



**Departamento de Química
Universidade de São Paulo**



Físico-Química IV

Ana Paula Ramos

2023

A função de partição molecular (q) pode ser decomposta em funções de partição para cada grau de liberdade

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$$

Função de partição para o sistema

$$q(V, T) = \sum_j e^{-\varepsilon_j/k_B T}$$

Função de partição molecular

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad \Rightarrow \quad \text{Átomos ou moléculas independentes e indistinguíveis}$$

- Já vimos que a energia média do sistema pode ser escrita como:

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

- Como esta equação é válida apenas para partículas independentes:

$$\langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle \quad \langle \varepsilon \rangle: \text{ é a energia média de 1 molécula qualquer}$$

- Portanto, substituindo:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_j \varepsilon_j \frac{e^{-\varepsilon_j/k_B T}}{q}$$

- Já vimos que, para o sistema (ensemble):

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



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

- Ou seja, a probabilidade (π_j) de uma molécula estar no seu estado j de energia é dado por:

$$\pi_j = \frac{e^{-\varepsilon_j/k_B T}}{q} = \frac{e^{-\varepsilon_j/k_B T}}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/k_B T}}$$



Similar à probabilidade já estudada para o sistema!

- Para uma molécula, a energia é a somatória de seus diferentes graus de liberdade

$$\varepsilon = \varepsilon_i^{trans} + \varepsilon_j^{rot} + \varepsilon_k^{vib} + \varepsilon_l^{ele}$$

- E q pode ser escrita como:

$$q = \sum_t e^{-\varepsilon_t \beta} = \sum_t e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \varepsilon_l)} = \sum_i e^{-\varepsilon_i \beta} \sum_j e^{-\varepsilon_j \beta} \sum_k e^{-\varepsilon_k \beta} \sum_l e^{-\varepsilon_l \beta}$$

- Ou seja:

$$q = q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{ele}$$

- E a função de probabilidade (π_{ijkl}) de uma molécula estar no seu iésimo estado translacional, jésimo estado rotacional, késimo estado vibracional e lésimo estado eletrônico é:

$$\pi_{ijkl} = \frac{e^{-\varepsilon_i^{trans} / k_B T} e^{-\varepsilon_j^{rot} / k_B T} e^{-\varepsilon_k^{vib} / k_B T} e^{-\varepsilon_l^{ele} / k_B T}}{q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{ele}}$$

- Para obter separadamente a probabilidade de uma molécula estar no seu késimo estado vibracional, temos:

$$\pi_k^{vib} = \frac{e^{-\varepsilon_k^{vib} / k_B T}}{q_{vib}} = \frac{e^{-\varepsilon_k^{vib} / k_B T}}{\sum_k e^{-\varepsilon_k^{vib} / k_B T}}$$

- Desta forma, a energia média vibracional de uma molécula é dada por:

$$\langle \varepsilon^{vib} \rangle = \sum_k \varepsilon_k^{vib} \frac{e^{-\varepsilon_k^{vib} / k_B T}}{q_{vib}} = k_B T^2 \frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial T} = - \frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial \beta}$$

- O mesmo é válido para todos os outros tipos de movimento:

$$\langle \varepsilon^{trans} \rangle = - \frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial \beta}$$

$$\langle \varepsilon^{rot} \rangle = - \frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial \beta}$$

$$\langle \varepsilon^{ele} \rangle = - \frac{\partial \ln q_{ele}}{\partial \beta}$$

Exemplo: Use a função de partição para uma molécula diatômica e calcule $\langle \varepsilon^{vib} \rangle$:

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

O termo vibracional, corresponde a:

$$q_{vib} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

Portanto:

$$\langle \varepsilon^{vib} \rangle = - \frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial \beta} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

- Até agora, definimos a função de partição molecular como a soma sobre todos os *ESTADOS* energéticos

$$q(V, T) = \sum_j e^{-\varepsilon_j / k_B T}$$

(estados)

- Vamos denominar um conjunto de estados com a mesma energia como *NÍVEIS*

$$q(V, T) = \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j / k_B T}$$

(níveis)

- Por exemplo, para um rotor rígido:

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \qquad g_J = 2J+1$$

- Portanto, escrevemos a função de partição rotacional somando todos os níveis:

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2Ik_B T}}$$

Exercício: As energias e degenerescência dos 2 níveis eletrônicos menos energéticos do átomo de iodo são:

Energia (cm^{-1})	Degenerescência
0	4
7603,2	2

Qual a temperatura necessária para que 2% dos átomos estejam no estado excitado?

A interpretação estatística da entropia: S pode ser expressa em termos da função de partição (Q)

Termodinâmica clássica:

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

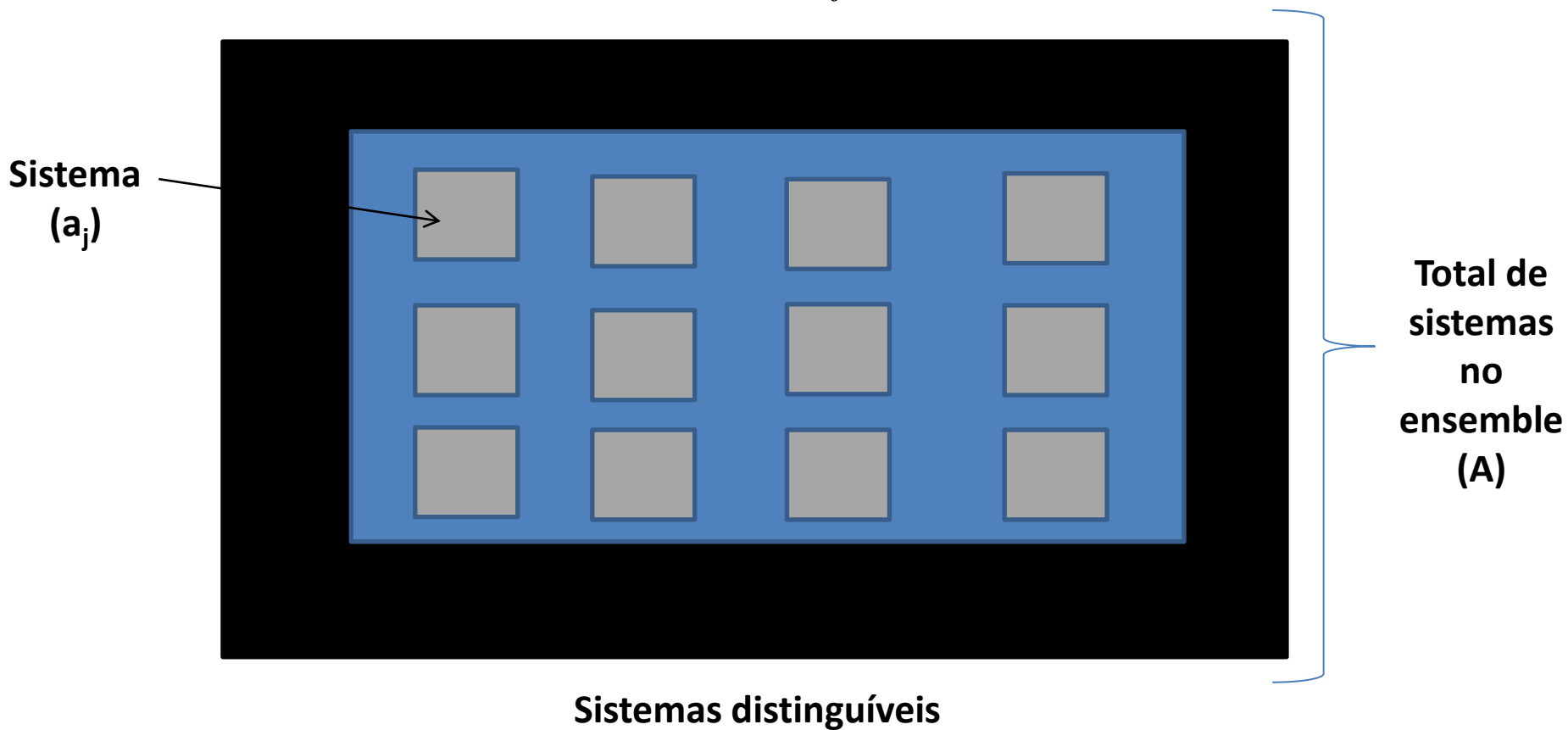
Termodinâmica estatística:

$$S = k_B \ln W$$



Entropia: função de estado relacionada à desordem do sistema

$$\hat{H} \Psi = E_j \Psi$$



Ω - degenerescência associada com a energia (E) que é um autovalor da eq. Schrodinger

$j= 1, 2, \dots, \Omega(E)$ (estado degenerados)

Número de estados degenerados é muito grande $\sim e^N$

O número de maneiras de ter a_1 sistemas no estado 1, a_2 sistemas no estado 2, etc... é dado por:

$$W(a_1, a_2, a_3, \dots) = \frac{A!}{a_1! a_2! a_3! \dots} = \frac{A!}{\prod_j a_j!}$$

- Se todos os sistemas A se encontram em um mesmo estado particular (ex: arranjo completamente ordenado), então $a_1=A$, $a_2=a_3=\dots=0$ e $W=1$ (menor valor possível)
- Se todos os a_j são iguais (-todos sistemas distribuídos de forma igual em todos os estados possíveis- arranjo desordenado), W tem seu maior valor.
- $W \rightarrow$ medida quantitativa da desordem do sistema

$$S = k_B \ln W$$

- $S=0$ para um sistema completamente ordenado

- **Porque S depende de $\ln W$ e não diretamente de W ?**

Considere um sistema contido por duas partes A e B, a entropia total deste sistema é dada por:

$$S_{total} = S_A + S_B \quad \longrightarrow \quad S \text{ é uma função de estado extensiva}$$

Se W_A é o valor de W para o sistema A e W_B o valor de W para o sistema B, W_{AB} para o sistema total é (probabilidade se multiplica, não se soma):

$$W_{AB} = W_A W_B$$

E a entropia do sistema é:

$$S_{AB} = k_B \ln W_{AB} = k_B \ln W_A W_B = k_B \ln W_A + k_B \ln W_B = S_A + S_B$$

- ***S também pode ser escrita em termos da degenerescência (Ω)***


1. Se não houver nenhuma restrição especial, não existe razão para escolhermos um dos Ω estados quânticos degenerados em detrimento de outro... Ou seja, cada estado deveria ocorrer no ensemble com a mesma probabilidade (postulado da termodinâmica estatística)

2. Esperamos que o ensemble contenha quantidades iguais de sistemas em cada estado quântico

3. Se a entropia é máxima para um sistema isolado em equilíbrio, W também deve ser máximo (todos a_j são igualmente distribuídos; $a_1=a_2=a_3\dots$)

→ A quantidade total de sistemas no ensemble pode ser escrita como:

$$A = n\Omega$$

→ E $a_j = n$  o conjunto de Ω estados degenerados é replicado n vezes nos ensemble

→ Então:

$$S_{ensemble} = k_B \ln W = k_B [A \ln A - \sum_{j=1}^{\Omega} a_j \ln a_j] = k_B [n\Omega \ln(n\Omega) - \sum_{j=1}^{\Omega} (n \ln n)] = k_B [n\Omega \ln(n\Omega) - \Omega(n \ln n)] = k_B (n\Omega \ln \Omega)$$

A entropia de um sistema no ensemble é dada por:

$$S_{ensemble} = AS_{sistema} = n\Omega S_{sistema}$$

$$S_{ensemble} = k_B (n\Omega \ln \Omega) = n\Omega S_{sistema}$$

Então a entropia do sistema é dada por:

$$S_{sistema} = k_B \ln \Omega$$

Exemplo: Considere um sistema com N (distinguíveis) spins (ou dipolos) que podem estar orientados em uma ou duas direções com a mesma probabilidade (cada spin tem degenerescência 2). A degenerescência de N spins é 2^N .

$$S_{sistema} = k_B \ln 2^N = Nk_B \ln 2$$

Para um gás ideal contendo N partículas, a degenerescência pode ser escrita como:

$$\Omega(E) = c(N) f(E) V^N$$

- Vamos determinar ΔS para uma expansão isotérmica de 1 mol de gás ideal, de um volume V_1 até V_2

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln \Omega_2 - k_B \ln \Omega_1 = \\ &= k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k_B \ln \frac{c(N) f(E) V_2^N}{c(N) f(E) V_1^N} \end{aligned}$$

Para expansão isotérmica de uma gás ideal $f(E_2)=f(E_1)$, portanto:

$$\Delta S = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

A entropia também pode ser expressa em termos da função de partição (Q)

$$\begin{aligned} S_{ensemble} &= k_B \ln \frac{A!}{\prod_j a_j!} = k_B \ln A! - k_B \sum_j \ln a_j! \\ &= k_B A \ln A - k_B A - k_B \sum_j a_j \ln a_j + k_B \sum_j a_j \\ &= k_B A \ln A - k_B \sum_j a_j \ln a_j \end{aligned}$$

- A entropia de um sistema no ensemble é dada por: $S_{sistema} = S_{ensemble} / A$
- Como a probabilidade de se encontrar um sistema no estado quântico j no ensemble é:

$$p_j = \frac{a_j}{A} \quad \text{substituindo}$$

$$S_{ensemble} = k_B A \ln A - k_B \sum_j p_j A \ln p_j A$$

$$= k_B A \ln A - k_B \sum_j p_j A \ln p_j - k_B \sum_j p_j A \ln A$$

Dividindo tudo por A, escreveremos a entropia do sistema como:

$$S_{sistema} = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

* $p_j=1$; $S=0$

Substituindo:

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

Mostre que:

$$S = -k_B \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} (-\beta E_j - \ln Q)$$

$$= \beta k_B \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q} + \frac{k_B \ln Q}{Q} \sum_j e^{-\beta E_j}$$

$$= \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

Substituindo:

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

Temos:

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) + k_B \ln Q$$

Veremos adiante, que para um gás monoatômico ideal, no estado eletrônico fundamental:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N g_{el}$$

Portanto:
$$\bar{S} = \frac{3}{2}R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V g_{el} \right] - k_B \ln N_A!$$

Aplicando-se a aproximação de Stirling ao último termo:

$$k_B \ln N_A! = -k_B N_A \ln N_A + k_B N_A = -RN_A + R$$

$$\bar{S} = \frac{5}{2}R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V} g_{el}}{N_A} \right]$$

EXERCÍCIO: Calcule a entropia molar do argônio a 298,2 K e 1 bar e compare com o valor obtido experimentalmente (154,8 J.K⁻¹.mol⁻¹)

A expressão $S = k_B \ln W$ é analoga à expressão termodinâmica $dS = dq_{rev}/T$

$$S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

Derivando em p: $dS = -k_B \sum_j (dp_j + \ln p_j dp_j)$

Como: $\sum_j dp_j = 0$ $dS = -k_B \sum_j \ln p_j dp_j$
 $= -k_B \sum_j [-\beta E_j - \ln Q] dp_j$

Como: $\sum_j \ln Q dp_j = \ln Q \sum_j dp_j = 0$

Então: $dS = -\beta k_B \sum_j E_j dp_j \longrightarrow dS = -\beta k_B dq_{rev}$

Provamos também que:

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