

APLICAÇÃO DA TEORIA DO LIVRE CAMINHO MÉDIO NO ESTUDO DA DIFUSÃO

Silva, A. S. *

Britto, A. L. M. †

Ferreira, R. M. S. ‡

Revista Eletrônica de Ciências Exatas e Tecnológicas

MAR-2022, 3ª Edição, Volume 1.

Submitted: 20 jul.2021. Approved: 23 jan.2022.

RESUMO

Neste trabalho, investigaremos a relação existente entre o deslocamento médio quadrático e o livre caminho médio no fenômeno de difusão. O objetivo deste trabalho está pautado na busca de uma maneira de estudo do fenômeno de difusão do ponto de vista experimental. Inicialmente apresentaremos a teoria do passeio aleatório em uma dimensão. Em seguida, abordaremos o movimento browniano e a teoria do livre caminho. Partimos de uma expressão para o livre caminho médio das moléculas em termos de propriedades macroscópicas de um gás ideal. Por outro lado, observamos que o livre caminho médio relaciona-se com a densidade do gás e com a seção transversal da colisão, definida como a área de choque. Utilizando a teoria de Einstein do estudo do movimento browniano, e ainda, o teorema da equipartição da energia, encontramos uma expressão para o deslocamento médio quadrático das partículas em termos de grandezas macroscópicas, sendo este fato de grande valia no contexto da facilidade que estas grandezas possuem de serem medidas em laboratório.

Palavras-chave: Livre caminho médio. Movimento Browniano. Difusão.

ABSTRACT

In this work, we will investigate the existing relation between the mean square displacement and the mean free path in the study of the diffusion phenomenon. The objective of this work is based on the search for a way to study the phenomenon of diffusion from an experimental point

of view. Initially we will present the random walk problem in one dimension. Then we will present the brownian motion and the free path theory. We started from an expression for the molecules mean free path in terms of macroscopic properties of an ideal gas. On the other hand, we noted that the mean free path interacts with the gas density and with the cross section of the collision, defined as the collision area. Drawing on the Einstein theory of the Brownian motion and diffusion studies, moreover, the energy equipartition theorem, we found an expression to the particles mean square displacement in terms of macroscopic quantities, being this a valuable fact in the context of the ease these quantities offer when measured in the laboratory.

Keywords: Mean Free Path. Brownian Motion. Diffusion.

Sumário

Sumário	1
Introdução	2
O passeio aleatório	3
Movimento Browniano e Difusão	6
O Livre caminho médio	7
Resultados e Discussões	9
Considerações finais	12
Referências	12

* Aline Souza da Silva. Bacharela em Ciências Exatas e Tecnológicas (UFRB) e graduanda no curso de Engenharia Elétrica (UFRB). E-mail: aline_silva001@hotmail.com

† André Luiz Moura Britto. Possui graduação em Física pela Universidade do Estado da Bahia (UESB), Mestrado em Física pela Universidade de São Paulo (USP) e Doutorado em Física pela Universidade de São Paulo (USP). Trabalha com teoria quântica de campos à temperatura finita. Filiação: Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas (CETEC)/ Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), Brasil. E-mail: andrebritto@ufrb.edu.br

‡ Rogelma Maria da Silva Ferreira. Possui graduação em Física pela Universidade do Estado do Ceará (UFC), Mestrado em Física pela Universidade Federal do Ceará (UFC) e Doutorado em Física pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Tem experiência na área de Física Estatística, com ênfase em Difusão anômala. Filiação: Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas (CETEC)/ Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), Brasil. E-mail: rogelma.maria@ufrb.edu.br

INTRODUÇÃO

A difusão é um mecanismo de transporte de massa, energia, informação dentre outros, através de um determinado meio, sendo um dos processos mais simples através do qual um sistema atinge o equilíbrio. Por essa característica ser comum nos fenômenos físicos, os processos difusivos constituem um campo com amplo domínio de aplicação, sendo um foco de extensas pesquisas em diversas disciplinas da ciência. Nos organismos, o processo de difusão é responsável pela passagem de substâncias através das membranas celulares, desde que a membrana seja permeável à substância. Nesse caso, uma substância mais concentrada no meio extracelular poderá passar por difusão para o meio intracelular, igualando as concentrações. A exemplo disso, podemos citar a hematose. Neste caso, o ar que chega aos pulmões é rico em O_2 , e o sangue no interior dos alvéolos é pobre; portanto, como a membrana do alvéolo é permeável ao O_2 , ele se difunde, tornando iguais as concentrações de O_2 no sangue e no ar. O mesmo ocorre com o CO_2 , porém no sentido oposto (OKUNO; CALDAS; CHOW, 1982).

Desta forma, em um processo de difusão temos um conjunto de elementos que se movem aleatoriamente no nível microscópico, e como resultado desse movimento errático este conjunto de elementos se propaga. A difusão ocorre sempre que haja um gradiente ou diferença de concentração entre dois pontos do meio. O coeficiente de difusão D é uma medida da facilidade com que o gradiente de concentração produz um fluxo de partículas, ou seja, para produzir um dado fluxo, é necessário um gradiente menor se D for grande do que se D for pequeno. Ou seja, D é uma medida com que as partículas se movem quando sujeitas a um dado gradiente de concentração (CASQUILHO; TEIXEIRA, 2012). Portanto, a difusão é o movimento aleatório e individual de partículas, em uma mistura qualquer, a favor de seu gradiente de concentração - ou seja, da região mais concentrada para a menos - e sem gasto de energia. Os fenômenos aleatórios estão presentes em geral nos líquidos, gases, sólidos, na radiação proveniente do espaço, dentre outros. Além disso, os processos brownianos são estudados em vários sistemas, tais como aerossol, as

propriedades do leite, tintas, meios granulares e de semicondutores (STACHEL, 2005).

Nas últimas três décadas uma enorme literatura foi dedicada ao estudo de difusão. Entretanto, ainda existem importantes pontos a serem esclarecidos, particularmente no que diz respeito à obtenção de resultados analíticos para o deslocamento quadrático médio em função do tempo. Quando esta função cresce linearmente com o tempo dizemos que a difusão é normal; caso contrário, anômala. Neste artigo temos por objetivo o estudo do deslocamento quadrático médio das moléculas de um gás ideal a partir do movimento aleatório das moléculas. Além disso, o propósito deste artigo busca o entendimento do comportamento da evolução do deslocamento quadrático médio com o tempo e a partir disto, escrevê-lo em termos de grandezas físicas que possam ser medidas em laboratório, com o intuito de que o fenômeno de difusão possa ser estudado experimentalmente.

Este artigo está dividido da seguinte forma: Na seção 1, faremos uma exposição do problema do passeio aleatório em uma dimensão com a introdução de conceitos da teoria da probabilidade aplicados ao problema do passeio aleatório, considerando um caminhante que executa um número total de N passos de comprimentos fixos igual a l . Obteremos a distribuição de probabilidade binomial correspondente. Posteriormente apresentaremos conceitos e propriedades fundamentais para cálculo de valores médios, onde foram aplicados diretamente no problema do passeio aleatório. Por fim, consideraremos o limite de um número muito grande de passos com a obtenção da distribuição de probabilidade gaussiana. Na seção 2, apontaremos as descobertas realizadas a partir do movimento browniano, os conceitos aplicados por Einstein para determinar o coeficiente de difusão. Na seção 3, abordaremos sobre o conceito de livre caminho médio das moléculas, o qual é caracterizado pelo deslocamento entre colisões sucessivas das moléculas de um gás. Consideraremos a proporcionalidade do deslocamento médio quadrático com o tempo, obtida por Einstein, levando também em consideração a velocidade média quadrática e a energia interna do gás. Na seção 4, ponto central deste artigo, mostraremos que as propriedades de uma grandeza ter-

modinâmica macroscópica estão diretamente relacionadas com o comportamento coletivo de grandes microscópicas do sistema, com a obtenção do deslocamento médio quadrático em termos de grandezas físicas macroscópicas.

O PASSEIO ALEATÓRIO

O problema do passeio aleatório remonta o início do século XX. O termo “passeio aleatório” foi originalmente proposto pelo matemático inglês Karl Pearson em 1905 e, logo após, aceito como nomenclatura modelo. Em uma carta a revista Nature, ele perguntou qual era a probabilidade de um homem, caminhando aleatoriamente, atingir uma distância de x em N passos (PEARSON, 1905). A carta foi respondida por Lord Rayleigh, que já havia resolvido uma forma mais geral deste problema em 1880, no contexto de ondas de som em meios heterogêneos (RAYLEIGH, 1905). Algumas previsões e estimativas do mercado financeiro podem ser modeladas através passeio aleatório. A formulação do problema conhecido como “passeio aleatório” foi desenvolvida na tese de doutorado de Louis Bachelier em 1900, com o estudo de especulações do mercado financeiro (BACHELIER, 1990). O passeio aleatório possui inúmeras aplicações em diversas áreas do conhecimento. Por exemplo, aplicações em climatologia utilizam o passeio aleatório para explicar fenômenos com caráter estocástico.

Portanto, um processo que fornece valores aleatórios para a posição de uma partícula, produz o que denominamos de passeio aleatório ou caminhada aleatória. Considere um caminhante, no caso, uma partícula, que se move ao longo do eixo x com probabilidade p de executar um passo de comprimento l para a direita e com probabilidade q de executar um passo de comprimento l para a esquerda. Seja n_1 o número total de passos para direita e n_2 o número total de passos para esquerda. Vamos supor que N é o número total de passos e que cada passo é independente do passo anterior, ou seja, os passos são estatisticamente independentes. O objetivo principal neste problema é encontrar a probabilidade de que o caminhante se encontre na posição x depois de ter dado N passos. Uma versão vetorial deste problema, em um espaço tridimensional, poderia ser utilizada no estudo do

fenômeno de difusão de uma molécula gasosa que sofre colisões intermoleculares.

A probabilidade de, em um total de N passos, o caminhante realizar n_1 para a direita e n_2 passos para a esquerda é dada pela famosa distribuição binomial:

$$w_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!n_2!} p^{n_1} q^{n_2}, \quad (1)$$

com $p + q = 1$ e $n_1 + n_2 = N$. Note que esta probabilidade já está devidamente normalizada. De fato,

$$\sum_{n_1=0}^N w_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!n_2!} p^{n_1} q^{n_2} = (p + q)^N = 1. \quad (2)$$

Note também que $0 \leq w_N(n_1) \leq 1$, para $0 \leq n_1 \leq N$, ou seja, a probabilidade é um número positivo, que varia entre 0 e 1 (SALINAS, 1997).

Podemos calcular grandezas como a dispersão em relação à média, utilizando $w(n_1)$ como peso estatístico,

$$\langle (\Delta n_1)^2 \rangle = \langle n_1^2 \rangle - \langle n_1 \rangle^2 = Npq. \quad (3)$$

A raiz quadrada da dispersão, denominada desvio padrão, é linear no comprimento e fornece uma medida linear da largura do intervalo dentro do qual os números de passos para a direita estão distribuídos. A comparação entre o desvio padrão e o valor médio da distribuição é muito importante, pois fornece uma ideia da largura da distribuição de probabilidades (SALINAS, 1997). Assim, outra medida muito usada para a dispersão é a largura relativa ou desvio padrão relativo, definida como a razão entre o desvio padrão σ e o valor médio $\langle n_1 \rangle$, expresso da forma:

$$\sigma_r^* = \frac{\sigma}{\langle n_1 \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4)$$

Observe que apesar do valor médio aumentar com N a largura relativa diminui com $1/\sqrt{N}$, e a distribuição vai se tornando cada vez mais concentrada a medida que N cresce.

Podemos reescrever a distribuição de probabilidades, $w_N(n_1)$ da Equação 1 de passos para direita, para uma distribuição $P_N(m)$ de deslocamento líquido para direita, onde o deslocamento líquido para direita é dado por $m = 2n_1 - N$. Como

$m = n_1 - n_2$, a probabilidade $P_N(m)$ será dada por

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}}, \quad (5)$$

com $p + q = 1$.

Se considerarmos as probabilidades dos passos para direita e esquerda iguais, sabendo o número total de passos, o deslocamento m líquido mais admissível é zero. Assim, após N passos é mais provável que a partícula esteja em torno da origem da partida.

Na [Figura 1](#), temos exemplos da distribuição binomial em função de n_1 , para resultados de simulações com diferentes valores de N .

Podemos observar na [Figura 1](#), que com o aumento dos valores de N , existe uma diminuição da largura da distribuição e do seu valor máximo $w(n_1)$. Este fato é esperado, dado que a distribuição binomial torna-se muito fina e centrada em torno do valor médio, para N suficientemente grande. A diminuição do pico com o aumento de N se deve ao fato de que a probabilidade deve ser redistribuída entre mais objetos do espaço amostral.

A distribuição binomial adquire uma forma suave, quase contínua, a medida que N aumenta, ou seja, no limite $N \rightarrow \infty$, temos $w_N(0) = q^N \rightarrow 0$ e $w_N(N) = p^N \rightarrow 0$. Portanto, a função, $w_N(n_1)$, tende a apresentar um máximo que decresce rapidamente para grandes valores de N . A distribuição de probabilidade gaussiana apresenta concordância com a distribuição binomial, com o valor do desvio padrão relativo σ_r^* decrescendo com $\frac{1}{\sqrt{N}}$, ambas as distribuições também possuem o mesmo valor médio e a mesma variância. Com efeito, esta distribuição aparece sempre que trabalhamos com estatísticas de grandes números ([LEONEL, 2015](#)).

Para encontrarmos a probabilidade de que o caminhante esteja no intervalo entre x e $x + dx$, devemos somar todas as probabilidades que estão dentro do intervalo dx . Dado que esse intervalo compreende muitos passos l , este valor é simplesmente igual a $dx/2l$, ou seja, igual ao número de pontos contidos no intervalo dx . Desta forma, temos

que a probabilidade é proporcional a dx ,

$$\varphi(x)dx = P_N(m)dx/2l,$$

onde $\varphi(x)$ é denominada densidade de probabilidade e não possui dependência com o intervalo dx . Como $x = ml$, podemos escrever,

$$\varphi(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi N P q 4l^2}} e^{\left[-\frac{[x - N(p - q)l]^2}{8N P q l^2}\right]} dx. \quad (6)$$

Podemos definir a média μ e o desvio padrão σ da seguinte maneira,

$$\sigma = 2l\sqrt{Npq} \quad \text{e} \quad \mu = (p - q)Nl. \quad (7)$$

Substituindo essas definições na distribuição gaussiana definida na [Equação 6](#), obtemos novamente uma distribuição gaussiana com o mesmo valor esperado e a mesma variância da distribuição original,

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[-\frac{[x-\mu]^2}{2\sigma^2}\right]}. \quad (8)$$

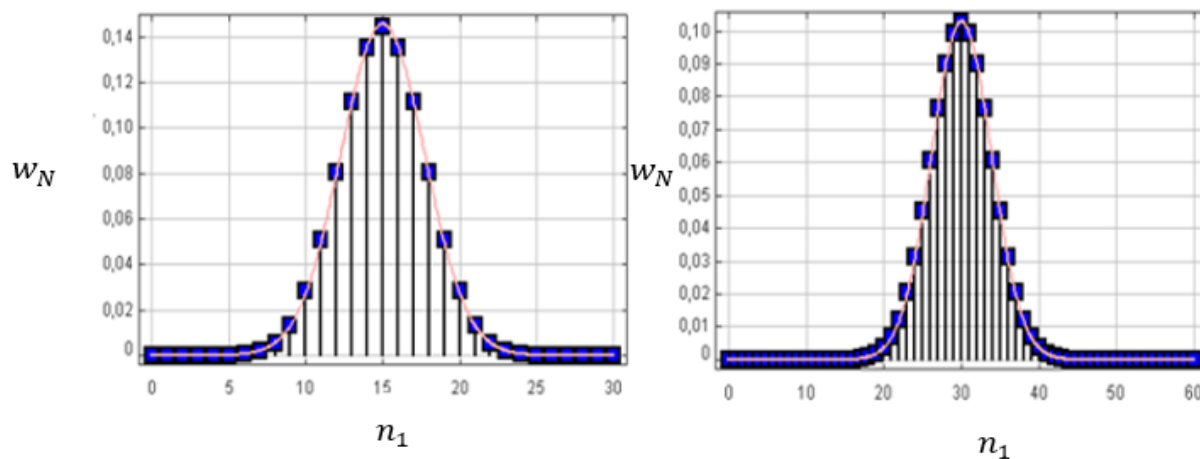
Na [Figura 2](#), temos o gráfico da distribuição gaussiana com a função $\varphi(x)$ em termos da média μ e do desvio padrão σ , dada pela [Equação 8](#), também conhecida como distribuição normal.

Podemos notar na [Figura 2](#) que, de fato, a distribuição é contínua em todo seu domínio e simétrica em relação a média. É importante lembrar que os valores de $\varphi(x)$ representam as densidades, enquanto que a área sob essas densidades é a probabilidade. Portanto, a área total sob a curva é igual a unidade. Para encontrarmos a probabilidade dentro de um intervalo $[a, b]$, basta integrarmos $\varphi(x)$ entre a e b .

Usando a definição da média, podemos determinar o valor médio do deslocamento \bar{x} , realizando os cálculos e simplificações adequadas encontramos que $\langle x \rangle = \mu$ ([LEONEL, 2015](#)). Analisando o gráfico da [Figura 2](#) notamos que o valor de μ realmente equivale a média do deslocamento. Partindo dessa definição para calcular a dispersão em torno da média obtemos,

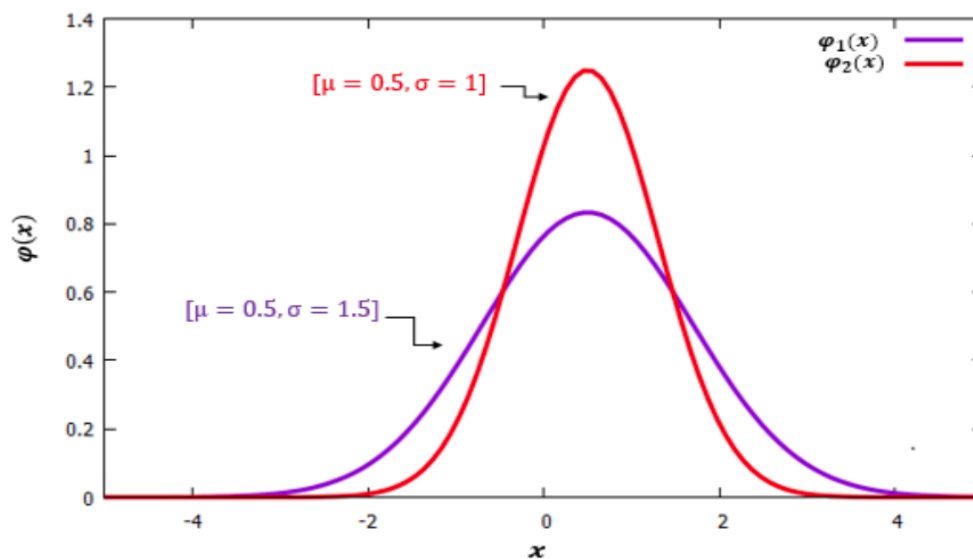
$$\langle \Delta x^2 \rangle = (p - q)Nl. \quad (9)$$

Figura 1 – Distribuição binomial de passeios aleatórios, com $p = 0,5$, para $N = 30$ e $N = 60$, respectivamente



Fonte – Elaborada pelos autores

Figura 2 – Distribuição gaussiana dada pela Eq. 8 em função de x para diferentes valores do desvio padrão σ



Fonte – Elaborada pelos autores

Portanto, temos que σ^2 equivale ao valor da dispersão de x e σ é o seu desvio padrão, que cresce a medida que o valor de N aumenta.

MOVIMENTO BROWNIANO E DIFUSÃO

As primeiras referências relacionadas ao passeio aleatório surgiram em decorrência das observações empíricas, onde uma das mais importantes são os experimentos com partículas de grãos de pólen suspensas em água, realizadas pelo botânico inglês Robert Brown, em 1828 (BROWN, 1828). Em 1828, Brown verificou, com o auxílio de um microscópio, que grãos de pólen de diversas flores, uma vez colocados na água, se dispersavam em um grande número de partículas microscópicas, as quais ficavam em suspensão executando movimentos irregulares. Repetindo a experiência para pólen de plantas diferentes, ele observou sempre o mesmo tipo de fenômeno, levando-o a pensar, inicialmente, que este movimento era decorrente da natureza orgânica das partículas em suspensão.

Desta forma, Brown imaginou ter obtido, nestas partículas, uma espécie de molécula primitiva da matéria viva. Entretanto, ele próprio observou mais tarde movimentos análogos para partículas de matéria orgânica. O fenômeno observado por Brown foi batizado de movimento browniano em sua homenagem e tornou-se, no início do século XX, uma das mais convincentes provas a cerca da hipótese corpuscular da matéria. Contudo, antes dos experimentos de Brown, em meados de 1785, o holandês Jan Ingenhousz, fisiologista, químico e biólogo, escreveu sobre o movimento de poeira de carvão no álcool, mas ele é mais reconhecido por demonstrar que a luz é um elemento essencial para a respiração das plantas, um passo importante para a descoberta da fotossíntese. Entretanto, o movimento irregular de pequenas partículas imersas em uma solução ficou mais conhecido através do trabalho de Brown. (CARUSO; OGURI, 2006).

Nas décadas seguintes, inúmeras tentativas foram realizadas para desvendar a natureza do movimento browniano. Em 1863, Christian Wiener foi o primeiro a expressar uma noção próxima à teoria moderna do movimento browniano, concluindo que a origem do movimento estaria nas moléculas

do líquido. Ainda no século XIX, houveram as contribuições de Cantoni e Oehl. Durante um ano de observações eles verificaram que o movimento das partículas em um fluido selado entre placas de vidro permanecia inalterado. Louis Gouy, em 1889, obteve resultados experimentais que apoiavam a teoria cinética. Esses resultados mostravam que o movimento era muito irregular e que duas partículas pareciam mover-se independentemente, sempre quando elas se aproximam uma da outra numa distância menor do que seus diâmetros. Gouy mostrou que fatores externos como campos magnéticos fortes não afetam o movimento browniano, reafirmando que a causa do movimento é a agitação térmica (NELSON, 2001).

Portanto, apesar do movimento browniano ser conhecido desde 1828, somente no início do século XX, tornou-se uma das mais convincentes provas a cerca da hipótese corpuscular da matéria. Sua natureza intrigou pesquisadores até os trabalhos conclusivos de Albert Einstein em 1905 (EINSTEIN, 1956). Einstein publicou cinco artigos sobre o movimento browniano. O principal objetivo de Einstein era encontrar uma expressão para o movimento das moléculas do fluido que ajudasse no cálculo do número de Avogadro. Considerando os fatores que influenciam o movimento das moléculas, tais como a temperatura e a viscosidade do fluido, ele conseguiu obter uma equação para o coeficiente de difusão através de uma fundamentação teórica e uma formulação quantitativa precisa do movimento browniano de acordo com a teoria cinético-molecular do calor. O fato de que cada grau de liberdade de uma partícula que está em equilíbrio com as moléculas de um gás tem uma energia cinética média igual à de um grau de liberdade das moléculas do gás, isto é, $\frac{1}{2}k_B T$ tem consequências de longo alcance. A possibilidade de explicar o movimento de pequenas partículas, pairando no gás ou no líquido, no âmbito da teoria cinética foi, do ponto de vista histórico, a mais importante dessas consequências, devido a sua contribuição para a resolução da luta ideológica a favor e contra a teoria atômica da matéria. Essa luta continuou durante a segunda metade do século XIX e envolveu os físicos proeminentes da época (VERBIN, 1999).

De acordo com Einstein, a grandeza apro-

priada para mensuração é o deslocamento e não a velocidade; em particular, o deslocamento quadrático médio. Em um de seus trabalhos sobre o movimento browniano, ele obteve a expressão do deslocamento quadrático médio de uma partícula que difunde em um meio. Desse modo, quando o sistema atinge o equilíbrio térmico, o coeficiente de difusão pode ser calculado (ou medido) em termos do deslocamento quadrático médio, dado por

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (10)$$

onde D é o coeficiente de difusão. A dependência linear na variação temporal do deslocamento quadrático médio é uma característica do movimento browniano, de modo que podemos obter este deslocamento a partir da equação de movimento da partícula (EINSTEIN, 1956). Vimos que a Equação 10 descreve uma relação linear entre o deslocamento quadrático médio e o tempo. Isto define um sistema com difusão normal. Neste caso, a Equação 10 é válida somente quando o sistema se encontra no equilíbrio térmico.

Einstein mostrou também que o coeficiente de difusão na Equação 10 deve ser uma função da temperatura e da geometria das partículas,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a \eta}, \quad (11)$$

onde a é o raio da partícula browniana, η é a viscosidade do líquido e N_A é o número de Avogadro.

Einstein, também, conectou, de forma quantitativa, o movimento browniano e as quantidades que aparecem na teoria cinética, tais como, o coeficiente de mobilidade e a viscosidade (VERBIN, 1999). Einstein mostrou que o coeficiente de difusão D pode ser calculado a partir da temperatura T do meio no qual a partícula se encontra e da mobilidade d , sendo este parâmetro d obtido da fluidodinâmica a partir da lei de Stokes. Deste modo, o coeficiente de difusão D se relaciona com viscosidade η da seguinte forma,

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A}, \quad (12)$$

onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura e a é o raio das partículas brownianas. Portanto, a Equação 12 é a expressão de Einstein para o coeficiente de difusão. A Equação 12 é historicamente importante, uma vez que foi utilizada para

se fazer a primeira medição absoluta do número de Avogadro, confirmando assim a teoria molecular. Sendo a relação de Stokes $d = 1/6\pi\eta a$ e a constante de Boltzmann $K_B = R/N_A$, podemos escrever o coeficiente de difusão D em termos da mobilidade d e da temperatura T do meio,

$$D = \frac{dRT}{N_A} = k_B T d. \quad (13)$$

Sendo a relação da fricção de Stokes dada por $m\gamma = 6\pi\eta$, chegamos a equação de Einstein para a difusão,

$$D = \frac{m\gamma}{k_B T}, \quad (14)$$

onde γ é a constante de fricção. A explicação de Einstein para o movimento Browniano foi publicada em seu trabalho de tese de doutorado no estudo do fenômeno de difusão (EINSTEIN, 1905).

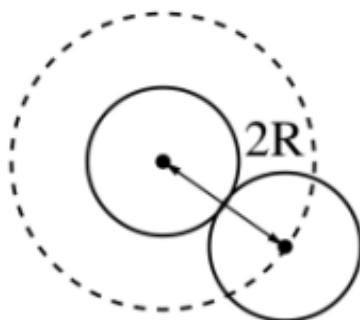
Em 1908, por Jean Perrin (PERRIN, 1991), realizou experimentos utilizando um microscópio para registrar o movimento de um conjunto grande de partículas em suspensão, cuja forma esférica podia ser controlada. Esses experimentos verificaram o comportamento ideal da pressão osmótica e da lei de Stokes. Além disso, nos experimentos realizados por Perrin, ele obteve 13 estimativas compatíveis no número de Avogadro. Portanto, tais experimentos foram muito importantes para a confirmação da teoria de Einstein e foram decisivos para a aceitação da realidade de átomos e moléculas.

O LIVRE CAMINHO MÉDIO

Sabemos que em um gás as moléculas colidem umas com as outras. Deste modo, aqui consideraremos um modelo mais realista no qual cada molécula não será apenas um ponto e sim uma esfera rígida de raio R . Considere um gás constituído por N moléculas idênticas, ou seja, esferas rígidas de raio R e volume V . Considere que somente uma molécula esteja se movendo. Quando esta molécula colide com outra molécula, a distância entre os centros das moléculas é igual a $d = 2R$, ou seja, quando a superfície de uma esfera de centro O tocar a superfície esférica de outra molécula com centro O , como mostra a Figura 3.

Considere um cilindro imaginário de raio $2R$ com seu eixo paralelo à direção da velocidade da molécula (YOUNG; FREEDMAN, 2016). A molécula

Figura 3 – Colisão entre duas moléculas



Fonte – (MCQUARRIE, 2000)

que se move colidirá com qualquer outra cujo centro esteja no interior desse cilindro. No decorrer de um intervalo de tempo dt , a molécula percorre uma distância vdt ao longo de um caminho aleatório, em zigue-zague, colidindo com qualquer molécula que possua centro no interior do cilindro de volume igual a $4\pi R^2 vdt$. Existem N/V moléculas por unidade de volume, desta forma, podemos escrever o número dN de moléculas com centros no interior desse cilindro como

$$dN = \frac{N}{V} 4\pi R^2 vdt, \quad (15)$$

assim, o número de colisões por unidade de tempo, é dado por

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi R^2 vN}{V}. \quad (16)$$

Este resultado pressupõe o movimento de uma única molécula. Agora levaremos em consideração o movimento do conjunto formado por todas as moléculas. Neste caso, as colisões tornam-se mais frequentes. Portanto, devemos tomar v como a velocidade média relativa, $v_r = \langle v_1 \rangle \langle v_2 \rangle$, onde $\langle v_1 \rangle$ e $\langle v_2 \rangle$ são as velocidades de cada molécula. Se utilizarmos a distribuição de velocidades de Maxwell para a velocidade das moléculas, fazendo $v_r \simeq \sqrt{\langle v_r^2 \rangle}$, o erro será pequeno. Portanto, podemos escrever de forma satisfatória,

$$\langle v_r \rangle \simeq \sqrt{\langle v_r^2 \rangle} \simeq \sqrt{2} \langle v \rangle. \quad (17)$$

Deste modo, usaremos a velocidade média relativa v_r durante as colisões em vez da velocidade média em relação ao recipiente. Desta forma, temos:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi R^2 \langle v \rangle N \sqrt{2}}{V}. \quad (18)$$

Este resultado equivale ao número médio de colisões por segundos, ou seja, a frequência de colisões. Já o tempo médio entre as colisões, denominado tempo livre médio t_{med} é o inverso desse resultado e dado por,

$$t_{med} = \frac{V}{4\pi R^2 \langle v \rangle N \sqrt{2}}. \quad (19)$$

A distância média percorrida pela molécula entre duas colisões sucessivas é chamada de livre caminho médio λ . No nosso modelo, ele é dado pelo produto entre o valor médio da velocidade das moléculas e o tempo médio entre as colisões,

$$\lambda = \langle v \rangle t_{med}. \quad (20)$$

$$\lambda = \frac{V}{4\pi R^2 N \sqrt{2}}. \quad (21)$$

Note que o livre caminho médio λ não depende da velocidade da molécula, sendo claramente dependente da densidade do gás. Tendo em vista a proporcionalidade que é inversa em relação ao número de moléculas por unidade de volume (N/V) e a área de seção reta de uma molécula πR^2 , podemos ver que quanto maiores os tamanhos das partículas ou mais denso for o gás, mais frequentes serão as colisões e menor será o livre caminho médio. Se a partícula estivesse sozinha o livre caminho médio seria infinito.

Uma outra maneira interessante de definir o livre caminho médio é escrevermos a [Equação 21](#) em termos de propriedades macroscópicas do gás. Deste modo, utilizando a equação do gás ideal em

termos da constante de Boltzmann, encontramos,

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\pi R^2 \sqrt{2P}}. \quad (22)$$

Na [Equação 22](#), observe que o livre caminho médio, ou seja, a distância entre duas colisões sucessivas, também depende da temperatura e da pressão, isto é, com o aumento da temperatura, mantendo a pressão constante, ocorrerá uma expansão do gás provocando um aumento da distância média entre as moléculas. Portanto, o valor do livre caminho médio, aumenta. No entanto, se houver um aumento da pressão mantendo a temperatura constante, ocorrerá uma compressão do gás e o valor do livre caminho médio diminui. Podemos ilustrar com um exemplo do nosso dia a dia ao caminharmos no meio de uma multidão. O nosso livre caminho médio, isto é, a distância que percorremos sem esbarrar em outra pessoa, dependerá da quantidade de pessoas e da aproximação entre elas.

Podemos relacionar o livre caminho médio com a seção transversal $\phi = \pi(2R)^2$ ([Figura 3](#)) e com a densidade numérica d^* das partículas, através da seguinte relação

$$\lambda \simeq \frac{1}{\phi d^*}. \quad (23)$$

Para compreendermos a relação dada pela [Equação 23](#), devemos observar que uma partícula que sofre um número N grande de colisões exibe um padrão de *zigue zague* de comprimento total $L = N\lambda$, uma vez que a distância média entre colisões é λ . Podemos pensar que as partículas varrem um volume dado por,

$$V = L\phi = N\lambda\phi. \quad (24)$$

Vimos que existe N/V moléculas por unidade de volume, assim, podemos escrever a densidade das partículas neste volume como:

$$d^* = \frac{N}{V} = \frac{N}{N\lambda\phi} = \frac{1}{\lambda\phi}, \quad (25)$$

onde assumimos que o número de colisões no volume é o mesmo que número de moléculas neste volume, e ainda, que a densidade neste volume é a mesma que a densidade da amostra como um todo.

Desta forma, obtemos a relação dada pela [Equação 23](#), conforme o esperado.

Vale observarmos que o livre caminho médio diminui conforme a densidade e a seção transversal aumentam. A trajetória complicada de *zigue zague* de uma partícula é um exemplo de um passeio aleatório e ainda, também é um exemplo de movimento browniano.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de Einstein mostram uma dedução estatística da equação da difusão ao, que conduz a expressão para o deslocamento médio quadrático das partículas em suspensão dada pela [Equação 10](#). Podemos analisar a razão da proporcionalidade $x \sim t$, dada na [Equação 10](#) para um passeio aleatório em uma, duas ou três dimensões, considerando passos de comprimento l sendo executados em direções aleatórias e descrito pelos vetores \vec{l}_i . Dessa forma, o deslocamento líquido é dado por:

$$\vec{L} = \sum_{i=0}^N \vec{l}_i. \quad (26)$$

Se somarmos esses vetores, obteríamos zero na média, dado que eles possuem direções aleatórias.

Considerando o passeio aleatório em uma dimensão, estaríamos adicionando números positivos e negativos de tal modo que eles tenderiam a se cancelar. Contudo, vale ressaltar que isto não significa que a partícula não vai a lugar nenhum. Portanto, para estarmos adicionando apenas números positivos, elevaremos ao quadrado o deslocamento. Desta forma, segue-se que,

$$\vec{L} \cdot \vec{L} = L^2 = \left(\sum_{i=1}^N \vec{l}_i \right) \left(\sum_{j=1}^N \vec{l}_j \right), \quad (27)$$

deste modo,

$$L^2 = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i^2 + \sum_{j \neq i} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j, \quad (28)$$

$$L^2 = Nl^2 + \sum_{j \neq i} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j. \quad (29)$$

Ao tomarmos a média de conjunto, o segundo termo da [Equação 29](#) se cancelará, visto que trata-se de uma soma de termos positivos e negativos. Desta forma,

$$\langle L^2 \rangle = Nl^2. \quad (30)$$

Portanto, podemos escrever o deslocamento médio quadrático, $\langle x^2 \rangle$, do seguinte modo,

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\langle L^2 \rangle} = \sqrt{N}l. \quad (31)$$

Lembrando que o livre caminho médio representa a distância percorrida entre duas colisões sucessivas, podemos tomar o livre caminho médio λ como sendo o tamanho do passo l , assim, na [Equação 31](#), obtemos

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{N}\lambda. \quad (32)$$

Considerando τ^* , como sendo o tempo médio entre as colisões, o número de passos será dado por

$$N = \frac{t}{\tau^*}. \quad (33)$$

Substituindo a [Equação 33](#) na [Equação 32](#), encontramos

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{t}{\tau^*}}\lambda \propto \sqrt{t}. \quad (34)$$

Utilizando a teoria cinética dos gases ([YOUNG; FREEDMAN, 2016](#)), podemos escrever o deslocamento médio quadrático em termos da velocidade média quadrática v_{rms} dada por

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (35)$$

Assim,

$$v_{rms} = \frac{\lambda}{\tau^*}. \quad (36)$$

Logo, podemos escrever o tempo médio entre as colisões na [Equação 33](#) em termos da velocidade média quadrática, da seguinte forma

$$\tau^* = \frac{\lambda}{v_{rms}}. \quad (37)$$

Substituindo a [Equação 37](#) na [Equação 34](#), segue que

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{v_{rms} t}{\lambda}}\lambda = \sqrt{\lambda v_{rms}}\sqrt{t}. \quad (38)$$

Por outro lado, utilizando o teorema da equipartição da energia,

$$\frac{1}{2}k_B \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2}k_B T, \quad (39)$$

segundo o qual cada termo quadrático da energia de uma molécula contribui com $k_B T/2$ para a energia interna de um gás, podemos notar na [Equação 39](#) uma conexão direta entre a temperatura T , uma grandeza macroscópica, e a energia interna, sendo esta uma grandeza microscópica. Substituindo a [Equação 39](#) na [Equação 38](#),

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\lambda \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}} \sqrt{t}. \quad (40)$$

Substituindo λ pela definição dada na [Equação 23](#), encontramos o resultado central deste artigo,

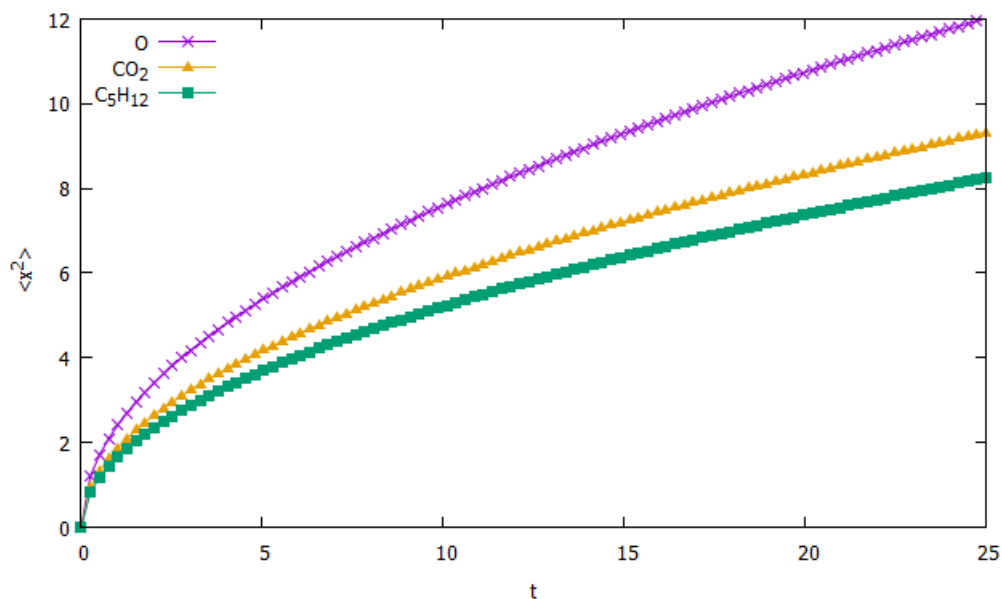
$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{d^* \phi}} \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{t}. \quad (41)$$

Portanto, na [Equação 41](#), obtemos o deslocamento médio quadrático em termos de grandezas físicas macroscópicas, isto é, em termos de grandezas que podem ser medidas em laboratório. Este fato é de extrema relevância em aplicações práticas, uma vez que podemos investigar a difusão não somente de forma analítica, mas também de forma experimental.

Na [Figura 4](#) analisamos o comportamento do deslocamento médio quadrático com relação ao tempo. Podemos observar que para os gases com maiores valores de massa, o deslocamento médio quadrático é menor. Este resultado está de acordo com o esperado, visto que quanto maior for o tamanho das partículas ou mais denso o gás, mais frequentes serão as colisões e deste modo, o livre caminho médio será, portanto, menor.

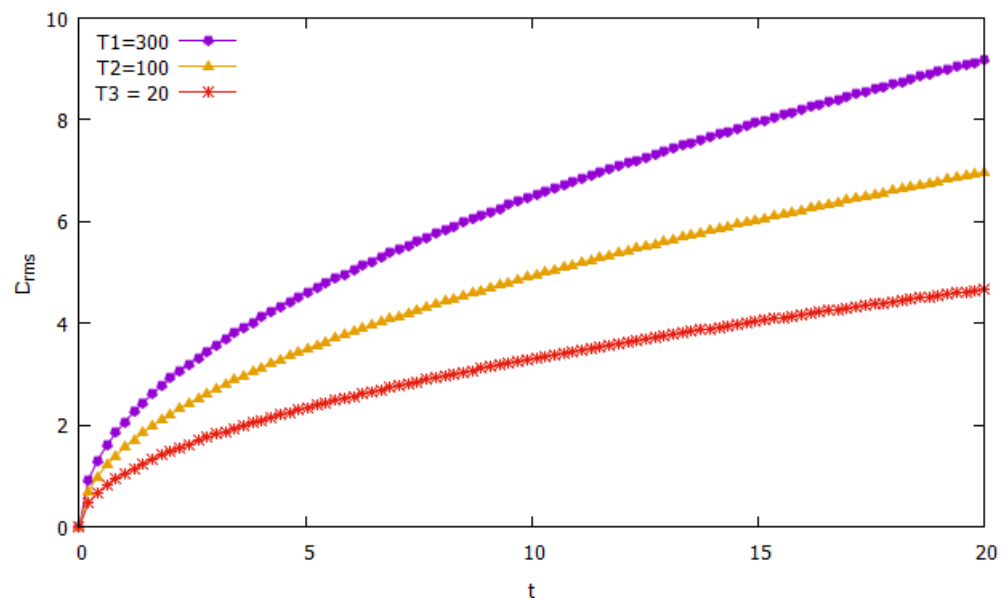
Na [Figura 5](#), podemos notar que com o aumento da temperatura, as moléculas irão agitar-se mais rapidamente, proporcionando um deslocamento médio quadrático maior, o que satisfaz a teoria cinética dos gases, visto que a mesma tem por base a hipótese de que a matéria, em qualquer

Figura 4 – Deslocamento médio quadrático em função do tempo t para o gás oxigênio, gás carbônico e gás pentano, cujas massas moleculares do oxigênio, do gás carbônico e do gás pentano, são iguais a 16g/mol , $44,01\text{g/mol}$ e $72,15\text{g/mol}$, respectivamente



Fonte – Elaborado pelos autores

Figura 5 – Deslocamento médio quadrático em função do tempo t para o gás carbônico submetido à três temperaturas diferentes



Fonte – Elaborado pelos autores

estado físico, deve ser constituída de moléculas, ficando claro que o número de partículas (átomos e moléculas) em um volume de um gás é enorme e seria, portanto, impraticável descrever o estado do gás especificando-se posição e velocidade de cada uma de suas partículas.

Desta forma, faz-se necessária a utilização de métodos estatísticos em uma teoria para sistemas macroscópicos, como os gases. Isto significa fazer hipóteses sobre o comportamento de seus constituintes (moléculas) em escalas microscópicas e, a partir disso, chegar aos valores médios característicos do estado do gás, os quais deverão, obviamente, concordar com os resultados experimentais. Portanto, a [Equação 41](#) mostra-se útil, dado que muitas grandezas físicas presentes na referida equação, podem ser medidas experimentalmente em laboratório.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, demonstramos a relação do deslocamento médio quadrático com o tempo e o livre caminho médio das moléculas, o que possibilitou encontrarmos o deslocamento médio quadrático, uma grandeza física microscópica, em termos de grandezas físicas macroscópicas, utilizando conceitos como velocidade média quadrática e energia interna de um gás, conceitos estes vistos nos cursos de física básica do curso de bacharelado em ciências exatas e tecnológicas. Portanto, para qualquer sistema físico, as grandezas macroscópicas e microscópicas devem estar relacionadas, sendo estas modos diferentes de descrever o mesmo fenômeno. Esperamos que o estudo realizado neste trabalho possa auxiliar professores e estudantes no entendimento da termodinâmica, uma vez que possibilita uma revisão dos conteúdos de física com uma abordagem contextualizada e do ponto de vista prático, auxiliando, assim, na compreensão dos fenômenos e conceitos físicos correspondentes.

Referências

BACHELIER, L. *Théorie de la Spéculation*. Tese

(Doutorado) — Université de Paris (Sorbonne), Paris, 1990. Citado na página 3.

BROWN, R. **A brief account of microscopical observations made in the months of June, July, and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies.** *Phil. Mag.*, v. 4, n. 161, p. 463–486, 1828. Citado na página 6.

CARUSO, F.; OGURI, V. *Física Moderna: Origens Clássicas e Fundamentos Quânticos*. [S.l.]: Wiki do abnTeX2, 2006. Citado na página 6.

CASQUILHO, J. P.; TEIXEIRA, P. I. C. **Introdução à Física para Estatística**. 1. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2012. Citado na página 2.

EINSTEIN, A. **Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen**. [S.l.]: Annalen der Physik, 1905. Citado na página 7.

EINSTEIN, A. **Investigation on the theory of the Brownian movement**. [S.l.]: Dover Publications, 1956. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 7.

LEONEL, E. D. *Fundamentos de Física Estatística*. [S.l.]: Editora Bluncher, 2015. Citado na página 4.

MCQUARRIE, D. A. *Statistical Mechanics*. Mill Valley - California: University Science Book, 2000. Citado na página 8.

NELSON, E. *Dynamical theories of brownian motion*. [S.l.]: Princeton University Press: Princeton, 2001. Citado na página 6.

OKUNO, E.; CALDAS, I. L.; CHOW, C. **Física para Ciências Biológicas e Biomédicas**. São Paulo: [s.n.], 1982. Citado na página 2.

PEARSON, K. **The Problem of the Random Walk**. *Nature*, v. 72, n. 1865, p. 294–294, 1905. Citado na página 3.

PERRIN, J. *Les Atomes*. [S.l.]: Flammarion Paris, 1991. Citado na página 7.

RAYLEIGH. **The Problem of the Random Walk**. *Nature*, v. 72, n. 318, p. 419–427, 1905. Citado na página 3.

SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. [S.l.]: Edusp, 1997. Citado na página 3.

STACHEL, J. **Artigos de Einstein e ensaios sobre sua obra**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 243, n. 27, p. 215–217, 2005. Citado na página 2.

VERBIN, D. J. A. Y. *Statistical Physics - An Introductory Course*. [S.l.]: World Scientific, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 7.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física II**
Termodinâmica e Ondas. [S.l.]: Pearson, 2016.
Citado 2 vezes nas páginas 7 e 10.