

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

11. Calcule ΔU , ΔH , ΔS e ΔG para as seguintes transformações: a) passagem de 20 g de água do estado (sólido, 0 °C, 1 atm), ao estado (gás, 110 °C, 1 atm); b) passagem de 20 g de água do estado (gás, 100 °C, 0.5 bar), ao estado (líquido, 100 °C, 50 bar). $\Delta_{\text{fus}}H(0 \text{ °C, 1 atm}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_{\text{vap}}H(100 \text{ °C, 1 atm}) = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\rho_L = 1 \text{ g cm}^{-3}$ $\rho_S = 0.92 \text{ g cm}^{-3}$ $C_{p,S} = 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $C_{p,L} = 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $C_p(\text{gás}) = 36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\alpha_P = 2.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $S(L, 25 \text{ °C, 1 bar}) = 69.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Num diagrama de fases, poderíamos representar o processo da seguinte maneira: a), verde (P cte.); b), laranja (T cte.).

a) Arrancamos do estado sólido. Temos de fundir o sólido a 0 °C, de aquecer o líquido de 0 a 100 °C, de vaporizar o líquido a 100 °C, e de aquecer o gás de 100 a 110 °C.

$$n_{\text{água}} = 20/18 = 1.111 \text{ mol}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{fus}} = 1.111 \times 6010 = 6678 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = \int (\partial H / \partial T)_P dT = \int n C_p dT = 1.111 \times 75 \times (373.15 - 273.15) = 8333 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{vap}} = 1.111 \times 40700 = 45222 \text{ J}$$

$$\Delta H_4 = \int (\partial H / \partial T)_P dT = \int n C_p dT = 1.111 \times 36 \times (383.15 - 373.15) = 400 \text{ J}$$

$$\Delta H = \sum \Delta H_i = 60633 \text{ J}$$

Como sabemos, ΔU nestes casos calcula-se a partir de ΔH .

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V \quad (P \text{ cte.})$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta V = V_{\text{gás}} - V_{\text{sól}}$$

$$V_{\text{gás}} = nRT/P = 1.111 \times 0.0831 \times 383.15/1.01 = 35.04 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{sól}} = n (1/\rho) \times M_A = 1.111 \times (1/0.92) \times 18 = 21.7 \text{ cm}^3 = 0.022 \text{ dm}^3$$

$$\Delta V = 35.04 - 0.022 = 35.02 \text{ dm}^3$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 60633 - 1.01 \times 10^5 \times 35.02 \times 10^{-3} = 57096 \text{ J}$$

Utilizou-se V em m³ e P em Pa.

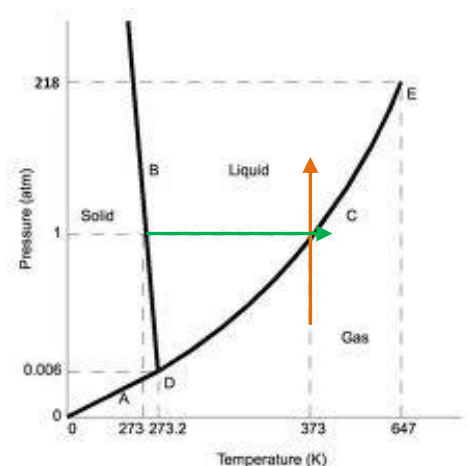
$$\Delta S_1 = \Delta H_{\text{fus}}/T_{\text{fus}} = 1.111 \times 6010/273.15 = 24.4 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int (\partial S / \partial T)_P dT = \int n (C_p/T) dT = 1.111 \times 75 \times \ln(373.15/273.15) = 26.0 \text{ J K}^{-1}$$

Ou:

$$\Delta S_2 = \int n (C_p/T) dT + n R \ln (p_i/p_f) \quad \text{expressão genérica para gás perfeito que se reduz à anterior a P cte.}$$

$$\Delta S_3 = \Delta H_{\text{vap}}/T_{\text{vap}} = 1.111 \times 40700/373.15 = 121.2 \text{ J K}^{-1}$$



$$\Delta S_4 = \int (\partial S / \partial T)_P dT = \int n (C_p / T) dT = 1.111 \times 36 \times \ln(383.15/373.15) = 1.1 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = 172.7 \text{ J K}^{-1}$$

Como temos mencionado, o cálculo de ΔG é particularmente útil a T cte., pois nessas condições ΔG faz um balanço entre os factores energético e entrópico associados a um processo. O cálculo de ΔG noutras condições é apresentado como mero exercício, como neste caso.

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_f S_f - T_i S_i)$$

$$S_f = S_{\text{gás}, 110^\circ\text{C}} = S_{\text{líq}, 25^\circ\text{C}} + \Delta S_{\text{líq} \rightarrow \text{gás}} = 1.111 \times 69.95 + 1.111 \times 75 \times \ln(373.15/298.15) + 1.111 \times 40700/373.15 + 1.111 \times 36 \times \ln(383.15/373.15) = 218.7 \text{ J K}^{-1}$$

$$S_i = S_{\text{sól}, 0^\circ\text{C}} = S_{\text{líq}, 25^\circ\text{C}} + \Delta S_{\text{líq} \rightarrow \text{sól}} = 1.111 \times 69.95 + 1.111 \times 75 \times \ln(273.15/298.15) + 1.111 \times (-6010)/273.15 = 46.0 \text{ J K}^{-1}$$

Notar que foi necessário utilizar ΔH para a solidificação, que é simétrico do ΔH para a fusão.

$$\Delta G = \Delta H - (T_f S_f - T_i S_i) = 60633 - (383.15 \times 218.7 - 273.15 \times 46.0) = -10591 \text{ J}$$

Ou:

$$\Delta G_1 = 0 \quad \text{mudança de fase no equilíbrio}$$

$$S_{\text{líq}, 0^\circ\text{C}} = 46.0 + 1.111 \times 6010/273.15 = 70.4 \text{ J K}^{-1}$$

$$S_{\text{líq}, 100^\circ\text{C}} = S_{\text{líq}, 25^\circ\text{C}} + \Delta S = 1.111 \times 69.95 + 1.111 \times 75 \times \ln(373.15/298.15) = 96.4 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \int n C_p dT = 1.111 \times 75 \times (373.15 - 273.15) = 8333 \text{ J}$$

$$\Delta G_2 = \Delta H - (T_f S_f - T_i S_i) = 8333 - (373.15 \times 96.4 - 273.15 \times 70.4) = -8410 \text{ J}$$

No cálculo anterior, estamos a considerar o domínio líquido de 0 a 100 °C.

$$\Delta G_3 = 0 \quad \text{mudança de fase no equilíbrio}$$

$$S_{\text{gás}, 110^\circ\text{C}} = 218.7 \text{ J K}^{-1}$$

$$S_{\text{gás}, 100^\circ\text{C}} = 218.7 + 1.111 \times 36 \times \ln(373.15/383.15) = 217.6 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = \int n C_p dT = 1.111 \times 36 \times (383.15 - 373.15) = 400 \text{ J}$$

$$\Delta G_4 = \Delta H - (T_f S_f - T_i S_i) = 400 - (383.15 \times 218.7 - 373.15 \times 217.6) = -2181 \text{ J}$$

No cálculo anterior, estamos a considerar o domínio gasoso de 100 a 110 °C.

$$\Delta G = \sum \Delta G_i = -10591 \text{ J}$$

b) Arrancamos do estado gasoso. Temos de comprimir o gás de 0.5 a 1.01 bar, de condensar o gás a 1.01 bar, e de comprimir o líquido de 1.01 a 50 bar.

$$\Delta H_1 = 0 \quad (\text{gás perfeito a T cte.})$$

$$\Delta H_2 = -\Delta H_{\text{vap}} = 1.111 \times (-40700) = -45222 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = \int (\partial H / \partial P)_T dP = \int (V - T (\partial V / \partial T)_P) dP = \int V(1 - \alpha_P T) dP = V(1 - \alpha_P T) \int dP = V(1 - \alpha_P T) \Delta P$$

Assumimos que o líquido é pouco sensível à pressão, e tomámos V e α_P sensivelmente constantes.

$$V_{\text{líq}} = n (1/\rho) \times M_A = 1.111 \times (1/1) \times 18 = 20.0 \text{ cm}^3$$

$$\Delta H_3 = V(1 - \alpha_P T) \Delta P = 20.0 \times 10^{-6} \times (1 - 2.1 \times 10^{-4} \times 373.15) \times (50 - 1.01) \times 10^5 = 90.3 \text{ J}$$

$$\Delta H = \sum \Delta H_i = -45132 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_f V_f - P_i V_i)$$

$$\Delta U = \Delta H - (P_f V_f - P_i V_i)$$

$$V_f = V_{\text{liq}} = 20.0 \text{ cm}^3$$

$$V_i = V_{\text{gas}} = nRT/P = 1.111 \times 0.0831 \times 373.15/0.5 = 68.94 \text{ dm}^3$$

$$\Delta U = \Delta H - (P_f V_f - P_i V_i) = -45132 - (50 \times 10^5 \times 20.0 \times 10^{-6} - 0.5 \times 10^5 \times 68.92 \times 10^{-3}) = -41785 \text{ J}$$

$\Delta S_1 = \int n (C_p/T) dT + n R \ln (p_i/p_f)$ expressão genérica para gás perfeito que se reduz ao 2º termo a T cte.:

$$\Delta S_1 = n R \ln (p_i/p_f) = 1.111 \times 8.314 \times \ln(0.5/1.01) = -6.5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = -\Delta H_{\text{vap}}/T_{\text{vap}} = -1.111 \times 40700/373.15 = -121.2 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int (\partial S/\partial P)_T dP = \int -(\partial V/\partial T)_P dP = -\int \alpha_P V dP = -\alpha_P V \int dP = -\alpha_P V \Delta P$$

De novo, assumimos que o líquido é pouco sensível à pressão, e tomámos V e α_P sensivelmente constantes.

$$\Delta S_3 = -\alpha_P V \Delta P = -2.1 \times 10^{-4} \times 20.0 \times 10^{-6} \times (50 - 1.01) \times 10^5 = -0.02 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = -127.7 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G_1 = \int (\partial G/\partial P)_T dP = \int V dP = \int (nRT/P) dP = nRT \int (1/P) dP = nRT \ln(P_2/P_1) = 1.111 \times 8.314 \times 373.15 \times \ln(1.01/0.5) = 2424 \text{ J}$$

Assumimos que o gás tem comportamento de gás perfeito. T é cte. e sai para fora do integral.

$$\Delta G_2 = 0 \quad \text{mudança de fase no equilíbrio}$$

$$\Delta G_3 = \int (\partial G/\partial P)_T dP = \int V dP = V \int dP = V \Delta P = 20.0 \times 10^{-6} \times (50 - 1.01) \times 10^5 = 98.0 \text{ J}$$

Tomámos V sensivelmente cte. para o líquido.

$$\Delta G = \sum \Delta G_i = 2522 \text{ J}$$

OU:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -45132 - 373.15 \times (-127.7) = 2520 \text{ J}$$