

Lista 2: Ensembles Estatísticos

SFI5704 - Mecânica Estatística (1/2025)

Prof. Victor L. Quito

16 de abril de 2025

Entregar somente os itens ou exercícios com asterisco (*). Neste curso, nos referimos à função de partição canônica de N partículas como Q_N . Na lista, estamos nos referindo a Ω , conforme notação da maioria dos livros modernos, em contraste com o Huang (e com as aulas), que usa Γ para a mesma quantidade. Além disso, nessa lista é usada a notação $\langle X^m \rangle_c$ para o m -ésimo cumulante da variável X em contraste com $\langle X^m \rangle$, que é simplesmente a média de X^m .

① Considere N osciladores harmônicos clássicos distinguíveis com coordenadas e momentos $\{q_i, p_i\}$, sujeitos a um Hamiltoniano:

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

- (a) Calcule a entropia S , como uma função da energia total E .
- (b) Calcule a energia E e a capacidade calorífica C (a volume constante), como funções da temperatura T e N .
- (c) Encontre a densidade de probabilidade conjunta $P(p, q)$ para um único oscilador. Assim, calcule a energia cinética média e a energia potencial média para cada oscilador.

② A energia cinética rotacional de um rotor com três graus de liberdade pode ser escrita como:

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{L_\xi^2}{2I_1} + \frac{L_\eta^2}{2I_2} + \frac{L_\zeta^2}{2I_3}, \quad (2)$$

onde (ξ, η, ζ) são coordenadas em um referencial rotativo cujos eixos coincidem com os eixos principais do rotor, enquanto (L_ξ, L_η, L_ζ) são os momentos angulares correspondentes.

- (a) Encontre a função de partição $Q_{\text{rot}}(T)$ na aproximação clássica.
- (b) Calcule o calor específico rotacional e compare com o resultado esperado pelo teorema de equipartição de energia.

③ Um gás clássico ideal composto por N partículas, cada uma de massa m , está contido em um cilindro vertical de altura L colocado em um campo gravitacional uniforme (de aceleração g) e está em equilíbrio térmico; em última análise, tanto N quanto $L \rightarrow \infty$. Calcule a função de partição do gás e derive expressões para suas principais propriedades termodinâmicas. Explique por que o calor específico deste sistema é maior do que o de um sistema correspondente em espaço livre.

④ Considere moléculas em forma de bastão com momento de inércia I e um momento de dipolo μ . A contribuição dos graus de liberdade rotacionais para o Hamiltoniano é dada por:

$$\mathcal{H}_{\text{rot.}} = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu E \cos \theta, \quad (3)$$

onde E é um campo elétrico externo. ($\phi \in [0, 2\pi]$, $\theta \in [0, \pi]$ são os ângulos azimutal e polar, e p_ϕ , p_θ são seus momentos conjugados e têm, portanto, dimensão de momento angular)

- (a) Calcule a contribuição dos graus de liberdade rotacionais de cada dipolo para a função de partição clássica.
- (b) Obtenha a polarização média $P = \langle \mu \cos \theta \rangle$ de cada dipolo.
- (c) Encontre a polarizabilidade em campo zero:

$$\chi_T = \left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_{E=0}. \quad (4)$$

- (d) Calcule a energia rotacional por partícula (em E finito) e comente sobre seus limites de alta e baixa temperatura.
- (e) Esboce o gráfico do calor específico rotacional por dipolo.

⑤, * N partículas relativísticas indistinguíveis movem-se em uma dimensão sujeitas a um Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}(\{p_i, q_i\}) = \sum_{i=1}^N [c|p_i| + U(q_i)], \quad (5)$$

com $U(q_i) = 0$ para $0 \leq q_i \leq L$ e $U(q_i) = \infty$ caso contrário. Considere um ensemble microcanônico de energia total E .

- (a) Calcule o volume disponível no espaço de fases $\Omega(E, L, N)$. (*Dica:* O volume da hiperpirâmide definido por $\sum_{i=1}^d x_i \leq R$ e $x_i \geq 0$, em d dimensões, é $R^d/d!$.)
- (b) Calcule a entropia $S(E, L, N)$.
- (c) Calcule a pressão unidimensional P .
- (d) Obtenha as capacidades térmicas a comprimento e pressão constante, C_L e C_P .
- (e) Qual é a probabilidade $P(p_1)$ de encontrar uma partícula com momento p_1 ?
- (f) Obtenha os resultados anteriores usando o tratamento no ensemble canônico, assumindo o sistema a uma temperatura T . Use a função de partição para determinar a densidade de estados e Ω através de sua transformada de Laplace inversa.

⑥ Considere um gás de N esferas rígidas em uma caixa. Uma única esfera exclui um volume ω ao seu redor, enquanto seu centro de massa pode explorar um volume V (se a caixa estiver vazia). Não há outras interações entre as esferas, exceto pelas restrições de exclusão rígida.

- (a) Calcule a entropia S , como uma função da energia total E . (*Dica:* $(V - a\omega)(V - (N - a)\omega) \approx (V - N\omega/2)^2$.)
- (b) Calcule a equação de estado desse gás.
- (c) Mostre que a compressibilidade isotérmica,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (6)$$

é sempre positiva.

⑦,* Considere um gás de N átomos não interagentes em uma caixa d -dimensional de “volume” V , com energia cinética:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N A |\vec{p}_i|^s, \quad (7)$$

onde $\vec{p}_i$ é o momento da i -ésima partícula.

- (a) Calcule a função de partição clássica $Q_N(T)$ a uma temperatura T . Você não precisa determinar as constantes numéricas vindas das integrações.
- (b) Calcule a pressão e a energia interna deste gás. Como o teorema da equipartição é modificado para graus de liberdade não quadráticos?
- (c) Agora considere um gás diatômico de N moléculas, cada uma com energia

$$\mathcal{H}_i = A \left(\left| \vec{p}_i^{(1)} \right|^s + \left| \vec{p}_i^{(2)} \right|^s \right) + K \left| \vec{q}_i^{(1)} - \vec{q}_i^{(2)} \right|^t, \quad (8)$$

onde os expoentes referem-se às duas partículas na molécula. Observe que este potencial irreal permite que os dois átomos ocupem o mesmo ponto. Calcule o valor esperado

$$\left\langle \left| \vec{q}_i^{(1)} - \vec{q}_i^{(2)} \right|^t \right\rangle, \quad (9)$$

a uma temperatura T .

- (d) Calcule a razão de capacidade térmica $\gamma = C_P/C_V$, para o gás diatômico acima.

⑧ Uma solução diluída de surfactantes pode ser considerada como um gás ideal tridimensional. Como as moléculas de surfactante podem reduzir sua energia ao entrarem em contato com o ar, uma fração delas migra para a superfície, onde podem ser tratadas como um gás ideal bidimensional. Surfactantes também são adsorvidos por outros meios porosos, como polímeros e géis, com afinidade por eles.

- (a) Considere um gás ideal de partículas clássicas de massa m em d dimensões, movendo-se em um potencial atrativo uniforme de intensidade ε_d . Mostre que o potencial químico a uma temperatura T e densidade de partículas n_d é dado por

$$\mu_d = -\varepsilon_d + k_B T \ln \left[n_d (\lambda_T)^d \right], \quad \text{onde} \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (10)$$

- (b) Se um surfactante reduz sua energia em ε_0 ao mover-se da solução para a superfície, calcule a concentração de surfactantes flutuantes como uma função da concentração da solução $n(=n_3)$, a uma temperatura T .

Observação sobre uso prático: Géis são formados pela ligação cruzada de polímeros lineares. Sugere-se que o gel poroso deva ser considerado como *fractal* e os surfactantes

adsorvidos em sua superfície tratados como um gás em um espaço de d_f -dimensões, com d_f não inteiro. Essa afirmação pode ser testada comparando a adsorção relativa de surfactantes em um gel e nos polímeros individuais (presumivelmente unidimensionais) antes da ligação cruzada, como uma função da temperatura. Em termos algébricos, é possível refazer os itens anteriores considerando a superfície d_f dimensional e mudando a dependência da energia com a dimensão, isto é, usando

$$\langle n_{\text{gel}} \rangle = n \lambda^{3-d_f} \exp [\beta(\varepsilon_3 - \varepsilon_{\text{gel}})] . \quad (11)$$

9, * N moléculas diatômicas estão presas a uma superfície metálica de simetria quadrada. Cada molécula pode estar deitada na superfície, caso em que deve estar alinhada em uma de duas direções, x e y , ou pode estar em pé ao longo da direção z . Há um custo de energia de $\varepsilon > 0$ associado a uma molécula em pé, e energia zero para moléculas deitadas ao longo das direções x ou y .

- (a) Quantos microestados possuem o menor valor de energia? Qual é o maior valor da energia de microestado?
- (b) Para microestados microcanônicos de energia E , calcule o número de estados $\Omega(E, N)$ e a entropia $S(E, N)$.
- (c) Calcule a capacidade térmica $C(T)$ e faça seu esboço.
- (d) Qual é a probabilidade de que uma molécula específica esteja de pé?
- (e) Qual é o maior valor possível da energia interna a qualquer temperatura positiva?

10 Considere N osciladores harmônicos quânticos independentes sujeitos a um Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}(\{n_i\}) = \sum_{i=1}^N \hbar \omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) , \quad (12)$$

onde $n_i = 0, 1, 2, \dots$ é o número de ocupação quântica para o i -ésimo oscilador.

- (a) Calcule a entropia S , como uma função da energia total E . Para tal, mostre que $\Omega(E)$ pode ser interpretada como o número de maneiras de rearranjar $M = \sum_i n_i$ bolas, e $N - 1$ partições ao longo de uma linha.

- (b) Calcule a energia E e o calor específico C como funções da temperatura T e do número N .
- (c) Encontre a probabilidade $p(n)$ de que um oscilador particular esteja em seu n -ésimo nível quântico.
- (d) Compare os calores específicos para osciladores clássicos e quânticos.

11, * Considere N spins quantizados não interagentes em um campo magnético $\vec{B} = B\hat{z}$, e a uma temperatura T . O trabalho realizado pelo campo é dado por BM_z , com uma magnetização $M_z = \mu \sum_{i=1}^N m_i$. Para cada spin, m_i assume apenas os $2s + 1$ valores $-s, -s + 1, \dots, s$.

- (a) Calcule a função de partição de Gibbs $Q(T, B)$. Observe que o ensemble correspondente ao macroestado (T, B) inclui trabalho magnético.
- (b) Calcule a energia livre de Gibbs $G(T, B)$, e mostre que, para B pequeno,

$$G(B) = G(0) - \frac{N\mu^2 s(s+1)B^2}{6k_B T} + \mathcal{O}(B^4). \quad (13)$$

- (c) Calcule a susceptibilidade a campo nulo $\chi = \partial M_z / \partial B|_{B=0}$, e mostre que ela satisfaz a lei de Curie:

$$\chi = c/T. \quad (14)$$

- (d) Mostre que $C_B - C_M = cB^2/T^2$, onde C_B e C_M são as capacidades térmicas a B constante e M constante, respectivamente.

12 Um gás ideal de partículas está em contato com a superfície de um catalisador.

- (a) Mostre que o potencial químico das partículas do gás está relacionado à sua temperatura e pressão via

$$\mu = k_B T \left[\ln \left(\frac{P}{T^{5/2}} \right) + A_0 \right], \quad (15)$$

onde A_0 é uma constante.

- (b) Se houver $\mathcal{N}$ sítios de adsorção distintos na superfície, e cada partícula adsorvida ganhar uma energia ϵ após a adsorção, calcule a função de grande partição para o gás bidimensional com um potencial químico μ .
- (c) Em equilíbrio, o gás e as partículas da superfície estão na mesma temperatura e potencial químico. Mostre que a fração de sítios da superfície ocupados é então dada por $f(T, P) = P/(P + P_0(T))$. Encontre $P_0(T)$.
- (d) No ensemble de grande partição, o número de partículas N é uma variável aleatória. Calcule sua função característica $\langle \exp(-ikN) \rangle$ em termos de $Q(\beta\mu)$, e mostre que

$$\langle N^m \rangle_c = -(k_B T)^{m-1} \frac{\partial^m \Phi}{\partial \mu^m} \Big|_T, \quad (16)$$

onde Φ é o grande potencial termodinâmico.

- (e) Usando a função característica, mostre que:

$$\langle N^2 \rangle_c = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_T. \quad (17)$$

- (f) Mostre que as flutuações no número de partículas adsorvidas satisfazem:

$$\frac{\langle N^2 \rangle_c}{\langle N \rangle_c} = \frac{1 - f}{\mathcal{N}f}. \quad (18)$$

13, * O oxigênio molecular tem um momento de spin líquido $\vec{S}$ de unidade, ou seja, S_z é quantizado em $-1, 0$ ou $+1$. O Hamiltoniano para um gás ideal de N dessas moléculas em um campo magnético $\vec{B} \parallel \hat{z}$ é:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \mu B S_z^i \right], \quad (19)$$

onde $\{\vec{p}_i\}$ são os momentos do centro de massa das moléculas. As coordenadas correspondentes $\{\vec{q}_i\}$ estão confinadas a um volume V . (Ignore todos os outros graus de liberdade.)

- (a) Tratando $\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}$ classicamente, mas os graus de liberdade de spin como quantizados, calcule a função de partição $Q_N(T, V, B)$.
- (b) Quais são as probabilidades para S_z^i de uma molécula específica assumir os valores $-1, 0$ ou $+1$ a uma temperatura T ?

(c) Encontre o momento dipolar magnético médio, $\langle M \rangle / V$, onde $\mathbf{M} = \mu \sum_{i=1}^N S_z^i$.

(d) Calcule a susceptibilidade de campo zero $\chi = \partial \langle M \rangle / \partial B \Big|_{B=0}$.

14,* Considere um polímero formado conectando N moléculas em forma de disco em uma cadeia unidimensional. Cada molécula pode se alinhar ao longo de seu eixo longo (comprimento $2a$) ou curto (comprimento a). A energia da molécula alinhada ao longo de seu eixo curto é maior por ϵ , ou seja, a energia total é $\mathcal{H} = \epsilon U$, onde U é o número de monômeros alinhados ao longo do eixo curto.

(a) Calcule a função de partição, $Q_N(T)$, do polímero.

(b) Encontre as probabilidades relativas para um monômero estar alinhado ao longo de seu eixo curto ou longo.

(c) Calcule o comprimento médio, $\langle L(T, N) \rangle$, do polímero.

(d) Obtenha a variância, $\langle L(T, N)^2 \rangle_c$.

(e) O que o teorema do limite central diz sobre a distribuição de probabilidade para o comprimento $L(T, N)$?

15,* O urânio natural é composto de dois isótopos: ^{238}U e ^{235}U , com porcentagens de 99,27% e 0,72%, respectivamente. Se o gás hexafluoreto de urânio UF_6 for injetado em um cilindro metálico oco em rápida rotação com raio interno R (e altura H), a pressão de equilíbrio do gás será maior no raio interno, e as diferenças de concentração isotópicas entre o eixo e o raio interno permitirão o enriquecimento da concentração de ^{235}U .

(a) Escreva a Lagrangiana $\mathcal{L}(\{q_k, \dot{q}_k\})$ para partículas de massa m movendo-se em um sistema de coordenadas cilíndricas rotacionando com velocidade angular ω e use uma transformação de Legendre

$$\mathcal{H}(\{q_k, p_k\}) = \sum_k p_k \dot{q}_k - \mathcal{L}, \quad (20)$$

para mostrar que o Hamiltoniano de uma partícula $\mathcal{H}$ nesse sistema de coordenadas cilíndricas é

$$\mathcal{H}(r, \theta, z, p_r, p_\theta, p_z) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{(p_\theta - mr^2\omega)^2}{2mr^2} + \frac{p_z^2}{2m} - \frac{m\omega^2 r^2}{2}. \quad (21)$$

Ignore os graus de liberdade internos das moléculas, já que eles não afetarão a densidade como uma função da posição. Mostre que a função de partição de uma partícula pode ser escrita como

$$Q_1(V, T) = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_0^R dr \int_0^{2\pi} d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (22)$$

construindo o jacobiano vindo da matriz de dimensão 6 que faz a transformação entre as coordenadas cartesianas e cilíndricas para a integral no espaço de fase (você deve ser capaz de prever o resultado antes de fazer a conta). Calcule a função de partição Q_1 em uma forma fechada e determine a energia livre de Helmholtz para este sistema.

- (b) Determine a densidade $n(r)$ como função da distância r do eixo para as N moléculas de gás no cilindro em rotação. Mostre que, no limite $\omega \rightarrow 0$, a densidade se torna uniforme com o valor $n = N/\pi R^2 H$. Encontre uma expressão para a razão da pressão no raio interno do cilindro R para a pressão no eixo do cilindro como uma função de ω e R .
- (c) Calcule as razões de pressão para os dois gases isotopicamente diferentes UF_6 à temperatura ambiente para o caso $\omega R = 500 \text{ m/s}$. Mostre que a razão de pressão para ^{238}U é aproximadamente 20% maior que a razão de pressão para ^{235}U , de modo que a extração de gás próximo ao eixo resulta em uma concentração enriquecida de ^{235}U . Uma série de centrífugas pode ser usada para aumentar a concentração de ^{235}U para criar um grau físsil de urânio para uso em reatores de geração de energia ou em armas nucleares. Não surpreendentemente, essa tecnologia é uma preocupação importante para a proliferação nuclear.

16, * Generalizações da distribuição de Maxwell-Boltzmann em três dimensões.

- (a) Mostre que a distribuição de momento das partículas em um gás relativístico de Boltzmann, com

$$\varepsilon = c \left(p^2 + m_0^2 c^2 \right)^{1/2}, \quad (23)$$

é dada por

$$f(p)dp = C e^{-\beta c(p^2 + m_0^2 c^2)^{1/2}} p^2 dp, \quad (24)$$

com a constante de normalização

$$C = \frac{\beta}{m_0^2 c K_2(\beta m_0 c^2)}, \quad (25)$$

onde $K_\nu(z)$ é uma função de Bessel modificada.

- (b) Verifique que, no limite não relativístico ($k_B T \ll m_0 c^2$), obtemos a distribuição de Maxwell:

$$f(p)dp = \left(\frac{\beta}{2\pi m_0} \right)^{3/2} e^{-\beta p^2 / 2m_0} (4\pi p^2 dp), \quad (26)$$

enquanto, no limite relativístico extremo ($k_B T \gg m_0 c^2$), obtemos

$$f(p)dp = \frac{(\beta c)^3}{8\pi} e^{-\beta pc} (4\pi p^2 dp). \quad (27)$$

- (c) Verifique que, de forma geral,

$$\langle pu \rangle = 3k_B T, \quad (28)$$

sendo u o módulo da velocidade da partícula.