



# 4302401 – Mecânica Estatística

## Entropia – II

Referências: Reif, Secs. 3.1 a 3.7  
Salinas: 4.1 e 4.3

# Entropia

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

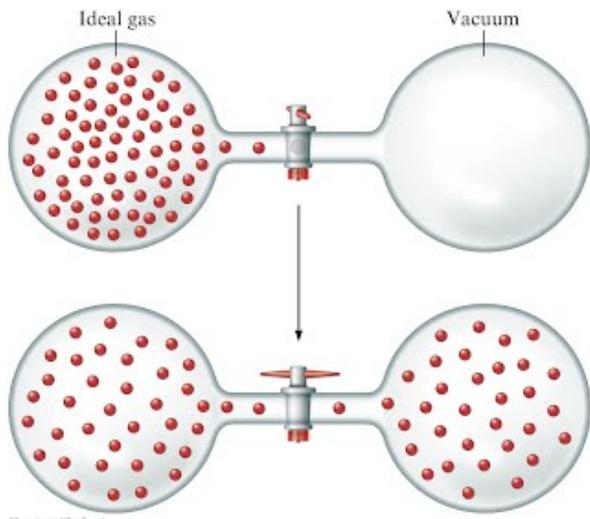
– **Segunda Lei da Termodinâmica:** A entropia de um sistema *isolado* permanece constante (no equilíbrio) ou aumenta, sem jamais diminuir.

– **Entropia e temperatura:**  $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$

–  $\Delta S > 0$  caracteriza um processo **irreversível** de um sistema *isolado*. Como  $\ln(\Omega)$  é uma função monotônica, a irreversibilidade resulta do aumento do número de microestados acessíveis.

– *Probabilidade relativa* entre dois macroestados ( $i$  = antes de retirar o vínculo,  $f$  = após a retirada):

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

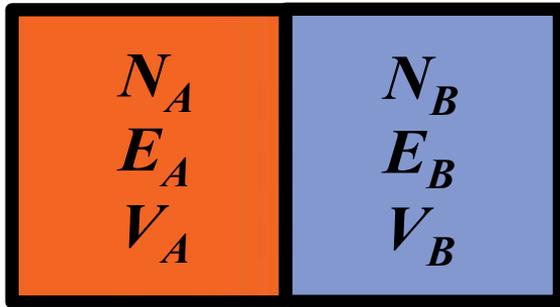


**Ilustração:** Expansão livre de 1.0 mol de um gás ideal monoatômico ( $V_f = 2V_i$ ). Após retirar o vínculo (abertura da válvula) a probabilidade relativa entre o estado de equilíbrio inicial (gás ocupando  $V_i$ ) e o estado de equilíbrio final (gás ocupando  $2V_i$ ) será:

– Adiante, iremos conectar a entropia termodinâmica (Clausius) à entropia estatística (Boltzmann). Por hora, basta observar que podemos estimar  $\Delta S$  por meio da entropia de Clausius:

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

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



**Ilustração:** Dois blocos de alumínio, cada um com 27.0 g (1.00 mol), estão isolados do ambiente e isolados entre si, com temperaturas  $T_A = 300\text{K}$  e  $T_B = 400\text{K}$ . Sendo  $c = 0.90 \text{ J/g.K}$  o calor específico do alumínio, a probabilidade relativa entre os estados de equilíbrio inicial e final, após o contato térmico, será (mais uma vez, vamos utilizar a entropia de Clausius para ilustração):

$$\Delta S = mc \ln \left( \frac{T_f^2}{T_A T_B} \right) = 27.0 \times 0.90 \times \ln \left( \frac{350^2}{300 \times 400} \right) =$$

$$= 0.50 \text{ J/K}$$

$$\frac{P_i}{P_f} = \exp \left( -\frac{0.50}{1.381 \times 10^{-23}} \right) = \exp(-3.6 \times 10^{22})$$

## Estimativas Grosseiras

– Lembrando a estimativa (grosseira) anterior:  $\Omega(E) \sim E^f$  ( $f$  é o número de graus de liberdade):

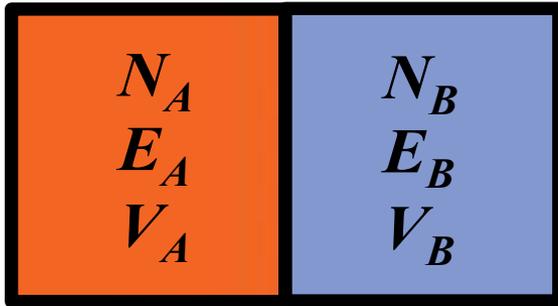
$$S = k_B \ln[\Omega(E)] \sim f k_B \ln(E)$$

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\partial \ln[\Omega(E)]}{\partial E} = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \\ &\sim \frac{1}{E^f} f E^{f-1} = \frac{f}{E} \end{aligned}$$

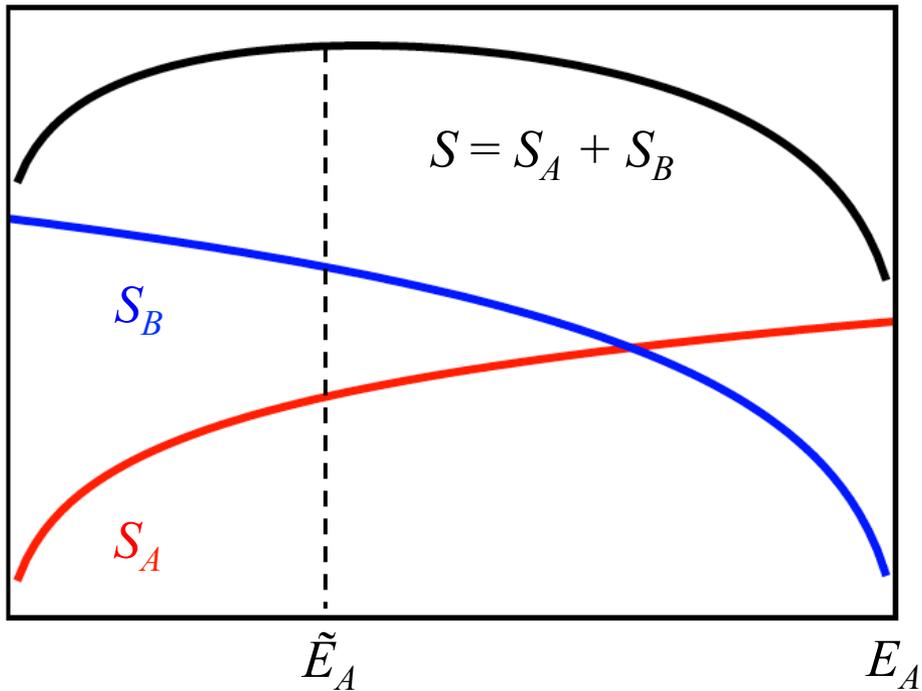
$$\frac{E}{f} \sim k_B T$$

– A energia média por grau de liberdade é da ordem de  $k_B T$ .

# Equilíbrio Térmico: Maximização da Entropia



A condição de máxima entropia implica equilíbrio térmico. Sendo  $E_B = E - E_A$ :



$$\frac{\partial S}{\partial E_A} = 0 \implies$$

$$\frac{\partial S_A}{\partial E_A} + \frac{\partial S_B}{\partial E_A} = 0 \implies$$

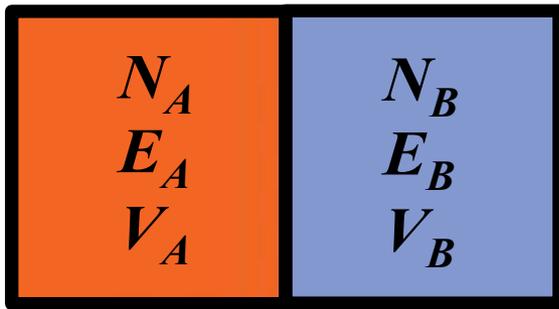
$$\frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} = 0 \implies$$

$$\left. \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right|_{\tilde{E}_A} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right|_{\tilde{E}_B} \implies$$

$$T_A = T_B$$

# Extensividade

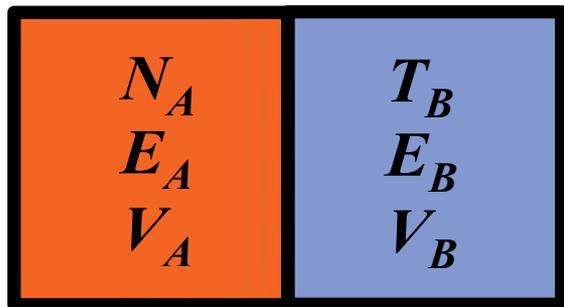
– Na condição de equilíbrio inicial, anterior à remoção do vínculo adiabático, a entropia (de Boltzmann) é claramente extensiva. Para generalizar o argumento, vamos considerar sistemas não necessariamente macroscópicos:



$$\begin{aligned}\Omega(E, N) &= \Omega(E_A; E_B) \\ &= \Omega_A(E_A, N_A)\Omega_B(E_B, N_B)\end{aligned}$$

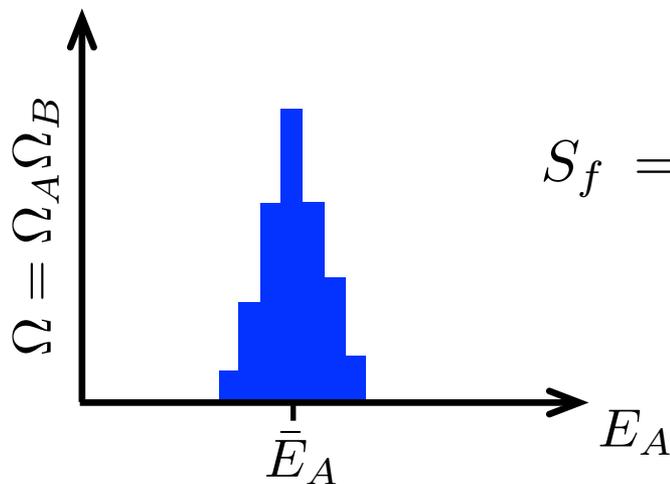
$$\begin{aligned}S_i &= k_B \ln[\Omega(E, N)] \\ &= k_B \ln[\Omega_A(E_A, N_A)] + k_B \ln[\Omega_B(E_B, N_B)] \\ &= S_{Ai} + S_{Bi}\end{aligned}$$

– Na condição de equilíbrio térmico, após a retirada do vínculo, o número total de microestados pode ser expresso em termos de uma soma sobre os microestados acessíveis a cada partição ( $E_A; E_B$ ):



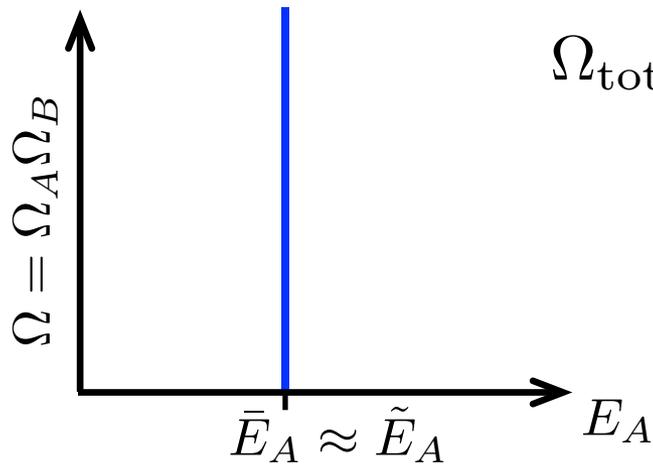
$$\Omega(E) = \sum_{E_A} \Omega(E_A; E_B)$$

– Para sistemas nanoscópicos (ou mesoscópicos), em geral a entropia não pode ser escrita como soma das entropias das partes:



$$S_f = k_B \ln \left[ \sum_{E_A} \Omega(E_A; E_B) \right] \neq S_{Af} + S_{Ai}$$

– Caso o sistema seja macroscópico,  $N_A \sim 10^{23}$  e  $N_B \sim 10^{23}$ , um dos macroestados finais  $(E_A; E_B)$  será **MUITO** mais provável que os demais (a distribuição torna-se **MUITO** estreita,  $\sigma \sim f^{-1/2} \sim 10^{-12}$ ):



$$\begin{aligned}\Omega_{\text{tot}}(E) &= \sum_{E_A} \Omega(E_A; E_B) \\ &\approx \Omega(\tilde{E}_A; \tilde{E}_B) = \Omega_A(\tilde{E}_A) \Omega_B(\tilde{E}_B)\end{aligned}$$

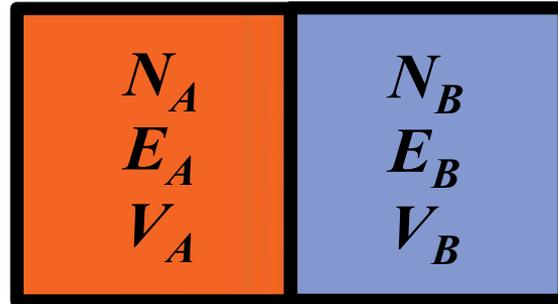
$$S_f \approx S_A(\tilde{E}_A) + S_B(\tilde{E}_B)$$

– Para  $N \gg 1$ , a densidade de probabilidade dos microestados  $P(E_A)$  torna-se Gaussiana (ver aulas anteriores). No limite termodinâmico, sua largura vai a zero (delta de Dirac), e a entropia se torna extensiva (exatamente):

$$\lim_{N \rightarrow \infty; u = \frac{E}{N}} P(E_A) = \delta(E_A - \tilde{E}_A)$$

$$\begin{aligned}S_f &= S_A(\tilde{E}_A) + S_B(\tilde{E}_B) \\ &\equiv S_A(E_A) + S_B(E_B)\end{aligned}$$

– **Ilustração:** vamos considerar a entropia estatística (Boltzmann), para sólidos de Einstein feitos do mesmo material ( $\hbar\omega_A = \hbar\omega_B = \hbar\omega$ ), e com o mesmo número de osciladores,  $N_A = N_B = N/2$ .



i) “Nanoblocos” ( $N \sim 10^2 - 10^3$ ). Após o equilíbrio térmico:

$$S = k_B \ln[\Omega(E)] = k_B \ln \left[ \frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!} \right]$$

Em geral,  $S$  não pode ser expressa como soma das entropias dos subsistemas  $A$  e  $B$ . No macroestado mais provável,  $M_A = M_B = M/2$ :

$$S_A(\tilde{E}_A) = S_B(\tilde{E}_B) = k_B \ln \left[ \frac{(\frac{M}{2} + \frac{N}{2} - 1)!}{\frac{M}{2}! (\frac{N}{2} - 1)!} \right]$$

ii) Blocos macroscópicos ( $N \sim 10^{23}$ ). Nesse caso, é legítimo utilizar a aproximação de Stirling para calcular a entropia após o equilíbrio:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &\approx (M + N) \ln(M + N) - M \ln(M) - N \ln(N) \\ &= 2 \left( \frac{M}{2} + \frac{N}{2} \right) \ln \left[ 2 \left( \frac{M}{2} + \frac{N}{2} \right) \right] - \\ &\quad - 2 \left( \frac{M}{2} \right) \ln \left[ 2 \left( \frac{M}{2} \right) \right] - 2 \left( \frac{N}{2} \right) \ln \left[ 2 \left( \frac{N}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S &\approx 2k_B \left\{ \left( \frac{M}{2} + \frac{N}{2} \right) \ln \left[ \left( \frac{M}{2} + \frac{N}{2} \right) \right] - \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{M}{2} \right) \ln \left[ \left( \frac{M}{2} \right) \right] - \left( \frac{N}{2} \right) \ln \left[ \left( \frac{N}{2} \right) \right] \right\} \\ &= 2S_A(\tilde{E}_A) = 2S_B(\tilde{E}_B) \end{aligned}$$

iii) Limite termodinâmico. Utilizando a expressão para a densidade de energia interna da aula anterior, teremos, no equilíbrio térmico:

$$\beta_A(u_A) = \beta_B(u_B) \implies \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{\frac{u_A}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}}{\frac{u_A}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}} \right) = \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{\frac{u_B}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}}{\frac{u_B}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}} \right)$$

$$u_A = u_B = \frac{\left(\frac{E}{2}\right)}{\left(\frac{N}{2}\right)} = \frac{E}{N} = u$$

A expressão acima (densidades iguais para sistemas do mesmo tipo) manifesta a extensividade da energia interna,  $E = E_A + E_B$ . Recordando os resultados da última aula, será imediato obter a densidade de entropia de um sólido de Einstein macroscópico:

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

$$- \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right)$$

Verificar a extensividade da entropia no limite termodinâmico é trivial:

$$s_A(u_A) = \left( \frac{u_A}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u_A}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - \left( \frac{u_A}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u_A}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right)$$

$$s_B(u_B) = \left( \frac{u_B}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u_B}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - \left( \frac{u_B}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u_B}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right)$$

$$s(u) = \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right)$$

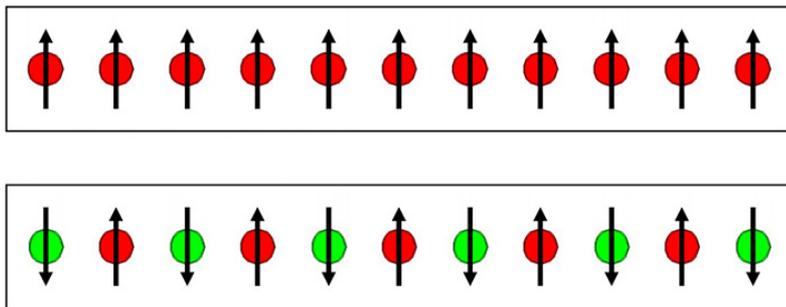
$$u_A = u_B = u \implies s_A = s_B = s$$

Portanto:

$$\begin{aligned} S &= Ns(u) = (N_A + N_B)s(u) \\ &= N_A s_A(u_A) + N_B s_B(u_B) \\ &= S_A + S_B \end{aligned}$$

– **Organização/Ordem:** O aumento (diminuição) de entropia é usualmente associado ao aumento (diminuição) da *desordem* do sistema. Nesse sentido, a ideia de organização deve estar associada ao número de microestados acessíveis:  $\Omega \rightarrow$  (des)organização

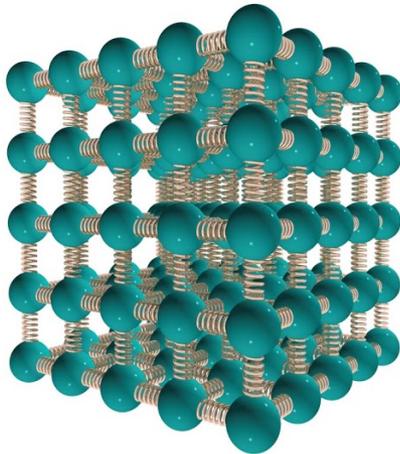
**Exemplo:** O alinhamento completo dos spins corresponde à situação de máxima ordem (mínima desordem),  $\Omega=1$ , enquanto  $N_1 = N_2 = N/2$  (metade dos spins alinhados), à condição de maior desordem ( $\Omega$  máximo).



$$\Omega_{\min} = \frac{N!}{N!0!} = 1$$

$$\Omega_{\max} = \frac{N!}{\frac{N}{2}! \frac{N}{2}!} \gg \gg 1$$

– **Exemplo:** No sólido de Einstein, a diminuição da temperatura aumenta a organização:  $k_B T \ll \hbar \omega$ ,  $M \rightarrow 0$  ( $\Omega \rightarrow 1$ ). O aumento da temperatura aumenta a desorganização:  $k_B T \gg \hbar \omega$ ,  $M \gg 1$  ( $\Omega \gg \gg 1$ ).



$$\Omega_{\min} = \frac{(0 + N - 1)!}{0!(N - 1)!} = 1$$

$$M \gg 1$$

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

– **Terceira Lei da Termodinâmica:** No limite  $T \rightarrow 0$  os sistemas tendem ao estado quântico de menor energia (estado fundamental), que pode corresponder a um único microestado, ou mais de um (caso o estado fundamental seja degenerado). Para  $\Omega=1$ ,

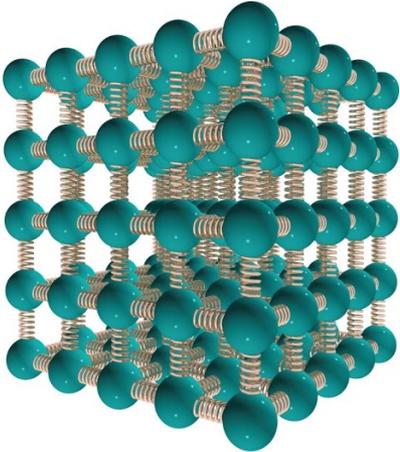
$$T \rightarrow 0 \implies S \rightarrow 0$$

– Em sistemas com spins nucleares não nulos, mesmo em temperaturas muito baixas, ainda há entropia associada às orientações dos spins nucleares (energias muito baixas são suficientes para aumentar a entropia). Podemos indicar por  $S_0 = k_B \ln(\Omega_{\text{spin}})$  a entropia associada exclusivamente aos spins nucleares, ou a estados fundamentais degenerados, quando for o caso,  $S_0 = k_B \ln(\Omega_{\text{spin}}) + k_B \ln(\Omega_{\text{deg}})$ , e escrever:

$$\underbrace{T \rightarrow 0_+}_{\text{temperatura}} \implies S \rightarrow S_0 \quad \text{ou} \quad T \rightarrow 0_+ \implies \Delta S = 0$$

suficientemente  
baixa

– **Exemplo:** Na última aula obtivemos uma expressão para a temperatura do sólido de Einstein (limite termodinâmico):



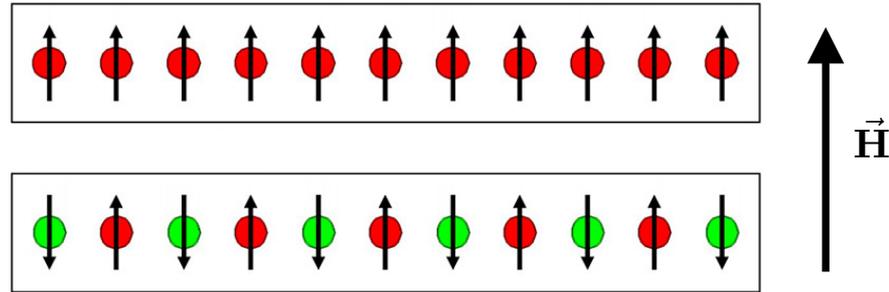
$$u(T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} u(T) = \frac{\hbar\omega}{2} \implies E = \frac{N}{2} \hbar\omega \quad (M = 0)$$

– Portanto, para  $T \rightarrow 0$ :

$$\Omega(E, N) = \frac{(0 + N - 1)!}{0!(N - 1)!} = 1 \implies S = 0$$

– **Exemplo:** Também é conhecida a expressão para a temperatura da rede de spins.



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

$$\lim_{T \rightarrow 0} u(T) = -\mu_0 H \implies E = -N\mu_0 H \quad (N_1 = N)$$

– Estando todos os spins alinhados com o campo:

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N! 0!} = 1 \implies S = 0$$