

# Física do calor

F.S. Navarra

navarra@if.usp.br

[edisciplinas.if.usp.br](http://edisciplinas.if.usp.br)

# Capítulo 12

## Noções de Mecânica Estatística



# Entropia e estatística

Definição:  $dS = \frac{dQ}{T}$

Para um sistema isolado:  $\Delta S \geq 0$

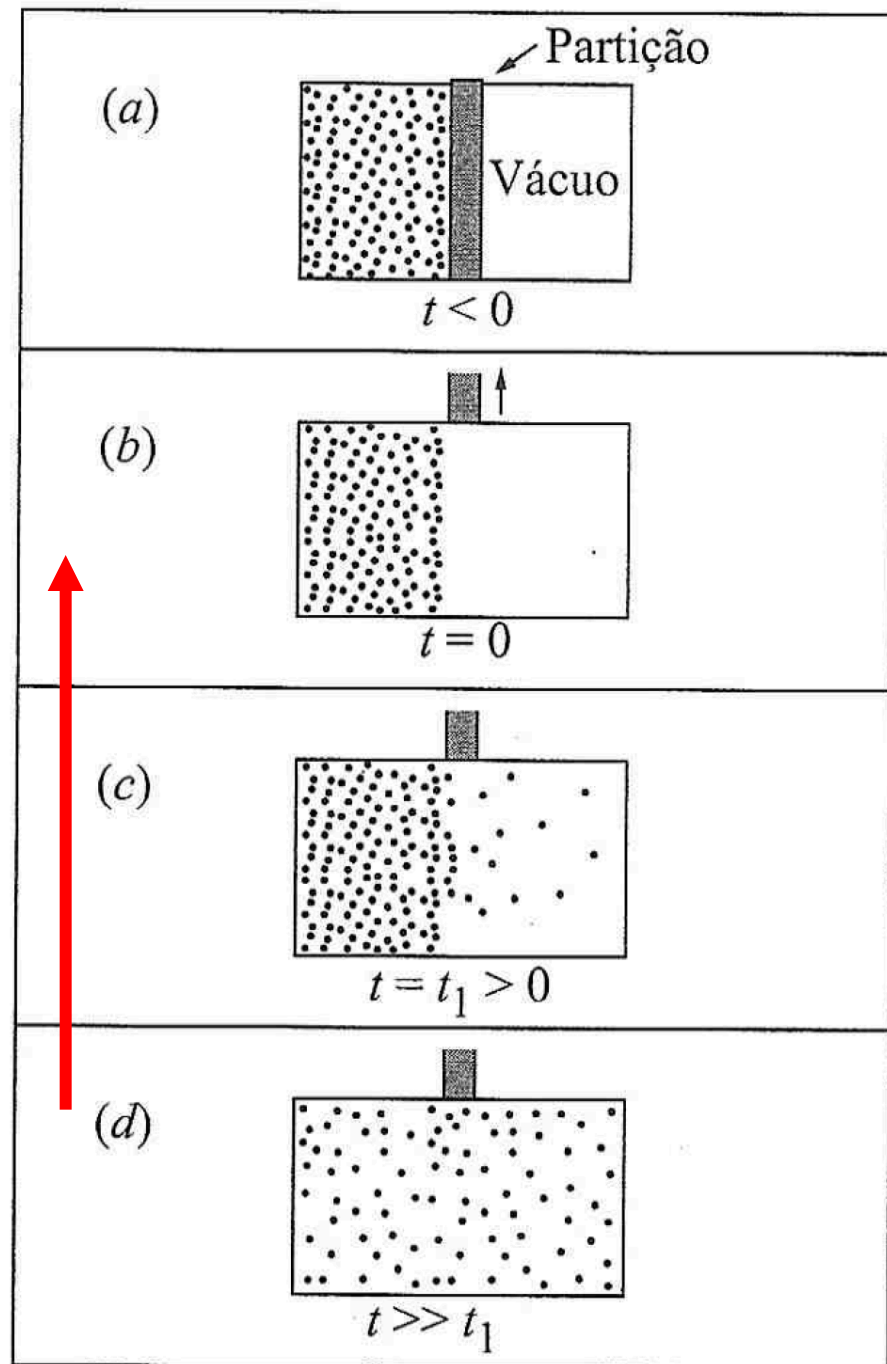
Para um processo irreversível a entropia aumenta !

O que isto significa numa visão microscópica ?

Processo irreversível:  
visão microscópica

A probabilidade do sistema  
ir espontaneamente de  
d para b é desprezível

Como calcular  
esta probabilidade?



Vemos aparecer assim a idéia de que a 2.<sup>a</sup> lei da termodinâmica deve ser uma *lei probabilística*, de natureza diferente das leis determinísticas da mecânica clássica, por exemplo.

# Macroestados e microestados

Exemplo simples: "gás" de duas partículas

$N = 2$

Configuração	Molécula 1	Molécula 2	$n_E$	$n_D$	Nº de estados	Probabilidade
(A)	E	E	2	0	1	1/4
(B)	E	D	1	1	2	1/2
(C)	D	E	1	1	2	1/2
(D)	D	D	0	2	1	1/4
Totais					4	1

B e C são dois microestados que correspondem ao mesmo macroestado

Ele é mais provável porque pode acontecer de **mais maneiras**

# Exemplo simples: "gás" de quatro partículas

E D



## Combinação

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{N-n}$$

## Probabilidade

$$P(n_E, n_D) = \binom{N}{n_E} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$



# Exemplo simples: "gás" de quatro partículas

Molécula				$n_E$	$n_D$	Nº de estados	Probabilidade $P(n_E, n_D)$
1	2	3	4				
E	E	E	E	4	0	$1 = \binom{4}{0}$	$1/16 = (1/2)^4$
D	E	E	E	3	1	$4 = \binom{4}{1}$	$\frac{4}{16} = \frac{1}{4} = \binom{4}{1} \left(\frac{1}{2}\right)^4$
E	D	E	E				
E	E	D	E				
E	E	E	D				
D	D	E	E	2	2	$6 = \binom{4}{2}$	$\frac{6}{16} = \frac{3}{8} = \binom{4}{2} \left(\frac{1}{2}\right)^4$
D	E	D	E				
D	E	E	D				
E	D	D	E				
E	D	E	D				
E	E	D	D				
D	D	D	E	1	3	$4 = \binom{4}{3}$	$\frac{4}{16} = \frac{1}{4} = \binom{4}{3} \left(\frac{1}{2}\right)^4$
D	D	E	D				
D	E	D	D				
E	D	D	D				
D	D	D	D	0	4	$1 = \binom{4}{4}$	$1/16 = (1/2)^4$
Totais						$16 = 2^4$	1

A caracterização de um estado do gás pela sua densidade em diferentes regiões macroscópicas define um *macroestado* do gás. Nas tabelas acima, os macroestados são caracterizados pelos pares  $(n_E, n_D)$ .

A cada macroestado, podemos associar diversos *microestados* diferentes: nas tabelas, um microestado é especificado dizendo *quais* das moléculas, de 1 a  $N$ , estão em  $E$  e *quais* estão em  $D$ . Uma caracterização completa de um microestado, na mecânica clássica, seria obtida dando as posições e velocidades de todas as moléculas

Como vimos pelas tabelas, a cada macroestado corresponde em geral (para  $N$  grande) um grande número de microestados diferentes. Como associamos igual probabilidade a cada microestado, segue-se que *o macroestado mais provável de um sistema é aquele que pode ser realizado pelo maior número possível de microestados diferentes.*

Podemos ainda dizer, nesse exemplo, que o estado com todas as moléculas na metade esquerda é um estado altamente *ordenado*, que só corresponde a 1 “microestado”. ao passo que o estado com distribuição uniforme das moléculas corresponde ao *máximo de desordem*, no sentido de ter o maior número possível de realizações microscópicas distintas. É a mesma diferença entre as cartas de um baralho bem embaralhado ou ordenado em seqüências do mesmo naipe. O estado de equilíbrio termodinâmico representa a desordem máxima: a distribuição de Maxwell corresponde ao “caos molecular”.

Há um paralelismo completo entre a evolução do macroestado de um sistema no sentido da probabilidade crescente e o princípio de aumento da entropia, o que nos leva a inferir que *a entropia deve ser uma medida da probabilidade termodinâmica.*

Processo irreversível: a entropia aumenta !

Processo irreversível: o sistema vai para o macroestado com o maior número de microestados

Entropia é uma função do número de microestados  $W$

Que função ?

A entropia é aditiva !

Quando unimos dois sistemas ( 1 e 2) a entropia final é

$$S = S_1 + S_2$$

O número de microestados é multiplicativo !

Quando unimos dois sistemas ( 1 e 2)  $W$  final é

$$W = W_1 \cdot W_2$$

$$S = k \ln W$$

Boltzmann

## Problemas

2. Considere um gás hipotético para o qual a função  $F(v)$  de distribuição de velocidades [definida na Seção 12.2(d)] tivesse a forma indicada na Fig. P.1. Calcule em função de  $v_0$ : (a) A constante de normalização  $A$  (fig.). (b) Os valores de  $\langle v \rangle$ ,  $v_p$  e  $v_{qm}$  para esta distribuição.

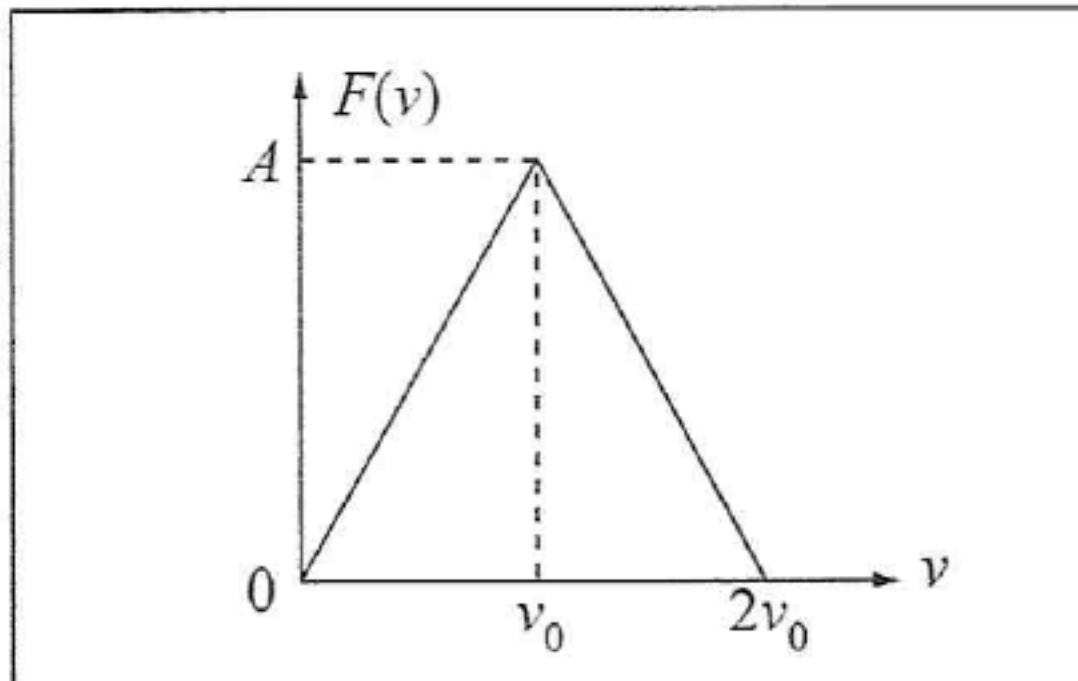
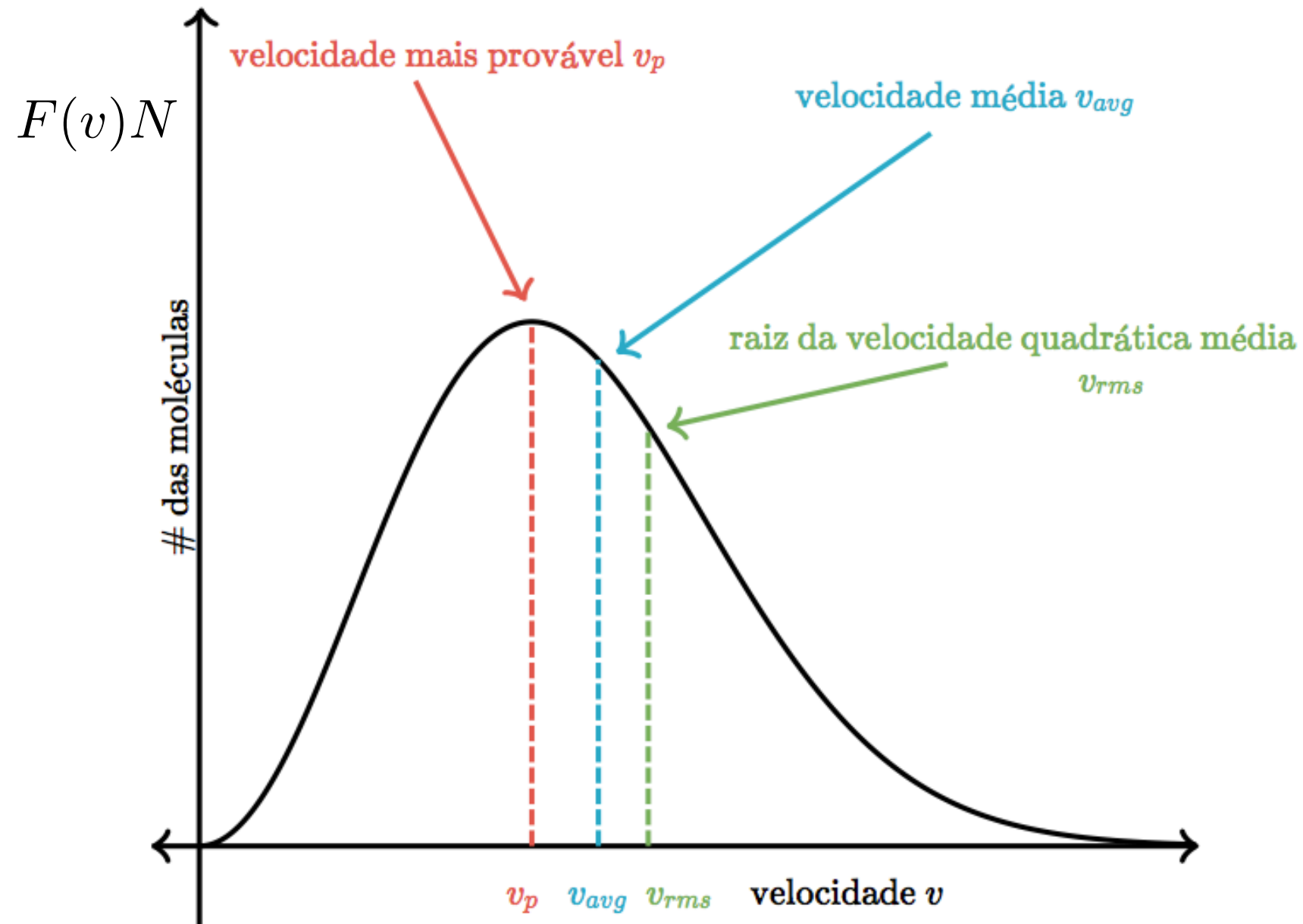


Figura P.1



# Fim







We shall not cease from exploration  
And the end of all our exploring  
Will be to arrive where we started  
And know the place for the first time.

T.S. Eliot, Little Gidding, Four Quartets