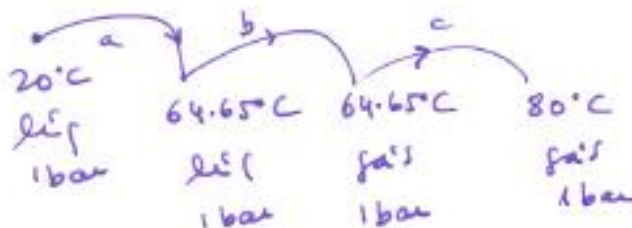


$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$ $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$
 $H = U + PV$ $pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_p \text{ e } C_v \text{ constantes)}$

7. a) Calcule a variação de energia interna associada à passagem de 5 mol de metanol do estado (20 °C, líq., 1 bar) ao estado (80 °C, gas, 1 bar). b) Calcule a entropia molar do metanol sólido a -97.55 °C e 1 bar. $C_{p,l} = 80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $C_{p,g} = 48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\rho \text{ (líq)} = 0.792 \text{ g cm}^{-3}$ $\text{CH}_3\text{OH} = 32 \text{ g mol}^{-1}$
 $\Delta_{\text{fus}}H (-97.55 \text{ °C, 1 bar}) = 3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_{\text{vap}}H (64.65 \text{ °C, 1 bar}) = 37.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $S (\text{g, } 80 \text{ °C, 1 bar}) = 247.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

a) Os estados inicial e final estão a 1 bar. O que varia? T, e estado físico. Então no percurso do estado inicial para o estado final temos de ter atenção à temperatura a que ocorre a mudança de fase a 1 bar. Os valores de C_p do gás e do líquido são diferentes e, na transição, não há mesmo valor de C_p , uma vez que a troca de calor com o sistema não causa variação de T.

Podemos então aquecer o líquido, vaporizar o líquido, e depois aquecer o gás, sempre a $P = 1 \text{ bar}$. A esta pressão, a transição líquido-gás ocorre a 64.65 °C.



A forma comum de calcular ΔU de substâncias reais é através de ΔH . A P cte., $\Delta(PV) = P_f V_f - P_i V_i$ simplifica para $P\Delta V$.

Sabemos que $Q_p = \int n C_p dT = \Delta H$, se estivermos a aquecer ou arrefecer uma substância sem mudança de fase. Já na transição, $Q_p = \Delta H_{\text{trans}}$.

$$\begin{aligned}
 H &= U + PV \\
 \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V \\
 \Delta U &= \Delta H - P\Delta V \\
 \Delta H &= \int n C_p dT \\
 \Delta H_{\text{trans}} &= \Delta H_{\text{trans}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_a &= 5 \times 80 \times (64.65 - 20) = 17860 \text{ J} \\
 \Delta H_b &= 5 \times 37600 = 188000 \text{ J} \\
 \Delta H_c &= 5 \times 48 \times (80 - 64.65) = 3684 \text{ J} \\
 \Delta H &= \sum \Delta H_i = 209544 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Para calcular ΔV , temos apenas de considerar os estados inicial e final.

$$\Delta V = V(5 \text{ mol gás}, 80^\circ\text{C}) - V(5 \text{ mol lq}, 20^\circ\text{C})$$

$$\rho_L = 0.792 \text{ g cm}^{-3} \quad V_{m,L} = \frac{1}{0.792} \times 32 = 40.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,\text{gás}} = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0.0831 \times 353.15}{1} = 29.3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,\text{gás}} \gg V_{m,L}$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 209544 - 1 \times 10^5 \times 29.3 \times 10^{-3} \times 5 = 209544 - 14650 = 194894 \text{ J}$$

Na resolução acima, verificou-se que o volume molar do líquido era muito mais pequeno do que o do gás, e por isso pôde-se desprezar o volume molar do líquido na quantificação de ΔV para o percurso global. Quando há dados disponíveis, convém verificar se é assim.

Não esquecer de utilizar a quantidade de substância: no caso, 5 mol.

b) Para calcularmos o valor absoluto de S da substância num dado estado – neste caso, sólido – precisamos de ter um valor de referência noutra estado – neste caso, esse valor é fornecido para o gás – e precisamos também de saber como calcular ΔS do estado de referência para o estado de interesse.

Este tipo de raciocínio aplica-se a qualquer função de estado. Neste caso concreto, podemos escrever:

$$S(\text{sólido}, -97.55^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = S(\text{gás}, 80^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) + \Delta S_{80 \rightarrow -97.55}$$

Que expressões aplicar?

$dS = dq/T = dq_p/T = dH/T$. Se estamos num domínio monofásico, com o seu C_p , vem $\Delta S = \int n (C_p/T) dT$.

Na transição a T cte., T sai para fora do integral e vem $\Delta S = \Delta H_{\text{trans.}}/T$.

Diagrama de um processo termodinâmico com cinco estados:

- gás 80°C
- gás 64.65°C
- lq 64.65°C
- lq -97.55°C
- sol -97.55°C

Transições rotas a, b, c e d.

Conversões de temperatura:

- $-97.55^\circ\text{C} = 175.6 \text{ K}$
- $64.65^\circ\text{C} = 337.8 \text{ K}$
- $80^\circ\text{C} = 353.15 \text{ K}$

Cálculos de ΔS para as transições:

- $\Delta S_a = 48 \times \ln \frac{337.8}{353.15} = -2.1 \text{ JK}^{-1}$
- $\Delta S_b = \frac{-37600}{337.8} = -111.3 \text{ JK}^{-1}$
- $\Delta S_c = 80 \times \ln \frac{175.6}{337.8} = -52.3 \text{ JK}^{-1}$
- $\Delta S_d = \frac{-3200}{175.6} = -18.2 \text{ JK}^{-1}$

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = -2.1 - 111.3 - 52.3 - 18.2 = -164.5 \text{ J K}^{-1}$$

$$S_{\text{sol}} = S_{\text{gas}} + \Delta S = 247.9 - 183.9 = 64.0 \text{ J K}^{-1}$$

Como seria de esperar, o valor de S do sólido é mais baixo do que o valor de S do líquido.

Reparar que os sinais de ΔH para as transições foram trocados relativamente aos do enunciado, uma vez que agora estamos a realizar a condensação e a solidificação da substância, e não a vaporização e a fusão.

Quando fazemos cálculos genéricos para uma substância, referimo-los muitas vezes a uma quantidade unitária, como neste caso: 1 mol.