

Departamento de Eng<sup>o</sup> Química  
Mestrado Integrado em Engenharia  
do Ambiente

Resolução do 2º Miniteste de  
Química-Física realizado em  
19/11/2007

### 1.ª QUESTÃO

O ponto de partida é a equação de Clausius-Clapeyron aplicada à vaporização:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_L^G H_m}{T \Delta_L^G V_m} \quad (1)$$

onde  $P$  é a pressão de vapor (a pressão do equilíbrio  $L+G$ ),  $T$  é a temperatura,  $\Delta_L^G H_m$  é a entalpia molar de vaporização e  $\Delta_L^G V_m$  é a variação do volume molar na passagem  $L \rightarrow G$ .

De acordo com o ponto de curva de vaporização que é fornecido ( $T = 536\text{K}$ ,  $P = 103\text{mmHg}$ ) e sabendo que a temperatura de ebulição normal  $T_b$  (a que corresponde  $P = 760\text{mmHg}$ ) é afastada da temperatura do ponto crítico (de coordenadas  $T = T_c$  e  $P = P_c$ ) pode considerar-se que:

(i)  $V_m^G \gg V_m^L$

(ii) A fase gasosa (g) é um gás perfeito

ou seja que

$$V_m^g = RT/P$$

Com estas (duas) hipóteses, será

$$\begin{aligned} \Delta_L^g V_m &= V_m^g - V_m^L \\ &\approx V_m^g (= RT/P) \end{aligned}$$

Substituindo na eqm-(1) virá

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_L^g H_m}{RT^2/P}$$

ou

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_L^g H_m}{RT^2}$$

ou, ainda (pois  $dP/P = d \ln P$ ),

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_L^g H_m}{RT^2} \quad (2)$$

Separando variáveis e integrando, vem que (a integração é efectuada entre ~~o~~ ponto de ebulição  $(T_b, P = 1 \text{ atm})$  e as condições  $(T, P_0)$  de coordenas conhecidas,  $T_b = 7.5^\circ \text{C}$

$$\int_{P_0}^{P} d \ln P = \int_{T_b}^T \frac{\Delta_L^g H_m}{RT^2} dT \quad (3)$$

$P_0 = 103 \text{ mmHg}$   $T_b = 536 \text{ K}$

Para temperaturas  $\neq$  longe do valor de  $T_c$ , e na proximidade do ponto de ebulição normal pode considerar-se a terceira aproximação

$$(iii) \Delta_L^g H_m = \text{constante.}$$

Anin sendo, a equ. (3) vem

$$\ln \frac{760}{103} = \left( \frac{\Delta_f H_m}{R} \right) \int_{536 \text{ K}}^{T_b} \frac{dT}{T^2}$$

ou, substituindo (já) o valor  $\Delta_f H_m = 58700 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

$$\ln \frac{760}{103} = \left( \frac{58700}{8.314 \text{ J}} \right) \left[ \frac{1}{536} - \frac{1}{T_b} \right]$$

ou

$$1.999 = \frac{7059.9}{\cancel{\text{J}}} \left[ \frac{1}{536} - \frac{1}{T_b} \right]$$

de onde, advém

$$T_b = 632 \text{ K}$$

O desvio % (percentual) <sup>relativamente ao</sup> <sub>Des</sub> valor tabelado é

$$\text{Des} = 100 \left[ \frac{(632 - 629)}{629} \right] \Rightarrow 0.5\%$$

Portanto o valor calculado é sem concórdia fe em o tabelado.

Resultado:  $T_b = 632 \text{ K}$ .

## 2ª QUESTÃO

Tem-se por

$$\Delta_n H_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^{\circ}, i$$

onde  $\nu_i$  são os mínimos estequiométricos:

$$v_{NO} = -1$$

$$v_{O_2} = -1/2$$

$$v_{NO_2} = 1$$

e  $\Delta_f H_{298}^\circ$  são as entalpias de formação das espécies  $i$ . Seria

$$\Delta_r H_{298}^\circ = (-1) \times 90.29 + (-\frac{1}{2}) \times \overset{\Delta_f H_{298}^\circ, O_2}{\cancel{0}} + (+1) \times 33.10 = -57.19 \text{ kJ}$$

Portanto, como  $\Delta_r H_{298}^\circ < 0$  a reação é exotérmica, liberta-se calor (como seria de esperar numa reação deste tipo). Resultado:  $\Delta_r H_{298}^\circ = -57.19 \text{ kJ}$ .

b) A entalpia da reação à temperatura  $T$ , relaciona-se com a entalpia da reação a  $298.15 \text{ K}$  através de

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p dT \quad (4)$$

onde  $\Delta_r C_p = \sum_i v_i C_{p,i}(T)$ .

Tem-se então, já que  $C_{p,i}$  é constante, independente da temperatura,

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p &= \sum_i v_i C_{p,i} \\ &= (-1) \times 30.3 + (-\frac{1}{2}) \times 30.0 + (+1) \times 39.4 = -5.9 \text{ J/mek} \end{aligned}$$

Substituindo ~~o~~ o valor de  $\Delta_r C_p$  na equ. (4) obtêm-se

$$\begin{aligned} \Delta_r H(400\text{K}) &= \underbrace{-57190}_{\text{kJ} \rightarrow \text{J}} + \int_{298}^{400} (-5.9) dT \\ &= -57190 + (-5.9) \times (400 - 298) \\ &= -57190 - 601.8 \text{ ~~kJ} \text{ ~~kJ} \\ &= -57792 \text{ J} \Leftrightarrow -57.79 \text{ kJ} \end{aligned}~~~~$$

Quer dizer, o aumento de temperatura de  $25^\circ\text{C}$  para  $127^\circ\text{C}$  não modifica apreciavelmente  $\Delta_r H$ .

Resultado:  $\Delta_r H(400\text{K}) = -57.79 \text{ kJ}$