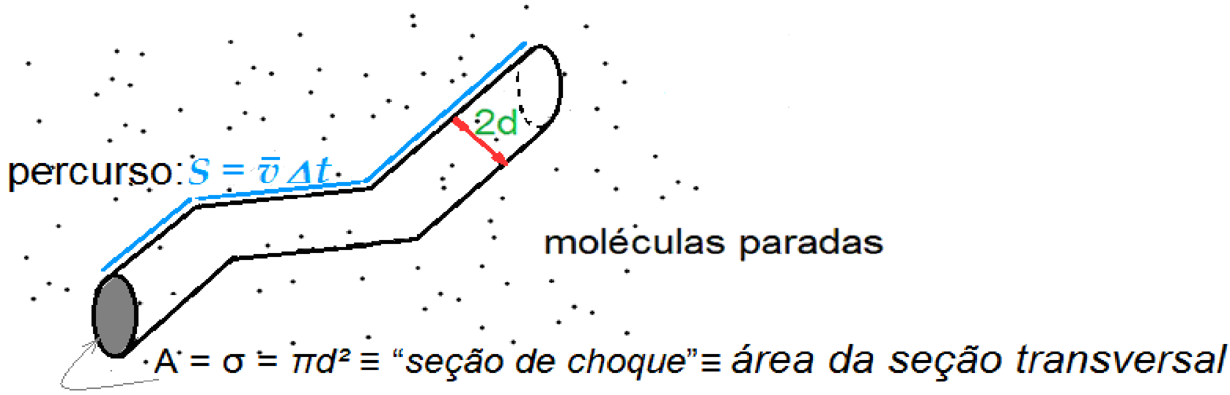
Termo-Estatística – Licenciatura: 16ª *Aula* (08/05/2013)

Prof. Alvaro Vannucci

RELEMBRANDO

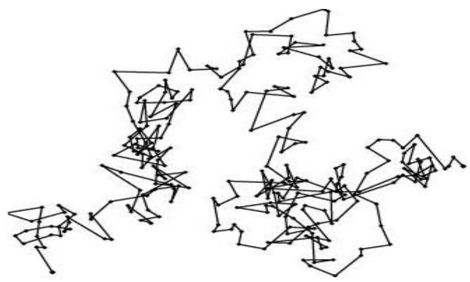
► O choque entre partículas (com diâmetro ***d*** e velocidade média relativa $\overline{v}_{rel}$) pode ser estudado considerando-se um volume cilíndrico de "***arraste***" definido por uma das partículas tendo diâmetro ***2d*** e as outras sendo pontuais.



► De forma que o ***livre caminho médio***, considerando todas as moléculas se movimentando com $\overline{v} \equiv v_{qm}$:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad ; \quad n = \frac{N}{V} \equiv$$ número de moléculas por unidade de volume

► Iniciamos ainda o estudo da difusão das partículas de um fluido associando este problema com o do passeio aleatório em ***1D***:



► Sendo que a posição final do bêbado: ***x = (2n - N)L*** ; ***N*** ≡ número total de passos e ***n*** ≡ número de passos para a direita.

► Agora, sendo $\overline{t}$ o tempo médio gasto em cada passo, o tempo total ***t*** para ***N*** passos serem dados:

$$t = N\,\overline{t} \quad \Rightarrow \quad N = \frac{t}{\overline{t}}$$

► Vimos, ainda, que o problema do passeio aleatório podia ser convenientemente descrito pela Distribuição Binomial:

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\,p^n(1-p)^{N-n} \text{ ; sendo que } \begin{cases} \overline{n} = \sum_{i=1}^{N} n\,P(n) = N\,p \\ \sigma_n^2 = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = N\,p\,q \\ q = 1-p \end{cases}$$

► E na situação em que $N \to \infty$, a ***Distribuição Binomial*** pode ser aproximada por uma ***Distribuição Gaussiana*** de forma que a <u>posição final</u> do bêbado (correspondente agora a uma distribuição contínua) será:

$$\boxed{P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}}\,e^{\frac{(x-\overline{x})^2}{2\sigma_x^2}}}$$

► Exercício 3 – Lista 4:

3. *Equação de difusão unidimensional.* Vamos voltar ao passeio aleatório unidimensional em que a partícula efetua n_1 passos para a direita de igual comprimento l e chega numa posição final $x = ml$. Para um número muito grande de passos a distribuição binomial dessa partícula se aproxima da gaussiana (ver Ex. 4 da Lista 2) e podemos escrever a distribuição $p(x)$ dessa partícula da seguinte maneira (se tiver tempo tente obter essa relação):

$$p(x) = \frac{1}{\sigma_x\sqrt{2\pi}} exp\left[\frac{-(x-\langle x\rangle)^2}{2\sigma_x^2}\right], sendo \begin{cases} \langle x\rangle = (p-q)Nl \\ \sigma_x^2 = 4Npql^2 \end{cases}$$

(a) Vamos adicionar o tempo nessa equação, para isso considere que cada passo tem comprimento l e demora um tempo τ. No fim de N passos, a partícula vai ocupar uma posição x, num tempo t. Considere $p = q = 1/2$ e obtenha o valor de $\langle x\rangle$ e σ_x^2 como função do tempo. Substitua esses valores na expressão de $p(x)$ para encontrar $p(x,t)$. Você também vai usar que $D = l^2/2\tau$.
(b) Fixe dois valores de tempo t_1, t_2 tal que $t_2 > t_1$. Desenhe num mesmo gráfico a função $p(x,t)$ para esses dois tempos e descreva o que está ocorrendo fisicamente em termos de difusão. *Dica: observe a variância.*
(c) Agora vamos obter a equação de difusão. Voltando ao passeio, podemos escrever a distribuição $p(x,t)$ da seguinte maneira: $p(x,t) = \frac{1}{2}p(x-l,t-\tau)+\frac{1}{2}p(x+l,t-\tau)$. Considerando o limite em que $l,\tau \to 0$ e $D = l^2/2\tau$ é finito, expanda essa expressão de $p(x,t)$ em série de Taylor, considerando termos só até segunda ordem. Essa expansão resulta na equação de difusão unidimensional $D\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0$.
(d) Por fim, verifique se a expressão que você encontrou em (a) é solução da equação de difusão do item (c).

a) Vamos adicionar o tempo a esta distribuição considerando ***p=q=1/2***.

► Calculando o ***valor médio da posição***; como vimos, dada por: *x = (2n-N) L*:

$$\bar{x} = (2\bar{n} - N)L = (2Np - N)L = \text{(usando } p=1/2\text{)} = \left(\cancel{2}N\frac{1}{\cancel{2}} - N\right)L = 0$$

►Calculando a variância σ_x^2:

$$\sigma_x^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \overline{x^2} = (4\overline{n^2} - 4\bar{n}N + N^2)L^2$$

$\downarrow$ *=0* $\qquad$ $\downarrow$ *=Np*

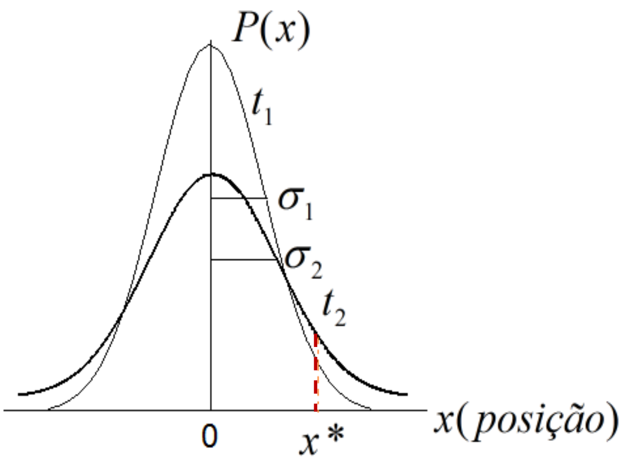
► Mas, como também sabemos:

$$\sigma_n^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Npq \;\Rightarrow\; \overline{n^2} = Npq + \bar{n}^2 = Npq + N^2p^2 \;\Rightarrow\; \overline{n^2} = \frac{N}{4} + \frac{N^2}{4}$$

► Então: $\sigma_x^2 = (N + N^2 - 2N^2 + N^2)L^2 = NL^2 = \frac{t}{t}L^2 = \underbrace{\frac{2tL^2}{2\tau}}_{=D} \Rightarrow \boxed{\sigma_x^2 = 2Dt}$

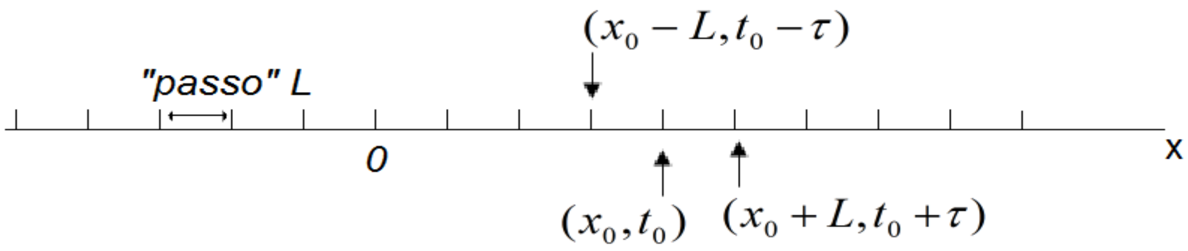
► De forma que, substituindo os resultados obtidos na *distribuição gaussiana* acima: $\boxed{P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}$

b) Para $\underline{t_2 > t_1}$, temos, do resultado anterior, que $\underline{\sigma_2^2 > \sigma_1^2}$



► Note no gráfico que, tomando como referência uma posição ***x**** qualquer, a fração das moléculas naquela posição varia com o tempo, de forma a tornar a distribuição espacial mais homogênea.

c) É pedido que se chegue na ***"Equação Diferencial de Difusão"***. Vamos então considerar que após um tempo t_0 a partícula encontra-se na posição x_0 (movimento em *1D*).



► Para isto ter ocorrido, no <u>instante anterior</u> $t = t_0 - \tau$ a molécula encontrava-se na posição $x = x_0 - L$ (e no "*passo seguinte*" ela se desloca para a direita);

<u>OU</u> então se encontrava na posição $x = x_0 + L$ (e ao dar o "*passo seguinte*" ela se desloca para a esquerda).

► Vamos considerar que a probabilidade é a mesma de ela estar à esquerda ou à direita da posição x_0 no instante anterior $t = t_0 - \tau$.

► Ou seja, a probabilidade da molécula assumir a posição x_0 em t_0, tendo ela vindo da esquerda ***<u>OU</u>*** da direita, será:

$$P(x,t)\Big|_{x_0,t_0} = \frac{1}{2}P(\underbrace{x_0 - L, t_0 - \tau}_{\substack{\textit{encontrava-se à esquerda}\\ \textit{e moveu-se para a direita}}}) \;+\; \frac{1}{2}P(\underbrace{x_0 + L, t_0 - \tau}_{\substack{\textit{encontrava-se à direita}\\ \textit{e moveu-se para a esquerda}}})$$

► Como estamos interessados no caso de uma <u>distribuição contínua</u> de probabilidades (***<u>N</u>*** muito grande), podemos tomar os limites de $L \to \infty$ e $\tau \to \infty$, de forma que através da ***Expansão de Taylor*** em torno do ponto (x_0, t_0), sendo que $\underline{t_0 = t + \tau}$ e $\underline{x_0 = x + L}$ ou $\underline{x_0 = x - L}$ será:

$$\cancel{P(x,t)}\Big|_{x_0,t_0} = \frac{1}{2}\left[\cancel{P(x,t)}\Big|_{x_0,t_0} + \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\Bigg|_{x_0,t_0}(x-x-L) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\right)\Bigg|_{x_0,t_0}(x-x-L)^2 + \ldots + \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)\Bigg|_{x_0,t_0}(t-t-\tau) + \ldots\right] +$$

$$+\frac{1}{2}\left[\cancel{P(x,t)}\Big|_{x_0,t_0} + \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\Bigg|_{x_0,t_0}(x-x+L) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\right)\Bigg|_{x_0,t_0}(x-x+L)^2 + \ldots + \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)\Bigg|_{x_0,t_0}(t-t-\tau) + \ldots\right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \cancel{-\frac{L}{2}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\Bigg|_{x_0,t_0}} + \frac{L^2}{4}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\right)\Bigg|_{x_0,t_0} - \frac{\tau}{2}\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)\Bigg|_{x_0,t_0} + \cancel{\frac{L}{2}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\Bigg|_{x_0,t_0}} + \frac{L^2}{4}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\right)\Bigg|_{x_0,t_0} - \frac{\tau}{2}\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)\Bigg|_{x_0,t_0} \approx 0$$

►Dividindo todas as parcelas por τ; e generalizando o resultado para qualquer valor de ***x*** (qualquer posição da molécula):

$$\frac{L^2}{2\tau}\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \Rightarrow \boxed{D\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = 0} \equiv$$ ***"Equação Diferencial de Difusão" e D ≡ coeficiente de difusão***

d) Para verificar que a distribuição de densidade de probabilidade obtida no item *(a)* é solução da equação de difusão determinada no item *(c),* precisamos efetuar as derivadas correspondentes:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial P}{\partial x} = \dfrac{t^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{4\pi D}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\left(\dfrac{-2x}{4Dt}\right) = \dfrac{-x}{2Dt}P(x,t) \\ \dfrac{\partial^2 P}{\partial x^2} = -\dfrac{P(x,t)}{2Dt}\left(\dfrac{-x}{2Dt}\right)\left(\dfrac{-x}{2Dt}\right)P(x,t) \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \dfrac{-P(x,t)}{2Dt}\left(1+\dfrac{x^2}{2Dt}\right) \\ \dfrac{\partial P}{\partial t} = \dfrac{t^{-\frac{3}{2}}}{2\sqrt{4\pi D}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + \dfrac{t^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{4\pi D}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\left(\dfrac{x^2}{4Dt^2}\right) = \dfrac{-1}{2t}P(x,t) + \dfrac{x^2}{4Dt^2}P(x,t) \end{cases}$$

► Substituindo na equação diferencial:

$$P(x,t)\left(-\frac{D}{2Dt} - \frac{Dx^2}{4D^2t^2} + \frac{1}{2t} - \frac{x^2}{4Dt^2}\right) = 0$$