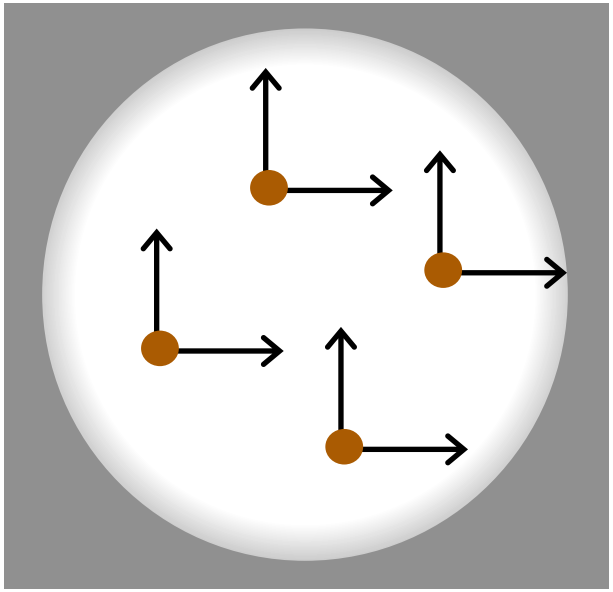
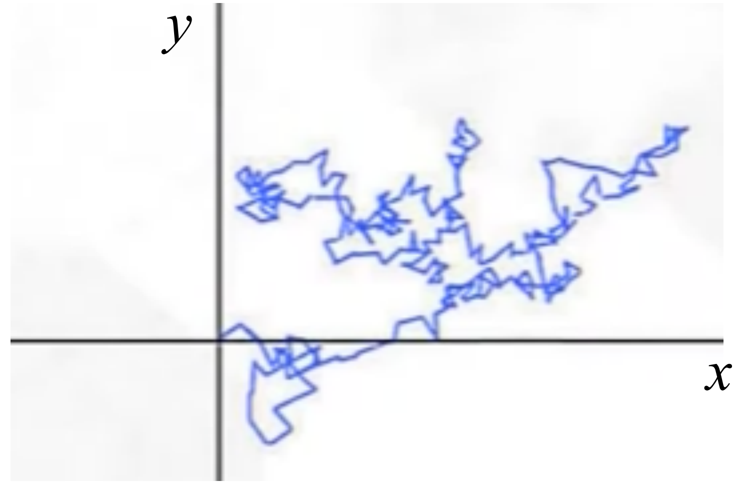
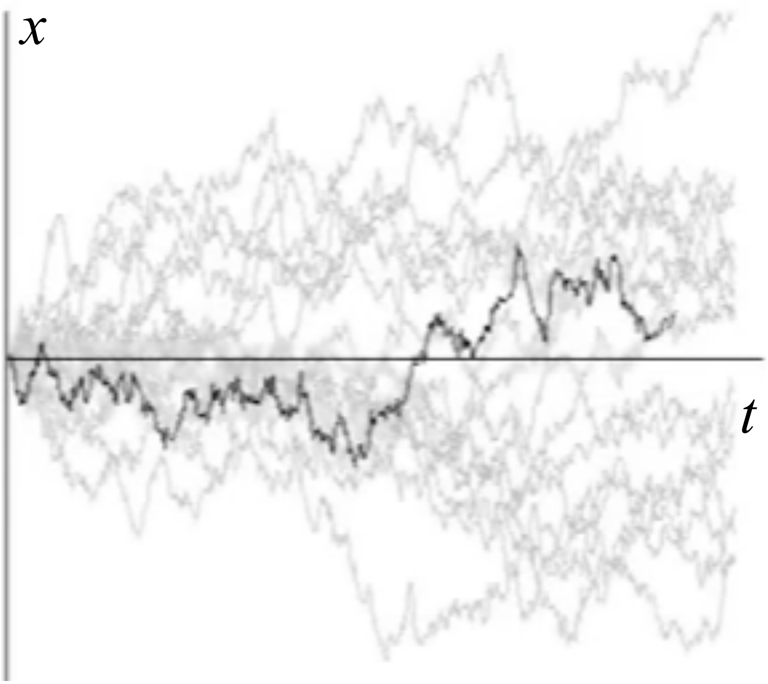
4300259 – Termoestatística

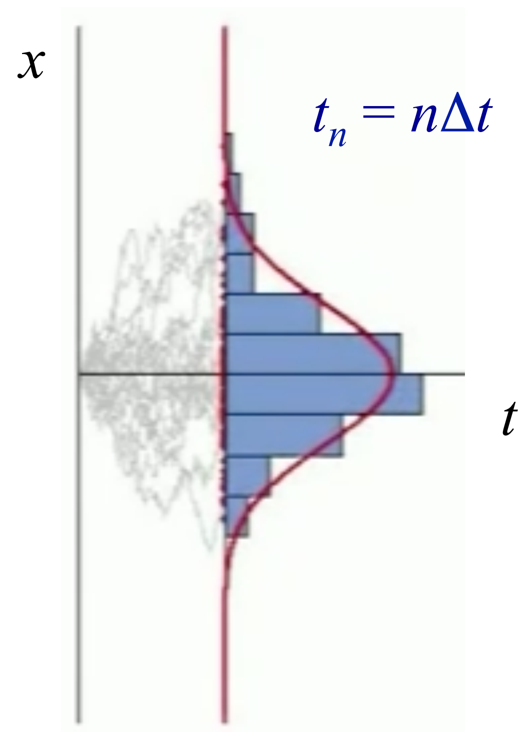
Movimento Browniano - III

$t = 0$

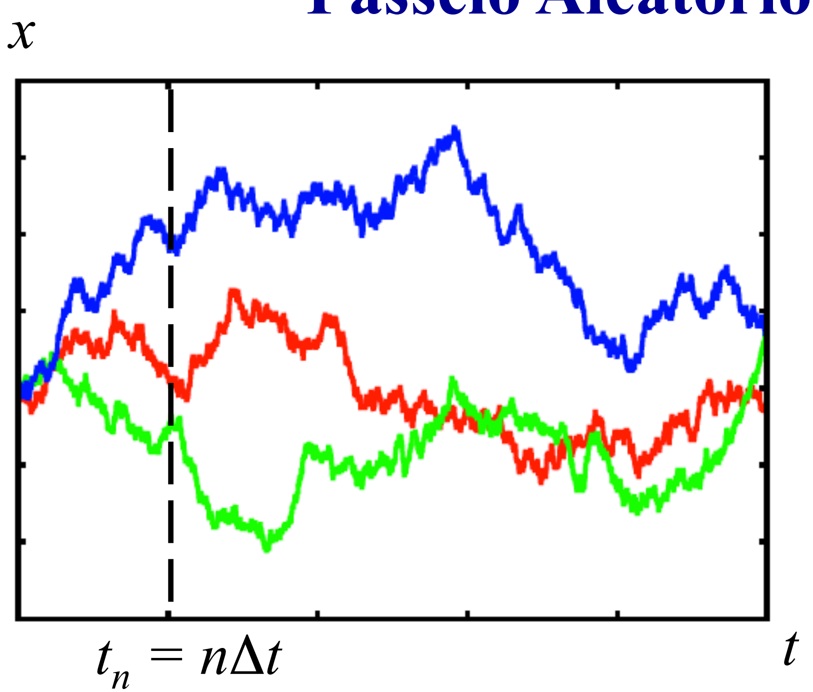








Passeio Aleatório e Coeficiente de Difusão



– No que segue, sempre indicaremos médias e probabilidades calculadas sobre uma grande coleção de passeios unidimensionais (são mostrados apenas 3 para que a figura não fique poluída).

$$\langle x_n \rangle = 0 \qquad \langle x_n^2 \rangle = nl^2$$

$$\sigma_n^2 = \langle x_n^2 \rangle - \langle x_n \rangle^2 = nl^2$$

– Uma vez que $<x^2>$ é proporcional ao número de passos e que o tempo também é proporcional a n, iremos definir o *Coeficiente de Difusão* (D),

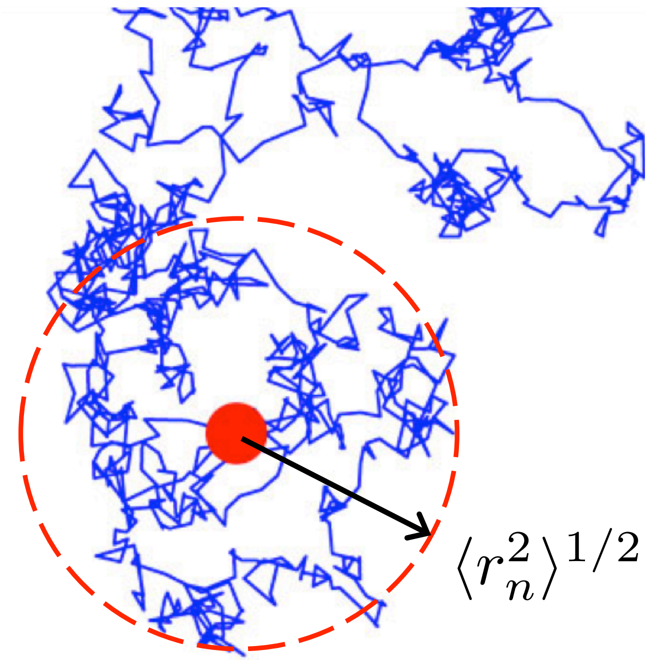
$$\langle x_n^2 \rangle = nl^2 = \frac{l^2}{\Delta t} t_n \equiv 2Dt_n$$

Coeficiente de Difusão

– Lembrando que não há direções preferenciais, será legítimo admitir, em duas dimensões:

$$\langle x_n^2 \rangle = \langle y_n^2 \rangle = \frac{1}{2}\langle r_n^2 \rangle$$

$$\langle r_n^2 \rangle = 4Dt_n$$



– Após n passos, o desvio raiz quadrático médio $\sigma_n = \langle r_n^2 \rangle^{1/2}$ caracteriza o quanto uma partícula se afasta, em média, da origem em $t = 0$. Assim, a difusão será tão mais eficiente quanto maior for o coeficiente D.

– Lembre-se: $\langle r_n^2 \rangle^{1/2}$ representa uma média sobre os passeios de muitas partículas.

– Generalizando o resultado anterior para três dimensões:

$$\langle x_n^2 \rangle = \langle y_n^2 \rangle = \langle z_n^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle r_n^2 \rangle$$

$$\langle r_n^2 \rangle = 6Dt_n$$

– **Exercício**: Retome o exercício do frasco de perfume, proposto na Aula 13, e (a) estime o tempo que a fragrância levaria para ser sentida por alguém situado a dez metros de distância do frasco. (b) Estime também o número de colisões sofridas por cada molécula nesse intervalo de tempo.

Lembre-se que o livre caminho médio das moléculas de ar foi estimado em $L = 2.2\times10^{-7}$ m e o intervalo médio entre colisões sucessivas em $\Delta t_c = 0.5\times10^{-9}$ s.

– O coeficiente de difusão pode ser estimado tomando o livre caminho médio como passo característico do passeio aleatório e o livre tempo médio como o intervalo entre passos sucessivos:

$$D = \frac{1}{2}\frac{L^2}{\Delta t_c} = \frac{1}{2}\frac{(2.2\times 10^{-7})^2}{0.5\times 10^{-9}} = 4.8\times 10^{-5}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$$

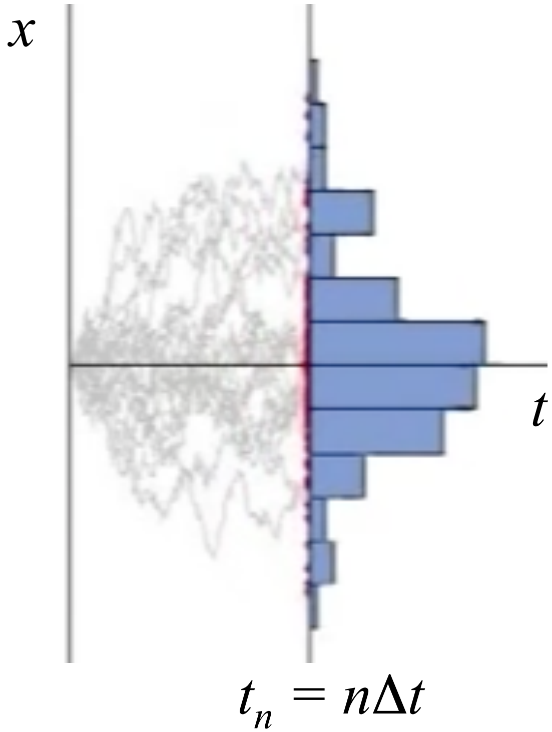
– O tempo decorrido pode ser estimado impondo $\langle r_n{}^2\rangle^{1/2} = 10$ m:

$$t_n = \frac{\langle r_n^2\rangle}{6D} = \frac{10^2}{6\times 4.8\times 10^{-5}} = 3.5\times 10^5\,\mathrm{s} \approx 97\,\mathrm{horas}$$

– Perceba que a estimativa ignora completamente diferenças de pressão e efeitos convectivos, além das moléculas que tenham se distanciado mais do que $\langle r_n{}^2\rangle^{1/2}$. O número de colisões pode ser estimado explorando o livre tempo médio:

$$n = \frac{t_n}{\Delta t_c} = \frac{3.5\times 10^5}{0.5\times 10^{-9}} = 7.0\times 10^{14}$$

Distribuição Binomial



– Iremos abordar a difusão do ponto de vista probabilístico. Em um passeio unidimensional, denominamos p a probabilidade de um passo $+l$, enquanto q a probabilidade de um passo $-l$.

– Ao final, tomaremos o caso particular de interesse, $p = q = ½$, mas por hora vamos manter a discussão mais geral, impondo apenas a condição $(p + q) = 1$.

– Também iremos admitir que em um total de N passos, n terão sido para frente ($+l$) e $m = (N - n)$ para trás ($-l$), de forma que $N = n + m$.

– Sendo p a probabilidade de um passo a frente, a probabilidade de n passos a frente será p^n.

– Sendo q a probabilidade de um passo para trás, a probabilidade de $m = (N - n)$ passos para trás será $q^m = q^{N-n}$.

– O número de diferentes maneiras (não redundantes) de dar n passos adiante a m passos para trás é:

$$\frac{N!}{n!\,m!} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \equiv \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix}$$

– Em uma grande coleção de passeios aleatórios (várias partículas), a probabilidade de que uma partícula esteja na posição $x = (n - m)l$ após N passos (isto é, que tenha dado n passos adiante e m para trás), será dada por:

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\, p^n\, q^{N-n} \equiv \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} p^n\, q^{N-n}$$

$$\boxed{P_N(n) \;=\; \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\, p^n\, q^{N-n} \;\equiv\; \left(\begin{array}{c} N \\ n \end{array}\right) p^n\, q^{N-n}}$$

– É fácil verificar que essa probabilidade está devidamente normalizada, basta considerar todas as possibilidades para o total de N passos, isto é, $0 \leq n \leq N$. Explicitamente:

$$\sum_{n=0}^{N} P_N(n) \;=\; \sum_{n=0}^{N} \left(\begin{array}{c} N \\ n \end{array}\right) p^n\, q^{N-n} \;=\; (p+q)^N \;=\; 1$$

– Acima, você deve ter reconhecido a expansão do Binômio de Newton para $(p + q)^N$. Foi utilizada, no último passo, a definição anterior $(p + q) = 1$, que exprime o fato de haver apenas as possibilidades de andar para frente ou para trás.

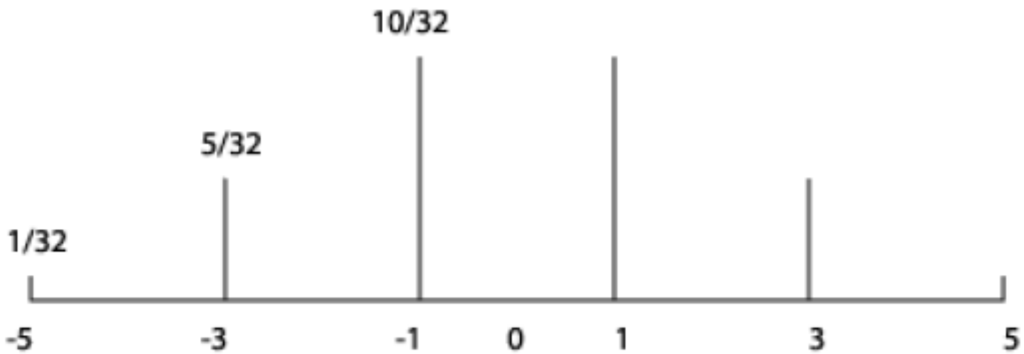
– A probabilidade $P_N(n)$ define a *Função de Distribuição Binomial* (em alusão ao Binômio).

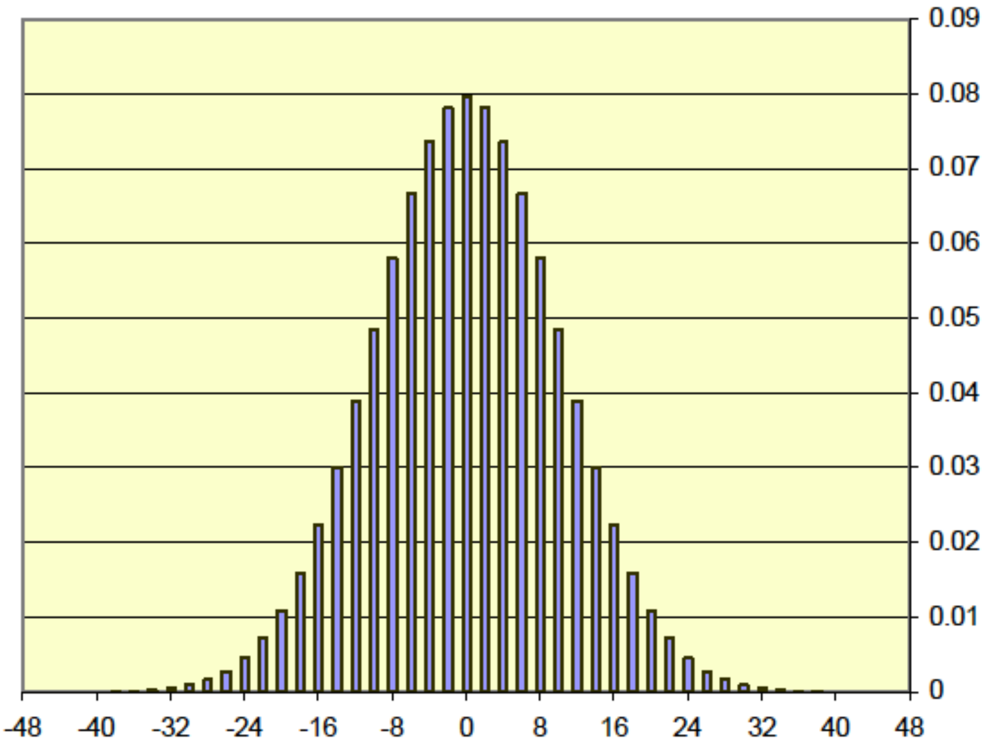
– **Exercício**: Esboce um gráfico da função de distribuição binomial, $P_N(n)$ vs x, para $N = 5$ passos, e $p = q = ½$.

Lembre-se que a posição x pode ser expressa em termos do número de passos para frente (m) e para trás (n) e do comprimento de cada passo (l), $x = (n – m)l = (2n – N)l$

$$P_N(n) = \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} p^n q^m = \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} p^n q^{N-n}$$

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





$x/l = (n - m)$

– Os gráficos ao lado, mostram a distribuição binomial $P_N(n)$ para $p = q =$ ½. São mostrados os casos $N = 5$ e para $N = 100$, em função da posição final, $x = (n - m)l$, que varia de $-Nl$ a $+Nl$.

– Os resultados anteriores (médias sobre uma grande coleção de passeios) são válidos em ambos os casos:

$$\langle x \rangle = 0$$

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle = Nl^2$$