Solução dos exercícios do capítulo 7, p. 136

Exercício 1. A energia livre de Helmholtz molar para a fase liquida é dada por

$$f_{\rm L} = -RT\ln(v-b) - \frac{a}{b} + \frac{a}{b^2}(v-b) + K$$

A partir dela determinamos

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{b^2} \qquad \to \qquad v = b + \frac{RT}{p + a/b^2}$$

e a energia livre de Gibbs molar $g = f + pv$

$$g_{\rm L} = RT\ln(p + a/b^2) - RT\ln RT - \frac{a}{b} + K + bp + RT$$

Analogamente, para a fase gasosa

$$f_{\rm G} = -RT\ln(v-b) + K$$

$$p = \frac{RT}{v-b} \qquad \to \qquad v = b + \frac{RT}{p}$$

$$g_{\rm G} = RT\ln p - RT\ln RT + K + bp + RT$$

Sobre a linha de coexistência as energias livres de Gibbs devem ser iguais, isto é $g_{\rm L} = g_{\rm G}$, o que nos dá a equação que determina a pressão de vapor

$$RT\ln(p + a/b^2) - \frac{a}{b} = RT\ln p$$

ou seja

$$p = \frac{a}{b^2}\frac{1}{e^{a/bRT} - 1} \qquad \text{ou} \qquad p = \frac{a}{b^2}e^{-a/bRT}$$

tendo em vista que a temperatura é muito baixa.

Os volumes molares do liquido e do gás são dados por

$$v_{\rm L} = b + RT\frac{b^2}{a} \qquad \text{e} \qquad v_{\rm G} = b + RT\frac{b^2}{a}e^{a/bRT}$$

Levando em conta que $v_{\rm G} >> v_{\rm L}$, a equação de Clausius-Clapeyron pode ser escrita como $dp/dT = \ell/Tv_{\rm G}$. Substituindo os resultados acima, obtemos $\ell = a/b$.