

2.

$$a) \mathcal{R}(\vec{R}, \vec{P}, \theta, \varphi, t_0, t_e) = \frac{P^2}{2M} + \frac{t_0^2}{2I} + \frac{t_e^2}{2I \sin^2 \theta} - \mu E \omega \theta$$

$$Q_1 = \frac{1}{h^5} \int d^3R d^3P d\theta d\varphi \exp \left[- \frac{\mathcal{R}(\vec{R}, \vec{P}, \theta, \varphi, t_0, t_e)}{kT} \right] = \quad [5 \text{ pontos (1, a)}]$$

(os 2 átomos da molécula são distinguíveis ← heteronucleares)

$$= \frac{1}{h^3} \int d^3R \int d^3P \exp \left[- \frac{P^2}{2MkT} \right] \underbrace{\frac{1}{h^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 \exp \left(- \frac{t_0^2}{2IkT} \right)}_{(2\pi kT)^{1/2}} \underbrace{d\theta \int_0^{\pi} dt_e \exp \left(- \frac{t_e^2}{2I \sin^2 \theta kT} \right)}_{(2\pi I kT \sin^2 \theta)^{1/2}} \times \exp \left(+ \frac{\mu E \omega \theta}{kT} \right)$$

$$Q_{tr} = \frac{1}{h^3} \int d^3R \int d^3P \exp \left(- \frac{P^2}{2MkT} \right) = \frac{V}{h^3} (2\pi M kT)^{3/2} = V \left(\frac{2\pi M kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dP \exp \left(- \frac{P^2}{2MkT} \right) \right]^3, \text{ pois } d^3P = dP_x dP_y dP_z \text{ e } P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$$

Falta calcular o integral em θ :

$$\int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \exp \left(+ \frac{\mu E \omega \theta}{kT} \right) = \int_{-1}^{+1} du \exp \left(+ \frac{\mu E u}{kT} \right) = \frac{kT}{\mu E} \exp \left(\frac{\mu E u}{kT} \right) \Big|_{u=-1}^{u=1}$$

$$\left. \begin{array}{l} u = \omega \theta \\ du = -\sin \theta d\theta \end{array} \right\} \begin{array}{l} \theta = 0 \rightarrow u = +1 \\ \theta = \pi \rightarrow u = -1 \end{array} = \frac{kT}{\mu E} \left[\exp \left(\frac{\mu E}{kT} \right) - \exp \left(- \frac{\mu E}{kT} \right) \right] = \frac{2kT}{\mu E} \sinh \left(\frac{\mu E}{kT} \right)$$

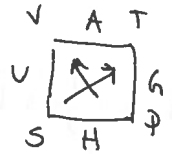
junhando os resultados parciais,

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

$$b) \Omega_N = \frac{1}{N!} \Omega_1^N$$

$$A = -kT \log \Omega_N = -kT \log \left[\frac{1}{N!} \Omega_1^N \right] = -NkT \log \Omega_1 + kT \log N!$$

$$= -NkT \log \Omega_1 + NkT \log N - NkT$$



$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = +Nk \log \Omega_1 - Nk \log N + Nk + NkT \frac{\partial}{\partial T} \log \Omega_1$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \Omega_1 = \frac{\partial}{\partial T} \log \left[T^{7/2} \sinh \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \right] = \frac{7}{2} \frac{1}{T} + \frac{\left(-\frac{\mu E}{kT^2} \right) \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right)}{\sinh \left(\frac{\mu E}{kT} \right)}$$

$$= \frac{1}{T} \left[\frac{7}{2} - \frac{\mu E}{kT} \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \right]$$

$$S = Nk \log \Omega_1 - Nk \log N + Nk + Nk \left[\frac{7}{2} - \frac{\mu E}{kT} \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \right]$$

$$= Nk \log \Omega_1 - Nk \log N + \frac{9}{2} Nk - Nk \frac{\mu E}{kT} \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right)$$

$$U = A + TS = -NkT \log \Omega_1 + NkT \log N - NkT + NkT \log \Omega_1 - NkT \log N + \frac{9}{2} NkT - NkT \frac{\mu E}{kT} \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right)$$

$$= \frac{7}{2} NkT - NkT \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right)$$

Seguindo a sugestão, com $x = \frac{\mu E}{kT}$,

$$U = \frac{7}{2} NkT - N \mu E \left[\coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu E} \right] - NkT$$

$\mathcal{L} \left(\frac{\mu E}{kT} \right)$

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

$$c) P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = + NKT \frac{\partial}{\partial V} \log Q_1 = NKT \frac{\partial}{\partial V} \log(V) = \frac{NKT}{V}$$

$$PV = NKT$$

d) A equação de estado é a equação dos gases perfeitos, como seria de esperar, uma vez que se trata de um gás ideal clássico (não há interações entre as partículas).

A entropia não verifica a 3ª lei da termodinâmica (com $S \rightarrow 0$). Isso também seria expectável, pois a 3ª lei é um resultado quântico e não pode ser capturado pelas estatísticas clássicas.

A energia interna tem 2 termos facilmente identificáveis. O primeiro, $U_1 = \frac{5}{2} NKT$, corresponde à energia interna de um gás ideal com as rotações descongeladas. Resulta directamente dos termos \mathcal{H}_{tr} e \mathcal{H}_{rot} do hamiltoniano a partir do teorema da equipartição da energia (ver problema 2 do teste de 28/4/2014)

O segundo termo, $-N\mu E \mathcal{L}\left(\frac{\mu E}{kT}\right)$, corresponde à energia do dipolo no campo eléctrico exterior (Pode ser discutido mais detalhadamente, à semelhança do problema 2 do teste de 23/4/2012, em tudo análogo a este exercício, ver também alínea f).

$$e) \text{ Por definição, } \langle \cos\theta \rangle = \frac{1}{Q_1} \int d^3P d^3R d\phi d\theta d\psi \cos\theta \exp\left[-\frac{\mathcal{H}_1}{kT}\right] \times \frac{1}{Q_1}$$

$$\text{Uma, } \frac{\partial}{\partial E} \log Q_1 = \frac{1}{Q_1} \frac{\partial Q_1}{\partial E} = \frac{1}{Q_1} \frac{1}{h^5} \int d^3P d^3R d\phi d\theta d\psi \frac{\partial}{\partial E} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_1}{kT}\right) \\ = + \frac{\mu}{kT} \langle \cos\theta \rangle + \frac{\mu \cos\theta}{kT} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_1}{kT}\right)$$

$$\text{Logo } N\mu \langle \cos\theta \rangle = + NKT \frac{\partial}{\partial E} \log Q_1 \equiv P$$

$$\begin{aligned}
 f) \quad P &= NKT \frac{\partial}{\partial E} \log Q_1 = NKT \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \log \left[\sinh \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \right] - \log E \right\} \\
 &= NKT \frac{\cosh \left(\frac{\mu E}{kT} \right)}{\sinh \left(\frac{\mu E}{kT} \right)} \frac{\mu}{kT} - \frac{NKT}{E} = N\mu \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) - \frac{NKT}{E} \\
 &= N\mu \left[\coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu E} \right] = N\mu \mathcal{L} \left(\frac{\mu E}{kT} \right)
 \end{aligned}$$

Altas temperaturas: $x = \frac{\mu E}{kT} \ll 1$ $\mathcal{L} \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \approx \frac{\mu E}{3kT}$

$$\lim_{x \rightarrow 0} P = \lim_{x \rightarrow 0} N\mu \mathcal{L}(x) = \lim_{x \rightarrow 0} N\mu \frac{x}{3} = 0$$

A altas temperaturas a agitação térmica desalinha a orientação dos dipolos, sendo a sua direcção aleatória (energia de agitação térmica \gg energia potencial no campo exterior). Nestas condições devemos ter $P \approx 0$.

Baixas temperaturas: $x = \frac{\mu E}{kT} \gg 1$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} P = N\mu \lim_{x \rightarrow \infty} \mathcal{L}(x) = N\mu \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right] = N\mu$$

A baixas temperaturas ($kT \ll \mu E$) o campo exterior alinha todos os dipolos, pelo que a polarização é $N \times P_1 = N\mu$.

$$g) \quad \epsilon_r = 1 + \frac{P/V}{\epsilon_0 E} \quad , \quad P \approx N \frac{\mu^2 E}{3kT}$$

$$\epsilon_r \approx 1 + \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3\epsilon_0 kT} = 1 + \frac{P}{3\epsilon_0} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2$$

$$\xrightarrow{\quad} \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \quad (\text{alinea c})$$

$$\left(\epsilon_r = 1 + \frac{101325}{3 \times 8,854 \times 10^{-12}} \times \left(\frac{1,768 \times 10^{-30}}{1,381 \times 10^{-23} \times 293} \right)^2 \approx 1,0007 \right)$$

(o valor experimental e' 1,0017)

0 zero

$$\epsilon_r \approx 1 + \frac{101325}{3 \times 8,854 \times 10^{-12}} \times \left(\frac{4,907 \times 10^{-30}}{1,381 \times 10^{-23} \times 293} \right)^2 \approx 1,0056$$

o valor experimental e' 1,0062