Gases e Sólidos

Ney Lemke

Departamento de Biofísica e Farmacologia

2 de maio de 2025





Outline

- 1 Introdução
- Mecânica Quântica
- Translação
- 4 Vibração
- 6 Rotação
- Níveis Eletrônicos
- Gases Ideais
- 8 Equipartição de Energia





Outline

- 1 Introdução
- Mecânica Quântica
- **3** Translação
- 4 Vibração
- 6 Rotação
- 6 Níveis Eletrônicos
- Gases Ideais
- Equipartição de Energia





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

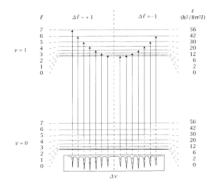


Figure 1.1. Electromagnetic radiation can excite transitions in molecules from one rotational energy level of a particular vibrational state v to a different levelt. The frequency of excitation radiation corresponds to the energy change of the transition, through the relation $\Delta x = N \cdot Shown here is the absorption band of gas-phase lift in the infrared region. Source: OM Brown, The Structure of Molecules a Internoduction to Molecular Spectroscopy, 2nd printing, WA Benjamin, New York, 1964. Series title: The general chemistry monographs series.$





Espectro de Radiação



Figure 11.2 Electromagnetic energy spectrum. Rotational and vibrational motions occur in the infrared range. Ionization and covalent bond breakage occur at higher energies in the UV and X-ray range. Nuclear spins are affected at much lower energies (labeled NMR). Source: O Howarth, Theory of Spectroscopy; an Elementary Introduction, Wiley. New York, 1973.





Classes de Energia

- Translacional
- Rotacional
- Vibracional
- Excitação Eletrônica





Outline

- 1 Introdução
- Mecânica Quântica
- **3** Translação
- 4 Vibração
- 6 Rotação
- 6 Níveis Eletrônicos
- Gases Ideais
- Equipartição de Energia





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.

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

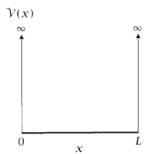
Neste caso:

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

onde E_i são chamados de autovalores de energia.









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

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

$$\psi(\mathbf{X}) = \mathbf{A}\sin \mathbf{K}\mathbf{X} + \mathbf{B}\cos \mathbf{K}\mathbf{X}$$





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

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

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

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

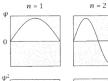




(a) Classical Probability



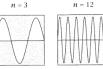
(b) Wavefunction ψ , and Probability ψ^2



0













Exemplo

Níveis de Energia para o argônio. L=1 cm m=40 g $\text{mol}^{-1}=0.040/6.02\times10^{23}$ 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

- 1 Introdução
- Mecânica Quântica
- **3** Translação
- 4 Vibração
- 6 Rotação
- 6 Níveis Eletrônicos
- Gases Ideais
- Equipartição de Energia





Função Partição de Translação

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





Função Partição de Translação

Se $\theta <<$ 1, o que é geralmente o caso para temperaturas proximas 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

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + \mathcal{V}(x, y, z) \psi = \epsilon \psi$$
$$\mathcal{V}(x, y, z) = 0$$

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

$$q_{trans}=q_{x}q_{y}q_{z}=\left(rac{2\pi mkT}{h^{2}}
ight)^{3/2}V=rac{V}{\Lambda^{3}}$$

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

Ex. $\Lambda = 0.714 \text{\AA}$ para H₂ em T = 300 K.

Ex. Argônio em T = 273K

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





Energia

$$H = H_{trans} + H_{vib} + H_{rot} + H_{elet}$$
 $\psi = \psi_{trans} \psi_{vib} \psi_{rot} \psi_{elet}$





Outline

- 1 Introdução
- Mecânica Quântica
- Translação
- 4 Vibração
- 5 Rotação
- **6** Níveis Eletrônicos
- Gases Ideais
- Equipartição de Energia



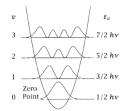


Oscilador Harmônico

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

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

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







Molécula diatômica



$$\epsilon_{v} = h \nu (v + \frac{1}{2})$$
 $u = (1/2\pi)(k_{s}/\mu)^{(1/2)}$
 $v = 0, 1, 2, \dots$
 $\mu = \frac{m_{1}m_{2}}{m_{1} + m_{2}}$





Molécula diatômica

A função partição neste caso é:

$$egin{align} q_{vib} &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(v+1/2)h
u/kT} = e^{-h
u/2kT} (1 + e^{-h
u/kT} + e^{-2h
u/kT} \ldots) \ \\ q_{vib} &= rac{e^{-h
u/2kT}}{1 - e^{-h
u/kT}} \end{aligned}$$





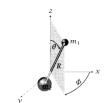
Outline

- 1 Introdução
- Mecânica Quântica
- **3** Translação
- 4 Vibração
- 6 Rotação
- 6 Níveis Eletrônicos
- Gases Ideais
- Equipartição de Energia





Rotor Clássico







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

$$\vec{r} = \vec{r_2} - \vec{r_1} \quad \vec{r_G} = \frac{m_1 \vec{r_1} + m_2 \vec{r_2}}{M}$$

$$\vec{r_1} = \vec{r_G} + \frac{m_2 \vec{r}}{M} \quad \vec{r_2} = \vec{r_G} - \frac{m_1 \vec{r}}{M}$$

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

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

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





Momento Angular Clássico

Em coordenadas esféricas temos:

$$ec{L} = \mu ec{v} imes ec{r}$$

$$= \mu (\dot{ec{r}} ec{a_r} + r \dot{ heta} ec{a_{ heta}} + r \sin heta \dot{\phi} ec{a_{\phi}}) imes ec{r}$$

$$= \mu (r^2 \dot{ heta}^2 ec{a_{\phi}} + r^2 \sin heta \dot{\phi} ec{a_{\theta}})$$

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





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

$$H\psi_{\ell}=rac{L^2\psi}{2\mu R^2}=\epsilon\psi_{\ell}$$
 $\epsilon_{\ell}=rac{\ell(\ell+1)h^2}{8\pi^2I}$

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

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





Rotação

Para altas temperaturas temos que:

$$q_{rot} = 8 \frac{\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$$

onde σ depende do número de orientações equivalentes das moléculas.

 $\sigma = 1$ moléculas diatômicas heteronucleares

 $\sigma = 2$ moléculas diatômicas homonucleares

 $\sigma = 12$ benzeno





Outline

- 1 Introdução
- Mecânica Quântica
- **3** Translação
- 4 Vibração
- 6 Rotação
- 6 Níveis Eletrônicos
- Gases Ideais
- Equipartição de Energia





Níveis Eletrônicos

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





Função Partição

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





Outline

- 1 Introdução
- Mecânica Quântica
- **3** Translação
- 4 Vibração
- 6 Rotação
- 6 Níveis Eletrônicos
- Gases Ideais
- Equipartição de Energia





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.





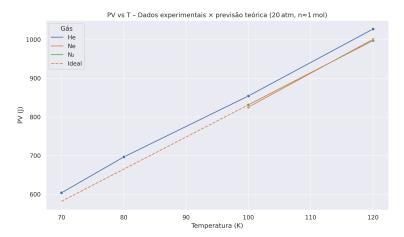
Consideramos neste caso gases formados por moléculas monoatômicas.

$$S = k \ln \left(\frac{q^N}{N!}\right) + \frac{U}{T} = Nk \ln q - k(N \ln N - N) + \frac{3}{2}Nk$$
$$S = Nk \ln \left(\frac{qe^{5/2}}{N}\right)$$
$$S = Nk \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) \left(\frac{e^{5/2}}{N}\right)V\right]$$





Equipartição de Energia







Outline

- 1 Introdução
- Mecânica Quântica
- **3** Translação
- 4 Vibração
- 6 Rotação
- 6 Níveis Eletrônicos
- Gases Ideais
- 8 Equipartição de Energia





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:

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

No caso de um gás monoatômico temos que:

$$C_{v} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{3}{2}Nk$$

Ou seja o calor específico molar é constante e $C_v = 3Nk/2$ para gases monoatômicos.





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

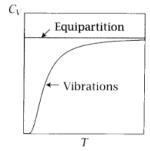
$$q = (1 - e^{-\beta h\nu})^{-1}$$

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

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

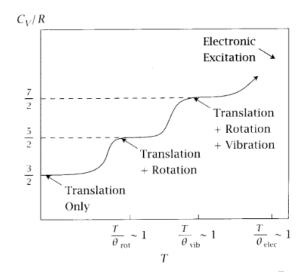






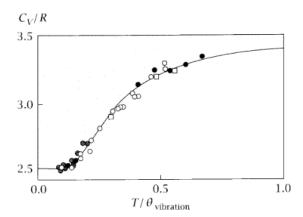
















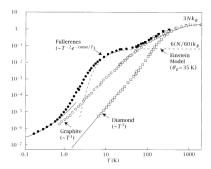


Figure 1.1.5 Specific heat theat capacity per gram) versus temperature T for solids diamond (Ω), graphite (α), and fullerenes (\bullet). This log-log plot emphasizes the behavior at low temperatures. The Einstein model of Independent oscillators ($-T^{-2}e^{-\beta T}$) characterizes fullerenes from about T=3 K + 100K, but the more ophisticated belye model of coulded oscillators $-T^{-2}$ is a better model for diamond and graphite at low temperatures. Source: JR Olson, KA Topp and RO Pohl, Science 259, 1145–1146 (1993).



