

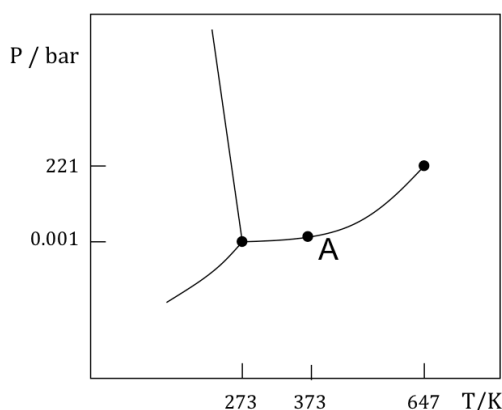


TERMODINÂMICA QUÍMICA

1º exame (questões 1-5) - 2º teste (questões 1-4)

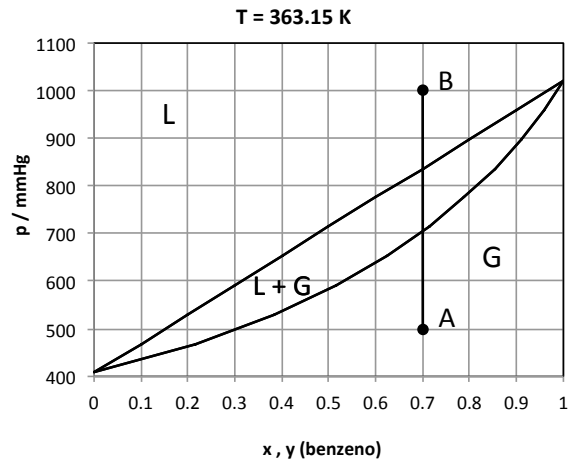
21 de Junho de 2019

1. A figura seguinte apresenta a projeção p - T do diagrama de fases da água.

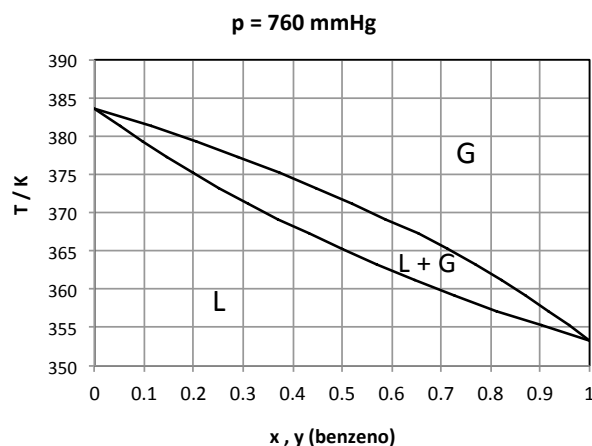


- 1.1 Mostre que o declive das várias linhas de equilíbrio é dado por $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{T\Delta V_{trans}}$
- 1.2 Explique porque é que o módulo do declive da linha de equilíbrio S-L é muito superior ao das linhas de equilíbrio S-G e L-G.
- 1.3 Que pressão é necessário exercer para diminuir a temperatura de fusão normal da água de 5 K? A 273.15 K o $\Delta H_{fus}(\text{H}_2\text{O}) = 6003 \text{ J mol}^{-1}$ e os volumes molares do gelo e da água são, respectivamente, $19.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $18.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 1.4 Calcule a fugacidade da água líquida e gasosa a 100°C e 1 atm.
A 100°C $B(\text{H}_2\text{O}) = -451 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 1.5 Uma mole de água líquida sobreaquecida a 150°C e 1 atm, vaporiza espontânea e irreversivelmente (tumultuosamente!).
- 1.5.1 Calcule a variação de entalpia da transformação.
- 1.5.2 Calcule a variação de entropia do sistema.
- 1.5.3 Calcule a variação de entropia do universo.
- 1.5.4 Represente a transformação num diagrama μ (T).
 $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 76.53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 36.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $\Delta H_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = 40.615 \text{ kJ mol}^{-1}$

2. A mistura (benzeno + tolueno) apresenta um comportamento muito próximo de uma mistura ideal. A figura seguinte apresenta o diagrama de fases $p(x,y)$ desta mistura a 365.15K (90°C). A esta temperatura as pressões de vapor do benzeno e do tolueno puros são 1020.7 mmHg e 407.8 mmHg.



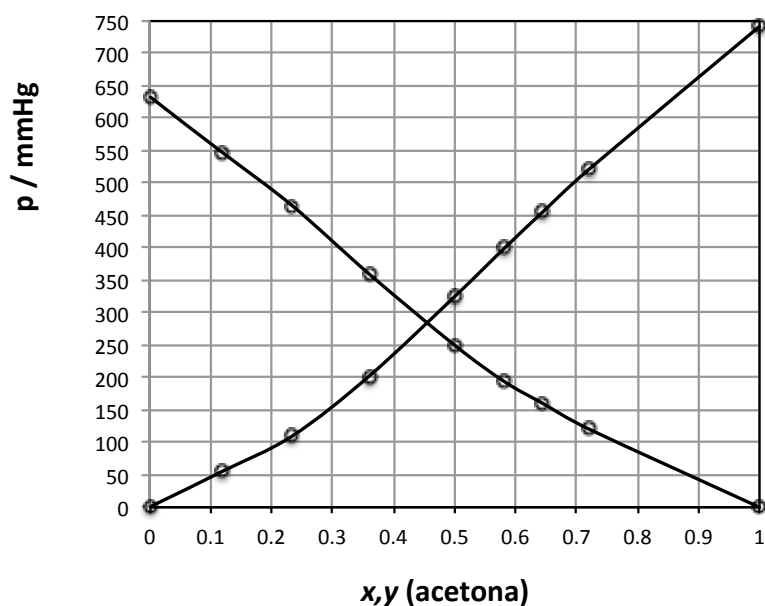
- 2.1 Considere a compressão isotérmica de uma mistura gasosa de composição $x(\text{benzeno}) = 0.7$ de 500 mmHg (ponto A) até 1000 mmHg (ponto B).
- 2.1.1 Calcule a pressão a que se forma a primeira gota de líquido. Qual é a sua composição? Assinale este ponto no diagrama de fases.
 - 2.1.2 Calcule a pressão a que desaparece a última bolha de gás. Qual é a sua composição? Assinale este ponto no diagrama de fases.
 - 2.1.3 Qual a composição do líquido e do gás em equilíbrio a 800 mmHg? Quais as quantidades relativas de cada fase?
- 2.2 A figura seguinte apresenta o diagrama de fases $T(x,y)$ da mistura (benzeno + tolueno) a 760 mmHg.



Calcule a composição do líquido e do gás em equilíbrio a 370 K. A pressão de vapor do benzeno e do tolueno podem ser calculados através das seguintes relações:

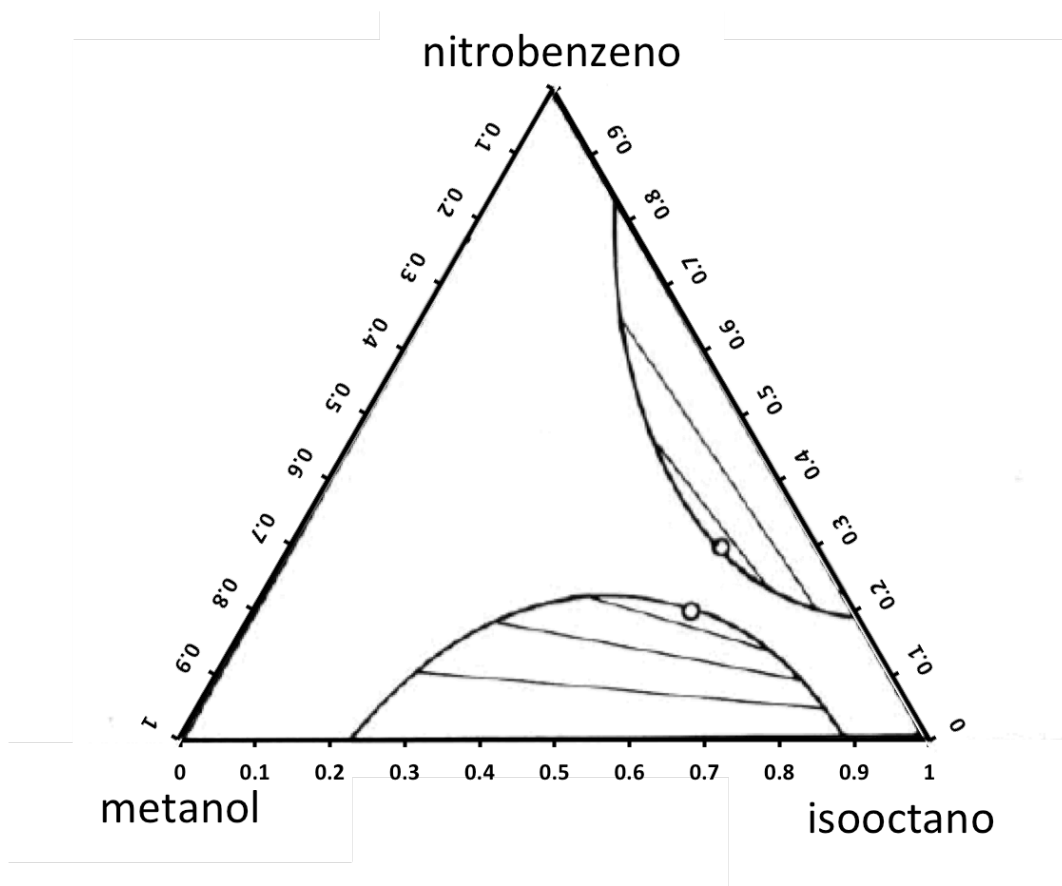
benzeno	$\ln p \text{ (mmHg)} = 17.351 - 3785.5 / T \text{ (K)}$
tolueno	$\ln p \text{ (mmHg)} = 17.747 - 4262.3 / T \text{ (K)}$

3. A figura seguinte representa as pressões parciais de cada componente da mistura (acetona + clorofórmio) a 328 K. A esta temperatura as pressões de vapor da acetona e do clorofórmio são 741.8 mmHg e 632.8 mmHg, respectivamente.



- 3.1 Sem realizar cálculos, represente no diagrama as linhas que traduziriam o comportamento da mistura se esta fosse ideal.
- 3.2 Se a mistura tivesse comportamento ideal, qual seria a pressão parcial de cada componente da mistura líquida equimolar? A mistura apresenta desvios positivos ou negativos à lei de Raoult?
- 3.3 Calcule os coeficientes de atividade dos dois componentes da mistura equimolar.
- 3.4 A 298.15 K e 1 atm, os volumes molares parciais da acetona e do clorofórmio, numa mistura de composição $x(\text{acetona}) = 0.53$ são, respetivamente, $74.166 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $80.235 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. A esta temperatura os volume molares dos componentes puros são $V_m(\text{acetona}) = 74.016 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $V_m(\text{clorofórmio}) = 80.720 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcule o volume molar, o volume molar ideal e o volume molar de excesso desta mistura.

4. A figura seguinte representa o diagrama de fases, a 15°C e 1 atm, da mistura ternária (nitrobenzeno + metanol + isoctano).



- 4.1 Misturaram-se 0.70 mol de isoctano, 0.11 mol de nitrometano e 0.19 mol de metanol a 15°C e 1 atm. Represente no diagrama o ponto correspondente a esta composição global. Quantas fases estão presentes, quais são as suas composições e quantidades relativas?
- 4.2 Quantas moles de nitrometano se devem adicionar à mistura anterior para se obter uma só fase líquida? Se adicionar 0.3 moles o que acontece ao sistema?
5. Uma mole de vapor de água inicialmente a 533.15K e $1.2708 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ foi expandida isotérmica e reversivelmente até $4.1886 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Supondo que o vapor de água se comporta como ideal, calcule:
- 5.1 O trabalho realizado pelo vapor de água.
 - 5.2 A variação de energia interna, de entalpia e de energia de Gibbs.
 - 5.3 O vapor trocou calor com o exterior? Se sim, qual o seu valor?
 - 5.4 A variação de entropia do sistema, da vizinhança e do universo.
 - 5.5 Se a expansão tivesse sido feita irreversivelmente, qual seria o trabalho realizado pelo vapor de água? Qual a variação de entropia do sistema, da vizinhança e do universo?