

TEQB – Resolução dos Exercícios

Felipe B. Pinto 61387 – MIEQB

28 de novembro de 2022

Conteúdo

I Exercícios	2	II Exercícios	21
Questão 1	2	Questão 10	21
Def 1	5	Questão 11	23
Questão 2	7	Questão 15	30
Questão 3	9	Questão 16	31
Questão 4	10	Questão 17	32
1	11	Def 1	33
Def 2 Energia de Helmholtz	11	Questão 18	33
2	11	Questão 19	38
3	12	III Exercícios	39
Questão 5	12	Questão 21	39
Questão 6	15	Questão 22	41
Questão 7	16	Questão 23	44
Questão 8	18	Questão 24	45
Questão 9	19	Questão 29	46
Def 3	20		

I – Exercícios

Questão 1

1 mol de um gás perfeito, inicialmente a 25 °C e 1 bar, sofre uma expansão. No estado final, $T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 0.5$ bar.

Q1 a.

Calcule o trabalho de expansão posto em jogo quando o processo se dá seguindo dois percursos diferentes:

(i)

Processo reversível a T constante

$$\begin{aligned}
 w_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}} &= w_{(1 \rightarrow 0.5) \text{ E5Pa}} = - \int_{Vol_1}^{Vol_2} p_{ext} \, dvol = - \int_{Vol_1}^{Vol_2} p \, dvol = \\
 &= - \int_{Vol_1}^{Vol_2} \left(\frac{nRT}{vol} \right) \, dvol = -nRT \int_{Vol_1}^{Vol_2} \frac{dVol}{Vol} = -nRT \ln \frac{Vol_2}{Vol_1} \\
 &= -nRT \ln \frac{nRT/p_2}{nRT/p_1} = \\
 &= -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \cong -(1) * (8.314) * (25 + 273.15) * \ln \frac{1 \text{ E5}}{0.5 \text{ E5}} \cong -1.718 * 10^3
 \end{aligned}$$

(ii)

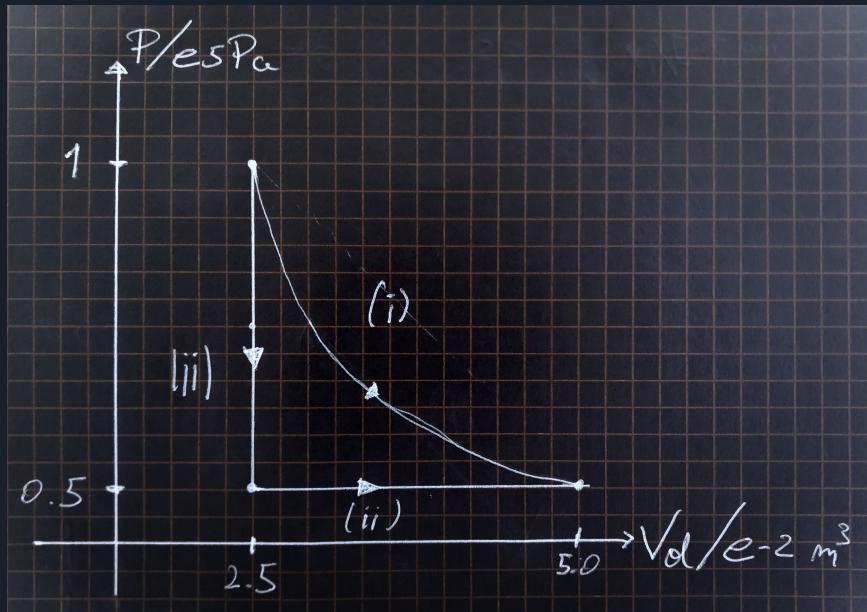
processo irreversível, mediante alívio súbito da pressão exterior para 0.5 bar, seguida de expansão do gás contra essa pressão.

$$\begin{aligned} w_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}} &= w_{(1 \rightarrow 0.5) \text{ E5Pa}} = - \int p_{ext} dV = -p_{ext} \int dV = -p_2 \Delta V = \\ &= -p_2 (Vol_2 - Vol_1) = -p_2 \left(\left(\frac{n R T}{p_2} \right) - \left(\frac{n R T}{p_1} \right) \right) = \\ &= -n R T \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right) \cong -(1) (8.314) (25 + 273.15) \left(1 - \frac{0.5 \text{ E5}}{1 \text{ E5}} \right) \cong \\ &\cong -1.239 * 10^3 \end{aligned}$$

Q1 b.

Represente ambas as transformações num diagrama $P \times V$.

$$\begin{aligned} Vol_i &= \frac{nRT}{p_i} = \frac{(1)(8.314)(25 + 273.15)}{p_i} \cong \frac{2.479 * 10^3}{p_i} \Rightarrow \\ \Rightarrow & \begin{cases} Vol_1 \cong 2.479 * 10^3 / 1 \text{ E 5} = 24.790 * 10^{-3} \\ Vol_2 \cong 2.479 * 10^3 / 0.5 \text{ E 5} \cong 49.579 * 10^{-3} \end{cases} \end{aligned}$$



Q1 c.

Calcule ΔU e Q para as alineas a.i e a.ii.

(i)

ΔU de um gás perfeito depende apenas da temperatura

$$\Delta U_{(i)} = \Delta U_{(ii)} = 0$$

(ii)

$$Q = \Delta U - W = -W \implies \begin{cases} Q_{(i)} = 1.718 * 10^3 \\ Q_{(ii)} = 1.239 * 10^3 \end{cases}$$

Def 1

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} n C_{Vol} \Delta T$$

- Gás perfeito
- Independe da variação (ou não?) do volume

Q1 d.

Deduza as expressões para ΔU e ΔH associados a cada um dos passos do percurso a.II

(i)

$$\Delta U_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, Vol_1 \rightarrow Vol_2} = 0 \text{ (Temperatura constante)}$$

$$\begin{aligned}\Delta U_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, Vol_1} &= Q + W = Q_v - \int P_{ext} dv = Q_v - (0) = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT = \\ &= n C_v \Delta T \Big|_{T_1}^{T_2} = n C_v (T_2 - T_1) = n C_v \left(\frac{P_2 V_1}{n R} - T_1 \right) = C_v \left(\frac{P_2 V_1}{R} - n T_1 \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U_{0.5\text{bar}, (Vol_1 \rightarrow Vol_2)} &= \Delta U_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, Vol_1 \rightarrow Vol_2} - \Delta U_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, Vol_1} = \\ &= 0 - C_v \left(\frac{P_2 V_1}{R} - n T_1 \right)\end{aligned}$$

(ii)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT \implies$$

$$\implies \Delta H_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, (Vol_1 \rightarrow Vol_2)} = 0 \text{ (Temperatura constante)}$$

$$\begin{aligned}\implies \Delta H_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}} &= \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = n C_p \Delta T \Big|_{T_1}^{T_2} = n C_p \left(\frac{P_2 V_1}{n R} - T_1 \right) = \\ &= C_p \left(\frac{P_2 V_1}{R} - n T_1 \right)\end{aligned}$$

$$\implies \Delta H_{0.5\text{bar}, (Vol_1 \rightarrow Vol_2)} = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = C_p \left(n T_1 - \frac{P_2 V_1}{R} \right)$$

Nota: Apenas para gases perfeitos (C_V e C_p constantes)

Questão 2

Um mol de um gás perfeito, inicialmente à pressão de 8 bar e à temperatura de 140 °C, é expandido adiabaticamente contra a atmosfera, até se estabelecer o equilíbrio de pressões. Tome $C_v = 5/2 R$ para o gás e calcule ΔU e ΔH para a transformação.

Adiabático: Sem troca de calor, Não ha variação de entropia, processo termodinâmico reversível

(i)

$$\Delta U$$

$$\Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}} =$$

$$\begin{aligned} &= \int_{T_1}^{T_2} n C_V \, dT = n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_V \Delta T \Big|_{T_1}^{T_2} = n C_V (T_2 - T_1) = \\ &= Q + W = W = - \int_{Vol_1}^{Vol_2} P_{ext} \, dVol = -P_{ext} \int_{Vol_1}^{Vol_2} dVol = \\ &= -P_2 \Delta Vol \Big|_{Vol_1}^{Vol_2} = -P_2 (Vol_2 - Vol_1) = P_2 (Vol_1 - Vol_2) = \\ &= P_2 \left(\frac{n R T_1}{P_1} - \frac{n R T_2}{P_2} \right) = n R \left(T_1 \frac{P_2}{P_1} - T_2 \right) \implies \\ &\implies \Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}} = n R \left(T_1 \frac{P_2}{P_1} - \left(\frac{\Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}}}{n(R5/2)} + T_1 \right) \right) \implies \\ &\implies \Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}} = \frac{5}{7} R n T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \cong \\ &\cong \frac{5}{7} (8.314) (1) (140 + 273.15) \left(\frac{1.01 \text{ E } 5}{8 \text{ E } 5} - 1 \right) \cong -2.144 * 10^3 \end{aligned}$$

(ii)

 ΔH

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}} &= \int_{T_1}^{T_2} n C_p \, dT = n C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = n (C_V + R) \left. \Delta T \right|_{T_1}^{T_2} = \\
 &= n (C_V + R) (T_2 - T_1) = n ((R 5/2) + R) \left(\left(\frac{\Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}}}{n (R 5/2)} + T_1 \right) - T_1 \right) = \\
 &= n R \frac{7}{2} \left(\frac{\Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}}}{n (R 5/2)} \right) = \Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}} \frac{7}{5} \cong \\
 &\cong (-2.144 * 10^3) \frac{7}{5} 8.314 \cong -3.001 * 10^3
 \end{aligned}$$

Questão 3

Um mol de um gás perfeito, inicialmente à pressão de 8 bar e à temperatura de 140 °C, é expandido a diabaticamente até à pressão de 1 bar. Tome $C_V = 5/2 R$ para o gás e calcule ΔU e ΔH para a transformação.

Nota: Para verificarmos qual caminho será percorrido podemos usar a seguinte equação

$$\Delta(P \text{Vol}^\gamma) = 0 \quad \gamma = C_p/C_v$$

(i)

$$\Delta U$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= n R \frac{5}{2} (T_2 - T_1) = n R \frac{5}{2} \left(\frac{P_2 V_2}{n R} - T_1 \right) = \\ &= n R \frac{5}{2} \left(\frac{P_2 \left(V_1 \sqrt[7]{P_1/P_2} \right)}{n R} - T_1 \right) = \\ &= n R \frac{5}{2} \left(\frac{P_2 (n R T_1 / P_1) (P_1/P_2)^{5/7}}{n R} - T_1 \right) = n R \frac{5}{2} T_1 \left((P_2/P_1)^{2/7} - 1 \right) = \\ &= (1) (8.314) \frac{5}{2} (140 + 273.15) \left((1 \text{ E } 5/8 \text{ E } 5)^{2/7} - 1 \right) \cong -3.847 * 10^3\end{aligned}$$

(ii)

$$\Delta H$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= n R \frac{7}{2} (T_2 - T_1) = n R \frac{7}{2} \left(T_1 (P_2/P_1)^{2/7} - T_1 \right) = \\ &= n R \frac{7}{2} T_1 \left((P_2/P_1)^{2/7} - 1 \right) = \\ &= (1) (8.314) \frac{7}{2} (140 + 273.15) \left((1 \text{ E } 5/8 \text{ E } 5)^{2/7} - 1 \right) \cong -5.386 * 10^3\end{aligned}$$

Questão 4

Exalar ar durante o processo de respiração envolve empurrar o ar contra a pressão atmosférica. Um adulto médio exala cerca de 0.5 dm^3 de ar quando expira. Imagine que o ar exalado é admitido num cilindro fechado com um êmbolo, e desloca o êmbolo de 0.5 dm^3 contra a atmosfera.

Q4 a.

Calcule o trabalho associado ao processo.

$$w = - \int P_{ext} \, dV = -P_{ext} \Delta V \cong -1.01 \times 10^5 \text{ Pa} * 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -50.5 \text{ J}$$

Q4 b.

Se um trabalho equivalente fosse utilizado para elevar um garrafão de água de 7 L, a que altura seria possível elevar o garrafão?

$$w = \int \vec{F} \cdot \vec{dd} = m g \Delta H \implies \Delta H = \frac{50.5}{7 * 9.807} \cong 735.652 * 10^{-3}$$

1

Em processos espontâneos:

$$\Delta S_{tot} > 0$$

Critério de espontaneidade.

$$dq_{rev} > dq_{irrev}$$

Desigualdade de Clausius

$$\begin{aligned} T \, dS &> dq_{irrev} \\ T \, dS &\geq dq \end{aligned}$$

Def 2 Energia de Helmholtz

$$A \equiv U - TS$$

2

$$dA \leq dw$$

$$\begin{aligned} A \equiv U - TS \implies dA &= dU - T \, dS - S \, dT = dq + dw - T \, dS - S \, dT \implies \\ \implies dq &= dA - dw - T \, dS \leq T \, dS \implies dA \leq dw \end{aligned}$$

3

$$dG \leq dw_{adia}$$

$$\begin{aligned}
 G = H - TS &\implies dG = dH - dTS = dU + dPV - T dS - S dT = \\
 &= dq + dw + P dV + V dP - T dS - S dT = \\
 &= dq + dw + P dV + V dP - T dS \\
 w = w_{adia} + w_{exp} &= w_{adia} - \int P_{ext} dV \implies dw = dw_{adia} - p dV \implies \\
 \implies dG &= dq + dw_{adia} - p dV + P dV + V dP - T dS = dq + dw_{adia} - T dS \implies \\
 \implies dq &= dG - dw_{adia} + T dS \leq T dS \implies dG \leq dw_{adia}
 \end{aligned}$$

Conclusão $\Delta G \equiv f()$ energia livre, do que? Do w de expansão que muitas vezes não é relevante

ΔG nos dá o w maximo exceto o trabalho de expanão associado ao processo a T e P constantes do sistema fechado.

3.1

Se so for possível trabalho expansivo $dw_{adia} = 0 \implies dG \leq 0$ Em sistema fechado a T e P constantes, com apenas trabalho expansivo possí-vel o processo evoluem espontanea no sentido de minimizar G . no equí-líbrio: G é constante

Questão 5

Um recipiente de 0.5 m^3 contém 2 mol de um gás perfeito a 300 K . Imagine que o gás sofre uma expanção até ocupar um volume total de 5.0 m^3 .

Q5 a.

Calcule $\Delta U, Q, W, \Delta S$ e ΔS_{tot} envolvidos na expansão, na situação em que a mesma é realizada reversivelmente a T envolvidos na expansão, na situação em que a mesma é realizada reversivelmente a T constante.

$$\begin{aligned}\Delta U = Q + W = 0 \implies Q = -W &= \int P_{Ext} dv = \int P dv = \int \frac{n R T}{V} dv = \\ &= n R T \int \frac{dV}{V} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 * 8.314 * 300 * \ln \frac{5}{0.5} \text{ J} \cong -11.486 * 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

(i)

Entropia (ΔS)

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = T^{-1} \int dq = \frac{Q}{T} \cong \frac{11.486 * 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} \cong 38.287 \text{ J K}^{-1}$$

Q5 b.

Calcule os valores de ΔU , Q , W , ΔS e ΔS_{total} quando o gás vai do mesmo estado inicial ao mesmo estado final irreversivelmente, da forma lustrada na figura nesse caso o gás expande por remoção súbita de uma parede móvel que o separa de um recipiente de 4.5 m^3 sob vácuo

(i)

Energia intérna

$$\Delta U = 0$$

Nota: Estado incial = a final, por manter mesma temperatura não varia a energia interna

(ii)

Trabalho e Calor

$$Q = -W = \int P_{ext} dV = 0$$

(iii)

Entalpia ΔS

A variação de entalpia é igual ao valor anterior.
sistema começa e acaba no mesmo estado a

$$\Delta S \cong 38.287 \text{ J K}^{-1} \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{viz} = 0$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz} \cong 38.287 \text{ J K}^{-1} \text{ J K}^{-1}$$

Questão 6

Considere que submete 1 mol de um gás perfeito ($C_v = 5/2 R$) ao processos reversível esquematizado.

1. 57°C

2. 11.5 dm^3

3. 17.0°C

4. $1.2 \text{ bar}, 22.1^\circ\text{C}$

$1 \rightarrow 2$ P constante

$2 \rightarrow 3$ T constante

$3 \rightarrow 4$ Adiabático

Q6 a.

Calcule o trabalho e o calor postos em jogo em cada um dos percursos $1 \rightarrow 2$ e $2 \rightarrow 3$.

(i)

$1 \rightarrow 2$

$$Q_p = \int n C_p \, dT = n C_v R \Delta T = 1 * \frac{7}{2} * 8.314 (17.0 - 57.0) \cong -1.164 * 10^3$$

$$W = \Delta U - Q$$

(ii)

$2 \rightarrow 3$

$$-Q = w = - \int P_{ext} \, dV = - \int p \, dV = - \int \frac{n R T}{V} \, dV = -n R T \log \frac{V_3}{V_2}$$

Q6 b.

Calcule ΔH para o percurso $1 \rightarrow 4$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 4} = \int_1^4 n C_p \, dt = n C_p \, \Delta t = 1 * 3.5 * \left(\frac{12 * 22.1}{1 * 0.08314} - 330.15 \right) \cong -321 \text{ J}$$

Q6 c.

Calcule ΔS para o percurso $4 \rightarrow 1$.

$$\Delta S_{4 \rightarrow 1} = \int_4^1 \frac{n C_v}{T} \, dT + n R \ln \frac{V_1}{V_4} = \int_4^1 \frac{n C_v}{T} \, dT + n R \ln \frac{P_4}{P_1}$$

Q6 d.

Imagine uma forma irreversível de ir do estado 2 ao estado 3, e calcule o trabalho e ΔU associados.

Comente o resultado.

Questão 7

Q7 a.

Calcule a variação de energia interna associada à passagem de 5 mol de metanol do estado (20 °C, liq, 1 bar) ao estado (80 °C, gas, 1 bar)

$$\begin{aligned}\Delta H_{(20 \rightarrow 80)^{\circ}\text{C}} &= \sum \Delta H = \int_{20}^{64.65} n C_p \, dT + n \Delta H_{vap} + \int_{64.65}^{80} n C_p \, dT = \\ &= 5 * 80(64.65 - 20) + 5 * 37.6 \times 3 + 5 * 48 * (80 - 64.65) \cong 209.544 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta V_{l \rightarrow g} = \frac{5 * 0.08314 * (80 + 273.15)}{1} - 5 * \frac{1}{0.792} * 32 \times 10^{-3} \cong 146.602$$

$$\Delta U \cong 209.544 * 10^3 - 1 \times 5 * 146.602 * 10^{-3} \cong 194.884 * 10^3$$

Q7 b.

Calcule a entropia molar do metanol sólido a -97.55 °C e 1 bar.

- $C_{\rho,l} = 80 \text{ J/Kmol}$
- $\Delta H_{l \rightarrow g, 64.65^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}} = 37.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $C_{\rho,g} = 48 \text{ J/Kmol}$
- $\rho_{liq} = 0.792 \text{ g/cm}^3$
- $\text{CH}_3\text{OH} = 32 \text{ g mol}^{-1}$
- $\Delta H_{l \rightarrow g, -97.55^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}} = 3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $S(g, 80^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = 247.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i$$

$$\int \frac{n C_p \, dT}{T} = n C_p \int \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\int \frac{dH}{T} \dots$$

Questão 8

Calcule o trabalho máximo associado à condensação da água a 1.01 bar e 100 °C

- $\Delta H_{vap, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}} = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \max w &= \Delta A_{gs \rightarrow liq} = \Delta U - \Delta T S = \Delta H - P \Delta V - T \Delta S = -P \Delta V = \\ &= -P(V_{liq} - V_{gas}) \wedge V_{gs}/n = \frac{RT}{P} \cong \frac{8.314 \times 10^{-2} * 373.15}{1.01} \cong 30.718 \text{ cm}^3/\text{mol} \wedge \\ &\wedge V_{liq} \rightarrow 0 \implies \max w \cong -1.01 * (-30.718 \times 10^{-3}) \cong 310.254 \end{aligned}$$

Questão 9

Um gás perfeito ($C_V = R/5/2$) realiza o ciclo reversível 1-2-3-4-1 representado na figura. Calcule:

Dados

- 1→2, 3→4: isotérmicos
 - 1. 0.5 dm^3
 - 2. $6.2 \text{ bar}, 5.0 \text{ dm}^3, 100^\circ\text{C}$
 - 3. 10.8 dm^3
- 2→3, 4→1: Adiabáticos
 - 4. $S = 175 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Q9 a.

A pressão do gás em 3.

Nota Se não for gás perfeito ex: líquido, sólido... Para dar conta de 1 percurso alvo, combinar passos a T e P constante

$$\Delta H - \int n C_p dt : \Delta P = 0$$

Mas nós ...

$$\begin{aligned}\Delta P = 0 \implies \Delta H &= \int \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = \int C_P dT \\ \Delta P = 0 \implies \Delta S &= \int \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = \int C_P \frac{dT}{T}\end{aligned}$$

Def 3

Coeficiente de expansão a pressão constante

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha_P V$$

$$dG = -S dT + V dP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial (\frac{\partial G}{\partial T})_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)_P = n \left(\frac{\partial (\frac{\partial G}{\partial P})_T}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V - \alpha_P V T = V(1 - \alpha_P T)$$

Q9 b.

O trabalho posto em jogo no percurso 2→3

Q9 c.

ΔG no percurso 4→1.

II – Exercícios

Questão 10

Suponha que submete 1 mol de uma data substância A ao seguinte processo a temperatura constante (200 K): compressão de (1→19.7)bar até um volume de 24.2 cm³/mol, compressão de (19.7→50)bar, Tome para a entalpia de vaporização a 19.7 bar o valor $\Delta H_{vap} = 27.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, assuma $\alpha_{P,liq} = 3.25 \text{ E} - 4 \text{ K}^{-1}$, e calcule as variações de entropia, entalpia e energia de Gibbs associadas ao processo.

(i)

Entalpia Compressão

$$\Delta H = \int n C_P \, dT = 0$$

(ii)

Entropia Compressão

$$\Delta S = \int \frac{n C_P \, dT}{T} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} = 1 * 8.314 * \ln \frac{1}{3.7} \cong -10.878$$

(iii)

Gibbs Compressão

$$\begin{aligned}\Delta G &= \int \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = \int V dP = \int n R T \frac{dP}{P} = n R T \ln \frac{P_2}{P_1} \cong \\ &\cong 1 * 8.314 * 200 \ln \frac{3.7}{1} \cong 2.176 * 10^3\end{aligned}$$

(iv)

Entalpia condensação

$$\begin{aligned}\Delta H_{cond} &= \int \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = \int V(1 - \alpha_P T) dP = \\ &= 24.2 \times 10^{-6} * (1 - 3.25 \times 10^{-4} * 200)(50 - 3.7) \times 10^{-5} \cong -27800 \text{ J}\end{aligned}$$

(v)

Entropia condensação

$$\Delta S_{cond} = \frac{\Delta H_{cond}}{T} = \frac{-27800}{200}$$

(vi)

Gibbs Condensação

$$\Delta G_{cond} = 0$$

Questão 11

Calcule ΔU , ΔH , ΔS e ΔG para as seguintes transformações

Q11 a.

Passagem de 20 g de água do estado (sólido, 0 °C, 1 atm), ao estado (gás, 110 °C, 1 atm)

(i)

 ΔH

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \begin{pmatrix} \Delta H_{(s \rightarrow l), 0^\circ\text{C}} \\ + \Delta H_{(l), (0 \rightarrow 100)^\circ\text{C}} \\ + \Delta H_{(l \rightarrow g), 100^\circ\text{C}} \\ + \Delta H_{(g), (100 \rightarrow 110)^\circ\text{C}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n * \Delta H_{fus, 0^\circ\text{C}, 1\text{atm}} \\ + n \int C_{p,(l)} dT \\ + n * \Delta H_{vap, 100^\circ\text{C}, 1\text{atm}} \\ + n \int C_{p,(g)} dT \end{pmatrix} = \\
 &= \frac{m}{M} \begin{pmatrix} \Delta H_{fus, 0^\circ\text{C}, 1\text{atm}} \\ + C_{p,(l)} \Delta T \\ + \Delta H_{vap, 100^\circ\text{C}, 1\text{atm}} \\ + C_{p,(g)} \Delta T \end{pmatrix} = \frac{20}{18} * \begin{pmatrix} 6.01 \text{ E } 3 \\ + 75(373.15 - 273.15) \\ + 40.7 \text{ E } 3 \\ + 36(383.15 - 373.15) \end{pmatrix} \cong \\
 &\cong 60.633 * 10^3
 \end{aligned}$$

(ii)

$$\Delta S$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \begin{pmatrix} \Delta S_{(s \rightarrow l), 0^\circ\text{C}} \\ + \Delta S_{(l), (0 \rightarrow 100)^\circ\text{C}} \\ + \Delta S_{(l \rightarrow g), 100^\circ\text{C}} \\ + \Delta S_{(g), (100 \rightarrow 110)^\circ\text{C}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n * \Delta H_{fus}/T_{fus} \\ + \int \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \\ + n * \Delta H_{vap}/T_{vap} \\ + \int \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \end{pmatrix} = \\
 &= \begin{pmatrix} n * \Delta H_{fus}/T_{fus} \\ + n \int C_{p,(l)} \frac{dT}{T} \\ + n * \Delta H_{vap}/T_{vap} \\ + n \int C_{p,(g)} \frac{dT}{T} \end{pmatrix} = \frac{m}{M} \begin{pmatrix} \Delta H_{fus}/T_{fus} \\ + C_{p,l} \ln \frac{100 + 273.15}{0 + 273.15} \\ + \Delta H_{vap}/T_{vap} \\ + C_{p,g} \ln \frac{110 + 273.15}{100 + 273.15} \end{pmatrix} = \\
 &= \frac{20}{18} \begin{pmatrix} 6.01 \times 3/(0 + 273.15) \\ + 75 \ln \frac{100 + 273.15}{0 + 273.15} \\ + 40.7 \times 3/(100 + 273.15) \\ + 36 \ln \frac{110 + 273.15}{100 + 273.15} \end{pmatrix} \cong 172.692
 \end{aligned}$$

(iii)

 ΔU

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta P V = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - P \left(\frac{n R T_f}{P} - n * \frac{M}{\rho} \right) = \\ &= \Delta H - n \left(R T_f - \frac{P M}{\rho} \right) = \Delta H - \frac{m}{M} \left(R T_f - \frac{P M}{\rho} \right) = \\ &= (60.633 * 10^3) - \frac{20}{18} \left(8.314 * (110 + 273.15) - \frac{(1.01 \text{ E } 5)(18)}{0.92 \text{ E } 6} \right) \cong 57.096 * 10^3\end{aligned}$$

(iv)

 ΔG

$$\begin{aligned}
\Delta G &= \Delta H - \Delta(T S) = \Delta H + T_i S_i - T_f S_f = \\
&= \Delta H + T_i \begin{pmatrix} n S_{(l), 25^\circ C} \\ + \Delta S_{(l), (25 \rightarrow 0)^\circ C} \\ + \Delta S_{(l \rightarrow s), 0^\circ C} \end{pmatrix} - T_f \begin{pmatrix} n S_{(l), 25^\circ C} \\ + \Delta S_{(l), (25 \rightarrow 100)^\circ C} \\ + \Delta S_{(l \rightarrow g), 100^\circ C} \\ + \Delta S_{(g), (100 \rightarrow 110)^\circ C} \end{pmatrix} = \\
&= \Delta H + T_i \begin{pmatrix} n S_{(l), 25^\circ C} \\ + \int n C_p(l) dT/T \\ + n(-\Delta H_{fus})/T_{fus} \end{pmatrix} - T_f \begin{pmatrix} n S_{(l), 25^\circ C} \\ + \int n C_p(l) dT/T \\ + n \Delta H_{vap}/T_{vap} \\ + \int n C_p(g) dT/T \end{pmatrix} = \\
&= \Delta H + \frac{T_i m}{M} \begin{pmatrix} S_{(l), 25^\circ C} \\ + C_p(l) \ln \frac{0 + 273.15}{25 + 273.15} \\ + -\Delta H_{fus}/T_{fus} \end{pmatrix} - \\
&\quad - \frac{T_f m}{M} \begin{pmatrix} S_{(l), 25^\circ C} \\ + C_p(l) \ln \frac{100 + 273.15}{25 + 273.15} \\ + \Delta H_{vap}/T_{vap} \\ + C_p(g) \ln \frac{110 + 273.15}{100 + 273.15} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (60.633 * 10^3) + \frac{(0 + 273.15)(20)}{(18)} \begin{pmatrix} 69.95 \\ +75 \ln \frac{0 + 273.15}{25 + 273.15} \\ +(-6.01 \times 3)/(0 + 273.15) \end{pmatrix} - \\
 &- \frac{(110 + 273.15)(20)}{(18)} \begin{pmatrix} 69.95 \\ +75 \ln \frac{100 + 273.15}{25 + 273.15} \\ +40.7 \times 3/(100 + 273.15) \\ +36 \ln \frac{110 + 273.15}{100 + 273.15} \end{pmatrix} \cong \\
 &\cong -10.591 * 10^3
 \end{aligned}$$

Q11 b.

Passagem de 20 g de água do estado (gás, 100 °C, 0.5 bar), ao estado (líquido, 100 °C, 50 bar).

(i)

 ΔH

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{20\text{gH}_2\text{O}, 100^\circ\text{C}, (g \rightarrow l), (0.5 \rightarrow 50)\text{bar}} &= \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{(g), (0.5 \rightarrow 1)\text{bar}} \\ + \Delta H_{(g \rightarrow l), 1\text{bar}} \\ + \Delta H_{(l), (1 \rightarrow 50)\text{bar}} \end{array} \right\} = \\
 &= \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ (gás pft a T cnt.)} \\ + n (-\Delta H_{vap}) \\ + \int \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} -n \Delta H_{vap} \\ + \int \left(vol - T \left(\frac{\partial vol}{\partial T} \right)_P \right) dP \end{array} \right\} = \\
 &= \left\{ \begin{array}{l} -n \Delta H_{vap} \\ + \int vol (1 - \alpha_P T) dP \\ \text{(assumimos liq pouco sensível a pressão)} \end{array} \right\} = \\
 &= \left\{ \begin{array}{l} -n \Delta H_{vap} \\ + \left(\frac{n M}{\rho} \right) (1 - \alpha_P T) \Delta P \end{array} \right\} = n \left\{ \begin{array}{l} -\Delta H_{vap} \\ + \left(\frac{M}{\rho} \right) (1 - \alpha_P T) \Delta P \end{array} \right\} \dots
 \end{aligned}$$

Questão 15

Calcula a pressão de vapor da água a 120°C ($\Delta H_{vap}(100^\circ\text{C}, 1\text{ atm}) = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= T^{-1} \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T(V_{m,g} - V_{ml})} \cong \frac{\Delta H_m}{TV_{m,g}} \cong \frac{\Delta H_m}{T(RT/P)} = \frac{P \Delta H_m}{RT^2} \implies \\ \implies \int \frac{dP}{P} &= \Delta \ln P = \ln P_g/P_l = \\ = \int \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT &= \frac{\Delta H_m}{R} \int \frac{dT}{T^2} = \frac{P \Delta H_m}{R} \Delta(-T^{-1}) \implies \\ \implies P_g &\cong P_l \exp\left(\frac{\Delta H_m}{R}(T_l^{-1} - T_g^{-1})\right) = \\ = 1.01 * 10^5 \exp\left(\frac{40.7 * 10^3}{8.314} &\left((100 + 273.15)^{-1} - (120 + 273.15)^{-1}\right)\right) \cong \\ \cong 196.854 * 10^3 \text{ Pa} &\end{aligned}$$

Questão 16

Calcule a temperatura de fusão da água a 500 bar.

- $\rho_L = 1 \text{ g/cm}^3$

- $\Delta H_{fus}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$

- $\rho_S = 0.92 \text{ g/cm}^3$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= T^{-1} \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \implies \int dP = \Delta P = \int \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \frac{dT}{T} \cong \\ &\cong \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \int \frac{dT}{T} = \frac{\Delta H_m}{\Delta 18/\rho} \Delta \ln(T) = \frac{\Delta H_m}{18(\rho_l^{-1} - \rho_s^{-1})} \ln \frac{T_s}{T_l} \implies \\ &\implies T_l = T_g \exp \left(\frac{\Delta P 18(\rho_l^{-1} - \rho_s^{-1})}{\Delta H_m} \right) \cong \\ &\cong 273.15 \exp \left(\frac{(500 - 1.01) * 10^5 18((10^6)^{-1} - (0.92 * 10^6)^{-1})}{6.01 * 10^3} \right) = \\ &= 273.15 \exp \left(\frac{(500 - 1.01) 18(1 - (0.92)^{-1})}{6.01} * 10^{-4} \right) \cong 269.623 \text{ K} \end{aligned}$$

Questão 17

À temperatura de 0.01 °C, o gelo absorve 333.5 J g⁻¹ durante a fusão e a água líquida absorve 2490 J g⁻¹ na vaporização. A 0.01 °C, a pressão de vapor tanto do gelo como da água líquida é de 611 Pa. Estime os valores da derivada $\frac{dP}{dT}$ para a vaporização e para a sublimação da água a esta temperatura.

(i)

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{vap} &= \frac{\Delta H_{vap,m}}{T \Delta V_{vap}} = \frac{\Delta H_{vap} M}{T (V_g - V_l)} \cong \frac{\Delta H_{vap} M}{T (V_g)} = \frac{\Delta H_{vap} M}{T \left(\frac{RT}{P} \right)} = \\ &= \frac{\Delta H_{vap} M P}{T^2 R} = \frac{2490 * 18 * 611}{(0.01 + 273.15)^2 * 8.314} \cong 44.141 \end{aligned}$$

(ii)

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{sub} &= \frac{\Delta H_{sub,m}}{T \Delta V_{sub}} = \frac{\Delta H_{fus,m} + \Delta H_{vap,m}}{T (V_g - V_s)} \cong \frac{M(\Delta H_{fus,g} + \Delta H_{vap,g})}{T V_g} = \\ &= \frac{M(\Delta H_{fus,g} + \Delta H_{vap,g})}{T \frac{RT}{P}} = \frac{M(\Delta H_{fus,g} + \Delta H_{vap,g}) P}{R T^2} = \\ &= \frac{18(2490 + 333.5) * 611}{(0.01 + 273.15)^2 * 8.314} \cong 50.053 \end{aligned}$$

Def 1

Aproximações

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \implies$$

$$\stackrel{\text{vap, sub, 2 approx}}{\implies} \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \stackrel{\text{3a Approx}}{\implies} \Delta \ln P = -\frac{\Delta H}{R} + \Delta T^{-1}$$

$$\stackrel{\text{fus, 1 approx}}{\implies} \Delta P = \frac{\Delta H}{\Delta V} \Delta \ln T$$

Questão 18

As curvas de vaporização e sublimação de uma dada substância A a temperaturas não muito afastadas do ponto triplo obedecem às equações I e II, respectivamente, com P/Pa e T/K .

$$I : \ln P = 22.403 - 2045.5/T$$

$$II : \ln P = 24.049 - 2308.2/T$$

- $C_{p,S} = 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $C_{p,L} = 56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $C_{p,G} = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $V_{m,S} = 33.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- $V_{m,L} = 35.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- $\alpha_{p,L} = 4.25 \times 10^{-4} \text{ K}$

Q18 a.

Calcule a pressão de fusão da substância A a 166 K.

$$\begin{aligned} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{fus} &= \frac{\Delta H_{fus}}{T \Delta V} = \frac{\Delta H_{sub} - \Delta H_{vap}}{T (\Delta V_l - \Delta V_s)} = \frac{\Delta H_{sub} - \Delta H_{vap}}{T (\Delta V_l - \Delta V_s)} \implies \\ \implies \int dP &= \Delta P = \int \frac{\Delta H_{sub} - \Delta H_{vap}}{T (\Delta V_l - \Delta V_s)} dT = \frac{\Delta H_{sub} - \Delta H_{vap}}{\Delta V_l - \Delta V_s} \Delta \ln T; \end{aligned}$$

$$22.403 - 2045.5/T \cong 24.049 - 2308.2/T \implies T \cong \frac{2308.2 - 2045.5}{24.049 - 22.403};$$

$$P \cong \exp(22.403 - 2045.5/T) \cong \exp\left(22.403 - 2045.5 \frac{24.049 - 22.403}{2308.2 - 2045.5}\right);$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{vap} &= \frac{\Delta H_{vap}}{T \Delta V_{vap}} = \frac{\Delta H_{vap}}{T (V_{vap,g} - V_{vap,l})} \cong \frac{\Delta H_{vap}}{T V_{vap,g}} \cong \frac{\Delta H_{vap}}{T (RT/P)} = \frac{P \Delta H_{vap}}{R T^2} \implies \\ \implies \frac{dP/P}{dT} &= \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{R T^2} = \frac{d}{dT} (22.403 - 2045.5/T) = 2045.5 T^{-2} \implies \\ \implies \Delta H_{vap} &\cong 2045.5 R T^2 / T^2 = 2045.5 R; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{sub} &= \frac{\Delta H_{sub}}{T \Delta V_{sub}} = \frac{\Delta H_{sub}}{T (V_{sub,g} - V_{sub,s})} \cong \frac{\Delta H_{sub}}{T V_{sub,g}} \cong \frac{\Delta H_{sub}}{T (RT/P)} = \frac{P \Delta H_{sub}}{R T^2} \implies \\ \implies \frac{dP/P}{dT} &= \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{R T^2} = \frac{d}{dT} (24.049 - 2308.2/T) = 2308.2 T^{-2} \implies \\ \implies \Delta H_{sub} &\cong 2308.2 R T^2 / T^2 = 2308.2 R; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore P &\cong \exp\left(22.403 - 2045.5 \frac{24.049 - 22.403}{2308.2 - 2045.5}\right) + \\ &+ \frac{2308.2 R - 2045.5 R}{(35.2 - 33.3) * 10^{-6}} \ln \frac{166}{\left(\frac{2308.2 - 2045.5}{24.049 - 22.403}\right)} \cong 45.220 * 10^6 \end{aligned}$$

Q18 b.

Calcule a variação de entropia associada à passagem de 1 mol de A de 0.1 a 250 bar, a 165 K.

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i;$$

$$P_{vap} \cong \exp \left(22.403 - \frac{2045.5}{165} \right) \cong 22.160 * 10^3 \in [10 * 10^3, 25000 * 10^3];$$

$$\begin{aligned} P_{fus} &= P_l + \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T}{T_0} \cong \\ &\cong 14.567 * 10^3 + \frac{(2308.2 - 2045.5) 8.314}{(35.2 - 33.3) * 10^{-6}} \ln \frac{165}{\left(\frac{2308.2 - 2045.5}{24.049 - 22.403} \right)} \cong \\ &\cong 38.274 * 10^6 \notin [0.01 * 10^6, 25 * 10^6]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \therefore \Delta S_{(0.1 \rightarrow 250)\text{bar}} = \begin{pmatrix} \Delta S_{(0.1 \rightarrow 0.222)\text{bar}} & + \\ + \Delta S_{0.222\text{bar}, (g \rightarrow l)} & + \\ + \Delta S_{(0.222 \rightarrow 250)\text{bar}} & \end{pmatrix} = \\
& = \begin{pmatrix} \int_{165}^{165} n C_{p,g} \frac{dT}{T} + n R \ln \frac{0.1}{0.222} & + \\ -\Delta H_{vap}/T_{vap} & + \\ + \int_{0.222}^{250} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP & \end{pmatrix} = \\
& = \begin{pmatrix} n R \ln \frac{0.1}{0.222} & + \\ -2045.5 R/T_{vap} & + \\ + \int_{0.222}^{250} -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP & \end{pmatrix} = \\
& = \begin{pmatrix} n R \ln \frac{0.1}{0.222} & + \\ -2045.5 R/T_{vap} & + \\ -(\alpha_P V) \int_{0.222}^{250} dP & \end{pmatrix} = \\
& = \begin{pmatrix} n R \ln \frac{0.1}{0.222} & + \\ -2045.5 R/T_{vap} & + \\ -(\alpha_P V)(250 - 0.222) * 10^5 & \end{pmatrix} \cong \\
& \cong \begin{pmatrix} 1 * 8.314 \ln \frac{0.1}{0.222} & + \\ -2045.5 * 8.314/165 & + \\ -(4.25 * 10^{-4} * 35.2 * 10^{-6})(250 - 0.222) * 10^5 & \end{pmatrix} \cong -110.038
\end{aligned}$$

Q18 c.

Calcule a variação de entropia associada à passagem de 1 mol de A de 162 a 168 K, a 0.22 bar.

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \left(\begin{array}{c} \Delta S_{l,(162 \rightarrow 165)K} \\ + \\ + \Delta S_{(l \rightarrow g), 165K} \\ + \\ + \Delta S_{g,(165 \rightarrow 168K)} \end{array} \right) = \\
 &= \left(\begin{array}{c} \int_{162}^{165} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \\ + \\ + \Delta H_{vap}/165 \\ + \\ + \int_{165}^{168} n C_{p,g} \frac{dT}{T} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} \end{array} \right) = \\
 &= \left(\begin{array}{c} \int_{162}^{165} (C_{pl}/T) dT \\ + \\ + \Delta H_{vap}/165 \\ + \\ + \int_{165}^{168} n C_{p,g} \frac{dT}{T} \end{array} \right) = \\
 &= \left(\begin{array}{c} C_{pl} \ln \frac{165}{162} \\ + \\ + \Delta H_{vap}/165 \\ + \\ + n C_{p,g} \ln \frac{168}{165} \end{array} \right) \cong \\
 &\cong \left(\begin{array}{c} 56 \ln \frac{165}{162} \\ + \\ + 2045.5 * 8.314/165 \\ + \\ + 1 * 29 \ln \frac{168}{165} \end{array} \right) \cong 104.624
 \end{aligned}$$

Questão 19

Com base na informação que segue para a substância X, calcule a entalpia de fusão de X a 81.64 K.

$$P_{fus} = (-142.94 + 0.019561 T^{2.1075}) 10^6$$

- $V_{m,l} = 31.318 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
- $T = 81.64 \text{ K}$
- $V_{m,s} = 29.413 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta H_{fus} &= T \Delta V_{fus} \frac{dP}{dT} = T (V_l - V_s) \frac{d}{dT} ((-142.94 + 0.019561 T^{2.1075}) 10^6) = \\ &= T (V_l - V_s) (0.019561 * 10^6 * 2.1075 * T^{2.1075-1}) = \\ &= 81.64 (31.318 - 29.413) * 10^{-6} * 0.019561 * 10^6 * 2.1075 * (81.64)^{1.1075} \cong \\ &\cong 840.213\end{aligned}$$

III – Exercícios

Questão 21

Calcule a variação de energia de Gibbs associada à:

- $\rho_l = 1 \text{ g cm}^{-3}$
- $C_{p,s} = 35 \text{ J K}$
- $\Delta H_{fus} = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\rho_s = 0.92 \text{ g cm}^{-3}$
- $C_{p,l} = 75 \text{ J K}$

Q21 a.

solidificação de água líquida sobrearrefecida a -5°C e 1 atm

$$\begin{aligned}\Delta G_{(-5^\circ\text{C}, 1\text{atm})} &= \left(\begin{array}{c} \Delta G_{0^\circ\text{C}, 1\text{atm}, (l \rightarrow s)} \\ + \\ + \Delta G_{(0 \rightarrow -5)^\circ\text{C}, 1\text{atm}, s} \end{array} \right) \\ &= \left(\begin{array}{c} 0 \text{ (sobre a curva de fusão)} \\ + \\ + \int_{273.15}^{268.15} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P dT \end{array} \right) \\ &= \int_{273.15}^{268.15} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P dT;\end{aligned}$$

$$dG = -S dT + V dP \implies \left(\frac{dG}{dT} \right)_P = -S \implies \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S;$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta G_{(-5^\circ\text{C}, 1\text{atm})} &= \int_{273.15}^{268.15} -\Delta S dT \cong -\Delta S \int_{273.15}^{268.15} dT = \\ &= -\frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} (273.15 - 268.15) = -\frac{6.01 * 10^3}{273.15} (273.15 - 268.15) \cong 110.01\end{aligned}$$

Q21 b.

solidificação de água líquida a 0 °C e 10 atm.

$$\Delta G_{(0^\circ\text{C}, 10\text{atm})} = \begin{pmatrix} \Delta G_{(0^\circ\text{C}, 1\text{atm}, l \rightarrow s)} \\ + \\ + \Delta G_{(0^\circ\text{C}, (1 \rightarrow 10)\text{atm}, s)} \end{pmatrix} = \Delta G_{(0^\circ\text{C}, (1 \rightarrow 10)\text{atm}, s)} =$$

$$= \int_1^{10} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T dP;$$

$$dG = V \, dP - S \, dT \implies \left(\frac{dG}{dP} \right)_T = V \implies \left(\frac{\Delta G}{dP} \right)_T = \Delta V;$$

$$\therefore \Delta G_{(0^\circ\text{C}, 10\text{atm})} = \int_1^{10} \Delta V \, dP \cong \Delta V \int_1^{10} dP =$$

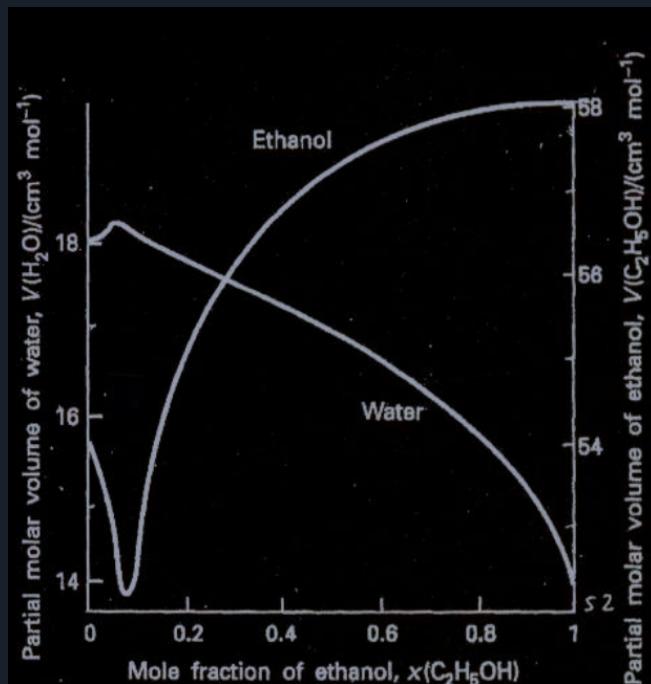
$$= M_{\text{H}_2\text{O}} * (\rho_s^{-1} - \rho_l^{-1}) (10 - 1) * 1.01 * 10^5 =$$

$$= 18 * ((0.92 * 10^{-6})^{-1} - (10^6)^{-1}) (10 - 1) * 1.01 * 10^5 =$$

$$= 18 * ((0.92)^{-1} - 1) (10 - 1) * 1.01 * 10^{-1} \cong 1.42$$

Questão 22

Representam-se na figura os volumes parciais molares da água e do etanol em função da composição das soluções que formam, a 20 °C e 1 bar.



Q22 a.

É verdade que para preparar 2 dm^3 de solução equimolar de água e etanol precisa de misturar 1 dm^3 de cada espécie? E se não, que quantidades de cada componente são necessárias?

Equimolar: $x_{\text{água}} = x_{\text{etanol}} = 0.5 \wedge n_{\text{água}} = n_{\text{etanol}}$

$$\begin{aligned} V_{\text{água},*} &= V_{\text{água},m,*} n_{\text{água}} = V_{\text{água},m,*} (n_t/2) = \frac{V_{\text{água},m,*}}{2} \left(\frac{V_{\text{sol}}}{V_{\text{sol},m}} \right) = \\ &= \frac{V_{\text{água},m,*}}{2} \left(\frac{V_{\text{sol}}}{0.5(V_{\text{água},m} + V_{\text{etanol},m})} \right) = \frac{V_{\text{água},m,*} V_{\text{sol}}}{V_{\text{água},m} + V_{\text{etanol},m}} \cong \\ &\cong \frac{18.0 * 2 * 10^3}{17.0 + 57.5} \cong 483.22 \text{ cm}^3; \end{aligned}$$

$$V_{\text{entanol},*} \cong 483.22 \frac{V_{\text{entanol},m,*}}{V_{\text{água},m,*}} \cong 483.22 \frac{58.1}{18} \cong 1559.73 \text{ cm}^3$$

Q22 b.

Calcule ΔV_{mist} para a solução equimolar.

$$\Delta V = V_{\text{sol}} - (V_{\text{entanol},*} + V_{\text{água},*}) \cong 2 * 10^3 - (1.56 * 10^3 + 483.22) \cong 42.95$$

Q22 c.

Calcule o volume de água que teria que adicionar para, a partir da solução equimolar, preparar uma solução com composição $x_{água} = 0.90$, bem como o volume da solução obtida.

$$\begin{aligned}
 \Delta V_{água,*} &= V_{t,2} - V_{t,1} = V_{t,m,2} n_{t,2} - V_{t,1} = \\
 &= (x_{água} V_{água,m} + (1 - x_{água}) V_{etanol,m}) \left(n_{etanol,1} \frac{1}{1 - x_{água}} \right) - V_{t,1} = \\
 &= \frac{x_{água} V_{água,m} + (1 - x_{água}) V_{etanol,m}}{1 - x_{água}} \left(\frac{n_{t,1}}{2} \right) - V_{t,1} = \\
 &= \frac{x_{água} V_{água,m} + (1 - x_{água}) V_{etanol,m}}{2(1 - x_{água})} \left(\frac{V_{sol,1}}{0.5(V_{água,m,1} + V_{etanol,m,1})} \right) - V_{t,1} \cong \\
 &\cong \frac{0.9 * 18.0 + 0.1 * 53.0}{2 * 0.1} \left(\frac{2 * 10^3}{0.5(17.0 + 57.5)} \right) - 2 * 10^3 \cong 3.77 * 10^3 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

Questão 23

Considere a seguinte experiência laboratorial. Precisaram-se 1600 g de um composto A de massa molar 160 g mol^{-1} que se adicionaram a 400 g de um composto B de massa molar 40 g mol^{-1} . Posteriormente, adicionaram-se 1.6 g de A puro à totalidade da mistura obtida anteriormente, tendo-se detectado um aumento de volume de 1.2 cm^{-3} a 25°C . Fez-se uma experiência semelhante, mas em que posteriormente se adicionou 4 g de B à totalidade da mistura original, tendo-se detectado um aumento de volume de 13 cm^3 a 20°C .

(i)

Calcule os volumes parciais molares de A e de B para a composição $x = 0.5$.

$$V_{i,m} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \wedge \frac{1600}{160} = \frac{400}{40} = 10 \wedge \frac{1.6}{160} = 0.01 < \frac{4}{40} = 0.1 \implies$$

$$\implies \begin{cases} V_{A,m} \cong \frac{1.2}{1.6/160} = 120 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ V_{B,m} \cong \frac{13}{4/40} = 130 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{cases}$$

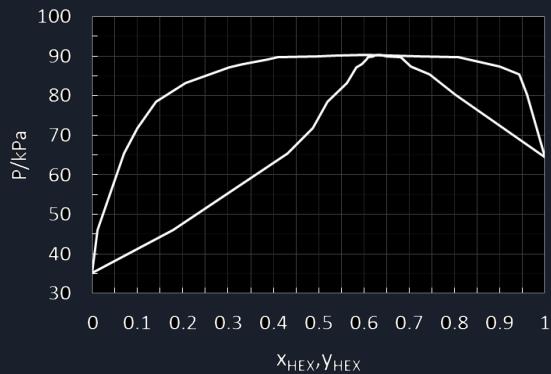
(ii)

Calcule a massa volúmica da solução de 1600 g de A e 400 g de B a 25°C .

$$\rho_{sol,m} = \frac{m_{sol}}{V_{sol}} = \frac{m_A + m_B}{n_A V_{A,m} + n_B V_{B,m}} \cong \frac{1600 + 400}{10 * 120 + 10 * 130} = 0.8 \text{ g/cm}^3$$

Questão 24

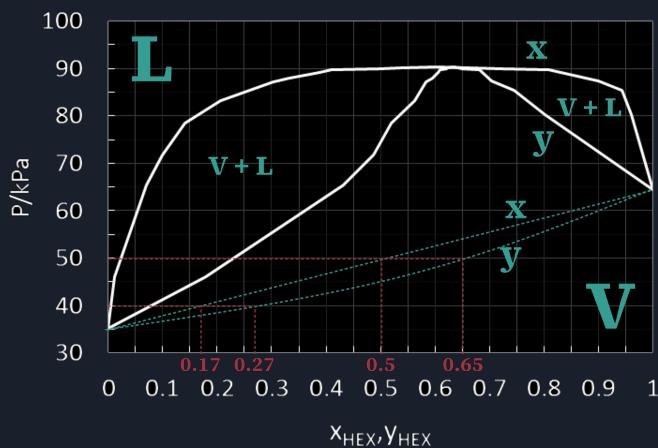
A figura representa o diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema n-hexano (HEX) + etanol (ETA), a 55 °C. Esboce o diagrama que obteria se a solução de HEX e ETA fosse ideal.



$P_{HEX,*} \cong 65 > P_{ETA,*} \cong 35 \therefore$ HEX mais volátil

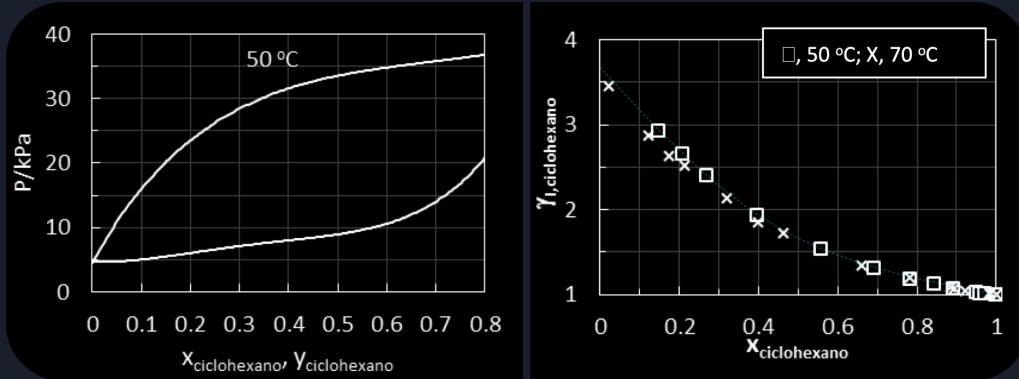
$$P_{x=0.5} = 0.5(65 + 35) = 50 \wedge y_{HEX} = \frac{0.5 * 65}{50} = 0.65$$

$$x_{HEX,P=40} = \frac{P - P_{ETA,*}}{P_{HEX,*} - P_{ETA,*}} = \frac{40 - 35}{65 - 35} = 1/6 \wedge y_{HEX} = \frac{(1/6) * 65}{40} \cong 0.27$$



Questão 29

Com base na informação disponível para o sistema n-butanol + ciclohexano:



Q29 a.

Calcule $\gamma_{I,n-\text{butanol}}$ quando $x_{n-\text{butanol}} = 0.9$, a 50 °C. Comente o resultado

Q29 b.

Calcule a pressão de vapor do ciclohexano a 50 °C.

$$\gamma_{He,II} = \frac{\gamma_{He,I}}{\gamma_{He,I,\infty}};$$

x_{He}	$\gamma_{He,I}$
0.10	5.3
0.05	6.1
0.025	7.7

Q29 c.

Calcule $\Delta G_{m\text{ist},m}$ para a solução com $x_{n\text{-butano}} = 0.90$, a 50 °C, e compare com o valor obtido para a solução ideal. Comente o resultado.

Q29 d.

Calcule a pressão de vapor da solução no ponto azeotrópico a 50 °C, atingido quando $x_{ciclohexano} = 0.90$.

Q29 e.

Calcule a entalpia de dissolução do ciclohexano líquido numa grande quantidade de *n*-butanol.