

Lista 4 – Equilíbrio de Fases Simples – Parte 1

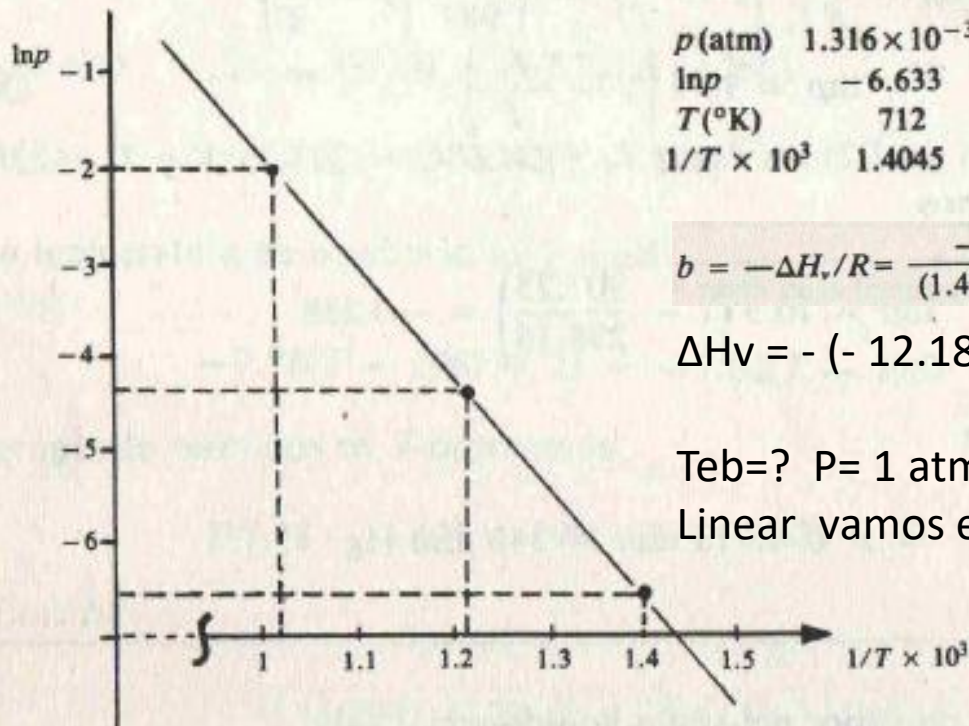
12.6 As pressões de vapor do sódio líquido são

p/Torr	1	10	100
$t/^{\circ}\text{C}$	439	549	701

A partir destes dados determine, graficamente, o ponto de ebulição, o calor de vaporização e a entropia de vaporização no ponto de ebulição para o sódio líquido.

A partir dos dados experimentais de P em função de T calcule $\ln P$ e $1/T$ para plotar o diagrama $\ln P \times 1/T$ onde pela equação de Clapeyron para o equilíbrio L-G tem como coeficiente angular a $\tan \alpha$ que é o valor que permite calcular o calor de vaporização:

$\ln P = a + b.(1/T)$ **$b = \text{coef. angular} = -\Delta H/R$** onde $[T] = \text{K}$ e $[P] = \text{atm}$ (pode fazer em mmHg)



$p(\text{atm})$	1.316×10^{-3}	1.316×10^{-2}	0.1316
$\ln p$	-6.633	-4.331	-2.028
$T(^{\circ}\text{K})$	712	822	974
$1/T \times 10^3$	1.4045	1.2165	1.0267

$$b = -\Delta H_v/R = \frac{-6.633 - (-2.028)}{(1.4045 - 1.0267) \times 10^{-3}} = -12\,189^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta H_v = -(-12.189)8,314 \text{ J/mol.K} = 101.339,4 \text{ J/mol}$$

$T_{eb} = ?$ $P = 1 \text{ atm}$ $a = 12.189/T$ para calcular "a" = coef. Linear vamos escrever a equação da reta:

Equação da reta:

$$y - y_0 = b(x - x_0)$$
$$y_0 = -2.028, x_0 = 1.0267 \times 10^{-3}, y = a$$
$$a + 2.028 = -12189(-1.0267 \times 10^{-3})$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta H}{RT_0} = -b \cdot 1/T + a$$

$$a = \frac{\Delta H_v}{RT_{eb}} = 10.486$$

OBS.: Para comparação calcule a e b por Regressão linear:

$$a = 17,156 \quad b = -12.214,589$$

$$T_{eb} = \frac{12189}{10.486} \text{ } ^\circ\text{K} = 1162^\circ\text{K}$$

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T} = \frac{101.339,3}{1162^\circ\text{K}} = 87,2 \text{ J/mol.K}$$

12.7 O naftaleno, $C_{10}H_8$, funde a $80,0^\circ\text{C}$. Se a pressão de vapor do líquido é 10 torr a $85,8^\circ\text{C}$ e 40 torr a $119,3^\circ\text{C}$ e a do sólido é 1 torr a $52,6^\circ\text{C}$, calcule

$$T_{eb} = ? = T_{eb} \text{ normal} \Rightarrow P = 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

a) ΔH_{vap} , do líquido, o ponto de ebulição e ΔS_{vap} em T_{eb} ,

b) a pressão de vapor no ponto

Triplo, considere que a T do PT é a mesma T do PF

c) Admitindo que as temperaturas do ponto de fusão e do ponto triplo sejam as mesmas, calcule ΔH_{sub} , do sólido e ΔH_{fus} ;

d) Qual deve ser a temperatura para que a pressão de vapor do sólido seja inferior a 10^{-5} torr?

Primeiro calcule o ΔH_{vap} da curva de ebulição:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta H}{RT_0}$$

a) Com os dois pontos da curva (10 torr e 40 torr) $\Rightarrow \Delta H_{vap} = 48,5 \text{ kJ/mol}$

Com apenas um ponto de $P = 10$ torr e o ΔH_{vap} calculado : $P = 760$ torr $\Rightarrow T_{eb} = 489\text{K}$
 $\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap} / T_{eb} = 99,2 \text{ J/mol.K}$

Hipótese: $T_{PT} = T_{fusão}$

b) Se a $T_{PT} = T_{fusão} = 80^\circ\text{C} + 273,15 = 353,15\text{K}$

O ponto triplo é um ponto da equação de vaporização, calculo a P_{PT} com o ΔH_{vap} e um dos pontos de P e T (pode substituir P_0 e T_0 , qualquer um de 10 ou de 40 torr):

$$\ln P = a + b/T$$

$$P_{PT} = 7,65 \text{ torr}$$

c) $\Delta H_{sub} = ? = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fusão}$

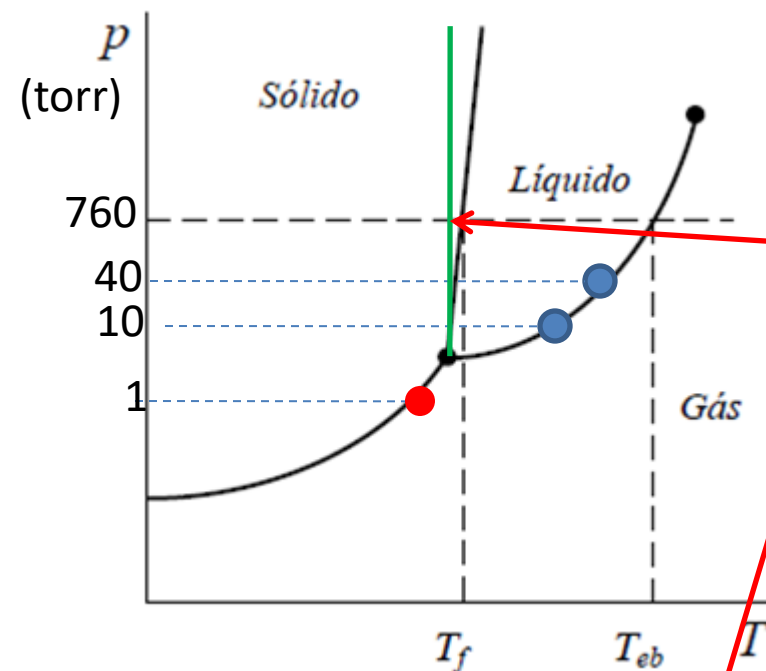
Calcular com 2 pontos da curva de sublimação (1 torr e o ponto triplo = 7,65 torr):

$$\Delta H_{sub} = 71,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fusão} \Rightarrow \Delta H_{fusão} = 22,5 \text{ kJ/mol}$$

d) $T = ?$ Definir qual a equação de equilíbrio que está o ponto de $P = 10^{-5}$ torr < 1 torr
 É um ponto da curva de sublimação:

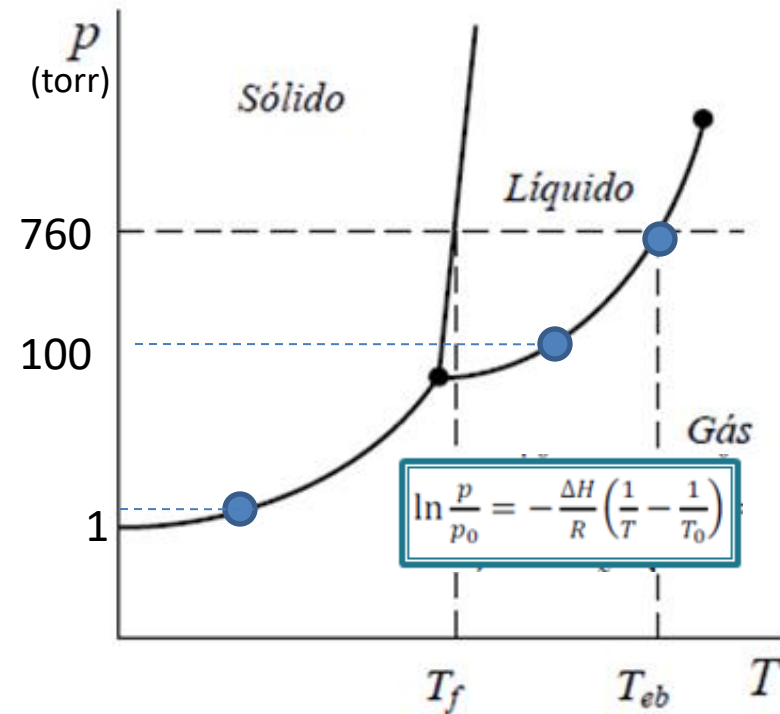
$$T < 226,4 \text{ K}$$



$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

12.8 O iodo ferve a $183,0^{\circ}\text{C}$ e a sua pressão de vapor, a $116,5^{\circ}\text{C}$, é de 100 torr. Se $\Delta H^{\circ}_{\text{fus.}} = 15,65 \text{ kJ/mol}$ e a pressão de vapor do sólido é 1 torr a $38,7^{\circ}\text{C}$, calcule

- a temperatura e a pressão no ponto triplo;
- $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}$ e $\Delta S^{\circ}_{\text{vap}}$;
- $\Delta G^{\circ}_f(\text{I}_2, \text{g})$ a $298,15 \text{ K}$.



b) Tem-se dois pontos de ebulição na curva L-G

$T_0 = (183,0^{\circ}\text{C} + 273,15)\text{K}$; $P_0 = 760 \text{ torr}$

$T = (116,5^{\circ}\text{C} + 273,15)\text{K}$; $P = 100 \text{ torr}$

e calcula-se $\Delta H_{\text{vap}} = 45,1 \text{ kJ/mol}$

$\Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}/T_{\text{eb}} = 45,1/(183+273,15)$

$\Delta S_{\text{vap}} = 98,9 \text{ kJ/mol.K}$

a) No ponto triplo ocorre a interseção das curvas de S-G e

L-G: $(\ln P)_{\text{S-G}} = (\ln P)_{\text{L-G}}$

preciso escrever as duas equações com apenas um ponto de T e P e o calor envolvido no equilíbrio:

$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fusão}} = 45,1 + 15,65 = 60,75 \text{ kJ/mol}$

S-G: $\ln P - \ln P_0 = -\Delta H_{\text{sub}} \cdot R^{-1} (1/T - 1/T_0)$ $(\ln P)_{\text{S-G}} = \ln 1 - (60.750/8,314) \cdot [1/T - 1/(38,7+273,15)]$

continue os cálculos para chegar a $\ln P = a + b/T$

L-G: $\ln P - \ln P_0 = -\Delta H_{\text{vap}} \cdot R^{-1} (1/T - 1/T_0)$ $(\ln P)_{\text{L-G}} = \ln 760 - 45.100 [1/T - 1/(183+273,15)]$

igualando as equações: $T_{\text{PT}} = 384\text{K}$

e substituindo a T numa das equações dos equilíbrios, calcula-se a $P_{\text{PT}} = 81,6 \text{ torr}$

12.8 O iodo ferve a $183,0^{\circ}\text{C}$ e a sua pressão de vapor, a $116,5^{\circ}\text{C}$, é de 100 torr. Se $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ} = 15,65 \text{ kJ/mol}$ e a pressão de vapor do sólido é 1 torr a $38,7^{\circ}\text{C}$, calcule

a) a temperatura e a pressão no ponto triplo;

b) $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ e $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$;

c) $\Delta G_f^{\circ}(\text{I}_2, \text{g})$ a $298,15 \text{ K}$.

c) Aqui vamos usar uma equação de equilíbrio $\Delta G = - R.T.\ln K_p$

onde K_p é uma constante de equilíbrio = $P_{298,15\text{K}}$ (em atm)

Para calcular a $P_{298,15\text{K}}$ qual equação S-G ou L-G devo usar? (compare com o valor da T do PT)

Em qual curva está este valor de $T = 298,15\text{K} = 25^{\circ}\text{C}$?

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$T < T_{\text{PT}}$ logo é um ponto da curva de sublimação, calculando tem-se:

$$P_{298,15\text{K}} = 0,3407 \text{ torr} = 0,3407 \text{ torr}/760 \text{ atm. Torr}^{-1} = 4,48.10^{-4} \text{ atm}$$

ATENÇÃO: A unidade de pressão usada na equação de K_p é em atm:

$$\Delta G = - R.T.\ln K_p = - 8,314. (298,15) \ln 4,48.10^{-4}$$

$$\Delta G = 19111,87 \text{ J/mol} = 19,1 \text{ kJ/mol (o valor tabelado é } 19,36 \text{ kJ/mol)}$$

12.17 A 1 atm de pressão o gelo funde a 273,15 K. $\Delta H_{fus} = 6,009 \text{ kJ/mol}$, densidade do gelo = $0,92 \text{ g/cm}^3$, densidade do líquido = $1,00 \text{ g/cm}^3$.

- Qual é o ponto de fusão do gelo a 50 atm de pressão?
- A lâmina de um patim (de gelo) termina em forma de faca em cada lado do patim. Se a largura da borda das facas é 0,025 mm e o comprimento do patim em contato com o gelo é de 75 mm, calcule a pressão exercida sobre o gelo por um homem que pese 65 kg.
- Qual é o ponto de fusão do gelo sob esta pressão?

$$\Delta p = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \frac{\Delta T}{T_m}$$

Reta de Fusão

a) $P = 50 \text{ atm} \Rightarrow T = ?$

$P_0 = 1 \text{ atm} \Rightarrow T_0 = 273,15 \text{ K}$

Cuidado com as unidades na eq. de fusão:

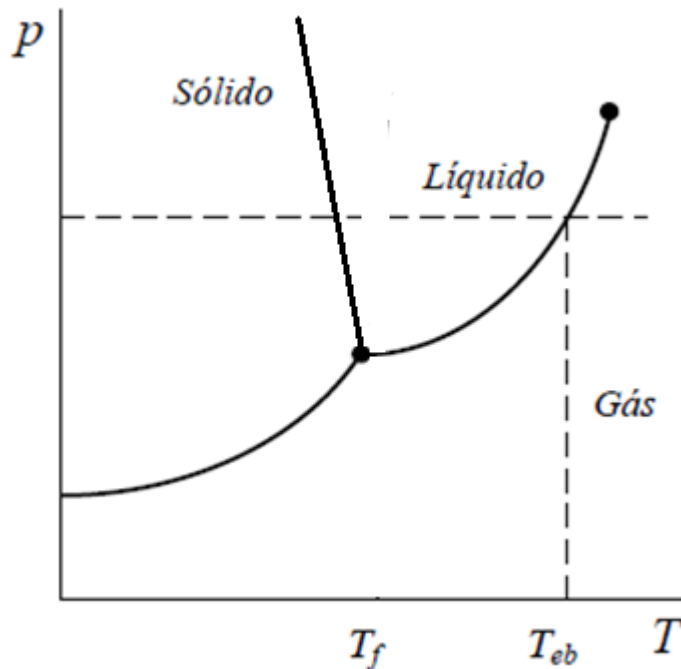
$[P] = \text{Pa} = \text{N/m}^2$ $[V] = \text{m}^3/\text{mol}$ $[T] = \text{K}$

$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa}$

$(50 - 1)101.325 \text{ Pa} = \frac{6009 \text{ J/mol} (T - 273,15 \text{ K})}{\Delta V_{fusão} \cdot 273,15 \text{ K}}$

A variação do volume molar na fusão é:

$\Delta V_{fusão} = V_{líquida} - V_{sólida}$



$\Delta V_{\text{fusão}} = V_{\text{líquida}} - V_{\text{sólida}}$ e substituindo a densidade:

$$d = m/V = \text{Mol}/V_{\text{molar}} \Rightarrow V_{\text{molar}} = \text{Mol}/d$$

$$\Delta V_{\text{fusão}} = \text{Mol} \left(\frac{1}{d_{\text{líq.}}} - \frac{1}{d_{\text{sól.}}} \right)$$

$$\Delta V_{\text{fusão}} = 18 \text{ g/mol} (1/1,00 - 1/0,92) \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta V_{\text{fusão}} = -1,5652 \text{ cm}^3/\text{mol} = -1,5652 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \text{ (importante!)}$$

$$(50 - 1)101.325 \text{ Pa} = \frac{6009 \text{ J/mol} (T - 273,15\text{K})}{\Delta V_{\text{fusão}} \cdot 273,15\text{K}}$$

$$T_{\text{fusão a 50 atm}} = 272,8\text{K} = -0,35^\circ\text{C}$$

b) $P = F/\text{Área} = m \cdot g/A$ (considerar o homem sobre um patim)

$$P = \frac{65\text{kg} \cdot 9,81\text{m/s}^2}{(0,025 \cdot 75)10^{-6}\text{m}^2} \Rightarrow P = 340,08 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 = 340,08 \text{ MPa}$$

$$c) (340,08 \cdot 10^6 - 101.325) \text{ Pa} = \frac{6009 \text{ J/mol} (T - 273,15\text{K})}{\Delta V_{\text{fusão}} \cdot 273,15\text{K}}$$

$$T_{\text{fusão a 340,08 MPa}} = 248,96\text{K} = -24,2^\circ\text{C}$$