

Leis macroscópicas emergindo do coletivo; noções de entropia.

Sandro Vitenti

O Problema Fundamental: A Impossibilidade de Acompanhar Tudo

Um sistema macroscópico típico (um gás, um copo d'água) contém da ordem de $N_A \approx 10^{23}$ partículas. É impossível, e praticamente inútil, resolver as equações de movimento para cada uma delas.

Surge então a questão fundamental: como leis simples e determinísticas (Leis de Newton) dão origem a comportamentos coletivos igualmente simples, mas qualitativamente diferentes (Leis da Termodinâmica)?

A resposta está em mudar nossa perspectiva: de uma descrição microscópica (trajetórias individuais) para uma estatística (propriedades médias do coletivo).

A Ideia Central: O Ensemble Microcanônico

Definição Formal

O Ensemble Microcanônico é a amostra estatisticamente representativa de todos os possíveis estados microscópicos de um sistema que:

1. Tem um número fixo de partículas (N)
2. Está confinado em um volume fixo (V)
3. Tem uma energia total isolada e fixa (E)

Postulado Fundamental

Para um sistema isolado em equilíbrio, todos os microestados compatíveis com (N, V, E) são igualmente prováveis.

Este é um postulado de “ignorância máxima”: na ausência de qualquer informação que privilegie um estado particular, atribuímos probabilidades iguais a todos os estados acessíveis.

Existe uma outra forma de expressar esse postulado: se não existe qualquer informação que privilegie um estado particular, então todos os microestados compatíveis com (N, V, E) são igualmente prováveis.

Exercícios

1. Explique em suas palavras por que não é prático resolver as equações de movimento para cada partícula em um sistema macroscópico.
2. Imagine um gás ideal isolado com N partículas e energia total E . Se você conhecer apenas N , V e E , como calcularia a probabilidade de encontrar um subconjunto de partículas em uma região específica do volume?
3. Discuta a relação entre “ignorância máxima” e a atribuição de probabilidades iguais aos microestados. Por que isso é necessário para a consistência da teoria?

A Ponte entre as Escalas: Entropia e a Emergência da Seta do Tempo

Microestado vs. Macroestado

- Microestado: Descrição completa do sistema (posições e momentos de todas as partículas).
Exemplo: $(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N)$

- Macroestado: Descrição macroscópica (medida por instrumentos).
Exemplo: Pressão (P), Volume (V), Temperatura (T), Energia (E)

Ponto central: Um único macroestado (ex: “gás à temperatura T ”) pode ser realizado por um número astronômico (Ω) de microestados diferentes.

A Definição de Entropia de Boltzmann

$$S = k_B \ln \Omega.$$

onde:

- S : Entropia do macroestado
- k_B : Constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K)
- Ω : Número de microestados compatíveis com o macroestado (N, V, E)

Interpretação física: A entropia mede o número de maneiras pelas quais um sistema pode ser organizado microscopicamente sem alterar sua aparência macroscópica. É uma medida do número de possibilidades de arranjo interno.

A Emergência da Segunda Lei

Um sistema isolado evolui naturalmente para o macroestado de maior entropia porque este é o macroestado com o maior número de microestados.

É estatisticamente extremamente improvável que o sistema espontaneamente abandone um macroestado com $\Omega \approx 10^{10^{23}}$ possibilidades e vá para um com muito menos possibilidades. A seta do tempo é, portanto, uma seta probabilística.

Visualização: Microestados vs Macroestado

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.patches import Rectangle

np.random.seed(42)

fig, ax = plt.subplots(1, 2, figsize=(12, 5))

# Macroestado
ax[0].add_patch(Rectangle((0, 0), 1, 1, fill=False, edgecolor="black", lw=2))
ax[0].set_xlim(-0.1, 1.1)
ax[0].set_ylim(-0.1, 1.1)
ax[0].set_title("Macroestado\nSistema: N partículas, Volume V, Energia E")
ax[0].text(
    0.5,
    0.5,
    "P, T, E, S",
    ha="center",
    va="center",
    fontsize=14,
    bbox=dict(facecolor="white", alpha=0.7),
)
ax[0].set_xticks([])
ax[0].set_yticks([])

# Microestados
```

```

ax[1].add_patch(Rectangle((0, 0), 1, 1, fill=False, edgecolor="black", lw=2))
ax[1].set_xlim(-0.1, 1.1)
ax[1].set_ylim(-0.1, 1.1)
ax[1].set_title("Alguns Microestados Possíveis\n(Todos com mesma Energia E)")
ax[1].set_xticks([])
ax[1].set_yticks([])

# Gerar diferentes configurações de microestados
for i in range(4):
    for j in range(4):
        x_pos = np.random.rand(6) * 0.96 + 0.02
        y_pos = np.random.rand(6) * 0.96 + 0.02
        ax[1].scatter(x_pos, y_pos, s=30, alpha=0.7)

ax[1].text(
    2.2,
    0.5,
    r"$\Omega \approx 10^{23}$ microestados" + "\n" + r"$S = k_B \ln \Omega$",
    ha="left",
    va="center",
    fontsize=12,
)

plt.tight_layout()
plt.show()

```

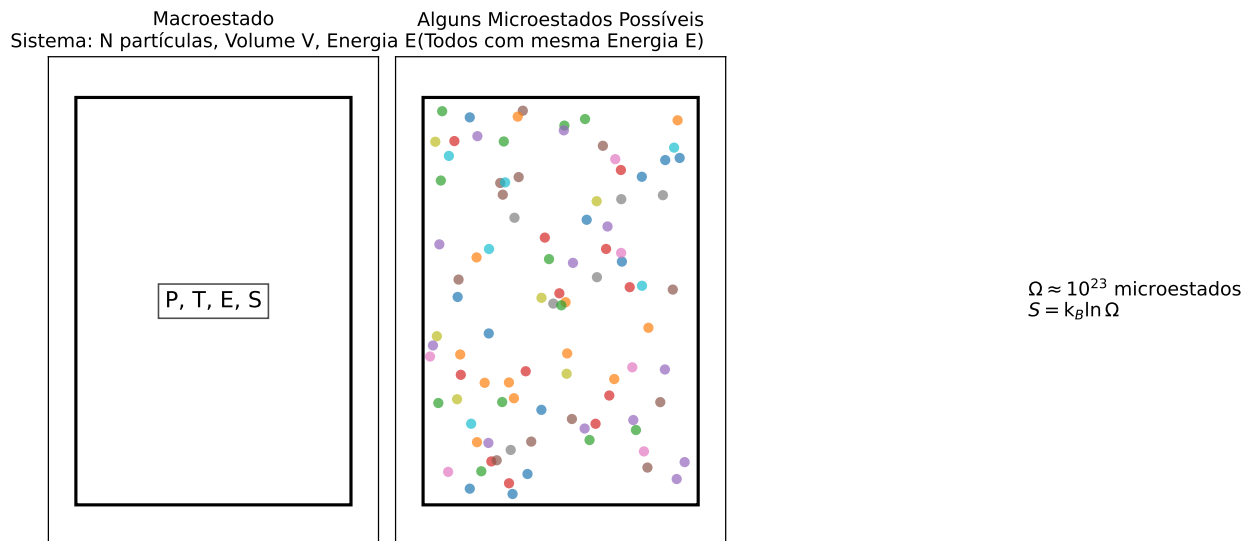


Figure 1: Ilustração conceitual da conexão entre microestados e macroestados. Um único macroestado (mesma energia E) pode ser realizado por um número enorme (Ω) de microestados diferentes.

Simulação da Expansão Livre de um Gás

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.animation import FuncAnimation
from IPython.display import HTML

```

```

# Configuração inicial
np.random.seed(42)
n_particles = 50
box_size = 2.0
initial_pos = 0.5 # Metade da caixa inicialmente ocupada

# Posições iniciais (confinadas à metade esquerda)
x_pos = np.random.rand(n_particles) * initial_pos
y_pos = np.random.rand(n_particles) * initial_pos

# Velocidades aleatórias
vx = np.random.normal(0, 0.02, n_particles)
vy = np.random.normal(0, 0.02, n_particles)

# Configuração do plot
fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 6))
ax.set_xlim(0, box_size)
ax.set_ylim(0, box_size)
ax.set_xlabel("Posição X")
ax.set_ylabel("Posição Y")
ax.set_title("Expansão Livre de um Gás: Aumento de Entropia")

# Linha divisória inicial
div_line = ax.axvline(initial_pos, color="red", linestyle="--", alpha=0.7)
particles = ax.scatter(x_pos, y_pos, s=30, alpha=0.7)

# Texto para mostrar o tempo
time_text = ax.text(0.02, 0.95, "", transform=ax.transAxes)

def update(frame):
    global x_pos, y_pos, vx, vy

    # Atualizar posições
    x_pos += vx
    y_pos += vy

    # Colisões com as paredes
    vx[x_pos <= 0] = np.abs(vx[x_pos <= 0])
    vx[x_pos >= box_size] = -np.abs(vx[x_pos >= box_size])
    vy[y_pos <= 0] = np.abs(vy[y_pos <= 0])
    vy[y_pos >= box_size] = -np.abs(vy[y_pos >= box_size])

    # Atualizar scatter plot
    particles.set_offsets(np.c_[x_pos, y_pos])
    time_text.set_text(f"Tempo: {frame}")

    return particles, time_text

# Criar animação
ani = FuncAnimation(fig, update, frames=200, interval=50, blit=True)
plt.close(fig) # Evita mostrar o plot estático

```

```
HTML(ani.to_jshtml())
```

Animation size has reached 21002051 bytes, exceeding the limit of 20971520.0. If you're sure you want a
<IPython.core.display.HTML object>

Figure 2: Simulação da expansão livre de um gás, ilustrando o aumento de entropia.

Conclusão: A Emergência do Coletivo

- A Termodinâmica é a Física dos Macroestados: Leis como a Segunda Lei não são leis fundamentais no sentido newtoniano, mas leis estatísticas emergentes.
- Propriedades Macroscópicas como Médias: Temperatura, pressão e outras quantidades termodinâmicas são interpretadas como médias estatísticas sobre o ensemble de microestados.
- A Entropia como Ponte: A grandeza $S = k_B \ln \Omega$ quantifica precisamente a transição do microscópico para o macroscópico, conectando a descrição estatística às observáveis termodinâmicas.

Exercícios

1. Diferencie microestado e macroestado usando exemplos concretos de um gás em uma caixa.
2. Explique o significado físico da entropia de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$. Por que ela cresce durante a expansão livre de um gás?
3. Suponha um sistema isolado com energia total fixa. Por que é extremamente improvável que ele espontaneamente evolua para um macroestado de menor entropia?
4. No exemplo da expansão de um gás, como a distribuição espacial das partículas ilustra a seta do tempo?
5. Discuta a relação entre o número de microestados Ω e a previsibilidade de propriedades macroscópicas. Por que a enorme quantidade de microestados não impede previsões precisas de médias como pressão e temperatura?
6. Considere um ensemble microcanônico. Explique como a entropia conecta a estatística de microestados à termodinâmica clássica.
7. Proponha uma forma de quantificar visualmente o aumento de entropia em uma simulação de partículas em 2D, semelhante ao exemplo dado.

O Ensemble Microcanônico em Detalhe

Definição Formal e Postulados

O ensemble microcanônico descreve um sistema isolado em equilíbrio termodinâmico, caracterizado por:

1. Número de partículas fixo: $N = \text{constante}$
2. Volume fixo: $V = \text{constante}$
3. Energia fixa: $E = \text{constante}$ (com pequena incerteza ΔE)

Postulado Fundamental da Mecânica Estatística

Para um sistema isolado em equilíbrio, todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis.

Matematicamente, se $\Omega(E, V, N)$ é o número de microestados com energia entre E e $E + \Delta E$, então a probabilidade de qualquer microestado específico é:

$$P_\mu = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}$$

A Densidade de Estados

O conceito central no ensemble microcanônico é a densidade de estados $g(E)$, definida como:

$$g(E) = \frac{d\Gamma}{dE}$$

onde $\Gamma(E)$ é o volume do espaço de fases com energia menor que E .

Para um sistema com f graus de liberdade:

$$\Gamma(E) = \int_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E} d^f q d^f p.$$

O número de microestados na casca de energia $[E, E + \Delta E]$ é então:

$$\Omega(E, V, N) = g(E) \Delta E.$$

Exemplo: Gás Ideal Monoatômico

Para um gás ideal de N partículas em 3 dimensões:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \Delta E.$$

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.special import gamma

# Parâmetros
m = 1.0 # massa
h = 1.0 # constante de Planck (unidades naturais)
V = 1.0 # volume
Delta_E = 0.1 # largura da casca de energia

# Energias
E = np.linspace(0.1, 10, 1000)

# Densidade de estados para diferentes N
N_values = [1, 3, 10, 100]

plt.figure(figsize=(10, 6))

for N in N_values:
    # Fator de contagem de estados
    prefactor = (V**N) / (gamma(N + 1) * h ** (3 * N))
    # Parte energética
    energy_part = (2 * np.pi * m * E) ** (3 * N / 2) / gamma(3 * N / 2 + 1)
    # Densidade de estados
    g_E = prefactor * energy_part
    # Número de estados na casca
    Omega = g_E * Delta_E

    plt.plot(E, Omega, label=f"N = {N}", linewidth=2)

plt.xlabel("Energia E")
```

```
plt.ylabel("Número de microestados  $\Omega(E)$ ")
plt.title("Densidade de Estados para Gás Ideal")
plt.yscale("log")
plt.legend()
plt.grid(True, alpha=0.3)
plt.show()
```

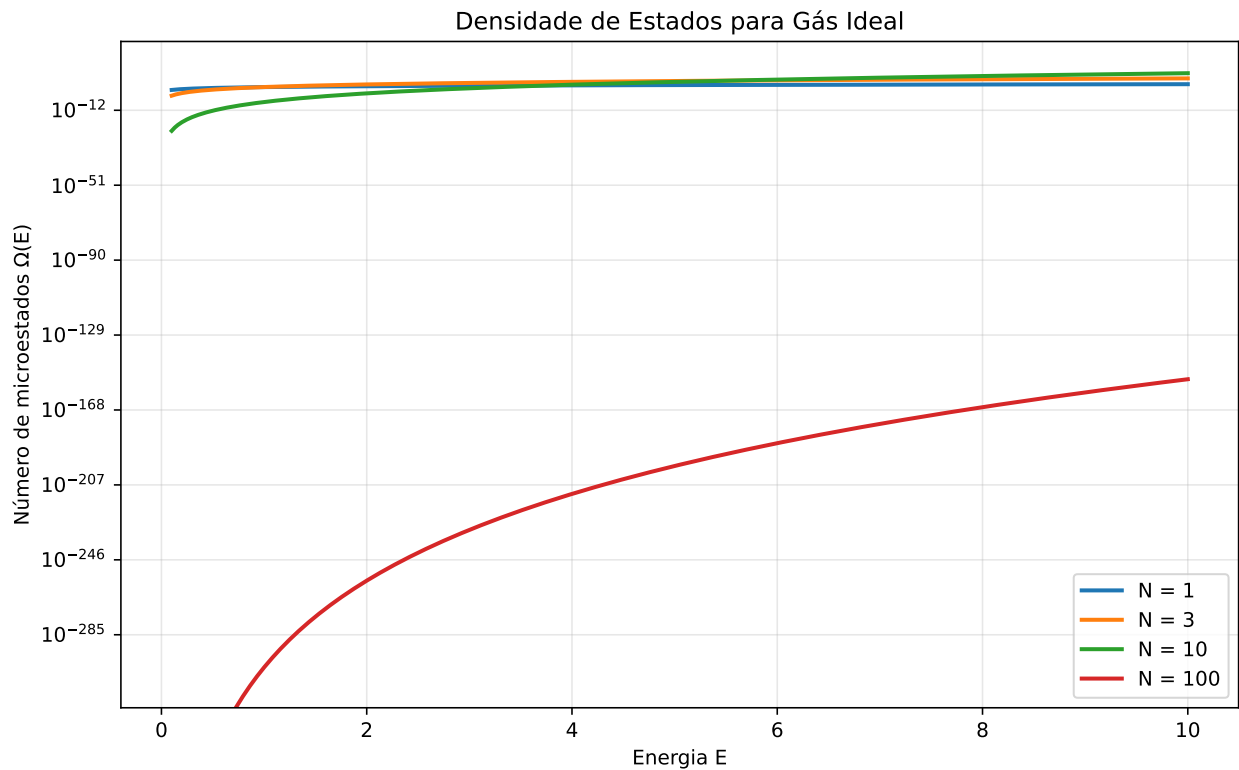


Figure 3: Densidade de estados para um gás ideal com diferentes números de partículas

A Conexão com a Termodinâmica

A ponte entre a descrição microscópica e macroscópica é feita através da entropia de Boltzmann:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N).$$

A partir desta definição, todas as outras propriedades termodinâmicas podem ser derivadas:

1. Temperatura:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}.$$

2. Pressão:

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}.$$

3. Potencial Químico:

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}.$$

1. Fator V^N : O Volume Acessível no Espaço de Configurações

Este termo surge das integrais espaciais:

$$\int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \cdots \int_V d^3r_N = V^N$$

Cada partícula pode estar em qualquer ponto do volume V , e como as partículas são independentes (gás ideal), o volume total acessível no espaço de configurações é o produto dos volumes individuais.

2. Fator $\frac{1}{N!}$: A Indistinguíbilidade Quântica

Este é um dos conceitos mais profundos e não-triviais:

- Na mecânica clássica, partículas idênticas são distinguíveis em princípio (podemos “pintá-las” e acompanhar suas trajetórias).
- Na mecânica quântica, partículas idênticas são fundamentalmente indistinguíveis.

O fator $1/N!$ corrige a sobrecontagem de estados que são fisicamente indistinguíveis. Se permutamos duas partículas idênticas, não criamos um novo estado físico, apenas uma redistribuição das mesmas partículas.

Sem este fator, a entropia não seria extensiva - violaria uma propriedade fundamental da termodinâmica. Este foi o insight crucial de Gibbs que resolveu o “paradoxo de Gibbs”.

3. Fator $\frac{1}{h^{3N}}$: O Quantum do Espaço de Fases

Este termo tem origem quântica profunda:

- h é a constante de Planck, que define a escala na qual efeitos quânticos se tornam importantes.
- Cada par (posição, momento) ocupa um “volume” mínimo no espaço de fases devido ao princípio da incerteza:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

- O fator h^{3N} normaliza o volume do espaço de fases por estado quântico. Ele garante que estamos contando estados genuinamente distintos do ponto de vista quântico.

4. Fator $(2\pi mE)^{3N/2}$: A “Área” da Hiperesfera de Energia

Este termo vem da integral no espaço de momentos com a restrição $H = \sum \frac{p_i^2}{2m} \leq E$:

Para N partículas em 3 dimensões, estamos essencialmente calculando o volume de uma $3N$ -esfera de raio $\sqrt{2mE}$ no espaço de momentos.

O volume de uma n -esfera de raio R é:

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^n$$

Para $n = 3N$ e $R = \sqrt{2mE}$, obtemos:

$$\text{Volume} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{3N/2}$$

5. Fator $\frac{1}{\Gamma(3N/2)}$: A Correção da Casca de Energia

Estamos interessados não no volume com energia $\leq E$, mas no número de estados na casca de energia $[E, E + \Delta E]$.

A relação entre o volume e a área da superfície de uma n-esfera é:

$$\frac{dV_n(R)}{dR} = \text{Área da superfície} = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} R^{n-1}$$

Para $n = 3N$:

$$g(E) = \frac{d}{dE} [\text{Volume}] \propto \frac{(2\pi mE)^{3N/2-1/2}}{\Gamma(3N/2)} \approx \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)E}$$

O fator $\Gamma(3N/2)$ no denominador vem desta derivação geométrica.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.special import gamma

# Dimensões
n_values = np.arange(1, 21)
R = 1.0 # raio unitário

# Volume e área de n-esferas
volumes = [np.pi ** (n / 2) / gamma(n / 2 + 1) * R**n for n in n_values]
areas = [2 * np.pi ** (n / 2) / gamma(n / 2) * R ** (n - 1) for n in n_values]

plt.figure(figsize=(12, 5))

# Volume vs Dimensão
plt.subplot(1, 2, 1)
plt.plot(n_values, volumes, "o-", label="Volume")
plt.xlabel("Dimensão (n)")
plt.ylabel("Volume")
plt.title("Volume de n-esferas de raio 1")
plt.yscale("log")
plt.grid(True, alpha=0.3)

# Área vs Dimensão
plt.subplot(1, 2, 2)
plt.plot(n_values, areas, "s-", color="orange", label="Área de Superfície")
plt.xlabel("Dimensão (n)")
plt.ylabel("Área de Superfície")
plt.title("Área de Superfície de n-esferas de raio 1")
plt.yscale("log")
plt.grid(True, alpha=0.3)

plt.tight_layout()
plt.show()

# Mostrar valores para algumas dimensões
print("Propriedades de n-esferas de raio 1:")
for n in [1, 2, 3, 10, 20]:
    vol = np.pi ** (n / 2) / gamma(n / 2 + 1)
    area = 2 * np.pi ** (n / 2) / gamma(n / 2)
    print(f"n = {n:2d}: Volume = {vol:8.4f}, Área = {area:8.4f}")
```

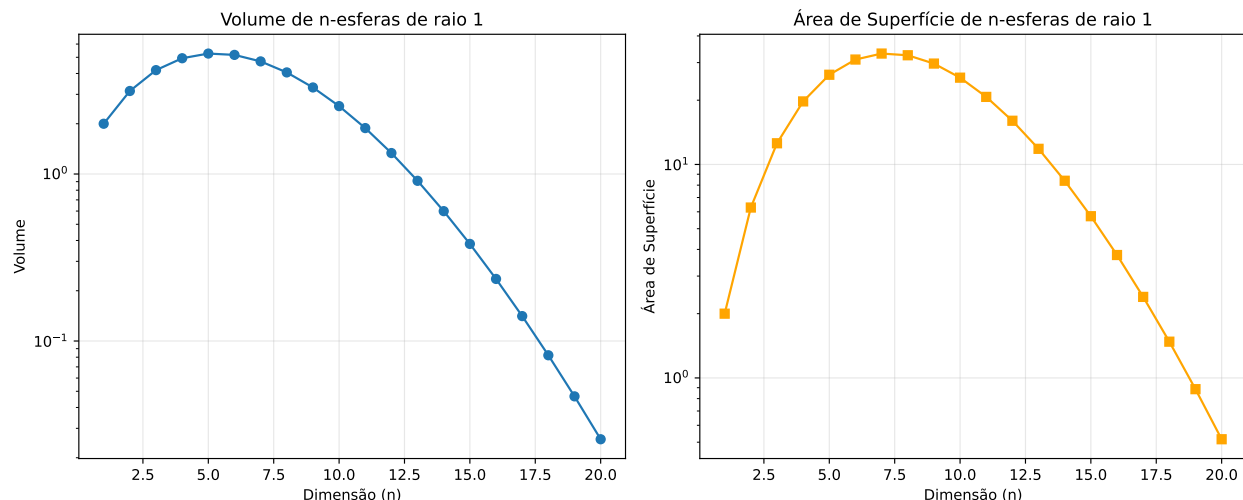


Figure 4: Volume e área de superfície de n-esferas para diferentes dimensões

Propriedades de n-esferas de raio 1:

n = 1: Volume = 2.0000, Área = 2.0000
n = 2: Volume = 3.1416, Área = 6.2832
n = 3: Volume = 4.1888, Área = 12.5664
n = 10: Volume = 2.5502, Área = 25.5016
n = 20: Volume = 0.0258, Área = 0.5161

Síntese: O Significado de Cada Termo

Termo	Origem Física	Significado
V^N	Integrais espaciais	Volume acessível no espaço de configurações
$\frac{1}{N!}$	Indistinguibilidade quântica	Correção para evitar sobrecontagem de estados físicos
$\frac{1}{h^{3N}}$	Princípio da incerteza	Normalização por estado quântico no espaço de fases
$(2\pi mE)^{3N/2}$	Integral no espaço de momentos	Volume da hipersfera de energia no espaço de momentos
$\frac{1}{\Gamma(3N/2)}$	Geometria da casca de energia	Fator de correção da derivada do volume

Esta expressão encapsula a transição da mecânica clássica para a quântica, e da descrição microscópica para a termodinâmica.

Exercícios

1. Explique em palavras o significado físico do ensemble microcanônico. Quais são as variáveis fixas e por quê?
2. A partir da expressão

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \Delta E,$$

identifique e explique a origem física de cada fator.

3. Para uma única partícula ($N = 1$), calcule o volume da hipersfera de energia no espaço de momentos e a área da superfície, comparando com a aproximação para o número de microestados na casca de energia $[E, E + \Delta E]$.
4. Faça um gráfico da densidade de estados $\Omega(E)$ para $N = 1, 2, 5, 10$ e discuta qualitativamente como ela cresce com N e E .

Relação entre Entropia e Energia

Usando a aproximação de Stirling ($\ln N! \approx N \ln N - N$):

$$S \approx Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

A temperatura é então:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E}.$$

o que nos dá a famosa relação:

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

```
# Parâmetros
N = 1000
kB = 1.0
V = 1.0
m = 1.0
h = 1.0

# Energias
E = np.linspace(100, 1000, 1000)

# Entropia (usando fórmula aproximada)
S = N * kB * (np.log(V / N) + 1.5 * np.log(4 * np.pi * m * E / (3 * N * h**2)) + 2.5)

# Temperatura (derivada numérica)
dE = E[1] - E[0]
dS = np.gradient(S, dE)
T = 1 / (dS / (N * kB))

plt.figure(figsize=(12, 5))

# Gráfico 1: Entropia vs Energia
plt.subplot(1, 2, 1)
plt.plot(E, S)
plt.xlabel("Energia E")
plt.ylabel("Entropia S")
plt.title("Entropia vs Energia")
plt.grid(True, alpha=0.3)

# Gráfico 2: Energia vs Temperatura
plt.subplot(1, 2, 2)
plt.plot(T, E)
plt.xlabel("Temperatura T")
plt.ylabel("Energia E")
plt.title("Energia vs Temperatura")
plt.grid(True, alpha=0.3)
```

```
plt.tight_layout()
plt.show()
```

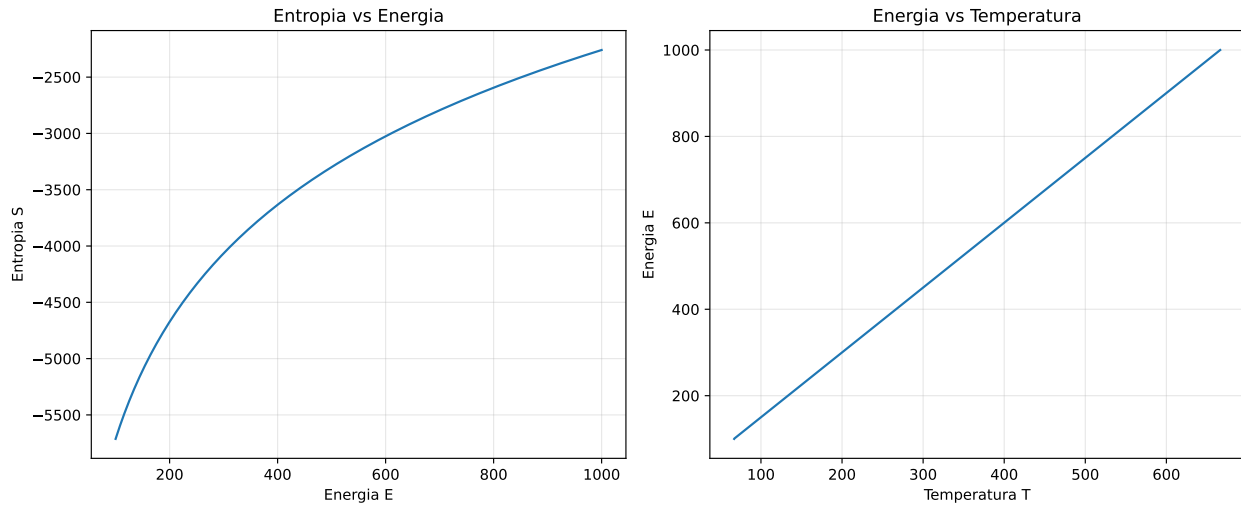


Figure 5: Relação entre entropia e energia para um gás ideal

Aproximação do Continuum e Correções Quânticas

Para sistemas macroscópicos, $\Omega(E)$ é tão grande que podemos tratar E como variável contínua. No entanto, para sistemas pequenos ou a baixas temperaturas, efeitos quânticos tornam-se importantes:

1. Espaçamento entre níveis de energia: $\Delta E_{\text{nível}} \approx \frac{E}{N}$
2. Condição de validade do continuum: $\Delta E \gg \Delta E_{\text{nível}}$

Aplicações e Limitações

Aplicações:

- Sistemas isolados em equilíbrio
- Fundamentação da termodinâmica estatística
- Estudo de sistemas com energia bem definida

Limitações:

- Difícil de aplicar na prática (energia fixa é rara)
- Cálculos tornam-se complexos para sistemas interagentes
- Não adequado para sistemas que trocam energia ou partículas

O ensemble microcanônico serve como base conceitual para os ensembles canônico e grande-canônico, que são mais convenientes para aplicações práticas.

Exercícios

1. Usando a aproximação de Stirling, derive a expressão aproximada para a entropia de um gás ideal monoatômico com N partículas, volume V e energia E .
2. A partir da entropia aproximada

$$S \approx Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right) + \frac{5}{2} \right],$$

derive a expressão para a temperatura (T) e mostre que $(E = \frac{3}{2} N k_B T)$.