

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

$$A = U - TS \quad G = H - TS \quad dG = -SdT + VdP \quad \alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P \quad \kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T \quad (\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P$$

$$= V(1 - \alpha_P T) \quad \mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H \quad pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_P \text{ e } C_V \text{ constantes)}$$

$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m)$$

23. Considere a seguinte experiência laboratorial. Pesaram-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 cm³ 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 cm³ a 25 °C. Calcule os volumes parciais molares de A e de B para a composição x = 0.5. Calcule a massa volúmica da solução de 1600 g de A e 400 g de B a 25 °C

$$V_{i,m} = (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_j}$$

V é o volume da solução (propriedade extensiva).

O volume parcial molar é a variação de volume da solução quando se adiciona a um grande volume da mesma 1 mol do componente i, a T, P, e n_j constantes.

Só se o volume da solução for suficientemente grande é que da adição de i não resultará uma alteração de composição.

Vamos primeiro caracterizar melhor a solução e depois verificar se as adições de A e de B são tais que se possa assumir não haver alteração de composição devido àquelas adições.

$$1600 \text{ g A} = 1600/160 = 10.0 \text{ mol A}$$

$$400 \text{ g B} = 400/40 = 10.0 \text{ mol B}$$

$$x_A = x_B = 0.5$$

$$+ 1.6 \text{ g A} = + 1.6/160 = + 0.01 \text{ mol A} \lll 20.0 \text{ mol (alteração de 0.05 \%)}$$

$$+ 4 \text{ g B} = + 4/40 = + 0.1 \text{ mol B} \ll 20.0 \text{ mol (alteração de 0.5 \%)}$$

A adição de 0.01 mol de A causa um aumento do volume da solução de 1.2 cm³.

Já a adição de 0.1 mol de B causa um aumento do volume da solução de 13 cm³.

Podemos assim calcular V_{A,m} e V_{B,m}:

$$V_{A,m} = 1.2/0.01 = 120 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{B,m} = 13/0.1 = 130 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Foi preciso calcular a variação de volume da solução por adição de 1 mol de A ou de 1 mol de B, de acordo com a definição de volume parcial molar.

Como podemos calcular a massa volúmica da solução original?

Juntámos 1600 g de A a 400 g de B, obtendo assim 2000 g de solução.

1600 g de A são 10.0 mol de A, enquanto 400 g de B são 10.0 mol de B. O volume desta solução é então:

$$V_{\text{sol}} = n_A V_{A,m} + n_B V_{B,m} = 10.0 \times 120 + 10.0 \times 130 = 2500 \text{ cm}^3$$

$$\rho = 2000 \text{ g} / 2500 \text{ cm}^3 = 0.8 \text{ g cm}^{-3}$$