Termodinâmica Avançada



Aula 12

Misturas binárias: lacuna e eutético

James Moraes de Almeida

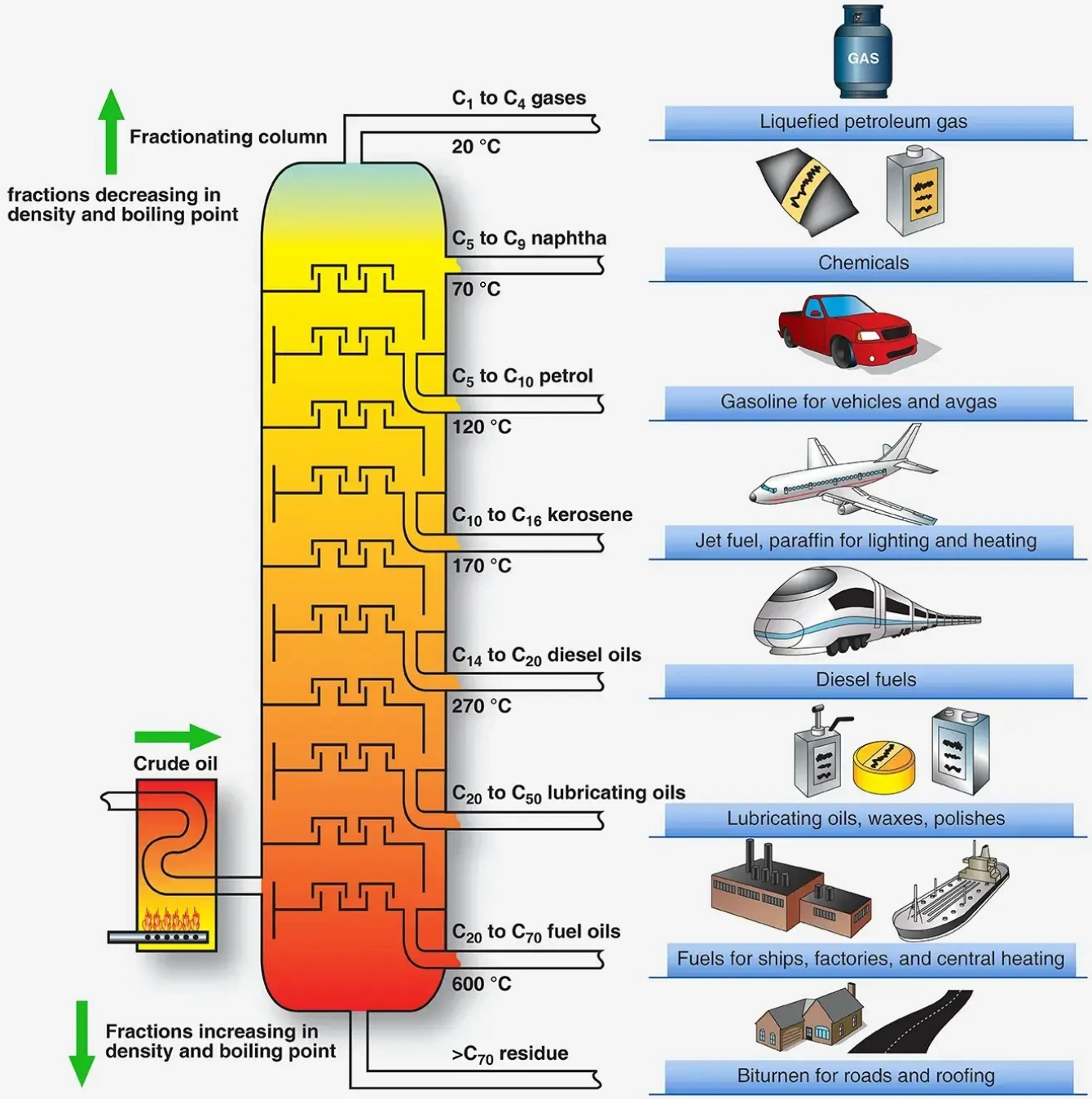
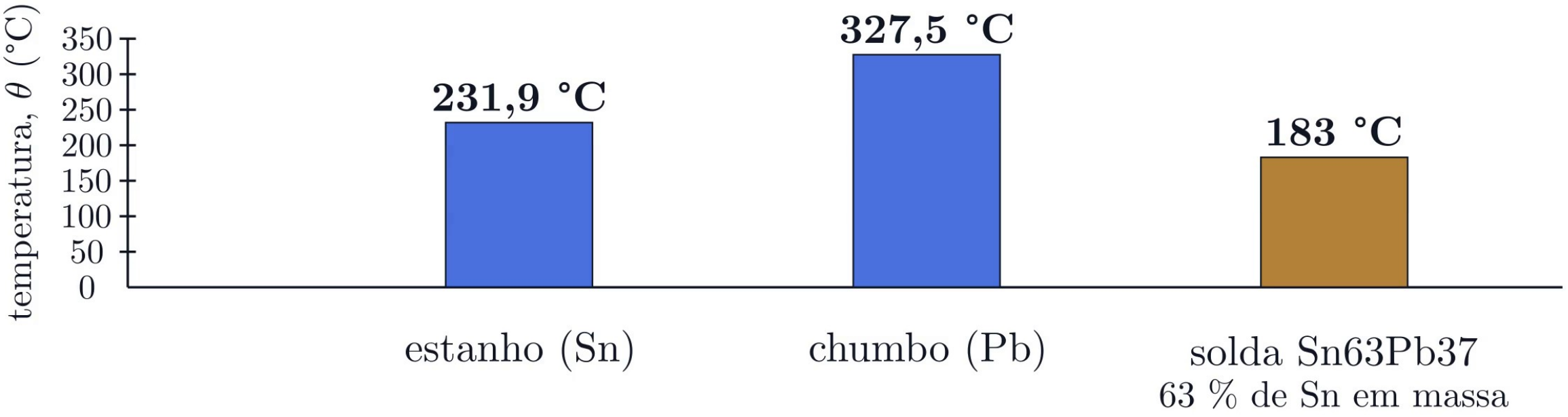


Imagem: aircraftsystemstech.com, “Types of Aviation Fuel”, figura 6.

O enigma: a solda

Temperaturas de fusão

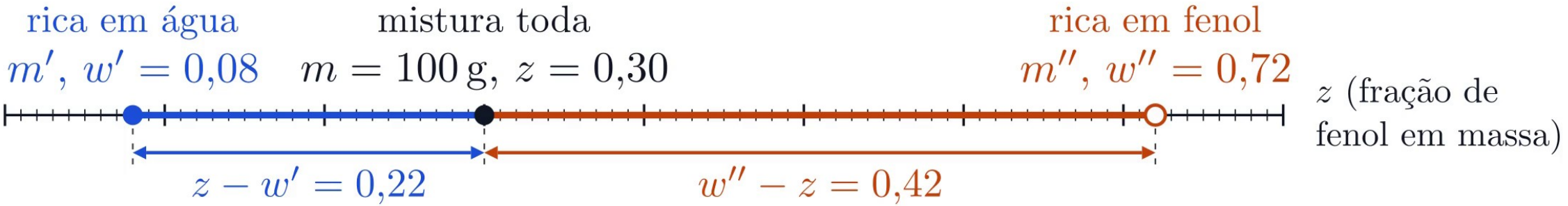
A solda funde abaixo dos dois metais puros.



Fontes: Dinsdale (1991), metais puros; Askeland (1994) e Rosenhain e Tucker (1909), solda.

A alavanca entre dois líquidos

A alavanca, em massa



$m'\,(z - w') = m''\,(w'' - z)$ Dividindo por $m''\,(z - w')$:

$$\frac{m'}{m''} = \frac{w'' - z}{z - w'} = \frac{0{,}72 - 0{,}30}{0{,}30 - 0{,}08} = \frac{0{,}42}{0{,}22}$$

m: massa; w e z: fração de fenol em massa.

A ponte com a Aula 10

O domo é a lacuna de miscibilidade da Aula 10: no modelo de solução regular, duas fases quando o parâmetro de interação passa de 2. Lá o topo coincidia por construção, e as composições não.

A ponte com a Aula 10

O domo é a lacuna de miscibilidade da Aula 10: no modelo de solução regular, duas fases quando o parâmetro de interação passa de 2. Lá o topo coincidia por construção, e as composições não.

A hipótese que não vale aqui: água e fenol fazem ligação de hidrogênio, e a mistura não é regular. E lá o eixo era a fração molar; aqui, a fração em massa — a alavanca vale em qualquer base coerente, desde que frações e quantidades sejam da mesma espécie.

A ponte com a Aula 10

O domo é a lacuna de miscibilidade da Aula 10: no modelo de solução regular, duas fases quando o parâmetro de interação passa de 2. Lá o topo coincidia por construção, e as composições não.

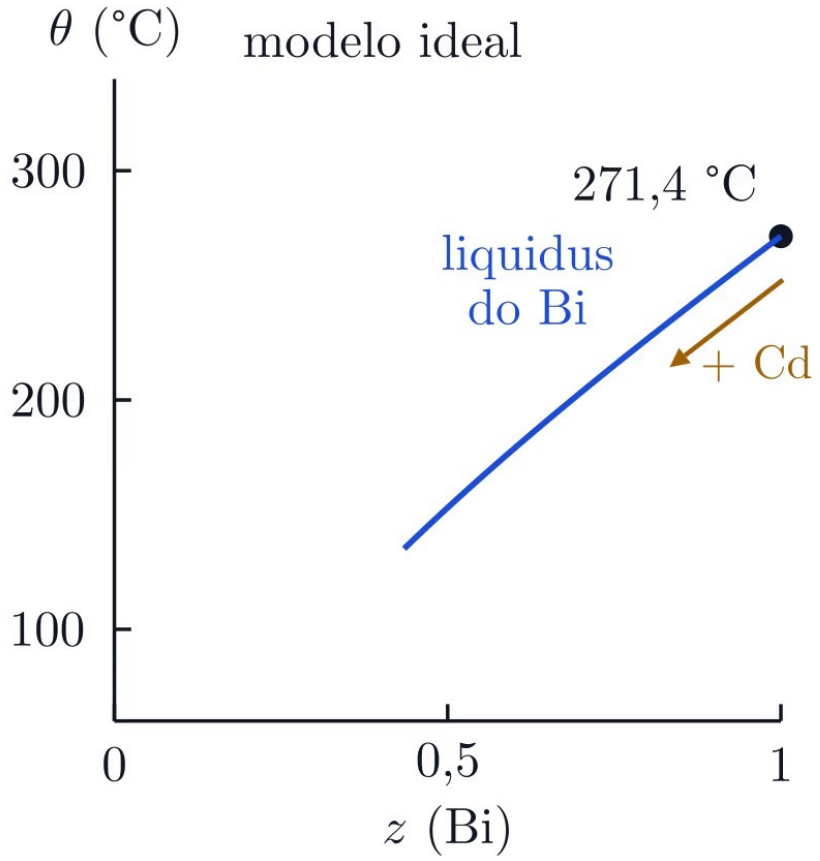
A hipótese que não vale aqui: água e fenol fazem ligação de hidrogênio, e a mistura não é regular. E lá o eixo era a fração molar; aqui, a fração em massa — a alavanca vale em qualquer base coerente, desde que frações e quantidades sejam da mesma espécie.

Perto do máximo do domo, a temperatura medida fica numa faixa, e não num ponto: ali as duas pontas da linha de amarração não se leem mais.

Sólido e líquido: o eutético

Duas curvas de liquidus e o eutético

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



T_{fus}, Δh_{fus}: temperatura e entalpia molar de fusão (Dinsdale, 1991): Bi, 544,55 K e 11,30 kJ/mol; Cd, 594,22 K e 6,19 kJ/mol. x: fração molar no líquido, $x_{\mathrm{Cd}} = 1 - x_{\mathrm{Bi}}$; z: fração molar de Bi na mistura toda; $R = 8{,}314$ J/(mol K); T: temperatura.

Eutético: os passos da dedução

Os dois potenciais químicos são do Bi puro, sólido e líquido: para uma substância pura, o potencial químico é a energia de Gibbs molar, e a diferença entre eles é a de fusão.

Eutético: os passos da dedução

Os dois potenciais químicos são do Bi puro, sólido e líquido: para uma substância pura, o potencial químico é a energia de Gibbs molar, e a diferença entre eles é a de fusão.

Na temperatura de fusão, sólido e líquido puros coexistem: a energia de Gibbs de fusão se anula ali, e a entropia de fusão é a entalpia de fusão dividida por essa temperatura.

Eutético: os passos da dedução

Os dois potenciais químicos são do Bi puro, sólido e líquido: para uma substância pura, o potencial químico é a energia de Gibbs molar, e a diferença entre eles é a de fusão.

Na temperatura de fusão, sólido e líquido puros coexistem: a energia de Gibbs de fusão se anula ali, e a entropia de fusão é a entalpia de fusão dividida por essa temperatura.

A liquidus fica abaixo da temperatura de fusão: a hipótese 3 leva a entalpia e a entropia de fusão até lá. É a mesma aproximação da Clausius–Clapeyron (Aula 07), e por isso a forma é a mesma.

Eutético: os passos da dedução

Os dois potenciais químicos são do Bi puro, sólido e líquido: para uma substância pura, o potencial químico é a energia de Gibbs molar, e a diferença entre eles é a de fusão.

Na temperatura de fusão, sólido e líquido puros coexistem: a energia de Gibbs de fusão se anula ali, e a entropia de fusão é a entalpia de fusão dividida por essa temperatura.

A liquidus fica abaixo da temperatura de fusão: a hipótese 3 leva a entalpia e a entropia de fusão até lá. É a mesma aproximação da Clausius–Clapeyron (Aula 07), e por isso a forma é a mesma.

A entalpia de fusão é positiva (fundir absorve calor): com o Bi diluído no líquido, a liquidus fica abaixo da temperatura de fusão do Bi puro.

Por que a liquidus desce

No líquido, o Bi está misturado ao Cd, e a mistura baixa o potencial químico dele: é a entropia de mistura. O sólido é Bi puro e não tem essa vantagem.

Por que a liquidus desce

No líquido, o Bi está misturado ao Cd, e a mistura baixa o potencial químico dele: é a entropia de mistura. O sólido é Bi puro e não tem essa vantagem.

Na temperatura de fusão, sólido e líquido puros empatavam. Com o líquido favorecido, o sólido só volta a ser estável mais abaixo.

Por que a liquidus desce

No líquido, o Bi está misturado ao Cd, e a mistura baixa o potencial químico dele: é a entropia de mistura. O sólido é Bi puro e não tem essa vantagem.

Na temperatura de fusão, sólido e líquido puros empatavam. Com o líquido favorecido, o sólido só volta a ser estável mais abaixo.

Pelos átomos: com Cd no líquido, chegam menos átomos de Bi ao cristal, e os que saem continuam saindo; é preciso esfriar para que saiam menos.

Por que a liquidus desce

No líquido, o Bi está misturado ao Cd, e a mistura baixa o potencial químico dele: é a entropia de mistura. O sólido é Bi puro e não tem essa vantagem.

Na temperatura de fusão, sólido e líquido puros empatavam. Com o líquido favorecido, o sólido só volta a ser estável mais abaixo.

Pelos átomos: com Cd no líquido, chegam menos átomos de Bi ao cristal, e os que saem continuam saindo; é preciso esfriar para que saiam menos.

Cada metal abaixa o ponto de fusão do outro: as duas liquidus descem e se encontram no eutético. Por isso a mistura funde abaixo dos dois metais puros.

E o Sn + Pb, a solda?

O sólido não é puro: o Pb sólido dissolve Sn em qualquer temperatura, no máximo 18,9 % em massa, a 183 °C. É a fase α.

E o Sn + Pb, a solda?

O sólido não é puro: o Pb sólido dissolve Sn em qualquer temperatura, no máximo 18,9 % em massa, a 183 °C. É a fase α.

O líquido não é ideal: misturar Sn e Pb absorve calor (+1,34 kJ/mol com metade de cada), como na solução regular da Aula 10, com ξ ≈ 1,5.

E o Sn + Pb, a solda?

O sólido não é puro: o Pb sólido dissolve Sn em qualquer temperatura, no máximo 18,9 % em massa, a 183 °C. É a fase α.

O líquido não é ideal: misturar Sn e Pb absorve calor (+1,34 kJ/mol com metade de cada), como na solução regular da Aula 10, com ξ ≈ 1,5.

O eutético, corrigindo uma hipótese de cada vez: 80 °C (ideal), 165 °C (líquido real), 182 °C (líquido e sólidos reais); medido, 183 °C.

E o Sn + Pb, a solda?

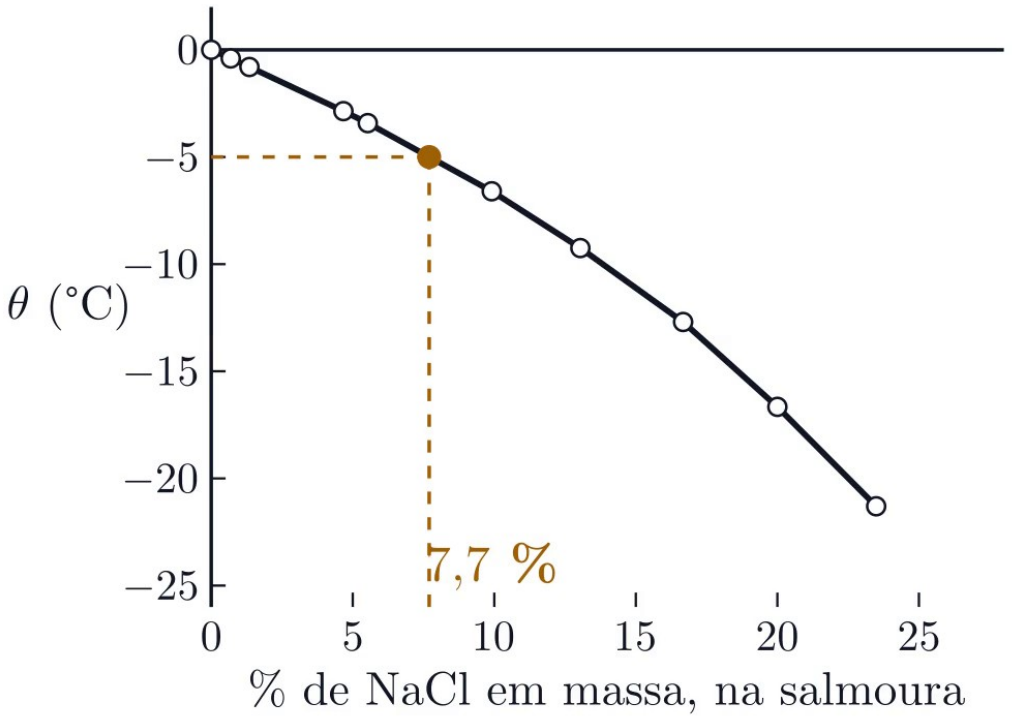
O sólido não é puro: o Pb sólido dissolve Sn em qualquer temperatura, no máximo 18,9 % em massa, a 183 °C. É a fase α.

O líquido não é ideal: misturar Sn e Pb absorve calor (+1,34 kJ/mol com metade de cada), como na solução regular da Aula 10, com ξ ≈ 1,5.

O eutético, corrigindo uma hipótese de cada vez: 80 °C (ideal), 165 °C (líquido real), 182 °C (líquido e sólidos reais); medido, 183 °C.

Abaixo do solvus, o Sn migra no sólido (difusão) e forma β. Resfriado depressa, o α fica supersaturado.

O sal no gelo, resolvido



A −5 °C o gelo só convive com a salmoura de 7,7 % de NaCl.

Onde o sal toca o gelo a salmoura fica mais concentrada que isso, e o gelo derrete para diluí-la.

Vocabulário da aula

Lacuna de miscibilidade: região em que a mistura se separa em duas fases líquidas; a linha de amarração liga as duas camadas.

Vocabulário da aula

Lacuna de miscibilidade: região em que a mistura se separa em duas fases líquidas; a linha de amarração liga as duas camadas.

A alavanca vale em qualquer base coerente: frações em massa com massas, frações molares com mols.

Vocabulário da aula

Lacuna de miscibilidade: região em que a mistura se separa em duas fases líquidas; a linha de amarração liga as duas camadas.

A alavanca vale em qualquer base coerente: frações em massa com massas, frações molares com mols.

Curva de liquidus: a temperatura em que o líquido começa a cristalizar.

Vocabulário da aula

Lacuna de miscibilidade: região em que a mistura se separa em duas fases líquidas; a linha de amarração liga as duas camadas.

A alavanca vale em qualquer base coerente: frações em massa com massas, frações molares com mols.

Curva de liquidus: a temperatura em que o líquido começa a cristalizar.

Eutético: a composição em que o líquido solidifica de uma vez, em dois sólidos, na menor temperatura de fusão das misturas.

Vocabulário da aula

Lacuna de miscibilidade: região em que a mistura se separa em duas fases líquidas; a linha de amarração liga as duas camadas.

A alavanca vale em qualquer base coerente: frações em massa com massas, frações molares com mols.

Curva de liquidus: a temperatura em que o líquido começa a cristalizar.

Eutético: a composição em que o líquido solidifica de uma vez, em dois sólidos, na menor temperatura de fusão das misturas.

Patamar eutético: o trecho de temperatura constante na curva de resfriamento, enquanto o eutético solidifica.

Vocabulário: as soluções sólidas

Solvus: a curva que dá quanto de um metal o sólido do outro comporta em cada temperatura; ao cruzá-la, precipita a outra fase sólida.

Vocabulário: as soluções sólidas

Solvus: a curva que dá quanto de um metal o sólido do outro comporta em cada temperatura; ao cruzá-la, precipita a outra fase sólida.

Difusão: o movimento dos átomos dentro do sólido, por saltos entre posições da rede; é lenta, e mais lenta quanto mais frio.

Vocabulário: as soluções sólidas

Solvus: a curva que dá quanto de um metal o sólido do outro comporta em cada temperatura; ao cruzá-la, precipita a outra fase sólida.

Difusão: o movimento dos átomos dentro do sólido, por saltos entre posições da rede; é lenta, e mais lenta quanto mais frio.

Supersaturado: o sólido que ficou com mais do outro metal do que o solvus permite, quando o resfriamento é rápido demais para a difusão.

A seguir

Lista de exercícios da Aula 12: a alavanca entre dois líquidos e no diagrama sólido–líquido, o eutético e as curvas de resfriamento. É a fonte do Teste 09.

A seguir

Lista de exercícios da Aula 12: a alavanca entre dois líquidos e no diagrama sólido–líquido, o eutético e as curvas de resfriamento. É a fonte do Teste 09.

Na próxima aula: o equilíbrio químico — o grau de avanço, a constante de equilíbrio e como a temperatura a desloca.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br