

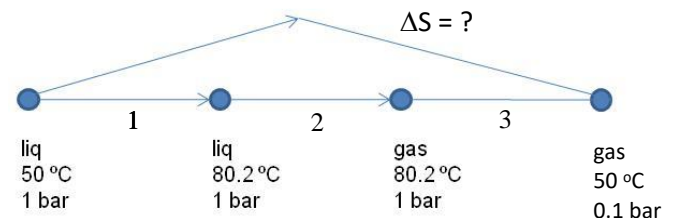
$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$      $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$      $1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$      $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$      $H = U + PV$   
 $A = U - TS$      $G = H - TS$      $dG = -SdT + VdP$   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

13. Calcule a variação de entropia associada à passagem do benzeno do estado (50 °C, 1 bar, liq) ao estado (50 °C, 0.1 bar, gas).

$C_p (\text{benzeno, liq}) = 144.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$      $C_p (\text{benzeno, gas}) = 140.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{vap}} H (\text{benzeno, } 80.2 \text{ °C, } 1 \text{ bar}) = 30.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Não sabemos calcular  $\Delta S$  envolvido no caminho de cima, mas sabemos que, uma vez que  $S$  é função de estado,  $\Delta S$  pretendido é igual à soma dos  $\Delta S$  envolvidos nos percursos indicados em baixo. Como temos  $\Delta_{\text{vap}} H$  a 80.2 °C, é a essa temperatura que temos de vaporizar o líquido.



$$\Delta S = \sum \Delta S_i$$

Não nos dão uma equação de estado para o benzeno e, portanto, temos que assumir que o benzeno gasoso se comporta como um gás perfeito. Assim, qualquer que seja o processo que o benzeno gasoso sofra, sabemos que podemos sempre utilizar as expressões que seguem para uma variação de entropia de um gás perfeito:

$$\Delta S = \int n (C_v/T) dT + n R \ln (V_f/V_i) = \int n (C_p/T) dT + n R \ln (P_i/P_f)$$

Por essa razão, não precisamos de fasear o percurso final em 2 sub-percursos, com variação apenas de  $T$  num, e apenas de  $P$  no outro.

1.  $P$  cte.

$$50 \text{ °C} = 323.15 \text{ K} \quad 80.2 \text{ °C} = 353.35 \text{ K} \quad 110 \text{ °C} = 383.15 \text{ K}$$

$$\Delta S (1) = \int dS = \int (dq_p/T) = \int (dH/T) dT = \int n (C_p/T) dT = 1 \times 144.9 \times \int (1/T) dT$$

$$\Delta S (1) = 1 \times 144.9 \times \ln (353.35/323.15) = 12.9 \text{ J K}^{-1}$$

2. Transição de fase no equilíbrio a  $P$  e  $T$  ctes.

$$\Delta S (2) = \int dS = \int (dq_p/T) = \int (dH/T) dT = (1/T) \int dH = \Delta H (2)/T = 1 \times 30800/353.35 = 87.2 \text{ J K}^{-1}$$

Reparar que, na vaporização, o sistema está a receber calor e a sua temperatura não está a aumentar, ou seja,  $C_p$  é infinito. Este tipo de transições de fase comuns, que se realizam a  $T$  e  $P$  constantes, são acompanhados de saltos em  $H$ ,  $U$ ,  $S$ ,  $V$ , etc, ou seja, têm associados  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta V$ , etc.

$\Delta S (1)$  e  $\Delta S (2)$  tinham que ser positivos, já que ou se está a aumentar  $T$  de uma fase, ou a passar de uma fase condensada para uma fase gasosa.

$$3. \Delta S = \int n (C_v/T) dT + n R \ln (V_f/V_i) = \int n (C_p/T) dT + n R \ln (P_i/P_f)$$

Usar 2ª equação porque temos pressões.

$$\Delta S (3) = \int n (C_p/T) dT + n R \ln (P_i/P_f) = 1 \times 140.1 \times \ln (323.15/353.35) + 1 \times 8.31 \times \ln (1/0.1) = -12.5 + 19.1 = 6.6 \text{ J K}^{-1}$$

Neste caso, o termo em  $T$  dá lugar a uma contribuição negativa para  $S$ , dado que  $T$  do gás diminuiu, enquanto o termo em  $P$  tem o efeito contrário.

Vem então:

$$\Delta S = \Delta S (1) + \Delta S (2) + \Delta S (3) = 12.9 + 87.2 + 6.6 = 106.7 \text{ J K}^{-1}$$