

Exame de **Termodinâmica Química** – 3 de Fevereiro de 2016

$R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$

Duração máxima: 2H30m

---

1. Um mole de um gás perfeito, para o qual  $C_p = 38 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , é comprimido e aquecido desde 1 bar e 25 °C até 10 bar e 300 °C, através dos seguintes processos com passos reversíveis: i) compressão isotérmica seguida de aquecimento até à temperatura final; ii) aquecimento isobárico seguido de compressão isotérmica até à temperatura final.

1.1. Esquematize cada um destes processos num diagrama pressão-volume.

1.2. Para cada processo calcular a variação de energia interna, o calor e o trabalho.

1.3. Calcular a variação de entropia.

2. Considere a seguinte reacção química:  $\text{CH}_3\text{CHO} (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ .

2.1. Calcular o  $\Delta H^{\circ}_r$  a 298 K. Dados:  $\Delta H^{\circ}_f (\text{CH}_3\text{CHO}) = -166.19 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^{\circ}_f (\text{CH}_4) = -74.81 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^{\circ}_f (\text{CO}) = -110.53 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2.2. Calcular a temperatura à qual a entalpia da reacção é zero. Dados:  $C_p(\text{CH}_3\text{CHO}) = 54.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_p(\text{CH}_4) = 35.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_p(\text{CO}) = 29.14 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

3. Partindo de  $dH = TdS + Vdp$

3.1. Mostre que: 
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

3.2. Demonstre que a entalpia de um gás perfeito é apenas função da temperatura,

isto é: 
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

**Nota:** pode resolver esta alínea sem resolver a anterior.

4. Num processo reactivo pretende-se evitar a gaseificação do níquel, que pode ocorrer através da reacção:  $\text{Ni(s)} + 4 \text{CO (g)} \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4 \text{(g)}$ .

4.1. Usando os dados da tabela abaixo, calcular a constante de equilíbrio a 298 K e aplicar a lei de Le Chatelier (pressão e temperatura) a esta reacção.

4.2. Aplicar a regra das fases de Gibbs a este sistema

	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Ni (s)	0	30.1
CO (g)	-110.4	198.0
Ni(CO) <sub>4</sub> (g)	-633.9	405.8

5. A 27 ° as pressões de vapor do tetracloreto de carbono e acetato de etilo puros são respectivamente 111 mmHg e 92 mmHg.

5.1. Considere o tetracloreto de carbono puro. Sabendo que ele entra em ebulição a 76.7 °C, à pressão atmosférica, faça uma estimativa da sua entalpia molar de vaporização.

5.2. Considere agora a mistura. Calcule a composição do líquido e do vapor em equilíbrio a 27 °C, quando a pressão de vapor total é 100 mmHg.