TÉCNICO LISBOA

Data: 17 de Janeiro de 2022
Duração: 45 minutos
Professor responsável: Vasco Guerra

1^o Teste
FÍSICA ESTATÍSTICA, LEFT 2021/22

Justifique cuidadosamente as suas respostas e apresente detalhadamente todos os cálculos que efectuar.

1. [20 val]

   Considere um gás ideal clássico de N moléculas diatómicas heteronucleares, indistinguíveis, cada uma com momento dipolar eléctrico μ, colocadas num campo eléctrico exterior E (que define o eixo dos zz). A energia de cada molécula é a soma das suas energias cinéticas de rotação e de translação com a sua energia potencial electrostática (correspondente à orientação do dipolo no campo exterior). Assim, o hamiltoneano de *uma* molécula é dado por

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(\vec{R},\vec{P},\theta,\phi,p_\theta,p_\phi) &= \mathcal{H}_{tr}(\vec{R},\vec{P})+\mathcal{H}_{rot}(\theta,\phi,p_\theta,p_\phi)+\mathcal{H}_E(\theta)\\ &= \frac{P^2}{2M}+\frac{p_\theta^2}{2I}+\frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta}-\mu E\cos\theta\end{aligned}$$

   onde $\vec{R}$ e $\vec{P}$ descrevem o movimento do centro de massa, M é a massa da molécula, a rotação é caracterizada pelos ângulos de Euler (θ,ϕ) (que neste caso são os ângulos usuais das coordenadas esféricas) e pelos correspondentes momentos angulares (p_θ,p_ϕ), I é o momento de inércia da molécula, enquanto $\mathcal{H}_E=-\mu E\cos\theta$ é a energia do dipolo no campo exterior.

   Pretende-se estudar este sistema usando o conjunto canónico, incluindo a polarização e a constante dieléctrica.

   a. [3.5 val] Mostre que a função de partição de uma partícula é dada por

$$Q_1 = 2\pi V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi IkT}{h^2}\right)\frac{2kT\sinh(\mu E/kT)}{\mu E}\ .$$

   b. [3.5 val] Obtenha a entropia e a energia interna para o sistema de N moléculas indistinguíveis. Mostre que a energia interna se pode escrever na forma

$$U=\frac{5}{2}NkT-N\mu E\mathcal{L}\left(\frac{\mu E}{kT}\right)\ ,$$

   onde $\mathcal{L}$ é a função de Langevin, $\mathcal{L}(x)=\coth(x)-\frac{1}{x}$.

   c. [2.0 val] Obtenha a equação de estado do sistema.

   d. [3.0 val] Comente os resultados das duas alíneas anteriores.

   e. [2.0 val] A polarização é definida por $\mathcal{P}=N\mu\langle\cos\theta\rangle$, onde $\langle\cos\theta\rangle$ é o valor médio do coseno do ângulo de 1 dipolo no campo exterior. Justifique que a pode calcular a partir de $\mathcal{P}=NkT\frac{\partial}{\partial E}\log Q_1$.

f. [4.0 val] Calcule a polarização e obtenha os seus limites a altas temperaturas ($kT \gg \mu E$) e a baixas temperturas ($kT \ll \mu E$). Discuta os resultados.

[Nota: para $x \ll 1$, $\mathcal{L}(x) \simeq \frac{x}{3}$]

g. [2.0 val] Sabendo que o momento dipolar da amónia (NH3) é $\mu \simeq 4,907 \times 10^{-30}$ C.m, estime a constante dieléctrica relativa da amónia a $P = 1$ atm e $T = 20$ ^{o}C (assuma o limite de altas temperaturas).

[Nota: recorde que $\epsilon_r = 1 + \frac{(\mathcal{P}/V)}{\epsilon_0 E}$]

[Nota: se não resolveu a alínea anterior considere $\mathcal{P} = N\frac{\mu^2 E}{kT}$]

- Relações matemáticas:

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \quad ; \quad \sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\text{csch} x = \frac{1}{\sinh x} \quad ; \quad \coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x}$$

$$\frac{d}{dx}\sinh x = \cosh x \quad ; \quad \frac{d}{dx}\coth x = -\text{csch}^2 x$$

$$\mathcal{L}(x) \simeq \frac{x}{3} \quad , \quad \text{para } x \text{ pequeno}$$

$$\text{csch} x \simeq \frac{1}{x} - \frac{x}{6} \quad , \quad \text{para } x \text{ pequeno}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} \quad , \quad \epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

$$k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$