

Mecânica Estatística - IFUSP - 28/08/2017
terceira série de exercícios

“We consider especially ensembles of systems in which the index (or logarithm) of probability of phase is a linear function of energy. The distribution, on account of its unique importance in the theory of statistical equilibrium, I have ventured to call *canonical*, and the divisor of the energy, the *modulus* of the distribution. The moduli of ensembles have properties analogous to temperature, in that equality of the moduli is a condition of equilibrium with respect to exchange of energy, when such exchange is made possible.”

J. W. Gibbs, “Elementary Principles In Statistical Mechanics: Developed With Especial Reference To The Rational Foundation Of Thermodynamics”, Scribner’s, New York, 1902.

1- As vibrações elásticas de um sólido podem ser representadas por um conjunto de osciladores localizados nos sítios de uma rede cristalina. Em primeira aproximação é razoável supor que esses osciladores sejam harmônicos e independentes (não interagentes), e que estejam oscilando com a mesma frequência. Vamos então representar um sólido clássico por um sistema de $3N$ osciladores harmônicos unidimensionais, não interagentes, localizados nos sítios de uma rede. O hamiltoniano desse sistema é dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k q_j^2 \right),$$

em que m é a massa e k é a constante elástica de cada oscilador. Note que para representar um sólido real, em três dimensões, devemos considerar três osciladores independentes em cada sítio, ao logo das três direções cartesianas.

(a) Supondo que o sistema esteja em contato com um reservatório térmico a temperatura T , obtenha uma expressão para a função canônica de partição $Z = Z(\beta)$, em que $\beta = 1/(k_B T)$.

(b) Obtenha os valores esperados $\langle \mathcal{H} \rangle$ e $\langle \mathcal{H}^2 \rangle$. Obtenha também o desvio quadrático médio relativo,

$$\frac{\sigma_H}{\langle \mathcal{H} \rangle} = \frac{\sqrt{\langle (H - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle}}{\langle \mathcal{H} \rangle}.$$

(c) Qual a expressão da energia interna $u = u(T)$ por átomo (isto é, por sítio da rede cristalina)? Qual a expressão da entropia $s = s(T)$ e do calor específico $c = c(T)$ por sítio da rede cristalina? Compare com os resultados obtidos no contexto do ensemble microcanônico (na série anterior de exercícios).

2- Considere agora a versão quântica do modelo anterior, de acordo com a proposta original de Einstein. Os níveis de energia da cada um dos $3N$ osciladores são dados por

$$\epsilon_n = \hbar\omega_0 n,$$

em que n é um número inteiro ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) e ω_0 é uma frequência angular fundamental. Note que não estamos incluindo o “termo de ponto zero”.

(i) Obtenha a energia interna u por átomo do cristal em função da temperatura T . Esboce um gráfico de u contra $k_B T / \hbar\omega_0$. Qual a expressão de u no limite clássico ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$)?

(ii) Obtenha a entropia por átomo em função da temperatura. Esboce um gráfico da entropia contra a temperatura. Qual a expressão da entropia no limite clássico?

(iii) Obtenha uma expressão para o calor específico a volume constante c_V . A baixas temperaturas ($k_B T \ll \Theta_E$), mostre que

$$c_V \rightarrow 3k_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right),$$

em que $\Theta_E = \hbar\omega_0/k_B$ é a “temperatura de Einstein”.

(iv) No limite de altas temperaturas ($T \gg \Theta_E$), mostre que o calor específico obedece a lei de Dulong-Petit,

$$c_V \rightarrow 3k_B.$$

(v) Na tabela abaixo, damos um extrato dos dados usados originalmente pelo próprio Einstein (calor específico molar a pressão constante de cristais de diamante em função da temperatura) no seu trabalho de 1906. Einstein extraiu esses valores da tabela famosa de Landolt-Bornstein. Faça um ajuste desses dados com a teoria de Einstein. Qual seria o valor da temperatura de Einstein?

$T (K)$	$c_p (cal/mol \times K)$
222.4	0.762
283.7	1.354
331.3	1.838
358.5	2.118
413.0	2.661
520.0	3.631
1079.7	5.387

3- Considere um modelo de N íons magnéticos de spin 1, localizados nos sítios de uma cadeia (rede unidimensional). O sistema é dado pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1,3,5,\dots} S_j S_{j+1} + D \sum_{j=1,2,3,\dots} S_j^2,$$

em que $J > 0$ e $D > 0$ são parâmetros positivos, e as “variáveis de spin” S_j podem assumir os valores -1 , 0 , ou $+1$. Note que a primeira soma é sobre valores pares, e a segunda soma é sobre todos os valores de j (isto é, sobre todos os N sítios da rede).

(i) Obtenha a função de partição canônica $Z(\beta)$ associada a este sistema.

(ii) No contexto do ensemble canônico, obtenha uma expressão para o valor esperado do hamiltoniano de spin, $\langle \mathcal{H} \rangle$, que é muitas vezes confundido com a própria energia interna do sistema.

(iii) Obtenha uma expressão para a entropia por spin, $s = s(T)$.

(iv) Esboce gráficos de $\langle \mathcal{H} \rangle / N$ e da entropia s , em unidades convenientes, em função da temperatura $k_B T / J$. Indique claramente o comportamento dessas grandezas nos limites $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$.

(v) Calcule o valor esperado do “momento de quadrupolo”,

$$Q = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N S_i^2 \right\rangle,$$

Esboce um gráfico de Q contra $k_B T / J$.

4- No regime ultra-relativístico, um sistema de N partículas clássicas é caracterizado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N c |\vec{p}_i|,$$

em que c é a velocidade da luz. Suponha que o sistema esteja dentro de recipiente de volume V , a uma temperatura T .

(a) Obtenha a função canônica de partição desse sistema. Obtenha a energia interna por partícula como função da temperatura e do volume específico. Escreva uma equação de estado para a pressão.

(b) Como funciona nesse caso o “teorema da equipartição da energia”?

(c) Esboce um gráfico do calor específico a volume constante contra a temperatura.

5- Um sistema de N osciladores unidimensionais localizados, a uma dada temperatura T , é definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} p_i^2 + V(q_i) \right],$$

em que

$$V(q) = \begin{cases} \frac{1}{2}m\omega^2 q^2; & \text{para } q > 0, \\ \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 + \epsilon; & \text{para } q < 0, \end{cases}$$

com $\epsilon > 0$.

(i) Obtenha a função de partição canônica desse sistema clássico. Calcule a energia interna por oscilador, $u = u(T)$. Qual a forma de $u(T)$ nos limites $\epsilon \rightarrow 0$ e $\epsilon \rightarrow \infty$?

(ii) Considere agora o análogo quântico desse modelo no limite $\epsilon \rightarrow \infty$. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição. Qual a energia interna por oscilador desse análogo quântico (no limite $\epsilon \rightarrow \infty$)?

6- A equação de estado para as substâncias gasosas a baixas densidades é muitas vezes escrita na forma de uma “expansão de virial”,

$$\frac{p}{RT} = \rho + B\rho^2 + C\rho^3 + \dots,$$

em que p é a pressão, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, ρ é a densidade molar (número de moles por volume), e os coeficientes B , C , ... são funções da temperatura (e podem ser encontrados em tabelas de dados para os diversos gases).

(i) Utilizando a equação de van der Waals,

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT,$$

em que v é o volume molar ($v = 1/\rho$), encontre as expressões dos coeficientes B , C , ..., em função da temperatura e dos parâmetros de van der Waals, a e b .

(ii) Suponha agora que a equação de estado de determinado gás seja bem representada pelos dois primeiros termos da expansão de virial,

$$\frac{p}{RT} = \rho + B\rho^2,$$

em que o coeficiente $B = B(T)$ é dado em termos dos parâmetros de van der Waals (como foi obtido no item anterior). Obtenha a temperatura de Boyle, correspondente a $B(T) = 0$, e a temperatura de inversão do processo de Joule-Thomson.

7- A equação de estado para o nitrogênio gasoso a baixas densidades pode ser escrita na forma

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B(T) \frac{1}{v},$$

em que v é o volume molar, R é a constante universal dos gases, e o “segundo coeficiente de virial” $B(T)$ é uma função apenas da temperatura. Na tabela abaixo estão alguns dados experimentais para $B(T)$ em função da temperatura (verifique esses dados em alguma "fonte confiável").

T (K)	B (cm ³ /mol)
100	-160,0
273	-10,5
373	6,2
600	21,7

Suponha que o potencial intermolecular do nitrogênio gasoso seja dado por

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & 0 < r < a, \\ -\epsilon \left(\frac{a}{r}\right)^6, & r > a, \end{cases}$$

em que a e ϵ são constantes positivas. Faça um esboço de $\varphi(r)$ contra r . Note que estamos adotando uma forma truncada do potencial de Lennard-Jones, retendo apenas o “termo de van der Waals”. Supondo que o nitrogênio gasoso a temperaturas suficientemente altas (e densidades suficientemente baixas) seja bem representado por um gás clássico de moléculas pontuais, com $\beta\epsilon$ suficientemente pequeno na região de temperaturas que está sendo

considerada, mostre que o segundo coeficiente de virial pode ser escrito na forma

$$B = B(T) = C - \frac{D}{T},$$

em que C e D são constantes. Obtenha expressões para C e D em termos dos parâmetros a e ϵ do potencial intermolecular.

Utilize os dados experimentais dessa questão para determinar os melhores valores dos parâmetros a e ϵ , e conferir a ordem de grandeza de $\beta\epsilon$.

8- As configurações microscópicas de um “gás de rede” com V células são caracterizadas pelo conjunto de variáveis de ocupação $\{t_i = 0, 1; i = 1, \dots, V\}$. Cada célula i pode estar vazia ($t_i = 0$) ou ocupada por uma única partícula ($t_i = 1$). A energia de uma configuração microscópica $\{t_i\}$ é dada por

$$\mathcal{H}(\{t_i\}) = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j,$$

com $\epsilon > 0$. A notação (i, j) indica que a soma deve ser feita sobre pares de células vizinhas, simulando as interações atrativas de curto alcance de um potencial intermolecular.

No ensemble canônico, a uma temperatura T , na presença de N partículas, com $N \leq V$, podemos escrever a função de partição

$$Z_N = Z(T, V, N) = \sum_{\{t_i\}, N = \sum_{i=1}^V t_i} \exp \left[\beta\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right],$$

em que a soma sobre configurações está sujeita à restrição $N = \sum_{i=1}^V t_i$. Esse é um problema difícil, mas que pode ser resolvido em algumas circunstâncias (por exemplo, é possível obter uma solução exata no caso de uma rede unidimensional, que pode ter pouco interesse sob o ponto de vista físico, mas que é muito interessante matematicamente).

Por enquanto, vamos considerar outro modelo, na linha do “tratamento de campo médio” do trabalho original de van der Waals. A ideia consiste em deformar o hamiltoniano, introduzindo interações (de longo alcance) entre todos os pares de partículas. Dessa forma escrevemos

$$\mathcal{H} \implies \mathcal{H}_{vdw} = -\frac{\epsilon}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N t_i t_j = -\frac{\epsilon}{2V} \left(\sum_{j=1}^N t_j \right)^2 \propto V \rho^2,$$

em que a energia por célula é proporcional ao quadrado da densidade (de acordo com o raciocínio original de van der Waals).

Obtenha a função canônica de partição desse “gás de rede de van der Waals”,

$$Z_{vdw} = \sum_{\{t_i\}, N = \sum_{i=1}^V t_i} \exp \left[\frac{\beta \epsilon}{2V} \left(\sum_{i=1}^V t_i \right)^2 \right].$$

Escreva uma expressão para a energia livre e obtenha o análogo da equação de van der Waals. Quais as dificuldades com essa forma de energia livre? Esboce um gráfico da pressão contra a densidade (p contra $\rho = N/V$ para diversos valores de T). Esboce um gráfico do potencial químico μ contra a densidade ρ .

9- Desprezando o movimento vibracional, uma molécula diatômica pode ser tratada como um rotor rígido tridimensional. O hamiltoniano \mathcal{H}_m dessa molécula pode ser escrito na forma de um termo translacional \mathcal{H}_{tr} somado com um termo rotacional \mathcal{H}_{rot} (isto é, $\mathcal{H}_m = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{rot}$). Considere um sistema de N moléculas dessa natureza, muito fracamente interagentes, dentro de um recipiente de volume V , a uma dada temperatura T .

(i) Obtenha uma expressão para \mathcal{H}_{rot} em coordenadas esféricas. Mostre que a função canônica de partição deste sistema se fatoriza. Obtenha a contribuição do termo rotacional para a função de partição. Obtenha uma expressão para o calor específico a volume constante.

(ii) Suponha agora que cada molécula possua um momento de dipolo elétrico permanente $\vec{\mu}$ e que o sistema se encontre na presença de um campo elétrico externo \vec{E} (com o dipolo $\vec{\mu}$ dirigido ao longo do eixo do rotor). Como se modifica a parte rotacional do hamiltoniano? Obtenha uma expressão para a polarização por molécula em função do campo e da temperatura. Calcule a suscetibilidade elétrica do sistema. Qual a relação dos seus resultados com a teoria de Langevin do paramagnetismo?