Universidade Federal do Rio de Janeiro
Programa de Engenharia Química | COPPE

COQ710 - Termodinâmica | 2026.1

4ª Lista de Exercícios

Prof. Elvis Soares e *Prof. Fred Tavares*

Data de Entrega: 26/04/2026 até 23:59h - via elvis@peq.coppe.ufrj.br

1. **Correção de Não-Idealidade**: Valores experimentais de entropia são comumente corrigidos por não-idealidade usando uma equação de estado para reportar a energia padrão como aquela de um gás ideal nas mesmas condições. (a) Mostre que a variação isotérmica da entropia molar de um sistema com a pressão é dada por

$$S_m(T,P) - S_m^{gi}(T,P) = S_m(T,P_0) - S_m^{gi}(T,P_0) - \int_{P_0}^{P} \left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \qquad (1)$$

onde S_m^{gi} é a entropia molar de um gás ideal. (b) Usando a chamada equação de estado (modificada) de Berthelot dada por

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{9}{128}\frac{PT_c}{P_c T}\left(1 - 6\frac{T_c^2}{T^2}\right) \qquad (2)$$

onde V_m é o volume molar, T_c e P_c são a temperatura e pressão críticas, respectivamente, mostre que a correção para a entropia molar padrão de um gás é dada por:

$$S_m^0(T,P_0) \equiv S_m^{gi}(T,P_0) = S_m(T,P_0) + \frac{27}{32}R\left(\frac{T_c}{T}\right)^3 \frac{P_0}{P_c} \qquad (3)$$

onde P_0 é a pressão de referência (1 bar). (c) Para o nitrogênio molecular (N_2), $T_c = 126.2$ K e $P_c = 34.0$ bar. Calcule a correção de entropia para o nitrogênio a 298.15 K e 1 bar usando a equação de Berthelot. Compare com o valor conhecido de 0.02 J/mol.K.

2. **Entropia Padrão por calorimetria**: A Figura 1 abaixo apresenta o diagrama de fases do nitrogênio molecular (N_2), com três fases sólidas (α, β e γ), uma fase líquida, uma fase gasosa e uma região supercrítica.

   Na pressão de 1 bar, de 0 K a 35.61 K, o nitrogênio é um sólido cúbico α. De 35.61 K a

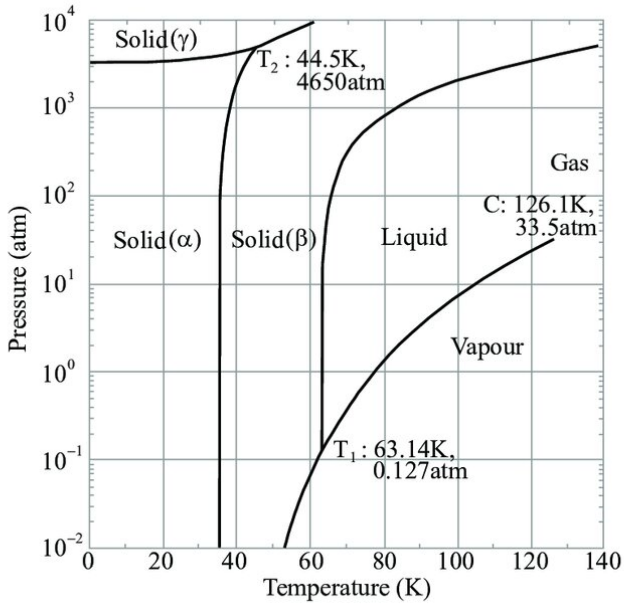

Figura 1: Diagrama de fases do nitrogênio molecular (N_2).

63.15 K, é um sólido hexagonal β. De 63.15 K a 77.36 K, é um líquido. Acima de 77.36 K, é um gás. Considere dadas as entalpias de transição de fase $\Delta H_m^{(\alpha\to\beta)} = 0.2289$ kJ/mol, $\Delta H_m^{(\beta\to l)} = 0.71$ kJ/mol e $\Delta H_m^{(l\to g)} = 5.57$ kJ/mol, respectivamente.

(a) Mostre que a entropia molar do nitrogênio para $T > 77.36$ K e $P_0 = 1$ bar é dada por

$$\begin{aligned} S_m(T,P_0) =& S_m^{(\alpha)}(T_0,P_0) + \int_{T_0}^{35.61\text{ K}} \frac{\bar{C}_P^{\alpha}(T)}{T}dT + \frac{\Delta H_m^{(\alpha\to\beta)}}{T_{\alpha\to\beta}} + \int_{35.61\text{ K}}^{63.15\text{ K}} \frac{\bar{C}_P^{\beta}(T)}{T}dT \\ &+ \frac{\Delta H_m^{(\beta\to l)}}{T_{\beta\to l}} + \int_{63.15\text{ K}}^{77.36\text{ K}} \frac{\bar{C}_P^{l}(T)}{T}dT + \frac{\Delta H_m^{(l\to g)}}{T_{l\to g}} + \int_{77.36\text{ K}}^{T} \frac{\bar{C}_P^{g}(T)}{T}dT \end{aligned} \quad (4)$$

onde $\bar{C}_P^{\alpha}$, $\bar{C}_P^{\beta}$, $\bar{C}_P^{l}$ e $\bar{C}_P^{g}$ são as capacidades térmicas molares a pressão constante do nitrogênio nas fases sólido α, sólido β, líquido e gás, respectivamente. A temperatura T_0 é uma temperatura muito baixa (próxima de 0 K) onde a entropia do nitrogênio sólido α deve ser conhecida.

(b) Em baixíssimas temperaturas ($T \sim 0$ K), a capacidade térmica molar de materiais não-metálicos pode ser aproximada pela lei de Debye dada por

$$\frac{\bar{C}_P(T)}{R} = \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

onde Θ_D é a temperatura de Debye. Para o nitrogênio sólido α, $\Theta_D = 68.11$ K. Calcule a contribuição da entropia do nitrogênio sólido α a 10.0 K usando a lei de Debye.

(c) A capacidade térmica molar do nitrogênio pode ser obtida experimentalmente e ajustada, para diferentes faixas de temperatura, por uma função polinomial do tipo

$$\frac{\bar{C}_P(T)}{R} = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{5}$$

onde os coeficientes a, b, c e d dependem da fase do N_2 e T é dado em Kelvin. A tabela abaixo apresenta os valores dos coeficientes para o N_2 em diferentes fases, bem como as faixas de temperatura para cada fase.

Fase	a	b	c	d	Faixa de Temperatura (K)
α	-0.03165	0.0546	3.520×10^{-3}	-2.064×10^{-5}	10.0 - 35.61
β	-0.1693	0.2379	-4.214×10^{-3}	3.036×10^{-5}	35.61 - 63.15
l	-18.44	1.053	-0.0148	7.064×10^{-5}	63.15 - 77.36
g	3.307	6.29×10^{-4}	0	0	$\geq$77.36

Calcule a entropia molar $\bar{S}$ do N_2 a 298.15 K e 1 bar usando as expressões polinomiais para as capacidades térmicas molares.

(d) Usando o resultado da questão 1 para a correção de não-idealidade da entropia, calcule a entropia molar padrão $\bar{S}^0_{298.15}$ do N_2 a 298.15 K e 1 bar. Compare com o valor tabelado de $\bar{S}^0_{298.15} = 191.61$ J/mol.K.

3. **Termodinâmica Molecular**: A função de partição canônica $Q(N,V,T)$ de um sistema composto por um gás de N moléculas diatômicas não-interagentes em um volume V a uma temperatura T é dada por

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{\lambda_T^3}\left(\frac{1}{\sigma}\frac{T}{\Theta_{\rm rot}}\right)\left(\frac{e^{-\Theta_{\rm vib}/2T}}{1-e^{-\Theta_{\rm vib}/T}}\right)\left(g_0 e^{-\beta D_0}\right)\right]^N \tag{6}$$

onde $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ é o comprimento de onda térmico de De Broglie, m é a massa da molécula, $\Theta_{\rm rot}$ é a temperatura rotacional, $\Theta_{\rm vib}$ é a temperatura vibracional, σ é o número de simetria da molécula, g_0 é o fator de degenerescência eletrônica e D_0 é a energia do estado fundamental eletrônico da molécula.

(a) Determine a energia de Helmholtz $F(N,V,T)$ a partir da função de partição Q.

(b) Mostre que a entropia $S(N,V,T)$ desse sistema é dada por

$$S(N,V,T) = Nk_B\left[\ln\!\left(\frac{V}{N\lambda_T^3}\right) + \ln\!\left(\frac{T}{\sigma\Theta_{\rm rot}}\right) + \frac{7}{2} + \frac{\Theta_{\rm vib}/T}{e^{\Theta_{\rm vib}/T}-1} - \ln\!\left(1-e^{-\Theta_{\rm vib}/T}\right) + \ln g_0\right] \tag{7}$$

(c) Mostre que a capacidade térmica molar a pressão constante $\bar{C}_P$ desse sistema é dada por

$$\frac{\bar{C}_P(T)}{R} = \frac{7}{2} + \left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_{\text{vib}}/T}}{\left(e^{\Theta_{\text{vib}}/T} - 1\right)^2} \tag{8}$$

(d) A molécula de N_2 é uma molécula diatômica com $m = 28.0134$ g/mol, $\Theta_{\text{rot}} = 2.88$ K, $\Theta_{\text{vib}} = 3374$ K, $\sigma = 2$ e $g_0 = 1$. Calcule a entropia molar $\bar{S}^0_{298.15}$ do N_2 a 298.15 K e 1 bar. Compare com o valor obtido na questão 2(d).

(e) Determine a capacidade térmica molar a pressão constante $\bar{C}^0_{P,298.15}$ do N_2 a 1 bar e 298.15 K. Compare com o valor obtido pela equação e tabela dadas na questão 2(c). O valor tabelado de $\bar{C}^0_{P,298.15}$ para o N_2 é de 29.125 J/mol.K. Discuta as possíveis fontes de discrepância entre os resultados obtidos.