

Verifiquemos a validade de aproximar a soma

$$\sum_{k_x=-\infty}^{+\infty} e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_x^2}$$

por um integral. Para tal, a variação entre uma parcela e a
parcela consecutiva deve ser muito menor que a própria
parcela:

$$\left| \frac{\partial}{\partial k_x} \left[e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_x^2} \right] \Delta k_x \right| \ll e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) k_x^2}$$

ou, tendo em conta que de uma parcela para a consecutiva (i.e.,
quando $\Delta M_x = 1$) se tem $\Delta k_x = 2\pi / L_x$,

$$\left| \frac{\beta \hbar^2}{2m} 2k_x \frac{2\pi}{L_x} \right| \ll 1$$

Usando equipartição para estimar K_x :

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{K_x^2}{2m} = \frac{1}{2} k_B T$$

tem-se $h K_x \approx \sqrt{m k_B T}$, donde

$$\frac{h}{\sqrt{m k_B T}} \frac{1}{L_x} \ll 1$$

ou, fazendo $p \equiv \sqrt{m k_B T}$,

$$\lambda \equiv \frac{h}{p} \ll L_x$$

o que significa que o c.d.o. de Broglie médio deve ser muito menor que a menor das dimensões lineares L do recipiente.

Relembre-se que tínhamos visto que a validade da aproximação clássica (i.e., o descrever o movimento das partículas num espaço de foras clássico) exigia que λ fosse muito menor que a distância característica de separação entre as partículas do gás !

$$\lambda \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \approx \frac{L}{N^{1/3}} \ll L$$

sendo esta uma condição muito mais restritiva que a anterior (i.e., $\lambda \ll L$).

Se cada partícula possuir um momento angular intrínseco de spin J , haverá $2J+1$ orientações/estados possíveis para a mesma energia de cada estado translacional, pois que a função de partição de uma partícula deverá ser mul- tiplicada por $2J+1$, sendo a entropia do gás inremen- tada de um valor $Nk_B \ln(2J+1)$.

Sistema de duas partículas e três níveis de energia (Prob. 9.1; Reif)

Considere-se um sistema de duas partículas, cada uma das quais se pode encontrar em um de três estados quânticos com energias respectivas $0, \epsilon$ e 3ϵ . Pretende-se escrever a função de partição do sistema para as estatísticas de MB, BE e FD.

Estatística de MB:

	0	ϵ	3ϵ
AB			
		AB	
			AB
A	B		
B	A		
A		B	
B		A	
	A	B	
	B	A	

$$Z_{MB} = 1 + e^{-2\beta\epsilon} + e^{-6\beta\epsilon} + 2(e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon})$$

$$Z_{BE} = 1 + e^{-2\beta\epsilon} + e^{-6\beta\epsilon} + (e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon})$$

$$Z_{FD} = e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}$$

Funções de partícula de moléculas poliatómicas

No limite clássico $Z = \frac{\zeta^N}{N!}$ com $\zeta = \sum_{\lambda} e^{-\beta E(\lambda)}$

a função de partícula de uma molécula (soma sobre todos os estados quânticos da molécula). Em muito boa aproximação, o Hamiltoniano de uma molécula pode ser escrito como a soma:

$$H = H_t + H_e + H_n + H_v$$

com os correspondentes níveis de energia

$$E(\lambda) = E_t(\lambda_t) + E_e(\lambda_e) + E_n(\lambda_n) + E_v(\lambda_v)$$

descrevendo H_t o movimento de translação do centro de massa da molécula, H_e o movimento dos elétrons em torno dos núcleos, H_n o movimento de rotação dos núcleos em torno do seu centro de massa e H_v o movimento de vibrações dos núcleos em relação um ao outro.

Como sabemos, a aditividade das diferentes contribuições no Hamiltoniano da molécula implica a fatorização da função de partição:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z} &= \sum_{\Delta E, \Delta x, \Delta n, \Delta v} e^{-\beta [\mathcal{E}_t(\Delta E) + \mathcal{E}_e(\Delta x) + \mathcal{E}_n(\Delta n) + \mathcal{E}_v(\Delta v)]} \\
 &= \left[\sum_{\Delta E} e^{-\beta \mathcal{E}_t(\Delta E)} \right] \left[\sum_{\Delta x} e^{-\beta \mathcal{E}_e(\Delta x)} \right] \left[\sum_{\Delta n} e^{-\beta \mathcal{E}_n(\Delta n)} \right] \left[\sum_{\Delta v} e^{-\beta \mathcal{E}_v(\Delta v)} \right] \\
 &\equiv \mathcal{Z}_t \mathcal{Z}_e \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_v
 \end{aligned}$$

estando, então, \mathcal{Z} fatorizada nos termos de função de partição translacional \mathcal{Z}_t , eletrônica \mathcal{Z}_e , rotacional \mathcal{Z}_n e vibracional \mathcal{Z}_v .
 Vamos, então, considerar o caso de uma molécula diatômica formada por dois átomos de massas m_1 e m_2 .

Movimento de translação do centro de massa (C.M.)

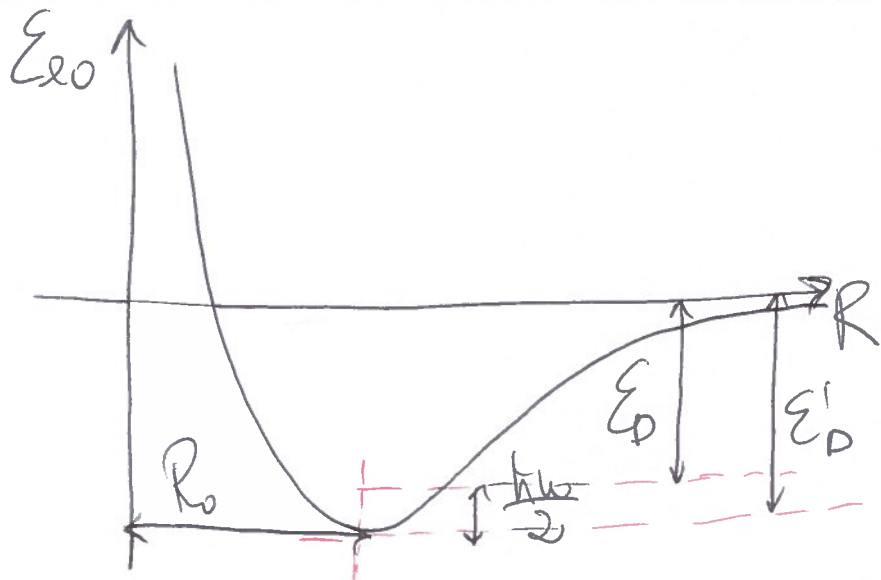
$$E_t = \frac{p^2}{2(m_1 + m_2)}$$

e a função de partição das translações é idêntica à derivada para um gás ideal monoatômico:

$$Z_t = \frac{V}{h^3} [2\pi(m_1 + m_2) k_B T]^{3/2}$$

Movimento eletrônico

A energia E_{e0} do estado fundamental eletrônico em função da distância intermolecular R tem a forma:



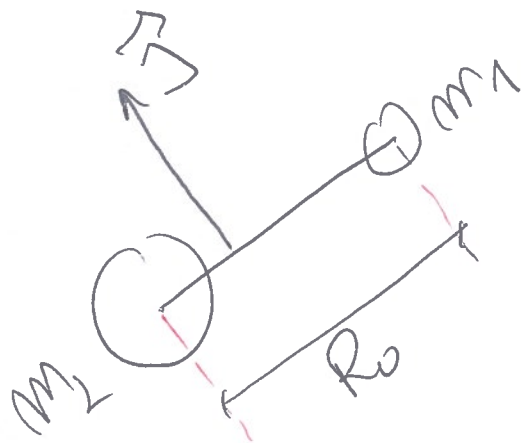
Para a separação intermolecular do equilíbrio R_0 , a energia eletrônica é $E_{e0} = -E'_0$. Para a grande maioria das moléculas, o primeiro estado excitado está alguns eV's ($1\text{eV} \approx 1.60 \times 10^{-19}\text{J}$) acima do fundamental, o que é muito mais que os $k_B T$'s usuais ($k_B T \approx 4.14 \times 10^{-21}$).

Isto quer dizer que a probabilidade de a molécula se encontrar no estado eletrônico fundamental é esmagadora, donde:

$$\zeta_e = \Omega_0 e^{-\beta E'_0}$$

com Ω_0 o grau de degenerescência do estado eletrônico fundamental.

Movimento de rotação de rotação em torno do C.M.



O momento de inércia em torno de um eixo que passa no C.M. e é perpendicular à linha que une os dois núcleos é

$$I = \frac{1}{2} \mu^* R_0^2$$

com $\mu^* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ a massa reduzida dos dois átomos.

Classicamente, a energia de rotação, para um dado momento angular L da molécula, é:

$$E_r = \frac{L^2}{2I}$$

Quanticamente, o momento angular é quantificado $L = \hbar J$ com $J = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ e J^2 pode tomar os possíveis valores $J(J+1)$

isto que:

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

Para cada J , há ainda os $2J+1$ valores possíveis para a sua projeção segundo um dado eixo, $m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$, o que quer dizer que há $2J+1$ estados com a mesma energia E_J , donde

$$\chi_n = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\left(\beta \hbar^2 / 2I\right) J(J+1)}$$

Se $\hbar^2 / (2Ik_B T) \gg 1$, o que acontece para baixas temperaturas e/ou momentos de inércia pequenos, praticamente todas as moléculas estão nos primeiros níveis rotacionais, todos os restantes termos na função de partição tornando-se desprezíveis.

No caso contrário, momentos de inércia e/ou temperaturas suficientemente altos, ou seja, $\hbar^2 J(J+1) / (2Ik_B T) \ll 1$ (o que sucede com muitas moléculas, em que o espaçamento entre os níveis rotacionais é de cerca de 10^{-4} eV), o espaçamento entre níveis rotacionais $\propto (J+1)\hbar^2 / I$ é muito menor que $k_B T$.

Assim, quando $2(J+1)\hbar^2/2I \ll k_B T$, os níveis de energia rotacionais formam um quasi-contínuo, podendo então o problema ser tratado classicamente. Mais precisamente, os sucessivos termos na função de partição diferem por quantidades muito pequenas (i.e., quasi-infinitesimais), e o somatório pode ser aproximado por um integral:

$$\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \approx \int_0^{\infty} du$$

tendo-se feito $u = J(J+1)$ e $du = (2J+1)dJ = 2J+1$ (pois $dJ = dJ = 1$).
Então

$$Z_r \approx \int_0^{\infty} du e^{-(\beta \hbar^2 / 2I) u} = \frac{2I}{\beta \hbar^2} = \frac{2I k_B T}{\hbar^2}$$

De notar que uma rotação de 180° (que está contabilizada no integral anterior) não corresponde a um estado distinto da molécula se os dois núcleos forem idênticos. Neste caso, a função de partição é um factor 2 maior do que deveria ser. O limite clássico deve então escrever-se:

$$\ln \zeta_n \simeq \frac{2I k_B T}{h^2 \sigma}, \quad \sigma = \begin{cases} 1, & \text{núcleos distintos} \\ 2, & \text{núcleos idênticos} \end{cases}$$

De referir ainda que, neste limite clássico,

$$\ln \zeta_n \simeq -\ln \beta + \text{const.}$$

donde

$$\bar{\epsilon}_n = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta_n = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

que é o resultado previsto pela equipartição para dois graus de liberdade de rotação (correspondentes aos dois eixos principais de rotação mutuamente perpendiculares e perpendiculares ao eixo da molécula, que une os dois núcleos).

Movimento de vibração dos núcleos em torno da distância de separação de equilíbrio R_0

A energia potencial dos núcleos em função da distância de separação R é dada pelo estado fundamental eletrônico $E_0(R)$.

Expandindo em torno do mínimo:

$$E_0(R) \approx -E_0 + \frac{1}{2} b \xi^2$$

com $b \equiv \partial^2 E_0(R) / \partial R^2$ e $\xi \equiv R - R_0$

A energia cinética de oscilação dos núcleos em relação ao C.M. é:

$$K = \frac{1}{2} \mu^* \dot{R}^2 = \frac{1}{2} \mu^* \dot{\xi}^2$$

Clássicamente, tem-se então a energia de um oscilador harmônico

$$E_v = \frac{1}{2} b \xi^2 + \frac{1}{2} \mu^* \dot{\xi}^2$$

com frequência angular $\omega = \sqrt{b/\mu^*}$

Quanticamente, os níveis de energia do oscilador estão quantificados
de acordo com

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h \omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

A função de partição vibracional vem então

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h \omega (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\beta h \omega / 2}}{1 - e^{-\beta h \omega}}$$

A temperaturas normais (ambiente), $h \omega \gg k_B T$ para a maioria
dos moléculas e

$$Z_v \approx e^{-\beta h \omega / 2}$$

No limite oposto, $h \omega \ll k_B T$,

$$Z_v \approx \frac{1}{1 - (1 - \beta h \omega)} = \frac{k_B T}{h \omega}$$

Neste limite de altas temperaturas,
 $\ln \zeta_v \approx -\ln \beta + \text{const.}$

e

$$\bar{E}_v = - \frac{\partial \ln \zeta_v}{\partial \beta} \approx \frac{1}{\beta} = k_B T$$

recuperando-se o resultado clássico da equipartição para um grau de liberdade de vibração ($\frac{1}{2}k_B T$ para o valor médio da energia potencial, mais $\frac{1}{2}k_B T$ para o valor médio da energia cinética).

Note-se que, mesmo a $T=0$, os núcleos têm uma energia $\frac{1}{2}h\nu$ no seu estado vibracional fundamental (a denominada energia do ponto zero), pelo que a energia de dissociação da molécula não é E_D , mas $E_0 = E_D - \frac{1}{2}h\nu$.

Se os núcleos das moléculas tiverem spin, a função de partícula ζ deve ser multiplicada pelo número de possíveis estados nucleares de spin.

Para moléculas com mais de dois átomos, o tratamento é similar, mas o cálculo das funções de partícula rotacional e vibracional é mais complicado (excepto no caso clássico, em que se utiliza a equipartição).