Resolução da P2 Hoje: 17/12/20

1) Distribuição de velocidades de Maxwell

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} = Av^2 e^{-\alpha v^2}$$

onde $\alpha = \frac{m}{2kT}$

$A = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$

a) $\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v)\, dv$

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty A v^3 e^{-\alpha v^2} dv = A \underbrace{\int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2} dv}_{= G_3}$$

$$\langle v \rangle = AG_3 = \cancel{4}^{2}\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{1\,(2kT)^2}{\cancel{2}m^2} = \left(\frac{2^2\pi^2 m^3}{2^3\pi^3(kT)^3}\frac{2^4(kT)^4}{m^4}\right)^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{2^3}{\pi}\frac{kT}{m}\right)^{1/2}$$

$$\boxed{\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}}}$$

$$v_{mp} = \left.\frac{df(v)}{dv}\right|_{v=v_{mp}} = 0$$

$$f(v) = Av^2 e^{-\alpha v^2}$$

$$\frac{df}{dv} = A\left[v^2(-2\alpha v e^{-\alpha v^2}) + 2v e^{-\alpha v^2}\right]$$

$$2vAe^{-\alpha v^2}\left[-\alpha v^2 + 1\right] = 0 \Rightarrow -\alpha v_{mp}^2 + 1 = 0 \;\therefore\; v_{mp} = \sqrt{\frac{1}{\alpha}}$$

$$\boxed{v_{mp} = \sqrt{2\frac{kT}{m}}}$$

b) As hipóteses de Maxwell para checar a distribuição de probabilidades foram:

a) Isotropia do espaço $\Rightarrow f(v_x^2) = f(v_y^2) = f(v_z^2)$

b) Independencia do movimento nas 3 direções $\Rightarrow$

$$f(v^2) = f(v_x^2)\, f(v_y^2)\, f(v_z^2)$$

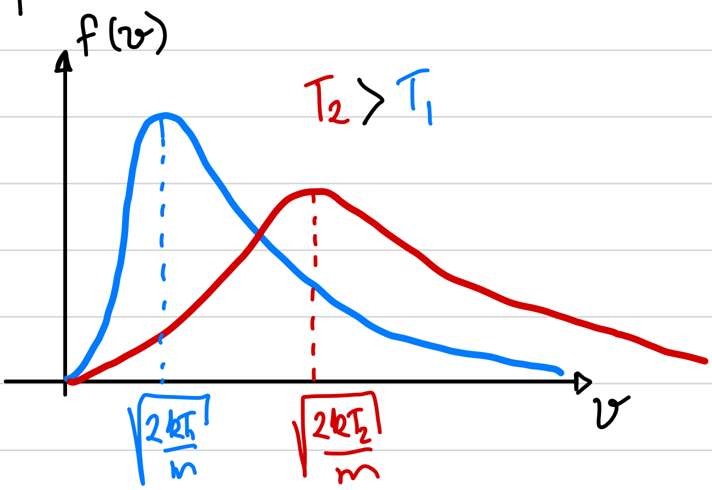
c) Validade do Teorema de Equipartição de energia $\Rightarrow$

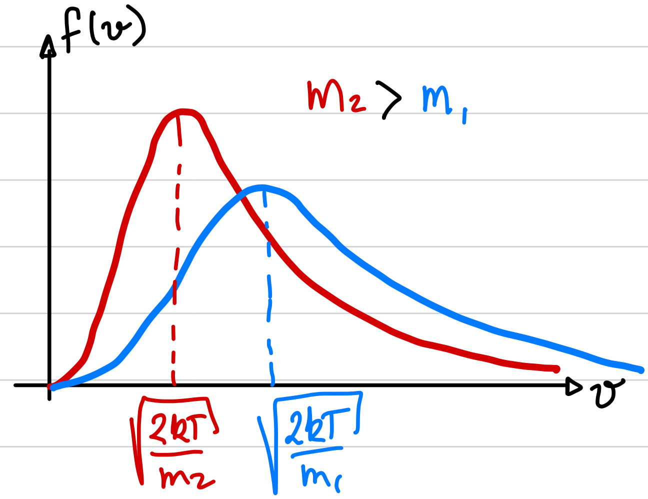
$\langle E_i \rangle = \frac{\nu}{2} kT$ onde $\langle E_i \rangle$ = a energia média por partícula

ν = nº de graus de liberdade

para sistema monoatômico $\nu = 3$.

c)





2) Sala $5 \times 5 \times 3$ m $\Rightarrow V = 75 m^3$

$T = 27°C = 300K$; $P = 1 atm = 10^5 Pa$

N_2 molécula diatômica $\langle E_i \rangle = \frac{5}{2} kT$ (T.E.E.)

$\nu = 5 = 3$ translacionais $+ 2$ rotacionais

$m = 28$ u.m.a $= 28 \times 1{,}66 \times 10^{-27}$ kg $= 46{,}48 \times 10^{-27}$ kg

$r = 1{,}5 Å \Rightarrow d = 3 Å = 3 \times 10^{-10}$ m

Gás ideal $\Rightarrow PV = NkT \therefore N = \frac{PV}{kT} = \frac{10^5 \times 75}{1{,}38 \times 10^{-23} \times 300} = 1{,}8 \times 10^{27}$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{1{,}38\times10^{-23}\times 300}{46{,}48\times10^{-27}}} = 476\ m/s$$

Na sala são $1{,}8\times10^{27}$ moléculas de N_2 com velocidade média de 476 m/s.

b) O livre caminho médio $\lambda = \dfrac{1}{\sqrt{2}\,\rho_N \pi d^2}$

$$\rho_N = \frac{N}{V} = \frac{1{,}8\times10^{27}}{75} = 2{,}4\times10^{25}\ \text{molec.}/m^3$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\times 2{,}4\times10^{25}\times\pi\times(3\times10^{-10})^2} = 1042\times10^{-10}\ m = 1042\ \text{Å}$$

$$\langle v \rangle = \frac{\lambda}{\tau} \therefore \tau = \frac{\lambda}{\langle v \rangle} = \frac{1042\times10^{-10}}{476} = 0{,}22\times10^{-9}\ s = 0{,}22\ ns$$

O livre caminho médio das moléculas de N_2 é 1042 Å, cerca de 350 vezes maior que a propria molécula, mostrando existe muito espaço livre para estas moléculas se moverem livremente entre as colisões que ocorrem tipicamente a cada 0,22 ns. Assim, devido a estas colisões, é possivel dizer que o movimento das moléculas num gás ocorrem de forma semelhante ao movimento Browniano.

d) A sala tem 5m de largura e profundidade. Assim, para atravessar a molecula deve percorrer 5m com uma $\langle v \rangle = 476 m/s$

$$\langle v \rangle = \frac{L}{\Delta t} \therefore \Delta t = \frac{L}{\langle v \rangle} = \frac{5}{475} = 0{,}01\ s$$

considerando o MRU.

Já no caso do movimento Browniano a distribuição de probabilidades é um Gaussiana

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma_n^2}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/2\sigma_n^2}$$

$\langle n \rangle = Np$

$\langle n^2 \rangle = Np(q+Np)$

$\sigma_n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Npq$

onde n é o número de passo para um dos lados com probabilidade p, N é o número total de passos e $q = 1-p$.

Considerando que o deslocamento total no MB é $x = (n-m)l$ onde $m = N-n$ e l é o tamanho de cada passo.

$x = (2n-N)l$ e $t = N\tau$ onde τ = duração de cada passo.

Assim, fazendo a mudança de variável $n \to x$

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma_x^2}} e^{-(x-\langle x \rangle)^2/2\sigma_x^2}$$

onde $\langle x \rangle = \frac{lt}{\tau}(p-q)$

e $\sigma_x^2 = 4l^2\sigma_n^2 = \frac{4l^2t}{\tau} pq$

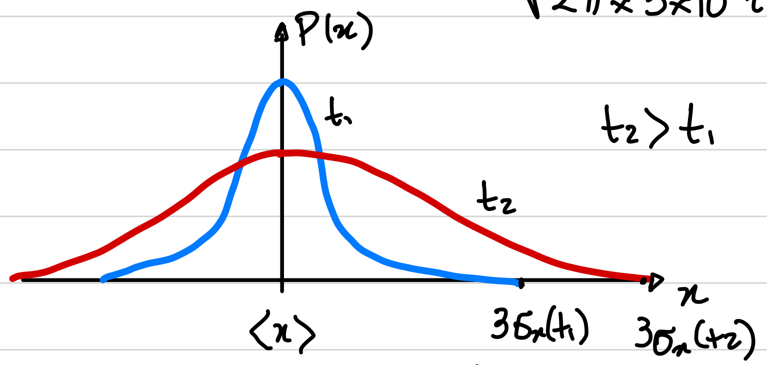
No caso das moléculas, vamos assumir a equipropabilidade devido a isotropia do espaço. Assim, $p = q = 1/2$

Então $\langle x \rangle = 0$ e $\sigma_x^2 = \frac{l^2 t}{\tau} = \frac{(1{,}04\times10^{-7})^2}{0{,}22\times10^{-9}} t = 5\times10^{-5} t$

onde $l = 1{,}04\times10^{-7}$ m e $\tau = 0{,}22\times10^{-9}$ s

Assim:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \times 5\times10^{-5} t}} e^{-x^2/10^{-4} t}$$ onde x[m] e t[s]



Para atravessa a sala, tem que existir a probabilidade de deslocar 5m.

Então considerando mesmo uma pequena probabilidade disto ocorre, podemos considerar que $3\sigma_x(t) = 5$. Assim, achamos o tempo

$$3\times\sqrt{5\times10^{-5} t} = 5 \quad \therefore \quad t = \frac{5^2}{3^2 \times 5\times10^{-5}} = 55555 \text{ s} \cong 15{,}4 \text{ h}$$

Uma molécula de N_2 pode atravessar a sala em 0,01 s se não houvesse colisões num MRU. Porém adotando o movimento Browniano em 1D obtemos um tempo mínimo de cerca de 15,4 h.

3) $N = 6$ partículas

$\overline{\qquad\qquad}$ $+\varepsilon$

$\overline{\qquad\qquad}$ $-\varepsilon$

a) $P_i(\varepsilon) = P_i(-\varepsilon) = \frac{1}{2}$ Assumindo equiprobabilidade

E	Sequencias	$\Omega(E)$	$P_{microestado}$: $P_iP_iP_iP_iP_iP_i$	$P(E) = \Omega(E) P_{microestado}(E)$
-6ε	$-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon$	$P_6^6 = 1$	$(1/2)^6$	$1/2^6 = 0{,}0156$
-4ε	$-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon,+\varepsilon$	$P_6^5 = 6$	$(1/2)^6$	$6/2^6 = 0{,}0937$
-2ε	$-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon$	$P_6^{4,2} = 15$	$(1/2)^6$	$15/2^6 = 0{,}2344$
0	$-\varepsilon,-\varepsilon,-\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon$	$P_6^{3,3} = 20$	$(1/2)^6$	$20/2^6 = 0{,}3125$
2ε	$-\varepsilon,-\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon$	$P_6^{4,2} = 15$	$(1/2)^6$	$15/2^6 = 0{,}2344$
4ε	$-\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon$	$P_6^5 = 6$	$(1/2)^6$	$6/2^6 = 0{,}0937$
6ε	$+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon,+\varepsilon$	$P_6^6 = 1$	$(1/2)^6$	$1/2^6 = 0{,}0156$
		$64 = 2^6$		$\sum P(E) = 1$

É uma distribuição simétrica, então $\langle E \rangle = E_{mp} = 0$

b) $P_i(+\varepsilon) = \dfrac{e^{-\varepsilon/kT}}{Z}$ e $P_i(-\varepsilon) = \dfrac{e^{\varepsilon/kT}}{Z}$ onde $z = e^{-\varepsilon/kT} + e^{+\varepsilon/kT}$

$Z = \left(e^{-\varepsilon/kT} + e^{\varepsilon/kT}\right)^6$

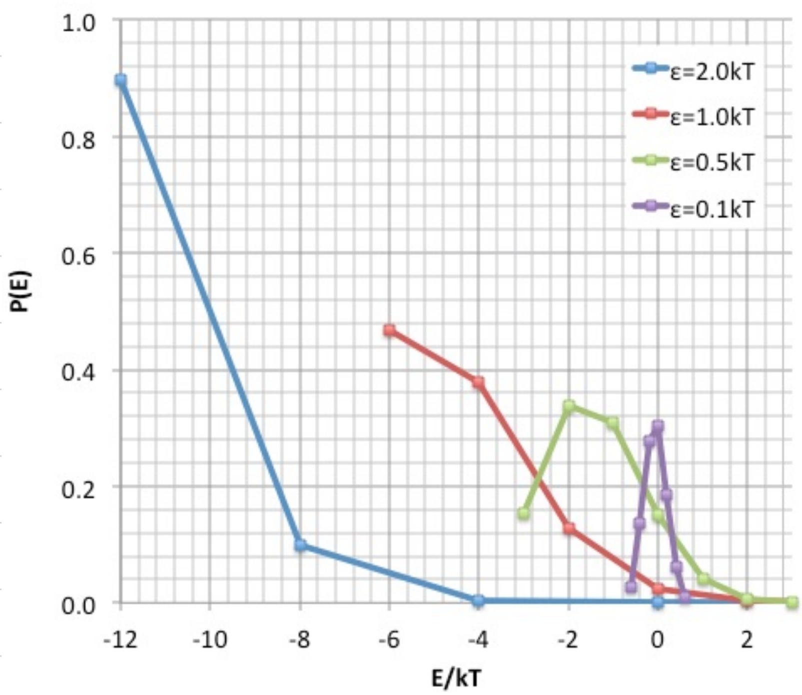
E	$\Omega(E)$	$P_{microestado}(E)$: $P_iP_iP_iP_iP_iP_i$	$P(E) = \Omega(E)\, P_{microestado}(E)$: $P_1P_2P_3P_4P_5P_6$
-6ε	1	$e^{+6\varepsilon/kT}/Z$	$e^{6\varepsilon/kT}/Z$
-4ε	6	$e^{+4\varepsilon/kT}/Z$	$6e^{4\varepsilon/kT}/Z$
-2ε	15	$e^{+2\varepsilon/kT}/Z$	$15e^{2\varepsilon/kT}/Z$
0	20	$1/Z$	$20/Z$
2ε	15	$e^{-2\varepsilon/kT}/Z$	$15e^{-2\varepsilon/kT}/Z$
4ε	6	$e^{-4\varepsilon/kT}/Z$	$6e^{-4\varepsilon/kT}/Z$
6ε	1	$e^{-6\varepsilon/kT}/Z$	$e^{-6\varepsilon/kT}/Z$

Estes valores de probabilidade variam com o valor de ε.

Abaixo coloco 4 exemplos de gráficos de $P(E) \times E/kT$ onde considerei
$\underbrace{\varepsilon = 2kT \ , \ \varepsilon = 1kT}$, $\underbrace{\varepsilon = 0{,}5\,kT \text{ e } \varepsilon = 0{,}1\,kT}$

Estes valores não permitem mudança de níveis de energia através das colisões

Estes valores permitem mudanças de níveis de energia, através das colisões.



Note que quando $\varepsilon > kT$ a energia mais provável é a menor -6ε.

E quando $\varepsilon < kT$ a energia mais provável é próxima de 0.

Para $\varepsilon = kT$

E/kT	$P(E)$
-6	0,4669
-4	0,3792
-2	0,1283
0	0,0231
2	0,0023
4	0,0001
6	0,0000

$\sum P(E) = 1$

$Z = 864$

$$\frac{\langle E \rangle}{kT} = \sum \frac{E}{kT} P(E) = -6 \times 0{,}4669 + (-4) \times 0{,}379 + (-2) \times 0{,}1283 + 0 + 2 \times 0{,}0023 + 4 \times 0{,}0001 + 6 \times 0{,}0000 = -4{,}6$$

$\frac{\langle E \rangle}{kT} = -4{,}6$ para $\varepsilon = kT$

$\langle E \rangle = -4{,}6\,kT$

c) Ou $\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[6\ln\left(e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}\right)\right]$

$$\langle E\rangle = -6\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}\right) = -6\frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}}\left(\varepsilon e^{\beta\varepsilon}-\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}\right)$$

$$\boxed{\langle E\rangle = -6\varepsilon\frac{\left(e^{\beta\varepsilon}-e^{-\beta\varepsilon}\right)}{e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}}}$$

d) Para $\varepsilon = kT$ $\quad \beta\varepsilon = 1 \Rightarrow \langle E\rangle = -6\overset{kT}{\varepsilon}\overbrace{\frac{\left(e^{1}-e^{-1}\right)}{e^{1}+e^{-1}}}^{0,7616}$

$\langle E\rangle = -6kT \times 0,7616 \Rightarrow \langle E\rangle = -4,6\,kT$

Para $\varepsilon \gg kT \Rightarrow \frac{\varepsilon}{kT} = \beta\varepsilon \gg 1 \Rightarrow e^{-\beta\varepsilon} \cong 0$

Então $\langle E\rangle = -6\varepsilon\frac{\left(e^{\beta\varepsilon}-\cancel{e^{-\beta\varepsilon}}^{\to 0}\right)}{e^{\beta\varepsilon}+\cancel{e^{-\beta\varepsilon}}^{\to 0}} \Rightarrow \langle E\rangle = -6\varepsilon$

Se não há troca de níveis de energia, o valor médio da energia será o estado de mais baixa energia

Para $\varepsilon \ll kT \Rightarrow \frac{\varepsilon}{kT} = \beta\varepsilon \ll 1 \Rightarrow e^{x} \cong 1$

Então $\langle E\rangle = -6\varepsilon\frac{(1-1)}{1+1} = 0 \Rightarrow \langle E\rangle = 0$

Se qualquer troca de nível de energia é permitida, o valor médio da energia será equivalente ao obtido com equiprobabilidade.

Mas tambem podemos usar que $e^x \cong 1+x$

Então $\langle E \rangle = -6\varepsilon \dfrac{\left[(\cancel{1}+\beta\varepsilon)-(\cancel{1}-\beta\varepsilon)\right]}{(1+\cancel{\beta\varepsilon})+(1-\cancel{\beta\varepsilon})} = -6\varepsilon \dfrac{\cancel{2}\beta\varepsilon}{\cancel{2}}$

$\langle E \rangle = -6\beta\varepsilon^2 = -6\dfrac{\varepsilon^2}{kT}$

$\langle E \rangle = -6\dfrac{\varepsilon^2}{kT}$ que é um número muito pequeno