



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):

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

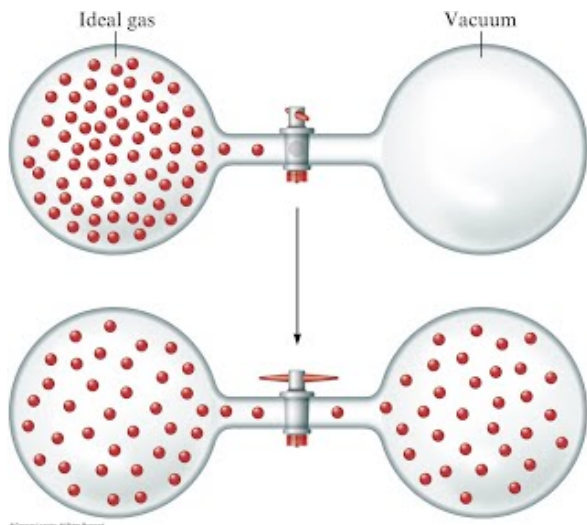


Ilustração: Expansão livre de 1.0 mol de um gás ideal monoatômico ($V_f = 2V_i$). Após retirar o vínculo (abertura da válvula) a probabilidade relativa entre o estado de equilíbrio inicial (gás ocupando V_i) e o estado de equilíbrio final (gás ocupando $2V_i$) será:

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

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

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

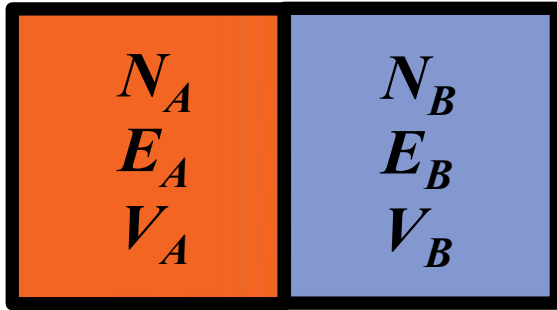


Ilustração: Dois blocos de alumínio, cada um com 27.0 g (1.00 mol), estão isolados do ambiente e isolados entre si, com temperaturas $T_A = 300\text{K}$ e $T_B = 400\text{K}$. Sendo $c = 0.90 \text{ J/g.K}$ o calor específico do alumínio, a probabilidade relativa entre os estados de equilíbrio inicial 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):

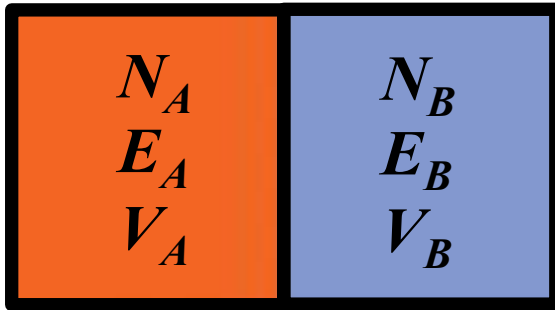
$$S = k_B \ln[\Omega(E)] \sim f k_B \ln(E)$$

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

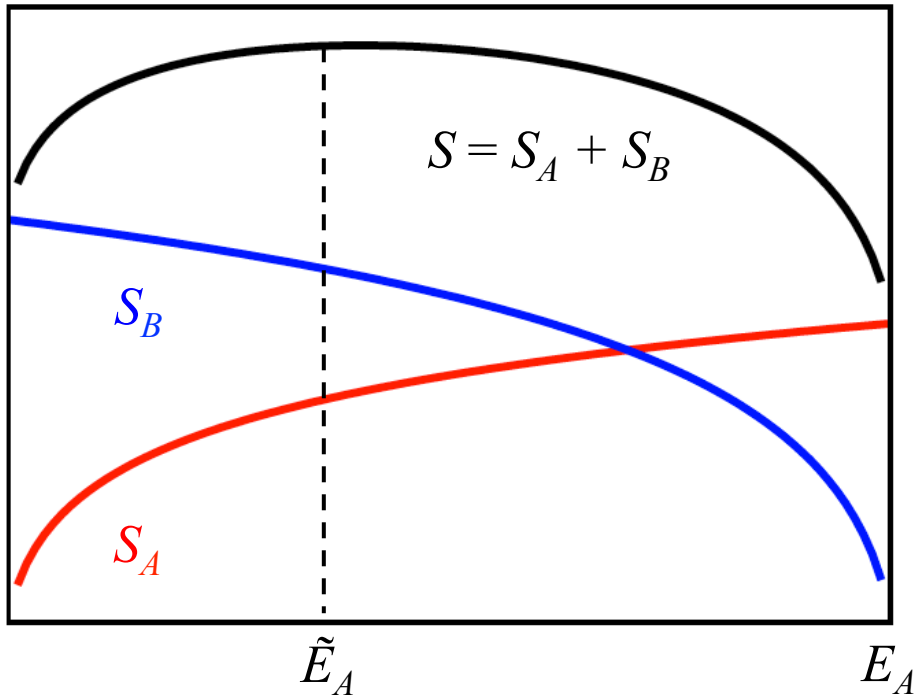
$$\frac{E}{f} \sim k_B T$$

– 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 $E_B = E - E_A$:



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

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

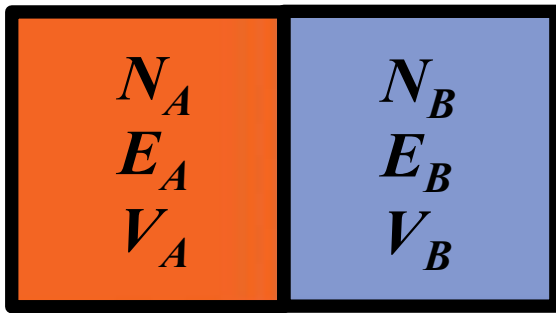
$$\frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} = 0 \implies$$

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

$$T_A = T_B$$

Extensividade

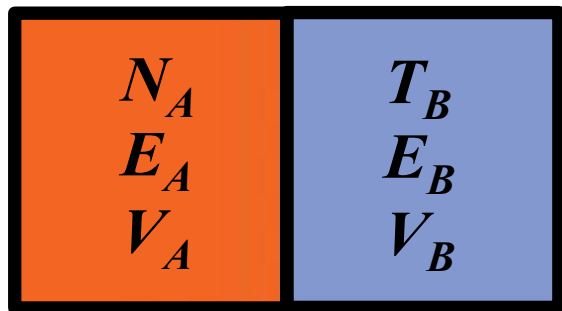
– Na condição de equilíbrio inicial, anterior à remoção do vínculo adiabático, a entropia (de Boltzmann) é claramente extensiva. Para generalizar o argumento, vamos considerar sistemas não necessariamente macroscópicos:



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

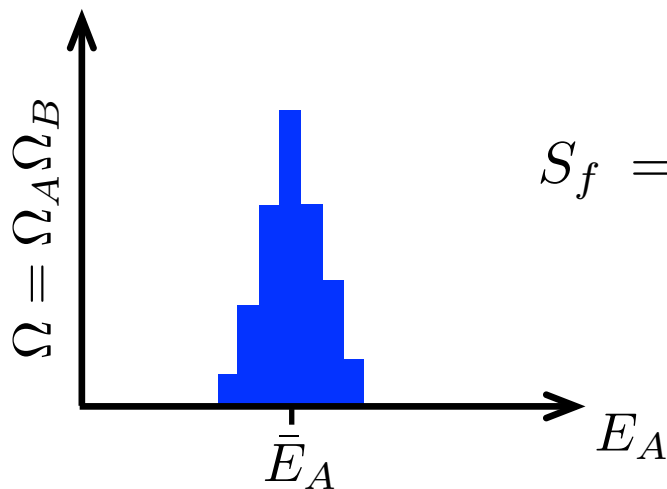
$$\begin{aligned}S_i &= k_B \ln[\Omega(E, N)] \\ &= k_B \ln[\Omega_A(E_A, N_A)] + k_B \ln[\Omega_B(E_B, N_B)] \\ &= S_{Ai} + S_{Bi}\end{aligned}$$

– 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 ($E_A; E_B$):



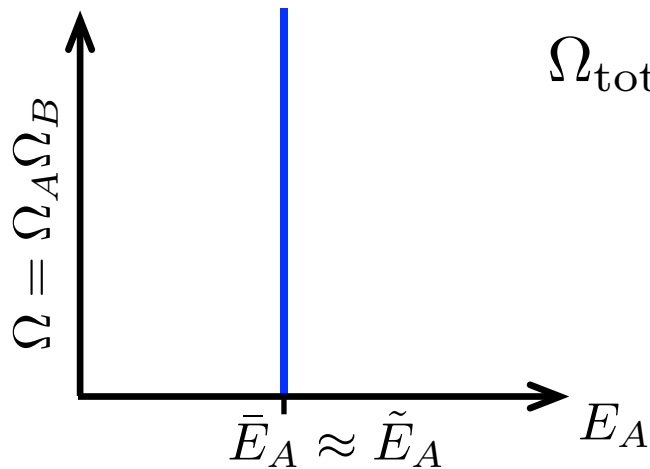
$$\Omega(E) = \sum_{E_A} \Omega(E_A; E_B)$$

– 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, $\sigma \sim f^{-1/2} \sim 10^{-12}$):



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

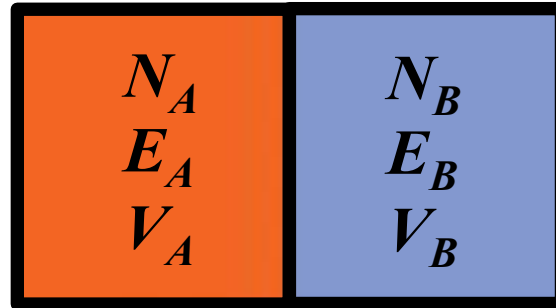
$$S_f \approx S_A(\tilde{E}_A) + S_B(\tilde{E}_B)$$

– 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:

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

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

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

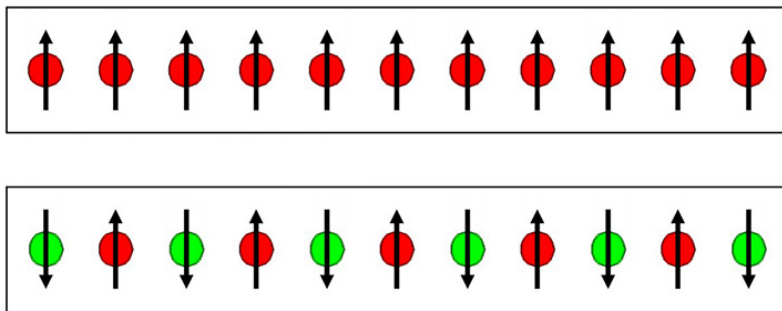
$$u_A = u_B = u \implies s_A = s_B = s$$

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

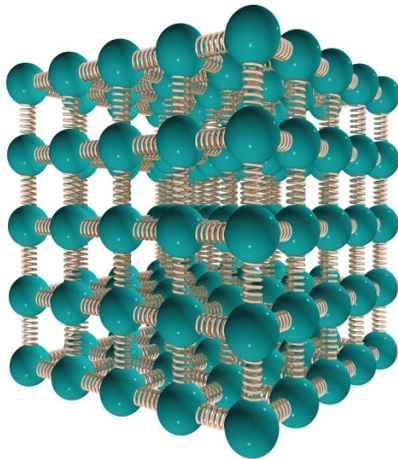
Exemplo: O alinhamento completo dos spins corresponde à situação de máxima ordem (mínima desordem), $\Omega=1$, enquanto $N_1 = N_2 = N/2$ (metade dos spins alinhados), à condição de maior desordem (Ω máximo).



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

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

– **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 $\Omega=1$,

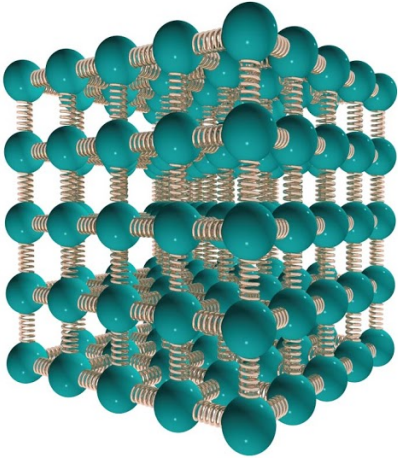
$$T \rightarrow 0 \implies S \rightarrow 0$$

– 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):



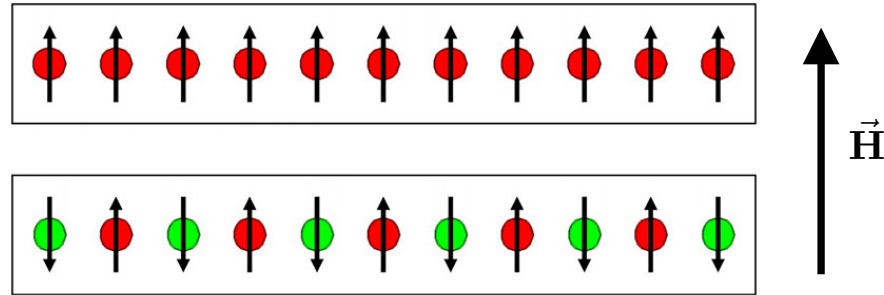
$$u(T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

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

– 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:

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