

Termo-estatística - IFUSP - 2016
Quinta Série de Exercícios

1- Considere um sistema de N partículas clássicas (ou seja, distinguíveis) que podem ser encontradas em três níveis de energia, $\epsilon_1 = 0$, $\epsilon_2 = \epsilon > 0$ e $\epsilon_3 = 2\epsilon$. Suponha que o sistema esteja em equilíbrio com um reservatório térmico a uma temperatura T .

A função canônica de partição canônica é dada por

$$Z = Z(\beta) = \sum_j \exp(-\beta E_j),$$

em que $\beta = 1/(k_B T)$ e o índice j representa uma configuração microscópica do sistema.

(a) Mostre que Z pode ser escrita como

$$Z(\beta) = \sum_{\substack{N_1, N_2, N_3=0,1,\dots,N \\ (N_1+N_2+N_3=N)}} \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} \exp(-\beta\epsilon N_2 - 2\beta\epsilon N_3) = Z_1^N.$$

Qual é a expressão de Z_1 ?

(b) Em função da temperatura, obtenha expressões para a energia interna por partícula, $u = u(T)$, e a entropia por partícula, $s = s(T)$.

(c) Esboce gráficos de u e s contra a temperatura T .

(d) Esboce um gráfico do calor específico contra a temperatura.

2- Considere um sistema clássico de N osciladores harmônicos unidimensionais, localizados nos sítios de uma rede cristalina, associado ao hamiltoniano

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

em que m é a massa e k a constante elástica de cada oscilador. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição $Z = Z(\beta)$, com $k_B T = 1/\beta$. Qual a expressão da energia interna por oscilador, $u = u(T)$? Qual a expressão da entropia por oscilador, $s = s(T)$? Qual a expressão do calor específico, $c = c(T)$? Esboce gráficos de u , s e c contra a temperatura.

3- Vamos agora considerar a versão quântica do mesmo sistema de osciladores harmônicos não interagentes e localizados nos sítios de uma rede

unidimensional. Essa é uma versão unidimensional do modelo utilizado por Einstein em 1907 para explicar a variação com a temperatura do calor específico dos sólidos, que foi uma aplicação pioneira da proposta de Planck para a quantização da energia no problema da radiação do corpo negro. Suponha que os níveis de energia de cada oscilador sejam dados por

$$\epsilon_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \text{ com } n = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

em que \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , e ω_0 é uma frequência fundamental. Note que estamos incluindo a energia de ponto zero, que não era conhecida na época do trabalho de Einstein.

(a) Levando em conta que os quanta de energia devem ser indistinguíveis, a função canônica de partição pode ser escrita na forma

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left[-\beta\hbar\omega_0 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) - \beta\hbar\omega_0 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) - \dots - \beta\hbar\omega_0 \left(n_N + \frac{1}{2} \right) \right],$$

em que n_i é o número de quanta no i -ésimo oscilador. Verifique, portanto, que essa função se fatoriza,

$$Z = Z_1^N,$$

e obtenha uma expressão para Z_1 (compare com a expressão do trabalho de Einstein de 1907!).

(b) Em função da temperatura T , obtenha expressões para a energia interna por oscilador, $u = u(T)$, a entropia por oscilador, $s = s(T)$, e o calor específico, $c = c(T)$.

(c) Esboce um gráfico de u contra T . Qual a expressão de u no limite clássico ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$).

(d) Esboce um gráfico do calor específico contra T . Qual a expressão do calor específico no limite clássico ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$)? Como é que isso se compara com a lei de Dulong-Petit? Note que Einstein considerava um cristal tridimensional, com 3 osciladores independentes por átomo.

Numa abordagem mais sofisticada das vibrações da rede cristalina, levando em conta interações entre os osciladores, a frequência fundamental deve depender do comprimento de onda de cada “modo normal de oscilação”. Esse problema foi estudado por Debye, que encontrou a forma assintótica $c_V \sim T^3$ para o calor específico a baixas temperaturas ao invés da variação exponencial

prevista pelo cálculo de Einstein (obtendo dessa forma um ajuste quantitativo com os dados experimentais para o comportamento do calor específico dos sólidos isolantes a baixas temperaturas).

4- Considere um modelo de N íons magnéticos localizados nos sítios de uma rede cristalina, definido pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H} = D \sum_{j=1}^N S_j^2,$$

em que $D > 0$ e as variáveis de spin S_j podem assumir os valores $-1, 0,$ ou $+1$, para qualquer sítio j da rede.

(a) Obtenha a função de partição canônica $Z(\beta, D)$ associada a esse sistema.

(b) Obtenha expressões para o valor esperado do hamiltoniano,

$$u = \frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle,$$

para a entropia por spin s e o calor específico desse sistema. Compare com resultados obtidos no contexto do ensemble microcanônico.

(c) Esboce gráficos de u e de s em função da temperatura. Indique claramente o comportamento dessas grandezas nos limites $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$.

5- Um sistema de N partículas clássicas ultrarrelativísticas, dentro de um recipiente de volume V , a uma dada temperatura T , é definido pelo hamiltoniano

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

onde a constante c é positiva. Obtenha uma expressão para a função canônica de partição desse sistema. Calcule a entropia por partícula como função da temperatura e do volume específico. Qual a expressão do calor específico a volume constante?

6- Considere um sistema clássico, em contato com um reservatório térmico a temperatura T , dado pelo hamiltoniano

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

em que m e k são constantes positivas e as variáveis canonicamente conjugadas x_j e p_j estão definidas sobre o eixo real.

(a) Mostre que

$$\left\langle \frac{1}{2m} p_k^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

e

$$\left\langle \frac{1}{2m} x_l^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T,$$

para quaisquer valores de k e l .

(b) Mostre que

$$\langle \mathcal{H} \rangle = N k_B T.$$

7- Utilize o formalismo canônico para mostrar que a entropia pode ser escrita em termos do conjunto de probabilidades $\{P_j\}$ dos estados de Gibbs,

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j,$$

que é uma expressão análoga à entropia de Shannon ou entropia de informação (normalmente escrita sem a constante de Boltzmann e com o logaritmo na base 2).

(a) Mostre que essa expressão continua válida no ensemble microcanônico. Neste caso, $P_j = 1/\Omega$, há Ω estados acessíveis ao sistema, e a entropia se reduz à forma conhecida, $S = k_B \ln \Omega$.

(b) Poderíamos agora introduzir um postulado de maximização da entropia, dada pela equação anterior, para uma distribuição arbitrária de probabilidades, $\{P_j\}$, sujeita a determinados vínculos. No caso do ensemble canônico, temos os vínculos de normalização e o valor médio da energia (energia interna termodinâmica),

$$\sum_j P_j = 1, \quad \sum_j E_j P_j = U.$$

Usando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, devemos então maximizar a função

$$f(\{P_j\}, \lambda_1, \lambda_2) = -k_B \sum_j P_j \ln P_j - \lambda_1 \left(\sum_j P_j - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_j E_j P_j - U \right).$$

Mostre que

$$P_j = \frac{\exp(-\lambda_2 E_j/k_B)}{\sum_j \exp(-\lambda_2 E_j/k_B)}.$$

Portanto, o multiplicador de Lagrange λ_2 pode ser identificado com o inverso da temperatura absoluta, reproduzindo a distribuição de probabilidades característica do ensemble canônico.

8- Numa abordagem quântica muito simples, a função de partição de molécula única associada aos graus vibracionais de liberdade da molécula é dada pela expressão usual do oscilador harmônico,

$$Z_{1vib} = \sum_{n=0,1,2,\dots} \exp\left[-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right],$$

em que \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e ω é uma frequência angular fundamental.

(a) Costuma-se definir uma temperatura vibracional típica, $k_B T_{vib} = \hbar\omega$, tal que

$$Z_{1vib} \sim \frac{T}{T_{vib}}$$

para $T \gg T_{vib}$. Verifique que se recuperam todos os resultados clássicos nessa situação. Mostre que o calor específico se anula exponencialmente no outro extremo de temperaturas, $T \ll T_{vib}$.

(b) A quantização do movimento rotacional (do momento angular associado ao rotor) é um pouco mais envolvida. Nas disciplinas introdutórias de mecânica quântica vocês vão aprender que

$$Z_{1rot} = \sum_{J=0,1,2,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I} J(J+1)\right],$$

em que $I = 2ma^2$ é o momento de inércia do rotor e o número quântico J está associado ao momento angular. Essa soma é mais complicada, mas também dá origem a uma temperatura característica, $k_B T_{rot} = \hbar^2/2I$, que deve ser comparada com T_{vib} para dar uma ideia da relevância de cada conjunto de graus de liberdade. Numericamente não é difícil esboçar o perfil do calor específico rotacional com a temperatura. No limite de baixas temperaturas ($T \ll T_{rot}$), mostre que o calor específico rotacional vai a zero exponencialmente.

9- Vamos considerar um recipiente dividido em V células iguais, que podem ser ocupadas por um conjunto de N partículas de um certo gás, de tal forma que não haja mais do que uma única partícula em cada célula, simulando dessa forma o “caroço duro” do potencial intermolecular a curtas distâncias. Nesse “gás de rede”, com $N \leq V$, as V células podem ser caracterizadas pelo conjunto de variáveis de ocupação $\{t_i = 0, 1; i = 1, \dots, V\}$. Cada célula pode estar vazia ($t_i = 0$) ou ocupada por uma única partícula ($t_i = 1$). As configurações microscópicas acessíveis ao sistema estão submetidas ao vínculo do número fixo de partículas,

$$N = \sum_{i=1}^V t_i.$$

Até esse ponto, as partículas estão submetidas apenas a um potencial intermolecular de caroço duro, que impede a ocupação múltipla das células. Poderíamos, no entanto, introduzir uma pequena parte atrativa, entre células vizinhas mais próximas, a fim de simular as interações atrativas, de curto alcance, dos potenciais intermoleculares. Escreve-se então um termo de energia

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

com $\epsilon > 0$, em que a notação (i, j) indica que a soma deve ser feita sobre pares de células vizinhas mais próximas.

No ensemble canônico, a uma temperatura T , na presença de N partículas, com $N \leq V$, a função de partição é dada por uma soma sobre configurações, com a restrição do número fixo de partículas,

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

O cálculo dessa soma restrita, no entanto, é um problema difícil, quase tão difícil quanto o cálculo da função de partição do gás real no espaço de fase clássico, mas que pode ser feito em algumas circunstâncias.

Mostre que, para $\epsilon = 0$, isto é, na ausência de interações atrativas, a função de partição canônica é dada por

$$Z_N = Z(T, V, N) = \sum_{\{t_i\}, N=\sum_{i=1}^V t_i} 1 = \frac{V!}{N!(V-N)!},$$

pois a soma restrita se reduz trivialmente à contagem do número de combinações de V objetos (células) em N situações (partículas). A partir de Z_N , mostre que a energia livre por partícula é dada por

$$f = -k_B T [v \ln v - (v - 1) \ln (v - 1)],$$

de onde vem a equação de estado

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v} = k_B T \ln \frac{v}{v - 1},$$

que também pode ser escrita na forma

$$\frac{p}{k_B T} = -\ln(1 - \rho),$$

com $\rho = 1/v = N/V$. Esboce um gráfico de $p/k_B T$ contra a densidade ρ . Mostre que p em função de ρ é uma curva lisa, que não poderia explicar nenhum tipo de coexistência entre duas fases, como é previsto pela equação fenomenológica de van der Waals. Obtenha um desenvolvimento de $p/k_B T$ em termos de potências da densidade ρ . Mostre que o primeiro termo desse desenvolvimento corresponde à forma usual da lei de Boyle. Obtenha os coeficientes de virial da equação de estado desse modelo.

10- A teoria de Planck da radiação consistiu em propor um “espectro de energia” da forma

$$\epsilon_{\vec{k}} = nh\nu_{\vec{k}},$$

em que h se tornou conhecida como “constante de Planck” e $n = 0, 1, 2, \dots$ para cada modo normal \vec{k} .

(a) Mostre que a função canônica de partição associada a cada “modo normal” é dada por

$$Z_{\vec{k}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta nh\nu_{\vec{k}}) = [1 - \exp(-\beta h\nu_{\vec{k}})]^{-1},$$

de onde é possível obter a energia

$$u_{\vec{k}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\vec{k}} = \frac{h\nu_{\vec{k}}}{\exp(\beta h\nu_{\vec{k}}) - 1}.$$

(b) Mostre que a energia interna total do sistema de osciladores da radiação é dada por

$$U = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1},$$

em que a densidade de energia por frequência,

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1},$$

é a celebrada “fórmula de Planck”. Mostre que $u(\nu) \sim \nu^2$ no limite $\nu \rightarrow 0$, e que $u(\nu)$ se anula exponencialmente no limite $\nu \rightarrow \infty$, corrigindo assim a “catástrofe do ultravioleta”.