

Resolução do miniteste de 15/11/2007

1ª Questão

- a) A teoria de Debye é utilizada para calcular a capacidade calórica do sólido a vitima constante, $C_{v,m}$. Se prende a forma,

$$\frac{C_{v,m}}{3R} = f_D(x)$$

onde $f_D(x)$ descreve a função da Debye e $x = \theta_D / T$, sendo θ_D a temperatura caractéristica de Debye.

Quando $T = 4 \text{ K}$, para tanto uma situação de baixa temperatura pode considerar-se que $C_{v,m} \cong C_{v,m}$. Nestas condições e, reparando na tabela que é fornecida para a função de Debye, é válida a expressão

$$\frac{C_v}{3R} = 77.927 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (1)$$

o que quer dizer que manter a condicões e válida a lei clássica na temperatura, $C_{v,m} = AT^3$.

Substitua os valores, temos:

$$\frac{0.63}{3 \times 8.31457} \stackrel{C_{v,m}(4K) \approx C_{p,m}(4K)}{=} 77.922 \left(\frac{4}{\theta_D} \right)^3$$

Logo se resolve $\theta_D = 58.2 \text{ K}$.

Uma vez calculado θ_D pode determinar-se $C_{v,m}$ a 100 K recorrendo à tabela da função de Debye. Tem-se que (a 100 K) $\theta_D / T = 58.2 / 100 = 0.582$. Podemos efectuar a seguinte interpretação para (ver tabela):

$$\frac{\theta_D}{T} \quad \left[\frac{C_{v,m}}{3R} = f_D(x) \right]$$

$$\begin{array}{ccc} 0.5 & \text{---} & 0.9876 \\ 0.6 & \text{---} & 0.9822 \end{array}$$

$0.582 \rightarrow$ a interpolação dá $\frac{C_{v,m}}{3R} = 0.9832$ e obtém-se a fórmula $\frac{3R}{3R}$ seguinte para $\theta_D / T = 0.582$. Depois resulta que

$$C_{v,m} = 0.9832 \times 3 \times 8.31457 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 24.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

A temperatura de 100 K não pode ser considerada que $C_{v,m} \approx C_{p,m}$. Tem de ser aplicada a relação ~~de~~

$$C_{p,m} - C_{v,m} = T_{Um} \frac{\alpha P^2}{K_T} \quad . \quad (2)$$

Substitua os valores (em unidades SI):

$$C_{p,m} - 24,12 = (100) \times \left(\frac{36,5}{4,35 \times 10^{-1} \times 10^{-1}} \right)^2 \times \left(\frac{7,12 \times 10^{-4}}{29,27} \right)^2$$

$\xrightarrow{\text{cu}^3 \rightarrow \text{m}^3}$ $\xrightarrow{\text{cu}^{-1} \rightarrow \text{Pa}^{-1}}$
 $\xrightarrow{\text{cu}^3 \rightarrow \text{m}^3}$ $\xrightarrow{\text{cu}^{-1} \rightarrow \text{Pa}^{-1}}$

donde se o sistema $C_{p,m} = \frac{29,27}{30,87} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Este valor não difere apreciavelmente dos valores de $(28,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$. O erro é de $100 \times [(29,27 - 28,7) / 28,7] = 2\%$.

b) Em unidades do SI a relação de Maxwell pode ser escrita:

$$(i) \quad (\alpha P \text{ e } T_U) \text{ condizem ao valor de } K_T \text{ pois } T_U = \alpha P / K_T$$

(ii) Os valores de αP , K_T e T_{Um} podem ser utilizados na relação

$$C_{p,m} - C_{v,m} = T_{Um} \alpha P^2 / K_T \quad . \quad (2)$$

(iii) Os valores de K_T e K_S entram na relação

$$\frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{K_T}{K_S} \quad . \quad (3)$$

Da eq. (3) os termos -K

$$\frac{C_{p,m}}{c_{p,m}} = \frac{K_S}{K_T} \rightarrow c_{p,m} = c_{p,m} \frac{K_S}{K_T}$$

Relação que substituída na eq. (2)
origem:

$$c_{p,m} - c_{p,m} \frac{K_S}{K_T} = T V_m \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\partial V} \alpha P$$

$$c_{p,m} \left(1 - \frac{K_S}{K_T} \right) = T V_m \frac{\alpha P^2}{K_T}$$

$$c_{p,m} = \frac{T V_m \alpha P^2}{K_T - K_S} \quad (4)$$

Calculando K_T , temos:

$$\delta_V = \frac{\alpha P}{K_T} \rightarrow K_T = \frac{\alpha P}{\delta_V}$$

$$K_T = \frac{2.93 \times 10^{-3}}{9.67 \times (101325)}$$

$$K_T = 2.990 \times 10^{-9} \frac{1}{Pa^{-1}} \text{ atm} \rightarrow Pa$$

$$\Rightarrow K_S = 1.27 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1} \equiv 1.27 \times 10^{-4} \times (101325)^{-1} Pa^{-1}$$

$$K_S = 1.253 \times 10^{-9} Pa^{-1}$$

Substituído valores em (4):

$$c_{p,m} = \frac{(250) \times (48.81 \times 10^{-6}) \times (2.93 \times 10^{-3})^2}{2.990 \times 10^{-9} - 1.253 \times 10^{-9}} = 48.25^{-1} \text{ atm}^{-1} Pa^{-1}$$

c) A capacidade calorífica do gás perfeito $C_{p,m}^{gp}$ é calculada pela relação de Mayer:

$$C_{p,m}^{fp} - C_{v,m}^{fp} = R$$

Como o ar é um gás diatômico e frígido (em termos de excitação térmica):

$$C_{v,m}^{fp} = \underbrace{3/2 R}_{Cv (Trans)}$$

As contribuições rotacionais, vibracionais e ~~de~~ de excitação térmica (= a zero) não são consideradas.

$$\begin{aligned} C_{p,m}^{gp} &= \frac{3}{2} R + R \\ &= \frac{5}{2} R = 2.5 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 20.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Observe, para o gás perfeito monoatômico C_p é independente da temperatura.

2ª QUESTÃO

a) Para definições de volume molar parcial

$$V_{m,1} = \left[\frac{\partial (n V_m)}{\partial n_1} \right]_{P, T, n_2} \quad (1)$$

onde $V_{m,1}$ é o volume molar parcial do componente 1, n é o volume molar da mistura, n_2 é o número de mols de mols 2 e n_1 o número de mols do componente 1 na mistura. Da mesma forma se define, $V_{m,2}$

$$V_{m,2} = \left[\frac{\partial (n V_m)}{\partial n_2} \right]_{P, T, n_1} \quad (2)$$

Tem-se assim a relação,

$$V_m = x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \quad (3)$$

onde $x_1 = n_1/n$ e $x_2 = 1.0 - x_1$.

São as frações molares,

Também em consideração a equação do volume molar, viz:

$$\begin{aligned} n V_m &= n (158.49 - 59.78 x_1 + 5.77 x_1^2) \\ &= n \left[158.49 - 59.78 \frac{n_1}{n} + 5.77 \left(\frac{n_1}{n} \right)^2 \right] \\ &= 158.49 n - 59.78 n_1 + 5.77 \frac{n_1^2}{n} \end{aligned}$$

onde $n = n_1 + n_2$.

Parameter, da eq (1) von

$$\begin{aligned}
 V_{m,1} &= 158.49 - 59.78 \\
 &+ 5.77 \times \frac{2m_1^2 - m_2^2}{m_2} \\
 &= 158.49 \quad \downarrow \\
 &\quad \quad \quad (m_1 + m_2) \\
 &- 59.78 + 5.77 \times \frac{2m_1^2 + 2m_1m_2 - m_1^2}{m_2} \\
 &= 158.49 - 59.78
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ 5.77 \times \left[\frac{m_1^2 + 2m_1m_2}{m_2} \right] \\
 &= \underbrace{158.49 - 59.78}_{98.71} + 5.77 \times \left[\left(\frac{m_1}{m} \right)^2 + \frac{2m_1m_2}{m} \right] \\
 &= 98.71 + 5.77 (x_1^2 + 2x_1x_2)
 \end{aligned}$$

Para a mistura equimolecular
(m equimolar) $x_1 = x_2 = 0.5$ temos
que substituímos valores,

$$\begin{aligned}
 V_{m,1} &= 98.71 + 5.77 [(0.5)^2 + 2 \times 0.5 \times 0.5] \\
 &= 103.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Da eq (3) temos $x_1 = x_2 = 0.5$,

$$\begin{aligned}
 V_m &= 0.5 V_{m,1} + 0.5 V_{m,2} \\
 &= 0.5 (V_{m,1} + V_{m,2})
 \end{aligned}$$

donde

$$V_{m,2} = \frac{V_m}{0.5} - V_{m,1}.$$

Para a mistura equimolecular,

$$V_{m,1} = V_2 = 0.1 \text{ l} = 129,155 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

logo

$$V_{m,2} = \frac{129,155 \text{ l}}{0,1} - 103,04 \\ = 116,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para a mistura equimolecular,

$$V_{m,1} = 103,04 \text{ e } V_{m,2} = 116,06 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

b) $V_{i,j}$ na alínea a) São

$$V_{m,1} = V_2 = 0.1 \text{ l} = 129,155 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Para, $V_{\text{total}} = n \cdot V_m$. Sendo n número

$$V_{\text{total}} = 250 = n \times 129,155 \text{ dm}^3$$

$$n = 1,93 \text{ mol.} \quad \text{Logo } n_1 = 0,965$$

$$\text{e } n_2 = 0,965 \text{ mol.}$$

Do volume de líquidos para "produzir"

de vem ser misturas para "produzir" a mistura equimolecular são:

$$V_{\text{tot},1} = 0,965 \text{ l} \times 104,64 = 101 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{tot},2} = 0,965 \text{ l} \times 118,49 = 1153 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{tot},2} = 0,965 \text{ l} \times 118,49 = 1153 \text{ cm}^3 \text{ e}$$

Dois dias, após a mistura de 101 cm³ e 1153 cm³ de etanol, água e octano, neste momento a mistura resultante contém 250 cm³ de mistura equimolecular.

↳ Efeito das forças intermoleculares na mistura líquida.