

PROBLEMAS

- 12.1 O gelo seco tem uma pressão de vapor de 1 atm a $-72,2^{\circ}\text{C}$ e 2 atm a $-69,1^{\circ}\text{C}$. Calcule o ΔH de sublimação para o gelo seco.
- 12.2 A pressão de vapor do bromo líquido, a $9,3^{\circ}\text{C}$, é 100 torr. Se o calor de vaporização é 30.910 J/mol , calcule o ponto de ebulição do bromo.
- 12.3 A pressão de vapor do éter dietílico é 100 torr a $-11,5^{\circ}\text{C}$ e 400 torr a $17,9^{\circ}\text{C}$. Calcule
- o calor de vaporização;
 - o ponto de ebulição normal e o ponto de ebulição numa cidade onde a pressão barométrica seja de 620 torr;
 - a entropia de vaporização no ponto de ebulição;
 - o ΔG° de vaporização a 25°C .
- 12.4 O calor de vaporização da água é 40.670 J/mol no seu ponto de ebulição normal, 100°C . Numa cidade onde a pressão barométrica é de 620 torr,
- qual o ponto de ebulição da água?
 - Qual é o ponto de ebulição sob uma pressão de 3 atm?
- 12.5 A 25°C , $\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228,589\text{ kJ/mol}$ e $\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237,178\text{ kJ/mol}$. Qual a pressão de vapor da água a $298,15\text{ K}$?
- 12.6 As pressões de vapor do sódio líquido são

p/Torr	1	10	100
$t/^{\circ}\text{C}$	439	549	701

A partir destes dados determine, graficamente, o ponto de ebulição, o calor de vaporização e a entropia de vaporização no ponto de ebulição para o sódio líquido.

- 12.7 O naftaleno, C_{10}H_8 , funde a $80,0^{\circ}\text{C}$. Se a pressão de vapor do líquido é 10 torr a $85,8^{\circ}\text{C}$ e 40 torr a $119,3^{\circ}\text{C}$ e a do sólido é 1 torr a $52,6^{\circ}\text{C}$, calcule
- ΔH_{vap} , do líquido, o ponto de ebulição e ΔS_{vap} em T_{eb} ,
 - a pressão de vapor no ponto de fusão.
 - Admitindo que as temperaturas do ponto de fusão e do ponto triplo sejam as mesmas, calcule ΔH_{sub} do sólido e ΔH_{fus} ;
 - Qual deve ser a temperatura para que a pressão de vapor do sólido seja inferior a 10^{-5} torr?
- 12.8 O iodo ferve a $183,0^{\circ}\text{C}$ e a sua pressão de vapor, a $116,5^{\circ}\text{C}$, é de 100 torr. Se $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ} = 15,65\text{ kJ/mol}$ e a pressão de vapor do sólido é 1 torr a $38,7^{\circ}\text{C}$, calcule
- a temperatura e a pressão no ponto triplo;
 - $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ e $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$;
 - $\Delta G_f^{\circ}(\text{I}_2, \text{g})$ a $298,15\text{ K}$.

- 12.9 Para o amoníaco nós temos

$t/^{\circ}\text{C}$	4,7	25,7	50,1	78,9
p/atm	5	10	20	40

Faça um gráfico ou um ajuste por mínimos quadrados dos dados de $\ln p$ contra $1/T$ a fim de obter ΔH_{vap} e o ponto de ebulição normal.

- 12.10 a) Pela combinação da distribuição barométrica com a equação de Clausius-Clapeyron, deduza uma equação relacionando o ponto de ebulição de um líquido com a temperatura da atmosfera, T_a , e a altitude, h . Em (b) e (c) assuma $t_a = 20^\circ\text{C}$.
- b) Para a água, $t_{eb} = 100^\circ\text{C}$ a 1 atm e $\Delta H_{\text{vap.}} = 40,670\text{ kJ/mol}$. Qual é o ponto de ebulição no topo do Monte Evans, onde $h = 4.346\text{ m}$?
- c) Para o éter dietílico, $t_{eb} = 34,6^\circ\text{C}$ a 1 atm e $\Delta H_{\text{vap.}} = 29,86\text{ kJ/mol}$. Qual o seu ponto de ebulição no topo do Monte Evans?
- 12.11 a) A partir do ponto de ebulição T_{eb} de um líquido, admitindo que o líquido obedeça à regra de Trouton, calcule a pressão de vapor em qualquer temperatura T .
- b) O ponto de ebulição do éter dietílico é $34,6^\circ\text{C}$. Calcule a pressão de vapor a 25°C .
- 12.12 Para o enxofre, $\Delta S_{\text{vap.}}^\circ = 14,6\text{ J/K}$ por mol de S e, para o fósforo, $\Delta S_{\text{vap.}}^\circ = 22,5\text{ J/K}$ por mol de P. As fórmulas moleculares destas substâncias são S_8 e P_4 . Mostre que com o uso das fórmulas moleculares corretas, as entropias de vaporização teriam valores mais normais.
- 12.13 Deduza a Eq. (12.4).
- 12.14 Se o vapor for considerado um gás ideal, existirá uma relação simples entre a pressão de vapor p e a concentração $\bar{c}$ (moles/ m^3) no vapor. Considere um líquido em equilíbrio com o seu vapor. Deduza uma expressão que relacione $\bar{c}$ com a temperatura neste sistema.
- 12.15 Admitindo que o vapor é ideal e que $\Delta H_{\text{vap.}}$ é independente da temperatura, calcule
- a concentração molar do vapor no ponto de ebulição T_{eb} do líquido.
 - Recorrendo aos resultados do Probl. 12.14, ache a expressão de T_H em termos de $\Delta H_{\text{vap.}}$ e T_{eb} . A temperatura de Hildebrand, T_H , é a temperatura em que a concentração do vapor é $1/22,414\text{ mol/l}$.
 - A entropia de Hildebrand, $\Delta S_H = \Delta H_{\text{vap.}}/T_H$, é razoavelmente constante para muitos líquidos normais. Se $\Delta S_H = 92,5\text{ J/K mol}$ mediante o resultado do item (b), calcule os valores de T_{eb} para vários valores de T_H . Construa o gráfico de T_H em função de T_{eb} . (Escolha os valores $T_H = 50, 100, 200, 300, 400\text{ K}$ para o cálculo de T_{eb} .)
 - Para os líquidos abaixo calcule ΔS_H e a entropia de Trouton, $\Delta S_T = \Delta H_{\text{vap.}}/T_{eb}$. Note que ΔS_H é mais constante do que ΔS_T (Regra de Hildebrand).

Líquido	$\Delta H_{\text{vap.}}/(\text{kJ/mol})$	T_{eb}/K
Argônio	6,519	87,29
Criptônio	9,029	119,93
Xenônio	12,640	165,1
Oxigênio	6,820	90,19
Metano	8,180	111,67
Dissulfeto de carbono	26,78	319,41

- 12.16 A densidade do diamante é $3,52\text{ g/cm}^3$ e a da grafita é $2,25\text{ g/cm}^3$. A 25°C a energia de Gibbs de formação do diamante, a partir da grafita, é $2,900\text{ kJ/mol}$. A 25°C , qual a pressão que deve ser aplicada para estabelecer o equilíbrio entre o diamante e a grafita?
- 12.17 A 1 atm de pressão o gelo funde a $273,15\text{ K}$. $\Delta H_{\text{fus.}} = 6,009\text{ kJ/mol}$, densidade do gelo = $0,92\text{ g/cm}^3$, densidade do líquido = $1,00\text{ g/cm}^3$.
- Qual é o ponto de fusão do gelo a 50 atm de pressão?
 - A lâmina de um patim (de gelo) termina em forma de faca em cada lado do patim. Se a largura da borda das facas é $0,025\text{ mm}$ e o comprimento do patim em contato com o gelo é de 75 mm , calcule a pressão exercida sobre o gelo por um homem que pese 65 kg .
 - Qual é o ponto de fusão do gelo sob esta pressão?

11.33 (a) 460,3 K

(b) $\log_{10} K_p = -1691,5/T - 0,9047 \log_{10} T + 6,084$;

$\Delta H^\circ/(\text{J/mol}) = 32\,384 - 7,522 T$;

$\Delta S^\circ/(\text{J/K mol}) = 108,96 - 17,32 \log_{10} T$

11.34 A razão O_2/CO_2 é constante; há relativamente menos CO nas pressões mais altas.

	O_2	CO	CO_2
(a) 600 K	$3,92 \times 10^{-33}$	0,121	99,88
1000 K	$6,25 \times 10^{-20}$	68,4	31,6
(b) 600 K	$3,99 \times 10^{-33}$	0,130	99,87
1000 K	$6,16 \times 10^{-20}$	71,2	28,8
(c) 1000 K	$1,41 \times 10^{-19}$	34,0	66,0

11.35 A/G B/G C/G D/G E/G F/G

(a) $9,86 \times 10^{-8}$	$1,50 \times 10^{-6}$	$4,12 \times 10^{-6}$	$2,49 \times 10^{-5}$	$4,60 \times 10^{-7}$	$2,03 \times 10^{-4}$
(b) Não					

	A	B	C	D	E	F	G
(c) mol %:	$9,86 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-4}$	$2,49 \times 10^{-3}$	$4,60 \times 10^{-5}$	0,0203	99,98
(d) mol %:	0,0870	0,414	0,623	1,79	0,110	5,28	91,70

11.36 (a) (T/K; p/atm): (900; $1,2 \times 10^{-9}$); (1200; $3,8 \times 10^{-5}$)(b) (T/K; p/atm): (900; $2,1 \times 10^{-13}$); (1200; $5,1 \times 10^{-9}$)

(c) A nenhuma temperatura.

11.37 (a) 201,2 kJ/mol; 489,0 kJ/mol

(b) 900 K: $2,27 \times 10^{-13}$; 0,00271; 0,9973; 1200 K: $5,25 \times 10^{-9}$; 0,117; 0,88311.38 (c) A entropia é independente de z; $H_i = H_i^\circ(T) + M_i g z$ 11.40 (c) (T/K; $\bar{C}_p/R$): (200; 9,68); (240; 14,08); (280; 21,56); (320; 85,23); (330; 90,75); (360; 59,68); (400; 19,13); (440; 10,87); (480; 9,39); (500; 9,17)11.41 (a) $1,0 \times 10^{-16}$; $1,6 \times 10^{-7}$ (b) $1,9 \times 10^{25}$; $7,8 \times 10^{13}$ (c) Para (a): $2,0 \times 10^{-8}$; $8,0 \times 10^{-4}$; Para (b): $1 - 1,1 \times 10^{-13}$; $1 - 5,6 \times 10^{-8}$ 11.42 ΔG_{mis} é maior para a reação 2.

11.43 300

Capítulo 12

12.1 76 kJ/mol 12.2 60,8 °C

12.3 (a) 29,8 kJ/mol (b) 34 °C; 29 °C (c) 97,4 J/K mol (d) 861 J/mol

12.4 (a) 94,3 °C (b) 134,1 °C 12.5 0,03128 atm = 6169 Pa

12.6 1162 K; 101,4 kJ/mol; 87,3 J/K mol

12.7 (a) 48,5 kJ/mol; 489 K; 99,2 J/K mol (b) 7,65 mmHg = 1020 Pa

(c) $\Delta H_{\text{sub}} = 71,0 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{fus}} = 22,5 \text{ kJ/mol}$ (d) $T < 226,3 \text{ K}$

12.8 (a) 384 K; 10,8 kPa (b) 45,1 kJ/mol; 98,9 J/K mol (c) 19,11 kJ/mol

12.9 22,8 kJ/mol; 239 K

12.10 (a) $1/T = (1/T_0) + M_{\text{ar}} g h / T_0 \Delta H_{\text{vap}}$, onde T_0 e P.E. a 1 atm (b) 86 °C (c) 25 °C12.11 (a) $\ln p = 10,8(1 - T_b/T)$ (b) 72 kPa 12.12 S_8 : 117 J/K mol; P_4 : 90,0 J/K mol12.14 $d \ln \tilde{e}/dT = (\Delta H_{\text{vap}} - RT)/RT^2 = \Delta U_{\text{vap}}/RT^2$ 12.15 (a) p_0/RT_b ; $p_0 = 1 \text{ atm}$ (b) $\ln(T_H/T_0) = (\Delta H_{\text{vap}}/R)[(1/T_b) - (1/T_H)]$ (c) (T_H/K ; T_b/K): (50; 59,0); (100; 109,9); (200; 205,8); (300; 297,5); (400; 386,7)(d) [Substância: T_H/K ; $\Delta S_H/(\text{J/K mol})$; $\Delta S_T/(\text{J/K mol})$]; (Ar: 77,4; 84,2, 74,7);(O₂: 80,3; 85,0; 75,6); (CH₄: 101,8; 80,4; 73,3); (Kr: 110,1; 82,0; 75,3);(Xe: 156,9; 80,6; 76,6); (CS₂: 324,3; 82,6; 83,8) Note: $\langle \Delta S_H \rangle = 82,5 \pm 1,9 \text{ J/K mol}$; $\langle \Delta S_T \rangle = 76,6 \pm 3,7 \text{ J/K mol}$

12.16 1,50 GPa = 14800 atm 12.17 (a) 0,36 °C (b) 3400 atm (c) -24 °C

12.18 119 °C; Faixa possível de 83 °C até 277 °C

12.19 13 °C

12.20 Rômbico

12.21 0,017 mmHg = 2,3 Pa