



4302401 – Mecânica Estatística

Limite Termodinâmico

e

Irreversibilidade

Referências: Reif, Secs. 3.1 a 3.7

Salinas: 4.1 e 4.3

Temperatura Termodinâmica (Absoluta)

$$\frac{1}{k_B T} = \beta(E) = \frac{\partial \ln[\Omega(N, V, E)]}{\partial E}$$

– Para que a temperatura termodinâmica coincida com a definição usual, medida em Kelvin (K), podemos definir a constante arbitrária de forma que a temperatura (T) assuma o valor 273.16K no ponto triplo da água:

$$(k_B T) \equiv \frac{1}{\beta}$$

Constante de Boltzmann: $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23}$ J/K

Limite Termodinâmico

– A conexão entre a Mecânica Estatística (abordagem microscópica) e a Termodinâmica (abordagem macroscópica) se faz pelo *Limite Termodinâmico* [ver, por exemplo, D. F. Styer, *What Good Is the Thermodynamic Limit?*, Am. J. Phys. **72**, 25 (2004)].

– Devemos tomar o limite $N \rightarrow \infty$ mantendo constantes as densidades de energia interna, entropia (veremos adiante) e volume:

$$u = \frac{E}{N} \qquad s = \frac{S}{N} \qquad v = \frac{V}{N}$$

– Iremos simplificar as expressões por meio da Aproximação de Stirling ($N \gg 1$), e então obter a relação entre temperatura e densidade de energia interna (u) para tomar o limite termodinâmico:

$$\beta = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial E} = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial u}$$

Exemplo: A definição de temperatura termodinâmica (ou absoluta) permite generalizar o conceito para sistemas “não usuais”, como uma rede de spins:

$E = -(N_1 - N_2)\mu_0 H$
 $\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2!}$

N_1 e N_2 em função da densidade de energia:

$$N_1 = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{1}{\mu_0 H} u \right) \quad N_2 = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{1}{\mu_0 H} u \right)$$

Aproximação de Stirling ($N_1 \gg 1$ e $N_2 \gg 2$):

$$\ln[\Omega(E, N)] = N \ln(N) - N_1 \ln(N_1) - N_2 \ln(N_2)$$

$$\frac{1}{N} \ln[\Omega(E, N)] = \ln(2) - \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{u}{\mu_0 H}\right) \ln \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H}\right) + \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H}\right) \ln \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H}\right) \right]$$

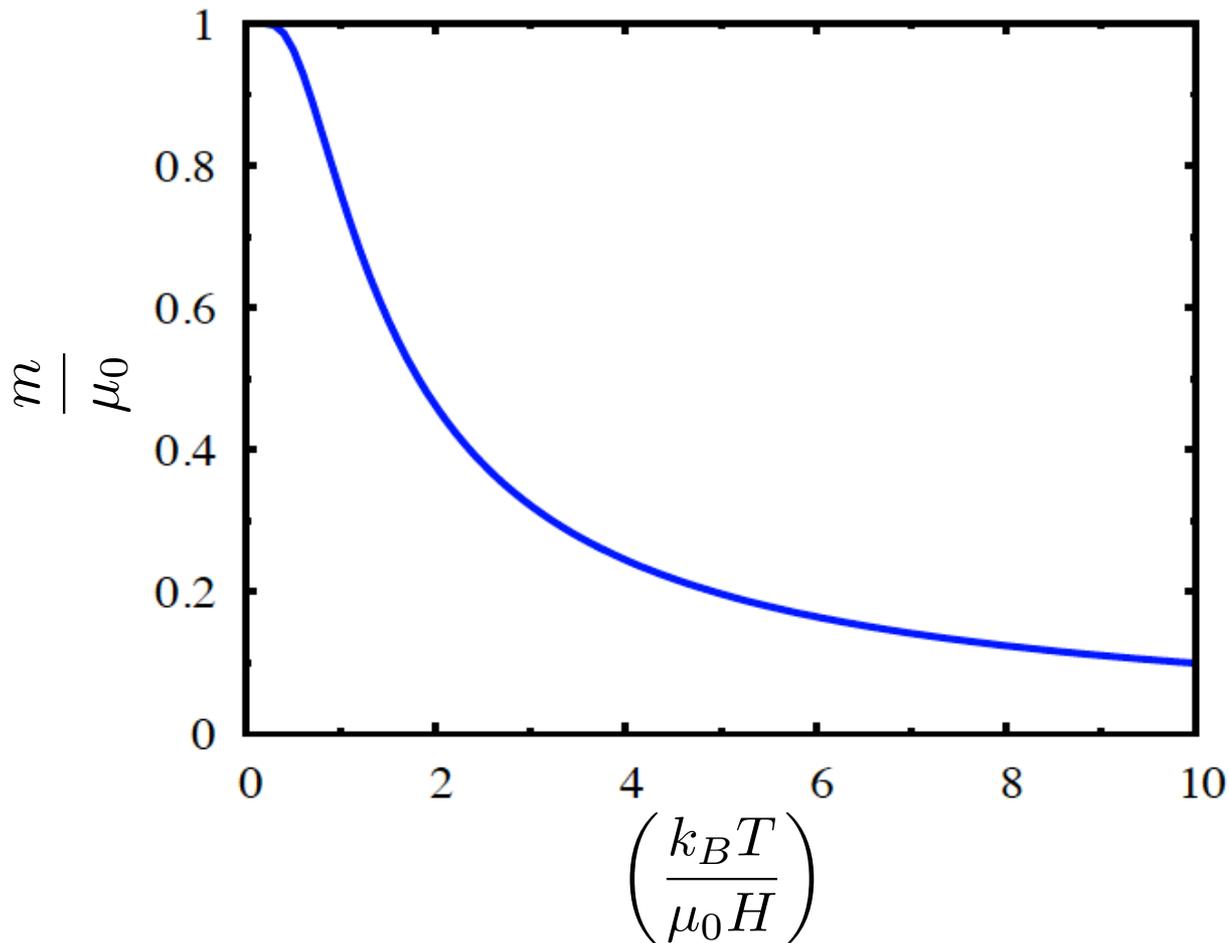
$$\beta = \lim_{N \rightarrow \infty; \frac{E}{N} = u} \frac{1}{N} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial u} = \frac{1}{2\mu_0 H} \ln \left(\frac{1 - \frac{u}{\mu_0 H}}{1 + \frac{u}{\mu_0 H}} \right)$$

$$u(T) = -\mu_0 H \tanh \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \quad \tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

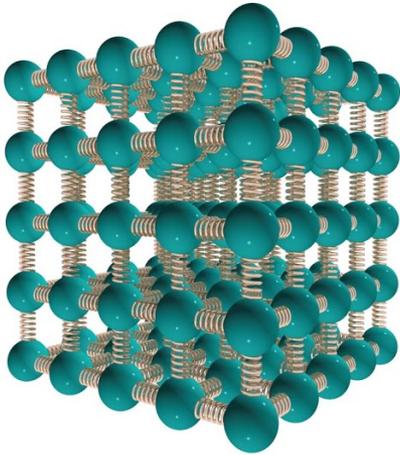
$$\frac{\mu_0 H}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow u \approx -\frac{(\mu_0 H)^2}{k_B T} \approx 0 \quad \frac{\mu_0 H}{k_B T} \gg 1 \Rightarrow u \approx -\mu_0 H$$

A *magnetização* de um objeto corresponde à sua densidade de momento magnético. Para o modelo de rede de spins, vamos definir a magnetização por partícula:

$$m = \frac{\mu_0}{N} (N_1 - N_2) = -\frac{u}{H} = \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right)$$



Exemplo: Sólido de Einstein. Havendo $N_{\text{at}} \gg 1$ átomos nos sistema, este será modelado por meio de $N = 3N_{\text{at}}$ osciladores fracamente interagentes:



$$E = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(M + \frac{N}{2} \right)$$

$$M = \sum_{i=1}^N n_i \quad (\text{número de quanta vibracionais})$$

$$\Omega(E, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!}$$

Densidade de energia:

$$M = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2} \implies \frac{M}{N} = \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

Aproximação de Stirling ($N \gg 1$ e $M \gg 1$):

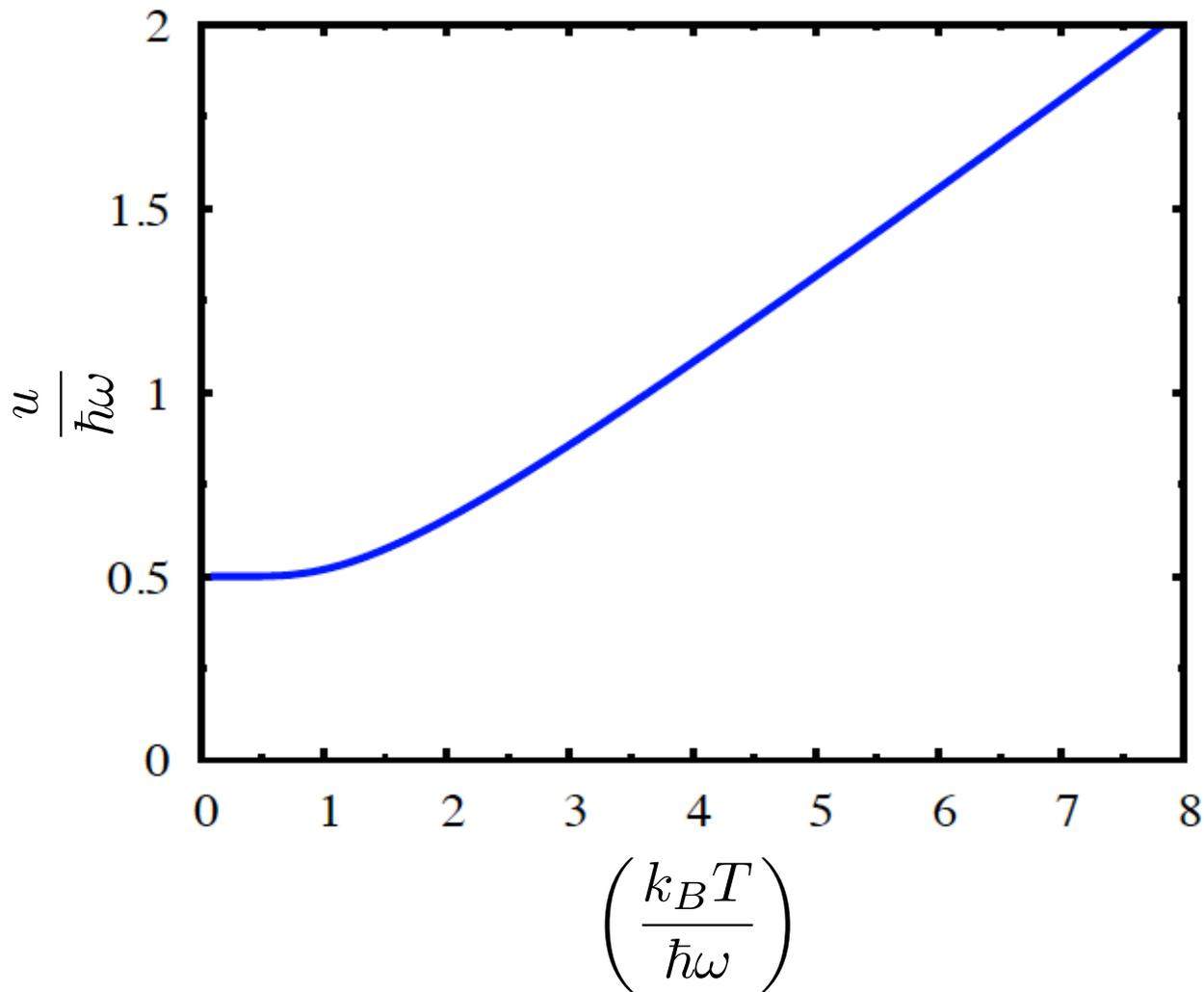
$$\ln \Omega = (M + N) \ln(M + N) - M \ln(M) - N \ln(N)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \ln[\Omega(E, N)] &= \left(\frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - \\ &- \left(\frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Temperatura:

$$\beta = \lim_{N \rightarrow \infty; \frac{E}{N} = u} \frac{1}{N} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial u} = \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{\frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}}{\frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}} \right)$$

$$u(T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$



$$\left(\frac{k_B T}{\hbar\omega}\right) \ll 1:$$

$$u \approx \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$\left(\frac{k_B T}{\hbar\omega}\right) \gg 1:$$

$$u \approx k_B T$$

Irreversibilidade

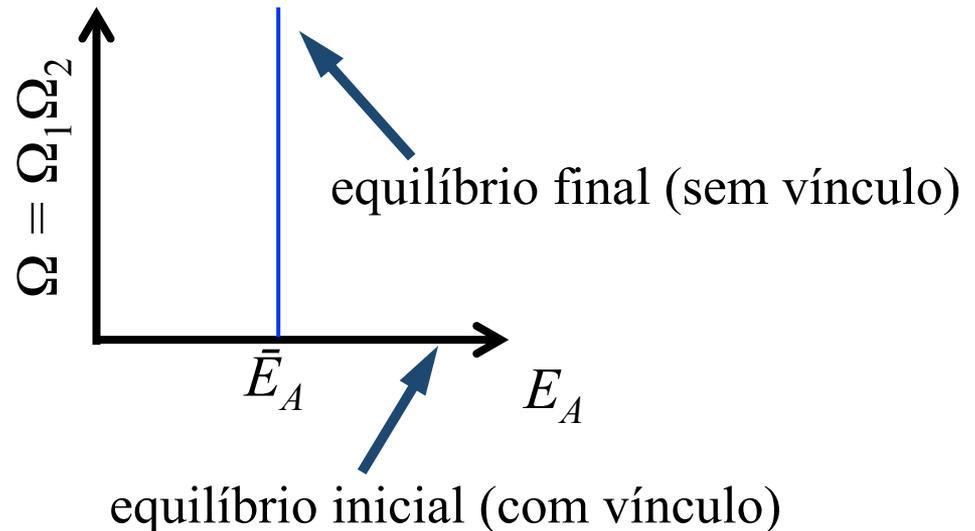
– Em geral, entre situações de equilíbrio:

$$\begin{array}{ccc} \Omega & & \\ \text{ou} & \longrightarrow & \text{máximo} \\ \ln(\Omega) & \text{(remoção de vínculos)} & \end{array}$$

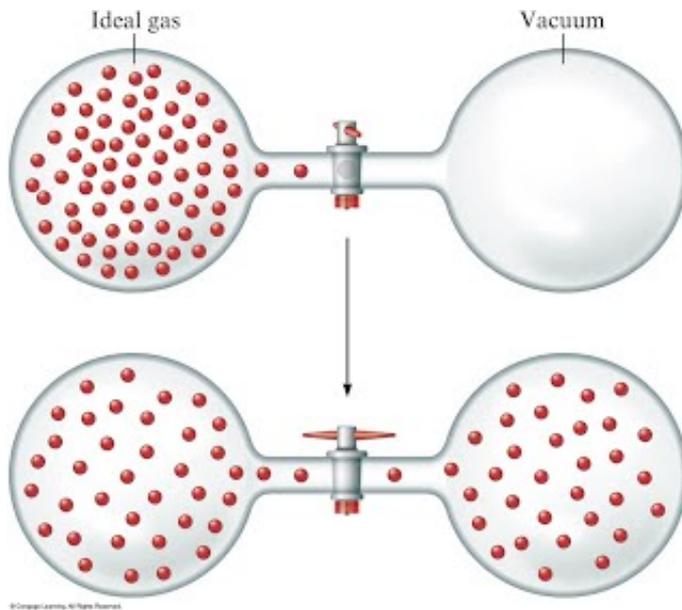
– A irreversibilidade, em sistemas macroscópicos isolados, tem natureza probabilística.

Os microestados são *equiprováveis*. O macroestado $(\tilde{E}_A; \tilde{E}_B)$ é o mais provável porque seu número de microestados acessíveis, $\Omega(\tilde{E}_A; \tilde{E}_B)$, é **MUITO** maior em comparação aos demais macroestados $(E_A; E_B)$:

$$\Omega(\tilde{E}_A; \tilde{E}_B) \gg \underbrace{\Omega(E_A; E_B)}_{E_A \neq \tilde{E}_A; E_B \neq \tilde{E}_B}$$



Exemplo: Expansão Livre. Um mol de gás está contido em um recipiente adiabático, inicialmente com a válvula fechada. Uma vez aberta a válvula, o gás dobra o seu volume.



Qual a probabilidade de reversão para o estado inicial, isto é, a probabilidade de que o gás ocupe metade do volume disponível no estado de equilíbrio final (válvula aberta)?

Sendo $N = (N_1 + N_2)$, onde N_1 (N_2) é o número de partículas à esquerda (direita), poderemos utilizar a Distribuição Binomial:

$$P_N(N_1) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} p^{N_1} q^{N - N_1}$$

Admitindo $p = q = \frac{1}{2}$, (mesma probabilidade nas duas metades do volume):

$$P_N(N) = \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}}$$

É interessante utilizar a aproximação de Stirling para estimar a probabilidade de encontrar $(N/2)$ partículas em cada metade do volume:

$$\ln \left[P_N \left(\frac{N}{2} \right) \right] = \ln \left[\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \right] = \text{(aproximação, erro relativo } \sim N^{-1}\text{)}$$

$$= N \left[\ln(N) - \ln \left(\frac{N}{2} \right) + \ln \left(\frac{1}{2} \right) \right] = 0$$

$$P_N \left(\frac{N}{2} \right) = 1 \quad \text{(erro relativo } \sim N^{-1}\text{)}$$

Entropia

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

- **Segunda Lei da Termodinâmica:** A entropia de um sistema *isolado* permanece constante (no equilíbrio) ou aumenta, sem jamais diminuir.
- $\Delta S > 0$ caracteriza um processo **irreversível** de um sistema *isolado*.
- **Entropia e temperatura:**

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