

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

**Chapter 7**  
**Unary heterogeneous systems**

*(Thermodynamics in Materials Science, DeHoff)*

**Prof. Dr. José Pedro Donoso**

# Capítulo 7

## 7.1 - Structure of unary phase diagrams in $(P, T)$ space

*Chemical Potentials and Gibbs free energy.*

*Calculation of Chemical Potential surfaces*

## 7.2 - The Clausius - Clapeyron equation

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}} \qquad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}$$

## 7.3 - Integration of the Clausius - Clapeyron equation

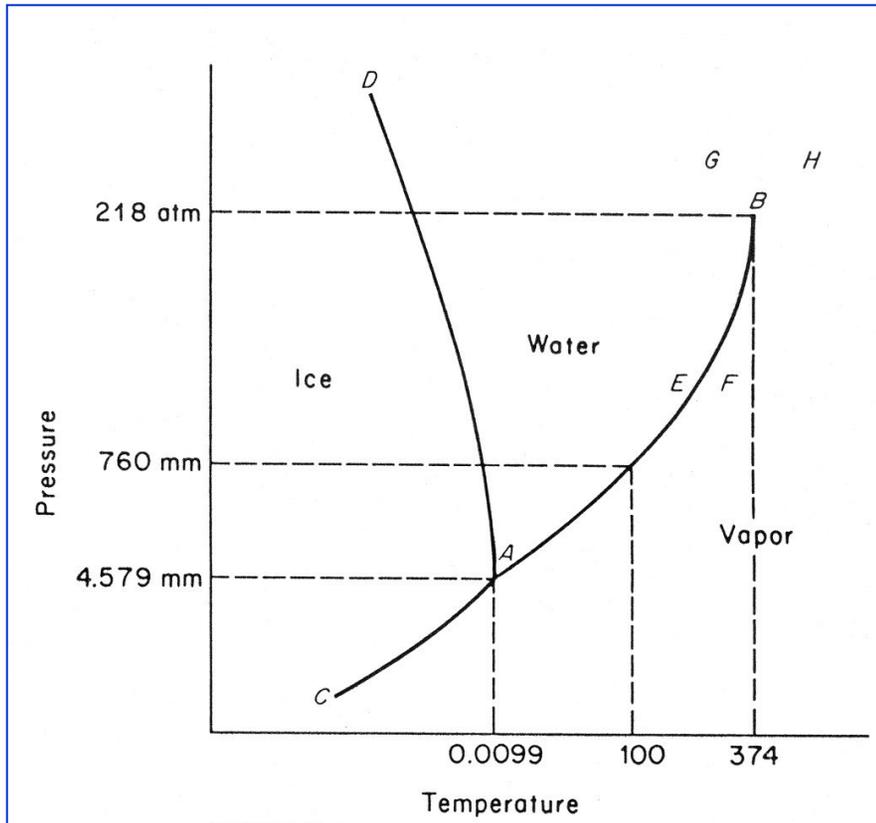
Vaporization and sublimation curves.

Phase boundaries between condensed phases

## 7.4 - Triple points. Example 7.1: Phase diagram for silicon

## 7.6 - Alternative representation of unary phase diagrams

## Diagrama de fases da água



Ehlers: *The interpretation of geological phase diagrams*

A figura mostra a região de coexistência de água, gelo e vapor

**A**: ponto triple (as tres fases coexistem)

**AB, AC e AD**: *phase boundaries*

**AC** : curva de sublimação do gelo

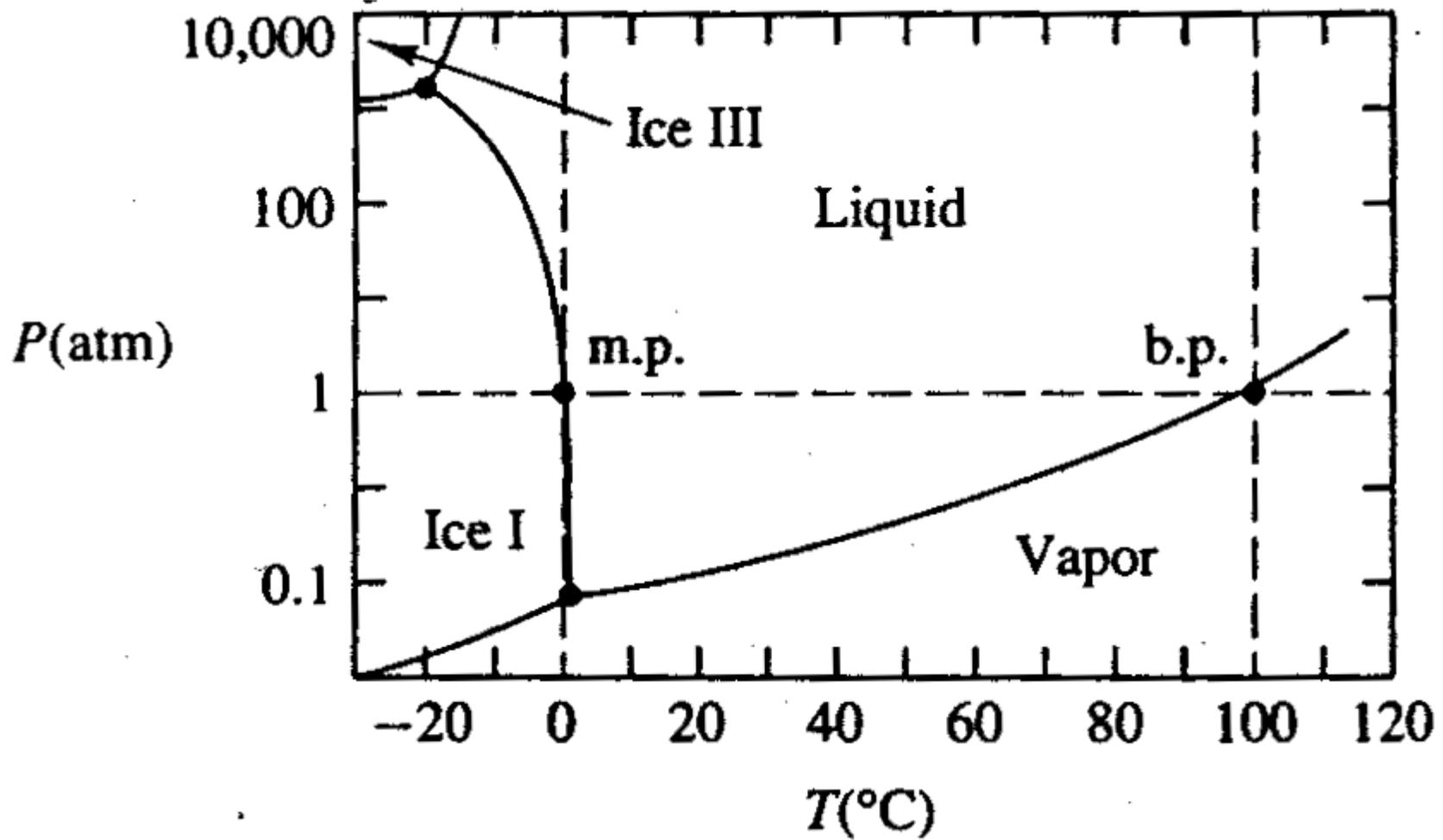
**AB** : curva de pressão de vapor da água (o ponto de ebulição depende de  $P$ )

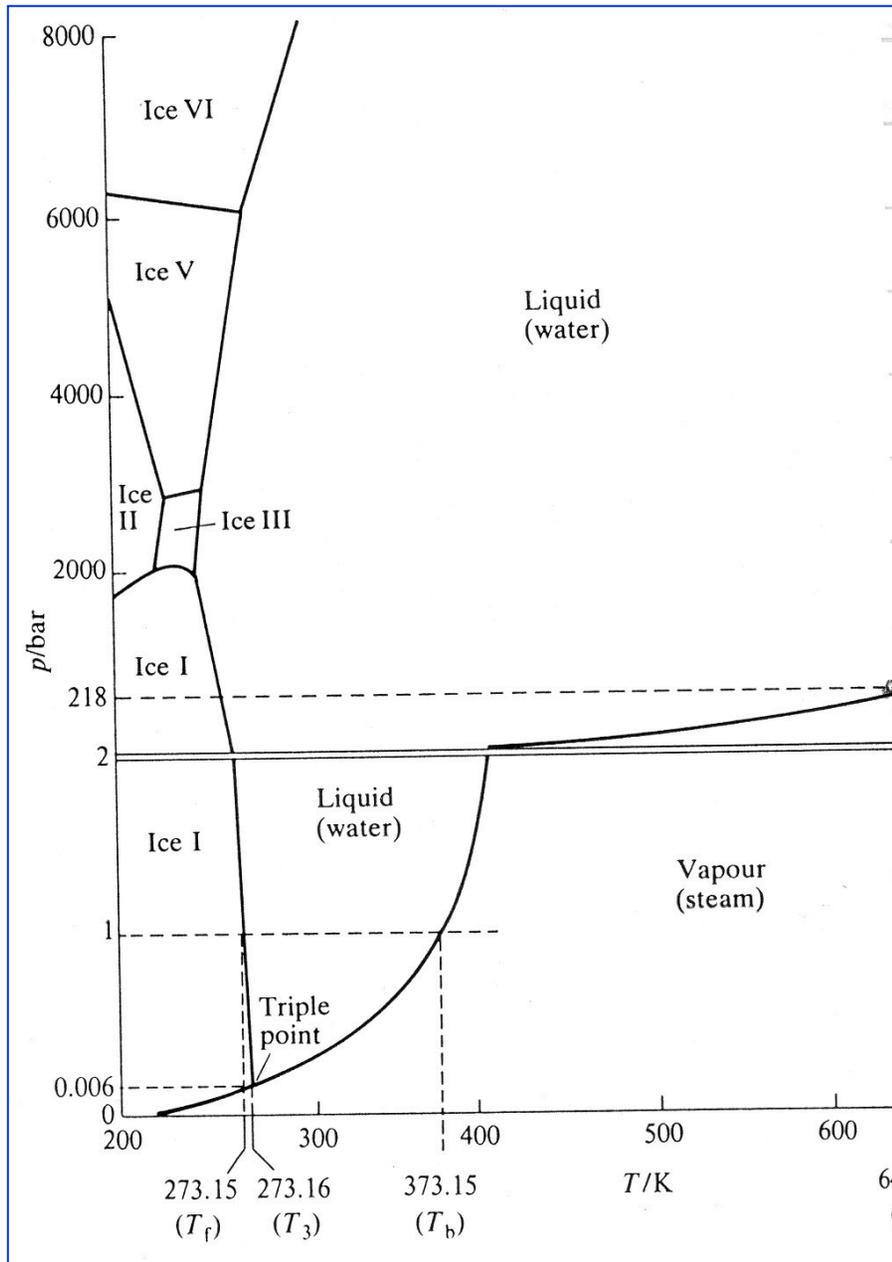
**B** : ponto crítico

(abaixo de **B** podemos distinguir liquido de vapor. Acima dele, a substância não pode ser considerada nem L nem V)

$T = 374^{\circ} C$  e  $P = 218 atm$  : temperatura e pressão do ponto critico. Acima destas, a substância é considerada um fluido supercrítico

## Diagrama de fases da água

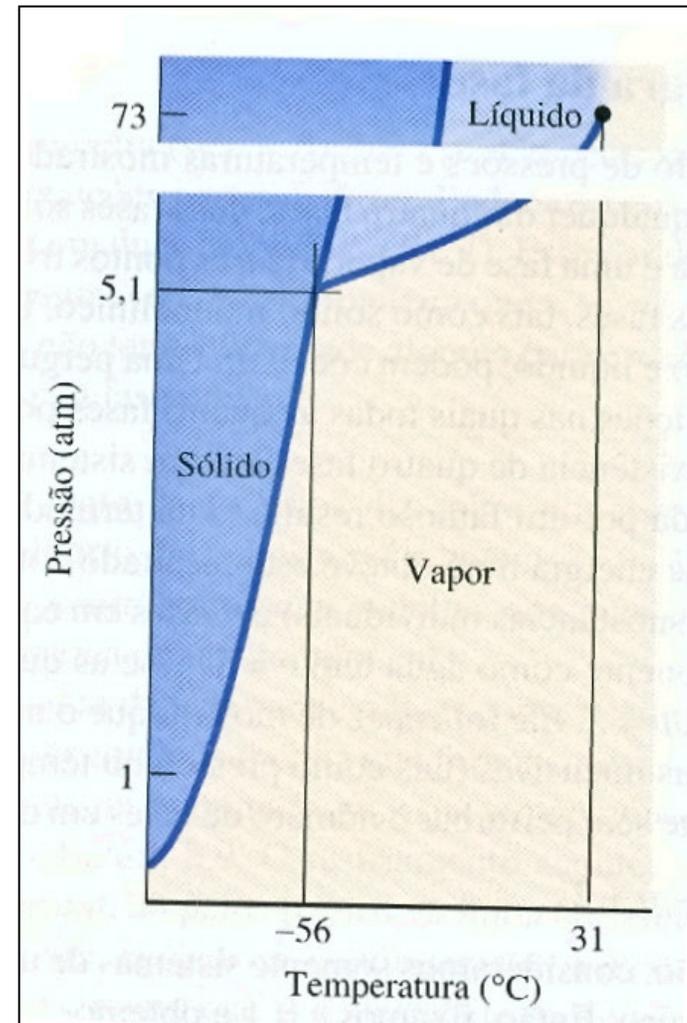
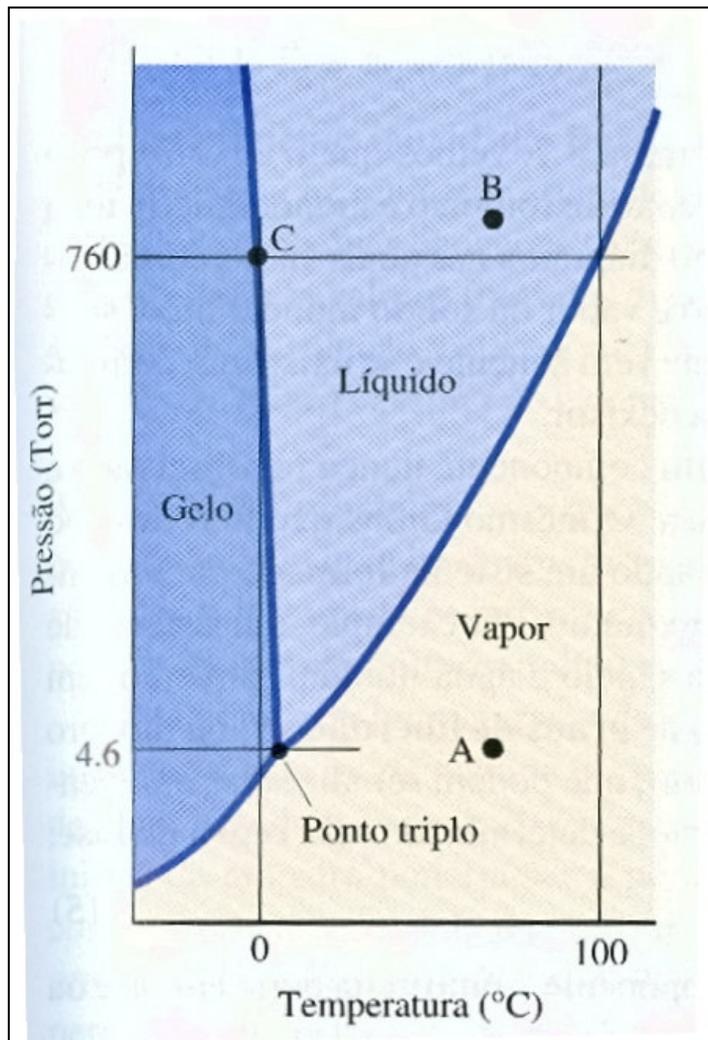




## Estrutura dos diagramas de fases ( $P, T$ ) Sistemas de uma componente (unários)

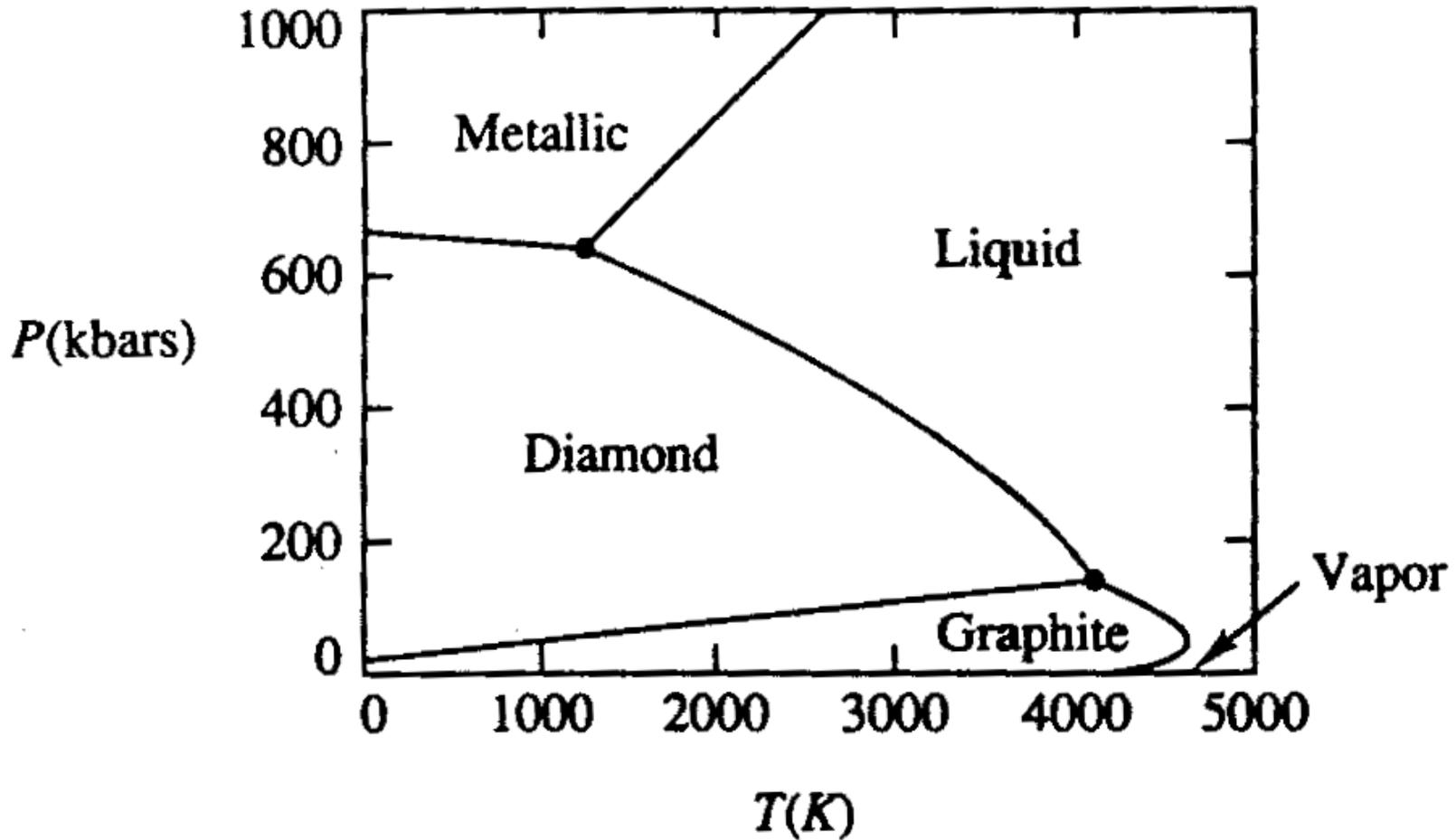
- 1- O domínio de estabilidade de cada fase é representada por uma *área*
- 2- O domínio de estabilidade para duas fases co-existindo em equilíbrio é uma *linha*
- 3- O domínio de estabilidade para três fases simultaneamente em equilíbrio é o *ponto triple*
- 4- Não há regiões onde mais de três fases podem existir em equilíbrio

## Diagramas de fases: água e CO<sub>2</sub>



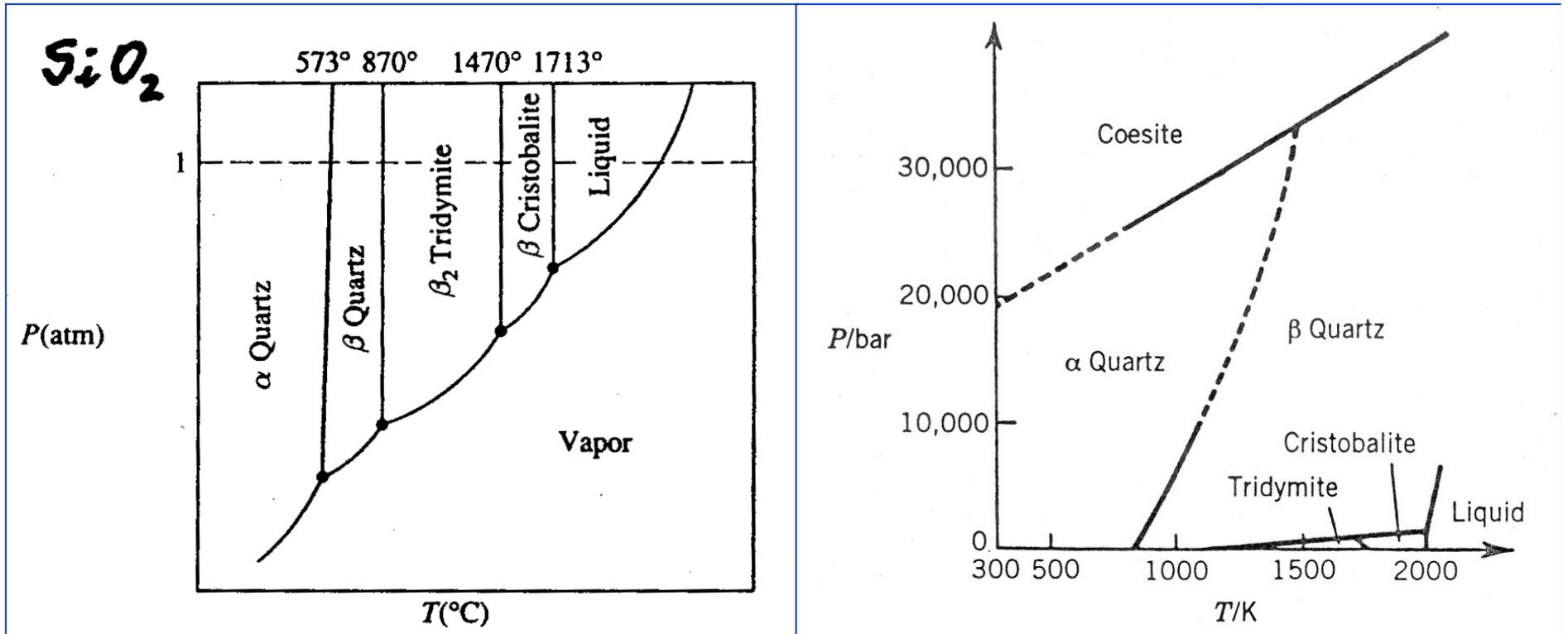
Na água, o ponto de congelamento decresce com o aumento de  $P$ . No dióxido de carbono ele sobe quando a pressão é aplicada.

## Diagrama de fases do carbono



As linhas definem os limites das regiões ( $P$ ,  $T$ ) nas quais a fase é mais estável

## Diagramas de fases do $\text{SiO}_2$

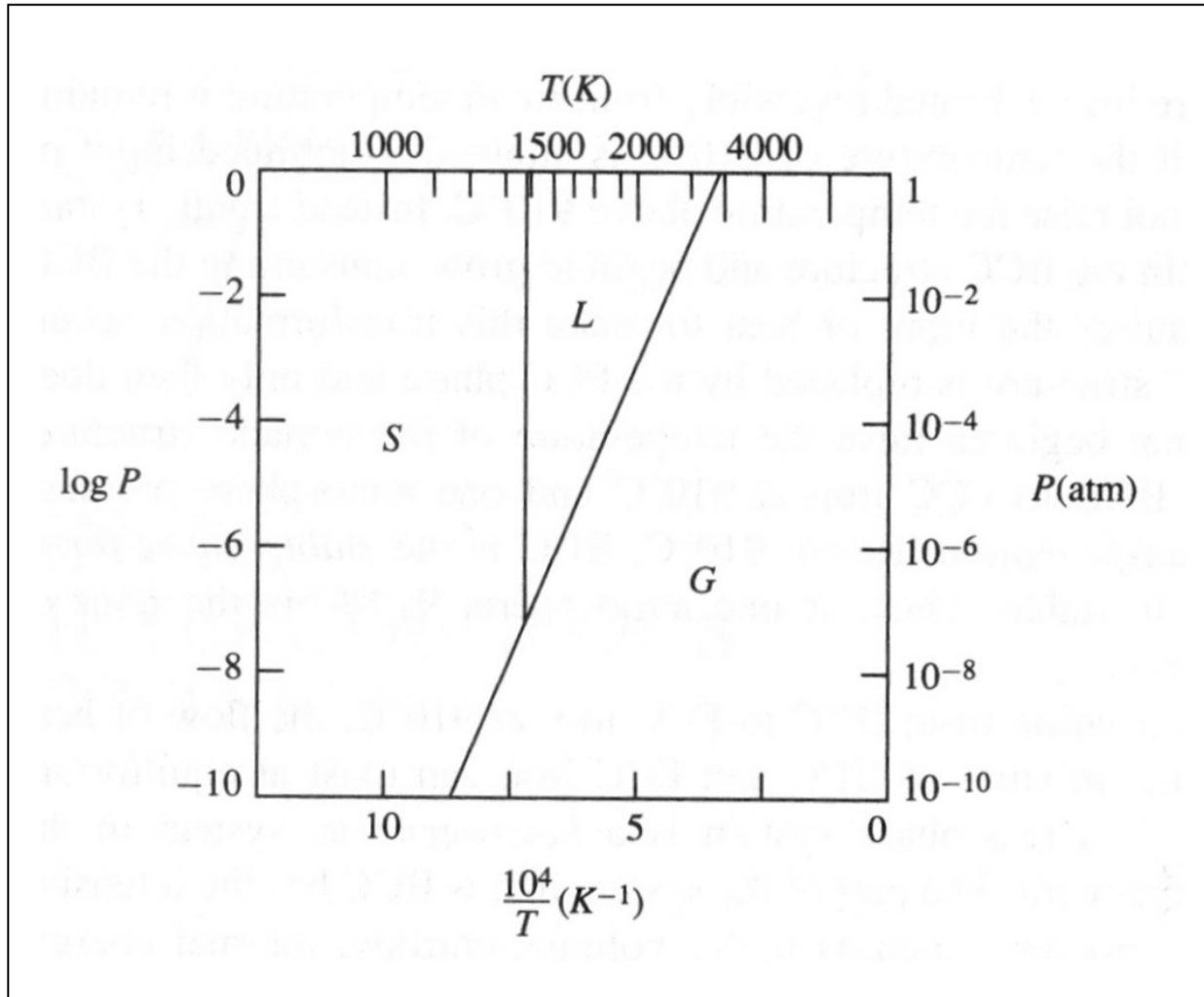


Fases sólidas: **quartzo  $\alpha$** ; **quartzo  $\beta$** ; **tridymite  $\beta_2$**  e **cristobalite  $\beta$**

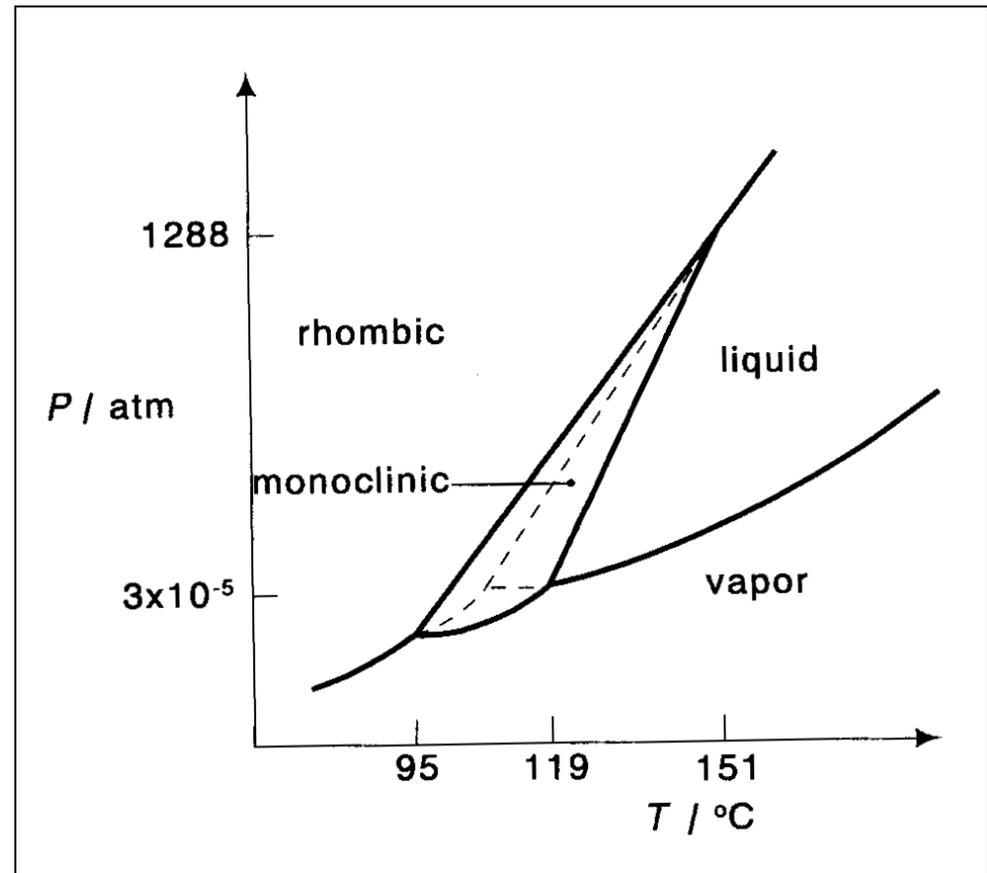
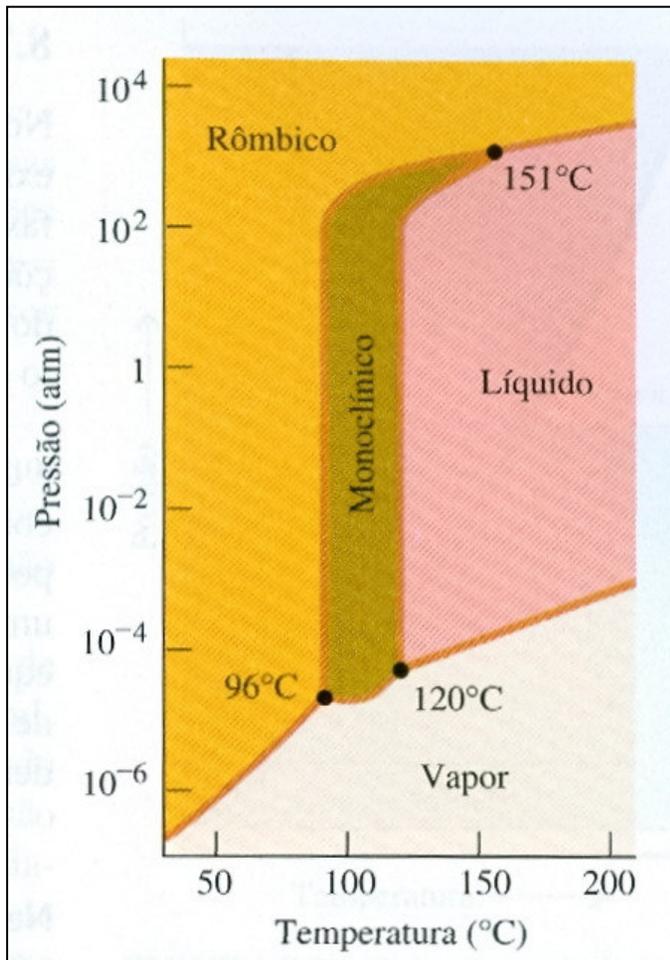
Fase **Líquida** e fase **vapor**

Alotropia (*allotropy*) diferentes fases sólidas presentes no mesmo composto

## Diagrama de fases do cobre



## Diagramas de fases do enxofre S



Neste material há 3 pontos triplos. O enxofre têm duas fases sólidas, uma de estrutura monoclinica e outra de estrutura ortorômbica. A linha pontilhada indica a fase metastável, região na qual a forma rômbrica o a liquida podem existir apenas metastavelmente

## 7.1.1 - Chemical Potential and Gibbs free energy

Num sistema unário, o número de moles de uma componente pode variar durante o processo. A mudança de estado para o sistema (símbolo '):

$$dU' = TdS' - PdV' + \mu dn \quad \text{onde} \quad \mu = \left( \frac{\partial U'}{\partial n} \right)_{S,V}$$

**Energia livre de Gibbs:**  $G' = U' + PV' - TS'$

$$dG' = dU' + PdV' + V'dP - TdS' - S'dT$$

**Substituindo  $dU'$ :**  $dG' = -S'dT + V'dP + \mu dn$

$G'$  é a energia livre do sistema.  $G$  é a energia livre *por mol* do sistema,  $G' = nG$

$$\mu = \left( \frac{\partial G'}{\partial n} \right)_{T,P} = \left[ \frac{\partial (nG)}{\partial n} \right]_{T,P} = G \left( \frac{\partial n}{\partial n} \right) = G$$

Em sistemas unários, o potencial químico da componente em qualquer estado é idêntica a energia livre molar de Gibbs para esse estado

## Chemical Potential Surfaces

Potencial químico fase  $\alpha$ :

$$d\mu^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha$$

Fase  $\alpha$  (sólida) e L (líquida):

$$\mu^\alpha = \mu^\alpha(T^\alpha, P^\alpha)$$

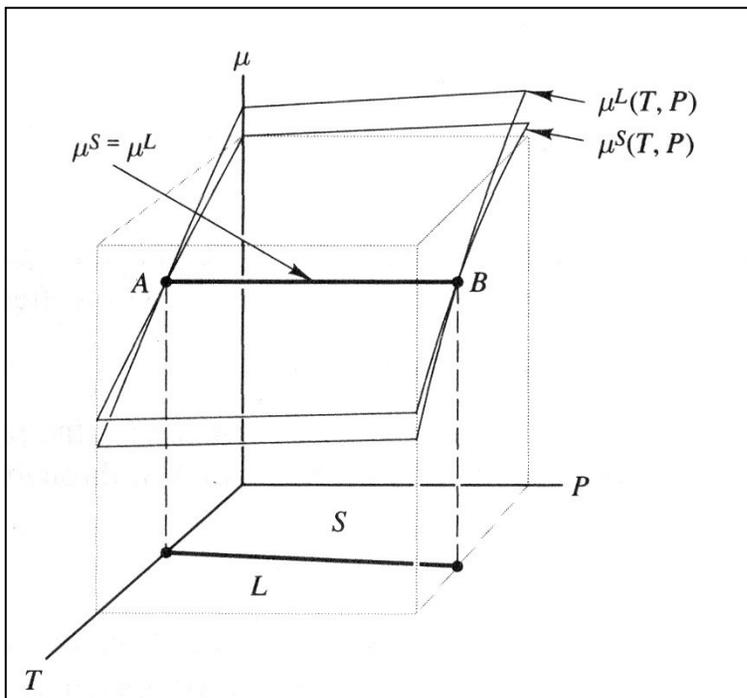
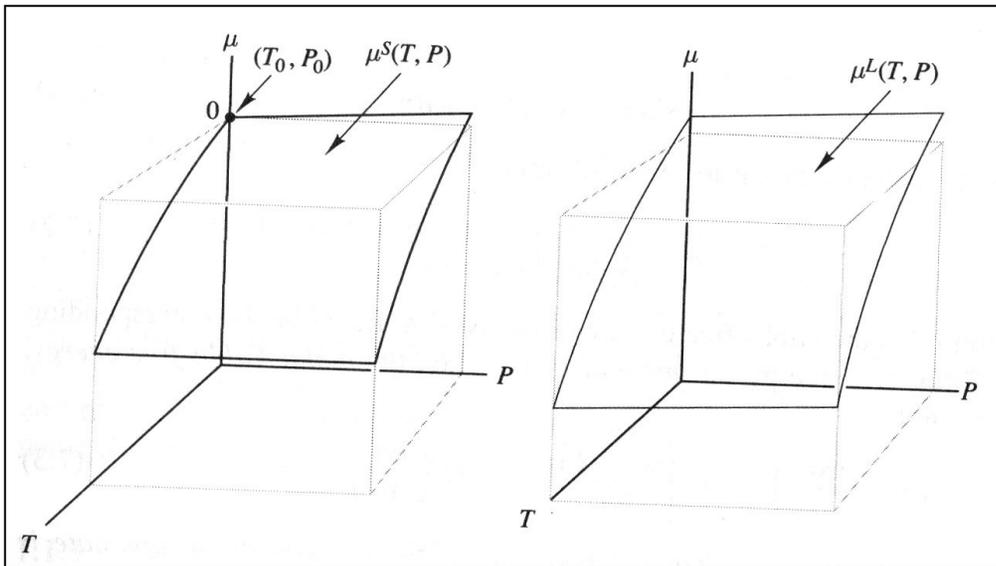
$$\mu^L = \mu^L(T^L, P^L)$$

$\mu^\alpha$  e  $\mu^L$  podem ser comparados numa dada *combinação de T e P* somente se o estado de referência usado no cálculo for o mesmo

Na curva AB:

$$T^S = T^L \quad P^S = P^L \quad \mu^S = \mu^L$$

as duas fases co-existem em equilíbrio



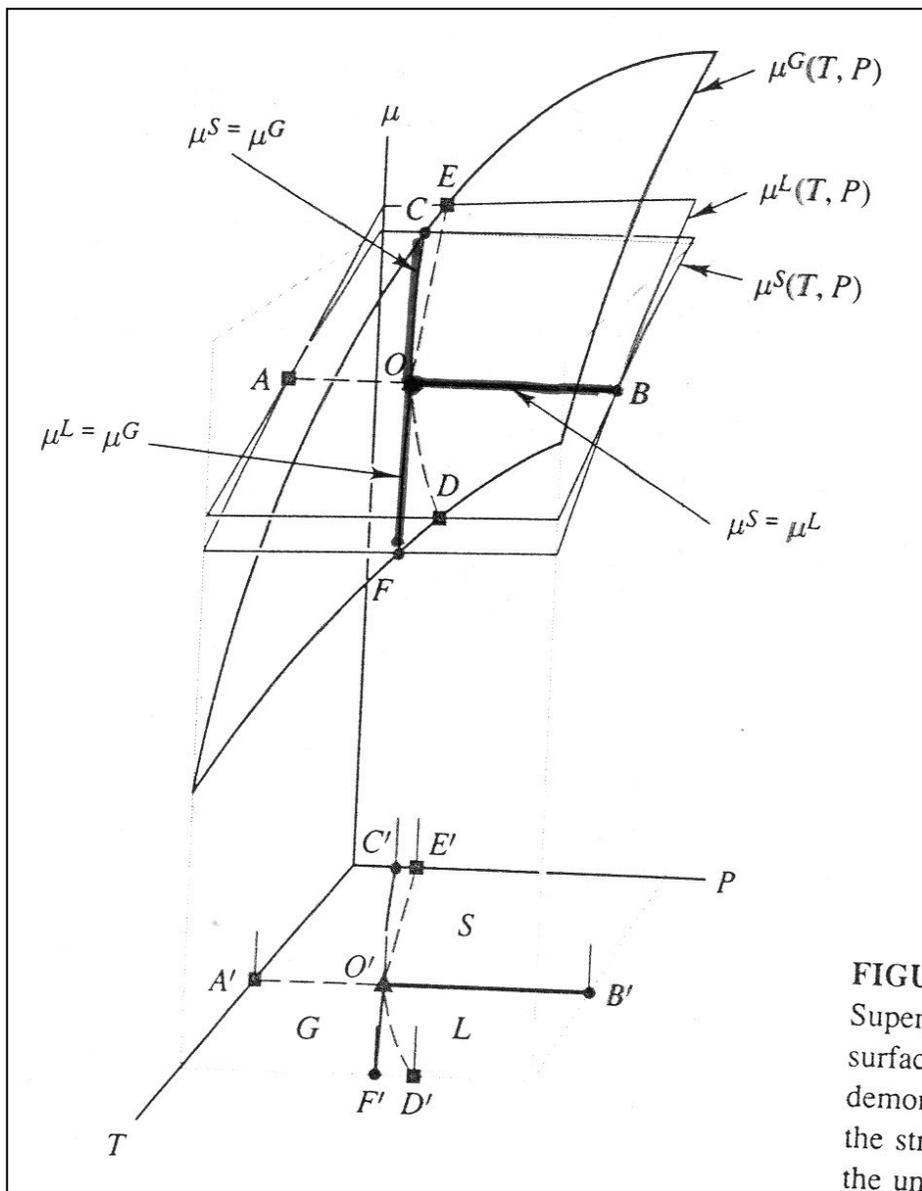


FIGURE 10-1  
 Surfaces of chemical potential demonstrating the triple point.

**C-O-D** : representa o equilíbrio das fases (s + G)

**C'-O'-D'** : curva de sublimação no espaço (P, T)

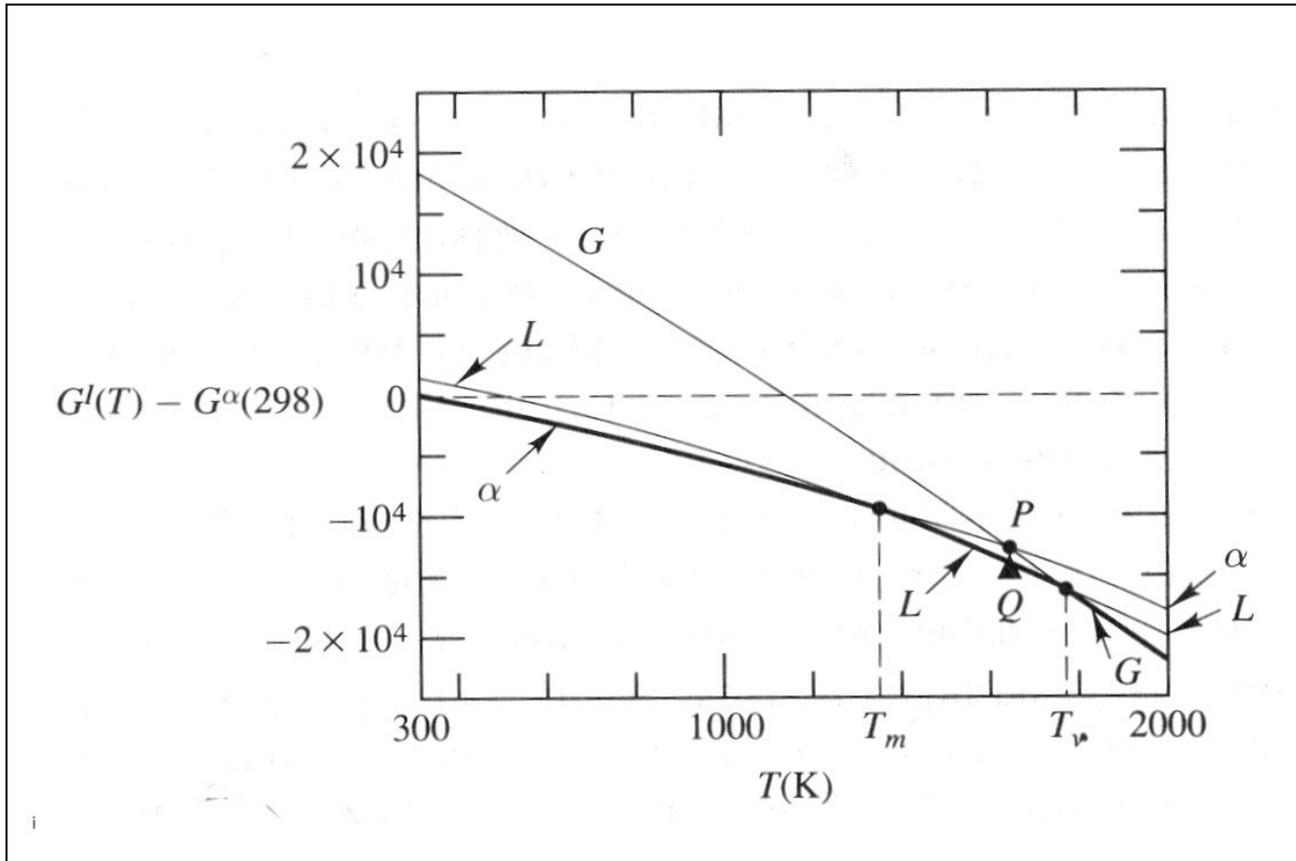
**E-O-F** : descreve o equilíbrio (L + G)

**E'-O'-F'** : curva de vaporização no espaço (P, T)

**O** : ponto de interseção das três superfícies de potencial químico. Neste ponto as três fases co-existem em equilíbrio.

**O'** : ponto triple das fases (s+L=G) no espaço (P, T)

## Calculation of Chemical Potential Surfaces



A curva  $\alpha$  da figura mostra o resultado do calculo da integral:

$$d\mu^\alpha = dG^\alpha = -S^\alpha(T)dT = -\left[ S^\alpha_{298} + \int_{298}^T \frac{C_P(T)}{T} dT \right] dT$$

## 7.2 - The Clausius - Clapeyron equation

Consideremos as fases  $\alpha$  e  $\beta$  num sistema:

$$d\mu^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha$$

$$d\mu^\beta = -S^\beta dT^\beta + V^\beta dP^\beta$$

Se durante este processo infinitesimal  $\alpha$  e  $\beta$  são mantidas em equilíbrio, as variações em  $P$ ,  $T$  e  $\mu$  de cada fase estarão condicionadas as condições:

$$T^\alpha = T^\beta \Rightarrow dT^\alpha = dT^\beta = dT$$

$$P^\alpha = P^\beta \Rightarrow dP^\alpha = dP^\beta = dP$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \Rightarrow d\mu^\alpha = d\mu^\beta = d\mu$$

Se  $\alpha$  e  $\beta$  são mantidas em equilíbrio durante o processo, a relação  $T^\alpha = T^\beta$  requer que ambas as duas fases experimentem as mesmas variações de  $T$ . O mesmo argumento se aplica para pressões e potencial químico.

Estas condições de equilíbrio levam a:

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta \Rightarrow -S^\alpha dT + V^\alpha dP = -S^\beta dT + V^\beta dP$$

$\Delta S \equiv S^\beta - S^\alpha$ , entropia por mol da fase  $\beta$  menos a entropia por mol da fase  $\alpha$ , ou seja a mudança em entropia que acompanha a transformação de um mol da forma  $\alpha$  para a  $\beta$  na temperatura e pressão considerada.

Eq. de Clausius - Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}$$

Energia livre de Gibbs:

$$G^\alpha = H^\alpha - TS^\alpha$$

$$G^\beta = H^\beta - TS^\beta$$

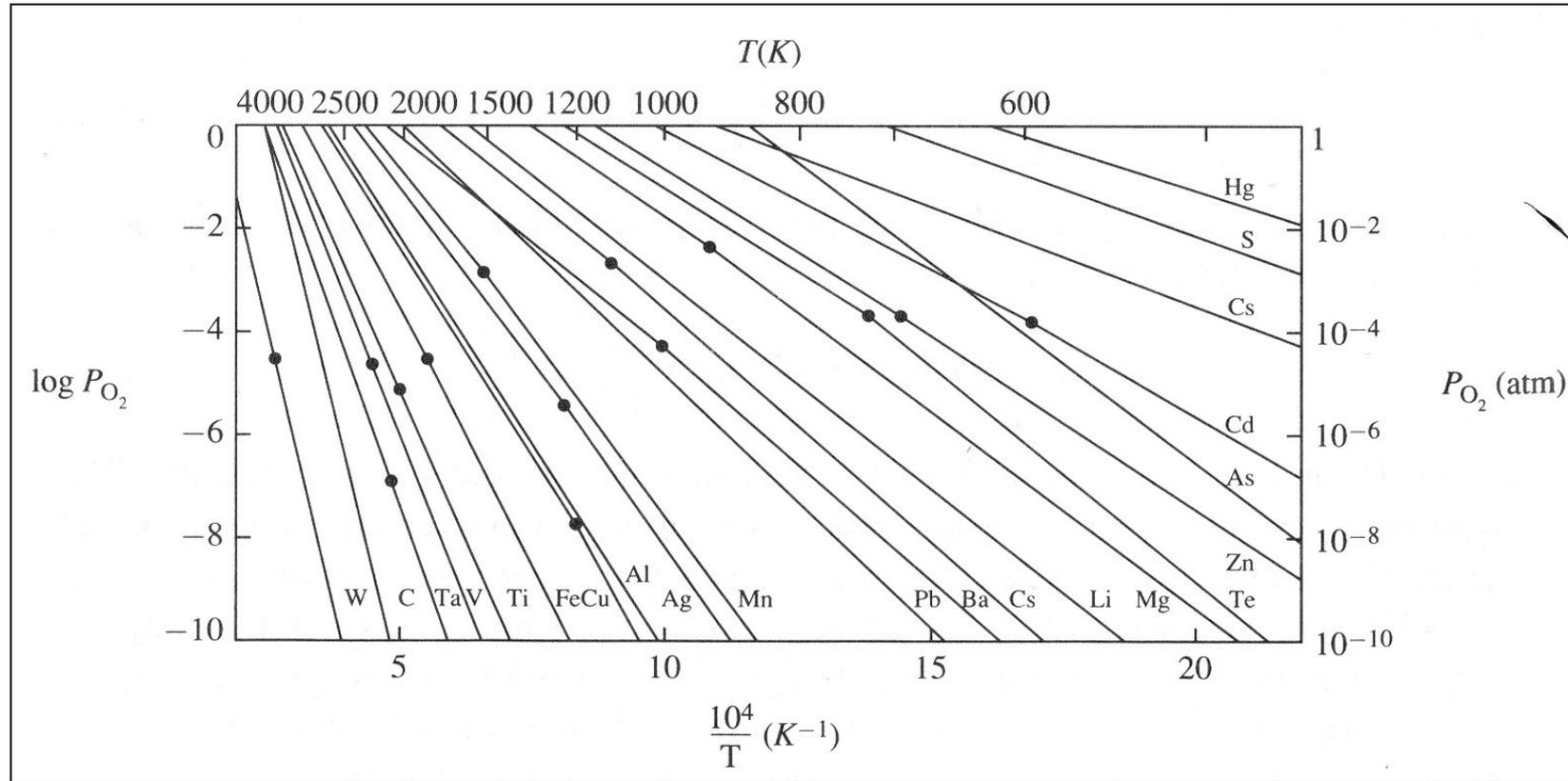
Se  $\alpha$  e  $\beta$  estão em equilíbrio:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \Rightarrow G^\alpha = G^\beta$$

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}}{T} \Rightarrow$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}$$

## Vaporisation and Sublimation curves



Clausius - Clapeyron para gás ideal:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H}{T} \left( \frac{P}{RT} \right) \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\ln \left( \frac{P}{P_o} \right) = \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)$$

## 7.4 - Triple points

O ponto triple ( $P_1, T_1$ ) é a interseção das curvas de equilíbrio de fases. Ele satisfaz a eq. de Clausius - Clapeyron para as três fases. Neste ponto, as propriedades das mudanças de fase  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta V$  estão correlacionadas. Por exemplo:

$$\Delta V^{\alpha \rightarrow G} = V^G - V^\alpha = (V^G - V^L) + (V^L - V^\alpha) = \Delta V^{L \rightarrow G} + \Delta V^{\alpha \rightarrow L}$$

Consideremos três fases em equilíbrio ( $\alpha, L, G$ ). Para a curva de sublimação no equilíbrio sólido - vapor:

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) \quad \Rightarrow \quad P^s = A^s e^{-(\Delta H / RT)}$$

Para a curva de vaporização no equilíbrio líquido - vapor:

$$P^v = A^v e^{-(\Delta H_v / RT)}$$

O ponto triple  $(P_t, T_t)$  está nas duas curvas, então :

$$P_t = A^s e^{-(\Delta H / RT_t)} \quad \text{e} \quad P_t = A^v e^{-(\Delta H_v / RT_t)}$$

As coordenadas  $(P_t, T_t)$  do **ponto triple** são então:

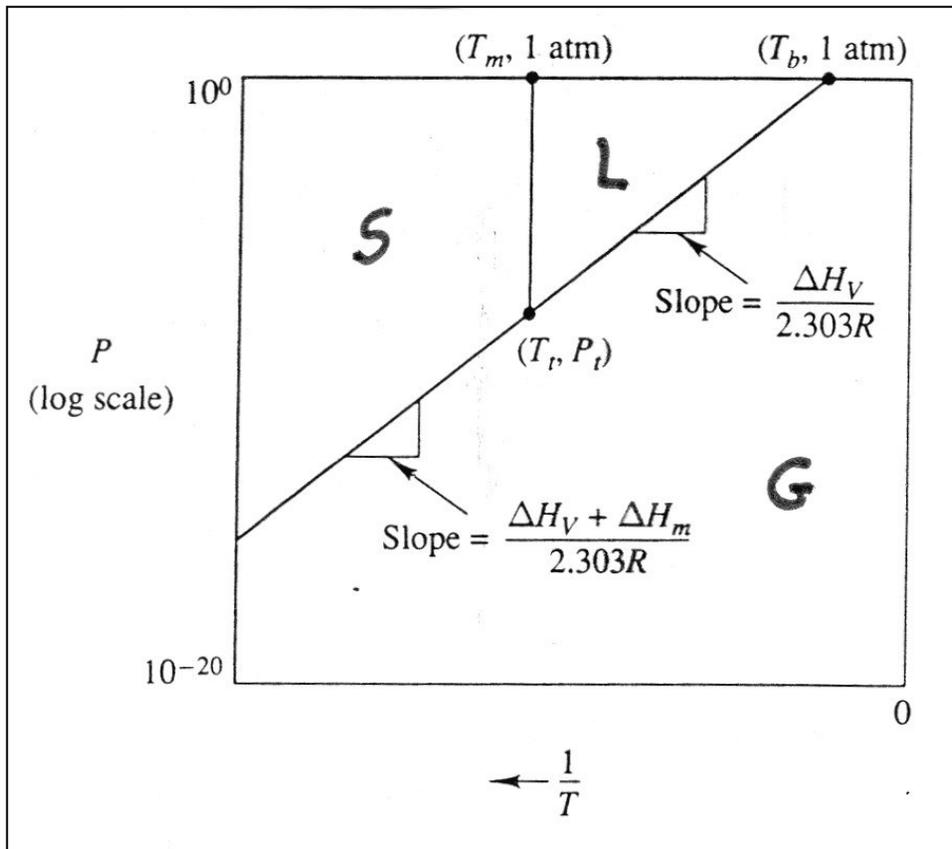
$$T_t = \frac{\Delta H^s - \Delta H^v}{R \ln\left(\frac{A^s}{A^v}\right)} \quad P_t = A^v \exp\left(\frac{\Delta H^s}{\Delta H^v - \Delta H^s}\right)$$

Se as constantes das curvas de sublimação e de vaporização são conhecidas, esta expressão permite calcular o ponto triple sólido - líquido - gás.

## Construção de diagramas de fase

Para a pressão se usa a linha  $P = 1 \text{ atm}$

Melting point:  $S \leftrightarrow L$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

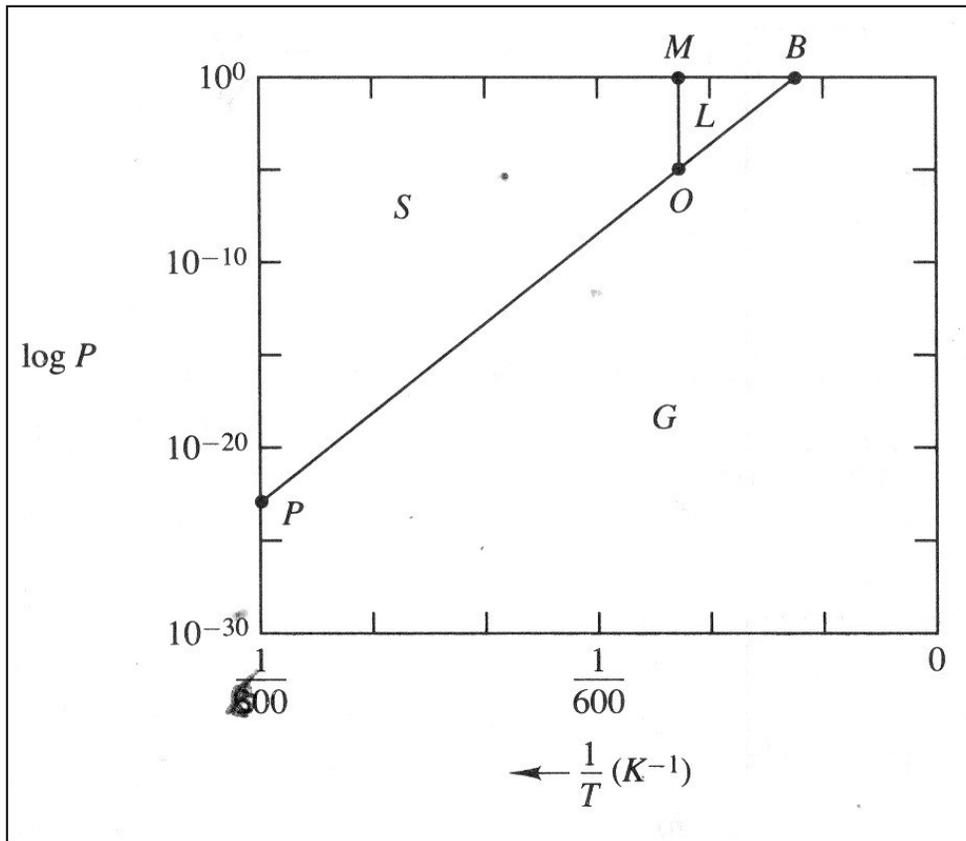
Se  $\Delta V=0$ , então:  $\frac{dP}{dT} = 0$

define a linha vertical em  $T_m$

Boiling point:  $L \leftrightarrow G$  :  $P^V = A^V e^{-(\Delta H_v / RT)} \Rightarrow \log P^V = \log A^V - \frac{\Delta H^V}{RT} \log e$

$$\frac{d \log P^V}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^V}{2.3R}$$

## Exemplo 7.1: Phase diagram of silicon



Dados (Apêndices D + E):

**Melting:**  $T_m = 1683 \text{ K}$ ,  $\Delta S_m = 30.1 \text{ J/mol K}$

**Boiling:**  $T_v = 2750 \text{ K}$ ,  $\Delta S_v = 109 \text{ J/mol K}$

Entalpia de vaporização:

$$\Delta H^V = T\Delta S^V = (2750)(109) = 297 \text{ kJ/mol}$$

Consideremos a curva de vaporização:

$$P^V = A^V e^{-(\Delta H_v / RT)}$$

Substituindo  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T_v = 2750 \text{ K}$  e  $\Delta H_v$ , calculamos  $A_v$ :

$$A^V = P^V e^{(\Delta H_v / RT)} = (1) \exp\left(\frac{297000}{(8.314)(2750)}\right) = 4.38 \times 10^5 \text{ atm}$$

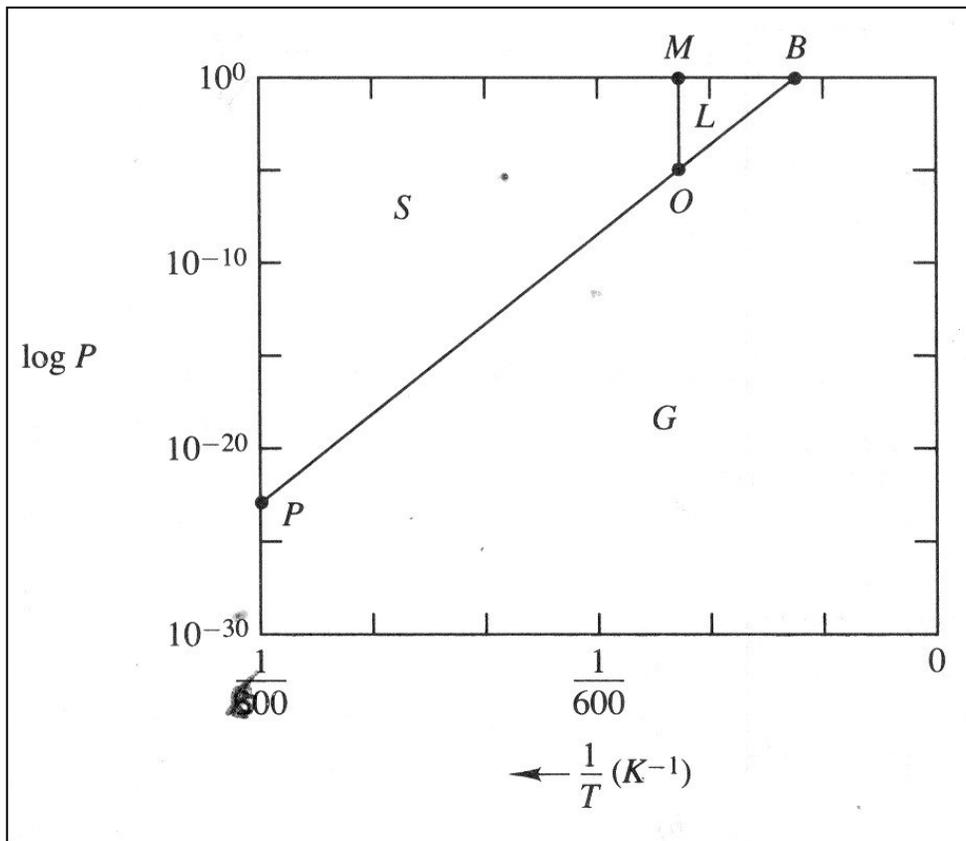
Curva de pressão de vapor:

$$P^V = A^V e^{-(\Delta H_v / RT)} = (4.38 \times 10^5) \exp\left(\frac{-297000}{8.314 \times T}\right)$$

$P_t$  no ponto triple (1683 K):

$$P_t = (4.38 \times 10^5) \exp\left(\frac{-297000}{8.314 \times 1683}\right) = 2.65 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

Construção: ponto triple ( $P_t, T_t$ ): ponto **O** e linhas OM e OB



Entalpia de sublimação:

$$\Delta H^S = \Delta H^m + \Delta H^V = 46.4 + 297 = 343$$

onde:

$$\Delta H^m = T_m \Delta S_m = 1683 \times 30.1 = 50.6$$

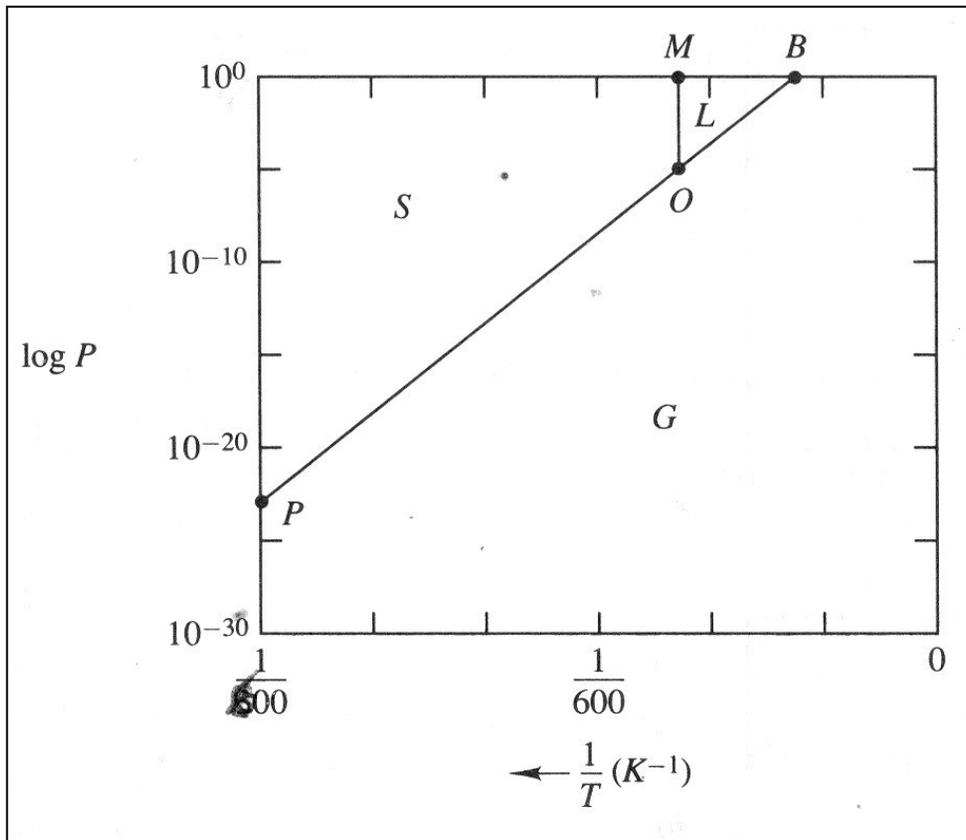
Curva de sublimação:

$$P^s = A^s e^{-(\Delta H_s / RT)}$$

Como o ponto triplo também está na curva de sublimação, substituímos  $P_t$  e  $T_t$  e  $\Delta H^S$  para calcular  $A^S$ :

$$A^S = P^s \exp\left(\frac{343400}{8.314 \times 1683}\right) = 1.21 \times 10^7 \text{ atm}$$

*Curva de sublimação:*  $P^s = 1.21 \times 10^7 \exp\left(\frac{-343400}{8.314 \times T}\right)$



Em  $T = 600$  K:

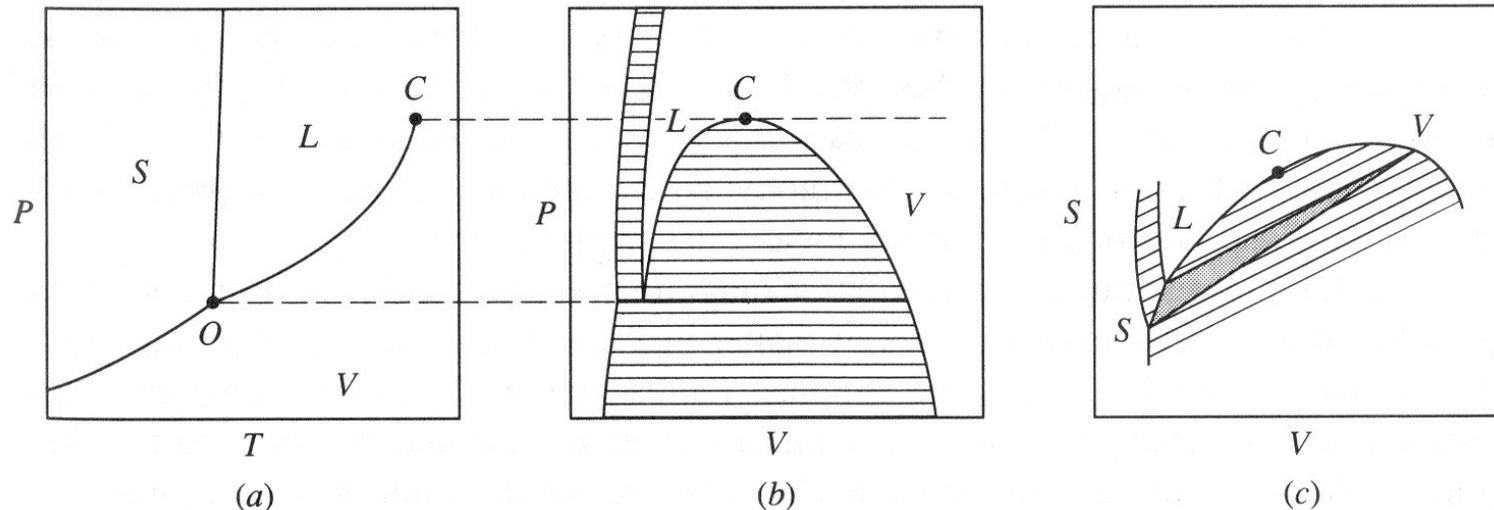
$$P^s = 1.53 \times 10^{-23} \text{ atm}$$

Construção: ponto **P** e linha OP

A linha OP é a curva de sublimação

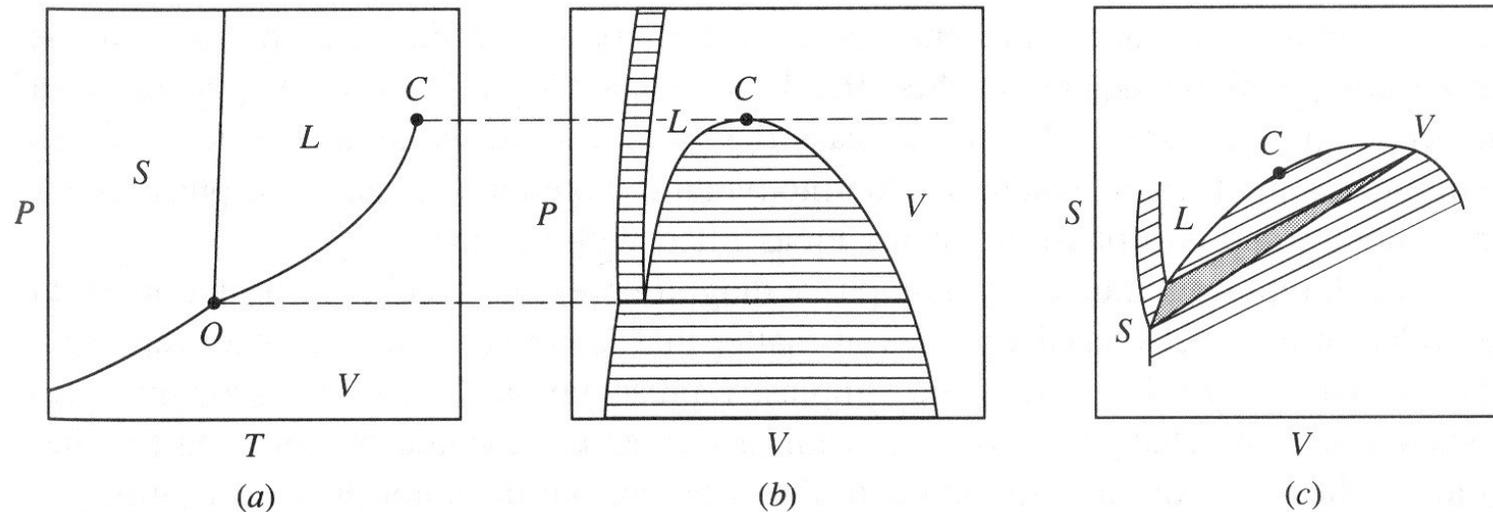
As coordenadas calculadas do ponto triplo são:  $(2.65 \times 10^{-4} \text{ atm}, 1683 \text{ K})$

## 7.6 - Alternate representations of unary phase diagrams



**Diagrama  $P - T$ :** as variáveis  $P$  e  $T$  definem as condições de equilíbrio. Áreas são domínios de fase, linhas são fronteiras entre duas fases, etc.

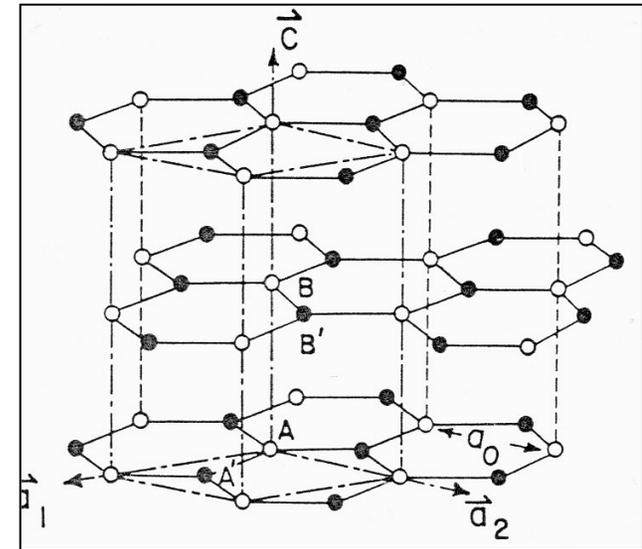
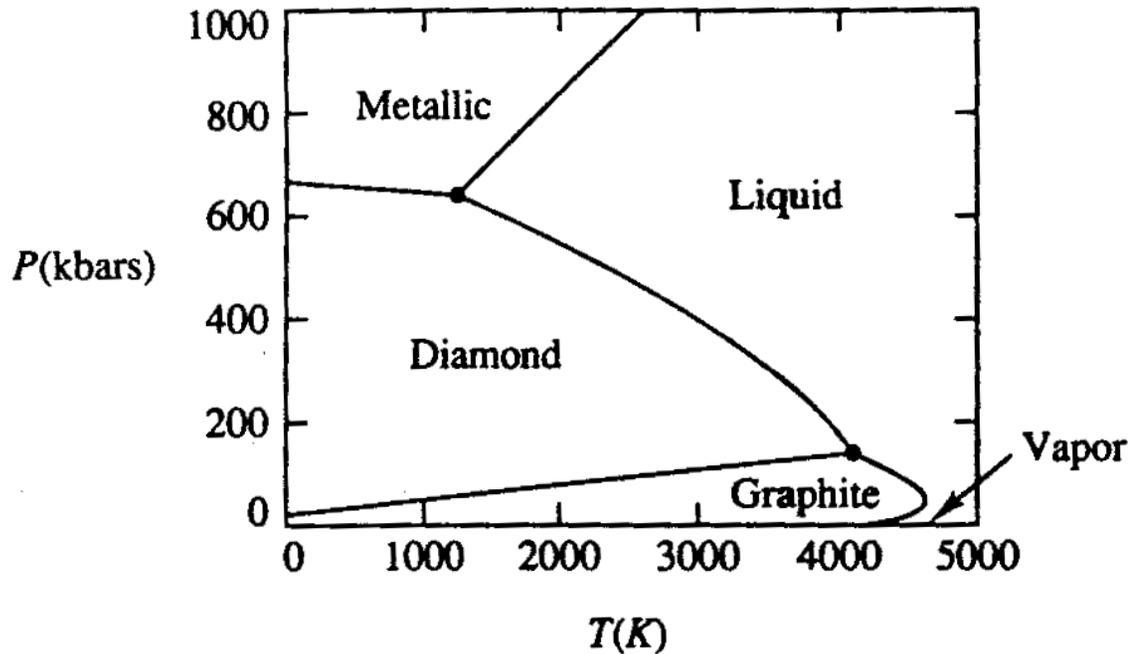
**Diagrama  $P - V$ :** as condições de equilíbrio exigem que as pressões e volumes molares sejam a mesma nas duas fases. Mais em geral,  $V^\alpha \neq V^\beta$ . A coleção de estados que representam todas as possíveis condições de equilíbrio entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  consistem de duas linhas, uma descrevendo a variação de  $V^\alpha$  com  $P$  e a outra a variação de  $V^\beta$  com  $P$ . O espaço entre as linhas é preenchido com linhas horizontais ligando pares de estados em equilíbrio.



**Diagrama  $P - V$ :** o **ponto triple** (ponto  $O$  no espaço  $P$ - $T$ ) vira uma linha horizontal no diagrama  $P$ - $V$  no qual se intersectam duas áreas de fase. O volume molar da fase gasosa diminui com o aumento de  $P$  e  $T$ , enquanto que a do líquido aumenta. No **ponto crítico** ( $C$ ), os volumes molares coincidem. Este comportamento é claramente representado no diagrama  $P$ - $V$ .

**Diagrama  $S - V$ :** numa situação de equilíbrio,  $S$  e  $V$  serão diferentes nas duas fases. As linhas que preenchem o espaço ligando os pares de estados de equilíbrio, não são horizontais. No **ponto triple** os valores de  $S$  e  $V$  podem ser diferentes para as três fases, e será representado por um triângulo definido pelos valores de  $(P, V)$  em cada uma das três fases

## Diagrama do carbono



Considere a transição grafite  $\rightarrow$  diamante

Qual a direção espontânea da transformação a  $25^\circ \text{C}$ ?

Qual a pressão necessária para a conversão grafite  $\rightarrow$  diamante a  $25^\circ \text{C}$ ?

Como são sintetizados os diamantes industriais?

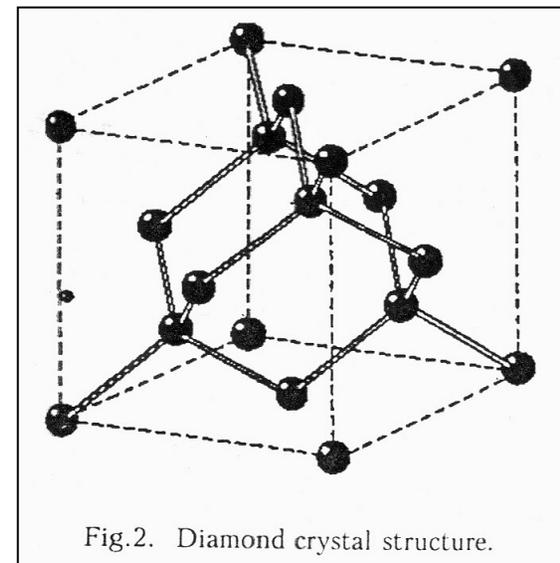
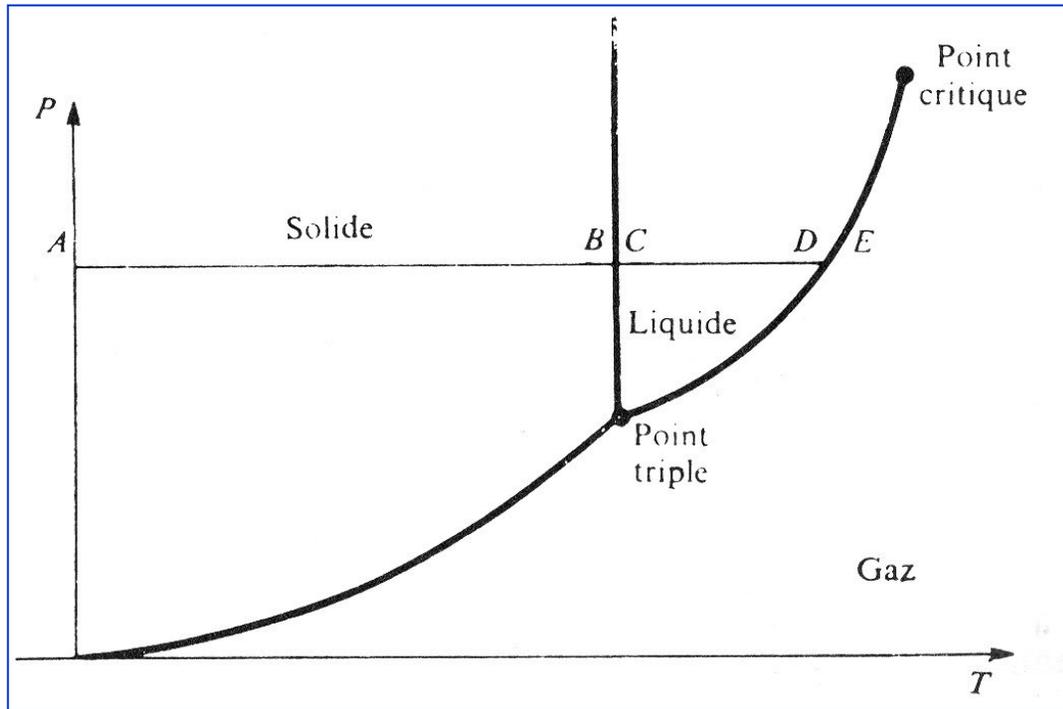


Fig.2. Diamond crystal structure.

## Entropia do Hg (g) a 630 K, 1 atm



- A : Hg sólido a 0 K
- B : Hg sólido a  $T_f = 234.2$  K
- C : Hg líquido a  $T_f$
- D : Hg líquido a  $T_b = 630$  K
- E : Hg gasoso a  $T_b$

### Dados:

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A = 59.9 \text{ J/mol-K}$$

$$\Delta S_{CD} = S_D - S_C = 26.2 \text{ J/mol-K}$$

$$\Delta H_f = 2330 \text{ J/mol}$$

$T_b$  aumenta 0.73 K quando a pressão aumenta 10 mmHg

A partir de  $P^0$ .

### Calculo de $S_E$ :

$$\begin{aligned} S_E &= \Delta S_{ED} + \Delta S_{DC} + \Delta S_{CB} + \Delta S_{BA} \\ &= (S_E - S_D) + (S_D - S_C) + (S_C - S_B) + (S_B - S_A) \end{aligned}$$

Ref: Chahine + Devaux: Thermodynamique Statistique

Calculamos:

$$S_C - S_B = \frac{\Delta H(T_f)}{T_f} = \frac{2330}{234.2} = 9.9 \text{ J/mol-K}$$

Clausius - Clapeyron,  
supondo  $V_E \gg V_D$ :

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{(S_E - S_D)}{V_E - V_D} \approx \frac{(S_E - S_D)}{V_E}$$

usando  $V_E = RT/P$ :

$$(S_E - S_D) = \frac{\Delta P}{\Delta T} \left( \frac{RT}{P} \right) = \frac{10}{0.73} \left( \frac{8.31 \times 600}{760} \right) = 94.3 \text{ J/mol-K}$$

a entropia  $S_E$  é :

$$\begin{aligned} S_E &= (S_E - S_D) + (S_D - S_C) + (S_C - S_B) + (S_B - S_A) \\ &= 94.3 + 26.2 + 9.9 + 59.9 = \mathbf{190.3 \text{ J/mol-K}} \end{aligned}$$

## Calculo da entropia $S_E$ pela termodinâmica estatística:

$$S = R \left[ \ln P - \beta \left( \frac{\partial \ln P}{\partial \beta} \right)_V + 1 \right] \quad \text{onde:} \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}$$

Função partição P:

$$P = V \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

calculamos:

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right) = -\frac{3}{2\beta}$$

Usando  $PV = RT$  e as propriedades da função logaritmo:

$$\log MN = \log M + \log N$$

$$\log M^\alpha = \alpha \log M$$

substituindo: 
$$S = R \left\{ \ln \left( \frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT^{3/2}) \right) + \beta \left( \frac{3}{2\beta} \right) + 1 \right\} = R \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln P + i + \frac{5}{2} \right\}$$

onde  $P$  é a pressão e : 
$$i = i_o + \frac{3}{2} \ln M \qquad M(\text{Hg}) = 200.6 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

e 
$$i_o = \frac{3}{2} \ln 2\pi - \frac{3}{2} \ln N + \frac{5}{2} \ln k - \ln h^3 = \frac{3}{2} \ln 2\pi + \frac{5}{2} \ln R - 4 \ln N - \ln h^3$$

$$i_o = \frac{3}{2} \ln(6.28) + \frac{5}{2} \ln(8.32) - 4 \ln(6 \times 10^{23}) - \ln(6.62 \times 10^{-34})^3 = 18.28$$

finalmente: 
$$S = (8.32) \left\{ \frac{5}{2} \ln(630) - \ln(10^5) + \left[ 18.28 + \frac{3}{2} \ln(200.6 \times 10^{-3}) \right] + \frac{5}{2} \right\} = 190.4$$

O resultado, **190.4 J/mol-K**, é consistente com o valor determinado anteriormente pela termodinâmica convencional.

## Problemas propostos pelo autor

7.2 - Sistema com 3 fases (S, L, G): condições de equilíbrio

7.3 -  $\mu(P,T)$  para u gas monoatômico

7.7 - Entropia de fusão do gelo

7.8 - Melting point da fase  $\epsilon$  do Titânio a 1 atm

7.9 - Calor de vaporização do germanio

7.10 - Pressões nos pontos triple ( $\alpha$ ,  $\gamma$ , G), ( $\gamma$ ,  $\delta$ , G) e ( $\delta$ , L, G) do ferro

7.11 - Diagrama de fases do Thallium

7.13 - Diagrama de fases do bismuto no espaço (P,V)