

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA

Licenciatura em Engenharia Química

TERMODINÂMICA QUÍMICA II – 5ª Série de Exercícios

1. Para uma assembleia de sistemas idênticos independentes e localizados ou não localizados temos:

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Obter os valores da contribuição translacional de um gás perfeito para a) E; b) H; c) C_V , C_p e C_p/C_V

2. Calcule para um mole de Árgon a 0°C e 1 atm: a) z_{transl} ; b) Energia cinética das moléculas do gás; c) C_p ; d) Entropia
3. Calcule a contribuição translacional para a capacidade calorífica e para a entropia do flúor atómico a 1000 K e 1 bar. Compare com os valores experimentais, $C_V = 12.95 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e $S_m = 185.36 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, explicando as diferenças observadas.
4. A frequência de vibração do HCl é $\nu = 2880 \text{ cm}^{-1}$ e o seu momento de inércia é $I = 2.640 \times 10^{-40} \text{ g.cm}^2$. Calcule:
- 4.1. A contribuição translacional para C_V
- 4.2. A contribuição vibracional para C_V a 100 K, 500 K, 1500 K, $T = \theta_V$ e $T \gg \theta_V$. Esboce a curva de $C_{V,vib}$ em função da temperatura.
- 4.3. A contribuição rotacional para C_V , às temperaturas $T < \theta_r$, 100 K, 500 K e 1500 K. Esboce a curva de $C_{V,rot}$ em função da temperatura.
- 4.4. Compare o valor de $C_{p,exp}$ a 1500 K com o valor obtido a partir da Termodinâmica Estatística

$$C_{p,exp} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) = 26.24 + 5.18 \times 10^{-3} T + 1.26 \times 10^5 / T^2$$

5. As frequências de vibração do HCl, HBr e HI são respectivamente 2880 cm^{-1} , 2470 cm^{-1} e 2230 cm^{-1} , e os momentos de inércia são $2.640 \times 10^{-40}\text{ g.cm}^2$, $3.316 \times 10^{-40}\text{ g.cm}^2$ e $4.284 \times 10^{-40}\text{ g.cm}^2$. Calcular as temperaturas características de rotação e de vibração de cada uma das moléculas.

6. As moléculas de I_2 no estado gasoso têm uma temperatura característica vibracional de 310 K e uma temperatura característica de rotação de 0.0538 K .

6.1. Representar graficamente a fracção de moléculas no estado vibracional n em função de n a 300 K e a 600 K .

6.2. Representar graficamente a fracção de moléculas vibracionalmente excitadas em função da temperatura na gama 200 a 1000 K .

6.3. Representar graficamente N_i/N em função de J a 300 K .

7. Calcule a entropia molar do azoto gasoso a 1 atm e: a) 298 K (comparar com o valor experimental, $192.26\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); b) 2000 K .

8. Mostre que a expressão clássica para a entropia rotacional de uma molécula diatómica é:

$$S_{rot} = R \left(\ln \frac{T}{\sigma \theta_r} + 1 \right)$$

8.1. Calcule o S_{rot} a 300 K para H_2 , N_2 e HCl

8.2. Calcule S_{rot} e A_{rot} a 500 K para o CO .

9. O óxido nítrico tem um nível electrónico fundamental duplamente degenerado. O primeiro nível excitado é também duplamente degenerado e dista 121 cm^{-1} do fundamental.

9.1. Exprima a função de partição electrónica em função da temperatura. Calcule o valor para o NO a 298 K e 1000 K.

9.2. Mostre que para o NO:

$$E_{elect} = \frac{174.2R}{1 + e^{\frac{174.2}{T}}}$$

9.3. Calcule ás mesmas temperaturas a contribuição electrónica para i) E e ii) S

10. Sabendo que a distância internuclear de equilíbrio do I_2 é 0.2667 nm , calcule a 300 K:

a) θ_r ; b) z_{rot} ; c) $C_{V,rot}$; d) S_{rot}

11. A partir dos seguintes dados, conclua se a molécula de ozono, O_3 , é linear ou não linear:

$$\nu_1 = 710 \text{ cm}^{-1} ; \nu_2 = 1043 \text{ cm}^{-1} ; \nu_3 = 1740 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{A } 1 \text{ atm, } C_p(400 \text{ K}) = 41.6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

12. Uma molécula de um gás ideal tem três modos normais de vibração cujas frequências correspondem a temperaturas características de 1000 K, 3500 K e 4500 K. Determinar:

- o nº de átomos da molécula
- a energia vibracional no zero absoluto
- A energia interna a 298 K.

13. Calcule para o etileno gasoso a 1 atm:
- 13.1. A capacidade calorífica a pressão constante segundo o princípio da equipartição de energia
 - 13.2. O valor de C_p a 294 K e a 464 K. Compare com o valor da alínea anterior e como os valores experimentais, respectivamente $42.95 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e $52.21 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
 - 13.3. A entropia à temperatura normal de ebulição do etileno (169.4 K). Comparar com o valor experimental obtido por calorimetria, $S_{cal} = 47.36 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
14. Calcule a entropia molar do CO_2 a 100 kPa e a) 300 K, b) 1200 K.
15. Estimar o valor de C_p dos seguintes gases em condições clássicas: Ne, O_2 , H_2O , CO_2 e CHCl_3
16. Considere um mole de água no estado gasoso.
- 16.1. Calcule o valor de C_V a 500 K.
 - 16.2. Calcule a função de partição rotacional a 298 K. Determinar a temperatura mínima à qual é válida a aproximação das altas temperaturas.
 - 16.3. Calcule a entropia a 1 atm e 25 °C. Compare com o valor experimental, $S_{cal} = 185.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e interprete a diferença obtida.