Termodinâmica Avançada

Lista de Exercícios — Aula 12

Misturas binárias: a lacuna de miscibilidade e o eutético

James Moraes de Almeida
Ilum Escola de Ciência — CNPEM

Os exercícios partem das figuras: leia nelas os valores pedidos, interpolando entre as linhas da grade fina, com composições a 1 % (0,01 em fração molar) e temperaturas a 1 °C, ou com o que a grade permitir. Use $R = 8{,}314\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$ e $T/\mathrm{K} = \theta/°\mathrm{C} + 273{,}15$.

Nos diagramas, o eixo horizontal é z, a composição da mistura toda, somadas todas as fases. Numa região de duas fases, a horizontal que passa pelo ponto da mistura é a linha de amarração: as composições das duas fases em equilíbrio se leem nas pontas dela. As porcentagens são sempre em massa; onde a composição é uma fração molar, isso está escrito.

Exercício 1. A alavanca entre dois líquidos (leitura de gráfico e numérico).

Abaixo de cerca de 66 °C, a 1 atm, uma mistura de água e fenol que cai dentro do domo da Figura 1 se separa em duas camadas líquidas. A figura mostra as composições das duas camadas medidas em cada temperatura (Hill e Malisoff, 1926).

Um frasco fechado contém 50,0 g de água + fenol, com $z = 50\,\%$ de fenol em massa na mistura toda, a 30 °C. Chame de w' e w'' as porcentagens de fenol em massa na camada rica em água e na camada rica em fenol, e de m' e m'' as massas dessas camadas. A 30 °C, as densidades das camadas são 1,0039 g/mL (rica em água) e 1,0429 g/mL (rica em fenol).

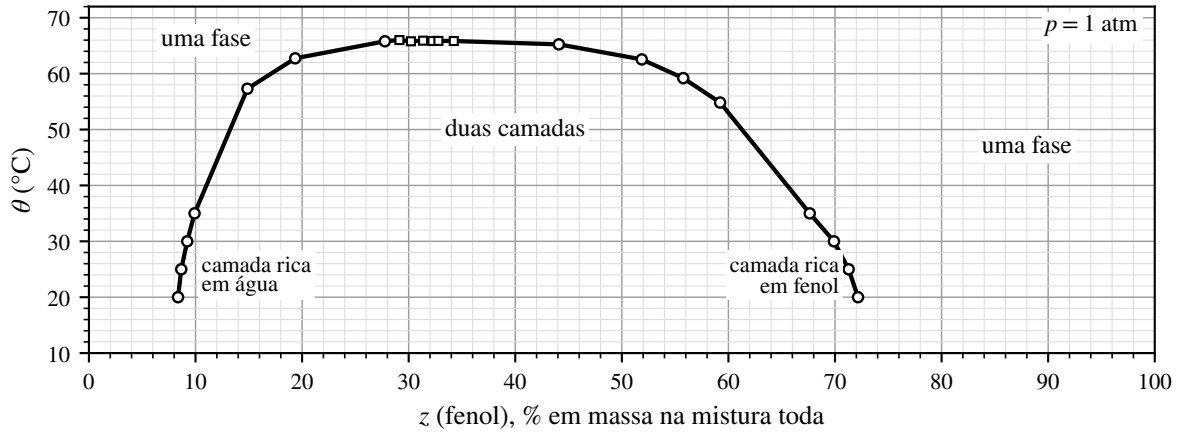


Figura 1. Água + fenol a 1 atm (Hill e Malisoff, 1926, apud Seidell, 1941). Círculos: as duas camadas medidas; quadrados: temperaturas em que misturas de composição conhecida deixam de ser uma fase só. Os pontos são as medidas; a linha apenas os liga (Exercício 1).

(a) Marque o ponto $(z;\ \theta) = (50\,\%;\ 30\ °\mathrm{C})$ e mostre que ele está dentro do domo. Trace a linha de amarração de 30 °C e leia w' e w'' a 1 %.

(b) Escreva o balanço da massa total e o do fenol, obtenha deles a regra da alavanca em massa e calcule m' e m'' a 0,1 g. Qual das camadas tem mais massa?

(c) Calcule as massas de fenol e de água em cada camada e confira os dois balanços.

(d) Qual das camadas fica embaixo no frasco? Calcule o volume de cada uma.

(e) O frasco é aquecido devagar. Leia na figura a temperatura em que a mistura passa a ser uma fase só. Por que não é a temperatura do topo do domo, 66 °C? Qual das duas camadas desaparece?

Exercício 2. Lendo um diagrama eutético (leitura de gráfico e conceitual).

A Figura 2 é o diagrama de fases do estanho + chumbo a 1 atm. As curvas são as do diagrama avaliado do NIST (Fecht e colaboradores, 1989), um modelo ajustado às medidas. (Pb) é o sólido rico em chumbo, que dissolve um pouco de estanho; (Sn) é o sólido rico em estanho, que dissolve um pouco de chumbo. A liquidus (contínua) dá, para cada z, a temperatura em que o líquido começa a solidificar; a solidus (tracejada, com a horizontal do eutético), aquela em que o sólido começa a fundir; a solvus (traço e ponto), quanto cada sólido dissolve do outro metal.

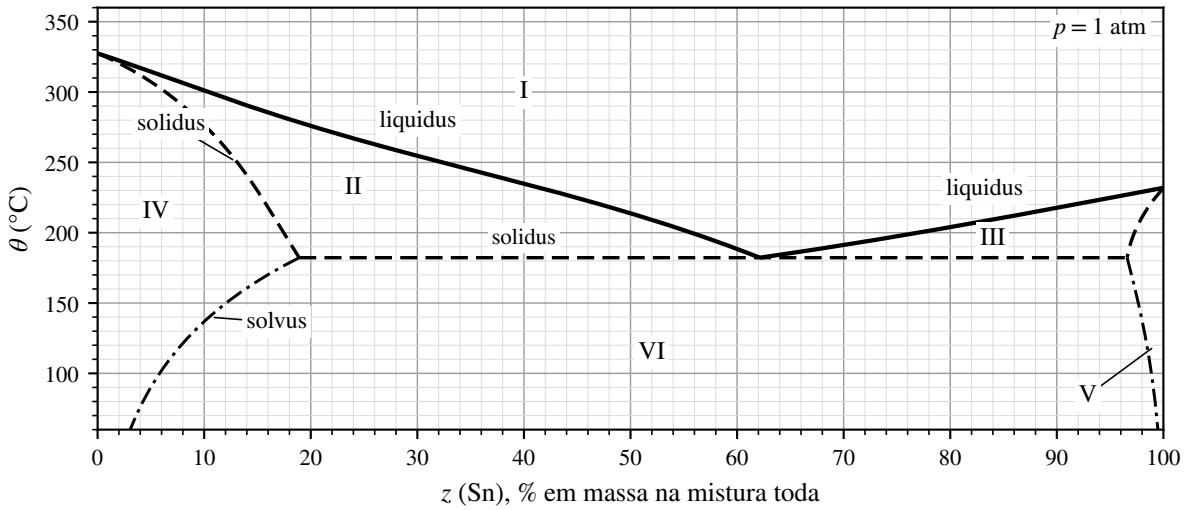


Figura 2. Estanho + chumbo a 1 atm: diagrama avaliado do NIST (Fecht e colaboradores, 1989). Do lado do Sn, as curvas têm os mesmos traços que do lado do Pb (Exercícios 2 e 5).

(a) Leia as temperaturas de fusão do chumbo puro e do estanho puro.

(b) Diga que fases existem em cada uma das regiões I a VI.

(c) As duas curvas de liquidus se encontram num ponto. Leia a temperatura e a composição dele. Que fases coexistem nessa temperatura, ao longo da horizontal tracejada, e com que composições?

(d) Um líquido com $z = 80\,\%$ de Sn em massa é resfriado. Em que temperatura aparece o primeiro cristal? Qual é o sólido, e qual é a composição dele?

(e) Outra solda comercial é a Sn60Pb40, com 60 % de Sn em massa. Pelo diagrama, de que temperatura a que temperatura ela fica pastosa, com sólido e líquido juntos? Por que, para eletrônica, se prefere a Sn63Pb37, com 63 % de Sn?

Exercício 3. Resfriamento e alavanca sólido–líquido (leitura com zoom e numérico).

Uma liga de 100 g com $z = 30\,\%$ de Sn em massa é resfriada lentamente a partir de 300 °C, sempre perto do equilíbrio. A Figura 3 é o zoom do lado do chumbo da Figura 2. Chame de w_L e w_S as porcentagens de Sn em massa no líquido e no sólido (Pb), e de m_L e m_S as massas dessas fases.

(a) Em que temperatura a liga começa a solidificar? Leia a composição do primeiro sólido.

(b) Trace a linha de amarração de 220 °C e leia w_L e w_S a 1 %. Calcule os dois braços, m_L e m_S a 0,1 g, e a massa de Sn em cada fase; confira os balanços do Sn e do Pb.

(c) Logo acima de 183 °C, o líquido tem a composição do eutético e o sólido tem a do limite de solubilidade: $w_\mathrm{L} = 61{,}9\,\%$ e $w_\mathrm{S} = 19\,\%$ (medidos). Calcule m_L e m_S.

(d) O que acontece com esse líquido a 183 °C? O que forma a liga sólida, abaixo de 183 °C?

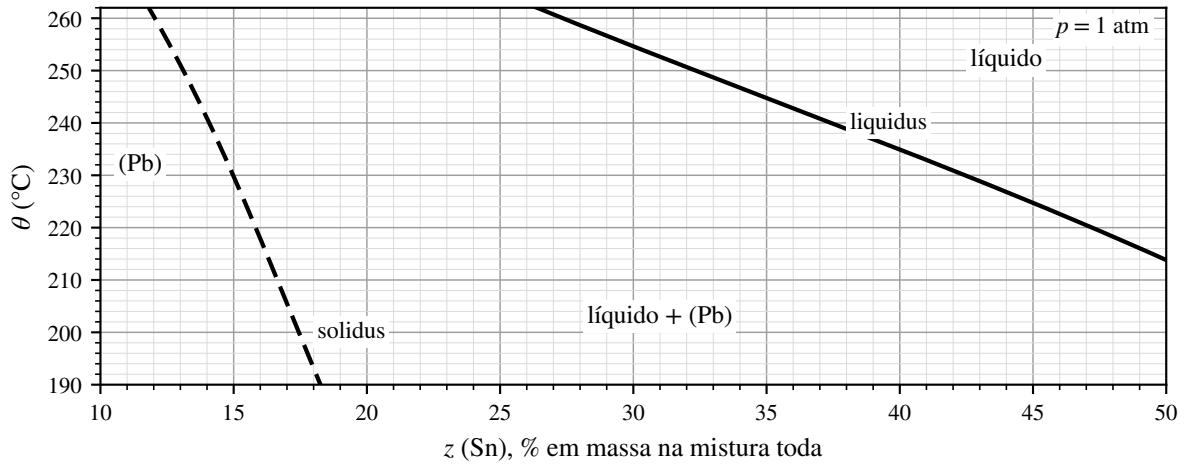


Figura 3. Zoom da Figura 2: z entre 10 % e 50 % de Sn em massa e θ entre 190 °C e 262 °C (Exercício 3).

Exercício 4. A curva de liquidus ideal (numérico e leitura de gráfico).

O modelo mais simples de um diagrama eutético supõe três coisas: (i) o líquido é uma mistura ideal, a da aula 09; (ii) os sólidos são os metais puros, que não dissolvem nada um do outro; (iii) a entalpia de fusão não depende da temperatura. A tabela dá, para os quatro metais, a temperatura de fusão T_{fus} (θ_{fus} em °C), a entalpia de fusão molar Δh_{fus} e a massa molar M (funções SGTE de Dinsdale, 1991), e a Figura 4 mostra as duas curvas de liquidus ideais do bismuto + cádmio.

metal	θ_{fus} (°C)	T_{fus} (K)	Δh_{fus} (kJ/mol)	M (g/mol)
Sn	231,93	505,08	7,03	118,71
Pb	327,46	600,61	4,77	207,2
Bi	271,40	544,55	11,30	208,98
Cd	321,07	594,22	6,19	112,41

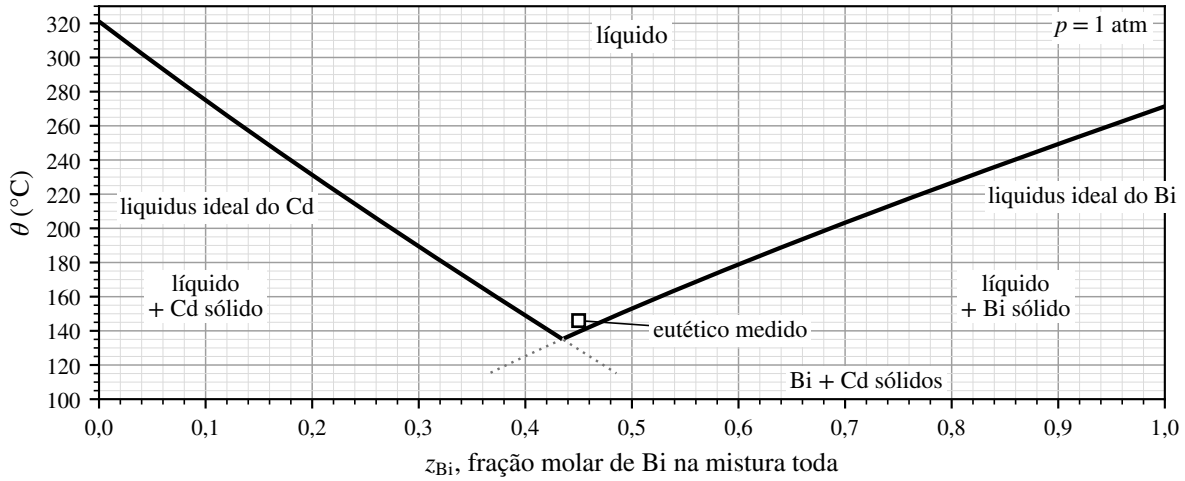


Figura 4. Bismuto + cádmio a 1 atm: as curvas de liquidus do modelo ideal, com os dados da tabela, e o eutético medido (Moser e colaboradores, 1988). Abaixo do cruzamento, as curvas seguem pontilhadas (Exercício 4).

(a) Escreva a condição de equilíbrio entre o Bi sólido puro e o Bi no líquido ideal, com μ^* o potencial químico de cada puro, e mostre que ela dá

$$\ln x_{\text{Bi}} = -\frac{\Delta h_{\text{fus,Bi}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus,Bi}}}\right),$$

onde x_{Bi} é a fração molar de Bi no líquido.

(b) Calcule, a 200 °C, a fração molar x_{Bi} do líquido em equilíbrio com Bi sólido e a fração molar x_{Cd} do líquido em equilíbrio com Cd sólido. Localize os dois pontos na figura; na curva do Cd, $z_{\mathrm{Bi}} = 1 - x_{\mathrm{Cd}}$.

(c) Leia na figura o cruzamento das duas curvas, o eutético ideal. Confira a leitura: calcule x_{Bi} e x_{Cd} na temperatura lida e verifique que a soma dá 1.

(d) O eutético medido fica a 146 °C, com fração molar de Bi igual a 0,45. Qual das hipóteses (i) a (iii) falha, e em que sentido?

(e) Para o Sn + Pb, o mesmo modelo, com os dados da tabela, dá o eutético a 80 °C, com fração molar de Sn igual a 0,49 (35 % de Sn em massa). O medido é 183 °C e 61,9 % de Sn em massa (fração molar 0,74). Quais hipóteses falham aqui? Use a Figura 2.

Exercício 5. Curvas de resfriamento (leitura de gráfico e conceitual).

Três amostras de 100 g do sistema Sn + Pb, A, B e C, de composições diferentes (z entre 0 e 100 %), são resfriadas a partir de 350 °C no mesmo forno. A Figura 5 mostra a temperatura θ de cada uma ao longo do tempo t, calculada com um modelo simples, e não medida: o forno retira 1,0 W constantes; a capacidade calorífica é de $3R$ por mol de átomos (Dulong e Petit) em todas as fases; o calor de solidificação por grama é o do metal puro (tabela do Exercício 4), com a média pesada pela massa para o líquido eutético; a massa que solidifica sai da alavanca na Figura 2.

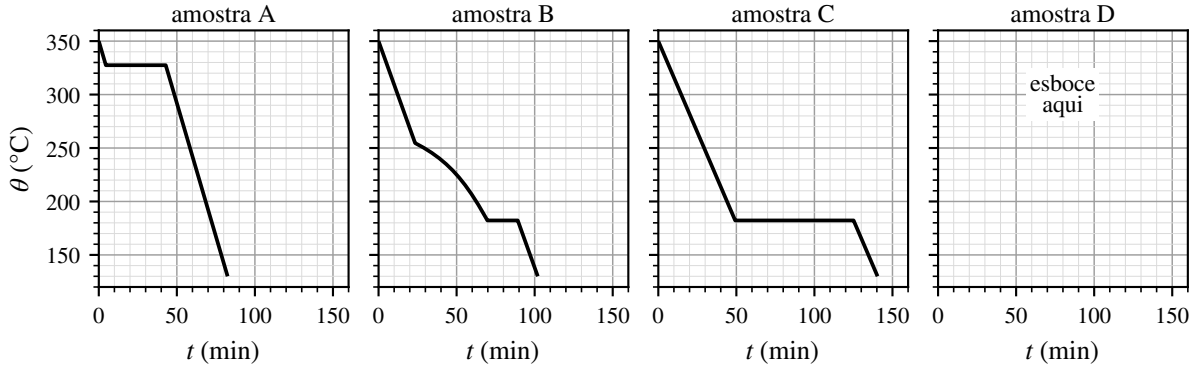


Figura 5. Curvas de resfriamento de 100 g de Sn + Pb, calculadas com o modelo descrito no enunciado (Exercício 5). O quadro D é para o item (e).

(a) Leia, em cada curva, a temperatura de cada quebra (mudança de inclinação) e a de cada patamar (trecho horizontal).

(b) Com a Figura 2, identifique a composição de cada amostra.

(c) Por que a temperatura fica constante durante um patamar? Por que a curva B fica menos íngreme abaixo da primeira quebra?

(d) Leia a duração dos patamares de B e de C. O líquido que solidifica a 183 °C tem sempre a mesma composição; use isso para estimar que fração da amostra B solidifica no patamar, e compare com o Exercício 3(c).

(e) Esboce no quadro D a curva de uma amostra de 100 g com 80 % de Sn em massa. Diga a temperatura da quebra, a do patamar e a duração aproximada do patamar.

Exercício 6. Sal na estrada (leitura de gráfico e conceitual).

Em países frios, espalha-se sal (NaCl) nas estradas para derreter o gelo. A Figura 6 mostra a temperatura em que salmouras de NaCl começam a formar gelo (água sólida pura), medida por Matignon (1909). O eutético NaCl + água fica a −21,1 °C, com 23 % de NaCl em massa (Atkins); o último ponto de Matignon, −21,3 °C e 23,5 %, é o mesmo eutético dentro de 0,2 °C. Abaixo dele, os sólidos estáveis são o gelo e o di-hidrato $\mathrm{NaCl{\cdot}2H_2O}$.

(a) Leia a temperatura em que uma salmoura com 10 % de NaCl em massa começa a formar gelo.

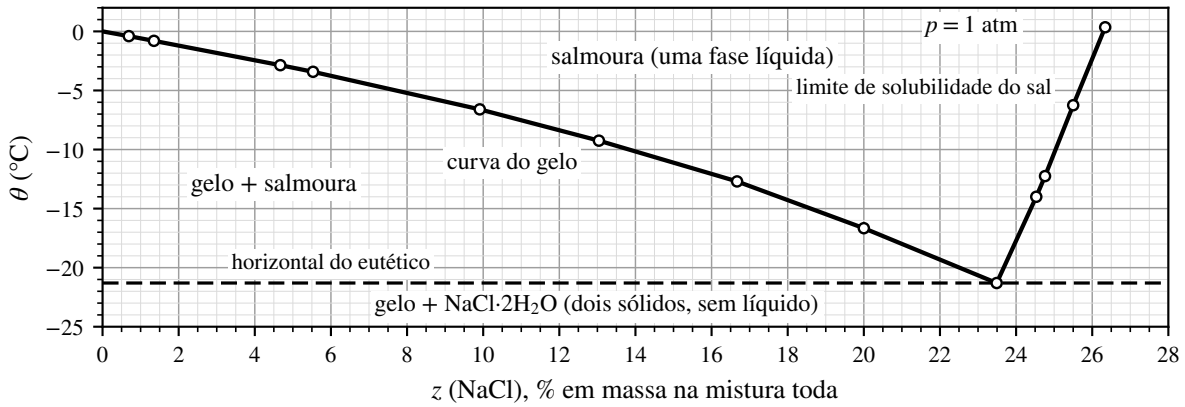


Figura 6. NaCl + água a 1 atm: a curva do gelo (Matignon, 1909) e, à direita, o limite de solubilidade do sal (NaCl·2H$_2$O abaixo de cerca de 0 °C: de Coppet e Matignon; NaCl acima: Berkeley), todos apud Seidell (1919). Os círculos são as medidas, e a linha apenas os liga. O eutético é o cruzamento das duas curvas (Exercício 6).

(b) Numa estrada a −5 °C, espalha-se sal sobre o gelo. Leia, a 0,5 %, a composição da salmoura que coexiste com o gelo a −5 °C e explique por que o gelo derrete. Quantos quilogramas de gelo 1,00 kg de sal consegue derreter a −5 °C, se houver gelo em excesso?

(c) E numa estrada a −25 °C? Por que, ali, o sal não derrete o gelo?

(d) Numa caixa térmica, gelo picado e sal são misturados, sem nenhuma fonte de calor: é a mistura usada para fazer sorvete à mão. O que acontece com a temperatura, e até onde ela pode descer?