Problemas - 4 TFE

1. Considere um sistema em contacto térmico com um reservatório a uma temperatura T.

a) Considere o sistema compósito (sistema + reservatório) isolado. Use o facto de $(\Delta S)_{\text{compósito}} \geq 0$ para mostrar que existe uma função de estado (em equilíbrio entre o reservatório e o sistema) cuja variação é $\Delta F = \Delta E - T\Delta S \leq 0$

b) Mostre que essa função de estado (energia de Helmholtz) tem variáveis naturais (T, V, N). Exprima S, p, e μ à custa de F.

c) Verifique que F é mínimo em equilíbrio a $T = \text{const}$.

2. Vimos já que podemos definir entalpia à custa da energia interna como $H = E + PV$. a) Quais são as variáveis naturais de H?

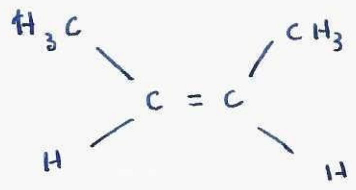
b) Mostre que H é mínimo em equilíbrio a entropia constante

3. Considere a função de estado $G = F + PV$ (energia de Gibbs)

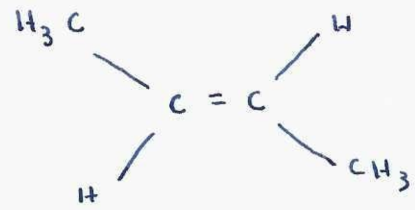
a) Mostre quais são as suas variáveis naturais

b) Verifique que G é mínimo se o sistema estiver em equilíbrio com o reservatório.

4. Uma molécula de buteno pode existir em duas configurações (isómeros) com energias diferentes



(cis)



(trans)

$$E_{TRANS} < E_{CIS} \quad e \quad \frac{E_{CIS} - E_{TRANS}}{K_B} \sim 4200K.$$

Obtenha a abundância relativa dos dois isómeros a $T = 300K$ e $T = 1000K$

5. Considere um sistema em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T

a) Obtenha o valor médio da energia

b) Obtenha o valor médio do quadrado da energia

c) Calcule a variância da energia $\sigma_E^2 = [\overline{E^2} - \overline{E}^2]$ e relacione-a com o calor específico do sistema (a volume constante).

6. A probabilidade de Boltzmann $p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}$ corresponde à probabilidade de um sistema em equilíbrio a uma temperatura T ($\beta = \frac{1}{kT}$) estar num micro-estado de energia ε_i. Como obtém a probabilidade de o sistema estar num qualquer estado com energia entre E e E+dE? Como espera que seja essa probabilidade em função da energia?

7. A entropia estatística associada a uma distribuição de probabilidades é $S = -\sum_i p_i \ln p_i$

Compare esta entropia estatística com a entropia termodinâmica que definiu para um

a) Sistema isolado (distribuição microcanónica)

b) Sistema em equilíbrio térmico com um reservatório T (distribuição canónica).

8. O 1º estado excitado de um átomo de He (triplamente degenerado) tem uma energia $\Delta \sim 20\,eV$ superior ao estado fundamental. Qual a população relativa dos dois estados num gás em equilíbrio térmico a $T = 10^4\,K$?

9. Duas partículas distinguíveis podem estar em estados com energias 0 e Δ, respectivamente. O sistema está em equilíbrio térmico com um reservatório a uma temperatura T.

a) Enumere os possíveis microestados do sistema e identifique a sua energia

b) Obtenha a função de partição Z_2, e mostre que $Z_2 = Z_1^2$ (sendo Z_1 a função de partição para uma única partícula. O que espera que seja Z_N?

c) Obtenha a energia de Helmholtz por partícula

d) Calcule a entropia por partícula

e) Calcule o calor específico a volume constante.

10. Considere um oscilador harmónico 1D (espectro de energia $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$) em equilíbrio térmico a uma temperatura T.

a) Obtenha a função de partição Z.

b) A energia de Helmholtz

c) A entropia

d) A energia média

11. Qual a energia média de N osciladores harmónicos independentes, em equilíbrio a uma temperatura T? Como compara os resultados obtidos usando as distribuições canónica e micro-canónica?

12. Um sistema de partículas tem 6 microestados com energias 0, ε, ε, ε, 2ε, 2ε. Qual a energia média do sistema a uma temperatura T?

13. N átomos numa rede podem estar em um de dois estados com energias 0 e $\varepsilon > 0$, respectivamente.

a) Qual a energia máxima que o sistema pode ter

b) Qual o valor médio da energia do sistema se este estiver em equilíbrio com um reservatório a uma temperatura T?

c) Calcule a entropia usando a distribuição canónica $S(T)$

d) Calcule a entropia $S(T)$ usando a distribuição microcanónica.

14. Um sistema possui 4 micro-estados com energias $\varepsilon, 2\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$. Calcule a sua capacidade calorífica a volume constante em função da temperatura.

15. N momentos magnéticos $\vec{\mu}$ podem ter 3 projecções segundo o campo magnético aplicado $(-\mu, 0, +\mu)$, às quais correspondem energias $(+\mu B, 0, -\mu B)$, respectivamente. Se o sistema estiver em equilíbrio térmico com um reservatório a uma temperatura T

a) Calcule o momento magnético médio do sistema $\langle M \rangle$

b) Obtenha os limites de $\langle M \rangle$ para $T \gg 1$ e $T \ll 1$

□