

FI-004 Física Estatística I

Lista de Exercícios # 4

Guillermo Cabrera
cabrera@ifi.unicamp.br

Outubro de 2016

1. Relações de Maxwell

Os potenciais termodinâmicos são funções de estado, de maneira que o valor assumido para um particular conjunto dos parâmetros termodinâmicos não depende da trajetória nesse espaço. Em outras palavras, as diferenciais ficam dadas por expressões ‘exatas’. Seja Φ um potencial geral:

$$\Phi = \Phi(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots) ,$$

cuja diferencial é escrita como:

$$d\Phi = \sum_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial X_i} \right) dX_i .$$

A condição de termos uma ‘diferencial exata’ se expressa por:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_i \partial X_j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_j \partial X_i} , \quad (1)$$

para todo par (X_i, X_j) . As relações (1) são chamadas relações de Maxwell. Estabeleça todas as relações de Maxwell para os potenciais termodinâmicos abaixo:

(a) Energia interna:

$$U = U(S, V, N)$$

(b) Energia livre (de Helmholtz):

$$F(T, V, N) = U - ST$$

(c) Grande potencial:

$$\Omega(T, V, \mu) = U - ST - \mu N . \quad \square$$

2. Teorema de Equipartição para o Oscilador Harmônico

Em Mecânica Estatística clássica vale o chamado teorema de Equipartição da energia, onde a energia está igualmente distribuída entre energia cinética e potencial. Este teorema é consequência de que a energia cinética é uma função homogênea de grau 2 no momentum e a energia potencial tem o mesmo grau em função da coordenada. O teorema se expressa por

$$[\mathbf{T}]_{Class} = [\mathbf{V}]_{Class} = \frac{1}{2} k_B T ,$$

para um grau de liberdade, onde $\mathbf{T} = \mathbf{p}^2/2m$ é a energia cinética e $\mathbf{V} = m\omega^2 \mathbf{x}^2/2$ é a energia potencial. Verifique as correções para o caso quântico, avaliando as médias para o ensemble canônico. Encontre a capacidade calórica e discuta em que situação é obtido o limite clássico. Relacione com a chamada lei de Dulong-Petit. \square

3. Osciladores Harmônico Idênticos

Considere um sistema de N osciladores harmônicos idênticos (não interagentes) de frequência angular ω . Encontre o número de estados $W(E)$ para uma dada energia total, a partir da função partição $Z_N(\beta)$ do ensemble canônico. Usando o método do ‘ponto de sela’, encontre a entropia no caso limite de N grande, como função da energia. Compare com a aproximação de Stirling, para $\ln W(E)$. Finalmente calcule a capacidade calórica. \square

4. Ensemble isotérmico-isobárico (as vezes chamado de petit-canônico)

Diferentemente do número de partículas N , o volume do sistema não é uma variável dinâmica em Mecânica Quântica. Mas o espectro de energia, no caso geral, sim depende do volume $E_n = E_n(V)$. Pode acontecer que o volume varie para os diferentes sistemas do ensemble, como é o caso quando o sistema está em equilíbrio mecânico com o entorno (pressão constante). Neste caso, consideramos a seguinte função distribuição (na representação diagonal na energia):

$$\rho_{nn} = \frac{\exp(-\beta pV) \exp[-\beta E_n(V)]}{\Delta},$$

onde Δ é a função partição (constante de normalização) da matriz densidade:

$$\begin{aligned}\Delta &= \Delta(\beta, p, N) = \int_0^\infty dV \exp(-\beta pV) \sum_n \exp[-\beta E_n(V)] \\ &= \int_0^\infty dV \exp(-\beta pV) Z_N(\beta, V).\end{aligned}$$

A função partição Δ resulta ser a transformada de Laplace (em relação ao volume) da função partição $Z_N(\beta, V)$ do ensemble canônico. Mostre que para este ensemble, a termodinâmica pode ser formulada de maneira natural em termo da função de Gibbs:

$$G(T, p, N) \equiv U - ST + pV$$

e formule as correspondentes equações de estado. \square

5. Flutuação do número de partículas para o ensemble Grande Canônico

O coeficiente termodinâmico da compressibilidade isotérmica está definido no problema 8 desta lista. Aqui escrevemos ele como:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T,$$

onde $v = V/\bar{N}$ é o volume por partícula. Para o ensemble Grande Canônico, mostre que temos a relação:

$$0 \leq \frac{(\Delta N)^2}{\bar{N}^2} = \frac{\kappa_T}{\beta V}$$

e que portanto, no limite termodinâmico, $V \rightarrow \infty$, a flutuação relativa do número de partículas pode ser negligenciada. Como subproduto, obtemos que

$$\kappa_T \geq 0. \quad \square$$

6. Spin 1/2 no ensemble canônico

Considere um sistema de partículas de spin 1/2 não interagentes. Um campo magnético uniforme \vec{B} aplicado se acopla com os spins segundo o Hamiltoniano

$$\mathbf{H} = - \left(\frac{e}{mc} \right) \vec{S} \cdot \vec{B},$$

onde $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$, com $\vec{\sigma}$ sendo a matriz de Pauli. Considere que o eixo \mathbf{z} do sistema de coordenadas é escolhido segundo a direção do campo magnético.

- Calcule a função partição do ensemble canônico.
- Encontre a polarização do sistema em função da temperatura e campo magnético, isto é calcule as médias $[\mathbf{S}_x]$, $[\mathbf{S}_y]$ e $[\mathbf{S}_z]$.
- Definimos a **susceptibilidade isotérmica** por:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial}{\partial B} [\mu_z] \right)_T,$$

onde $[\mu_z] = \left(\frac{e}{mc} \right) [\mathbf{S}_z]$ é o componente do momento magnético ao longo do campo. Mostre que temos a fórmula

$$\chi_T = k_B T \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial B} \right)^2 \right]_T$$

e encontre as correções à lei de Curie para campo magnético B arbitrário. \square

7. Energia livre

Discuta a condição de equilíbrio termodinâmico em termos da energia livre (de Helmholtz) para o caso de um sistema em contato com um reservatório térmico de temperatura T^r .

Ref.: Veja o Cap. 6 do livro do Callen, *Thermodynamics*, 2a. edição. \square

8. Condições de estabilidade

Definimos os seguintes coeficientes termodinâmicos:

- **coeficiente de expansão térmica**

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P;$$

- **compressibilidade isotérmica**

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T;$$

- **compressibilidade adiabática**

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S;$$

- **capacidade calórica a volume constante**

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V;$$

- **capacidade calórica a pressão constante**

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

Estes coeficientes não são todos independentes e satisfazem desigualdades fundamentais associadas com a estabilidade do equilíbrio termodinâmico.

(a) Mostre as expressões equivalentes

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

- (b) Mostre que a condição $C_V > 0$ é uma condição de estabilidade na representação entrópica, isto é, conseqüência de que a entropia é maximizada em equilíbrio.
- (c) A mesma coisa para $\kappa_T > 0$, mas na representação da energia livre de Helmholtz F (F é minimizada com o apropriado vínculo).
- (d) Reduzindo derivadas parciais e usando as relações de Maxwell, mostre que temos (relação importante a ser lembrada)

$$C_P \equiv C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T},$$

de onde pode ser deduzida a condição $C_P \geq C_V$. Explique como pode ser entendida intuitivamente essa última condição.

(e) Mostre que também temos

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_P},$$

e como resultado disso, $\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0$. \square

9. Partícula de spin 1.

Seja um sistema de N partículas não interagentes de spin 1. O Hamiltoniano de uma partícula é escrito como

$$\mathcal{H} = BJ^z,$$

onde B é o campo magnético em unidades apropriadas e J^z é a componente do spin na direção do campo. Os autovalores de J^z são $m = 0, \pm 1$. A magnetização é definida como

$$M \equiv \left[\sum_{i=1}^N J_i^z \right] = N [J^z].$$

- (a) Usando o ensemble canônico, encontre M e o valor médio da energia \overline{E} .
- (b) Definimos uma variável de energia por partícula (adimensional)

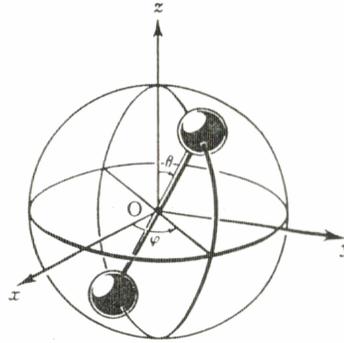
$$\epsilon \equiv \frac{\overline{E}}{NB}.$$

Encontre a entropia como função de ϵ , no limite termodinâmico. Diga para que valores de ϵ o sistema pode ser descrito por uma temperatura negativa.

- (c) Encontre os valores da entropia para $T \rightarrow 0^\pm$. Encontre também o máximo valor da entropia. A que temperatura corresponde esse valor? \square

10. Problema do rotador rígido

Considere uma molécula diatômica heteronuclear, com momento de inércia I . Neste problema, somente o movimento rotacional será considerado (a molécula é rígida e o centro de massa está em repouso). O movimento rotacional é descrito por duas variáveis angulares, θ e φ , como mostrado na figura abaixo:



- (a) Usando Mecânica Estatística clássica, calcule a função partição, a entropia e o calor específico $C(T)$ deste sistema a temperatura T .
- (b) Para a Mecânica Quântica, o rotador rígido tem níveis de energia dado por:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots,$$

onde a degenerescência de cada nível é $(2j+1)$. Derive expressões para a função partição z da molécula e para sua energia média em função da temperatura. Escreva as expressões gerais, sem tentar sua avaliação.

- (c) Simplifique as expressões do ponto **b)** para o caso de baixas temperaturas e obtenha o calor específico nesse limite. Determine o intervalo de temperaturas onde sua aproximação é válida.
- (d) Mostre que para altas temperaturas a soma discreta para z de **b)** pode ser substituída por uma integração. Avalie neste limite a energia média e o calor específico. Compare com o caso clássico. Para que intervalo de temperaturas é válida esta aproximação? \square

11. Gás de moléculas diatômicas

Considere um gás ideal de N moléculas diatômicas, com graus de liberdade de rotação e vibração. Quando as energias de rotação e de vibração não são grandes, podemos negligenciar as interações e aproximar o Hamiltoniano da molécula na forma aditiva abaixo

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{vib} . \quad (2)$$

Suponha que a densidade do gás é suficientemente baixa de maneira que os graus de liberdade de translação podem ser tratados classicamente (com resultados já obtidos em aula e em outras listas de exercícios). A energia de rotação da molécula é dada por

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{\vec{\mathbf{J}}^2}{2I} , \quad (3)$$

onde $\vec{\mathbf{J}}$ é o operador momentum angular e I é seu momento de inércia (nos textos de Mecânica Quântica, o Hamiltoniano acima é chamado de Rotador Rígido, veja o problema anterior). Os autoestados de (3) têm degenerescência $(2j+1)$, onde j é o autovalor do momentum angular. Leve em conta os modos de vibração como sendo representados por um oscilador harmônico de frequência ω_0 .

- (a) No esquema do ensemble canônico, calcule as contribuições para a energia média de todas as parcelas de (2). Faça a mesma coisa para a capacidade calórica C_V .
- (b) Definimos as grandezas seguintes (com dimensão de temperatura):

$$\theta_{rot} \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik_B},$$

$$\theta_{vib} \equiv \frac{\hbar\omega_0}{k_B}.$$

Discuta os comportamentos das grandezas do ponto (a) nos regimes de temperatura abaixo:

- i. $T \ll \theta_{rot} \ll \theta_{vib}$;
- ii. $\theta_{rot} \ll T \ll \theta_{vib}$;
- iii. $\theta_{rot} \ll \theta_{vib} \ll T$. \square

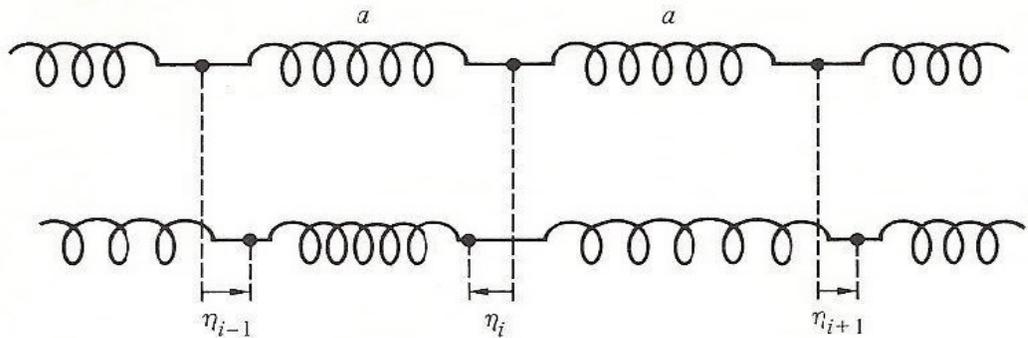
12. Capacidade calórica de um sistema de dois estados

Calcule a capacidade calórica C do sistema de dois estados do problema 4 desta lista.

- (a) Mostre que C se anula a temperatura zero e discuta se esse fato está ligado à 3a. lei da Termodinâmica;
- (b) Mostre que para temperaturas altas, C cai como $1/T^2$;
- (c) Mostre que C apresenta um máximo e encontre a temperatura característica dele. Encontre como a posição do máximo depende da diferença de energia entre os dois níveis (*Efeito Schottky*). \square

13. Modelo de um cristal unidimensional

Considere uma cadeia linear de N átomos de massa M acoplados por forças harmônicas entre primeiros vizinhos (isso pode ser modelado por N molas de constante K). Em equilíbrio, os átomos estão separados por uma distância a (constante da rede cristalina).



- (a) Encontre as equações de Lagrange para o sistema clássico e obtenha a relação de dispersão para ondas longitudinais impondo condições periódicas de contorno. Seja η_ν o deslocamento do ν -ésimo átomo da sua posição de equilíbrio (veja a figura).

Considerando condições periódicas de contorno temos:

$$\eta_{\nu+N} = \eta_{\nu} .$$

Em particular, $\eta_{N+1} = \eta_1$, isto é os átomos dos extremos estão também acoplados por uma mola de constante K . Mostre que existe uma frequência máxima dada por

$$\omega_{\max} = \left(\frac{4K}{M} \right)^{1/2} .$$

- (b) Como o sistema é periódico, os deslocamentos $\{\eta_{\nu}\}$ podem ser expandidos em série de Fourier. Mostre que os coeficientes de Fourier representam os modos normais. Finalmente quantize os modos normais.
- (c) Avalie a função partição do ensemble canônico.
- (d) Considere agora o caso de N muito grande e espectro quase-contínuo. Escreva a relação de dispersão em termos do vetor de onda k , restrito à primeira zona de Brillouin

$$0 \leq k < \frac{2\pi}{a} .$$

Encontre a densidade de estados $D(E)$ e em termos dela escreva a expressão da energia interna para uma dada temperatura T . Avalie de forma aproximada a energia interna nos limites de alta e baixa temperatura. Discuta os resultados. \square

14. Problema variacional

Suponha que a entropia de um gás de partículas é dada por uma das expressões abaixo

$$S_{\pm} = \pm k_B \sum_j [(1 \pm \bar{n}_j) \ln (1 \pm \bar{n}_j) \mp \bar{n}_j \ln \bar{n}_j] .$$

As grandezas \bar{n}_j representam valores médios dos números de ocupação de estados de uma partícula com energia ϵ_j e ainda não estão determinados. Encontre os valores dos \bar{n}_j maximizando a entropia sujeita às condições de que os valores médios da energia e do número de partículas são dados:

$$\bar{E} = \sum_j \epsilon_j \bar{n}_j , \quad \bar{N} = \sum_j \bar{n}_j .$$

Identifique no fim do processo os multiplicadores de Lagrange. Discuta qualitativamente a diferença entre as duas estatísticas, em particular analise os limites de baixas e altas temperaturas. \square