



Departamento de Química Universidade de São Paulo



Físico-Química IV

Ana Paula Ramos

2023

Objetivos

Geral: Estudar os conceitos físico-químicos que fundamentam a observação, entendimento e previsão de fenômenos químicos.

Específico: Introduzir os conceitos básicos sobre funções de partição e extrair informações termodinâmicas a partir destas funções. Apresentar as bases físico-químicas da espectroscopia.

Programa Resumido

Distribuição de Boltzmann, ensembles e informações termodinâmicas a partir das funções de partição. Espectroscopia molecular.

Programa

1. Distribuição de Boltzmann, ensemble e funções de partição
2. Energia Interna e Entropia
3. Espectroscopia rotacional e vibracional
 - Regras de transição.
 - Espectro rotacional puro.
 - Espectro rotacional e vibracional de moléculas diatômicas.
 - Espectro rotacional e vibracional de moléculas poliatômicas
4. Espectroscopia eletrônica
 - As características das transições eletrônicas.
 - Fluorescência e fosforescência.
 - Lasers.
 - Espectroscopia de fotoelétrons.
5. Espectroscopia de ressonância magnética
 - O efeito dos campos magnéticos nos elétrons e núcleos
 - Ressonância magnética nuclear
 - Ressonância paramagnética de elétrons

Método

- Aulas expositivas com a participação **ativa** dos alunos.

Critério

Média Final = **média ponderada de provas e/ou seminários e/ou exercícios**

Norma de Recuperação

Média da nota final de avaliação na disciplina e da nota de uma prova escrita, cobrindo todo o programa, a ser realizada durante o período de férias escolares. O aluno que obtiver nota média mínima 5,0 (cinco) será considerado aprovado.

Bibliografia

- G. Wedler, Manual de Química Física. Fund. C. Gulbekian, 1997.
- P. W. Atkins, J. de Paula, "Físico-Química", 8ª Ed., LTC, São Paulo, 2008.
- I.N. Levine, "Physical Chemistry", 4th Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 1995.
- **D. A. McQuarrie, J. D. Simon, "Physical Chemistry: A Molecular Approach", University Science Books, Sausalito, 1997. (capítulos 17, 18, 21*, 13, 14 e 15)**
- W. J. Moore, "Físico-Química", Ed. Edgard Blucher e EDUSP, São Paulo, 1976.

Informações úteis

- 3 provas- **15/09; 09/11; 08/12**
- Exercícios em sala (aulas no portal por 1 semana)
- **Média final= $(0,9xp)+(0,1xE)$**
- **Recuperação: a ser realizada na última semana de janeiro de 2024 (nota mínima 5)**
- Docente: Profa. Dra. Ana Paula Ramos
- Email: anapr@ffclrp.usp.br
- Laboratório de físico-Química de Superfícies (bloco 7-sala 4)

Heranças da FQ III

- 1) Energia dos estados de átomos e moléculas são quantizados
- 2) Energia determinada pela equação de Schrödinger

Para a FQ IV

- 1) Como a energia é distribuída entre essas moléculas?
- 2) Qual fração de moléculas em cada estado?

O fator de Boltzmann

$$p_j \propto e^{-E_j/kT}$$



Probabilidade (p_j) de um estado estar no estado de energia (E_j) depende da energia do estado

$$Q = \sum_j e^{-E_j/kT}$$



Soma das probabilidades=1
Q= função de partição

- todo sistema (ex: 1 L de gás, 1 L água, 1 kg sólido) pode ser mecanicamente descrito por N , V e as forças entre partículas
- Quantização da energia → somente alguns estados energéticos são permitidos
- A equação de Schrödinger para um sistema contendo N partículas é:

$$\hat{H} \Psi = E_j \Psi \quad j=1,2,3,\dots$$

- Para um **gás ideal**, a energia total **$E_j(N,V)$** vai ser a soma das energias individuais de cada molécula

$$E_j = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots$$

Relembre

- Partícula em uma caixa tridimensional- para gás monoatômico ideal

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2, n_y^2, n_z^2)$$

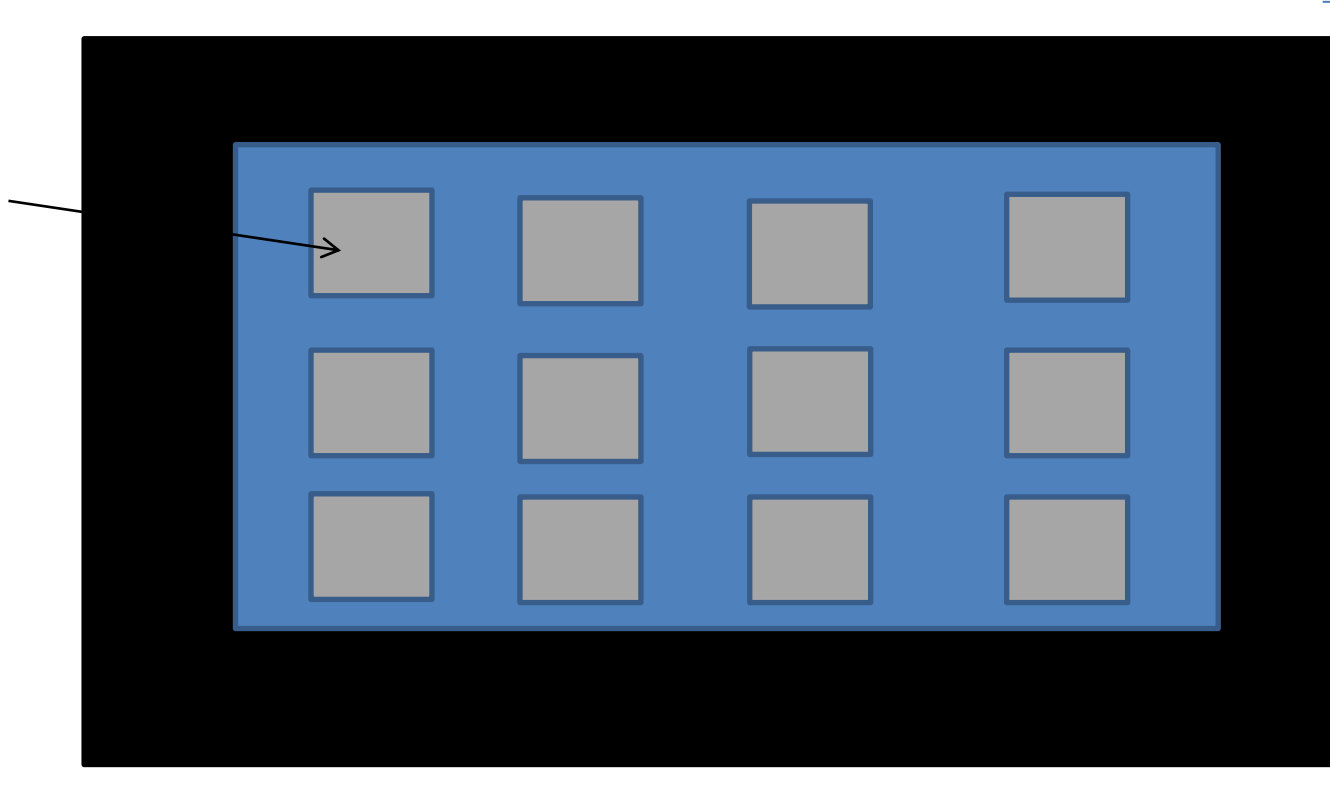
$$a = V^{1/3}$$

- Para sistemas onde ocorre interação entre partículas essa soma não pode ser feita, mas continuamos considerando somente os estados energéticos permitidos
- Queremos determinar qual a probabilidade de um sistema estar no estado j , com energia E_j (N, V).

Qual a probabilidade de um sistema estar em um estado j com energia E_j ?

Ensemble (coleção grande de sistemas): todos sistemas com N, V, T iguais

Sistema
(a_j): n° de
sistemas no
estado j , com
energia E_j



Total de
sistemas
no
ensemble
(A)

Qual o número relativo de sistemas no ensemble que podem ser encontrados em cada estado j ?

- Consideremos os estados 1 e 2, com energias $E_1(N,V)$ e $E_2(N,V)$
- O número relativo de sistemas nestes estados deve ser dependente de suas energias, portanto podemos escrever:

Número relativo de sistemas no ensemble nos estados 1 e 2

a_1 e a_2 são o número de sistemas no ensemble nos estados 1 e 2

$$\left\{ \frac{a_2}{a_1} = f(E_1, E_2) \right.$$

- Qual a forma de f ? $f(E_1, E_2) = f(E_1 - E_2)$ *Zero de energia como referencia*

- Então: $\frac{a_2}{a_1} = f(E_1 - E_2)$ $\frac{a_3}{a_2} = f(E_2 - E_3)$ $\frac{a_3}{a_1} = f(E_1 - E_3)$

- Mas: $\frac{a_3}{a_1} = \frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{a_3}{a_2}$
- E f deve satisfazer: $f(E_1 - E_3) = f(E_1 - E_2)f(E_2 - E_3)$
- A multiplicação de 2 funções exponenciais pode satisfazer este critério ($e^{x+y} = e^x e^y$)
- Então podemos escrever: $f(E) = e^{\beta E}$
- Vamos testar substituindo: $e^{\beta(E_1 - E_3)} = e^{\beta(E_1 - E_2)} e^{\beta(E_2 - E_3)} = e^{\beta(E_1 - E_3)}$ ✓
- Portanto: $\frac{a_2}{a_1} = f(E_1 - E_2) \Rightarrow \frac{a_2}{a_1} = e^{\beta(E_1 - E_2)}$

- Generalizando:

$$\frac{a_n}{a_m} = e^{\beta(E_m - E_n)}$$

- A forma desta equação nos mostra que a_m e a_n tem forma:

$$a_j = Ce^{-\beta E_j}$$

- Como determinar C e β ?

Número total de sistemas no ensemble $\leftarrow A \left\{ \sum a_j = C \sum e^{-\beta E_j} \right.$

• Então: $C = \frac{A}{\sum e^{-\beta E_j}}$

$\uparrow$ Substituindo $\left\{ \frac{a_j}{A} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum e^{-\beta E_j}} \right\} q$

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum e^{-\beta E_j}}$$

Probabilidade de um sistema escolhido ao acaso estar no estado j , com energia E_j

$$p_j(N, V, T) = \frac{e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, T)}$$



Função de partição: descreve todas propriedades macroscópicas do sistema

Não podemos determinar todos estados de energia (E) mas podemos determinar Q

• e β ?

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

Por enquanto não vamos demonstrar

$$p_j(N, V, T) = \frac{e^{-E_j(N, V)/k_B T}}{Q(N, V, T)}$$

Postulado: A energia média do ensemble é igual à energia observada para o sistema

*Energia média de
sistema em um ensemble
de sistemas*

$$\langle E \rangle = \sum p_j E_j = \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q}$$



comparando



- Podemos expressar esta equação em termos de $Q(N, V, \beta)$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial \sum e^{-\beta E_j}}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Q} \sum_j -E_j e^{-\beta E_j} = - \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q}$$

- Comparando-se as duas expressões:

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

- Substituindo $\beta=1/k_B T$
- Podemos escrever

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

- Para um gás monoatômico ideal, Q pode ser escrita como (cap 18)

$$Q(N, V, \beta) = \frac{[q(V, \beta)]^N}{N!} \quad \text{Onde:} \quad q(V, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V$$

$$\begin{aligned} \ln Q &= N \ln q - \ln N! = -\frac{3N}{2} \ln \beta + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + N \ln V - \ln N! \\ &= -\frac{3N}{2} \ln \beta + \text{termos envolvendo somente } N \text{ e } V \end{aligned}$$

- Então:

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} = -\frac{3N}{2} \frac{d \ln \beta}{d\beta} = -\frac{3N}{2\beta} = -\frac{3}{2} N k_B T$$

- Ou seja:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad \longrightarrow \quad \text{Já obtido pelo teoria cinética dos gases}$$

$$\bar{U} = \langle E \rangle = \frac{3}{2} R T$$

$$N = n N_A \text{ e } k_B N_A = R$$

**Para um gás
monoatômico ideal**

A média de qualquer propriedade no ensemble (calculada utilizando-se a distribuição de probabilidade) será a mesma observada experimentalmente.

- Calculando a energia média de 1 mol de um **gás diatômico** ideal

Para este sistema:

$$Q(N, V, \beta) = \frac{[q(V, \beta)]^N}{N!}$$

Onde:

$$q(V, \beta) = \underbrace{\left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}}_T V \cdot \underbrace{\frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta}}_R \cdot \underbrace{\frac{e^{-\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}}}_V$$

→ Vamos escrever $\ln Q$ como a soma de termos envolvendo β e termos independentes de β

$$\ln Q = N \ln q - \ln N! = -\frac{3N}{2} \ln \beta - N \ln \beta - \frac{N\beta h \nu}{2} - N \ln(1 - e^{-\beta h \nu}) +$$

termos não envolvendo β

→ derivando:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} &= -\frac{3N}{2} \frac{d \ln \beta}{d\beta} - N \frac{d \ln \beta}{d\beta} - \frac{Nh\nu}{2} - N \frac{d \ln(1 - e^{-\beta h\nu})}{d\beta} \\ &= -\frac{3N}{2\beta} - \frac{N}{\beta} - \frac{Nh\nu}{2} - \frac{Nh\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}}\end{aligned}$$

Então:

$$U = \langle E \rangle = \frac{3N}{2} Nk_B T + Nk_B T + \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

$$\bar{U} = \langle E \rangle = \underbrace{\frac{3}{2} RT}_T + \underbrace{RT}_R + \underbrace{\frac{N_A h\nu}{2} + \frac{N_A h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}}}_V$$

- Exercício: 17.9- McQuarrie