

Exame de **TERMODINÂMICA QUÍMICA II** – 19 de Junho de 2009

$R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Duração máxima: 2H30m

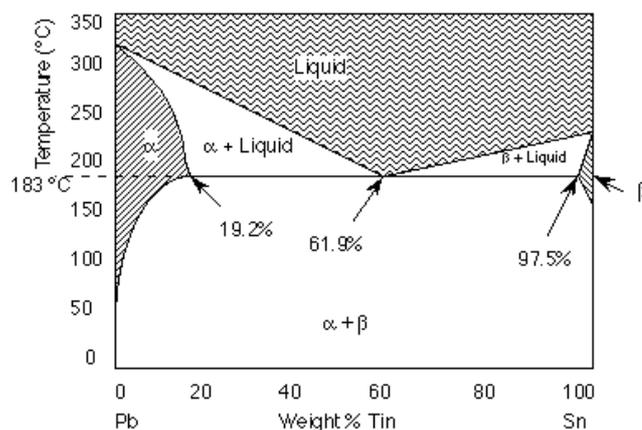
1. Considere a mistura bissulfureto de carbono(1) /acetonitrilo(2) a $20.5 \text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura, os coeficientes de actividade a diluição infinita são: $\gamma_1^\infty = 8.9$ e $\gamma_2^\infty = 19.5$. A $20.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_1^s = 303 \text{ mmHg}$ e $p_2^s = 70.6 \text{ mmHg}$. Calcular, usando as equações de van Laar para uma mistura líquida $x_1 = 0.475$:

1.1. A pressão total

1.2. A composição do vapor em equilíbrio.

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{x_1 A'}{x_2 B'}\right]^2} \quad e \quad \ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[1 + \frac{x_2 B'}{x_1 A'}\right]^2}$$

2. A figura seguinte mostra o diagrama de fases do sistema chumbo/estanho.



- 2.1. Descreva sucintamente o diagrama representado, mencionando a composição das várias fases.
- 2.2. Estimar a solubilidade do estanho em chumbo a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 2.3. Descrever o arrefecimento de uma mistura equiponderal desde $300 \text{ }^\circ\text{C}$ até cerca de $50 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 2.4. Caracterizar o sistema a $183 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Sabendo que para o CO à temperatura ambiente o espaçamento entre os primeiros estados rotacionais é $0.025 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sendo 3 a degenerescência do 1º estado excitado, usar a estatística de Maxwell-Boltzmann para calcular a distribuição de moléculas entre o 1º estado excitado e o estado fundamental, N_1/N_0 .
4. Considere os dados seguintes relativos à molécula de monóxido de carbono, CO:

Gás	M/ g.mol ⁻¹	$\theta_{\text{rot}}/\text{K}$	$\theta_{\text{vib}}/\text{K}$	$\theta_{\text{elect}}/\text{K}$
CO	28.0	2.8	3120	--

- 4.1. Calcular a contribuição vibracional para a capacidade calorífica a volume constante do CO a 400 K.
- 4.2. Estimar a capacidade calorífica total a altas temperaturas.
- 4.3. Próximo do zero absoluto, o CO tem uma entropia residual de $5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Explicar este dado à luz da Terceira Lei da Termodinâmica.

$$z_{\text{transl}} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad z_{\text{vib}} = \frac{e^{-\theta_v / 2T}}{1 - e^{-\theta_v / T}} \quad z_{\text{rot}} = \frac{T}{\sigma \theta_r}$$

5. Usando o modelo de Debye, estime a temperatura à qual o valor de C_V do alumínio é 5% do valor dado pela lei de Dulong e Petit. Represente graficamente, **com o rigor possível**, C_V em função da temperatura para o alumínio, explicando o gráfico. ($\theta_D = 398 \text{ K}$)

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$