4300259 – Termoestatística

Movimento Browniano

Movimento Browniano

– **Bibliografia**: texto da Profa. Kaline Coutinho (moodle), artigo do Prof. Silvio Salinas (moodle), “Curso de Física Básica” (Moyses) Vol. II, Sec. 12.4.

– **Movimento Browniano**: a expressão se deve à descoberta do botânico inglês Robert Brown, que em 1823 observou, por meio de um microscópio, que partículas de pólen suspensas em água estavam em constante “agitação” (movimento com frequente mudança de direção). Uma demonstração do experimento está disponível no youtube (espere pelo zoom na parte final do filme): https://www.youtube.com/watch?v=R5t-oA796to

– Historicamente, o movimento Browniano foi interpretado como evidência do movimento em escala atômico-molecular (resultante do choque de moléculas de água contra os grão). É também um modelo fundamental de *Processo Estocástico*.

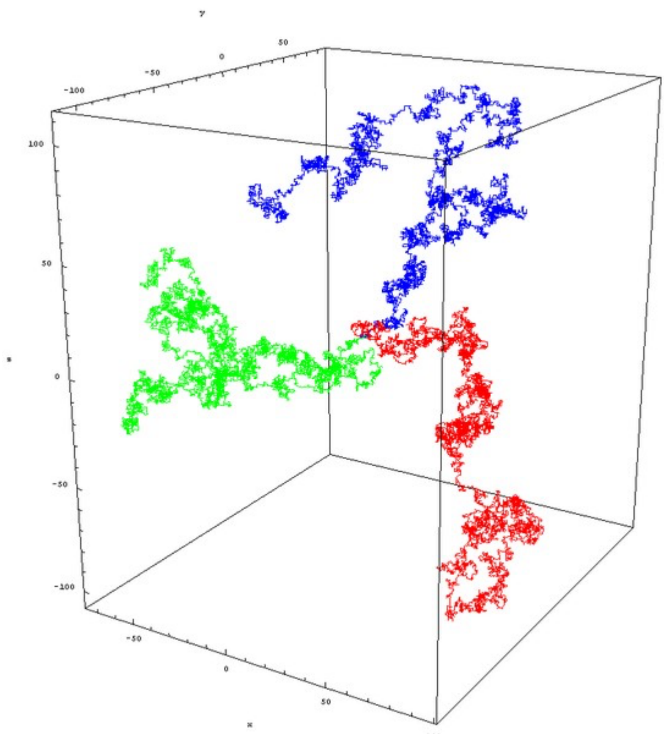
Pergunta: Suponha que um frasco de perfume seja destampado sobre a mesa do professor na sala de aula. Baseado apenas na experiência cotidiana, responda: quanto tempo um aluno, distante cerca de 10 metros, levaria para perceber o cheiro do perfume?

Você deve ter respondido “minutos”, ou algo assim. Porém, lembre-se: anteriormente calculamos velocidades médias características para moléculas em um gás, tendo obtido $10^2 - 10^3$ m/s (velocidade quadrática média). Tomando ≈500 m/s como um valor típico, concluiríamos que o aroma do perfume deveria ser sentido, com base nessa estimativa, em 0.02 s.

Por que, então, o aluno leva tanto tempo para sentir o cheiro do perfume?

Difusão Molecular

Um conceito importante para entender o movimento Browniano é a *Difusão*. Você deve se lembrar que em um gás as moléculas estão constantemente colidindo entre si e contra as paredes do recipiente. Revisite a animação utilizada em classe (projeto PhET): https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/gas-properties

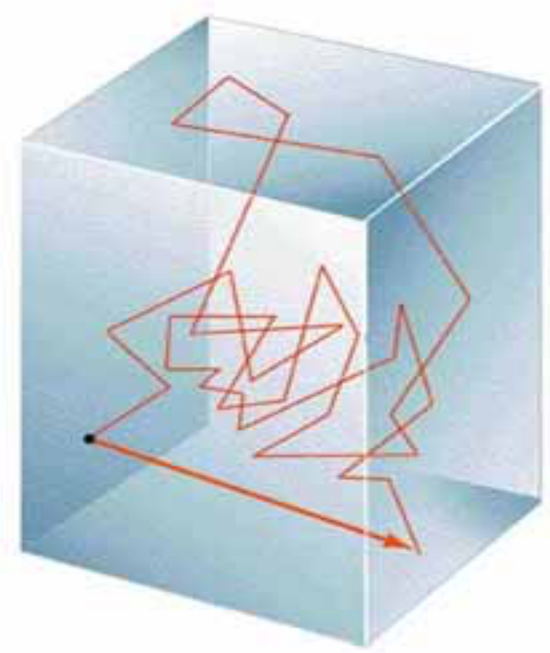


Cada molécula, individualmente, tem o seu movimento frequentemente defletido pelas colisões, sofrendo sucessivas mudanças de direção. Esse movimento é denominado *difusão*. Três trajetórias típicas são mostradas na figura ao lado.

http://umdberg.pbworks.com/w/page/47846016/Diffusion%20and%20random%20walks

Difusão Molecular

Retomando a pergunta sobre o aroma do perfume, o aluno leva um longo tempo (comparado a 0.02s) para perceber o cheiro porque o movimento das moléculas é difusivo: como ilustrado na figura abaixo, não ocorre movimento retilíneo, mas uma trajetória "errática" devido a diversas colisões contra as moléculas do ar.



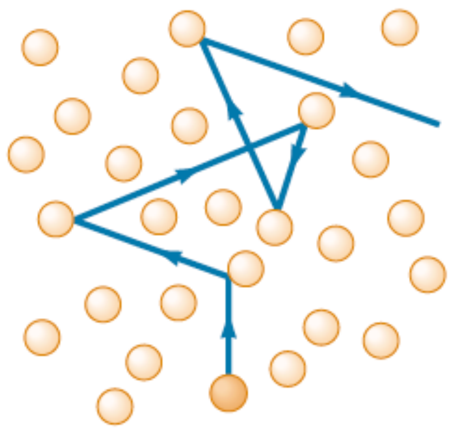
Como veremos, o movimento de difusão pode ser modelado admitindo-se mudanças aleatórias de direção.

O Movimento Browniano dos grão de pólen, devido a colisões das moléculas de água, também é difusivo.

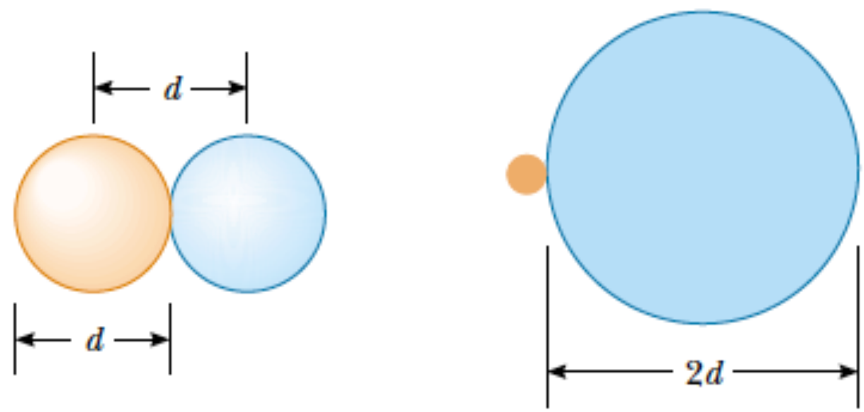
http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3311/3391331/blb1008.html

Difusão Molecular

Modelo de Difusão: Para construir um modelo simplificado, vamos considerar partículas com diâmetro *d*. Além disso, vamos seguir o movimento de uma partícula admitindo que as demais estejam em repouso:



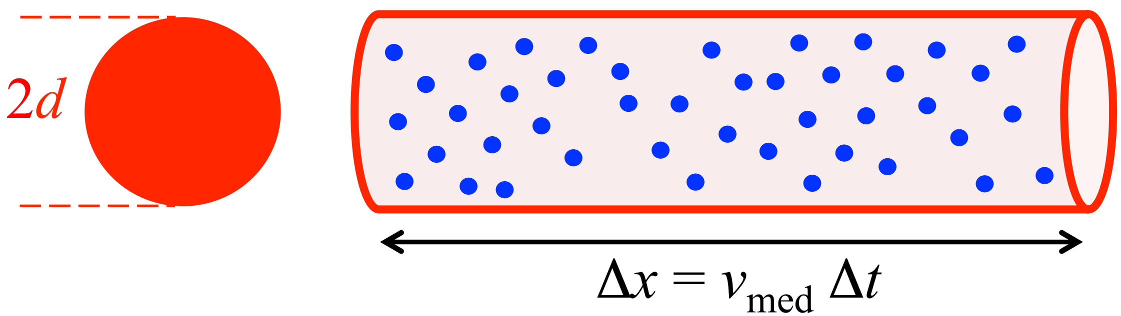
Haverá uma colisão entre duas partículas sempre que a distância entre seus centros for menor ou igual a *d*:



– A seguir, vamos considerar "colisões equivalentes", nas quais a partícula em movimento tem diâmetro *2d*, enquanto as que permanecem em repouso são pontos (diâmetro nulo).

Difusão Molecular

– Quando a partícula com diâmetro $2d$ percorre o deslocamento Δx, "varre" o volume de um cilindro com área transversal πd^2 e altura Δx. Havendo n partículas puntiformes por unidade de volume, o número dessas partículas, $N = nV$, também corresponderá ao número de colisões.



Área Transversal:

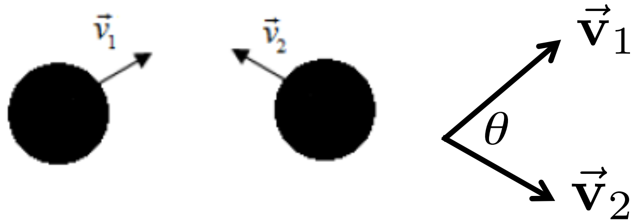
$$\sigma = \pi d^2$$

– O *livre caminho médio* (L) será definido como a distância (média) entre colisões sucessivas:

$$L = \frac{\Delta x}{N} = \frac{\Delta x}{nV} = \frac{\Delta x}{n\sigma\Delta x} = \frac{1}{n\sigma}$$

Difusão Molecular

– Aprimorando o modelo, vamos considerar o movimento de todas as partículas. Para tanto, iremos considerar, no argumento anterior, que v_{med} corresponde à velocidade (escalar) quadrática média relativa entre duas partículas $<v_{\mathrm{rel}}{}^2>^{1/2}$:



$$\begin{aligned}\langle v_{\mathrm{rel}}^2\rangle &= \langle(\vec{\mathbf{v}}_2 - \vec{\mathbf{v}}_1)^2\rangle = \langle(\vec{\mathbf{v}}_2 - \vec{\mathbf{v}}_1)\cdot(\vec{\mathbf{v}}_2 - \vec{\mathbf{v}}_1)\rangle \\ &= \langle v_1^2\rangle + \langle v_2^2\rangle - \langle 2\vec{\mathbf{v}}_1\cdot\vec{\mathbf{v}}_2\rangle \\ &= \langle v_1^2\rangle + \langle v_2^2\rangle - \langle 2 v_1 v_2 \underbrace{\cos(\theta)}\rangle\end{aligned}$$

Por causa das deflexões "aleatórias", a média do cosseno sobre várias colisões é nula.

$$\langle v_{\mathrm{rel}}^2\rangle = \langle v_1^2\rangle + \langle v_2^2\rangle = 2\langle v^2\rangle$$

Lembre-se que as moléculas têm velocidades médias iguais em um gás.

Difusão Molecular

$$\langle v_{\mathrm{rel}}^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$$

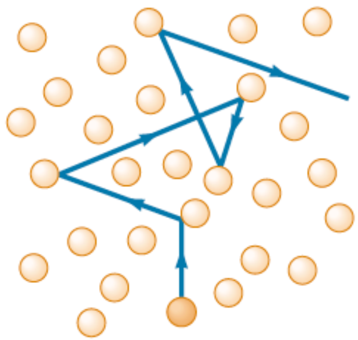
– Finalmente, iremos considerar que a molécula com diâmetro $2d$ percorre $\Delta x = <v^2>^{1/2}\Delta t$. Porém, no cálculo do volume do cilindro varrido durante seu movimento, tomaremos a expressão da velocidade relativa entre as partículas, $(2<v^2>)^{1/2}$, de forma que:

$$L = \frac{\langle v^2 \rangle^{1/2} \Delta t}{nV} = \frac{\langle v^2 \rangle^{1/2} \Delta t}{n\,\pi d^2\,(2\langle v^2 \rangle)^{1/2}\,\Delta t} = \frac{1}{n\,\pi d^2 \sqrt{2}}$$

$$\boxed{L = \frac{1}{\sqrt{2}\,n\,\sigma}}$$

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 (20^{o}C).

(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.



(a) Vamos estimar o número de moléculas por unidade de volume (n) e então o livre caminho médio (L):

$$pV = Nk_BT \Longrightarrow n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_BT}$$

$$n = \frac{1.01\times10^5}{1.38\times10^{-23}\,293} = 2.50 \times 10^{25}\,\mathrm{m}^{-3}$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,n\,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}\,n\,\pi\,d^2} = \frac{1}{\sqrt{2}\,2.50\times10^{25}\,\pi\,(2.00\times10^{-10})^2}$$

$$L = 2.25 \times 10^{-7}\,\mathrm{m}$$

(b) A frequência de colisões (f) poderá ser estimada combinando o livre caminho médio e a velocidade quadrática média. Denotando por τ o tempo médio entre colisões sucessivas, teremos:

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{\langle v^2\rangle^{1/2}}{L} = \frac{473}{2.25\times10^{-7}} = 2.10 \times 10^9\,\mathrm{s}^{-1}$$