

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar} \quad 1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar} \quad H = U + PV \quad A = U - TS$$

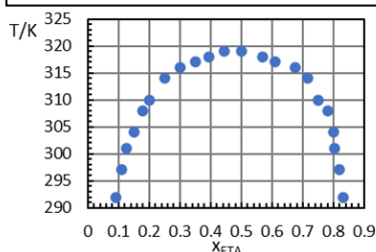
$$G = H - TS \quad dG = -SdT + VdP \quad \alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P \quad \kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T \quad (\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P = V(1 - \alpha_P T) \quad \mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H$$

$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m) \quad \Pi = -(RT/V_{m,A}) \ln x_A \quad \Pi = RT [i] \text{ (sol. diluída)} \quad \ln x_A = (\Delta_{fus,A} H/R) (1/T_{fus,A} - 1/T_{fus}) \quad \Delta_{fus} T = K_{fusA} m_i$$

$$K_{fusA} = M_A R T_{fusA}^2 / \Delta_{fusA} H \quad (M_A \text{ em kg mol}^{-1}) \quad \ln x_A = (-\Delta_{vap,A} H/R) (1/T_{vap,A} - 1/T_{vap}) \quad \Delta_{vap} T = K_{vapA} m_i \quad K_{vapA} = M_A R T_{vapA}^2 / \Delta_{vapA} H \quad (M_A \text{ em kg mol}^{-1})$$

$$(\partial \ln k_i / \partial T)_P = -\Delta_{sol,i} H^\circ / (RT^2) \quad (\partial \ln k_i / \partial P)_T = V_{m,i}^\infty / (RT) \quad \ln \gamma_{i,i} = [\partial (G^E/RT) / \partial n_i]_{T,P,n_j} \quad \ln x_i = (\Delta_{fus,i} H/R) (1/T_{fus,i} - 1/T)$$

$$\ln x_i = (\Delta_{sol,i} H/R) (1/T_{fus,i} - 1/T) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\partial \ln K / \partial T)_P = \Delta H^\circ / (RT^2) \quad (\partial \ln K / \partial P)_T = -\Delta V^\circ / (RT) \quad \ln \phi = \int_0^P [(z-1)/P] dP$$



1. Na figura representa-se o diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema etanol(ETA) + ciclohexano(CIC) a 1 bar. **a)** Mistura-se ETA e CIC a 310 K e deixa-se repousar até se atingir o equilíbrio. Calcule a composição global da mistura, sabendo que é de 0.5 a razão molar entre as quantidades da fase mais rica em ETA e da fase mais rica em CIC. **b)** Esboce o diagrama de equilíbrio líquido-vapor T-x,y do sistema ETA + CIC a 1 bar, sabendo que exhibe desvios positivos à Lei de Raoult e tem um azeótropo para $x_{ETA} = 0.46$ (a 1 bar, $T_{vap,ETA} = 353.5 \text{ K}$ e $T_{vap,CIC} = 351.08 \text{ K}$). **(4.5 val)**

2. a) A 25 °C, a solubilidade do fenol sólido em água é $x_{fenol} = 0.075$. Calcule $\gamma_{l, fenol}$ em água a 25 °C, e comente a sua resolução. **b)** Tome para a solubilidade do fenol sólido em água, para formar uma solução líquida diluída ideal, o valor $x_{fenol} = 0.693$ a 25 °C, e calcule a entalpia de dissolução do fenol líquido numa grande quantidade de água. **(5 val)** $\Delta_{fus} H (\text{fenol}) = 11.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ $T_{fus} (\text{fenol}) = 40.8 \text{ °C}$

3. Num reactor vazio introduz CO_2 e H_2 gasosos de forma a realizar a reacção de Sabatier: $\text{CO}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$. No equilíbrio a 800 K e 50 bar, a pressão parcial de H_2 é de 6.8 bar e as pressões parciais de CO_2 e CH_4 são iguais. A esta temperatura, o valor da constante de equilíbrio é de 0.126. **a)** Calcule as fracções molares de todas as espécies no equilíbrio. **b)** Sabendo que ΔH° para a reacção é de $-188.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 800 K, calcule ΔS° a 25 °C. **c)** Imagine que queria calcular a composição da mistura reaccional no equilíbrio, a 800 K e 100 bar. Como procederia? Justifique. **(6 val)** **Equação de estado para os componentes gasosos: $z = 1 + BP/RT$**

	$C_{p,G} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$B / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$\text{CO}_2 (\text{g})$	35	7.7
$\text{H}_2 (\text{g})$	29.2	16.2
$\text{CH}_4 (\text{g})$	36.8	34.1
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	34.1	-40.7

4. a) Calcule a actividade da espécie $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ numa solução aquosa de concentração $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$ em $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ e $0.006 \text{ mol kg}^{-1}$ em CaCl_2 , a 25 °C. Utilize a lei limite de Debye-Hückel para o coeficiente de actividade iónica médio do electrólito: $\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$, em que $I = 0.5 \sum m_i z_i^2$. **b)** Qual é a condição limite a que deve obedecer o coeficiente de actividade iónica médio, e o que significam os desvios a essa condição limite? **(4.5 val)**