

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar} \quad 1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar} \quad H = U + PV$$

$$A = U - TS \quad G = H - TS \quad dG = -SdT + VdP \quad \alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P \quad \kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T \quad (\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P$$

$$= V(1 - \alpha_P T) \quad \mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H \quad pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_P \text{ e } C_V \text{ constantes)}$$

$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m)$$

18. As curvas de vaporização e sublimação de uma dada substância A a temperaturas não muito afastadas do ponto triplo obedecem às equações $\ln P = 22.403 - 2045.5/T$ e $\ln P = 24.049 - 2308.2/T$, respectivamente, com P/Pa e T/K . a) Calcule a pressão de fusão da substância A a 166 K. b) Calcule a variação de entropia associada à passagem de 1 mol de A de 0.1 a 250 bar, a 165 K. c) Calcule a variação de entropia associada à passagem de 1 mol de A de 162 a 168 K, a 0.22 bar.

$$C_{p,S} = 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad C_{p,L} = 56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad C_{p,G} = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad V_m (\text{líqu}) = 35.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad V_m (\text{sól}) = 33.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha_P (\text{líqu}) = 4.25 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

a) Vamos começar por calcular as coordenadas do ponto triplo. Para tal, vamos igualar as duas equações dadas, já que o ponto triplo é solução de ambas por pertencer às duas curvas de equilíbrio consideradas:

$$\ln P = 22.403 - 2045.5/T = 24.049 - 2308.2/T$$

$$T_t = 159.06 \text{ K}$$

Substituindo em qualquer das duas equações, obtém-se:

$$P_t = 14568 \text{ Pa} = 0.146 \text{ bar}$$

Não temos equação para a curva de fusão de A, pelo que iremos utilizar a forma aproximada da equação de Clapeyron para a fusão:

$$P_2 - P_1 = (\Delta H_m / \Delta V_m) \ln (T_2 / T_1)$$

Temos um ponto de referência e podemos calcular $\Delta_{\text{fus}}V$:

$$\Delta_{\text{fus}}V = V_{m,L} - V_{m,S} = 35.2 - 33.2 = 2.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Precisamos então de $\Delta_{\text{fus}}H$. Temos as equações das curvas de vaporização e sublimação. Podemos extrair dessas equações um valor médio para $\Delta_{\text{subl}}H$ e $\Delta_{\text{vap}}H$.

$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m) \approx P \Delta H_m / (RT^2) \quad \text{ou} \quad d \ln P / dT \approx \Delta H_m / (RT^2)$$

$$\text{vaporização : } d \ln P / dT = 2045.5/T^2 = \Delta H_m / (RT^2)$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 2045.5 \times 8.31 = 16998 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{sublimação : } d \ln P / dT = 2308.2/T^2 = \Delta H_m / (RT^2)$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 2308.2 \times 8.31 = 19181 \text{ J mol}^{-1}$$

Vem então:

$$\Delta_{\text{fus}}H = \Delta_{\text{subl}}H - \Delta_{\text{vap}}H = 19181 - 16998 = 2183 \text{ J mol}^{-1}$$

Finalmente:

$$(P_2 - 0.146) \times 10^5 = (2183 / (2.0 \times 10^{-6})) \ln (166 / 159.06)$$

$$P_2 = 466.3 \text{ bar}$$

Utilizou-se P em Pa (em bar, entre parêntesis), e V em m^3 .

b) Precisamos de situar a transformação no diagrama de fases. O estado de partida é caracterizado por $T = 165 \text{ K}$ e $P = 0.1 \text{ bar}$, com a substância no estado gasoso (o que é claro dadas as coordenadas do ponto triplo). A que pressão condensa a substância a 165 K? Para o efeito, vamos consultar a equação da curva de vaporização:

$$\ln P = 22.403 - 2045.5/165 = 10.006$$

$$P = e^{10.006} = 22160 \text{ Pa} = 0.222 \text{ bar}$$

A substância estará sólida ou líquida quando a pressão for de 250 bar? Vamos determinar a pressão de fusão a 165 K:

$$(P_2 - 0.146) \times 10^5 = (2183 / (2.0 \times 10^{-6})) \ln (165 / 159.06)$$

$$P_2 = 363.3 \text{ MPa}$$

Sabemos então que, a 165 K e 250 bar, a substância está líquida.

Ou seja, a substância A vai ser pressurizada no estado gasoso desde 0.1 bar a 0.222 bar, vai condensar a 0.222 bar, e vai ser pressurizada no estado líquido desde 0.222 até 250 bar.

$$\Delta S = \Delta S_{1-2} + \Delta S_2 + \Delta S_{2-3}$$

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

$$\Delta S = \int n (C_p / T) dT + n R \ln (p_i / p_f)$$

$$\Delta S_{1-2} = 0 + 1 \times 8.31 \times \ln (0.1 / 0.22) = -6.6 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = -\Delta_{\text{vap}} H / T_{\text{vap}} = -16998 / 165 = -103.0 \text{ J K}^{-1} \quad (< 0; \text{condensação})$$

$$\Delta S_{2-3} = \int (\partial S / \partial P)_T dP$$

Da equação de Gibbs

$$dG = -SdT + VdP$$

extraí-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:

$$\Delta S_{2-3} = \int (\partial S / \partial P)_T dP = - \int (\partial V / \partial T)_P dP = - \int \alpha_P V dP$$

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

$$\Delta S_{2-3} = - \int \alpha_P V dP = - \alpha_P V \int dP = - \alpha_P V \Delta P = -4.25 \times 10^{-4} \times 35.2 \times 10^{-6} \times (250 - 0.222) \times 10^5 = -0.4 \text{ J K}^{-1}$$

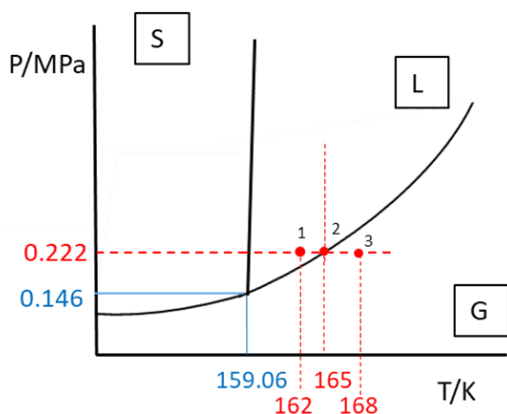
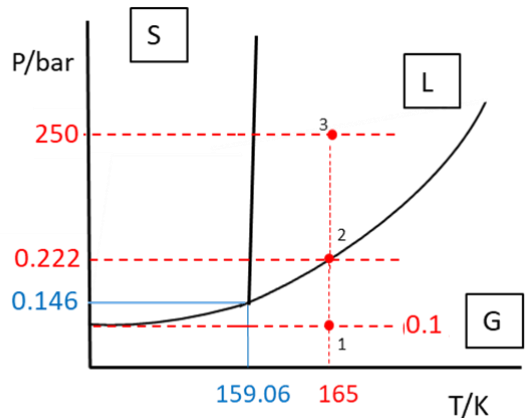
Utilizou-se V em m^3 e P em Pa.

$$\Delta S = \Delta S_{1-2} + \Delta S_2 + \Delta S_{2-3} = -6.6 - 103.0 - 0.4 = -110.0 \text{ J K}^{-1}$$

c) Já sabemos que a pressão de vaporização de A é 0.222 bar a 165 K. A substância estará sólida ou líquida a esta pressão e a 162 K? Vamos ver:

$$(0.222 - 0.146) \times 10^5 = (2183 / (2.0 \times 10^{-6})) \ln (T_2 / 159.06)$$

$$T_2 = 159.06 \text{ K}$$



Como a pressão de 0.222 bar é muito próxima da pressão no ponto triplo, não há verdadeiramente diferença entre as temperaturas de fusão à pressão do ponto triplo e a 0.222 bar. Logo, a 162 K e 0.222 bar, a substância está líquida. Aquece então como líquido de 162 a 165 K, vaporiza a 165 K, e aquece como gás de 165 a 168 K:

$$\Delta S = \Delta S_{1-2} + \Delta S_2 + \Delta S_{2-3}$$

$$\Delta S_{1-2} = \int (\partial S / \partial T)_P dT = \int (C_{p,L} / T) dT = 56 \times \ln (165 / 162) = 1.0 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \Delta_{\text{vap}} H / T_{\text{vap}} = 16998 / 165 = 103.0 \text{ J K}^{-1} \quad (> 0; \text{vaporização})$$

$$\Delta S_{2-3} = \int (\partial S / \partial T)_P dT = \int (C_{p,G} / T) dT = 29 \times \ln (168 / 165) = 0.5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{1-2} + \Delta S_2 + \Delta S_{2-3} = 1.0 + 103.0 + 0.5 = 104.5 \text{ J K}^{-1}$$