Exercícios : Teoria Cinética dos Gases (parte 2- sistemas quantizados)

1) Utilizando Mecânica Quântica é possível deduzir que a energia de rotação de um rotor rígido é $E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I}\ell(\ell+1) = \epsilon_r \ell(\ell+1)$ onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h= 6,62x10^{-34}J.s é a constante de Planck, I é o momento de inércia e ℓ é um número quântico que pode assumir os seguintes valores $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$. Também é possível obter a energia de um movimento vibracional de frequência ν como sendo $E_n = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right) = \epsilon_v\left(n+\frac{1}{2}\right)$ onde n é um número quântico que pode assumir os seguintes valores $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. A mudança entre níveis de energia nos movimentos de rotação e vibração não são permitidas livremente. Existem as regras de seleção que determinam que $\Delta\ell = \pm 1$ e $\Delta n = \pm 1$. Sabendo que o átomo de H tem 1 u.m.a e que a molécula de H_2 tem uma distância de 0,8Å entre os átomos e vibra com uma frequência de 1,32x10^{14}Hz, determine: (a) os 4 níveis mais baixos da energia de rotação desta molécula (E_0, E_1, E_2 e E_3); (b) o menor valor de energia térmica (kT) e temperatura que permitiria a molécula de H_2 mudar de nível rotacional; (c) os 4 níveis mais baixos da energia de vibracional desta molécula; (d) o menor de energia térmica e valor de temperatura que permitiria a molécula de H_2 mudar de nível vibracional; (e) Discuta o gráfico com base nas temperaturas. (Resposta: (a) $E_0 = 0, E_1 = 2\varepsilon, E_2 = 6\varepsilon$ e $E_3 = 12\varepsilon$ onde ε = 1,05x10^{-21}J; (b) $kT = 2\varepsilon$ que é a diferença de energia entre o primeiro e o segundo níveis de energia rotacional, T = 152K; (c) $E_0 = \varepsilon/2, E_1 = 3\varepsilon/2, E_2 = 5\varepsilon/2$ e $E_3 = 7\varepsilon/2$ onde ε = 8,73x10^{-20}J; (d) $kT = \varepsilon$ que é a diferença de energia entre o primeiro e o segundo níveis de energia vibracional, T = 6332K.)

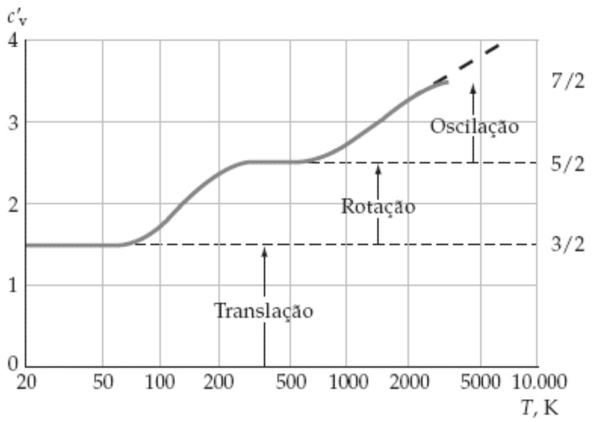
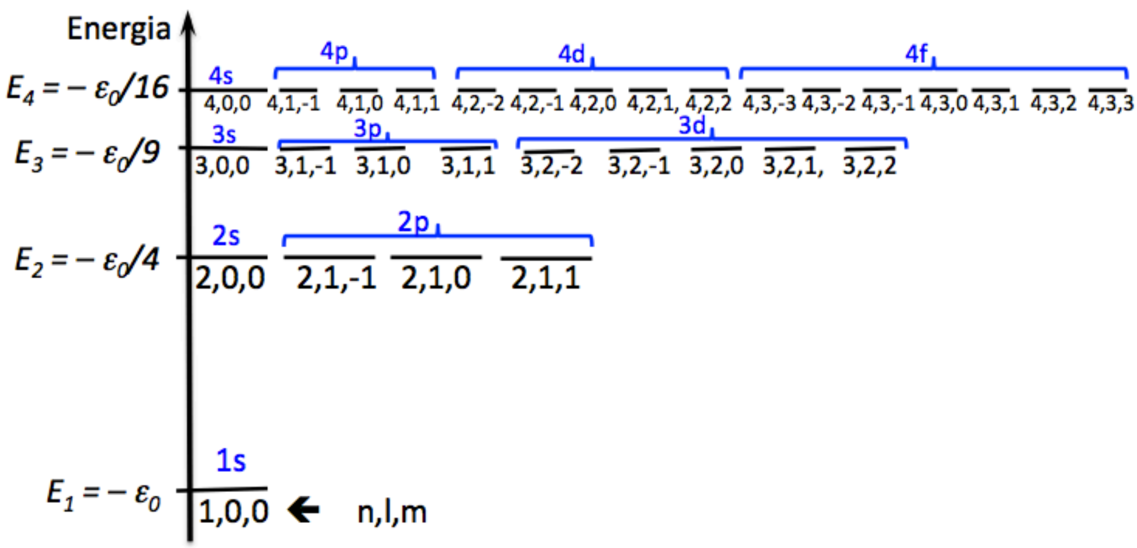


FIGURA 18-17 Dependência com a temperatura da capacidade térmica molar do H_2. (A curva é qualitativa nas regiões onde c'_v está variando.) Noventa e cinco por cento das moléculas de H_2 são dissociadas em hidrogênio atômico a 5000 K.

2) Considere que um sistema hipotético com 2 moléculas de H_2 que só podem assumir os 3 valores de energia de rotação (E_0, E_1 e E_2) calculados no exercício anterior. Determine: (a) a função de partição de uma partícula, z, e a função de partição do sistema todo, Z; (b) a probabilidade de uma molécula apresentar cada energia $P_i(E_0)$, $P_i(E_1), P_i(E_2)$ e $P_i(E_3)$; (c) a energia média do sistema.

3) Utilizando Mecânica Quântica é possível também obter as energias dos orbitais para o elétron em átomos hidrogenoides, isto é, átomos onde os elétrons foram arrancados deixando apenas 1 elétron. Estas energias dos orbitais são dadas pela expressão

$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2\, n^2} = -\frac{\epsilon_0}{n^2}$ onde μ é a massa reduzida do átomo, Ze é a carga do núcleo, ε_0 é a constante dielétrica do vácuo, h é a constante de Planck e n é um número quântico que pode assumir os seguintes valores n= 1, 2, 3, … . Os orbitais são definidos por funções de onda que têm outros dois números quânticos adicionais: $\ell = 0, \dots, n-1$ e $m = -\ell, \dots, 0, \dots, \ell$. Existe um quarto número quântico s que define o spin mas que não aparece da solução da equação de Schrödinger. A mudança entre níveis de energia dos elétrons não são permitidas livremente. Existem as regras de seleção que determinam que $\Delta\ell = \pm 1$ e $\Delta m = 0$, porém para n não existe regra de seleção. No diagrama abaixo mostramos a representação dos níveis de energias dos orbitais, os números quânticos e a degenerescência dos níveis. Para o átomo de Hidrogênio $\varepsilon_0 = 2{,}17\text{x}10^{-18}$J, calcule: (a) a quantidade de energia E_{12} e E_{13} necessária para o elétron mudar do nível E_1 para E_2 e de E_1 para E_3; (b) as duas temperaturas T_{12} e T_{13} para promover estas mudanças de níveis através de colisões e discuta seu resultado; (c) os dois comprimentos de ondas de fótons λ_{12} e λ_{13} , sabendo que a energia do fóton é $\varepsilon = h\nu$ e que o comprimento de onda fóton está relacionado com sua frequência através da velocidade da luz $c = \nu\lambda$. Considera c= $3\text{x}10^8$m/s e h= $6{,}62\text{x}10^{-34}$ J.s. Compare seus valores com os obtidos experimentalmente para as duas primeiras linhas do espectro do átomo de Hidrogênio: 1216 Å e 1026 Å. As linhas espectrais conhecidas como série de Lyman se referem as mudanças dos níveis $n \geq 2$ para $n = 1$.



4) Vamos assumir hipoteticamente que o diagrama de níveis de energias dos orbitais e as regras de seleção da questão anterior sejam válidos para o átomo de Neônio que tem 10 elétrons e $\varepsilon_0 = 2{,}17\text{x}10^{-16}$J. Sabendo que cada nível de energia só pode ter 2 elétrons em cada nível e só serão considerados os n= 1, 2 e 3. Calcule a energia média do

sistema quando: $\varepsilon_0 \gg kT$ e $\varepsilon_0 \ll kT$. Qual destes dois casos corresponde a temperatura ambiente? Justifique.

5) Considere um sistema constituído por 5 partículas independentes, em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T. Cada uma destas partículas i pode assumir um valor de energia $E_i = n_i\epsilon_0$ onde n_i = 0, 1, 2, 3, ... Note que a energia total do sistema é a soma da energia de cada partícula, $E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$. (a) Determine (e construa a tabela) dos arranjos possíveis para a energia total de cada nível. (b) Determine a degenerescência de cada estado (número de possibilidades com mesma energia total), ou seja o número de microestados $\mathrm{W}(E_i)$. (c) Determine a correspondente função de partição Z do sistema. (d) Mostre, em um mesmo gráfico, a forma das curvas correspondentes à $\mathrm{P}(E_i)$, $\mathrm{W}(E_i)$, $P_l(E_i) = \mathrm{P}(E_i)\mathrm{W}(E_i)$. (Resp: (b) $\mathrm{W}(n\epsilon_0) = (n+4)!/n!\,4!$, (c) $Z = \left(1 - e^{-\beta\epsilon_0}\right)^{-5}$.)

6) Considere um sistema de N partículas, em que cada partícula pode ter somente dois estados acessíveis, um com energia 0 e outro com energia ϵ. A energia total das N partículas pode ser escrita da seguinte forma: $E = \sum_{i=1}^{N} n_i\epsilon$, onde $n_i = 0,\ 1$. (a) Determine a função de partição deste sistema, (b) Calcule a energia interna a partir da função de partição, $\langle E\rangle = U = -\frac{\partial}{\partial\beta}(lnZ)$. (c) Escreva a expressão para a energia livre de Helmholtz (F) a partir da função de partição, $F = -kTlnZ$. (d) Calcule a entropia do sistema a partir da energia livre de Helmholtz, $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$. (Resp: (a) $Z = \left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right)^N$, (b) $U = \frac{N\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}$, (c) $F = -NkTln\left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right)$, (d) $S = k\beta\left(\frac{N\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}\right) + Nkln\left(1 - e^{-\beta\epsilon}\right)$.)

7) Uma caixa contém N partículas idênticas e independentes, que podem assumir infinitos valores quantizados de energia: $\varepsilon_i = n_i\varepsilon$, onde $n_i = 0, 1, 2, \cdots, \infty$, satisfazendo a distribuição de energia de Boltzmann. Nesse sistema, determine: (a) a função de partição de uma partícula, z, e a função de partição do sistema todo, Z; (b) a probabilidade de uma partícula i apresentar a energia $\varepsilon_i = 4\varepsilon$, $P_i(4\varepsilon)$;(c) a probabilidade do sistema inteiro apresentar a energia total $E = 4\varepsilon$, $P(4\varepsilon)$.

8) Uma caixa contém 5 partículas idênticas e independentes, que só podem assumir três valores de energia: 0, -ε e +ε, satisfazendo a distribuição de energia de Boltzmann e com ε= kT/10. Nesse sistema, determine: (a) a função de partição de uma partícula, z, e a função de partição do sistema todo, Z; (b) a probabilidade de uma partícula i apresentar os valores: 0, -ε e +ε, $P_i(0)$, $P_i(-\varepsilon)$ e $P_i(+\varepsilon)$; (c) a probabilidade de ter duas partículas com −ε, duas partículas com +ε e uma partícula com 0; (d) a probabilidade de aparecer cada valor de energia total, P(E); (e) o valor médio da energia total, ⟨E⟩.

Relações matemáticas importantes: $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = (1-x)^{-1}$

Dados:
uma unidade de massa atômica 1 u.m.a. = $1{,}66 \times 10^{-27}$ kg
m(He) = 4 u.m.a., m(C)= 12 u.m.a., m(O)= 16 u.m.a., $m(O_2)$ = 32 u.m.a., $m(N_2)$ = 28 u.m.a.
e m(Ar) = 39,95 u.m.a.
G = $6{,}67 \times 10^{-11}$ N.m²/kg², $M_T = 5{,}97 \times 10^{24}$ kg, R_T= 6400 km, g = 9,8 m/s
k = $1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K
Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann $p(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$