

1. Um mol de ar (suposto uma mistura gasosa perfeita) a 1 atm e a 289 K é comprimido até 3 atm e a mesma temperatura final, segundo um processo que ocorre em duas etapas: i) Arrefecimento do gás a pressão constante de 1 atm desde o volume inicial até ao volume final; ii) Aquecimento a volume constante desde 1 atm até à pressão final.

Para cada uma das duas etapas elementares anteriormente consideradas, determinar a quantidade de calor e de trabalho necessárias bem como a variação de energia interna e de entalpia. Para o ar,  $C_V = 20.7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ;  $C_p = 29.0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . (Dica: comece por representar o processo num diagrama pV).

2. Calcule a entropia de 1 mol de vapor de água, a 110 °C e 1 atm, sabendo que  $C_p(l) = 75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $C_p(g) = 34 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ_{vap}(100 \text{ °C}, 1 \text{ atm}) = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  e que a entropia da água líquida a 25 °C é  $S^\circ(\text{líq}, 25 \text{ °C}, 1 \text{ atm}) = 70.0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

3. A representação de um diagrama de fases de uma substância pura pode fazer-se através de um gráfico da pressão em função da temperatura.

3.1. Esboçar um gráfico desse tipo, para a água, identificando as diferentes regiões, linhas de equilíbrio de fases e pontos que merecem especial atenção, aplicando, simultaneamente, a regra das fases.

3.2. Estimar a entalpia de fusão da água,  $\Delta H^\circ_{fus}$ , sabendo que a 273.15 K o volume molar da água líquida é  $18.02 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$  e do gelo é  $19.65 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ , e que o declive da curva de equilíbrio sólido-líquido é  $dp/dT = -1.35 \times 10^7 \text{ Pa.K}^{-1}$ . (Clapeyron:  $dp/dT = \Delta S/\Delta V$ )

4. Partindo de  $dU = TdS - pdV$ , e das definições de entalpia e energia de Gibbs, mostre que:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

5. A temperaturas elevadas o equilíbrio em fase gasosa entre o sulfureto de hidrogénio ( $H_2S$ ) e os gases resultantes da sua decomposição é traduzido pela seguinte equação:



Para esta mesma reacção conduzida à pressão de 1 atm, foram encontrados os valores da constante de equilíbrio,  $K_p$ , em função da temperatura indicados:

T/K	1023	1218	1405	1537	1607
$K_p$	105.95	20.186	6.209	3.089	1.808

5.1. Calcular o valor médio da entalpia da reacção para o intervalo de temperatura considerado.

5.2. Explicar o efeito da temperatura sobre o equilíbrio.

6. A 25 °C os valores da pressão de vapor do bromo numa solução deste em tetracloreto de carbono são indicados na tabela seguinte:

$x_2$	0.2	0.4	0.6	0.8
$P_2/\text{atm}$	0.070	0.146	0.188	0.220

6.1. Verificar e explicar se a solução é ideal.

6.2. No caso de não ser ideal indicar numa figura o comportamento ideal segundo a Lei de Raoult.

