

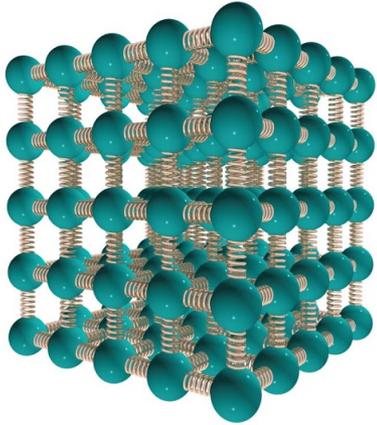


4302401 – Mecânica Estatística

Ensemble Canônico: Gás Ideal Diatômico

Referências: Donald A. MacQuarrie, *Statistical Mechanics*, Cap. 6 (Secs. 6.1 a 6.3)

Moodle, Pasta “Textos”, *Diatomic Molecules*
(Secs. 4.8 e 4.9)



– Sistema de Osciladores Clássicos ($N = 3N_{\text{at}}$):

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (\text{por oscilador})$$

$$\bar{E} = N\bar{\epsilon} = Nk_B T = 3N_{\text{at}}k_B T$$

$$c_V = \underbrace{\frac{1}{N_{\text{at}}} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V}_{\text{por átomo}} = 3k_B \quad C_V = \underbrace{\frac{1}{n} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V}_{\text{por mol}} = 3 \frac{N_{\text{at}}}{n} k_B = 3R$$

– Sistema de Osciladores Quânticos ($N = 3N_{\text{at}}$):

$$\bar{E} = N\bar{\epsilon} = N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right]$$

$$c_V = 3k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (\text{por átomo})$$

– Limite de alta temperatura:

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \implies \bar{E} \approx Nk_B T = 3N_{\text{at}}k_B T$$

$$c_V \approx 3k_B \quad (\text{por átomo})$$

– Em geral, sendo $\Delta\epsilon$ o quantum de um dado grau de liberdade:

$$\frac{\Delta\epsilon}{k_B T} \gtrsim 1 \quad \text{quantização relevante}$$

$$\frac{\Delta\epsilon}{k_B T} \ll 1 \quad \text{quantização irrelevante}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_V(T) = 0$$

$$\frac{\Delta\epsilon}{k_B T} \ll 1 \implies c_V(T) \approx c_V^{\text{classico}}$$

Molécula Diatômica: Energia

– O movimento de uma molécula diatômica inclui a translação do centro de massa (CM), além do movimento rotacional e vibracional em relação ao CM:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{trans}} + \epsilon_{\text{vib}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon'$$

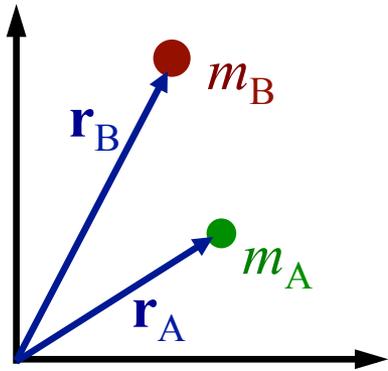
– ϵ_{trans} é a energia associada ao movimento translacional.

– ϵ_{vib} é a energia associada ao movimento vibracional “puro”, admitindo orientação fixa e desprezando o acoplamento às rotações.

– ϵ_{rot} é a energia associada a rotações rígidas, admitindo que a molécula não se deforma, desprezando o acoplamento às vibrações.

– ϵ' é a energia associada ao acoplamento rotacional-vibracional (perceba, por exemplo, que o momento de inércia varia em razão das vibrações).

– A Hamiltoniana (energia) de uma molécula diatômica pode ser descrita em termos das coordenadas atômicas, \mathbf{r}_A e \mathbf{r}_B , ou em termos da *coordenada do CM*, \mathbf{r}_{CM} , e da *coordenada relativa*, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$:



$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2m_A} \mathbf{p}_A^2 + \frac{1}{2m_B} \mathbf{p}_B^2 + V(|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|) \\ &= \frac{1}{M} \mathbf{p}_{\text{CM}}^2 + \frac{1}{2\mu} \mathbf{p}^2 + V(r) \end{aligned}$$

(admitimos que a interação depende da distância interatômica, $r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$)

– Na expressão acima:

$$M = m_A + m_B$$

(massa da molécula)

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

(massa reduzida)

$$\mathbf{r}_{\text{CM}} = \frac{1}{M} (m_A \mathbf{r}_A + m_B \mathbf{r}_B)$$

(coordenada do CM)

$$\mathbf{r} = (\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B)$$

(coordenada relativa)

– Movimento translacional:

$$\epsilon_{\text{trans}} = \frac{1}{2M} \mathbf{p}_{\text{CM}}^2 = \frac{1}{2M} (p_{\text{CM},x}^2 + p_{\text{CM},y}^2 + p_{\text{CM},z}^2)$$

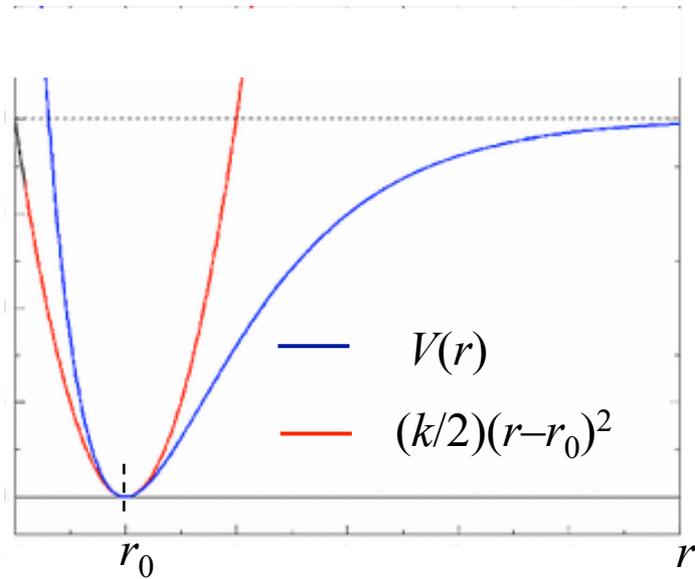
– Movimento vibracional e rotacional. Escrevendo $\mathbf{p} = (p, \theta, \phi)$, podemos relacionar as componentes p_θ e p_ϕ ao momento angular (\mathbf{L}):

$$\epsilon_{\text{rot-vib}} = \underbrace{\frac{1}{2I} \mathbf{L}^2}_{\epsilon_{\text{rot}}} + \underbrace{\frac{1}{2\mu} p^2 + V(r)}_{\epsilon_{\text{vib}}} + \epsilon'$$

– O termo vibracional depende apenas da distância entre os átomos (módulo da coordenada relativa): $r = |\mathbf{r}|$, $p = \mu(dr/dt)$.

– No termo rotacional, $I = \mu r_0^2$ é o momento de inércia calculado na distância interatômica de equilíbrio r_0 (mínimo de $V(r)$). \mathbf{L} é o momento angular da molécula (em relação ao CM).

– Em geral, $I(r) = \mu r^2$, acoplando assim rotações e vibrações. Esses acoplamentos não serão tratados explicitamente (contidos em ϵ').

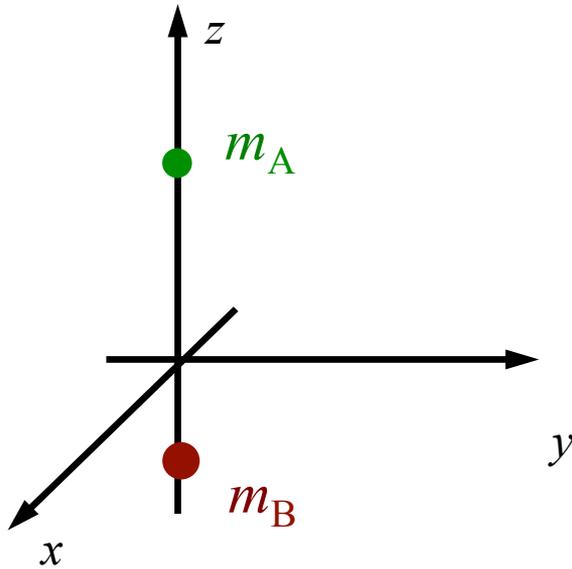


– No termo vibracional, a energia potencial $V(r)$ pode ser expandida em uma série de Taylor em torno do mínimo (r_0). A *aproximação harmônica* consiste em truncar a expansão em segunda ordem:

$$\begin{aligned}
 V(r) &= \underbrace{V(r_0)}_{\text{const.}} + \underbrace{\frac{dV}{dr}\bigg|_{r_0}}_{=0} (r-r_0) + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^2V}{dr^2}\bigg|_{r_0}}_{\equiv k} (r-r_0)^2 + \underbrace{\frac{1}{6} \frac{d^3V}{dr^3}\bigg|_{r_0} (r-r_0)^3 + \dots}_{\text{(termos não harmônicos)}} \\
 &= \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 + V_{\text{nh}}(r)
 \end{aligned}$$

$$\epsilon_{\text{vib}} = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} k q^2 + V_{\text{nh}}$$

onde: $q = (r - r_0)$; $p = \mu \frac{dr}{dt} = \mu \frac{d(r - r_0)}{dt} = \mu \frac{dq}{dt}$



– Para uma molécula linear, um dos eixos principais de inércia sempre irá coincidir com o eixo da molécula (convencionado z). Como o momento de inércia em torno desse eixo é praticamente nulo ($I_{zz} = 0$), podemos escrever a energia rotacional na forma:

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \mathbf{L}^2 = \frac{1}{2I} L_x^2 + \frac{1}{2I} L_y^2$$

– Vale verificar que os momentos de inércia em relação aos eixos são iguais,

$$I_{xx} = I_{yy} = m_A z_A^2 + m_B z_B^2 = \mu r_0^2 = I$$

pois:

$$\left\{ \begin{array}{l} z_A - z_B = r_0 \\ \underbrace{m_A z_A + m_B z_B = 0}_{\text{ref. do CM}} \end{array} \right. \implies \left\{ \begin{array}{l} z_A = \frac{m_B}{M} r_0 \\ z_B = -\frac{m_A}{M} r_0 \end{array} \right.$$

– Em boa aproximação, podemos escrever a energia da molécula diatômica na forma:

$$\epsilon = \frac{1}{2M}(p_{\text{CM}x}^2 + p_{\text{CM}y}^2 + p_{\text{CM}z}^2) + \\ + \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{1}{2}kq^2 + \frac{1}{2I}(L_x^2 + L_y^2) + (V_{\text{nh}} + \epsilon') \approx 0$$

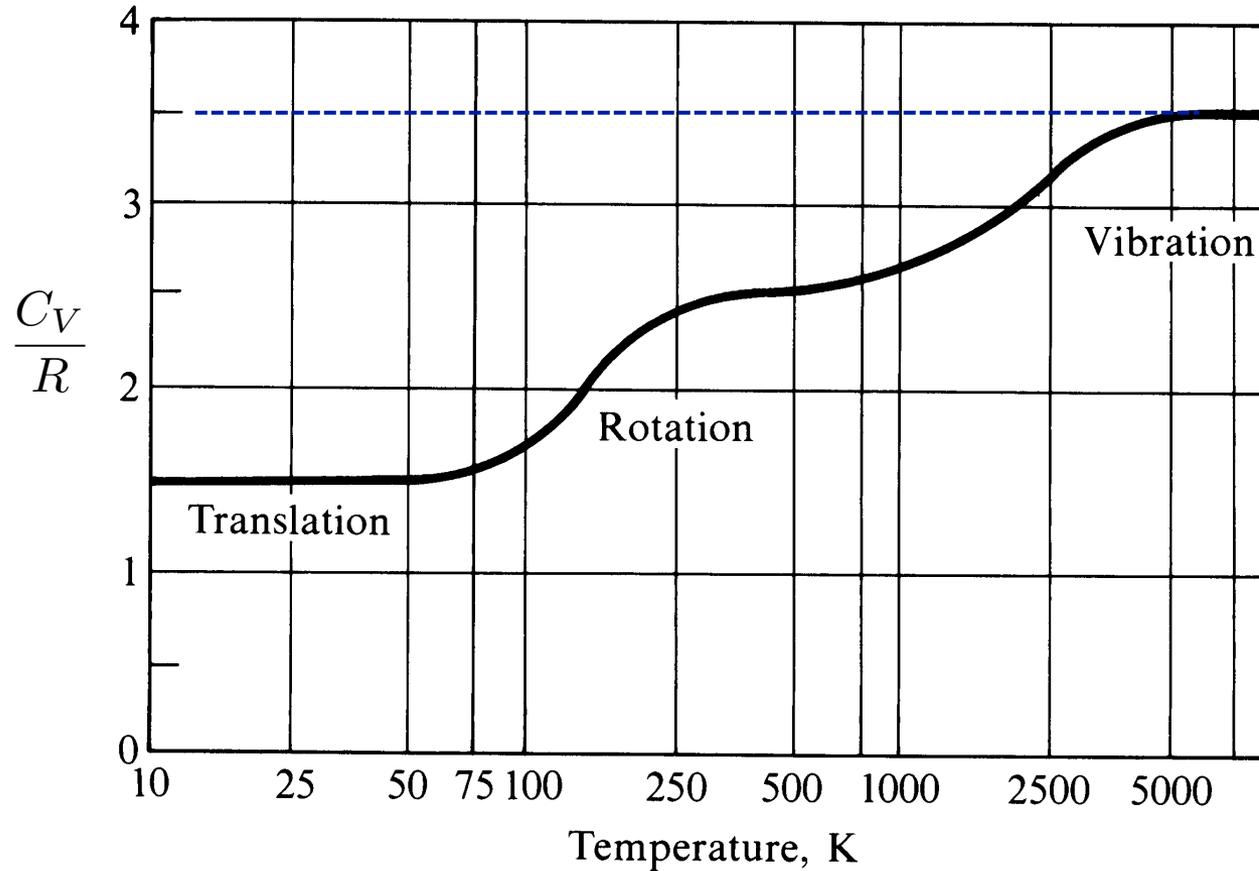
– O termo desprezado inclui a componente não harmônica da energia vibracional (V_{nh}) e o acoplamento rotacional-vibracional (ϵ'). A expressão da energia mostrada acima é tipicamente uma aproximação razoável para moléculas diatômicas.

$$\epsilon = \underbrace{\frac{1}{2M}(p_{\text{CM}x}^2 + p_{\text{CM}y}^2 + p_{\text{CM}z}^2)}_{\text{(translação)}} + \underbrace{\frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{1}{2}kq^2}_{\text{(vibração)}} + \underbrace{\frac{1}{2I}(L_x^2 + L_y^2)}_{\text{(rotação)}}$$

– Há três termos quadráticos na energia translacional (coordenadas do CM), dois no termo vibracional harmônico (p^2 e q^2), e dois no termo rotacional (L_x e L_y são momentos generalizados associados às respectivas coordenadas angulares, θ_x e θ_y). Segundo o **Teorema de Equipartição**, um gás com N moléculas terá energia interna

$$\bar{E} = \underbrace{N \frac{3}{2} k_B T}_{\text{trans}} + \underbrace{N \frac{2}{2} k_B T}_{\text{vib}} + \underbrace{N \frac{2}{2} k_B T}_{\text{rot}} = N \frac{7}{2} k_B T = \frac{7}{2} n R T$$

Exemplo: H₂



$$C_V = \frac{7}{2}R$$

(Teorema de Equipartição)

A previsão do Teorema, $C_V = (7/2)R$, independente da temperatura, está *qualitativamente* errada.

– Na aproximação utilizada, a energia de uma molécula (ou do gás) pode ser decomposta em componentes translacional, vibracional e rotacional, de forma que:

$$C_V = C_V^{\text{trans}} + C_V^{\text{vib}} + C_V^{\text{rot}}$$

– Como mencionado na discussão sobre o gás monoatômico, o movimento translacional pode ser tratado classicamente em excelente aproximação, de forma que

$$C_V^{\text{trans}} = \frac{3}{2}R$$

– Para os movimentos vibracional e rotacional, a *quantização da energia* é importante (lembre-se, o Teorema de Equipartição se baseia na Mecânica Clássica).

– **Quantização da Energia Vibracional:** sendo cada molécula descrita como um oscilador harmônico (energia vibracional), podemos utilizar os resultados obtidos na última aula para o sólido de Einstein. Energia média e calor específico por oscilador:

$$Z_1^{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n} = \frac{e^{-\beta \frac{1}{2} \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad \bar{\epsilon}_{\text{vib}} = \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right]$$

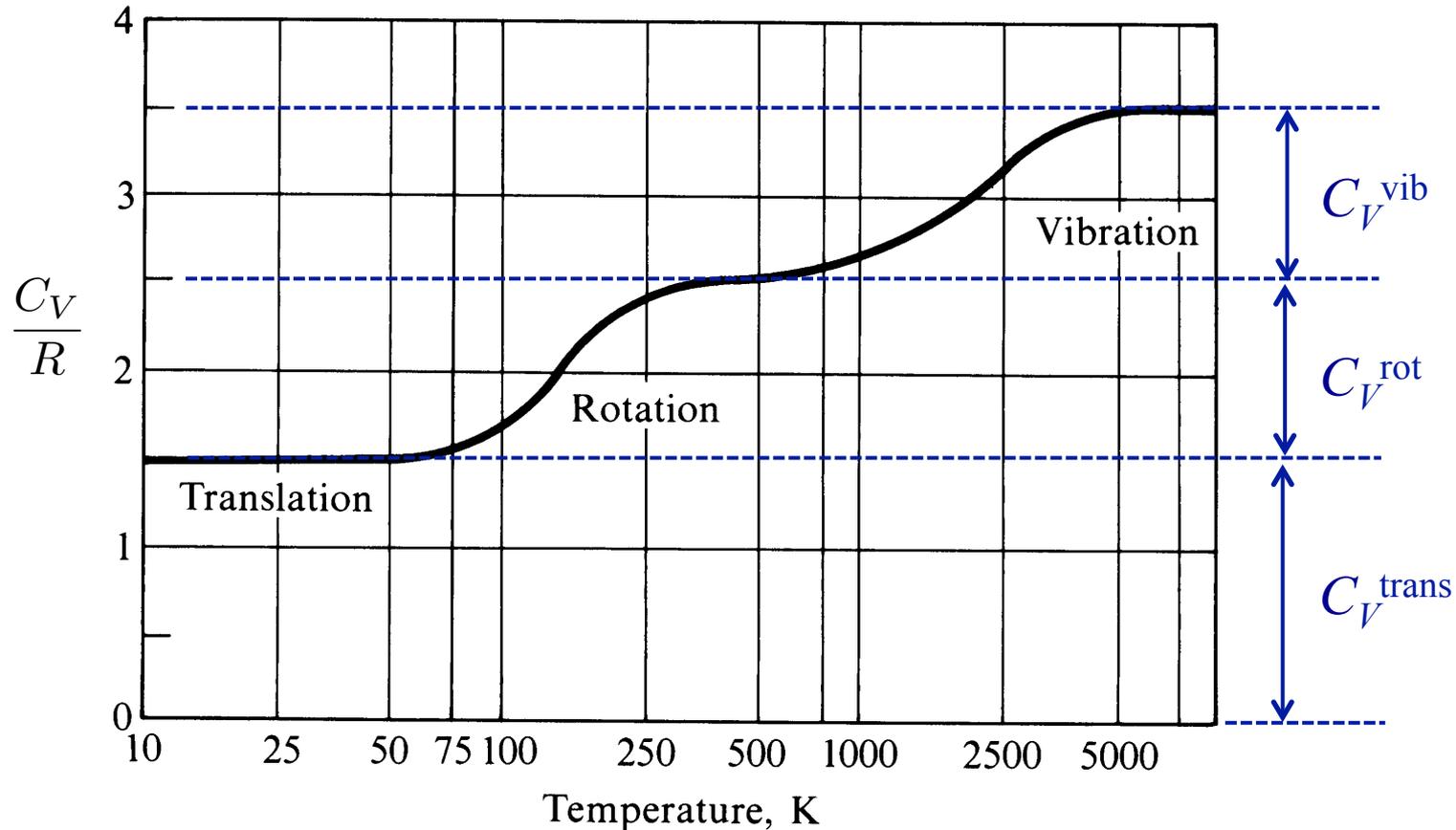
$$c_V^{\text{vib}} = \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}_{\text{vib}}}{\partial T} \right) = k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} = k_B \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_v}{T}}}{(e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1)^2}$$

– Acima, $\Theta_v = \hbar \omega / k_B$, de forma que:

$$\frac{\Theta_v}{T} \gg 1 \implies c_V^{\text{vib}} \approx k_B \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \approx 0$$

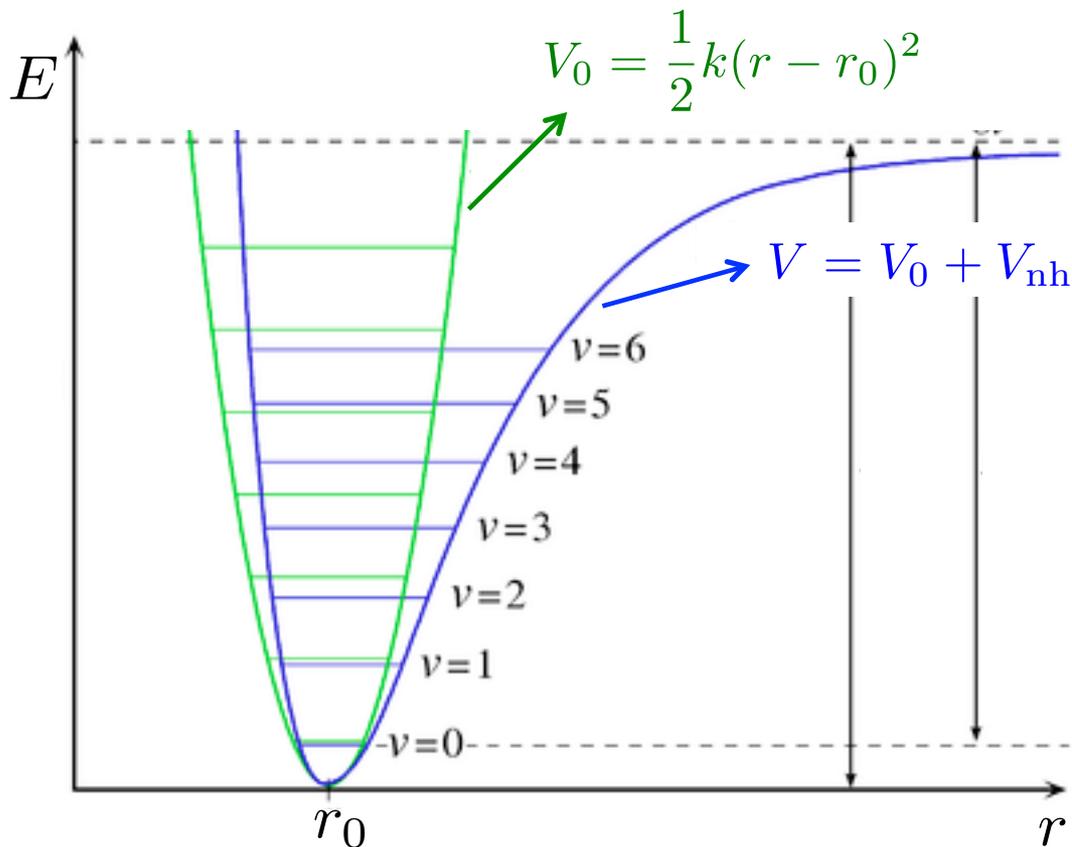
$$\frac{\Theta_v}{T} \ll 1 \implies c_V^{\text{vib}} \approx k_B \left(1 - \frac{\Theta_v}{T} \right) \approx k_B$$

– Para H_2 , $\Theta_v \approx 6000$ K. A contribuição vibracional para o calor específico se torna relevante bem acima da temperatura ambiente.



A contribuição rotacional será discutida na próxima aula. Vale notar que, em temperaturas suficientemente altas, $C_V^{vib} \approx R$ (por mol).

– A curva azul representa mais realisticamente a energia potencial vibracional de uma molécula diatômica. Ao contrário do potencial harmônico (V_0), os níveis de energia não são igualmente espaçados (o quantum diminui com o aumento da energia).



Como o quantum diminui, o limite clássico é mais rapidamente alcançado pelo potencial realista (em comparação ao potencial harmônico).