

Mecânica Estatística – 4302401

Lista de exercícios 4

Primeiro semestre de 2023

1. As superfícies de recipientes reais não são inertes como em nossas idealizações. Mesmo quando limpas e polidas, elas possuem sítios de adsorção que podem aprisionar temporariamente moléculas de um gás, em virtude de interações entre essas moléculas e os átomos na superfície. Esse processo, que não envolve um número fixo de moléculas adsorvidas na superfície, altera as propriedades aparentes do gás e deve ser levado em conta na interpretação de resultados experimentais.

- (a) Suponha que haja M sítios de adsorção, cada um dos quais pode adsorver no máximo uma molécula por vez, e que a energia de uma molécula adsorvida corresponda a $-\epsilon$, comparada a uma energia nula associada a um sítio de adsorção vazio. Mostre que a grande função de partição correspondente é

$$\Xi(\beta, z) = \left(1 + ze^{\beta\epsilon}\right)^M,$$

sendo $z = e^{\beta\mu}$ a fugacidade. Dica: analogamente ao que foi feito no caso dos gases quânticos, utilize uma representação em termos dos números de ocupação dos sítios de adsorção.

- (b) Mostre que o número médio de moléculas adsorvidas é dado por

$$N_a = \frac{ze^{\beta\epsilon}}{1 + ze^{\beta\epsilon}}M.$$

- (c) No equilíbrio, a temperatura T e o potencial químico μ das moléculas adsorvidas são iguais àqueles do gás no interior do recipiente. Supondo que esse gás seja ideal, monoatômico e clássico, mostre que a fugacidade pode ser escrita como

$$z = \frac{\rho_g}{\gamma(k_B T)^{3/2}}, \quad \gamma = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2},$$

em que ρ_g é a concentração de moléculas do gás, ou seja, o número de moléculas do gás por unidade de volume, e m é a massa de uma molécula.

- (d) Em seguida, mostre que o número de moléculas adsorvidas depende da temperatura e da pressão do gás segundo

$$N_a = \frac{\rho_g}{\rho_g + \gamma (k_B T)^{3/2} e^{-\beta\epsilon}} M.$$

Para uma concentração ρ_g fixa, discuta o comportamento da fração de sítios de adsorção ocupados, N_a/M , nos limites de baixas e de altas temperaturas.

- (e) Suponha agora que a superfície em questão corresponda às paredes internas de um recipiente de volume V contendo ao todo N moléculas, incluindo tanto aquelas adsorvidas quanto aquelas no gás. Mostre que a pressão no gás é dada por

$$p = \frac{N_g k_B T}{V},$$

sendo N_g o número de moléculas no gás, dado por

$$N_g = \frac{(N - N_T - M) + \sqrt{(N - N_T - M)^2 + 4NN_T}}{2},$$

com

$$N_T = \gamma V (k_B T)^{3/2} e^{-\beta\epsilon}.$$

Mostre que os limites de baixas e de altas temperaturas da pressão são

$$p_0 = \max \left[0, \frac{(N - M)}{V} k_B T \right]$$

e

$$p_\infty = \frac{N k_B T}{V}.$$

Perceba que, a depender do número de sítios de adsorção, a diminuição da pressão em baixas temperaturas pode ser muito significativa.

- (f) Para ter uma ideia quantitativa dos efeitos da adsorção sobre a pressão do gás, considere uma amostra rarefeita de argônio contendo 2×10^{12} moléculas confinadas em um caixa cúbica com volume de 1 cm^3 . As paredes internas dessa caixa estão cobertas de sítios de adsorção, cada um dos quais tem uma área de $4 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, com uma energia de ligação de $(200 \text{ K}) k_B$, ou seja, $\epsilon = (200 \text{ K}) k_B$. Faça gráficos do número de moléculas adsorvidas e da pressão em função da temperatura, entre 1 K e 30 K. Em uma temperatura de 8 K, qual é a razão entre a pressão e aquela que seria obtida se não houvesse qualquer molécula adsorvida?
2. Considere um gás ideal clássico de partículas indistinguíveis confinadas em uma caixa unidimensional de comprimento L . As partículas são ultrarrelativísticas e sua energia

é $E = c|p|$, sendo c a velocidade da luz e p o momento linear da partícula, com $p \in (-\infty, \infty)$. O sistema está em equilíbrio com um reservatório térmico e de partículas com temperatura T e fugacidade $z = e^{\beta\mu}$, sendo $\beta = 1/k_B T$, μ o potencial químico e k_B a constante de Boltzmann. Se h é a constante de Planck, a função de grande partição Ξ do sistema é tal que

- (a) $\ln \Xi = \frac{2zL}{\beta hc}$;
- (b) $\ln \Xi = \frac{2zL}{\beta c}$;
- (c) $\ln \Xi = \frac{z\beta L}{hc}$;
- (d) $\ln \Xi = \frac{L}{\beta z hc}$;
- (e) $\ln \Xi = \frac{2z}{\beta hcL}$.

3. (Salinas, modificado) Um sistema de N partículas clássicas ultrarrelativísticas, contidas em um recipiente de volume V e a uma temperatura T , é definido pela hamiltoniana

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

em que a constante c é positiva.

- (a) Mostre que a função de partição canônica do sistema é

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \left[\frac{8\pi V}{(\beta c)^3} \right]^N.$$

- (b) Calcule a entropia por partícula como função da temperatura e do volume específico $v = V/N$.
 - (c) Determine o calor específico a volume constante. Seu resultado concorda com o teorema da equipartição? Discuta.
 - (d) Mostre que a pressão desse gás é igual à que se obtém no caso de um gás ideal não relativístico.
4. Considere um “gás de rede” interagente, em que um certo volume é discretizado em V células, cada uma das quais pode ser ocupada por no máximo duas partículas. A energia associada a uma célula vazia é $\epsilon_0 = 0$, a energia associada a uma célula ocupada por uma só partícula é $\epsilon_1 = 0$, mas a energia associada à dupla ocupação de uma célula é $\epsilon_2 = \delta > 0$. O sistema é mantido a uma temperatura fixa T e a uma

fugacidade fixa $z = e^{\beta\mu}$, em que $\beta = 1/k_B T$ e μ é o potencial químico. Calcule o número médio de partículas e a energia interna média do sistema em função de V , δ , T e z . Dica: resolva o problema caracterizando os microestados pelos números de ocupação possíveis de cada célula, de modo que a grande função de partição se torne

$$\Xi = \sum_{\{n_j\}} z^{\sum_j n_j} e^{-\beta E\{n_j\}},$$

sendo $n_j = \{0, 1, 2\}$ o número de partículas na j -ésima célula, $\{n_j\}$ o conjunto dos números de ocupação de todas as células e $E\{n_j\}$ a energia do sistema associada a esse conjunto.

5. A diferença entre o comportamento de um gás de moléculas diatômicas e aquele de um gás de moléculas monoatômicas deve-se parcialmente à energia rotacional das moléculas diatômicas. Essa energia é dada por $E_{\text{rot}} = J\ell(\ell + 1)$, sendo $J > 0$ uma constante e $\ell = 0, 1, 2, \dots, \infty$, com uma degenerescência $2\ell + 1$ para cada valor de ℓ . Supondo o regime de baixas temperaturas ($\beta J \gg 1$, com $\beta = 1/k_B T$), a contribuição rotacional c_{rot} para o calor específico por molécula é aproximadamente dada por

(a) $c_{\text{rot}} = 12k_B \left(\frac{k_B T}{J}\right)^2 e^{-2\beta J}.$

(b) $c_{\text{rot}} = 2k_B \left(\frac{k_B T}{J}\right)^2 e^{-\beta J}.$

(c) $c_{\text{rot}} = 12k_B \left(\frac{J}{k_B T}\right)^2 e^{-2\beta J}.$

(d) $c_{\text{rot}} = k_B.$

(e) $c_{\text{rot}} = 0.$

6. (Garrod) Em temperaturas muito altas, um gás de átomos de hidrogênio torna-se completamente ionizado e pode ser visto como uma mistura de um gás ideal de prótons e um gás ideal de elétrons. É possível considerar que os efeitos relativísticos tornem-se relevantes quando a velocidade v_{qm} dos elétrons ($v_{\text{qm}}^2 = \langle v^2 \rangle$) alcança um décimo da velocidade da luz. A que temperatura aproximada isso ocorre?
7. O movimento de pessoas em um show de heavy metal já foi investigado usando técnicas de mecânica estatística¹. Uma das fases encontradas para o movimento, chamada de “mosh pit”, é bem descrita por um gás ideal de partículas em duas dimensões, ou seja, em que as partículas somente podem se deslocar em um plano.

¹Os curiosos podem querer consultar Silverberg *et al.*, “Collective Motion of Humans in Mosh and Circle Pits at Heavy Metal Concerts”, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 228701 (2013).

- (a) Determine a distribuição de probabilidades $f_v(v)$ do módulo da velocidade para o caso bidimensional. Trace no mesmo gráfico o resultado que obteve e o resultado correspondente para o caso tridimensional, assinalando em cada caso a velocidade v_{rqm} , o valor médio de v e a velocidade mais provável v_{mp} .
- (b) Utilize o teorema da equipartição para determinar a temperatura efetiva dos *bangers* em função de sua massa m e da velocidade v_{rqm} . Estime essa temperatura a partir de palpites plausíveis para os valores de v_{rqm} e m . Por que o valor estimado para essa temperatura é tão distante da temperatura ambiente?