Termodinâmica Avançada

Lista de Exercícios — Aulas 07 e 08

Equilíbrio de fases, Clapeyron, Clausius–Clapeyron
e o diagrama de fases

James Moraes de Almeida
Ilum Escola de Ciência — CNPEM

Os exercícios **2 a 7** são da Aula 07 — a *curva* de coexistência, de $\mu_L = \mu_G$ à equação de Clapeyron. Os exercícios **1, 8, 9 e 10** são da Aula 08 — o *diagrama* de fases, lido como um todo. A numeração é a original: o Exercício 10 cita o 3 e o 7.

Onde houver conta numérica, use $R = 8{,}314\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$, 1 atm = 101 325 Pa, 1 torr = 133,32 Pa, $M(\mathrm{H_2O}) = 18{,}015$ g/mol e $M(\mathrm{CO_2}) = 44{,}01$ g/mol. Minúsculas designam grandezas molares ($v = V/N$, $s = S/N$, $g = G/N$), e N é número de mols. Os dados de tabela vêm de Oliveira, cap. 7, salvo indicação em contrário.

Exercício 1. Lendo um diagrama de fases.

Para a água: ponto triplo a 273,16 K e 611,7 Pa; ponto crítico a 647,15 K e 22,06 MPa; a 1 atm, fusão a 273,15 K e ebulição a 373,15 K. Para o $\mathrm{CO_2}$: ponto triplo a 216,58 K e 518,5 kPa; ponto crítico a 304,14 K e 7,375 MPa; a 1 atm, sublimação a 194,65 K.

(a) Quantas fases coexistem numa região do diagrama p–T? E sobre uma linha? Por que a coexistência de duas fases é uma *linha*, e não uma faixa de largura finita?

(b) Percorra a isóbara de 1 atm da água, de 250 K a 400 K, e liste as transições encontradas.

(c) Repita a 400 Pa. O que muda?

(d) Por que o $\mathrm{CO_2}$ sólido não funde à pressão atmosférica, enquanto o gelo funde?

(e) A 30 MPa e 700 K, a água é líquida ou vapor?

Exercício 2. De $\mu_L = \mu_G$ à equação de Clapeyron.

A Aula 06 obteve, para a travessia da interface a T e p constantes, $dG = (\mu_g - \mu_\ell)\,dN$, e daí a condição de equilíbrio $\mu_L = \mu_G$. Ela fixa *um ponto* de cada isoterma. Este exercício obtém a curva inteira.

(a) De $G = \mu N$ e $dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN$, mostre que em cada fase vale $d\mu = -s\,dT + v\,dp$.

(b) A igualdade $\mu_L(T,p) = \mu_G(T,p)$ vale em *todo* ponto da linha de coexistência. Conclua que, ao deslocar-se sobre a linha por (dT, dp), vale $d\mu_L = d\mu_G$.

(c) Combine (a) e (b) e obtenha $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{s_G - s_L}{v_G - v_L}$.

(d) Com o calor latente molar $\ell = T(s_G - s_L)$, escreva $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{\ell}{T(v_G - v_L)}$. Por que $\Delta s = \ell/T$?

(e) Para a vaporização, $s_G > s_L$ e $v_G > v_L$. Que sinal tem dp/dT? Traduza em uma frase sobre a temperatura de ebulição.

Exercício 3. As duas aproximações, e quanto custa cada uma.

Água em coexistência a 373,15 K e 1 atm, com $\Delta h_{\text{vap}} = 40{,}65$ kJ/mol. Volumes molares medidos: $v_L = 1{,}880 \times 10^{-5}$ m^3/mol e $v_G = 3{,}014 \times 10^{-2}$ m^3/mol.

(a) Calcule dp/dT pela equação de Clapeyron com os dois volumes medidos.

(b) Primeira aproximação: despreze v_L frente a v_G. Recalcule.

(c) Segunda aproximação: trate o vapor como gás ideal, $v_G = RT/p$. Recalcule.

(d) A tabela de vapor dá 3619 Pa/K. Qual das duas aproximações domina o erro?

(e) Mostre que, feitas as duas, a equação assume a forma $\dfrac{d\ln p}{dT} = \dfrac{\Delta h}{RT^2}$, e que supor Δh independente de T leva a $\ln p = -\Delta h/(RT) + \text{const}$, ou $\ln(p_2/p_1) = -(\Delta h/R)(1/T_2 - 1/T_1)$.

Exercício 4. Ferver mais frio, ferver mais quente.

A água ferve a 373,15 K sob 1 atm. Tome $\Delta h_{\text{vap}} = 40{,}65$ kJ/mol constante.

(a) Em La Paz, a 3600 m, a pressão atmosférica é 0,75 atm. Em que temperatura a água ferve?

(b) Uma panela de pressão opera a 2,0 atm absolutos. E nela?

(c) O alimento cozinha mais depressa na panela de pressão. É a pressão que acelera o cozimento?

(d) Sem fazer conta: existe substância cuja temperatura de ebulição *caia* com o aumento da pressão?

Exercício 5. O gelo sob pressão, e o mito da patinação.

Da Tabela 7.2 do Oliveira, para a água a 1 atm: $T_f = 273{,}15$ K, calor latente específico de fusão $\ell_f = 333{,}4$ J/g, $\rho_S = 0{,}9173$ g/cm^3 e $\rho_L = 0{,}99984$ g/cm^3.

(a) Calcule os volumes específicos $\hat{v}_S$ e $\hat{v}_L$ em m^3/kg e a diferença $\Delta\hat{v} = \hat{v}_L - \hat{v}_S$.

(b) Calcule dp/dT pela equação de Clapeyron, em Pa/K e em atm/K, e inverta para obter dT/dp em K/atm.

(c) Supondo dT/dp constante, em que temperatura o gelo funde sob 1000 atm? O valor experimental é 263,7 K.

(d) A explicação corrente da patinação diz que a lâmina do patim funde o gelo pela pressão que exerce. Um patinador de 70 kg apoia-se numa lâmina de 20 cm por 1,0 mm, inteiramente em contato. Que pressão ele exerce, e que queda do ponto de fusão ela produz? ($g = 9{,}81$ m/s^2.)

(e) A pista costuma estar a $-5\,^\circ$C. Que pressão seria necessária para fundir o gelo ali? E que massa, sobre a mesma lâmina? Conclua sobre a explicação corrente.

(f) Oliveira lista bismuto, silício, germânio e gálio como as demais substâncias em que o sólido é menos denso que o líquido. O que elas têm em comum com a água?

Exercício 6. Pressão de vapor da água a 25 °C: o preço de supor Δh constante.

Da Aula 06: $\Delta h_{\text{vap}} = 44{,}01$ kJ/mol a 25 °C e 40,65 kJ/mol a 100 °C. O valor medido da pressão de vapor a 298,15 K é 3170 Pa.

(a) Partindo de 1 atm a 373,15 K e usando $\Delta h = 40{,}65$ kJ/mol, preveja a pressão de vapor a 298,15 K.

(b) Refaça com $\Delta h = 44{,}01$ kJ/mol.

(c) As duas previsões cercam o valor medido, uma por cima e outra por baixo. Explique.

(d) Que valor de Δh reproduziria exatamente 3170 Pa? Interprete.

Exercício 7. A entalpia de vaporização a partir de uma tabela de pressões.

Pressão de vapor da água (tabela de vapor):

θ (°C)	20	30	40	50	60	70	80	90	100
p (kPa)	2,339	4,247	7,384	12,351	19,946	31,201	47,415	70,182	101,418

(a) Que grandezas devem ser postas nos eixos para que a Clausius–Clapeyron integrada preveja uma reta? Qual o significado do coeficiente angular?

(b) Faça o ajuste em Python e obtenha Δh_{vap}.

(c) Compare com 44,01 kJ/mol (25 °C) e 40,65 kJ/mol (100 °C). O que o ajuste entrega?

(d) Ajuste separadamente os trechos 20–50 °C e 60–100 °C. O que a diferença revela?

(e) Por que este resultado *não* é circular?

Exercício 8. O ponto triplo da água.

No ponto triplo, $T_t = 273{,}16$ K e $p_t = 611{,}7$ Pa. Ali, $\ell_f = 6{,}01$ kJ/mol e $\ell_e = 45{,}05$ kJ/mol.

(a) Mostre que $\ell_s = \ell_e + \ell_f$ e calcule ℓ_s.

(b) Por que os três calores latentes devem ser tomados na mesma temperatura?

(c) Calcule dp/dT das linhas de vaporização e de sublimação no ponto triplo, por Clausius–Clapeyron.

(d) Mostre que a razão entre as duas inclinações é ℓ_s/ℓ_e, e conclua qual das duas linhas é mais íngreme.

(e) Estime a temperatura em que o gelo sublima sob 400 Pa.

Exercício 9. Gelo-seco: por que o CO_2 sólido não molha a mão.

Ponto triplo do CO_2: $T_t = 216{,}58$ K e $p_t = 518{,}5$ kPa. O calor latente específico de sublimação é $\ell_s = 570{,}7$ J/g (Oliveira, Tabela 7.3).

(a) Converta ℓ_s para kJ/mol.

(b) Estime a temperatura de sublimação a 1 atm por Clausius–Clapeyron, a partir do ponto triplo. O valor tabelado é 194,65 K (−78,50 °C).

(c) A mesma tabela dá, a 1 atm, os volumes específicos $\hat{v}_S = 0{,}640$ cm^3/g e $\hat{v}_G = 0{,}355$ dm^3/g. Calcule dp/dT pela Clapeyron exata e pela Clausius–Clapeyron, e compare.

(d) Por que o gelo-seco é usado para refrigerar, e o gelo comum não serviria no lugar dele?

Exercício 10. Benzeno: o ponto triplo, e uma entalpia de brinde.

A pressão de vapor do benzeno obedece, empiricamente,

$$\ln(p/\text{torr}) = -\frac{4110\ \text{K}}{T} + 18{,}33 \quad (\text{líquido},\ 273\ \text{K} < T < 300\ \text{K}),$$

$$\ln(p/\text{torr}) = -\frac{5319\ \text{K}}{T} + 22{,}67 \quad (\text{sólido},\ 250\ \text{K} < T < 280\ \text{K}).$$

(a) Por que as duas expressões têm essa forma? O que cada coeficiente angular carrega?

(b) Determine T e p do ponto triplo. A Tabela 7.4 do Oliveira dá 278,69 K e 4,78 kPa.

(c) Obtenha Δh_{vap} e Δh_{sub}.

(d) Obtenha Δh_{fus} pela diferença. O valor calorimétrico é 9,95 kJ/mol. Por que a concordância é um teste *não circular*?

(e) O Δh_{vap} obtido em (c) é maior que os 30,8 kJ/mol medidos no ponto de ebulição normal, 353,2 K. Explique.