1. Considere três níveis de energia equidistantes (E_0 = 0, E_1 = ε, E_2 = 2ε) e não degenerados, nos quais se repartem duas partículas distinguíveis (A e B). A energia total é $U = 2\varepsilon$.

a) Represente num esquema as diferentes distribuições possíveis.

b) Qual é o estado mais provável?

2. As N partículas de um sistema obedecendo à estatística de Maxwell-Boltzmann podem distribuir-se pelos níveis de energia E_1 = 0, E_2 = ε e E_3 = 10ε (não degenerados). Considere o sistema em equilíbrio estatístico à temperatura T.

a) Mostre que o número de partículas no 3º nível de energia é: $n_3 = \frac{N}{1+e^{\frac{9\varepsilon}{k_B T}}+e^{\frac{10\varepsilon}{k_B T}}}$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

b) Considerando ε = 0.1 eV, determine a energia média por partícula a T = 300 K.

3. Suponha que, para um certo tipo de partículas, os níveis de energia permitidos são E_1= 0, E_2 = ε, E_3 = 2ε, E_4 = 3ε, ... (não degenerados). Se o sistema é constituído por quatro partículas e tem energia total 2ε, indique quais são as distribuições possíveis quando as partículas são distinguíveis

4. A molécula de azoto possui uma sequência de estados vibracionais com as energias do oscilador harmónico: $E_n = h\nu(n + 1/2)$. Sabendo que a diferença de energia entre cada nível é de 0.3 eV, determine a razão entre a população no primeiro estado excitado e a população no estado fundamental quando o gás, constituído por moléculas de azoto, se encontra em equilíbrio térmico às seguintes temperaturas:

a) 300 K **b)** 1000 K.

5. Mostre que a energia interna de um sistema de N partículas, comportando-se como um gás ideal, obedece à relação:

$$U = k_B N T^2 \frac{d}{dT} \ln Z$$

onde Z é a função de partição, U é a energia interna e T é a temperatura.

6. A energia cinética média dos átomos de hidrogénio numa certa atmosfera estelar (que se considera em equilíbrio térmico) é de 1.0 eV. Admita que os átomos de hidrogénio se comportam como um gás ideal e obedecem à estatística de Maxwell-Boltzmann.

a) Determine qual a temperatura absoluta desta atmosfera estelar.

b) Determine a razão entre o número de átomos no segundo estado electrónico excitado (n=3) e o número de átomos que se encontram no estado electrónico fundamental. Comente o resultado (nota: $\varepsilon_n = -13.60/n^2$ eV para o átomo de hidrogénio).

c) Será o número de átomos de hidrogénio no estado ionizado superior ou inferior ao número de átomos que se encontram no estado $n = 3$? Justifique.

7. Mostre que a entropia de um sistema com N partículas indistinguíveis, em equilíbrio estatístico, à temperatura T, com energia interna U e que obedece à estatística de Maxwell-Boltzmann, é:

$S = \frac{U}{T} + k_B ln\left(\frac{Z}{N}\right) + k_B N$, onde Z é a função de partição de cada partícula.

8. Uma mole de moléculas de azoto encontra-se em equilíbrio à temperatura de 300K e ocupa um volume V = 1 dm^3. Admitindo que este gás se comporta como um gás ideal diatómico de Maxwell-Boltzmann, determine (M_0(N) = 14.01 g/mol, R = 8.314 JK^{-1}mol^{-1}):

a) A função de partição de cada molécula do gás;

b) Os valores das capacidades caloríficas molares a volume e a pressão constantes, C_V e C_p, à temperatura indicada, segundo a estatística de Maxwell-Boltzmann. Compare o resultado obtido com o valor experimental de C_p = 29,12 JK^{-1} e comente.

9. Considere uma mol de óxido de azoto (NO) cujas moléculas podem ser consideradas indistinguíveis e fracamente interactuantes, a T = 300 K. Cada molécula de NO vibra com frequência ν=5.63×10^{13} Hz, porém com energia ε_n, dada por: $\varepsilon_n = h\nu(n + 1/2)$. Mostre que:

a) A função de partição dos estados vibracionais de cada molécula é: $Z_V = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1-e^{-\beta h\nu}}$

b) Levando apenas em conta a vibração, determine:

b_1) A energia de Helmoltz do gás e a sua entropia

b_2) A energia interna do sistema

c) Desprezando agora os estados vibracionais, determine a capacidade calorífica a pressão constante do NO.

10. A função de partição de um gás ideal é: $Z = \frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$,onde h é a constante de Planck.

a) Mostre que a entropia de um gás ideal constituído por N partículas, em equilíbrio estatístico, é dada por (h = 6.626×10^{-34} Js, $k_B = 1.38\times10^{-23}$ J/K):

$$S = k_B\, N\, ln\left(vT^{3/2}\right) + S_0$$

com $v = V/N$ (volume/molécula) e $S_0 = \frac{5}{2} k_B\, N + k_B\, N\, ln\left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}\right)$

b) Qual é a variação de entropia de um gás ideal que se expande irreversivelmente do volume V para o volume $2V$?

11. Um gás com $N=10^{23}$ átomos/m^3 de Lítio, está imerso num campo magnético com B=1 Tesla. O momento magnético de cada átomo é $\mu=2\times\mu_B\times m$, onde m = -1/2 ou +1/2 e $\mu_B=9.27\times10^{-24}$ JT^{-1}. A energia de cada átomo sujeito a um campo magnético B é dada por $\varepsilon = -\mu\times B$, em que o momento μ pode ser paralelo ou antiparalelo ao campo. Assumindo que o sistema obedece à estatística de Maxwell-Boltzman, determine:

a) A função de partição de cada átomo.

b) A energia magnética do sistema, à temperatura ambiente (20ºC)

c) A sua magnetização, sabendo que $M = N\times\overline{\mu}$ ($\overline{\mu}$ = valor médio do momento magnético).

12. Considere uma mistura homogénea de gases ideais monoatómicos que estão num recipiente de volume V = 20 dm^3 e a uma temperatura T = 300 K. Se existirem n_1 moles do gás 1, n_2 moles do gás 2, …, e n_k moles do gás k, sabendo que a função de partição de cada partícula i do gás é dada pela expressão $Z_i = \frac{V(2\pi m_i k_B)^{3/2}}{h^3}$ determine:

a) A equação de estado do sistema, ou seja a pressão P a que eles se encontram. Calcule explicitamente o valor de P (em atmosferas) no caso de existirem 3 gases e $n_1 = 0.2$ moles, $n_2 = 0.3$ mol e $n_3 = 0.5$ moles.

b) A relação entre a pressão P determinada na alínea a) e a pressão P_i que o gás i teria se ocupasse sozinho todo o recipiente. Determine os valores (em atmosferas) de P_1, P_2 e P_3 para os 3 gases da alínea a).

13. As $N = 1.1447\times10^{24}$ partículas de um sistema, obedecendo à estatística de Maxwell-Boltzmann, podem distribuir-se por dois níveis de energia não degenerados: n_1 partículas no nível E_1= 0.10eV e n_2 partículas no nível E_2=0.15eV. O sistema está em equilíbrio e em contacto com um reservatório de calor à temperatura T=300 K. Admita que o sistema e o reservatório podem trocar quantidades infinitesimais de energia a volume constante.

a) Determine n_1 e n_2.

b) Admita que ocorre a seguinte modificação na distribuição do sistema:

$$n_2 \to n_2 - 1 \qquad\qquad n_1 \to n_1 + 1$$

b.1) Diga em que sentido é que a energia é transferida.

b.2) Mostre que a variação de entropia do sistema pode ser dada pelas expressões:

i) $\Delta S \approx k \ln(n_2/n_1)$ [utilize a definição estatística de entropia];

ii) $\Delta S = (E_1\text{-}E_2)/T$ [utilize, justificando, $dS = \delta Q/T$].

b.3) Qual é a variação global da entropia do conjunto reservatório + sistema ?

14. **a)** Calcule, para as moléculas de oxigénio ($M_0(O_2)$ = 32 g/mol), à temperatura de 300 K, a velocidade quadrática média, a velocidade média e a velocidade mais provável.

b) Calcule a velocidade mais provável das moléculas de oxigénio às seguintes temperaturas: 100 K, 300 K, 1000 K e 10000 K.

15. A função erro, erf(x), normalizada de forma que erf(∞) = 1, é definida por:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2}\, dt$$

Mostre que o número de moléculas de um gás ideal com componente da velocidade segundo o eixo dos x entre 0 e v_x é $N(0, v_x) = \frac{1}{2} N \operatorname{erf}(x)$, onde $x = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} v_x$ e que o número de moléculas com componente da velocidade segundo o eixo dos x maior que v_x é $N(v_x, \infty) = \frac{1}{2} N[1 - \operatorname{erf}(x)]$.

16. O óxido de azoto (NO; M_0(NO) = 30g/mol) à temperatura ambiente (T = 300 K) pode ser considerado um gás ideal obedecendo à estatística de Maxwell-Boltzmann. Ignorando as vibrações da molécula, determine. A velocidade média e a velocidade mais provável de cada molécula de NO.