Termo-Estatística – Licenciatura: 17ª *Aula* (10/05/2013)

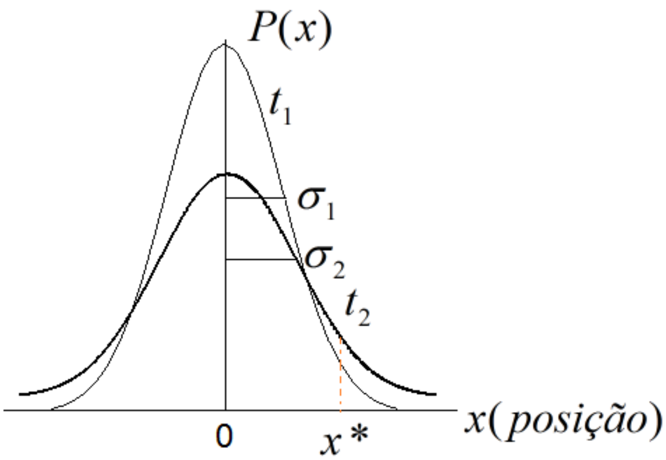
Prof. Alvaro Vannucci

RELEMBRANDO

► ***Equação Diferencial de Difusão***: $\boxed{D\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = 0}$; sendo ***D*** o "***coeficiente de difusão***"

►Solução desta equação: $\boxed{P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}$, que corresponde a uma *distribuição gaussiana de densidade de probabilidade*.

► A variância desta distribuição está relacionada com o tempo (de difusão) através da expressão: $\sigma_x^2 = 2Dt$; de forma que, tomando dois instantes de tempo t_1 e t_2 sendo que $t_2 > t_1$:



►Vejamos o exercício 4 – Lista 4:

4. Na sua tese de doutoramento Einstein analisa o fenômeno de difusão das partículas do soluto numa solução diluída (partículas de açúcar em água) com o objetivo de obter estimativas para o número de Avogadro e o diâmetro das partículas do soluto. Einstein obtém então a seguinte relação do coeficiente de difusão com a temperatura e a viscosidade do fluido $D = \frac{kT}{6\pi a\eta}$.
(a) Verifique qual é a unidade do coeficiente de difusão da equação acima.
(b) Vamos estudar a difusão de partículas de um corante $(a \sim 10^{-5}cm)$ em água. Calcule o coeficiente de difusão dessas partículas na água à temperatura ambiente (25°C) e à temperatura de 80°C, sabendo que a viscosidade da água à 25°C é 0,890 x $10^{-3}N.s/m^2$ e à 80°C, é 0,354 x $10^{-3}N.s/m^2$. A qual temperatura ele é maior? Era esperado esse resultado, de acordo com a distribuição de velocidades de Maxwell? $Resp$: $2,45.10^{-8}cm^2/s, 7,30.10^{-8}cm^2/s$.

► $D = \frac{kT}{6\pi d\eta}$; $\eta \equiv$ ***viscosidade*** do meio

► ***Viscosidade*** é o nome que se dá ao parâmetro que quantifica o grau de "*resistência*" intrínseca de um fluido (líquido ou gasoso) ao seu escoamento.

► Ou seja, experimentalmente observa-se que fluidos em geral impõem um certo "*obstáculo*" a objetos que se movem através deles; bem como ao seu próprio movimento (escoamento) através de tubos e superfícies em geral.

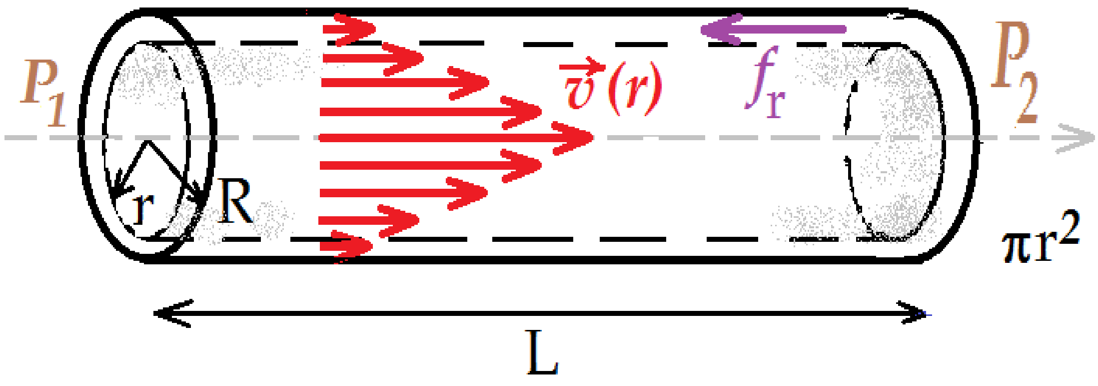
► Nesta última situação constata-se que o movimento do fluido pode ser entendido como ocorrendo através de camadas volumétricas com diferentes velocidades.

► Em um *tubo cilíndrico*, por exemplo, verifica-se em geral que a velocidade de escoamento de uma camada do fluido próxima à parede interna é praticamente nula, enquanto que no centro ela é máxima.

►Define-se então a viscosidade ***η*** do fluido (que estaremos sempre considerando incompressível) como sendo a razão entre a chamada "***força de cizalhamento***" (ou "*shear*", em inglês), especificada por ($\left(f_r/A \right)$, e o ***gradiente de velocidade*** do fluido $\left(dv/dr \right)$:

$$\eta = \frac{f_r/A}{dv/dr} \quad \Rightarrow \quad \boxed{f_r = \eta A \frac{dv}{dr}}$$

► Para um tubo cilíndrico de raio *R* e comprimento *L*:



$f_r = \left(\eta \dfrac{dv}{dr}\right)(2\pi r L) \equiv$ força resistiva que age em um volume do cilindro de comprimento **L**, raio **r**.

► Por outro lado, este volume cilíndrico do fluido, para se mover, deve estar submetido a uma força decorrente de uma variação de pressão $\left(\Delta P = \dfrac{F}{A}\right)$:

$f_P = (P_1 - P_2)(\pi r^2)$; sendo que para valores pequenos de ***r*** (no centro) a força f_P é pequena, aumentando para valores maiores de ***r***.

► No <u>regime estacionário</u>, quando o escoamento do fluido se estabiliza, estas forças estarão balanceadas:

$$f_r = -f_P \quad \Rightarrow \quad \eta 2\pi r L \frac{dv}{dt} + (P_1 - P_2)\pi r^2 = 0 \quad \Rightarrow$$

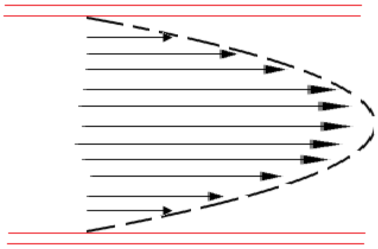
$\Rightarrow \quad \dfrac{dv}{dr} = \dfrac{-(P_1 - P_2)r}{2\eta L} \quad \Rightarrow \quad \displaystyle\int_0^v dv = -\dfrac{-(P_1 - P_2)}{2\eta L} \int_R^r r\,dr$ (estamos integrando da superfície do cilindro (v = 0 para r = R) até um ponto qualquer de raio ***r*** e velocidade ***v***).

► Então: $v = \dfrac{-(P_1 - P_2)}{2\eta L}\dfrac{1}{2}(r^2 - R^2) \Rightarrow \boxed{v(r) = \dfrac{P_1 - P_2}{4\eta L}(R^2 - r^2)}$ que é a velocidade do fluido em função da sua posição no interior do cilindro.

► Observe que, deste resultado obtido:

$$\begin{cases} v(r = R) = 0 \\ v(r = 0) \text{ corresponde ao } \underline{\text{valor máximo}} \text{ da velocidade} \end{cases}$$

► Observe também que a dependência da velocidade com r^2 implica que o perfil do módulo da velocidade assume <u>forma parabólica</u>:



a) Unidade do coeficiente de Difusão:

$$D = \frac{kT}{6\pi d\eta} \quad ; \quad \eta = \frac{f_r/A}{dv/dr} = \frac{f_r dr}{Adv} \rightarrow \frac{Nm}{m^2 m/s} = \frac{Ns}{m^2}$$

► Ou seja: $D \rightarrow \dfrac{(J/\cancel{K})(\cancel{K})(m^{\cancel{2}})}{\cancel{m}Ns} \rightarrow \dfrac{(\cancel{N}m)(m)}{\cancel{N}s} \rightarrow \dfrac{m^2}{s}$

b) $\begin{cases} d \sim 10^{-5}cm = 10^{-7}m \\ T = 25^{\circ}C = 298K \\ \eta = 0,89x10^{-3}\dfrac{Ns}{m^2} \end{cases}$ $\therefore D = \dfrac{kT}{6\pi d\eta} = \dfrac{(1,38x10^{-23})(298)}{(6)(3,14)(10^{-7})(0,89x10^{-3})} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \underline{D(T = 25^{\circ}C) = 2,5x10^{-12}\, m^2/s}$$

► Para $\begin{cases} T = 80^{\circ}C = 353K \\ \eta = 0,354x10^{-3}\dfrac{Ns}{m^2} \end{cases} \Rightarrow \underline{D(T = 80^{\circ}C) = 7,3x10^{-12}\, m^2/s}$

► Ou seja, a difusão das moléculas é maior para maiores valores de temperatura do fluido.

► Exercício 2 – Lista 4:

2. O livre caminho médio em hélio gasoso é de $1,862.10^{-5}cm$ quando sua densidade é de $0,1693kg/m^3$. (a) Calcule a temperatura que se encontra esse gás. (b) Calcule o diâmetro efetivo de um átomo de hélio. $Resp:$ $15^oC, 2,18.10^{-8}cm$.

► $\lambda_{He} = 1,862x10^{-7}m$, quando densidade $\rho = 0,1693kg/m^3$

a) *T* = ?

► considerando o gás à pressão atmosférica $(P = 1,01x10^5 N/m^2)$ e sabendo que a massa molecular do hélio: $M_{He} = 4g = 4x10^{-3}kg$

► Vimos: $\lambda = \dfrac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$; $\begin{cases} \sigma = \pi d^2 \\ n = \dfrac{N}{V} \end{cases}$; sendo ***N*** o número de moléculas do gás

► Da lei dos gases ideais: $PV = NkT \Rightarrow P = \dfrac{N}{V}kT$; ***n*** ≡ nº de moléculas por unidade de volume.

► Sendo M_g a *massa (total)* do gás hélio e M_{He} a sua *massa molecular* (massa de 1 mol do gás) então:

nº de moles: $$n' = \frac{M_g}{M_{He}}$$

► Agora: 1 mol ------------------ $6x10^{23}$*moléculas*
n' moles do gás --------- N

$$\therefore N = (n')(6x10^{23}) = \frac{(M_g)(N_A)}{M_{He}}$$

► Como: $n = \dfrac{N}{V} = \dfrac{M_g N_A}{V M_{He}} \Rightarrow$ fazendo $\rho = \dfrac{M_g}{V} \Rightarrow$

$$n = \frac{\rho N_A}{M_{He}} = \frac{(0,1693)(6x10^{23})}{4x10^{-3}} \Rightarrow n = 2,54x10^{25} moléculas/m^3$$

► Então: $\dfrac{P}{nk} = T \Rightarrow T = \dfrac{1,01x10^5}{(2,54x10^{25})(1,38x10^{-23})} \Rightarrow T = 280K = 15^\circ C$

► b)

$$d^2 = \frac{1}{\pi\sqrt{2}n\lambda} = \frac{1}{(\pi\sqrt{2})(2,54x10^{25})(1,862x10^{-7})} \quad \Rightarrow \quad d = 2,18x10^{-10}m = 2,18\,\mathring{A}$$

► Exercício 1 – Lista 4:

1. O diâmetro efetivo da molécula de CO_2 é $\approx 4,59.10^{-8}cm.$ (a) Qual é o livre caminho médio de uma molécula de CO_2 a temperatura de 298K e pressão de 1 atm? (b) Qual a frequência das colisões moleculares nesse sistema gasoso? $Resp: 4,36.10^{-6}cm, 9,42.10^{9}colisoes/s.$

► $$\begin{cases} d_{CO_2} = 4,6x10^{-10}m \\ T = 298K \\ P = 1atm = 1x10^5\,Pa \end{cases}$$

a) $\lambda = \dfrac{1}{\sqrt{2}\sigma n};\sigma = \pi d^2$ e falta calcular ***n***

► Sendo $n = \dfrac{N}{V}$ e

$$PV = NkT \quad \Rightarrow \quad n = \frac{P}{kT} = \frac{10^5}{(1,38x10^{-23})(298)} = 2,43x10^5\,moléculas/m^3$$

$$\therefore \quad \lambda = \frac{1}{\left(\sqrt{2}\pi\right)\left(4,6x10^{-10}\right)\left(2,4x10^5\right)} \quad \Rightarrow \quad \lambda = 4,4x10^{-8}m$$

b) Molécula com certa v_{qm} provocará uma colisão ao percorrer, em média, uma distância λ. O tempo ***t*** (médio) de colisão é dado por:

$$\lambda = v_{qm}t \quad \Rightarrow \quad \boxed{t = \frac{\lambda}{v_{qm}}}$$

► A "*taxa de colisão*" (ou "*frequência de colisão*" ≡ colisões/unidade de tempo)

será então: $\tau = \dfrac{1}{t} = \dfrac{v_{qm}}{\lambda}$; sendo que a $v_{qm} = \sqrt{\dfrac{3P}{\rho}} = \sqrt{\dfrac{3RT}{M_M}} = \sqrt{\dfrac{3kT}{m}}$

► Como $M_{CO_2} = (12) + (2\,x16) = 44x10^{-3}kg$; então:

$$\tau = \left(\frac{1}{4,4x10^{-8}} \right) \sqrt{\frac{(3)(8,31)(298)}{4,4x10^{-3}}} \quad \Rightarrow \quad \tau = 9,4x10^{9}\, colisões/s$$

(quase ***10 bilhões*** de vezes/s *!!!*)