



TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

Cálculo de parâmetros teóricos em comparação
com parâmetros experimentais.

Resumo

Breve introdução teórica sobre aspectos fundamentais da termodinâmica estatística e aplicação de cálculos utilizando linguagem de programação MatLab para comparação entre os parâmetros calculados e os experimentais já tabelados.

Gustavo Henrique de Magalhães Gomes
Gustavo.ghmg@gmail.com

ÍNDICE

EMBASSAMENTO TEÓRICO

Para que seja possível uma discussão interessante sobre os parâmetros microscópicos de sistemas estudados com diferentes graus de liberdade, é preciso entender a origem química, física e matemática das ideias geradas ao longo de anos de estudos sobre termodinâmica estatística. Para tal é necessário conceituar a base da termodinâmica estatística: A distribuição de Boltzmann e a função partição, algo que será tratado em um primeiro momento a fim de esclarecer a origem das relações matemáticas pertinentes.

Distribuição de Boltzmann

A necessidade de se entender o comportamento termodinâmico de sistemas em situações microscópicas é grande, e para isso Ludwig Boltzmann criou uma forma de descrever a maneira como um grande número de partículas N conhecido e com energia total E conhecida, se distribuiria em diferentes estados (n_1, n_2, n_3, \dots). Essa associação foi chamada de W , que são o número de microestados possíveis para as N partículas nos n_x diferentes estados.

Para um sistema com N partículas, e se deseja agrupar n_1 partículas no primeiro estado, temos:

$$\binom{N}{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$$

Utilizando-se da ideia, podemos colocar $N - n_1$ partículas no segundo estado:

$$\binom{N-n_1}{n_2} = \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!}$$

Realizando isso para um sistema com infinitas partículas e agrupando todas permutações possíveis, teremos:

$$\frac{(N)!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3!(N-n_1-n_2-n_3)!} \dots$$
$$\frac{(N-n_1-\dots-n_r)!}{n_r!(N-n_1-\dots-n_r)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!(N-n_1-\dots-n_r)!}$$

Como $N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_r$, temos que:

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} \equiv W_N$$

A partir da ideia de que existem possibilidades diferentes de agrupar as partículas nos diferentes estados, nos dá a ideia da quantidade de microestados possíveis. A ideia da

distribuição de Boltzmann é a probabilidade de se encontrar uma partícula em um estado energético dado uma temperatura constante. Essa probabilidade terá seu máximo quando o número de microestados também for máximo, dado um N e uma energia total E constante, o que nos leva a um método matemático para deduzir a distribuição de probabilidade de Boltzmann, que consiste em encontrar o máximo da função W com vínculos, utilizando multiplicadores de LaGrange.

$$\sum_{i=1}^r n_i = N \text{ e } \sum_{i=1}^r n_i \epsilon_i = E$$

$$F(n_i, \alpha, \beta) = \ln W_N(n_i) - \alpha \left(\sum_{i=1}^r n_i - N \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^r n_i \epsilon_i - E \right)$$

Tomando a derivada de F em função de n_i ($dF/dn_i = 0$) e utilizando a aproximação de Stirling: $\ln x! = x \ln x - x$, obtemos:

$$n_i = e^{-1-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$$

Tomando $e^{-1-\alpha} = \text{constante} = N/Z$, e dividindo-se n_i por N, tem-se a probabilidade, chegando assim na equação da distribuição de Boltzmann:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_i}$$

Sendo Z a função partição do sistema. Como o somatório de todas as probabilidades de um sistema deve ter o valor unitário 1, podemos reescrever como:

$$Z = \sum_{i=1}^r e^{-\beta \epsilon_i}$$

Relações de Maxwell

Para um melhor entendimento do surgimento da função partição em diversos tipos de sistema, é necessário relembrar as equações termodinâmicas clássicas e as relações de Maxwell para a termodinâmica.

As equações clássicas são:

- ✓ $E = Q - W$, onde temos $W = pV$ e como $S = Q/T$, podemos reescrever a equação na sua forma diferencial como $dE = TdS - pdV$ (Energia interna).
- ✓ $H = E + pV \rightarrow$ Diferenciando: $dH = TdS + Vdp$ (Entalpia).
- ✓ $F = E - TS \rightarrow$ Diferenciando: $dF = -SdT - pdV$ (Energia livre de Helmholtz).
- ✓ $G = H - TS \rightarrow$ Diferenciando: $dG = Vdp - TdS$ (Energia livre de Gibbs).

A partir das diferenciais exatas das equações termodinâmicas clássicas e escrevendo elas em uma forma conveniente, obtemos as relações de Maxwell da termodinâmica:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

A partir das relações de Maxwell da termodinâmica, é possível deduzir as equações de Gibbs-Helmholtz, sendo uma delas de grande importância para dedução das expressões em função da função partição.

Função partição

A função partição é importante pois ela descreve o sistema termodinâmico como um todo. De posse dela, é possível estimar com muita precisão parâmetros termodinâmicos (antes conhecidos apenas por resultados empíricos) para sistemas atômicos, moléculas lineares, moléculas triatômicas angulares e outras.

A energia interna de um sistema é a soma de todas as probabilidades de se encontrar as partículas nos estados energéticos respectivos, ou seja, temos:

$$U = \sum P_i E_i = - \frac{\partial \ln(\sum e^{-\beta E_i})}{\partial \beta}$$

Como $\beta = 1/kT$, também podemos escrever a energia interna de um sistema como:

$$: kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

Utilizando-se da equação de Gibbs-Helmholtz, podemos obter uma relação termodinâmica de A em função de Z, temos:

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} \right)$$

Igualando os dois valores de U, e retirando a informação necessária, chegamos à conclusão que:

$$A = -kT \ln Z$$

E a partir das outras relações termodinâmicas é possível obter todas as funções da função partição Z do sistema:

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$S = \frac{U - A}{T}$$

$$H = U + pV$$

$$G = U + pV - TS$$

Sendo as funções termodinâmicas em função de Z:

$$A = -kT \ln Z$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} + k \ln Z$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$H = kT \left(T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \right)$$

$$G = -kT \left(\ln Z - V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \right)$$

$$C_V = kT \left(2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_{V,N} \right)$$

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V}$$

Sistemas atômicos

Uma vez que a função partição é encontrada para qualquer sistema termodinâmico, é possível estabelecer um valor para ela em sistemas com menores ou maiores graus de liberdade.

O sistema mais simples que há é o sistema atômico, com apenas um grau de liberdade de movimento, sendo possível apenas o movimento translacional do átomo no meio em que ocupa, não tendo movimento rotacional nem movimento vibracional. Tendo em vista um movimento translacional, podemos considerar que em um sistema atômica em coordenadas x, y e z, a sua energia está em três componentes:

$$E_{tran} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

Como só há contribuição translacional para o movimento atômico, pode também ocorrer mudança de estado eletrônico e nuclear. Levando esses aspectos em conta, a função partição de um sistema atômico total é dado por:

$$Z_{atom} = \frac{z^N}{N!} = \frac{(z_{tran}z_{ele}z_{nuc})^N}{N!}$$

Considerando o sistema atômico como uma partícula em uma caixa, obtemos da mecânica quântica a energia para uma partícula na caixa e podemos assim encontrar a função partição translacional:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

Como Z é a somatória de todas probabilidades, e existem muitos estados presentes mesmo à temperatura ambiente (da ordem de 10^{17}), podemos calcular uma integral:

$$z_x = \int_0^\infty e^{-\alpha n_x^2} dn_x$$

Onde,

$$\alpha = \frac{h^2}{8ma^2kT}$$

Essa integral é bem conhecida, e tem como resultado $(\pi/4\alpha)^{1/2}$. Como o valor implícito está apenas para o z_x , é preciso elevar à terceira potência para obtermos o z_{trans} , logo obtemos que $z_{trans} = (\pi/4\alpha)^{3/2}$, escrevendo de uma forma melhor obtemos:

$$\left(\frac{1}{2} \left(\frac{\pi 8 m a^2 k T}{h^2} \right)^{1/2} \right)^3 = \frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} V$$

Então chegamos que Z_{trans} :

$$Z_{\text{tran}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} V \right)^N$$

É comum expressar a função partição na sua forma de \ln , uma vez que todas as funções termodinâmicas estão em função de $\ln Z$ e não somente Z , logo obtemos:

$$\begin{aligned} \ln Z_{\text{tran}} &= N \ln \left(\frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} V \right) - \ln N! \\ &= N \ln \left(\frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} V \right) - N \ln N + N \\ &= N \ln \left(\frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} V \right) - N \ln N + N \ln e \\ &= N \ln \left(\frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{eV}{N} \right) \end{aligned}$$

De posse do valor do $\ln Z_{\text{trans}}$ é possível encontrar a contribuição das propriedades termodinâmicas apenas para sistemas translacionais:

$$\begin{aligned} A_{\text{tran}} &= -NkT \ln \left(\frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{eV}{N} \right) \\ U_{\text{tran}} &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 \times \frac{3N}{2T} = \frac{3}{2} NkT \\ p_{\text{tran}} &= kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \times \frac{N}{V} = \frac{NkT}{V} \\ \mu_{\text{tran}} &= - \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,N} = -kT \ln \left(\frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{eV}{N} \right) \\ S_{\text{tran}} &= \frac{U - A}{T} = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \left(\frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{eV}{N} \right) \\ &= Nk \ln \left(\frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{e^{5/2} V}{N} \right) \\ H_{\text{tran}} &= U_{\text{tran}} + p_{\text{tran}} V = \frac{5}{2} NkT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_{tran} &= H_{tran} - TS_{tran} = \frac{5}{2}NkT - NkT \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} e^{5/2} V}{h^3 N} \right) \\
&= -NkT \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3 N} \right) \\
C_{v,tran} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk
\end{aligned}$$

As partes eletrônica e nuclear para a função partição são dadas por:

$$\begin{aligned}
z_{ele} &= w_{e1}e^{-\beta E_{e1}} + w_{e2}e^{-\beta E_{e2}} \dots \\
z_{nuc} &= w_{n1}e^{-\beta E_{n1}} + w_{n2}e^{-\beta E_{n2}} \dots
\end{aligned}$$

Porém podemos considerar que exista apenas um estado nuclear e um estado eletrônico possível, onde não há transição nuclear e apenas uma transição eletrônica permitida, onde $E_e = -D_e$.

$$\begin{aligned}
z_{ele} &= w_{e1}e^{\beta D_e} \\
z_{nuc} &= w_{n1}e^{-\beta 0} = w_{n1}
\end{aligned}$$

Com isso é possível calcular a contribuição termodinâmica eletrônica das propriedades termodinâmicas:

$$\begin{aligned}
A_{ele} &= -NkT \ln(w_e e^{\beta D_e}) = -ND_e - NkT \ln w_e \\
U_{ele} &= -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} \right)_{V,N} \\
&= -T^2 \left(\frac{\partial \left(-\frac{ND_e}{T} - Nk \ln w_e \right)}{\partial T} \right)_{V,N} = -ND_e \\
p_{ele} &= - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = 0 \\
\mu_{ele} &= \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = -D_e - kT \ln w_e \\
S_{ele} &= \frac{U - A}{T} = Nk \ln w_e \\
H_{ele} &= (U + pV)_{ele} = -ND_e \\
G_{ele} &= (U + pV - TS)_{ele} = -ND_e - NkT \ln w_e \\
C_{V,ele} &= \left(\frac{\partial U_{ele}}{\partial T} \right)_{V,N} = 0
\end{aligned}$$

E as contribuições nucleares:

$$\begin{aligned}
 A_{nu} &= -NkT \ln w_n \\
 U_{nu} &= -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} \right)_{V,N} \\
 &= -T^2 \left(\frac{\partial (-Nk \ln w_n)}{\partial T} \right)_{V,N} = 0 \\
 p_{nu} &= - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = 0 \\
 \mu_{nu} &= \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln w_n
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_{nu} &= \frac{U - A}{T} = Nk \ln w_n \\
 H_{nu} &= (U + pV)_{nu} = 0 \\
 G_{nu} &= (U + pV - TS)_{ele} = -NkT \ln w_n \\
 C_{V,nu} &= \left(\frac{\partial U_{nu}}{\partial T} \right)_{V,N} = 0
 \end{aligned}$$

Podendo assim obter uma expressão geral para o cálculo das propriedades termodinâmicas de sistemas atômicos considerando apenas uma transição eletrônica e nenhuma transição nuclear:

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{5}{2}NkT - ND_e \\
 G &= -NkT \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3 N} \right) \\
 &\quad - ND_e - NkT \ln w_e - NkT \ln w_n \\
 C_v &= \frac{3}{2}Nk \\
 A &= -NkT \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} eV}{h^3 N} \right) \\
 &\quad - ND_e - NkT \ln w_e - NkT \ln w_n \\
 U &= \frac{3}{2}NkT - ND_e \\
 p &= \frac{NkT}{V} \\
 \mu &= -kT \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3 N} \right) - D_e - kT \ln w_e - NkT \ln w_n \\
 S &= Nk \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} e^{5/2} V}{h^3 N} \right) + Nk \ln w_e + Nk \ln w_n
 \end{aligned}$$

Sistemas poliatômicos

Ao considerar um sistema de uma molécula poliatômica, é necessário tomar em conta não apenas a composição translacional, eletrônica e nuclear da função partição, mas sim também é preciso entender o comportamento rotacional e vibracional da molécula, uma vez que os parâmetros termodinâmicos estão relacionados aos graus de liberdade das moléculas, eles irão diferir devido a esses movimentos no espaço.

Função partição rotacional – Modelo do Rotor Rígido

Para o cálculo da função partição rotacional, iremos aproximar a molécula ao modelo do rotor rígido quântico, que tem energia de:

$$\varepsilon_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Onde J é o número quântico associado e I é o momento de inércia da molécula. Para o modelo rotacional, é preciso adicionar o fator $2J + 1$ por um fator de degenerescência. Logo a função partição rotacional é dada por:

$$z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T}$$

Onde:

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}$$

Como à temperatura ambiente existem cerca de 30 estados rotacionais, ainda é possível aproximar o somatório como uma integral:

$$z_{rot} = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} dJ$$

Realizando uma mudança de variável onde $J(J+1) = x$, e $(2J+1)dJ = dx$. Tendo base e resolvendo essa integral, obtemos o resultado:

$$Z_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

Esse resultado será verdade se considerarmos uma molécula com apenas um momento de inércia, como uma molécula linear de N_2 . Para não contar a mesma rotação duas vezes é preciso dividir pelo número que simetria da molécula, sendo assim:

$$Z_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$$

Porém para uma molécula poliatômica não linear, será considerado três momentos de inércia, sendo assim a função partição rotacional é dada por:

$$z_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_1 k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_2 k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_3 k_B T}{h^2} \right)^{1/2}$$

Todas variáveis são conhecidas, e é de extrema importância o cálculo do momento de inércia para que se tenha os valores corretos das propriedades termodinâmicas de uma molécula poliatômica.

Para o cálculo do momento de inércia é preciso de dados como a posição no plano de cada uma delas em relação ao centro de massa. Onde para o cálculo dos três momentos de inércia, teremos que calcular uma matriz com vários momentos de inércia acoplados, e então ao calcular os autovalores da matriz eles serão os valores dos momentos de inércia da molécula. A matriz I é dada por:

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}$$

Onde o valor dos termos são:

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum m_i (y_i^2 + z_i^2) & I_{yy} &= \sum m_i (x_i^2 + z_i^2) & I_{zz} &= \sum m_i (x_i^2 + y_i^2) \\ I_{xy} &= I_{yx} = - \sum m_i x_i y_i & I_{yz} &= I_{zy} = - \sum m_i y_i z_i & I_{zx} &= I_{xz} = - \sum m_i x_i z_i \end{aligned}$$

Função partição vibracional – Modelo do Oscilador harmônico

Para o cálculo da função partição vibracional, é tomada a energia quântica associada ao oscilador harmônico:

$$E = \left(\frac{1}{2} + n \right) * h * \nu$$

Então a função partição vibracional em questão é dada por:

$$\begin{aligned} z_{vib} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu/k_B T} \\ z_{vib} &= e^{-h\nu/2k_B T} \left[1 + e^{-h\nu/k_B T} + e^{-2h\nu/k_B T} + \dots \right] \end{aligned}$$

Essa é uma série geométrica conhecida, que sua expansão em torno da variável nos dá o valor final de:

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}$$

A partir disso é possível chegar nas equações termodinâmicas vibracionais de moléculas poliatômicas, onde o tratamento matemático será igual para elas, exceto que moléculas lineares possuem $3p - 5$ modos vibracionais e moléculas não lineares possuem $3p - 6$, onde p é o número de átomos, levando ao produto de todas funções partições vibracionais em cada frequência vibracional:

$$Z_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6 \text{ ou } 3N-5} \frac{e^{-\theta_{v,i}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,i}/T}}$$

Onde $\theta = h\nu/k_B$. A partir da função partição, é possível retirar as equações termodinâmicas vibracionais de uma molécula:

$$\begin{aligned} A_{vib} &= N \frac{h\nu}{2} + NkT \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) & S_{vib} &= N \frac{h\nu}{T} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - Nk \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \\ U_{vib} &= N \frac{h\nu}{2} + N h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} & H_{vib} &= N \frac{h\nu}{2} + N h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \\ p_{vib} &= 0 & G_{vib} &= N \frac{h\nu}{2} + NkT \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \\ \mu_{vib} &= \frac{G_{vib}}{N} = \frac{h\nu}{2} + kT \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) & C_{v,vib} &= Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^2} \end{aligned}$$

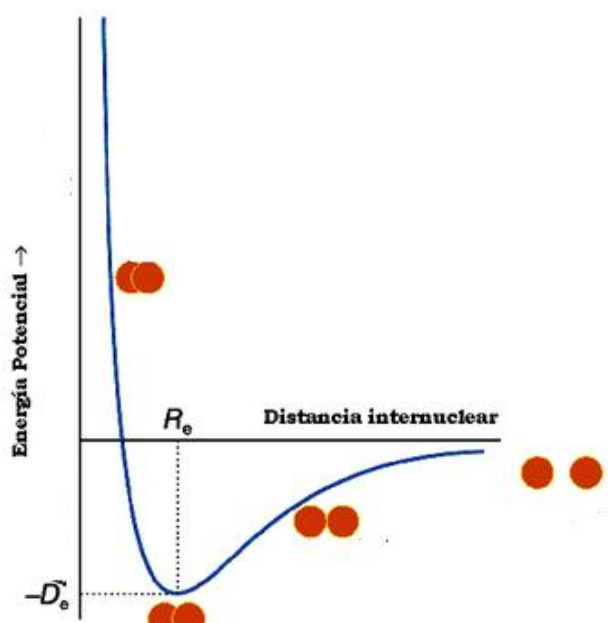
Porém para o cálculo das propriedades termodinâmicas é necessário ter informação ao respeito das frequências vibracionais das moléculas em estudo, para tal é preciso o cálculo através da matriz Hessiana, levando-se em conta pequenas variações na posição de equilíbrio na energia potencial elástica.

Frequências Vibracionais – Matriz Hessiana

Para o cálculo das frequências vibracionais levamos em conta que a ligação entre dois átomos está na posição de equilíbrio, onde a derivada da energia potencial em relação a sua distância é nula, e para isso o modelo seguido pode ser a energia potencial elástica de uma mola, dada por:

$$E_{potencial} = \frac{1}{2} kx^2$$

E possível observar esse fenômeno pelo seguinte gráfico:



Quando se toma a segunda derivada da energia potencial em relação à distância interatômica, temos a constante de força entre aqueles dois átomos:

$$k = \frac{d^2 V}{dx^2}$$

Quando é feita uma medição entre a posição de equilíbrio e um pequeno deslocamento, temos uma constante de força de acoplamento entre as duas posições, que temos as seguintes relações:

$$\begin{array}{lll} \text{Atom 1: } x_1 = X_1 - X_{1,\text{eq}} & y_1 = Y_1 - Y_{1,\text{eq}} & z_1 = Z_1 - Z_{1,\text{eq}} \\ \text{Atom 2: } x_2 = X_2 - X_{2,\text{eq}} & y_2 = Y_2 - Y_{2,\text{eq}} & z_2 = Z_2 - Z_{2,\text{eq}} \\ \text{Atom i: } x_i = X_i - X_{i,\text{eq}} & y_i = Y_i - Y_{i,\text{eq}} & z_i = Z_i - Z_{i,\text{eq}} \end{array}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} = k_{xx}^{11} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_1^2} = k_{yy}^{11} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_1} = k_{xy}^{11} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} = k_{xx}^{12} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_2} = k_{xy}^{12}$$

Essas relações nos levam a construção da matriz Hessiana, que é uma matriz 3N x 3N com as constantes de força de cada acoplamento entre átomos:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{bmatrix}.$$

Colocando em termos das constantes de força, e se fazendo uma correção com a massa, obtemos:

$$\begin{pmatrix} \frac{k_{xx}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xx}^{12}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_2}} & \frac{k_{xx}^{13}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_3}} \\ \frac{k_{xx}^{21}}{\sqrt{m_2}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xx}^{22}}{\sqrt{m_2}\sqrt{m_2}} & \frac{k_{xx}^{23}}{\sqrt{m_2}\sqrt{m_3}} \\ \frac{k_{xx}^{31}}{\sqrt{m_3}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xx}^{32}}{\sqrt{m_3}\sqrt{m_2}} & \frac{k_{xx}^{33}}{\sqrt{m_3}\sqrt{m_3}} \end{pmatrix}$$

O sistema Gaussian diagonalizar a matriz hessiana onde será fornecido 3N autovalores e autovetores. Os autovetores são descartados, e as raízes dos autovalores são as frequências fundamentais das moléculas.

Outra forma estudada é com as coordenadas da molécula no sistema rotacional e translacional, a Hessiana é transformada de coordenadas dependentes da correção de massa para novas coordenadas internas. A transformação é dada pela seguinte operação matricial:

$$f_{INT} = D^\dagger f_{MWC} D$$

Uma submatriz $N_{vib} \times N_{vib}$ da matriz f_{int} , que representa as constantes de força das coordenadas internas, ela é diagonalizada fornecendo N_{vib} autovalores onde os autovalores são:

$$\lambda = 4\pi^2 \nu^2$$

Chamando uma matriz L dos autovetores, teremos:

$$L^\dagger f_{INT} L = \Lambda$$

Onde a multiplicação matricial entre uma matriz F e a matriz L, nos fornecerá uma matriz Λ diagonal com os autovalores λ_i . Com essa informação é possível calcular as frequências se isolando a frequência na equação acima:

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}}$$

Sistema Termodinâmica em contato – Ensemble Grande Canônico

O principal ponto de vista do tópico em questão é o entendimento do fenômeno físico-químico que ocorre quando dois sistemas com número de partículas N, volume V e energia U constantes entram em contato, com uma abordagem levando em conta os microestados acessíveis de cada um, primeiramente separados por uma parede adiabática e em seguida quando se coloca uma fronteira entre eles em que é permitido o fluxo de calor.

Já é conhecido da distribuição de Boltzmann e da formulação das quantidades de estados acessíveis que é possível combinar um número de N de partículas afim de satisfazer a condição de que a soma das partículas em seus respectivos estados retorne o valor constante de energia total do sistema U . Um exemplo claro é imaginar um sistema com 3 partículas distinguíveis com 4 estados acessíveis, teremos as seguintes combinações:

Estado 1	Estado 2	Estado 3	Estado 4	Energia Total	Densidade de estados
0	0	0	3	9	1
0	0	1	2	8	3
0	0	2	1	7	3
0	0	3	0	6	1
0	1	0	2	7	3
0	1	1	1	6	6
0	1	2	0	5	3
0	2	0	1	5	3
0	2	1	0	4	3
0	3	0	0	3	1
1	0	0	2	6	3
1	0	1	1	5	6
1	0	2	0	4	3
1	1	0	1	4	6
1	1	1	0	3	6
1	2	0	0	2	3
2	0	0	1	3	3
2	0	1	0	2	3
2	1	0	0	1	3
3	0	0	0	0	1

Em uma outra aproximação, levando-se em conta a energia total do sistema, podemos estabelecer quais são as combinações em que possuem uma energia constante, tal como $U = 4$:

Estado 1	Estado 2	Estado 3	Estado 4	Energia Total	Densidade de estados
0	2	1	0	4	3
1	0	2	0	4	3
1	1	0	1	4	6

Essa ideia é essencial para entender a interação térmica que ocorre entre os dois compartimentos com N , V e U total constante. Considerando dois subsistemas separados por paredes adiabáticas, um com energia total 5 e o outro com energia total 1, com 6 e 2 estados disponíveis, respectivamente, o sistema um terá as seguintes possibilidades:

Estado 1	Estado 2	Estado 3	Estado 4	Estado 5	Estado 6	Energia Total	Densidade de estados
0	0	1	1	0	0	5	2
0	1	0	0	1	0	5	2
1	0	0	0	0	1	5	2

E para o sistema com energia total igual a 1, teremos:

Estado 1	Estado 2	Energia Total	Densidade de estados
1	1	2	2

E quando formos os dois sistemas são considerados, teremos uma energia total U^* que será $U^* = U_1 + U_2$, que nesse caso $U^* = 6$. As tabelas acima foram consideradas partículas indistinguíveis, caso sejam distinguíveis como N é 2, então a quantidade de possibilidades irá dobrar.

Agora se formos pensar em um sistema composto, imaginando uma combinação dos microestados de cada subsistema e sua combinação, teríamos um total de 12 possíveis microestados, pois o subsistema um possui 6 microestados e o subsistema dois possui 2 microestados, logo $g_1 \times g_2 = 6 \times 2 = 12$.

Com a condição de que a energia total U^* do sistema deve ser mantida, é possível interligar ambos. Após a retirada da parede adiabática e a utilização de uma parede em que possibilita o fluxo de calor, vemos que se a energia total do sistema 1 cai para 4, a energia total do sistema dois deve subir para 2, e segue esse raciocínio com U^* sendo sempre 6. Com isso é possível montar a seguinte tabela:

Energia Subsistema 1 (U_1)	Microestados acessíveis	Total de microestados acessíveis (g_1)	Energia subsistema 2 (U_2)	Microestados acessíveis	Total de microestados acessíveis (g_2)	$g_1 * g_2$
6	6,0; 0,6; 5,1; 1,5; 4,2; 2,4; 3,3;	7	0	0,0;	1	7
5	5,0; 0,5; 4,1; 1,4; 3,2; 2,3;	6	1	1,0; 0,1;	2	12
4	4,0; 0,4; 3,1; 1,3; 2,2;	5	2	2,0; 0,2; 1,1;	3	15
3	3,0; 0,3; 2,1; 1,2;	4	3	3,0; 0,3; 2,1; 1,2;	4	16
2	2,0; 0,2; 1,1;	3	4	4,0; 0,4; 3,1; 1,3; 2,2;	5	15
1	1,0; 0,1;	2	5	5,0; 0,5; 4,1; 1,4; 3,2; 2,3;	6	12
0	0,0;	1	6	6,0; 0,6; 5,1; 1,5; 4,2; 2,4; 3,3;	7	7

Para esse caso observamos que o número total de possibilidades de microestados é de 84, onde o número total de estados é dado por

$$g_t = \sum_{U_2} g_2(U_2)g_1(U_1) = \sum_{U_2} g_2(U_2)g_1(U^* - U_2)$$

De posse do valor total de microestados e das combinações dos microestados, podemos retirar a probabilidade de se encontrar uma partícula em tal microestado, que é dado por:

$$P_2(U_2) = g_2(U_2)g_1(U^* - U_2)/g_T$$

Com essas informações é possível extrair o que seria a energia média do estado dois:

$$\langle U_2 \rangle = \sum_{U_2} U_2 * P_2(U_2)$$

Quando esse valor é tomado, vemos que a energia média do estado dois converge para o valor de 3, o que nos lembra do princípio da condução térmica em uma barra de metal, onde duas extremidades com temperaturas diferentes quando em contato tendem a ficar com a mesma temperatura em seu equilíbrio termodinâmico.

Com o princípio das probabilidades iguais para um mesmo autovalor de energia para o subsistema um, por exemplo, podemos generalizar a probabilidade de estarmos em um estado:

$$P_{2i}(\epsilon_{2i}) = g_1(U^* - \epsilon_{2i})/g_T$$

Um exemplo que pode ser utilizado para ilustrar é imaginar dois sólidos que respeitam o modelo de Einstein, primeiramente isolados com $N_a = 3$ e $N_b = 4$ com $E_{\text{total}} = 10$. Agora se considerarmos que os dois sistemas são colocados lado a lado, onde há transferência de energia entre eles, é bem claro imaginar que eles eventualmente irão entrar em equilíbrio térmico, isso olhando para o sistema macroscópico. Outra forma de interpretação é entender o sistema de forma microscópica, onde através do programa podem ser simulados:

E_a	W_a (microestados)	$\ln W_a$	T_a^{-1}	T_a	E_b	W_b	$\ln W_b$	T_b^{-1}	T_b	$W_a W_b$
10	66	4.19	na	na	0	1	0	na	na	66
9	55	4.01	0.19	5.22	1	4	1.39	1.15	0.87	220
8	45	3.81	0.21	4.72	2	10	2.30	0.80	1.24	450
7	36	3.58	0.24	4.20	3	20	3.00	0.63	1.60	720
6	28	3.33	0.27	3.71	4	35	3.56	0.51	1.94	980
5	21	3.05	0.31	3.20	5	56	4.03	0.44	2.28	1176
<u>4</u>	<u>15</u>	<u>2.71</u>	<u>0.37</u>	<u>2.70</u>	<u>6</u>	<u>84</u>	<u>4.43</u>	<u>0.38</u>	<u>2.60</u>	<u>1260</u>
3	10	2.30	0.46	2.18	7	120	4.79	0.34	2.96	1200
2	6	1.79	0.60	1.66	8	165	5.11	0.30	3.30	990
1	3	1.10	0.90	1.11	9	220	5.39	0.28	3.64	660

0	1	0	na	na	10	286	5.66	na	na	286
---	---	---	----	----	----	-----	------	----	----	-----

Onde T_a e T_b é uma estimativa da temperatura do sistema, pois sabemos que $S = k \ln W$, e que também a entropia pode ser descrita como $S = \text{Energia/Temperatura}$, onde é possível realizar a seguinte aproximação:

$$\frac{1}{T(E)} \approx \frac{[S(E + \Delta E) - S(E - \Delta E)]}{2\Delta E}.$$

A partir de cálculos simples, observamos que o estado mais favorável de energia é que $E_a = 4$ e $E_b = 6$, pois é onde existe o maior número de microestados, fazendo com que a probabilidade seja a máxima. É possível observar também que com esse aumento de microestados em conjunto, vemos que é o ponto onde as temperaturas estimadas de A e B começam a convergir para um mesmo valor, dando a nós a ideia de equilíbrio térmico entre os dois sólidos de Einstein.

A partir da ideia da transferência de partículas entre dois sistemas em contato (porém sempre com o número total de partículas e energia total constante), surge o ensemble grande canônico, que por tratar de sistemas levando em conta o potencial químico, é de grande importância para utilização em termodinâmica química.

Com a utilização dessa ideia a probabilidade do subsistema em um microestado se dá não somente pela variação da energia total, mas sim também a variação do número de partículas em certo microestado, fazendo com que seja expressa como:

$$P_s = \frac{1 \times \Omega_b(E - E_s, N - N_s)}{\sum_s \Omega_b(E - E_s, N - N_s)}$$

Onde Ω é a quantidade de microestados como função da variação da Energia e número de partículas do sistema. Tomando-se o \ln da probabilidade, e explorando que a Energia total é bem maior que sua variação ($E \gg E_s$), bem como o número de partículas ($N \gg N_s$), chegamos em:

$$\ln P_s \approx \text{constant} - E_s \left(\frac{\partial \ln \Omega_b(E_b)}{\partial E_b} \right)_{E_b=E} - N_s \left(\frac{\partial \ln \Omega_b(N_b)}{\partial N_b} \right)_{N_b=N},$$

E sabendo que a derivada $d \ln \Omega / dE$ é β , e $\beta \mu = d \ln \Omega / dN$, chegamos a conclusão de que a probabilidade do ensemble grande canônico é:

$$P_s = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_s - \mu N_s)}$$

CÁLCULOS TEÓRICOS

Cálculos teóricos são de extrema importância para a previsão de propriedades termodinâmicas em condições extremas, sem que haja necessidade da realização de experimentos em grandes temperaturas e pressões. Para melhor compreender o sistema muitas vezes é necessária a utilização de softwares matemáticos para auxiliar em cálculos um pouco mais complexos.

Através das equações termodinâmicas anteriores vista, em função da função partição translacional, eletrônica e nuclear, é possível calcular os parâmetros termodinâmicos para sistemas como os gases nobres.

Utilizando-se de propriedades matemáticas simples do logaritmo, é possível reescrever as equações totais de forma simplificada a fim de aplicar cálculos matemáticos. Considerando que o núcleo e os elétrons estão no estado fundamental, logo $w_n = w_e = 1$. Obtemos as seguintes expressões:

$$\frac{S}{nR} = \frac{3}{2} \ln(MM) + \frac{5}{2} \ln T + 10,3613 - \ln(p)$$

$$\frac{H}{nR} = \frac{5}{2} T - \theta$$

$$\frac{\Delta H}{nR} = \frac{5}{2} (T - T_r) - \theta$$

$$\frac{G}{nR} = -\frac{3}{2} T \ln(MM) - \frac{5}{2} T \ln T - 7,8613 * T + T \ln(p) - \theta$$

Com essas fórmulas é possível montar um programa que descreve as propriedades termodinâmicas:

```
% Propriedades termodinamicas do argônio
% SI, massa em g/mol
% ar.m
clear all
r=8.314;X=39.9; p=100000;theta=0;Tref=298.15;
T=100:100:1000;
cpnr=2.5; % cp/nr
snr=1.5*log(X)+2.5*log(T)-log(p)+10.37; %s/nr
hnr=2.5*T-theta; %h/nr
hnrref=2.5*Tref-theta; %h/nr
gnr=-1.5*T.*log(X)- 2.5*T.*log(T)+T.*log(p)-theta-7.8613*T; %g/nr
cpn=cpnr*r

tshg=[T'/1000 r*snr' r*(hnr-hnrref)'/10000 -r*(gnr-hnrref)'/T']
```

Com apenas uma simples adaptação no programa é possível calcular as propriedades para qualquer gás nobre ou gás monoatômico.

Criptônio

Para os cálculos foram consideradas as condições padrão, em que T_{ref} é 298,15 K e pressão de 0,1 MPa.

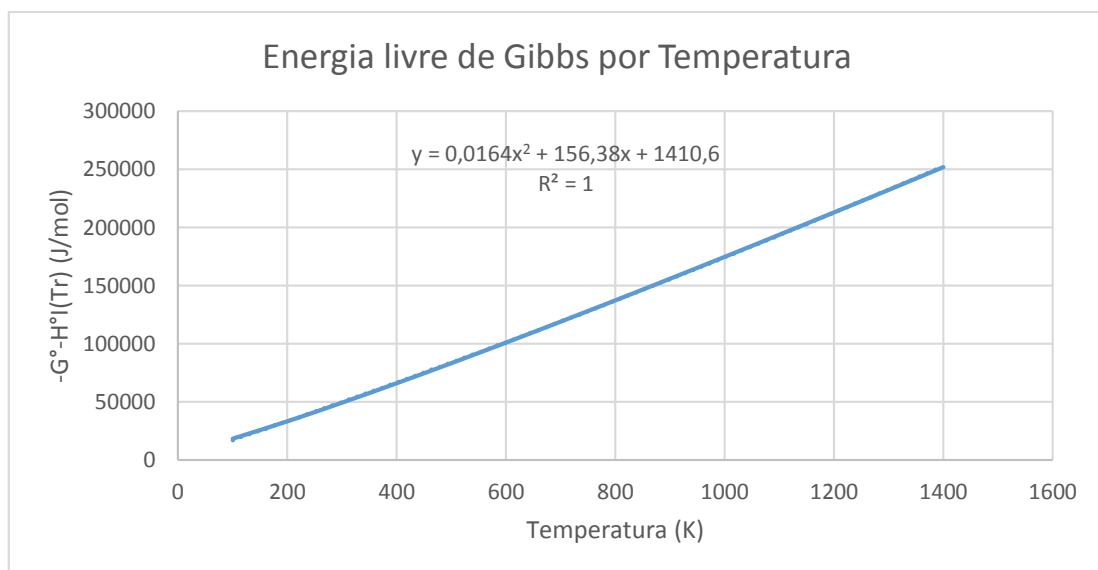
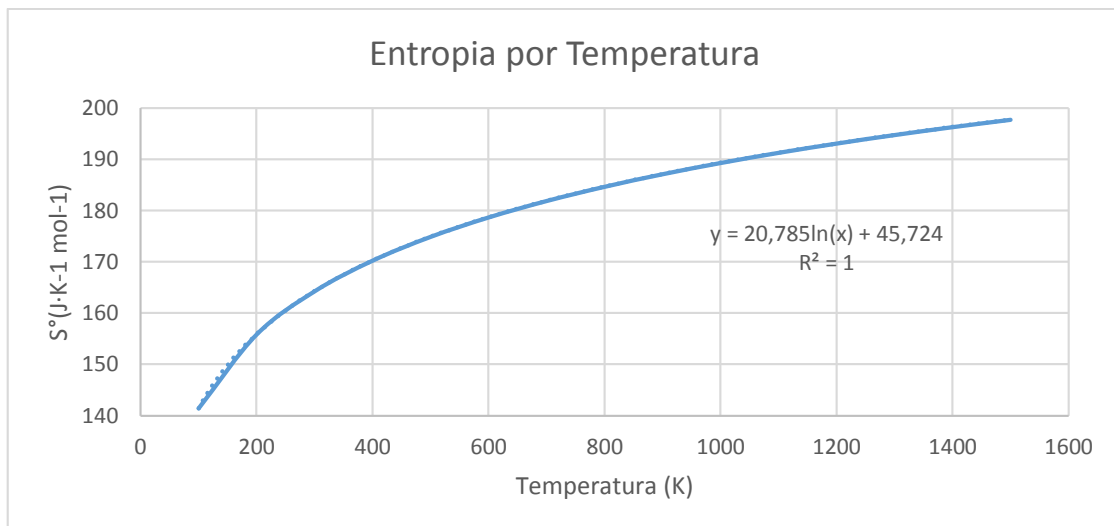
T/K	Valores Teóricos			Valores Experimentais (Fonte: JANAF NIST)		
	S° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	$H-H^\circ(\text{Tr})$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-[G^\circ-H^\circ(\text{Tr})]/T$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	S° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	$H-H^\circ(\text{Tr})$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-[G^\circ-H^\circ(\text{Tr})]/T$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
100	141,442	-4,119	182,555	141,377	-4,119	182,565
200	155,849	-2,040	165,977	155,785	-2,04	165,986
300	164,276	0,038	164,076	164,213	0,038	164,085
400	170,256	2,117	164,891	170,193	2,117	164,9
500	174,894	4,195	166,430	174,831	4,196	166,44
600	178,683	6,274	168,154	178,621	6,274	168,164
700	181,887	8,352	169,883	181,825	8,353	169,892
800	184,663	10,431	171,552	184,6	10,431	171,561
900	187,111	12,509	173,139	187,049	12,51	173,149
1000	189,301	14,588	174,640	189,239	14,589	174,65
1100	191,282	16,666	176,058	191,22	16,667	176,068
1200	193,090	18,745	177,397	193,028	18,746	177,407
1300	194,754	20,823	178,664	194,692	20,824	178,673
1400	196,294	22,902	179,863	196,233	22,903	179,873
1500	197,7283	24,980	181,003	197,667	24,982	181,012

Tabela 1. Dados teóricos e experimentais para o Criptônio nas condições padrão.

Erro entre a medida prática e a teórica			
T/K	S° (%)	$H-H^\circ(\text{Tr})$ (%)	$-[G^\circ-H^\circ(\text{Tr})]/T$ (%)
100	0,046	0,000	-0,005
200	0,041	0,000	-0,005
300	0,038	0,000	-0,005
400	0,037	0,000	-0,005
500	0,036	-0,024	-0,006
600	0,035	0,000	-0,006
700	0,034	-0,012	-0,005
800	0,034	0,000	-0,005
900	0,033	-0,008	-0,006
1000	0,033	-0,007	-0,006
1100	0,032	-0,006	-0,006
1200	0,032	-0,005	-0,006
1300	0,032	-0,005	-0,005
1400	0,031	-0,004	-0,006
1500	0,031	-0,008	-0,005

Tabela 2. Erro percentual entre a medida teórica e prática;

É possível observar o grande acordo entre os dados teóricos calculados e os dados experimentais extraídos da literatura, com erros extremamente pequenos para entropia (média de 0,034%), para entalpia e para o cálculo da energia de Gibbs.



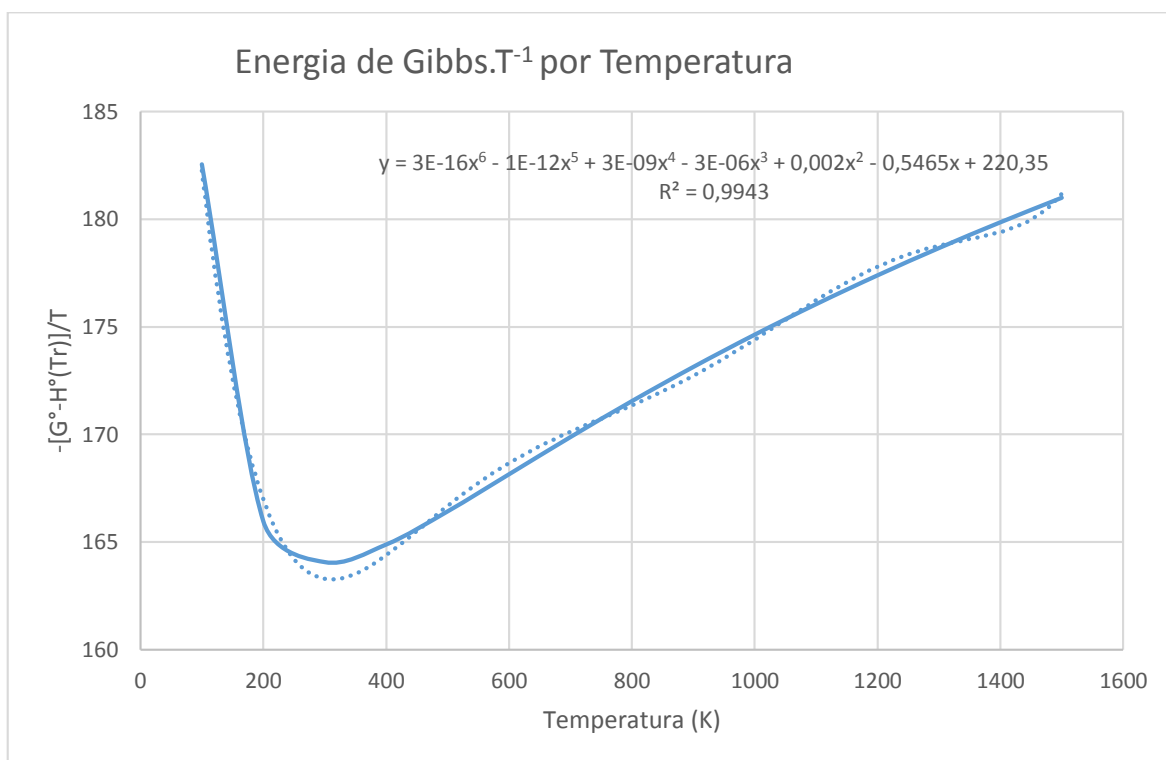
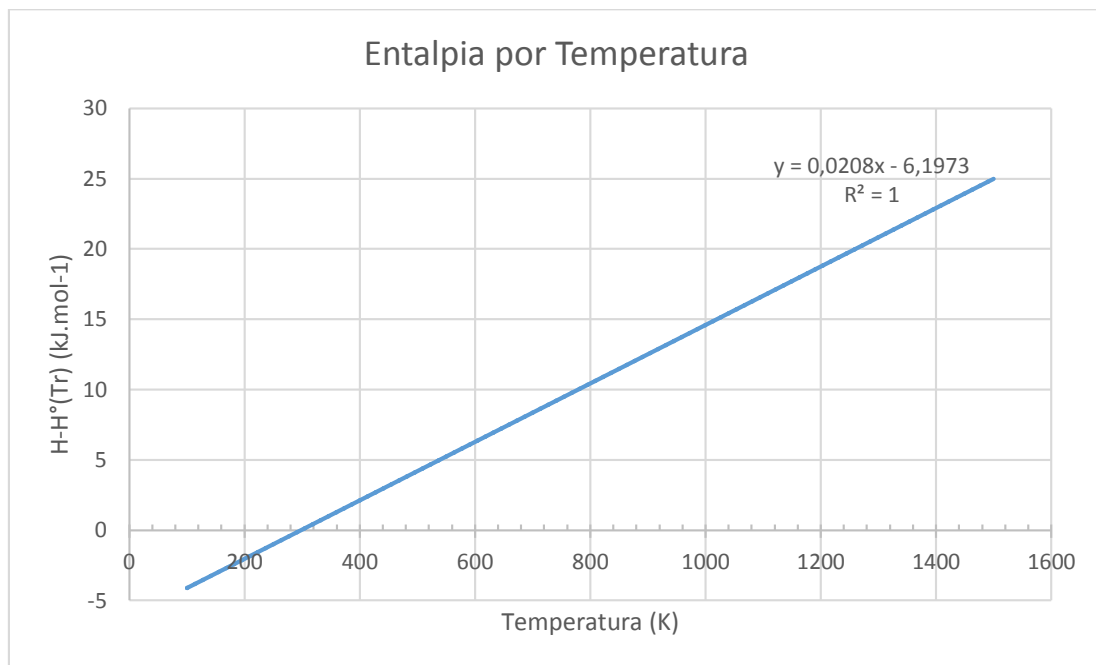


Figura 1. Gráficos de Entropia, Entalpia e Energia livre de Gibbs por temperatura.

Observamos que nos gráficos de entalpia e energia de Gibbs menos entalpia padrão vemos um comportamento linear aceitável para a faixa de temperatura, o que nos dá uma ideia de que é possível realizar cálculos através dos gráficos.

O gráfico de entropia por temperatura tem um comportamento diferente, uma vez que ele depende do logaritmo da temperatura, e ainda que a temperatura seja demasiada elevada o aumento de entropia não é tão significativo quanto o aumento da entalpia e da energia de Gibbs, porém é observado que como $G = H - TS$ em grandes temperaturas o aumento da energia de Gibbs se dá em grande parte de forma entrópica.

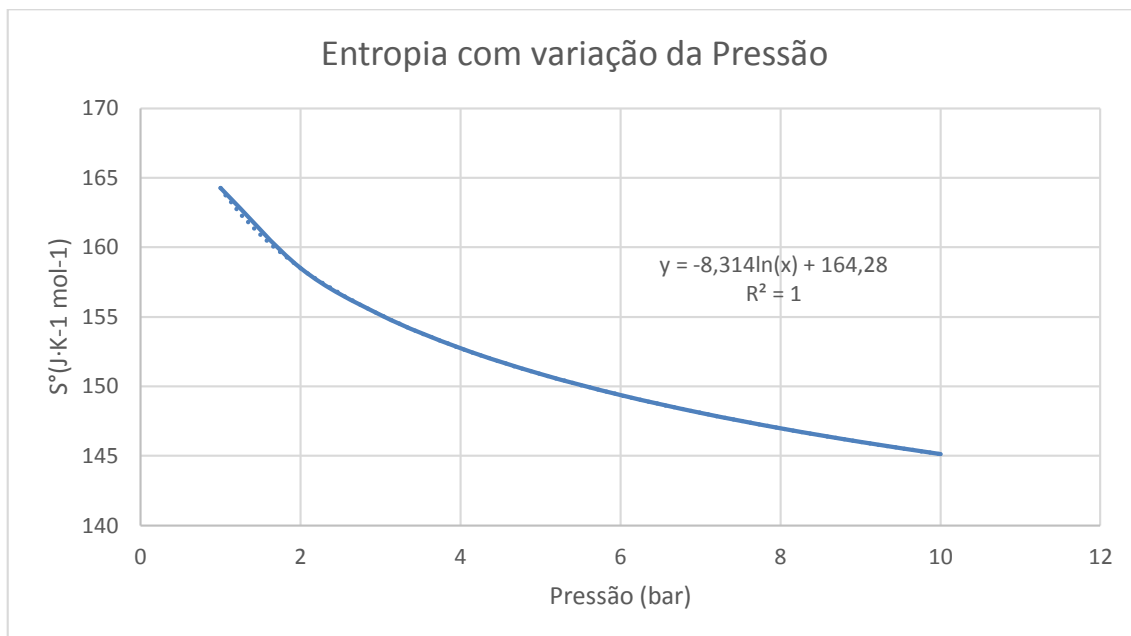


Figura 2. Variação da Entropia em função da temperatura

Observamos que a entropia varia de forma negativa com o aumento da pressão, o que é esperado se formos pensar que em grandes pressões os átomos do gás estarão sendo forçados a estarem mais perto, gerando uma menor desordem no sistema, fazendo com que a entropia decresça em altas pressões, porém como ela se comporta como um logaritmo podemos observar que quando $p \rightarrow \infty$ e $T \rightarrow 0$, temos situações parecidas em que o sistema atômico estará fadado a se manter imóvel, gerando uma entropia nula em ambos casos.

O mesmo pensamento pode ser levado em conta quando é estudado diferentes gases nobres. A mudança que ocorre entre eles é a massa atômica, porém vemos da equação da entropia que a entropia aumenta com o logaritmo da massa molar do composto, o que nos mostra que o aumento da massa molar do composto não interfere muito no aumento da entropia total do sistema.

Cálculo momento de Inércia e Entropia

A partir do modelo matemática um código em MatLab pôde ser escrito para o cálculo simplificado do momento de Inercia de moléculas poliatômicas.

```
% Cálculo dos momentos de Inércia de Moléculas
% Coordenadas dos Átomos em relação ao centro de Massa
% Inserir as coordenadas no formato: C = [X1 Y1 Z1;X2 Y2 Z2;X3 Y3 Z3...]
clear all
%METANO
C = [0 0 0;0.6276 0.6276 0.6276;0.6276 -0.6276 -0.6276;-0.6276 0.6276 -0.6276;-0.6276
-0.6276 0.6276]
%Pentacarbonilferro(0)
%C = [0 0 0;0 0 1.813059;0 1.799608 0;1.558506 -0.899804 0;-1.558506 -0.899804 0;0
0 -1.813059;0 0 2.960413;0 2.951021 0;2.555659 -1.475511 0;-2.555659 -1.475511 0;0
0 -2.960413]
%Dióxido de carbono (CO2)
%C=[0 0 0;0 0 1.1702;0 0 -1.1702]
%Benzeno (C6H6)
%C = [0      1.39523      0;1.208305 0.697615 0;1.208305      -0.697615      0;0      -
1.39523      0;-1.208305      -0.697615      0;-1.208305      0.697615      0;0
      2.482355      0;2.149782      1.241177      0;2.149782      -1.241177      0;0      -
2.482355      0;-2.149782      -1.241177      0;-2.149782      1.241177      0]
% Massa dos Átomos (Na ordem das coordenadas)
% Metano
m = [12.0107; 1.00797; 1.00797; 1.00797; 1.00797]
%Pentacarbolferrro(0)
%m = [55.845; 12.0107; 12.0107; 12.0107; 12.0107; 12.0107; 16; 16; 16; 16; 16]
%Benzeno
%m = [12.0107; 12.0107; 12.0107; 12.0107; 12.0107; 12.0107; 1.00797; 1.00797;
1.00797; 1.00797; 1.00797]
% Dióxido de carbono (CO2)
%m=[12; 16; 16]
```

```

amu=1.66053904*10^(-27); % AMU em KGRAMAS
atom=10^(-10); % Angstrom para CENTIMETROS
x = C(:,1); y = C(:,2); z = C(:,3);
x2m = (x.^2).*m; y2m = (y.^2).*m; z2m = (z.^2).*m;
Ixx = sum(y2m)+sum(z2m);
Iyy = sum(x2m)+sum(z2m);
Izz = sum(x2m)+sum(y2m);
xym = (x.*y).*m;
yzm = (y.*z).*m;
xzm = (x.*z).*m;
Ixy = -sum(xym);
Iyz = -sum(yzm);
Ixz = -sum(xzm);
I = [Ixx Ixy Ixz; Ixy Iyy Iyz; Ixz Iyz Izz]
Id = eig(I)
Iaamu = Id(1,1) % Momento de Inércia em amu/A²
Ibamu = Id(2,1)
Icamu = Id(3,1)
Iag=Iaamu.*amu.*atom^2 % Momento de Inércia em kg/m²
Ibg=Ibamu.*amu.*atom^2
Icg=Icamu.*amu.*atom^2

```

A partir do código em questão, foram calculados momentos de inércia de algumas moléculas e comparados com valores tabelados na literatura. Unidades dos momentos de inércia em $\text{amu} \cdot \text{\AA}^2$.

Molécula	Ia (Calculado)	Ib (Calculado)	Ic (Calculado)	Ia (Database)	Ib (Database)	Ic (Database)
CH4	3,1762	3,1762	3,1762	3,1760	3,1760	3,1760
H2O	0,7520	1,1401	1,8920	0,634	1,149	1,783
CO2	43.8198	43.8198	0	43,8070	43,8070	0
Benzeno	88,7761	88,7761	177.5522	88.8780	88.8780	177.7560
N2	8,4392	8,4392	0	8,4980	8,4980	0

Com os dados apresentados do momento de inércia é possível calcular os parâmetros termodinâmicos, pois a função partição depende de variáveis conhecidas. O cálculo da entropia pode ser feito por:

```
% Cálculo da entropia rotacional
pi=3.141592;
e=2.718281828;
K=1.38064852.*10^(-23);
h=6.62607004.*10^(-34);
N=6.02214086.*10^(23);
R=N.*K;
y=(8.*(pi^2).*K)/(h^2)
x=(pi^(0.5)).*(e^(1.5)); % Raiz de Pí vezes e^3/2
xsig=x/12; % X pelo Número de simetria da molécula (No caso o metano)
T=100:100:1000 % Variação da Temperatura
Plner=lbg.*lbg.*lbg; % Produto dos momentos de inércia da molécula
if lag == 0

    Plner=lcg.*lbg;

    Srotac1=R*(log(xsig) + log(y) + 0.5*log(Plner) + log(T))

end

p=100000; % Pressão atmosférica

M=16; % Massa da molécula em estudo em g/mol

Srotac=R*(log(xsig) + 1.5*log(y) + 0.5*log(Plner) + 1.5*log(T))

Strans= R*(1.5.*log(M) + 2.5.*log(T) - log(p) + 10.3617)

Stot = Srotac + Strans
```

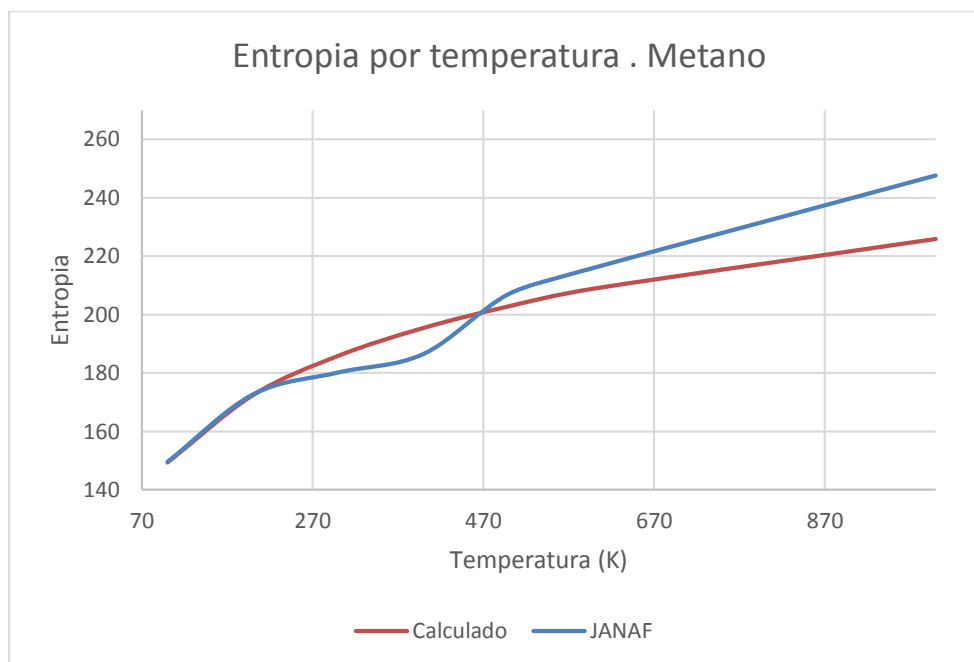
$$S_{rot} = R * \left(\ln \left(\sqrt{\pi} * \frac{e^{\frac{3}{2}}}{\sigma} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(8 * \pi^2 * \frac{K}{h^2} \right) + \frac{1}{2} \ln(I_a * I_b * I_c) + \frac{1}{2} \ln(T) \right)$$

Com essa fórmula em MatLab foi calculado valores de entropia total do metano, desconsiderando a entropia vibracional:

Os valores calculados para o Metano:

S calculado (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	S tabelado (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) JANAF	Temperatura (K)
149,3810	149,50	100
172,4336	172,577	200
185,9185	180,113	300

195,4862	186,472	400
202,9075	207,014	500
208,9711	215,987	600
225,9600	247,549	1000



O resultado da entropia tabelada após temperaturas acima de quinhentos kelvins começa a diferir da calculada excluindo a entropia vibracional, pois em altas temperaturas ela não é mais desprezada, o que não observamos em temperaturas baixas, onde o valor calculado apenas para entropia translacional e rotacional coincidem com a entropia total do sistema na literatura.

Cálculo propriedades termodinâmicas Etileno

A partir das funções termodinâmicas vibracionais, foi possível elaborar um programa completo que seja capaz de calcular todas propriedades levando em conta movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais de moléculas poliatômicas. O programa é o seguinte:

```
% Cálculo das Propriedades termodinamicas de moléculas
clear all
% Inserir número de átomos na molécula
natom=7;
% Inserir as Coordenadas dos átomos
% Inserir as coordenadas no formato: C = [X1 Y1 Z1;X2 Y2 Z2;X3 Y3 Z3...]
% Inserir Massa dos Átomos na ordem das coordenadas
% Inserir frequências de vibração da molécula em cm-1
```

```

%METANO
%C = [0 0 0;0.6276 0.6276 0.6276;0.6276 -0.6276 -0.6276;-0.6276 0.6276 -0.6276;-0.6276 -
0.6276 0.6276]
%m = [12.0107; 1.00797; 1.00797; 1.00797; 1.00797]
%w=[2917 1534 3019 1306]

% Clorofórmio
%C = [0.0000 0.0000 0.5231;0.0000 0.0000 1.5961;0.0000 1.6562 -0.0928;1.4343 -0.8281 -
0.0928;-1.4343 -0.8281 -0.092]
%w = [3034.1 680.0 366.0 1219.7 1219.7 774.0 774.0 260.0 260.0]
%m = [12; 1; 35.5; 35.5; 35.5]

% ETILENO
C =[0.0000      0.0000 0.6675;0.0000 0.0000 -0.6675;0.0000 0.9229 1.2376;0.0000 -
0.9229 1.2376;0.0000 -0.9229-1.2376;0.0000 0.9229 -1.2376]
m = [12; 12; 1; 1; 1; 1]
w = [3026.4 1622.9 1342.2 1023 2988.7 1443.5 939.6 3105 826 3086 1217 949.3]

%Dióxido de carbono (CO2)
%C=[0 0 0;0 0 1.1702;0 0 -1.1702]
%m=[12; 16; 16]

w = w*299792458*100 % Freqüência em s^-1

T=2000 % Temperatura de estudo (Kelvin)
Tref=298.15; % Temperatura de Referência
p=100000; % Pressão em estudo (Pascal) 1 bar
pi=3.141592; % Valor de Pi
e=2.718281828; % Número neperiano
K=1.38064852.*10^(-23); % Constante de Boltzmann
h=6.62607004.*10^(-34); % Constante de Planck
N=6.02214086.*10^(23); % Constante de Avogadro
R=N.*K; % Constante R dos gases
MM=28,12; % Massa Molar da Molécula/Átomo
De=0; % Energia de transição eletrônica

if natom == 1 % Condição se número de átomos for 1, significa que é um sistema atômico
    S = R.*(1.5*log(MM) + 2.5*log(T) - log(p) + 10.3613)
    href = 2.5*R.*Tref - De/K;
    H = 2.5*T*R - href - De/K
    Cp = 2.5*R
    Gnr = -1.5*T.*log(MM) - 2.5*T.*log(T) + T.*log(p) - De/K - 7.8613*T;
    G = Gnr.*R - href
    pause(100)
end

```

```

amu=1.66053904*10^(-27); %AMU em KGRAMAS
atom=10^(-10); % Angstrom CENTIMETROS

x = C(:,1);
y = C(:,2);
z = C(:,3);
% Correção para o centro de massa
xm = x.*m;
ym = y.*m;
zm = z.*m;

Xc = sum(xm)/sum(m);
Yc = sum(ym)/sum(m);
Zc = sum(zm)/sum(m);
% Posição do centro de massa
Cm = [Xc Yc Zc];
% Posições atômicas corrigidas
xc = x - Xc;
yc = y - Yc;
zc = z - Zc;

% Corrige x y z
x = xc;
y = yc;
z = zc;
% Segue com os cálculos
x2m = (x.^2).*m;
y2m = (y.^2).*m;
z2m = (z.^2).*m;
lxx = sum(y2m)+sum(z2m);
lyy = sum(x2m)+sum(z2m);
lzz = sum(x2m)+sum(y2m);
xym = (x.*y).*m;
yzm = (y.*z).*m;
xzm = (x.*z).*m;
lxy = -sum(xym);
lyz = -sum(yzm);
lxz = -sum(xzm);
I = [lxx lxy lxz;lxy lyy lyz;lxz lyz lzz];
Id = eig(I)
laamu = Id(1,1); % Momento de Inércia em amu/A²
lbamu = Id(2,1);
lcamu = Id(3,1);
lag=laamu.*amu.*atom^2 % Momento de Inércia em kg/m²
lbg=lbamu.*amu.*atom^2
lcg=lcamu.*amu.*atom^2

```

```

amu=1.66053904*10^(-27); %AMU em KGRAMAS
atom=10^(-10); % Angstrom CENTIMETROS

x = C(:,1);
y = C(:,2);
z = C(:,3);
% Correção para o centro de massa
xm = x.*m;
ym = y.*m;
zm = z.*m;

Xc = sum(xm)/sum(m);
Yc = sum(ym)/sum(m);
Zc = sum(zm)/sum(m);
% Posição do centro de massa
Cm = [Xc Yc Zc];
% Posições atômicas corrigidas
xc = x - Xc;
yc = y - Yc;
zc = z - Zc;

% Corrige x y z
x = xc;
y = yc;
z = zc;
% Segue com os cálculos
x2m = (x.^2).*m;
y2m = (y.^2).*m;
z2m = (z.^2).*m;
lxx = sum(y2m)+sum(z2m);
lyy = sum(x2m)+sum(z2m);
lzz = sum(x2m)+sum(y2m);
xym = (x.*y).*m;
yzm = (y.*z).*m;
xzm = (x.*z).*m;
lxy = -sum(xym);
lyz = -sum(yzm);
lxz = -sum(xzm);
I = [lxx lxy lxz;lxy lyy lyz;lxz lyz lzz];
Id = eig(I)
laamu = Id(1,1); % Momento de Inércia em amu/A²
lbamu = Id(2,1);
lcamu = Id(3,1);
lag=laamu.*amu.*atom^2 % Momento de Inércia em kg/m²
lbg=lbamu.*amu.*atom^2
lcg=lcamu.*amu.*atom^2

```

```

sigma=4; % Número de Simetria da molécula em questão.
cte = (8.*(pi^2).*K)/(h^2);
xsig=(pi^(0.5))./sigma; % Raiz de Pí vezes dividido pelo n° de simetria
Plner = lag.*lbg.*lbg;
e1=e^(1.5);
x1 = (h/K)*(T.^(-1));
x1ref = (h/K)*(Tref.^(-1));
[a b] = size(w);
for i = 1:b
X (i,:) = x1*w(:,i);
Xref (i,:) = x1ref*w(:,i);
end
% Propriedades vibracionais em J K-1 mol-1
s1Cv = (exp(-X));
s2Cv = (1 - exp(-X)).^(2);
s1 = (exp(X) - 1).^(-1);
s1ref = (exp(Xref) - 1).^(-1);
s2 = log(1 - exp(-X));
s2ref = log(1 - exp(-Xref));
s3 = (X.*s1)-s2;
hniref = Xref.*K.*Tref;
hni = X.*K.*T;
hvb=(hni.*0.5) + (hni.*s1);
hvbref = (hniref.*0.5) + (hniref.*s1ref);
Cvnb = (X.^2).*s1Cv.*s2Cv;
Gvnb = (0.5.*hni) + (T.*K.*s2);
for i = 1:b
sv(i,:) = sum(s3)
hv(i,:) = sum(hvb)
hvref(i,:) = sum(hvbref)
Cvvib1 = sum(Cvnb)
Gvvib1 = sum(Gvnb)
end
if lag == 0 % Condição de molécula linear que só tem dois momentos de Inércia iguais
    Plner = lbg.*lbg;
    Hreftrans = 2.5.*Tref.*R - De/K;
    Hrefrot = R.*Tref;
    Strans = R.*(1.5*log(MM) + 2.5*log(T) - log(p) + 10.3613)
    Srot = R.*(log(xsig.*e1) + log(cte) + 0.5.*log(Plner) + log(T))
    Htrans = 2.5.*T.*R - De/K - Hreftrans
    Hrot = R.*T - Hrefrot
    Gnr = -1.5*T.*log(MM) - 2.5*T.*log(T) + T.*log(p) - De/K - 7.8613*T;
    Gtrans = Gnr.*R
    Grot = -R.*T.*(log(xsig) + log(cte) + 0.5.*log(Plner) + log(T))
    Cvtrans = 1.5.*R
    Cvrot = R
    pause(100)
end

```



```

Hreftrans = 2.5.*Tref.*R - De/K;
Hrefrot = 1.5.*R.*Tref;
Hvibref = N*hvref;
Hreftot = Hreftrans+ Hrefrot+ Hvibref;

Srot = R.*(log(xsig.*e1) + 1.5.*log(cte) + 0.5.*log(Plner) + 1.5.*log(T))
Strans= R*(1.5.*log(MM) + 2.5.*log(T) - log(p) + 10.3617)
Svib = N*K*sv
Stot = Srot + Strans + Svib(1,1)

Htrans = 2.5.*T.*R - De/K - Hreftrans
Hrot = 1.5.*R.*T - Hrefrot
Hvib = N.*hv - Hvibref
Htot = Htrans + Hrot + Hvib(1,1)

Gnr = -1.5*T.*log(MM) - 2.5*T.*log(T) + T.*log(p) - De/K - 7.8613*T;
Gtrans = Gnr.*R
Grot = -R.*T.*(log(xsig) + 1.5.*log(cte) + 0.5.*log(Plner) + 1.5.*log(T))
Gvib = N.*Gvib1
Gtot = Gtrans + Grot + Gvib(1,1)
GtotP = -(Gtot - Hreftot).*(T.^(-1))

Cptrans = 2.5.*R
Cprot = 1.5.*R
Cpvib = Cvib1.*R
Cptot = Cptrans + Cprot + Cpvib(1,1)

```

De posse do programa foi calculado os parâmetros para o Etileno (C₂H₄), segue:

T/K	Valores Teóricos			Valores Experimentais (Fonte: JANAF NIST)		
	S° (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	H-H°(Tr) (kJ.mol ⁻¹)	-[G°-H°(Tr)]/T (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	S°(J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	H-H°(Tr) (kJ.mol ⁻¹)	-[G°-H°(Tr)]/T (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)
100	180,414	-7,195	252,359	180,542	-7,192	252,466
200	203,829	-3,806	222,856	203,955	-3,804	222,975
300	219,478	0,079	219,209	219,596	0,079	219,331
400	233,236	4,886	221,018	233,343	4,882	221,138
500	246,117	10,676	224,7614	246,215	10,668	224,879
600	258,259	17,348	229,342	258,348	17,335	229,456
700	269,702	24,780	234,298	269,783	24,763	234,408
800	280,495	32,870	239,404	280,57	32,847	239,511
900	290,692	41,533	244,541	290,761	41,505	244,644
1000	300,344	50,698	249,643	300,408	50,665	249,742
2000	374,757	159,45	295,026	374,791	159,381	295,101

2500	401,729	219,941	313,751	401,758	219,849	313,818
3000	424,438	282,23	330,356	424,463	282,137	330,418
4000	461,116	409,80	358,663	461,138	409,691	358,715

O erro percentual entre os valores calculados e os valores tabelados pelo JANAF NIST são os seguintes:

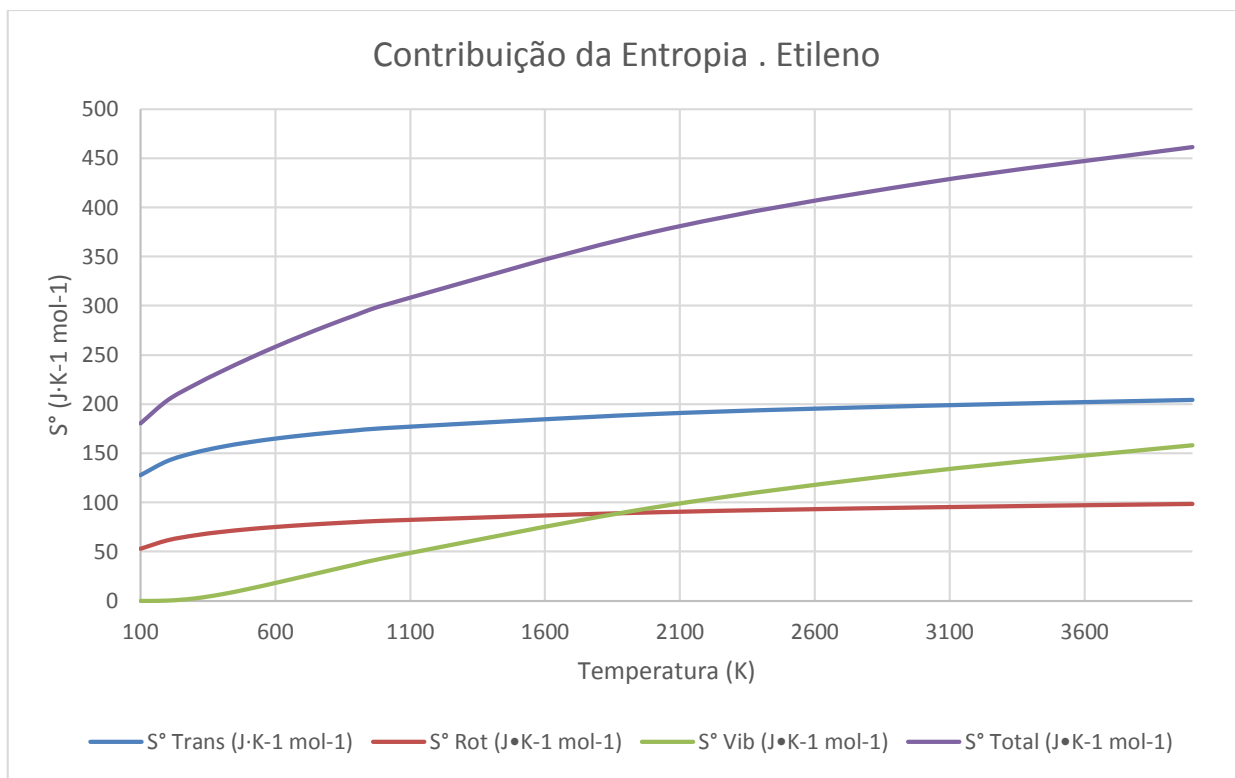
T/K	S° (%)	H-H°(Tr) (%)	-[G°-H°(Tr)]/T (%)
100	0,070898	-0,04171	0,042382
200	0,061778	-0,05258	0,053369
300	0,053735	0	0,055624
400	0,045855	-0,08193	0,054265
500	0,039803	-0,07499	0,052295
600	0,03445	-0,07499	0,049683
700	0,030024	-0,06865	0,004711
800	0,026731	-0,07002	0,044674
900	0,023731	-0,06746	0,042102
1000	0,021304	-0,06513	0,039641
2000	0,009072	-0,04329	0,025415
2500	0,007218	-0,04185	0,02135
3000	0,00589	-0,03296	0,018764
4000	0,004771	-0,02661	0,014496

Foi calculado também a contribuição da entropia de cada parte, translacional, rotacional e vibracional:

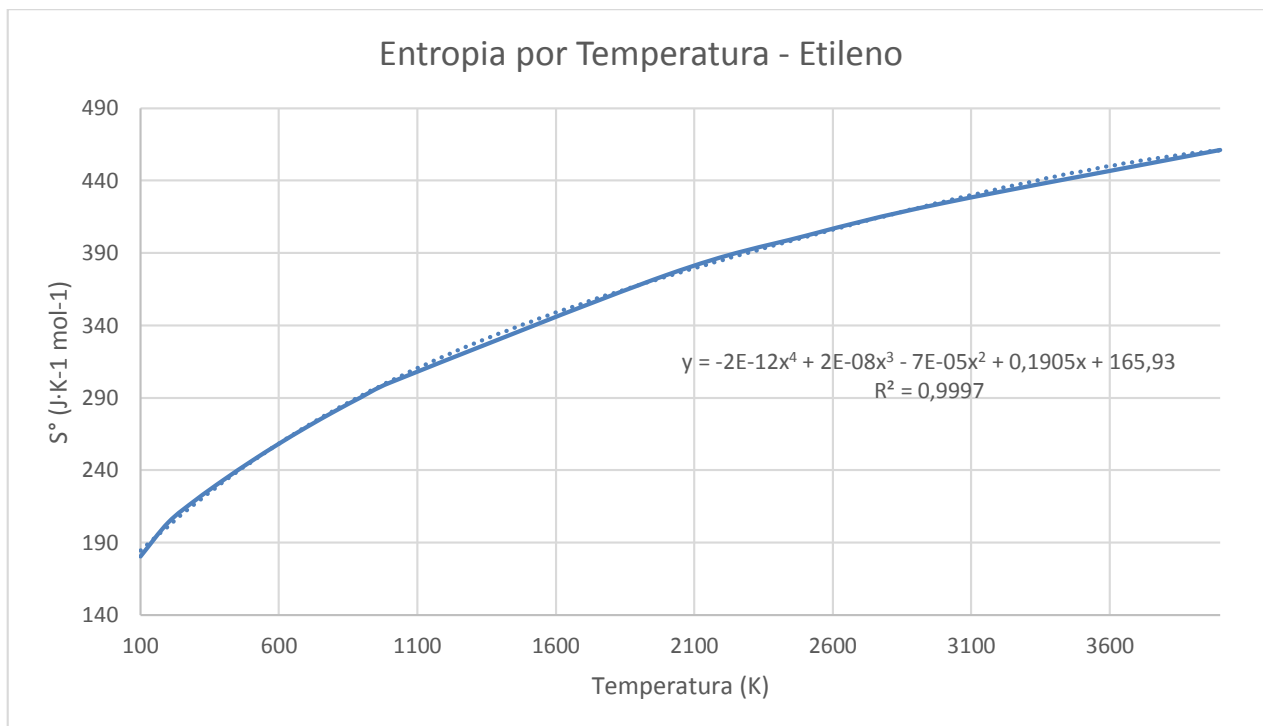
T/K	Valores Teóricos		
	S° Trans (J·K⁻¹ mol⁻¹)	S° Rot (J·K⁻¹ mol⁻¹)	S° Vib (J·K⁻¹ mol⁻¹)
100	127,724	52,767	0,0011
200	142,137	61,412	0,3639
300	150,565	66,469	2,5277
400	156,545	70,057	6,7181
500	161,184	72,840	12,178
600	164,973	75,114	18,256
700	168,179	77,036	24,572
800	170,953	78,701	30,924
900	173,402	80,170	37,204
1000	175,592	81,484	43,352
2000	189,999	90,129	94,712
3000	198,427	95,185	130,908
4000	204,407	98,773	158,019

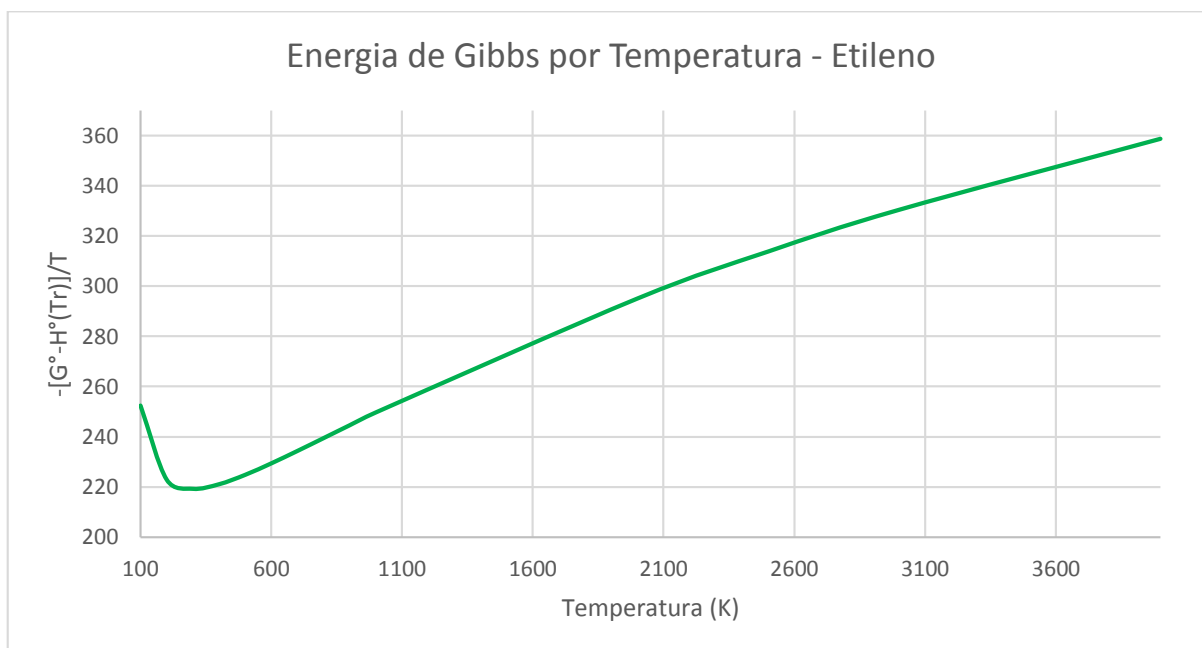
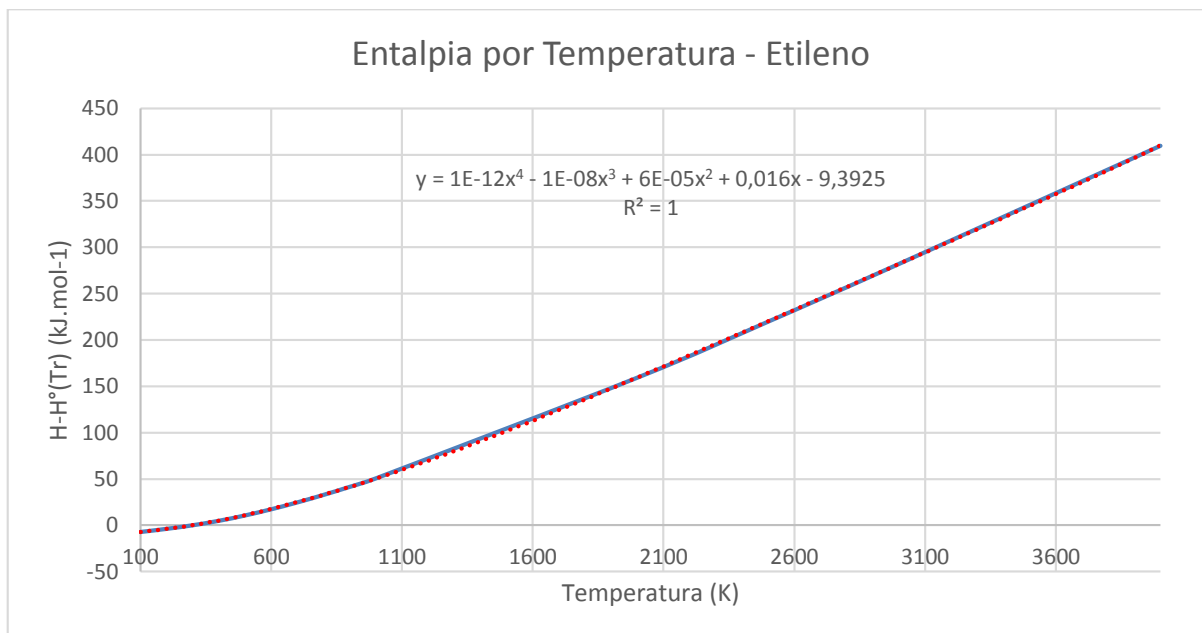
5000	209,045	101,557	179,526
------	---------	---------	---------

A partir dos seguintes dados foi plotado um gráfico com a contribuição de cada grau de liberdade:



Gráficos plotados das propriedades termodinâmicas:





REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Termodinâmica Estatística de Átomos e Moléculas, João Pedro Braga, 2013.
- 2 - <http://kinetics.nist.gov/janaf/>;
- 3 - http://disciplinas.stoa.usp.br/pluginfile.php/84245/mod_resource/content/1/Aula_Extra_Boltzmann.pdf;
Acesso em 01/09 às 14:31
- 4 - <http://cccbdb.nist.gov/> ; Base de dados com momentos de inércia e coordenadas de moléculas.