

5 - COMPOSTOS QUE POSSUEM PONTOS DE FUSÃO INCONGRUENTES

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

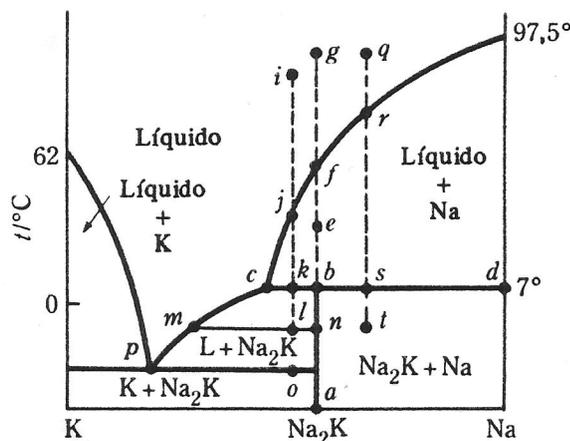
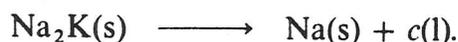


Fig. 15.13 Composto com ponto de fusão incongruente.

- Na_2K : 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: Na₂K 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 Na_2K , assim após o consumo dos cristais de Na, “k”, a T cai, cristalizando-se Na_2K 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 Na_2K sólidos.

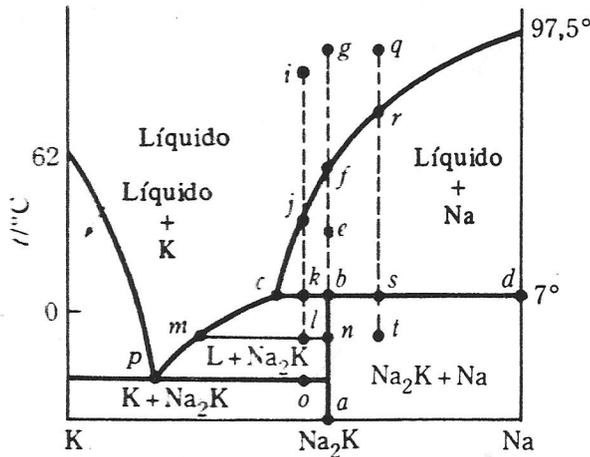


Fig. 15.13 Composto com ponto de fusão incongruente.

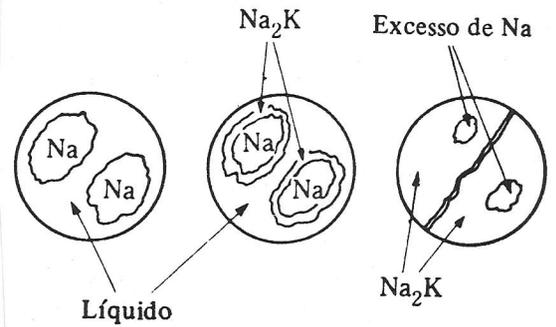
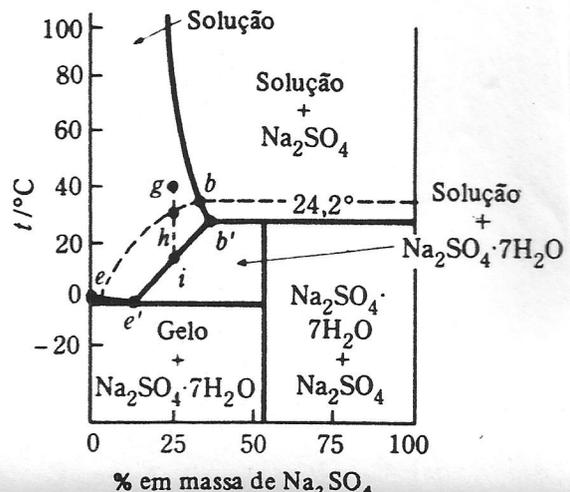
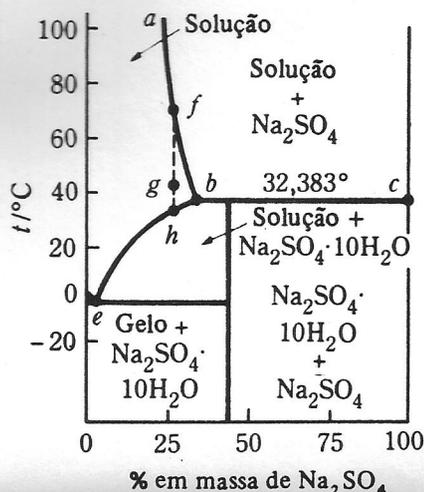


Fig. 15.14 Cristalização peritética com excesso de Na.

- “q” sendo resfriada, aparecem os 1^{os}. 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 Na_2K 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: Na_2K e Na.

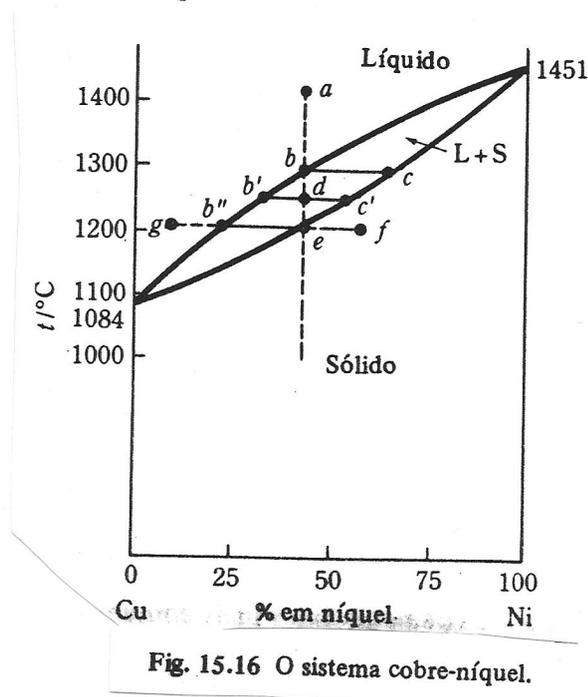
SISTEMA SULFATO DE SÓDIO-ÁGUA



6 - MISCIBILIDADE NO ESTADO SÓLIDO

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

ex.: sistema Cu-Ni



- 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.

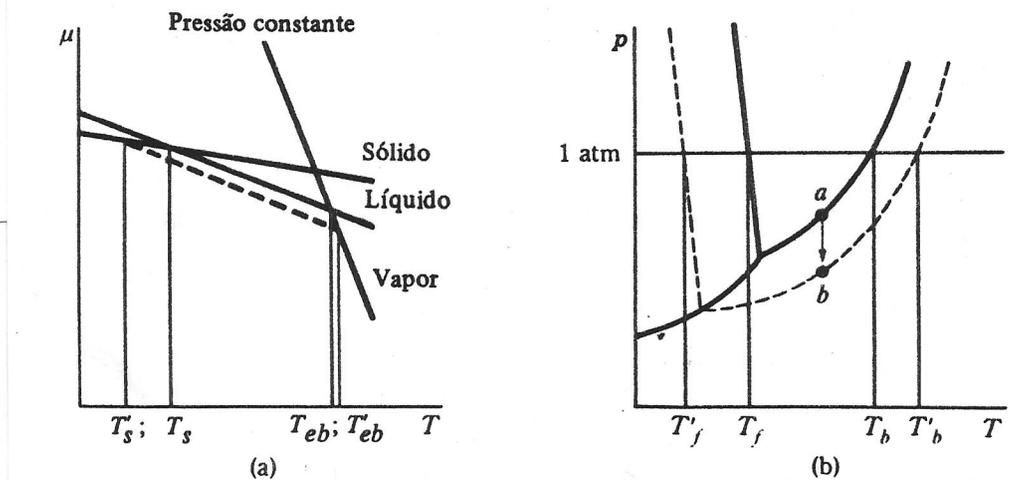


Fig. 13.4 Propriedades coligativas.

- 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 $T > T_{01}$

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

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”.

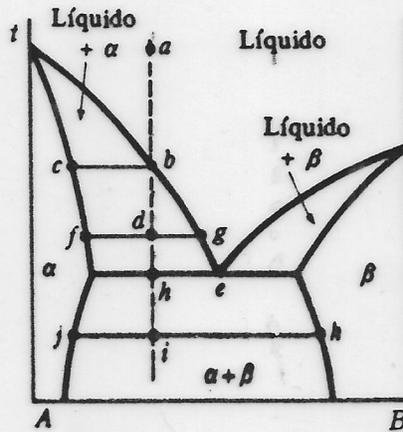
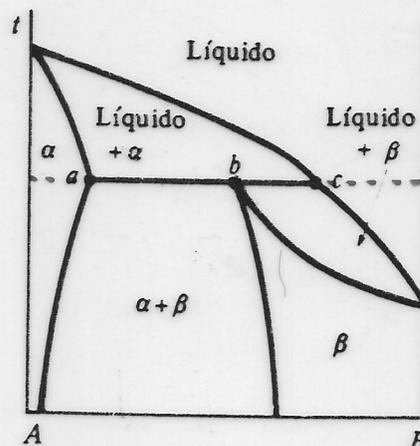


Fig. 15.17 Miscibilidade parcial no estado sólido.

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

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

- “i”: coexistem duas soluções sólidas: α de composição “j” e β de composição “k”



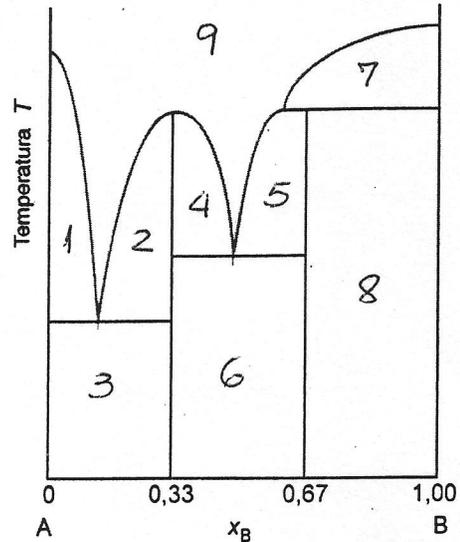
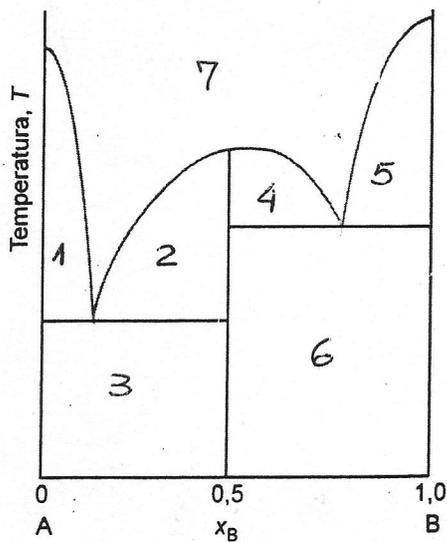
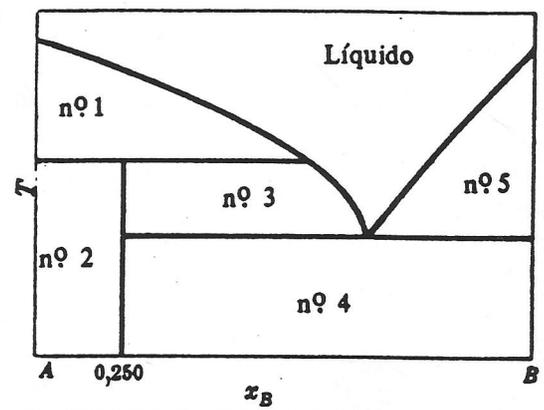
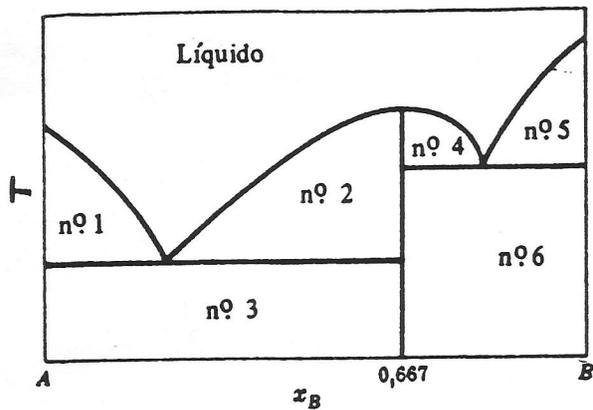
temperatura de transição

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 emotérmico? 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

- a) Qual a pressão necessária para destilar o ϕCl por arraste a vapor, a 90°C ?
 - b) Qual a temperatura necessária para destilar o ϕCl por arraste a vapor a uma pressão total de 800 mmHg?
 - c) Quantos gramas de vapor são necessários para destilar 10,0 g de ϕCl (a) a 90°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°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.
- a) Quais são as massas de L_1 e L_2 ?
 - b) 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:

a)

% 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 H_2O	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- H_2O .

15.6 KBr é recristalizado da água pela saturação da solução a 100°C e posterior resfriamento a 20°C ; os cristais obtidos são dissolvidos em água e a solução é evaporada até se tornar saturada a 100°C . Resfriando a solução a 20°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.

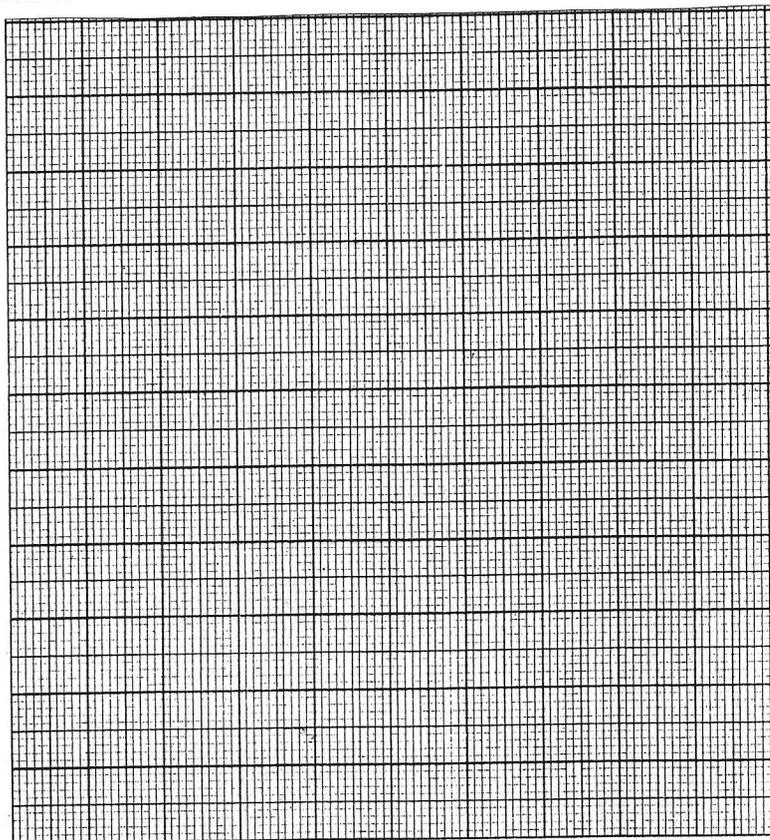
15.7 Obtêm-se duas porções de KBr como se segue. Uma solução saturada a 100°C é resfriada a 20°C , após a separação dos cristais mediante filtração, a água-mãe é evaporada até a solução se tornar novamente saturada a 100°C ; um resfriamento a 20°C produz uma segunda porção de cristais. Qual é a fração 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 tomam

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

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.



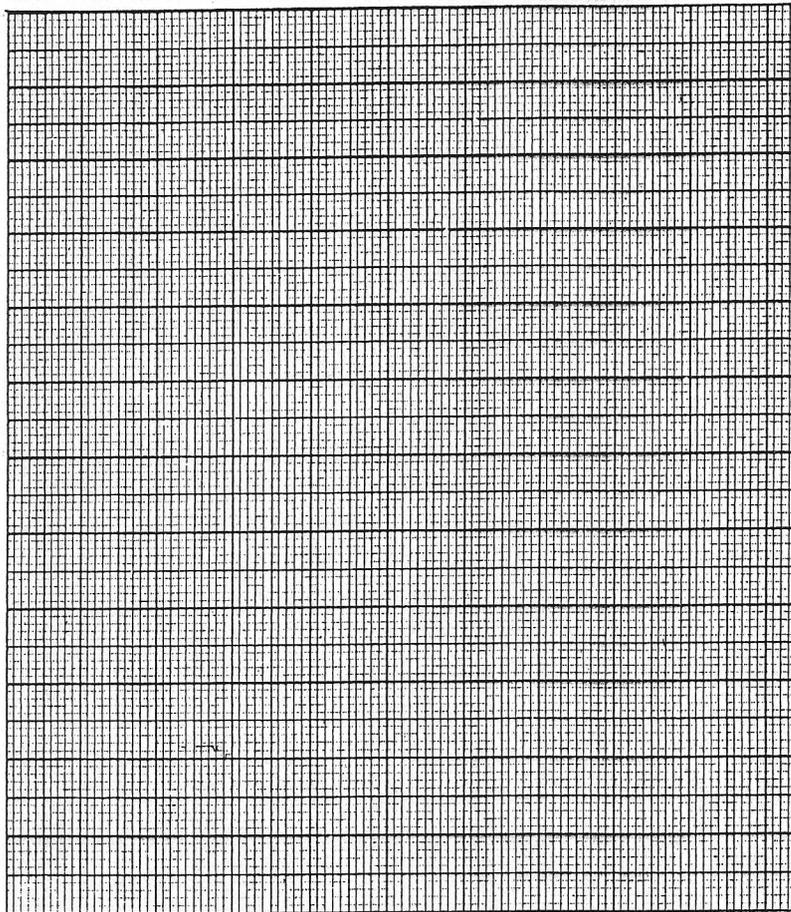
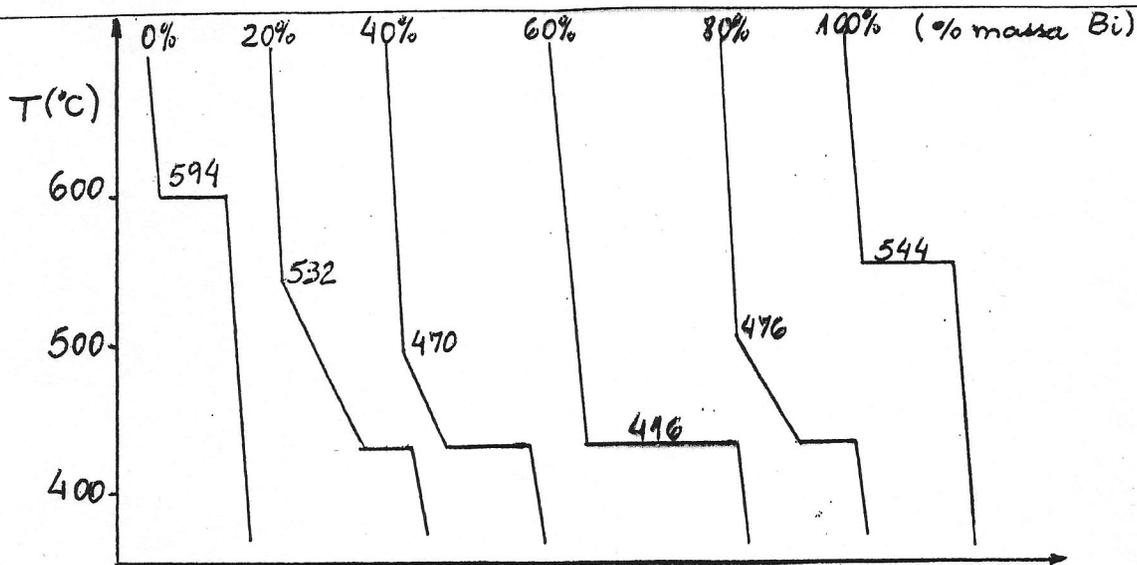
3ª

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