



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Equação de Clausius-Clapeyron

Para uma transformação de fase qualquer:

$$i_{(\alpha)} = i_{(\beta)}$$

No equilíbrio:

$$G(\alpha) = G(\beta)$$

$$\begin{aligned} dG_{(i)} &= -S_{(i)} \cdot dT + V_{(i)} \cdot dP \Rightarrow \\ \Rightarrow -S_{(\alpha)} \cdot dT + V_{(\alpha)} \cdot dP &= -S_{(\beta)} \cdot dT + V_{(\beta)} \cdot dP \end{aligned}$$

Equação de Clausius-Clapeyron

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{eq}} = \frac{S_{(\beta)} - S_{(\alpha)}}{V_{(\beta)} - V_{(\alpha)}} = \frac{\Delta S_{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\Delta V_{(\alpha \rightarrow \beta)}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

1cal = 41,293 atm.cm³

Volume molar

Equação de Clausius-Clapeyron

$$i_{(\text{cond})} = i_{(\text{vapor})}$$

$$V_{\text{cond}} \ll V_{\text{vapor}}$$

$$\Delta V \cong V_{\text{vapor}}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{eq}} = \frac{P \cdot \Delta H}{R \cdot T^2} \Rightarrow$$

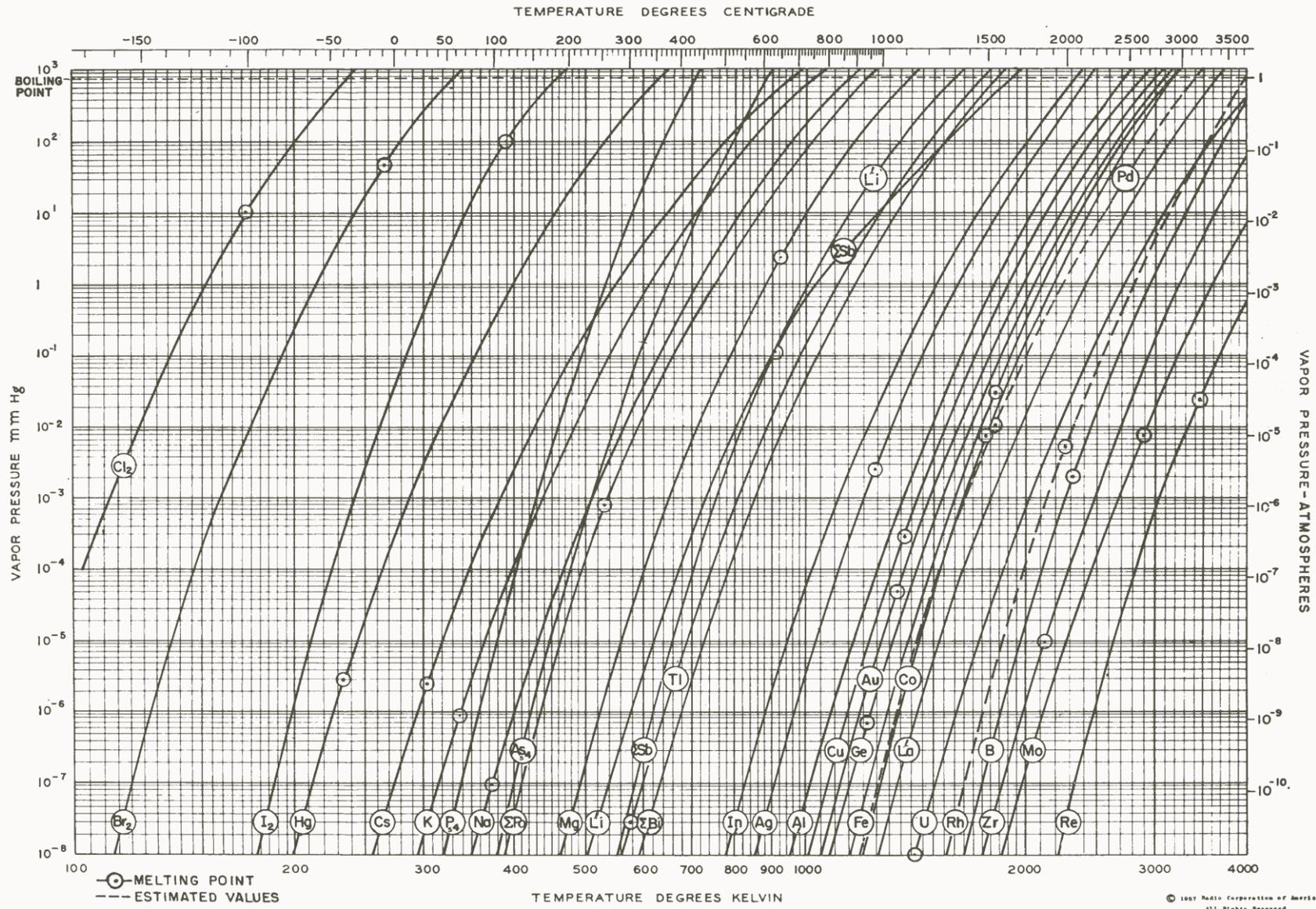
$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot dT \Rightarrow$$

$$\Rightarrow d \ln P = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot dT$$

$$\log P = \frac{A}{T} + B \cdot \log T + C$$



Equação de Clausius-Clapeyron





Equação de Clausius-Clapeyron

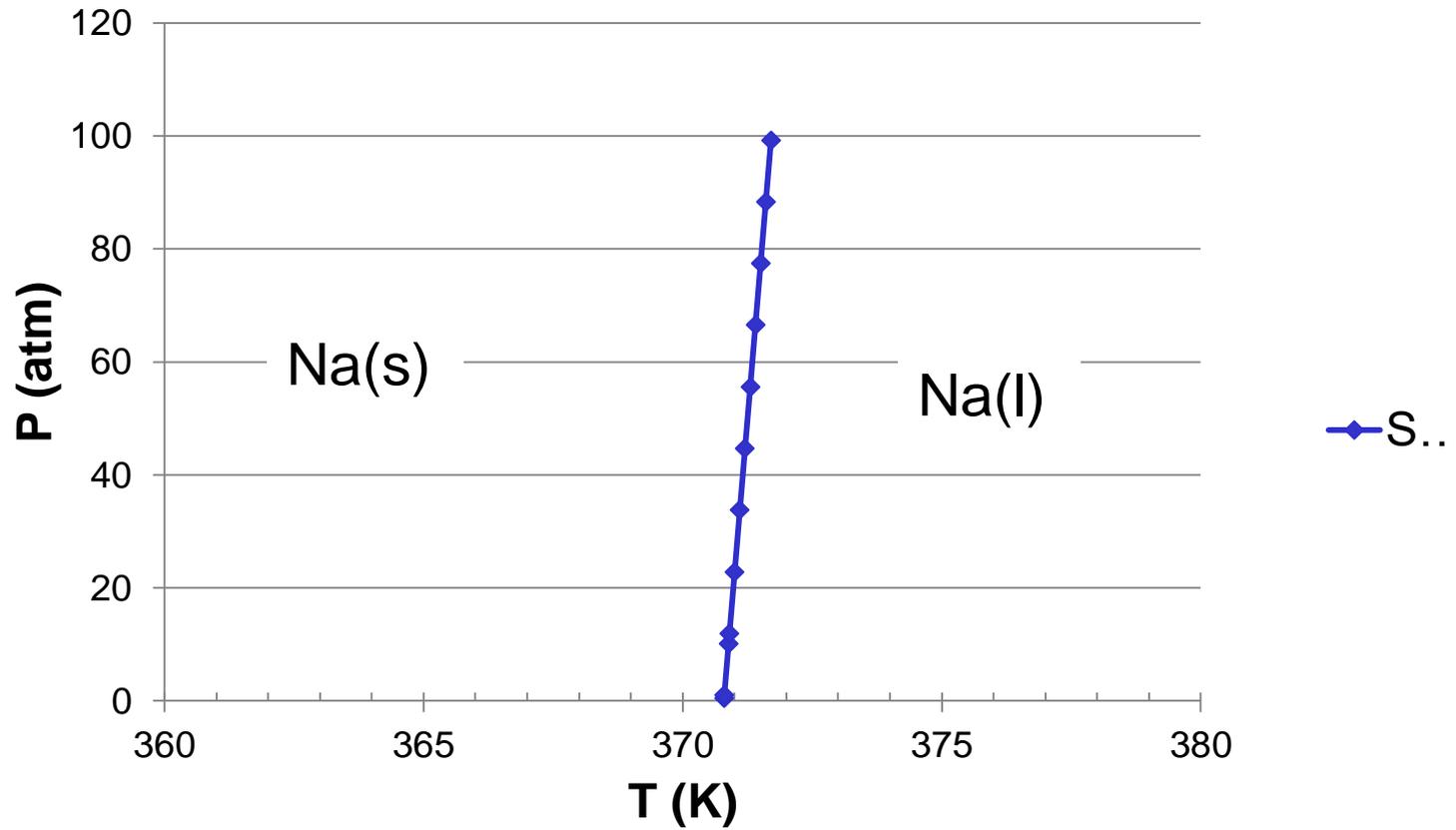
A 1 atm de pressão o sódio funde a $97,8^{\circ}\text{C}$ ($370,95\text{K}$). O calor de fusão é igual a 630 cal/atg e o aumento de volume específico é de $0,0279\text{ cm}^3/\text{g}$. Calcular o ponto de fusão do sódio a 10 atm. [44]

DADOS:

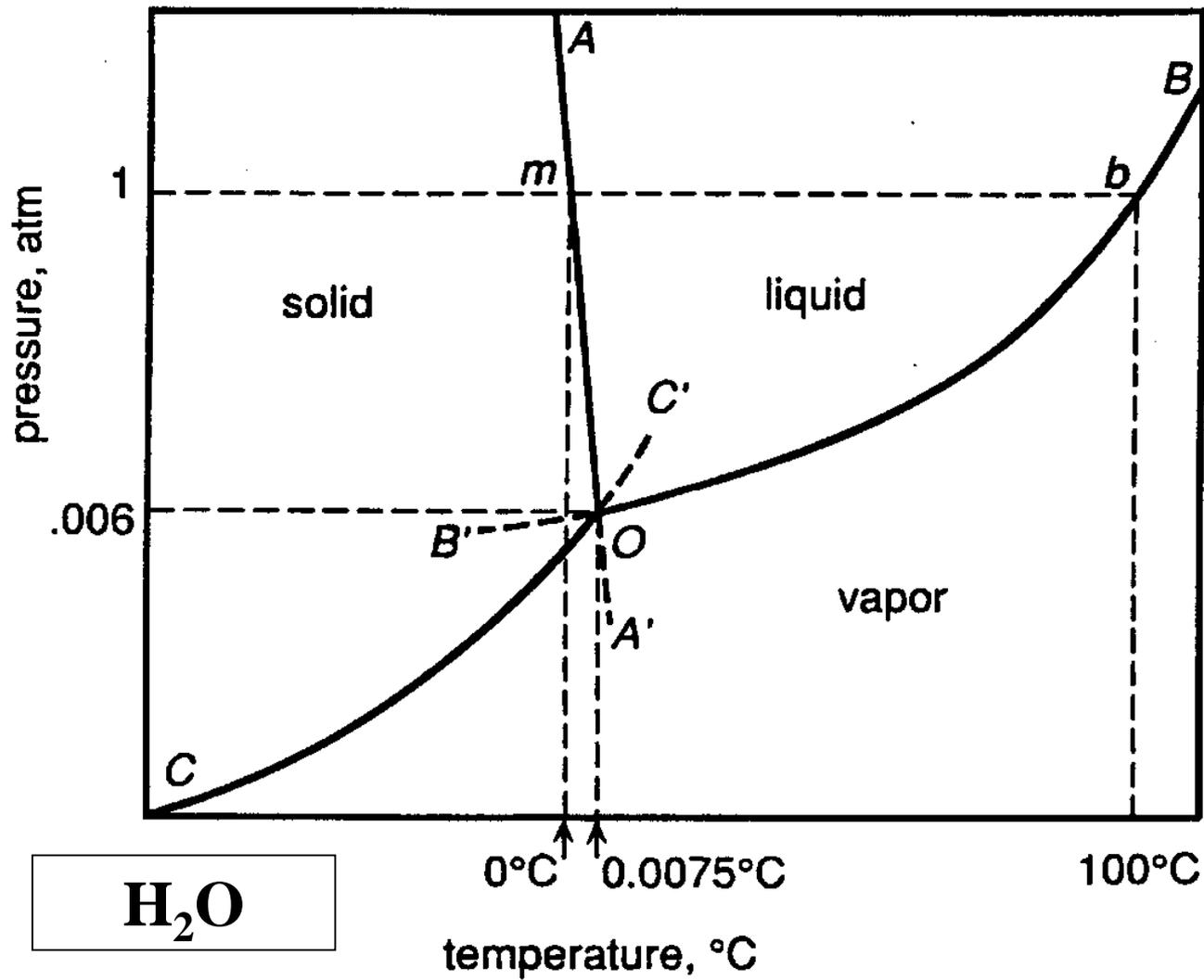
$$M_{\text{Na}} = 23\text{ g/atg};$$

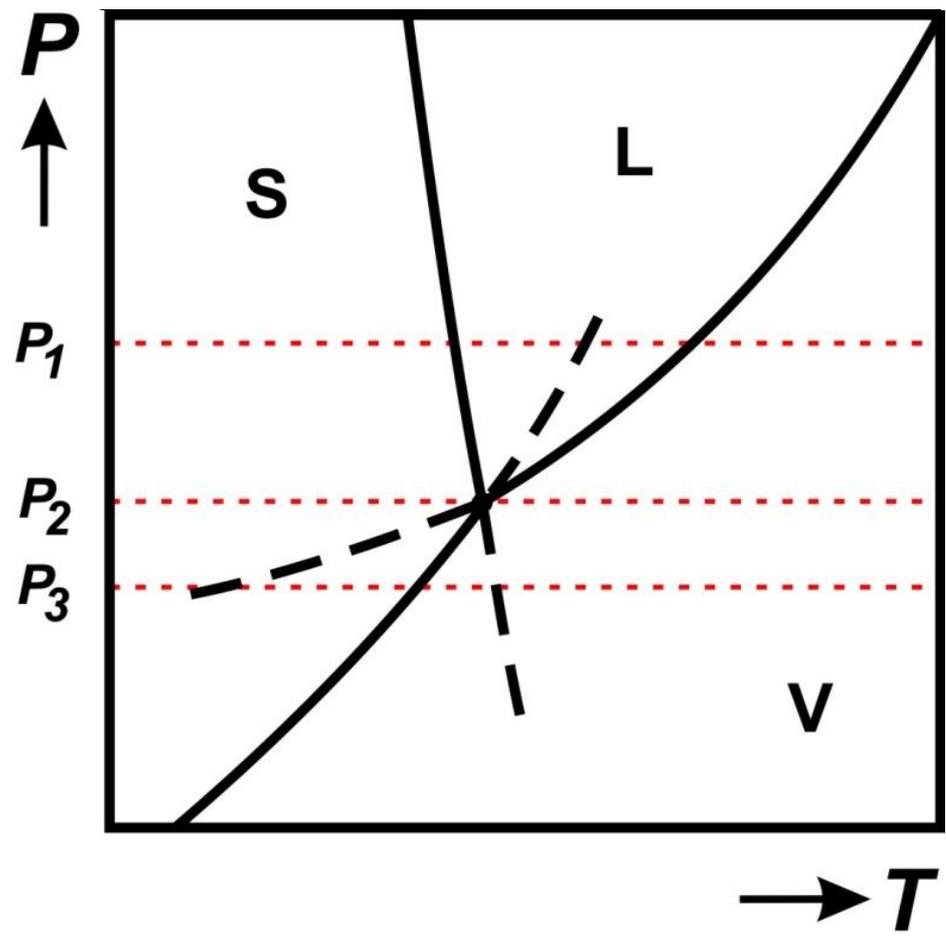
$$1\text{ cal} = 41,293\text{ atm x cm}^3;$$

Equilíbrio

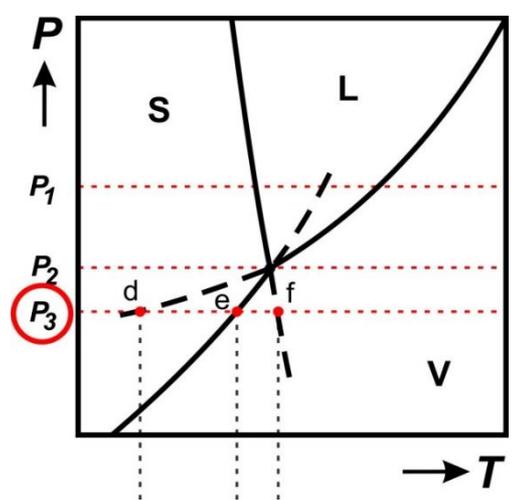
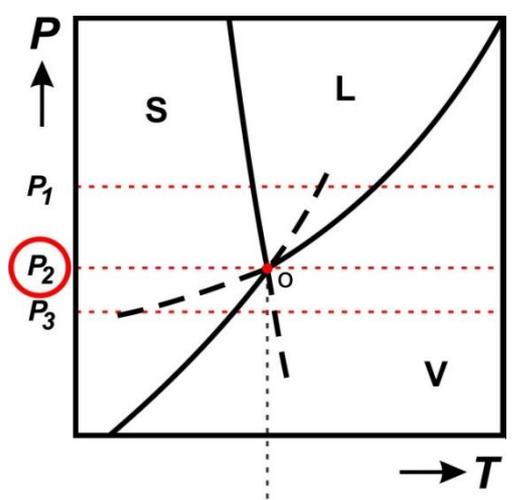
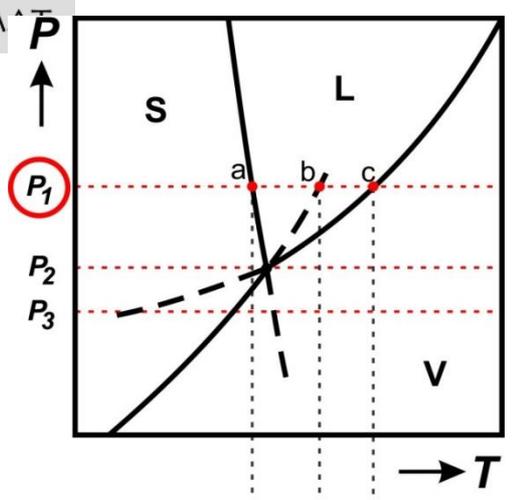
$$Na_s = Na_l$$


Diagramas de Equilíbrio Unários

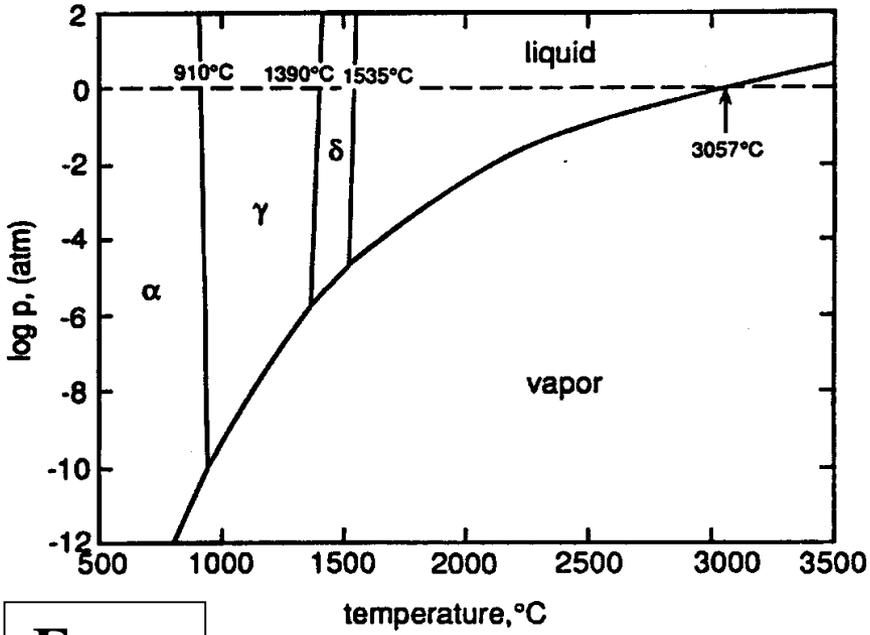




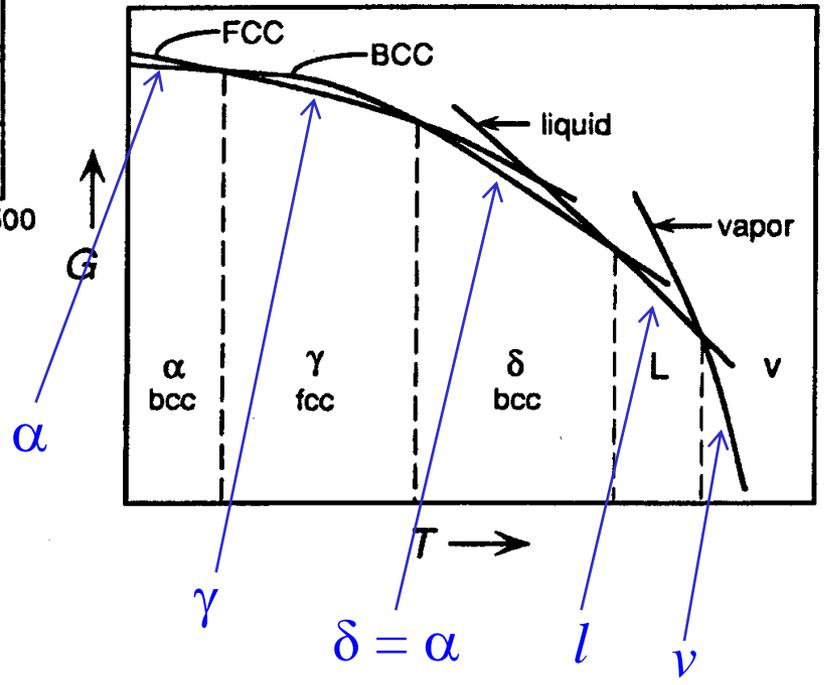
H₂O simplificado



$G = f(T) \text{ a } P \text{ cte}$



Ferro



Equação de Clausius-Clapeyron

1. As densidades do Bi líquido e sólido são $10,0$ e $9,673 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. O calor de fusão é de $2,633 \text{ kcal/mol}$ e sua temperatura normal de fusão de 271° C . Calcule o ponto de fusão do Bi se submetido a uma pressão de 100 atm . [45]
2. O calor de vaporização do Mn é $53,7 \text{ kcal/mol}$, seu pto ebulição é 2095° C . Determinar a pressão de vapor do Mn a 1600° C . O que aconteceria com a pressão de vapor do Mn se ele estivesse em solução? [47]
3. Deseja-se aumentar o ponto de fusão do In (Índio) em 5° C . Mostre, qualitativamente, o que deve ser feito sabendo que a densidade do líquido é menor que a do sólido.
4. O ponto de fusão do Ga é de 30° C a 1 atm . As densidades do Ga sólido e líquido são $5,885$ e $6,08 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. O calor de fusão do Ga é de $18,5 \text{ cal/g}$. Calcule a variação do ponto de fusão do Ga quando a pressão é aumentada em 1 atm . [48](para casa)

Equação de Clausius-Clapeyron

4. A pressão de vapor do Zn sólido varia com a temperatura pela equação: $\log[p(\text{mmHg})] = -6850/T - 0,755 \log T + 11,24$ e a do líquido pela equação: $\log[p(\text{mmHg})] = -6620/T - 1,255 \log T + 12,34$. Calcule: [46]
- O ponto normal de ebulição;
 - A temperatura do ponto triplo;
 - A entalpia de evaporação no ponto normal de ebulição; (27340 cal/mol)
 - A entalpia de fusão no ponto triplo; (1756 cal/mol)
 - A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido. (0,993 cal/mol.K)
5. A pressão de vapor do NaF sólido varia com a temperatura pela equação: $\ln[p(\text{atm})] = -34450/T - 2,01 \ln T + 33,74$ e a do líquido pela equação: $\ln[p(\text{atm})] = -31090/T - 2,52 \ln T + 34,66$. Calcule:
- O ponto normal de ebulição; (2006K)
 - A temperatura e a pressão do ponto triplo; (1239K; $2,29 \times 10^{-4}$ atm)
 - A entalpia de evaporação no ponto normal de ebulição; (216.500J)
 - A entalpia de fusão no ponto triplo; (33.150J)
 - A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido. (4,24 J/mol.K) (para casa)