

Aula 22 Distribuição de Boltzmann para Sistemas Quânticos (3)

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 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ 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 $0,8 \text{ \AA}$ entre os átomos e vibra com uma frequência de $1,32 \times 10^{14} \text{ Hz}$, 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.

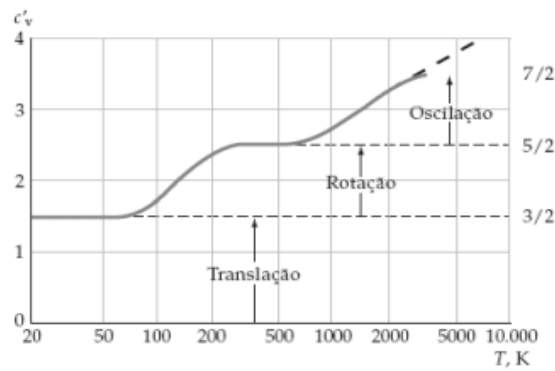
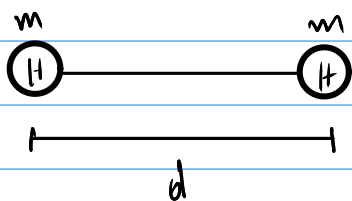


FIGURA 18-17 Dependência com a temperatura da capacidade térmica molar do H_2 . (A curva é qualitativa nas regiões onde c_v está variando.) Noventa e cinco por cento das moléculas de H_2 são dissociadas em hidrogênio atômico a 5000 K.

Resolução:

a) A molécula de H_2 tem a seguinte geometria:



O momento de inércia é dado por:

$$I = \int x^2 dm \rightarrow \sum_i m_i x_i^2 = m \left(-\frac{d}{2}\right)^2 + m \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 2m \frac{d^2}{4} = m \frac{d^2}{2}$$

Assim, os níveis de energia rotacionais ficam:

$$E_l = \frac{h^2}{2I} l(l+1) = \epsilon_r l(l+1)$$

$$\epsilon_r = \frac{h^2}{2I} = \frac{h^2}{(2\pi)^2 2m \frac{d^2}{2}} = \frac{h^2}{4\pi^2 m d^2}$$

Substituindo os valores dados, fica:

$$\epsilon_r \approx 1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

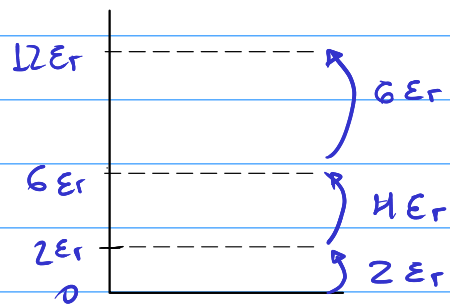
Os 4 níveis mais baixos são $l=0,1,2,3$:

$$E_0 = \epsilon_r \cdot 0 = 0$$

$$E_1 = \epsilon_r \cdot 1(1+1) = 2\epsilon_r = 2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$E_2 = \epsilon_r \cdot 2(2+1) = 6\epsilon_r = 6 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$E_3 = \epsilon_r \cdot 3(3+1) = 12\epsilon_r = 12 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$



b) O menor valor de energia térmica para o H_2 mudar de nível rotacional é $k_B T = 2\epsilon_r$, ou seja, a energia necessária para ocupar o nível de energia E_1 . A temperatura para isso é:

$$T = \frac{2\epsilon_r}{k_B} = \frac{2 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \approx 150 \text{ K}$$

c) Para os níveis de vibração, temos

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

Então:

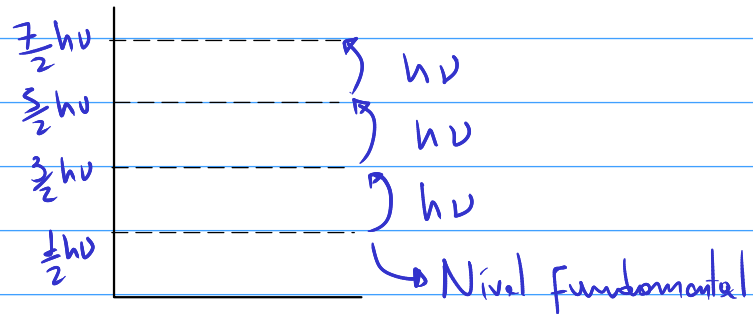
$$\text{Para o } H_2, h\nu = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 1,32 \cdot 10^{14} \\ = 8,74 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$E_0 = \left(0 + \frac{1}{2}\right) h\nu = \frac{1}{2} h\nu$$

$$E_1 = \left(1 + \frac{1}{2}\right) h\nu = \frac{3}{2} h\nu$$

$$E_2 = \left(2 + \frac{1}{2}\right) h\nu = \frac{5}{2} h\nu$$

$$E_3 = \left(3 + \frac{1}{2}\right) h\nu = \frac{7}{2} h\nu$$



d) Como a separação entre os níveis tem o mesmo valor de energia, a energia térmica mínima de $k_B T = h\nu$ seria suficiente para promover qualquer salto entre os níveis. A temperatura para isso seria:

$$T = \frac{h\nu}{k_B} = \frac{8,74 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \approx 6330 \text{ K}$$

Assim, à temperatura ambiente ($T \sim 300$), é possível considerar a ligação covalente $H-H$ como rígida.