



INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR

Frequência de **TERMODINÂMICA QUÍMICA II** – 23 de Junho de 2007

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

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

Duração máxima: 2H30m

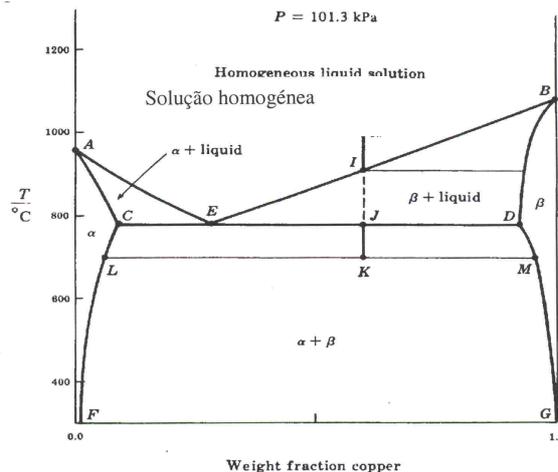
1. A 45 °C medições de equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol/tolueno conduziram aos seguintes resultados:

x_l	y_l	p/mmHg
0	0	75.4
0.3	0.634	183
1	1	173

Calcule para a mistura líquida de composição $x_l = 0.3$:

- 1.1. Os coeficientes de actividade de cada componente (admitir a fase vapor ideal).
- 1.2. A energia de Gibbs molar em excesso, G_m^E
- 1.3. Sabendo que $H_m^E/RT = 0.437$ estimar o G_m^E a 60 °C.

2. Considere o seguinte diagrama de fases para o sistema binário Cu/Ag.



- 2.1. Descreva sucintamente o diagrama representado, e aplique a regra das fases aos ponto E e K.
- 2.2. Uma mistura com 60% de Cu é arrefecida de 1000 °C a 700 °C. Descreva a evolução do sistema durante esse arrefecimento.

3. Duas partículas A e B distintas distribuem-se por três níveis de energia equidistantes ϵ_0 , ϵ_1 e ϵ_2 , não degenerados. A energia total do sistema é $E = 2\epsilon$, sendo $\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0 = \epsilon_2 - \epsilon_1$, e $\epsilon_0 = 0$

3.1. Represente num esquema as diferentes distribuições possíveis e os complexões correspondentes. Qual a distribuição mais provável?

3.2. Será possível calcular a repartição mais provável pela fórmula geral de Maxwell-Boltzmann? Justifique.

3.3. Resolver de novo a alínea 3.1. considerando que o nível ϵ_1 tem degenerescência 2.

4. Considere os dados seguintes relativos à molécula de monóxido de carbono, CO:

Gás	M/ g.mol ⁻¹	θ_{rot}/K	θ_{vib}/K	θ_{elect}/K
CO	28.0	2.8	3120	--

4.1. Derivar uma expressão para a energia interna molar do gás (transl + rot + vib)

4.2. Calcular a contribuição vibracional para a capacidade calorífica a volume constante do CO a 400 K.

4.3. Estimar a capacidade calorífica total a altas temperaturas.

4.4. Próximo do zero absoluto, o CO tem uma entropia residual de 5 J.K⁻¹.mol⁻¹.

Explicar este dado à luz da Terceira Lei da Termodinâmica.

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

5. Usando o modelo de Debye, estime a temperatura à qual o valor de C_V do alumínio é 15% 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. ($\theta_D = 398$ K)

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