

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

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

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

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

21. Calcule a variação de energia de Gibbs associada à solidificação de água líquida sobrearrefecida a -5°C e 1 atm (a), e à solidificação de água líquida a 0°C e 10 atm (b).

$$\rho_L = 1 \text{ g cm}^{-3} \quad \rho_S = 0.92 \text{ g cm}^{-3} \quad C_{p,S} = 35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad C_{p,L} = 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{fus}} H(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(a) $\Delta G_{m,L \rightarrow S}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = \mu_S - \mu_L = \Delta G_{m,S \rightarrow L}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = \mu_L - \mu_S = 0$ porque, nessas condições de P e T, a água está na curva de equilíbrio líquido-sólido – curva de fusão/solidificação – e as duas fases coexistem. Ou seja, na curva de fusão, $\mu_L = \mu_S$.

Isso já não é verdade a -5°C e 1 atm. A figura mostra que, nessas condições, a fase estável é o sólido. E porque não estamos no equilíbrio, não há razão para ΔG ser 0 para o processo $L \rightarrow S$. Na realidade, porque a fase estável é o sólido, temos que ter:

$$\Delta G_{L \rightarrow S}(-5^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) < 0$$

Ou seja, a transformação $L \rightarrow S$ é espontânea a -5°C e 1.01 bar.

Podemos calcular $\Delta G_{L \rightarrow S}(-5^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$ tomando como referência o valor conhecido de $\Delta G_{L \rightarrow S}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$:

$$\Delta G_{L \rightarrow S}(-5^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = \Delta G_{L \rightarrow S}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) + \int (\partial \Delta G / \partial T)_P dT = 0 + \int (\partial \Delta G / \partial T)_P dT$$

Da equação de Gibbs para G, tiramos a identidade relevante:

$$dG = -SdT + VdP \quad (\partial G / \partial T)_P = -S \quad (\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$$

Vem então:

$$\Delta G_{L \rightarrow S}(-5^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = \int (\partial \Delta G / \partial T)_P dT = \int -\Delta S dT$$

Temos 2 fases condensadas cuja entropia varia com a temperatura. No entanto, o intervalo de temperatura em causa é pequeno. E trata-se de uma diferença de entropias. Vamos então assumir que ΔS não varia apreciavelmente:

$$\Delta G_{L \rightarrow S}(-5^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -\Delta S \int dT = -\Delta S \Delta T$$

Para $\Delta S_{L \rightarrow S}$ podemos tomar o valor na curva de equilíbrio da fusão/solidificação:

$$\Delta S_{L \rightarrow S}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -6010/273.15 = -22.0 \text{ J K}^{-1}$$

Vem então:

$$\Delta G_{L \rightarrow S}(-5^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -\Delta S \Delta T = -(-22.0) \times (268.15 - 273.15) = -110 \text{ J} < 0, \text{ como esperado.}$$

(b) Da equação de Gibbs para G, tiramos também:

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

$$\Delta V_{L \rightarrow S} = V_m(\text{sól}) - V_m(\text{líq}) = (1 \times 18 / 0.92) - (1 \times 18 / 1) = 19.6 - 18.0 = 1.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = (1/\rho) \times M_A \quad \text{com } \rho/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ e } M_A/\text{g mol}^{-1}$$

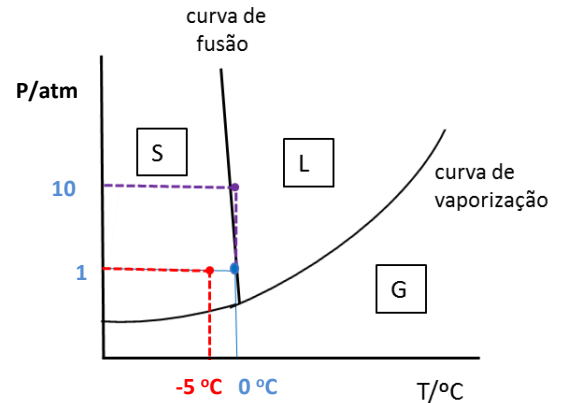
Vem então:

$$\Delta G_{L \rightarrow S}(0^\circ\text{C}, 10 \text{ atm}) = \Delta G_{L \rightarrow S}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) + \int (\partial \Delta G / \partial P)_T dP = 0 + \int \Delta V dP$$

Como estamos a tratar de fases condensadas que não são muito sensíveis à pressão (ao contrário das fases gasosas), podemos assumir que ΔV se manterá aproximadamente constante:

$$\Delta G_{L \rightarrow S}(0^\circ\text{C}, 10 \text{ atm}) = \Delta V \times \Delta P = 1.6 \times 10^{-6} \times (10 - 1) \times 1.01 \times 10^5 = 1.5 \text{ J} > 0$$

com V em m^3 e P em Pa.



O valor de ΔG obtido é positivo porque, como vemos no diagrama de fases da água, a fase estável a 0 °C e 10 atm é o líquido. E é um valor baixo porque, mais uma vez, as fases condensadas são pouco sensíveis à pressão.