Sistemas com energia quantizada serão estudados na disciplina de Física Moderna. Nesta disciplina, vamos entender as consequências da existência dos níveis quantizados de energia para o Teorema de Equipartição de Energia (T.E.E), a função de partição e energia média dos sistemas.

Como isto afeta a distribuição de Boltzmann?

$$P(\Gamma) = \frac{e^{-E/kT}}{Z} d\Gamma \Rightarrow Z = z^N$$

$$z = \iint \cdots \int e^{-\varepsilon_i/kT} d\Gamma$$

Para os sistemas com energia quantizada $\{\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots \varepsilon_\infty\}$

$$z = \sum_{i=0}^{\infty} \underbrace{e^{-\varepsilon_i/kT}}_{\text{peso de Boltzman por partícula}} \qquad Z = \sum_{\varepsilon_i} \underbrace{e^{-E(\varepsilon_i)/kT}}_{\text{peso Boltzmann do sistema}}$$

energia total

Exemplo: Um sistema de N oscilador harmônicos que têm energia por oscilador escrito com $\underbrace{E_i = n\varepsilon_0}$ onde $n = 0, 1, 2 \dots \infty$ e $\underbrace{\varepsilon_0 = h\nu}$

Qual a energia média deste sistema?

num sistema real $E_i = \left(\frac{1}{2} + n\right) h\nu$

$$z \Rightarrow Z^N \Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$z = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-n_i\varepsilon_0/kT} = 1 + e^{-\varepsilon_0/kT} + e^{-2\varepsilon_0/kT} + e^{-3\varepsilon_0/kT} + \dots$$

usar a soma de P.G. $= \sum_{n=0}^{\infty} x^n = (1-x)^{-1}$

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\varepsilon_0/kT}\right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \quad \text{onde} \quad x = e^{-\varepsilon_0/kT}$$

$$z = (1-x)^{-1} = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-\varepsilon_0/kT}}$$

$$z = \left(1-e^{-\beta\varepsilon_0}\right)^{-1} \qquad \text{onde} \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$Z = \left(1-e^{-\beta\varepsilon_0}\right)^{-N} \Rightarrow \ln Z = -N \ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon_0}\right)$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon_0}\right) = N \frac{1}{\left(1-e^{-\beta\varepsilon_0}\right)} \cdot \varepsilon_0 e^{-\beta\varepsilon_0}$$

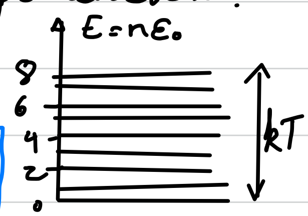
$$\boxed{\langle E \rangle = N\varepsilon_0 \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{\left(1-e^{-\beta\varepsilon_0}\right)}}$$

Expansão em Taylor: $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots$

$$\frac{x^m}{1-x} = \sum_{n=m}^{\infty} x^n$$

Vamos usar a expansão em Taylor do exponencial:

$x = -\beta\varepsilon_0 = -\frac{\varepsilon_0}{kT}$

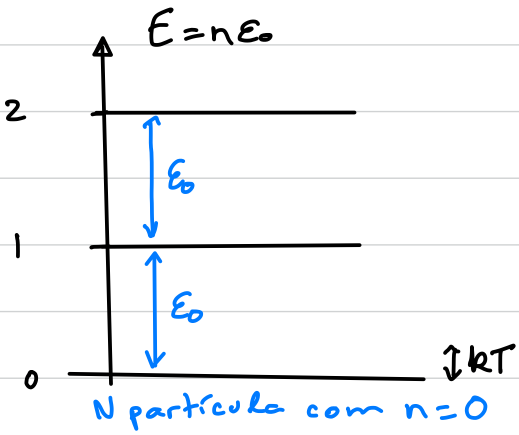


Quando $\varepsilon_0 << kT \Rightarrow x << 1$, então $e^x \cong 1 + x$

$$\langle E \rangle = N\varepsilon_0 \frac{(1-\beta\varepsilon_0)}{1-(1-\beta\varepsilon_0)} = N\cancel{\varepsilon_0} \frac{(1-\beta\varepsilon_0)}{\beta\cancel{\varepsilon_0}} = NkT\left(1-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

$\boxed{\langle E \rangle \cong NkT}$ volta ao sistema clássico (1D) com T.E.E. válido.

Quando $\varepsilon_0 \gg kT \Rightarrow e^{-\beta\varepsilon_0} = 0 \Rightarrow \langle E \rangle = 0$ T.E.E. não vale



Neste caso, as colisões não conseguem transferir energia, pois as diferenças de energia entre os níveis é muito maior que kT. Assim, todas as partículas ficam no nível mais baixo de energia, que neste caso é zero ($E = n\varepsilon_0$ onde $n = 0, 1, 2, 3 \ldots$).

Aqui chamo atenção de vocês que na natureza existem 2 tipos de partículas:

- bósons $\Rightarrow$ N partículas podem ocupar o mesmo nível de energia (mesmos números quânticos)
  spin inteiro
- férmions $\Rightarrow$ 2 partículas podem ocupar o mesmo nível de energia.
  spin fracionado

Exemplo: no exemplo anterior vamos resolver para 4 partículas (a) bosons (b) fermions onde $E_i = n\varepsilon_0$ $n = 0, 1, 2 \cdots, 5$ e $T = \varepsilon_0/10k$, $T = \varepsilon_0/k$ e $T = 10\varepsilon_0/k$

Cada partícula pode ter $E_i = 0\ \varepsilon_0\ 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, 4\varepsilon_0$ e $5\varepsilon_0$

a) Bósons

Então o sistema todo $E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 = 0, \varepsilon_0, \ldots 20\varepsilon_0$

E	Sequencia	Ω	$P_i = e^{-E/kT}$	$P(E)$
0	0,0,0,0	1	1	$1/Z$
$1\varepsilon_0$	1,0,0,0	4	$e^{-\varepsilon_0/kT}$	$4e^{-\varepsilon_0/kT}/Z$
$2\varepsilon_0$	1,1,0,0 0,2,0,0	$P_4^{2,2} = 4!/2!2! = 6$ $P_4^3 = 4!/3! = 4$	$e^{-2\varepsilon_0/kT}$	$10\, e^{-2\varepsilon_0/kT}/Z$
$3\varepsilon_0$	1,1,1,0 1,2,0,0 3,0,0,0	$P_4^3 + P_4^2 + P_4^3 =$ $4 + 12 + 4 = 20$	$e^{-3\varepsilon_0/kT}$	$20\, e^{-3\varepsilon_0/kT}/Z$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$20\varepsilon_0$	5,5,5,5	1	$e^{-20\varepsilon_0/kT}$	$e^{-20\varepsilon_0/kT}/Z$

Continuar e achar $\langle E \rangle$ para os 3 valores de T.
Lembre $\sum_{\varepsilon_i} e^{-E(\varepsilon_i)/kT} = Z$

(b) Férmions $\Rightarrow$ só 2 partículas podem ter energia iguais.

Então:

E	Sequência	Ω	$P_i = e^{-E/kT}$	$P(E)$
$2\varepsilon_0$	0,0,1,1	$P_4^{2,2} = 6$	$e^{-2\varepsilon_0/kT}$	$6e^{-2\varepsilon_0/kT}/Z$
$3\varepsilon_0$	0,0,1,2	$P_4^2 = 12$	$e^{-3\varepsilon_0/kT}$	$12e^{-3\varepsilon_0/kT}/Z$
$4\varepsilon_0$	0,1,1,2 0,0,1,3	$P_4^2 + P_4^2 = 24$	$e^{-4\varepsilon_0/kT}$	$24e^{-4\varepsilon_0/kT}/Z$
$5\varepsilon_0$	0,1,2,2 0,0,1,4 0,1,1,3	$P_4^2 + P_4^2 + P_4^2 = 36$	$e^{-5\varepsilon_0/kT}$	$36e^{-5\varepsilon_0/kT}/Z$
$6\varepsilon_0$	0,0,3,3 0,1,2,3 0,1,1,4 1,1,2,2	$P_4^{2,2} + P_4 + P_4^2 + P_4^{2,2}$ $= 6 + 24 + 12 + 6$ $= 48$	$e^{-6\varepsilon_0/kT}$	$48e^{-6\varepsilon_0/kT}/Z$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$18\varepsilon_0$	4,4,5,5	$P_4^{2,2} = 6$	$e^{-18\varepsilon_0/kT}$	$6e^{-18\varepsilon_0/kT}/Z$

$$Z = \sum e^{-E(\varepsilon_i)/kT}$$

Continuar e achar $\langle E \rangle$ para os 3 valores de T.

1) Utilizando Mecânica Quântica é possível deduzir que a energia de rotação de um rotor rígido é $E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I}\ell(\ell+1)$ onde $\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $h = 6{,}62\times10^{-34}$J.s é a constante de Planck e I é o momento de inércia. Também é possível obter a energia de um movimento vibracional de frequência ν como sendo $E_n = h\left(n+\frac{1}{2}\right)\nu$ onde $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$. A mudança entre níveis de energia nos movimentos de rotação e vibração não são permitidas livremente. Existem as regras de seleção que determinam que $\Delta\ell = \pm1$ e $\Delta n = \pm1$. 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 $1{,}32\times10^{14}$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 ao lado com base nas temperaturas. (Resposta: (a) $E_0 = 0, E_1 = 2\varepsilon, E_2 = 6\varepsilon$ e $E_3 = 12\varepsilon$ onde $\varepsilon = 1{,}05\times10^{-21}$J; (b) $kT = 2\varepsilon$ que é a diferença de energia entre o primeiro e o segundo níveis de energia rotacional, $T = 152$K; (c) $E_0 = \varepsilon/2, E_1 = 3\varepsilon/2, E_2 = 5\varepsilon/2$ e $E_3 = 7\varepsilon/2$ onde $\varepsilon = 0.873\times10^{-20}$J; (d) $kT = \varepsilon$ que é a diferença de energia entre o primeiro e o segundo níveis de energia vibracional, $T = 6332$K.)

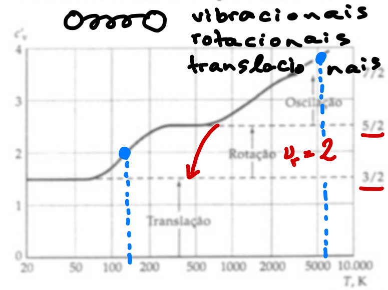


FIGURA 18-17 Dependência com a temperatura da capacidade térmica molar do H_2. (A curva é qualitativa nas regiões onde c_v' está variando.) Noventa e cinco por cento das moléculas de H_2 são dissociadas em hidrogênio atômico a 5000 K.

Hoje: 23/11/20

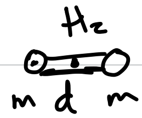
1º exercício da Lista Sistemas Quantizados.

a)

rotacional $E_\ell = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2I}}_{\varepsilon_r}\ell(\ell+1)$

$E_\ell = \varepsilon_r\,\ell(\ell+1)$

$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{(2\pi)^2\,\cancel{2}\cdot\cancel{2}m_H\left(\frac{d}{\cancel{2}}\right)^2} = \frac{h^2}{(2\pi)^2 m_H d^2}$



$I = \sum_i m_i r_i^2 = 2m_H r^2$

$d = 0{,}8\text{Å} = 0{,}8\times10^{-10}\text{m}$; $m_H = 1\times1{,}66\times10^{-27}$kg

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{(2\pi)^2 m_H d^2} = \frac{(6{,}62\times10^{-34})^2}{4\pi^2 \times 1{,}66\times10^{-27}\times(0{,}8\times10^{-10})^2} = \frac{6{,}62^2}{4\pi^2\times1{,}66\times0{,}8^2}\times\frac{10^{-68}}{10^{-47}} = 1{,}04\times10^{-21}\text{ J}$$

$\varepsilon_r = 1{,}04\times10^{-21}$ J

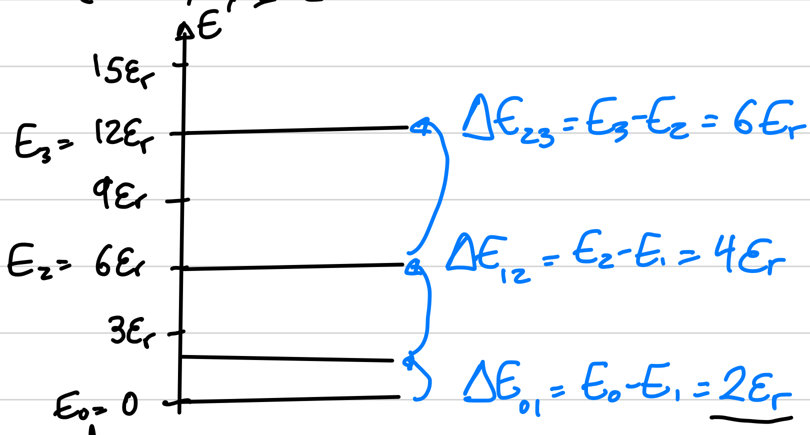
Os 4 níveis mais baixos $\ell = 0, 1, 2$ e 3

$\ell = 0 \qquad E_0 = 0$

$\ell = 1 \qquad E_1 = 2\varepsilon_r$

$\ell = 2 \qquad E_2 = 6\varepsilon_r$

$\ell = 3 \qquad E_3 = 12\varepsilon_r$



$kT = 2\varepsilon_r$ para permitir no mínimo 1 mudança de energia

$$T_{min} = \frac{2\varepsilon_r}{k} = \frac{2\times1{,}04\times10^{-21}\text{ J}}{1{,}38\times10^{-23}\text{ J/K}} = 1{,}50\times10^{2} = 150\text{ K}$$

b) $E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$

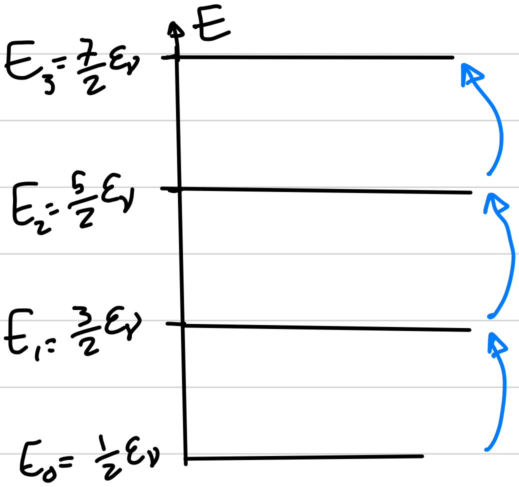
$n = 0 \qquad E_0 = h\nu/2$

$n = 1 \qquad E_1 = 3h\nu/2$

$n = 2 \qquad E_2 = 5h\nu/2$

$n = 3 \qquad E_3 = 7h\nu/2$

$$\varepsilon_\nu = h\nu = 6{,}62\times10^{-34} \times 1{,}32\times10^{14}$$
$$= 8{,}74\times10^{-20}\,J$$



$\Delta E_{23} = E_3 - E_2 = \varepsilon_\nu$

$\Delta E_{12} = E_2 - E_1 = \varepsilon_\nu$

$\Delta E_{01} = E_1 - E_2 = \varepsilon_\nu$

$kT = \varepsilon_\nu$ é o menor valor de energia térmica que permete pelo menos 1 mudança de níveis

$$T_{min} = \frac{\varepsilon_\nu}{k} = \frac{8{,}74\times10^{-20}\,J}{1{,}38\times10^{-23}\,J/K} = 6{,}33\times10^{3}\,K \cong 6300\,K$$