



## INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR

*Licenciatura em Engenharia Química*

Exame de **TERMODINÂMICA QUÍMICA II** – 10 de Julho de 2006

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

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

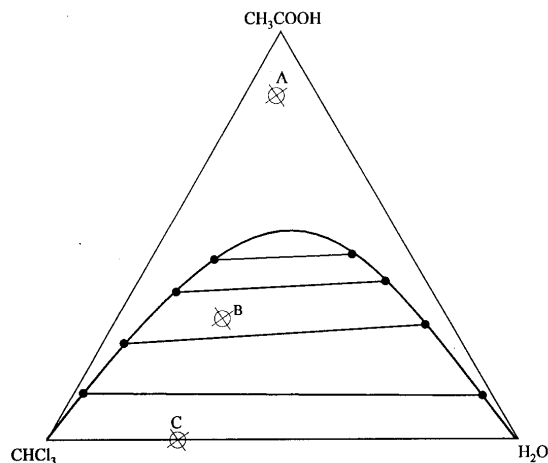
Duração máxima: 2H30m

1. O equilíbrio líquido-vapor de um sistema A + B pode ser representado pela expressão:

$$\frac{G_m^E}{RT} = 1.5x_Ax_B$$

A 270 K a pressão de vapor dos componentes puros são 32666 Pa e 65333 Pa, respectivamente. Verificar que a mistura forma um azeótropo a esta temperatura. Calcular a composição e a pressão. Ignorar a não-idealidade da fase vapor.

2. A figura seguinte mostra uma secção isotérmica (25 °C) do diagrama de fases do sistema  $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$  a 1 atm.



- 2.1. Diga quais as fases em equilíbrio e respectivas composições para os pontos A e C
- 2.2. Estimar a solubilidade em água do  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{CHCl}_3$  a 25 °C.
- 2.3. Aplicar a regra das fases ao ponto B e comentar.
- 2.4. Considerar uma mistura formada por 2.3 g de  $\text{H}_2\text{O}$ , 9.2 g de  $\text{CHCl}_3$  e 3.1g de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Descrever o que acontece quando se adiciona ácido acético. Mostrar graficamente.

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

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  $\epsilon_1$  tem degenerescência 2.

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

Gás	M/ g.mol <sup>-1</sup>	$\theta_{rot}/K$	$\theta_{vib}/K$	$\theta_{elect}/K$
CO	28.0	2.8	3120	--

4.1. Derivar uma expressão para a energia interna molar do gás.

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<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

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. Sabendo que para o modelo de Debye o valor de  $C_V$  quando  $T \rightarrow 0$  vem dado por:

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

Verifique se o Fe obedece a uma lei cúbica, sabendo que o valor do  $C_V$  a baixas temperaturas é:

T/K	32.0	33.1	35.2	38.1	46.9
$C_V/\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0.153	0.178	0.242	0.286	0.516

Estime o valor de  $\theta_D$  e preveja a capacidade calorífica do Fe à temperatura ambiente.