

Mecânica Estatística

Descrição estatística de sistemas físicos
Ensembles de Gibbs

Prof. Márcio Sampaio Gomes Filho



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

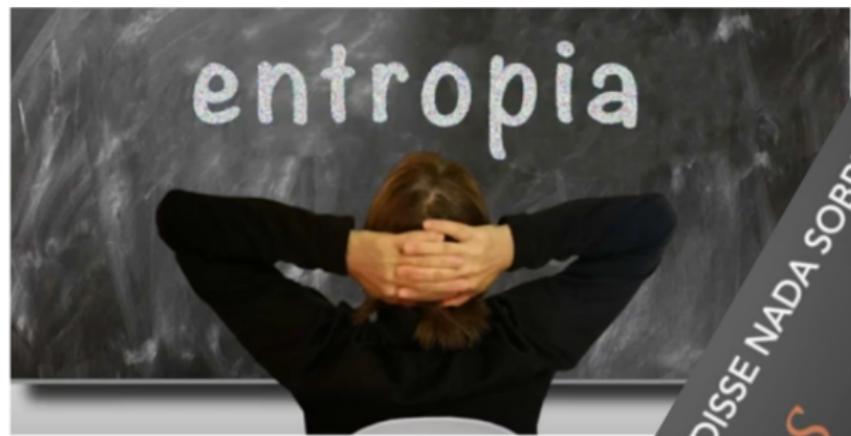
- ❖ Página do curso: [https://marciosampaio.github.io/
mec-estatistica-2025.3.html](https://marciosampaio.github.io/mec-estatistica-2025.3.html)

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 \longrightarrow Variação de entropia ($\Delta S \geq 0$)

Contextualização



MAS NÃO DISSE NADA SOBRE
S



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 microcânônico**.

Entropia de Boltzmann (1877)

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

$$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N), \quad (1)$$

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

- ❖ $W(E, V, N)$: número de **microestados acessíveis** (multiplicidade) 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”

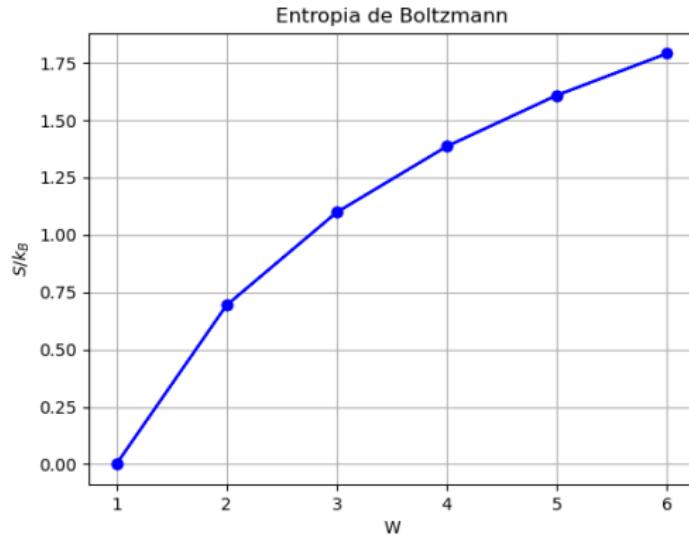
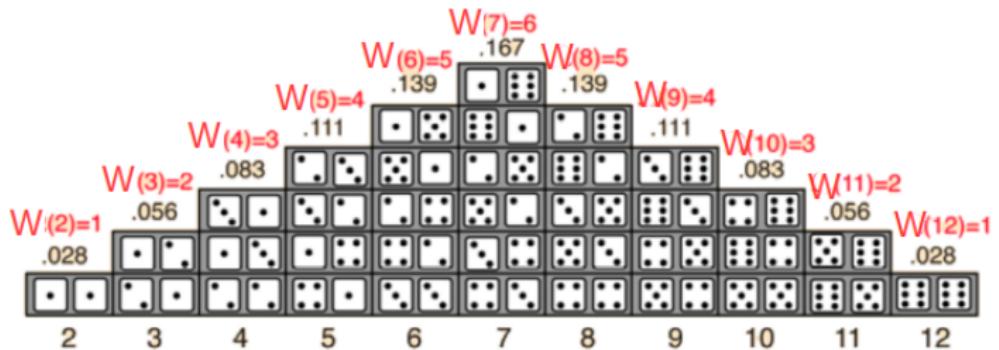


Entropia de Boltzmann (1877)

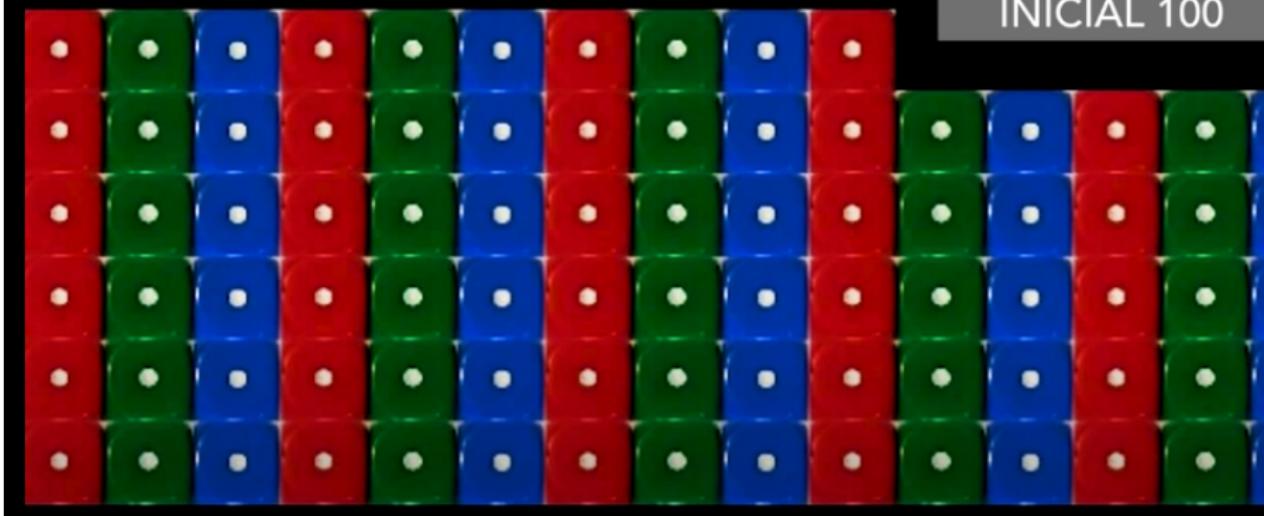
Dois dados

| 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 \rightarrow Baixa probabilidade
- ❖ Microestados Desordenados \rightarrow Alta probabilidade



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**”.

$$S = k_B \ln W$$

,

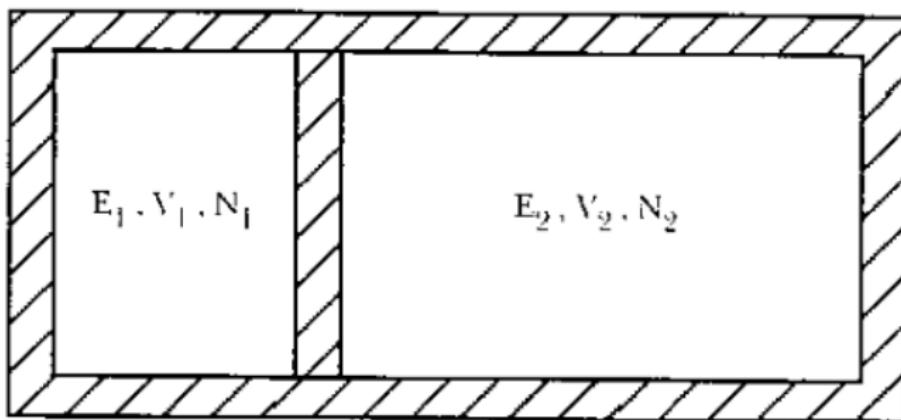
Entropia de Boltzmann (1877)

- ❖ 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 \leftrightarrow diatérmica: $E_1 + E_2 = E_0$ (constante)
- ❖ Fixa \leftrightarrow móvel: $V_1 + V_2 = V_0$ (constante)
- ❖ Impermeável \leftrightarrow 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

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

$$\mapsto T_1 = T_2.$$

Equilíbrio mecânico

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

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

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

Equilíbrio térmico

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

$$\mapsto T_1 = T_2.$$

Equilíbrio mecânico

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

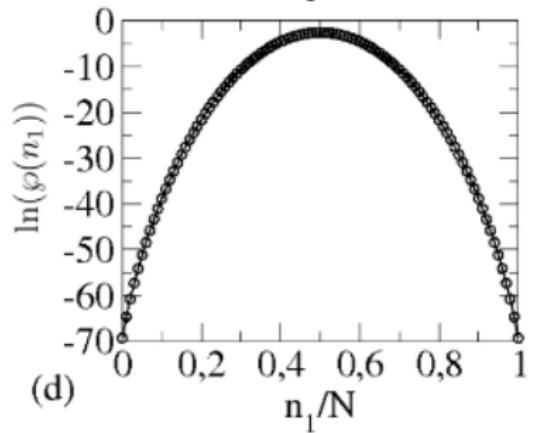
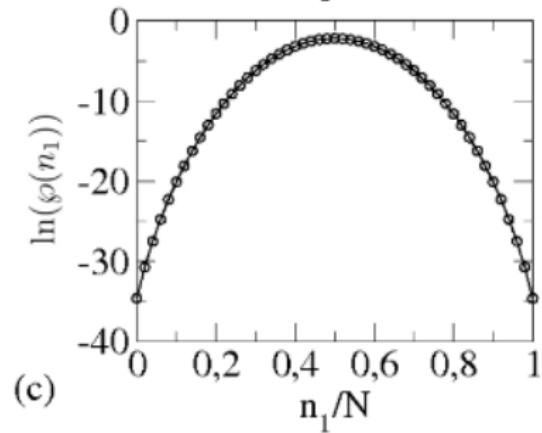
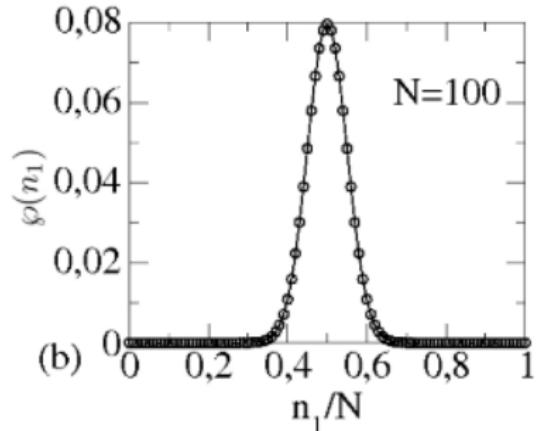
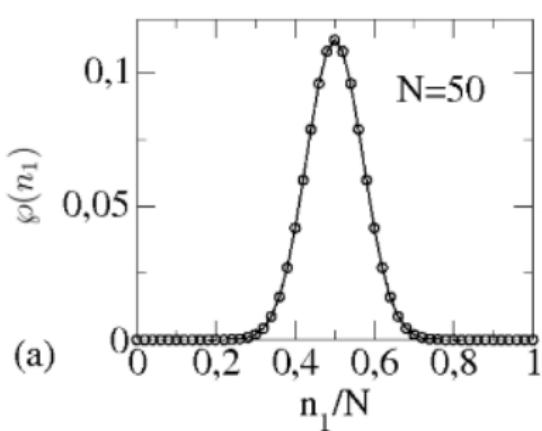
$$\mapsto \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

Equilíbrio químico

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

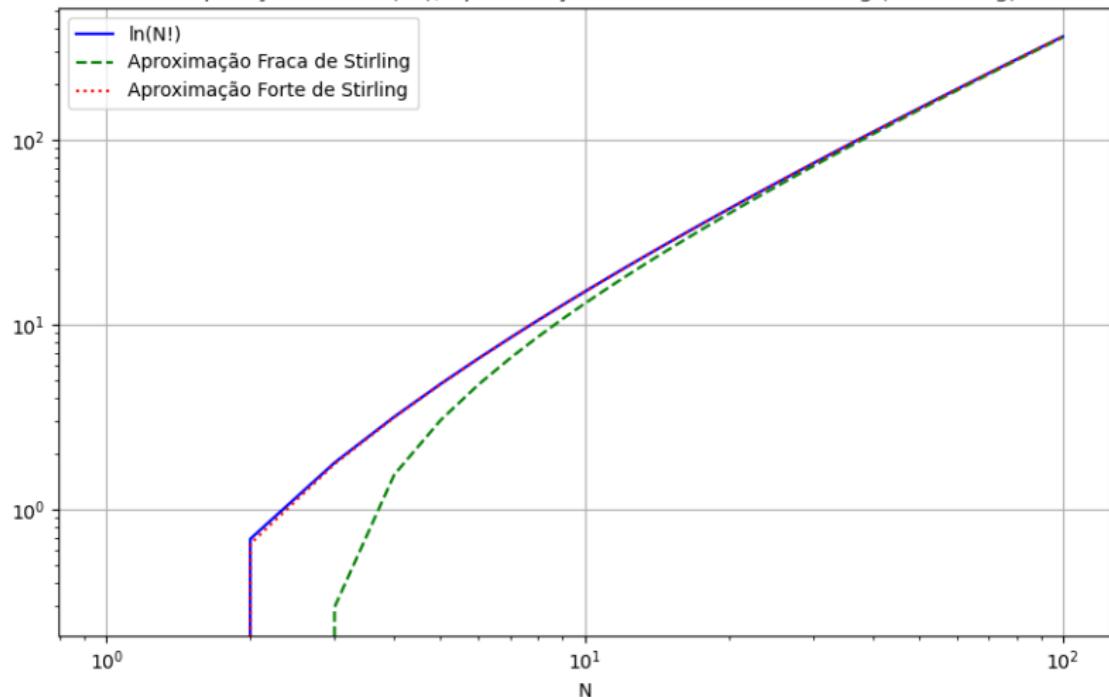
$$\mapsto \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}.$$

| n_1 | $n_1!$ | $\ln(n_1!)$ | n_1 | $n_1!$ | $\ln(n_1!)$ |
|-------|---------------------------|-------------|-------|------------------------------|-------------|
| 0 | 1 | 0 | 980 | $4,871938 \times 10^{2.507}$ | 5.774,165 |
| 1 | 1 | 0 | 981 | $4,779371 \times 10^{2.510}$ | 5.781,053 |
| 2 | 2 | 0,6931472 | 982 | $4,693343 \times 10^{2.513}$ | 5.787,942 |
| 3 | 6 | 1,791759 | 983 | $4,613556 \times 10^{2.516}$ | 5.794,833 |
| 4 | 24 | 3,178054 | 984 | $4,539739 \times 10^{2.519}$ | 5.801,725 |
| 5 | 120 | 4,787492 | 985 | $4,471643 \times 10^{2.522}$ | 5.808,617 |
| 6 | 720 | 6,579251 | 986 | $4,409040 \times 10^{2.525}$ | 5.815,511 |
| 7 | 5.040 | 8,525162 | 987 | $4,351722 \times 10^{2.528}$ | 5.822,406 |
| 8 | 40.320 | 10,60460 | 988 | $4,299502 \times 10^{2.531}$ | 5.829,301 |
| 9 | 362.880 | 12,80183 | 989 | $4,252207 \times 10^{2.534}$ | 5.836,198 |
| 10 | 3.628.800 | 15,10441 | 990 | $4,209685 \times 10^{2.537}$ | 5.843,096 |
| 50 | $3,41409 \times 10^{64}$ | 148,4778 | 991 | $4,171798 \times 10^{2.540}$ | 5.849,995 |
| 51 | $1,551118 \times 10^{66}$ | 152,4096 | 992 | $4,138423 \times 10^{2.543}$ | 5.856,894 |
| 52 | $8,065817 \times 10^{67}$ | 156,3608 | 993 | $4,109455 \times 10^{2.546}$ | 5.863,795 |



Aproximação de Stirling

Comparação entre $\ln(N!)$, Aproximação Fraca e Forte de Stirling (Escala Log)



Função $\Gamma(n)$

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{n-1} dt \quad (2)$$

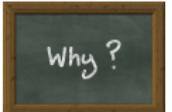
- ❖ $\Gamma(1) = 0!$
- ❖ $\Gamma(2) = 1!$
- ❖ $\Gamma(3) = 2!$
- ❖ $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$
- ❖ $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$



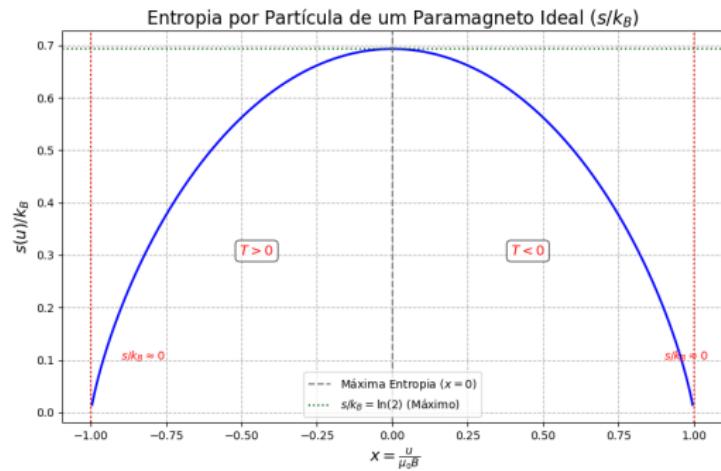
Paramagneto ideal

no

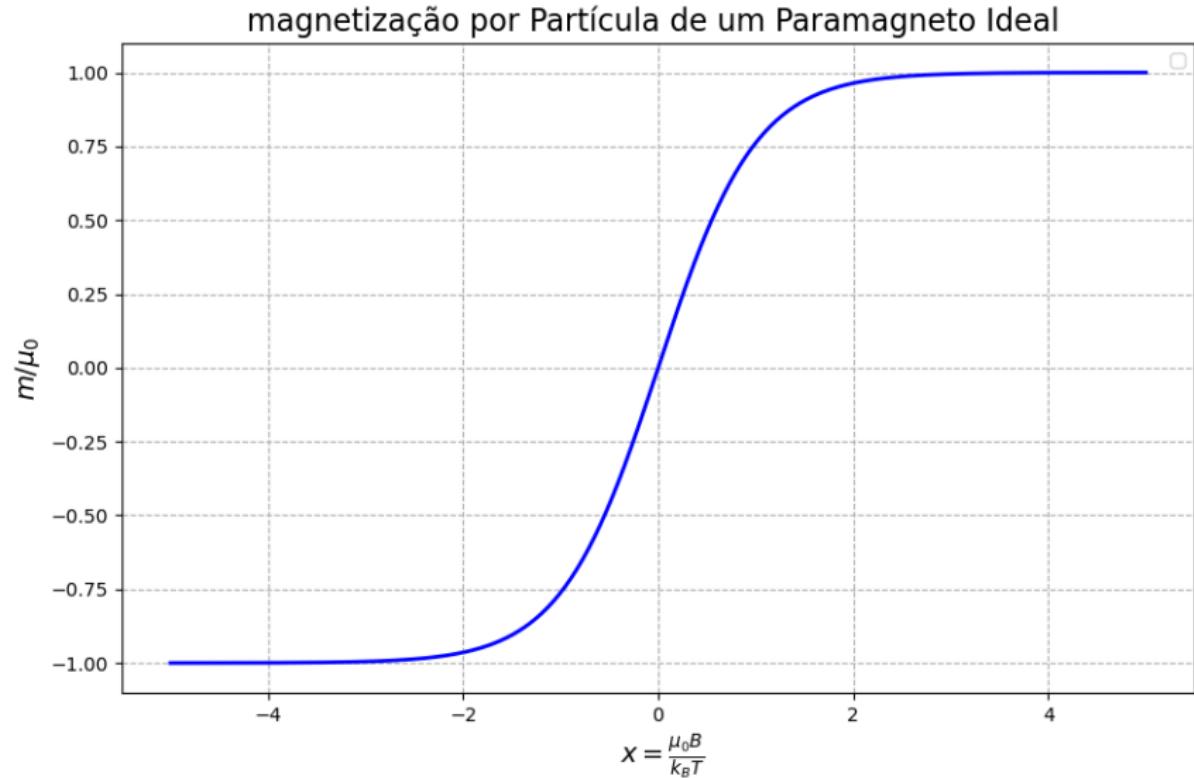
ensemble microcânônico



Paramagneto ideal



Paramagneto ideal



Paramagneto ideal

CURIE LAW PLOTS

