Mecânica Estatística

Descrição estatística de sistemas físicos

Ensembles de Gibbs

Prof. Márcio Sampaio Gomes Filho

UFABC

Observação

- Esses slides são um complemento à aula ministrada em sala;
- Explicações/desenvolvimentos serão feitas no quadro.
- Caso não tenha assistido à aula em sala, fique atento, pois o conteúdo completo não está disponível apenas nos slides.

Informação

- Página do curso: `https://marciosampaio.github.io/mec-estatistica-2025.3.html`

Entropia

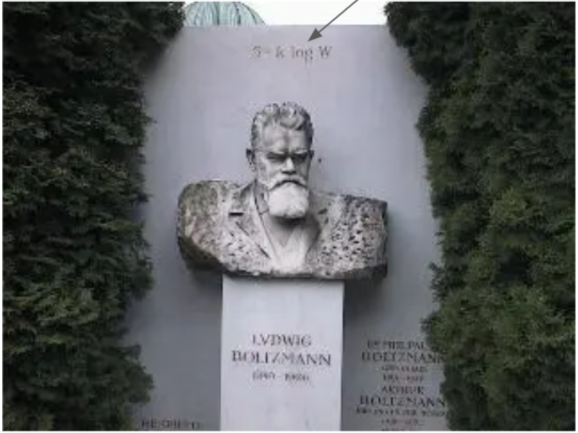
Visão macroscópica

- Formulada por Rudolf Clausius (1850's)
  - Máquinas térmicas de Carnot (1824)
  - Definição da entropia como uma função de estado.
  - Segunda lei da termodinâmica $\longmapsto$ Variação de entropia ($\Delta S \geq 0$)

Contextualização

Entropia de Boltzmann (1877)

$$S = k_B \ln W$$



Entropia de Boltzmann (1877)

- O **primeiro postulado** da mecânica estatística de equilíbrio estabelece que todos os estados microscópicos de um sistema fechado, como energia fixa, são igualmente prováveis, definindo o **ensemble microcânonico**.

Entropia de Boltzmann (1877)

- O **segundo postulado** é a definição de entropia S, dada pelo logaritmo do número de microestados acessíveis ao sistema:

$$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N), \tag{1}$$

onde $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$J/K é a constante de Boltzmann.

- $W(E, V, N)$: número de **microestados acessíveis** (mutiplicidade) para um dado macroestado.

Entropia de Boltzmann (1877)

Interpretação estatística da entropia

- Exemplo (analogia): **Lançamento de dados**
- Microestado: uma possível configuração dos dados.
- Macroestado: a soma do número dos dados.

Interpretação estatística da entropia

Dois dados

- Apenas 1 microestado leva ao macroestado "2"

Entropia de Boltzmann (1877)

Dois dados

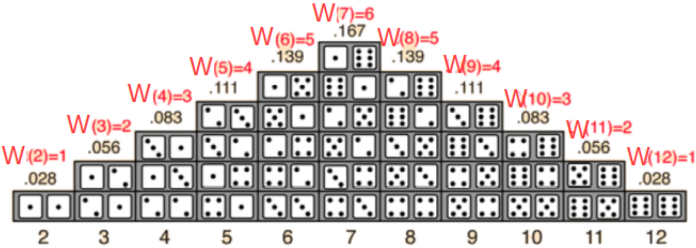
- 6 microestados diferentes levam ao macroestado “7”

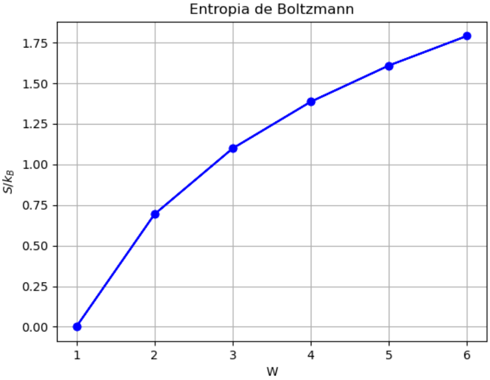
Entropia de Boltzmann (1877)

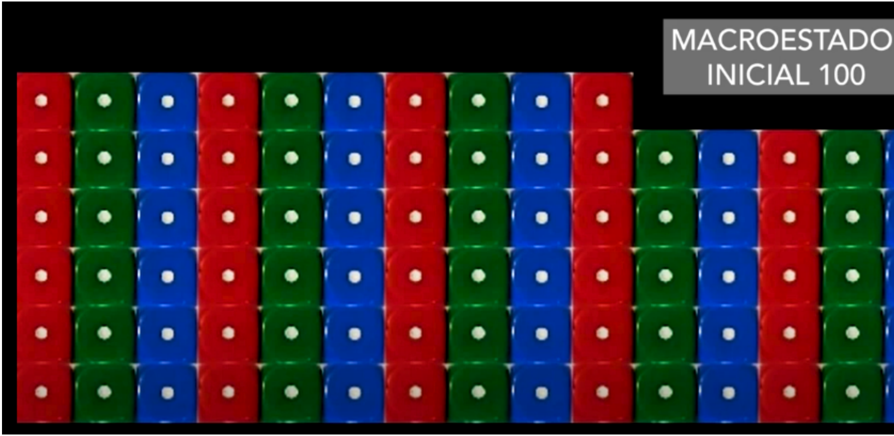
Dois dados

Macroestado	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Número de Microestados	1	2	3	4	5	6	5	4	3	2	1

- Microestados Ordenados $\mapsto$ Baixa probabilidade
- Microestados Desordenados $\mapsto$ Alta probabilidade


W(2)=1
.028
W(3)=2
.056
W(4)=3
.083
W(5)=4
.111
W(6)=5
.139
W(7)=6
.167
W(8)=5
.139
W(9)=4
.111
W(10)=3
.083
W(11)=2
.056
W(12)=1
.028
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12


Entropia de Boltzmann
S/k_B
W
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
1.25
1.50
1.75
1
2
3
4
5
6


MACROESTADO
INICIAL 100

Entropia de Boltzmann (1877)

- "Em qualquer sistema termodinâmico, o **estado macroscópico mais provável** é aquele com o maior número de estados microscópicos correspondentes, que é também o estado macroscópico com a **maior entropia**".

$$S = k_B \ln W$$

,

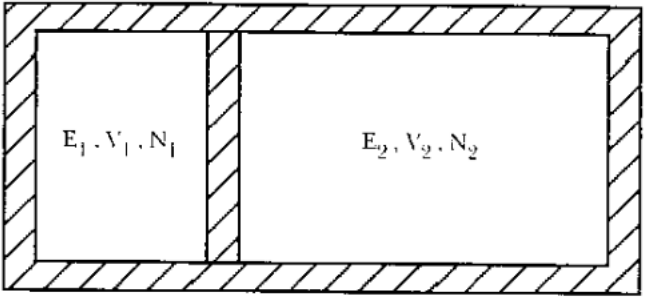
Entropia de Boltzmann (1877)

- Variação de entropia:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} = k_B \ln W_{\text{final}} - k_B \ln W_{\text{inicial}} = k_B \ln \left(\frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{inicial}}} \right).$$

Equilíbrio termodinâmico

- Adiábatica $\mapsto$ diatérmica: $E_1 + E_2 = E_0$ (constante)
- Fixa $\mapsto$ móvel: $V_1 + V_2 = V_0$ (constante)
- Impermeável $\mapsto$ permeável: $N_1 + N_2 = N_0$ (constante)



- Aulas passadas: $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$

Equilíbrio térmico

$$\frac{\partial \ln P(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln W_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln W_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial E_2} = 0$$

$$\longmapsto T_1 = T_2.$$

- Aulas passadas: $dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$

Equilíbrio térmico

$$\frac{\partial \ln P(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln W_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln W_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial E_2} = 0$$

$$\longmapsto T_1 = T_2.$$

Equilíbrio mecânico

$$\frac{\partial \ln P(E_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} = \frac{\partial \ln W_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} - \frac{\partial \ln W_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial V_2} = 0$$

$$\longmapsto \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

❖ Aulas passadas: $dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$

Equilíbrio térmico

$$\frac{\partial \ln P(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln W_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln W_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial E_2} = 0$$

$$\longmapsto T_1 = T_2.$$

Equilíbrio mecânico

$$\frac{\partial \ln P(E_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} = \frac{\partial \ln W_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} - \frac{\partial \ln W_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial V_2} = 0$$

$$\longmapsto \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

Equilíbrio químico

$$\frac{\partial \ln P(E_1, V_1, N_1)}{\partial N_1} = \frac{\partial \ln W_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial N_1} - \frac{\partial \ln W_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial N_2} = 0$$