

**Departamento de Engenharia Química  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Universidade de Coimbra**

**Termodinâmica Química I (MIEQ/MIEM)  
Termodinâmica Aplicada aos Materiais e Diagramas de fases (EM)**

**13 de Dezembro de 2007**

**1ª QUESTÃO**

Para o sistema  $\text{CH}_3\text{F}(1)+\text{Xe}(2)$  à temperatura do ponto triplo do xenon ( $T_{\text{tp}}=161.39 \text{ K}$ ) encontrou-se que a variação do volume molar parcial do Xe,  $V_{m,2}$ , em função da composição é dada por

$$V_{m,2} = V_{m,2}^* + A x_1^2$$

Onde A é uma constante, independente da composição. Numa determinação experimental verificou-se que o volume molar da mistura de composição  $x_1=0.3$  é  $V_m=41.855 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Determinar

- a) o parâmetro A;
- b) o volume de excesso molar,  $V_m^E$  para a mistura ( $x_1=0.3$ ), sabendo que à temperatura atrás referida é  $V_{m,1}^* = 35.769 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $V_{m,2}^* = 44.199 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**2ª QUESTÃO**

O cianeto de hidrogénio (HCN) é uma substância importante sob vários pontos de vista e foi detectada em diversos cometas quando da sua aproximação ao sol, devido à sublimação do sólido. Para esta substância a curva de vaporização é descrita pela equação:

$$\ln\left(\frac{P}{\text{bar}}\right) = 10.763 - \frac{3087.3}{(T/\text{K}) - 11.592}$$

Sabe-se que a entalpia de fusão no ponto triplo ( $T_{\text{triplo}}= 260 \text{ K}$ ) é  $\Delta_s^L H_m = 8406 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Determinar:

- a) A temperatura de ebulição normal;
- b) A entalpia de sublimação no ponto triplo;
- c) Uma equação da curva de sublimação e calcular o valor desta propriedade à temperatura de 218K (A esta temperatura o valor dado na literatura é 5 mm Hg).

1ª QUESTÃO

$CH_3F(l) + Xe(l) \quad T = 161.39 \text{ K}$

$V_{m,2} = V_{m,2}^* + A x_1^2$

$V_m(x_1 = 0.3) = 41.855 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$V_m^E(x_1 = x_2 = 0.5) = ?$

$V_{m,1}^* = 35.769 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

$V_{m,2}^* = 44.199 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

Resolução

$V_m^E = \sum_i x_i (V_{m,i} - V_{m,i}^*)$

onde  $V_{m,i} \rightarrow$  volume molar parcial de  $i$   
 $V_{m,i}^* \rightarrow$  volume molar de  $i$  puro (\*)

para uma mistura binária

$V_m^E = x_1 (V_{m,1} - V_{m,1}^*) + x_2 (V_{m,2} - V_{m,2}^*)$

$V_m^E = V_m - V_m^{id} = (x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2}) - (x_1 V_{m,1}^* + x_2 V_{m,2}^*)$

2

Temas que encontram  $V_{m,1}$  e  $V_{m,2}$   
para  $x_1 = 0.5$

Da equação de Gibbs-Duhem

$$x_1 dV_{m,1} + x_2 dV_{m,2} = 0$$

$$dV_{m,1} = - \frac{x_2}{x_1} dV_{m,2}$$

$$dV_{m,2} = 2A x_1 dx_1$$

$L$ , então  $\rightarrow x_1 + x_2 = 1$

$$dV_{m,1} = - \left[ \frac{1-x_1}{x_1} \right] 2A x_1 dx_1$$

$$dV_{m,1} = -(1-x_1) 2A dx_1$$

$$dV_{m,1} = -2A dx_1 + 2A x_1 dx_1$$

$$\int_{V_{m,1}^*}^{V_{m,1}(x_1=0.3)} dV_{m,1} = -2A \int_{x_1=1}^{x_1=0.3} dx_1 + 2A \int_{x_1=1}^{x_1=0.3} x_1 dx_1$$

$$x=0.3: V_{m,1} - V_{m,1}^* = -2A(0.3-1) + \frac{2A}{2}(0.3^2-1)$$

$$V_{m,1} - V_{m,1}^* = 1.4A - 0.91A$$

$$V_{m,1} - V_{m,1}^* = 0.49A$$

$$x=0.3: V_{m,1} = V_{m,1}^* + 0.49A$$

$$41.8517 = 0.3 \times (35.769 + 0.49A)$$

$$+ 0.7(44.199 + 0.09A)$$

$$= 41.67 + 0.21A$$

$$A = \frac{41.855 - 41.67}{0.21}$$

$$A = 0.881 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Verificação:

$$V_{m,1} (x_1 = 0.3) = 36.20$$

$$V_{m,2} (x_1 = 0.3) = 44.28$$

$$V_m = 41.816 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad \underline{\underline{OK}}$$

$$V^E (x_1 \neq 0.3) = V_m - V_m^i = 0.185 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\downarrow$$

$$41.855$$

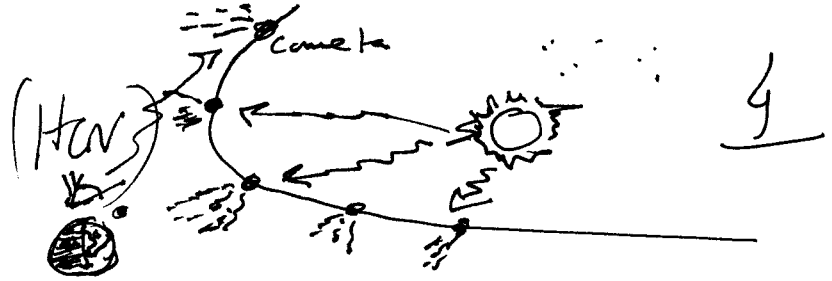
$$\downarrow$$

$$0.3 \times 35.769 + 0.7 \times 44.199$$

$$= 41.67$$

Os líquidos puros são não ideais  
 verifica-se uma expansão (aumento de volume)

2ª QUESTÃO



eq.  $L + G$

$$\ln \frac{P}{\text{bar}} = 10.763 - \frac{3087.3}{(T/K) - 11.592}$$

$$\Delta_s^L H(T = T_{tp}) = 8406 \text{ J/mol}$$

↓  
260 K

- a)  $T_b$  ?
- b)  $\Delta_s^G H(T = T_b)$
- c) equação da curva de ressecamento  
 $P^{\text{sub}}(218\text{K}) \longleftrightarrow P^{\text{res}}_{\text{exp}}(218\text{K}) = 5 \text{ mmHg}$

Resolução

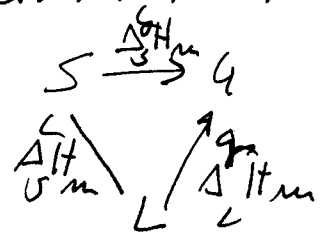
a) Na curva de vaporização à temperatura de ebulição normal ( $T = T_b$ ) a pressão de vapor correspondente é de 1 atm (1.01325 bar).

A equação de Antoine que é dada para a curva de vaporização pode ser resolvida em ordem a  $T$ , vindo

$$T_b = 11.592 + \frac{3087.3}{10.763 - \ln(1.01325)}$$

$$T_b = 298.8 \text{ K}$$

b) No ponto Triplo as fases líquida, sólida e sólida estão em equilíbrio. Por isso,



onde  $\Delta_s^G H_m = \Delta_s^L H_m + \Delta_L^G H_m$

Para calcular  $\Delta_s^G H_m(T_{tp})$  temos que conhecer  $\Delta_s^L H_m$  e  $\Delta_L^G H_m$ . Do enunciado tem-se  $\Delta_s^L H_m(T_{tp}) = 8406 \text{ J/mol}$ .

O cálculo de  $\Delta_L^G H_m$  em falta é feito a partir da equação de Clausius-Clapeyron aplicada à curva de vaporização:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_L^G H_m}{T \Delta_L^G V_m} \quad (A)$$

onde  $\Delta_L^G V_m = V_m^g - V_m^l$ .

Se o ponto triplo estiver localizado abaixo do ponto crítico e de supor que a pressão seja baixa (além  $T_{tp} < T_b$ ) inferior a  $1 \text{ atm}$ . Portanto:

i)  $V_m^g \gg V_m^l \Rightarrow \Delta_L^G V_m \approx V_m^g$

ii) A baixa (ou muito baixa pressão) o vapor é um gás perfeito:  $V_m^g = RT/P$

Substituindo estas duas hipóteses na eq (A) vem

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_L^G H_m}{RT^2}$$

Resolvendo em ordem a  $\Delta_{\ell}^{\dagger} H_m$ ,

6

$$\Delta_{\ell}^{\dagger} H_m = R T^2 \frac{d \ln P}{dT}$$

Aplicando à vaporização, pelo HEN

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{3087.3}{(T - 11.592)^2}$$

e para  $T = 260 \text{ K}$

$$\left( \frac{d \ln P}{dT} \right)_{T=260 \text{ K}} = \frac{3087.3}{(260 - 11.592)^2} = 0.05003 \text{ K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\ell}^{\dagger} H_m(260 \text{ K}) &= (8.3145) (260)^2 (0.05003) \\ &= 28120 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Portanto

$$\begin{aligned} \Delta_{\ell}^{\dagger} H_m(260 \text{ K}) &= 8406 + 28120 \\ &= 36526 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

c) Como se viu na alínea b)  $\Delta_{\ell}^{\dagger} H_m$  é a energia necessária para a sublimação i)  $V_m^{\text{L}} \gg V_m^{\text{S}}$

$$\Rightarrow \Delta_{\ell}^{\dagger} H_m \approx V_m^{\text{S}}$$

$$\text{ii) } V_m^{\text{L}} = RT/P$$

donde por aplicação da eq de Clausius - Clapeyron à sublimação, virá

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\ell}^{\dagger} H_m}{R T^2}$$

Separando as variáveis P e T:

$$d \ln P = \frac{\Delta_p^\ominus H_m}{RT^2} dT$$

Integrando entre os pontos  $(T_{tp}, P_{tp})$

e  $(T = 218 \text{ K}, P = ?)$  260 K

$$\int_{0.189 \text{ bar}}^P d \ln P = \int_{260 \text{ K}}^{218} \frac{\Delta_p^\ominus H_m}{RT^2} dT$$

da equação da pressão de vapor (eq Antoine) aplicada a  $T = 260 \text{ K}$ .

Temos que considerar que  $\Delta_p^\ominus H_m$  não depende da temperatura ( $\Delta_p^\ominus H_m = \text{cte}$ ) e assim, vem:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad \int_{(0.189) \times (\cancel{10^{13.25}})}^P d \ln P = \left( \frac{\Delta_p^\ominus H_m}{R} \right) \int_{260 \text{ K}}^{218 \text{ K}} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Delta_p^\ominus H_m = 36526 \text{ J/mol (calorias)}$$

$$\ln P - \ln (0.189 \times 10^5) = \left( \frac{36526}{8.3145} \right) \left[ \frac{1}{260} - \frac{1}{218} \right]$$

$$\text{donde } \ln P = \cancel{9.524} 6.5917 - 3.2053$$

$$P = \cancel{13643} P_2 \equiv \frac{10 \text{ mm Hg}}{5.5} = 729$$

→ Valor próximo do dado na literatura  $\delta P = 9 \%$