



**Departamento de Química
Universidade de São Paulo**



Físico-Química IV

Ana Paula Ramos

2023

A capacidade calorífica a volume constante é a derivada da energia média pela temperatura

Mesma
definição
clássica



$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

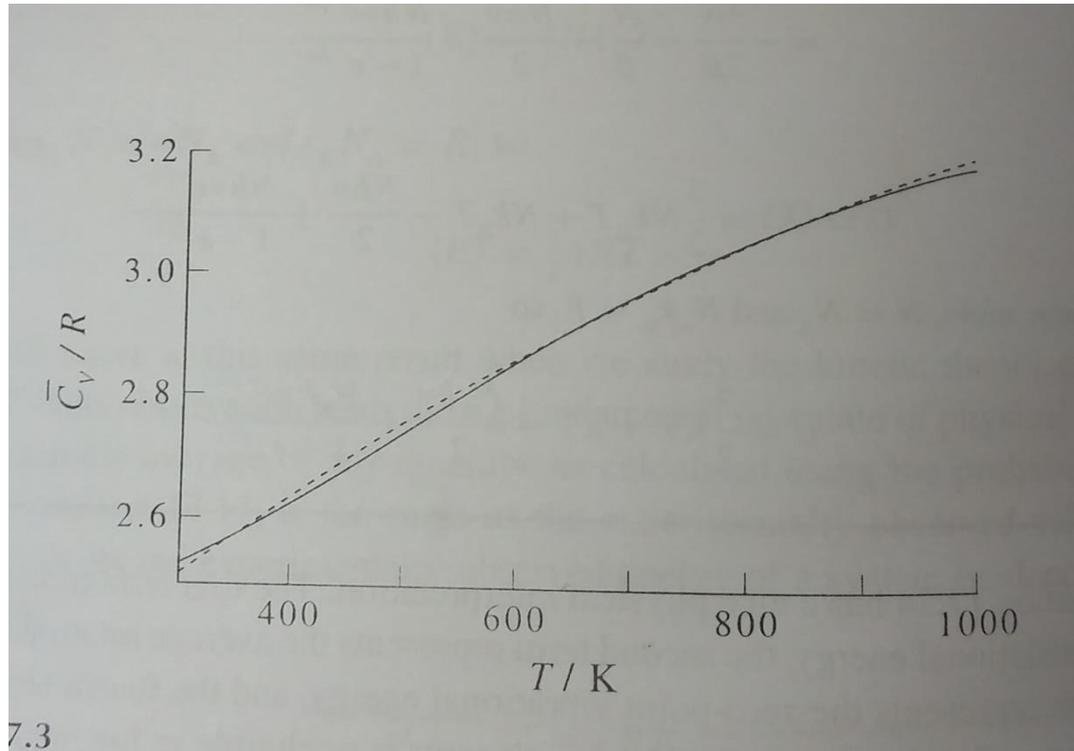
Se: $\bar{U} = \langle E \rangle = \frac{3}{2} RT$ Gás monoatômico ideal

Então: $\bar{C}_V = \frac{3}{2} R$

Se: $\bar{U} = \langle E \rangle = \frac{3}{2} RT + RT + \frac{N_A h\nu}{2} + \frac{N_A h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$ Gás diatômico ideal

Então: $\bar{C}_V = \frac{5}{2} R + R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 + \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{\left(1 - e^{-h\nu/k_B T} \right)^2}$

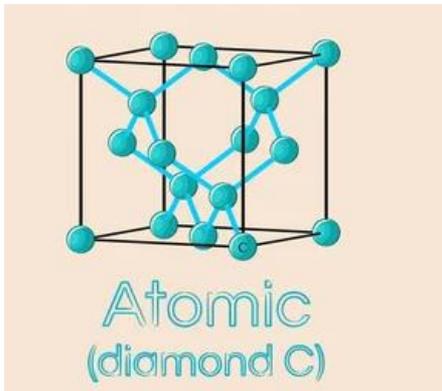
C_v em função de T para O_2 (linha sólida valores teóricos e pontilhada valores experimentais)



A função de partição associada ao modelo do cristal atômico proposto por Einstein em 1905, que pode ser utilizado para cálculo de capacidades caloríficas molares é:

$$Q = e^{-\beta U_0} \left(\frac{e^{-\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}} \right)^{3N}$$

$\nu \rightarrow$ frequência de vibração do átomo no retículo cristalino
 $U_0 \rightarrow$ energia de sublimação a 0K (energia para separar os átomos)

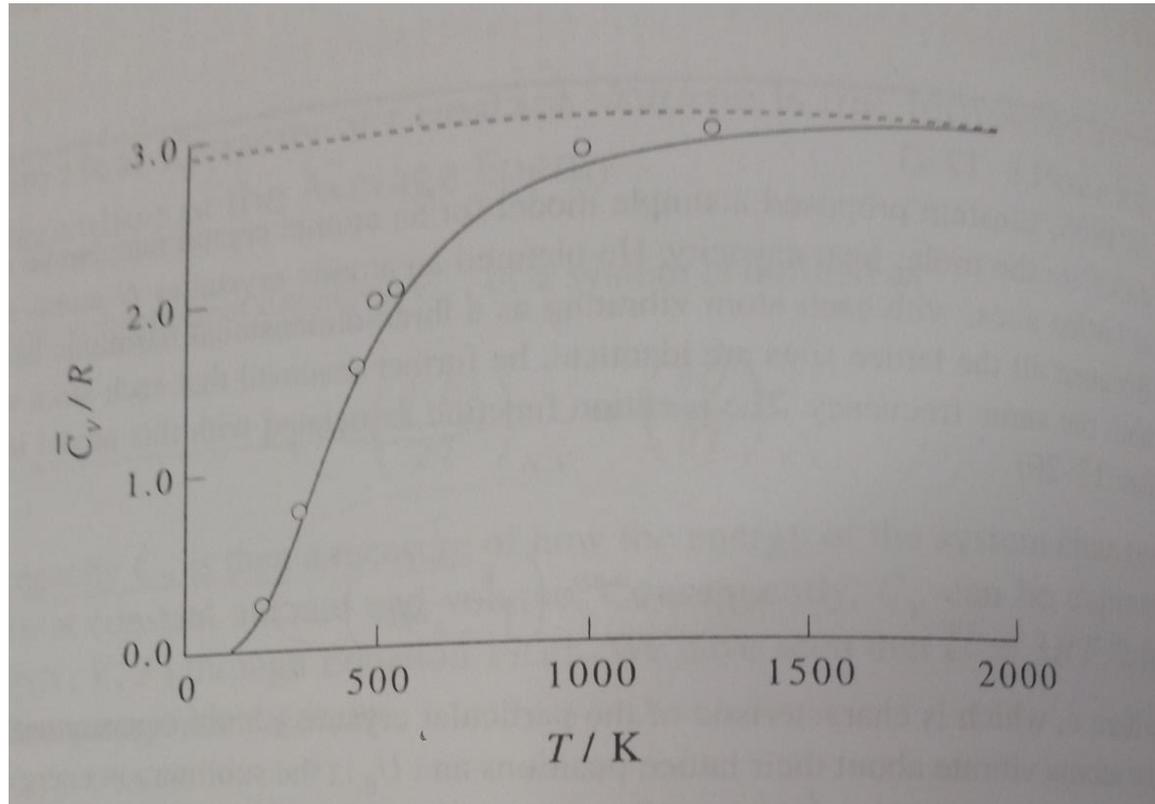


Modelo: **cada átomo vibra como um oscilador harmônico**, com a mesma frequência

Exercício: Calcule a capacidade calorífica molar para um cristal atômico a partir de sua função de partição.

$$\langle U \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

C_V para diamante em função de T ($\nu = 2,75 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)



$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{(1 - e^{-h\nu/k_B T})^2}$$

Em altas temperaturas: $(h\nu/k_B T)$ é muito pequeno e $e^x \sim 1+x$, então:

$$\bar{C}_V \approx 3R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 + \frac{1 - \frac{h\nu}{k_B T} + \dots}{\left(1 - 1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \dots \right)^2} \approx 3R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2} = 3R$$



Lei de Dulong Petit: calor específico é constante para todos os sólidos

A pressão também pode ser expressa em termos da função de partição

$$P(N, V) = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N \quad \longrightarrow \quad \text{Pressão de um sistema macroscópico para um gás ideal}$$

A pressão média pode ser escrita como: $\langle P \rangle = \sum_J p_j P$

$$\langle P \rangle = \sum_J p_j \left(- \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \sum_J \frac{e^{-\beta E_J}}{Q} \left(- \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N$$

Esta expressão pode ser simplificada. Começamos escrevendo Q como:

$$Q = \sum_J e^{-\beta E_J}$$

Derivando:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{N, \beta} = -\beta \sum_J \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_j}$$



$$\langle P \rangle = \frac{k_B T}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{N, \beta} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, \beta}$$

Vamos obter a equação dos gases ideais a partir desta expressão:

Para um gás monoatômico ideal:

$$Q = \frac{[q(V, \beta)]^N}{N!} \quad \text{onde:} \quad q(V, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V$$

Vamos então escrever o $\ln Q$:

$$\ln Q = N \ln q - \ln N! = -\frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + N \ln V - \ln N!$$

$$\ln Q = N \ln V + \textit{outros termos}$$

Portanto:

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,\beta} = \frac{N}{V}$$

substituindo

$$\langle P \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,\beta}$$

$$P = \frac{Nk_B T}{V}$$

A função de partição de um gás ideal é diretamente proporcional ao volume → e a pressão também!

O calculo da energia total pela soma das energias individuais é uma boa aproximação para a maior parte dos sistemas

Vamos considerar agora um sistema com partículas independentes e distinguíveis

Ex: em um cristal perfeito → posições exatas torna os átomos distinguíveis

- A vibração de cada átomo no retículo cristalino pode ser tratada de maneira independente
- A energia total deste sistema pode ser escrita como (ε_x sendo a energia de cada partícula):

$$E_l(N, V) = \varepsilon_i^a(V) + \varepsilon_j^b(V) + \varepsilon_k^c(V) + \dots$$

- A função de partição do sistema é então:

$$Q(N, V, T) = \sum_l e^{-\beta E_l} = \sum_{i, j, k, \dots} e^{-\beta(\varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \varepsilon_k^c + \dots)}$$

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^a} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^b} \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k^c} \dots = \underbrace{q_a(V, T) q_b(V, T) q_c(V, T)}_{\text{Função de partição molecular}}$$

Função de partição molecular

$$q(V, T) = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \sum_i e^{\varepsilon_i / k_B T}$$

Se a energia total pode ser escrita como a soma de termos individuais e independentes, e se os átomos e moléculas são *distinguíveis*, então a função de partição Q , se reduz ao produto das funções de partições moleculares q .

$$Q(N, V, T) = [q(V, T)]^N \longrightarrow \text{Átomos ou moléculas independentes e distinguíveis}$$

- No modelo de Einstein:

$$Q = \left[e^{-\beta u_0} \left(\frac{e^{-\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}} \right)^3 \right]^N = q^N$$

Função de partição de um sistema de partículas independentes e indistinguíveis

$$E_l(N, V) = \varepsilon_i(V) + \varepsilon_j(V) + \varepsilon_k(V) + \dots$$

A função de partição pode ser escrita como:

$$Q(N, V, T) = \sum_l e^{-\beta E_l} = \sum_{i, j, k, \dots} e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \dots)}$$

Como as partículas são indistinguíveis:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad \text{Onde:} \quad q(V, T) = \sum_j e^{-E_j/k_B T}$$

Além disso, essa relação é válida quando o número de estados energéticos disponíveis é muito maior do que o número de moléculas no sistema. A relação abaixo deve ser satisfeita:

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{8mk_B T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad \rightarrow \quad \text{Critério favorecido por partículas com grande massa, altas temperaturas e baixa densidade}$$

Vamos testar esta expressão para $N_2(g)$ a 20°C

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} = \frac{10^5 \text{ Pa}}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1})(293,2 \text{ K})} = 2,470 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$\left(\frac{h^2}{8mk_B T} \right) = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s})^2}{8(4,653 \times 10^{-26} \text{ kg})(1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1})(293,2 \text{ K})} = 2,913 \times 10^{-22} \text{ m}^2$$

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{8mk_B T} \right)^{3/2} = 1,23 \times 10^{-7}$$

**Faça os cálculos para nitrogênio líquido
no seu ponto de ebulição $-195,8^\circ\text{C}$**