



Departamento de Física
UNIVERSIDADE DE AVEIRO

Modelação em Física Estatística

2018.07.09

Exame de Recurso

1. Um gás formado por partículas de massa m que se movem a uma dimensão, sem interação entre si, dentro de um recipiente de comprimento L , tem uma energia $E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$.

a) (3 valores) Considerando uma aproximação semiclássica a função de partição de uma partícula pode escrever-se:

$$Z_1 = \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}{h} . \text{ Calcula a função de partição do sistema e mostra que a anergia média tem a forma}$$

$$\langle E \rangle = N \frac{k_B T}{2} .$$

Resolução: A função de partição de uma partícula é $Z_1 = \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}{h}$ e como $\int_0^L dx = L$,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}{h} = \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \text{ temos } Z_1 = L \frac{\sqrt{2\pi m / \beta}}{h} . \text{ A função de partição do sistema vem dada por:}$$

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{L^N}{N!} \left(\frac{2\pi m / \beta}{h^2} \right)^{N/2} . \text{ A energia média obtém-se de } \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = N \frac{k_B T}{2} .$$

b) (2 valores) Mostra que o potencial químico do sistema vem dado por: $\mu = -k_B T \ln \left(\frac{L}{N} \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)$.

Resolução: Como $dF = dE - TdS - SdT$ e $dE = TdS - pdV + \mu dN$, temos

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \text{ e o potencial químico obtém-se de } \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} \right) . \text{ Como,}$$

$$\ln Z_N = N \ln L + N/2 \ln \left(\frac{2\pi m / \beta}{h^2} \right) - N \ln N + N \quad (\text{usando a aproximação de Stirling})$$

$$\ln N! = N \ln N - N \quad \text{e} \quad \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} = \ln L + 1/2 \ln \left(\frac{2\pi m/\beta}{h^2} \right) - \ln N - 1 + 1 \quad \text{obtemos}$$

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{L}{N} \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right) .$$

c) **(2 valores)** Usando unidades de distância, $u_L = a$, uma unidade de momento $u_P = \frac{h}{a}$, uma unidade de massa $u_M = 2m$ e uma unidade de energia $u_E = \frac{u_P^2}{u_M}$, mostra que se pode escrever $E' = \sum_{i=1}^N p_i'^2$. Mostra também que nestas unidades, $\mu' = -T' \ln \left(\frac{L'}{N} \sqrt{\pi T'} \right)$ onde a unidade de temperatura é, $u_T = \frac{u_E}{k_B}$.

Resolução:

Temos $E' = \frac{E}{u_E} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} u_M / u_P^2$. Usando a definição $p'_i = p_i / u_P$ e $u_M = 2m$ temos

$E' = \sum_{i=1}^N p_i'^2$. Como o potencial químico tem unidades de energia, temos

$$\mu' = \mu / u_E = -k_B T / u_E \ln \left(\frac{L' u_L}{N} \frac{\sqrt{2\pi m' u_M k_B T' u_E / k_B}}{h} \right) . \quad \text{Como} \quad \sqrt{u_E u_M} = u_P = \frac{h}{u_L} \quad \text{obtemos}$$

imediatamente $\mu' = -T' \ln \left(\frac{L'}{N} \sqrt{2\pi m' T'} \right)$. Como $m' = m / u_M = 1/2$ obtém-se finalmente,

$$\mu' = -T' \ln \left(\frac{L'}{N} \sqrt{\pi T'} \right) .$$

d) **(3 valores)** Considera o caso em que as partículas são partículas rígidas de diâmetro a de tal forma que a distância mínima entre duas partículas não pode ser inferior a esta distância. Nesse caso somos levados a considerar que o sistema é um gás de rede em que cada partícula pode ter posições apenas sobre uma rede para além de possuir um momento linear p' que se pode considerar um grau de liberdade interno de cada partícula. Este tipo de sistema

foi analisado na secção VI.3 dos apontamentos onde foi calculada a função grande-canónica. Usando as unidades definidas na alínea anterior mostra que se obtém $\mu' = -T' \ln \left(\frac{L' - \langle N \rangle}{\langle N \rangle} \sqrt{\pi T'} \right)$. No ensemble grande-

canónico mostra ainda que se tem $\frac{\langle E' \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{T'}{2}$.

Resolução:

A função grande de partição para um gás de rede (a uma dimensão) em que cada partícula tem momento p'_i e ocupa um sítio x'_i da rede, com a restrição do mesmo sítio não poder ser ocupado por mais que uma partícula, escreve-se como:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{L'} \sum_{\{x'_i\}} \int_{-\infty}^{\infty} dp'_1 dp'_2 \dots dp'_N \exp(-\beta' (\sum_{i=1}^N p'^2_i - \mu' N)) .$$

O somatório sobre as coordenadas espaciais é $\sum_{\{x'_i\}} 1 = \frac{L'!}{N!(L'-N)!}$ e o integral sobre os momentos é

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp'_1 dp'_2 \dots dp'_N \exp(-\beta' \sum_{i=1}^N p'^2_i) = (\pi T')^{N/2} . \text{ Então, usando a formula do Binómio de Newton,}$$

$$Z_G = \sum_{N=0}^{L'} \frac{L'!}{N!(L'-N)!} (\sqrt{\pi T'} e^{\mu'/T'})^N = (1 + \sqrt{\pi T'} e^{\mu'/T'})^{L'} , \text{ onde } \frac{L'!}{N!(L'-N)!} \text{ representa o}$$

número de maneiras de distribuir N partículas por L' sítios com a restrição de que cada sítio não pode ter mais que 1 partícula. Tendo em atenção que,

$$\langle N \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \right) = T' \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu'} \right) \text{ temos, } \langle N \rangle = L' \frac{\sqrt{\pi T'} e^{\mu'/T'}}{1 + \sqrt{\pi T'} e^{\mu'/T'}} . \text{ Resolvendo para } x,$$

$$\langle N \rangle = L' \frac{\sqrt{\pi T'} x}{1 + \sqrt{\pi T'} x} \text{ temos } x = \frac{N}{(L' - N) \sqrt{\pi T'}} \text{ e } \mu' = T' \ln x = -T' \ln \left(\frac{L' - \langle N \rangle}{\langle N \rangle} \sqrt{\pi T'} \right) .$$

Para calcular a energia média podemos usar a igualdade,

$$\langle E' \rangle - \mu' \langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta'} \right) = - \frac{(2\beta' \mu' - 1) e^{\mu'/T'} \pi L'}{2\beta'^2 \sqrt{\pi T'} + 2\beta' e^{\mu'/T'} \pi} , \text{ com } \beta' = 1/T' . \text{ Então temos}$$

$$\langle E' \rangle = \frac{T'}{2} \frac{L' e^{\mu'/T'} \pi}{\sqrt{\pi/T'} + \pi e^{\mu'/T'}} = \langle N \rangle \frac{T'}{2}$$

2.

a) **(2 valores)** Na secção 7.2.2 do livro de Gould e Tobochnik é introduzido um **demon químico** como forma de simular um sistema de partículas. Este *demon* troca energia e partículas com o sistema. O sistema total formado pelo sistema em estudo e pelo *demon* é um sistema isolado de tal forma que a probabilidade do *demon* ter energia E_d e número de partículas N_d , $P(E_d, N_d)$, é proporcional ao número de estados do sistema com

energia $E - E_d$ e número de partículas $N - N_d$, onde E e N representam, respetivamente, a energia total e o número total de partículas. Demonstra, justificando, que, $P(E_d, N_d) \sim \exp(-\beta(E_d - \mu N_d))$.

Resolução:

O *demon* tem apenas um estado para cada valor de energia e número de partículas (por outras palavras, (E_d, N_d) especificam um estado do *demon*). Temos, $P(E_d, N_d) = \Omega(E - E_d, N - N_d)$. Fazendo a expansão em série de Taylor de $\ln P(E_d, N_d)$ obtemos,

$$\ln P(E_d, N_d) \sim \ln \Omega(E, N) + \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, N)(-E_d) + \frac{\partial}{\partial N} \ln \Omega(E, N)(-N_d). \quad \text{Dado que}$$

$$dS = dE/T + (P/T)dV - (\mu/T)dN \quad \text{e} \quad S = k_B \ln \Omega \quad \text{temos,}$$

$$\ln P(E_d, N_d) \sim \ln \Omega(E, N) - \frac{1}{k_B T} E_d + \frac{\mu}{k_B T} N_d \quad \text{e portanto} \quad P(E_d, N_d) \sim \exp(-\beta(E_d - \mu N_d)).$$

b) **(2 valores)** Considera um gás ideal clássico a uma dimensão formado por partículas de massa m que se encontram num recipiente de comprimento L . Numa aproximação semiclássica, o espaço de fases (x, p) pode ser discretizado com $\Delta x \Delta p = h$. Usando as unidades definidas em 1. c) o espaço de fases (x', p') é uma rede quadrada bidimensional na qual as variáveis tomam valores inteiros, $x' = i, i = 1, \dots, L'$ e $p' = j - p'_m - 1, j = 1, \dots, 2p'_m + 1$ onde p'_m é o máximo valor do momento que é necessário considerar (o inteiro mais próximo não inferior a \sqrt{E}). No algoritmo sugerido por Gould e Tobochnik não é permitido que mais que uma partícula ocupe um ponto do espaço de fases (x', p') o que é uma boa aproximação para gases a baixas densidades. Explica o algoritmo e comenta as linhas da função **SimChemDemon(teq, tmax, L, N, E)** fornecida em anexo indicando como o algoritmo está implementado nessa função e qual o significado das variáveis definidas.

Resolução: Ver comentários no ficheiro **SimChemDemon.m**

c) **(2 valores)** Elabora um programa que utiliza a função considerada em 2. b) e simula um gás com $N=400$ partículas, para uma energia total $E=200$, com um tempo de equilibração **teq=1000** mcs (passos de Monte Carlo por partícula), e um tempo de simulação **tmax=10000** mcs. Esse programa deve representar graficamente na figura 1 os valores observados da Energia do *demon*, E_d e do número de partículas do *demon*, N_d em função do tempo (faça dois subplots). Deves também calcular o valor médio da energia do *demon*, $E_{d\text{medio}}$, e o número médio de partículas no *demon*, $N_{d\text{medio}}$. Adicionalmente deves definir a variável **hNE=zeros(N+1,E+1)** e calcular os seus valores, isto é, o número de vezes em que o *demon* teve número de partículas, N_d e energia E_d ao longo da simulação. Calcula também a temperatura do *demon* fazendo um ajuste a uma reta de **log(hNE(Ndmedio+1, :))** e o seu potencial químico através de um ajuste de **log(hNE(:, Edmedio+1))**. Para fazer estes fits pode usar as instruções:

```
i=find(hNE(ceil(Ndmedio)+1,:)>0); ifit=i(1:max([3,floor(length(i)/5)]));aT=polyfit(Ev(ifit),log(hNE(ceil(Ndmedio)+1,ifit)),1);
i=find(hNE(:,ceil(Edmedio)+1)>0); ifit=i(1:max([3,floor(length(i)/5)]));amu=polyfit(Nv(ifit)',log(hNE(ifit,ceil(Edmedio)+1)),1);
```

Apresenta resultados para **L=1000**. Mostra na figura 2 os pontos e as retas de ajuste.

Resolução: Ver ficheiro **exercicio2c.m**

d) **(2 valores)** Elabora um programa que considera densidades de partículas, **rho=0.1:0.1:0.9**; e faz simulações para os diferentes valores de L (sempre com $N=400$, $E=200$). Na figura 4 mostra em dois subplots a temperatura e o potencial químico medidos em cada simulação. Compara esses valores representando na mesma figura, como uma linha, a expressão deduzida em 1. c). Os valores do potencial químico para densidades maiores são em geral ligeiramente maiores que o previsto pela expressão. Explica este resultado.

Resolução: ver ficheiro exercicio2d.m. Os valores medidos do potencial químico são ligeiramente maiores que os valores previstos pela expressão deduzida em 1. c) devido ao facto da dedução desta expressão assumir que podem existir mais que uma partícula em cada ponto do espaço de fases e o algoritmo de simulação não permitir a ocorrência desses espaços. Quando se impõe a restrição o sistema tem uma menor “capacidade” (menor número de estados acessível) para conter partículas e por isso o seu potencial químico é maior.

e) (2 valores) Modifica a função **SimChemDemon(teq,tmax,L,N,E)**, criando uma outra,

SimChemDemonHC(teq,tmax,L,N,E) que simula um sistema em que não pode existir mais que uma partícula com uma mesma coordenada **x**. Na criação do estado inicial não podemos permitir que exista mais que uma partícula com a mesma coordenada espacial e o *demon* não pode criar partículas com valores de **x** onde já existe uma partícula. Elabora um programa que repete as mesmas simulações efetuadas em 2.d) e compara agora com a expressão obtida para o potencial químico em 1. d). Qual a principal diferença relativamente ao observado em 2. d)?

Resolução: A função **SimChemDemon.m** precisa ser alterada em dois sítios: 1) é necessário garantir que o estado inicial não tenha mais que uma partícula com a mesma coordenada **x**. Para isso basta alterar a variável **cond** usada na construção do estado inicial de **cond=ps(ix,jp0)>0;** para **cond=x(ix)>0;** 2) o *demon* só pode criar partículas num ponto do espaço de fases se a coordenada **x** escolhida não contiver uma partícula. A condição **if** deve ser alterada para **if (Nd>0 && Ep<=Ed && x(ix)==0)**. Obtém-se agora um bom acordo com a expressão deduzida em 1. d) a que correspondem valores do potencial químico maiores que os medidos em 2. c). Para valores de densidade N/L grandes o potencial químico torna-se positivo e o *demon* pode adquirir uma fração significativa do número de partículas. Para obter com precisão estes valores do potencial químico seria necessário aumentar o tempo de simulação para amostrar convenientemente os estados pouco prováveis em que o sistema tem quase todas as partículas e o demon quase não tem partículas. Neste caso as condições que permitem deduzir a expressão para $P(E_d, N_d)$ em 2. a) deixam de ser válidas.