



INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR

Licenciatura em Engenharia Química

Exame de **TERMODINÂMICA QUÍMICA II** – 7 de Julho de 2005

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

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

Duração máxima: 2H30m

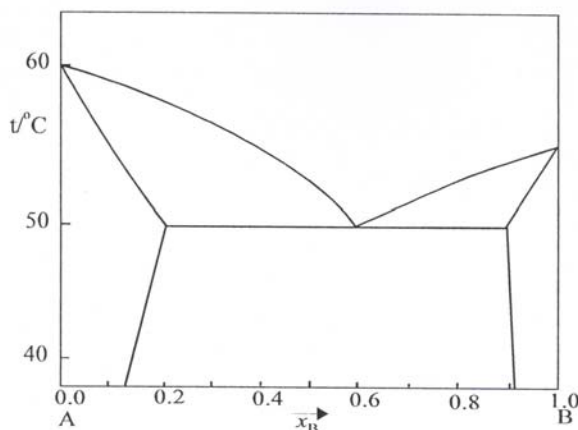
1. Considere a mistura bissulfureto de carbono(1) /acetoneitrilo(2) a 20.5 °C. A esta temperatura, os coeficientes de actividade a diluição infinita são: $\gamma_1^\infty = 8.9$ e $\gamma_2^\infty = 19.5$. A 20.5 °C, $p_1^s = 303 \text{ mmHg}$ e $p_2^s = 70.6 \text{ mmHg}$. Calcular, usando as equações de van Laar para uma mistura líquida $x_1 = 0.475$:

1.1. A pressão total

1.2. A composição do vapor em equilíbrio.

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{x_1 A'}{x_2 B'}\right]^2} \quad e \quad \ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[1 + \frac{x_2 B'}{x_1 A'}\right]^2}$$

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 a 40 °C. 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. 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: $\varepsilon_0 = 0$ e $g_0 = 1$; $\varepsilon_1 = 100k$ e $g_1 = 3$; $\varepsilon_2 = 300k$ e $g_2 = 5$. Calcule a 200 K:

3.1. A função de partição da assembleia

3.2. O nº médio de moléculas em cada nível.

3.3. O valor mais provável da energia da assembleia a 200 K e quando $T \rightarrow \infty$.

4. Com base no modelo do rotor linear rígido, a função de partição rotacional (desprezada a simetria) pode ser dada por:

$$z_{rot} = \frac{T}{\theta_r} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right] \quad \text{onde} \quad \theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

4.1. Explicar o significado físico do z_{rot}

4.2. Em que condições é legítimo aproximar z_{rot} pelo primeiro termo da série?

4.3. Calcular a contribuição rotacional para a energia interna do azoto (N_2) a 298 K.

5. À temperatura ambiente, um sólido A tem uma frequência característica de Einstein de $3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ e um sólido B tem uma frequência de $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Verificar se a lei de Dulong e Petit é válida para estes sólidos à temperatura ambiente.