

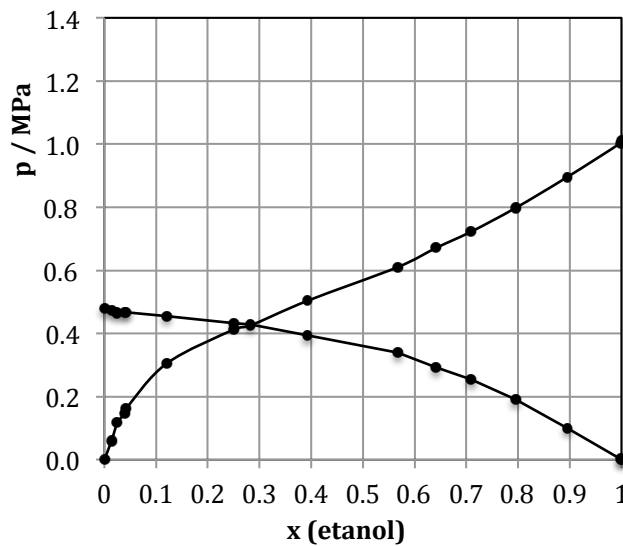


TERMODINÂMICA PARA ENGENHARIA QUÍMICA

1º Exame

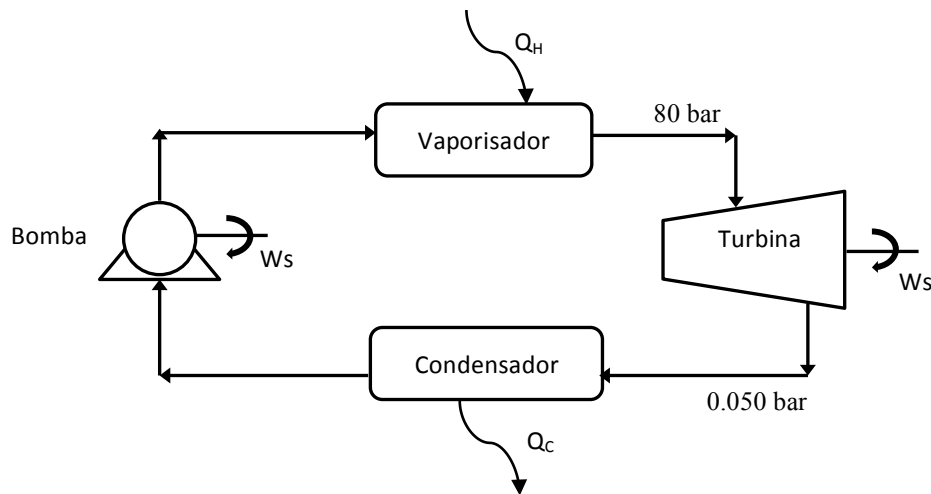
14 de Junho de 2014

1. A figura seguinte representa as pressões parciais de cada componente da mistura (etanol + água) a 423.7 K. A esta temperatura as pressões de vapor do etanol e da água são respectivamente 1.01 MPa e 0.48 MPa.



- 1.1 Calcule a pressão de vapor da mistura $x(\text{etanol}) = 0.4$ e a fracção molar na fase gasosa de cada componente. Que tipo de desvio à idealidade apresenta esta mistura?
- 1.2 Calcule os coeficientes de atividade dos dois componentes na mistura $x(\text{etanol})=0.4$ e a respectiva energia de Gibbs molar de excesso.
- 1.3 Supondo que o equilíbrio líquido-vapor deste sistema é bem descrito pela equação de Margules (2 sufixos), estime a pressão de vapor da mistura com $x(\text{etanol}) = 0.8$ e compare com o valor experimental.
- 1.4 Estime a constante de Henry da água.
- 1.5 A 25°C os volumes molares da água e do etanol, são respectivamente $18.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $58.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. À mesma temperatura, os volumes molares parciais da água e do etanol, na mistura líquida equimolar, são respectivamente $17.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $57.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcule o volume molar e o volume molar de excesso da mistura equimolar.

2. Uma central termoelétrica a vapor de água, opera segundo o ciclo esquematizado na figura seguinte.



- 2.1 Supondo que a central opera segundo um ciclo de Carnot, esboce o diagrama TS correspondente.
- 2.2 Calcule o trabalho produzido na turbina e o trabalho consumido na bomba.
- 2.3 Sabendo que na situação real as eficiências isentrópicas da turbina e da bomba são, respectivamente, 0.90 e 0.80, represente o ciclo real num diagrama TS e calcule a sua eficiência térmica.
- 2.4 Recorrendo a um diagrama TS, explique como um ciclo de Rankine contribui para resolver as ineficiências dos ciclos reais.
3. Vapor de água a 2.5MPa com uma qualidade de 0,6 passa através de uma válvula de expansão, saindo a 2.0MPa. Caracterize o estado final.
4. Use a função de partição translacional de um gás ideal, para mostrar que a sua equação de estado é $PV=RT$.
5. A frequência de vibração (expressa em número de onda) do HCl é $\bar{\nu} = 2880 \text{ cm}^{-1}$.
- 5.1 Calcule a fracção de moléculas de HCl gasoso em cada um dos 2 primeiros níveis vibracionais a 2000K.
- 5.2 Calcule a contribuição vibracional para a capacidade calorífica a volume constante do HCl a 2000 K.
- 5.3 Usando o princípio da equipartição da energia, represente a variação de C_v do HCl em função da temperatura.

Tabela 1 Água saturada (tabela de pressões).

p^{sat} MPa	Temp. °C	v^L m ³ /kg	v^V m ³ /kg	u^L kJ/kg	$\Delta_{vap}u$ kJ/kg	u^V kJ/kg	h^L kJ/kg	$\Delta_{vap}h$ kJ/kg	h^V kJ/kg	s^L kJ/(K kg)	$\Delta_{vap}s$ kJ/(K kg)	s^V kJ/(K kg)
0.001	6.97	0.001000	129.1780	29.30	2355.19	2384.49	29.30	2484.37	2513.67	0.1059	8.8690	8.9749
0.002	17.50	0.001001	66.9869	73.43	2325.47	2398.90	73.43	2459.45	2532.88	0.2606	8.4620	8.7226
0.003	24.08	0.001003	45.6532	100.98	2306.90	2407.88	100.98	2443.86	2544.84	0.3543	8.2221	8.5764
0.004	28.96	0.001004	34.7911	121.38	2293.12	2414.50	121.39	2432.28	2553.67	0.4224	8.0510	8.4734
0.005	32.87	0.001005	28.1853	137.74	2282.06	2419.80	137.75	2422.98	2560.73	0.4762	7.9176	8.3938
0.006	36.16	0.001006	23.7334	151.47	2272.76	2424.23	151.48	2415.15	2566.63	0.5208	7.8082	8.3290
0.007	39.00	0.001008	20.5245	163.34	2264.71	2428.05	163.35	2408.37	2571.72	0.5590	7.7155	8.2745
0.008	41.51	0.001008	18.0989	173.83	2257.58	2431.41	173.84	2402.37	2576.21	0.5925	7.6348	8.2273
0.009	43.76	0.001009	16.1992	183.24	2251.19	2434.43	183.25	2396.97	2580.22	0.6223	7.5635	8.1858
0.010	45.81	0.001010	14.6701	191.80	2245.36	2437.16	191.81	2392.05	2583.86	0.6492	7.4996	8.1488
2.00	212.38	0.001177	0.0996	906.15	1692.97	2599.12	908.50	1889.79	2798.29	2.4468	3.8922	6.3390
2.50	223.95	0.001197	0.0799	958.91	1643.15	2602.06	961.91	1840.02	2801.93	2.5543	3.7015	6.2558
3.00	233.85	0.001217	0.0667	1004.69	1598.47	2603.16	1008.34	1794.81	2803.15	2.6456	3.5400	6.1856
3.50	242.56	0.001235	0.0571	1045.47	1557.47	2602.94	1049.80	1752.84	2802.64	2.7254	3.3989	6.1243
4.00	250.35	0.001253	0.0498	1082.48	1519.24	2601.72	1087.49	1713.33	2800.82	2.7968	3.2728	6.0696
4.50	257.44	0.001270	0.0441	1116.53	1483.15	2599.68	1122.25	1675.70	2797.95	2.8615	3.1582	6.0197
5.00	263.94	0.001286	0.0394	1148.21	1448.77	2596.98	1154.64	1639.57	2794.21	2.9210	3.0527	5.9737
6.00	275.59	0.001319	0.0324	1206.01	1383.89	2589.90	1213.92	1570.67	2784.59	3.0278	2.8623	5.8901
7.00	285.83	0.001352	0.0274	1258.20	1322.78	2580.98	1267.66	1504.97	2772.63	3.1224	2.6924	5.8148
8.00	295.01	0.001385	0.0235	1306.23	1264.25	2570.48	1317.31	1441.37	2758.68	3.2081	2.5369	5.7450
9.00	303.35	0.001418	0.0205	1351.11	1207.42	2558.53	1363.87	1379.07	2742.94	3.2870	2.3921	5.6791
10.00	311.00	0.001453	0.0180	1393.54	1151.65	2545.19	1408.06	1317.43	2725.49	3.3607	2.2553	5.6160

Tabela 2 Sumário das expressões das funções termodinâmicas para gases diatômicos perfeitos.

	U	C_V	S
Translação	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$	$R\left(\frac{5}{2}\ln T - \ln p + \frac{3}{2}\ln M + 20.7235\right)$ (Unidades SI)
Vibração	$RT\left(\frac{\theta_v}{2T} + \frac{\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1}\right)$	$R\left(\frac{\theta_v}{2T}\right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}$	$R\left[\frac{\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_v/T})\right]$
Rotação	RT	R	$R\left(\ln \frac{T}{\sigma\theta_r} + 1\right)$
Electrónica	$\frac{N_A \epsilon g e^{-\epsilon/RT}}{1 + g e^{-\epsilon/RT}}$	$R\left(\frac{\epsilon}{RT}\right)^2 \frac{g e^{-\epsilon/RT}}{(1 + g e^{-\epsilon/RT})^2}$	$R \ln z_{elec} + \frac{U}{T}$ ($R \ln g_0$ na maioria dos casos)

$$\frac{N_i^*}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{z}$$

$$z_{trans} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$z_{vib} = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{(1 - e^{-\theta_v/T})}$$

$$\epsilon_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$