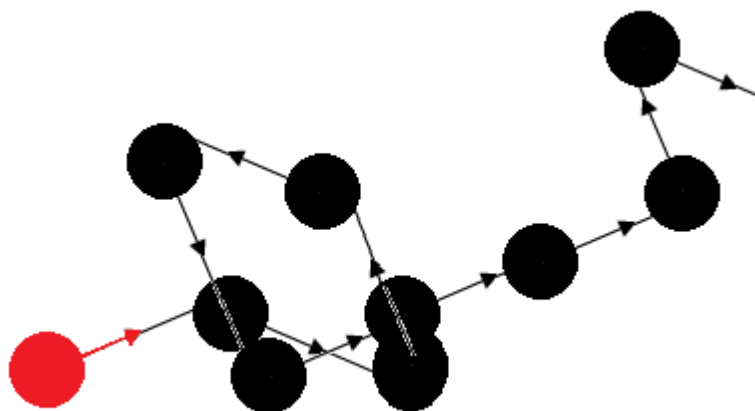
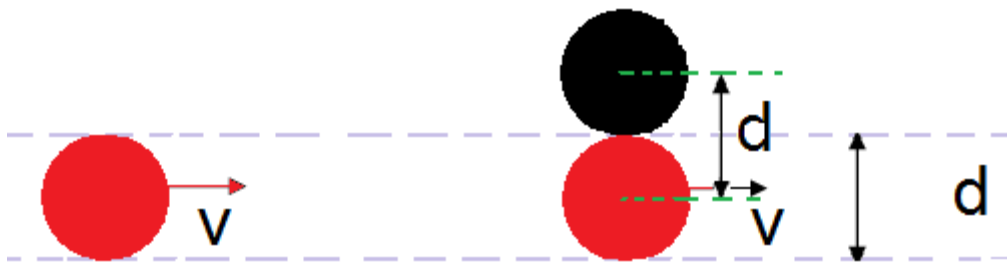


Termo-Estatística – Licenciatura: 15ª Aula (03/05/2013)

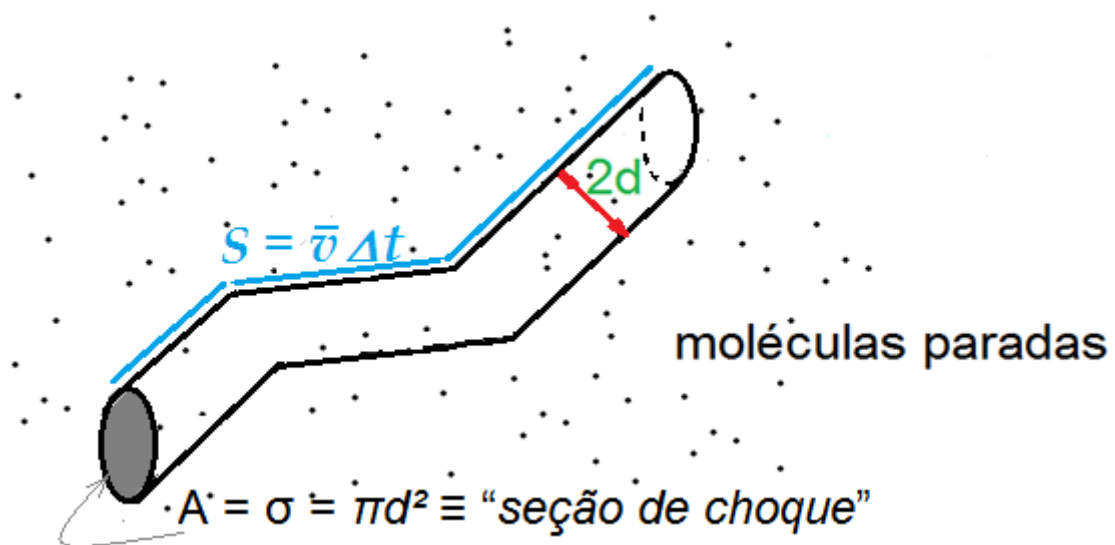
Prof. Alvaro Vannucci

- ▶ No 4º exercício da prova vimos que a velocidade das moléculas de um gás, à temperatura ambiente, pode ser da ordem de alguns milhares de km/h.
- ▶ Pelas nossas experiências do dia-a-dia, porém, velocidades desta ordem parecem muito exageradas. Por exemplo, ao se retirar a tampa de um frasco de perfume em um canto da sala, uma pessoa na posição diametralmente oposta não percebe a fragrância do perfume a não ser após alguns minutos.
- ▶ O que ocorre, na verdade, é que as moléculas do perfume, ao deixarem o frasco, colidem uma quantidade enorme de vezes, até se *difundirem* por todo o ambiente.
- ▶ Para analisarmos este fenômeno da *difusão* de moléculas de um fluido simples, vamos inicialmente considerar o movimento de uma das moléculas de um gás (movimento translacional) enquanto todas as demais moléculas permanecem paradas.
- ▶ Sendo d o diâmetro de cada molécula, é fácil perceber que o choque de uma molécula (em movimento) com outra (em repouso) irá ocorrer sempre que a distância entre seus centros for *menor ou igual a d* .





- ▶ Ou seja, sempre que a distância entre centro for $\leq d \rightarrow$ há colisão.
- ▶ Uma outra forma de visualizar esta situação, que nos será mais apropriada, é imaginar que a molécula que se mova possui diâmetro $2d$ enquanto as outras (paradas) são consideradas *pontuais*.
- ▶ Então, em um intervalo de tempo Δt , a molécula com velocidade média \bar{v} (que podemos considerar como sendo a v_{qm}) "arrasta" uma região cilíndrica do espaço, em torno de si mesma, de forma que todas as demais moléculas do gás (*pontuais*) que se encontrarem no interior deste volume irão sofrer colisão.



- ▶ Note, na figura, que a área transversal definida pelo cilindro de "arraste" é denominada "**seção de choque**".
- ▶ Por outro lado, o parâmetro "**livre caminho médio**" (λ) é definido como a razão entre o deslocamento \underline{S} da partícula (que depende de \bar{v} e Δt) e o número de colisões \underline{N} ocorridas no tempo Δt .

► Observe também que o *número de colisões* (\mathbf{N}) corresponderá ao número de moléculas paradas (que estamos considerando pontuais) existentes no volume do cilindro de arraste; de forma que se \underline{n} representar o número de moléculas por unidade de volume (do gás):

$$N = nV$$

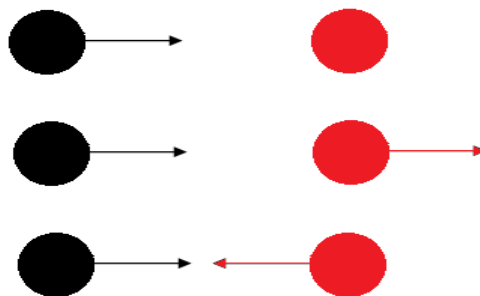
► Então:

$$\lambda = \frac{S}{N} = \frac{\bar{v}\Delta t}{N} = \frac{\bar{v}\Delta t}{nV} = \frac{\bar{v}\Delta t}{(n)(\pi d^2)(\bar{v}\Delta t)} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{nA} = \frac{1}{n\sigma} ; \text{ sendo}$$

$n \equiv$ moléculas por unidade de volume e $\sigma \equiv$ seção de choque

► No entanto, um resultado mais preciso pode ser obtido se levarmos em conta que as demais moléculas do gás também estão se movimentando.

► Observe que nesta situação a distância λ percorrida até que ocorra uma colisão varia se a molécula-alvo está em movimento:



► Torna-se então interessante introduzir a **velocidade relativa** (média) entre as moléculas em colisão.

► Faremos isto recalculando o volume cilíndrico de arraste:

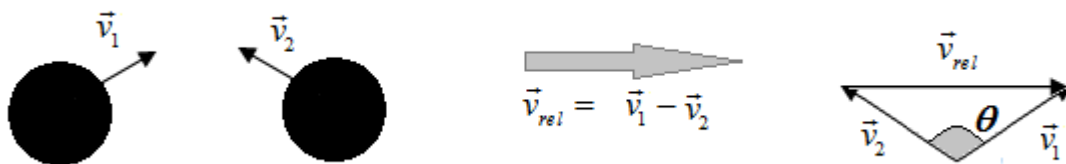
$$V = (\pi d^2)(\bar{v}_{rel}\Delta t)$$

► Onde $\bar{v}_{rel} = \sqrt{2}\bar{v}$, como mostraremos a seguir, sendo que estaremos associando estas velocidades médias com as respectivas *velocidades quadráticas médias*.

► Então: $V = (\pi d^2)(\sqrt{2}\bar{v}\Delta t)$ que, substituindo na expressão de λ acima, obtemos (expressão mais correta):

$$\lambda = \frac{\bar{v}\Delta t}{nV} = \frac{\bar{v}\Delta t}{(n)(\pi d^2)(\sqrt{2}\bar{v}\Delta t)} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}nA} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

► Para se mostrar agora que $\bar{v}_{rel} = \sqrt{2}\bar{v}$, observe que na colisão entre duas moléculas do gás, com velocidades \vec{v}_1 e \vec{v}_2 :



► Do diagrama de vetores acima (usando a *Lei dos Cossenos*):

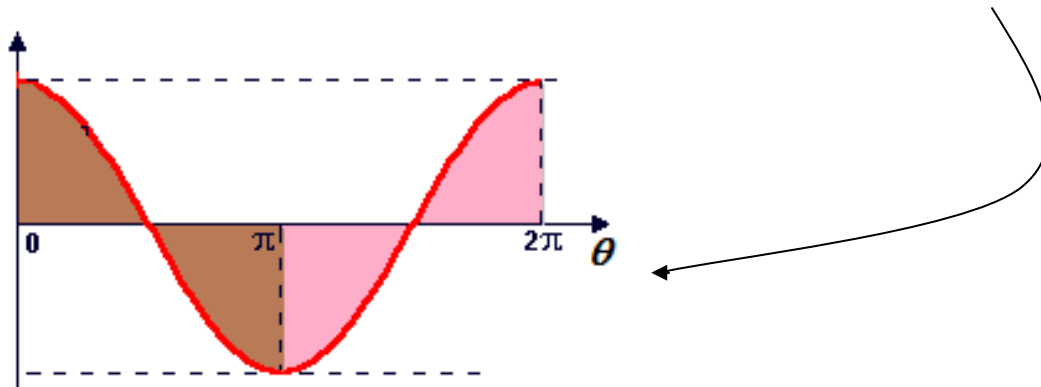
$$v_{rel}^2 = \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 + \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_2$$

► Tirando a média:

$$\overline{v_{rel}^2} = \overline{v_1^2} - \underbrace{2\overline{\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2}}_{=0} + \overline{v_2^2} \quad \text{ou} \quad \overline{v_{rel}^2} = \overline{v_1^2} - 2v_1v_2 \underbrace{\overline{\cos \theta}}_{=0, \text{ pois } \theta \text{ assume, de zero}}$$

a π , todos os valores possíveis.

Portanto, na média, o cosseno dá zero.



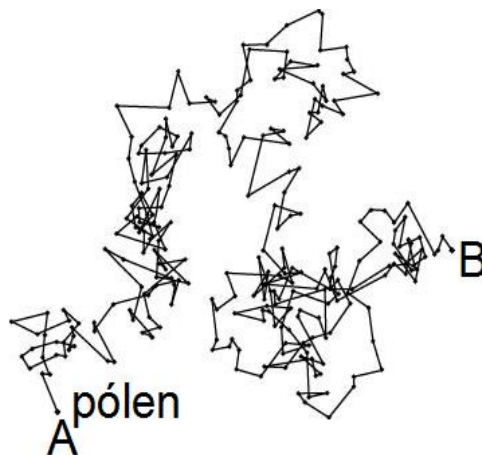
► Considerando agora, que, na média: $\overline{v_1^2} = \overline{v_2^2} = \overline{v^2}$

► Então: $\overline{v_{rel}^2} = 2\overline{v^2}$; sendo que, associando estas velocidades médias com

as velocidades quadráticas médias, temos: $\overline{v_{rel}} = \sqrt{2}\overline{v}$ (c.q.d.)

O MOVIMENTO BROWNIANO

► Em 1827, o botânico inglês Robert Brown investigou, através de um microscópio, o movimento de partículas de pólen em suspensão na água, que se agitavam de forma bastante peculiar, em um rápido zig-zag.



► A princípio ele imaginou tratar-se de seres vivos, mas partículas minúsculas de material inorgânico apresentavam o mesmo tipo de comportamento.

► Apenas 50 anos depois é que foi sugerida uma explicação qualitativa do fenômeno, pelo jesuíta belga *Joseph Delsaux*, baseada em colisões provocadas pelas moléculas do líquido.

► Finalmente, em 1905, uma descrição quantitativa do fenômeno foi feita por Einstein (em um artigo publicado no mesmo volume do *Annalen der Physik* em que publicou a sua *Teoria da Relatividade Especial*).

► As partículas microscópicas do pólen (na faixa de $0,1\mu\text{m}$ a $1\mu\text{m}$, aproximadamente), sendo muito maiores que as moléculas do líquido, seriam continuamente bombardeadas por estas.

► Como resultado, tem-se o movimento irregular característico em *zig-zag* que foi denominado “**movimento browniano**”.

► Este mesmo fenômeno serviu de base para se explicar como ocorre a **difusão** das moléculas em fluidos (líquidos ou gasosos).

► Para se demonstrar o cálculo do “**Coefficiente de Difusão**”, vamos resolver o exercício 3 da lista 4, que toma como base o passeio aleatório em 1D.

► 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):

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

(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 $l, \tau \rightarrow 0$ 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).

► Como já vimos, se n forem os passos para a direita, cada passo com comprimento L , então a posição final do bêbado será $x = mL$;

$$m = n - n' = n - (N - n) = 2n - N \quad \text{e} \quad \therefore \quad x = (2n - N) L$$

► Agora, se $\tau \equiv$ tempo (médio) gasto em cada passo, então o tempo total t para se dar N passos será:

$$t = N\tau \quad \Rightarrow \quad N = \frac{t}{\tau}$$

► Agora, como também já vimos, a distribuição que fornece a probabilidade de serem dados n passos para a direita, é a **Distribuição Binomial**:

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

► E na situação em que $N \rightarrow \infty$, a **Distribuição Binomial** pode ser aproximada por uma **Distribuição Gaussiana** (ver exercício 4 da lista 2), de forma que a posição final (*distribuição*) será:

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

► Continuamos na próxima aula.