

## Apêndice



# Calor Específico de Gás Ideal

Na Seção 2.6 vimos que as substâncias podem armazenar energia de três modos. As energias de translação e intramolecular estão associadas individualmente às moléculas. O modelo de gás ideal não leva em consideração o terceiro tipo de energia, a energia potencial intermolecular, e, por isso, não pode ser utilizado para o estudo do comportamento das substâncias reais. Este apêndice apresenta uma análise do comportamento das energias de translação e intramolecular dos gases ideais. Observe que esses termos contribuem para a energia interna e, obviamente, também para a entalpia. Para facilitar a apresentação, vamos agrupar os gases ideais de acordo com as contribuições da energia intramolecular.

### C.1 GASES MONOATÔMICOS

(Gases inertes, Ar, He, Ne, Xe, Kr e também, N, O, H, Cl, F, ...)

$$h = h_{\text{translação}} + h_{\text{eletrônico}} = h_t + h_e$$
$$\frac{dh}{dT} = \frac{dh_t}{dT} + \frac{dh_e}{dT}, \quad C_{P0} = C_{P0t} + C_{P0e} = \frac{5}{2}R + f_e(T)$$

Em que as contribuições eletrônicas,  $f_e(T)$ , normalmente são pequenas, a menos que a temperatura seja muito alta (as exceções comuns são O, Cl e F).

### C.2 GASES DIATÔMICOS E POLIATÔMICOS LINEARES

(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, OH, ..., CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, ...)

Essas moléculas apresentam, além das energias translacional e eletrônica, contribuições devidas à rotação em torno do centro de massa da molécula e, também, devidas aos  $(3a - 5)$  modos independentes de vibração molecular dos  $a$  átomos que compõem a molécula. Desse modo,

$$C_{P0} = C_{P0t} + C_{P0r} + C_{P0v} + C_{P0e} = \frac{5}{2}R + R + f_v(T) + f_e(T)$$

Em que a contribuição vibracional é dada por

$$f_v(T) = R \sum_{i=1}^{3a-5} \left[ x_i^2 e^{x_i} / (e^{x_i} - 1)^2 \right] \quad x_i = \frac{\theta_i}{T}$$

As contribuições eletrônicas,  $f_e(T)$ , normalmente são pequenas a menos que a temperatura seja muito alta (as exceções comuns são o O<sub>2</sub>, NO e OH).

### C.3 MOLÉCULAS POLIATÔMICAS NÃO LINEARES

(H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ...)

As expressões para o calor específico a pressão constante desses gases são similares àsquelas dos gases com moléculas lineares. A diferença é que agora existem  $(3a - 6)$  modos de vibração independentes e, assim,

$$C_{P0} = C_{P0t} + C_{P0r} + C_{P0v} + C_{P0e}$$

$$= \frac{5}{2}R + \frac{3}{2}R + f_v(T) + f_e(T)$$

em que a contribuição vibracional é dada por

$$f_v(T) = R \sum_{i=1}^{3a-6} \left[ x_i^2 e^{x_i} / (e^{x_i} - 1)^2 \right] \quad x_i = \frac{\theta_i}{T}$$

Novamente, as contribuições eletrônicas,  $f_e(T)$ , normalmente são pequenas a menos que a temperatura seja muito alta.

#### EXEMPLO C.1

N<sub>2</sub>,  $3a - 5 = 1$  modo de vibração, com  $\theta_i = 3392$  K

A  $T = 300$  K

$$C_{P0} = 0,742 + 0,2968 + 0,0005 + (\approx 0)$$

$$= 1,0393 \text{ kJ}/(\text{kg} \times \text{K})$$

A  $T = 1000$  K

$$C_{P0} = 0,742 + 0,2968 + 0,123 + (\approx 0)$$

$$= 1,1618 \text{ kJ}/(\text{kg} \times \text{K})$$

(um aumento de 11,8% com relação a 300 K)

#### EXEMPLO C.2

CO<sub>2</sub>,  $3a - 5 = 4$  modos de vibração, com  $\theta_i = 960$  K, 960 K, 1993 K, 3380 K

A  $T = 300$  K

$$C_{P0} = 0,4723 + 0,1889 + 0,1826 + (\approx 0)$$

$$= 0,8438 \text{ kJ}/(\text{kg} \times \text{K})$$

A  $T = 1000$  K

$$C_{P0} = 0,4723 + 0,1889 + 0,5659 = (\approx 0)$$

$$= 1,2271 \text{ kJ}/(\text{kg} \times \text{K})$$

(um aumento de 45,4% com relação a 300 K).

#### EXEMPLO C.3

CH<sub>4</sub>,  $3a - 6 = 9$  modos de vibração com  $\theta_i = 4196$  K, 2207 K (dois modos), 1879 K (três modos), 4343 K (três modos)

A  $T = 300$  K

$$V_{P0} = 1,2958 + 0,7774 + 0,15627 + (\approx 0)$$

$$= 2,2259 \text{ kJ}/(\text{kg} \times \text{K})$$

A  $T = 1000$

$$C_{P0} = 1,2958 + 0,7774 + 2,4022 + (\approx 0)$$

$$= 4,4754 \text{ kJ}/(\text{kg} \times \text{K})$$

(um aumento de 101,1% com relação a 300 K).