Instituto de Física USP

Física Moderna I Aula 4

Professora: Mazé Bechara

Aula 04 – Modelos de estrutura da matéria e a mecânica estatística clássica

1. **Uma teoria para a dinâmica de um sistema de muitas partículas idênticas: a mecânica estatística clássica (de Maxwell-Boltzmann):**

   i. **O teorema de Boltzmann para a distribuição** de grandezas físicas contínuas e discretas (que decorre dessas bases). A equivalência estatística de todos os estados físicos nas distribuições de Boltzmann e a igual possibilidade de dar qualquer número na loteria (inclusive 0000000) **– discussão significativa.**

   ii. **A distribuição de velocidades (gaussiana)** e **do módulo de velocidades (maxweliana)** no equilíbrio termodinâmico. Revisão de seus significados.

   iii. **Conceituação e determinação, a partir das distribuições, de grandezas estatisticamente relevantes**: valor mais provável e valor menos provável, valor média e a média do quadrado. Aplicações e discussões.

   iv. **A equipartição de energia** que decorre da teoria de Boltzmann. **A previsão do calor específico molar a volume constante dos gases e sólidos** a partir dos modelos mecânicos de matéria e usando a equipartição de energia. **Comparação com os dados experimentais**. Aplicações e discussão.

Aula 04 – AVISOS

1. **Forme sua dupla** para trabalhar no projeto para o ensino médio. Hoje é o prazo final.

2. **Para o projeto de ensino médio**: o **material das escolas públicas paulistas sobre ensino de Física Moderna I,** caderno do aluno e do professor estão disponíveis: na Xerox do IFUSP e nos computadores do profis (em pdf).

Teorema 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):

$$f(x,y,z,v_x,v_y,v_z) \equiv \frac{1}{N}\frac{dN(x,y,z,v_x,v_y,v_z)}{dxdydzdv_xdv_ydv_z}$$

$$= A\exp\left(\frac{-\varepsilon(x,y,z,v_x,v_y,v_z)}{kT}\right)$$

$$\underset{\substack{todas\\posições}}{\iiint}\ \underset{\substack{todas\\velocidades}}{\iiint} f(x,y,z,v_x,v_y,v_z)dxdydzdv_xdv_ydv_z = 1$$

A teoria de Boltzmann é estatística e determinística!

- A fração de partículas que está em uma posição (x,y,z) dentro de um volume dV=dxdydz com dada velocidade (grandeza vetorial)dentro de um elemento de momento $dv_x dv_y dv_z$ 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=dxdydz 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 $dv_x dv_y dv_z$**

Estes fatos não ocorrem na domínio da mecânica quântica. Aguarde!

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:

$$\underset{\substack{todas \\ q}}{\iiint} \underset{\substack{todas \\ \dot{q}}}{\iiint} f(q_i,\dot{q}_i) dq_i d\dot{q}_i = 1$$

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

Teorema de Boltzmann para energias discretas

atente ao significado físico desta distribuição

Um **sistema com N partículas em equilíbrio térmico na temperatura T** com energias quantizadas ε_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?

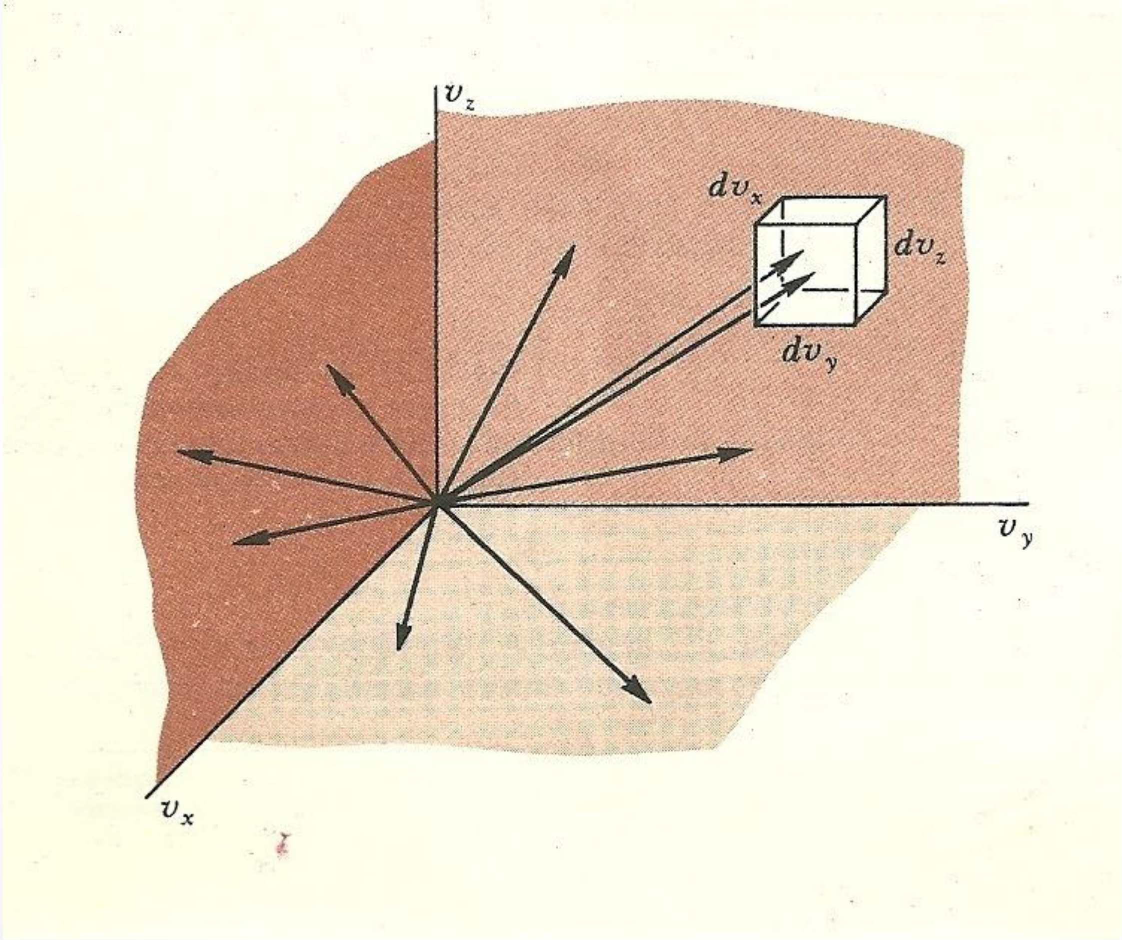
A distribuição nas energias discretas $f(\varepsilon_i)$ é a fração de partículas com esta energia, ou seja, $dN(\varepsilon_i)/N$ (N é o número total de partículas).

Comentários sobre sistemas com energias discretas

- A distribuição é exatamente a fração de partículas com dada energia discreta ε_i.

- 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 $d\varepsilon$".

Uma representação do espaço das velocidades (contínuo)



A distribuição das velocidades para qualquer sistema (gaussiana)

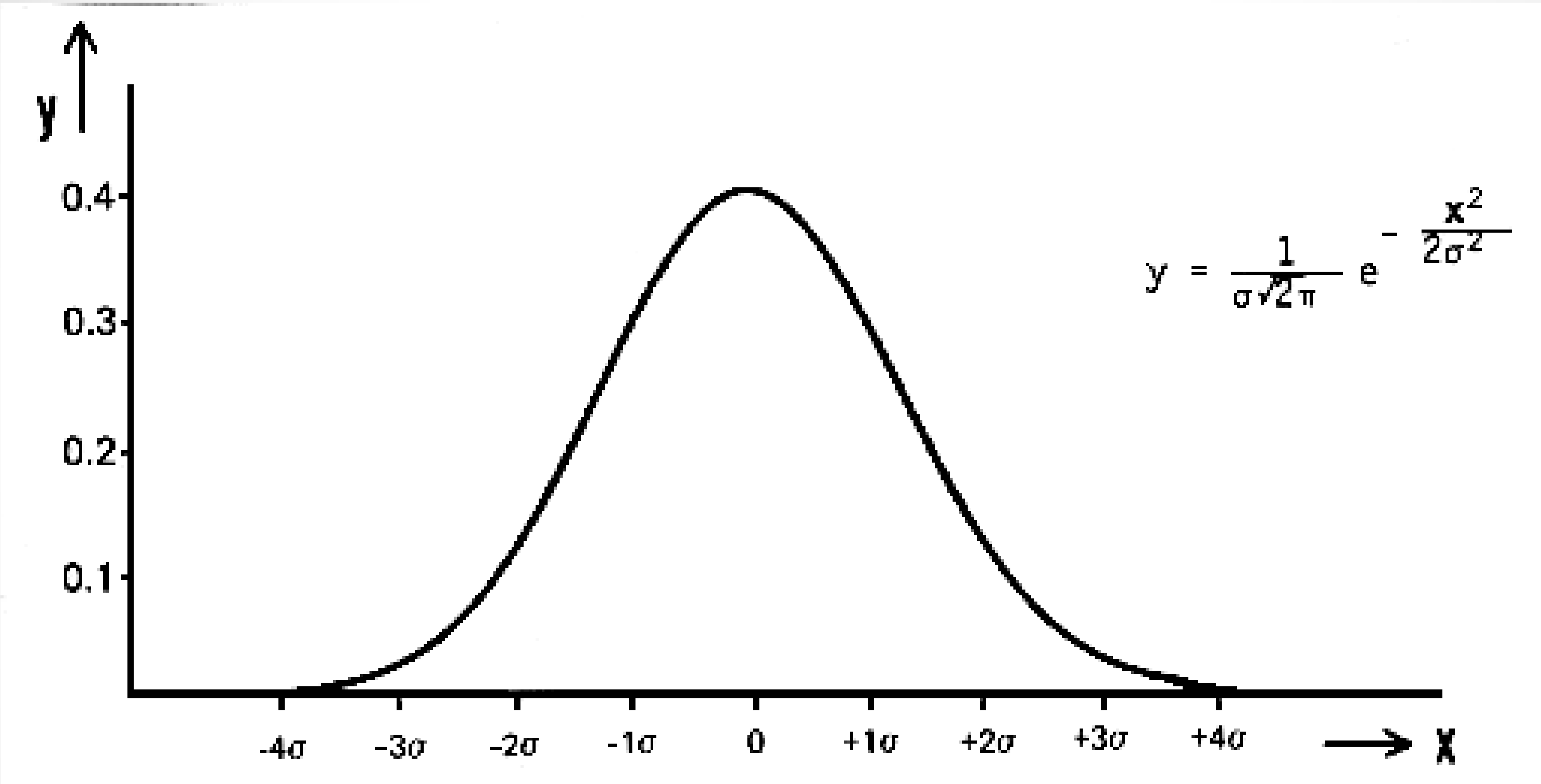
$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = A^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_x^2}{kT}} A^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_y^2}{kT}} A^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_z^2}{kT}} = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

$$\iiint_{todos\, v_i} f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

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

Veja que pelo teorema de Boltzmann e seu determinismo a distribuição De velocidades é a mesma para todos os sistemas. Independem das outras variáveis da energia dos constituintes.

A distribuição normal ou gaussiana



Estados com (velocidades ≠s) mesmo módulo de velocidade

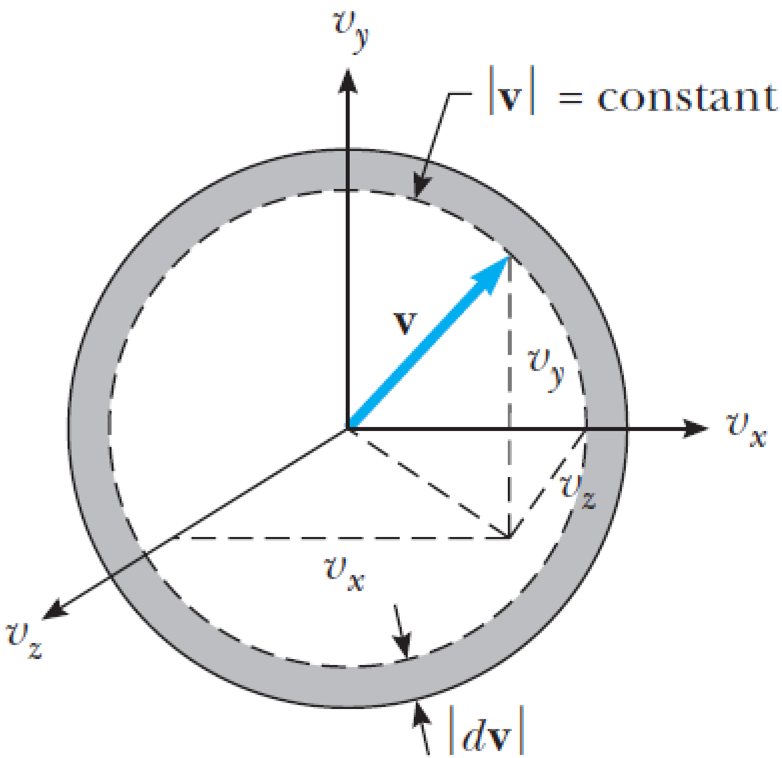


Figure 10.5 Velocity space. The number of states with speeds between v and $v + dv$ is proportional to the volume of a spherical shell with radius v and thickness dv.

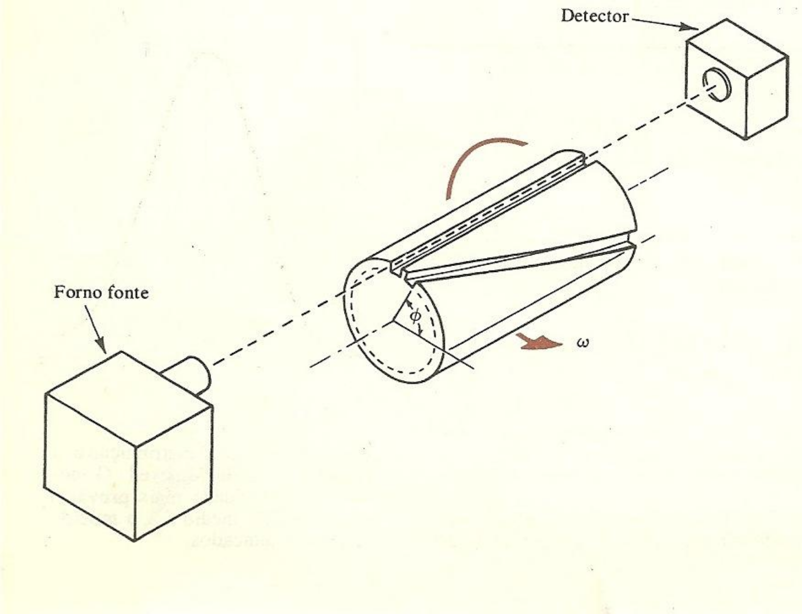
A distribuição de <u>módulos de velocidades</u> <u>(função maxweliana)</u>

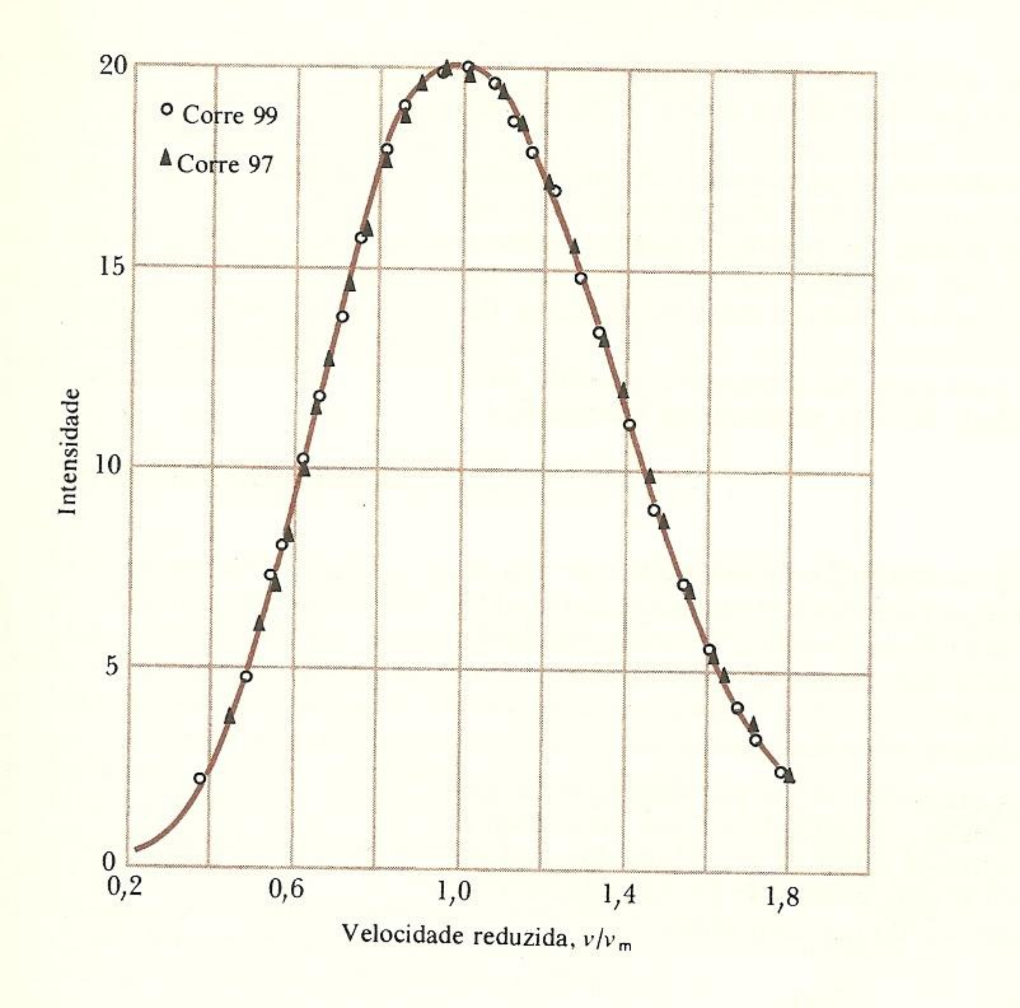
$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m(v^2)}{2kT}}$$

Veja que pelo teorema de Boltzmann e seu determinismo a distribuição de módulo de velocidades é a mesma para todos os sistemas. Independem das outras variáveis da energia dos constituintes.

Medida direta da distribuição de módulos de velocidades (temperatura T).

Esquema de equipamento para medir distribuição de módulos de Moléculas. R.C. Miller e P. Kusch, Phys. Rev. 99, 1314 (1955)





Viva Maxwell! **Sem o aval experimental, se jogaria a teoria nos lixos!**

Conceitos relevantes na mecânica estatística

- **<u>Distribuições em termos de grandezas:</u>** contínuas ou discretas.

- **<u>Valor mais provável da grandeza de uma distribuição</u> –** significado físico: é **<u>um</u>** valor da grandeza no qual se observa com maior frequência, dentre os possíveis, nos constituintes do sistema, dentro de um intervalo infinitesimal da grandeza, no caso de grandeza contínua. A distribuição do sistema naquele valor da grandeza tem o seu maior valor.

- **<u>Valor menos provável da grandeza de uma distribuição</u> –** significado físico: é **<u>um</u>** valor da grandeza que se observa na minoria dos constituintes do sistema, dentro de um intervalo infinitesimal da grandeza, no caso de grandeza contínua. A distribuição do sistema naquele valor da grandeza tem o seu menor valor.

- *Obs. Nem sempre os sistemas têm valor menos provável.*

Definições relevantes na (mecânica) estatística

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

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

- **<u>Observações:</u>**

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".

Atividade 1 – discussão em aula

- Qual é a velocidade(*) mais provável de um sistema de muitas partículas de massa m na temperatura T? Justifique concepção e cálculo.

- Qual é a velocidade menos provável? Justifique.

- Qual é o valor da velocidade média? Justifique.

- (*)velocidade é uma grandeza vetorial.

Atividade 2 – discussão em aula.

- Qual é o módulo de velocidade mais provável de um sistema de partículas com massa m na temperatura T? E o menos provável? Justifique concepção e cálculo.

- Qual o valor da média do módulo de velocidade de um sistema na temperatura T? Justifique.

- Qual o valor da média do quadrado do módulo de velocidade de um sistema na temperatura T? Justifique.

Integrais úteis

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

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

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

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

Teorema da 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 $(x, y, z, \theta, \emptyset)$ ou sua derivada $(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{\theta}, \dot{\emptyset})$, 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 $\frac{1}{2}kT$.

O calor específico molar a volume constante (c_V) Modelos simples e a eqüipartição de energia: Justifique e compare com experimentos

- Gases monoatômicos: **3R/2**
- Gases diatômicos com rotações: **5R/2**
- Gases diatômicos com rotações e vibração: **7R/2**
- Gases poliatômicos
- Sólidos: **3R**

Valores experimentais e previsões

A Teoria Cinética da Matéria

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

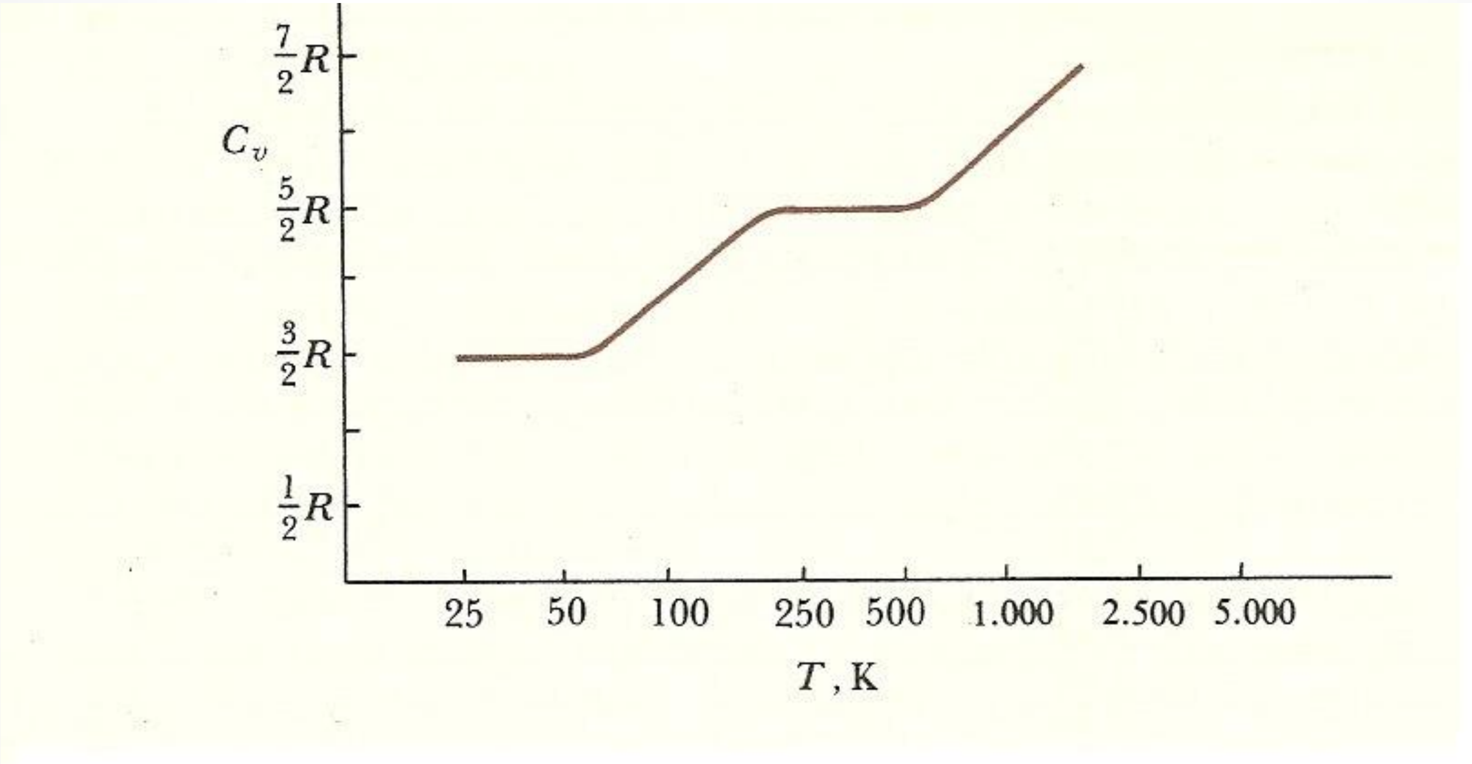
Gás	**C_v(cal/mol-grau)**	**C_v/R**
Ar	2,98	1,50
He	2,98	1,50
CO	4,94	2,49
H_2	4,87	2,45
HCl	5,11	2,57
N_2	4,93	2,49
NO	5,00	2,51
O_2	5,04	2,54
Cl_2	5,93	2,98
CO_2	6,75	3,40
CS_2	9,77	4,92
H_2S	6,08	3,06
N_2O	6,81	3,42
SO_2	7,49	3,76

R=1,987 cal/mol-grau

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

Moléculas de H_2 – resultado experimental

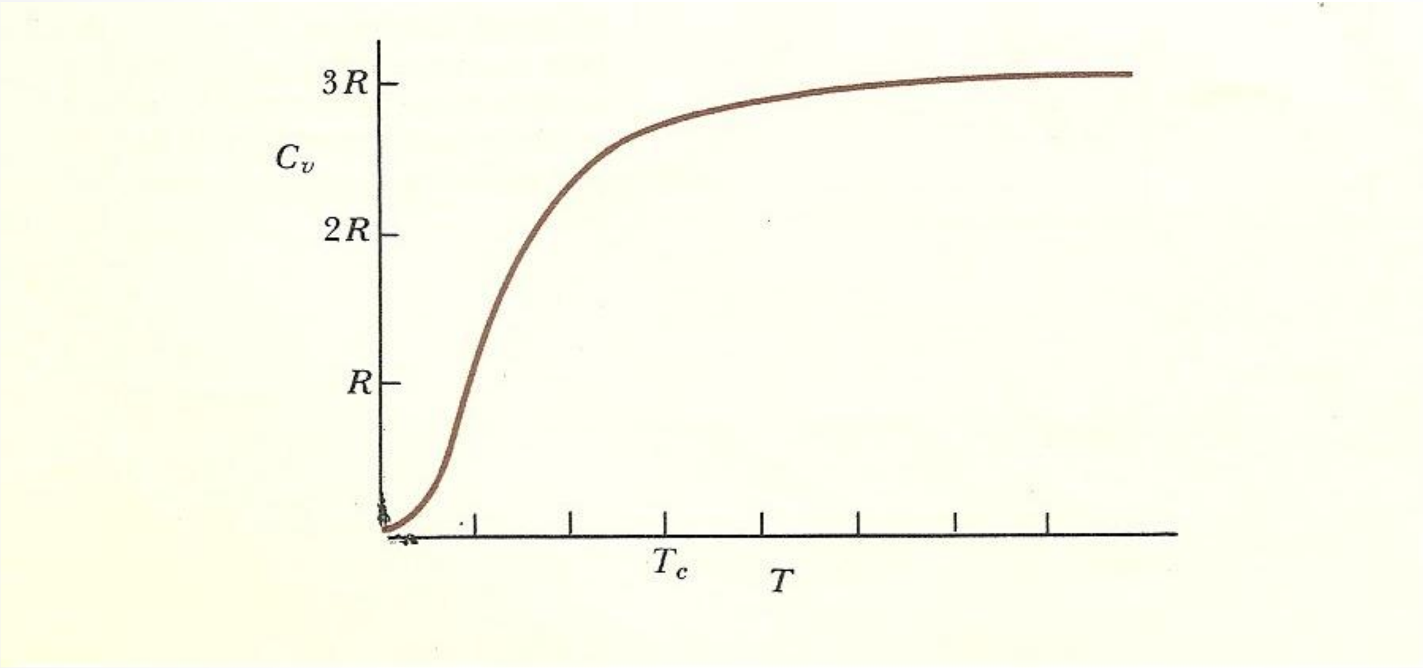
Ops! Depende da temperatura! Não previsto na teoria clássica(*)!



(*) 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