

Termodinâmica - 2/2013

LISTA 9

1. Prove que a probabilidade de encontrarmos um átomo num *nível* de energia particular é dada por $P(E) = (1/Z)e^{-F/kT}$, onde $F = U - TS$ é a energia livre de Helmholtz e a "entropia" de um nível é k vezes o logaritmo do número de estados degenerados para aquele nível.

2. Considere uma partícula que só pode estar em um de três estados distintos, de energias -0,05 eV, 0, e 0,05 eV. A partícula está em equilíbrio com um reservatório térmico a temperatura de 300 K.

(a) Calcule a função de partição para esta partícula.

(b) Calcule a probabilidade desta partícula estar em cada um dos três estados possíveis.

(c) Como a escolha do nível zero de energia é arbitrária, poderíamos estabelecer que as energias destes três estados fossem 0, 0,05 e 0,10 eV respectivamente. Repita os itens (a) e (b) para esta escolha. Identifique o que muda e o que não muda com esta nova escolha.

3. Nuvens moleculares interplanetárias frias contém muitas vezes moléculas de cianogênio (CN), cujos primeiros estados excitados rotacionais têm energia de $4,7 \times 10^{-4}$ eV acima do estado fundamental. Na verdade, existem três estados rotacionais excitados com esta mesma energia. Em 1941, estudos dos espectros de absorção de luz estelar que passa através destas nuvens moleculares mostraram que, para cada dez moléculas de CN no estado rotacional fundamental, aproximadamente três outras estavam nos três primeiros estados excitados - isto é, em média uma em cada um dos três estados de mesma energia acima mencionados. Para explicar este resultado, astrônomos sugeriram que estas moléculas podem estar em equilíbrio térmico com algum "reservatório" térmico a uma temperatura bem determinada. Que valor deve ter esta temperatura?

4. A temperaturas *muito* altas, como no universo primordial, o próton e o nêutron podem ser considerados como dois estados diferentes de uma mesma partícula, chamada de "nucleon". (As reações que convertem um próton num nêutron ou vice-versa requerem a absorção de um elétron, ou um pósitron, ou um neutrino, mas todas estas partículas tendem a ser muito abundantes a temperaturas muito altas.) Como a massa do nêutron é maior que a do próton, a diferença sendo $2,3 \times 10^{-30}$ kg, sua energia é maior por este valor multiplicado por c^2 . Suponha, então, que em algum instante no início da vida do universo, os nucleons estivessem em equilíbrio térmico com o resto do universo a uma temperatura de 10^{11} K. Neste momento, que fração dos nucleons era de prótons, e que fração era de nêutrons?

5. Use os fatores de Boltzmann para deduzir a fórmula exponencial para a densidade da atmosfera isotérmica, já deduzida no problema 5 da lista 1. (Dica: Considere uma única molécula da atmosfera, chame de s_1 o estado da molécula ao nível do mar, e de s_2 o estado da molécula a uma altura z .)

6. A maneira mais comum de medir as *flutuações* de um conjunto de números em relação a seu valor médio é através do seu **desvio padrão**, definido como se segue.

(a) Considere como modelo um sistema formado por cinco átomos. Destes cinco, dois ocupam um estado de energia zero, outros dois um estado de energia 4 eV, e o último um estado de energia 7 eV. Para cada um destes átomos calcule o *desvio* de sua energia em relação a energia média do sistema. Isto é, calcule $E_i - \bar{E}$, para i variando de 1 a 5. Chame estes desvios de ΔE_i .

(b) Calcule a média dos *quadrados* dos cinco desvios, isto é, $\overline{(\Delta E_i)^2}$. Em seguida, calcule a raiz quadrada desta quantidade, que é a raiz do desvio médio quadrático, ou desvio padrão. Chame este número de σ_E . Convença-se de que este número é uma medida significativa da distância entre os valores individuais de uma grandeza e a média destes valores.

(c) Prove que, para qualquer conjunto de números,

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - (\overline{E})^2,$$

isto é, que o quadrado do desvio padrão é a média dos quadrados menos o quadrado da média. Esta fórmula é normalmente a maneira mais fácil de calcular o desvio padrão.

(d) Use esta fórmula para o sistema descrito no item (a).

7. Prove que, para qualquer sistema em equilíbrio com um reservatório a temperatura T o valor médio de E^2 é

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}.$$

Em seguida, use este resultado e o resultado do problema 6 para deduzir uma fórmula para σ_E em termos da capacidade térmica, $C = \partial \overline{E} / \partial T$. Você deve encontrar

$$\sigma_E = kT \sqrt{C/k}.$$

8. Use o resultado do problema 7 para obter uma fórmula para o desvio padrão da energia de um sistema de N osciladores harmônicos idênticos (como no sólido de Einstein), no limite de altas temperaturas. Divida este valor pela energia média para obter uma medida adimensional da flutuação da energia. Calcule o valor obtido para sistemas com $N = 1, 10^4$ e 10^{20} . Discuta estes resultados brevemente.

9. Considere um sistema de N osciladores harmônicos idênticos (um sólido de Einstein, ou as vibrações internas de uma molécula de gás) a temperatura T . As energias permitidas para cada oscilador são $0, hf, 2hf$, e assim por diante.

(a) Calcule a função de partição para um único oscilador harmônico. Simplifique seu resultado o mais possível, lembrando da fórmula da soma de uma pg.

(b) Encontre uma expressão para a energia média de um único oscilador a temperatura T . Simplifique o mais possível seu resultado.

(c) Qual a energia total do sistema de N osciladores a temperatura T ?

(d) Calcule a capacidade térmica deste sistema e verifique que ela tem o comportamento esperado nos limites $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$.

10. Na maioria dos materiais paramagnéticos, os momentos magnéticos individuais têm mais que dois estados (orientações) independentes. O número de estados independentes depende do número quântico de momento angular da partícula, j , que pode ser um múltiplo de $1/2$. Se $j = 1/2$ existem apenas dois estados independentes. De forma mais geral, os valores permitidos da componente z do momento magnético da partícula são

$$\mu_z = -j\delta_\mu, (-j+1)\delta_\mu, \dots, (j-1)\delta_\mu, j\delta_\mu,$$

onde δ_μ é uma constante, igual à diferença no valor de μ_z entre um estado e o seguinte. (Quando o momento angular da partícula vem inteiramente do spin dos eletrons, δ_μ é igual ao dobro do magneton de Bohr. Quando o momento angular orbital também contribui, δ_μ tem valor um pouco diferente, mas comparável em magnitude. Para um núcleo atômico, δ_μ é cerca de mil vezes menor.) Portanto, o número de estados independentes é $2j + 1$. Na presença de um campo magnético B apontando na direção z , a energia magnética da partícula (desprezada a interação entre os dipolos) é $-\mu_z B$.

(a) Prove que a função de partição de uma única partícula magnética é

$$Z = \frac{\sinh[b(j + \frac{1}{2})]}{\sinh \frac{b}{2}},$$

onde $b = \beta \delta_\mu B$.

(b) Mostre que a magnetização total do sistema de N partículas é

$$M = N \delta_\mu \left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \coth[b(j + \frac{1}{2})] - \frac{1}{2} \coth \frac{b}{2} \right],$$

onde $\coth x$ é a cotangente hiperbólica, igual a $\cosh x / \sinh x$. Represente um gráfico de $M/N\delta_\mu$ como função de b para diferentes valores de j .

(c) Comente o comportamento da magnetização quando $T \rightarrow 0$.

(d) Mostre que a magnetização é proporcional a $1 / T$ (lei de Curie) no limite $T \rightarrow \infty$. (Mostre primeiro que $\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ quando $x \ll 1$.)

(e) Mostre que para $j = 1/2$, o resultado do item (b) se reduz à fórmula deduzida em aula para o paramagneto de dois estados.