

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL

PRÍNCIPIOS DE TERMODINÂMICA E DINÂMICA DE FLUIDOS I

1ª série de exercícios

- 1.a) 2 moles de um gás ideal a 500K são comprimidos isotérmicamente e reversivelmente até um volume final de um décimo do volume inicial. Calcule,
- ΔU
 - ΔH
 - o calor absorvido pelo gás
 - o trabalho realizado pelo gás
- b) 2 moles de um gás ideal para o qual $C_p = 40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ são aquecidos de 300K a 400K, a) a pressão constante, b) a volume constante. Calcule para cada caso: i) ΔU ii) ΔH iii) o calor absorvido pelo gás iv) o trabalho realizado pelo gás.
2. Calcule o trabalho realizado (em J) sobre o sistema quando, a pressão constante de 1 atm, o volume aumenta 1 dm^3 .
($1 \text{ atm} = 101325 \text{ Nm}^{-2}$)
3. Calcule o trabalho realizado quando 1 mole de H_2O é vaporizado a 373K e 1 atm, a) usando o valor do aumento de volume de $30.19 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, b) considerando o vapor de água um gás ideal. Discuta em termos moleculares porque diferem a) e b) e porque são ambos diferentes da entalpia de vaporização, $\Delta H = 40.29 \text{ kJ mol}^{-1}$
4. Uma dada quantidade de gás ideal ocupa 1 dm^3 a 1 atm e 300K. É sujeito às seguintes operações:
- aquecido a pressão constante até atingir o volume de 2 dm^3
 - aquecido a volume constante de 2 dm^3 até P atingir 2 atm
 - arrefecido a P constante até o volume diminuir a 1 dm^3
 - arrefecido a V constante até P atingir 1 atm
- Calcular a soma das 4 operações para
- ΔU
 - ΔH
 - o calor absorvido pelo gás
 - o trabalho realizado pelo gás

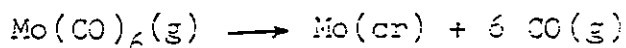
5. Uma amostra de 4.5 g de metano ocupa 12.7 l a 310K. Calcule o trabalho realizado quando o gás se expande isotermicamente contra uma pressão externa constante de 200 torr até o volume aumentar 3.3 l. Calcule o trabalho se a expansão fosse reversível

6. A variação de entalpia que acompanha a formação de 1 mole de $\text{NH}_3(\text{g})$ a partir dos seus elementos a 298K é -46.1 kJ. Estimar a variação de energia interna.

7. Calcular a quantidade de calor que se tem de fornecer a 500 g de C_2 para passar a temperatura ambiente de 298 para 500K, a P constante.

$$C_p(\text{C}_2) = 7.16 + 1 \times 10^{-3}T - 0.46 \times 10^{-5}/T^2 \quad (\text{ em calK}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

8. A 300K a entalpia de combustão do $\text{Mo}(\text{CO})_6(\text{cr})$ é -2115.3 kJmol⁻¹. Calcule a entalpia de formação do $\text{Mo}(\text{CO})_6(\text{cr})$ sabendo que $\Delta H_f(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ}$ e $\Delta H_f(\text{MoC}_3, \text{cr}) = -745.1 \text{ kJmol}^{-1}$. A 300K a entalpia de sublimação do $\text{Mo}(\text{CO})_6(\text{cr})$ é 74.0 kJmol⁻¹ e a entalpia de combustão do CC é -283.5 kJmol⁻¹. Calcule a entalpia de decomposição a 300K, para a reacção,



Entre 300 e 700K as capacidades caloríficas médias:

$$C_p(\text{Mo}(\text{CO})_6(\text{g})) = 247.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{Mo}(\text{cr})) = 25.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}(\text{g})) = 30.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Calcule então a entalpia de decomposição do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a 700K.

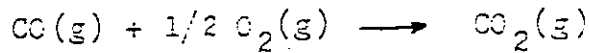
9. A entalpia de formação de 1 mole de $\text{HI}(\text{g})$ a partir de hidrogénio e iodo em fase gasosa, a 25°C é 33.6 kJ (endotérmica)
Calcular o calor de formação a 10°C, sabendo as capacidades caloríficas seguintes:

$$\text{H}_2 \dots \dots C_p = 27.3 + 0.0071T$$

$$I_2 \dots\dots C_p = 27.3 + 0.0160T$$

$$HI \dots\dots C_p = 27.3 + 0.0067T$$

10. Calcular a entalpia de reacção



a 500K e 1 atm, sabendo que os valores médios das capacidades caloríficas são:

$$CO \dots\dots C_p = 7.02 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$O_2 \dots\dots C_p = 7.20 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$CO_2 \dots\dots C_p = 9.72 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

e que $\Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393.5 \text{ kJmol}^{-1}$, e $\Delta H_f^\circ(CO, g) = -110.5 \text{ kJmol}^{-1}$

11. Calcular a entalpia padrão de combustão do metano a 500K. Os produtos de combustão são $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$. São dados os seguintes valores:

$$\Delta H_c^\circ = -0.89 \text{ MJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}(H_2O) = 44 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$C_p(CO_2) = 10.57 + 2.1 \times 10^{-3}T - 1.80 \times 10^{-5}/T^2$$

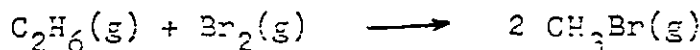
$$C_p(H_2O) = 7.30 + 2.46 \times 10^{-3}T$$

$$C_p(CH_4) = 3.381 + 18.044 \times 10^{-3}T - 4.3 \times 10^{-6}/T^2$$

$$C_p(O_2) = 7.15 + 1.0 \times 10^{-3}T - 0.40 \times 10^{-5}/T^2$$

(em $\text{cal}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

12. Calcular a entalpia de reacção do etano com o bromo,



nas condições padrão a partir das entalpias de ligação.

$$\Delta H^\circ(C-Br) = 276 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ(C-C) = 344 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ(Br-Br) = 193 \text{ kJ}$$

13. A entalpia de combustão padrão do naftaleno é -5157 kJmol^{-1} . Calcule a sua entalpia de formação padrão sabendo que as entalpias de formação da água e dióxido de carbono são respectivamente -285.83 e $-393.51 \text{ kJmol}^{-1}$.

11. Quando 120 mg de naftaleno , $C_{10}H_8$, são queimados , num calorímetro de combustão , a temperatura é elevada de $3.05^{\circ}C$. Calcular a capacidade calorífica do calorímetro. Qual será o aumento de temperatura quando 100 mg de fenol , C_6H_5OH , são queimados , nas mesmas condições?

$$\Delta H_c^{\circ}(\text{ naft.}) = -5157 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_c^{\circ}(\text{ fenol}) = -3054 \text{ kJmol}^{-1}$$

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL

PRÍNCIPIOS DE TERMODINÂMICA E DINÂMICA DE FLUIDOS I

2ª série de exercícios

1. Calcular a variação de entropia no sistema, no exterior e no Universo, quando 14 g de $N_2(g)$ a 298K e 1 bar dobram de volume,
 - a) numa expansão isotérmica reversível
 - b) numa expansão isotérmica irreversível, contra $P_{ext}=0$
 - c) numa expansão adiabática reversível. (comente este último resultado!)

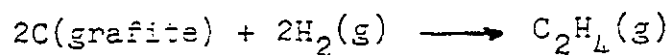
2. Calcule a variação de entropia quando 1 mole de um gás ideal, para o qual $C_p = 40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, inicialmente a 273K,
 - a) é aquecido a P constante até 373K
 - b) é aquecido a V constante até 373K
 - c) é comprimido adiabaticamente e reversivelmente até a temperatura atingir 373K

3. A capacidade calorífica molar, a 1 atm, do magnésio sólido entre 0 e 600 °C é dada por,
$$C_p = 26.0 + 5.46 \times 10^{-3}T - 28.6 \times 10^{-4}T^{-2} \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$
Calcular a variação de entropia quando 1 mole de metal é aquecido desde 27 °C a 227 °C e 1 atm.

4. Calcular a variação de entropia, por mole, quando vapor de cádmio a 767 °C e 1 atm é aquecido até 1027 °C e comprimido até uma pressão final de 6 atm. Admitir o comportamento ideal de um gás monoatômico ($C_p = 5/2 R = 20.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

5. A entalpia de vaporização do clorofórmio (CHCl_3) é 29.4 kJmol^{-1} à temperatura de ebulição de 334.88K . Calcular a entropia de vaporização a esta temperatura, e comparar com a regra de Trouton. Qual é a variação de entropia no exterior?

6. Calcular a variação de entropia para a reacção



dando-se as entropias absolutas, a 25°C , em $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$$\text{C}(\text{grafite}) = 5.7$$

$$\text{H}_2(\text{g}) = 131.2$$

$$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) = 221.0$$

7. Estabeleça as equações que permitam calcular

a) a variação de entropia para a seguinte transformação



b) a entropia de $\text{H}_2\text{O} (\text{s}, -20^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$

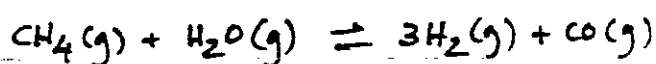
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL

PRINCÍPIOS DE TERMODINÂMICA E DINÂMICA DE FLUIDOS I

3ª série de exercícios

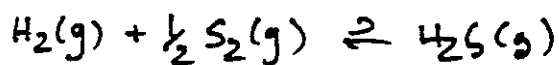
1. Calcular a variação de energia de Gibbs padrão para a reacção, a 25°C



Y base nos seguintes dados

	$\Delta H_f^\circ / \text{KJmol}^{-1}$	$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.8	186.0
$\text{CO}(\text{g})$	-114.0	197.6
$\text{H}_2(\text{g})$	0	132.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.5	188.6

2. A variação de $\ln K_p$ com a temperatura para o equilíbrio

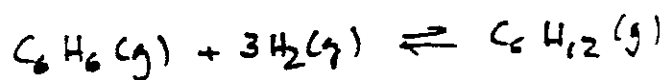


está expressa na seguinte tabela:

T/K	1023	1218	1362	1473	1667
$\ln K_p$	2.025	1.305	0.902	0.643	0.257

- Determine, a) a variação de ΔG° com a temperatura
b) o valor de ΔS° à temperatura de 1400 K

3. Para a reacção de hidrogenação do benzeno a ciclo-hexano



a 1 atm e no intervalo de temperaturas de $223^\circ C - 276^\circ C$, foi proposta a seguinte equação:

$$\ln K_p = \frac{9590}{T} - 9.9194 \ln T + 0.002285T + 8.565$$

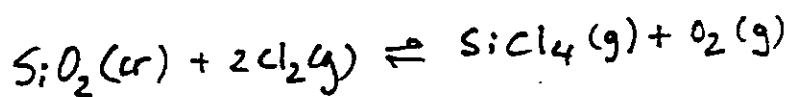
Calcular ΔH° a $260^\circ C$

4. À pressão de 1 atm e a $60^\circ C$ N_2O_4 - existe 50% dissociado. A $100^\circ C$ a percentagem de dissociação é de 79%.



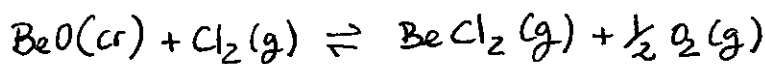
- Que sinal espera pr a entalpia de dissociação?
- Calcule o ΔH° de dissociação
- Que efeito tem a pressão sobre o equilíbrio?

5. São dadas as variações de energia de Gibbs em função da temperatura para as reacções seguintes:

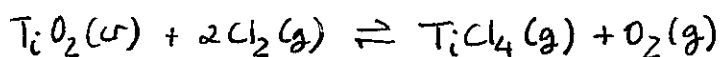


$$\Delta G^\circ / Jmol^{-1} = 25900 - 43.9 T$$

cont.

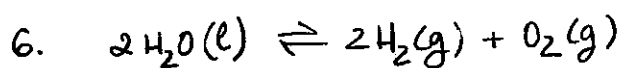


$$\Delta G^\circ / \text{J mol}^{-1} = 258000 - 100.0 T$$



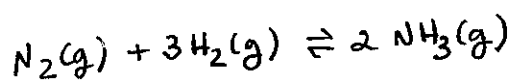
$$\Delta G^\circ / \text{J mol}^{-1} = 161000 - 56.5 T$$

Seria seguro usar recipientes de sílica para guardar TiCl_4 ou BeCl_2 a 1 atm e 1000 K?

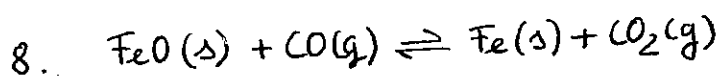


Calcular a constante de equilíbrio, K_p , para esta reação, a 25°C , sabendo que $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

7. Para a reação



Calcular a constante de equilíbrio para a reação a 25°C sabendo que $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) = -16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Para esta reação K_p a 600°C e 1000°C é respectivamente 0.900 e 0.396.

Explicar a influência de P e T no equilíbrio.

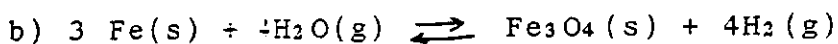
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL
PRINCÍPIOS DE TERMODINÂMICA E DINÂMICA DE FLUIDOS I

4ª série de exercícios

1. Aplicar a Regra das fases de Gibbs aos seguintes sistemas

a) gás em equilíbrio com o seu líquido , num cilindro.



2. Com os seguintes dados faça um diagrama de fases para o iodo.

ponto triplo : $T=113^\circ\text{C}$, $P=0.12 \text{ atm}$

ponto crítico : $T=512^\circ\text{C}$, $P= 116 \text{ atm}$

ponto de fusão normal : $T=114^\circ\text{C}$

ponto de ebulição normal : $T=184^\circ\text{C}$

densidade do sólido > densidade do líquido

3. Calcular a entalpia de vaporização da propanona usando os seguintes dados , para a pressão de vapor deste composto em função da temperatura.

T/°C	10	20	30	40	50
P/mmHg	115.6	184.8	282.7	421.5	612.6

Compare este valor com o obtido através da regra de Trouton.

4. Calcular o ponto de fusão do gelo à pressão de 400 atm sabendo que as densidades do gelo e da água a 273.15 K e 1 atm são respectivamente $d=0.9917$ e $d=0.9998 \text{ g cm}^{-3}$. A entalpia de fusão é 333.5 Jg^{-1} .

5. O volume molar de uma substância sólida é $161.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 1 atm e o ponto de fusão é 350.75 K . O volume molar do líquido a esta temperatura e pressão é $163.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Sob a pressão de 100 atm o ponto de fusão varia para 351.26 K . Calcule a entalpia de fusão da substância.

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL
PRINCÍPIOS DE TERMODINÂMICA E DINÂMICA DE FLUIDOS I

5ª série de exercícios

1. Os volumes molares parciais de acetona e clorofórmio numa mistura em que a fracção molar de CHCl_3 é 0.4693 são respectivamente 74.166 e $80.235 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Qual é o volume de uma solução de massa 1.00 Kg ?

(dados : $M(\text{clorof.}) = 119.35 \text{ g mol}^{-1}$ e $M(\text{acet.}) = 58 \text{ g mol}^{-1}$)

2. A temperatura de ebulição de uma solução de 0.402 g de naftaleno (C_{10}H_8) em 26.6 g de clorofórmio é $0.455 \text{ }^\circ\text{C}$ mais alta do que no clorofórmio puro. Qual é a constante ebullioscópica molar para o clorofórmio ?

3. O etilenoglicol, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, é um anticongelante para automóveis comum. É solúvel em água e praticamente não volátil ($T_{\text{eb}} = 197 \text{ }^\circ\text{C}$). Calcular o ponto de fusão de uma solução contendo 651 g desta substância em 2505 g de água. Manteria esta substância no radiador do carro no verão? A massa molar do etilenoglicol é 62.01 g e $K_f(\text{água}) = 1.86 \text{ K mol}^{-1} \text{ Kg}$ e $K_b(\text{água}) = 0.52 \text{ K mol}^{-1} \text{ Kg}$.

4. Uma amostra de hemoglobina pesando 0.5 g foi dissolvida em água suficiente para preparar 100 ml de solução. A pressão osmótica desta solução, medida a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, foi $1.78 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$. Qual é o peso molecular da hemoglobina?

5. Uma amostra de heroína $C_{21}H_{23}O_5N$ (massa molar 369 g mol^{-1}) dissimulada em lactose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (massa molar 342 g mol^{-1}) é analisada num osmómetro. A 25°C a pressão osmótica de uma solução de 1 g em 100 cm^3 de água é 539 mm Hg . Calcular a percentagem de heroína na amostra.

6. Para o sistema binário acetona(1) + acetonitrilo(2) dispõem-se dos seguintes dados a 50°C .

x_1	$P_1 / \text{mm Hg}$	$P_2 / \text{mm Hg}$
1	615.0	-
0.8	492.0	50.70
0.7	430.5	76.05
0.5	307.5	126.75
0.3	184.5	177.45
0.2	123.0	202.80
0.1	61.5	228.15
0	-	253.50

a) verifique se a solução é ideal

b) numa solução com $x_1=0.6$ qual é i) a pressão parcial de vapor de cada componente? ii) a pressão total de vapor? iii) a fracção molar de acetona na fase de vapor?

c) calcule a energia de Gibbs molar de mistura de uma solução em que $x_1=0.35$.

7. Os seguintes dados de temperatura-composição foram obtidos para uma mistura de octano + tolueno a 760 mm Hg

(pressão atmosférica) , onde x_T é a fracção molar de tolueno no líquido e y_T é a fracção molar de tolueno na fase de vapor, em equilíbrio com o líquido.

t/°C	110.9	114.0	117.3	120.0	123.0
x_T	0.908	0.615	0.408	0.203	0.097
y_T	0.923	0.698	0.527	0.297	0.164

A temperatura de ebulição é de 110.6 °C para o tolueno e 125.6 °C para o Octano.

Faça um gráfico de T-composição para a mistura. Quais são as composições da fase de vapor em equilíbrio com o líquido para a) $x_T = 0.25$ b) $x_O = 0.25$

8. A pressão de vapor de cada um dos componentes numa mistura de acetona(A) e clorofórmio(C) foram medidos a 25°C.

x_C	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1
P_C /mmHg	0	35	82	142	219	293
P_A /mmHg	347	270	185	102	37	0

K_A (Henry)=175 mmHg e K_C (Henry)=165 mmHg.

Determine a actividade e coeficiente de actividade do clorofórmio em acetona tanto como solvente como soluto.

9. As pressões de vapor de álcool propílico numa solução binária com benzeno são as seguintes:

$$x = 1, P = 44 \text{ mm Hg}$$

$$x = 0.924, P = 42.2 \text{ mm Hg}$$

$$x = 0.835, P = 39.5 \text{ mm Hg}$$

Calcule a diferença de potenciais químicos do álcool para $x=0.924$ relativamente a uma solução ideal da mesma composição.