



INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR

Licenciatura em Engenharia Química

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

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

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

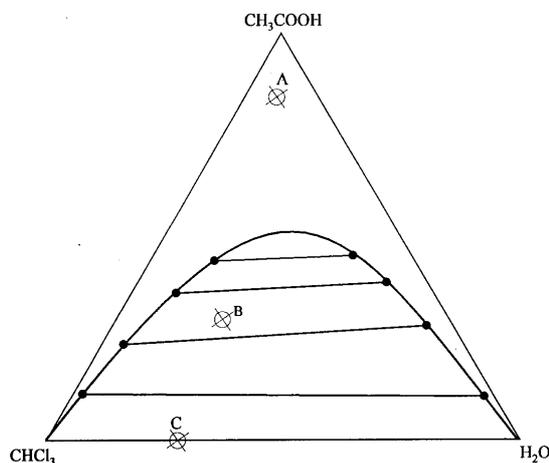
Duração máxima: 2H30m

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 CH_3COOH e 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 H_2O , 9.2 g de CHCl_3 e 3.1g de CH_3COOH . 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 $\epsilon_0 = 0$, ϵ_1 e ϵ_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 ϵ_1 tem degenerescência 2.

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

Gás	M/ g.mol ⁻¹	θ_{rot}/K	θ_{vib}/K	θ_{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⁻¹.mol⁻¹.

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 θ_D e preveja a capacidade calorífica do Fe à temperatura ambiente.