

Revisão P2

Estatística Quântica

Boltzmann: $n(E) = \frac{1}{e^\alpha e^{E/kT}}$

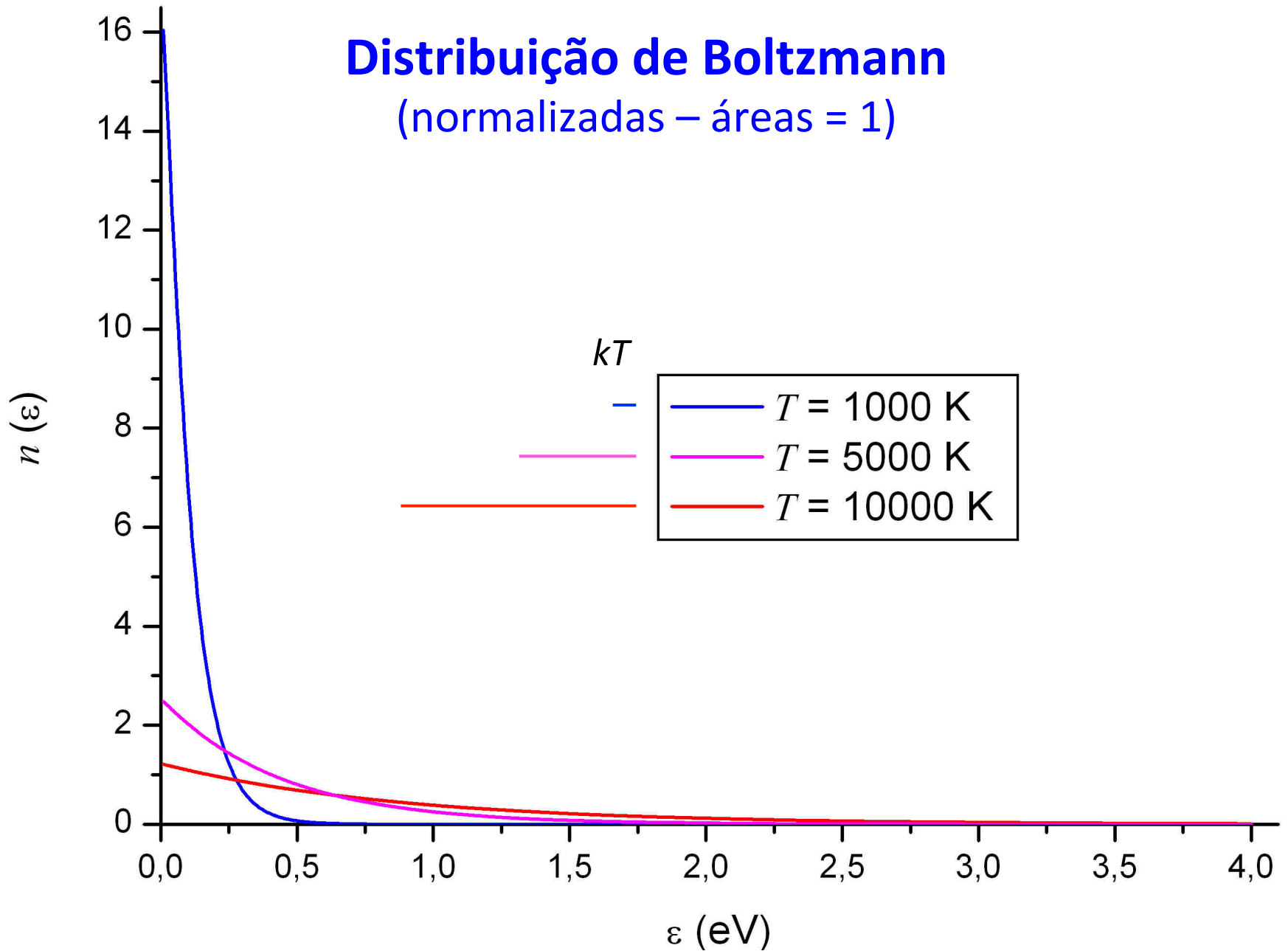
Indistinguibilidade $\Rightarrow \Psi_S$ ou Ψ_A

$\Psi_S \Rightarrow$ bósons \Rightarrow estatística de Bose: $n(E) = \frac{1}{e^\alpha e^{E/kT} - 1}$

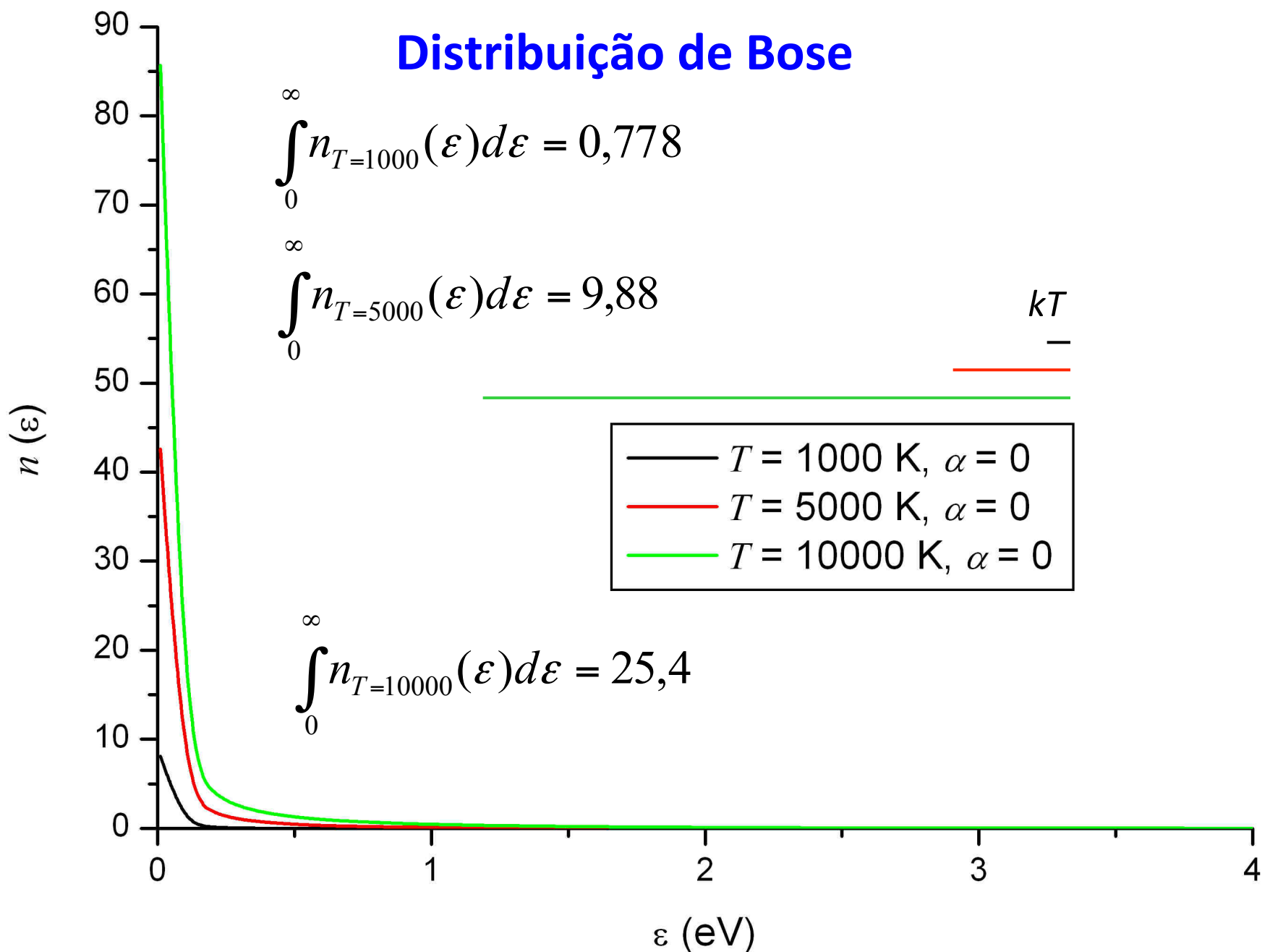
$\Psi_A \Rightarrow$ férmions \Rightarrow estatística de Fermi: $n(E) = \frac{1}{e^\alpha e^{E/kT} + 1}$

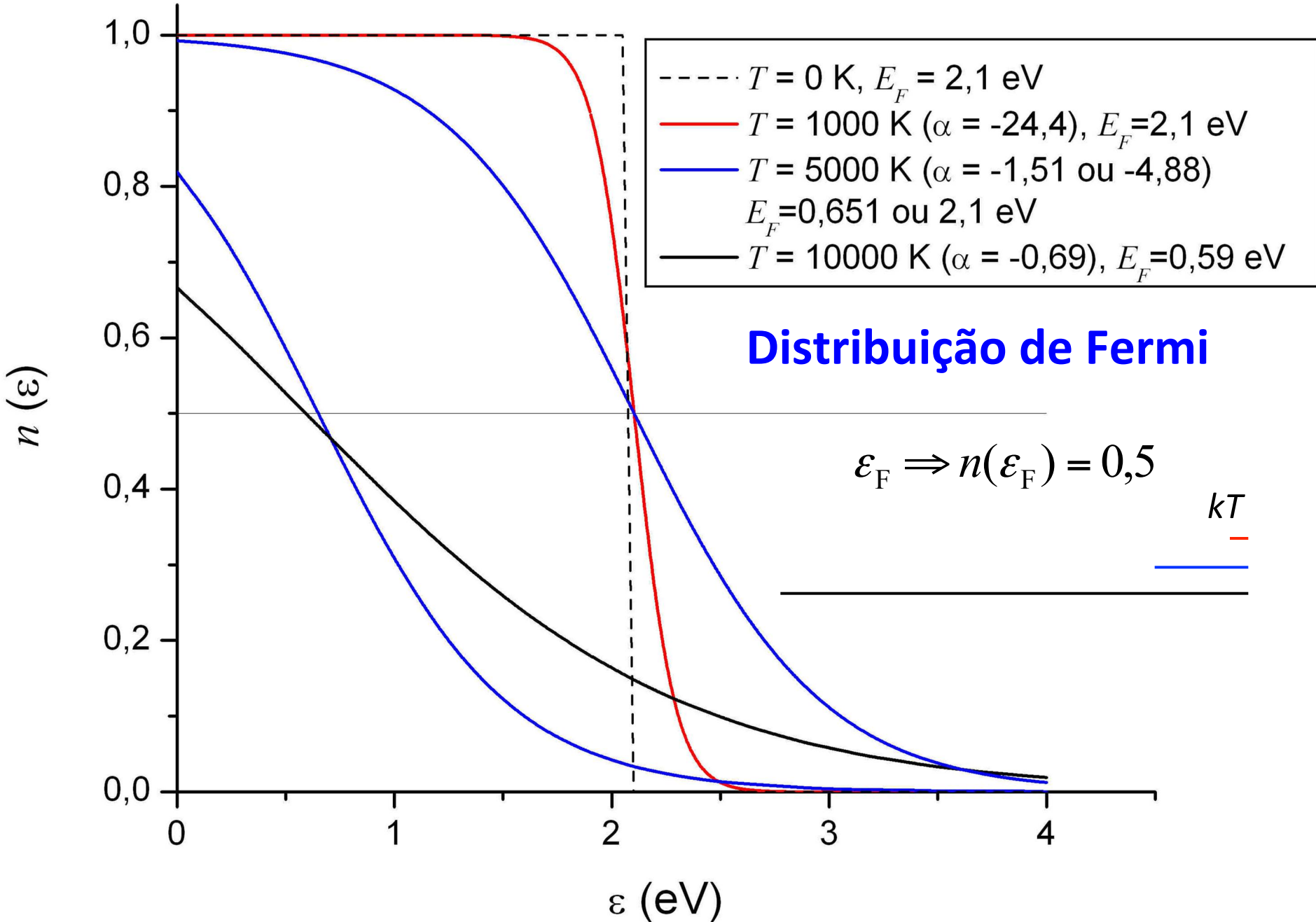
Distribuição de Boltzmann

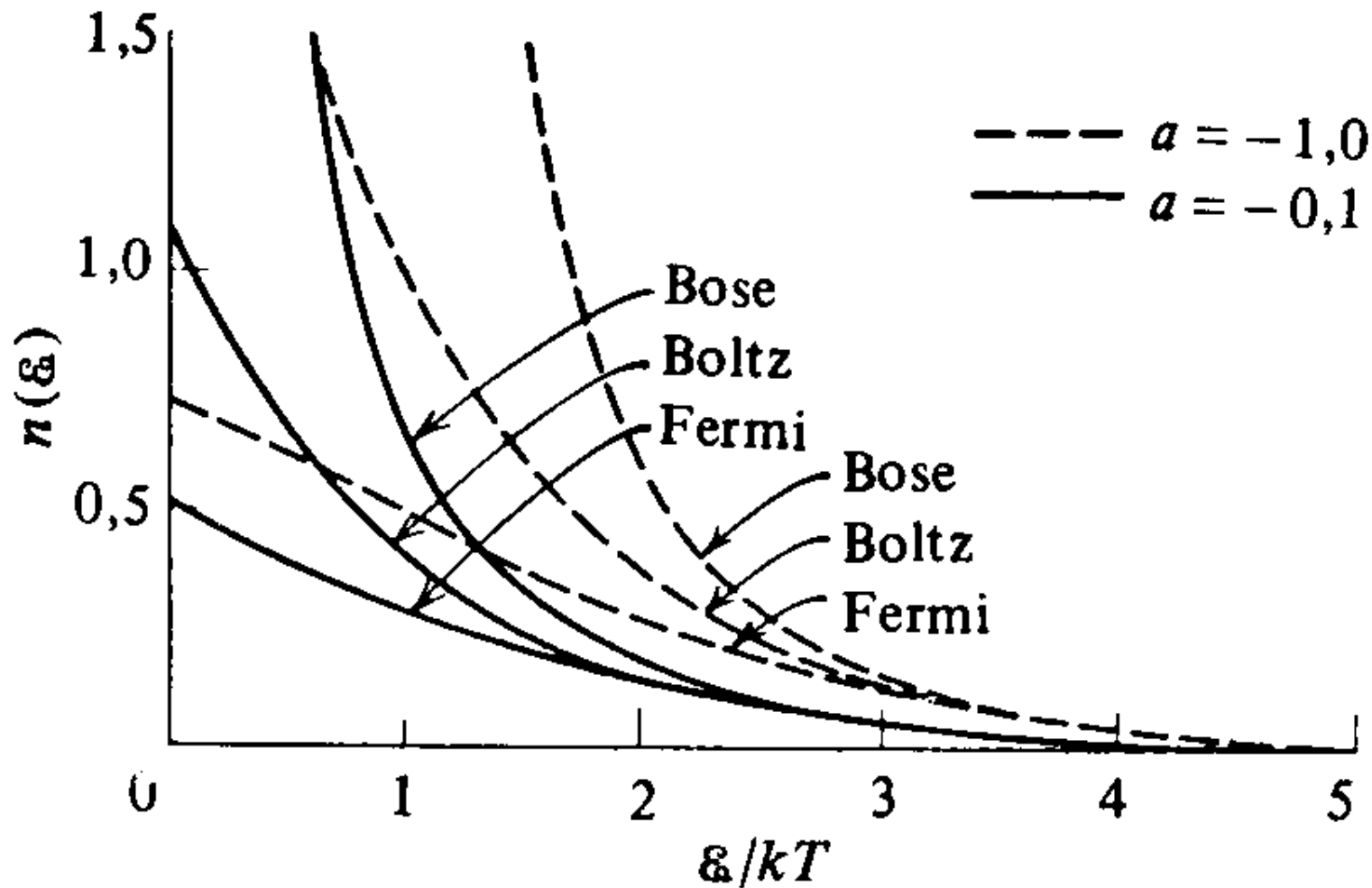
(normalizadas – áreas = 1)



Distribuição de Bose







Limite $\epsilon \gg kT \Rightarrow n_{\text{Boltz}} \sim n_{\text{Bose}} \sim n_{\text{Fermi}} \ll 1$

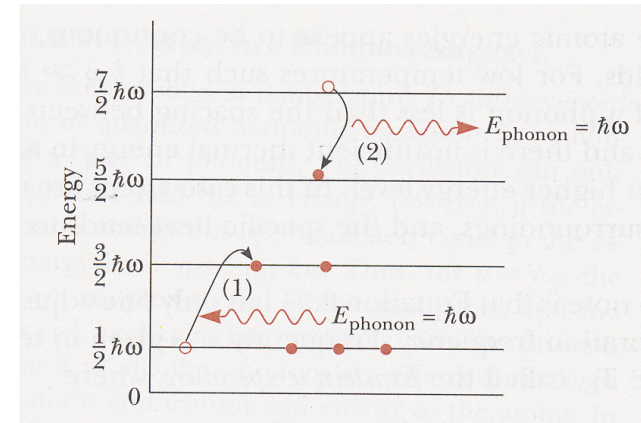
Calor específico de um sólido cristalino

Clássico: N_A átomos, com 3 g.d.l. \Rightarrow

$$U = 3N_A kT = 3RT \text{ . Mas } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d(3RT)}{dT} = 3R$$

Einstein (1907): osciladores quantizados. Troca de fônons.

$$n_{\text{fônon}}(E) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \Rightarrow U = 3N_A \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$
$$\Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{\left(e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right)^2}$$



Debye: osciladores acoplados \Rightarrow modos de vibração da rede como um todo $\Rightarrow C_V \propto T^3$ se $T \rightarrow 0$ K.

Fator de Boltzmann: $\frac{n(E_2)}{n(E_1)} = e^{-(E_2-E_1)/kT}$

Condensação de Bose: o ^4He líquido, ponto λ . Superfluidez.

Energias médias das partículas:

Bósons: $\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT \left[1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \right] \Rightarrow \bar{E} < \bar{E}_{\text{gás ideal}}$

Férmions: $\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \right] \Rightarrow \bar{E} > \bar{E}_{\text{gás ideal}}$

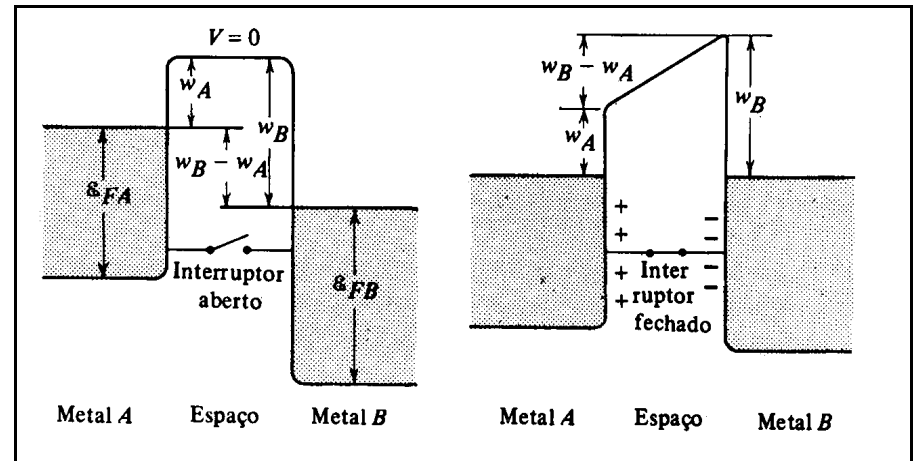
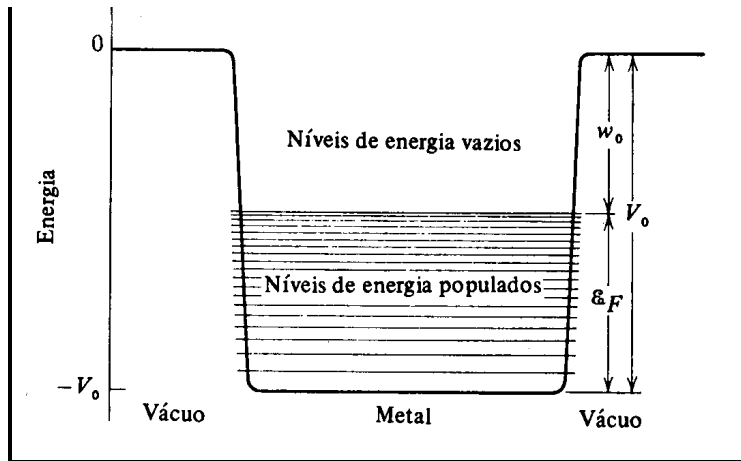
Modelo dos e^- livres em um metal.

Cristal \equiv poço de potencial de profundidade $V_0 = E_F + W$

Distribuição de energia dos e^- de condução no metal até $T \leq \approx 10^3$ K \sim distribuição de Fermi a 0 K.

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

Potencial de contato e emissão termiônica.



Ligações Moleculares

- Iônicas
- Covalentes
- Hidrogênio
- Van der Waals

Iônicas: não-direcionais. Energia de ionização; afinidade eletrônica; energia de dissociação; distância de equilíbrio; energia de ionização total.

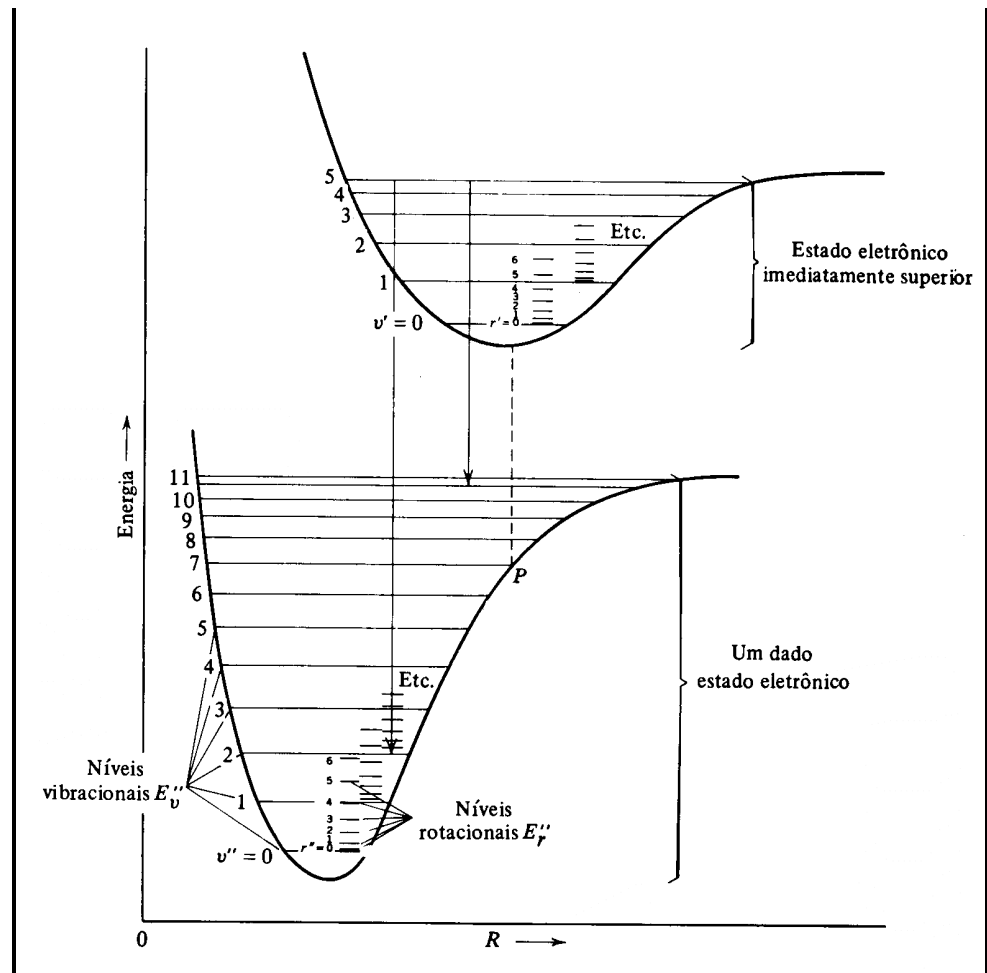
$$U(r) = -\frac{ke^2}{r} + E_{Pauli} + E_{ionT}$$

Covalente \Rightarrow Quebra da degenerescência de troca com a aproximação dos átomos.

Compartilhamento dos e^- : direcionais.

Van der Waals: dipolo-dipolo

Níveis moleculares: rotacionais, vibracionais, eletrônicos.
Efeitos anarmônicos.

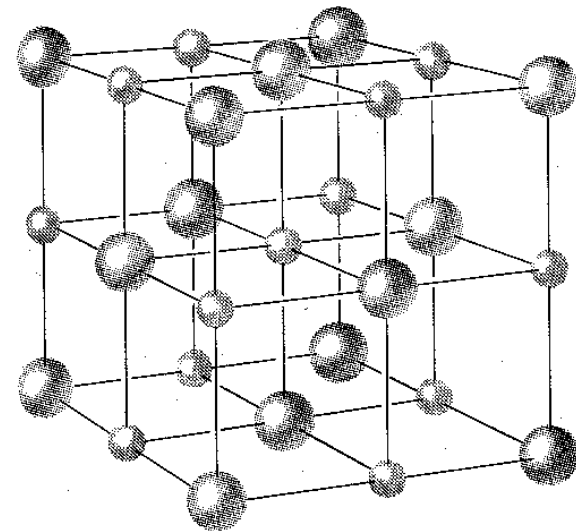


Sólidos

- Iônicos
- Covalentes
- Metálicos
- Moleculares

Moleculares: moléculas tão estáveis que mantêm individualidades. Não existem ligações covalentes ou iônicas. Ligação por van der Waals (fraca, $\sim 10^{-2}$ eV) $\Rightarrow T_{amb}$ ($kT = 0,025$ eV) \Rightarrow dissociação. Sólidos apenas a $T \ll T_{amb}$. Fusão do H_2 a 14 K. Falta de e^- livres \Rightarrow maus condutores de eletricidade e calor. Facilmente deformáveis.

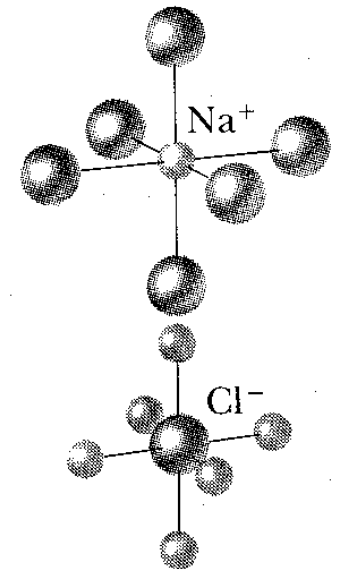
Iônicos: formação regular, alternada, 3D, de íons Na^+ e Cl^- . $E_{sist} < E_{íons\ isol.}$. Ligação não direcional. Disposição como a de esferas empilhadas. Arranjo depende do tamanho relativos dos íons, minimizando energia. Não existem e^- livres. Má condução de eletricidade e calor. Forças eletrostáticas fortes \Rightarrow alta $T_{fusão}$, duros e pouco deformáveis. Interação dominante é a coulombiana entre os íons. No caso do NaCl, cada Na^+ tem 6 Cl^- como vizinhos mais próximos. E cada Cl^- tem 6 Na^+ como vizinhos mais próximos.



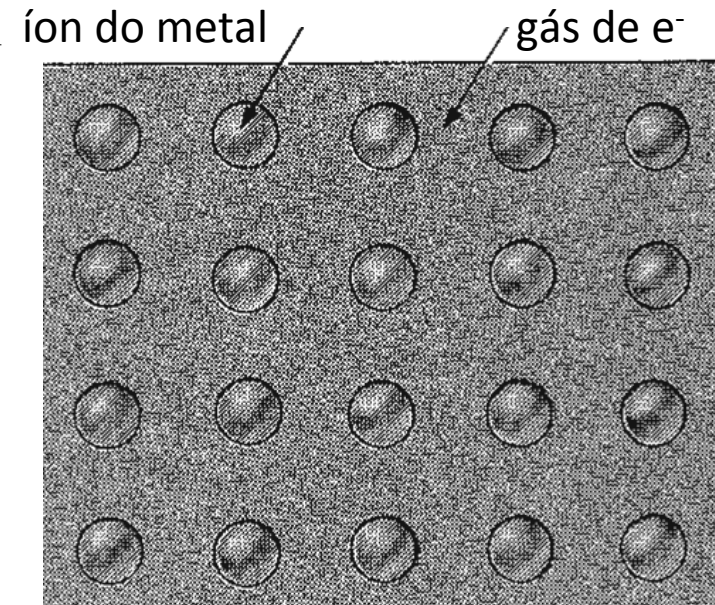
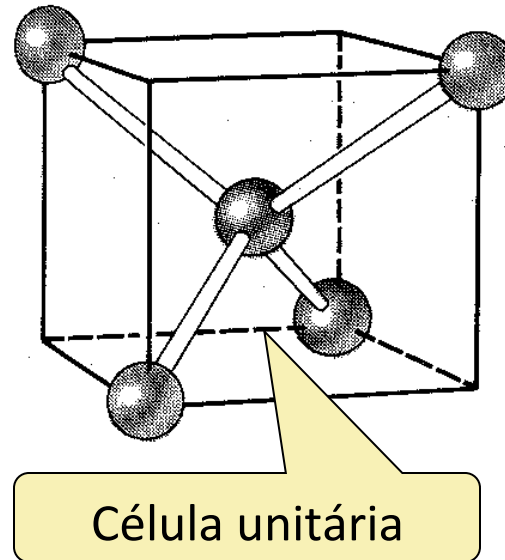
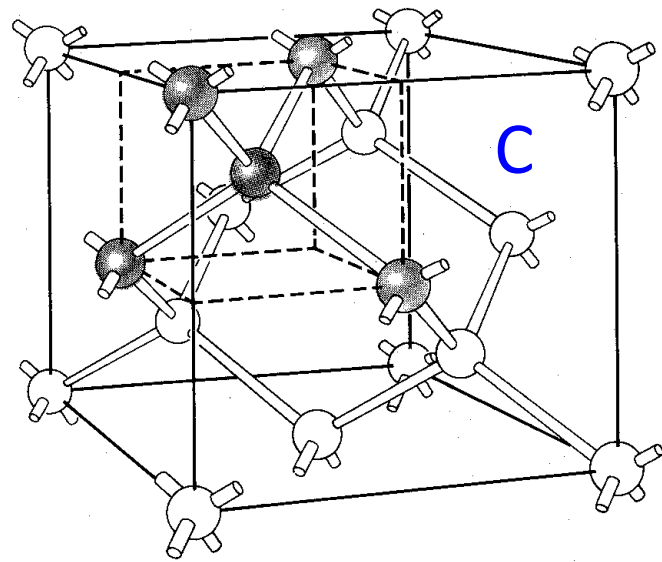
NaCl

Célula unitária

Célula unitária é o menor conjunto de átomos que contém a simetria do cristal, e cuja repetição produz o cristal.



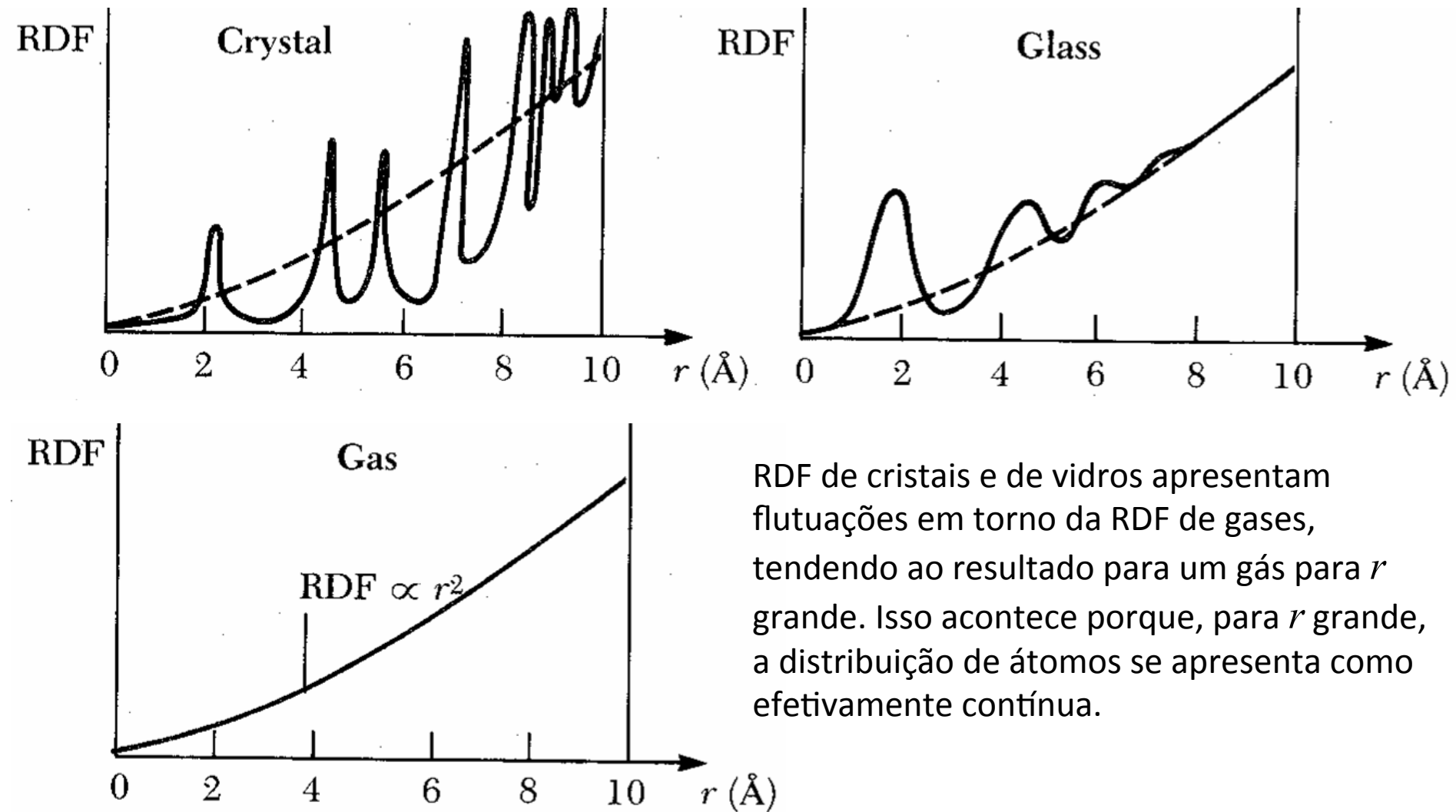
Covalentes: átomos ligados por e^- de valência compartilhados \Rightarrow ligações direcionais definem a geometria da estrutura cristalina. Estrutura eletrônica rígida \Rightarrow duros, pouco deformáveis e alta $T_{\text{fusão}}$. Não existem e^- livres \Rightarrow má condução de eletricidade e calor. Alguns (como Si e Ge) são semicondutores.



Metálicos: caso limite da ligação covalente:

e^- compartilhados por todos os íons do cristal.

e^- externos fracamente ligados aos átomos são liberados pela energia disponibilizada pela ligação $\Rightarrow e^-$ ligados ao potencial combinado de todos os íons positivos do cristal, formando um gás, que atrai os íons. e^- livres, que podem se mover por todo o volume do cristal \Rightarrow bons condutores de eletricidade e calor.



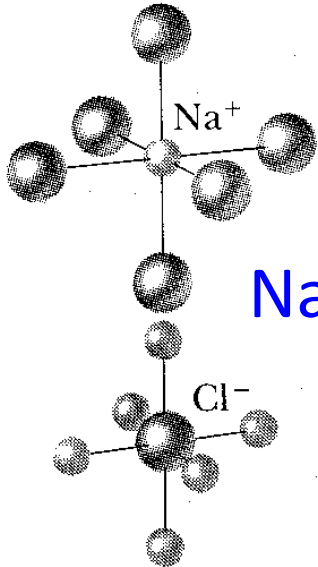
RDF de cristais e de vidros apresentam flutuações em torno da RDF de gases, tendendo ao resultado para um gás para r grande. Isso acontece porque, para r grande, a distribuição de átomos se apresenta como efetivamente contínua.

RDF \rightarrow função de distribuição radial, descreve a distribuição de átomos no espaço. É obtida a partir da transformada de Fourier da distribuição angular da intensidade de espalhamento.

Voltando ao caso dos cristais iônicos, NaCl em particular: a parte coulombiana do potencial (cujo resultado deve ser atrativo) pode ser escrita:

$$U_{atr}(r) = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

sendo r a distância entre íons vizinhos e α uma constante (constante de Madelung), que depende da geometria do cristal. Se apenas os 6 vizinhos mais próximos fossem importantes, α seria igual a 6. Só que, a uma distância $\sqrt{2}r$ temos 12 vizinhos de mesma carga, etc.



$$\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{20}{\sqrt{5}} - \dots = 1,7476 \text{ (NaCl)}$$

Quando os íons Na^+ e Cl^- se aproximam muito, aparece uma força repulsiva, devida ao princípio de exclusão. A energia potencial total, então, é dada por:

$$U(r) = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{A}{r^n}$$

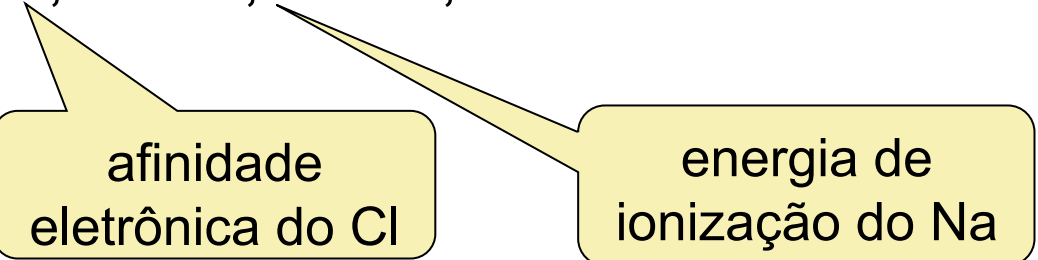
A distância de equilíbrio, r_0 , é aquela na qual a força ($-dU/dr$) é nula. Assim: $A = \frac{\alpha e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$

$$\text{Então: } U(r) = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[\frac{r_0}{r} - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right] \Rightarrow U(r_0) = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Uma vez conhecido r_0 , que é determinado experimentalmente (difração de R-X ou mesmo pela densidade), é possível determinar n determinando a energia de dissociação do cristal, que é a energia necessária para decompor o cristal. No caso do NaCl, temos 770 kJ/mol, que dá 7,98 eV por par de íons.

Substituindo esses valores na equação para a energia, obtemos $n = 9,35 \sim 9$.

A energia de dissociação pode ser usada para determinar a energia coesiva do cristal, que é a energia potencial por par de átomos (não de íons). No caso do NaCl, temos: $E_{\text{coes}} = 7,98 + 3,62 - 5,14 = 6,46$ eV.



afinidade
eletrônica do Cl

energia de
ionização do Na