

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

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

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

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

17. À temperatura de 0.01 °C, o gelo absorve 333.5 J g⁻¹ durante a fusão e a água líquida absorve 2490 J g⁻¹ na vaporização. A 0.01 °C, a pressão de vapor tanto do gelo como da água líquida é de 611 Pa. Estime os valores da derivada dP/dT para a vaporização e para a sublimação da água a esta temperatura.

O ponto cujas coordenadas nos são fornecidas é o ponto triplo que pertence às 3 curvas de equilíbrio sól-líq, líq-gás e sól-gás:

$$T_t = 0.01 \text{ °C} = 273.16 \text{ K}$$

$$P_t = 611 \text{ Pa}$$

Pedem-nos valores de dP/dT que podemos calcular com a equação de Clapeyron:

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

Vamos primeiro converter os valores de ΔH fornecidos nas unidades J mol⁻¹:

$$\Delta_{\text{fus}}H = 333.5 \text{ J g}^{-1} = 333.5 \text{ J g}^{-1} \times 18 \text{ g mol}^{-1} = 6003 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 2490 \text{ J g}^{-1} = 2490 \text{ J g}^{-1} \times 18 \text{ g mol}^{-1} = 44820 \text{ J mol}^{-1} \text{ (diferente do valor a que estamos}$$

habitados para a temperatura de 100 °C e a pressão de 1 atm; estamos mais afastados do ponto crítico)

Como precisamos de calcular dP/dT também para a sublimação, precisamos de um valor para $\Delta_{\text{sub}}H$ que podemos obter a partir dos outros dois:

$$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H = 6003 + 44820 = 50823 \text{ J mol}^{-1}$$

Precisamos ainda de ΔV_m para ambos os casos.

$$\Delta V_{\text{vap}} = V_{m,G} - V_{m,L}$$

$$\Delta V_{\text{sub}} = V_{m,G} - V_{m,S}$$

Considerando que o volume da fase condensada é desprezável face ao volume do gás, podemos aproximar ΔV , em cada caso, de $V_{m,G}$, e considerar que o gás se comporta como gás perfeito:

$$\Delta V_{\text{vap}} \approx \Delta V_{\text{sub}} \approx V_{m,G} = RT/P = 8.31 \times 273.16 / 611 = 3.715 \text{ m}^3$$

Notar que utilizámos R nas unidades J K⁻¹ mol⁻¹, que combinam com P em Pa e V em m³. Vem assim:

$$(dP/dT)_{\text{vap}} = \Delta H_m / (T \Delta V_m) = 44820 / (273.16 \times 3.715) = 44.17 \text{ Pa K}^{-1}$$

$$(dP/dT)_{\text{sub}} = \Delta H_m / (T \Delta V_m) = 50823 / (273.16 \times 3.715) = 50.08 \text{ Pa K}^{-1}$$

dP/dT é o declive de cada uma das curvas de equilíbrio. Tal como esperado, a inclinação da curva de sublimação é superior à da curva de vaporização (valores de ΔV_m semelhantes, mas $\Delta_{\text{sub}}H > \Delta_{\text{vap}}H$).