



4300259 – Termodinâmica

Entropia, Irreversibilidade e Temperatura

Definição Estatística de Entropia (Entropia de Boltzmann)

Sendo Ω o número de microestados acessíveis de um sistema *isolado*, sua *entropia* será

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

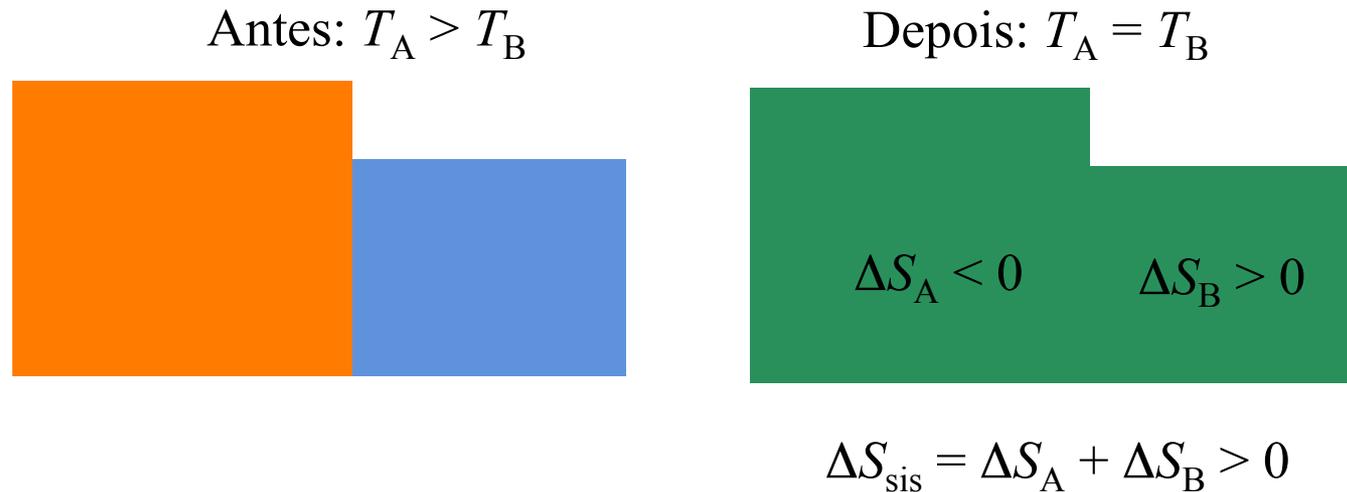
$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

(constante de Boltzmann)

O macroestado estado mais provável do sistema isolado (estado de equilíbrio) terá máxima entropia.

Segunda Lei de Termodinâmica

A entropia de um sistema isolado tende a um máximo, que corresponde à sua condição de equilíbrio (máximo número de microestados acessíveis). Se o sistema isolado não estiver em equilíbrio, sua entropia aumentará até que o equilíbrio seja atingido.



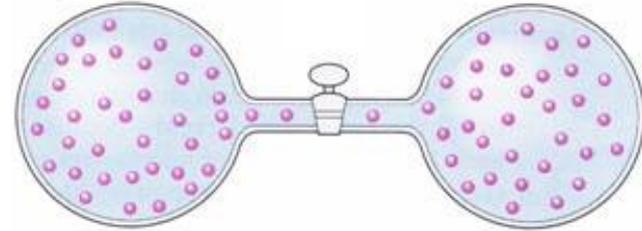
- A Segunda Lei não está em conflito com a diminuição da entropia em alguma *parte do sistema*.
- A Segunda Lei decorre do aumento do número de microestados acessíveis, e portanto do Postulado de Equiprobabilidade.

Equalizando Pressões (Equilíbrio Mecânico)

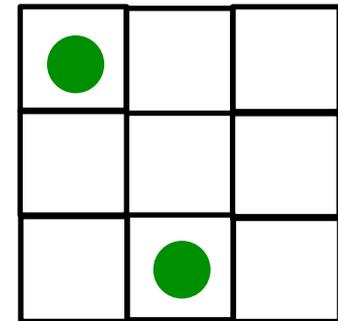
Para um gases ideais à temperatura T :

$$p_1 = p_2 \implies \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$$

$$\begin{aligned} p_1 = p_2 &\implies \frac{N_1}{V_1} k_B T = \frac{N_2}{V_2} k_B T \\ &\implies \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} \end{aligned}$$

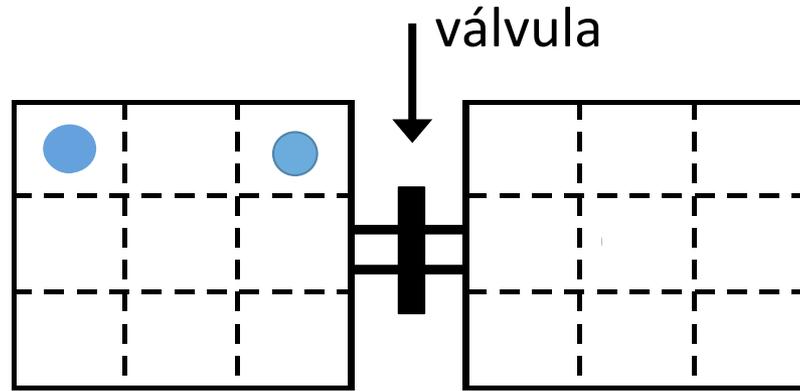


– Iremos utilizar o gás de rede para modelar a expansão livre. Cada um dos V sítios não pode ser ocupado por mais do que uma das N partículas (em consistência com o fato de que partículas muito próximas colidem).



– Havendo V sítios e N partículas ($V > N$), o número de microestados será

$$\Omega = \frac{V!}{N!(V-N)!}$$



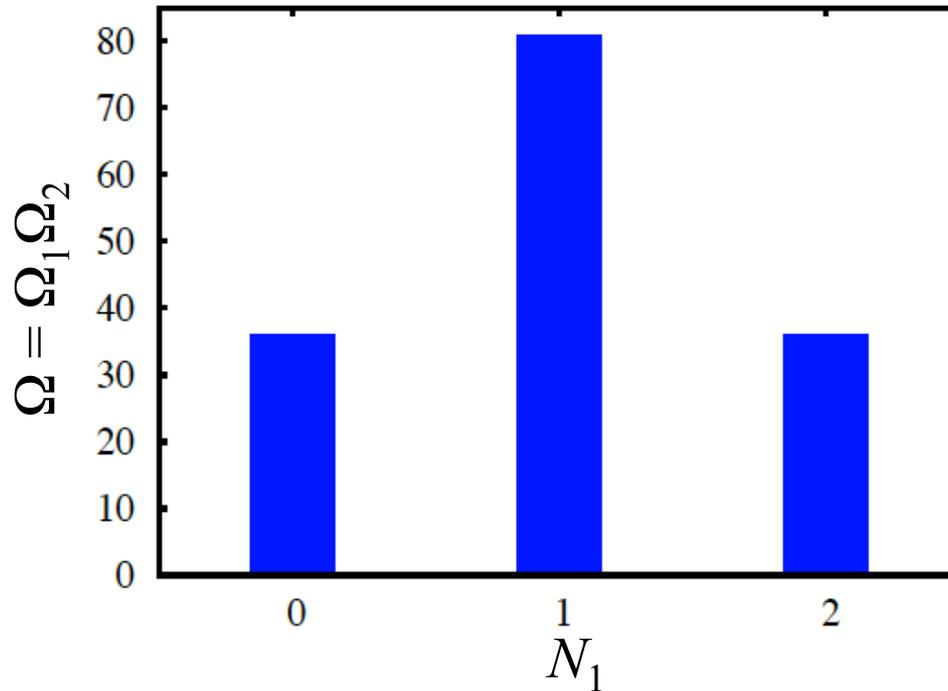
Exercício: Considere um recipiente formado por dois compartimentos, cada um com $V_1 = V_2 = 9$ sítios. Na situação inicial, $N_1 = 2$ partículas estão confinadas a um dos compartimentos, pois a válvula encontra-se fechada, havendo vácuo no outro compartimento, $N_2 = 0$.

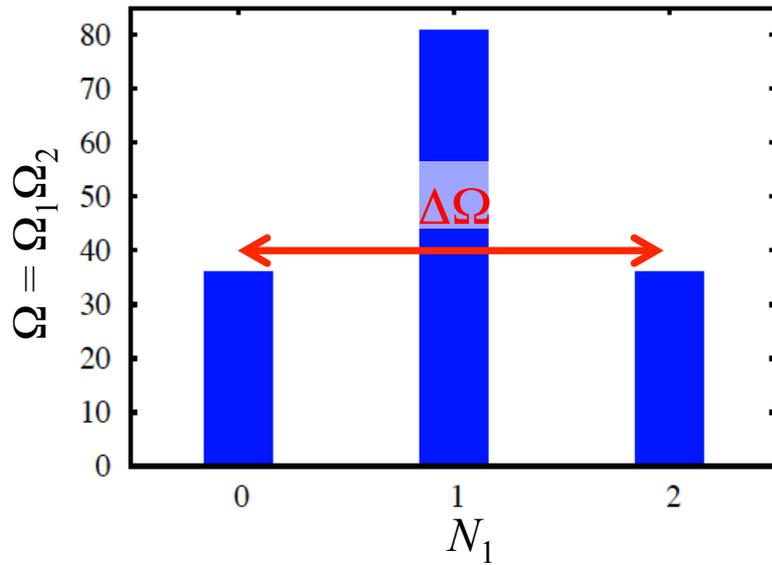
Após a abertura da válvula, as $N = (N_1 + N_2) = 2$ partículas podem ocupar todo o volume de $V = (V_1 + V_2) = 18$ sítios. Os macroestados do sistema serão então definidos pelo número de partículas no compartimento à esquerda, $N_1 = 0, 1, 2$. Obtenha o número de microestados Ω em função de N_1 .

$$N_2 = N - N_1 \quad \Omega_1 = \frac{V_1!}{N_1!(V_1 - N_1)!} \quad \Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

$$\Omega_2 = \frac{V_2!}{N_2!(V_2 - N_2)!}$$

N_1	N_2	Ω_1	Ω_2	Ω
0	2	1	36	36
1	1	9	9	81
2	0	36	1	36

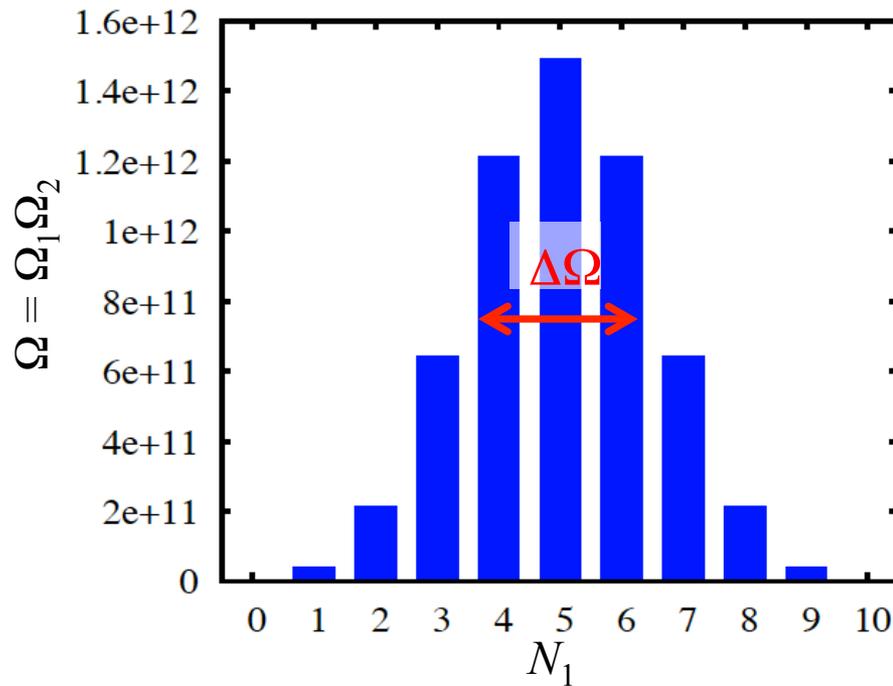




$$N_1 + N_2 = 2$$

$$V_1 = V_2 = 9$$

$$\frac{\Delta N_1}{N_1^{\text{mp}}} \approx \frac{2}{1} = 2$$

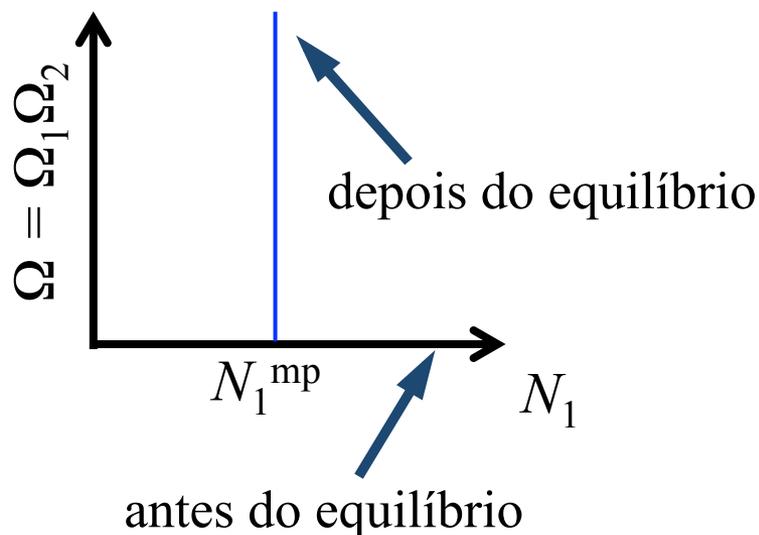


$$N_1 + N_2 = 10$$

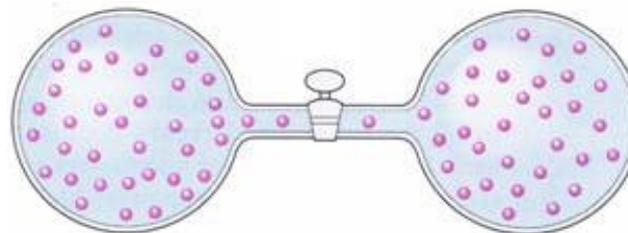
$$V_1 = V_2 = 45$$

$$\frac{\Delta N_1}{N_1^{\text{mp}}} \approx \frac{2}{5} = 0.4$$

– No limite $N \sim 10^{24}$ (mantendo a densidade N/V do gás constante):



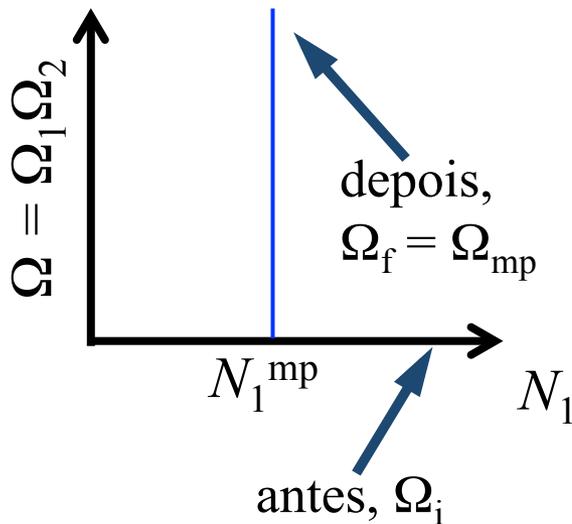
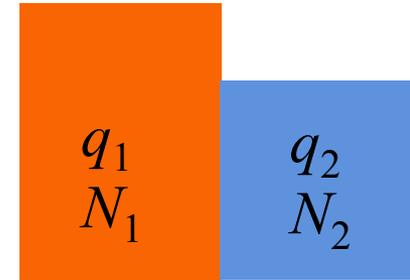
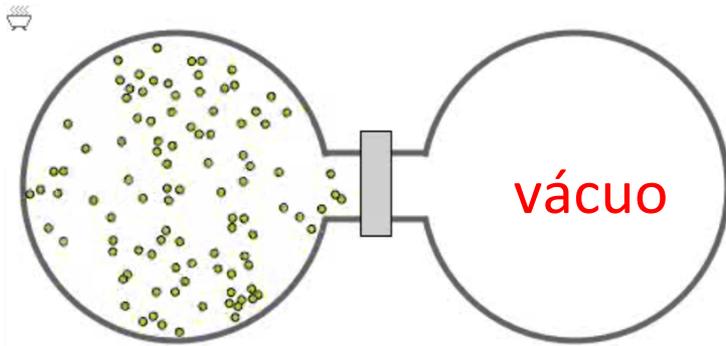
$$p_1 = p_2 \implies \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$$



– Apenas o estado mais provável ($N_1^{\text{mp}}/V_1 = N_2^{\text{mp}}/V_2$), no qual as densidades se equalizam, pode ser observado em um gás macroscópico (sua probabilidade é gigantesca maior que as probabilidades dos demais macroestados).

– O sistema está inicialmente em equilíbrio, com o gás ocupando apenas um reservatório. Ao abrir-se a válvula, o gás se expande e atinge um novo equilíbrio que maximiza a entropia, $S' > S$.

Entropia e Irreversibilidade



- Em ambos os casos, desde que os sistemas sejam macrosc\u00f3picos, teremos $\Omega_i \lll \Omega_f$.
- Assim, uma vez atingido o equil\u00edbrio final, a probabilidade de voltar a observar o macroestado inicial \u00e9 *desprez\u00edvel*. Lembre-se que a probabilidade relativa dos macroestados, P_i/P_f , \u00e9 dada por:

$$\frac{P_i}{P_f} = \frac{(\Omega_i/\Omega_{\text{tot}})}{(\Omega_f/\Omega_{\text{tot}})} = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} \lll 1$$

- Os processos s\u00e3o **irrevers\u00edveis** (probabilidade de revers\u00e3o \u00e9 \u00ednfima)

Entropia e Irreversibilidade

– Poderemos relacionar a variação de entropia às probabilidades relativas dos macroestados discutidas no slide anterior. Recordando a definição $S = k_B \ln(\Omega)$:

$$\frac{P_i}{P_f} = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = \frac{\exp(S_i/k_B)}{\exp(S_f/k_B)} = \exp\left[\frac{(S_i - S_f)}{k_B}\right] = \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_B}\right)$$

– Você deve se recordar, do curso de Física do calor, que na expansão livre de um mol de gás ideal, desde o volume V até o volume $2V$, a variação de entropia será:

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{2V}{V}\right) = 8.314 \times \ln(2) = 5.763 \text{ J/K}$$

– Após a expansão livre, a probabilidade do macroestado inicial (todo o gás no volume V), em relação ao macroestado final mais provável, será:

$$\frac{P_i}{P_f} = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = \exp\left(-\frac{5.763}{1.381 \times 10^{-23}}\right) = \exp(-4.173 \times 10^{23}) \lll 1$$

Entropia e Temperatura

Entropia e Primeira Lei:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

Do ponto de vista matemático, a expressão acima constitui o diferencial da função $S(U, V)$, que tem a forma geral:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

Comparando as expressões:

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

Temperatura: Sólido de Einstein Macroscópico

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V}$$

– No modelo do sólido de Einstein, não levamos em consideração o efeito da dilatação térmica (osciladores harmônicos), de forma que $V = \text{constante}$. Nesse caso, podemos dispensar a notação da derivada parcial:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{dS}{dU}$$

– Vamos estimar a temperatura de um sólido de Einstein macroscópico. Lembrando que a entropia é função do número de quanta, que por sua vez é uma função da energia interna, $S(q(U))$, vamos explorar a Regra da Cadeia:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU} = \frac{dS}{dq} \frac{dq}{dU}$$

Aproximação de Stirling

$$\ln(n!) = n \ln(n) - n + \mathcal{O}[\ln(n)]$$

(válida para $n \gg 1$)

n	$\ln(n!)$	$n \ln(n) - n$	erro (%)
10	1.510441E+01	1.302585E+01	13.8
100	3.637394E+02	3.605170E+02	8.86E-01
1000	5.912128E+03	5.907755E+03	7.40E-02
10000	8.210893E+04	8.210340E+04	6.73E-03

Para sistemas macroscópicos, o número de microestados (Ω) é **ENORME**. A aproximação, portanto, produz erro insignificante (resultado exato em qualquer sentido prático):

$$\text{erro} \approx \frac{\ln(\Omega)}{\ln(\Omega!)} \approx \frac{\ln(\Omega)}{\Omega [\ln(\Omega) - 1]} \approx \Omega^{-1}$$

Temperatura: Sólido de Einstein Macroscópico

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU} = \frac{dS}{dq} \frac{dq}{dU}$$

– O segundo termo não envolve dificuldades:

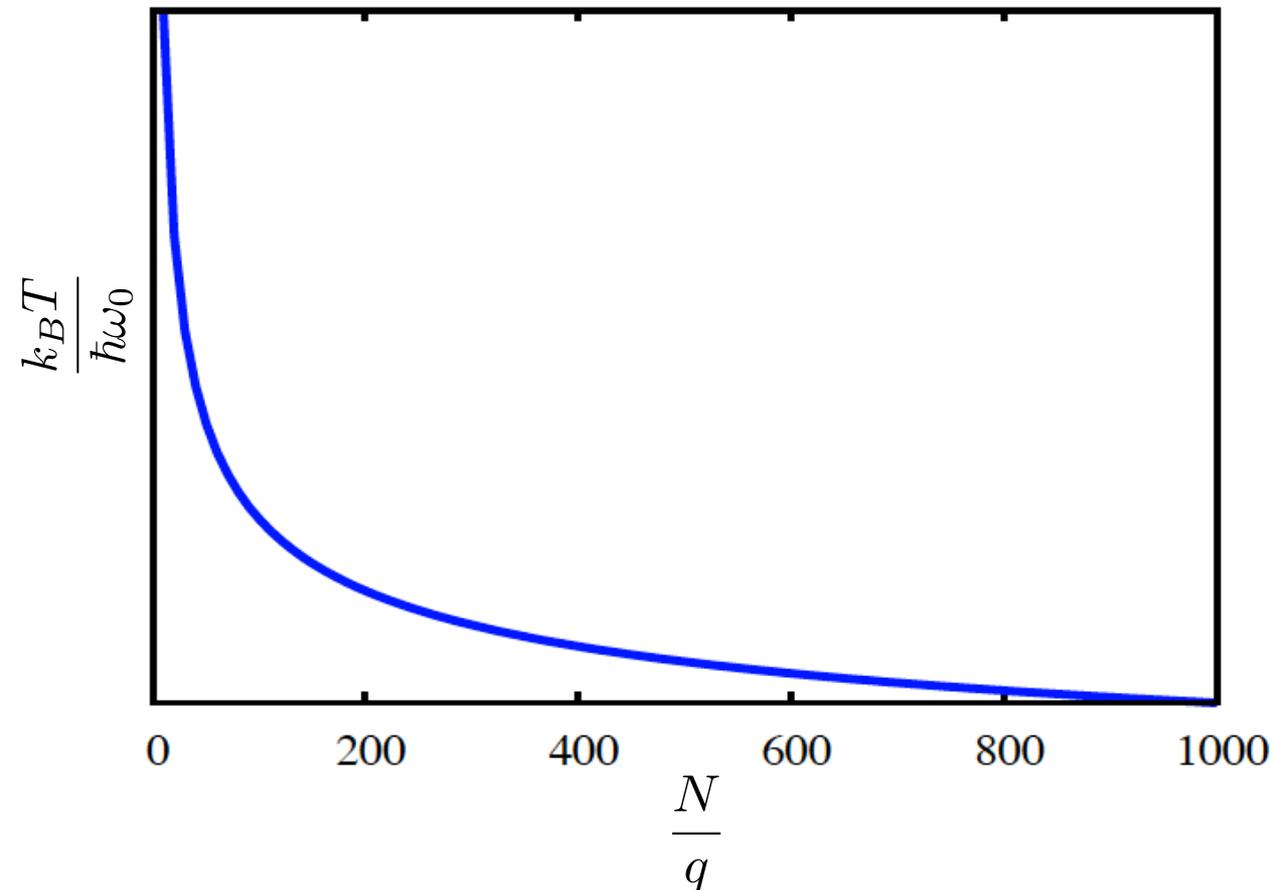
$$U = q\hbar\omega_0 \Rightarrow q = \frac{U}{\hbar\omega_0} \Rightarrow \frac{dq}{dU} = \frac{1}{\hbar\omega_0}$$

– Para calcular dS/dq , vamos explorar a aproximação de Stirling, essencialmente exata para objetos macroscópicos:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \left[\frac{(N+q)!}{q!(N)!} \right] = k_B \{ \ln[(N+q)!] - \ln(q!) - \ln(N!) \} \\ &= k_B \{ (N+q) \ln(N+q) - q \ln(q) - N \ln(N) \} \end{aligned}$$

$$\frac{dS}{dq} = k_B \{ \ln(N+q) - \ln(q) \} = k_B \ln \left[1 + \frac{N}{q} \right]$$

– Perceba que (N/q) é proporcional ao inverso da densidade de energia, $(N/U) = (1/\hbar\omega_0)(N/q)$. Como a temperatura é uma função decrescente de (N/q) , será uma função crescente de (q/N) , e portanto uma função crescente da densidade de energia, $(U/N) = \hbar\omega_0 (q/N)$. Como **exercício**, escreva T em função de (q/N) e faça um gráfico.



$$T = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln\left[1 + \frac{N}{q}\right]}$$

Temperatura: Sólido de Einstein Macroscópico

– Portanto:
$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU} = \frac{dS}{dq} \frac{dq}{dU} = \frac{k_B}{\hbar\omega_0} \ln \left[1 + \frac{N}{q} \right]$$

$$T = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln \left[1 + \frac{N}{q} \right]}$$

– **Equilíbrio Térmico** entre sólidos constituídos do mesmo material (mesmo $\hbar\omega_0$):

$$\begin{aligned} T_1 = T_2 &\Rightarrow \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln \left[1 + \frac{N_1}{q_1} \right]} = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln \left[1 + \frac{N_2}{q_2} \right]} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \ln \left[1 + \frac{N_1}{q_1} \right] = \ln \left[1 + \frac{N_2}{q_2} \right] \Rightarrow \frac{N_1}{q_1} = \frac{N_2}{q_2} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\hbar\omega_0 q_1}{N_1} = \frac{\hbar\omega_0 q_2}{N_2} \Rightarrow \frac{U_1}{N_1} = \frac{U_2}{N_2} \end{aligned}$$

Temperatura: Sólido de Einstein Macroscópico

$$T = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln\left[1 + \frac{N}{q}\right]}$$

– Caso a energia (número de quanta) do sólido seja alta, $N/q \ll 1$, teremos:

$$\ln\left[1 + \frac{N}{q}\right] \approx \frac{N}{q}$$

– Nesse limite:

$$T \approx \frac{1}{k_B} \frac{q\hbar\omega_0}{N} = \frac{1}{k_B} \frac{U}{N}$$