

F 604-Lista de Exercícios V - “Gases Reais”

1. Todos os exercícios do livro do Salinas cap. 6 (*Introdução à Física Estatística*).
2. Reproduza o exercício do Teste 2 mas considerando apenas duas dimensões. Compare com o cálculo das notas de aula onde considera-se a interação entre as partículas na aproximação da expansão guardando o termo de primeira ordem e sua aplicação ao potencial de Shuterland.

F 604-Lista de Exercícios VI - “Grand-Canônico”

1. Todos os exercícios do livro do Salinas cap. 7 (*Introdução à Física Estatística*).
2. (Teste 3 aplicado no 2o. semestre de 2010) O objetivo desse exercício é desenvolver um pouco mais a compreensão sobre as energias livres e o potencial químico. Para isso, consideraremos sistemas não-homogêneos. A discussão apresentada aqui é baseada na seção 6.7 o livro de J.P. Sethna, **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters and Complexity**, Oxford.

Sistemas não-homogêneos já foram considerados anteriormente, quando deduzimos a equação de difusão,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

Sistemas não-homogêneos fora de equilíbrio podem também ser descritos pela mecânica estatística se os gradientes no espaço e tempo forem pequenos o suficiente para que o sistema possa ser considerado aproximadamente em *equilíbrio local*. Nesse caso, descrevemos o sistema não-homogêneo, que apresenta uma variação espacial nas suas propriedades, por meio de uma *densidade de energia livre*. A energia livre do sistema não-homogêneo é obtida integrando a densidade de energia livre. Consideremos a figura abaixo. Cada caixa tem um tamanho ΔV , localiza-se na posição \vec{r}_j , possui n_j partículas e densidade local $\rho(\vec{r}_j) = n_j/\Delta V$.

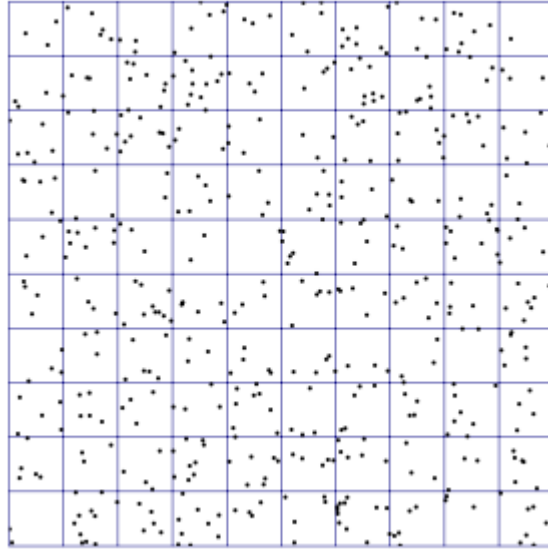


Figure 1: Flutuações de densidade no espaço (extraído de J.P. Sethna, **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters and Complexity**).

A energia livre de Helmholtz para um gás ideal é,

$$F(T, V, N) = NkT \left[\ln(\rho\lambda^3) - 1 \right]$$

onde $\rho = N/V$ e $\lambda = \sqrt{h^2/2\pi mkT} \equiv$ comprimento de onda térmico de de Broglie.

(a) Escreva a densidade de energia livre, $\mathcal{F}^{ideal}(\rho(\vec{r}_j), T)$, para $n_j =$

$\rho(\vec{r}_j)\Delta V$ partículas em um pequeno volume ΔV .

A probabilidade para uma certa densidade de partícula, $\rho(r)$ é,

$$p\{\rho\} = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\beta \int dV \mathcal{F}^{ideal}(\rho(\vec{r})) \right\}$$

e a energia livre $F\{\rho\} = \int \mathcal{F}(\rho(\vec{r}))d\vec{r}$ atua como a energia na distribuição de Boltzman. (Na equação acima, integramos os graus de liberdade microscópicos - posições e velocidades das partículas individuais - e as substituímos pelo campo de densidade aproximado $\rho(r)$).

Um sistema inicialmente em um estado de densidade não-uniforme vai evoluir no tempo $\rho(r, t)$. Se cada volume pequeno ΔV o sistema estiver próximo do equilíbrio, podemos esperar que a evolução temporal possa ser descrita pela mecânica estatística de equilíbrio, mesmo que globalmente ela não se encontra em equilíbrio. Uma densidade não-uniforme apresentará uma força que leva o sistema para a uniformidade: a energia livre total diminuirá quando as partículas fluírem das regiões de maior densidade de partículas para as de menor densidade. Nosso próximo passo é utilizar a densidade de energia livre para calcular essa força e derivar as leis da evolução temporal.

Para isso, vamos escrever o potencial químico do sistema uniforme na forma

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial F/V}{\partial N/V} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho}$$

Para um sistema não-uniforme, podemos definir um potencial químico local no ponto r ,

$$\mu(r) = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho}$$

que é uma derivada variacional da densidade de energia livre em relação a densidade. Para o gás ideal, podemos igualar a derivada funcional, $\delta \mathcal{F}/\delta \rho$,

com a derivada parcial, $\partial\mathcal{F}/\partial\rho$ (tecnicamente, porque para o gás ideal a energia livre não apresenta gradientes de ρ).

(b) Calcule o potencial químico local, $\mu(r)$.

O potencial químico atua como uma pressão de números para as partículas: uma partícula pode diminuir a energia livre movendo-se das regiões de potencial químico mais alto para as de menor potencial químico. O gradiente do potencial químico, $-\partial\mu/\partial\vec{r}$ é um gradiente de pressão, ou melhor, uma força efetiva da mecânica estatística atuando na partícula.

Consideremos agora um problema particular, por exemplo, uma pequena quantidade de perfume em uma grande caixa de ar (em repouso). A velocidade das partículas (do perfume) será proporcional a força efetiva atuando nelas,

$$\vec{v} = -\gamma \left(\frac{\partial\mu}{\partial\vec{r}} \right)$$

onde γ é a mobilidade. Temos então uma corrente de partículas dada por $\vec{J} = \rho\vec{v}$.

(c) Encontre a corrente \vec{J} e, partindo da equação de continuidade, $\partial\rho/\partial t = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$, encontre a equação de difusão e expresse o coeficiente de difusão D em função da temperatura T .