

5930647 – Físico-Química IV
Lista 2

1. Identifique as condições sob as quais as energias previstas pelo teorema da equipartição coincidem com as energias calculadas usando as funções de partição.
2. Calcule a energia média, a 298 K, de um sistema de dois níveis com uma separação de energia equivalente a 500 cm^{-1} .
3. Calcule, por soma explícita, a energia rotacional média do HI, e faça um gráfico de seu valor em função da temperatura. Para que temperatura, o valor da equipartição está a 5% do valor exato? $\tilde{B}(\text{HI}) = 6,511\text{ cm}^{-1}$.
4. Calcule a energia vibracional média do Br_2 , e faça um gráfico de seu valor em função da temperatura. Para que temperatura o valor da equipartição está a 5% do valor exato? Use $\tilde{\nu} = 323,2\text{ cm}^{-1}$.
5. A molécula de NO tem um nível eletrônico excitado duplamente degenerado que fica $121,1\text{ cm}^{-1}$ acima do termo eletrônico fundamental, também duplamente degenerado. Calcule a função de partição eletrônica do NO e faça o respectivo gráfico de $T = 0$ até $T = 1000\text{ K}$. Calcule (a) as populações dos termos e (b) a contribuição da energia eletrônica média à energia interna molar, a 300 K.
6. Deduza uma expressão para a raiz quadrada da energia média quadrática, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, em termos da função de partição, e, conseqüentemente, uma expressão para a raiz do desvio médio quadrático, $\Delta\varepsilon = (\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2)^{1/2}$. Obtenha a expressão resultante para o oscilador harmônico.
7. Explique o significado do termo ensemble e o porquê da sua importância na termodinâmica estatística.
8. Sob quais circunstâncias podem partículas idênticas ser consideradas distinguíveis?
9. O que se entende por “limite termodinâmico”?
10. Identifique, dentre os sistemas a seguir, aqueles para os quais é essencial ter o fator $1/N!$ ao se passar de Q para q : (i) uma amostra de hélio gasoso, (ii) uma amostra de monóxido de carbono gasoso, (iii) uma amostra de monóxido de carbono sólido, (iv) vapor de água.
11. Para um gás perfeito, a função de partição canônica Q está relacionada à função de partição molecular q por $Q = q^N/N!$. É possível demonstrar que $p = k_{\text{B}}T(\partial \ln Q/V)_T$. Use a expressão de q para deduzir a equação dos gases perfeitos, $pV = nRT$.
12. Discuta e ilustre o conceito de que $1/T$ é uma grandeza mais natural do que a própria temperatura T .
13. Discuta a relação entre a definição termodinâmica e a definição estatística da entropia.
14. Explique a origem da entropia residual.
15. Sugira uma interpretação física para a relação entre a pressão e a função de partição.
16. Sugira uma interpretação física para a relação entre a constante de equilíbrio e as funções de partição dos reagentes e produtos.

17. Como os dados estatísticos da constante de equilíbrio explicam a sua dependência em relação à temperatura?
18. A molécula de CO_2 é linear e tem os números de onda de vibração, em cm^{-1} , de 1388,2; 2349,2; e 667,4; sendo este último duplamente degenerado e os outros não degenerados. A constante de rotação da molécula é $0,3902 \text{ cm}^{-1}$. Calcule as contribuições das rotações e das vibrações à energia de Gibbs molar, a 298 K.