

Instituto de Física USP

Física V - Aula 03

Professora: Mazé Bechara

Aula 03 – AVISOS

1. Página da disciplina: se organize e use os mecanismos de apoio para o seu bom aproveitamento e desenvolvimento nos temas da disciplina.

2. Na Xerox:

(a) Cap. I: “Teoria Cinética dos Gases” do livro *Física Atômica* de Max Born (outro clássico).

(b) Cap. I “The Atomic View of Matter” do livro *Introduction to Atomic Physics* de Enge, Wehr e Richards.

Aula 03 - Modelos Cinéticos da Matéria. As bases da Mecânica Estatística Clássica (Maxwell-Boltzmann)

1. **Uma representação da matéria:** a visão pictórica de Feynman (com base no conhecimento das ciências naturais) – **os constituintes e de como se organizam na matéria** gasosa, líquida e sólida.

3. **Modelos mecânicos (cinéticos) da matéria.**
 - i. Da **termodinâmica dos gases aos modelos mecânicos** de matéria gasosa, líquida e sólida. A relação entre as variáveis do estado termodinâmico: pressão, volume, **temperatura e energia interna** e grandezas da dinâmica dos constituintes da matéria no modelo mecânico (cinético) mais básico.
 - ii. A medida da **energia interna (termodinâmica)** da matéria: **o calor específico molar a volume constante. A estimativa dos modelos mecânicos do calor específico molar a volume constante em gases mono, bi e poliatômicos e nos sólidos cristalinos com uso do princípio da equipartição da energia.**

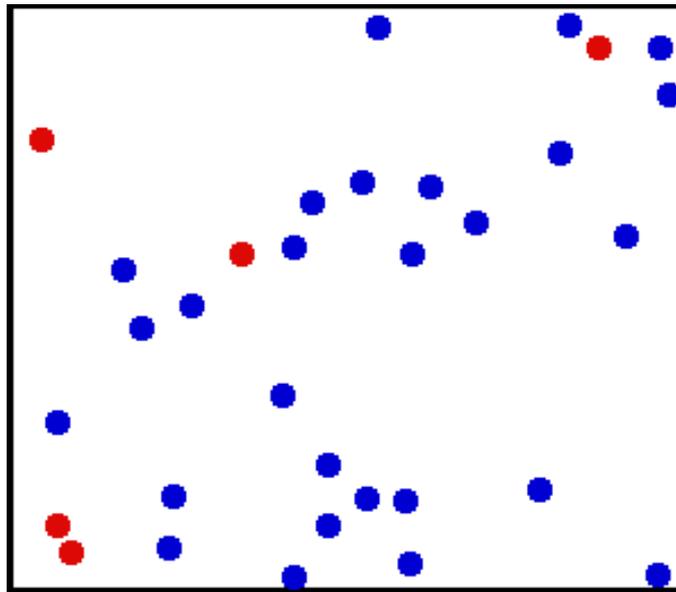
4. **A Mecânica Estatística Clássica (Maxwell-Boltzmann).**
 - i. **Hipóteses e bases de partida.**

Richard Feynman em *FÍSICA Em Seis Lições*

- ***FÍSICA Em Seis Lições*** – tradução de Ivo Korytowski; Editora Ediouro, Rio de Janeiro (1999)
- *(cópia do primeiro capítulo na Xerox do IFUSP)*

*"Se, em algum cataclismo, todo o conhecimento científico fosse destruído e apenas uma sentença fosse passada adiante para as próximas gerações de criaturas, que enunciado conteria mais informações em menos palavras? Acredito que seja a **Hipótese Atômica** (ou o fato atômico, ou como quiser chamá-lo) de que **todas as coisas compõem-se de átomos – pequenas partículas que se deslocam em movimento perpétuo, atraindo umas às outras quando estão a certa distância, mas repelindo-se quando comprimidas umas contras as outras**"*

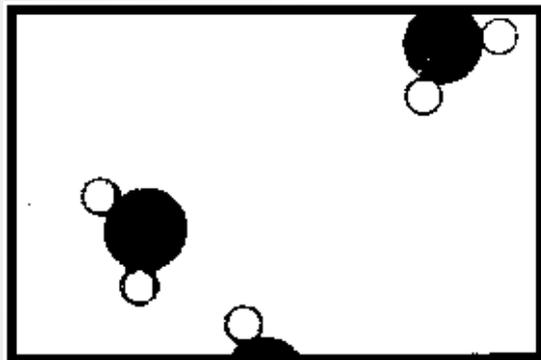
“... átomos... em movimento perpétuo”



Modelo de um **gás monoatômico**: movimento livre no espaço tridimensional com choques elásticos com paredes e outros constituintes - *(nossa! quanto vazio!)*

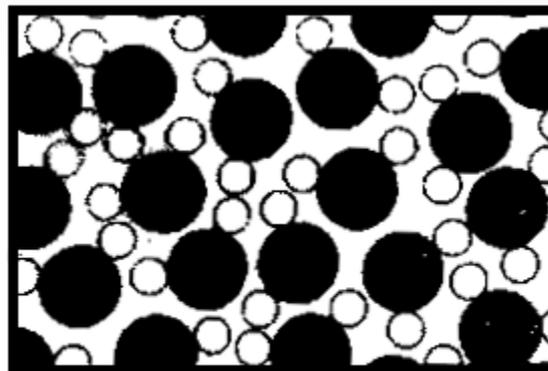
“Todas as coisas compõe-se de átomos – pequenas partículas que se deslocam em movimento perpétuo”

Feynman em *“Física em seis lições”*



Vapor (H₂O)

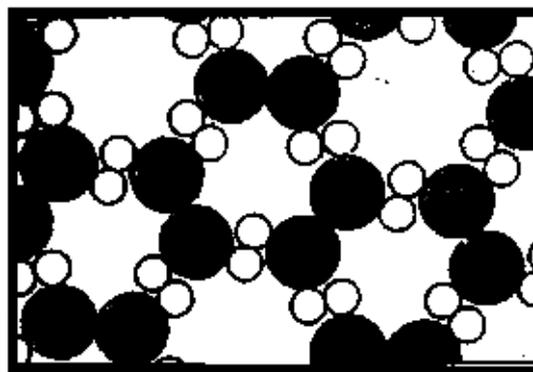
- Átomos em movimento livre com interação (choques elásticos) eventual entre eles.
- Distância “grande” entre eles.



Água ampliada um bilhão de vezes

- Distância “média” entre os átomos.
- Átomos no espaço com distribuição “não organizada”.
- Interação “fracamente” entre si

**Modelos de matéria!
Nossa, há vazios em todos os estados!**

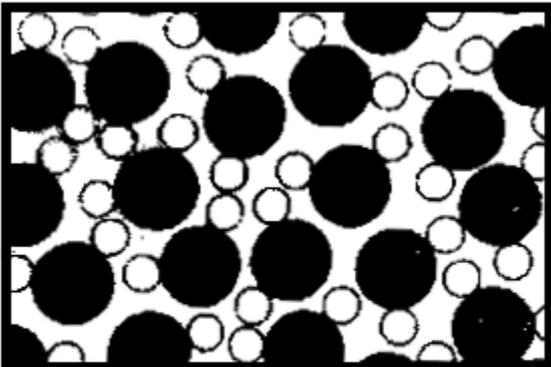


Gelo Física V - Professora: Mazé Bechara

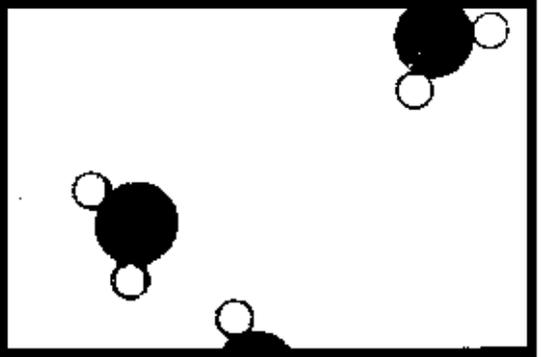
- Átomos “próximos” e distribuição “organizada”.
- Interação “fortemente” entre si

“Física em seis lições”
Richard P. Feynman
Ediouro (1999) 3ª Edição

Cuidado com a água!



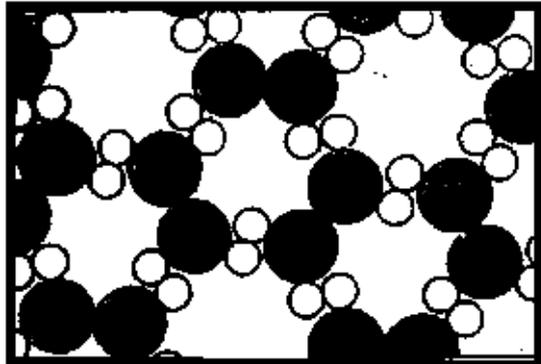
Água ampliada um bilhão de vezes



Vapor (H₂O)

- Ela é comum mas tem muitas anomalias!!!

Compare o vazio do líquido com o do sólido!



Gelo Física V - Professora: Mazé Bechara

- É a única substância no qual o sólido é menos denso que o líquido: o gelo flutua na água!!!

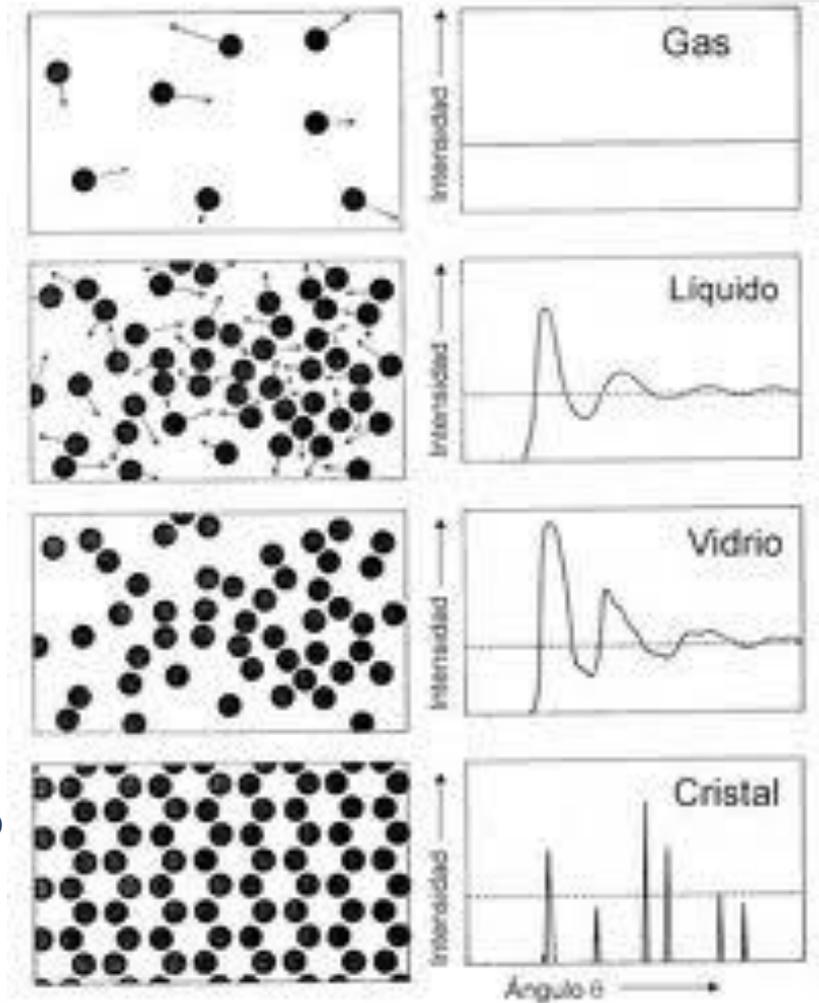
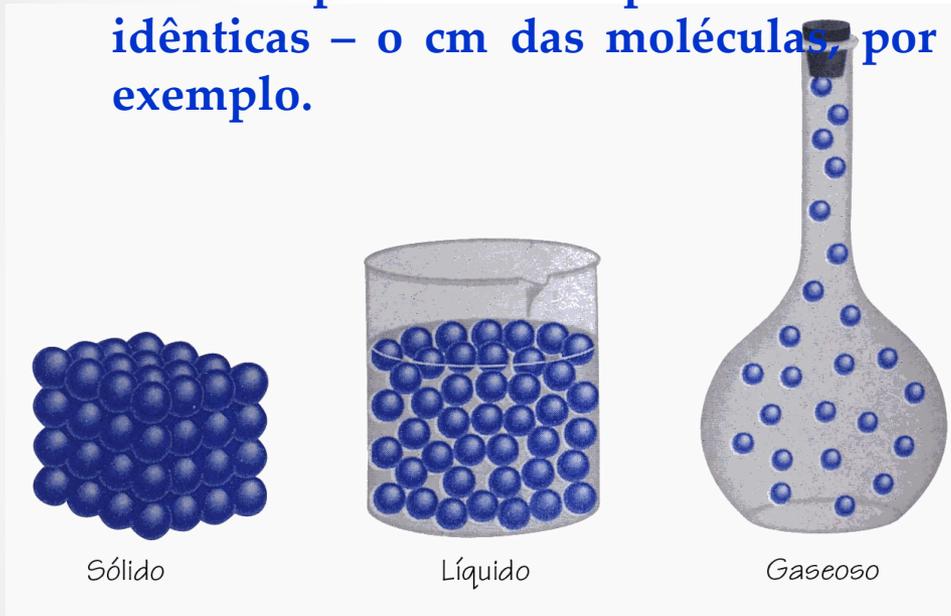
*Figuras de "Física em seis lições"
Richard P. Feynman
Ediouro (1999) 3ª Edição*

“Água, um líquido comum e anômalo” - colóquio

- <http://video.if.usp.br/coloquio/gua-um-l-quido-comum-e-malo>
- Quando puderem assistam aos colóquios do IFUSP nas quintas-feiras, 16h.
- **Conhecer de forma abrangente é preciso! Seguir “gurus”, “mestres” etc, não é preciso...**
- **Os bons colóquios agregam conhecimento também aos alunos de 2ª metade da graduação. Mas para reconhecer os bons é preciso estar lá e usar o próprio cérebro e judicioso julgamento.**

Representações (estáticas) de gás, líquido e sólido – modelos mecânicos

Nestas figuras todos os constituintes estão representados por bolinhas idênticas – o cm das moléculas, por exemplo.



Vidro é sólido amorfo. Cristal é sólido cristalino

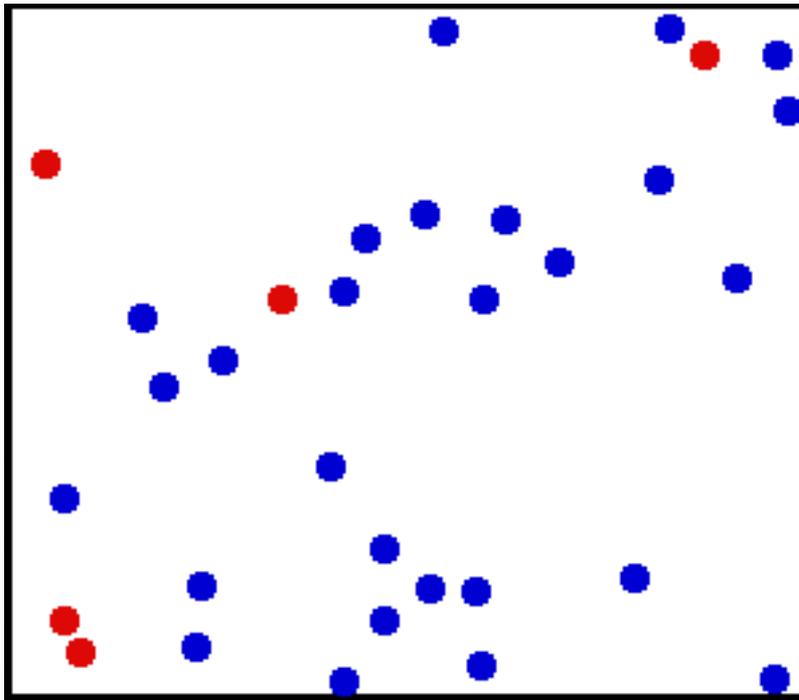
A termodinâmica e o mensurável

- **Variáveis do estado termodinâmico: Temperatura (T),** Pressão (P), Volume(V), **Energia interna (U),** Entropia (S), Entalpia (E)...
- **1ª Lei da Termodinâmica (conservação de energia):**

$$dU = dQ + dW = dU - PdV$$

- **U é a energia interna (termodinâmica)**
- **Cuidado com a definição de trabalho positivo e negativo**
- **U não é diretamente observável.** O observável é, por exemplo, **o calor específico molar a volume constante – c_V** que é igual à variação do calor de um mol por unidade de temperatura **que é igual à variação da energia interna de 1 mol por unidade de temperatura quando o volume é constante**

Gás(*) de moléculas monoatômicas (movimentos translacionais com choques elásticos)



Mais choques com as
paredes do recipiente e
poucos entre eles.

(*) Gás de baixa pressão.

A termodinâmica e os modelos mecânicos (cinéticos) - revisão

- **Energia interna (termodinâmica) = soma da energia de cada constituinte.**

$$U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = N \langle \varepsilon \rangle$$

- A energia de um constituinte = energia cinética + energias internas do constituinte + energia de interação com os outros constituintes (dependendo dos constituintes e do estado da matéria).
- A **média da energia cinética** dos constituintes está **associada à temperatura** - *proposta por Maxwell* (e leva à equação de estado do gás de baixa densidade ou gás ideal).

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_{cmi}^2 = \frac{3}{2} kT$$

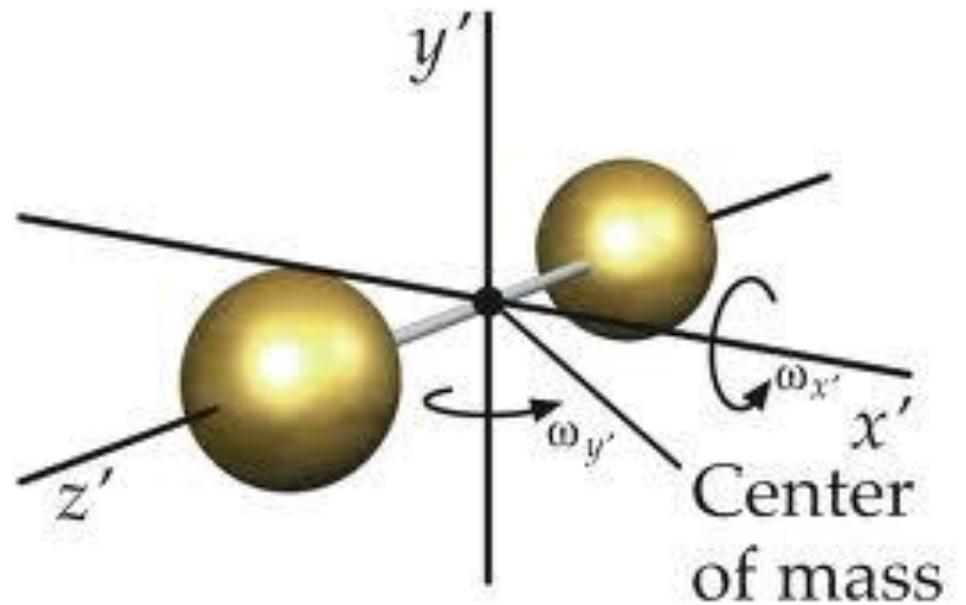
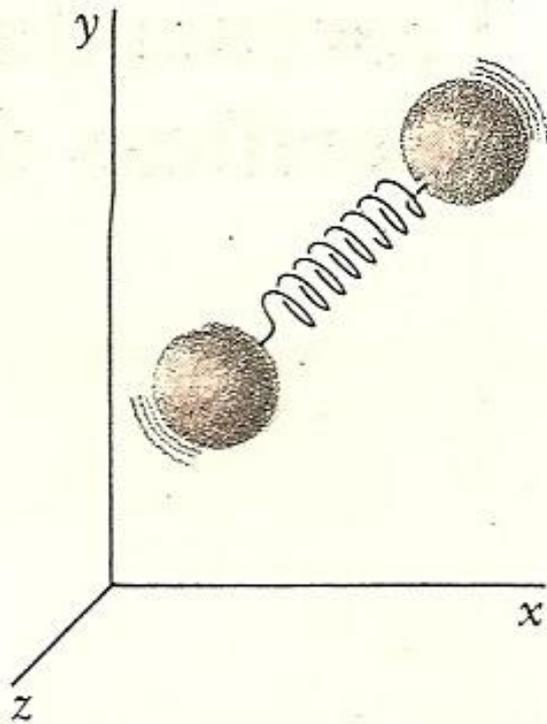
Calor específico molar a volume constante – uma maneira de se medir a energia interna (termodinâmica)

○ Calor específico molar a volume constante:

$$c_V = \left[\frac{\partial Q^{1mol}}{\partial T} \right]_{V=cte} = \frac{\partial U^{1mol}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\sum_{i=1}^{N_o} \varepsilon_i \right] = N_o \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{N_o} \sum_{i=1}^{N_o} \varepsilon_i \right] = N_o \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T}$$

Modelos de molécula diatômica

Dinâmica na matéria: translação (do centro de massa), rotação em torno do CM e, em algumas, vibração entre átomos



Modelos de matéria no estado gasoso constituintes (pouco) interagem uns com os outros com choques elásticos – velocidades constantes

- **Constituintes dos Gases** – moléculas: mono ou poliatômicas

- **Modelos de Moléculas:**

- **Monoatômicas** – partículas puntiformes.
- **Diatômicas** – duas partículas puntiformes.

- **Energias de N moléculas = energia interna (termodinâmica):**

- **Monoatômicas :**

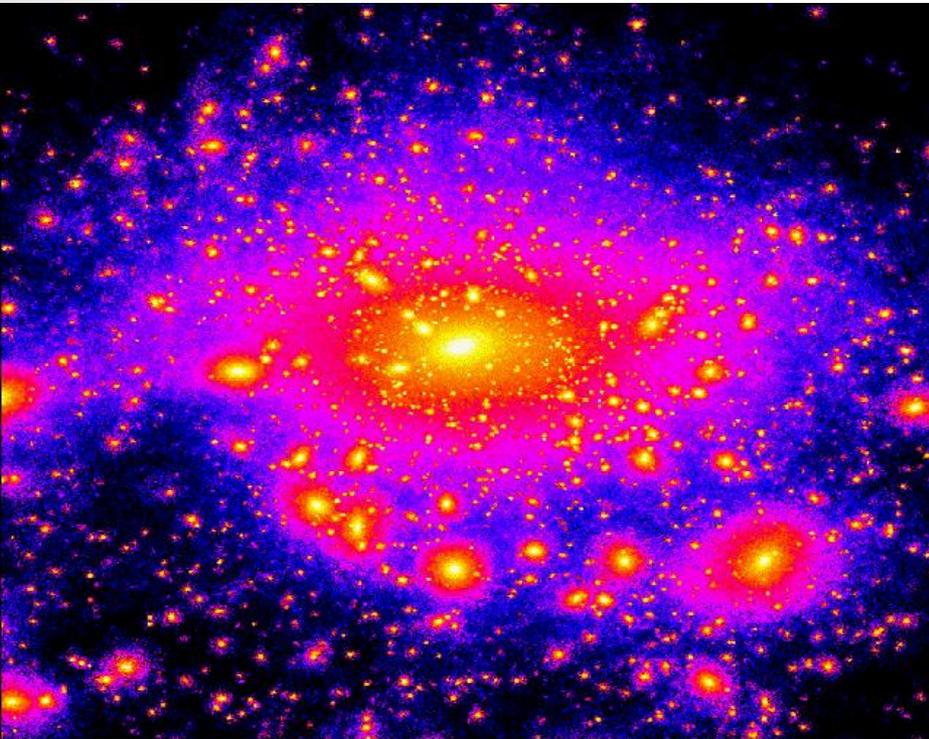
$$U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = N \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \right\} = N \langle \varepsilon \rangle$$

- **Diatômicas:**

$$U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 + \left[\frac{1}{2} I_{y'} \omega_{y'}^2 + \frac{1}{2} I_{x'} \omega_{x'}^2 \right] + \left\{ \frac{1}{2} \mu \left[\frac{d\Delta z'}{dt} \right]^2 + \frac{1}{2} k \Delta z'^2 \right\} = N \langle \varepsilon \rangle$$

- m é a massa do constituinte (átomo ou molécula), I é o momento de inércia e μ a massa reduzida do constituinte

Matéria gasosa sob ação de forças gravitacionais



No espaço interplanetário



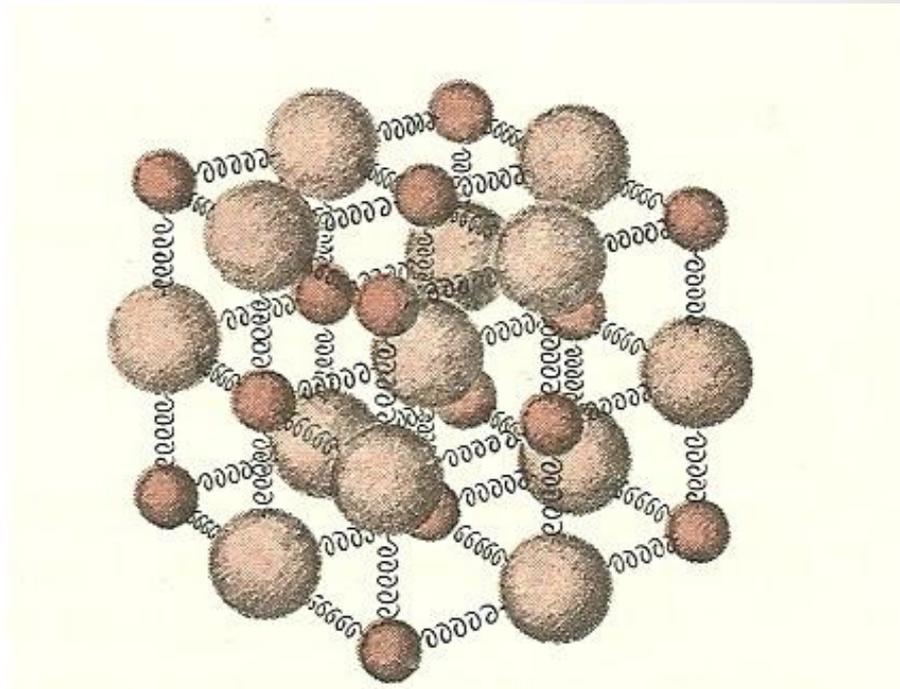
Pouco acima da superfície
do planeta Terra

Um modelo de matéria sólida cristalina os constituintes interagem com os vizinhos mais próximos com interação elástica

- **Constituintes dos Sólidos (não amorfos ou cristalinos)** átomos iguais ou diferentes interagindo com vizinhos como se fossem osciladores harmônicos tridimensionais.

Energia de cada constituinte dos sólidos (cada qual em relação à sua posição de equilíbrio(0,0,0,)):

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + E_{vibr} = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$$



A EQUIPARTIÇÃO DA ENERGIA

Demonstrado na teoria estatística de Maxwell-Boltzmann, depois de ter sido considerado um princípio

Cada grau de liberdade, entendido como uma coordenada de posição (x, y, z, θ, ϕ) ou sua derivada $(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{\theta}, \dot{\phi})$, que apareça **QUADRATICAMENTE** na expressão da energia de uma molécula de um sistema de N partículas, contribui para a energia média do sistema com a mesma quantidade $\frac{1}{2}kT$.

A energia média segundo a equipartição de energia e o calor específico molar a volume constante (c_V)

- **Gases monoatômicos:** $\langle \varepsilon \rangle = 3kT/2 \rightarrow c_V = 3R/2$
- **Gases diatômicos com rotações:** $\langle \varepsilon \rangle = 5kT/2 \rightarrow c_V = 5R/2$
- **Gases diatômicos com rotações e vibração:** $\langle \varepsilon \rangle = 7kT/2 \rightarrow c_V = 7R/2$
- **Gases poliatômicos:** $\langle \varepsilon \rangle > 7kT/2 \rightarrow c_V > 7R/2$
- **Sólidos:** $\langle \varepsilon \rangle = 6kT/2 \rightarrow c_V = 3R$

Valores experimentais para gases

A Teoria Cinética da Matéria

Tabela 2.1 Capacidades caloríficas molares
de alguns gases a 15°C e 1atm

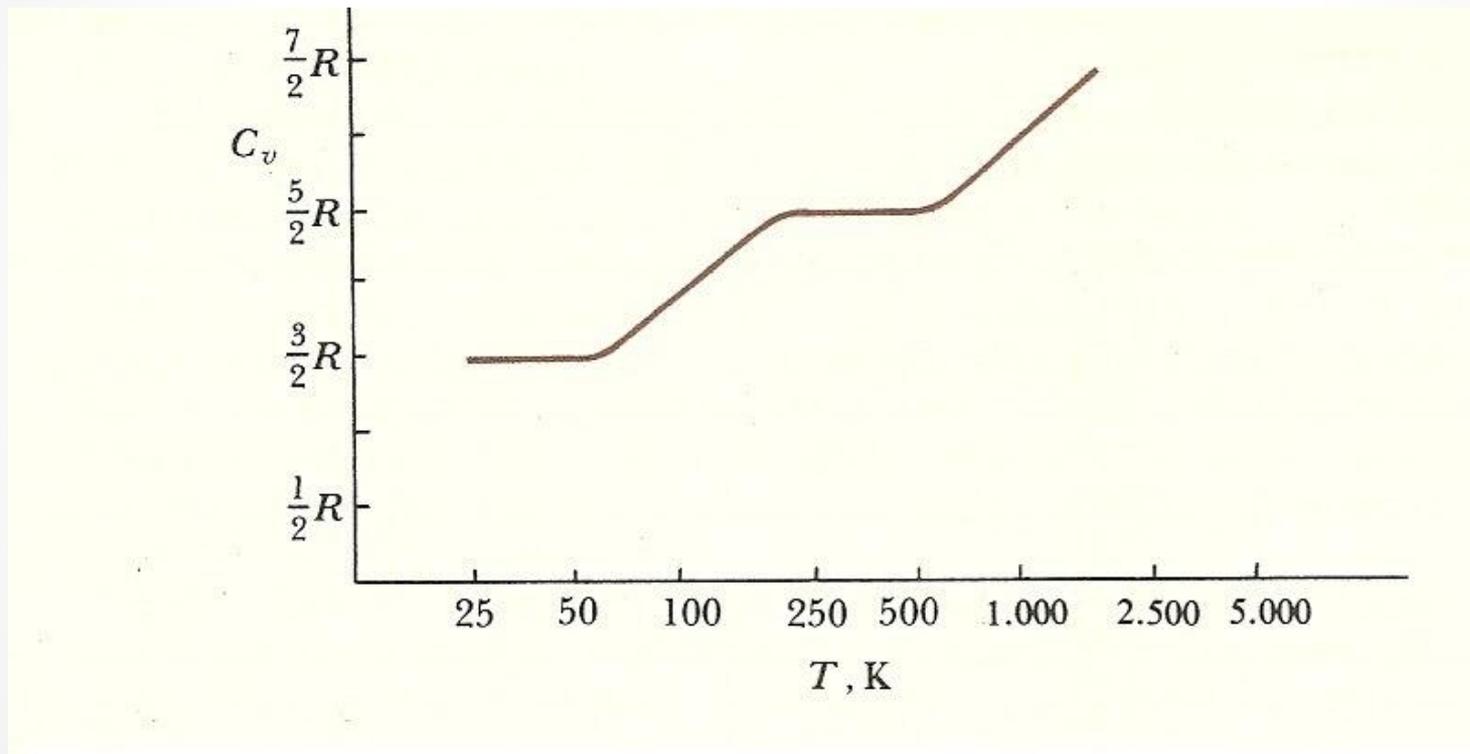
Gás	C_v (cal/mol-grau)	C_v/R
Ar	2,98	1,50
He	2,98	1,50
CO	4,94	2,49
H ₂	4,87	2,45
HCl	5,11	2,57
N ₂	4,93	2,49
NO	5,00	2,51
O ₂	5,04	2,54
Cl ₂	5,93	2,98
CO ₂	6,75	3,40
CS ₂	9,77	4,92
H ₂ S	6,08	3,06
N ₂ O	6,81	3,42
SO ₂	7,49	3,76

$$R=1,987 \text{ cal/mol-grau}$$

Extraído de J. R. Partington e W. G. Shilling, *The specific Heats of Gases*. Ernest Benn. Ltd. 1924

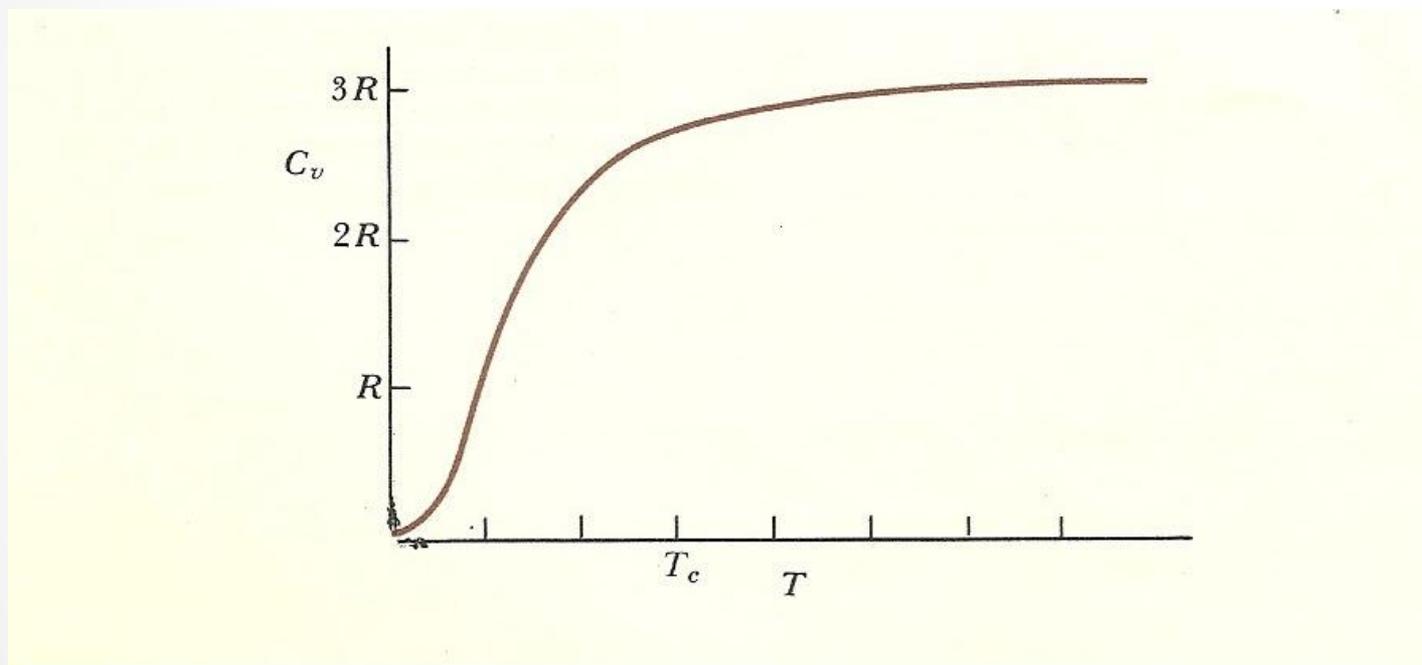
Moléculas de H_2 – resultado experimental

Ops! Depende da temperatura! Não previsto na teoria clássica()!*



() Teoria Clássica = modelo cinético simples + mecânica estatística clássica*

Resultado experimental (típico) de um sólido
ops! depende da temperatura! Não previsto na teoria clássica()!*



(*) Teoria Clássica = modelo cinético simples + mecânica estatística clássica

Ludwig Eduard Boltzmann

(1844 - 1906)- físico austríaco

Criador da teoria da
Mecânica Estatística



Ludwig Eduard Boltzmann

(1844 - 1906) - físico austríaco



Mecânica Estatística: uma ideia nova na comunidade científica...

"Não evitei aqui as questões filosóficas na firme esperança que uma corajosa parceria entre a Filosofia e as Ciências Naturais renderá novos frutos a cada uma delas, e que só por meio deste caminho é que chagaremos a uma verdadeira e consequente expressão de ideias. Quando Schiller, dirigindo-se aos filósofos e cientistas de seu tempo disse: "...Que haja animosidade entre vocês! Ainda é cedo para uma aliança", não penso estar o contradizendo quando afirmo que acredito realmente que a hora da aliança é chegada"

L. Boltzmann (1844-1906)

Artigo "Acerca da mecânica estatística" publicado originalmente em *Populare Schriften*, Leipzig, 1905.

Tradução de Sílvio R. Dahmen do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Publicado na Seção Especial: Centenário da morte de Ludwig Boltzmann (1844-1906) da Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 28. n.3, p.25266, (2006)

Cópia disponível na página e na pasta de Física V da Xerox do IFUSP

Hipóteses e Bases da teoria: Mecânica Estatística Clássica (Maxwell e Boltzmann)

- 1. Um sistema de muitas (N) partículas (ou conjunto de partículas) com energias mecânicas ε tem uma distribuição no **espaço de fase** (coordenada espacial versus sua derivada) muito mais provável do que as demais no equilíbrio termodinâmico (T). **Essa distribuição mais provável define um estado termodinâmico.****
- 2. Cada constituinte do sistema está em um estado físico bem definido permitido pelas leis de Newton no espaço de fase, ou seja, tem solução determinística, embora o número de partículas impeça essa determinação. O uso da mecânica estatística visa trazer informações sobre o sistema físico de muitas partículas em movimentos determinísticos.**

Hipóteses e Bases da teoria: Mecânica Estatística Clássica

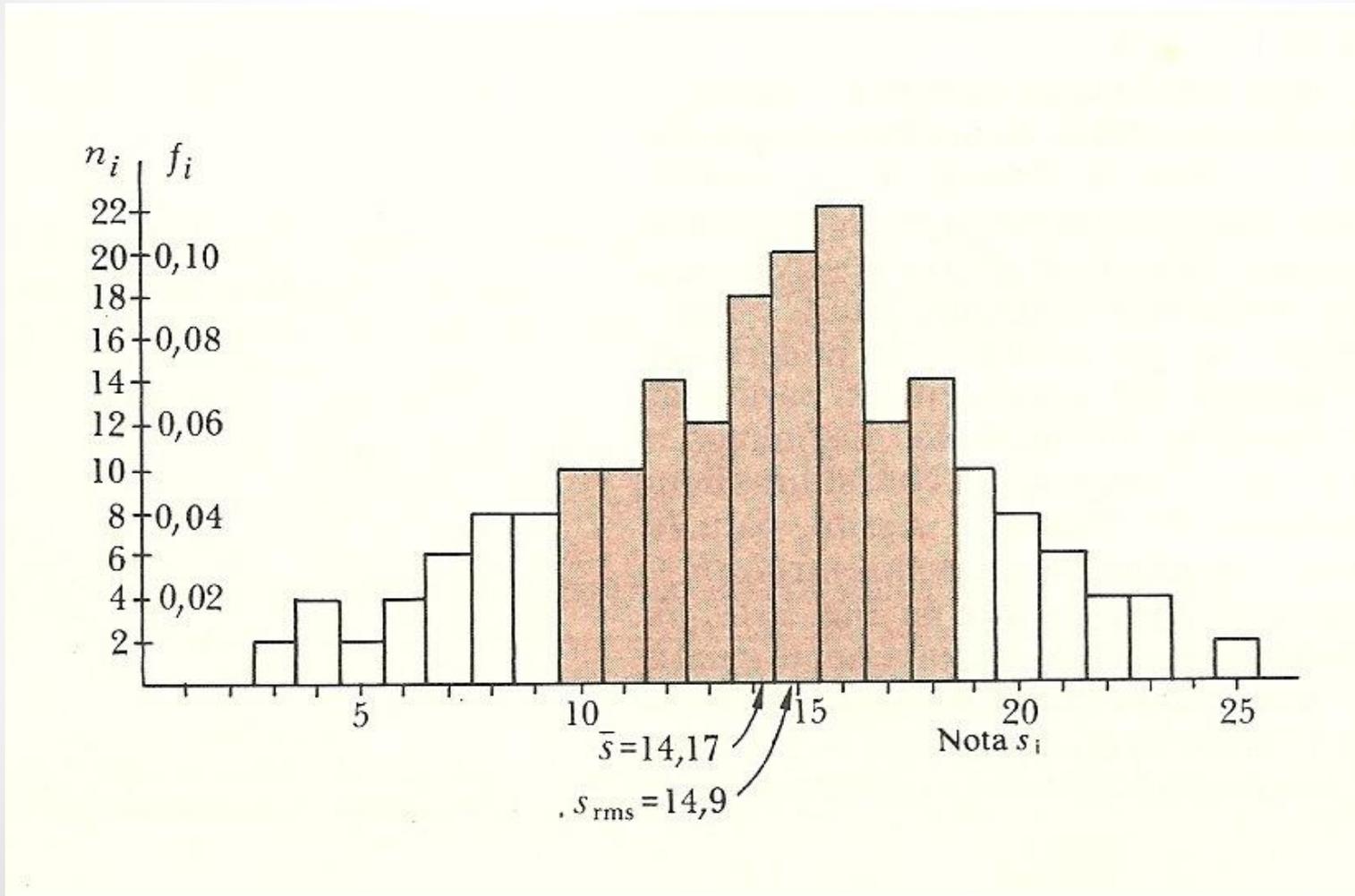
- **3. Todos os estados físicos permitidos no espaço de fase (da mecânica clássica) são igualmente prováveis, ou seja, o fato de haver um constituinte em um dado estado físico não inibe e nem facilita a existência de outro em estado idêntico ou “infinitesimalmente” próximo.**
- **4. A energia termodinâmica é a soma de todas as formas de energia dos constituintes.**
- **5. A soma do número de partículas em diferentes estados do espaço de fase é igual ao número total de partículas do sistema.**

Interpretações da teoria: Mecânica Estatística Clássica (os experimentos validam)

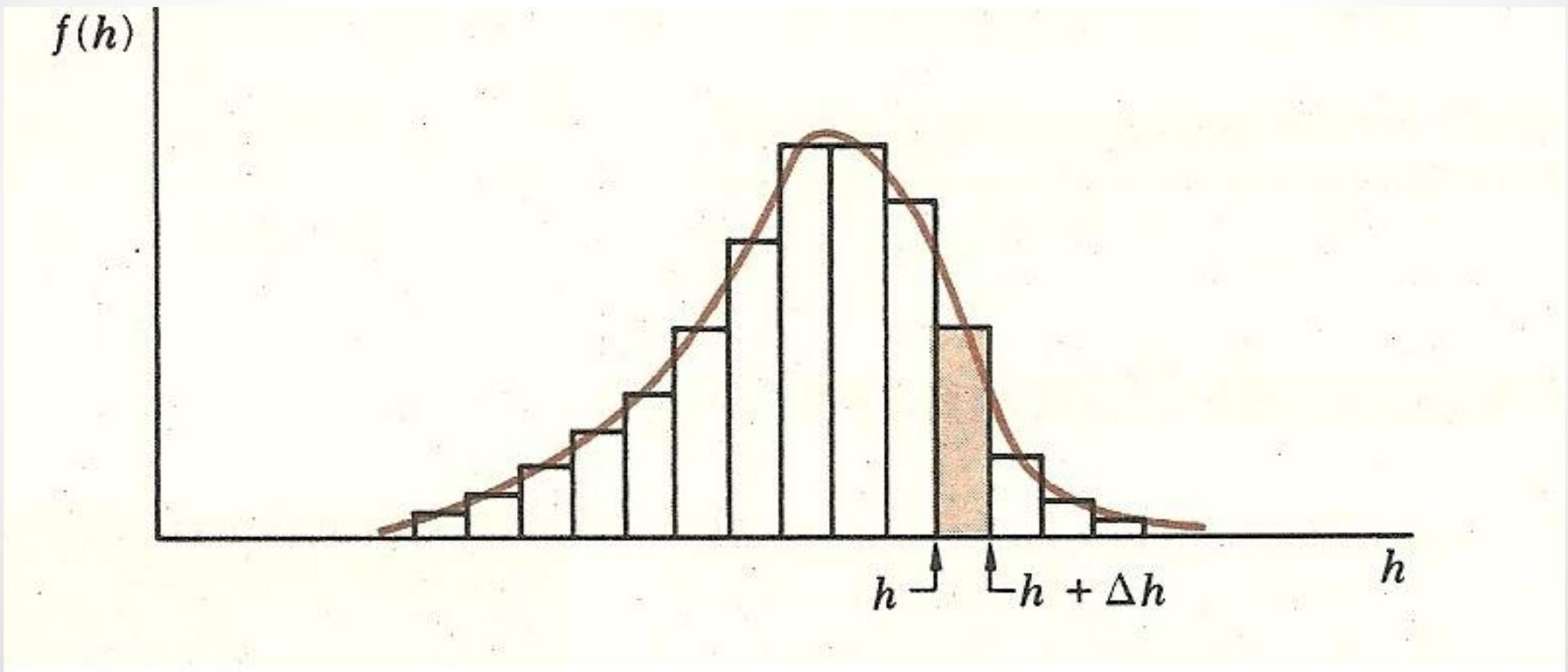
- 1. Como a **energia possível para os constituintes puntiformes livre de forças, ou seja, gás de moléculas monoatômicas** a baixas temperaturas é a **energia cinética**, o calor específico molar a volume constante desse gases é o menor possível. E **como nos experimentos o valor é $3R/2$** , isso implica que **a energia de um mol deve ser $3kT/2$** .
- 2. O fato acima é compatível com **a interpretação de que a temperatura é proporcional à média da energia cinética dos constituintes em qualquer material :**

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Conceito matemático de distribuição de grandeza discreta (histograma) - nota de 200 alunos



Função distribuição normalizada da altura dos brasileiros (aproximada para contínua)



Distinga função matemática de distribuição matemática

A dedução do teorema de Boltzmann

- Baseou-se nos métodos (matemáticos) estatísticos do cálculo de probabilidades, maximizando a entropia de um sistema de muitos N constituintes com energia total constante igual a soma das energias de cada constituinte.
- Adotou que a média da energia cinética é $3kT/2$, como impõe a hipótese (fato se preferir) que todas as direções são igualmente prováveis para o movimento do centro de massa dos constituintes, como proposto por Maxwell.
- Na Referência: **Cap. I: "Teoria Cinética dos Gases"** do livro *Física Atômica* de Max Born (em português) há uma dedução simplificada que pode ser útil.

Teorema de Boltzmann

Em palavras no caso de distribuição de partículas: a função distribuição é a fração de partículas na posição $\vec{r} = (x, y, z)$ dentro do volume $dV = dx dy dz$ e **com velocidade** $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ dentro do volume de velocidades $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ **por unidade de volume dV e de velocidade $d\vec{v}$.**

Observação: As palavras valem para quaisquer coordenadas generalizadas e suas derivadas (espaço de configurações).

Demonstração do teorema: disciplina de mecânica estatística clássica.

Teorema de Boltzmann

Enunciado para coordenadas generalizadas contínuas

Um **sistema com N constituintes em equilíbrio térmico na temperatura T** tem todos os *estados clássicos* (definidos pelas coordenadas generalizadas de posição e suas derivadas, ou espaço de configurações) **igualmente prováveis**.

Então, mostra-se que se a energia de uma partícula é dada em coordenadas cartesianas , a distribuição normalizada de posição e de velocidade é dada por:

$$f(q_i, \dot{q}_i) \equiv \frac{1}{N} \frac{dN(q_i, \dot{q}_i)}{dq_i d\dot{q}_i} \equiv A \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon(q_i, \dot{q}_i)}{kT}\right)$$

A é a constante de normalização, ou seja, a que dá sentido estatístico para a distribuição:

$$\int\int\int\limits_{\substack{\text{todas} \\ q}} \int\int\int\limits_{\substack{\text{todas} \\ \dot{q}}} f(q_i, \dot{q}_i) dq_i d\dot{q}_i = 1$$

Errata: Onde se lê coordenadas cartesianas nesta página, leia-se coordenadas generalizadas.