Termodinâmica Molecular

1. Discussão Geral

A capacidade térmica a pressão constante de uma substância é definida por

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}$$

tal que podemos escrever a variação de S à pressão e composição constante partindo da capacidade térmica à pressão constante como sendo

$$S(T, P_0) = S(T_0, P_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_P(T')}{T'} dT'$$

Assumindo que $T_0 = 0$ K e que nessa temperatura a 3ª Lei da termodinâmica nos dá que $S(0\ K) = 0$, temos que

$$S(T, P_0) = \int_{0\ K}^{T} \frac{C_P(T')}{T'} dT'$$

Vemos que necessitamos de modelos ou dados experimentais de capacidade térmica para a substância no intervalo de temperatura e na pressão de interesse.

Abaixo mostramos a capacidade térmica a pressão constante na CNTP para algumas substâncias.

Gas	$\bar{C}_P$ (J/mol.K)
He	20.79
Ne	20.79
Ar	20.79
CO	29.15
H_2	28.84
N_2	29.12
O_2	29.39
CO_2	37.12
H_2O	33.58

Pergunta

Consegue perceber as semelhanças e as diferenças entre algumas substâncias?

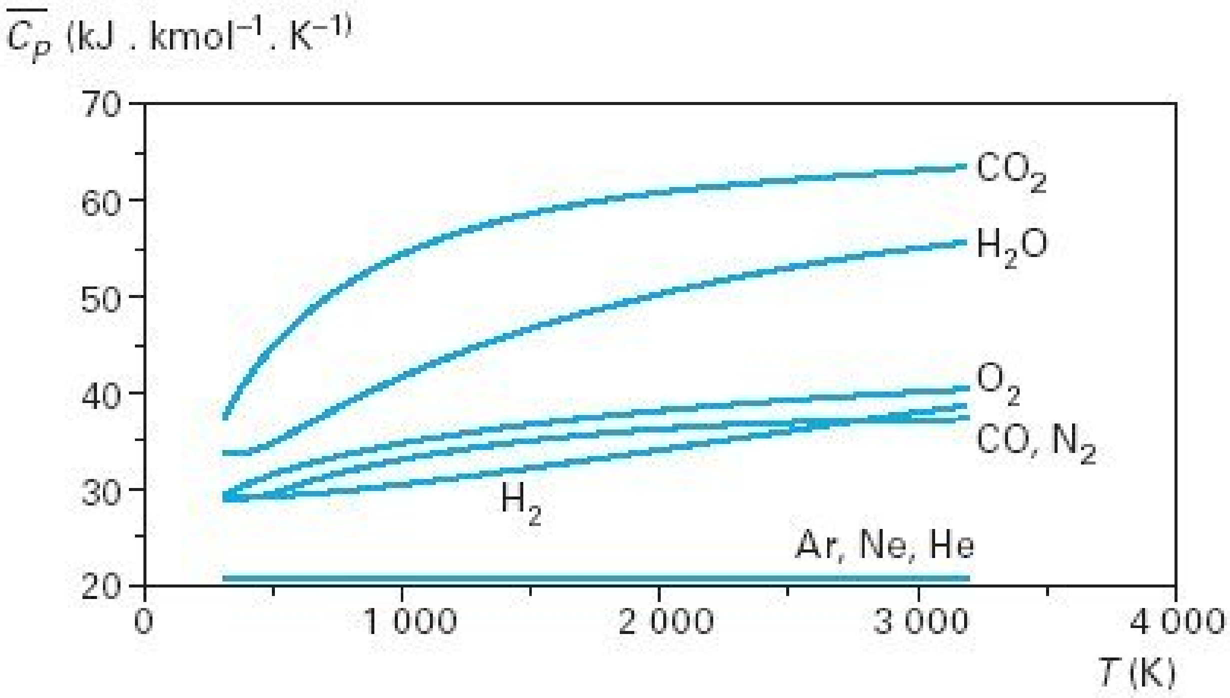


Figura: Capacidade térmica como função da temperatura para vários gases.

De fato, com dados termodinâmicos de $C_P(T)$ para uma grande faixa de temperatura saindo de um sólido a 0 K, indo para um líquido e depois para uma fase vapor, teremos como entropia absoluta acima do ponto de ebulição o seguinte

$$S(T,P_0) = \int_{0\,K}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_P(T')}{T'}dT' + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_P(T')}{T'}dT' + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^{T} \frac{C_P(T')}{T'}dT'$$

onde usamos o fato que durante uma transição de fase há um aumento de entropia dado por seu calor latente, i.e., $\Delta_{\text{tr}}S = \Delta_{\text{tr}}H/T_{\text{tr}}$.

Os dados experimentais de C_P e os modelos associados são portanto muito valiosos para contabilizar a entropia em diferentes estados termodinâmicos. Com a entropia podemos calcular outras qtds como a energia de Gibbs G e determinar toda a informação termodinâmica do sistema. A maneira aproximada de escrever $C_P(T)$ numa determinada faixa de temperatura é pela **equação de Shomate** dada por

$$\bar{C}_P(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2}$$

onde A, B, C, D e E são parâmetros a serem estimados através de dados experimentais e não contem nenhum significado físico.

Pergunta

Existe outra forma de se obter modelos de C_P?

Resposta

Dados de espectroscopia! Sim, espectros na região de micro-ondas e infra-vermelho fornecem informações detalhadas sobre o comportamento de C_P.

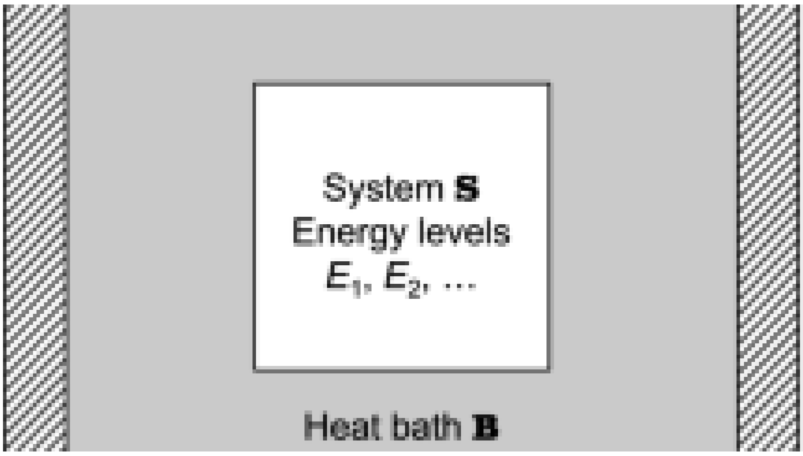
2. O Ensemble canônico e Espectroscopia Molecular

A hipótese de Boltzmann-Gibbs trata a entropia de um sistema como sendo uma quantidade probabilística calculada a partir de uma distribuição de probabilidade p_i dos estados de energia microscópicos E_i de um sistema termodinâmico, de modo que

$$\frac{S}{k_B} = -\sum_i p_i \ln p_i$$

onde a soma é feita sobre todos os micro-estados possíveis de energia do sistema e $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann. A condição de normalização da distribuição de probabilidade p_i deve ser imposta na forma

$$\sum_i p_i = 1$$



Vamos considerar um sistema **S** de volume V e número de partículas N em contato com um banho térmico **B**, tal que ambos possam trocar energia a uma temperatura fixa T. De fato, sabemos que o potencial termodinâmico correto para tratar o sistema **S** deve ser a energia de Helmholtz.

Do ponto de vista probabilístico, podemos calcular a energia média do sistema **S** como sendo a média da energia dos estados dada por

$$U = \langle E \rangle = \sum_i E_i p_i$$

e a entropia seja dada pela fórmula de Boltzmann-Gibbs, de modo que a energia de Helmholtz do sistema **S** seja dada por

$$F = U - TS = \sum_i E_i p_i - k_B T \sum_i p_i \ln p_i$$

que deve ser minimizada para encontrar o equilíbrio termodinâmico do sistema **S** em contato térmico com **B**. Devemos então impor que

$$\frac{\partial[F+\lambda(\sum_i p_i-1)]}{\partial p_i}=0$$

que resulta em

$$p_i=\frac{1}{Q}e^{-\beta E_i}$$

onde definimos $\beta=(k_BT)^{-1}$ e Q é uma constante que envolve λ a ser determinada.

Da condição de normalização, temos que

$$Q=\sum_i e^{-\beta E_i}$$

e denominamos de **função de partição canônica** do sistema **S**. A energia de Helmholtz pode então ser calculada na forma

$$F=-k_BT\ln Q$$

de modo que a função de partição Q contem toda a informação termodinâmica do sistema em questão.

Da termodinâmica, sabemos que a entropia pode ser calculada por

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}=k_B\ln Q+k_BT\frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

e a energia interna do sistema por

$$U=F+TS=k_BT^2\frac{\partial \ln Q}{\partial T}=-\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}=\frac{1}{Q}\sum_i E_ie^{-\beta E_i}$$

e a capacidade térmica a volume constante pode ser calculada por

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}=-\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}=-\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\frac{\partial \beta}{\partial T}=\frac{1}{k_BT^2}\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}$$

e como

$$\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}=\frac{\partial}{\partial \beta}\left[\frac{1}{Q}\sum_i E_ie^{-\beta E_i}\right]=\frac{1}{Q^2}\sum_i E_ie^{-\beta E_i}\sum_j E_je^{-\beta E_j}-\frac{1}{Q}\sum_i E_i^2e^{-\beta E_i}=\langle E\rangle^2-\langle E^2\rangle$$

logo

$$C_V=\frac{1}{k_BT^2}(\langle E\rangle^2-\langle E^2\rangle)$$

Assim, vemos que a capacidade térmica mede a variância da flutuação de energia no sistema. Tal resultado é um marco da teoria estatística pois relaciona uma quantidade termodinâmica macroscópica diretamente a uma quantidade probabilística do sistema na escala microscópica.

2. 1. Partículas em uma caixa sem interação (Gás Ideal)

Vamos considerar um sistema de N partículas em uma caixa de volume V sem interação entre suas moléculas. Os estados de energia desse sistema são dados pela soma das energias cinéticas de cada molécula independentemente

$$E = \sum_{n=1}^{N} \frac{p_n^2}{2m}$$

de modo que a soma sobre todos os micro-estados de energia seja trocada por uma integral, ou seja,

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\boldsymbol{r}_1 \int d\boldsymbol{r}_2 \ldots \int d\boldsymbol{r}_N \int d\boldsymbol{p}_1 \int d\boldsymbol{p}_2 \ldots \int d\boldsymbol{p}_N e^{-\beta \sum_{n=1}^{N} \frac{p_n^2}{2m}}$$

onde o termo $N!$ fornece o número de permutações possíveis entre N partículas indistinguíveis e $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck que define o menor valor possível de uma região do espaço de fase quântico. Efetuando as integrais no volume, podemos escrever

$$Q = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left[\int d\boldsymbol{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^N = \frac{q(V,T)^N}{N!}$$

onde $q(V,T)$ é a função de partição de uma molécula apenas. A integral nos momenta pode ser efetuada facilmente usando a integral Gaussiana em cada direção, de modo que

$$q = \frac{V}{h^3} \int d\boldsymbol{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

Assim, a energia de Helmholtz de um gás ideal é facilmente obtida por

$$F = -k_B T \ln Q = -N k_B T \ln q - k_B T \ln N!$$

e usando a aproximação de Stirling, $\ln N! \approx N \ln N - N$ quando $N \gg 1$, chegamos a energia do gás ideal na forma

$$F = N k_B T \left[\ln \left[\frac{N}{V} (2\pi m k_B T / h^2)^{-3/2} \right] - 1 \right]$$

A entropia do gás ideal é facilmente calculada por

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \left[\ln \left[\frac{N}{V} (2\pi m k_B T / h^2)^{-3/2} \right] + \frac{5}{2} \right]$$

que é a **fórmula de Sackur-Tetrode** para a entropia do gás ideal. Usando ambas, podemos chegar a energia interna do gás ideal como sendo

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

note que $N k_B = nR$, onde N é o número de moléculas e n é o número de moléculas medido em mols. Podemos então relacionar k_B e R diretamente através do número de Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ tal que $N = n N_A$ e com isso temos que

$$N_A k_B = R$$

Confira você mesmo que os números são idênticos!

De fato, chegamos novamente a conclusão que o gás ideal tem capacidade térmica igual a

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B = \frac{3}{2}nR$$

Vale notar também que a equação de estado do gás ideal pode ser obtida por

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_BT}{V}$$

2.2. Energia Eletrônica (Átomos e Moléculas)

Para átomos e moléculas, devemos levar em conta a energia dos estados eletrônicos obtidos através da teoria quântica. De fato, as energias eletrônicas entrarão na função de partição de uma partícula através dos níveis de energia permitidos para essa molécula

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\text{trans}} + \varepsilon_i^{\text{ele}}$$

de modo que

$$q = \sum_i e^{-\beta(\varepsilon_i^{\text{trans}} + \varepsilon_i^{\text{ele}})}$$

como os estados correspondentes as energias de translação e eletrônicas são independentes, podemos escrever que

$$q = \left[\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^{\text{trans}}}\right]\left[\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^{\text{ele}}}\right] = q_{\text{trans}}q_{\text{ele}}$$

Assim, podemos calcular a função de partição eletrônica separadamente, tal que

$$q_{\text{ele}} = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^{\text{ele}}} = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i^{\text{ele}}}$$

onde usamos que g_i representa o número de estados degenerados que possuem a mesma energia ε_i. Podemos escrever também

$$q_{\text{ele}} = g_0 e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_0}\sum_{i=1} g_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_0)}$$

As diferenças de energia entre estados eletrônicos para átomos e moléculas são da ordem ou maiores que 1 eV correspondendo a excitações por luz visível até raios X, enquanto que a energia $k_BT \approx 1/40$ eV na temperatura ambiente. Assim, vemos que somente o primeiro estado eletrônico (o estado fundamental) deve contribuir para a soma da função de partição, ou seja,

$$q_{\text{ele}} = g_0 e^{-\beta\varepsilon_0}$$

de modo que a energia de Helmholtz desse sistema seja

$$F = -Nk_BT\ln q_{\text{trans}}(T,V) - Nk_BT\ln g_0 e^{-\beta\varepsilon_0^{\text{ele}}} + Nk_BT\ln N - Nk_BT$$

que não contribui de forma relevante para as qtds termodinâmicas derivadas, U, P, C_V.

2.2. Moléculas Diatômicas (Rotação e Vibração Molecular)

Para uma molécula diatômica teremos contribuições de energia vindas de translação + rotação + vibração + eletrônica, ou seja,

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\text{trans}} + \varepsilon_i^{\text{rot}} + \varepsilon_i^{\text{vib}} + \varepsilon_i^{\text{ele}}$$

Separando os graus de liberdade, de tal forma que os micro-estados correspondentes a esses níveis de energia sejam independentes, escrevemos a função de partição molecular como sendo

$$q(V,T) = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$$

tal que a função de partição canônica de N moléculas desse tipo será

$$Q(T,V,N) = \frac{[q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}]^N}{N!}$$

A energia de Helmholtz do sistema composto por moléculas diatômicas é então

$$F = -Nk_B T[\ln q_{\text{trans}} + \ln q_{\text{rot}} + \ln q_{\text{vib}} + \ln q_{\text{ele}} - \ln N + 1]$$

tal que podemos escrever separadamente as contribuições de energia de Helmholtz tal que

$$F = F_{\text{trans}} + F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}} + F_{\text{ele}}$$

Aqui precisamos ir até a Química Quântica e buscar os espectros de rotação e vibração moleculares.

O espectro das energias de rotação de uma molécula diatômica é dado por

$$\varepsilon_i^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$$

com $J = 0, 1, 2, \ldots$ sendo os números quânticos de rotação e I é o momento de inércia da molécula. Há uma degenerescência de estados dada por

$$g_J = 2J + 1$$

de modo que a função de partição rotacional seja calculada como

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}}$$

onde σ conta a simetria de rotação para moléculas. Definindo a temperatura rotacional Θ_{rot} como sendo

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$$

Molecule	Θ_{vib}/K	Θ_{rot}/K
H_2	6332	85.3
D_2	4480	42.7
Cl_2	805	0.351
Br_2	463	0.116
I_2	308	0.0537
O_2	2256	2.07
N_2	3374	2.88
CO	3103	2.77
NO	2719	2.39
HCl	4227	15.02
HBr	3787	12.02
HI	3266	9.25
Na_2	229	0.221
K_2	133	0.081

Podemos calcular a função de partição trocando a soma por uma integral

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} J(J+1)} dJ = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}}$$

Logo a energia de Helmholtz devido a rotação será

$$F_{\text{rot}} = -Nk_B T \ln \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}}$$

O espectro das energias de vibração são dados pelo modelo de oscilador harmônico quântico tal que

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

com $v = 0, 1, 2, \ldots$ sendo o número quântico de do estado de vibração e ν é a frequência de vibração da molécula. Desta forma, podemos calcula a função de partição vibracional como sendo

$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu} = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v h\nu}$$

usando a soma da série geométrica

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

com $x < 1$, podemos dizer que

$$q_{\text{vib}}(T) = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{v=0}^{\infty} [e^{-\beta h\nu}]^v = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

e definindo uma temperatura vibracional

$$\Theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu}{k_B}$$

escrevemos que

$$q_{\text{vib}}(T) = \frac{e^{-\Theta_{\text{vib}}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}$$

Logo a energia de Helmholtz devido a vibração será

$$F_{\text{vib}} = -Nk_BT \ln\left(\frac{e^{-\Theta_{\text{vib}}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}\right) = Nk_BT \ln(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}) + \frac{1}{2}Nk_B\Theta_{\text{vib}}$$

Assim, a energia de Helmholtz de uma molécula diatômica é dada por

$$\begin{aligned} F = Nk_BT &\left\{\ln\left[\frac{N}{V}(2\pi m k_B T/h^2)^{-3/2}\right] - 1\right\} \\ &+ Nk_BT \ln \frac{\sigma\Theta_{\text{rot}}}{T} \\ &+ Nk_BT \ln(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}) + \frac{1}{2}Nk_B\Theta_{\text{vib}} \\ &- Nk_BT \ln g_0 + N\varepsilon_0^{\text{ele}} \end{aligned}$$

Derivando com respeito a temperatura, podemos calcular a entropia desse gás dada por

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{(F - N\varepsilon_0^{\text{ele}} - \frac{1}{2}Nk_B\Theta_{\text{vib}})}{T} + \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B + Nk_B\left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)\frac{e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}$$

e a energia interna é facilmente calculada por

$$U = F + TS = N\varepsilon_0^{\text{ele}} + \frac{1}{2}Nk_B\Theta_{\text{vib}} + \frac{3}{2}Nk_BT + Nk_BT + Nk_B\Theta_{\text{vib}}\frac{e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}$$

tal que a capacidade térmica a volume constante seja

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B + Nk_B\left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}{(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T})^2}$$

⚠ Importante

Note que até aqui não houveram aproximações. Esse é um resultado exato para uma molécula diatômica.

✓ Limite

No limite que $T \ll \Theta_{\text{vib}}$, temos que

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol.K}$$

e

$$\bar{C}_P = \bar{C}_V + R = \frac{7}{2}R = 29.1 \text{ J/mol.K}$$

para uma molécula diatômica

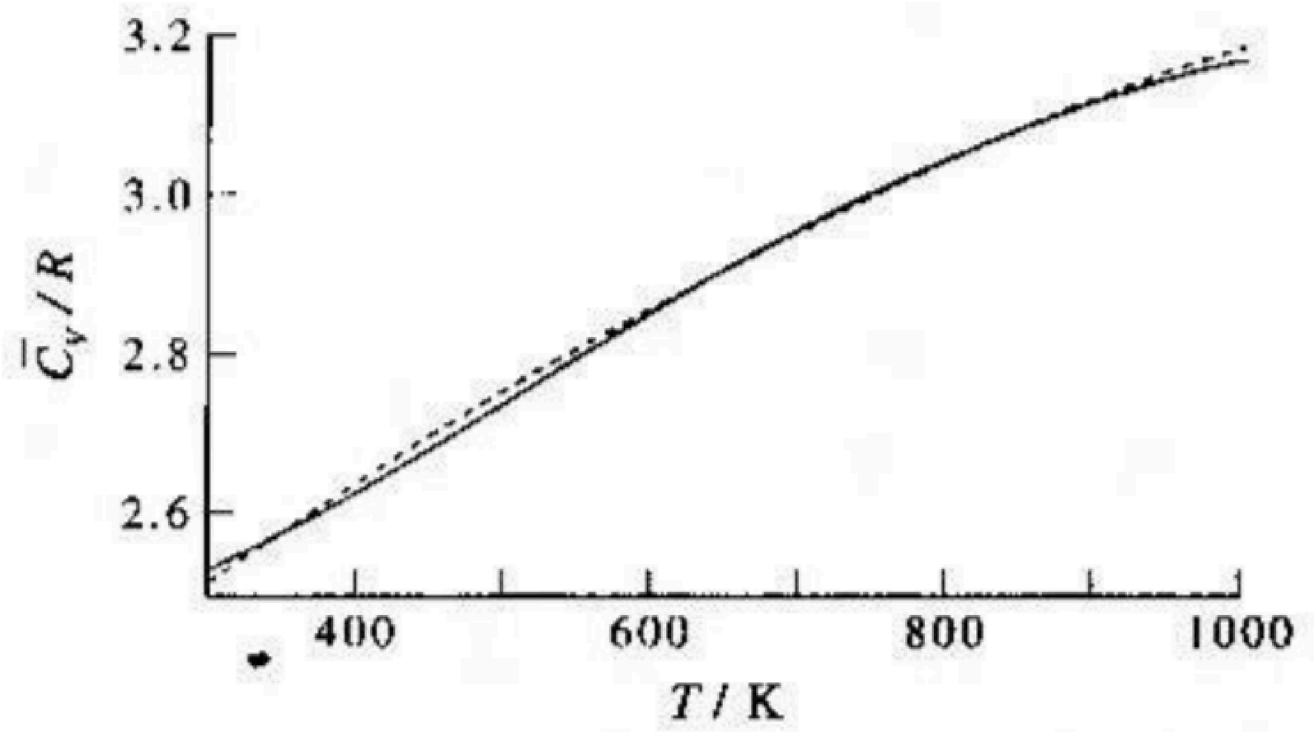


Figura: Capacidade térmica molar do O2. Curva teórica (linha sólida) calculada usando $\Theta_{\text{vib}} = 2240$ K. A linha tracejada são os dados experimentais.

2.3. Moléculas Poliatômicas

Para moléculas poliatômicas temos 3 possíveis eixos de rotação A, B e C tal que

$$\Theta_{\text{rot,j}} = \frac{\hbar^2}{2I_j k_B}, \quad j = A, B, C$$

Para moléculas lineares, temos que

$$\Theta_{\text{rot},A} = \Theta_{\text{rot},B} \neq \Theta_{\text{rot},C} = 0$$

e para moléculas não-lineares, temos

$$\Theta_{\text{rot},A} \neq \Theta_{\text{rot},B} \neq \Theta_{\text{rot},C}$$

ou seja, moléculas lineares possuem apenas 2 graus de liberdade para rotação enquanto as não-lineares possuem 3 graus de liberdade.

Moléculas lineares:

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{1}{\sigma}\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}$$

Moléculas não-lineares:

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_{\text{rot},A}\Theta_{\text{rot},B}\Theta_{\text{rot},C}}\right)^{1/2}$$

Molecule	Θ_{rot}/K	$\Theta_{\text{vib},j}$/K	D_0/kJ·mol^{-1}	σ
CO_2	0.561	3360, 954(2), 1890	1596	2
H_2O	40.1, 20.9, 13.4	5360, 5160, 2290	917.6	2
NH_3	13.6, 13.6, 8.92	4800, 1360, 4880(2), 2330(2)	1158	3
ClO_2	2.50, 0.478, 0.400	1360, 640, 1600	378	2
SO_2	2.92, 0.495, 0.422	1660, 750, 1960	1063	2
N_2O	0.603	3200, 850(2), 1840	1104	2
NO_2	11.5, 0.624, 0.590	1900, 1080, 2330	928.0	2
CH_4	7.54, 7.54, 7.54	4170, 2180(2), 4320(3), 1870(3)	1642	12
CH_3Cl	7.32, 0.637, 0.637	4270, 1950, 1050, 4380(2) 2140(2), 1460(2)	1551	3
CCl_4	0.0823, 0.0823, 0.0823	660, 310(2), 1120(3), 450(3)	1292	12

Para a vibração irão sobrar $3N-5$ graus de liberdade para vibração de moléculas lineares, e $3N-6$ graus de liberdade para moléculas não-lineares.

Moléculas lineares

$$q_{\text{vib}}(T) = \prod_{j=1}^{3N-5}\frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/2T}}{1-e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}$$

Moléculas não-lineares

$$q_{\text{vib}}(T) = \prod_{j=1}^{3N-6}\frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/2T}}{1-e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}$$

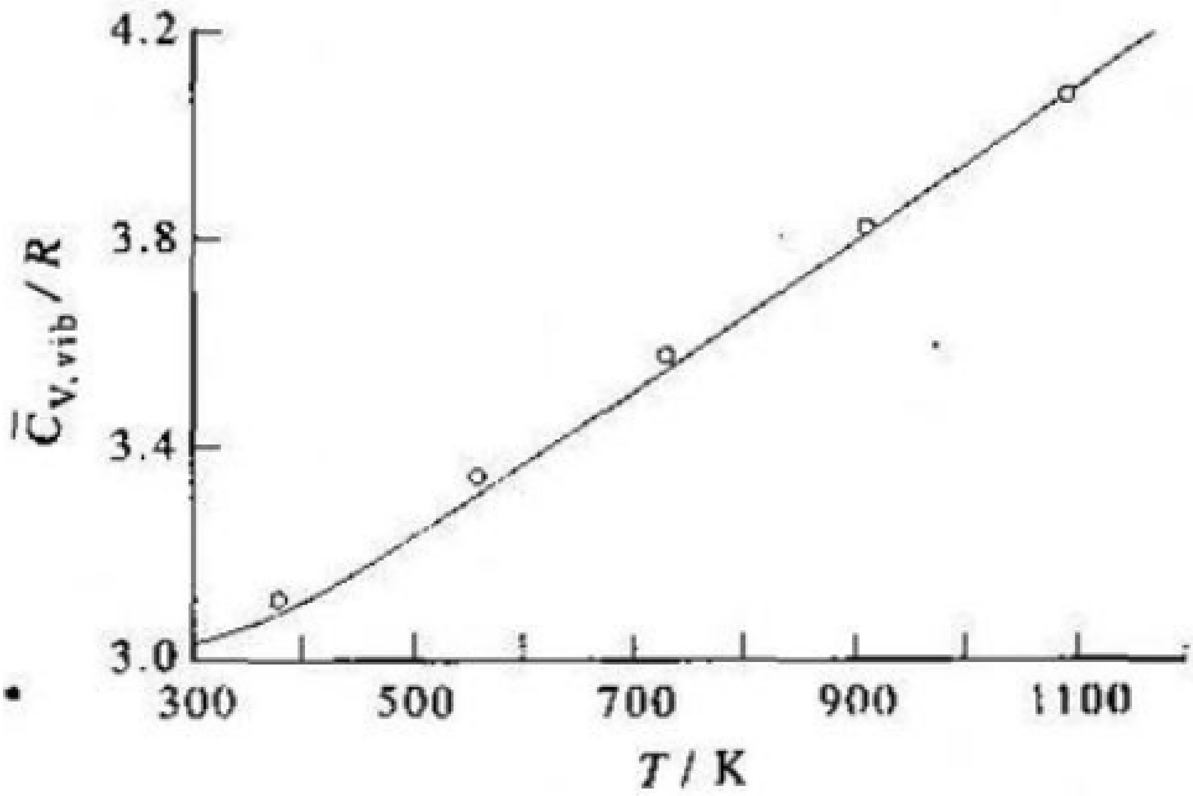


Figura: Contribuição de vibração para a capacidade térmica do vapor de água como previsto pela termodinâmica molecular. Pontos: dados experimentais. Linha sólida: previsão da termodinâmica molecular