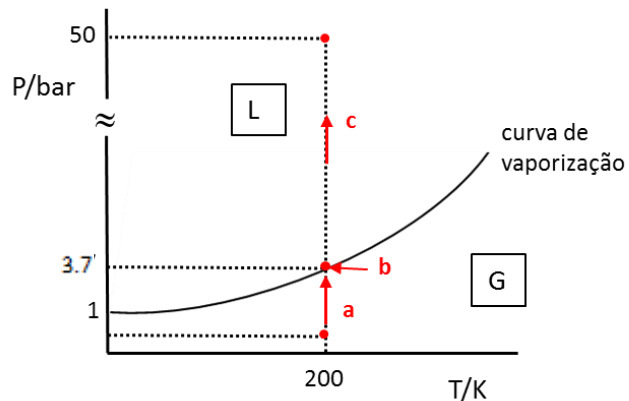


$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$      $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$      $1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$      $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$   
 $H = U + PV$      $A = U - TS$      $G = H - TS$      $dG = -SdT + VdP$      $\alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P$      $\kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T$   
 $(\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P = V(1 - \alpha_P T)$      $\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H$      $pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_P \text{ e } C_V \text{ constantes)}$

10. Suponha que submete 1 mol de uma dada substância A ao seguinte processo a temperatura constante (200 K): compressão de 1 a 3.7 bar, condensação a 3.7 bar até um volume de  $24.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , compressão de 3.7 a 50 bar. Tome para a entalpia de vaporização a 3.7 bar o valor  $\Delta_{\text{vap}}H = 27.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , assumamos  $\alpha_P (\text{líquido}) = 3.25 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , e calcule as variações de entropia, entalpia e energia de Gibbs associadas ao processo.

Num diagrama de fases, poderíamos representar o processo da seguinte maneira:



$$\Delta S = \Delta S(a) + \Delta S(b) + \Delta S(c)$$

No percurso (a), de pressurização do gás, podemos utilizar expressão genérica para o cálculo de  $\Delta S$  de um gás perfeito:

$$\Delta S = \int n (C_V/T) dT + n R \ln (V_f/V_i) = \int n (C_P/T) dT + n R \ln (p_i/p_f)$$

Vamos usar a expressão em que aparecem pressões.

$$\Delta S(a) = 0 + 1 \times 8.31 \times \ln (1/3.7) = -10.9 \text{ J K}^{-1}$$

Na mudança de fase, temos:

$$\Delta S(b) = - \Delta_{\text{vap}}H / T_{\text{vap}} = -27800/200 = -139.0 \text{ J K}^{-1} \quad (< 0; \text{ condensação})$$

No domínio monofásico líquido, temos:

$$\Delta S(c) = \int (\partial S / \partial P)_T dP$$

A substância está na fase líquida e não conhecemos a sua equação de estado. Assim, sem informação adicional, não poderíamos prosseguir. O problema fornece  $\alpha_P (\text{líquido}) = 3.25 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Como é que  $\alpha_P$  nos pode ajudar a calcular o impacto de P em S?

Da equação de Gibbs

$$dG = -SdT + VdP$$

extrai-se a seguinte relação de Maxwell:

$$(\partial S / \partial P)_T dP = - (\partial V / \partial T)_P$$

Por definição (expressão sempre dada no formulário):

$$\alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P$$

Vem então :

$$\Delta S(c) = \int (\partial S / \partial P)_T dP = - \int (\partial V / \partial T)_P dP = - \int \alpha_P V dP$$

Os limites de integração são 3.7 bar e 50 bar.

Temos uma fase condensada (líquido) que é pouco sensível à pressão, de modo que vamos considerar que  $\alpha_P$  e  $V$  variam muito pouco e podem ser considerados constantes:

$$\Delta S(c) = - \int \alpha_P V dP = - \alpha_P V \int dP = - \alpha_P V \Delta P = -3.25 \times 10^{-4} \times 24.2 \times 10^{-6} \times (50-3.7) \times 10^5 = -0.04 \text{ J K}^{-1}$$

Utilizou-se  $V$  em  $\text{m}^3$  e  $P$  em Pa. O valor obtido para  $\Delta S$  na pressurização do líquido é muito baixo, o que reflecte a pouca sensibilidade de uma fase condensada a variações de pressão.

$$\Delta S = \Delta S(a) + \Delta S(b) + \Delta S(c) = -10.9 - 139.0 - 0.04 = -149.9 \text{ J K}^{-1}$$

Vamos agora dar conta da influência de  $P$  em  $H$  (expressão sempre dada no formulário):

$$(\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P = V(1 - \alpha_P T)$$

Se aplicássemos esta expressão à substância gasosa, assumida como gás perfeito, obteríamos o resultado que já antecipávamos:

$$\Delta H(a) = 0, \text{ gás perfeito a } T \text{ cte.}$$

Já na mudança de fase, sabemos que se aplica:

$$\Delta H(b) = - \Delta_{\text{vap}} H = -27800 \text{ J} \quad (< 0; \text{ condensação})$$

Aplicando agora a expressão retirada do formulário ao percurso c), no domínio monofásico líquido, vem:

$$\Delta H(c) = \int V(1 - \alpha_P T) dP$$

Fazendo de novo a aproximação de que uma fase condensada é pouco sensível à pressão, de modo que  $V$  e  $\alpha_P$  variam muito pouco e podem ser considerados constantes, e porque estamos a  $T$  cte., vem:

$$\Delta H(c) = \int V(1 - \alpha_P T) dP = V(1 - \alpha_P T) \int dP = V(1 - \alpha_P T) \Delta P$$

$$\Delta H(c) = 24.2 \times 10^{-6} \times (1 - 3.25 \times 10^{-4} \times 200) \times (50 - 3.7) \times 10^5 = 104.8 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H(a) + \Delta H(b) + \Delta H(c) = 0 - 27800 + 104.8 = -27695 \text{ J}$$

Da equação de Gibbs dada no formulário

$$dG = -SdT + VdP$$

retira-se a identidade

$$(\partial G / \partial P)_T = V$$

Então, num domínio monofásico:

$$\Delta G = \int (\partial G / \partial P)_T dP = \int V dP$$

Para o gás perfeito, temos, porque  $T$  é cte.:

$$\Delta G(a) = \int V dP = \int (nRT/P) dP = nRT \int (1/P) dP = nRT \ln(P_2/P_1)$$

$$\Delta G(a) = 1 \times 8.314 \times 200 \times \ln(3.7/1) = 2175 \text{ J}$$

Na mudança de fase no equilíbrio, temos:

$$\Delta G(b) = 0$$

No domínio monofásico líquido, fase condensada, podemos assumir  $V$  sensivelmente cte.:

$$\Delta G(c) = \int V dP = V \int dP = V \Delta P = 24.2 \times 10^{-6} \times (50-3.7) \times 10^5 = 112.0 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta G(a) + \Delta G(b) + \Delta G(c) = 2175 + 0 + 112.0 = 2287 \text{ J}$$