Termo-Estatística

Prof. Thales Souza Freire

25 de novembro de 2023

Q 1. Se um gás com N moléculas independentes estiver confinado em um recipiente 2D com área A, ou seja, as moléculas só apresentam movimento nas direções x e y, a energia de cada molécula é descrita por $E = \frac{1}{2}mv^2$, onde m é a massa e v é o módulo da velocidade da molécula. Sabendo que as componentes x e y da velocidade podem variar de $-\infty$ a $+\infty$ e que as componentes x e y da posição podem variar de 0 a L, determine:

(a) A função de partição do sistema, Z;

(b) A distribuição de probabilidades, $dp(\Gamma)$ onde Γ representa as componentes das velocidades e posição das moléculas do sistema;

(c) O valor da energia média por partícula, $\langle E \rangle$. Compare o valor com o esperado pelo Teorema de Equipartição de Energia;

(d) Determine a velocidade média, $\langle v \rangle$;

(e) Determine o momento linear médio, $\langle \mathbf{p} \rangle$;

Q 2. Considere um sistema composto por N partículas idênticas e independentes, numa caixa cúbica de lados L, que está no nível do mar. Assumindo que o potencial de interação das partículas é devido apenas ao campo gravitacional da Terra, $U_i = m_i g h_i$, onde m_i é a massa da partícula i, g é a aceleração gravitacional, e h_i é a altura da partícula em relação ao nível do mar, determine:

(a) a expressão para a função de partição potencial, z_{pot}, para uma partícula.

(b) A expressão para a densidade de probabilidade de uma partícula do sistema, $P(y)$.

(c) Escreva a função de partição geral, considerando a energia total da partícula.

(d) Calcule a velocidade média por partícula, $\langle v \rangle$. Neste caso, faz diferença desconsiderar a ação da gravidade?

(e) Calcule a altura média das partículas na caixa, $\langle y \rangle$.

Q 3. (Extra) O problema do receptor-ligante em solução aquosa (solvente), fica consideravelmente mais simples de resolver se considerarmos o sistema, composto por receptor e ligante, com paredes condutores e permeáveis em contato com um reservatório térmico e de partículas do ligante. Neste caso, o número de partículas do ligante no sistema varia de forma a manter constante potencial químico, sempre igual ao reservatório. Nessa configuração, a distribuição de probabilidade será a distribuição de Gibbs:

$$P_i = \frac{e^{-\beta(E_i - N_i \mu)}}{\Xi}$$

onde $\Xi = \sum_i e^{-\beta(E_i - N_i\mu)}$ é a função de partição grã-canônica, μ é o potencial químico, representando a energia livre de Gibbs associada a tirar uma partícula de ligante de reservatório e colocar no sítio de receptor, e N_i é o número médio de estados ligados (ou complexos, com ligante no sítio do receptor). O sistema pode assumir dois estados, dissociado (receptor separado do ligante), com $E_d = 0$, e complexo, com $E_c = \epsilon$.

(a) Mostre que neste caso, a energia média é dada por

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$$

(b) Mostre que o número médio de estados ligados é

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$$

.

(c) Escreva a função de partição do sistema para um par receptor-ligante. Note que no estado dissociado $N_i = N_d = 0$ e para o complexo $N_i = N_c = 1$.

(d) Calcule o número médio de complexos (equação do item (b)).

(e) No reservatório, o potencial químico se relaciona com a concentração de partículas (c/c_0) pela seguinte equação:

$$\mu = \epsilon_0 + k_B T \ln(c/c_0)$$

onde ϵ_0 é a energia de interação do ligante com o solvente.

Use este resultado na equação encontrada em (d) e compare com o resultado derivado na Aula 15.

Q1. a) $Z = z^N$

$$z = \int_{\vec{\Gamma}} e^{-\beta E(\vec{\Gamma})} d\vec{\Gamma} = \int \cdots \int e^{-\beta m v^2/2} dv_x dv_y dx dy$$

$$= \int_0^L \int_0^L dx\, dy \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2)} dv_x dv_y =$$

$$= L^2 \Big(2 \underbrace{\int_0^\infty e^{-\beta m v_i^2} dv_i}_{G_0} \Big)^2 = L^2 \left(2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{m\beta}} \right)^2$$

$$= \frac{2L^2 \pi k_B T}{m}$$

$$\Rightarrow Z = \left(\frac{2L^2 \pi k_B T}{m} \right)^N$$

b) $$dp(\Gamma) = \frac{e^{-\beta m v^2}}{z} d\Gamma = \frac{m}{2L^2 \pi k_B T} e^{-\beta m v^2} dv_x dv_y dx dy$$

c) $$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \int_\Gamma v^2 dp(\Gamma) = \frac{m}{2z} \int_\Gamma v^2 e^{-\beta m v^2/2} d\Gamma$$

$$= \frac{1}{z} L^2 \int v^2 e^{-\beta m v^2/2} dv_x dv_y$$

$$dv_x dv_y \longrightarrow v\, d\theta\, dv$$

$$\langle E \rangle = \frac{m}{2z} L^2 \int_0^{2\pi} d\theta \underbrace{\int_0^\infty v^3 e^{-\beta m v^2/2} dv}_{G_3} = \frac{\cancel{\pi}\, \cancel{m^2}}{\cancel{2}\, \cancel{\pi}\, k_B T} \frac{1}{\cancel{2} \left(\frac{m\beta}{\cancel{2}} \right)^2}$$

$\Rightarrow \langle E \rangle = k_B T \rightarrow$ T.E.E.: 2 graus de liberdade translacionais

d) $$\langle v \rangle = \frac{L^2}{Z} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} v^2 e^{-\beta \frac{m v^2}{2}} dv = \frac{m}{\cancel{2\pi} k_B T} \cdot \cancel{2\pi} \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2\pi}{(m\beta)^3}}$$

$$= \left(\frac{\pi k_B T}{8m} \right)^{1/2}$$

e) $$\langle p \rangle = m \langle v \rangle = \left(\frac{\pi m k_B T}{8} \right)^{1/2}$$

Q2. a) $E = \frac{m v^2}{2} + m g y \rightarrow$ 1 partícula

$$Z = \int_0^L \int_0^L \int_0^L \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta m v^2/2} \, e^{-\beta m g y} \, dv_x \, dv_y \, dv_z \, dx \, dy \, dz$$

$$= L^2 \int_0^L e^{-\beta m g y} dy \left(2 \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{m}{2} v_x^2} dv_x}_{G_0} \right)^3 \rightarrow$$ $v_x, v_y, v_z \rightarrow$ mesmo integral

$$= \underbrace{L^2 \frac{(e^{-\beta m g L} - 1)}{-\beta m g}}_{Z_{potencial}} \underbrace{\left(\cancel{2} \cdot \frac{1}{\cancel{2}} \sqrt{\frac{2\pi}{m\beta}} \right)^3}_{Z_{cinético}} = Z_{pot} \cdot Z_{cin}$$

b) $$d\rho(y) = \int_0^L\int_0^L dx\,dz\,\frac{e^{-\beta m g y}}{Z_{pot}}\,dy = \frac{mg\,e^{-\beta m g y}}{k_B T\,(1-e^{-\beta m g L})}\,dy$$

c) $$Z = Z_{pot}\,Z_{cin} = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2}\frac{L^2}{g}\left(1-e^{-\beta m g L}\right).$$

d) $$\langle v\rangle = \int_\Gamma \frac{v\,e^{-\beta m v^2/2}\,e^{-\beta m g y}}{Z_{pot}\,Z_{cin}}\,d\vec{\Gamma} = \frac{1}{\cancel{Z_{pot}}\,Z_{cin}}\underbrace{\int_0^L\int_0^L\int_0^L e^{-\beta m g y}\,dx\,dy\,dz}_{\cancel{Z_{pot}}}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v\,e^{-\beta\frac{m v^2}{2}}\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

$$= \frac{4\pi}{Z_{cin}}\int_0^\infty v^3 e^{-\beta m v^2/2}\,dv \rightarrow \text{Calculado em sala.}$$

O efeito da gravidade não muda a velocidade média

e) $$\langle y\rangle = \frac{1}{\cancel{Z_{cin}}\,Z_{pot}}\int_0^L\int_0^L\int_0^L y\,e^{-\beta m g y}\,dx\,dy\,dz\,\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\frac{m v^2}{2}}\,dv_x\,dv_y\,dv_z}_{\cancel{Z_{cin}}}$$

$$= \frac{L^2}{Z_{pot}}\int_0^L y\,e^{\alpha y}\,dy \quad \alpha = -\beta m g$$

$$= \frac{L^2}{Z_{pot}}\frac{\partial}{\partial\alpha}\int_0^L e^{\alpha y}\,dy = \frac{L^2}{Z_{pot}}\frac{\partial}{\partial\alpha}\left.\frac{e^{\alpha y}}{\alpha}\right|_0^L$$

$$= \frac{L^2}{Z_{pot}}\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\frac{e^{\alpha L}}{\alpha}-\frac{1}{\alpha}\right) = \frac{L^2}{Z_{pot}}\left[\frac{L e^{\alpha L}}{\alpha}-\frac{e^{\alpha L}}{\alpha^2}+\frac{1}{\alpha^2}\right]$$

$$= \frac{L^2}{Z_{pot}}\frac{1}{\alpha^2}\left[e^{\alpha L}\left(L\alpha-1\right)+1\right]$$

mas $Z_{pot} = \frac{L^2}{\alpha}\left(e^{\alpha L} - 1\right)$, então:

$$\langle y \rangle = \frac{1}{\alpha} \frac{\left[e^{\alpha L}(L\alpha - 1) + 1 \right]}{e^{\alpha L} - 1}$$

note que no meio dos cálculos aparece

$$\langle y \rangle = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_{pot} \quad , \text{com} \quad \alpha = -\beta m g$$