

*Instituto de Física*  
*USP*

*Física V - Aula 04*

*Professora: Mazé Bechara*

# Aula 04 – Mecânica estatística clássica

1. **Estimativa dos do calor específico molar a volume constante em gases mono e poliatômicos e nos sólidos cristalinos com uso do “princípio” da equipartição da energia de Maxwell.**
2. **A mecânica estatística de Boltzmann: a descrição de qualquer sistema de muitas partículas em equilíbrio termodinâmico.**
  - i. **Hipótese básicas da mecânica estatística de Boltzmann.**
  - ii. **Conceito matemático de distribuições.**
  - iii. **Consequência das hipóteses básicas: a distribuição do espaço de fase dos constituintes da matéria (grandezas físicas contínuas) no equilíbrio termodinâmico na teoria de Boltzmann – a independência das distribuições espacial e de velocidades e o determinismo na estatística clássica.**
  - iv. **A distribuição normalizada de velocidades (Gaussiana) no equilíbrio termodinâmico a partir do teorema de Boltzmann – o significado da área sob a curva, conceito e cálculo de velocidade mais provável e da velocidade média.**

# A energia interna nos modelos mecânicos dos constituintes e da matéria no estado gasoso

A soma da energia de N moléculas = energia interna (termodinâmica):

- **Monoatômicas** (energia cinética de translação no espaço tridimensional):

$$U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = N \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \right\} = N \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2) \right\} = N \langle \varepsilon \rangle$$

- **Diatômicas** (energia cinética de translação do cm + rotação em torno de dois eixos + oscilação em uma direção):

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

- m é a massa do constituinte (átomo ou molécula),  $v_i$  é a velocidade do átomo e do centro de massa no caso de molécula,  $I_{x'}$  é o momento de inércia em relação ao eixo  $x'$ ,  $\mu$
- a massa reduzida da molécula.

# 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  $(x, y, z, \theta, \phi)$  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  $\frac{1}{2}kT$ .

# VALORES NUMÉRAICOS DE CONSTANTES RELEVANTES – ordens de grandeza são essenciais!

- constante k de Boltzmann:
- $k=R/N_o=1,381 \times 10^{-23} \text{J/K}=8,617 \times 10^{-5} \text{eV/K}$
- Constante R dos gases perfeitos:
- $R=8,315 \text{J/mol.K}= 1,987 \text{cal/mol.K}$
- Constante de Avogadro  $N_o$ :
- $N_o=6,023 \times 10^{23} \text{ part/mol}$

# *As energias médias dos constituintes (segundo a equipartição de energia) e os calores específicos molares a volume constante ( $c_V$ ) – Física também é contínua!*

- **Gases monoatômicos** (três graus de liberdade de translação):  
 $\langle \varepsilon \rangle = 3kT/2 \rightarrow c_V = 3R/2$
- **Gases diatômicos só com rotações:** (três graus de liberdade de translação e dois de rotação):  $\langle \varepsilon \rangle = 5kT/2 \rightarrow c_V = 5R/2$
- **Gases diatômicos com rotações e vibração unidimensional na linha entre átomos** (três graus de liberdade de translação, dois de rotação e dois de vibração) :  $\langle \varepsilon \rangle = 7kT/2 \rightarrow c_V = 7R/2$
- **Gases poliatômicos** (pode ter mais do que 7 graus de liberdade):  
 $\langle \varepsilon \rangle > 7kT/2 \rightarrow c_V > 7R/2$
- **Sólidos** (três graus de liberdade da energia cinética de translação e três da energia potencial de vibração):  $\langle \varepsilon \rangle = 6kT/2 \rightarrow c_V = 3R$

# Valores experimentais do $c_v$ 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 <sub>2</sub>	4,87	2,45
HCl	5,11	2,57
N <sub>2</sub>	4,93	2,49
NO	5,00	2,51
O <sub>2</sub>	5,04	2,54
Cl <sub>2</sub>	5,93	2,98
CO <sub>2</sub>	6,75	3,40
CS <sub>2</sub>	9,77	4,92
H <sub>2</sub> S	6,08	3,06
N <sub>2</sub> O	6,81	3,42
SO <sub>2</sub>	7,49	3,76

$R=1,987$  cal/mol-grau

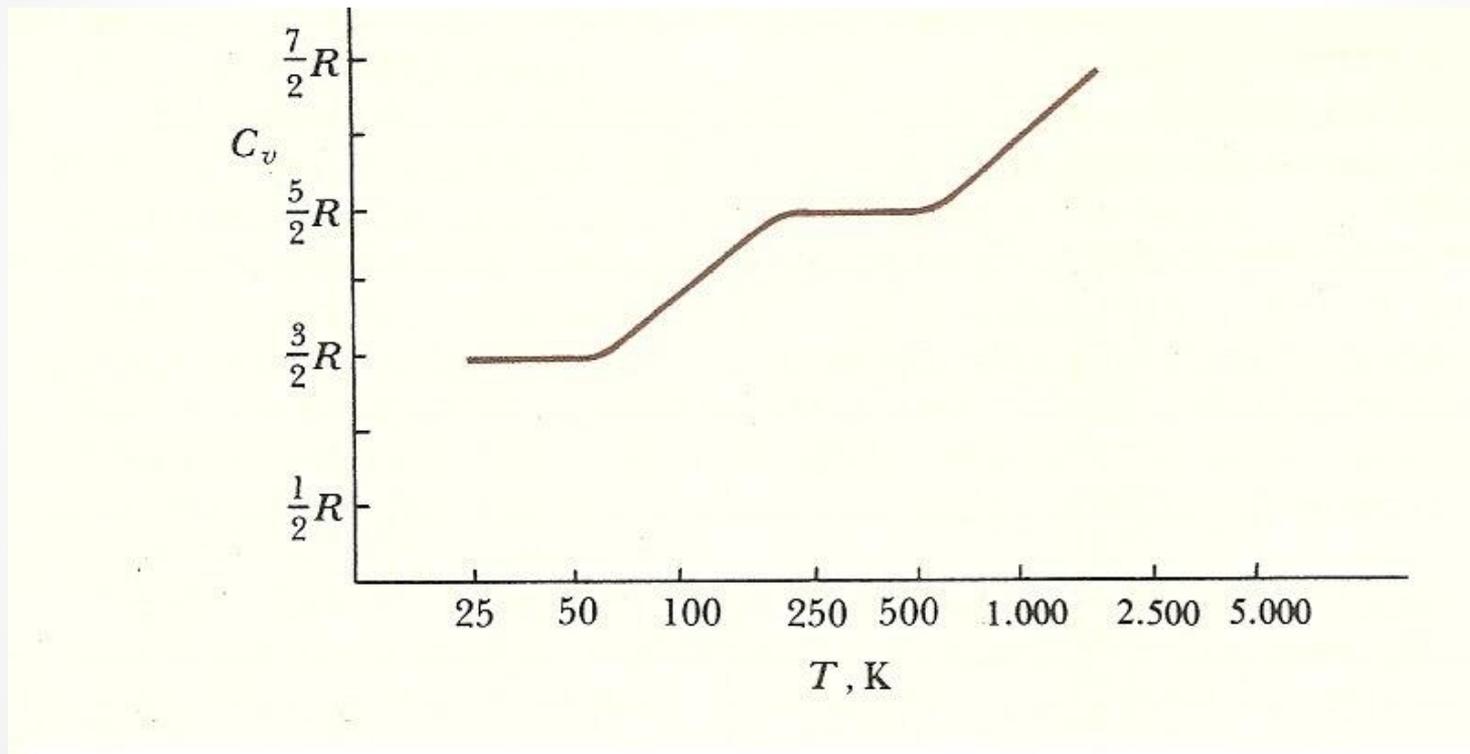
Extraído de J. R. Partington e W. G. Shilling, *The specific Heats of Gases*. Ernest Benn. Ltd. 1924

**São os resultados experimentais que validam os modelos e teorias!**

Física V - Professora: Mazé Bechara

# Moléculas de $H_2$ – resultado experimental

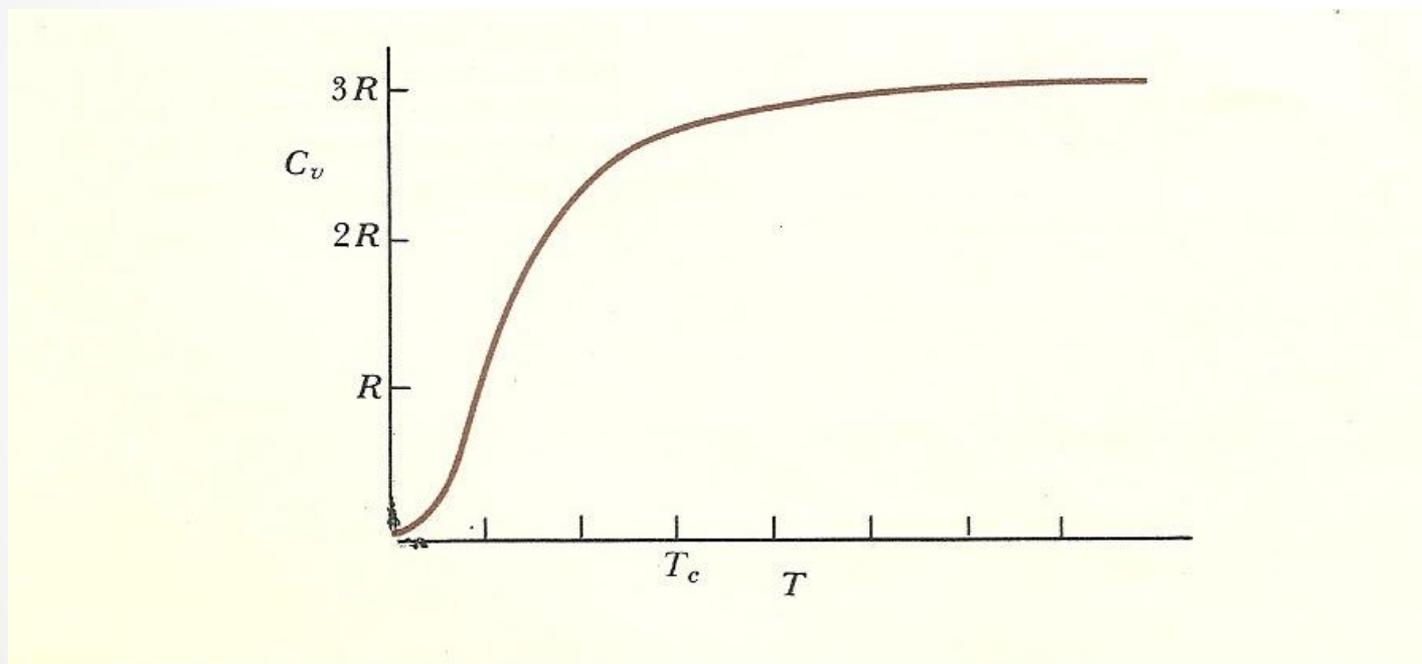
*Ops! Depende da temperatura! Não previsto na teoria clássica(\*)!*



*(\*) 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**

- **Ainda que nem tudo esteja perfeito...como seriam as velocidades e as posições dos diferentes constituintes no interior da matéria gasosa, sólida e líquida?**
- **Seria possível obter alguma informação sobre isto?**
- **Seria relevante obter tais informações?**

# *Ludwig Eduard Boltzmann* *(1844 - 1906)- físico austríaco*

Um dos criadores da  
Mecânica Estatística  
Clássica



# O túmulo do Boltzmann



# *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 conseqüente 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 da disciplina e na pasta de Física V da Xerox do IFUSP**

# Hipóteses da teoria: Mecânica Estatística Clássica de Maxwell e Boltzmann

1. Um sistema de muitas ( $N$ ) partículas (ou conjunto de partículas) com energias mecânicas  $\varepsilon$  tem uma distribuição no **espaço das configurações(\*)** muito mais provável do que as demais no equilíbrio termodinâmico ( $T$ ) (*hipótese ergódica*). Essa distribuição mais provável define o estado de equilíbrio termodinâmico.
2. Cada constituinte do sistema está em um **estado físico permitido pelas leis de Newton no espaço das configurações**, embora o número de partículas impeça essa determinação.
3. A distribuição **traz informações sobre o sistema físico de muitas partículas (em movimentos determinísticos)**.

(\*) Com todas as variáveis do Modelo mecânica dos constituintes e da matéria, no contexto da Física Clássica

# *Hipóteses da teoria: Mecânica Estatística Clássica*

- 4. Todos os estados físicos (posição, momento linear, velocidade angular, etc, etac) de um constituinte, permitidos na mecânica clássica para aqueles constituintes, 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.*
- 5. *A energia termodinâmica U é a soma da energia dos seus constituintes. (O espaço vazio não tem energia).*
- 6. *A soma do número de partículas nos diferentes estados do espaço de configurações é igual ao número total de partículas do sistema.*

# Hipóteses da teoria: Mecânica Estatística Clássica *(os experimentos validam)*

- 5. A média da energia cinética de translação dos constituintes define a temperatura de qualquer sistema de muitas partículas no equilíbrio termodinâmico. No espaço tridimensional:

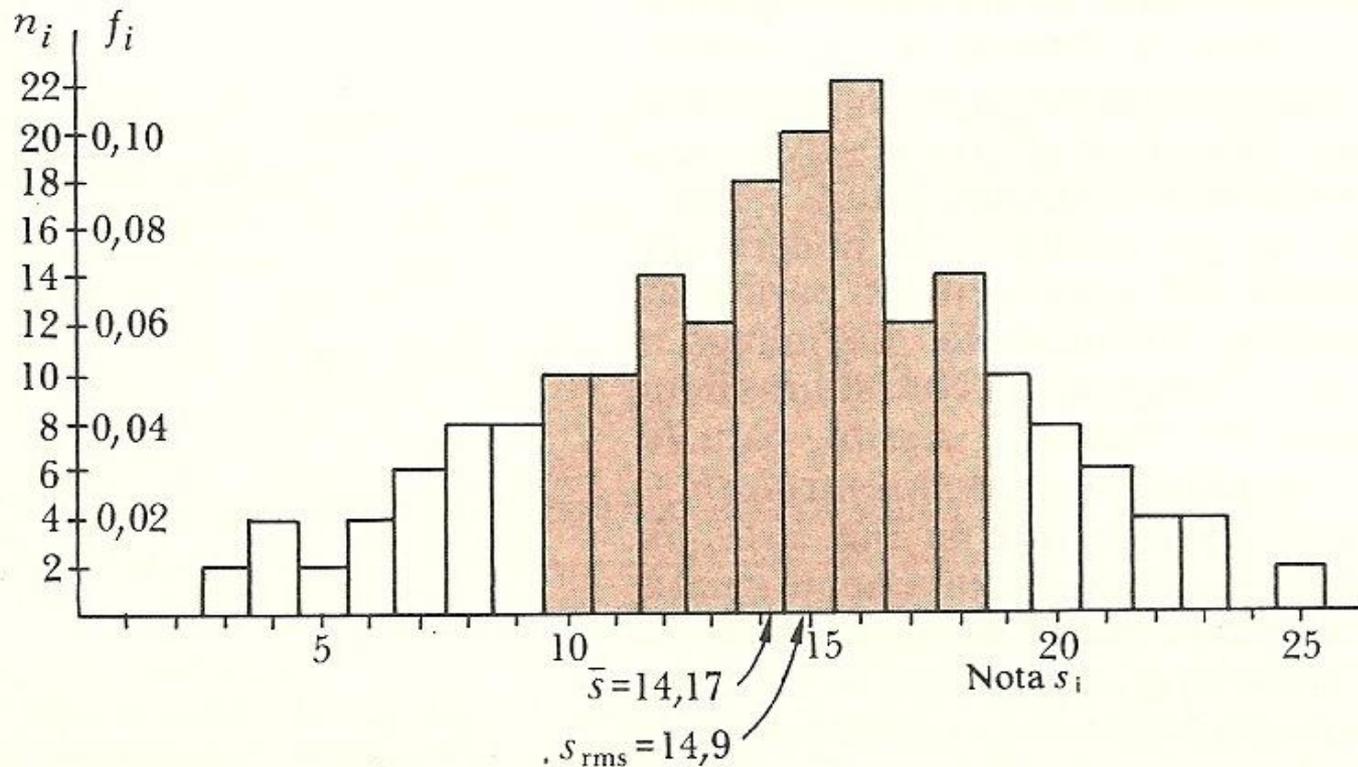
$$\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{3}{2} kT$$

- Esta hipótese determina uma constante matematicamente arbitrária na teoria de Boltzmann.
- 6. A entropia do sistema neste configuração estável é a máxima possível, como exige a termodinâmica.

# *A distribuição de Boltzmann:* distribuição das $N$ partículas entre todos os estados do espaço de fase

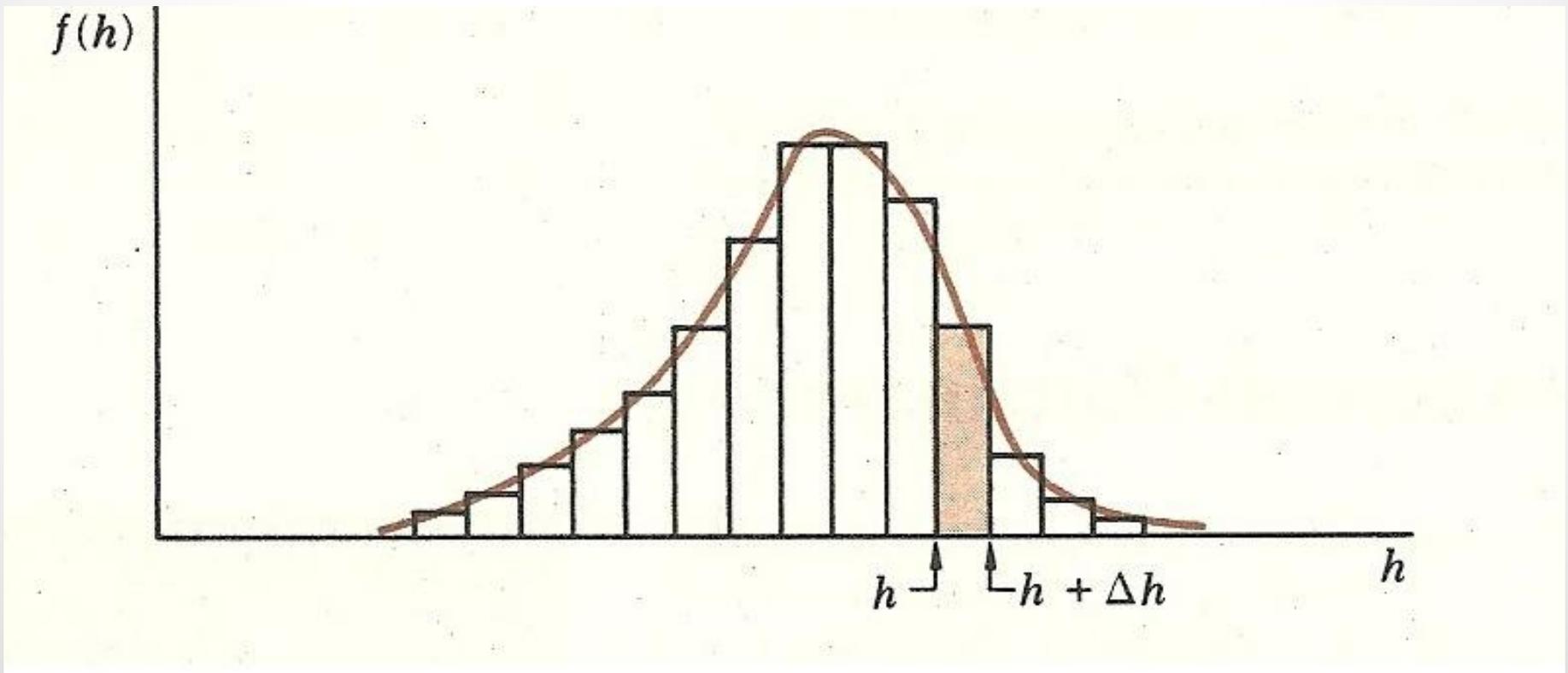
- Baseando-se em métodos (matemáticos) estatísticos do cálculo de probabilidades, Boltzmann maximizou a entropia de um sistema de muitos  $N$  constituintes com energia total constante igual a soma das energias de cada constituinte.
- Na Referência: Cap. I: "Teoria Cinética dos Gases" do livro *Física Atômica* de Max Born (em português) há uma dedução simplificada que pode lhes ser útil.

# A distribuição normalizada ( $f_i$ ) das notas



**Questão: Qual o número de alunos desta turma?**

# Conceito matemático de distribuição normalizada da altura dos brasileiros (aproximada para grandeza contínua)



• **Distinga função matemática de distribuição matemática.**

# *Distribuição de Boltzmann para energias discretas – ponto de partida*

Um **sistema com N partículas em equilíbrio térmico na temperatura T** com energias quantizadas  $\varepsilon_i$  é dada pela relação:

$$f(\varepsilon_i) \equiv A \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)$$

A constante de normalização  $A$  é determinada a partir da relação:

$$\sum_i f(\varepsilon_i) = 1$$

**Questão: Você conhece algum sistema que tenha energias quantizadas no universo físico macroscópico?**

**A distribuição nas energias discretas  $f(\varepsilon_i)$  é a fração de partículas com esta energia, ou seja,  $dN(\varepsilon_i)/N$  ( $N$  é o número total de partículas).**

# *Distribuição 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.

# Distribuição de Boltzmann

*Atente às variáveis contínuas da distribuição geral e ao significado físico dela*

**No caso particular de partículas sem estrutura, onde as coordenadas cartesianas são adotadas (espaço de fase):**

$$f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) \equiv \frac{1}{N} \frac{dN(x, y, z, v_x, v_y, v_z)}{dx dy dz dv_x dv_y dv_z}$$
$$= A \exp\left(\frac{-\varepsilon(x, y, z, v_x, v_y, v_z)}{kT}\right)$$

$$\iiint_{\substack{\text{todas} \\ \text{posições}}} \iiint_{\substack{\text{todas} \\ \text{velocidades}}} f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z = 1$$

# *A teoria de Boltzmann é estatística. Mas o movimento das partículas é determinístico.*

- A fração de partículas que está em uma posição  $(x,y,z)$  dentro de um volume  $dV=dx dy dz$  com dada velocidade (grandeza vetorial) dentro de um elemento de velocidade  $dv_x dv_y dv_z$  é idêntica à probabilidade de uma partícula do sistema de  $N$  idênticas estar em uma dada posição  $(x,y,z)$  dentro de um volume  $dV=dx dy dz$  com dada velocidade  $(v_x, v_y, v_z)$  dentro do elemento de volume  $(dv_x dv_y dv_z)$ .
- A distribuição de posições  $f(x,y,z)$  é independente da distribuição das velocidades  $f(v_x, v_y, v_z)$ , ou a probabilidade de uma partícula estar em dada posição (dentro de um volume  $dV$ ) independe da probabilidade dela ter determinada velocidade dentro de um volume  $dv_x dv_y dv_z$

**Observação e cuidado sobre o “futuro”: estes fatos não ocorrem na domínio da mecânica quântica. Aguarde!**

# *Distribuição de Boltzmann para coordenadas generalizadas contínuas (variáveis da dinâmica)*

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:

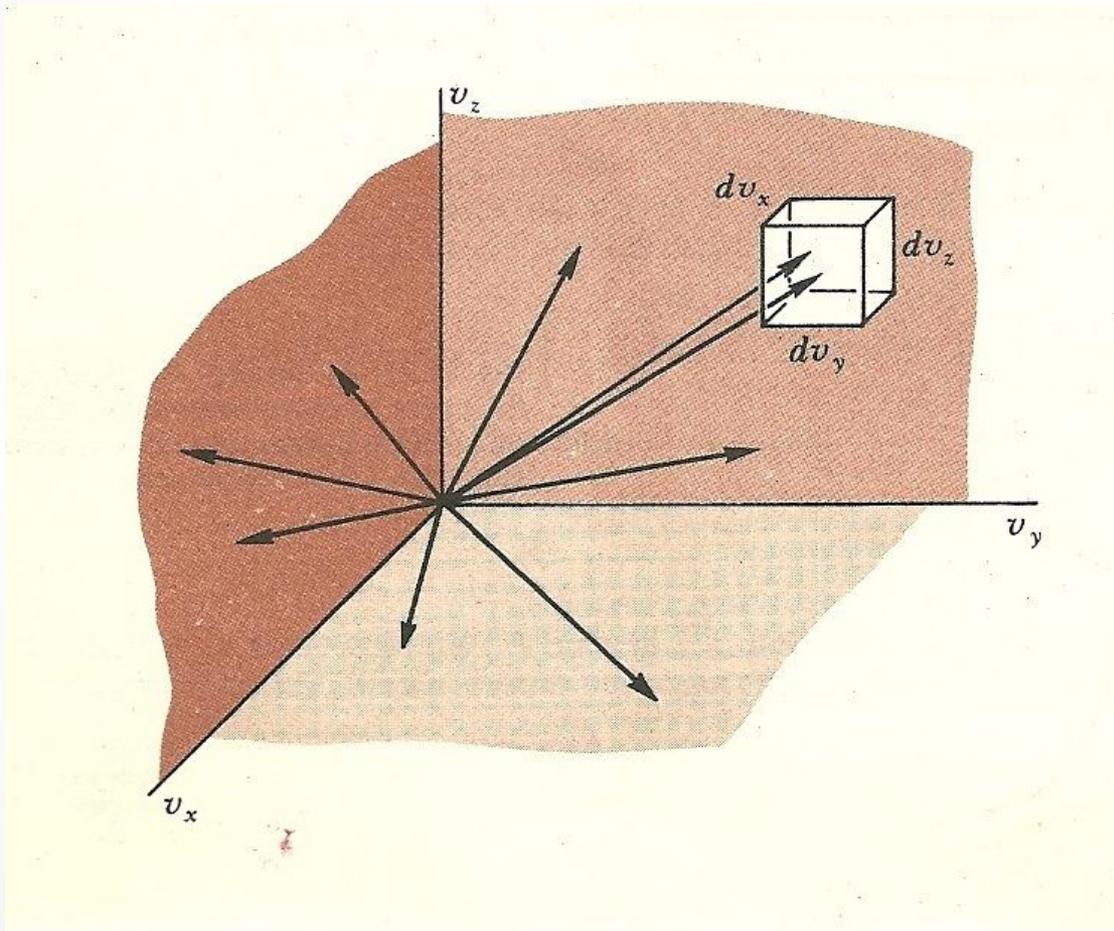
$$\int\int\int\int\limits_{\substack{\text{todas} \\ q}} \int\int\int\int\limits_{\substack{\text{todas} \\ \dot{q}}} f(q_i, \dot{q}_i) dq_i d\dot{q}_i = 1$$

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

# *Diferença conceitual na distribuição de energias discretas e contínuas*

- A distribuição para energia discreta  $\varepsilon_i$  é exatamente a fração de partículas com.
- Sendo as energias discretas não cabe falar em “intervalo infinitesimal de valores de energia”, portanto também não tem sentido que a distribuição seja “a fração de partículas por intervalo infinitesimal de energia  $d\varepsilon$ ”.
- No caso das distribuições de grandezas contínuas só faz sentido falar em fração de partículas com certo valor da grandeza dentro de um intervalo infinitesimal, por intervalo infinitesimal da grandeza.

# Uma representação do espaço das velocidades (variável contínua)



# Integrais úteis

**É divertido e instrutivo mostrar  $I_0$  e  $I_1$ , e a partir dessas duas integrais determinar todas as demais, já que:**

$$I_{n+2} = -\frac{dI_n}{d\lambda} \quad , \text{ sendo: } I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$$

$n$	$I_n$	$n$	$I_n$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$	3	$\frac{1}{2\lambda^2}$
1	$\frac{1}{2\lambda}$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$		

# A distribuição (gaussiana) normalizada das velocidades para qualquer sistema (dedução e discussão em aula)

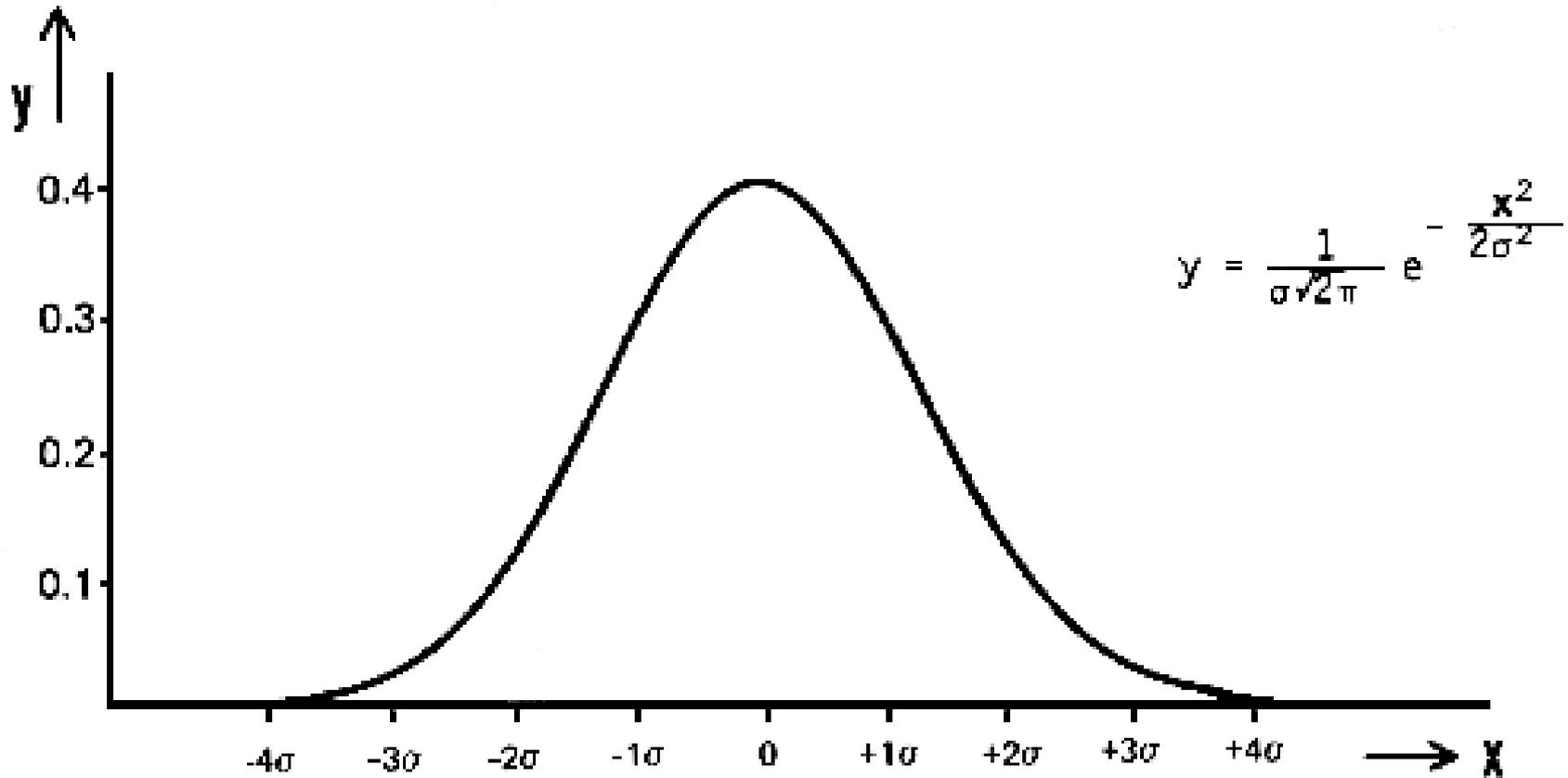
$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = A^3 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} A^3 e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} A^3 e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

$$\iiint_{\text{todos } \vec{v}} f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

$$f(\vec{v}) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N dv_x dv_y dv_z} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}$$

A distribuição de velocidades é a mesma para todos os sistemas e independe das outras variáveis da energia dos constituintes, em particular das variáveis espaciais e da existência de forças externas. **Cuidado: isto não ocorre na Física Quântica – aguarde!!**

# *A distribuição normal ou gaussiana*



# Conceitos relevantes na mecânica estatística

- **Valor mais provável da grandeza de uma distribuição** – significado físico: o maior número dos  $N$  constituintes do sistema tem estes valores (um ou mais valores em número finito) da grandeza física, (dentro de um intervalo infinitesimal dela no caso de grandeza contínua). A distribuição do sistema tem, portanto, valores máximos naqueles valores da grandeza física.
- **Valor menos provável da grandeza de uma distribuição** – significado físico: o menor número dos  $N$  constituintes do sistema tem estes valores (um ou mais em número finito) da grandeza física, (dentro de um intervalo infinitesimal da grandeza, no caso de grandeza contínua). A distribuição do sistema nos valores menos prováveis da grandeza tem os seus valores mínimos.
- ***Obs. Nem sempre os sistemas têm valores menos prováveis.***

# Definições relevantes na mecânica estatística

- **Valor médio:** a média da grandeza considerados todos os elementos do sistema.

$$\mathbf{Ex:} \langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \iiint_{\vec{v}} f(\vec{v}) \vec{v} d\vec{v}$$

- **Observações:**
  1. Se a grandeza é vetorial, valores médio são vetoriais; se a grandeza é escalar os valores são escalares. As distribuições são sempre escalares.
  2. Se a grandeza é discreta substitui-se no cálculo da média, a integral por somatória.

*Aqui “elementos” do sistema significa o mesmo que “constituintes” do sistema.*

# Resultados relevantes a partir da distribuição normalizada das velocidades (discussão em aula)

- A velocidade mais provável

$$\vec{v}_{+p} = 0$$

- A velocidade menos provável:

**não há**

- A velocidade média:

$$\langle \vec{v} \rangle = \iiint_{\text{todasa}\vec{v}} (v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}) \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = 0$$

# Uma representação da distribuição de velocidades de um sistema de muitas partículas

