



4302401 – Mecânica Estatística

Ensemble Canônico: Gás Ideal Diatômico – II

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)

– Energia uma molécula diatômica:

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

A expressão acima despreza o acoplamento rotacional-vibracional e termos não harmônicos na energia potencial vibracional.

– Calor específico a volume constante do gás ideal diatômico:

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

– O movimento translacional pode ser considerado classicamente:

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

– Para o movimento vibracional, a quantização da energia é relevante (c_V por molécula ou oscilador):

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

– **Quantização da Energia Rotacional:** não iremos deduzir a expressão, mas os níveis de energia rotacional da molécula são dados por:

$$\epsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = B_0 J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

– Há $(2J+1)$ estados rotacionais com a mesma energia. Assim, a função de partição rotacional de uma molécula é dada por:

$$Z_1^{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta B_0 J(J+1)}$$

– A soma pode ser calculada pela fórmula de Euler-MacLaurin (ver, por exemplo, D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*):

$$Z_1^{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma B_0 \beta} \left[1 + \frac{1}{3} B_0 \beta + \frac{1}{15} (B_0 \beta)^2 + \frac{4}{315} (B_0 \beta)^3 + \dots \right]$$

Para moléculas homonucleares (H_2 , N_2 , O_2 , etc), $\sigma = 2$; para as moléculas heteronucleares (HF , NO , CO , etc.), $\sigma = 1$.

– Calor específico a volume constante (por molécula):

$$c_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z_1)}{\partial \beta^2}$$

$$Z_1^{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\beta B_0 J(J+1)} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)}$$

– Definindo $\Theta_r = (B_0/k_B)$, o limite de baixas temperaturas será caracterizado por:

$$\frac{\Theta_r}{T} \gg 1 \implies Z_1^{\text{rot}} \approx 1 + 3 \exp\left(-2\frac{\Theta_r}{T}\right)$$

– Acima, apenas os dois primeiros termos ($J = 0,1$) da função de partição foram mantidos, pois quanto maior a energia rotacional, menores os fatores de Boltzmann.

$$\frac{\Theta_r}{T} \gg 1 \implies Z_1^{\text{rot}} \approx 1 + 3 \exp\left(-2\frac{\Theta_r}{T}\right) \quad (\text{apenas os termos } J=0, 1 \text{ mantidos})$$

– A condição $(\Theta_r/T) \gg 1$ permite expandir o logaritmo da função de partição em uma série de Taylor de primeira ordem:

$$\ln(1 + x) \approx 1 + x, \quad x \ll 1$$

$$\ln(Z_1^{\text{rot}}) \approx 3 \exp\left(-2\frac{\Theta_r}{T}\right)$$

$$c_V^{\text{rot}} \approx 12 \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 e^{-2\frac{\Theta_r}{T}}$$

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

– Altas temperaturas ($\Theta_r/T \ll 1$): nesse caso, um amplo conjunto de níveis de energia (J) contribuem para a função de partição, permitindo aproximar o somatório por uma integral:

$$\begin{aligned} \frac{\Theta_r}{T} \ll 1 \implies Z_1 &\approx \int_0^\infty dJ (2J + 1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} \\ &= \int_0^\infty du e^{-\frac{\Theta_r}{T} u} = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{1}{B_0\beta} \end{aligned}$$

$$c_V^{\text{rot}} \approx k_B \implies \underbrace{C_V = N_A c_V}_{\text{por mol}} = R$$

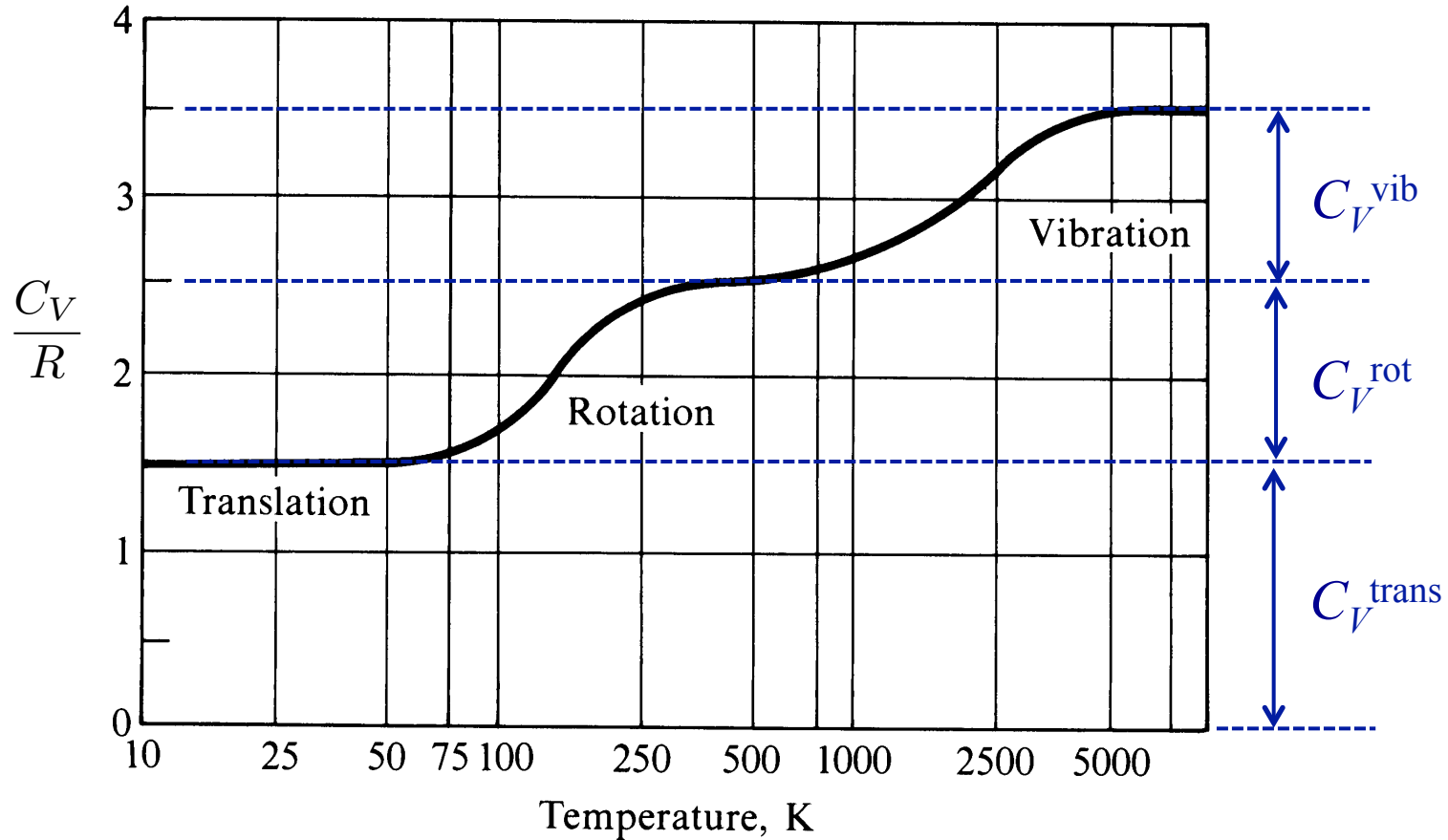
– Percebemos assim que a contribuição rotacional para o calor específico varia entre zero ($T \ll \Theta_r$) até o limite clássico, que corresponde à previsão do Teorema de Equipartição ($T \gg \Theta_r$).

- Em geral, os níveis de energia rotacionais são menos espaçados que os vibracionais ($\Delta\varepsilon_{\text{rot}} \ll \Delta\varepsilon_{\text{vib}}$), donde $\Theta_r \ll \Theta_v$.
- Os espaçamentos entre os níveis de energia rotacionais e vibracionais tendem a diminuir para moléculas com maiores massas reduzidas, pois $\hbar\omega = \hbar(k/\mu)^{1/2}$ e $B_0 = \hbar^2/(2\mu r_0^2)$.

	Θ_r (K)	Θ_v (K)
H ₂	86	6140
N ₂	2.9	3352
I ₂	0.054	310

- Assim, os sistemas com menores Θ_r e Θ_v se aproximam do comportamento clássico em temperaturas mais baixas.

Exemplo: H₂



- A contribuição rotacional do C_V atinge o limite clássico (R) em torno da temperatura ambiente.

– **Moléculas Poliatômicas:** nesse caso, há duas diferenças relevantes em comparação às iatômicas:

1) A molécula tem momentos de inércia não nulos em relação aos três eixos principais de inércia, em geral não degenerados:

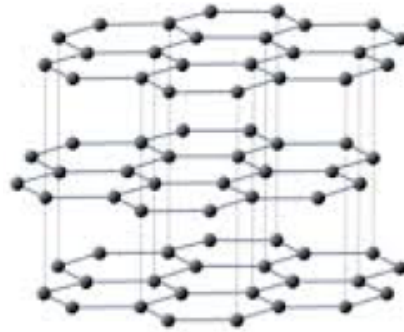
$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$

2) São necessárias $3N_{\text{at}}$ coordenadas para descrever o movimento de N_{at} átomos. Três combinações dessas coordenadas definem o CM. Outras três (duas no caso de moléculas lineares) descrevem rotações rígidas. Assim, $(3N_{\text{at}} - 6)$ combinações definem coordenadas vibracionais ($3N_{\text{at}} - 5$ para moléculas lineares). A energia de uma molécula poliatômica não linear, utilizando aproximações semelhantes às discutidas para as diatômicas, é dada por:

$$\epsilon = \sum_{k=1}^3 \frac{P_{\text{CM}k}^2}{2M} + \sum_{j=1}^3 \frac{L_j^2}{2I_j} + \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-6} \frac{p_i^2}{2\mu_i} + \frac{1}{2} \mu_i \omega_i^2 q_i^2$$

	$\Theta_r(\text{K})$	$\Theta_v(\text{K})$
H ₂	85.4	6140
N ₂	2.9	3352
O ₂	2.1	2239
CO	2.8	3080
NO	2.4	2690
HCl	15.2	4150
Cl ₂	0.36	510

Q1) Em textos básicos sobre Termodinâmica, é comum encontrar a instrução de adotar $C_V = \frac{5}{2}R$ para o calor específico molar a volume constante de gases diatômicos. A tabela ao lado mostra temperaturas rotacionais ($\Theta_r = \frac{B_0}{k_B}$) e vibracionais ($\Theta_v = \frac{\hbar\omega}{k_B}$) para moléculas diatômicas comuns. Em que condições é razoável afirmar que $C_V = \frac{5}{2}R$?



Q2) O grafite é composto por átomos de carbono arranjados em uma estrutura de “planos empilhados”, como ilustrado ao lado. Nesses planos, chamados folhas de grafeno, os átomos formam ligações covalentes que se caracterizam por constantes elásticas de maior magnitude. Assim, as frequências vibracionais associadas a deslocamentos atômicos paralelos aos planos são altas, isto é, $\hbar\omega_{\parallel} \gg 300k_B$. As forças entre folhas de grafeno são mais brandas (interações de Van der Waals), resultando em constantes elásticas de menor magnitude. As frequências vibracionais associadas a deslocamentos perpendiculares aos planos são portanto baixas, $\hbar\omega_{\perp} \ll 300k_B$. Estime o calor específico a volume constante molar do grafite, admitindo condições ambientes, $T \approx 300$ K.