

Termodinâmica Avançada

Lista de Exercícios — Aula 09

Misturas: grandezas molares parciais, μ numa mistura e a energia livre de mistura

James Moraes de Almeida
Ilum Escola de Ciência — CNPEM

Onde houver conta numérica, use $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $T = 298,15 \text{ K}$, de modo que $RT = 2478,8 \text{ J/mol}$. A pressão de vapor da água a 25°C é 3170 Pa . Minúsculas designam grandezas molares ($v = V/N$, $g = G/N$), e x_i é fração molar.

Exercício 1. Por que o volume não é aditivo.

- (a) Cinquenta mililitros de etanol misturados com cinquenta de água dão menos de cem. Explique, em uma ou duas frases, por que a soma dos volumes puros não é o volume da mistura.
- (b) Escreva a definição de volume molar parcial $\bar{V}_i$ e diga o que está sendo mantido fixo na derivada.
- (c) Por que, com essa definição, o volume total volta a ser uma soma, $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$?

Exercício 2. Anticongelante, em número (numérico).

Uma solução a 25°C tem $3,0 \text{ mol}$ de metanol (A) e $7,0 \text{ mol}$ de água (B). Os volumes molares dos líquidos puros são $40,7$ e $18,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$; os volumes molares parciais na mistura são $38,6$ e $17,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

- (a) Calcule o volume total da solução.
- (b) Calcule o volume que os dois líquidos ocupariam antes de misturar, e o ΔV de mistura.
- (c) O sinal era previsível?

Exercício 3. A poça, e o ar da sala (numérico).

O vídeo desta aula obteve, para o vapor de água em ar de umidade relativa UR, o custo de evaporar

$$\Delta\mu = RT \ln \text{UR}.$$

- (a) Calcule $\Delta\mu$ a 25°C para $\text{UR} = 90\%$, 60% e 30% , e dê também a pressão parcial do vapor em cada caso.
- (b) Em qual dos três a poça seca? Justifique pelo sinal.
- (c) Num porão saturado, $\text{UR} = 100\%$. O que acontece, e por quê?
- (d) Este $\Delta\mu$ diz quanto tempo a poça leva para secar?

Exercício 4. Misturar dois gases (numérico).

Um recipiente tem dois compartimentos separados por uma divisória: $2,0 \text{ mol}$ de H_2 de um lado e $1,0 \text{ mol}$ de N_2 do outro, ambos a 25°C e à mesma pressão. A divisória é removida.

- (a) Calcule as frações molares e ΔG de mistura.

(b) Calcule ΔS de mistura, e verifique a consistência com (a).

(c) Quanto vale ΔH de mistura, e por quê?

Exercício 5. Por que misturar é sempre espontâneo (ideal).

(a) Mostre que $\Delta g_{\text{mist}} = RT \sum_i x_i \ln x_i$ é negativo para qualquer composição com dois ou mais componentes presentes.

(b) Para dois componentes, em que composição $|\Delta g_{\text{mist}}|$ é máximo? Justifique sem derivar, pela simetria.

(c) Se misturar é sempre espontâneo, por que existem líquidos que não se misturam?

Exercício 6. Raoult, e a composição do vapor (numérico).

Benzeno (A) e tolueno (B) formam, com boa aproximação, uma mistura ideal. A 25 °C as pressões de vapor dos puros são $p_A^* = 12,7$ kPa e $p_B^* = 3,79$ kPa.

(a) Para $x_A = 0,50$ no líquido, calcule as pressões parciais e a pressão total.

(b) Calcule a fração molar do benzeno *no vapor*, y_A .

(c) Compare y_A com x_A . O resultado era esperado?

Exercício 7. De uma substância para duas.

(a) Na Aula 08, a coexistência de duas fases de uma substância pura era uma *linha* no plano p - T . Com dois componentes, ela passa a ser uma *região*. Explique a diferença pela contagem de variáveis.

(b) O potencial químico de um componente numa mistura ideal é $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$. Que valor ele assume no componente puro, e por quê?

(c) Por que μ_i é sempre *menor* na mistura do que no puro, à mesma T e p ?