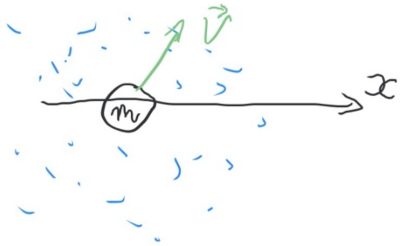
Movimento Browniano



(1905) Einstein

Flutuação

Dissipação

$$F = m \cdot \frac{d^2}{dt^2}x = -\mu \frac{d}{dt}x + F_{est}$$

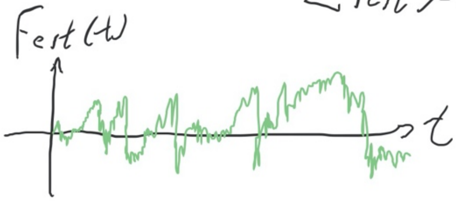
atrito viscoso

↳ força estocástica aleatória

$\langle F_{est} \rangle = 0$

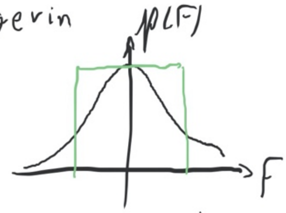
$$F_v = -\mu v + \cancel{\beta v^2} + \cancel{\gamma v^3}$$

velocidade baixa



$F_{est} \rightarrow$ impulsos aleatórios, Paul Langevin

Forças de Langevin



$$\int_{-\infty}^{\infty} p(F)\, F \cdot dF = 0$$

↳ densidade de probabilidade

$p(F)\,dF \rightarrow$ probabilidade

$$x\left(m \frac{d^2 x}{dt^2}\right) = \left(-\mu \cdot \frac{d}{dt}x + F_{est}\right) x$$

$\Rightarrow$ Usar: $\frac{d}{dt}(x^2) = 2x \frac{dx}{dt}$

$$\frac{d}{dt}\left(x \frac{dx}{dt}\right) = x \cdot \frac{d^2}{dt^2}x + \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}(x^2)$$

$$m\left(x\frac{d^2}{dt^2}x\right) = -\mu\left(x\frac{dx}{dt}\right) + x.F_{est}$$

$$m\left[\frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{x^2}{2}\right) - \underbrace{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}_{v^2}\right] + \mu\frac{d}{dt}\left(\frac{x^2}{2}\right) = x.F_{est}$$

Tirar a média

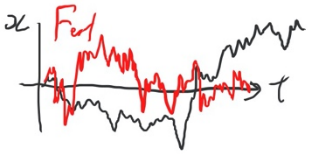
$$\frac{m}{2}\left\langle\frac{d^2}{dt^2}x^2\right\rangle - \underline{m\langle v_x^2\rangle} + \frac{\mu}{2}\left\langle\frac{d}{dt}x^2\right\rangle = \langle x.F_{est}\rangle$$

$$\frac{m v_{qm.x}^2}{2} = \frac{kT}{2}$$

$$\left\langle\frac{d}{dt}x^2\right\rangle = \frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = f(t)$$

$$\langle x.F_{est}\rangle = 0$$

↳ não há correlação entre as grandezas



$$m\frac{d}{dt}f + \mu.f - 2kT = 0$$ → eq. diferencial 1ª ordem

$$g(t) = f(t) - \frac{2kT}{\mu} \qquad \tau \equiv \frac{m}{\mu}$$

$$m\frac{d}{dt}g + \mu.g = 0$$

$$g(0) = \frac{d\langle x^2\rangle}{dt} - \frac{2kT}{\mu}$$

$$\frac{d}{dt}g = -\frac{g}{\tau} \Rightarrow g(t) = g(0)e^{-t/\tau}$$

$g(t)$ cai com um tempo característico τ
exponencialmente

$\tau = \frac{M}{\mu} \sim 10^{-8}\,s = 10\,ns$

$t >> \tau$

↳ perde a memória de $g(0)$ → Markoviano
memória curta

$\therefore g(t) \to 0$

$f(t) = 2\frac{kT}{\mu}$

Teorema
↓
Relação Flutuação
- dissipação

$\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle = 2\frac{kT}{\mu}$

$\langle x^2 \rangle = 2\left(\frac{kT}{\mu}\right) \cdot t \longleftrightarrow \langle x^2 \rangle = 2Dt$

↳ processo difusivo

Taxa de difusão $D = \frac{k \cdot T}{\mu}$

raio da esfera

Coef. de atrito viscoso : $\mu = 6\pi\eta a$ → relação de Stokes
↳ viscosidade

Medida de D → $k = \mu \cdot D / T$ → independe da massa da partícula

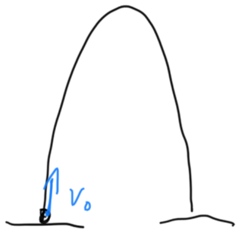
$R = k \cdot N_0$
↳ Avogadro

Cte. fund. dos gases perfeitos

$\therefore \boxed{N_0 = R/k}$ → definir kg

Jean Perrin (1906)
m → 1 → 15.000

h → Planck
↓
kg



Lançamento parabólico

Caso simples, reversível

4 variável para o estado

$(x, y, \dot{x}, \dot{y})$

Jogo do Bilhar

N esferas, $(x_i, y_i, \dot{x}_i, \dot{y}_i) \rightarrow$ para cada esfera $\rightarrow$ estados $\Rightarrow 4N$ dim

Mais delicado, mas ainda factível

Dinâmica de um gás?

Difícil de acompanhar $\rightarrow$

exemplo da expansão livre

Descrição probabilística

Microscopicamente equivalentes

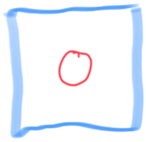
Macroscopicamente $\rightarrow$ estados com maior frequência $\rightarrow$ mais prováveis

$\rightarrow$ mais caminhos para a mesma situação

$\Rightarrow$ Evolução do sistema $\rightarrow$ Probabilidade e 2ª Lei

Caso mais simples: 1 partícula / 1 divisão

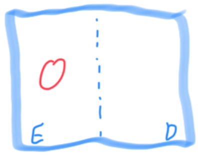
1 estado $\rightarrow P = 1$



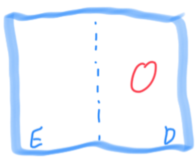
1 partícula / 2 divisões

2 estados

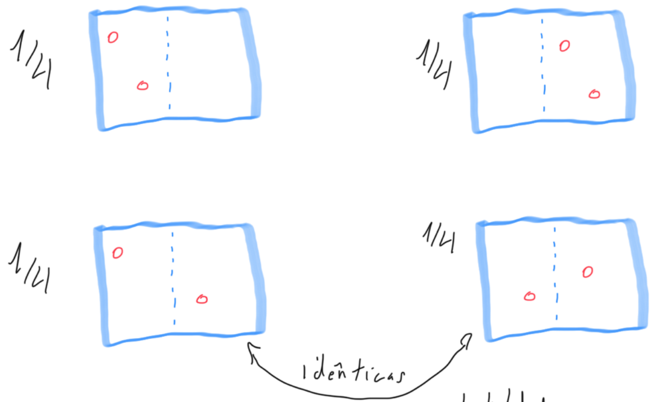
$P = 1/2$



$P = 1/2$



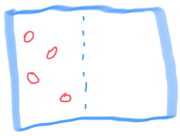
2 partículas, 2 divisões



Somamos as probabilidades

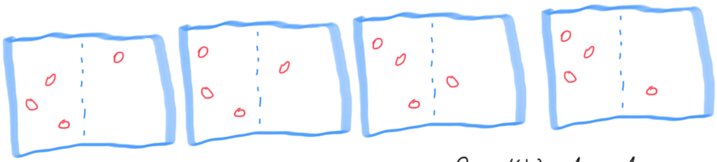
Usando a combinação: $\binom{M}{m} = \frac{M!}{m!(M-m)!} = \binom{M}{M-m}$ / Coeficientes da binomial $(a+b)^M$

N=4 partículas $\to$ 16 configurações, $P_c = 1/2^N$ por configuração

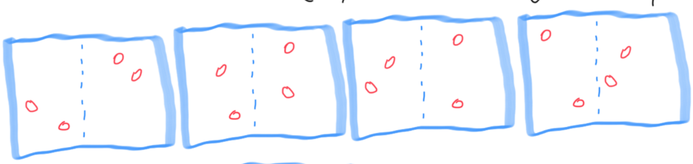


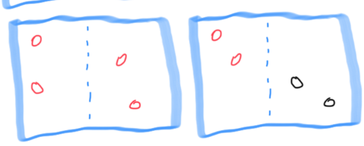
1 configuração, 1 estado

$1 = \binom{4}{0}$ $\qquad P = \binom{4}{0} \cdot \frac{1}{2^4} = \frac{1}{16}$



4 estados $\quad 4 = \binom{4}{1}$ $\qquad P = \binom{4}{1} \cdot \frac{1}{2^4} = \frac{1}{4}$

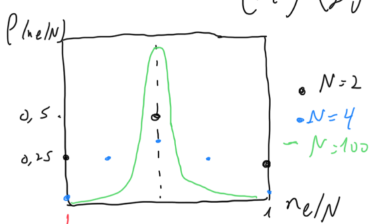




6 estados

$6 = \binom{4}{2}$; $P = \binom{4}{2} \cdot \frac{1}{16} = \frac{3}{8}$

etc. $\to$ $P(n_e, n_d) = \binom{N}{n_e} \left(\frac{1}{2}\right)^N$



$P = \frac{1}{2^N}$

$N \sim N_0 \sim 10^{24}$ $\qquad P = \frac{1}{2^N} = \frac{1}{10^{0,3 \cdot 10^{24}}}$ $\qquad$ muito improvável

Macroestado $\to$ múltiplos microestados

Variáveis Termodinâmicas

Aumento de entropia : Processo irreversível

Ex: Expansão Livre

$\Delta S = ?$

$\Delta S = \frac{\Delta Q_R}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

$= nR \ln 2$

Do menos para o mais provável $\longleftrightarrow$ Aumento de entropia no sistema

Peso estatístico ao estado W

Macro estado W – multiplicidade de microestados

$W \uparrow \qquad S \uparrow$

Entropia é aditiva $\quad S(V,T) = n\, s(V,T)$

n – n. de moles; s – por mol

Combinar probabilidade é multiplicativo

$P = P_1 \cdot P_2 \qquad S = S_1 + S_2$

ansatz

$$S = k \ln W$$

↳ nº de microestados

$$S_f - S_i = k \ln (W_f / W_i)$$

$$S_f > S_i \iff W_f > W_i$$

Expansão Livre $\rightarrow$ gás $\left(\frac{V/2}{V}\right)^N = \left(\frac{1}{2}\right)^N$ (como vimos com as esferas)

$P_i = \left(\frac{V_i}{V}\right)^N \qquad P_f = \left(\frac{V_f}{V}\right)^N$

$$\frac{W_f}{W_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Rightarrow \Delta S = k \ln (V_f/V_i)^N = k N \ln (V_f/V_i)$$

n moles $\rightarrow N = n \cdot N_0$

$$\Delta S = n N_0 k \ln (V_f/V_i)$$

$$R = N_0 \cdot k$$