

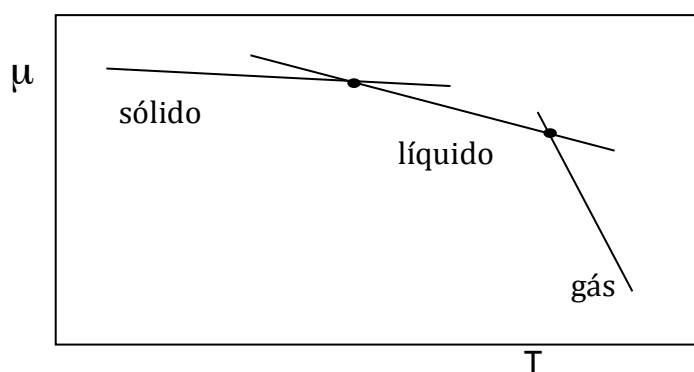


## TERMODINÂMICA QUÍMICA

1º exame (questões 1-7) - 2º teste (questões 1-5)

9 de Janeiro de 2018

1. No gráfico seguinte está representada a variação do potencial químico,  $\mu$ , de uma substância pura com a temperatura, a pressão constante.

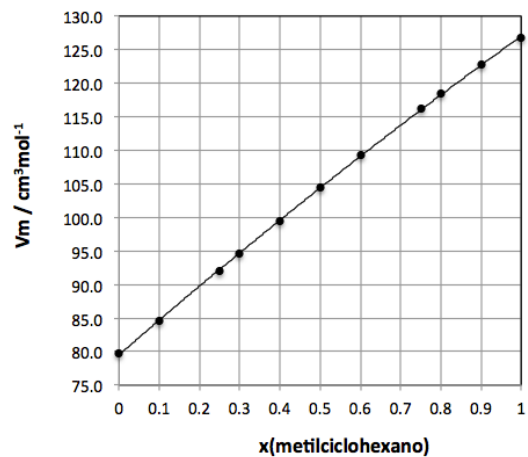


- 1.1 Justifique o declive relativo das várias linhas. O que representam os pontos de intersecção assinalados?
- 1.2 Usando o gráfico, explique como a adição de um segundo componente ao líquido, baixa a sua temperatura de fusão e aumenta a sua temperatura de ebulição.
- 1.3 Mostre que esta diminuição da temperatura de fusão pode ser traduzida por

$$\ln x_A = - \left( \frac{\Delta H_{fus,A}^0}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus,A}} \right)$$

2. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) sólido, conhecido como “gelo seco”, encontra-se em equilíbrio com o seu vapor a 1 atm à temperatura de 194.7K.
- 2.1 Calcule a pressão de vapor do  $\text{CO}_2$  sólido à temperatura do seu ponto triplo, 216.8K.  $\Delta H_{sub}(\text{CO}_2) = 25.23 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- 2.2 A solubilidade do  $\text{CO}_2$  gasoso em água, a 25°C e à pressão parcial de  $\text{CO}_2$  de 1 atm é  $x(\text{CO}_2) = 6.08 \times 10^{-4}$ . Calcule a constante de Henry do  $\text{CO}_2$  em água a 25°C e a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na água de uma garrafa de água gaseificada, à pressão parcial de  $\text{CO}_2$  de 2.5 atm e 25°C.

3. No gráfico seguinte estão representados os volumes molares de misturas binárias de metilciclohexano e acetato de metilo a 25°C, em função da fracção molar de metilciclohexano.

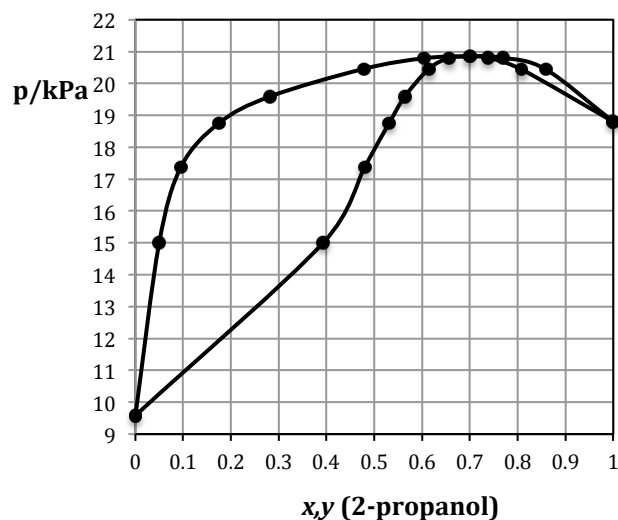


- 3.1 Represente no gráfico a linha que traduziria os volumes molares se a mistura tivesse comportamento ideal.

- 3.2 Os volumes molares do metilciclohexano puro, do acetato de metilo puro e da mistura equimolar são, respetivamente, 126.75 cm³ mol⁻¹ e 79.74 cm³ mol⁻¹ e 104.43 cm³ mol⁻¹. Calcule o volume molar ideal e o volume molar de excesso da mistura equimolar.

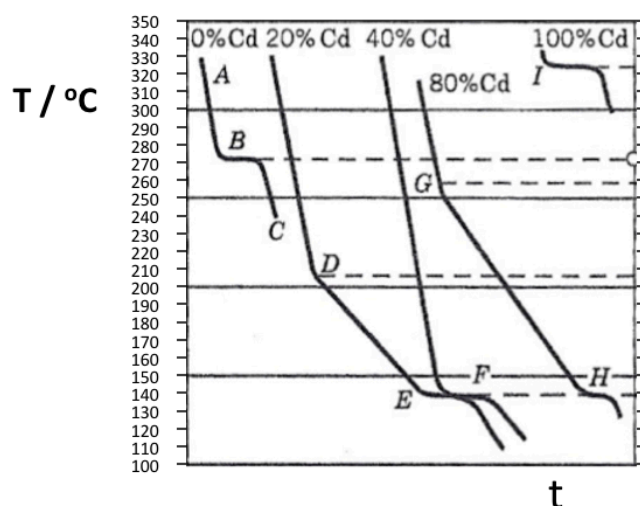
- 3.3 Assinale no gráfico os volumes molares parciais dos dois componentes na mistura equimolar.

4. Os dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura (água + 2-propanol) a 45°C são apresentados na tabela seguinte e representados no diagrama de fases p(x,y) da figura.



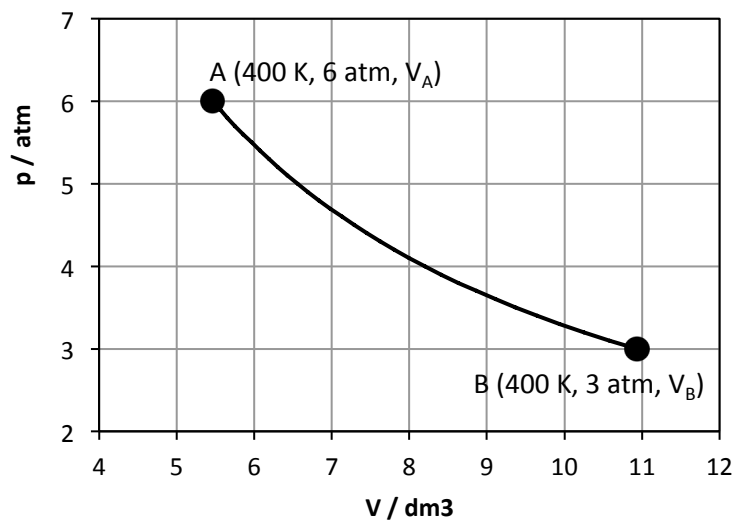
x(2-propanol)	y(2-propanol)	p / kPa
0	0	9.58
0.05	0.39	15.00
0.10	0.48	17.38
0.18	0.53	18.76
0.28	0.56	19.59
0.48	0.61	20.46
0.61	0.66	20.79
0.77	0.74	20.81
0.86	0.81	20.44
1	1	18.80

- 4.1 Identifique as várias zonas, linhas e pontos característicos do diagrama.
- 4.2 Sem realizar cálculos, represente no diagrama as linhas que traduziriam o comportamento da mistura se esta fosse ideal. Qual seria a pressão da mistura líquida equimolar? Qual seria a composição da fase gasosa em equilíbrio? A mistura apresenta desvios positivos ou negativos à lei de Raoult?
- 4.3 Uma mistura de composição total  $x(2\text{-propanol}) = 0.3$  é colocada a  $45^\circ\text{C}$  e  $15\text{kPa}$ . Quantas fases apresenta o sistema, quais as suas composições e quantidades relativas?
- 4.4 Relativamente à mistura líquida de fracção molar  $x(2\text{-propanol}) = 0.28$ , calcule os coeficientes de actividade dos dois componentes e a energia de Gibbs molar de excesso ( $G_m^E$ ).
5. A figura seguinte apresenta um conjunto de curvas de arrefecimento obtidas para o sistema Bi-Cd, à pressão atmosférica, para as diferentes percentagens mássicas de cádmio indicadas.



- 5.1 Construa o diagrama de fases sólido-líquido desta mistura sabendo que os dois sólidos são totalmente imiscíveis. Identifique as várias zonas do diagrama de fases.
- 5.2 Considere uma mistura com 80% (m/m) de Cádmio a  $200^\circ\text{C}$ . Diga quais as fases em equilíbrio, respectivas composições e quantidades relativas.
- 5.3 Sabendo que uma mistura de fracção molar 0,9 em cádmio solidifica a  $277^\circ\text{C}$ , estime a entalpia de fusão do cádmio, supondo que esta forma misturas ideais com bismuto.

6. Uma mole de um gás ideal foi expandida isotérmica e reversivelmente de um estado inicial A até ao estado final B, como se representa no diagrama seguinte.



- 6.1 Se a expansão tivesse sido levada a cabo adiabaticamente até à mesma pressão final, qual seria a temperatura e volume do estado final, C. Represente esta transformação no diagrama PV.

- 6.2 Calcule o trabalho realizado pelo gás, o calor trocado, a variação de energia interna, de entalpia, de entropia e de energia de Gibbs, nas duas transformações.

7. Um bloco de cobre com 63.5g, inicialmente a  $200^\circ\text{C}$ , arrefece espontânea e irreversivelmente quando colocado ao ar a  $20^\circ\text{C}$ . Calcule a variação de entropia do sistema, da vizinhança e do universo nessa transformação.

$$C_p (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 11.64 + 6.28 \times 10^{-3} T \quad M (\text{Cu}) = 63.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$