



INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR

Licenciatura em Engenharia Química

Exame de **TERMODINÂMICA QUÍMICA II** – 21 de Julho de 2004

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

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

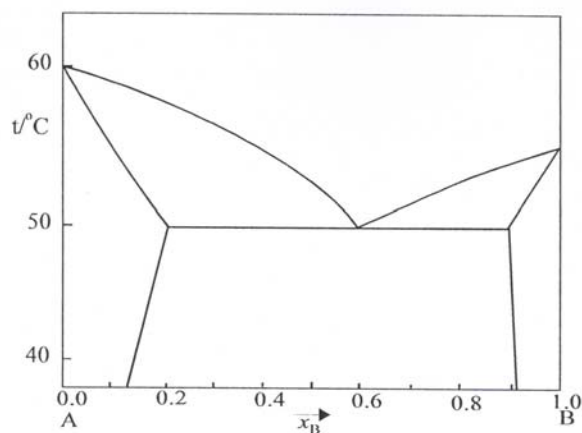
Duração máxima: 2H30m

1. Um hidrocarboneto A tem uma pressão de saturação $P_A^s = 13.3 \text{ kPa}$ a 10°C . A sua densidade a 10°C é 0.80 g.cm^{-3} e a massa molar é 160. Esta é toda a informação disponível para o líquido A puro. Uma mistura equimolar de A em CS_2 a 10°C dá uma pressão parcial de equilíbrio para A de 8 kPa. Estimar a composição de vapor que, a 10°C , está em equilíbrio com uma solução equimolar de A em tolueno usando os seguintes dados:

	CS_2	Tolueno
Parâmetros de solubilidade a $25^\circ\text{C}/(\text{J.cm}^{-3})^{1/2}$	20.5	18.2
Volume molar do líquido a $25^\circ\text{C} / \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	61	107
Pressão de saturação a $10^\circ\text{C} / \text{kPa}$	1.73	25.5

$$RT \ln \gamma_1 = V_1 \Phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad RT \ln \gamma_2 = V_2 \Phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2$$

2. A figura seguinte mostra o diagrama *temperatura - composição* para os líquidos A e B parcialmente miscíveis:



- 2.1. Identifique cada zona do diagrama (copiar para a folha de exame).
2.2. Estimar as solubilidades mútuas de A em B a 40°C .

2.3. Descrever o que acontece quando uma mistura contendo 80% em moles de B é arrefecida de 60 °C a aproximadamente 45 °C e aplicar a regra da alavanca neste ponto.

3. Considere a seguinte tabela:

	Degenerescência	Energia /cm ⁻¹
Estado fundamental	5	0
1º estado excitado	1	4707
2º estado excitado	3	4751
3º estado excitado	5	10559

3.1. Com base nos dados indicados para o átomo de Te diga qual a fracção de átomos no estado fundamental a 300 K e a 1500 K. Comente os resultados.

3.2. Interprete o significado da função de partição molecular.

4. Considere a molécula de N₂O a 1 atm e 298 K. A molécula é linear e as temperaturas características são: $\theta_{v,1} = 3200$ K, $\theta_{v,2} = 1840$ K, $\theta_{v,3} = 850$ K, $\theta_{v,4} = 850$ K e $\theta_r = 0.603$ K

4.1. Estimar a capacidade calorífica a pressão constante do N₂O gasoso segundo o princípio da equipartição de energia.

4.2. Calcular o valor de C_V . Compare com o valor experimental, $C_V = 30.01$ J.K⁻¹.mol⁻¹

4.3. Calcular a contribuição rotacional para a entropia.

$$z_{transl} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad z_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-5} \frac{e^{-\theta_{v,i}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,i}/T}} \quad z_{rot} = \frac{T}{\sigma\theta_r}$$

5. A baixas temperaturas o modelo de Debye prevê:

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

5.1. Com base no valor de C_V do zinco a 20 K, $C_V = 0.420$ cal.K⁻¹.mol⁻¹, estimar o valor de C_V a 100 K. Criticar o valor obtido.

5.2. Indicar um valor possível para o C_V do zinco a altas temperaturas, justificando.