

# EQUILÍBRIO ENTRE FASES CONDENSADAS

(Capítulo 15 - Físico-Química - G. Castellan)

## 1. Equilíbrio entre Fases Líquidas

Numa solução ideal:  $\mu_A - \mu_A^0 = R.T.\ln x_A$

“Isto implica que sempre podemos adicionar A na solução ideal com decréscimo da energia de Gibbs,

consequentemente, substâncias que formam soluções ideais são completamente miscíveis entre si”.

E quando temos uma solução parcialmente miscível ?

Consideremos um sistema no equilíbrio consistindo em duas camadas líquidas distintas: duas fases líquidas

- uma é o líquido A (puro)
- uma solução saturada de A no líquido B.

Termodinamicamente, o equilíbrio significa  $\mu_A - \mu_A^0 = 0$

assim, temos que o comportamento de soluções formadas por líquidos parcialmente miscíveis se afasta bastante do ideal, como se pode ver na Figura 15.1.

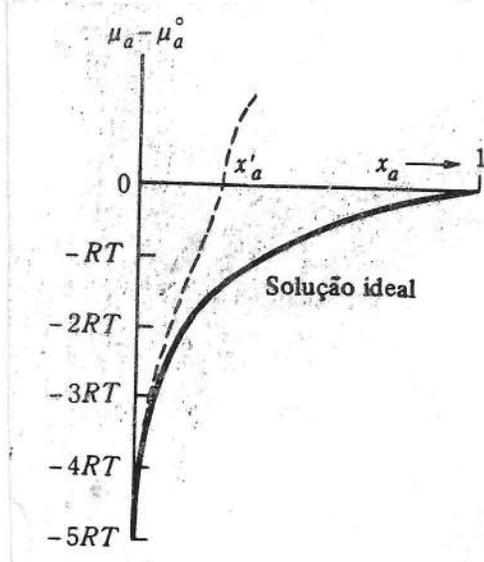


Fig. 15.1 Potencial químico numa solução não-ideal.

Alguns exemplos de sistemas onde a solubilidade varia com a temperatura e composição da solução são mostrados na Figura 15.2:

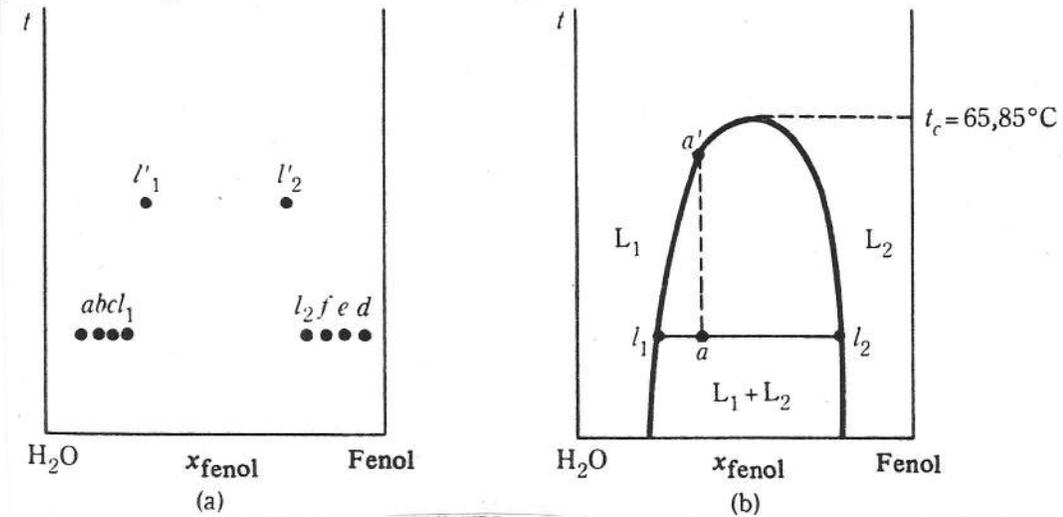


Fig. 15.2. Sistema água-fenol.

$l_1$  ... ponto em que se atinge a solubilidade limite após a adição de várias porções de A ao B puro,

$l_2$  ... ponto em que se atinge a solubilidade limite após a adição de várias porções de B ao A puro,

região entre  $l_1$  e  $l_2$  ... coexistem duas camadas líquidas, soluções conjugadas

- camada  $l_1$ : uma solução saturada de A em B
- camada  $l_2$ : uma solução saturada de B em A

O que significam os valores de  $P_1$  e  $P_2$  ?

Resposta: - Com o aumento da temperatura a solubilidade cresce, logo os valores se alteram, até quando as curvas se encontram na **temperatura consoluta superior,  $t_c$** , ou **temperatura crítica de solução**.

Figura 15.2(b): Sistema água-fenol, temos  $t_c = 65,85^\circ\text{C}$

$t > t_c$  = sistema completamente miscível,

$t < t_c$  = três regiões: duas monofásicas ( $L_1$  e  $L_2$ )  
 uma bifásica ( $L_1 + L_2$ ), onde a massa relativa das duas camadas é dada pela Regra da Alavanca

$$\frac{\text{moles de } l_1}{\text{moles de } l_2} = \frac{(\bar{a}l_2)}{(\bar{a}l_1)}$$

São conhecidos também sistemas onde a solubilidade decresce com o aumento de temperatura, ver Figura 15.3(a),

no sistema trietilamina-água observa-se uma **temperatura consoluta inferior**,  $t_c$  é igual a  $18,5^\circ\text{C}$ .

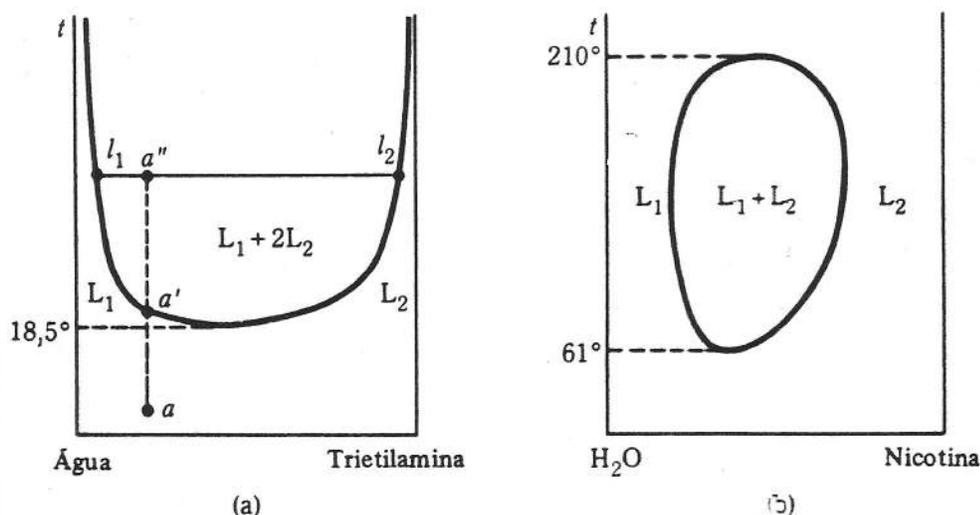


Fig. 15.3 (a) Temperatura consoluta inferior. (b) Temperaturas consolutas inferior e superior.

Figura 15.3 (b) - diagrama do sistema nicotina-água, apresenta ambas temperaturas consolutas, a superior e a inferior:

temperatura consoluta superior =  $210^\circ\text{C}$  e temperatura consoluta inferior =  $61^\circ\text{C}$

### REGRA DAS FASES

É uma regra simples para sabermos quantas variáveis independentes são necessárias para descrever um sistema:

$$F = C - P + 2$$

F ... nº total de variáveis independentes

C ... nº de componentes

P ... nº de fases presentes

2 ... temperatura e pressão variáveis (caso, uma delas seja constante a equação diminui um grau de liberdade, ou seja,  $F = C - P + 1$ )

assim, um sistema a  $P = \text{cte.}$

$$F = C - P + 1$$

se  $C = 2$

$$F = 3 - P$$

se  $P = 2$

$$F = 1$$

*significa que além da P necessita-se apenas de uma variável para descrever o sistema.*

## 2. DESTILAÇÃO DE LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCÍVEIS E IMISCÍVEIS

Uma nova situação será vista agora, Figura 15.4(a), onde aparecem também as curvas líquido-vapor:

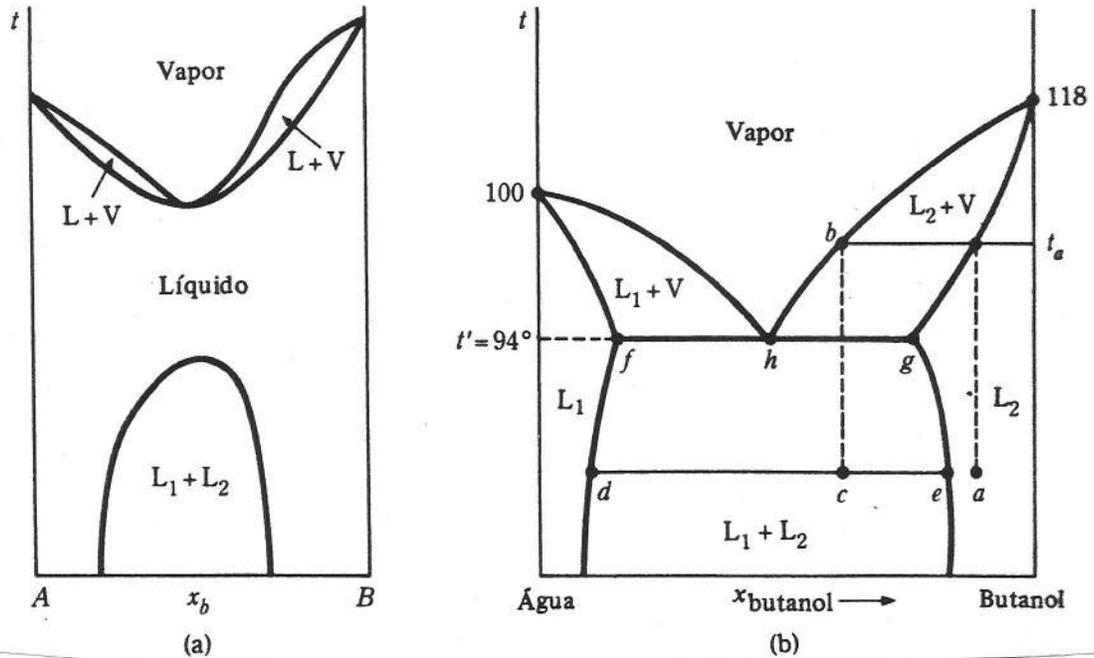


Fig. 15.4 Destilação de líquidos parcialmente miscíveis.

Vejamos a figura 15.4 (b) : sistema água - n-butanol sob 1 atm

Seja, "a" um líquido homogêneo, se sua temperatura for aumentada:

- forma-se vapor de composição "b" na temperatura  $t_a$
- se o vapor é resfriado até o ponto "c", o condensado se distribuirá em 2 fases, duas camadas líquidas de composição "d" e "e".

Quando se aumenta a temperatura do sistema formado pelos dois líquidos de composição total "c" as composições das soluções conjugadas variam ligeiramente.

À temperatura  $t'$  as soluções conjugadas têm as composições "f" e "g" e aparece o vapor de composição "h".

**Regra das Fases:**  $F = 3 - P$  ( $P = \text{n}^\circ$  de fases presentes, igual a 3)  
 assim  $F = 0$  significa que o sistema é invariante

"Enquanto presentes as três fases, suas composições e T mantêm-se fixas"

## A DESTILAÇÃO SUBSTÂNCIAS IMISCÍVEIS

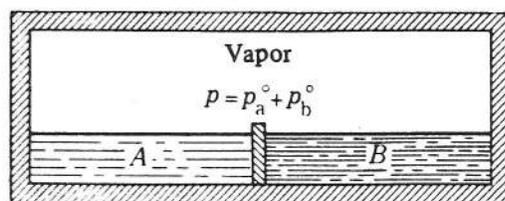


Fig. 15.5 Líquidos imiscíveis em equilíbrio com vapor.

A pressão de vapor total é:  $p = p_A^o + p_B^o$

as frações molares no vapor são:  $y_A = \frac{p_A^o}{p}$      $y_B = \frac{p_B^o}{p}$

se  $n_A$  e  $n_B$  são os números de moles de A e B no vapor, então,

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^o/p}{p_B^o/p} = \frac{p_A^o}{p_B^o}$$

As massas de A e B são  $w_A = n_A M_A$     e     $w_B = n_B M_B$

de modo que

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{M_A p_A^o}{M_B p_B^o}$$

**Exemplo: sistema anilina- água a 98,4°C**

a 98,4°C,  $p_{\text{anilina}}^o = 42 \text{ mm Hg}$     e     $p_{\text{água}}^o = 718 \text{ mmHg}$

Sob 1 atm de pressão, a pressão total do sistema é

$$p = 42 + 718$$

$$p = 760 \text{ mmHg,} \quad \text{logo ferve a } 98,4^\circ\text{C}$$

A massa de anilina que destila para cada 100g de água evaporada é

$$w_A = 100 \text{ g} \frac{(94 \text{ g/mol})(42 \text{ mmHg})}{(18 \text{ g/mol})(718 \text{ mmHg})} \approx 31 \text{ g}$$

### 3 - EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO: O DIAGRAMA EUTÉTICO SIMPLES

Para uma solução líquida ideal em equilíbrio com um sólido puro A, a variação do ponto de solidificação com  $x_A$ , é dada pela equação

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{fus,A}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0A}} \right)$$

Na Figura 15.6 (a) está representada essa função. Assim, se a solução de A e B é ideal a mesma lei vale para a substância B, ver Figura 15.6 (b):

$$\ln x_B = -\frac{\Delta H_{fus,B}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0B}} \right)$$

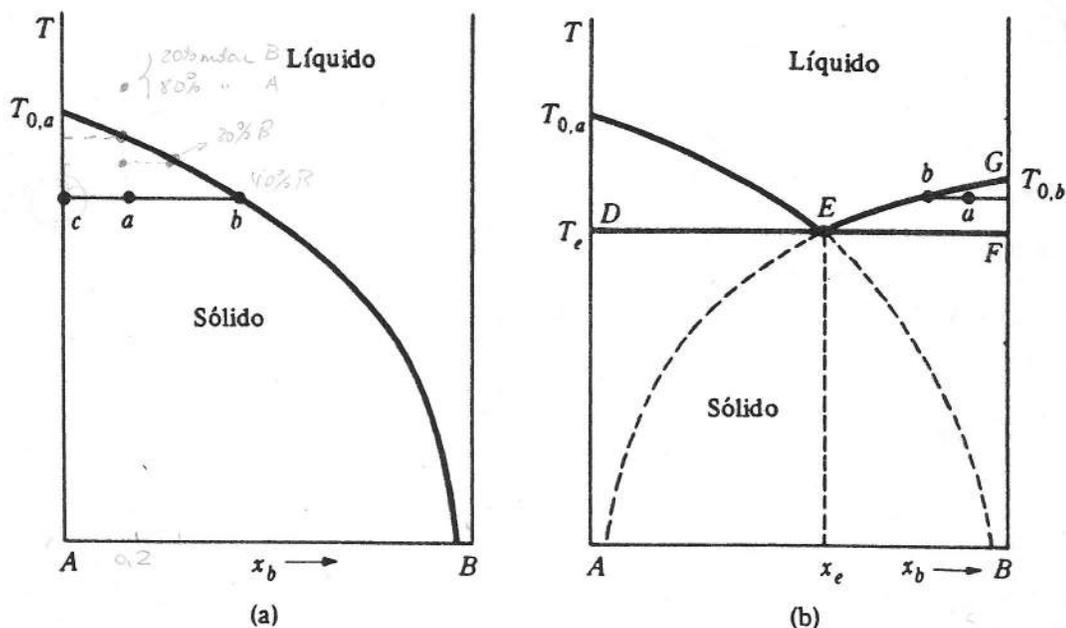


Fig. 15.6 Equilíbrio sólido-líquido em um sistema de dois componentes.

- (a) curva é chamada de *liquidus*: - acima: estado líquido  
 - abaixo: equilíbrio sólido A - solução
- (b) As duas curvas, dadas pelas equações, se interceptam em  $T_e$ .  
 $T_e$  ... temperatura *eutética* ( $x_e$  composição eutética)  
 $EF$  ... pontos onde há equilíbrio do sólido puro B + solução  $x_e$

*eutético: (grupo) facilmente fundível*

### 3.1 – O SISTEMA CHUMBO-ANTIMÔNIO

Temperatura eutética:

$T_e = 246^\circ\text{C}$

Composição eutética:

$x_e = 87\%$  em massa de Pb

OBS.: os valores experimentais concordam com os valores calculados pelas equações de variação do ponto de solidificação versus  $X_i$  logo:

o líquido é uma solução praticamente ideal

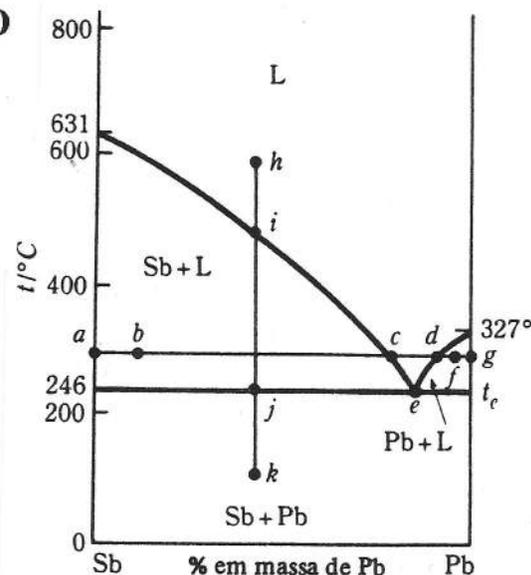


Fig. 15.7 O sistema antimônio-chumbo.

O que acontece ao longo da linha horizontal *abcdfg*, a  $300^\circ\text{C}$  ?

*a* ... Sb sólido puro

*b* ... com a adição de Pb sólido, é a região Sb + L, Sb sólido puro  $\Leftrightarrow$  líquido *c*

*c* ... ocorre quando já foi adicionado Pb suficiente para dissolver todo o Sb inicial, obtendo-se uma solução saturada de antimônio em chumbo

*d* ... a adição de mais Pb leva a obtenção de uma solução saturada de chumbo em antimônio

*f* ... Pb sólido puro  $\Leftrightarrow$  líquido *d*

NOTA: Se o ponto *f* fosse atingido pela adição de Sb ao Pb puro, todo o antimônio ter-se-ia fundido  $330^\circ\text{C}$  abaixo do seu ponto de fusão (PF =  $631^\circ\text{C}$ ) e dissolveria Pb suficiente para formar a solução *d*.

Linha *hijk* isopleta, linha de composição constante

*h* ... o sistema é completamente líquido

*i* ... com o resfriamento aparece Sb sólido, e o líquido saturado vai ficando cada vez mais rico em Pb, ao longo de *ice*.

*j* ... a composição da solução é a composição eutética *e*, também saturada em relação ao Pb, neste ponto inicia-se a precipitação do Pb.

$$P = cte.$$

$$F = C - P + 1$$

$$C = 2, \text{ se } P = 3$$

$$F = 3 - 3 = 0 \text{ "sistema invariante"}$$

Assim, a temperatura permanecerá constante até que desapareça uma das fases (líquida), as quantidades relativas das três fases variam. A quantidade de líquido diminui, enquanto as quantidades dos dois sólidos presentes aumentam.

Abaixo de  $246^\circ\text{C}$  existem apenas duas fases sólidas, Sb puro e Pb puro.

Finalmente, o líquido se solidifica completamente e a temperatura dos dois sólidos misturados diminui ao longo de *jk*.

**PONTO EUTÉTICO** : a mistura eutética funde-se num PF mais baixo.

grego : facilmente fundível

microscopicamente: heterogêneo, é uma mistura e não um composto.

Ex.: Pb-Sb com um microscópio dá para ver os cristais de Pb e Sb

### 3.2. ANÁLISE TÉRMICA

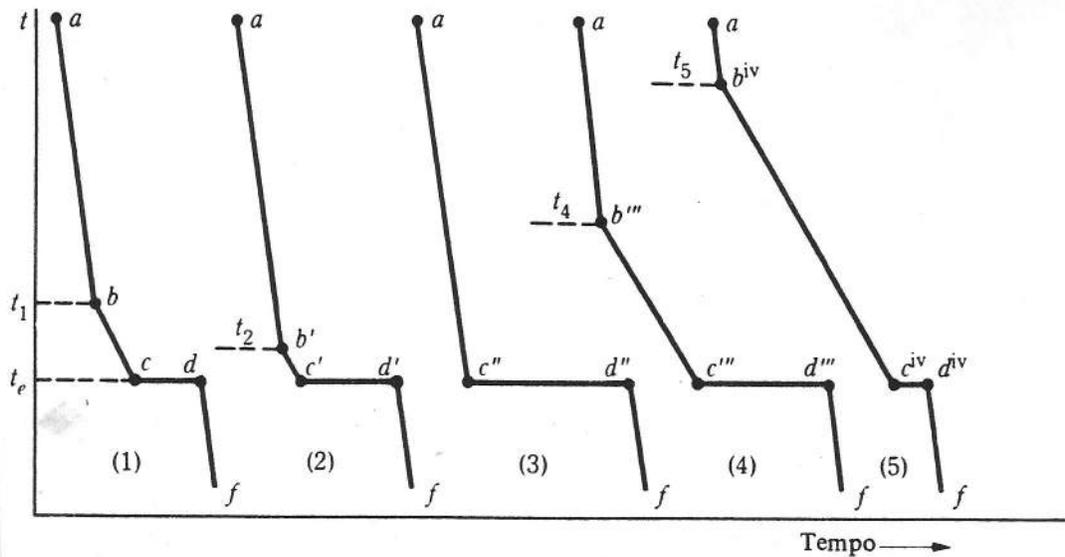


Fig. 15.8 Curvas de resfriamento.

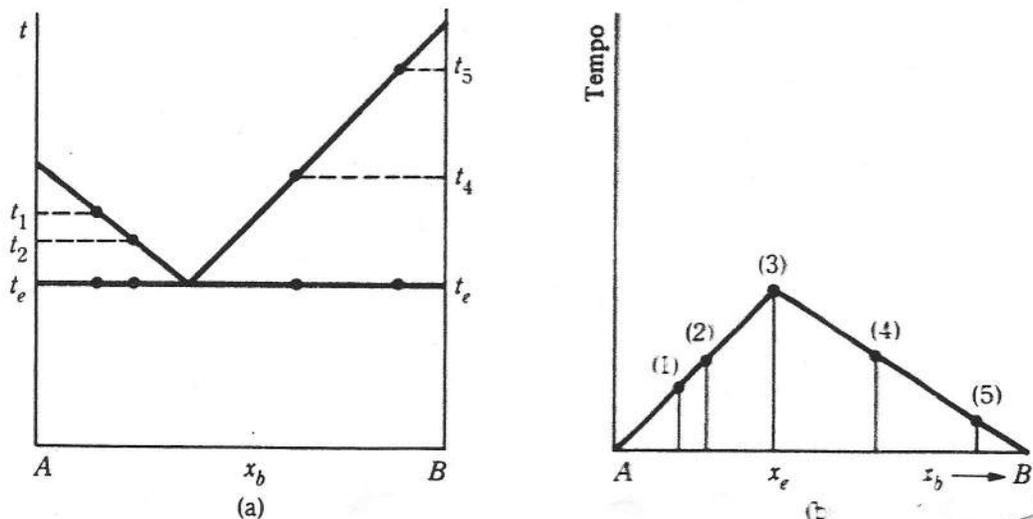


Fig. 15.9

# UTILIZAÇÃO DE MISTURAS EUTÉTICAS

- NaCl (sal grosso) ou CaCl<sub>2</sub> usados em países frios para fundir o gelo das ruas.

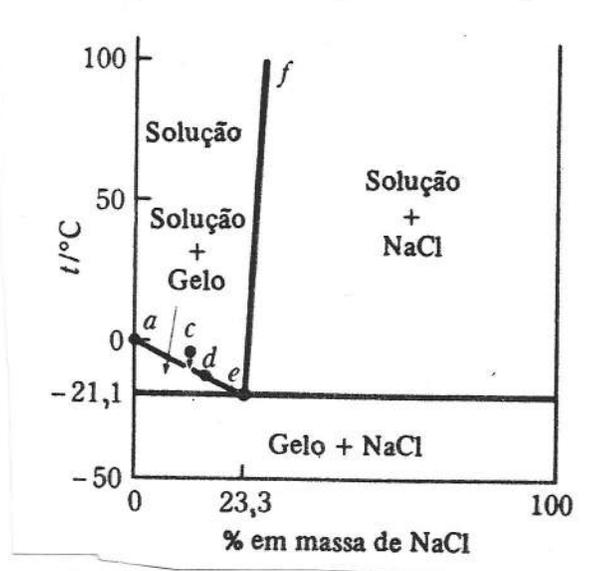


Fig. 15.10 Pontos de solidificação no sistema H<sub>2</sub>O-NaCl.

- gelo a 0°C + NaCl : deslocamento do ponto “a” até “e” ⇒ T<sub>e</sub> = -21,1°C
- em T<sub>e</sub> temos o equilíbrio: *gelo + sal sólido + solução saturada*

Tab. 15.1

Sal	Temperatura eutética, °C	Percentagem em massa de sal anidro no eutético
Cloreto de sódio	- 21,1	23,3
Brometo de sódio	- 28,0	40,3
Sulfato de sódio	- 1,1	3,84
Cloreto de potássio	- 10,7	19,7
Cloreto de amônio	- 15,4	19,7

Por permissão de A. Findlay, A. N. Campbell, N. O. Smith, *The Phase Rule and Its Applications*, 9ª ed., Nova York: Dover Publications, Inc., 1951, pág. 141.

# 4 - DIAGRAMAS DOS PONTOS DE SOLIDIFICAÇÃO COM FORMAÇÃO DE COMPOSTOS

A Figura 15.11 é o diagrama "Ponto de solidificação - Composição" para o sistema em que um composto  $AB_2$  é formado.

- setas: é como se fossem juntados dois diagramas eutéticos simples.
- num diagrama composto temos dois eutéticos  $\left\{ \begin{array}{l} A-AB_2\text{-líquido} \\ AB_2-B\text{-líquido} \end{array} \right.$
- o ponto de fusão do composto é um máximo na curva. (P.F. congruente)
- o primeiro sólido que se deposita ao se resfriar um líquido de qualquer composição entre os dois eutéticos é o composto sólido ( $AB_2$ )

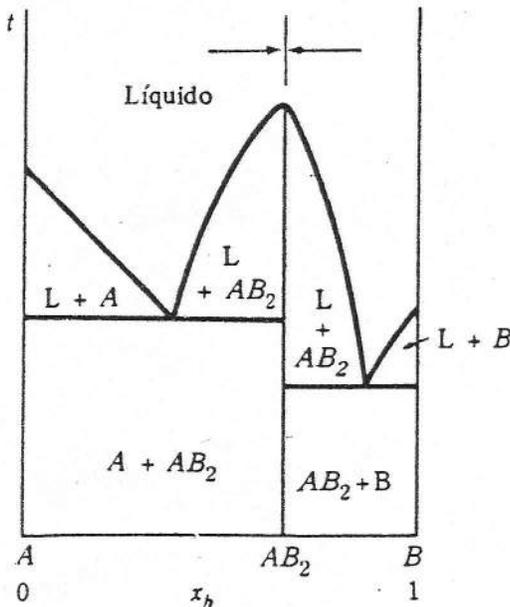
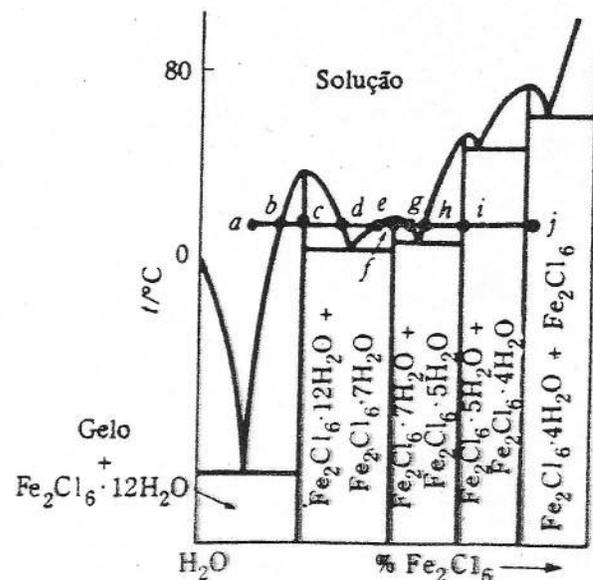


Fig. 15.11 Formação de composto.



## 5 - COMPOSTOS QUE POSSUEM PONTOS DE FUSÃO INCONGRUENTES

Atenção para a Figura 15.13 - Sistema da liga potássio- sódio

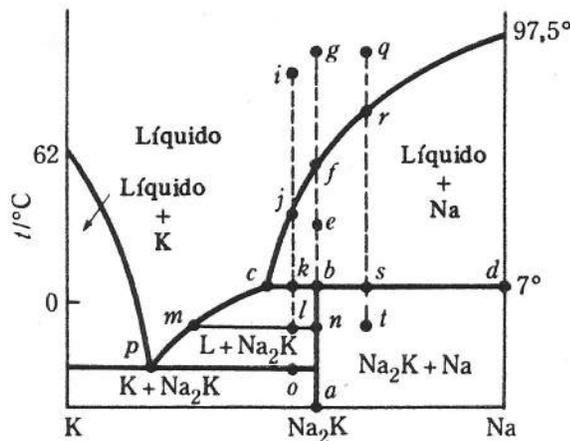


Fig. 15.13 Composto com ponto de fusão incongruente.

- $\text{Na}_2\text{K}$ : composto sólido puro (ponto “a”)
- O aumento da T deslocará o estado do sistema ao longo de “ab”:
  - em “b” será formado o líquido “c” (+ rico em K) e assim uma parte do Na sólido não funde:



### REAÇÃO PERITÉTICA ou REAÇÃO DE FASE

- o composto funde INCONGRUENTEMENTE, pois o líquido possui composição diferente do composto.
- “c” = ponto *peritético*, a 7°C,  
 Nesta T temos 3 fases: Na<sub>2</sub>K sólido + Na sólido + líquido c  
 “sistema invariante” até a fusão de todo o composto sólido
- “bef”: Na sólido + líquido (variando sua composição ao longo de “cf”)
- “f”: fundem-se os últimos traços de Na

- “i”: resfriando-se passa pela reação peritética, mas Na é insuficiente para converter o líquido em  $\text{Na}_2\text{K}$ , assim após o consumo dos cristais de Na, “k”, a T cai, cristalizando-se  $\text{Na}_2\text{K}$  e variando a composição do líquido ao longo de “cp”. Quando a T chega a “o”, inicia-se a cristalização de K puro e o líquido é o eutético “p”. Com a perda de calor, o sistema é invariante até o desaparecimento completo do líquido, restando finalmente, uma mistura de K e  $\text{Na}_2\text{K}$  sólidos.

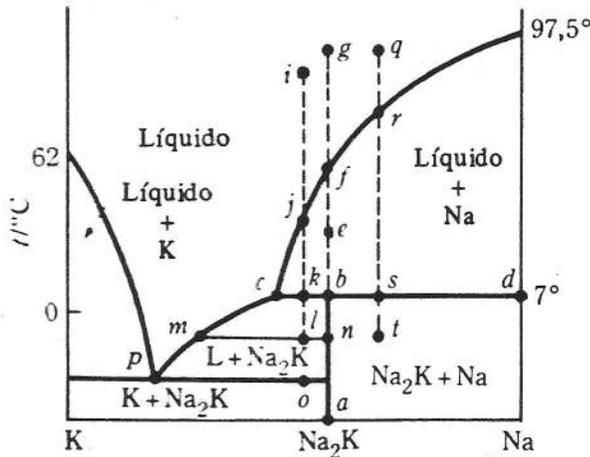


Fig. 15.13 Composto com ponto de fusão incongruente.

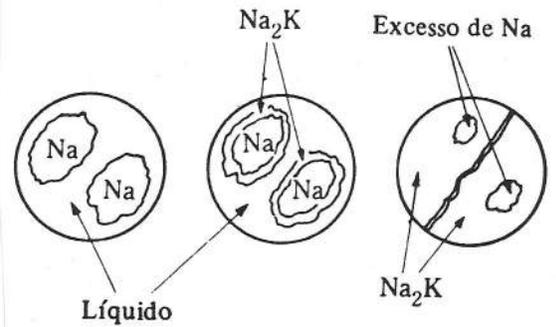
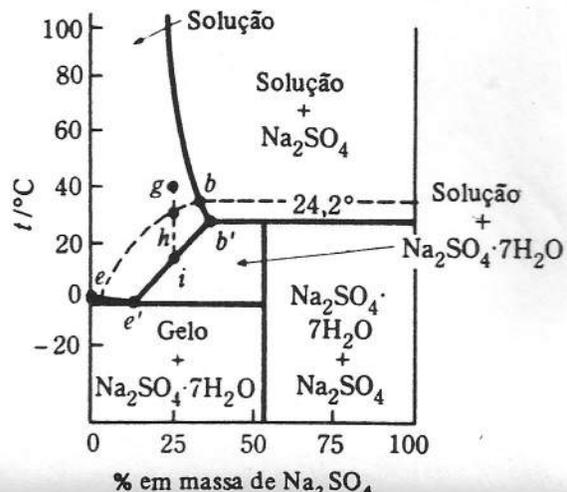
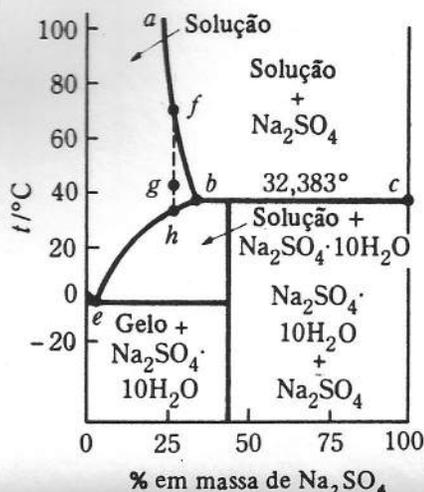


Fig. 15.14 Cristalização peritética com excesso de Na.

- “q” sendo resfriada, aparecem os 1<sup>os</sup>. cristais de Na em “r”,
- continuando o resfriamento, mais Na é formado e a composição do líquido varia ao longo de “rc”,
- “s” forma-se  $\text{Na}_2\text{K}$  sólido pela reação peritética as custas do consumo do líquido, e quando ficarem somente duas fases a T cai, neste caso para “t”.
- “t” é uma mistura de sólidos:  $\text{Na}_2\text{K}$  e Na.

### SISTEMA SULFATO DE SÓDIO-ÁGUA



## 6 - MISCIBILIDADE NO ESTADO SÓLIDO

“Muitos sólidos são capazes de dissolver outros materiais formando *soluções sólidas*”

ex.: sistema Cu-Ni

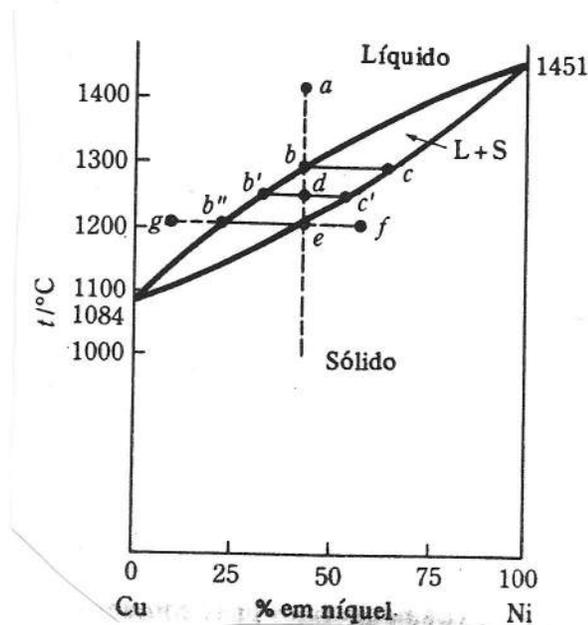


Fig. 15.16 O sistema cobre-níquel.

- equilíbrio líquido-sólido: em “d”

líquido de composição b'  $\Leftrightarrow$  solução sólida de composição c'

Se resfriarmos rapidamente de “a” para “e” não teremos um sólido de composição “e”, por quê ?

- Porque não houve tempo do sólido ajustar a sua composição em cada T a um valor uniforme:
  - teremos um sólido mais rico em Ni  $\Rightarrow$  talvez “f”, e
  - um líquido mais pobre em Ni  $\Rightarrow$  talvez “g”
- Portanto o sistema deve ser resfriado com extrema lentidão.
- Existem sistemas binários que formam soluções sólidas em todo o intervalo de composições e que exibem um *máximo* ou *mínimo* na curva dos pontos de fusão.

## 7 - ELEVAÇÃO DO PONTO DE SOLIDIFICAÇÃO

- Já vimos no capítulo PROPRIEDADES COLIGATIVAS que a adição de uma substância sempre abaixa o ponto de fusão de um sólido puro.

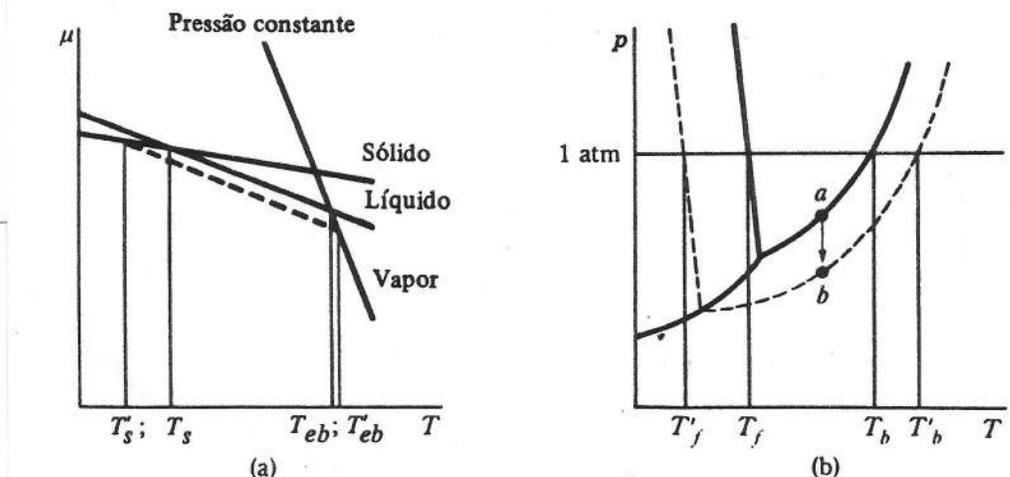


Fig. 13.4 Propriedades coligativas.

- Na figura 15.16 vemos que a adição de Ni elevou o ponto de fusão do Cu.

*“ Isto ocorre somente quando o sólido que está em equilíbrio com o líquido não é puro, mas uma solução sólida ”*

Admitindo que ambas as soluções são ideais, a condição de equilíbrio para um dos componentes (1) requer a igualdade:

$$\mu_1(s) = \mu_1(l)$$

ou

$$\mu_1^\circ(s) + RT \ln x_1(s) = \mu_1^\circ(l) + RT \ln x_1(l)$$

Sendo a energia de Gibbs da fusão do componente 1 puro na T:

$$\Delta G_1^\circ = \mu_1^\circ(l) - \mu_1^\circ(s)$$

rearrumando temos:

$$\ln \left( \frac{x_1(l)}{x_1(s)} \right) = - \frac{\Delta G_1^\circ}{RT}$$

como  $\Delta G_1^\circ = \Delta H_1^\circ - T \Delta S_1^\circ$  e  $\Delta S_1^\circ = \Delta H_1^\circ / T_{01}$

$$\ln \left( \frac{x_1(l)}{x_1(s)} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{01}} \right)$$

Resolvendo esta equação para T:

sendo o sólido 1 o Cu:

$x_{Cu}(s) < x_{Cu}(l)$  implica  $T > T_{01}$

$$T = T_{01} \left\{ \frac{\Delta H^\circ}{\Delta H^\circ - RT \ln \left( \frac{x_1(l)}{x_1(s)} \right)} \right\}$$

## 8 - MISCIBILIDADE PARCIAL NO ESTADO SÓLIDO

“Duas substâncias que não são completamente miscíveis nem completamente imiscíveis no estado sólido, e apresentam portanto solubilidade mútua limitada”.

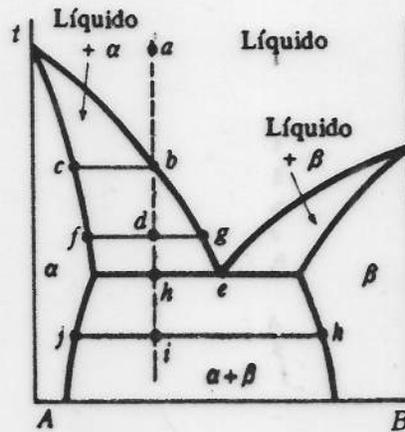
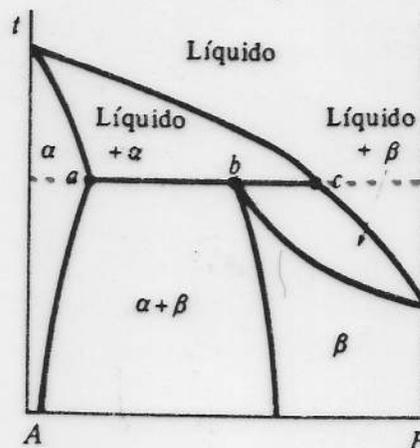


Fig. 15.17 Miscibilidade parcial no estado sólido.

- região  $\alpha$  : soluções sólidas de B em A
- região  $\beta$  : soluções sólidas de A em B
- região  $\alpha + \beta$  : duas fases coexistem em equilíbrio
- resfriando um líquido de composição “a”:
  - “b”: aparecem os 1<sup>os</sup>. cristais da solução sólida  $\alpha$  de composição “c”
  - “d”: equilíbrio as fases “f” e “g”
  - “h”: o líquido apresenta a composição eutética “e”, o sólido  $\beta$  aparece:

sistema invariante:  $\alpha + \beta + \text{líquido “e”}$

- “i”: coexistem duas soluções sólidas:  $\alpha$  de composição “j” e  $\beta$  de composição “k”



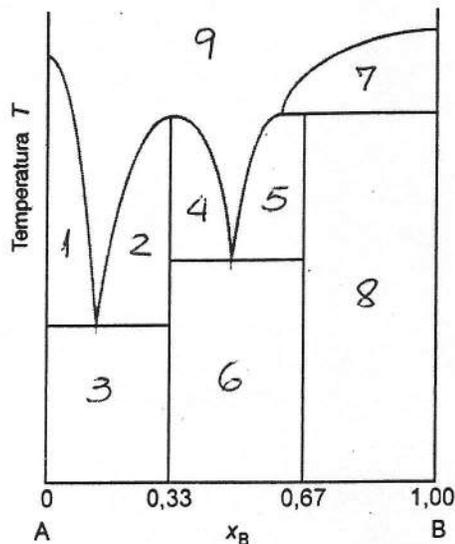
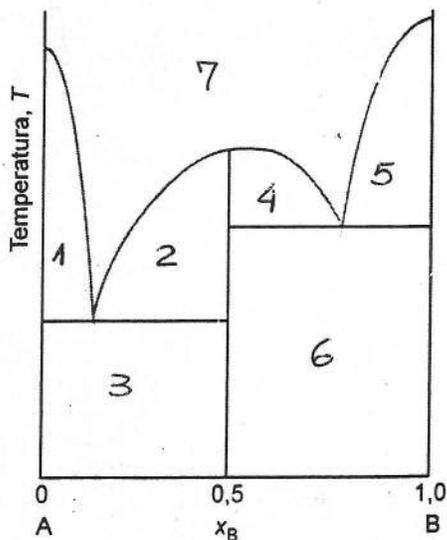
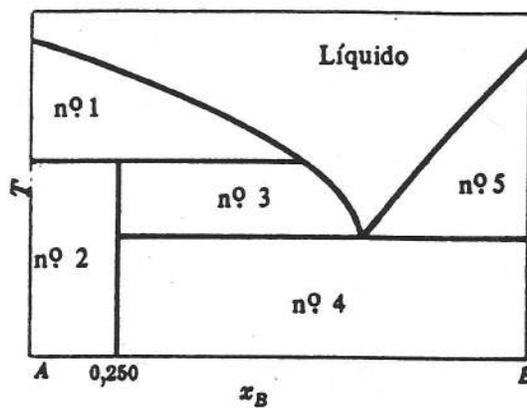
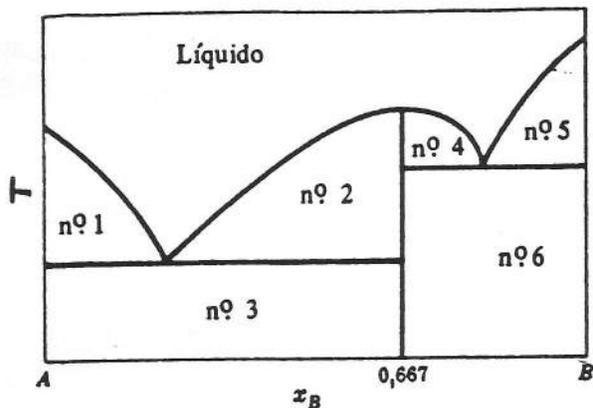
*temperatura de transição*

Fig. 15.18 Sistema com ponto de transição.

*Resolvida na aula 22/11/2012*

LISTA DE EQUILÍBRIO DE FASES CONDENSADAS (Capítulo 15 – Castellan)

1 – Nos diagramas abaixo identifique as regiões (substâncias presentes e estado físico) e dê as fórmulas dos compostos formados.



Este diagrama também pode ser usado para mostrar como é possível precipitar o sal pela adição de álcool à solução saturada; o ponto representativo do estado move-se a partir de  $a$ , digamos, ao longo da linha que liga  $a$  a  $B$ . Como, nesse caso particular, somente uma pequena quantidade de sal se precipita antes da formação das duas camadas líquidas o processo não é muito útil. Este sistema mostra-se curioso com relação ao efeito da adição de água a uma solução não-saturada de  $K_2CO_3$  em álcool, de composição  $x'$ . A linha  $x'y'z'$  que une  $x'$  a  $C$  mostra que, pela adição de água à solução alcoólica de  $K_2CO_3$ , conseguimos a precipitação desse no ponto  $y'$ . A adição posterior de água leva à dissolução do  $K_2CO_3$  em  $z'$ .

## QUESTÕES

- 15.1 Descreva as similaridades da solução de ponto consoluto superior e do ponto crítico líquido-gás.
- 15.2 Haverá um ponto consoluto inferior ou superior se o processo de solução para dois líquidos for endotérmico? E se o processo for endotérmico?
- 15.3 Quanto mais fina a granulação de uma liga maior a sua dureza. Por que as ligas eutéticas devem ser especialmente duras?
- 15.4 Cu e Ni têm, aproximadamente, o mesmo raio atômico e cristalizam com redes cristalinas iguais. Com esta informação e a solução sólida análoga da Eq. (14.6), sugira uma razão para o Cu e o Ni formarem uma solução sólida praticamente ideal.
- 15.5 Interprete a elevação do ponto de solidificação em soluções sólidas em termos da "tendência de escape" do sólido na solução sólida.

## PROBLEMAS

- 15.1 As pressões de vapor do clorobenzeno e da água em diferentes temperaturas são

$t/^\circ\text{C}$	90	100	110
$p^\circ(\phi\text{Cl})/\text{mmHg}$	204	289	402
$p^\circ(\text{H}_2\text{O})/\text{mmHg}$	526	760	1075

- Qual a pressão necessária para destilar o  $\phi\text{Cl}$  por arraste a vapor, a  $90^\circ\text{C}$ ?
  - Qual a temperatura necessária para destilar o  $\phi\text{Cl}$  por arraste a vapor a uma pressão total de 800 mmHg?
  - Quanto gramas de vapor são necessários para destilar 10,0 g de  $\phi\text{Cl}$  (a) a  $90^\circ\text{C}$  e (b) sob uma pressão total de 800 torr?
- 15.2 Uma mistura de 100 g de água e 80 g de fenol separa em duas camadas a  $60^\circ\text{C}$ . Uma das camadas,  $L_1$ , consiste de 44,9% em massa de água e a outra,  $L_2$ , consiste de 83,2% em massa de água.
- Quais são as massas de  $L_1$  e  $L_2$ ?
  - Qual o número total de moles em  $L_1$  e  $L_2$ ?

15.3 Os pontos de fusão e os calores de fusão do chumbo e do antimônio são

	Pb	Sb
$t_f/^\circ\text{C}$	327,4	630,5
$\Delta H_{\text{fus}}/(\text{kJ/mol})$	5,10	20,1

Determine as linhas de equilíbrio sólido-líquido; faça uma estimativa gráfica da composição eutética e calcule a temperatura eutética. Compare os resultados com os valores dados na Fig. 15.7.

15.4 A partir dos pontos de fusão das misturas de Al e Cu, esboce a curva dos pontos de fusão:

% em massa de Cu	0	20	40	60	80	100
$t/^\circ\text{C}$	660	600	540	610	930	1083

b) Para o cobre,  $T_f/\text{K} = 1356$  e  $\Delta H_{\text{fus}}^\circ(\text{Cu}) = 13,05 \text{ kJ/mol}$ ; para o alumínio,  $T_f/\text{K} = 933$  e  $\Delta H_{\text{fus}}^\circ(\text{Al}) = 10,75 \text{ kJ/mol}$ . Esboce as curvas de solubilidade ideal e compare com a curva experimental em (a).

15.5 A solubilidade do KBr em água é:

$t/^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100
g KBr/g $\text{H}_2\text{O}$	0,54	0,64	0,76	0,86	0,95	1,04

Em uma solução molal, o KBr abaixa o ponto de congelação da água de  $3,29^\circ\text{C}$ . Avalie graficamente a temperatura eutética do sistema KBr- $\text{H}_2\text{O}$ .

15.6 KBr é recristalizado da água pela saturação da solução a  $100^\circ\text{C}$  e posterior resfriamento a  $20^\circ\text{C}$ ; os cristais obtidos são dissolvidos em água e a solução é evaporada até se tornar saturada a  $100^\circ\text{C}$ . Resfriando a solução a  $20^\circ\text{C}$ , obtemos uma segunda porção de cristais. Qual é o rendimento percentual de KBr puro obtido após a segunda recristalização? Use os dados do Probl. 15.5.

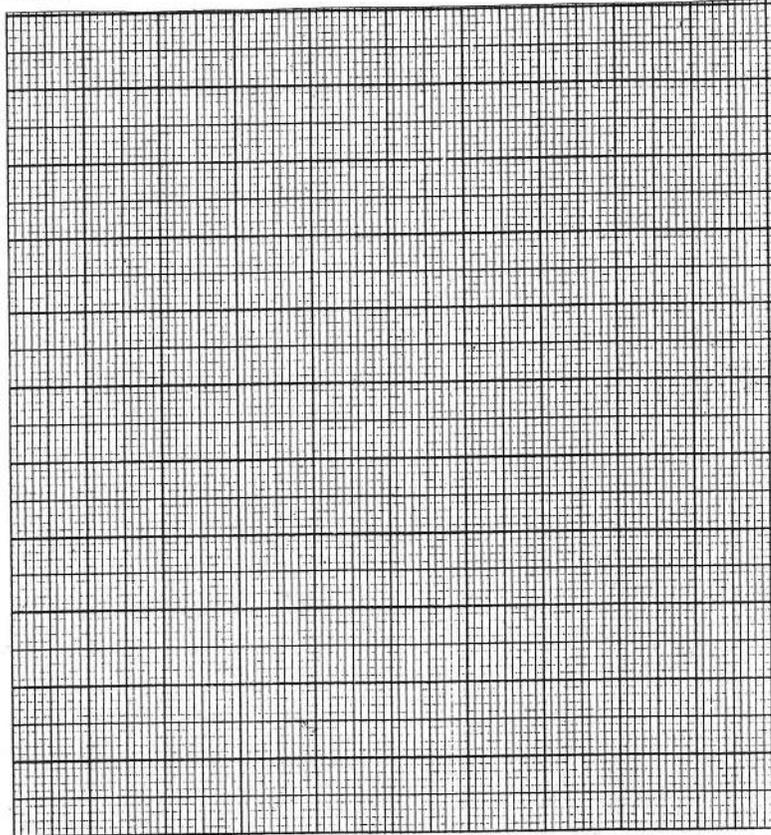
15.7 Obtêm-se duas porções de KBr como se segue. Uma solução saturada a  $100^\circ\text{C}$  é resfriada a  $20^\circ\text{C}$ , após a separação dos cristais mediante filtração, a água-mãe é evaporada até a solução se tornar novamente saturada a  $100^\circ\text{C}$ ; um resfriamento a  $20^\circ\text{C}$  produz uma segunda porção de cristais. Qual é a fração de KBr recuperada nas duas etapas por este método? (Dados do Probl. 15.5.)

15.8 A Fig. 15.16 ilustra o equilíbrio entre soluções sólidas e líquidas no sistema cobre-níquel. Suponha que ambas as soluções, a líquida e a sólida, são ideais, então as condições de equilíbrio conduzem a duas equações da forma da Eq. (15.8); uma destas se aplica ao cobre e a outra ao níquel. Se invertermos as equações, elas se tornam

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{1}{T_{\text{Cu}}} \right) \left[ 1 + \left( \frac{R}{\Delta S_{\text{Cu}}} \right) \ln \left( \frac{x'_{\text{Cu}}}{x_{\text{Cu}}} \right) \right]$$

2ª O éter metilético (E) e o diborano (D) formam um composto equimolar que funde congruentemente a 133K. O sistema forma dois eutéticos, um com 25% molar de D e temperatura eutética a 123K; o outro a 90% molar de D e temperatura eutética a 104K. Os pontos de fusão de E e D puros são 131K e 110K, respectivamente.

- a) Construa o diagrama de fases do sistema, admitindo que a solubilidade em fase sólida seja desprezível.
- b) Uma solução líquida contendo 75% molar de D é resfriada, a que temperatura aparecem os primeiros cristais e de que são? A 115K qual a composição da(s) fase(s) presente(s)?
- c) Desenhe a curva de análise térmica de resfriamento de uma solução líquida contendo 70% molar de E. Explique as regiões e os pontos de inflexão da curva de resfriamento.



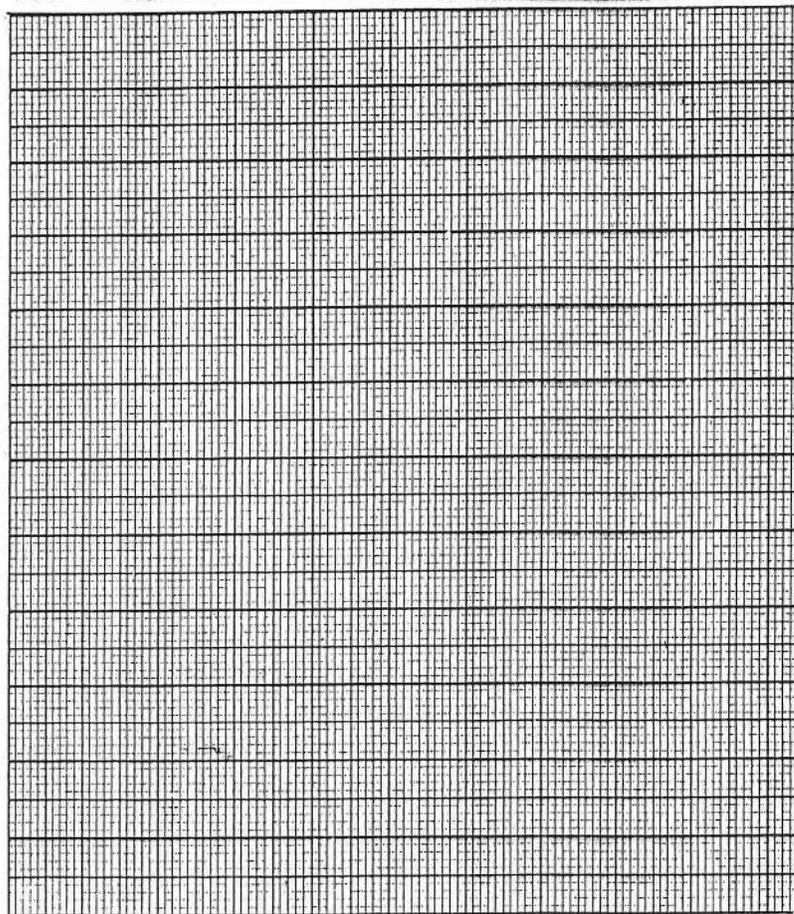
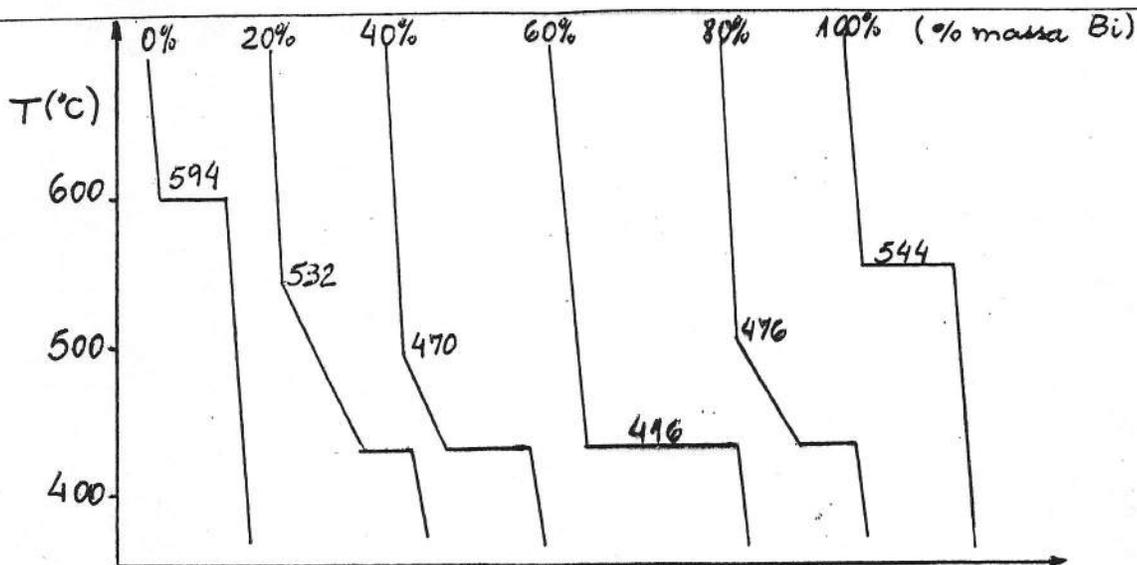
3<sup>a</sup>

As curvas de análise térmica do sistema líquido-sólido entre cádmio e bismuto são mostradas abaixo.

- Construa o diagrama de fases e determine a fração molar do cádmio no ponto eutético.
- Uma mistura líquida de 1820g de cádmio e 455g de bismuto é resfriada até 450°C, quais as composições das fases existentes neste equilíbrio?
- Uma mistura líquida de 62,5g de cádmio e 250g de bismuto é resfriada até 425°C, quais as composições das fases existentes neste equilíbrio?
- Qual a temperatura de solidificação dos primeiros cristais (de bismuto ou de cádmio) a partir de uma mistura líquida de 1000g de cádmio e 1000g de bismuto?

Dados: 1- As composições das curvas de análise térmica estão em % massa.

2- Massas atômicas: Cd = 112,4 g/mol      Bi = 208,98 g/mol



50

100