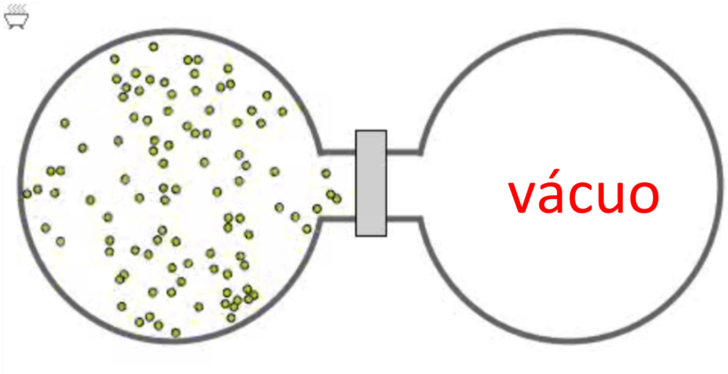
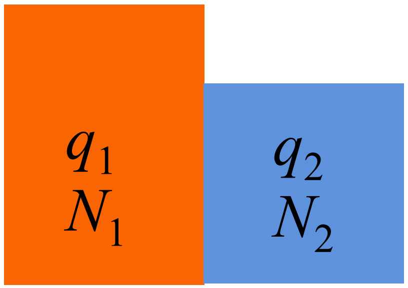
4300259 – Termoestatística

Entropia: Definição Estatística

Postulado Fundamental

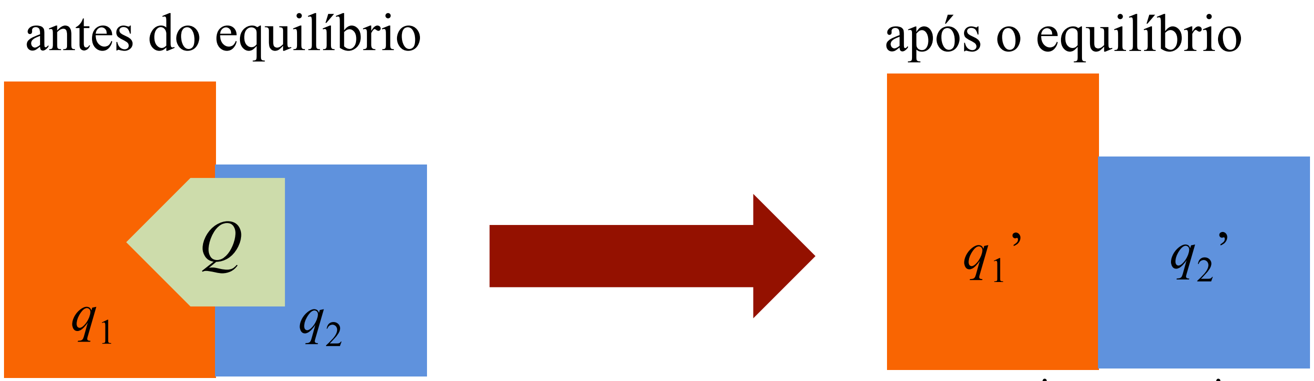




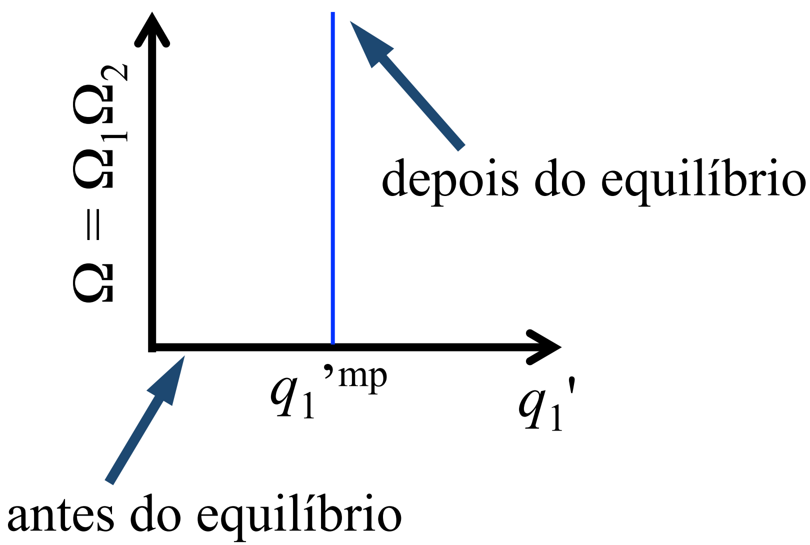
Postulado Fundamental: Em um sistema isolado (em equilíbrio) todos os microestados (compatíveis com o macroestado do sistema) ocorrem com a mesma probabilidade.

O *estado macroscópico mais provável* será aquele compatível com o maior número de microestados.

Equilíbrio Térmico: Sistema Macroscópico



$$\frac{E_1}{N_1} < \frac{E_2}{N_2} \qquad \frac{E'_1}{N_1} = \frac{E'_2}{N_2}$$

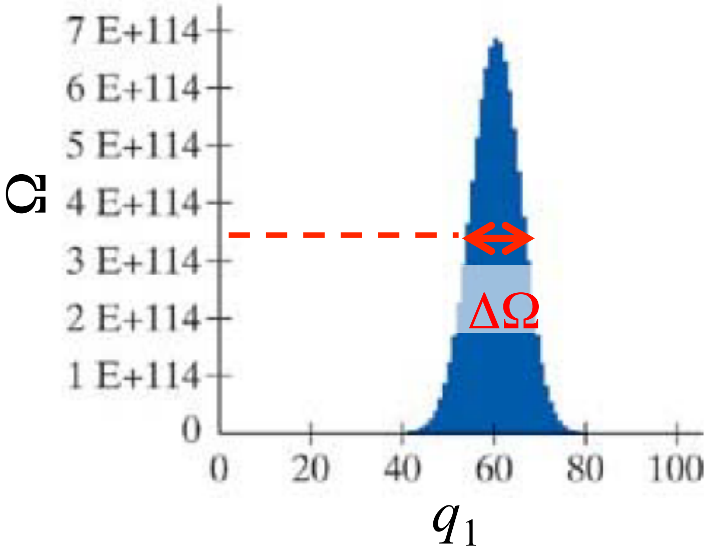


– Antes do contato, os blocos estão isoladamente em equilíbrio. O número de microestados é:
$\Omega(q,q_1) = \Omega_1(q_1,N_1) \times \Omega_2(q_2,N_2)$.

– Após o contato, os blocos em contato atingem uma nova condição de equilíbrio, com maior número de microestados:
$\Omega(q,q_1^{mp}) = \Omega_1(q_1^{mp},N_1) \times \Omega_2(q_2^{mp},N_2)$.

Lembre-se: sistemas pequenos estão sujeitos a flutuações

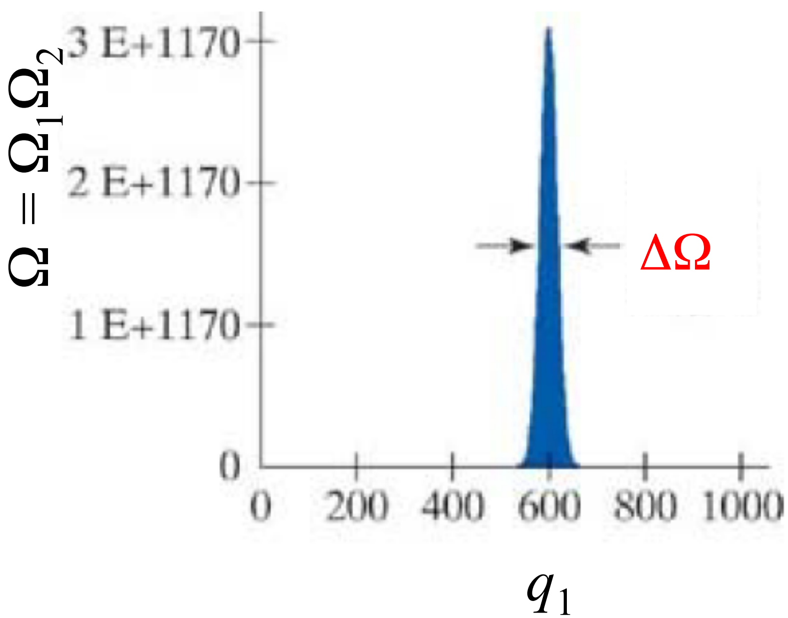
$N_1 = 300$
$N_2 = 200$
$q = 100$



$$\langle q_1 \rangle = q_1^{\mathrm{mp}}$$

$$\frac{\Delta q_1}{q_1^{\mathrm{mp}}} \approx \frac{20}{60} = 0.33$$

$N_1 = 3000$
$N_2 = 2000$
$q = 1000$



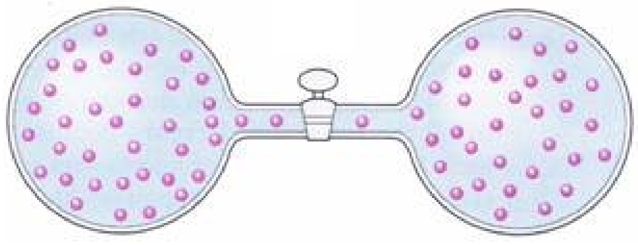
$$\langle q_1 \rangle = q_1^{\mathrm{mp}}$$

$$\frac{\Delta q_1}{q_1^{\mathrm{mp}}} \approx \frac{50}{600} = 0.083$$

Equalizando Pressões (Equilíbrio Mecânico)

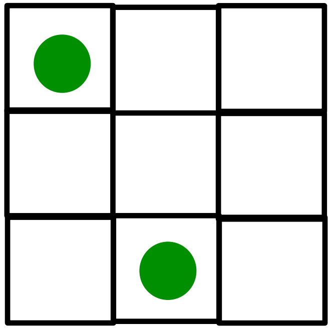
Para um gases ideais à temperatura *T*:

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



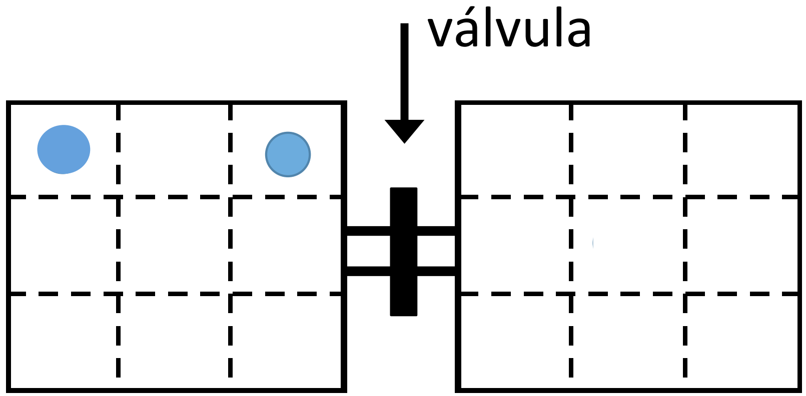
$$p_1 = p_2 \;\Rightarrow\; \frac{N_1}{V_1} k_B T = \frac{N_2}{V_2} k_B T$$
$$\Rightarrow\; \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$$

– 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.

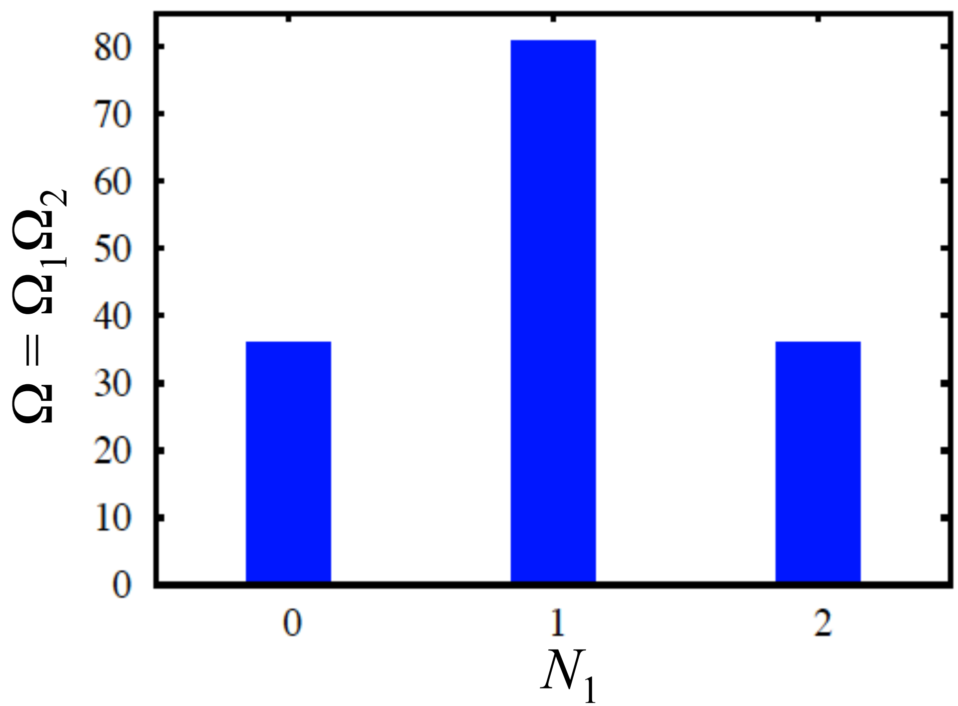
$$N_2 = N - N_1$$

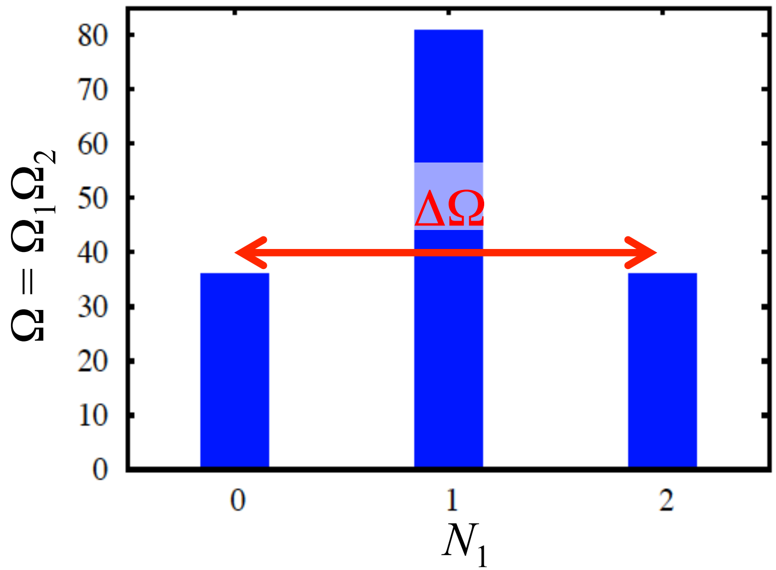
$$\Omega_1 = \frac{V_1!}{N_1!\,(V_1 - N_1)!}$$

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

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

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

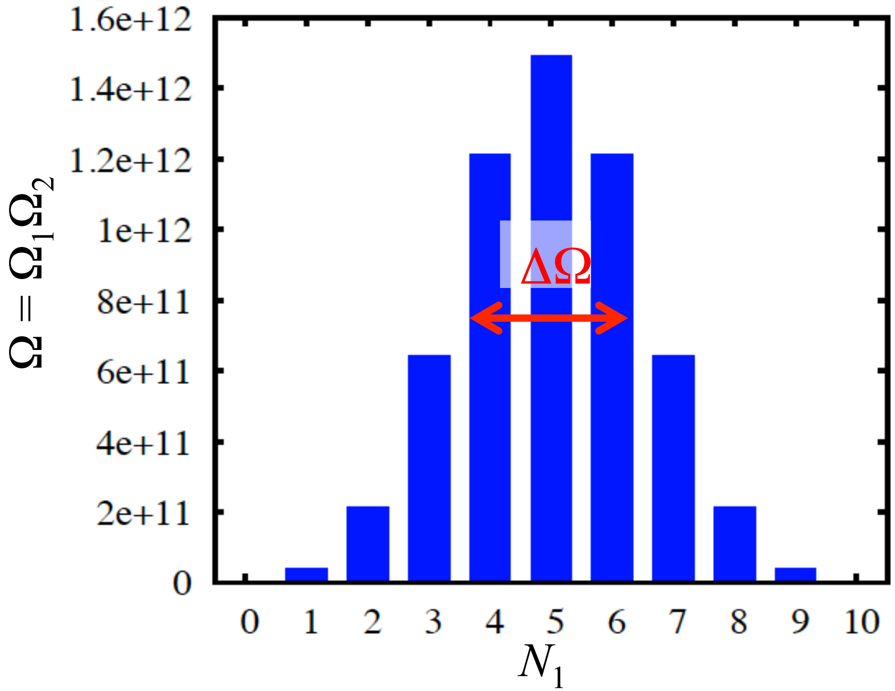




$$N_1 + N_2 = 2$$

$$V_1 = V_2 = 9$$

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

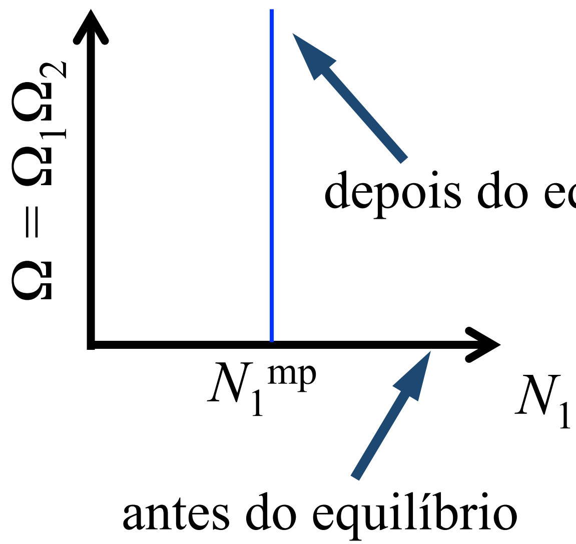


$$N_1 + N_2 = 10$$

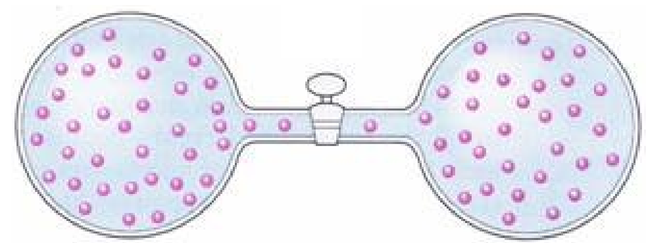
$$V_1 = V_2 = 45$$

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

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



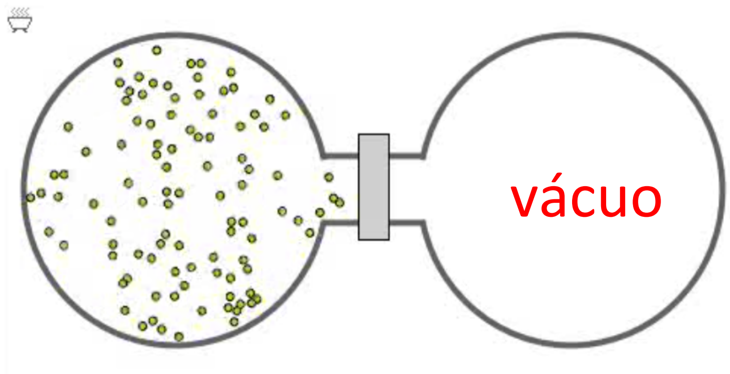
$$p_1 = p_2 \Longrightarrow \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$$

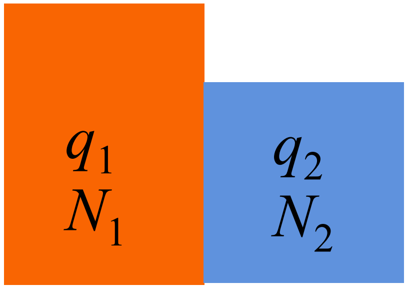


– Apenas o estado mais provável ($N_1^{\text{mp}}/V_1 = N_2^{\text{mp}}/V_2$), no qual as densidades se equalizam, pode ser observado em um gás macroscópico (sua probabilidade é gigantescamente maior que as probabilidades dos demais macroestados).

– 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 com maior número de microestados acessíveis.

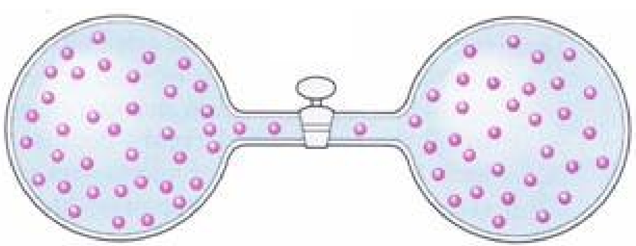
Equilíbrio





Equilíbrio Mecânico: As pressões e densidades se equalizam:

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



Equilíbrio Térmico: A energia média por partícula se equaliza (modelo do sólido de Einstein):

$$E_a/N_a > E_b/N_b$$

Antes

$$E_a/N_a = E_b/N_b$$

Depois

O *estado macroscópico mais provável* será o estado de equilíbrio.

Definição Estatística de Entropia (Entropia de Boltzmann)

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

$$\boxed{S = k_B \ln(\Omega)}$$

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

(constante de Boltzmann)

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

Definição Estatística de Entropia (Entropia de Boltzmann)

$$\boxed{S = k_B \ln(\Omega)}$$

A definição é arbitrária (como toda definição!), mas podemos procurar entende-la:

1) A função *ln*(Ω) é estritamente crescente, isto é, a entropia aumenta (diminui) conforme o número de microestados acessíveis:

$$\Omega_1 > \Omega_2 \Rightarrow \ln(\Omega_1) > \ln(\Omega_2) \Rightarrow S_1 > S_2$$

2) A definição garante que a entropia de um sistema seja igual à soma das entropias de suas partes:

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln(\Omega_1 \times \Omega_2) = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) = S_1 + S_2$$

3) A definição é matematicamente conveniente para lidar com números grandes:

$$\ln(10^{1000}) = 1000 \times \ln(10) = 2302.6$$

Entropia e Equilíbrio Térmico

Nanoblocos em Contato. A seguir, iremos revisitar o problema dos nanoblocos em contato térmico discutido anteriormente:

– Bloco 1: $N_1 = 300$ osciladores (100 átomos)

– Bloco 2: $N_2 = 200$ osciladores (aproximadamente 67 átomos)

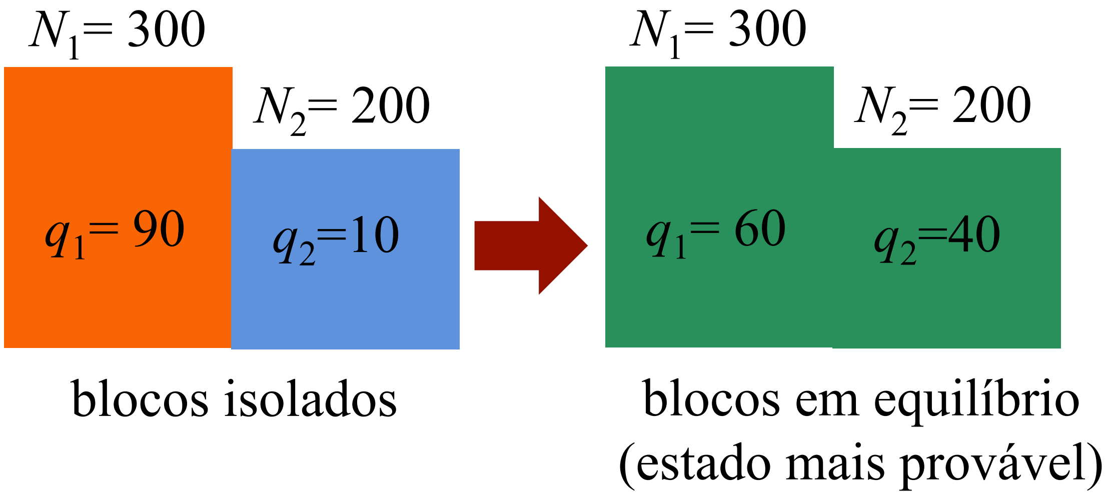
– Energia do Sistema (isolado do entorno): $q = q_1 + q_2 = 100$ quanta

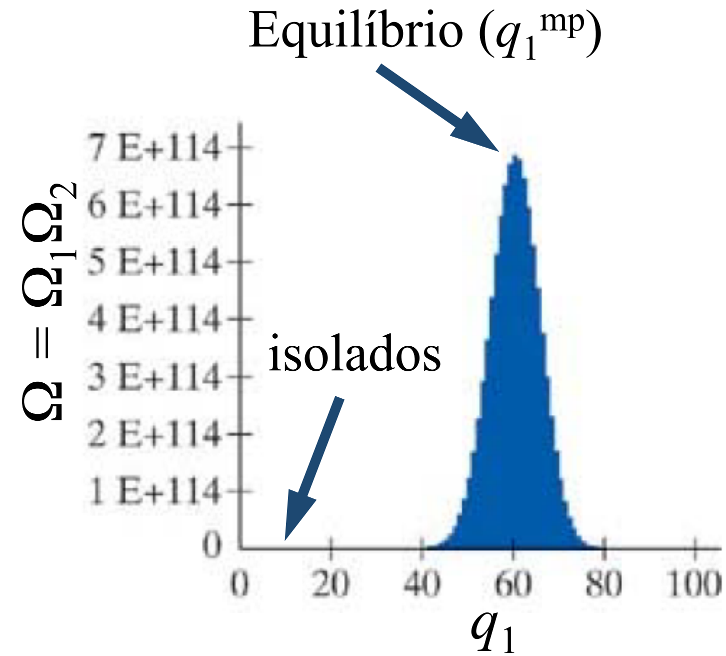
– Situação Inicial: blocos isolados entre si, com $q_1 = 90$ e $q_2 = 10$

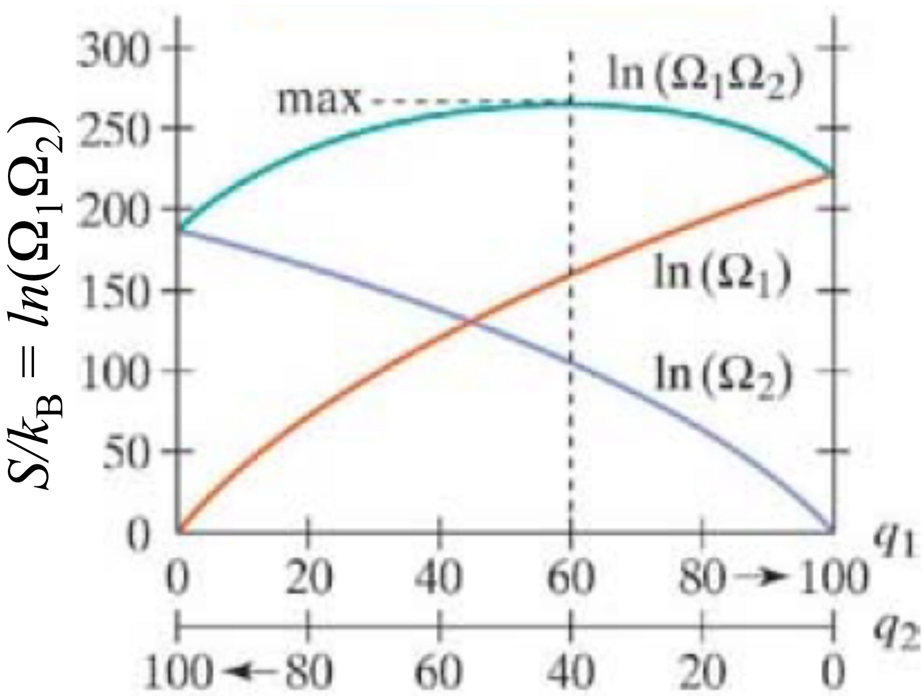
– Situação Final: blocos em equilíbrio térmico

– No equilíbrio, o macroestado mais provável corresponde à mesma energia média por oscilador (ou por átomo):

$$\frac{U_1}{N_1} = \frac{U_2}{N_2} \Rightarrow \frac{q_1}{300} = \frac{q_2}{200} \Rightarrow q_1 = \frac{3}{2} q_2$$

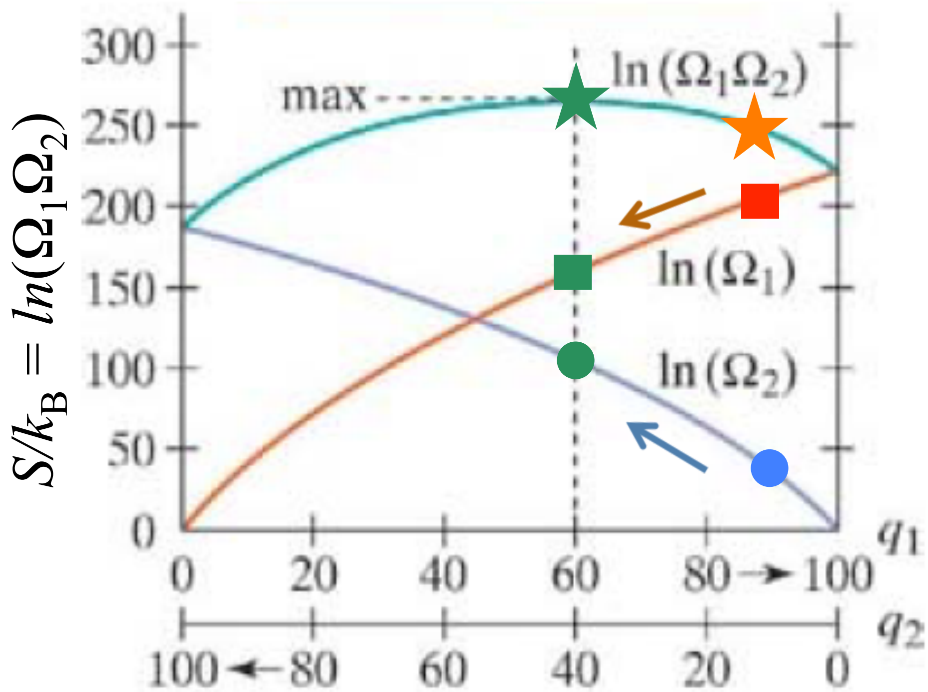






– A entropia de cada bloco aumenta com a energia (pelo aumento do número de microestados, Ω_1 ou Ω_2).

– O equilíbrio térmico corresponde ao máximo de entropia do sistema global, $S = S_1 + S_2$ (macroestado mais provável).



Isolados	**Equilíbrio**
$q_1 = 90$	$q_1 = 60$
$q_2 = 10$	$q_2 = 40$
S_{tot}	S_{tot} (mais provável)

– A entropia do bloco 1 diminui, mas *não se trata de um sistema isolado* (energia transita do bloco 1 para o 2).

– Entre a situação de equilíbrio inicial ($T_1 > T_2$) e a situação de equilíbrio final ($T_1 \approx T_2$) a *entropia total* $S = S_1 + S_2$ *aumenta*.

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.

Antes: $T_A > T_B$ Depois: $T_A = T_B$

$$\Delta S_{sis} = \Delta S_A + \Delta S_B > 0$$

– 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.