

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

Equação de Clausius-Clapeyron

Para uma transformação de fase qualquer:

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

No equilíbrio:

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

$$dG_{(i)} = -S_{(i)} \cdot dT + V_{(i)} \cdot dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -S_{(i,\alpha)} \cdot dT + V_{(i,\alpha)} \cdot dP = -S_{(i,\beta)} \cdot dT + V_{(i,\beta)} \cdot dP$$

Equação de Clausius-Clapeyron

$$-S_{(i,\alpha)} \cdot dT + V_{(i,\alpha)} \cdot dP = -S_{(i,\beta)} \cdot dT + V_{(i,\beta)} \cdot dP$$

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

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

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

Volume molar

Equação de Clausius-Clapeyron

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

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

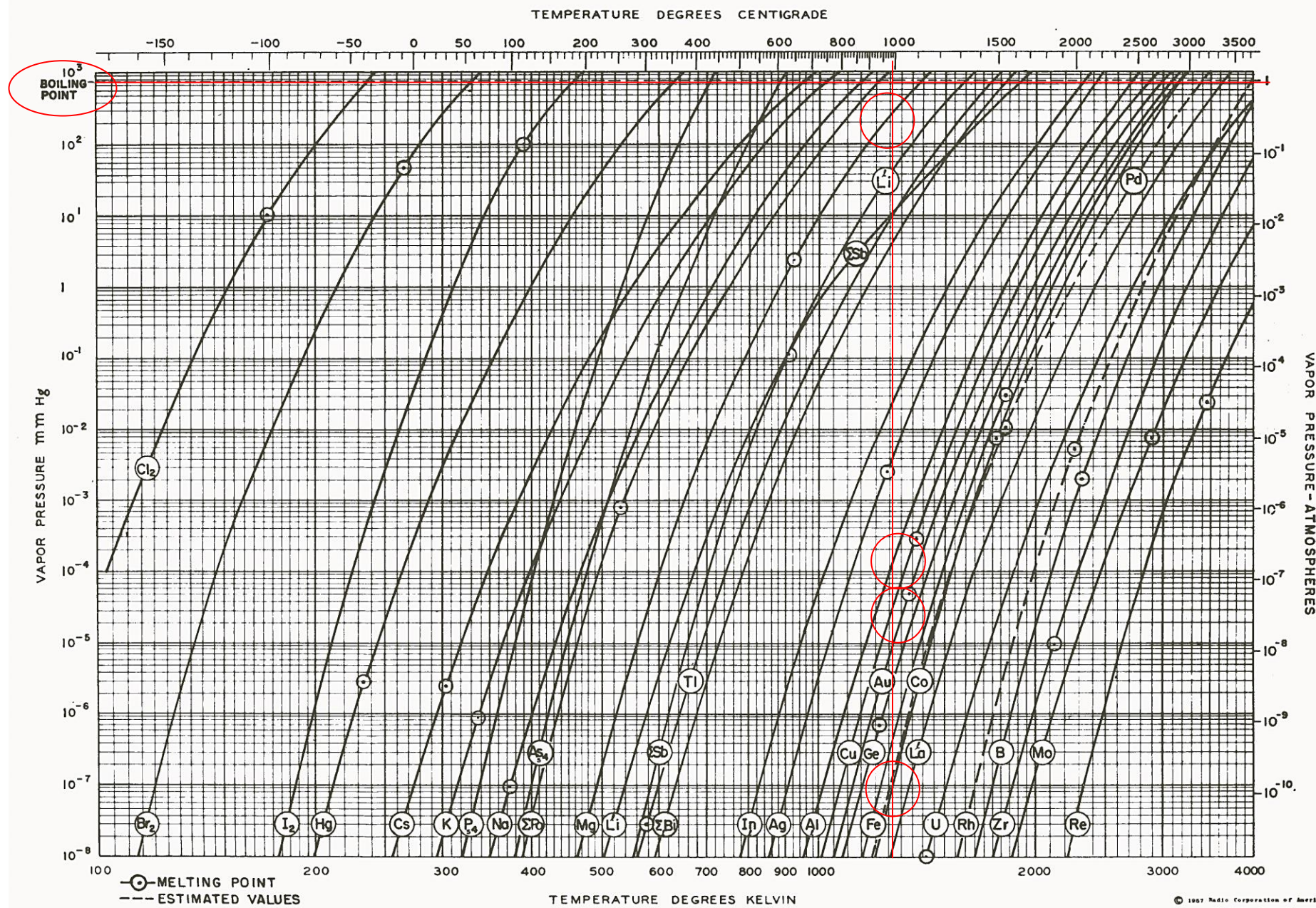
$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot dT \Rightarrow$$

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



METMAT

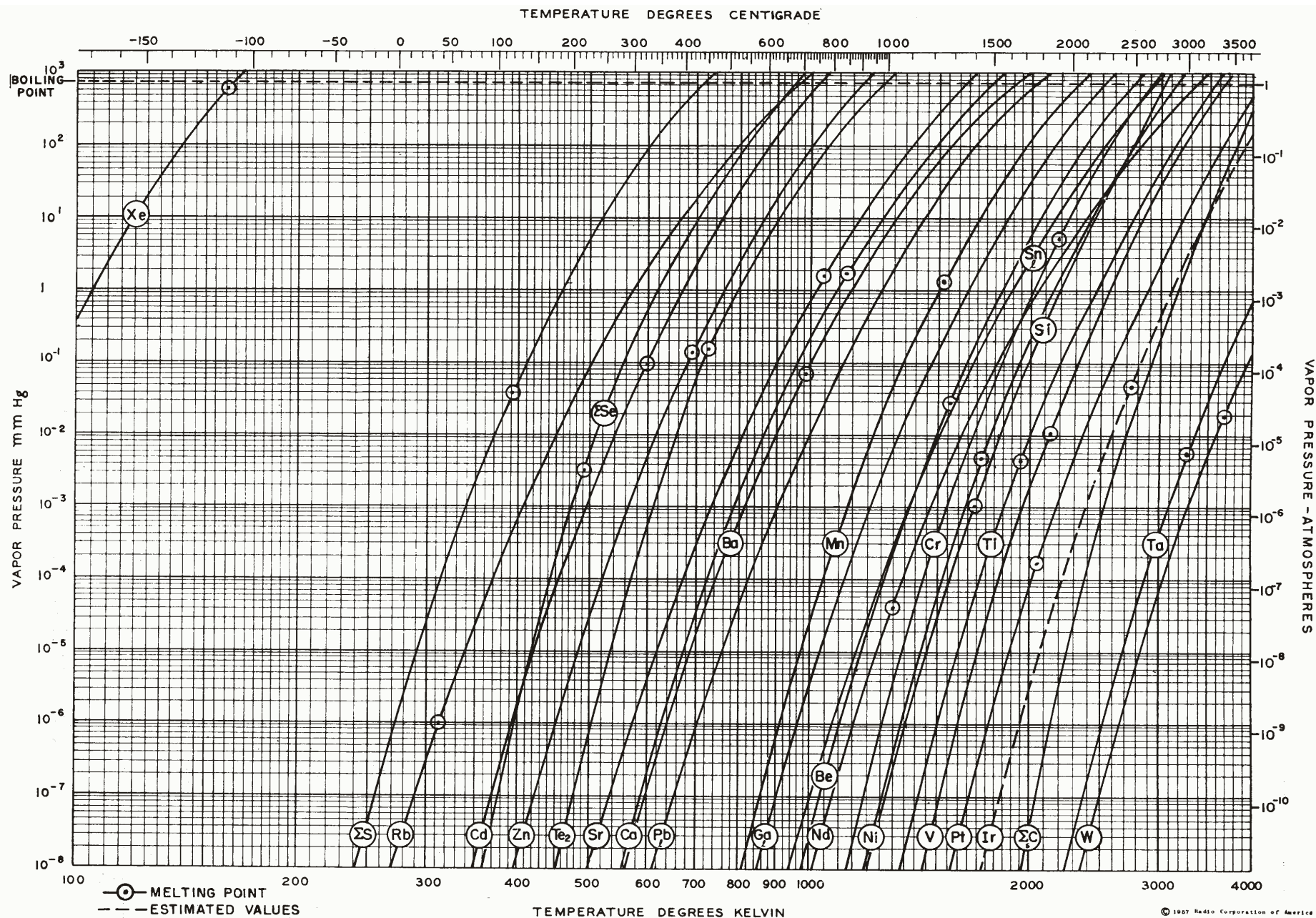
Equação de Clausius-Clapeyron





METMAT

Equação de Clausius-Clapeyron



Equação de Clausius-Clapeyron

A 1 atm de pressão o sódio funde a 97,8°C (370,8K). O calor de fusão é igual a 630 cal/atg e o aumento de volume específico é de 0,0279 cm³/g. Calcular o ponto de fusão do sódio a 10 atm. [44]

DADOS: $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g/atg}$; $1 \text{ cal} = 41,293 \text{ atm} \times \text{cm}^3$;

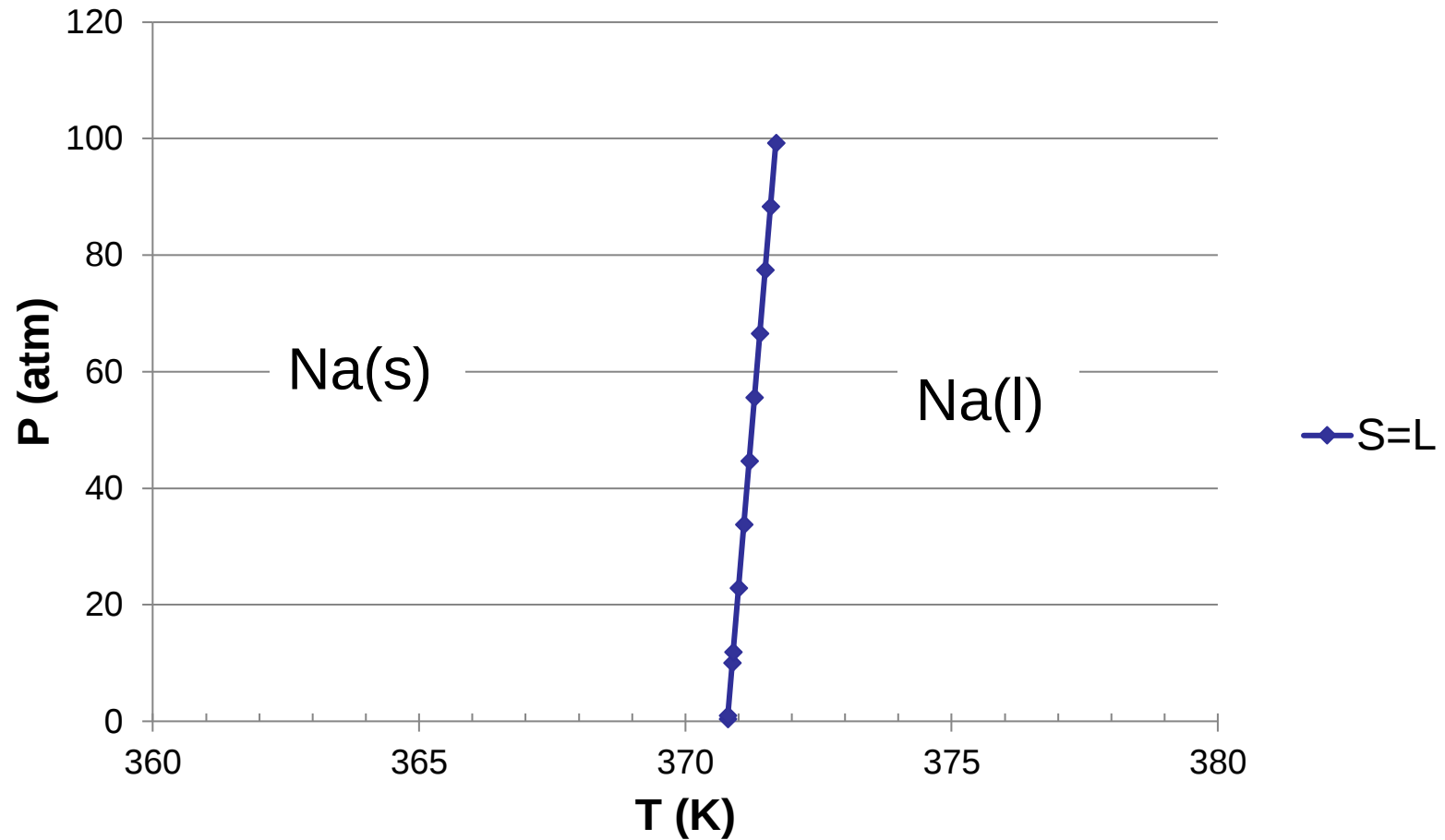
$$\Delta V = 0,0279 \times 23 = 6,42 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{atg}$$

$$dP = \frac{630 \cdot dT \cdot 41,293}{6,42 \times 10^{-1} \cdot T}$$

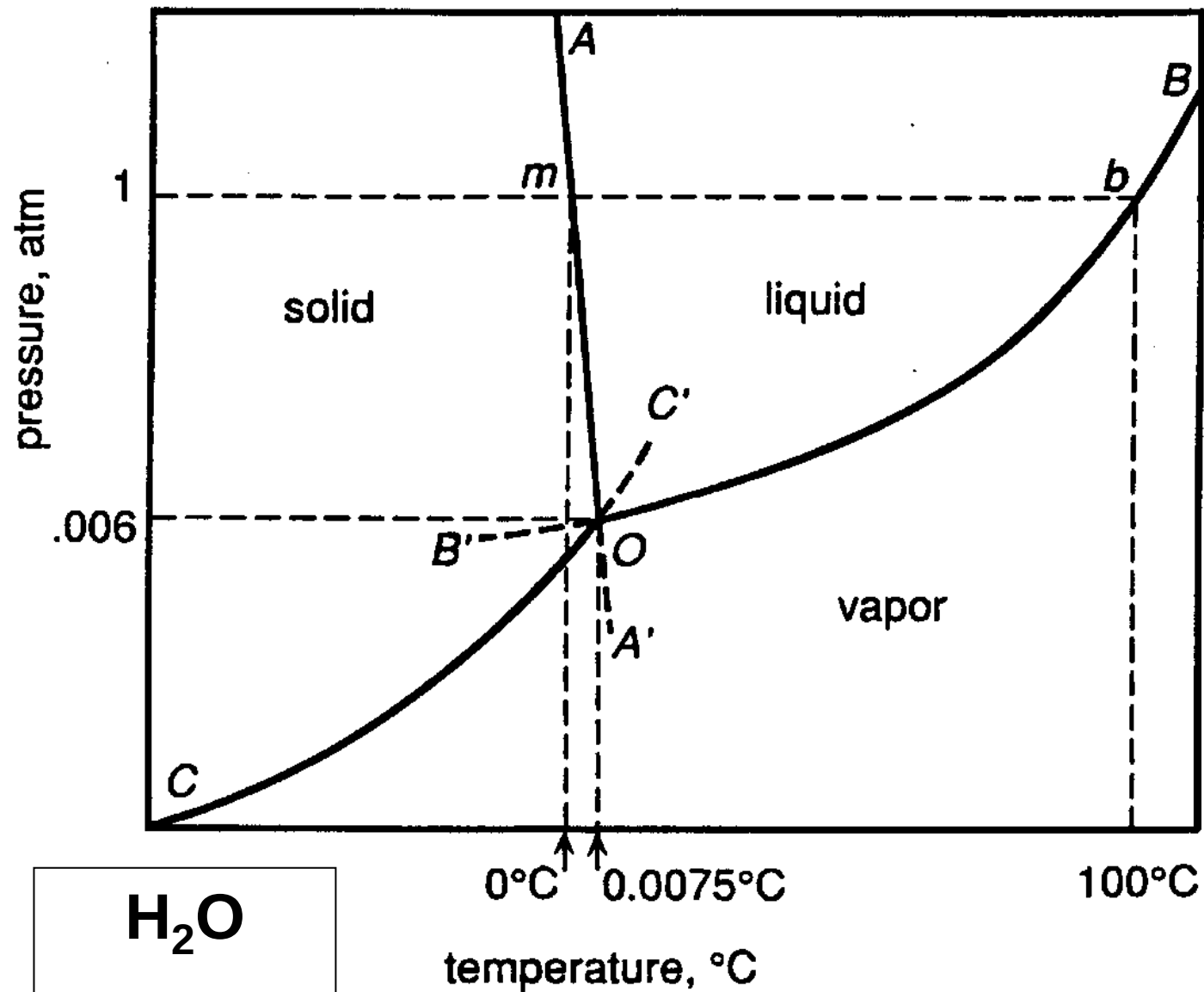
$$\int_1^{10} dP = 40540,1 \cdot \int_{370,8}^T \frac{dT}{T} \therefore (10 - 1) = 40540,1 \times (\ln T - \ln 370,8)$$

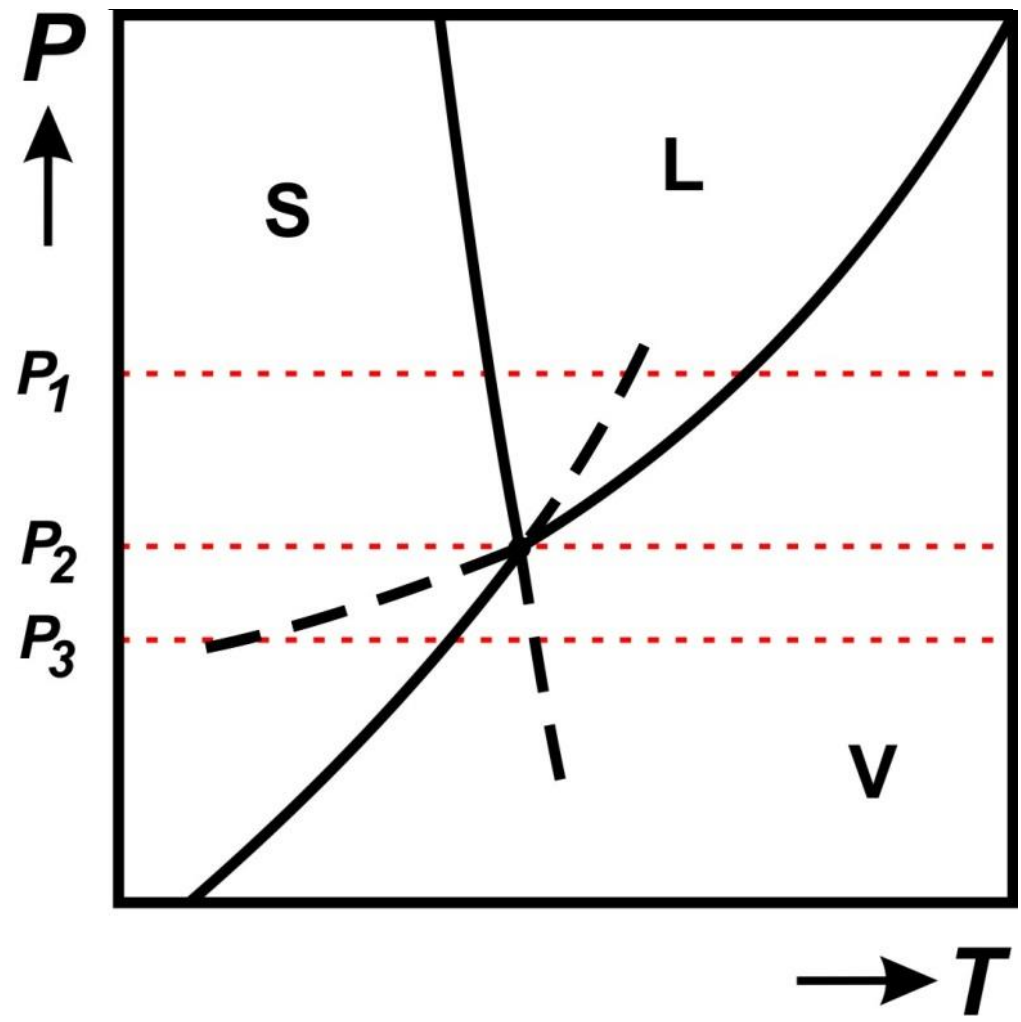
$$\mathbf{T = 370,88K \equiv 97,88^{\circ}C}$$

Equilíbrio

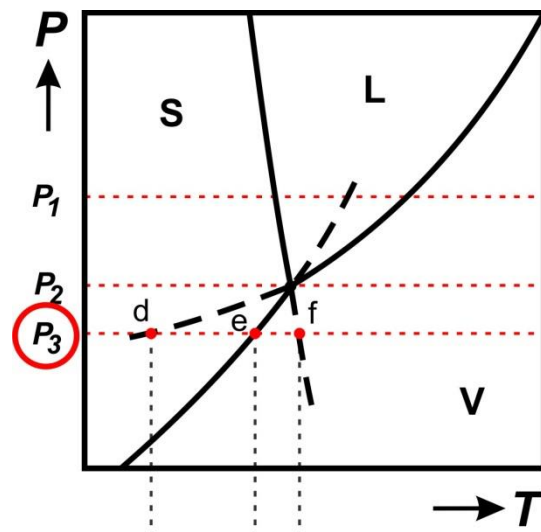
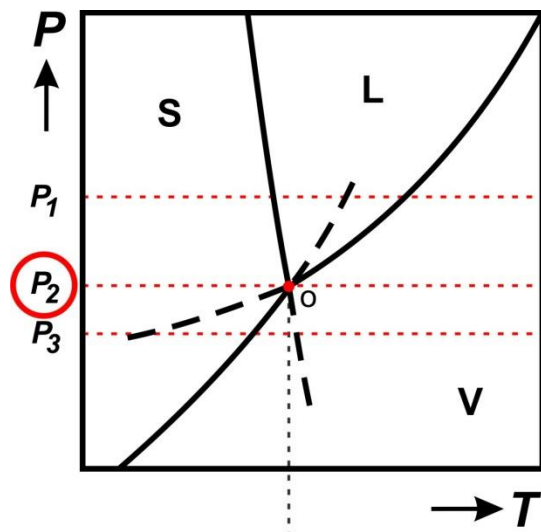
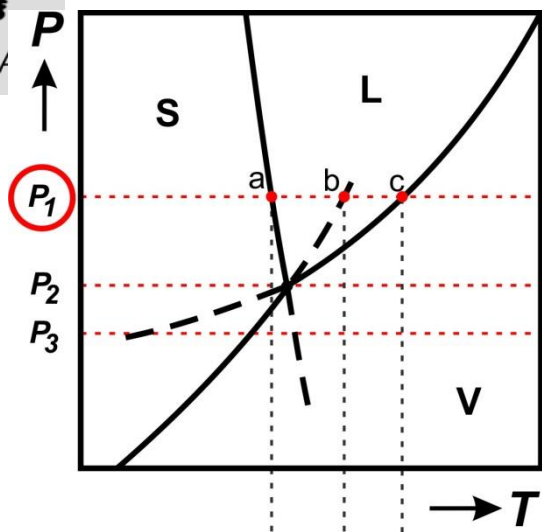
$$Na_s = Na_l$$


Diagramas de Equilíbrio Unários

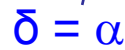




H_2O simplificado



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



Equação de Clausius-Clapeyron

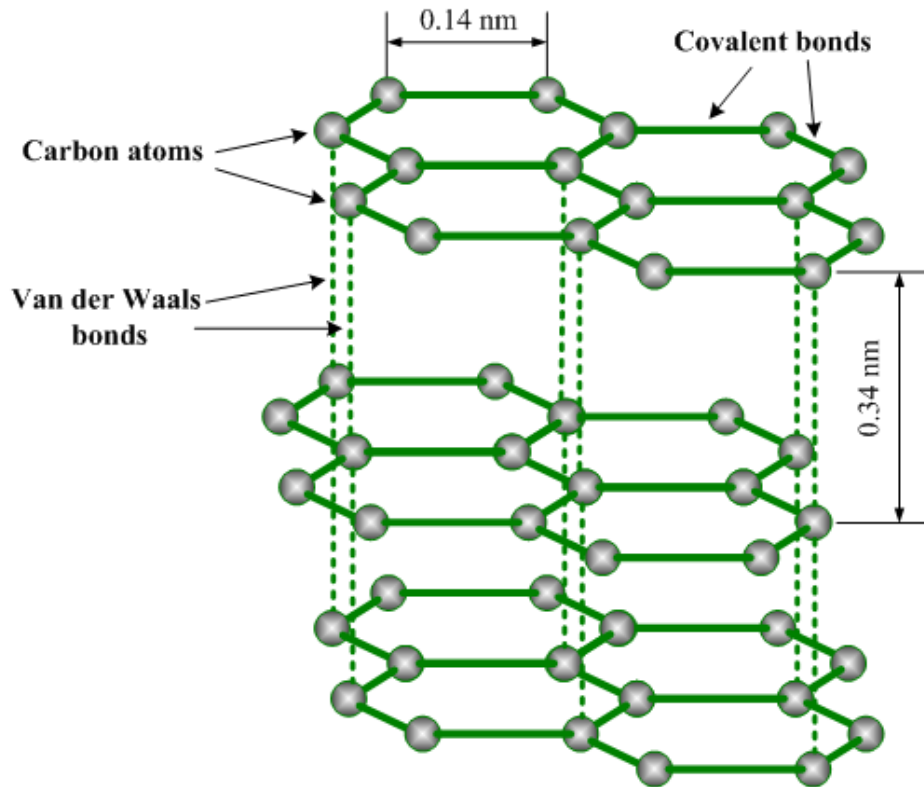
- O carbono tem duas alotropias, grafita e diamante. A 25°C e 1 atm de pressão, a grafita é a fase estável. Calcule a pressão que deve ser aplicada à grafita a 25°C de maneira a transformá-la em diamante.[49]

Dados: $H_{298, \text{grafita}} - H_{298, \text{diamante}} = -1900 \text{ J/mol}$;

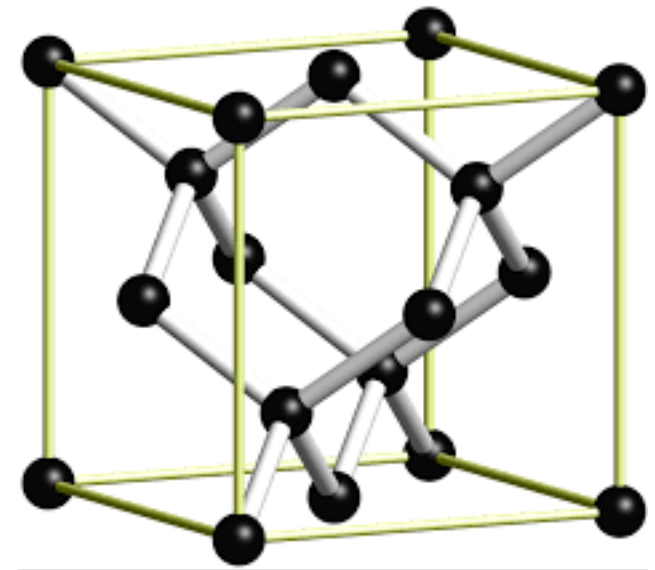
$S_{298, \text{grafita}} = 5,73 \text{ eu}$; $S_{298, \text{diamante}} = 2,43 \text{ eu}$;

$\rho_{25^\circ\text{C}, \text{grafita}} = 2,22 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{25^\circ\text{C}, \text{diamante}} = 3,515 \text{ g/cm}^3$

Graphite structure



www.substech.com



DIAMANTE

Equação de Clausius-Clapeyron

- Para a transformação grafite=diamante a 298K:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1900 - 298 \times (2,43 - 4,73) = 2585,4 \text{ J}$$

- Para a mesma transformação em qualquer temperatura:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP = [V \cdot dP]_T \Rightarrow$$

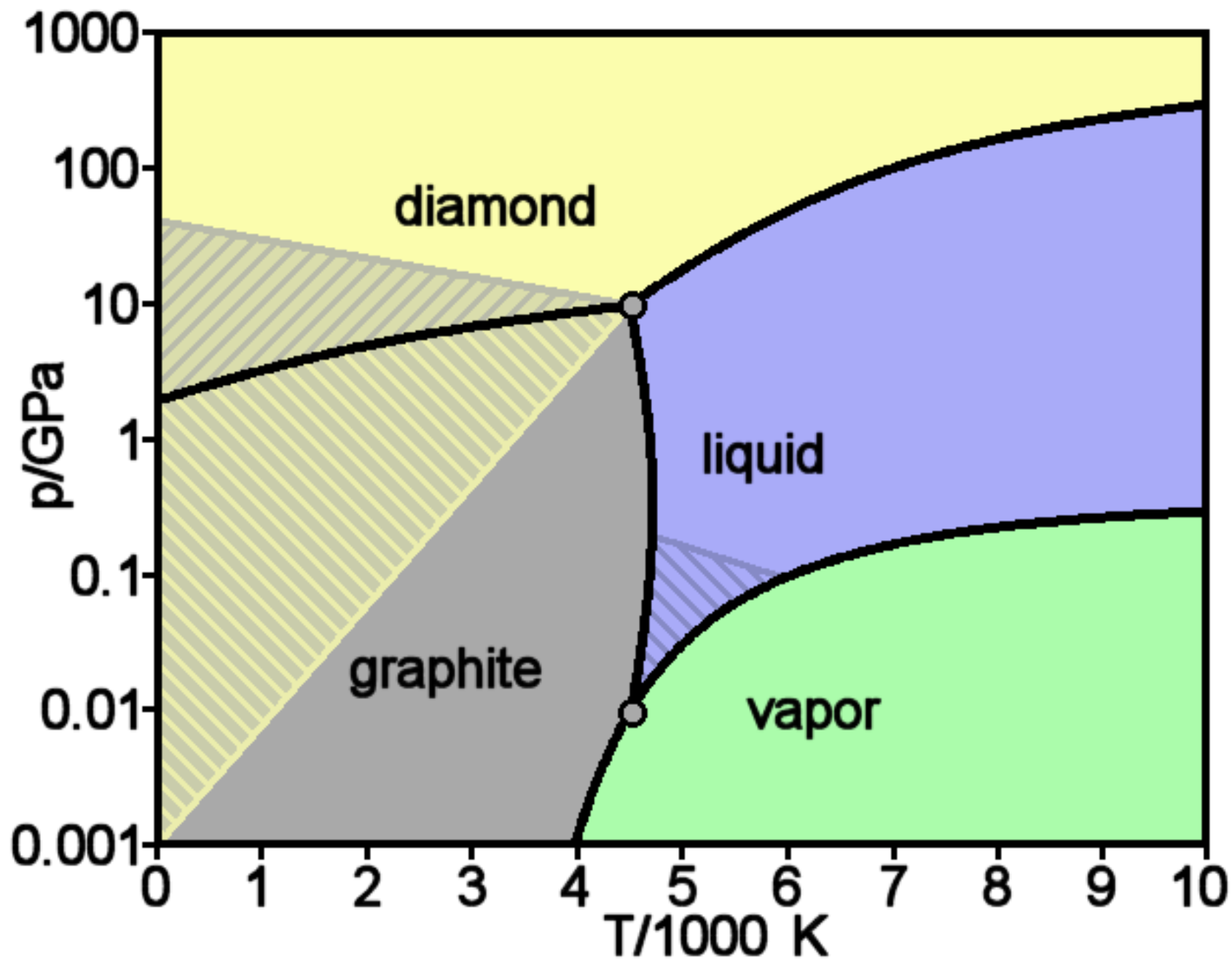
$$\Rightarrow V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{g \rightarrow d}}{\partial P} \right)_T = \Delta V_{g \rightarrow d} = \frac{12}{3,515} - \frac{12}{2,22} = -1,99 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

- Como o equilíbrio entre a grafita e o diamante implica num $\Delta G = 0$:

$$\Delta G(P, 298\text{K}) = 0 = \Delta G(1\text{atm}, 298\text{K}) + \int_1^P \Delta V dP = 2585,4 + \frac{(-1,99) \times (P - 1)}{41,3}$$

$$\therefore P = 14302,52 \text{ atm}$$



Equação de Clausius-Clapeyron

1. As densidades do Bi líquido e sólido são 10,0 e 9,673 g/cm³, respectivamente. O calor de fusão é de 2,633 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]



METMAT

$$P_{Bi2} = 10 \text{ g/cm}^3 \quad P_{Bi3} = 9.673 \text{ g/cm}^3$$

$$\Delta H_f = 2,633 \text{ kcal/mol} \quad T_f = 291^\circ\text{C} \equiv 544\text{K}$$

$$T_f = ? \rightarrow P = 100 \text{ atm} \quad M_{Bi} = 209 \text{ g/mol}$$

$$Bi \text{ 1 mol } Bi \quad 9.673$$

$$\Delta V = \frac{209}{10} - \frac{209}{9.673} \quad \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$$

$$dP = \frac{2633 \times 41.293}{\frac{209}{10} - \frac{209}{9.673}} \frac{dT}{T} \Rightarrow dP = -3726.65 \times \frac{dT}{T} \quad \times 41.293$$

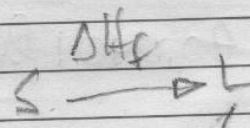
$$100 - 1 = -3726.25 \times (\ln T - \ln 544) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln T = -\frac{99}{3726.25 \times 41.293} + \ln 544 \Rightarrow \boxed{T_f = 513.65\text{K}}$$

$$\boxed{\Delta T_f = -10.35\text{K}}$$

$$-0.35\text{K}$$

$$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \times \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$



Equação de Clausius-Clapeyron

1. O calor de vaporização do Mn é 53,7 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]



METMAT

$$\Delta H_{MM} = 53.7 \text{ kcal/mol}$$

$$T_b = 2095^\circ\text{C} = 2368 \text{ K}$$

$$P_{MM} = ? \rightarrow T = 1600^\circ\text{C}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{d \ln P}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot dT$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow$$

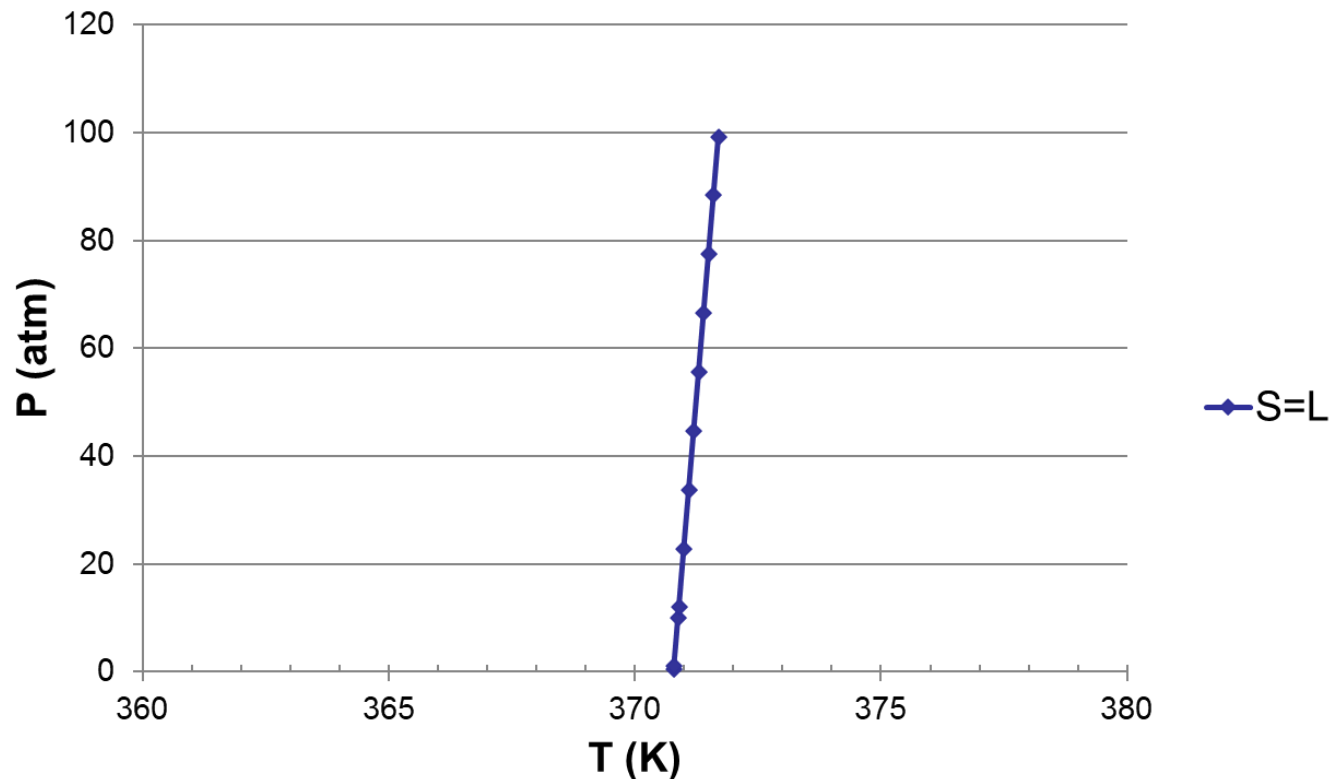
$$\Rightarrow \ln P_2 = \ln 1 - \frac{53700}{1,987} \cdot \left(\frac{1}{1873} - \frac{1}{2368} \right) = -3,016 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{P_2 = 0,049 \text{ atm}}$$

É intuitivo que em relação a P do M_n deve diminuir

Equação de Clausius-Clapeyron

1. 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.



Equação de Clausius-Clapeyron

1. 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 g/cm^3 , respectivamente. O calor de fusão do Ga é de 18,5 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;
 - A entalpia de fusão no ponto triplo;
 - A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido.



METMAT

$$\lg P(\text{mm Hg}) = -\frac{6620}{T} - 1,255 \lg T + 12,34$$

$$p/P = 1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ mm Hg} \rightarrow \lg 760 = 2,88 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2,88 = -\frac{6620}{T} - 1,255 \lg T + 12,34 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{T = 1181 \text{ K}}$$

$$-\frac{6850}{T} - 0,755 \lg T + 11,24 = -\frac{6620}{T} - 1,255 \lg T + 12,34$$

$$-\frac{230}{T} + 0,5 \lg T - 1,1 = 0 \Rightarrow \boxed{T = 708 \text{ K}}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{1053}{T^2} - \frac{1,255}{T}$$

$$\ln p(\text{atm}) = -2,303 \times \frac{6620}{T} - 1,255 \ln T + 2,303 \times 12,34 -$$

$$- \ln 760$$

$$\therefore \frac{d \ln p}{dT} = \frac{2,303 \times 6620}{T^2} - \frac{1,255}{T}$$

$$\Delta H_{ev} = (2,303 \times 1,987 \times 6620) - (1,255 \times 1,987) \ln T =$$

$$\Rightarrow 30286 - 2,492 T$$

$$p/T = 1181 \text{ K} \rightarrow \boxed{\Delta H_{ev} = 27340 \text{ cal/mol}}$$

$$(H_e - H_s) + (H_v - H_e) = (H_v - H_s)$$

$$\Delta H_{s \rightarrow e} + \Delta H_{ev} = \Delta H_{s \rightarrow v} \Rightarrow \Delta H_{s \rightarrow e} = 31339 - 1,499 T -$$

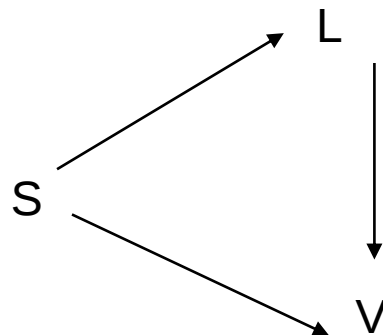
$$- 30286 + 2,492 T = 1053 + 0,993 T$$

$$\text{At } 708 \text{ K} \Rightarrow \boxed{\Delta H_{s \rightarrow e} = 1756 \text{ cal/mol}}$$

$$\Delta H_{s \rightarrow e} = 1053 + 0,993 T$$

$$\frac{d \Delta H}{dT} = \Delta C_p = 0,993 \text{ cal/mol K}$$

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT \Rightarrow d \Delta H = \Delta C_p dT$$



Equação de Clausius-Clapeyron

4. 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)