

Termodinâmica Avançada

Aula 07

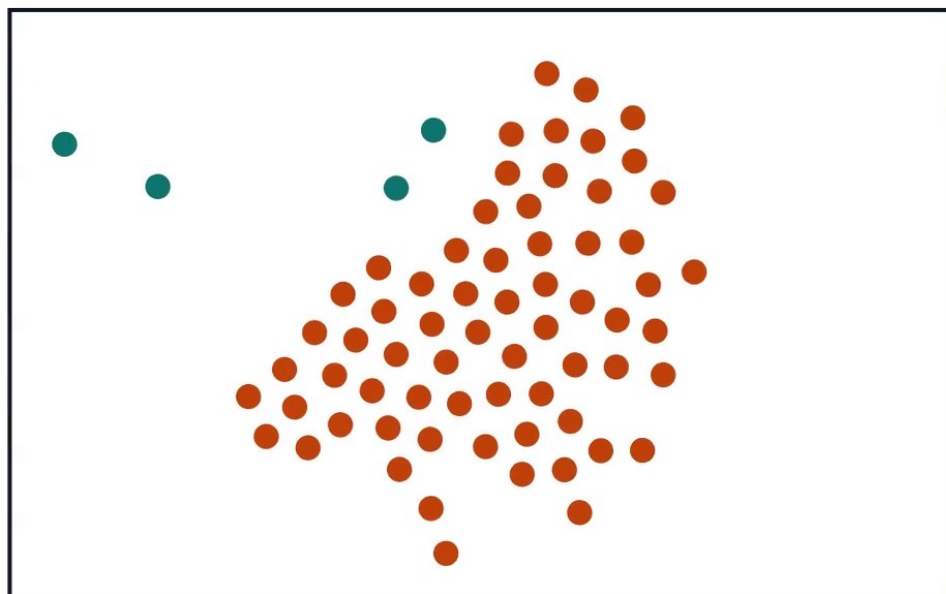
Equilíbrio de Fases e as Equações de Clapeyron

James Moraes de Almeida



O enigma: a poça que seca a 25 °C

A poça da aula passada



água a 25 °C, num vidro fechado

● fase densa ● vapor — maior aglomerado a $1,45\sigma$

Na Aula 06, evaporar a 25 °C e 1 bar
sobe a energia livre de Gibbs:

$$\Delta G^\circ = +8,6 \text{ kJ/mol}$$

Positivo — e a poça
secou assim mesmo.

Onde a Aula 06 parou

- A Aula 06 fechou a vaporização com a igualdade dos potenciais químicos na coexistência:
 - $\mu_\ell = \mu_g$
- Dela saiu o calor latente contra o salto de entropia, e daí a ebulição da água:
 - $\Delta h = T \Delta s$
 - $T_b = \Delta h / \Delta s = 370 \text{ K}$, com 3 K de erro, dito em cena. É UM ponto da curva de coexistência; esta aula obtém a curva inteira.
- Para substância pura $g = \mu$, e a igualdade vale em TODO ponto da linha:
 - $d\mu_\ell = d\mu_g$

O que a aula anterior deixou pronto

No mínimo de G a T e p fixos,
os dois potenciais químicos se igualam:

$$\mu_\ell = \mu_g$$

E para uma substância pura o potencial químico
é a energia livre de Gibbs por mol:

$$g \equiv \frac{G}{N} = \mu$$

Note que N conta mols, e a minúscula é sempre a grandeza molar.

De onde este vídeo parte

Um líquido e o seu vapor coexistindo, sobre a linha do plano p - T . Ali os dois potenciais químicos são iguais em todo ponto,

$$\mu_{\ell}(T, p) = \mu_g(T, p)$$

e a relação de Gibbs-Duhem descreve quanto cada potencial químico muda quando T e p mudam:

$$d\mu = -s dT + v dp$$

Aplicamos as duas a cada fase.

De onde este vídeo parte

A mesma substância, com duas fases coexistindo. O vídeo anterior obteve a inclinação da linha em que elas coexistem:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_e}{T (v_g - v_\ell)}$$

A temperatura absoluta e o calor latente são positivos.
Resta um único fator livre, e é o salto de volume.

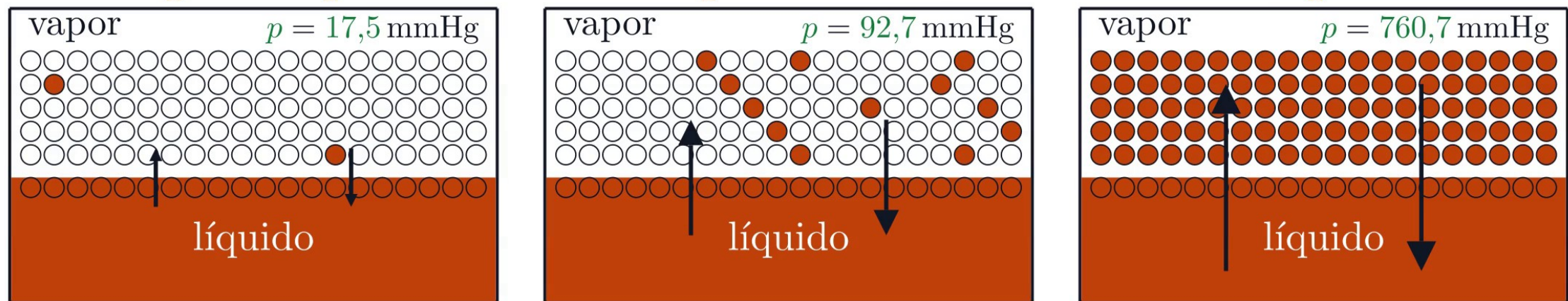
É o sinal dele que este vídeo lê.

Clapeyron: a equação e os sinais

- Gibbs-Duhem molar em cada fase, igualadas ao caminhar sobre a linha, separando as diferenciais:
 - $dp/dT = (s_g - s_\ell)/(v_g - v_\ell) = \ell_e/T(v_g - v_\ell)$
- Ela é EXATA: nenhuma aproximação entrou, e nada nela vem da curva medida. O sinal da inclinação é o sinal do salto de volume.
 - Na fusão da água o gelo é MENOS denso, $v_\ell < v_s$, e a inclinação vira:
 - $dT/dp = -0,00753 \text{ K/atm}$ previsto
 - $-0,00752 \text{ K/atm}$ medido — quatro algarismos.
- Nomenclatura: o Oliveira chama esta de equação de Clausius-Clapeyron.
 - Atkins e McQuarrie chamam de Clapeyron, e é a convenção que seguimos.

Clausius-Clapeyron I: as duas aproximações

Por que a pressão de vapor cresce com a temperatura



$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2,3\%$

$T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

$x_{\text{H}_2\text{O}} = 12,2\%$

$T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

$x_{\text{H}_2\text{O}} = 100\%$

● molécula de água ○ ar (N_2 ou O_2) ↑ evaporação ↓ condensação

A $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ o vapor iguala 1 atm: o ar é deslocado, e a água ferve.

De onde este vídeo parte

Um líquido fechado com o seu próprio vapor, e o manômetro que mede a pressão desse vapor. O vídeo anterior gastou duas aproximações,

$$\Delta v \simeq v_g \quad p v_g = RT$$

e com elas a equação de Clapeyron exata ficou

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Falta integrá-la, e é a terceira aproximação.

- Três aproximações levam a equação exata à reta. O custo de cada uma, medido na água a 100 °C:
 - (a) descartar o volume do líquido — $v_g/v_\ell = 1602$, erro de 0,062 %. Parece brutal e é a mais barata.
 - (b) vapor como gás ideal — $Z = 0,9846$, erro de 1,54 %. Parece inocente e custa 25 vezes mais que (a).
 - (c) Δh constante na integração — o calor latente cai de 45,05 a 40,65 kJ/mol entre 0 e 100 °C, 9,8 %. É a cara, e é a única que ninguém conta como aproximação.

As três aproximações, e a reta que elas produzem



- As aproximações (a) e (b) põem a equação exata na forma de uma derivada de $\ln p$:
 - $d \ln p / dT = \Delta h / RT^2$
- A aproximação (c) é o que permite integrá-la, e o resultado é uma reta:
 - $\ln p = -(\Delta h / R)(1/T) + \text{const}$
 - A inclinação de $\ln p$ contra $1/T$ vale $-\Delta h / R$. É literalmente a atividade em Python.

A poça, de volta

Em que pressão ela para de secar?

E por que essa pressão sobe tão depressa com a temperatura?

As duas respostas são a mesma curva, e agora temos a ferramenta para traçá-la.

- Doze pontos medidos de pressão de vapor da água, e o ajuste que o V2 preparou:
 - $\ln p = -(\Delta h/R)(1/T) + \text{const}$
 - (a) Ajuste os doze pontos e obtenha Δh . Esperado: inclinação -5205 K e $\Delta h = 43,28 \text{ kJ/mol}$, 0,85 % acima do calorímetro.
 - (b) Refaça o ajuste em 20–50 °C e em 60–100 °C: 43,69 kJ/mol contra 42,02 kJ/mol. É a aproximação (c) aparecendo no próprio ajuste.
 - (c) Estime a temperatura de ebulição em Campinas (690 m, 93,3 kPa). Resposta: 97,7 °C.
- Por que o ar SECO faz a poça secar mais rápido não é esta aula: é a Aula 09, de misturas.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br