

Gases e Sólidos

Ney Lemke

Departamento de Biofísica e Farmacologia

27 de abril de 2025

Outline

Outline

Mecânica Quântica

- Níveis quantizados de energia evidências espectroscópicas
- Absorção e emissão ocorre apenas em frequências bem definidas
- $\Delta\epsilon = h\nu$
- Constante de Planck $h = 6.626 \times 10^{-34} Js$

Exemplo

Espectro de Radiação

Classes de Energia

- Translacional
- Rotacional
- Vibracional
- Excitação Eletrônica

Outline

Equação de Schrödinger

$$H\psi = E_i\psi$$

$\psi = \psi(x, y, z)$ e $|\psi|^2$ representa a probabilidade de encontrar a partícula em um ponto do espaço.

H é o hamiltoniano (ou hamiltoniana) do sistema. Ele representa a energia do sistema. Por exemplo para uma partícula sob a ação de um potencial $V(x)$ temos:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

Equação de Schrödinger

Na Mecânica Quântica p^2 é um operador diferencial.

$$p^2 = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Neste caso:

$$H\psi = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2m}\right) \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V(x)\psi = E_j\psi$$

onde E_j são chamados de autovalores de energia.

Poço de Potencial

Poço de Potencial

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + K^2\psi = 0$$

$$K^2 = \frac{8\pi^2 m \epsilon}{h^2}$$

$$\psi(x) = A \sin Kx + B \cos Kx$$

Poço de Potencial

Mas como $\psi(0) = \psi(L) = 0$

$$\sin KL = 0 \quad KL = n\pi$$

$$\epsilon_n = \frac{(nh)^2}{8mL^2}$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Poço de Potencial

Exemplo

Níveis de Energia para o argônio. $L = 1 \text{ cm}$ $m = 40 \text{ g}$
 $\text{mol}^{-1} = 0.040/6.02 \times 10^{23} \text{atom mol}^{-1}$.

Neste caso temos que:

$$\epsilon = n^2 \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{Js})^2}{86.64 \times 10^{-26} \text{kg}(10^{-2} \text{m})^2} = n^2 (8.27 \times 10^{-39}) \text{J}$$

Outline

Função Partição de Translação

$$q_{trans} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\epsilon_n/KT} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 h^2 / 8mL^2 kT}$$

$$\theta_{trans} = \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$q_{trans} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \theta / T}$$

Função Partição de Translação

Se $\theta \ll 1$, o que é geralmente o caso para temperaturas próximas a temperatura ambiente. Podemos aproximar o somatório por uma integral.

$$q_{trans} = \int_0^{\infty} e^{-(h^2/8mL^2kT)n^2} dn = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} L$$

Partícula em uma Caixa 3D

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + \mathcal{V}(x, y, z)\psi = \epsilon\psi$$

$$\mathcal{V}(x, y, z) = 0$$

apenas no interior de uma caixa de lados a , b e c e infinito em todos pontos.

Partícula em uma Caixa 3D

$$H_x \psi_x = \epsilon_x$$

$$H_y \psi_y = \epsilon_y$$

$$H_z \psi_z = \epsilon_z$$

Neste caso:

$$H_x = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)$$

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z)$$

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

Partícula em uma Caixa 3D

$$q_{trans} = q_x q_y q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$\Lambda^3 = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}$$

Ex. $\Lambda = 0.714 \text{ \AA}$ para H_2 em $T = 300\text{K}$.

Ex. Argônio em $T = 273\text{K}$

$$V = 2.24 \times 10^{-2} \text{m}^3 \quad q_{trans} = 2.14 \times 10^{30}$$

Energia

$$H = H_{trans} + H_{vib} + H_{rot} + H_{elet}$$

$$\psi = \psi_{trans}\psi_{vib}\psi_{rot}\psi_{elet}$$

Outline

Oscilador Harmônico

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}k_s x^2 \psi(x) = \epsilon_v \psi(x)$$

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

$$\nu = (1/2\pi)(k_s/m)^{(1/2)} \text{ e } \nu = 0, 1, 2, \dots$$

Molécula diatômica

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

$$\nu = (1/2\pi)(k_s/\mu)^{(1/2)}$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Molécula diatômica

A função partição neste caso é:

$$q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(v+1/2)h\nu/kT} = e^{-h\nu/2kT} (1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} \dots)$$

$$q_{vib} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

Outline

Rotor Clásico

Força Central

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

$$\vec{p}_1 = m_1 \vec{v}_1 \quad \vec{p}_2 = m_2 \vec{v}_2$$

$$M = m_1 + m_2$$

Coordenadas reduzidas

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \quad \vec{r}_G = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M}$$

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_G + \frac{m_2 \vec{r}}{M} \quad \vec{r}_2 = \vec{r}_G + \frac{m_1 \vec{r}}{M}$$

$$H = \frac{1}{2} M \dot{\vec{r}}_G^2 + \frac{1}{2M} \dot{\vec{r}}^2 m_1 m_2 + V(r)$$

$$H = \frac{\dot{\vec{p}}_G^2}{2M} + \frac{\dot{\vec{p}}^2}{2\mu} + V(r)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Momento Angular Clássico

Em coordenadas esféricas temos:

$$\vec{L} = \mu \vec{v} \times \vec{r}$$

$$= \mu (\dot{r} \vec{a}_r + r \dot{\theta} \vec{a}_\theta + r \sin \theta \dot{\phi} \vec{a}_\phi) \times \vec{r}$$

$$= \mu (r^2 \dot{\theta}^2 \vec{a}_\phi + r^2 \sin \theta \dot{\phi} \vec{a}_\theta)$$

$$L^2 = \mu^2 r^4 (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

Momento Angular Clássico

$$\frac{\mu v^2}{2} = \frac{\mu}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

$$\frac{\mu v^2}{2} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\mu}{2}\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2}$$

Neste caso temos que $\dot{r} = 0$, e $r = R$.

$$\frac{p^2}{2\mu} = \frac{L^2}{2\mu R^2}$$

Rotor Quântico

$$H\psi_l = \frac{L^2\psi}{2\mu R^2} = \epsilon_l\psi_l$$

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

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$q_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\epsilon_l/kT}$$

Rotação

Para altas temperaturas temos que:

$$q_{rot} = 8 \frac{\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

onde σ depende do número de orientações equivalentes das moléculas.

$\sigma = 1$ moléculas diatômicas heteronucleares

$\sigma = 2$ moléculas diatômicas homonucleares

$\sigma = 12$ benzeno

Outline

Níveis Eletrônicos

Estes termos são mais difíceis de determinar pois dependem de rearranjos eletrônicos. Não vamos entrar em detalhes para estes fatores.

Função Partição

$$q = \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} V \left[\frac{\pi^2 l kT}{\sigma h^2} \right] \left[\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right]$$

Outline

Pressão

$$q = q_1 V$$

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Usando Stirling temos que:

$$F = -kT \ln Q = -kTN \ln \frac{eq}{N}$$

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

Energia Interna

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)$$

$$U = \frac{3}{2}NkT + NkT$$

Além destes termos temos ainda os termos provenientes das vibrações.

Entropia

Consideramos neste caso gases formados por moléculas monoatômicas.

$$S = k \ln \left(\frac{q^N}{N!} \right) + \frac{U}{T} = Nk \ln q - k(N \ln N - N) + \frac{3}{2} Nk$$

$$S = Nk \ln \left(\frac{q e^{5/2}}{N} \right)$$

$$S = Nk \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \left(\frac{e^{5/2}}{N} \right) V \right]$$

Outline

Equipartição de Energia

Observamos anteriormente que cada grau de liberdade recebe a mesma quantidade de energia $kT/2$. Como podemos demonstrar este resultado?

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum \epsilon(x) e^{-\epsilon(x)/kT}}{\sum e^{-\epsilon(x)/kT}}$$

No caso dos efeitos quânticos serem desprezíveis

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon(x) e^{-\epsilon(x)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\epsilon(x)/kT} dx}$$

Equipartição de Energia

Em muitos casos de interesses $\epsilon = cx^2$ neste caso:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} cx^2 e^{-\epsilon(x)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\epsilon(x)/kT} dx} = \frac{1}{2} kT$$

Modelo de Einstein

Este argumento não é válido para modos vibracionais. Neste caso podemos mostrar que:

$$q = (1 - e^{-\beta h\nu})^{-1}$$

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right) = h\nu \left(\frac{e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right)$$

$$C_v = 3N \left(\frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial \beta} \right) = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2}$$

Modelo de Einstein

Modelo de Einstein

Modelo de Einstein

Modelo de Einstein