

JORGE BONITO

**SISTEMAS BINÁRIOS QUE NÃO ORIGINAM
SOLUÇÕES SÓLIDAS**

- TEXTO PEDAGÓGICO -



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

2023

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	2
II. SISTEMAS BINÁRIOS QUE NÃO ORIGINAM SOLUÇÕES SÓLIDAS	3

I. INTRODUÇÃO

Um longo e complexo processo de formação, evolução e solidificação magmática está directamente ligado ao grupo das rochas magmáticas ou ígneas.

No laboratório, fazem-se estudos de sistemas, muito mais simples que os naturais, constituindo os seus resultados depois de analisados e interpretados, um precioso contributo e complemento da observação de campo e outros estudos afins.

Em geral, os resultados destes estudos são sintetizados em gráficos - diagramas de fases, sendo muitas vezes derivados de considerações termodinâmicas realizadas experimentalmente.

Neste pequeno trabalho, quero abordar especificamente os sistemas binários, na sua particular expressão de não originar soluções sólidas.

II. SISTEMAS BINÁRIOS QUE NÃO ORIGINAM SOLUÇÕES SÓLIDAS

Uma situação desta natureza , embora sem interesse petrológico, pode ser exemplificada por uma solução aquosa de Cloreto de Sódio. Quando uma solução aquosa diluída de cloreto de sódio é arrefecida a temperatura inferior a 0° C, deposita-se gelo puro, quando se atinge o ponto de congelação.

Se intensificarmos a descida de temperatura, mais gelo se deposita ao mesmo tempo que aumenta a concentração do sal na solução. Este processo mantém-se até que a concentração de NaCl igual a 23,5%, *i.e.*, quando a temperatura atingir $-21,2^{\circ}$ C. A esta temperatura, o gelo e o sal cristalizam simultaneamente produzindo-se uma mistura sólida que contém 23,5% de cloreto de sódio.

Se um solução aquosa concentrada for arrefecida, o sal cristaliza, depositando-se até que a concentração salina da solução residual seja de 23,5%. Naturalmente, este fenómeno acontece à temperatura de $-21,2^{\circ}$ C.

Estas misturas, apresentam um ponto de congelação constante. Designam-se por misturas eutéticas. Temperatura eutética corresponde à temperatura à qual são produzidas as misturas.

Podemos então dizer que a temperatura de congelação da mistura não é igual às temperaturas de congelação de qualquer dos componentes; existe, para a mistura, uma temperatura de congelação específica. A congelação não tem lugar para um valor fixo da temperatura, mas processa-se ao longo dum intervalo de congelação de-

finido por valores de temperatura. Os cristais que se formam em primeiro lugar não têm a mesma composição da solução inicial.

Verifica-se então, que os componentes são miscíveis no estado líquido e imiscíveis no estado sólido, possuem um ponto eutético e constituem uma mistura mecânica, no estado sólido.

Alguns destes sistemas apresentam um simples ponto eutético. Este tipo de comportamento pode ser descrito, para todas as misturas dos componentes A e B, mediante o uso de um diagrama temperatura-composição como o da figura 1.

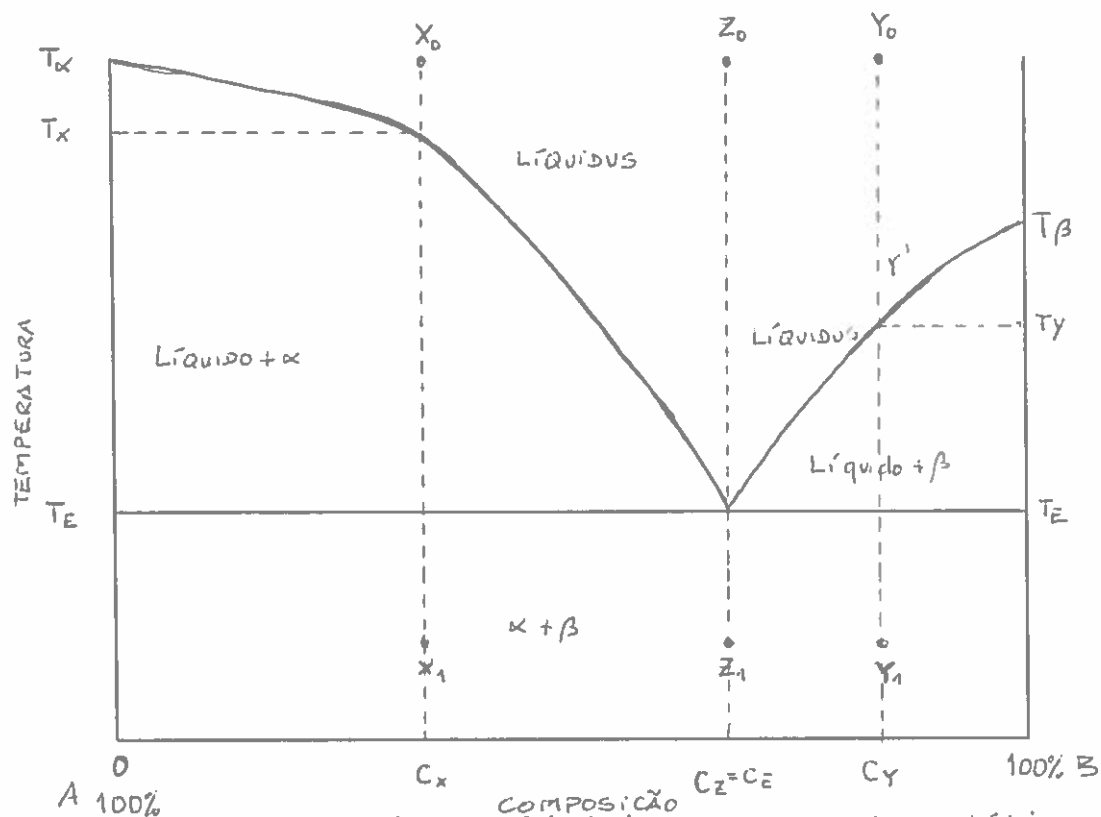


Fig. 1 - Sistema binário com um ponto eutético

As duas curvas representadas são definidas pelos valores das temperaturas que correspondem ao início da congelação dessas misturas, sendo designadas por liquidus ou curvas do líquido. Acima dessas curvas, o sistema encontra-se no estado líquido comportando-se como um sistema homogéneo; entre elas e a linha $T_E E T_E$ existem, em equilíbrio - heterogéneo - uma fase sólida e uma fase líquida. Abaixo da linha $T_E E T_E$ designada solidus e definida pelos valores da temperatura, toda a mistura será inteiramente sólida, embora seja constituída por duas fases.

O padrão de comportamento evidenciado por um sistema nas condições enunciadas pode ser facilmente apreciado considerando as modificações que ocorrem durante a fase de arrefecimento de misturas específicas dos componentes A e B, como, por exemplo, as representadas pelos pontos X_o , Y_o e Z_o na figura 1. O ponto x_o refere-se a uma mistura de A e B, mais rica em A do que a proporção eutética e que se encontra no estado líquido. O ponto Z_o representa um líquido com a composição da mistura eutética. O ponto Y_o refere-se a uma mistura de A e B, mais rica em B do que a proporção eutética e que igualmente se encontra constituindo uma só fase líquida.

Quando, a partir da situação materializada no diagrama pelo ponto X_o , a que corresponde a composição C_x , a temperatura começa a declinar, seguindo a isopleta correspondente até atingir o ponto X' , situado sobre a curva $T_{\alpha} E$ e a que corresponde a temperatura T_x , inicia-se a congelação do líquido com separação dos primeiros cristais de α . Um arrefecimento subsequente conduzirá o sistema ao longo de $X'E$, diferenciando-se mais cristais α e o líquido residual, cada vez em menor quantidade, modificará a sua composição em

consequência de terem sido removidas quantidades crescentes do componente A usado na formação dos cristais que vão sendo produzidos. Ao atingir o ponto E (ponto dito, eutético) o líquido remanescente apresentará a composição eutética C_E e dele se diferenciara, simultaneamente, numa proporção que é a eutética, cristais de α e cristais de β constituindo uma mistura mecânica. Durante este último estágio, portanto depois de atingido o ponto E e enquanto houver líquido por congelar, o sistema é invariante e, portanto, a temperatura manter-se-á constante e igual a T_E . Terminada a congelação, *i.e.*, desaparecida a fase líquida, o processo de arrefecimento é retomado mas a mistura mecânica de cristais de α e de cristais de β não sofre qualquer alteração posterior.

Considere-se agora a situação materializada pelo ponto Y_0 . Neste caso a marcha da cristalização vai decorrer de forma semelhante à acabada de descrever, com a única diferença que os sólidos diferenciados entre T_y e T_E são agora cristais de β , ou seja, constituídos pelo componente B puro, e não cristais de α .

Uma situação diferente das anteriores na origem, está materializada no diagrama da figura 1 pelo ponto Z_0 que diz respeito a um líquido que, por hipótese, tem agora a composição eutética (C_E), isto é, tem a composição resultante da mistura dos componentes A e B na proporção eutética. Em tal caso, o líquido, embora de composição complexa, comporta-se como um líquido simples, apresenta uma temperatura de congelação (T_E) e, atingida essa temperatura ela estaciona enquanto se dá a cristalização simultânea de cristais de α e de cristais de β , na proporção eutética e até que todo o líquido congele.

SHAND estabelece assim uma regra geral: "*Qualquer mistura que*

contenha um componente em excesso da proporção eutética, depositará esse excesso à medida que se dá o arrefecimento, até que o líquido residual tenha a composição eutética na qual a mistura congelará como um todo"¹.

Convém assinalar que o presente diagrama de equilíbrio apresentado na figura 1 traduz igualmente a marcha da fusão de uma mistura sólida eutética. Assim, por exemplo, uma mistura X_1 de cristais de α e de cristais de B com a composição global C_x é aquecida e as modificações que ocorrem no sistema são as seguintes: à temperatura T_E inicia-se a produção de um líquido de composição C_E , posteriormente, muito embora continue a ser fornecido calor ao sistema, a temperatura mantém-se constante e igual a T_E , prosseguindo a produção de líquido de composição C_E até que todos os cristais de β e parte dos cristais de α sejam fundidos. Só então a temperatura sobe, modificando-se a composição do líquido ao longo da curva liquidus (EX') devido à passagem à fase líquida dos restantes cristais de α . Note-se que α estava em excesso da produção eutética. Finalmente, quando a temperatura atinge T_x todos os cristais de α estão fundidos e o sistema é constituído por um líquido homogéneo, X_o , de composição igual à da mistura sólida de que se partiu - X_1 .

O diagrama da figura 2 representa um sistema com duplo ponto eutético. Nestes sistemas os componentes A e B formam um composto intermédio AB, mas as interrelações desenvolvidas são tais que o sistema global pode ser considerado como consistindo de dois siste

¹ Cf. S. J. Shand, 1949, Eruptive Rocks, London, Thomas Murby.

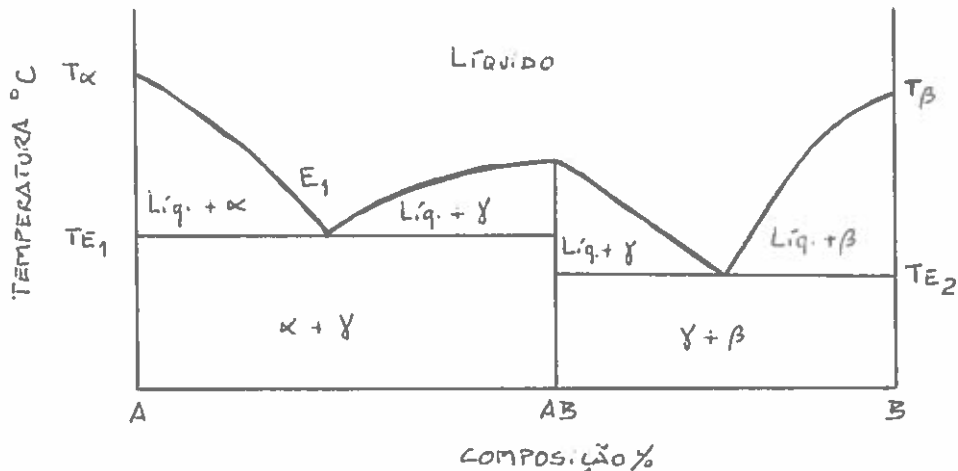


Fig. 2 - Sistemas com duplo ponto eutético

mas mais simples- constituídos respectivamente pelos componentes A e AB e pelos componentes AB e B - cada um dos quais tem o seu próprio eutético. Em cada um destes sistemas simples, a marcha da cristalização decorre de maneira semelhante à descrita para os elementos com ponto eutético simples. Um sistema petrologicamente importante, que segue este padrão de comportamento, é o sistema sílica-nefelina (Fig. 3). Neste sistema podem formar-se sólidos de três composições diferentes: sílica (SiO_2), nefelina (NaAl SiO_4) e albite ($\text{NaAl Si}_3\text{O}_8$). No entanto, na linguagem da regra das fases, apenas existem dois componentes, uma vez que uma das substâncias é derivada das outras duas segundo a reacção química



De acordo com a regra das fases de Gibbs, os três sólidos não podem coexistir, pois ter-se-ia um total de quatro fases - três sólidos e um líquido - o que conduziria a um valor negativo de F de acordo com:

$$F = C - P + 1 = 2 - 4 + 1 = -1$$

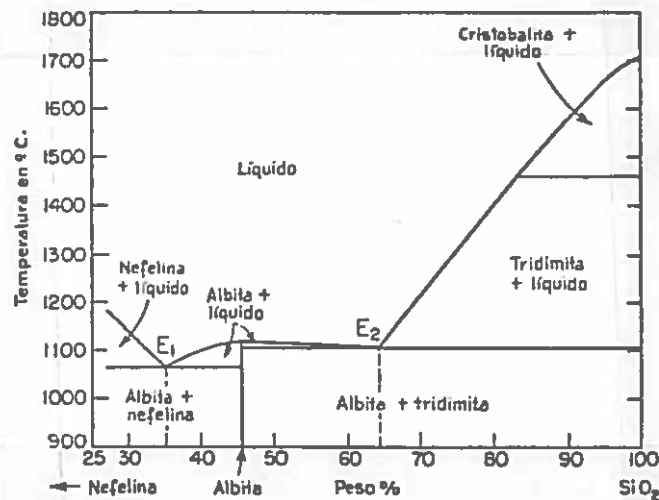


Fig. 3 - Diagrama de fases para a parte do sistema sílica-nefelina (Adaptado de TURNER, 1975, p. 115)

Qualquer dos pares sílica-albite ou nefelina-albite é possível e ambos os pares formam eutéticos simples, como se encontra ilustrado na figura 3. A interpretação deste diagrama não é diferente da indicada para o diagrama da figura 2. Assim durante a fase de arrefecimento, um líquido de composição menos rica em sílica do que a albite modificará a sua composição de acordo com as linhas de monovariância que conduzem ao ponto eutético E_1 , originando, após congelação total, uma mistura mecânica de cristais de ne-

felina e albite; do mesmo modo, um líquido de composição mais rica em sílica do que a albite seguirá as linhas de monovariância convergentes no ponto eutético E_2 , originando então uma mistura mecânica de cristais de albite e de sílica.

O diagrama de equilíbrio do sistema da figura 3 ilustra a impossibilidade de coexistência dos três sólidos ou do par nefelina-sílica, como resultado da cristalização a partir de um mesmo líquido.

BIBLIOGRAFIA

- * BAYLY, Brian, 1972, Introducción a la petrología, trad. Antonio Cendrero Uceda (a partir do original inglês Introduction to petrology, © 1968), Madrid, Ed. Paraninfo.
- * HUANG, Walter T., 1991 (1.^a ed. 1981), Petrología, 2.^a ed., trad. Rafael Garcia Diaz (a partir do original inglês Petrology, © 1968), México, Editorial Limusa.
- * RODRIGUES, Britaldo, BRAVO, Manuel, 1983, Interpretação de diagramas de fases de interesse geológico, Lisboa, Universidade Nova de Lisboa.
- * TURNER, Francis J., VERHOOGEN, John, 1975, Petrología Ígnea y Metamórfica, trad. José María Fuster e Pablo Martínez Strong (a partir do original americano Igneous and metamorphic petrology), Barcelona, Ediciones Omega.
- WAHLSTROM, E. E., 1950, Introduction to Theoretical Igneous Petrology, New York, John Wiley.

* WILLIAMS, Howel, TURNER, Francis J., GILBERT, Charles M.,
1954, Petrography, San Francisco, W. H. Freeman and
Company.

Nota. Trabalho adaptado, a partir do original *Sistemas binários que não originam soluções sólidas*, da autoria de Jorge Bonito, apresentado, em 1994, ao Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.