

Molécula diatômica

May 22, 2013

Este é apenas um breve comentário sobre o caso de um gás formado de moléculas diatômicas (sem spin). Claro que imaginaremos que a temperatura não é suficientemente grande para que as flutuações energéticas superem a energia de dissociação da molécula, gerando coisas indesejáveis. Há dois novos termos na energia que devem ser levados em conta: a rotação e a vibração. Quanticamente, podemos escrever estes dois termos como

$$E_1 = \frac{mv^2}{2} + \frac{J^2}{2I} + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Naturalmente, a função de partição de uma partícula será dada por

$$Z_1 = Z_t Z_r Z_v,$$

com Z_t a função de partição gerada pela energia cinética,

$$Z_r = \sum e^{-\beta \frac{J^2}{2I}}$$

e

$$Z_v = \sum e^{-\beta \hbar \omega n} e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}}.$$

Ambas Z_t e Z_v foram intensivamente estudadas ao longo das últimas semanas, mas o termo Z_r é novidade. Vamos tratá-lo em separado.

O operador J^2 admite uma série de autovalores $\hbar^2 j(j+1)$, com $j = 0, 1, 2, 3, \dots$. Cada autovalor, no entanto, tem degenerescência de $2j+1$. Caso tenham dificuldades com isso, vocês podem revisar no Cohen sobre a diagonalização conjunta de J^2 e J_z ¹. Dessa forma, a energia de rotação pode ser

¹Também podem rapidamente ver <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/rotrig.html>

rescrita como

$$\frac{J^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1).$$

Substituindo para a função de partição,

$$Z_r = \sum e^{-\beta \frac{J^2}{2I}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)} \approx \int_0^{\infty} dx (2x+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)},$$

em que o último passo foi feito supondo que

$$\frac{\hbar^2}{2I} \ll kT$$

e tomando apenas o primeiro termo da série de Taylor-Maclaurin. A integral pode ser facilmente resolvida: faça a mudança de variáveis

$$u = x(x+1)$$

$$du = d(x^2 + x) = 2x dx + dx = (2x+1) dx$$

e

$$\int_0^{\infty} dx (2x+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)} = \int_0^{\infty} du e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} u} = -\frac{2I}{\beta \hbar^2} (0 - 1) = \frac{2I}{\beta \hbar^2} = \frac{2Ik}{\hbar^2} T.$$

Notem que é diretamente proporcional à temperatura. Isso seria suficiente em termos de prova. No entanto, caso haja interesse, posso mostrar que esta não é uma aproximação tão boa e que tomar outros termos da série de Taylor-Maclaurin para aproximar a integral pode ser uma boa ideia.

Sugestões: calculem energia média e entropia. Façam o limite de altas e baixas temperaturas.