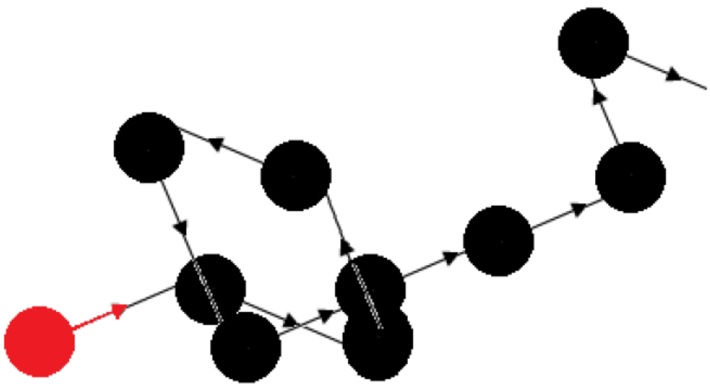
MOVIMENTO DE DIFUSÃO DAS MOLÉCULAS

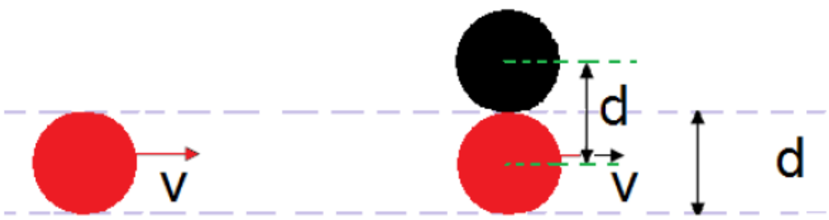
Como vimos, usando a distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann, as moléculas de um gás a temperatura ambiente têm velocidade média da ordem de 400m/s, porém ao se retirar a tampa de um frasco de perfume em um canto da sala, uma pessoa na posição diametralmente oposta não percebe a fragrância do 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.

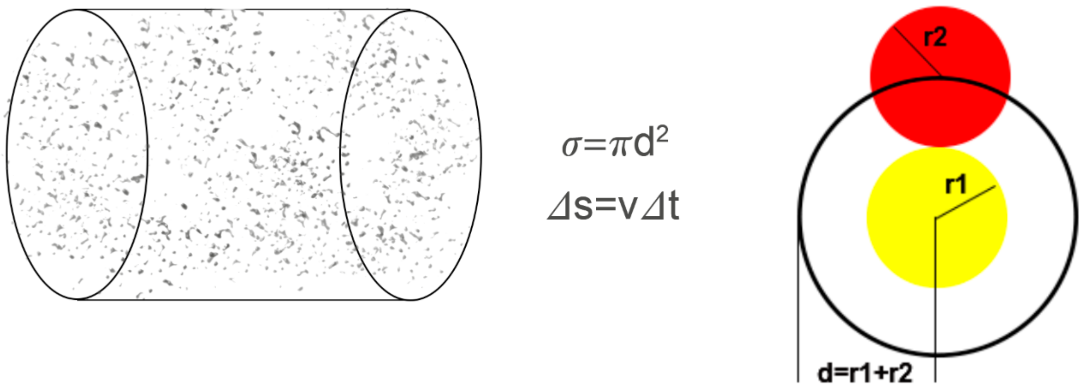
Para analisarmos este fenômeno da *difusão* de moléculas de um fluido simples, vamos inicialmente considerar o movimento de uma das moléculas de um gás (movimento translacional) enquanto todas as demais moléculas permanecem paradas.

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 move 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.

Por outro lado, o parâmetro "**livre caminho médio**" (L) é definido como a razão entre o deslocamento **S** da partícula (que depende de $\bar{v}$ e Δt) e o número de colisões **N** ocorridas no tempo Δt.

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

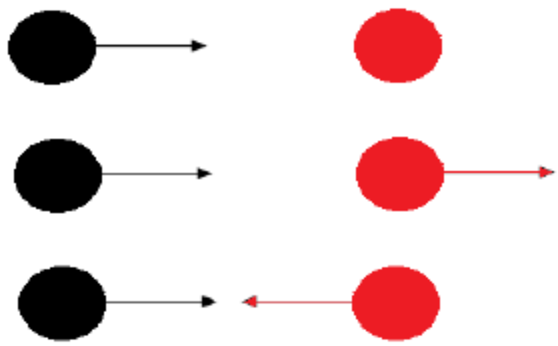
$$N = nV.$$

Então:

$L = \frac{\Delta S}{N} = \frac{\bar{v}\Delta t}{N} = \frac{\bar{v}\Delta t}{nV} = \frac{\bar{v}\Delta t}{(n)(\pi d^2)(\bar{v}\Delta t)} \Rightarrow L = \frac{1}{nA} = \frac{1}{n\sigma}$; onde $n \equiv$ 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 L 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.

$$\overrightarrow{v_{rel}} = \overrightarrow{v_1} - \overrightarrow{v_2}$$

$$v_{rel}^2 = \overrightarrow{v_1} \cdot \overrightarrow{v_1} + \overrightarrow{v_2} \cdot \overrightarrow{v_2} - 2\overrightarrow{v_1} \cdot \overrightarrow{v_2}$$

Faremos isto recalculando o volume cilíndrico de arraste:

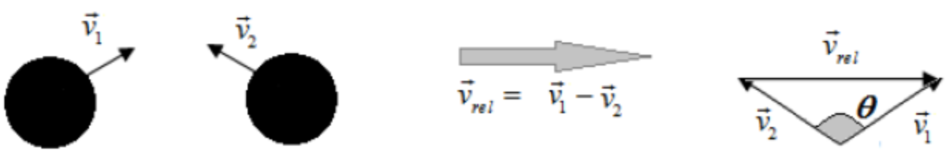
$$V = (\pi d^2)(\bar{v}_{rel}\Delta t),$$

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 L acima, obtemos:

$$L = \frac{\bar{v}\Delta t}{n\pi d^2\sqrt{2}\bar{v}\Delta t} \Rightarrow L = \frac{1}{\sqrt{2}nA} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}.$$

Para se mostrar agora que $\bar{v}_{rel} = \sqrt{2}\bar{v}$, observe que na colisão entre duas moléculas do gás, com velocidades $\overrightarrow{v_1}\ e\ \overrightarrow{v_2}$:



Do diagrama de vetores acima (usando a lei dos cossenos)

$$v_{rel}^2 = \overrightarrow{v_1} \cdot \overrightarrow{v_1} - 2\overrightarrow{v_1} \cdot \overrightarrow{v_2} + \overrightarrow{v_2} \cdot \overrightarrow{v_2}.$$

Tirando a média:

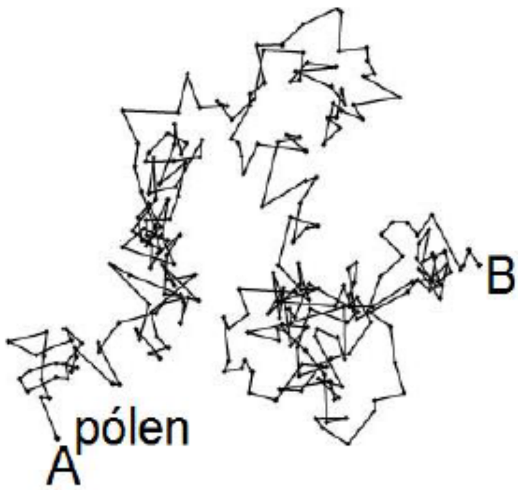
$$\overline{v_{rel}^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} - 2\underbrace{\overline{v_1 v_2 \cos(\theta)}}_{0}.$$

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: $\overline{v_{rel}} = \sqrt{2}\bar{v}$.

O MOVIMENTO BROWNIANO

Em 1827, o botânico inglês Robert Brown investigou, através de um microscópio, o movimento de partículas de pólen em suspenção 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 a 1 μm, aproximadamente), sendo muito maiores que as moléculas do líquido, seria 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).

DISTRIBUIÇÃO BINOMIAL

A distribuição binomial é dado ao sistema que só tem duas respostas: sim/não; direita/esquerda; ligado/desligado; certo/errado; bom/ruim; etc.

Seja p a probabilidade de uma resposta e q a probabilidade da outra resposta. Isso implica que $p + q = 1$. Se aplicarmos o teorema da equiprobabilidade temos que $p = q = 1/2$, devemos ressaltar que existem situações onde $p \neq q$.

Se N é o número total de eventos e n o número de respostas para p, então o número de respostas para q será $N - n$.

No movimento Browniano a distância total percorrida é $x = [n - (N - n)]l = (2n - N)l = ml$, onde l é o tamanho do passo. Seja τ o tempo de cada passo, então o tempo total será $t = N\tau$.

A probabilidade $P(n)$ é dada por:

$$P(n) = C_{N,n} p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}$$

A média e o desvio quadrático médio:

$$\langle n \rangle = \sum_{i=1}^{N} nP(n) = Np$$

$$\sigma_n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Npq$$

Se $p = q = 1/2$, temos que $\langle n \rangle = N/2$ e $\sigma_n^2 = N/4$, levando estes resultados para o cálculo da posição média, ficamos com

$$\langle x \rangle = (2\langle n \rangle - N)l = 0$$

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle = \langle [(2n - N)l]^2 \rangle = \langle 4n^2 l^2 - 4nNl^2 + N^2 l^2 \rangle = Nl^2$$
$$= 2t_{total} \frac{l^2}{2\tau} = 2t_{total} D$$

onde $D = l^2/2\tau$ é o coeficiente de difusão.

Quando $N \to \infty$ a distribuição binomial é aproximadamente igual a uma gaussiana.

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}}$$

Onde $x = ml, x_0 = \langle x \rangle = (p-q)Nl$ e $\sigma_x^2 = 4Npql^2$.

Trazendo o coeficiente de difusão para a distribuição gaussiana, temos

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Veja que essa função de distribuição de probabilidade satisfaz a equação diferencial de difusão.

$$D\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = 0$$