

Exame de **Termodinâmica Química II** – 21 de Junho de 2010

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

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}; h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

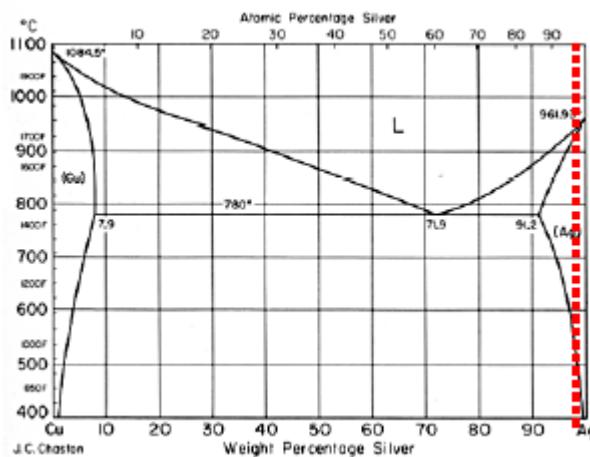
Duração máxima: 2H30m

- Uma mistura gasosa é arrefecida até à temperatura  $T$  da região líquido-vapor e introduzida numa câmara de separação à pressão total de  $p = 1 \text{ bar}$ . Determinar a temperatura e a composição do vapor,  $y_1$ , dentro da câmara, quando a composição do líquido é  $x_1 = 0.5$ . Sabe-se que  $G_m^E / RT = 1.2 x_1 x_2$  e que as pressões de vapor dos componentes puros são:

$$\ln(p_1^s / \text{bar}) = 10.0 - 2950 / (T - 36) \quad e \quad \ln(p_2^s / \text{bar}) = 11.70 - 3840 / (T - 44.8)$$

Nota: a temperatura  $T$  pode ser estimada por tentativas e é aproximadamente 330 K.

- A figura seguinte mostra o diagrama de fases do sistema cobre/prata.



- Descreva sucintamente o diagrama representado, mencionando a composição das várias fases e os pontos notáveis.
- Estimar a solubilidade do cobre em prata na fase sólida a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$
- Descrever o arrefecimento de uma mistura rica em prata (linha a tracejado) desde  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  até cerca de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

3. Considere uma assembleia constituída por 6 moléculas localizadas, em que cada molécula tem os níveis de energia 0,  $\epsilon$ ,  $2\epsilon$ ,  $3\epsilon, \dots$ . Estabeleça as distribuições associadas á energia total  $E = 3\epsilon$ , o número de complexões de cada distribuição e a respectiva probabilidade se:

3.1. Todos os níveis são não degenerados.

3.2. As degenerescências dos níveis  $2\epsilon$  e  $3\epsilon$  são respectivamente, 6 e 10. Comentar.

4. Considere um mole de  $H_2O$ . Sabendo que as frequências vibracionais da água são  $3656.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1594.8 \text{ cm}^{-1}$  e  $3755.8 \text{ cm}^{-1}$ , calcule:

4.1. O valor de  $C_V$  a 500 K.

4.2. A entropia a 1 atm e  $25^\circ\text{C}$ . Sabendo que o valor experimental é  $185.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , interprete a diferença.

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

4. Pelo modelo de Einstein para os sólidos, a capacidade calorífica a volume constante é dada por:

$$C_V = 3Nkx^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

com  $x = \theta_E/T$ . Para o cobre a 200 K,  $C_p/3R = 0.913$  ( $C_p \approx C_V$ ).

4.1. Estimar a temperatura característica de Einstein do cobre.

4.2. Estimar  $C_V$  a  $25^\circ\text{C}$  e comparar com o valor experimental,  $C_p = 23.78 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .