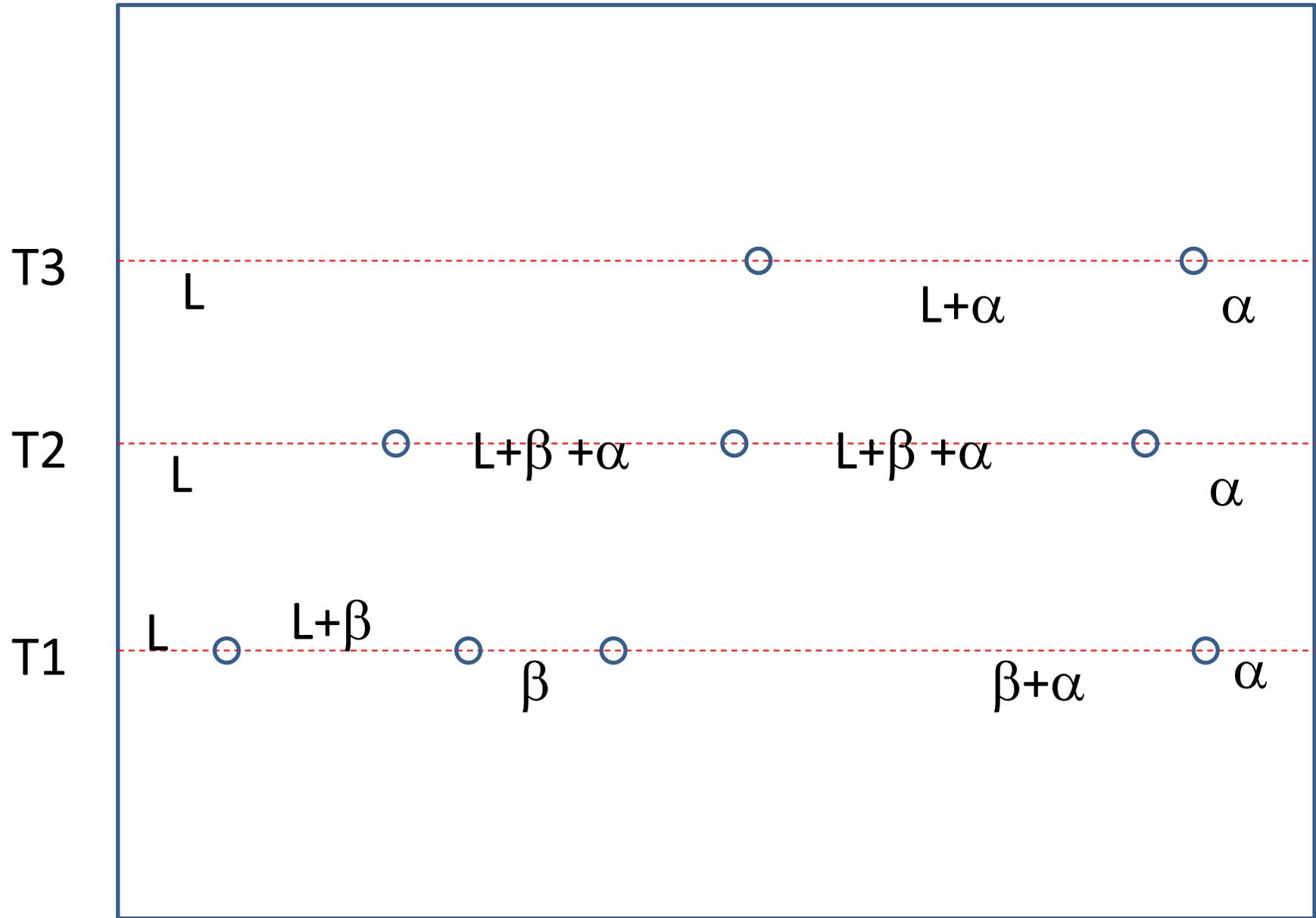


$\alpha$



T3

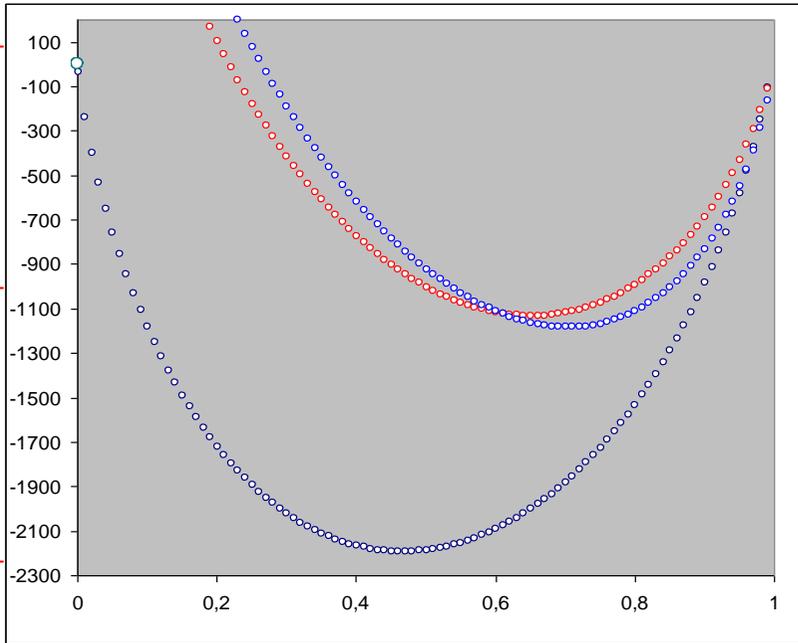




T4

L

T3



T2

$L+\beta+\alpha$

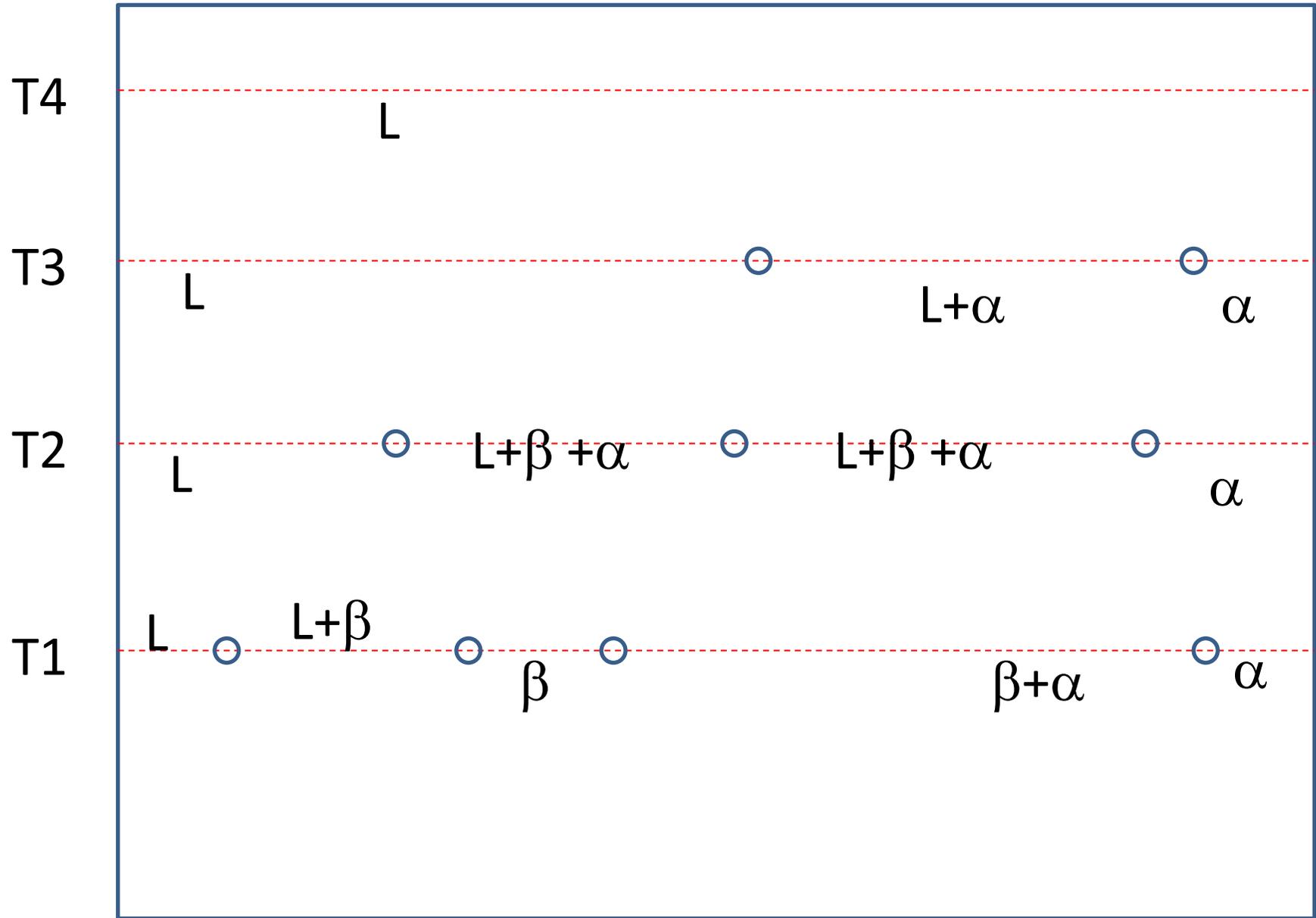
$\alpha$

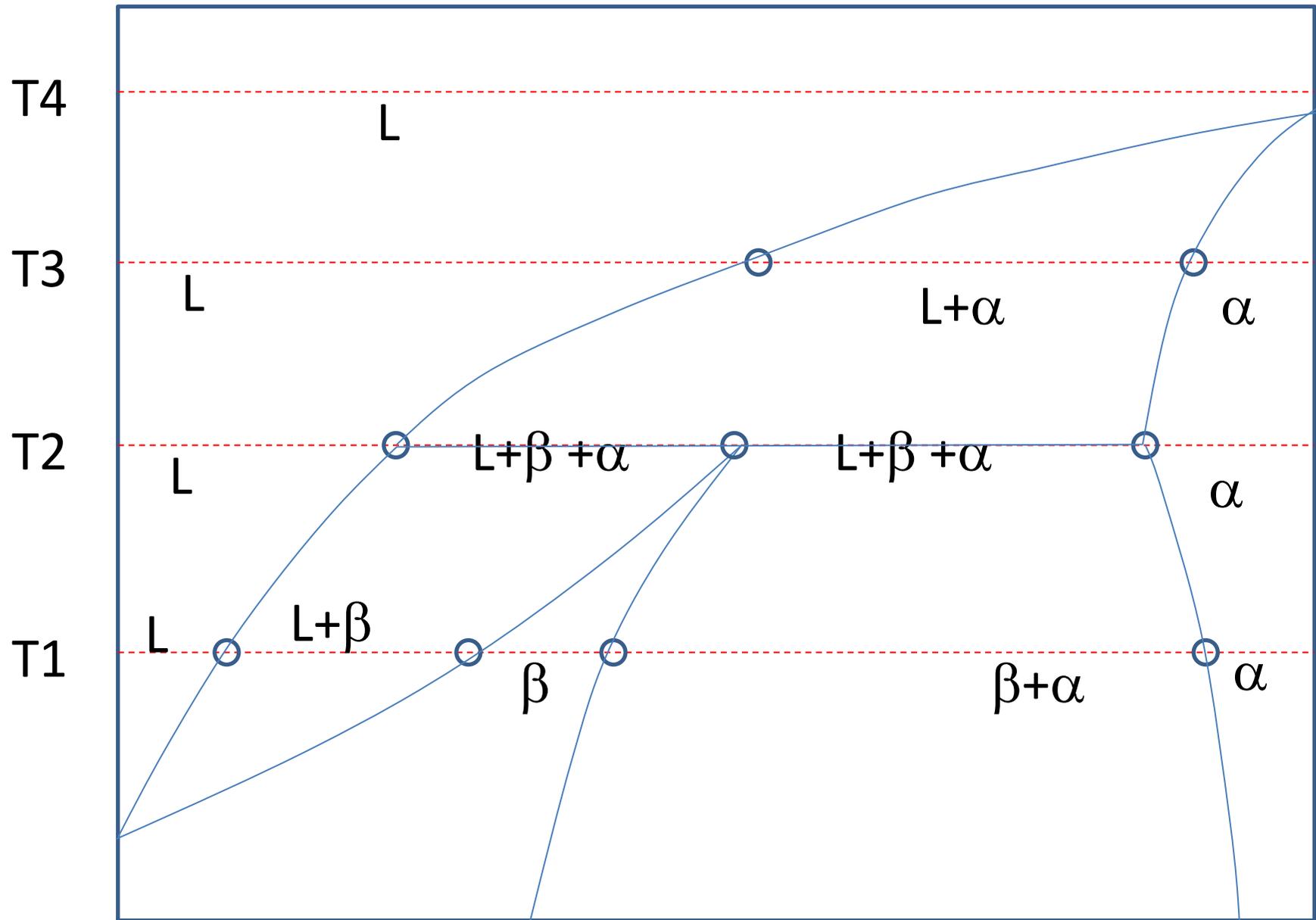
T1

$\beta+\alpha$

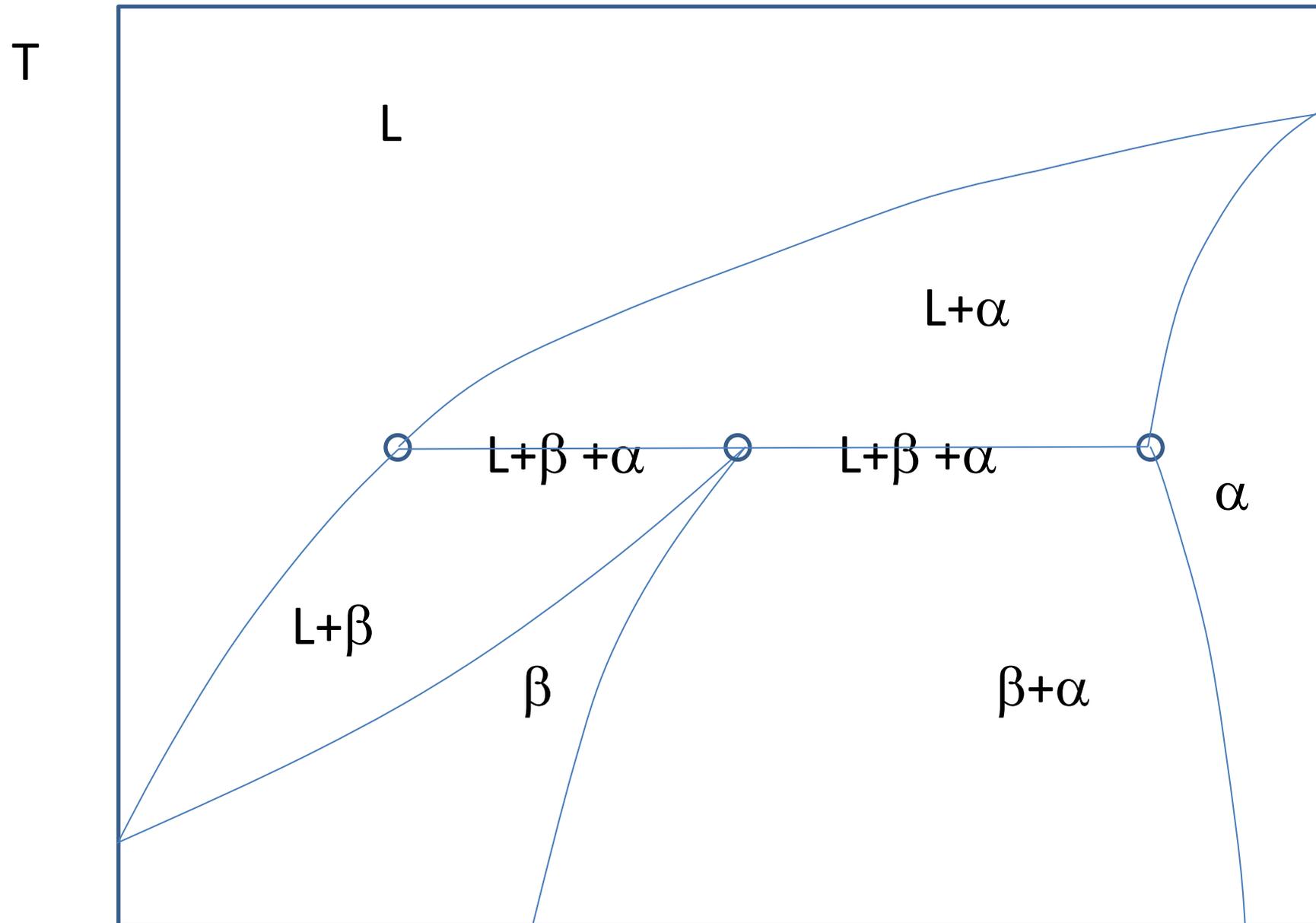
$\alpha$



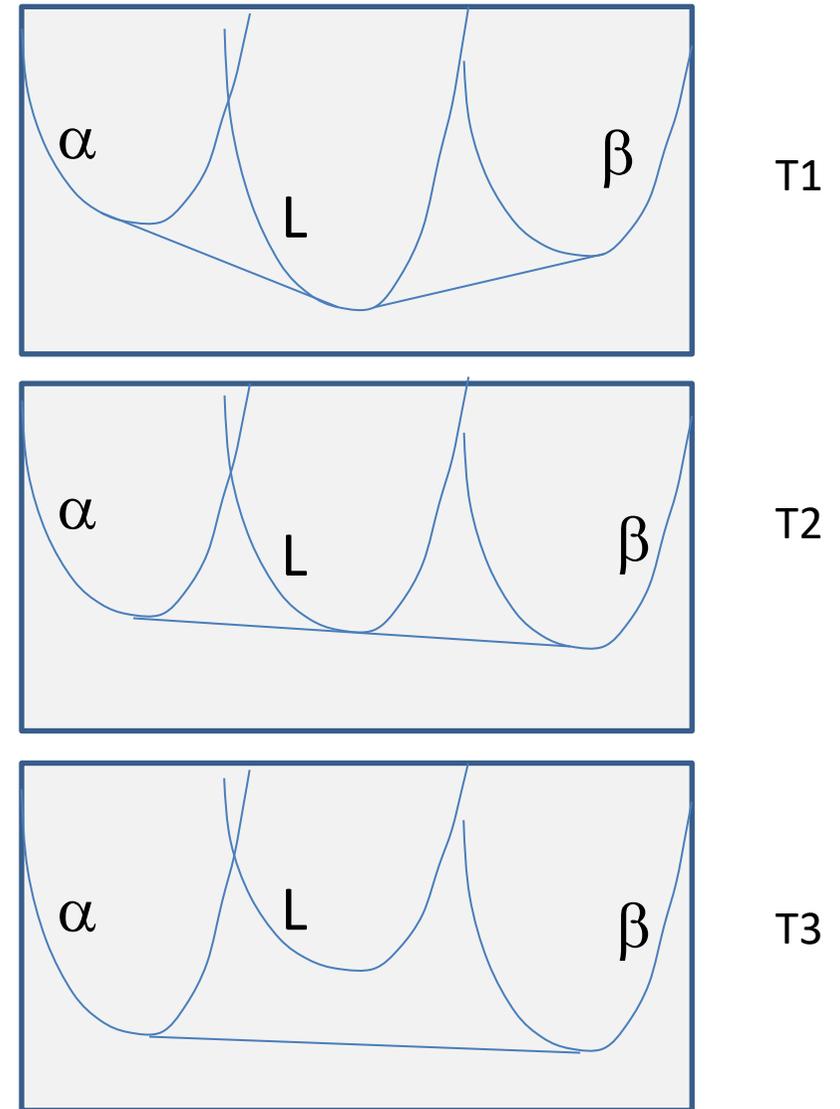
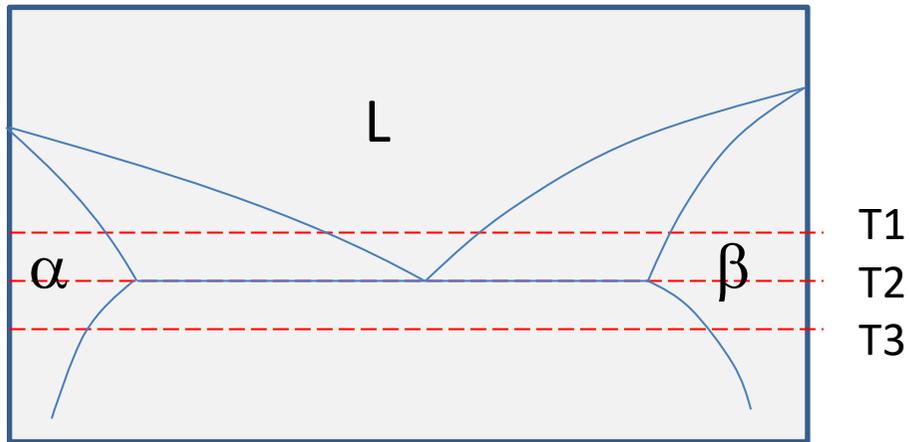




# PRONTO: obtivemos um diagrama com um equilíbrio peritético



## OUTRO EXEMPLO: DIAGRAMA COM EQUILÍBRIO EUTÉTICO



Na temperatura T2 (temperatura eutética), tem-se o equilíbrio entre as três fases.