

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

Equação de Clausius-Clapeyron

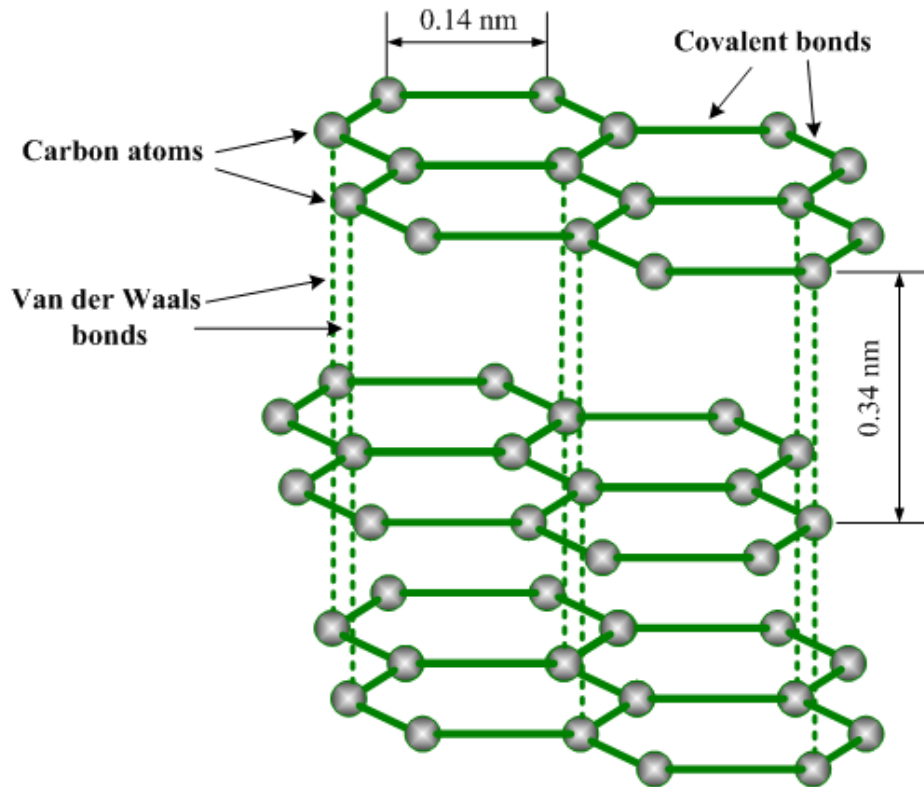
- O carbono tem duas alotropias, grafita e diamante. A 25°C e 1 atm de pressão, a grafita é a fase estável. Calcule a pressão que deve ser aplicada à grafita a 25°C de maneira a transformá-la em diamante. [49]

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

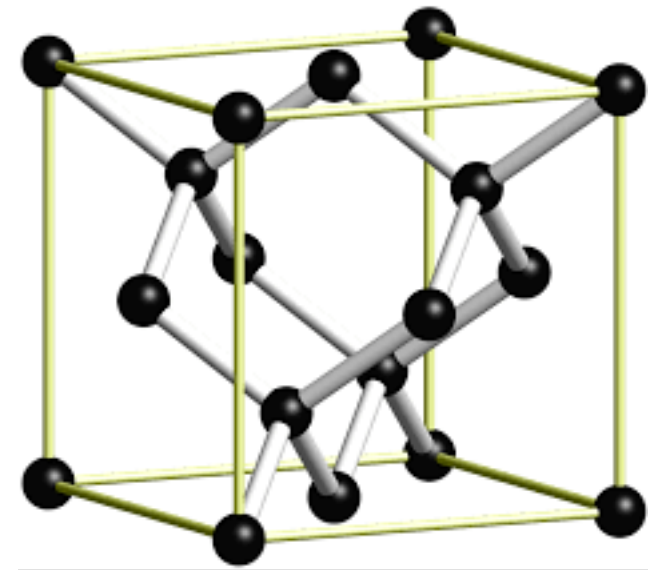
$S_{298,\text{grafita}} = 5,73 \text{ eu}; S_{298,\text{diamante}} = 2,43 \text{ eu};$

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

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:

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

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

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

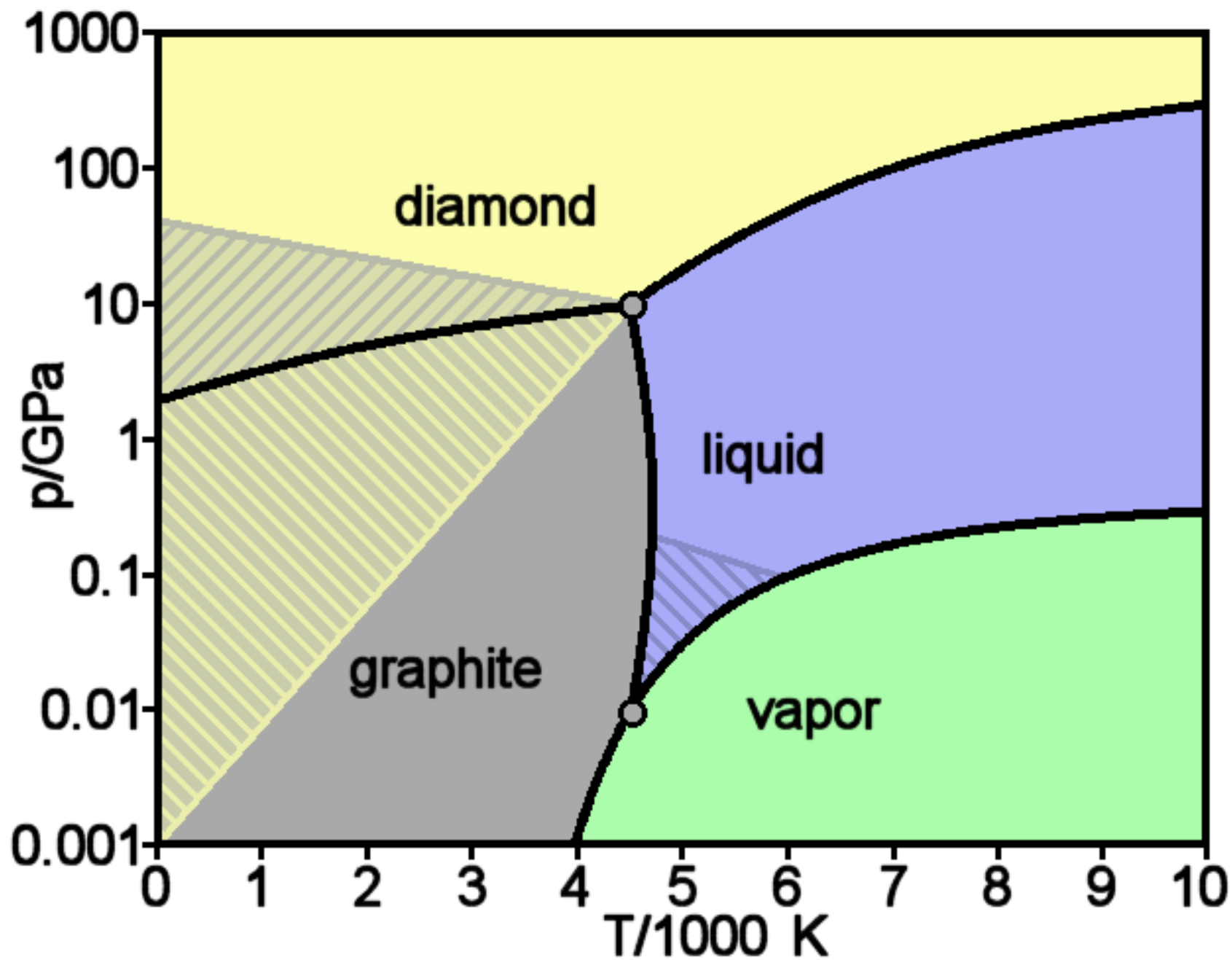
- Como o equilíbrio entre a grafita e o diamante implica num $\Delta G = 0$:

$$\Delta G(P, 298\text{K}) = 0 = \Delta G(1\text{atm}, 298\text{K}) + \int_1^P \Delta V dP = \frac{2585,4}{4,18} + \frac{(-1,99) \times (P - 1)}{41,3}$$

$$\therefore P = 12837,6 \text{ atm}$$



METMAT



Equação de Clausius-Clapeyron

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]

BC: 1 mol Bi

$$\Delta V = \frac{209}{10} - \frac{209}{9,673} \left[\frac{cm^3}{mol} \right]$$

$$100-1 = -3726,25 \times 41,4293 \times (\ln T - \ln 544)$$

$$T = 543,65K \text{ ou } 270,65^\circ C$$

$$\Delta T = -0,35K$$

$$dP = \frac{2633 \times 41,293}{\frac{209}{10} - \frac{209}{9,673}} \times \frac{dT}{T} = -3726 \times 41,293 \times \frac{dT}{T}$$

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]

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

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

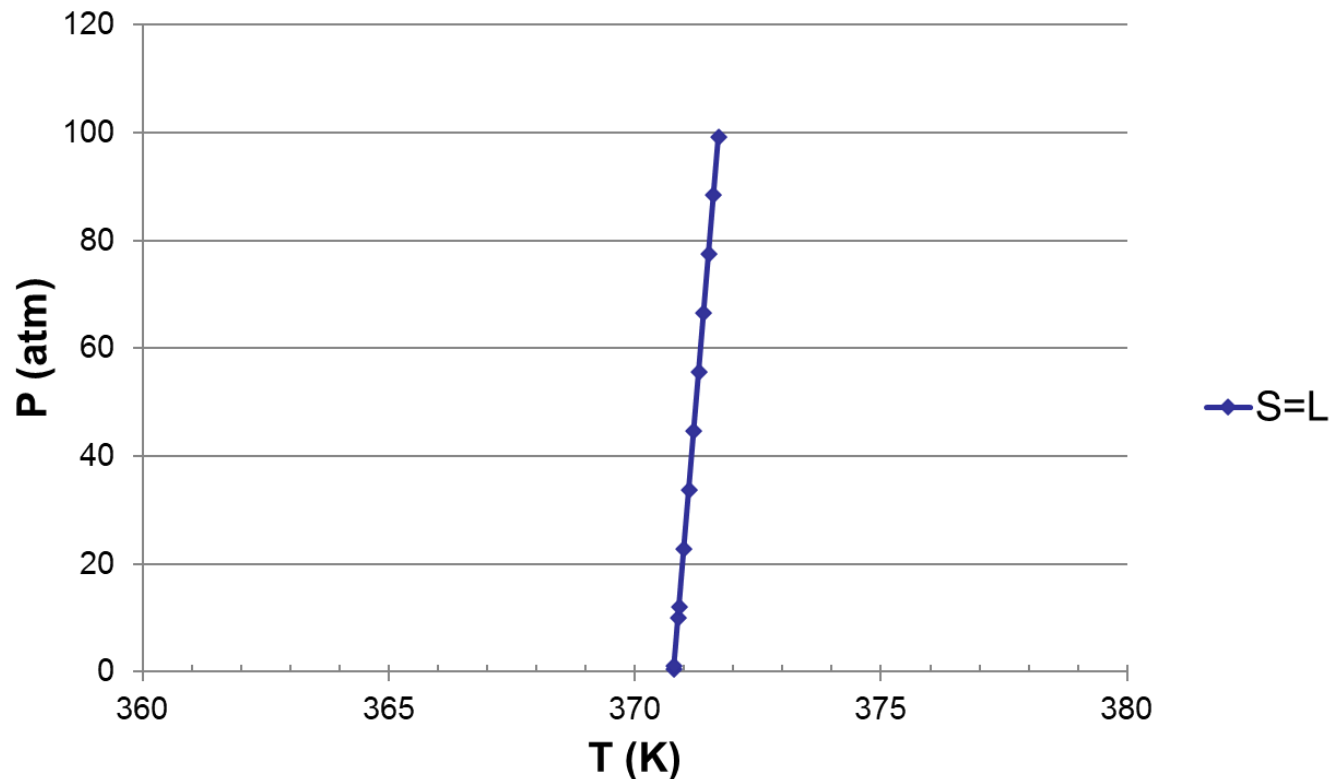
$$\ln P_2 = \ln 1 - \frac{53700}{1,987} \times \left(\frac{1}{1873} - \frac{1}{2368} \right) = -3,016$$

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

É intuitivo que o Mn em solução deve ter sua pressão de vapor rebaixada

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

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]

- a) O ponto normal de ebulição;
- b) A temperatura do ponto triplo;
- c) A entalpia de evaporação no ponto normal de ebulição;
- d) A entalpia de fusão no ponto triplo;
- e) A diferença entre as capacidades térmicas do sólido e do líquido.

para $P = 1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ mmHg}$

$$\log 760 = 2,88 = -\frac{6620}{T} - 1,255\log T + 12,34$$

$$T = 1181K$$

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

$$T = 708K$$

A entalpia de evaporação no ponto normal de ebulição;

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\ln P(atm) = -2,303x \frac{6620}{T} - 1,255 \ln T + 2,303x12,34 - \ln 760$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{2,303x6620}{T^2} - \frac{1,255}{T}$$

$$\Delta H_{l \rightarrow v} = (2,303x1,987x6620) - (1,255x1,987)xT = 30286 - 2,492T$$

$$para T = 1181K \rightarrow \Delta H_{l \rightarrow v} = 27340 \frac{cal}{mol}$$