



**Departamento de Química
Universidade de São Paulo**



Físico-Química IV

Ana Paula Ramos

2023

A função de partição translacional para um átomo de um gás ideal monoatômico

- A energia como um átomo de um gás monoatômico ideal é dada por:

$$\mathcal{E}_{\text{átomo}} = \mathcal{E}_{\text{trans}} + \mathcal{E}_{\text{ele}}$$

- E sua função de partição pode ser escrita como:

$$q = q_{\text{trans}} q_{\text{ele}}$$

- Vamos avaliar primeiro a função de partição translacional

$$\mathcal{E}_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \longrightarrow \quad \text{Estados energéticos translacionais em um recipiente cúbico } (n_x, n_y, n_z=1,2,\dots)$$

$$q_{trans} = \sum_{n_x n_y n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{n_x n_y n_z}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right]$$

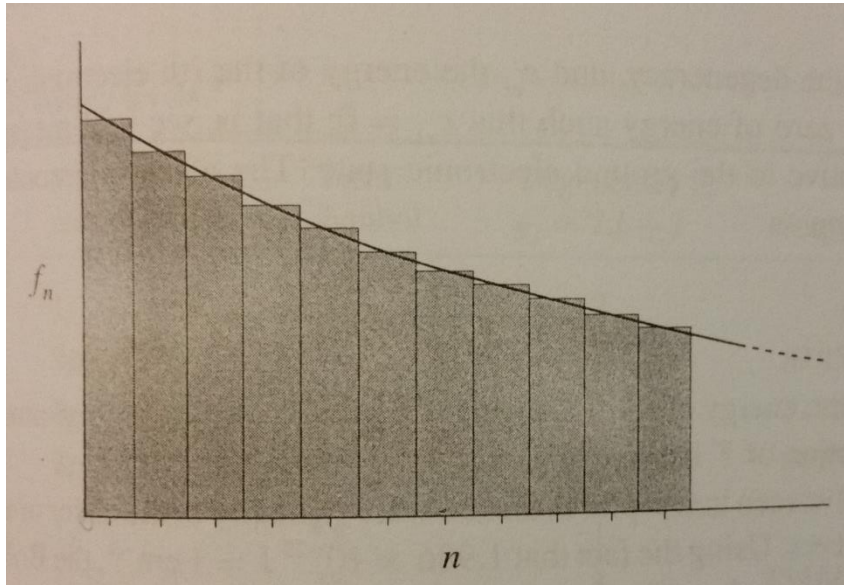
- Como $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$, podemos escrever a soma tripla, como produto das somas simples:

$$q_{trans} = \sum_{n_x n_y n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{n_x n_y n_z}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta h^2 n_x^2}{8ma^2} \right] \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta h^2 n_y^2}{8ma^2} \right] \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta h^2 n_z^2}{8ma^2} \right]$$

- Todas as somas são iguais, pois:

$$\sum_{n_1=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2} \right] = e^{-\frac{\beta h^2}{8ma^2}} + e^{-\frac{4\beta h^2}{8ma^2}} + e^{-\frac{9\beta h^2}{8ma^2}} + \dots$$

- Portanto, podemos escrever:
$$q_{trans} = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right) \right]^3$$



A soma $\sum_{n=1}^{\infty} f_n$ pode então ser aproximada por uma integral:

$$q_{trans} = \left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}} dn \right)^3 = \left(\int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2} dn \right)^3$$

$$* \int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2} dn = \left(\frac{\pi}{4\alpha} \right)^{1/2}$$

Portanto:

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad V=a^3$$

- Podemos calcular a energia translacional de um átomo de um gás ideal a partir de sua função de partição (como já fizemos nas aulas anteriores)

$$\langle \varepsilon_{trans} \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial T} \right)_V = k_B T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{3}{2} \ln T \right) + outros}{\partial T} \right)$$

$$\langle \varepsilon_{trans} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

A maior parte dos átomos estão no estado fundamental em temperatura ambiente

- Qual a contribuição eletrônica à função de partição molecular?

$$q_{ele}(T) = \sum_i g_{ei} e^{-\beta \epsilon_{ei}} = g_{e1} + g_{e2} e^{-\beta \epsilon_{e2}} + g_{e3} e^{-\beta \epsilon_{e3}} + \dots$$

- Valores de energia típicos de estados eletrônicos são da ordem de 10.000 cm^{-1} , portanto:

$$\beta \epsilon_{ele} \approx \frac{10000 \text{ cm}^{-1}}{0,6950 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}} \frac{1}{T} \approx \frac{10^4 \text{ K}}{T}$$

- Se $T = 1000 \text{ K}$; $\beta \epsilon_{ele} \sim 10$ e $e^{-10} \sim 10^{-5} \rightarrow$ só o 1º termo da função de partição é significativamente diferente de zero*

*exceção halogênios

TABLE 18.1
Some atomic energy levels.^a

Atom	Electron configuration	Term symbol	Degeneracy $g_e = 2J + 1$	energy/cm ⁻¹
H	1s	$^2S_{1/2}$	2	0.
	2p	$^2P_{1/2}$	2	82 258.907
	2s	$^2S_{1/2}$	2	82 258.942
	2p	$^2P_{3/2}$	4	82 259.272
He	1s ²	1S_0	1	0.
	1s2s	3S_1	3	159 850.318
		1S_0	1	166 271.70
Li	1s ² 2s	$^2S_{1/2}$	2	0.
	1s ² 2p	$^2P_{1/2}$	2	14 903.66
		$^2P_{3/2}$	4	14 904.00
	1s ² 3s	$^2S_{1/2}$	2	27 206.12
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	$^2P_{3/2}$	4	0.
		$^2P_{1/2}$	2	404.0
	1s ² 2s ² 2p ⁴ 3s	$^4P_{5/2}$	6	102 406.50
		$^4P_{3/2}$	4	102 681.24
		$^4P_{1/2}$	2	102 841.20
		$^2P_{3/2}$	4	104 731.86
		$^2P_{1/2}$	2	105 057.10

$$2S+1 L_J$$

Números quânticos

L → momento angular orbital

S → de spin

J → angular total

- Vamos calcular a fração de átomos de He no 1º estado excitado a 300 K.

$$f_2 = \frac{g_{e2} e^{-\beta \varepsilon_{e2}}}{q_{ele}} = \frac{g_{e2} e^{-\beta \varepsilon_{e2}}}{g_{e1} + g_{e2} e^{-\beta \varepsilon_{e2}} + \dots} = \frac{3e^{-770}}{1 + 3e^{-770}} \approx 10^{-334}$$

- Em T=3000 K, $f \sim 10^{-33}$

EXERCÍCIO

Calcule a fração de átomos de flúor no primeiro estado excitado a 300 K, 1000 K e 2000 K.

- Com estes exemplos, notamos que para a maior parte dos átomos e moléculas, apenas os primeiros 2 termos da função de partição eletrônica são significativos
- Resumindo, para um gás monoatômico ideal:

$$Q(N, V, T) = \frac{(q_{trans} q_{ele})^N}{N!}$$

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_{ele}(T) = g_{e1} + g_{e2} e^{-\beta \epsilon_{e2}} + \dots$$

- Conhecendo estas funções, podemos calcular algumas propriedades:

1. ENERGIA MÉDIA

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N g_{e2} \varepsilon_{e2} e^{-\beta \varepsilon_{e2}}}{q_{ele}} + \dots$$

2. CAPACIDADE CALORÍFICA MOLAR A VOLUME CONSTANTE

$$\bar{C}_V = \left(\frac{d\bar{U}}{dT} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} R$$

3. PRESSÃO

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = N k_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = N k_B T \left[\frac{\partial}{\partial V} (\ln V + \text{outros}) \right] = \frac{N k_B T}{V}$$

E para moléculas diatômicas?

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{trans} + \mathcal{E}_{rot} + \mathcal{E}_{vib} + \mathcal{E}_{ele}$$

Função de partição do sistema

$$Q(N, V, T) = \frac{(q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{ele})^N}{N!}$$

Função de partição translacional

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi(m_1 + m_2)k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

- *Para tratarmos das funções de partição rotacional, vibracional e eletrônica devemos escolher a referência (zero de energia)*

Rotacional (J=0)

Vibracional

Estado fundamental ($v=0$)

Poço da curva E_{pot}
internuclear

Portanto,

$$q_{ele}(T) = g_{e1} e^{D_e/k_B T} + g_{e2} e^{-\varepsilon_{e2}/k_B T}$$

Molecule	Electronic state	Θ_{vib}/K	Θ_{rot}/K	$D_0/kJ \cdot mol^{-1}$	$D_e/kJ \cdot mol^{-1}$
H ₂	¹ Σ _g ⁺	6332	85.3	432.1	457.6
D ₂	¹ Σ _g ⁺	4394	42.7	435.6	453.9
Cl ₂	¹ Σ _g ⁺	805	0.351	239.2	242.3
Br ₂	¹ Σ _g ⁺	463	0.116	190.1	191.9
I ₂	¹ Σ _g ⁺	308	0.0537	148.8	150.3
O ₂	³ Σ _g ⁻	2256	2.07	493.6	503.0
N ₂	¹ Σ _g ⁺	3374	2.88	941.6	953.0
CO	¹ Σ ⁺	3103	2.77	1070	1085
NO	² Π _{1/2}	2719	2.39	626.8	638.1
HCl	¹ Σ ⁺	4227	15.02	427.8	445.2
HBr	¹ Σ ⁺	3787	12.02	362.6	377.7
HI	¹ Σ ⁺	3266	9.25	294.7	308.6
Na ₂	¹ Σ _g ⁺	229	0.221	71.1	72.1
K ₂	¹ Σ _g ⁺	133	0.081	53.5	54.1

Handwritten notes:
 A bracket groups the rows for O₂, N₂, and CO. Next to it, the text "memor a nota" is written vertically. Below this, "na nota" is written horizontally. To the right of the CO row, "taoaoas" is written horizontally.

A maior parte das moléculas esta no nível fundamental vibracional em temperatura ambiente

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \rightarrow \quad \text{Energia vibracional (v=0,1,2,...)}$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}}{2\pi}$$

- A função de partição vibracional pode ser escrita como:

$$q_{vib} = \sum_v e^{-\beta \varepsilon_v} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu} = e^{-\beta h \nu / 2} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta h \nu v}$$

- Sendo:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad \text{com} \quad x = e^{-\beta h \nu} < 1$$

- Podemos escrever:
$$\sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\beta h \nu} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(e^{-\beta h \nu} \right)^{\nu} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu}}$$

- E a função de partição torna-se:

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}} \quad \text{ou} \quad q_{vib}(T) = \frac{e^{-\Theta_{vib} / 2T}}{1 - e^{-\Theta_{vib} / T}}$$

- Onde:

$$\Theta_{vib} = \frac{h \nu}{k_B} \quad \Rightarrow \quad \text{Temperatura vibracional}$$

Exercício: Mostre que Θ_{vib} tem unidades de temperatura

- Podemos calcular a energia vibracional média a partir da função de partição:

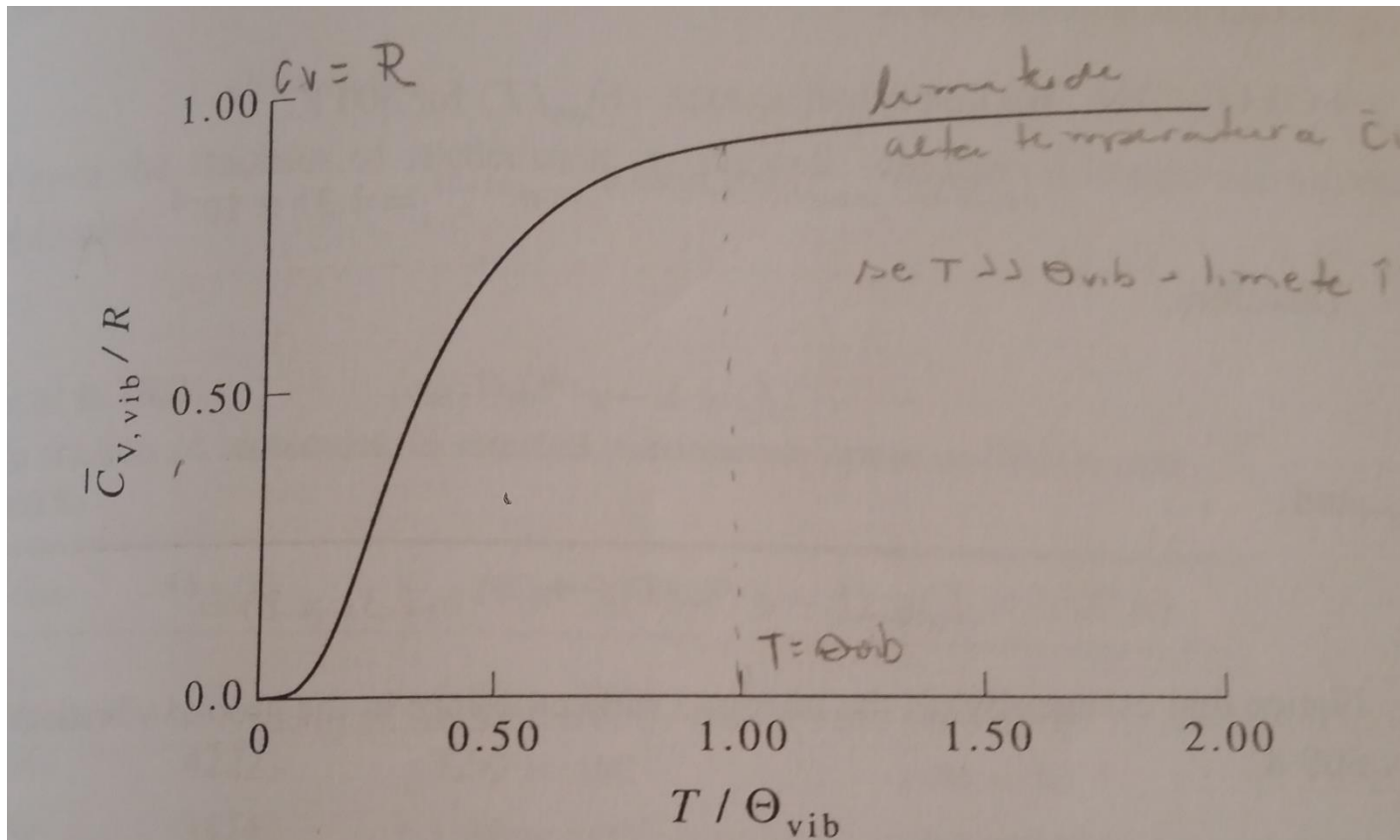
$$\langle E_{vib} \rangle = Nk_B T^2 \frac{d \ln q_{vib}}{dT} = Nk_B \left(\frac{\Theta_{vib}}{2} + \frac{\Theta_{vib}}{e^{\Theta_{vib}/T} - 1} \right)$$

TABLE 18.3
The fraction of molecules in excited vibrational states at 300 K and 1000 K.

Gas	Θ_{vib}/K	$f_{v>0} (T = 300 \text{ K})$	$f_{v>0} (T = 1000 \text{ K})$
H ₂	6215	1.01×10^{-9}	2.00×10^{-3}
HCl	4227	7.59×10^{-7}	1.46×10^{-2}
N ₂	3374	1.30×10^{-5}	3.43×10^{-2}
CO	3103	3.22×10^{-5}	4.49×10^{-2}
Cl ₂	805	6.82×10^{-2}	4.47×10^{-1}
I ₂	308	3.58×10^{-1}	7.35×10^{-1}

- A contribuição vibracional para a capacidade calorífica é:

$$\bar{C}_{V,vib} = \frac{d\langle E_{vib} \rangle}{dT} = R \left(\frac{\Theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta_{vib}/T}}{\left(1 - e^{-\Theta_{vib}/T} \right)^2}$$



Exemplo: Calcule a contribuição vibracional para a capacidade calorífica molar do $N_2(g)$ a 1000 K. O valor experimental é $3,43 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$$\bar{C}_{V,vib} = R \left(\frac{\Theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta_{vib}/T}}{(1 - e^{-\Theta_{vib}/T})^2} = 8.314 J.K^{-1}.mol^{-1} (3,374)^2 \frac{e^{-3,374}}{(1 - e^{-3,374})} = 3,48 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

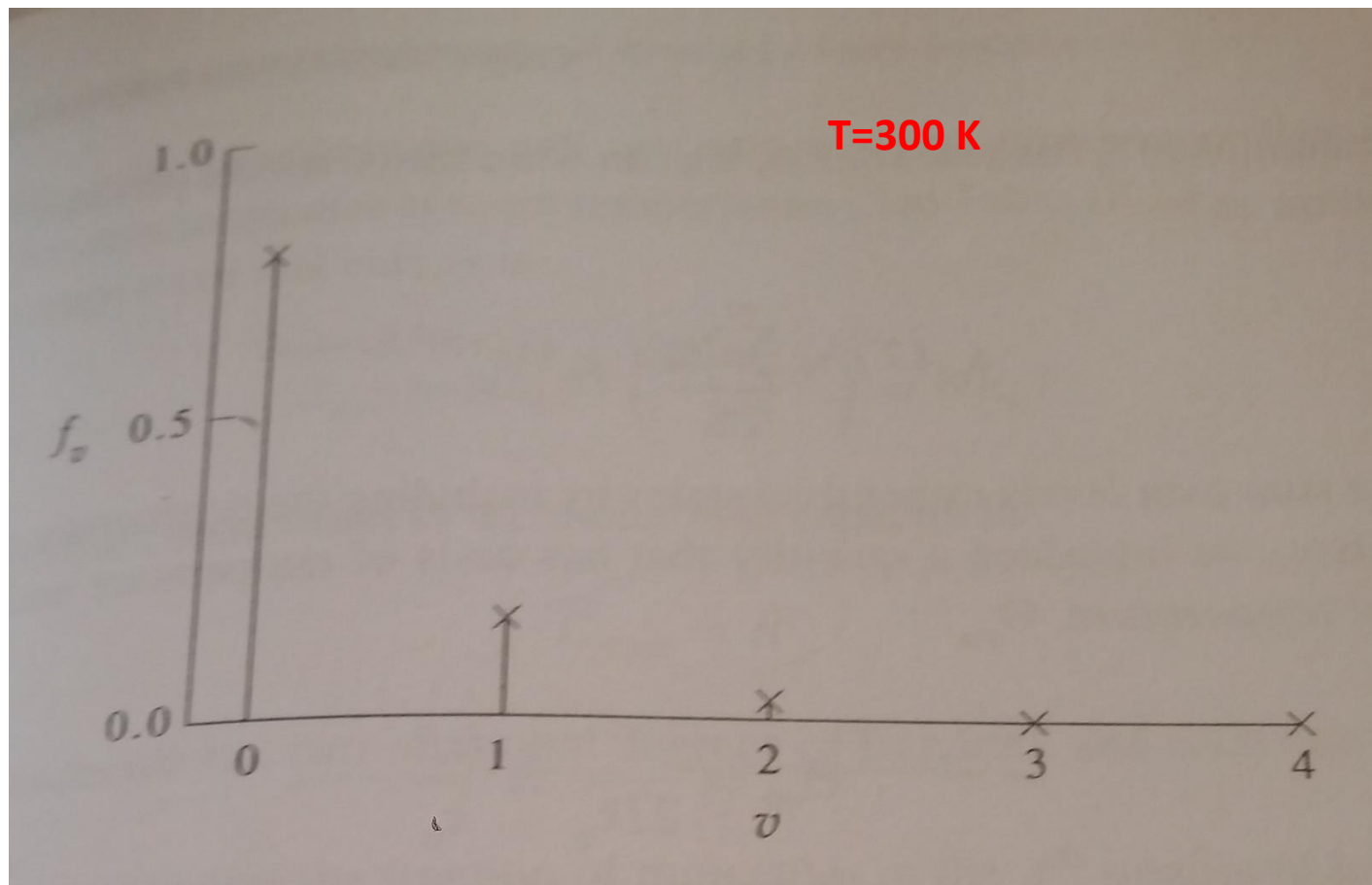
- *Qual a fração de moléculas em cada estado vibracional?*

$$f_v = \frac{e^{-\beta h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right)}}{q_{vib}} = \left(1 - e^{-\beta h \nu} \right) e^{-\beta h \nu v} = \left(1 - e^{-\Theta_{vib}/T} \right) e^{-v \Theta_{vib}/T}$$

- Exercício: Calcule a fração de moléculas de $N_2(g)$ em $v=0$ e $v=1$ a 300 K.

- Por que para Br_2 os estados excitados são facilmente populados?

⊕ vib pequeno devido à baixa constante de força e alta massa molecular



A maior parte das moléculas ocupam estados rotacionais excitados em temperaturas ordinárias

Níveis energéticos para um rotor rígido

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad J=0,1,2\dots$$

Degenerescência $g_J = 2J + 1$

- *E a função de partição rotacional pode ser escrita como:* $q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}}$

A temperatura rotacional é definida por: $\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = \frac{hB}{k_B}$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

- E podemos escrever a função de partição rotacional como:

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

Molecule	Electronic state	Θ_{vib}/K	Θ_{rot}/K	$D_0/kJ \cdot mol^{-1}$	$D_e/kJ \cdot mol^{-1}$
H ₂	¹ Σ _g ⁺	6332	85.3	432.1	457.6
D ₂	¹ Σ _g ⁺	4394	42.7	435.6	453.9
Cl ₂	¹ Σ _g ⁺	805	0.351	239.2	242.3
Br ₂	¹ Σ _g ⁺	463	0.116	190.1	191.9
I ₂	¹ Σ _g ⁺	308	0.0537	148.8	150.3
O ₂	³ Σ _g ⁻	2256	2.07	493.6	503.0
N ₂	¹ Σ _g ⁺	3374	2.88	941.6	953.0
CO	¹ Σ ⁺	3103	2.77	1070	1085
NO	² Π _{1/2}	2719	2.39	626.8	638.1
HCl	¹ Σ ⁺	4227	15.02	427.8	445.2
HBr	¹ Σ ⁺	3787	12.02	362.6	377.7
HI	¹ Σ ⁺	3266	9.25	294.7	308.6
Na ₂	¹ Σ _g ⁺	229	0.221	71.1	72.1
K ₂	¹ Σ _g ⁺	133	0.081	53.5	54.1

Handwritten notes in the table:
 A bracket groups the rows for I₂, O₂, N₂, and CO. Next to it, the text "nívni rotacion" is written vertically. To the right of the table, the text "nívni rotacion" is written horizontally.

- O somatório da função de partição pode ser substituído por uma integral, uma vez que Θ_{rot}/T é pequeno

$$q_{rot} = \int_0^{\infty} (2J + 1) e^{-\Theta_{rot} J(J+1)/T} dJ$$

- Se chamarmos $x = J(J+1)$, $dx = (2J+1)dJ$ e q_{rot} torna-se:

$$q_{rot} = \int_0^{\infty} e^{-\Theta_{rot} x/T} dx = \frac{T}{\Theta_{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

- E energia média rotacional é:

$$\langle E_{vib} \rangle = N k_B T^2 \frac{d \ln q_{rot}}{dT} = N k_B T$$

- E a contribuição rotacional para a capacidade calorífica molar :

$$\bar{C}_{V,vib} = \frac{d \langle E_{vib} \rangle}{dT} = R$$

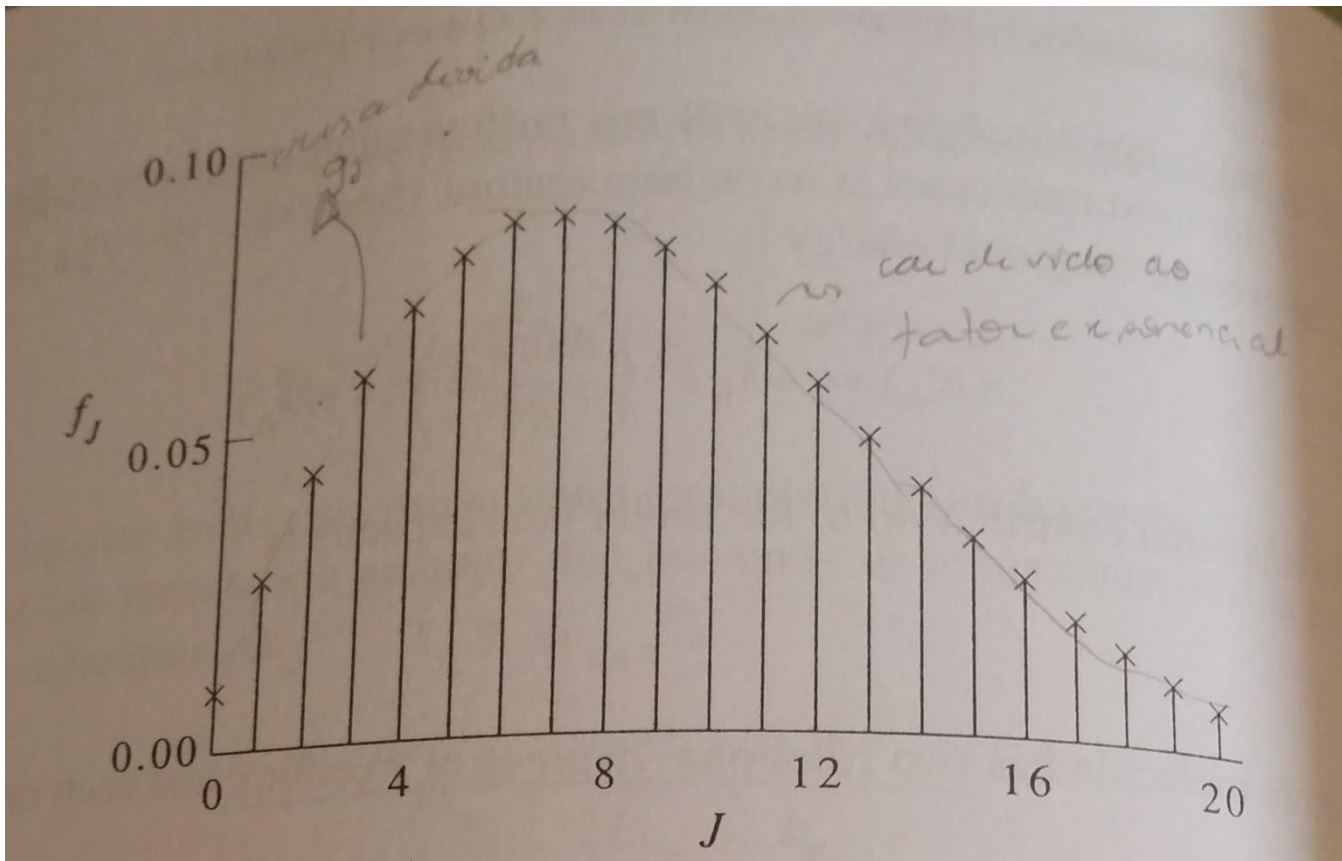
- Podemos calcular a fração de moléculas no J-ésimo nível rotacional:

$$f_J = \frac{(2J + 1)e^{-\Theta_{rot}J(J+1)/T}}{q_{rot}} = (2J + 1) \left(\frac{\Theta_{rot}}{T} \right) e^{-\Theta_{rot}J(J+1)/T}$$

- Exemplo: Calcule a população dos primeiros níveis rotacionais para CO a 300 K ($\Theta_{rot}=2,77$ K)

$$\Theta_{rot}/T=0,00923 \quad f_J = (2J + 1) \cdot 0,00923 x e^{-0,00923J(J+1)}$$

J	fj
0	0,00923
2	0,0437
4	0,0691
6	0,0814
8	0,0807
10	0,0702
12	0,0547
16	0,0247



O valor de J mais provável pode ser encontrado igualando-se a derivada de f_J a zero

$$J_{mp} \approx \left(\frac{T}{2\Theta_{rot}} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \quad \rightarrow \quad \text{Calcule para CO}$$