Aula 2 - Modelos da natureza -
- origens da física estatística -

...gás de partículas, demônio de Maxwell, equação de van der Waals ...

Silvio Salinas
Instituto de Física - USP
Blumenau, agosto, 2018

Naquele Império, a Arte da Cartografia alcançou tal Perfeição que o mapa de uma única Província ocupava toda uma Cidade, e o mapa do Império, toda uma Província.

Com o tempo esses Mapas Desmesurados não foram satisfatórios e os Colégios de Cartógrafos levantaram um Mapa do Império, que tinha o tamanho do Império e coincidia pontualmente com ele.

Menos afeitas ao Estudo da Cartografia, as Gerações Seguintes entenderam que esse dilatado Mapa era inútil e não sem impiedade o entregaram às inclemências do Sol e dos Invernos....

J. L. Borges, “Do Rigor da Ciência”

Um modelo atômico não precisa incorporar todos os aspectos físicos de um sistema. ...o modelo deve ser suficientemente simples para permitir o cálculo matemático das suas propriedades…

James C. Maxwell (1831 – 1879)

O termo **modelo** tem sido usado (às vezes mal usado) de muitas maneiras. Atualmente quase ninguém consideraria a teoria atomística como um modelo. No entanto, há pouco mais de cem anos, ela era exatamente isso – um modelo plausível, capaz de dar conta das leis de Dalton sobre as reações químicas. Da mesma forma, no início do século XX a “hipótese dos genes” era um modelo para dar conta das leis de Mendel…

Marc Kac (1914 – 1984)

Modelos matemáticos – podem ser descritos simbolicamente e discutidos analítica ou computacionalmente .....

"...a Natureza é indiferente às dificuldades matemáticas.... os modelos então têm que ser muito simples..." (J-B. J. Fourier – 1768 - 1830)

Dois grandes tipos de modelos:

-Descritivos – dão conta de determinados fenômenos

-Conceituais – construídos para elucidar (ou ilustrar) pontos difíceis de uma teoria

Há modelos fundamentais e modelos "ad-hoc":

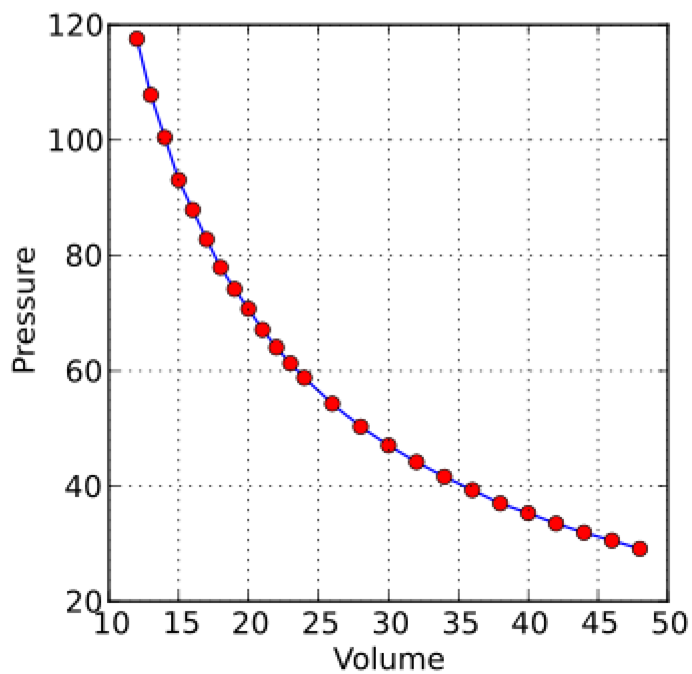
O modelo dos planetas, atraídos gravitacionalmente pelo Sol, dando conta das leis de Kepler, tem um caráter mais fundamental do que os vários modelos de interesse biológico ou econômico (???).

Lei de Boyle

(ou dos gases perfeitos, ou de Boyle-Mariotte, Charles, Gay-Lussac, ...)
Robert Boyle (1627 – 1691) : The Sceptical Chymist

Carnot, Clapeyron, ... ($\sim$ 1830)

$$p v = R\,(267 + t)$$



formas modernas

$$p\,v = n\,R\,T$$

$$p\,V = N\,k_B\,T$$

Gás de partículas – modelo de Krönig-Clausius

(Rudolf Clausius – 1822 – 1888)

A. Krönig – Annalen der Physik 99, 315 (1856)
R. Clausius, Annalen der Physik 100, 353 (1857); “The Nature of the Motion which we call Heat”, Phil. Mag. 14, 108 (1857)

...Krönig supôs que as moléculas de um gás não oscilam... e que se movem em linha reta, com velocidade constante... Clausius adotou esse mesmo ponto de vista...

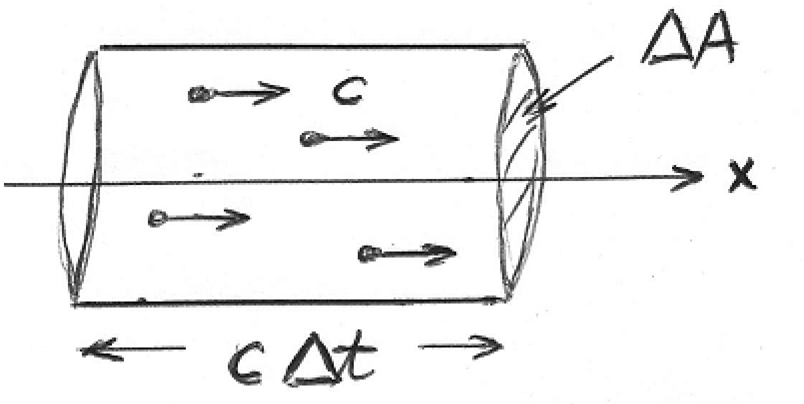
Modelo (mecânico) de Krönig – Clausius

1. Cubo de lado **L** e volume **V = L**^{3}

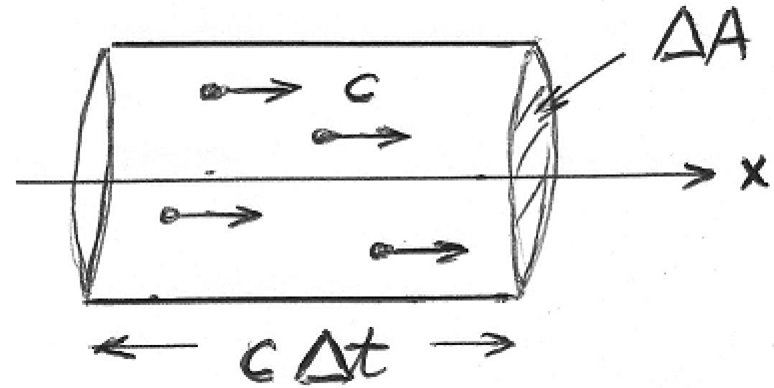
2. **N** partículas de massa **m** e velocidade constante **c**, distribuídas igualmente em seis feixes de partículas.

3. Considere uma superfície de área **ΔA** numa das paredes do cubo. Quantas partículas atingem essa superfície de área **ΔA** durante um intervalo de tempo **Δt** ??

$$\frac{1}{6}\,\frac{N}{V}\,[(c\Delta t)\ \Delta A]$$



$$\frac{1}{6}\,\frac{N}{V}\,\left[(c\Delta t)\ \Delta A\right]$$



4. Choques elásticos com a superfície do cubo.

5. Então cada partícula transfere momento 2mc para a superfície da área ΔA

$$(\text{força total}) = \left\{\frac{1}{6}\,\frac{N}{V}\,\left[(c\Delta t)\ \Delta A\right]\right\} \times \{2mc\} \times \frac{1}{\Delta t}$$

$$(\text{pressão}) = p = \frac{1}{6}\,\frac{N}{V}\,2mc^2$$

$$p = \frac{1}{6}\frac{N}{V}2mc^2$$

dessa forma justificamos (mecanicamente) a lei de Boyle (ou Gay-Lussac, Charles, Mariotte,...- ou lei dos gases perfetos)

$$pV = nRT = Nk_BT$$

- e temos uma interpretação mecânica da temperatura

$$k_BT = \frac{1}{3}mc^2 \longrightarrow \longrightarrow \frac{1}{2}mc^2 = \frac{3}{2}k_BT$$

Maxwell $$\frac{1}{2}m\left\langle v^2\right\rangle = \frac{3}{2}k_BT$$

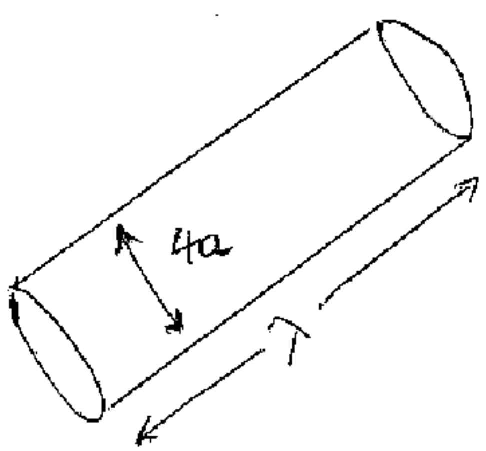
- explicação das propriedades conhecidas dos gases. Distinção entre sólidos, gases e líquidos. Calores específicos (movimentos internos)

- exemplo: dois gases diferentes, na mesma temperatura: efusão (escape no vácuo) e difusão (escape através de porosidade). Base para a separação isotópica (Smyth Report, 1945)

$$\frac{\sqrt{\langle\overrightarrow{v_1}^2\rangle}}{\sqrt{\langle\overrightarrow{v_2}^2\rangle}}=\frac{m_2}{m_1}$$

- objeções ao modelo com partículas de velocidade constante: a velocidade seria da ordem de 500 m/s, maior do que a velocidade do som ....
... - a difusão seria muito rápida demais .... não é assim que o perfume se difunde ...

Clausius propôs o mecanismo de **colisões moleculares**, e o conceito de **caminho livre médio** ......
.... dando margem à **visão estatística** de J. C. Maxwell ....



$$\lambda \left(\pi a^2\right) \frac{N}{V} = 1$$

$$\lambda = \frac{1}{\pi a^2 \frac{N}{V}} = \frac{1}{\pi a^2 \rho}$$

A visão estatística de J. C. Maxwell

análise da distribuição das velocidades moleculares

J. C. Maxwell, Illustrations of the dynamical theory of gases,
Phil. Mag. 19, 19-32; 20, 21-37 (1860)

$$k_B T = \frac{1}{3} m c^2 \longrightarrow \longrightarrow \frac{1}{2} m \left\langle \overrightarrow{v}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

1. Estudo das colisões (elásticas) de duas partículas esféricas

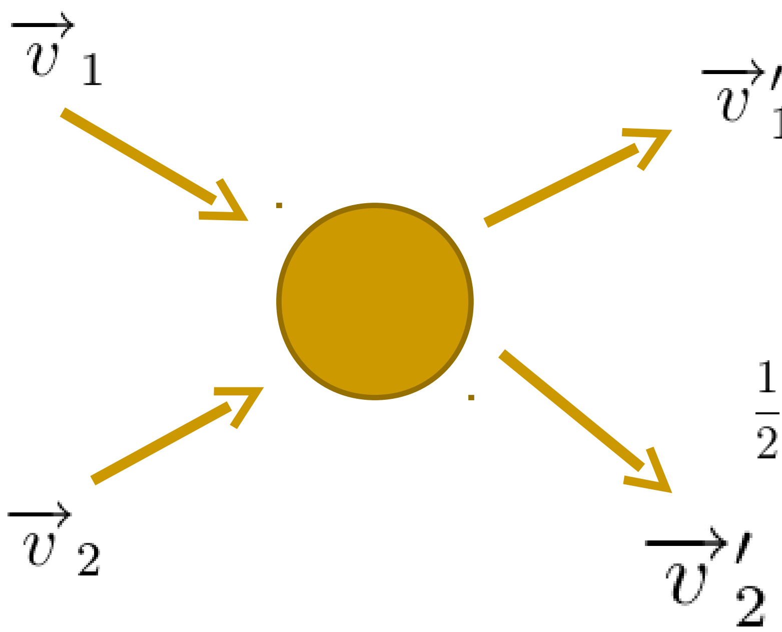
2. Conservação do momento e da energia cinética na colisão

3. Histograma da distribuição das velocidades das partículas

A visão estatística de J. C. Maxwell

análise da distribuição das velocidades moleculares

colisões binárias elásticas



$$m\overrightarrow{v}_1 + m\overrightarrow{v}_2 = m\overrightarrow{v}'_1 + m\overrightarrow{v}'_2$$

$$\frac{1}{2}m\left(\overrightarrow{v}_1\right)^2 + \frac{1}{2}m\left(\overrightarrow{v}_2\right)^2 = \frac{1}{2}m\left(\overrightarrow{v}'_1\right)^2 + \frac{1}{2}m\left(\overrightarrow{v}'_2\right)^2$$

A visão estatística de J. C. Maxwell

análise da distribuição das velocidades moleculares

histograma da distribuição das velocidades moleculares

.... as velocidades são distribuídas entre as partículas de acordo com a lei de distribuição dos erros (experimentais) de observação ...

... as velocidades variam de zero a infinito, mas o número de partículas com velocidades muito grandes é proporcionalmente muito pequeno.

...se adotarmos o ponto de vista estatístico ... vamos observar regularidades de natureza distinta...

... fazemos histogramas com as notas de aproveitamento dos alunos, muitas vezes sem nenhum registro de nomes .... as conclusões (médias) são aplicadas para estimar o andamento da disciplina ... mas não se aplicam para verificar o progresso de um determinado estudante...

J. C. Maxwell, Theory of Heat, 1871

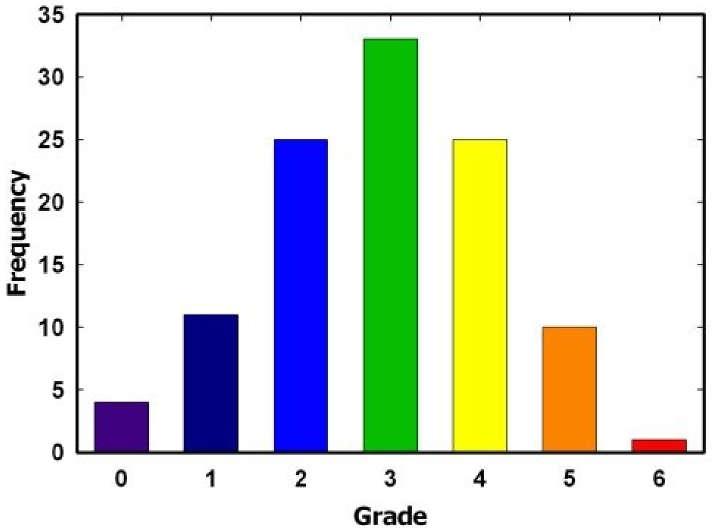
Histograma das velocidades moleculares
(ou das notas numa disciplina; ou do lucros numa bolsa de valores ...

$$\langle v_x \rangle = f_1\, v_{x1} + f_2\, v_{x12} + f_3\, v_{x3} + f_4\, v_{x4} + \cdots$$

com

$$f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + \cdots = 1$$

$$\langle v_x \rangle = \sum_i f_i\, v_{xi} \qquad \text{com} \qquad \sum_i f_i = 1$$



$$\langle v_x \rangle = \sum_i f_i \, v_{xi} \qquad \text{com} \qquad \sum_i f_i = 1$$

limite do contínuo

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \, f\left(v_x\right) \, dv_x \qquad \text{com} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(v_x\right) \, dv_x = 1$$

a função $f\left(v_x\right)$ depende apenas de v_x^2

além disso, $f\left(v_x\right) = f\left(v_y\right) = f\left(v_z\right)$

a função $f\left(v_x\right)$ depende apenas de v_x^2

além disso, $f\left(v_x\right) = f\left(v_y\right) = f\left(v_z\right)$

além disso, ainda devemos ter

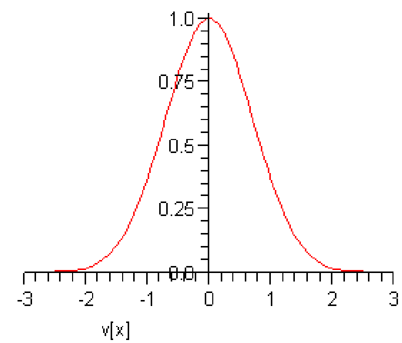
$$f\left(v_x\right)\ f\left(v_y\right)\ f\left(v_z\right) = \Phi\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)$$

$f\left(v_x\right)$ só pode ser uma função exponencial!

teste de Liouville

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\alpha x^2\right) dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

$$f\left(v_x\right) = A \exp\left[-B v_x^2\right]$$



em que A e B são dados por

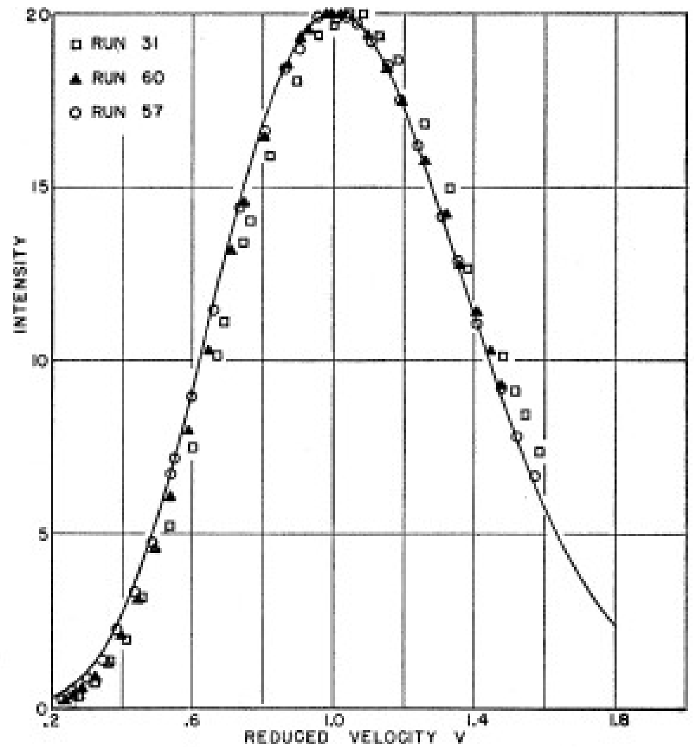
$$(i)\ \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(v_x\right)\ dv_x = 1; \qquad (ii)\ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m v_x^2\, f\left(v_x\right)\ dv_x = \frac{1}{2} k_B T$$

- distribuição de Maxwell

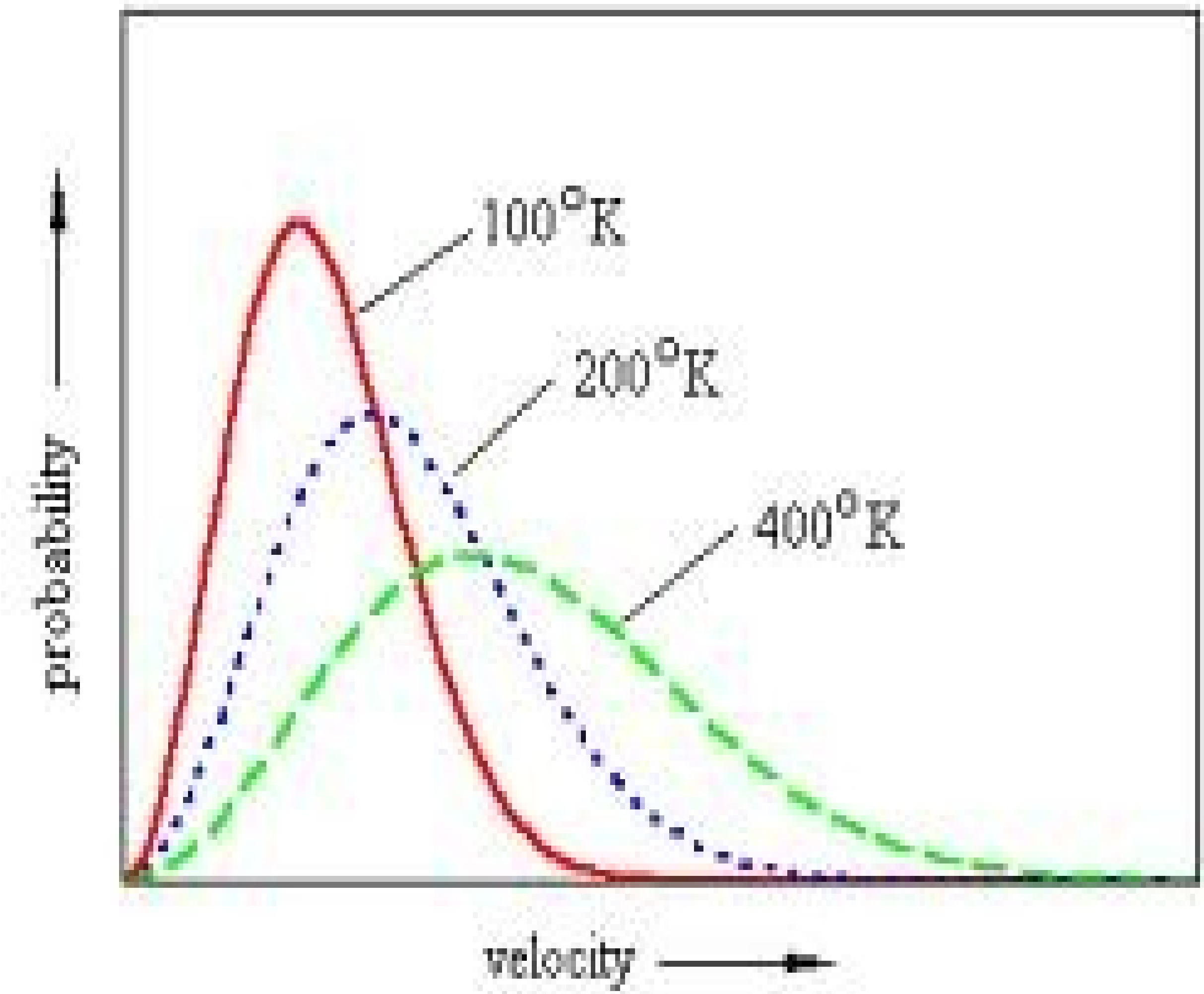
$$f\left(v_x\right)=\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv_x^2}{k_B T}\right)$$

- distribuição dos módulos das velocidades (speed)

$$4\pi\vec{v}^{\,2}f\left(v_x\right)f\left(v_y\right)f\left(v_z\right)=4\pi v^2\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T}\right)$$



Miller e Kusch
Phys. Rev. 1955
- vapor de K



100°K
200°K
400°K
probability
velocity

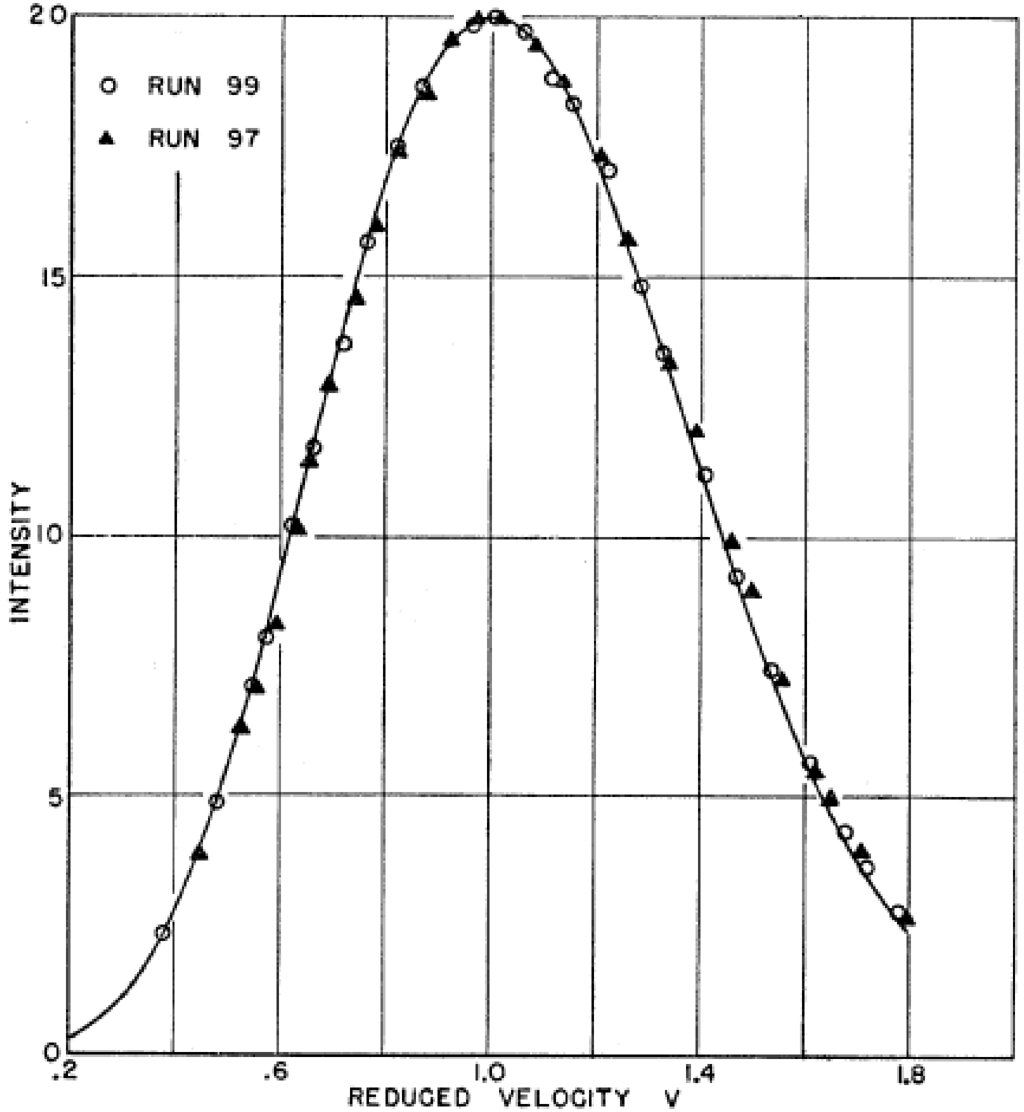


FIG. 5. Typical thallium velocity distributions. The data were taken with thin oven slits at vapor pressures given in Table II.

THEORY OF HEAT

BY

J. CLERK MAXWELL, M.A.

LL.D. EDIN., F.R.SS. L. & E.

Honorary Fellow of Trinity College

Professor of Experimental Physics in the University of Cambridge

TEXT-BOOKS OF SCIENCE

ADAPTED FOR THE USE OF

ARTISANS AND STUDENTS IN PUBLIC AND SCIENCE SCHOOLS

J. C. Maxwell - 1831 – 1879

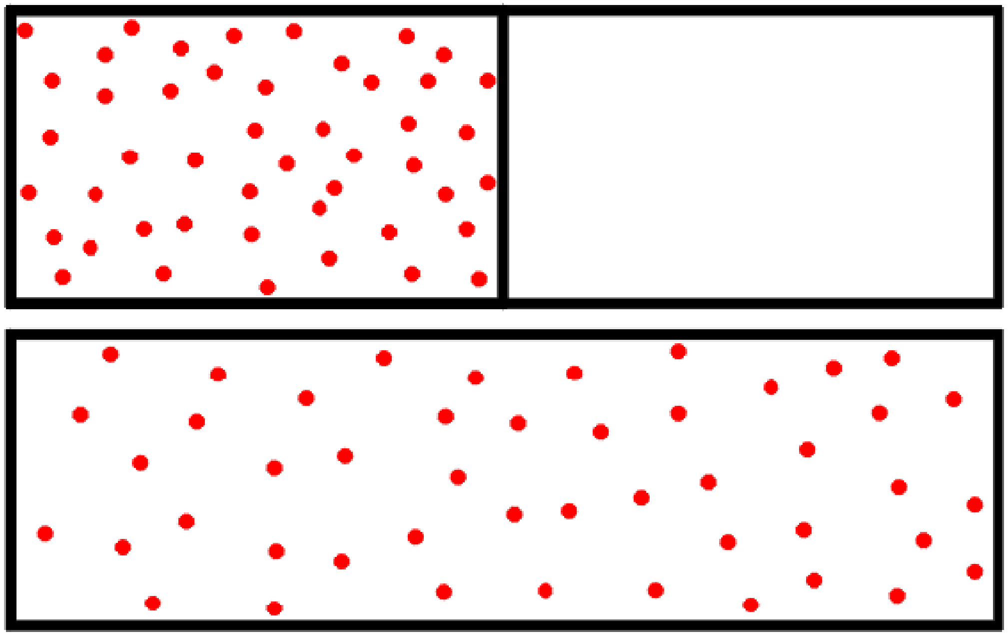
1871 – primeira edição – within the comprehension of working men and their wants...

1875 – correções (entropia – Gibbs – escala Celsius)

1891 – notas de Lord Rayleigh – edição da Dover..

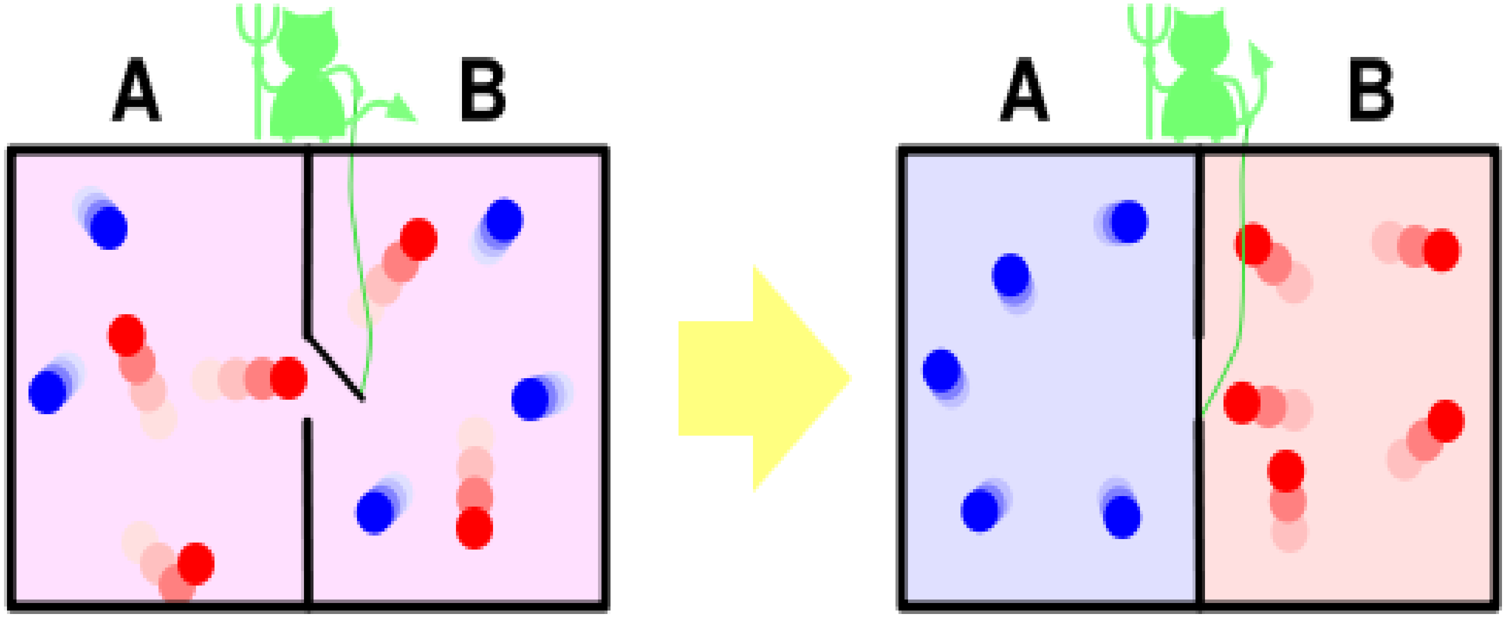
A entropia é a força motora dos processos naturais

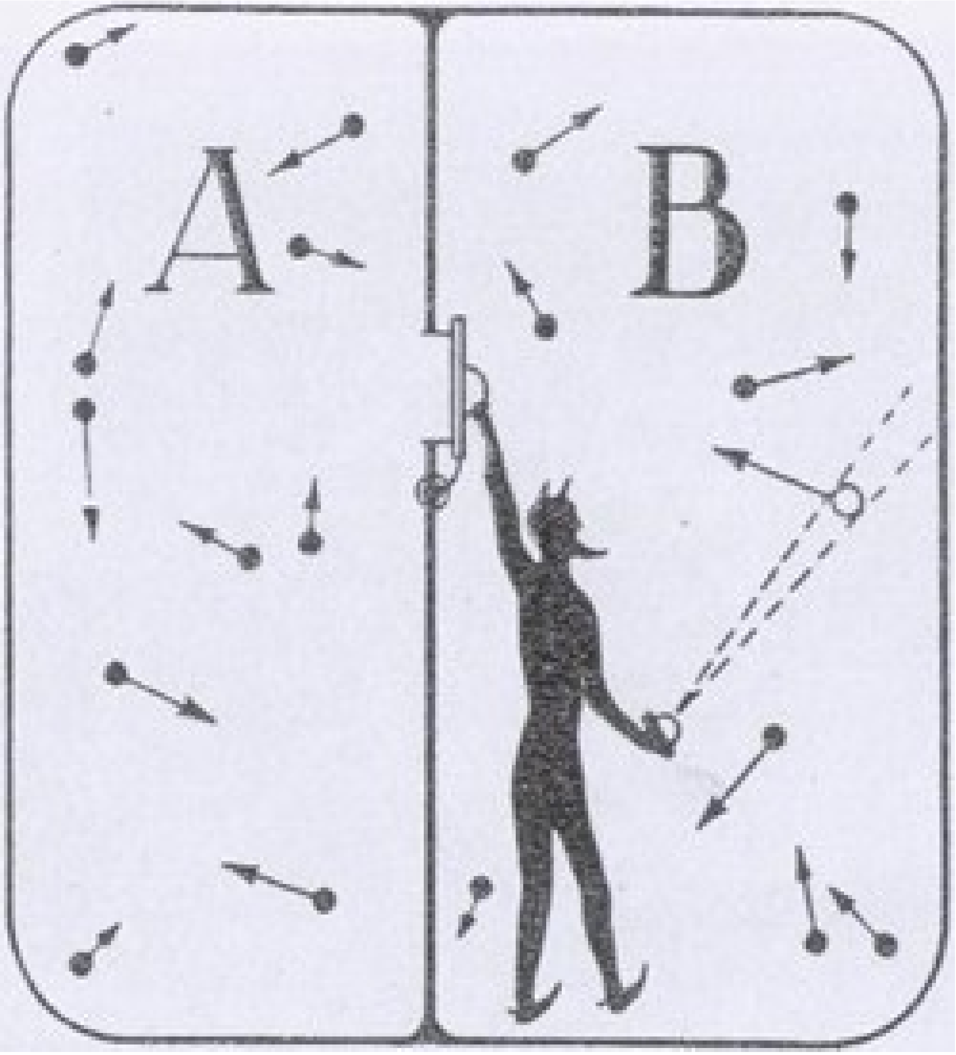
-exemplos em abundância:
... difusão de partículas ou do calor ....
..... xícara de café quente, ovos mexidos, ...
..... reações químicas .... transições de fase ....



$$\Delta S = k_B N \ln(2)$$

O demônio de Maxwell
- experiência-modelo imaginária -




A
B

O demônio de Maxwell

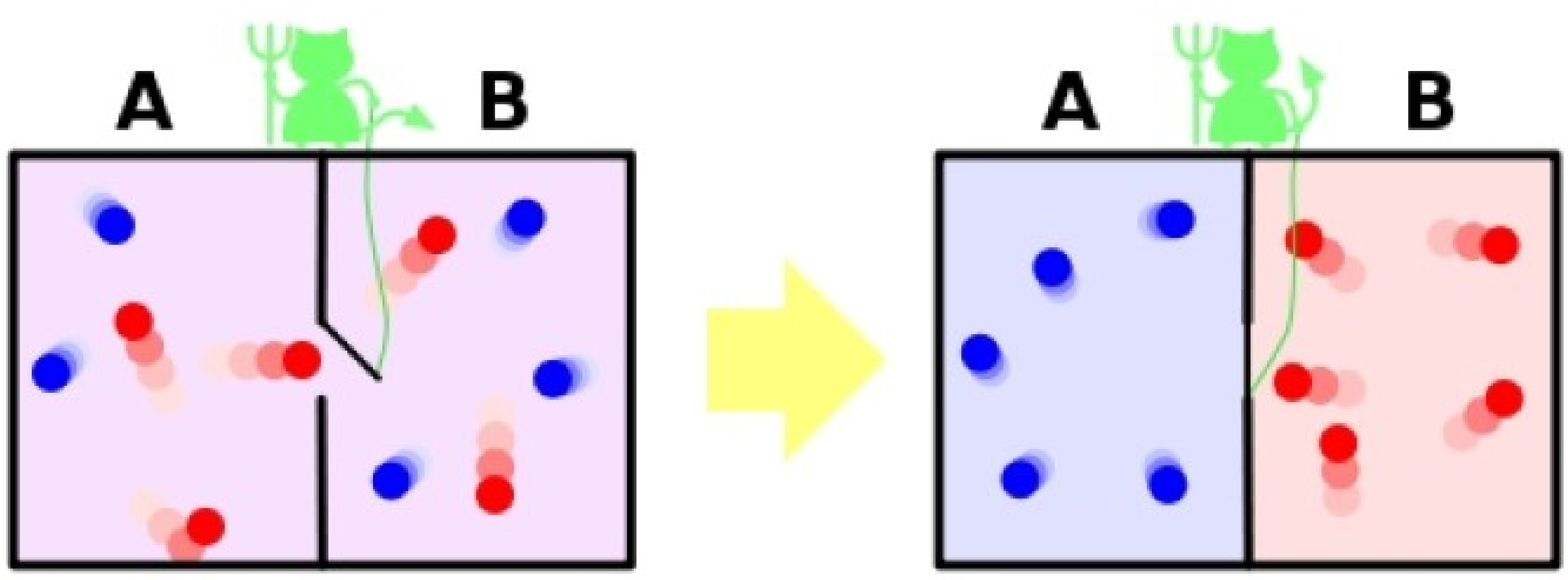
“Um dos fatos mais bem estabelecidos da termodinâmica é a impossibilidade de um sistema isolado... desenvolver variações de temperatura e pressão sem o emprego de trabalho externo. Essa é a segunda lei da termodinâmica ....

Podemos, no entanto, conceber uma criatura extremamente bem dotada, seguindo a trajetória de cada molécula, uma criatura semelhante a nós próprios, mas capaz de uma proeza que nos seria impossível.

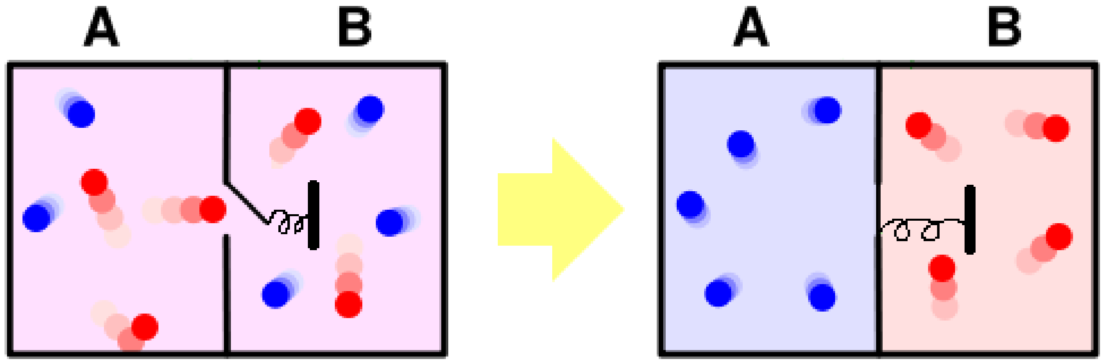
Já vimos que as moléculas dentro de um recipiente cheio de ar, a uma dada temperatura, movem-se com velocidades muito variadas, ... Suponhamos agora que esse recipiente seja dividido em duas porções, A e B, que haja um pequeno orifício, e que essa criatura seja capaz de abrir e fechar esse orifício, deixando passar apenas as moléculas mais rápidas de A para B, e as moléculas mais lentas de B para A....Então, sem nenhum gasto de trabalho, será possível aumentar a temperatura de B e baixar a temperatura de A....”

J. C. Maxwell, Theory of Heat, 1871 (último capítulo)

O demônio de Maxwell
... e os seus inúmeros exorcismos



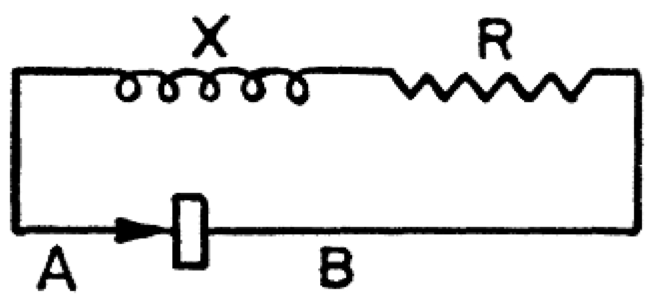
1- Proposta de M. Smoluchowski



2- Proposta de Leon Brillouin

Can the rectifier become a thermodynamical demon?
Phys. Rev. 78, 627, 1950

FIG. 1. Circuit with rectifier.



Proposta de Leo Szilard

On the decrease of entropy in a thermodynamic system
by the intervention of intelligent beings

Z. Phys. 32, 753 (1925) – Behavioral Sciences, 1996

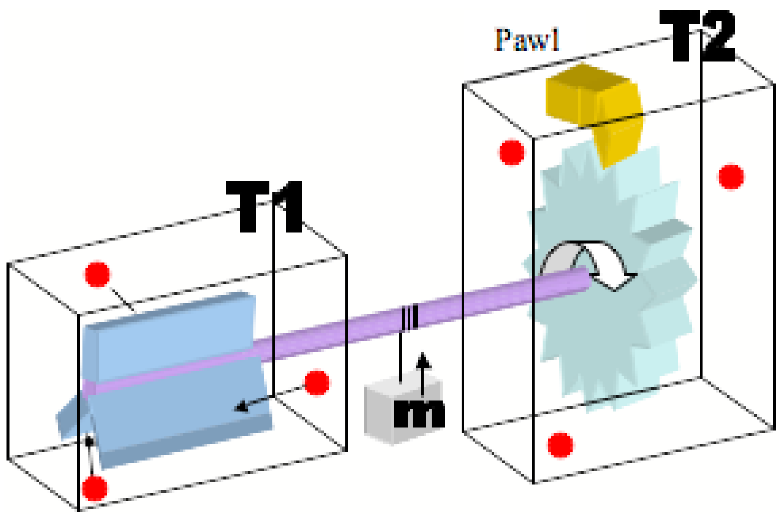
Proposta de Landauer
Todas as manipulações lógicas de informação, de caráter irreversível, como "delete" ou "merging", são acopladas a um aumento de entropia dos aparelhos (não computacionais) das vizinhanças.

C. H. Bennett, Notes on Landauer´s principle, reversible computation, and Maxwell´s demon, Studies Hist. Phil. Modern Physics 34, 501, 2003

The physics of Maxwell´s demon and information,
K. Maruyama, F. Nori, and V. Vedral,
Rev. Mod. Phys. 61, 1, 2009

Mesmo hoje em dia, com todas as conquistas científicas,
o demônio de Maxwell continua sendo um animal incrível ….
...... atualmente o demônio é quântico !!!! ....

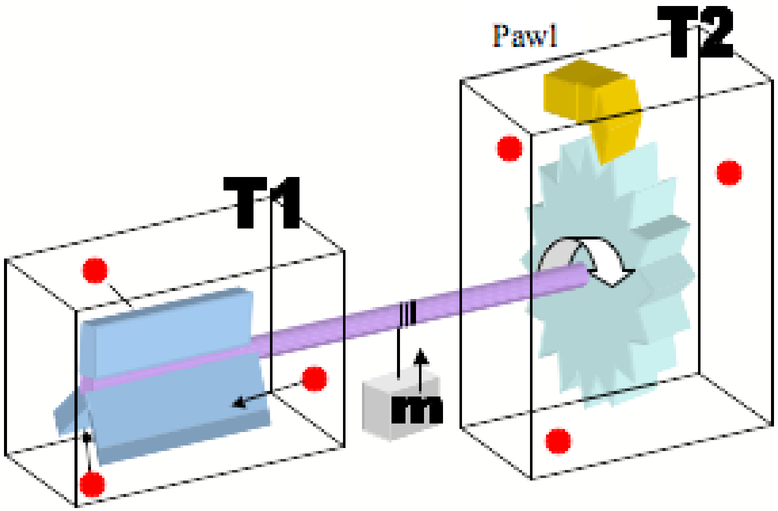
Motores moleculares



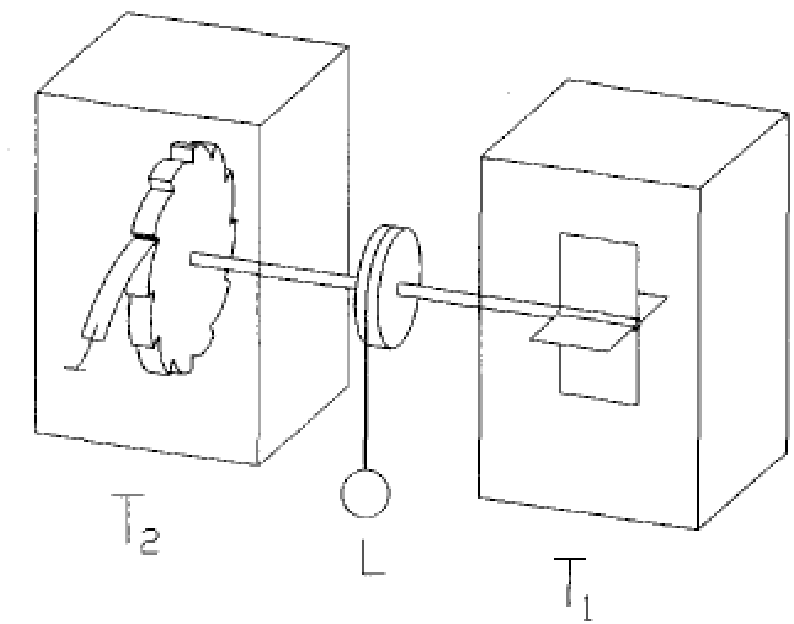
“rachet and pawl engine” –
ou motor de “roda dentada e catraca”

R. P. Feynman
(Feynman Lectures, vol.1, cap. 46)

início: $T_1 = T_2$



detalhes, sutilezas, correções:
J. Parrondo, Am. J. Phys. 64, 1125 (1996)



... pelo menos, deve dar para levantar uma pulga .....

Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 36, n. 3, 3302 (2014)
www.sbfisica.org.br

O demônio de Maxwell e os motores moleculares

(The Maxwell demon and the molecular motors)

Carla Goldman

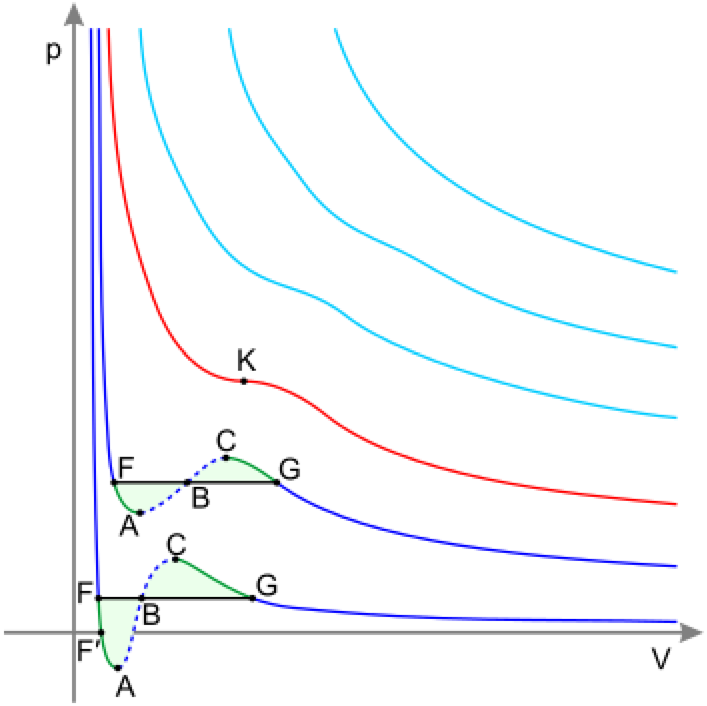
O transporte ativo nas células é efetuado por certas proteínas, ou motores moleculares como são conhecidas na literatura, capazes de realizar trabalho mecânico em um meio onde predominam forças viscosas.

de volta à lei de Boyle ...

como ir além da equação dos gases perfeitos?

como estabelecer uma equação de estado que explique o surgimento de fases (líquida e gasosa) de um fluido real?

Thomas Andrews (1813 – 1885) – isotermas do ácido carbônico (liquefação dos gases)



Como explicar o plateau (singularidade) nas isotermas perto do ponto crítico??

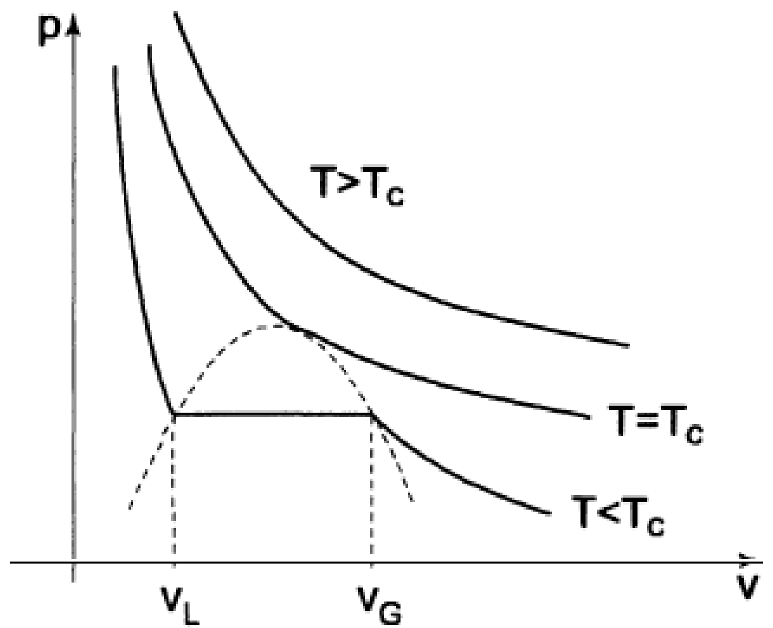
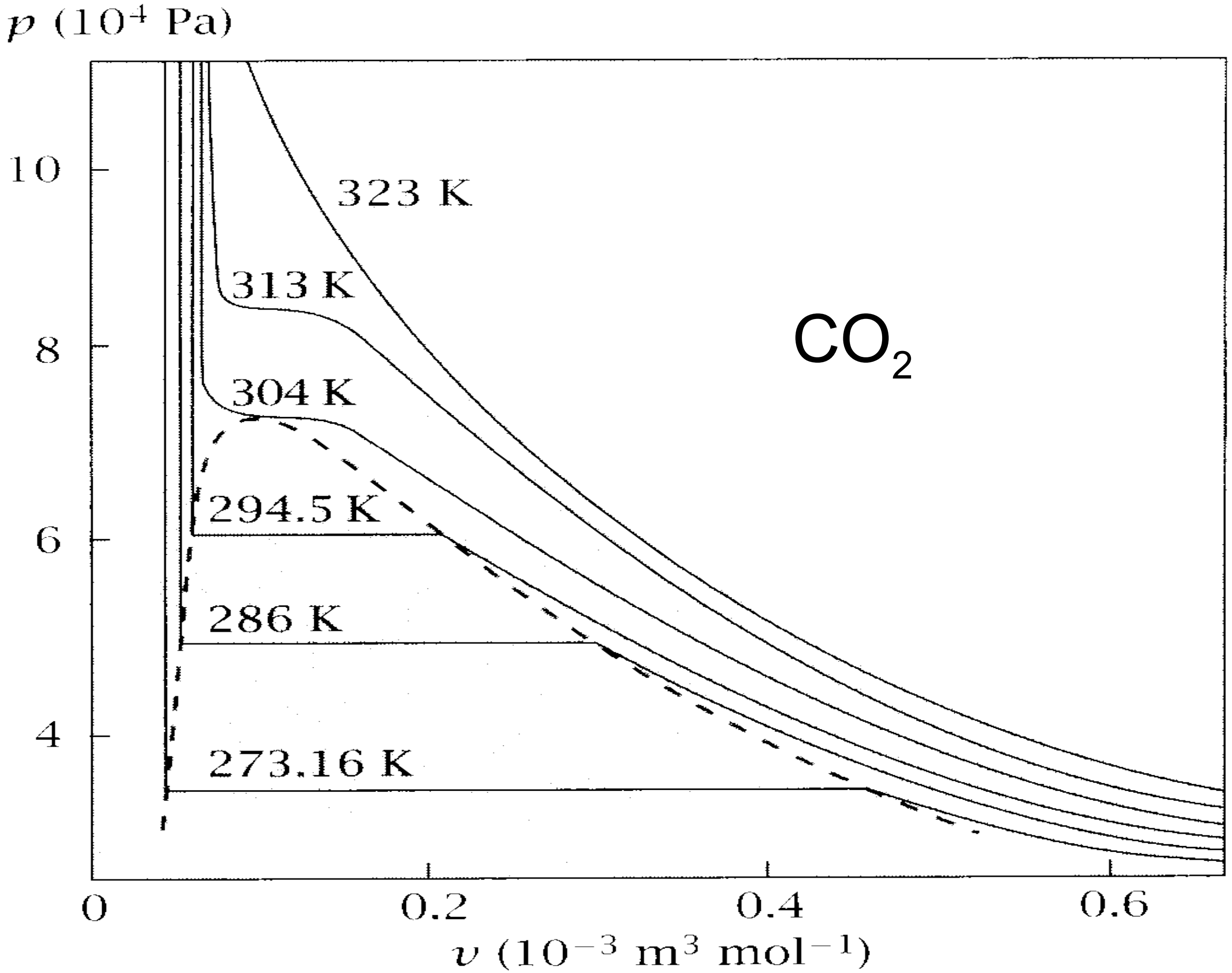


FIGURE 12.2. Isotherms for a simple fluid in the neighborhood of the critical point. The plateau indicates the coexistence between two distinct phases, with specific volumes v_L and v_G.



p (10⁴ Pa)
10
8
6
4
323 K
313 K
304 K
294.5 K
286 K
273.16 K
CO2
0
0.2
0.4
0.6
v (10⁻³ m³ mol⁻¹)

XVIII. The Bakerian Lecture.—*On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter.*

By Thomas Andrews, *M.D., F.R.S., Vice-President of Queen's College, Belfast.*

Phil. Trans. Roy. Soc. 159, 575-590 (1869)

Received June 14,—Read June 17, 1869.

Tese de van der Waals, Leiden, 1873
"Sobre a continuidade dos estados líquido e gasoso da matéria"

- Lei de Boyle:

$$pv = RT$$

para uma dada temperatura, a pressão em função do volume específico ($v = V/n = 1/\rho$) é uma curva lisa (que não poderia explicar as isotermas de Andrews).

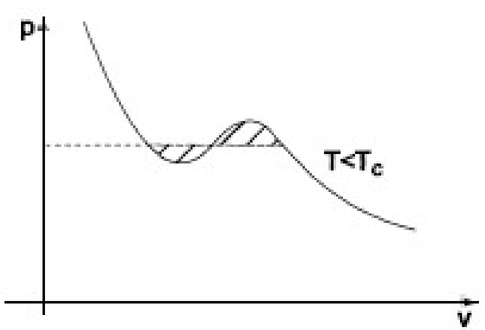
- Teoria de van de Waals – correções no volume e na pressão:

$$v \Longrightarrow v - b \quad \Longrightarrow \quad p\,(v-b) = RT$$

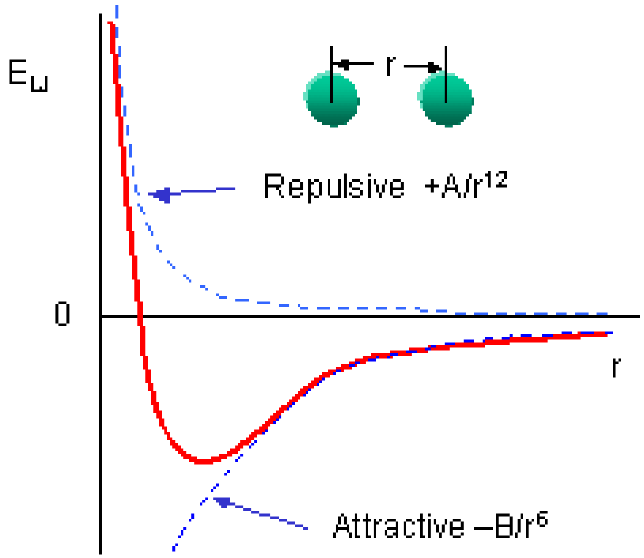
$$p = \frac{RT}{v-b} \quad \Longrightarrow \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

- Equação de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$



$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$$



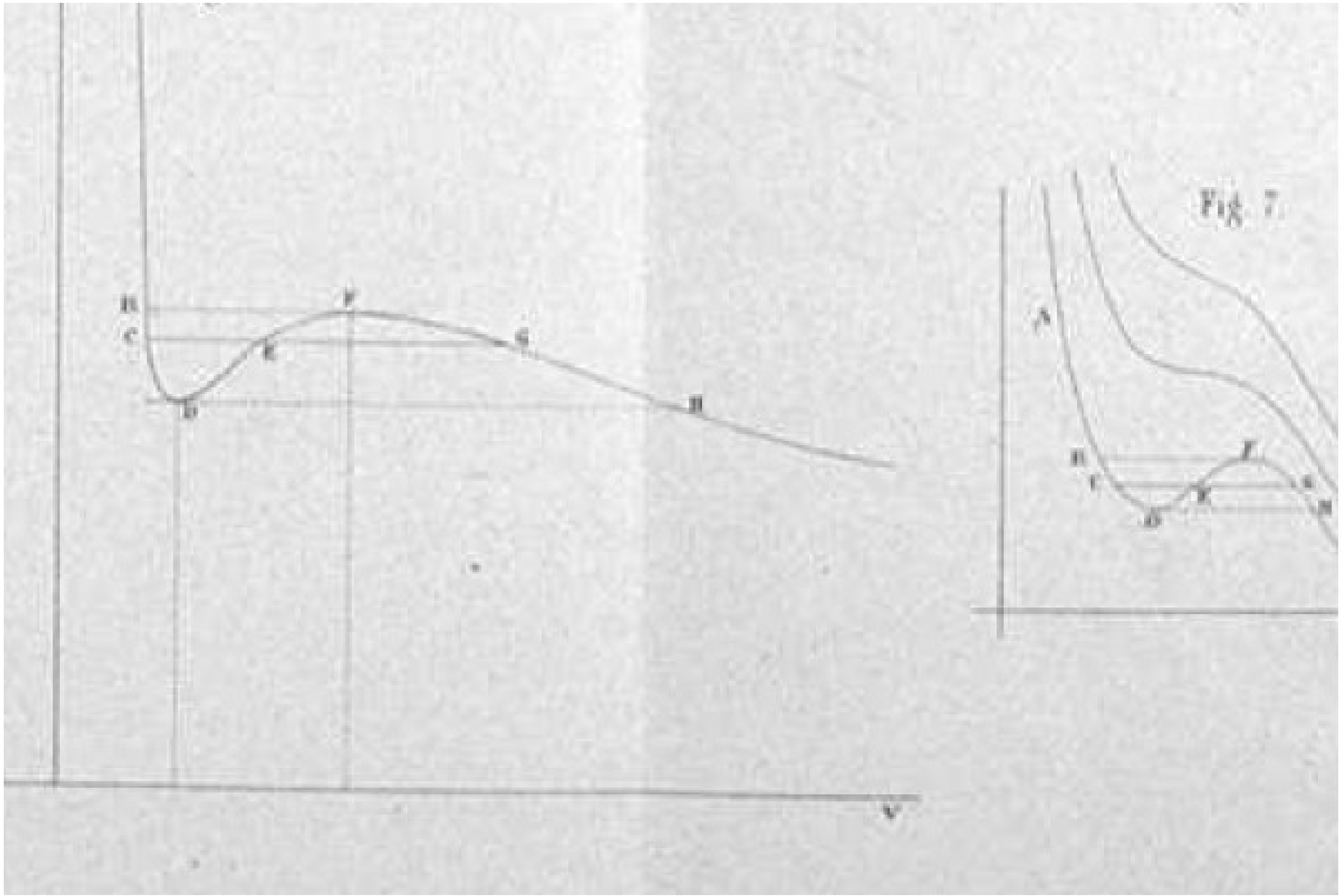
Potencial de Lennard-Jones

Science 220, 788, 1983

Van der Waals Picture of Liquids, Solids, and Phase Transformations

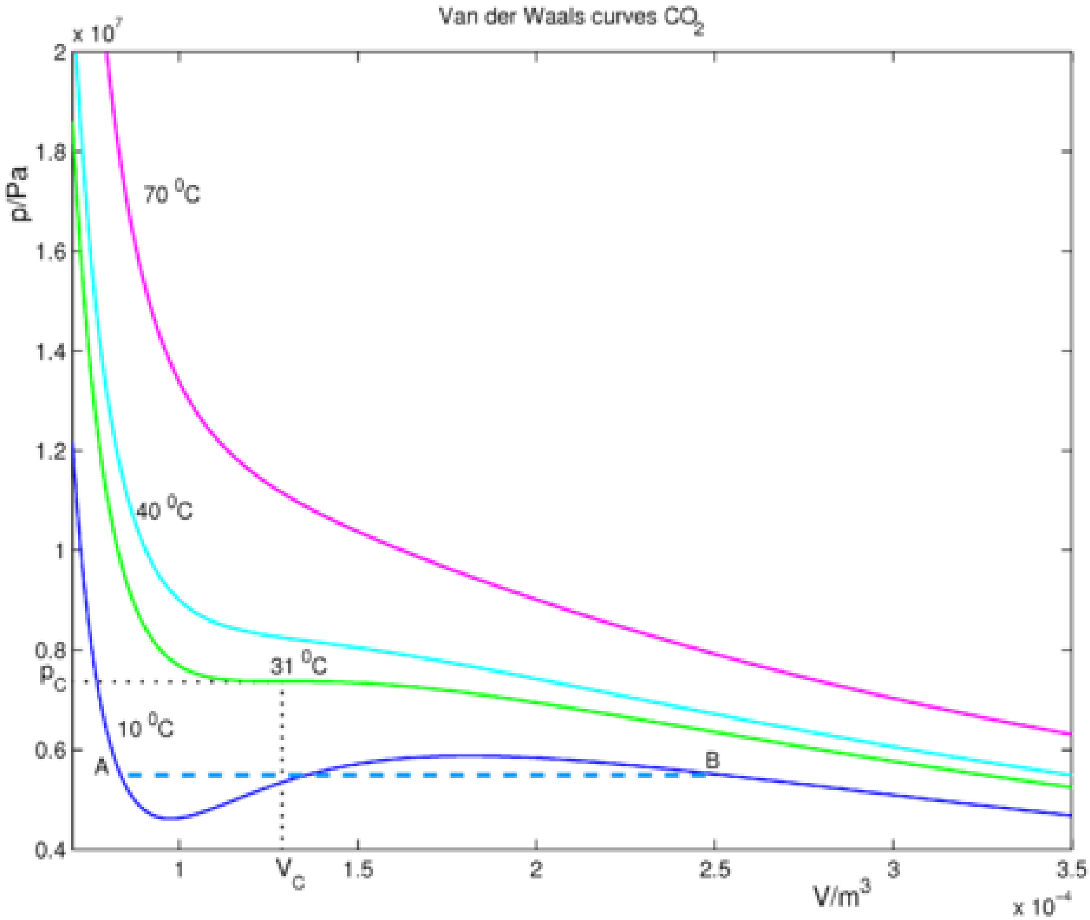
David Chandler, John D. Weeks, Hans C. Andersen

A remarkable revival of the van der Waals picture of liquids occurred during the past two decades. This renaissance was spurred by the discovery (*1*) from computer simulations that a system of hard spheres (impenetrable "billiard liquids. But the range of utility of the van der Waals picture is far broader than this limited application might suggest. Its validity and usefulness have been documented in numerous studies extending from computer simulations of condensed



Diagramas desenhados pelo próprio van der Waals ....

James Clerk Maxwell em Nature: ... não há dúvidas de que van der Waals já pertence ao círculo dos mais importantes nomes da ciência molecular …



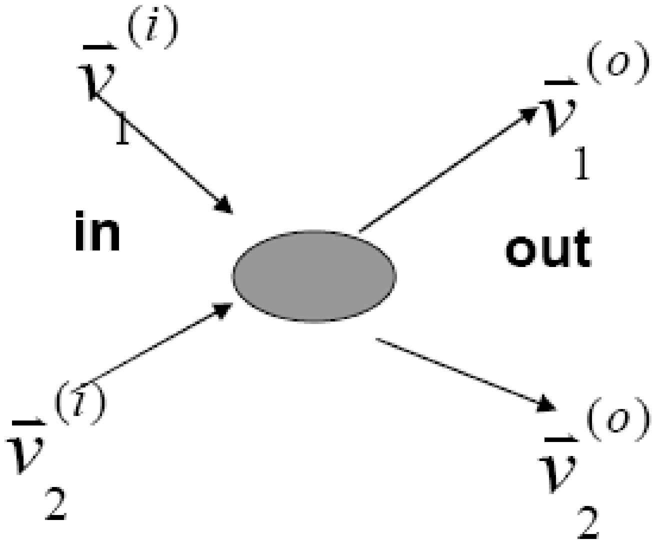
Equações de van der Waals - parâmetros para o dióxido de carbono, CO_2

J. D. van der Waals ganhou o prêmio Nobel de 1910 ...

trecho inicial da sua “Nobel Lecture” em 12/10/1910

“… o meu maior incentivo, logo depois de terminada a universidade, foi a leitura de um tratado de Clausius (1857) **sobre a natureza do movimento que nós chamamos calor**. Nesse tratado, que agora é ensinado em todas escolas de nível médio da Holanda, Clausius mostrou que a lei de Boyle pode ser facilmente deduzida supondo que um gás seja constituído por pequenos pontos materiais em movimento, com velocidade da ordem de grandeza da velocidade do som, e que aumenta com a raiz quadrada da temperatura absoluta. Logo depois se percebeu que o valor quadrático médio das velocidades é que depende da temperatura. Maxwell argumentou que há uma lei de distribuição das velocidades, conhecida atualmente como lei de Maxwell, que mais tarde foi obtida corretamente por Boltzmann ….”

A história continua com
Ludwig Boltzmann, em Viena, por volta de 1872



$$\frac{\partial}{\partial t} f\left(\overrightarrow{v}_1, t\right) = \widehat{O} f\left(\overrightarrow{v_1}, t\right)$$

- conservação de momento e de energia cinética

$$\frac{\partial}{\partial t} f\left(\overrightarrow{v}_1, t\right) = \pi a^2 \int d^3\overrightarrow{v}_2 \left|\overrightarrow{v}_2 - \overrightarrow{v}_1\right| \left\{f\left(\overrightarrow{v}_1, t\right) f\left(\overrightarrow{v}_2, t\right) - f\left(\overrightarrow{v}'_1, t\right) f\left(\overrightarrow{v}'_2, t\right)\right\}$$

- equilíbrio

$$\frac{\partial}{\partial t} f\left(\overrightarrow{v}_1, t\right) = 0 \implies f_o\left(\overrightarrow{v}_1\right)\, f_o\left(\overrightarrow{v}_2\right) = f_o\left(\overrightarrow{v}'_1\right)\, f_o\left(\overrightarrow{v}'_2\right)$$

ou

$$\ln f_o\left(\overrightarrow{v}_1\right) + \ln f_o\left(\overrightarrow{v}_2\right) = \ln\ f_o\left(\overrightarrow{v}'_1\right) + \ln\ f_o\left(\overrightarrow{v}'_2\right)$$

$$\ln\ f_o\left(\overrightarrow{v}_1\right) = A + B\,\overrightarrow{v}_1 + C\,\overrightarrow{v}_1^2 \quad \implies \quad \text{distribuição de Maxwell}$$

- teorema H

$$H(t) = \int d^3\overrightarrow{v}\ f\left(\overrightarrow{v}, t\right) \ln\ f\left(\overrightarrow{v}, t\right)$$

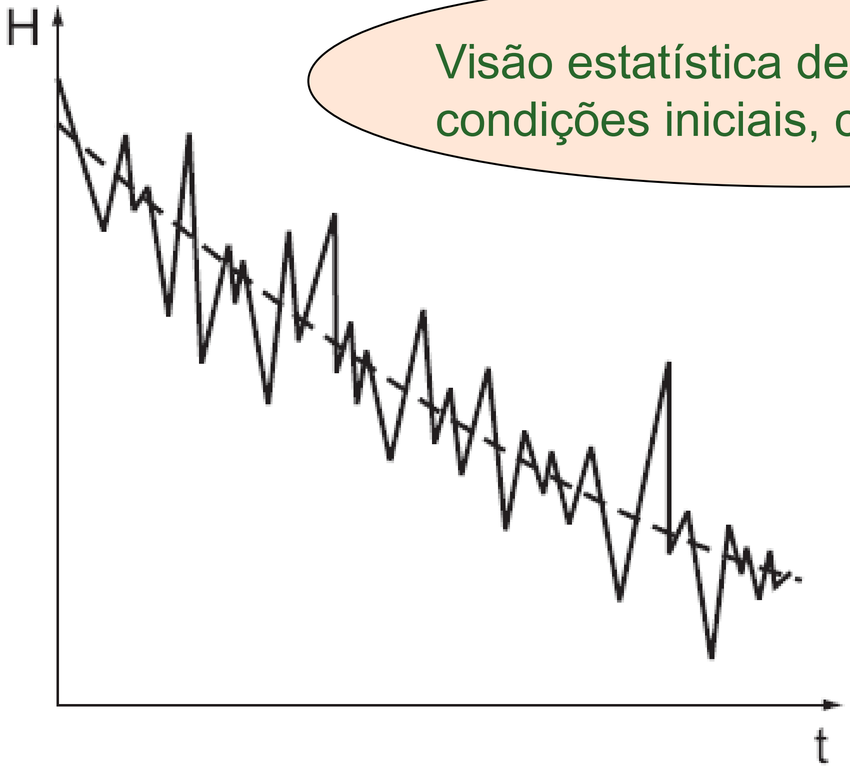
com

$$\frac{d}{dt} H(t) \leq 0$$

$$\frac{d}{dt} H(t) = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \text{distribuição de Maxwell}$$

-Como seria a forma da função H?

-Como explicar os paradoxos da irreversibilidade (leis da mecânica são reversíveis) e da recorrrência (teorema de Poincaré)??



Visão estatística de Boltzmann...
condições iniciais, caos molecular...


S = k. log W
LVDWIG
BOLTZMANN
BOLTZMANN
ARTHUR
BOLTZMANN
LVDWIG
BOLTZMANN
BOLTZMANN