Aula 17 Movimento Browniano

Exercício: Considere que as moléculas de ar tenham diâmetro de 2.00 Angstrom (as moléculas, em maioria diatômicas, são cilíndricas, mas de acordo com o modelo discutido vamos considerar esferas). Admita condições ambientes, 1.00 atm e 293 K (20ºC).

(a) Estime o livre caminho médio das moléculas.
(b) Estime a frequência de colisão (número de colisões por unidade de tempo), admitindo $\langle v^2 \rangle^{1/2} = 473$ m/s.

Resolução:

a) Da equação do livre caminho médio

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\, d^2 \rho}$$

Nestas condições de pressão e temperatura, temos:

$$pV = N k_B T \Rightarrow \quad \frac{N}{V} = \rho = \frac{p}{k_B T} \Rightarrow \lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\,\pi\, d^2\, p}$$

dado: $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J K^{-1}$ e $p = 1 \cdot 10^5\ N/m^2$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{\pi \sqrt{2}\,(2 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 10^5} = 2{,}25 \cdot 10^{-7}\ m$$

b) $$f = \tau^{-1} = \frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}{\lambda} = \frac{473}{2{,}25 \cdot 10^{-7}} = 2.1 \cdot 10^9\ s^{-1}$$

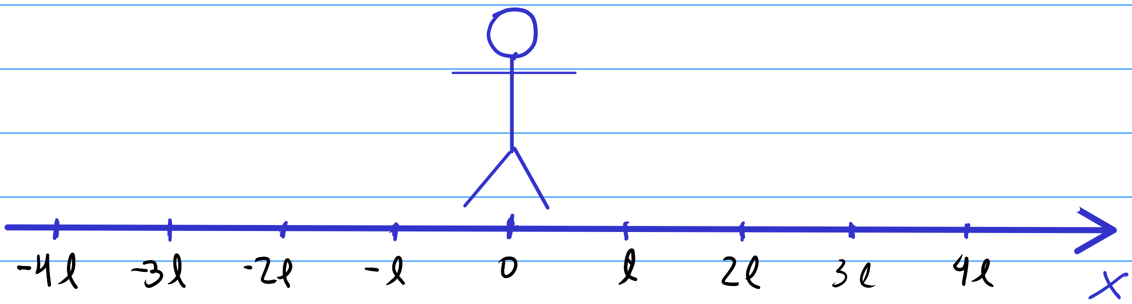
Passeio Aleatório (Random Walk)

Para entender como a difusão de partículas funciona, vamos montar um modelo 1D. Suponha que uma pessoa possa caminhar em linha reta, com passos de mesmo comprimento, com sentido definido pelo lançamento de uma moeda:

i) resultado igual a cara significa um passo para direita;

ii) resultado igual a coroa significa um passo para esquerda;

iii) cada passo desloca $+\ell$ (direita) ou $-\ell$ (esquerda)



Considere ainda que o experimento será repetido um número suficientemente grande de vezes, de modo que possamos calcular médias a cada passo. Ao final, teremos um esemble de trajetórias e as médias serão sobre esse ensemble. Assim, a cada passo temos:

Para 1 passo $x_1 = \pm \ell$;

$$\langle x_1 \rangle = 0 \quad e \quad \langle x_1^2 \rangle = \ell^2$$

Para 2 passos, $x_2 = x_1 \pm \ell$;

$$\langle x_2 \rangle = \langle x_1 \rangle + \langle \pm \ell \rangle = 0$$

$$\langle x_2^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle \pm 2\ell \cancelto{0}{\langle x_1 \rangle} + \langle \ell^2 \rangle =$$
$$= \ell^2 + \ell^2 = 2\ell^2$$

Após 3 passos, $x_3 = x_2 \pm \ell$;

$$\langle x_3 \rangle = 0$$

$$\langle x_3^2 \rangle = \langle x_2^2 \rangle \pm 2\ell \cancelto{0}{\langle x_2 \rangle} + \langle \ell^2 \rangle =$$
$$= 2\ell^2 + \ell^2 = 3\ell^2$$

$\vdots$

Após n passos, $x_n = x_{n-1} \pm \ell$

$$\langle x_n \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle x_n^2 \rangle = n\ell^2$$

Note que o desvio em torno da média aumenta com o número de passos, pois

$$\sigma^2 = \langle x_n^2 \rangle - \langle x_n \rangle^2 = n\ell^2 \Rightarrow \quad \sigma = \sqrt{n}\,\ell$$

Neste caso, $\langle x^2 \rangle$ mede a difusão no espaço, ou seja, a tendência de dispersão. Suponha que cada passo ocorra em um intervalo de tempo Δt fixo. O tempo de cada experimento de n passos seria

$$t_n = n\,\Delta t$$

Ou seja,

$$\langle x_n^2 \rangle = n\ell^2 = \frac{t_n}{\Delta t}\ell^2 = 2\frac{\ell^2}{2\Delta t}t_n = 2Dt_n$$

onde $D = \frac{\ell^2}{2\Delta t}$ é o coeficiente de difusão

Transferindo este resultado para o caso tridimensional, devido à isotropia do espaço

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle r^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \quad \langle r^2 \rangle = 6Dt_n$$

Essa média sobre um ensemble de experimentos de uma pessoa andando de modo aleatório pode ser visto como a média sobre um ensemble de de partículas. Nesta situação, quanto maior D mais rápido as partículas de um gás irá se difundir pelo espaço. Note que a superfície média ocupada pelo gás será:

$$\langle S \rangle = \langle 4\pi r^2 \rangle = 4\pi\langle r^2 \rangle = 24\pi D t_n$$

Distribuição Binomial

Agora vamos discutir a caminhada aleatória do ponto de vista mais geral, com uma probabilidade p de andar para a direita e q para a esquerda, impondo sempre que $p+q=1$. Assim, depois de N passos, n para direita e $m=N-n$ para esquerda, a pessoa terá se distanciado da origem de $(n-m)\ell$. Conseqüentemente,

$$P = p^n \rightarrow \text{probabilidade de andar } n \text{ passos para direita}$$
$$Q = q^m = q^{N-m} \rightarrow \text{probabilidade de andar } N-n \text{ passos para esquerda}$$

O número de maneiras, não redundantes, de dar n passos para a direita e m para esquerda é:

$$\frac{N!}{n!\,m!} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \equiv \binom{N}{n}$$ → Combinação de N elementos tomados n a cada vez

Para um ensemble de experimentos, a probabilidade de encontrar a pessoa (ou partícula) na posição $x = (n-m)\ell$ é:

$$\boxed{P_N(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\, p^n q^{N-n} = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}}$$

↳ por definição, esta é a definição de um termo da expansão binomial, ou seja:

$$\sum_{n=1}^{N} P_N(n) = \sum_{n=1}^{N} \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1^N = 1$$

Logo $P_N(n)$ está já está normalizada

$P_N(n)$ é chamado de Função Distribuição Binomial

É possível mostrar que a média e a variância do número de passos para frente (n) é (ver F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics):

$\langle n \rangle = Np \quad ; \quad \sigma_n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Npq$

No caso da moeda decidindo os passos, $p = q = \frac{1}{2}$, logo:

$$\langle x \rangle = \langle (n-m)\ell \rangle = \langle [n-(N-n)]\ell \rangle = \langle (2n-N)\ell \rangle = \langle 2n\ell \rangle - \langle N\ell \rangle =$$
$$= 2\ell \langle n \rangle - N\ell = 2\ell N p - N\ell = 2\ell N \cdot \frac{1}{2} - N\ell = 0$$

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle (2n-N)^2 \ell^2 \rangle = \ell^2 \left\{ 4\langle n^2 \rangle - 4N\langle n \rangle + N^2 \right\}$$

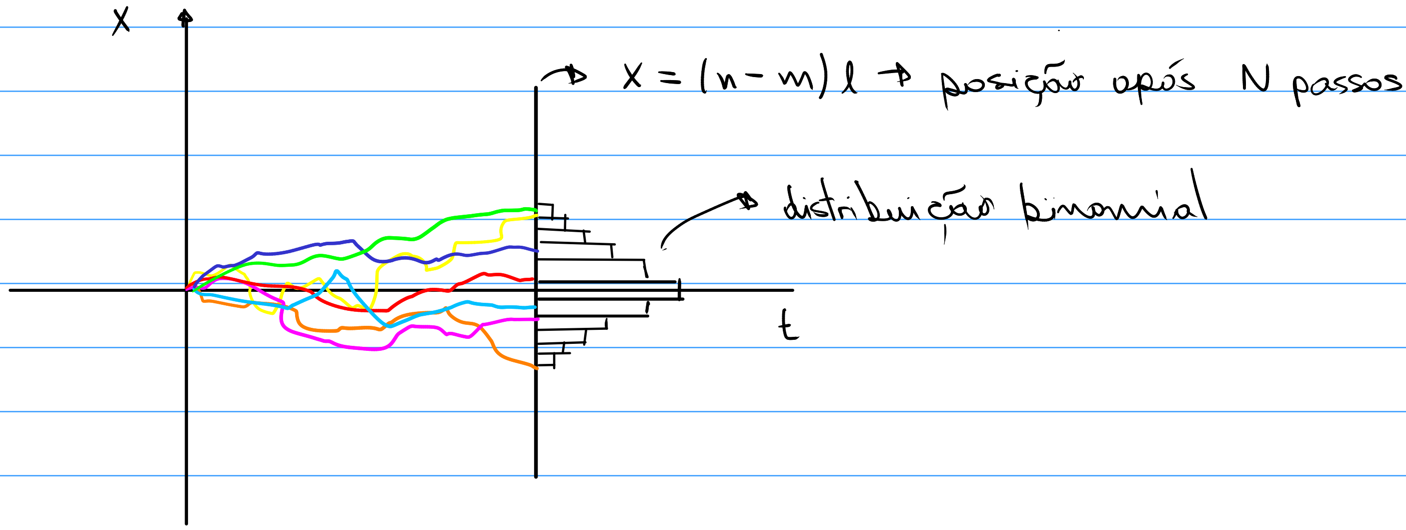
$$= 4\ell^2 \langle n^2 \rangle - 4N^2 p \ell^2 + N^2 \ell^2 = 4\ell^2 \langle n^2 \rangle - 2N^2\ell^2 + N^2\ell^2$$
$$= 4\ell^2 \langle n^2 \rangle - N^2 \ell^2$$

mas $\quad \langle n^2 \rangle = Npq + \langle n \rangle^2 = \frac{N}{4} + \frac{N^2}{4}$

$$\Rightarrow \quad \sigma_x^2 = \ell^2 \left(N - \cancel{N^2} + \cancel{N^2} \right) = N\ell^2$$

Da definição $\langle x^2 \rangle = 2Dt$, obtemos:

$$N\ell^2 = 2Dt \Rightarrow D = \frac{N\ell^2}{2t}$$



Limite da Distribuição Binomial

No limite de N muito grande ($N \to \infty$), é possível mostrar que a distribuição binomial se aproxima de uma distribuição normal:

$$\lim_{N \to \infty} P_N(x) \simeq \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma_x^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-x^2/4Dt}$$

* Equação de Difusão:

A variação da distribuição de probabilidade no tempo e espaço se relaciona pela seguinte equação:

$$D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) = \frac{\partial}{\partial t} P(x,t)$$

Vamos mostrar que para $N \to \infty$ esta relação é mantida:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\alpha x^2/t} = \frac{A}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-2\alpha x}{t} e^{-\alpha x^2/t} \right) =$$

$$= \frac{A}{\sqrt{t}} \left(\frac{-2\alpha}{t} + \frac{4\alpha^2 x^2}{t^2} \right) e^{-\alpha x^2/t} = \left(\frac{-2\alpha}{t} + \frac{4\alpha^2 x^2}{t^2} \right) P(x,t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\alpha x^2/t} = A \left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{t^{3/2}} + \frac{1}{t^{1/2}} \cdot (-\alpha) \frac{x^2}{t^2} (-1) \right) e^{-\alpha x^2/t}$$

$$= \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\alpha x^2/t} \left(-\frac{1}{2t} + \frac{\alpha x^2}{t^2} \right) = \left(-\frac{1}{2t} + \frac{\alpha x^2}{t^2} \right) P(x,t)$$

Substituindo $\alpha = \frac{1}{4D}$:

$$D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) = D \cdot \left(-\frac{2}{t} \cdot \frac{1}{4D} + 4 \cdot \frac{1}{16D^2} \cdot \frac{x^2}{t^2} \right) P(x,t)$$

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

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

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