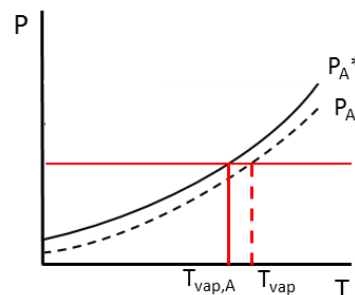


$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$      $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$      $1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$      $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$   
 $H = U + PV$      $A = U - TS$      $G = H - TS$      $dG = -SdT + VdP$      $\alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P$      $\kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T$   
 $(\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P = V(1 - \alpha_P T)$      $\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H$      $pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_p \text{ e } C_v \text{ constantes)}$      $dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m)$      $\Pi = -(RT/V_{m,A}^*) \ln x_A$   
 $\Pi = RT [\text{ } i \text{ } ] \text{ (sol. diluída)}$      $\ln x_A = (\Delta_{\text{fus},A} H / R) (1/T_{\text{fus},A} - 1/T_{\text{fus}})$      $\Delta_{\text{fus}} T = K_{\text{fusA}} m_i$   
 $K_{\text{fusA}} = M_A R T_{\text{fusA}}^2 / \Delta_{\text{fusA}} H$  ( $M_A$  em  $\text{kg mol}^{-1}$ )     $\ln x_A = (-\Delta_{\text{vap},A} H / R) (1/T_{\text{vap},A} - 1/T_{\text{vap}})$   
 $\Delta_{\text{vap}} T = K_{\text{vapA}} m_i$      $K_{\text{vapA}} = M_A R T_{\text{vapA}}^2 / \Delta_{\text{vapA}} H$  ( $M_A$  em  $\text{kg mol}^{-1}$ )

25. A pressão de vapor de uma dada substância A líquida obedece à equação  $\ln P = 20.221 - 5067.6/T$ , com  $P/\text{mm Hg}$  e  $T/\text{K}$ . Suponha que tem uma solução de um soluto não volátil no solvente A, e que a fração molar do soluto é de 0.08. Calcule a temperatura de ebulição da solução à pressão de 1 atm.

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$

A presença do soluto faz com que o solvente contribua para a fase de vapor com uma pressão parcial,  $P_A$ , que é inferior à sua pressão de vapor à mesma temperatura,  $P_A^*$ . Ou seja, se estivermos a comparar solvente e solução a pressão constante, verificamos que a temperatura de vaporização da solução é superior à do solvente.



A expressão a utilizar é (A é o solvente):

$$\ln x_A = (-\Delta_{\text{vap},A} H / R) (1/T_{\text{vap},A} - 1/T_{\text{vap}})$$

Precisamos de calcular a temperatura de vaporização do solvente à pressão de interesse – 1 atm – bem como a sua entalpia de vaporização.

A equação da curva de vaporização de A permite-nos obter  $T_{\text{vap},A}$  quando  $P_A^*$  é de 1 atm:

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$

$$\ln P_A^* = \ln 760 = 20.221 - 5067.6/T_{\text{vap},A}$$

$$T_{\text{vap},A} = 373.0 \text{ K}$$

Realizando as aproximações a que estamos habituados, podemos calcular um valor de entalpia de vaporização médio para o solvente:

$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m) \approx \Delta H_m / (T V_{m,G}) \approx P \Delta H_m / (RT^2)$$

$$d \ln P / dT = \Delta H_m / (RT^2)$$

$$d \ln P / dT = 5067.6 / T_{\text{vap},A}^2 = \Delta_{\text{vap},A} H / (RT_{\text{vap},A}^2)$$

$$\Delta_{\text{vap},A} H = 5067.6 \times 8.314 = 42112 \text{ J mol}^{-1}$$

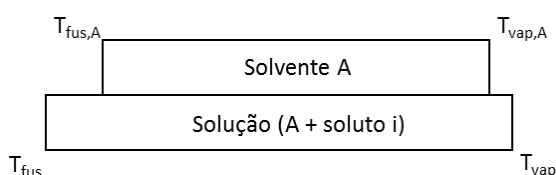
Finalmente:

$$x_i = 0.08 \quad x_A = 1 - 0.08 = 0.92$$

$$\ln 0.92 = (-42112 / 8.31) (1/373.0 - 1/T_{\text{vap}})$$

$$T_{\text{vap}} = 375.3 \text{ K} > T_{\text{vap},A}, \text{ como tinha que ser.}$$

Lembrar que:



( $\Delta_{\text{vap}} T$  e  $\Delta_{\text{fus}} T$  não são muito acentuados; no desenho, estão deliberadamente exagerados)