

# LEVANTAMENTO TEÓRICO DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE SISTEMAS BINÁRIOS. APLICAÇÃO EM $UO_2$ , $ThO_2$ , $PuO_2$ <sup>(1)</sup>

ROBERTO VALADARES PORTELA <sup>(2)</sup>  
LUIZ FERNANDO VASCONCELOS RAMOS <sup>(3)</sup>  
JUAREZ TÁVORA VEADO <sup>(4)</sup>

## RESUMO

*O levantamento de diagramas de equilíbrio de sistemas binários é feito teoricamente com a suposição de soluções ideais e a partir das curvas de energia livre das soluções líquida e sólida. Foram realizados programas de computador, que são utilizados para os sistemas binários com  $UO_2$ ,  $ThO_2$  e  $PuO_2$ . Confronto com os diagramas experimentais encontrados na literatura mostra boa concordância.*

## 1. INTRODUÇÃO

O conhecimento dos diagramas de equilíbrio é importante para interpretação e previsão das propriedades de soluções sólidas e orientação dos processos de elaboração. O levantamento experimental dos diagramas é bastante difícil em certos casos, seja por reatividade excessiva dos componentes, ou por seu caráter refratário, sendo de interesse acompanharem-se as experiências por considerações teóricas que as orientam.

Em outros casos, quando não se dispõe de instalações adequadas para o levantamento experimental, é útil para considerações tecnológicas preliminares o conhecimento dos diagramas obtidos por via teórica. Se se trata de soluções ideais, o procedimento é relativamente simples, usando-se recursos elementares de termodinâmica.

O levantamento teórico de diagramas de equilíbrio é apresentado a seguir, visando como escopo principal os sistemas binários envolvendo  $UO_2$ ,  $ThO_2$  e  $PuO_2$ .

Estudos de viabilidade, realizados no Instituto de Pesquisas Radioativas da UFMG, mostraram que reatores de água pesada com combustível cerâmico apresentam grande interesse para um programa de reatores nucleares brasileiros, propiciando grande economia de combustível<sup>(1, 2, 3)</sup>. Mostraram ainda que, dentro do mesmo conceito tecnológico, podem-se utilizar três diferentes tipos de combustível:

- a —  $UO_2$  natural;
- b —  $ThO_2$  — 5%  $UO_2$  enriquecido;
- c — (Pu, Th)  $O_2$ .

Ressalta do exposto o interesse pela obtenção teórica dos diagramas binários desses óxidos. Uma exposição geral do procedimento de cálculo é dada nos itens seguintes, seguida das aplicações.

## 2. DIAGRAMAS DE ENERGIA LIVRE VERSUS COMPOSIÇÃO EM SISTEMAS BINÁRIOS

A energia livre de solução, em um sistema binário, pode ser expressa por:

$$\Delta G = N_A \Delta \bar{G}_A + N_B \Delta \bar{G}_B \quad (1)$$

onde  $\Delta \bar{G}_A$  e  $\Delta \bar{G}_B$  são as variações da energia livre parcial molar de cada componente, A e B puros, quando entram em solução;  $N_A$  e  $N_B$ , frações molares.

Num sistema isotérmico,

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i \quad (2)$$

onde  $a_i$  é a atividade do componente  $i$  em relação ao seu estado padrão (que é o estado de referência para o qual a atividade,  $a_i^0$ , é 1), e  $R$  e  $T$  têm os significados usuais. Dêste modo, num sistema binário isotérmico,

$$\Delta G = RT (N_A \ln a_A + N_B \ln a_B) \quad (3)$$

Quando o sistema é ideal, a solução segue a lei de Raoult em qualquer intervalo de temperatura, pressão e composição, no qual ela exista.

(1) Contribuição Técnica n.º 881. Apresentada ao XXIV Congresso da ABM; julho de 1969; São Paulo, SP.

(2) Membro da ABM; Engenheiro do Grupo de Pesquisas da USIMINAS; Ipatinga, MG.

(3) Membro da ABM; Engenheiro do Instituto de Pesquisas Radioativas da UFMG; Belo Horizonte, MG.

(4) Membro da ABM; Professor; do Instituto de Pesquisas Radioativas da UFMG; Belo Horizonte, MG.

Uma solução ideal é definida como a solução na qual a pressão de vapor de um componente  $i$  é função linear da composição, expressa em fração molar; em decorrência desta definição, nas soluções ideais tem-se:

$$a_i = N_i \quad (4)$$

onde  $N_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $a_i$ , a sua atividade. Neste caso, a equação (3) se escreve:

$$\Delta G = RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \quad (5)$$

A figura 1 mostra uma representação da equação (5), na qual se toma pressão constante de 1 atmosfera. Observa-se que  $\Delta G = 0$  para  $N_B = 0$  e  $N_B = 1$ . A curva é simétrica em relação a  $N_A = N_B = 0,5$  e só depende da temperatura.

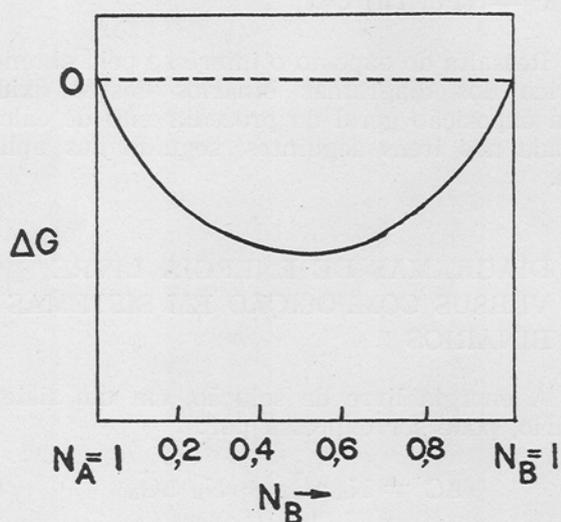


Fig. 1 — Variação da energia livre com a concentração em solução ideal.

A equação (5) vale para uma solução, na qual os estados padrões escolhidos para os componentes devem ser do mesmo estado físico: líquido ou sólido. Assim, por exemplo, se os estados padrões forem ambos líquidos, será da solução líquida.

Por outro lado, se o estado padrão em um dos componentes for tomado como sólido, a expressão de  $\Delta G$  para a solução líquida deverá conter um termo correspondente à mudança de estado padrão para a atividade, ou seja, a energia livre de fusão do sólido.

Portanto, para A líquido, B sólido,

$$\begin{aligned} \Delta G (\text{Solução líquida}) &= \\ &= RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) + \\ &\quad + \Delta G (\text{fusão de B}) \end{aligned} \quad (6)$$

Equação semelhante poderia ser escrita para solução sólida. Como ao estado mais estável corresponde sempre menor energia livre, equações como a (6), levantadas para as diferentes temperaturas, podem ser utilizadas para levantamento do diagrama de equilíbrio, traçando-se o caminho da energia livre mínima: entre dois estados possíveis, será estável o que apresentar menor energia livre (fig. 2).

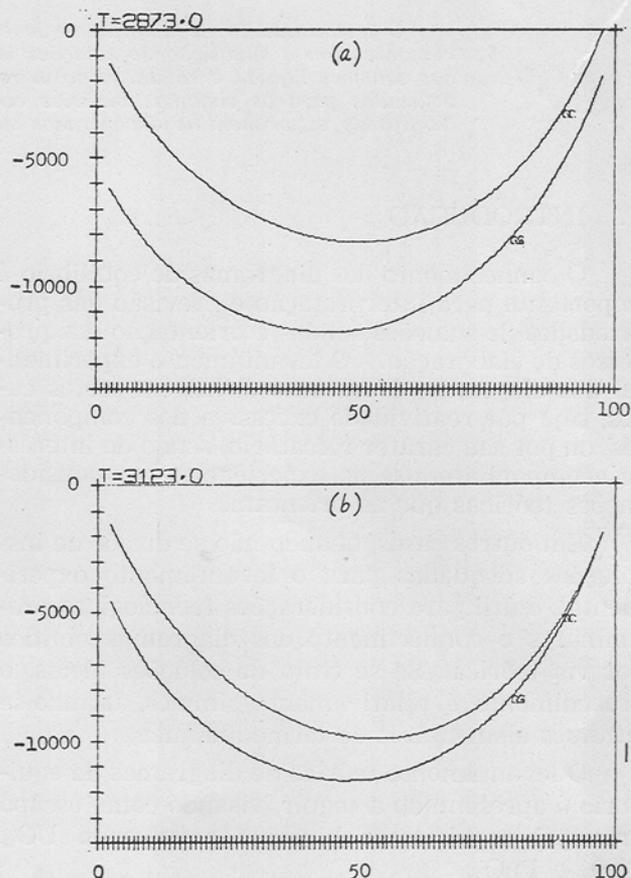


Fig. 2 — Variação da energia livre de soluções sólida e líquida em função da concentração molar de  $\text{ThO}_2$ , em sistema binário  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ , para duas temperaturas.

No caso de coexistirem duas fases, é possível mostrar que, no intervalo de composição onde as fases coexistirem, a energia livre da mistura,  $\Delta G_{A+B}$ , é uma função linear de  $N_B$  (Apêndice I). A mistura de duas soluções será estável, quando a reta característica de sua energia livre estiver abaixo das curvas de energia livre de cada solução.

### 3. SISTEMAS COM SOLUÇÃO IDEAL LÍQUIDA E SÓLIDA

Seja o sistema com dois componentes A e B que formam solução ideal, tanto no estado líquido, como no estado sólido. Seja A o compo-

nente de menor ponto de fusão, para o qual o estado padrão será tomado como líquido puro, e para B, o estado padrão será o sólido puro, em cada temperatura.

A energia livre de formação da solução líquida ideal, a partir de A e B em seus estados padrões será

$$\Delta G_L = RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) + N_B \Delta G_{fB} \quad (7)$$

A segunda parcela do segundo membro de (7) refere-se à energia livre de fusão de B. Do mesmo modo, para formação de solução sólida ideal:

$$\Delta G_S = RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) + N_A \Delta G_{sA} \quad (8)$$

O último termo refere-se à solidificação de A.

Os gráficos da figura 3a representam as curvas (7) e (8) para  $T_{fA} \leq T \leq T_{fB}$ , onde  $T_{fA}$  e  $T_{fB}$  são os pontos de fusão de A e B. Na figura 3b, mostra-se como se obtêm os dois pontos do "liquidus" e do "solidus", a partir de 3a.

Nota-se que a curva de  $\Delta G_S$  parte de uma ordenada positiva para  $N_B = 0$  (A puro), que representa a energia livre de solidificação de A puro em uma temperatura  $T > T_{fA}$  e portanto:

$$\Delta G_{sA} > 0 \quad (9)$$

Para  $N_B = 1$  (B puro):

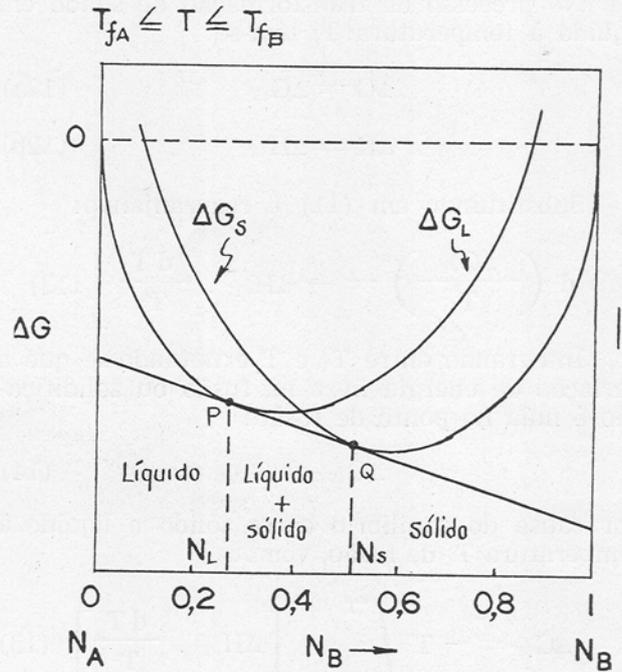
$$\Delta G_{sA} = 0 \quad (10)$$

As mesmas considerações, "mutatis mutandis", são válidas para  $\Delta G_{fB}$ .

À temperatura considerada, as curvas de  $\Delta G_S$  e  $\Delta G_L$  cortam-se. Tirando-se a tangente comum às duas curvas, sejam P e Q os pontos de tangência (fig. 3a). Como se disse anteriormente, o segmento PQ representa a energia de formação de uma mistura de duas soluções — líquida e sólida — de composições  $N_P$  e  $N_Q$ , respectivamente. Como o  $\Delta G$  da mistura é menor do que  $\Delta G_S$  e  $\Delta G_L$ , entre os pontos P e Q a mistura é estável em relação às soluções sólida e líquida. Os pontos  $N_P$  e  $N_Q$  representam assim o campo de estabilidade da mistura da solução sólida de composição  $N_B = N_Q$  com a solução líquida de composição  $N_B = N_P$ .

As duas composições  $N_Q$  e  $N_P$  são levadas ao diagrama de composição versus temperatura, como se indica na figura 3b.

Para cada temperatura T entre  $T_{fA}$  e  $T_{fB}$ , obtêm-se curvas semelhantes às da figura 3a, o que determina um par de pontos do diagrama de equilíbrio, em 3b. Nas expressões (7) e (8) é necessário o conhecimento de  $\Delta G_{fB}$  e  $\Delta G_{sA}$ .



$$T_{fA} \leq T \leq T_{fB}$$

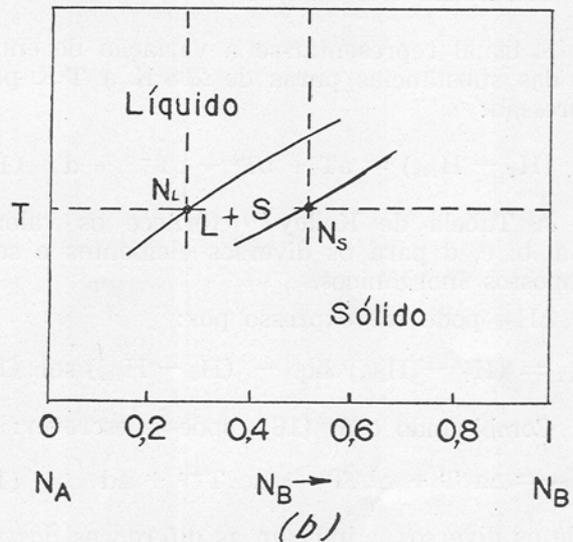


Fig. 3 — Levantamento de diagrama de equilíbrio por meio de curvas de energia livre: (a) Determinação dos pontos P e Q pelas tangentes comuns. (b) Traçado das curvas "liquidus" e "solidus".

Tomando-se a equação de Gibbs-Helmholtz:

$$\left[ \left( \frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T} \right) \right]_P = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (11)$$

No processo de transformação de sólido em líquido à temperatura  $T$ , têm-se:

$$\Delta G = \Delta G_{fT} \quad (12a)$$

$$\Delta H = \Delta H_{fT} \quad (12b)$$

Substituindo em (11) e rearranjando:

$$d \left( \frac{\Delta G_{fT}}{T} \right) = - \Delta H_{fT} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (13)$$

Integrando entre  $T_f$  e  $T$  e notando-se que a variação de energia livre na fusão ou solidificação é nula no ponto de fusão:

$$\Delta G_{fT_f} = 0 \quad (14)$$

por causa do equilíbrio entre sólido e líquido à temperatura  $T_f$  de fusão, vem:

$$\Delta G_{fT} = - T \int_{T_f}^T \left[ \Delta H_{fT} \cdot \frac{dT}{T^2} \right] \quad (15)$$

Resta agora determinar o calor de fusão  $\Delta H_{fT}$  e sua variação com a temperatura.

#### 4. CALORES DE FUSÃO

É usual representar-se a variação de entalpia das substâncias puras de 298°K a  $T^\circ$ K pela expressão:

$$(H_T - H_{298}) = aT + bT^2 + cT^{-1} + d \quad (16)$$

A Tabela de Kelley<sup>(4)</sup> fornece os valores de  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  para os diversos elementos e seus compostos inorgânicos.

$\Delta H_{fT}$  pode ser expresso por:

$$\Delta H_{fT} = (H_T - H_{298})_{\text{liq.}} - (H_T - H_{298})_{\text{sol.}} \quad (17)$$

Combinando com (16), pode-se escrever:

$$\Delta H_{fT} = \Delta a \cdot T + \Delta b \cdot T^2 + \Delta c \cdot T^{-1} + \Delta d \quad (18)$$

onde os diversos  $\Delta$  indicam as diferenças dos valores dos parâmetros do líquido e os do sólido.

A integração de (18) leva a:

$$\begin{aligned} \Delta G_{fT} = & \Delta a \cdot T \ln \frac{T_f}{T} - \Delta b (T - T_f) T + \\ & + \frac{T \Delta c}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_f^2} \right) + \\ & + \Delta d \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) T \end{aligned} \quad (19)$$

A equação (19) permite calcular  $\Delta G_{fT}$  se se conhecem os diversos coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  e a temperatura de fusão. Como

$$\Delta G_{sT} = - \Delta G_{fT} \quad (20)$$

e que permite escrever

$$\begin{aligned} \Delta G_{sT} = & \Delta a \cdot T \ln \frac{T}{T_f} + \Delta b (T - T_f) T - \\ & - \frac{\Delta c}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_f^2} \right) T + \\ & + \left[ - \Delta d \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) T \right] \end{aligned} \quad (21)$$

No caso de não se dispor dos parâmetros da equação (16) para o elemento ou composto, é necessário fazer-se uma estimativa do calor de fusão.

A regra de Richard<sup>(5)</sup> fornece uma estimativa de fácil cálculo:

$$\frac{\Delta H_f}{T_f} = 2 \quad (22)$$

Infelizmente, na maioria dos casos, os resultados não são bem concordantes com os dados experimentais. Nos casos mais simples, como os dos metais alcalinos<sup>(6)</sup>, uma comparação entre os calores de fusão e vaporização permitiria uma estimativa de  $\Delta H_f$  a partir do calor de vaporização,  $\Delta H_v$ . Este pode estimar-se pela regra de Trouton<sup>(5)</sup>:

$$\frac{\Delta H_v}{T_v} = 21 \quad (23)$$

Se se conhecer  $\Delta H_v$ , pode-se estimar  $\Delta H_f$  por:

$$\frac{\Delta H_v}{\Delta H_f} = 11 \quad (24)$$

Uma regra que pode ser utilizada com sucesso é<sup>(7)</sup>:

$$\Delta H_f = NR T_f \quad (25)$$

onde  $N$  é o número de átomos da molécula do composto;  $R$ , a constante de gases e  $T_f$ , o ponto de fusão do composto, em °K.

A expressão (25) pode ser melhorada introduzindo-se um coeficiente de correção:

$$\Delta H_f = \alpha NR T_f \quad (26)$$

em que  $\alpha$  é próximo de 1.

5. DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS PONTOS DO "LIQUIDUS" E DO "SOLIDUS"

Nas equações (7) e (8) façamos:

$$N_B = N \tag{27a}$$

$$N_A = 1 - N \tag{27b}$$

e,

$$\begin{aligned} \Delta G^{id}(N) &= RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) = \\ &= RT((1-N) \ln(1-N) + N \ln N) \\ &= RT \left[ \ln(1-N) + N \ln \frac{N}{1-N} \right] \end{aligned} \tag{28}$$

Chamando,  $\Delta G_{fB} = G_B$  e  $\Delta G_{fA} = G_A$ , a notação  $G_A$  e  $G_B$  se refere somente a  $\Delta G_{fB}$  e  $\Delta G_{fA}$  em uma temperatura T, então,

$$\Delta G_L(N) = \Delta G^{id} + N \Delta G_{fB} = \Delta G^{id} + N G_B \tag{29}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_s(N) &= \Delta G^{id} + (1-N) \Delta G_{sA} = \\ &= \Delta G^{id} - (1-N) \Delta G_{fA} = \\ &= \Delta G^{id} - (1-N) G_A \end{aligned} \tag{30}$$

Seja  $N_L$  o ponto genérico de  $\Delta G_L$  versus N e  $N_s$  o ponto genérico de  $\Delta G_s$  versus N. A expressão da tangente comum às duas curvas poderá ser obtida da consideração da igualdade dos seus coeficientes angulares e da igualdade dos seus coeficientes lineares.

Seja (N, Y) um ponto genérico da tangente. Os coeficientes angulares das tangentes são

$$\varphi_L = \left. \frac{d\Delta G_L}{dN} \right|_{N_L} \tag{31a}$$

$$\varphi_s = \left. \frac{d\Delta G_s}{dN} \right|_{N_s} \tag{31b}$$

As equações das tangentes a  $\Delta G_L(N_L)$  e  $\Delta G_s(N_s)$  passando por  $N_L$  e  $N_s$ , respectivamente, são:

$$y - \Delta G_L(N_L) = \varphi_L (N - N_L) \tag{32a}$$

$$y - \Delta G_s(N_s) = \varphi_s (N - N_s) \tag{32b}$$

A igualdade dos coeficientes lineares,

$$\begin{aligned} y_0 &= \Delta G_L(N_L) + \varphi_L (0 - N_L) = \\ &= \Delta G_s(N_s) + \varphi_s (0 - N_s) \end{aligned}$$

leva a,

$$\Delta G_L(N_L) - \varphi_L N_L = \Delta G_s(N_s) - \varphi_s N_s \tag{33}$$

A igualdade dos coeficientes angulares é

$$\varphi_L = \varphi_s \tag{34}$$

A resolução do sistema (33), (34) permite achar  $N_L$  e  $N_s$ . Reescrevendo as equações (31), levando-se em conta (29) e (30), e rearranjando:

$$\varphi_L = RT \ln \frac{N_L}{1 - N_L} + G_B \tag{35a}$$

$$\varphi_s = RT \ln \frac{N_s}{1 - N_s} + G_A \tag{35b}$$

e, por (34)

$$\frac{G_A - G_B}{RT} = \ln \frac{N_L (1 - N_s)}{N_s (1 - N_L)} \tag{36}$$

De (33) tira-se, utilizando-se (35)

$$\frac{G_A}{RT} = \ln \frac{1 - N_s}{1 - N_L} \tag{37}$$

As equações (36) e (37) podem ser postas como

$$\frac{N_L (1 - N_s)}{N_s (1 - N_L)} = \exp \left( \frac{G_A - G_B}{RT} \right) = E_1 \tag{38}$$

$$\frac{1 - N_s}{1 - N_L} = \exp \left( \frac{G_A}{RT} \right) = E_2 \tag{39}$$

Donde,

$$N_s = N_L \cdot \frac{E_2}{E_1} \tag{40}$$

$$N_L = \frac{1 - \frac{1}{E_2}}{1 - \frac{1}{E_1}} \tag{41}$$

Finalmente, a equação do "liquidus" será

$$N_L = \frac{\exp(-\Delta G_{fA}/RT) - 1}{\exp(-(\Delta G_{fA} - \Delta G_{fB})/RT) - 1} \tag{42}$$

e a do "solidus"

$$N_s = \frac{\exp(\Delta G_{fA}/RT) - 1}{\exp(\Delta G_{fA} - \Delta G_{fB})/RT - 1} \quad (43)$$

Dispõe-se assim das equações das curvas "liquidus" e "solidus" do diagrama binário de A e B.

## 6. DIAGRAMAS BINÁRIOS DE $UO_2$ , $ThO_2$ e $PuO_2$

Os óxidos de urânio, tório e plutônio, da forma  $MO_2$ , têm estrutura da fluorita,  $CaF_2$ , e devem apresentar diagramas binários com solução sólida única. As soluções binárias podem ser supostas ideais, dadas as semelhanças entre as características dos óxidos (tabela I).

A suposição de idealidade das soluções sólidas binárias é justificada pela verificação da lei de Vegard em todos os três sistemas (8, 9, 10, 11, 12 e 13), i.é., o parâmetro cristalino varia linearmente com a composição.

Os pontos de fusão considerados foram os seguintes (8, 13):

$$UO_2 - (2840 \pm 20) \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$ThO_2 - (3300 \pm 100) \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$PuO_2 - (2390 \pm 20) \text{ } ^\circ\text{C}$$

Para o calor de fusão,  $\Delta H_f$ , foi usada a relação (26) tomando-se o mesmo coeficiente de correção  $\alpha$  para todos os óxidos

$$\alpha = 1,178 \pm 0,324$$

utilizando-se o valor médio levantado por Epstein (14). Obtêm-se assim:

$$\Delta H_f(UO_2) = 21.800 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_f(ThO_2) = 25.100 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_f(PuO_2) = 18.700 \text{ cal/mol}$$

O valor de  $\Delta H_f$  medido (15) para  $UO_2$  é 25.300 cal/mol, com erro estimado em 15,8%. Não se

encontrou referência bibliográfica para valores experimentais dos outros dois, a não ser um valor para  $\Delta H_f(ThO_2)$  contestado por Epstein (14).

Foram elaborados programas de computador:

- A — Programas para o traçador de gráficos, que serviu para o traçado das curvas da figura 2.
- B — Programa para a determinação dos pontos de tangência comum às curvas de energia livre versus composição, para as diversas temperaturas (determinação dos pontos  $N_L$  e  $N_S$ ).

Os diagramas  $UO_2$ - $ThO_2$ ,  $UO_2$ - $PuO_2$  e  $ThO_2$ - $PuO_2$  obtidos são apresentados nas figuras 4, 5 e 6, em que se comparam com os resultados experimentais encontrados na literatura. O diagrama experimental para  $ThO_2$ - $PuO_2$  encontrado está incompleto (12), mas a previsão teórica é próxima dos valores achados.

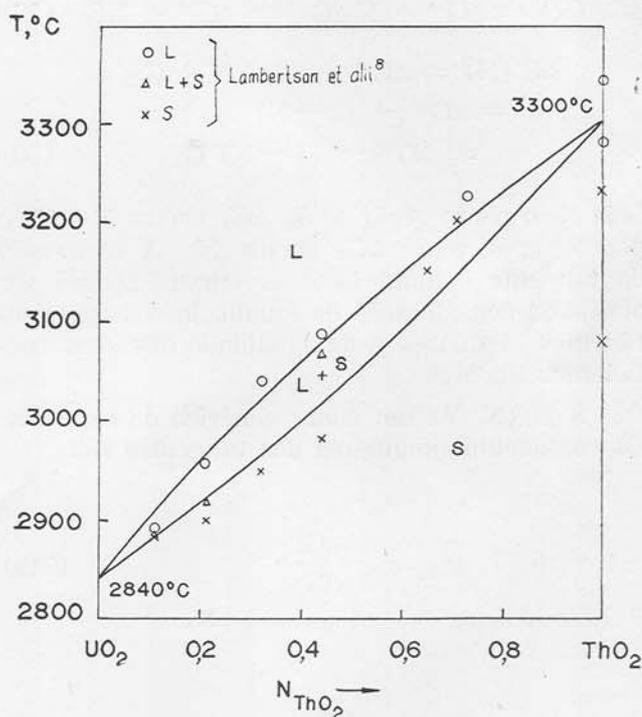
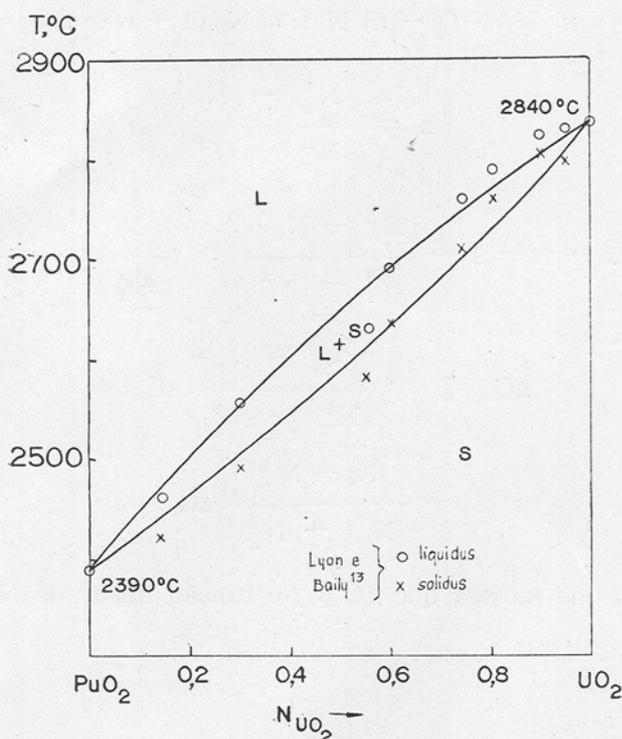
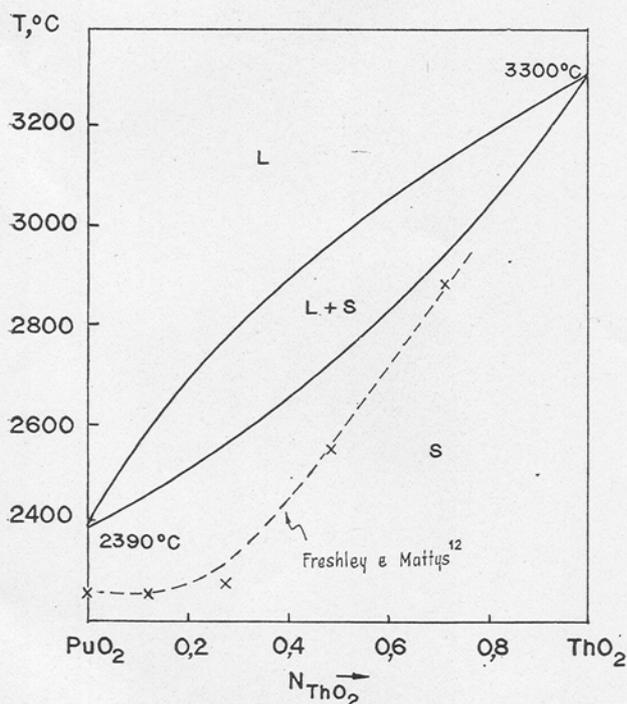


Fig. 4 — Diagrama de equilíbrio teórico de  $UO_2$ - $ThO_2$ .

TABELA I — Características dos óxidos (8, 9, 16)

Óxido	Estrutura	Ligações	Valência do Cation	Raio do Cation, Å	Parâmetro $a_0$ da Rede, Å
$UO_2$	$CaF_2$	Iônicas	+ 4	0,93	$5,4708 \pm 0,0002$
$ThO_2$	$CaF_2$	Iônicas	+ 4	0,99	$5,5961 \pm 0,0001$
$PuO_2$	$CaF_2$	Iônicas	+ 4	0,90	$5,5960 \pm 0,0003$

Fig. 5 — Diagrama de equilíbrio teórico de  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ .Fig. 6 — Diagrama de equilíbrio teórico de  $\text{PuO}_2\text{-ThO}_2$ .

## 7. CONCLUSÕES

A suposição de idealidade das soluções sólidas binárias de  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  e  $\text{PuO}_2$  é amparada pela verificação da lei de Vegard e permite cal-

cular as linhas "liquidus" e "solidus" dos diagramas de equilíbrio binário.

Os resultados são concordantes com os dados experimentais encontrados na literatura.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Alvaro Lúcio as discussões e sugestões apresentadas e a Elson Luiz de Almeida Pimentel, a ajuda na elaboração dos programas de computador.

Parte deste trabalho foi apresentado em Seminário por um dos autores (R.V.P.) no Curso de Metalurgia Física durante treinamento no Centro de Pesquisas da Usiminas, em Ipatinga. Os autores agradecem à Direção desta Empresa a permissão para publicar a parte referida.

## BIBLIOGRAFIA

- GRUPO DO TÓRIO — Projeto "Instinto" — Relatório Final — Período 66/67, IPR, dez. 1967.
- LEPECKI, W. — Um Programa de Centrais Nucleares para o Brasil — Depoimento à Comissão Parlamentar de Inquérito sobre Energia Nuclear, IPR, set. 1968.
- CARDOSO, P. E. & VEADO, J. T. — Perspectivas de Combustível Cerâmico num Programa Nuclear Brasileiro, IPR, XIII Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, Belo Horizonte, fev. 1969.
- KELLEY, K. K. — U. S. Bureau Mines. Bull. n.º 584.
- SWALIN, R. — Thermodynamics of Solids, John Wiley & Sons, 1962.
- DARKEN, L. & GURRY, R. — Physical Chemistry of Metals, Mc Graw-Hill — Kogakusha, 1953.
- EPSTEIN, L. F. & HOWLAND, W. H. — Binary Mixtures of  $\text{UO}_2$  and Other Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 36(10):334-335, Oct. 1953.
- LAMBERTSON, W. A.; MUELLER, M. H. & GUNZEL, Jr., F. H. — Uranium Oxide Phase Equilibrium Systems: IV,  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 36(12):397-399, Dec. 1953.
- MULFORD, R. N. R. & ELLINGER, F. H. —  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  Solid Solutions. *J. Am. Chemical Soc.*, 2023, April 1958.
- SLOWINSKY, E. & ELLIOTT, N. — Lattice Constants and Magnetic Susceptibilities of Solid Solutions of Uranium and Thorium Dioxide. *Acta Cryst.*, 5:768-770, 1952.
- TRZEBIATOWSKI, W. & SELWOOD, P. W. — Magnetic Susceptibilities of Urania-Thoria Solid Solutions. *J. Am. Chemical Soc.*, 72:4504-4506, Oct. 1950.
- FRESHLEY, M. D. & MATTYS, H. M. — Irradiation of  $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2$ , in WYMER, R. G. (coord.) Thorium Fuel Cycle, Proc. Ind. International Thorium Fuel Cycle Symposium, Tennessee, 1966, USAEC, Feb. 1968.
- LYON, W. L. & BAILLY, W. E. — The Solid-Liquid Phase Diagram for the  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  System. *J. Nuclear Materials*, 22(3):332-339, June 1967.

14. EPSTEIN, L. F. — Ideal Solution Behavior and Heats of Fusion from the  $UO_2$ - $PuO_2$  Phase Diagram. *J. Nuclear Materials*, 22(3):340-349, June 1967.
15. KAZNOFF, A. I. & GROSSMAN, L. N. — Determination of Enthalpy Changes for Phase Transformations Above 2000°K, in *Thermodynamics of Nuclear Materials*, 1967, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968.
16. SAMSONOV — Handbook of Physics Chemical Properties of the Elements, IFI, Plenum, New York, 1968.

### APÊNDICE

Consideremos a energia livre de uma mistura de  $n$  moles da solução A com  $1-n$  moles da solução B:

$$\Delta G_{A+B} = n \Delta G_A + (1-n) \Delta G_B$$

Sendo  $N_2^A$ ,  $N_2^B$ ,  $N_2$  as frações molares das soluções A, B e da solução resultante, teremos:

$$n \cdot N_2 + (1-n) N_2^B = N_2 (1-n+n)$$

$$n = \frac{N_2^B - N_2}{N_2^B - N_2^A}$$

$$1-n = 1 - \frac{N_2^B - N_2}{N_2^B - N_2^A} = \frac{N_2 - N_2^A}{N_2^B - N_2^A}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{A+B} &= \frac{N_2^B - N_2}{N_2^B - N_2^A} \Delta G_A + \\ &+ \frac{N_2 - N_2^A}{N_2^B - N_2^A} \Delta G_B \end{aligned}$$

o que mostra que  $\Delta G_{A+B}$  é função linear de  $N_2$ .