

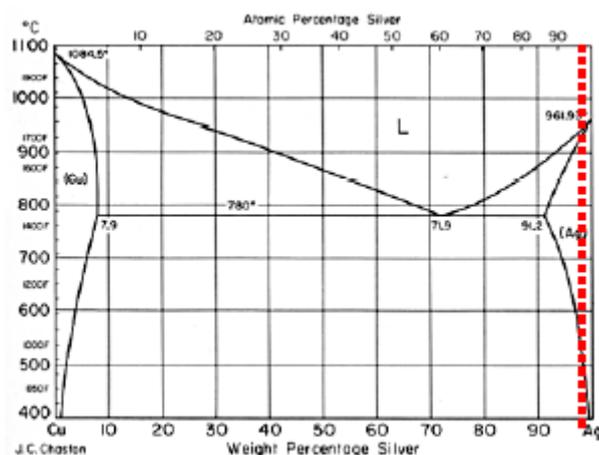
1. A função de Gibbs de excesso molar, G_m^E , das misturas líquidas de $\text{CO}_2(1)$ + $\text{C}_2\text{H}_6(2)$ a $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ pode ser descrita pela equação:

$$\frac{G_m^E}{RT} = 0.96x_1x_2$$

onde x_1 e x_2 designam respectivamente as fracções molares do dióxido de carbono e do etano. À temperatura referida as pressões de saturação são $p_1^s = 680 \text{ kPa}$ e $p_2^s = 551 \text{ kPa}$.

- 1.1. Mostrar como se obtêm as equações do coeficiente de actividade dos dois componentes nas misturas líquidas em função das fracções molares x_1 e x_2 .
- 1.2. As misturas de CO_2 e C_2H_6 a $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ possuem um azeótropo de pressão máxima. Determinar a composição e pressão de equilíbrio desse azeótropo considerando a fase gasosa perfeita.

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



- 2.1. Descreva sucintamente o diagrama representado, mencionando a composição das várias fases e os pontos notáveis.
- 2.2. Estimar a solubilidade da prata em cobre na fase sólida a $600 \text{ }^\circ\text{C}$
- 2.3. 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. Uma assembleia é constituída por um mole de moléculas independentes e indiscerníveis. Cada molécula dispõe de três níveis de energia, cujas energias e degenerescência são: $\epsilon_0 = 0$ e $g_0 = 1$; $\epsilon_1 = 100k_B$ e $g_1 = 3$; $\epsilon_2 = 300k_B$ e $g_2 = 5$. Calcule a 200 K:

3.1. A função de partição da assembleia.

3.2. O número médio de moléculas em cada nível.

3.3. O valor mais provável da energia da assembleia a 200 K.

4. Para a molécula de Cl_2 a frequência de vibração é $1.6947 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Ignorando a contribuição electrónica, calcular a capacidade calorífica molar a volume constante do cloro a 298 K e a 1000 K. Esboçar a variação de C_v com T.

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

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

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

com $x = \theta_E/T$.

5.1. Indicar as formas limites a altas temperaturas e baixas temperaturas para o C_V de um sólido de Einstein.

5.2. A capacidade calorífica do cobre a 60 K é $C_V = 8.7 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Estimar o valor de θ_E do cobre.