



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO
LICENCIATURA EM FÍSICA

Entropia e seus significados

Acácio Silveira de Melo

Cuité - PB

- 2014 -

Acácio Silveira de Melo

Entropia e seus significados

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, da Unidade Acadêmica de Educação, do Centro de Educação e Saúde, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Danyel Judson Bezerra Soares

Cuité - PB

- 2014 -



M528e Melo, Acácio Silveira de.
Entropia e seus significados. / Acácio Silveira de Melo.
- Cuité: [s. n.], 2014.
188 fl. : il. fig. graf.

Orientador Prof. Dr. Danyel Judson Bezerra Soares.
Monografia do Curso de Licenciatura em Física.

1. Termodinâmica. 2. Entropia. 3. Estatística. 4.
Terapia da informação. I. Soares, Danyel Judson Bezerra.
II. Universidade Federal de Campina Grande. III. Centro de
Educação e Saúde. IV. Título

CDU 536.7

Acácio Silveira de Melo

Entropia e seus significados

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, da Unidade Acadêmica de Educação, do Centro de Educação e Saúde, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Física.

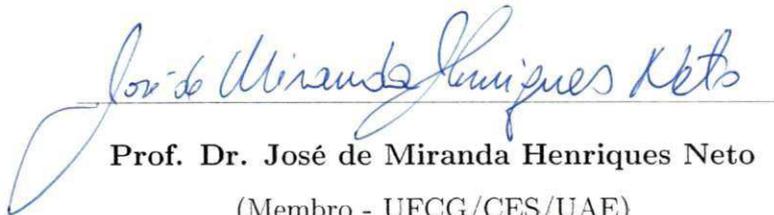
Aprovada em 18 de Setembro de 2014.

BANCA EXAMINADORA:



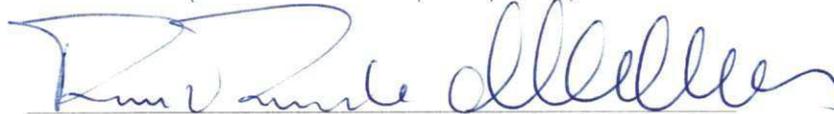
Prof. Dr. Danyel Judson Bezerra Soares

(Presidente - UFCG/CES/UAE)



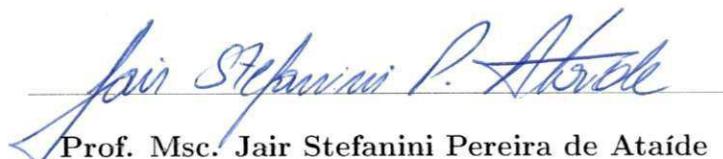
Prof. Dr. José de Miranda Henriques Neto

(Membro - UFCG/CES/UAE)



Prof. Dr. Fábio Ferreira de Medeiros

(Membro - UFCG/CES/UAE)



Prof. Msc. Jair Stefanini Pereira de Ataíde

(Suplente - UFCG/CES/UAE)

"A melhor maneira que a gente tem de fazer possível amanhã alguma coisa que não é possível de ser feita hoje é fazendo hoje aquilo que hoje pode ser feito. Mas se eu não fizer hoje aquilo que hoje pode ser feito e tentar fazer hoje aquilo que hoje não pode ser feito, dificilmente eu faço amanhã aquilo que hoje não pude fazer."

(Paulo Freire)

Dedico esse trabalho a minha família, dos quais cito meu pai Vital, minha mãe Nina e minha madrinha Rita, que me deram suporte e forças para realizá-lo.

Agradecimentos

À Deus por ter me dado força para a concretização desse trabalho.

À todos da minha família, dos quais cito, minha mãe Nina, meu pai Vital, minha madrinha e mãe Rita, e meus irmãos Thiago e Braga pelo constante apoio durante os 5 anos de curso. Sem eles não teria conseguido chegar até aqui.

À minha esposa Valeska França pelo companheirismo e pela paciência, e a sua família que sempre me ajudou quando precisei.

Ao meu orientador Danyel Judson que me guiou e me deu suporte para a realização dessa pesquisa. A todos os professores do CES em especial a Fábio (coordenador), Pedro Segundo (PIVIC), Jair Stefanini (pesquisa em ensino), João Batista (PIBID) que ajudaram de forma direta na minha formação.

Agradeço de coração a minha professora de inglês Leticia Caporlingua pelo carinho e pelo constante incentivo.

Às minhas companheiras de pesquisa com as quais aprendi muito, Desiane Maiara, Acassia Dafyne e Priscila Santos, a bagagem de conhecimento que compartilhamos será levada para sempre comigo.

Ao meu amigo Filipe da Costa, hoje posso chamá-lo de irmão, foram muitas coisas vivenciadas, muito desafios superados.

Aos companheiros de jornada Adriano Oliveira e Francinildo Macêdo, e ao meu primo Érico Victor, com os quais iniciei essa etapa, enfrentamos muitos obstáculos juntos no início desse curso, mas, vencemos.

Aos companheiros de curso Isaac Félix, Cesar Augusto, Noélia Medeiros, Elisandra Neves e Louis Gustavo, pelo companheirismo.

A toda a equipe da biblioteca do CES com os quais convive muito durante essa jornada.

À gerência de assuntos estudantis, pelo apoio imenso, ao me fornecer moradia e alimentação, foram quesitos fundamentais para minha permanência no curso.

Aos companheiros de residência universitária, Karlinhos Araújo, Joelson Santos, Victor Medeiros, Robinho Medeiros, Mikael Albuquerque, Joeudes Queiroz, Isaac Macêdo e Kauan Gerak.

À toda a equipe da escola Matilde de Melo Buriti.

Enfim, agradeço a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a concretização desse trabalho.

3.5.2	Flutuações de energia e do volume	119
3.6	Ensemble grande canônico	127
3.6.1	Conexão com a termodinâmica	130
3.6.2	Flutuações de energia e do número de partículas	132
4	Entropia do ponto de vista de Teoria da Informação	145
4.1	Entropia e informação	146
4.2	Dedução alternativa dos ensemble através da entropia de Shannon . . .	158
4.2.1	Ensemble Microcanônico	158
4.2.2	Ensemble Canônico	160
4.2.3	Ensemble das Pressões	162
4.2.4	Ensemble Grande Canônico	164
A	Primeiro Princípio da Termodinâmica	168
B	Potenciais termodinâmicos e Relações de Maxwell	170
B.1	Potenciais termodinâmicos	170
B.2	As relações de Maxwell	174
C	Terceiro Princípio da Termodinâmica	178
C.1	Consequências físicas elementares da terceira lei	179
C.2	Intangibilidade do zero absoluto	181
D	Gás ideal de N partículas monoatômicas e não-interagentes	184

Resumo

A descoberta da entropia foi impulsionada da necessidade do desenvolvimento de tecnologia para a expansão industrial ocorrida no século XVIII, sendo tratada como uma medida termodinâmica. Desde então seu conceito ganhou força e passou a ser estendido para outras áreas. Foi importante para o melhoramento dos meios de comunicação, sendo usada também nos estudos de fenômenos financeiros, econômicos e sociais, entre outros. Apesar disso, a grandeza ainda é mal compreendida e pouco explorada. Até mesmo os livros didáticos de Física básica do ensino superior a tratam de maneira superficial, não atentando para os seus diversos significados. Diante disso, este trabalho tem como objetivo apresentar algumas dessas interpretações, proporcionando assim um melhor entendimento desse conceito e uma melhor percepção da importância dessa grandeza. Veremos a entropia do ponto de vista da termodinâmica, no qual ela nos dar o sentido em que uma transformação pode ocorrer, ou se ela vai ocorrer, do ponto de vista de mecânica estatística, onde será feita uma conexão entre os micro-estados e os macroestados de um sistema. E por fim, do ponto de vista de teoria da informação, em que a mesma será relacionada com a informação de um sistema.

Palavras-Chave: Entropia. Termodinâmica. Mecânica estatística. Teoria da informação.

Abstract

The discovery of entropy was driven of need to develop of technology for industrial expansion, being treated as a thermodynamic measure, since then its concept gained momentum and began to be extended to other areas, it was important for the improvement of means of communication, being also used in studies in financial, economic and social phenomena, among others. Nevertheless, the greatness is still poorly understood and little explored. Even the basic physics textbooks in higher education the treat superficially, disregarding its various meanings. Thus, this work aims to present some of these interpretations, thereby providing a better understanding of this concept and better perception of the importance of this magnitude. We will see entropy the point of view of thermodynamics, in which it give us the direction in which a transformation may occur, or if it will occur, from the point of view of statistical mechanics, where a connection between microstates and macroestados made if system and finally, from the viewpoint of information theory, as it will be related to the information system.

Keywords: Entropy. Thermodynamics. Statistical mechanics. Information theory.

Conteúdo

1	Introdução	11
2	Entropia do ponto de vista da Termodinâmica	14
2.1	O ciclo de Carnot	15
2.1.1	Rendimento de uma máquina de Carnot	17
2.1.2	O teorema de Carnot	23
2.1.3	Temperatura Termodinâmica	27
2.2	O teorema de Clausius	30
2.3	Entropia e o Segundo Princípio da Termodinâmica	36
2.3.1	Entropia e processos reversíveis	37
2.3.2	Entropia e processos irreversíveis	47
2.3.3	Princípio do aumento da entropia	53
2.3.4	Degradação de Energia	60
2.3.5	Princípio de máxima entropia	61
3	Entropia do ponto de Vista de Mecânica Estatística	67
3.1	Macroestados e microestados	68
3.2	Entropia e probabilidade	71
3.3	Ensemble Microcanônico	73
3.3.1	Interação térmica entre dois sistemas macroscópicos	73
3.3.2	Interação térmica e mecânica entre dois sistemas	77
3.3.3	Conexão entre o ensemble microcanônico e a termodinâmica	80
3.4	Ensemble Canônico	98
3.4.1	Conexão com a termodinâmica	102
3.4.2	Flutuações de energia	104
3.5	Ensemble das pressões	113
3.5.1	Conexão com a termodinâmica	116

Lista de Figuras

2.1	Representação do Ciclo de Carnot. Fonte: adaptada de (NUSSENZVEIG, 2002)	17
2.2	Ajuste feito entre a Máquina de Carnot R e uma máquina térmica qualquer I para que produzam o mesmo trabalho. Fonte: Adaptada de (NUSSENZVEIG, 2002))	24
2.3	Acoplamento entre uma máquina de Carnot e uma máquina térmica qualquer. Fonte: Adaptado de (NUSSENZVEIG, 2002).	25
2.4	Diagrama (P,V) que representa um caminho fechado. Fonte: Adaptada de (NUSSENZVEIG, 2002).	31
2.5	Representação de isotermas e adiabáticas no caminho fechado C	32
2.6	Recorte de uma pequena parte do caminho C , contendo duas adiabáticas e uma isoterma. Fonte: Adaptada de (NUSSENZVEIG, 2002)	33
2.7	Ciclo C com caminho reversível.	37
2.8	difusão de n moles de um gás A em n moles de um gás B	50
2.9	Ciclo C constituído por uma transferência reversível ou irreversível, de i até f , e uma reversível, de f até i	53
2.10	Sistema isolado composto por dois subsistemas: sistema inicial e vizinhança.	56
2.11	Representação do experimento imaginário proposto por Maxwell.	59
2.12	Dois corpos isolados da vizinhança e separados por uma parede diatérmica fixa e impermeável	62
3.1	Representação de uma expansão livre.	69
3.2	Configurações possíveis para um gás de duas molécula em uma expansão livre. Fonte: Adaptado de (NUSSENZVEIG, 2002).	70

3.3	Flúidos simples confinados em um recipiente fechado e separados por uma parede fixa, adiabática e impermeável. Fonte: Adaptada de (SALINAS, 1999).	73
3.4	Subsistema termodinâmico S em contato com reservatório térmico através de uma parede que permite a troca de calor.	99
3.5	Subsistema S em contato com reservatório térmico e de volume.	114
3.6	Subsistema S em contato com um reservatório R de calor e de partículas.	128
C.1	Representação da diminuição de temperatura mostrando a intangibilidade do zero absoluto. Fonte: adaptada de (ADKINS, 1983).	183

Capítulo 1

Introdução

A entropia é uma grandeza física que surgiu da necessidade da quantificação das teorias de Carnot¹ sobre as máquinas térmicas, esse apanhado teórico viria a dar origem ao segundo princípio da termodinâmica. Nesse contexto a grandeza é tratada como medida do grau de irreversibilidade de um sistema. Doravante, os estudos sobre a entropia foram aprofundados e seus conceitos expandidos. Como a termodinâmica é uma teoria macroscópica que estuda sistemas formados por um grande número de agentes microscópicos, se fez necessário uma relação entre esses dois níveis, daí foi desenvolvida uma nova teoria, a mecânica estatística (STARIOLO, 2014). Essa teoria por sua vez, através de uma conexão entre a entropia e o número de microestados acessíveis de um sistema, estabelece essa relação, de modo que agora a entropia será tratada como uma medida de desordem do sistema. De fato a grandeza não é exclusivamente usada pela termodinâmica, ela é muito importante também para as telecomunicações. Através da teoria da informação é possível prever a capacidade dos canais de transmissão, ou seja, foram apresentados métodos que melhoram a compressão, transmissão e armazenamento dos dados a serem enviados. Agora a entropia passa a ser vista como a incerteza entre os momentos anterior e posterior ao recebimento de uma mensagem (SIMÔES, 1990). Além disso, através dessa grandeza podemos estudar fenômenos econômicos, financeiros e sociais.

Apesar da entropia está inserida em diversas áreas de conhecimento, seu conceito físico ainda é mal entendido e pouco explorado. A maioria dos livros didáticos, tanto do ensino médio quanto do ensino superior, apresentam um conceito muito tí-

¹Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796 - 1832), foi um físico, matemático e engenheiro francês, ficou conhecido por desenvolver o modelo de máquinas reversíveis e por dar início aos estudos sobre o Segundo Princípio da Termodinâmica.

mido, mostrando a mesma como mais uma grandeza da termodinâmica necessária para resolução de problemas, não dando enfoque ao seu significado físico (SANTOS, 2009). Diante dessa situação esse trabalho foi desenvolvido. Nele a entropia será apresentada através de três pontos de vista, são eles: Termodinâmica, mecânica estatística e teoria da informação. A ideia é que com isso possamos entender a entropia como uma grandeza que mede irreversibilidade, desordem e incerteza.

No Capítulo 2 a entropia será apresentada do ponto de vista da Termodinâmica. Durante a primeira revolução industrial, ocorrida no século XVIII, era necessário que as máquinas térmicas operassem com maior eficiência, devido ao grande aumento da indústria, principalmente a têxtil. Baseado nessa necessidade o cientista francês Sadi Carnot propôs uma máquina de máximo rendimento que viria a ser denominada máquina de Carnot, essa por sua vez, teria funcionamento baseado no ciclo de Carnot, apresentado pelo mesmo. Embasado por esses estudos, o cientista lançou mão de um teorema que viria a ser o alicerce para o desenvolvimento do segundo princípio da termodinâmica. Apesar de suas contribuições fundamentais, Carnot não deu a sua teoria fundamento matemático, isso ficou por conta de Clausius² que quantificou o princípio e apresentou a entropia como grandeza termodinâmica. Essa grandeza é tratada, nesse contexto, como a medida do grau de irreversibilidade de um sistema. Nessa conjuntura está inserido o princípio de aumento da entropia, ele mostra que a variação da mesma não será menor do que zero e, se considerarmos processos reais, que são irreversíveis, podemos afirmar que a grandeza assumirá valores sempre maiores que zero. Veremos ainda que a entropia tem um ponto máximo. Ao considerarmos dois corpos em contato térmico, será mostrado que a entropia desse sistema será máxima quando os mesmos entrarem em equilíbrio térmico.

No Capítulo 3 a entropia será apresentada do ponto de vista de mecânica estatística, essa por sua vez surgiu da necessidade da conexão entre os níveis macroscópicos e microscópicos de um sistema. A conexão foi estabelecida através da relação entre a entropia, grandeza macroscópica, e o número de microestados acessíveis de um sistema, grandeza microscópica, proposta por Boltzmann³. Nesse contexto a entropia é

²Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822 - 1888) foi um físico e matemático alemão, é considerado um dos fundadores da termodinâmica, tendo papel essencial na confirmação das teorias de Carnot. Mas, seu trabalho principal foi o desenvolvimento matemático da segunda lei e a apresentação da grandeza entropia.

³Ludwig Eduard Boltzmann (1844 - 1906) foi um físico austríaco que ficou conhecido por ser trabalho na mecânica estatística, sendo considerado um de seus criadores.

tratada como uma grandeza que mede o grau de desordem de um sistema. Veremos ainda que o acesso a esse número de microestados acessíveis é dado através da teoria dos ensembles. Vamos estudar os ensembles microcanônico, canônico, das pressões e grande canônico. No ensemble microcanônico trataremos de sistemas isolados, sem nenhuma interação externa, ou seja, esse sistema não trocaria energia nem partículas e, seu volume é mantido constante. No ensemble canônico descreveremos sistemas que não estão isolados, mas em contato térmico com um reservatório, nesse caso o volume e o número de partículas permanecem constante, havendo apenas troca de calor. Já no ensemble das pressões o sistema estará em contato com um reservatório térmico e de volume. E, no ensemble grande canônico, esse contato será com um reservatório de calor e de partículas.

No Capítulo 4 a entropia será apresentada do ponto de vista de teoria da informação. Essa teoria surgiu da necessidade do aperfeiçoamento do envio de informação. Suas bases foram desenvolvidas por Claude Shannon⁴, ele apresentou um conceito fundamental denominado "entropia de uma fonte de informação", a grandeza passa então a ser vista como uma medida da incerteza, ou seja, mede a variação da falta de informação entre o momento anterior e posterior ao recebimento da informação. Assim, poderemos verificar uma informação enviada a um receptor através dessa medida. Neste capítulo faremos também uma relação entre a teoria da informação e a mecânica estatística, através da entropia apresentada por Shannon podemos fazer a dedução dos ensembles, ao mesmo tempo, através dos ensembles podemos chegar até essa entropia.

⁴Claude Elwood Shannon (1916 - 2001), foi um matemático e criptógrafo estadunidense, é tido com peça fundamental para o desenvolvimento da teoria da informação, uma vez que foi ele quem deu o pontapé inicial para o desenvolvimento da teoria com seus estudos sobre entropia da informação.

Capítulo 2

Entropia do ponto de vista da Termodinâmica

Máquinas térmicas são dispositivos capazes de transformar energia térmica em energia mecânica. O primeiro dispositivo similar de que se teve notícia foi desenvolvido por Heron de Alexandria¹, no século I D.C., a Eolípeta, era basicamente uma esfera oca de metal cheia de água, sua parte interior é ligada ao meio externo através de tubos curvados, ao ser aquecido, o vapor de água sai por meio desses tubos e faz a esfera girar. Ou seja, seu funcionamento é baseado na pressão do ar em seu interior(SANTOS, 2009).

Mais tarde, Thomas Savery² no ano de 1698, desenvolveu um dispositivo capaz de usar vapor para bombear água, ele seria supostamente usado para retirar água das minas de carvão, mas o cientista não obteve êxito. Baseado em seus trabalhos, Thomas Newcomen³ desenvolveu em 1712, uma máquina capaz de fazer esse trabalho, além disso, a aprimorou para outros fins(SCHULZ, 2009).

Somente no início do século XVIII foi que as máquinas térmicas ganharam destaque no cenário industrial, isso por que James Watt⁴ aprimorou a máquina de Newcomen introduzindo o conceito de motor térmico. Consistia em dois reservatórios, sendo um frio e um quente, esse princípio apresentava uma maior eficiência, isso contribuiu diretamente para o desenvolvimento da primeira revolução industrial.

¹Heron de Alexandria foi um sábio matemático e mecânico grego, existem divergências sobre a época de sua existência, mas acredita-se que foi no século I d.C. é mais conhecido pela fórmula matemática que desenvolveu para o cálculo da área do triângulo. Mas, desenvolveu também muitos dispositivos que funcionavam à base da pressão.

²Thomas Savery (1650 - 1715) foi um estudioso da mecânica, matemática e filosofia natural, teve destaque no desenvolvimento de máquinas a vapor.

³Thomas Newcomen (1663 - 1729) foi um inventor inglês que ficou conhecido por aprimorar as máquinas a vapor para bombear água, adequando-as para outros fins.

⁴James Watt (1736 - 1819) foi um matemático e engenheiro escocês que se destacou por aprimorar as máquinas térmica, introduzindo o conceito inicial de motor térmico.

Apesar da máquina de Watt apresentar uma eficiência melhor do que as outras desenvolvidas até então, durante a revolução industrial se fez necessário o desenvolvimento de uma máquina que proporcionasse uma produção mais eficaz, uma vez que as indústrias precisavam cada dia mais aumentar suas produções, principalmente a indústria têxtil. Daí, o cientista francês Sadi Carnot, influenciado pelo seu pai, sentiu-se interessado em estudar as máquinas a vapor, identificando todo o seu princípio de funcionamento (PALAVRA; CASTRO, 1988). Com esse estudo, Carnot propôs uma máquina de máximo rendimento, hoje conhecida como *máquina de Carnot*.

Os estudos de Carnot tiveram participação direta no desenvolvimento do segundo princípio da termodinâmica, baseado em sua obra, a escala de temperatura absoluta foi desenvolvida por Kelvin⁵ e hoje é utilizada no meio científico. Já Clausius resolveu quantificar o que seria o segundo princípio da termodinâmica, introduzindo assim o conceito de entropia.

Como a entropia surgiu dessa quantização, há uma dificuldade em explicar seu conceito físico, uma vez que ela foi desenvolvida através de uma operação matemática. A entropia é uma grandeza de estado e está associada a um estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema. Vale ressaltar ainda, que para um sistema isolado a entropia nunca decresce, quando estamos tratando de um processo reversível ela permanece constante e, quando lidamos com um processo irreversível ela sempre será crescente. Assim, podemos concluir que quanto maior for a irreversibilidade do processo, maior será a quantidade de entropia gerada no universo.

Dessa forma, veremos que a entropia do ponto de vista de máquinas térmicas é tratada como uma grandeza que verifica a irreversibilidade dos processos físicos.

2.1 O ciclo de Carnot

Qualquer máquina térmica resulta de um fluxo de calor entre uma fonte quente e uma fonte fria, esse fluxo por sua vez, resulta numa produção de trabalho mecânico. Mas, para que essa máquina térmica tenha um máximo rendimento, é preciso que ela opere em um processo cíclico reversível. E, para que esse processo ocorra, é necessário que toda a variação de temperatura seja devido a variação de volume, e não ao fluxo de

⁵William Thomson (1824 - 1907), mais conhecido como Lord Kelvin, foi um físico e matemático irlandês, ficou conhecido por seus estudos na eletricidade e termodinâmica, apresentando análises matemáticas sobre as mesmas.

calor existente devido as diferenças de temperatura dos reservatórios (NUSSENZVEIG, 2002). Vale destacar que para que isso aconteça é necessário que as máquinas térmicas emitam e absorvam calor durante variações lentas de volume, mantendo assim a temperatura interna o mais uniforme possível.

Esse processo ocorre conforme o ciclo proposto pelo próprio Carnot, representado na Figura (2.1), denominado *Ciclo de Carnot*, operando entre uma fonte quente T_1 e uma fonte fria T_2 . É dividido em quatro etapas:

- a) Na primeira etapa, é atingido o equilíbrio térmico entre o dispositivo e a fonte quente T_1 , fazendo com que absorva uma quantidade de calor Q_1 , resultando em uma expansão isotérmica;
- b) A segunda etapa consiste numa expansão adiabática, o dispositivo é agora isolado de qualquer perturbação térmica, e sofre um resfriamento da temperatura T_1 até a temperatura T_2 ;
- c) Na terceira etapa, o dispositivo vai ser colocado em contato com a fonte fria T_2 , fornecendo-a uma quantidade de calor Q_2 , sofrendo assim, uma compressão isotérmica;
- d) Na última etapa, temos uma compressão adiabática, onde dispositivo é novamente isolado de qualquer perturbação térmica, e sofre compressão, até que a temperatura volte a ser T_1 , fazendo com que o ciclo volte ao seu estado inicial.

Diante do estudo desse ciclo, e do funcionamento de uma máquina reversível, Carnot chegou a conclusão de que, nenhuma máquina térmica, que esteja operando entre uma fonte quente e uma fonte fria, independente de seu mecanismo de funcionamento, terá maior rendimento que a máquina por ele proposta. E que o trabalho realizado por um motor cíclico reversível, depende somente das temperaturas das fontes quente e fria.

Os resultados dos estudos de Carnot sobre as máquinas térmicas foram apresentados em sua obra intitulada *As Reflexões sobre a potência motriz do fogo* no ano de 1824. Apesar de seus estudos bem aprofundados, Carnot não apresentou expressões matemáticas que mostrassem o máximo rendimento dos motores reversíveis. Isso

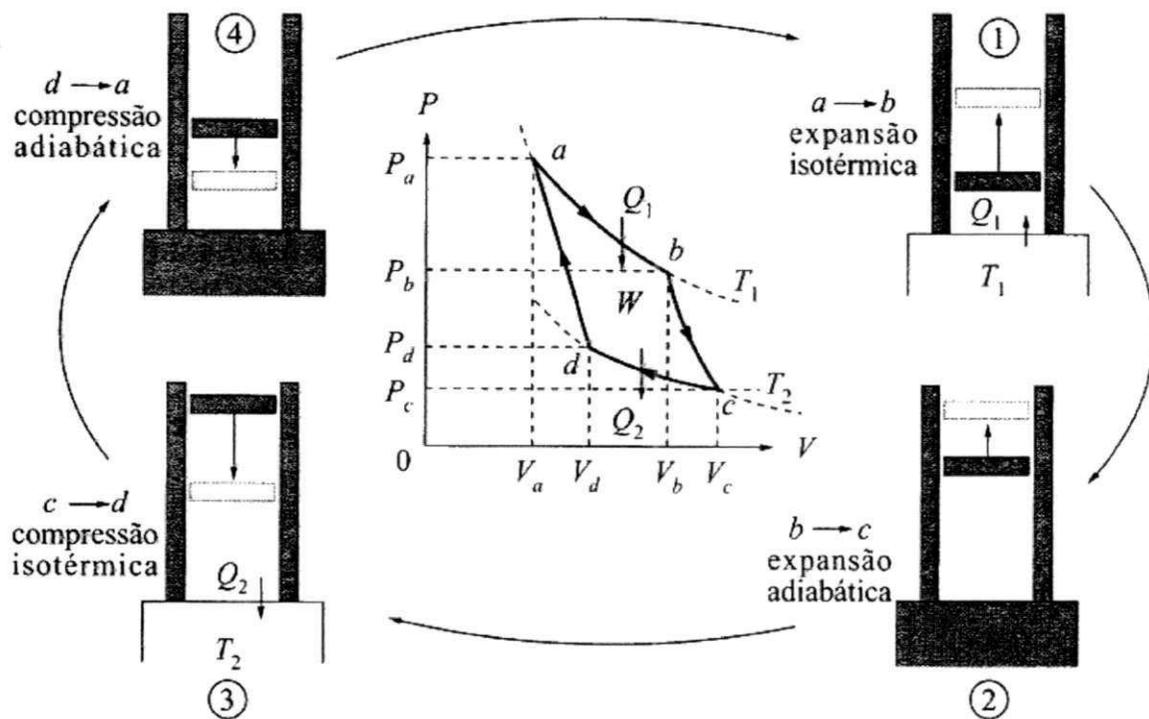


Figura 2.1: Representação do Ciclo de Carnot. Fonte: adaptada de (NUSSENZVEIG, 2002)

veio a ser feito por investigadores de sua obra (PRIGOGINE; KONDEPUDI, 1999). Mesmo assim, seu trabalho foi o alicerce para o desenvolvimento do Segundo Princípio da Termodinâmica.

2.1.1 Rendimento de uma máquina de Carnot

Vamos considerar o rendimento de um motor térmico reversível. Sabemos que esse rendimento é máximo, e o mesmo para todos os motores. Vamos obtê-lo através do ciclo de Carnot.

O motor térmico proposto por Carnot opera entre dois reservatórios mantidos a temperaturas diferentes T_1 e T_2 , sendo uma fonte quente e a outra fonte fria, e entre esses reservatórios um gás perfeito realiza trabalho. A equação dos gases perfeitos é descrita como $pV = NRT$.

Já sabemos que o ciclo de Carnot opera em quatro etapas, vamos então, determinar o trabalho realizado em cada uma dessas etapas.

1ª etapa: Nessa etapa o gás está a um volume inicial V_A e em contato com o reservatório quente à temperatura T_1 . Com esse contato o gás sofre uma expansão

isotérmica, passando então a ter um volume V_B . Durante esse processo, o trabalho realizado pelo gás vai ser dado por:

$$W_{AB} = \int_{V_B}^{V_A} p dV \quad (2.1)$$

Mas, vamos considerar a expressão dos gases perfeitos,

$$pV = NRT \quad (2.2)$$

$$p = \frac{NRT}{V} \quad (2.3)$$

Assim, se substituirmos a equação (2.3) na equação (2.1), obtemos:

$$W_{AB} = \int_{V_B}^{V_A} \frac{NRT_1}{V} dV \quad (2.4)$$

$$= NRT_1 \int_{V_B}^{V_A} \frac{1}{V} dV \quad (2.5)$$

$$= NRT_1 \ln V \Big|_{V_B}^{V_A} \quad (2.6)$$

$$= NRT_1 \ln V_B - \ln V_A \quad (2.7)$$

$$= NRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (2.8)$$

Durante este processo isotérmico, o reservatório fornece calor. A energia interna de um gás perfeito depende somente de sua temperatura. Então, não há variação na energia do gás. Se considerarmos a 1ª lei da termodinâmica, vamos obter que o trabalho efetuado será igual ao calor absorvido, ou seja,

$$Q_{AB} = W_{AB} \quad (2.9)$$

Portanto, da equação (2.8), obtemos:

$$Q_{AB} = NRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (2.10)$$

2ª etapa: O gás é isolado de qualquer perturbação térmica, e sofre uma expansão adiabática, variando a temperatura de T_1 para T_2 . Durante este processo, o gás fornece trabalho. O trabalho realizado por um gás numa expansão adiabática reversível é dado pela expressão:

$$pV^\gamma = p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma = cte \quad (2.11)$$

De modo que,

$$W_{if} = \int_{V_f}^{V_i} p dV \quad (2.12)$$

Sendo assim, se considerarmos que o processo ocorre do estado B a temperatura T_1 , até o estado C a temperatura T_2 , temos:

$$W_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} p dV \quad (2.13)$$

Mas, da equação (2.11), temos:

$$p = \frac{p_B V_B^\gamma}{V^\gamma} = \frac{p_C V_C^\gamma}{V^\gamma} \quad (2.14)$$

Assim, obtemos:

$$W_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} \frac{p_B V_B^\gamma}{V^\gamma} dV \quad (2.15)$$

$$= p_B V_B^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right] \Bigg|_{V_C}^{V_B} \quad (2.16)$$

$$= p_B V_B^\gamma \left(\frac{V_C^{1-\gamma}}{-\gamma+1} - \frac{V_B^{1-\gamma}}{-\gamma+1} \right) \quad (2.17)$$

$$= \frac{p_B V_B^\gamma V_C^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{p_B V_B^\gamma V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} \quad (2.18)$$

Mas, se considerarmos a equação (2.14), teremos:

$$W_{BC} = \frac{p_C V_C^\gamma V_C^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{p_B V_B^\gamma V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} \quad (2.19)$$

$$= \frac{p_C V_C}{1-\gamma} - \frac{p_B V_B}{1-\gamma} \quad (2.20)$$

$$= \frac{p_C V_C - p_B V_B}{1-\gamma} \quad (2.21)$$

Mas, vamos considerar ainda a relação $pV = NRT$, com isso, ficamos com a expressão:

$$W_{BC} = \frac{NRT_2 - NRT_1}{1-\gamma} \quad (2.22)$$

$$= \frac{NR(T_2 - T_1)}{1-\gamma} \quad (2.23)$$

$$= \frac{NR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \quad (2.24)$$

3ª etapa: O gás entra em contato com o reservatório frio, que está a temperatura T_2 . Com isso, sofre uma compressão isotérmica do estado C até o estado D . Durante esse processo, o trabalho realizado será dado por:

$$W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p dV \quad (2.25)$$

$$= \int_{V_C}^{V_D} \frac{NRT_2}{V} dV \quad (2.26)$$

$$= NRT_2 \int_{V_C}^{V_D} \frac{1}{V} dV \quad (2.27)$$

$$= NRT_2 \ln V \Big|_{V_C}^{V_D} \quad (2.28)$$

$$= NRT_2 [\ln V_D - \ln V_C] \quad (2.29)$$

$$= NRT_2 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) \quad (2.30)$$

Mas, temos ainda que $W_{CD} = Q_{CD}$, assim, obtemos:

$$Q_{CD} = NRT_2 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) \quad (2.31)$$

4ª etapa: Nessa etapa vamos ter uma compressão adiabática que leva o sistema do estado D até o estado A . Saindo da temperatura T_2 até T_1 ,

$$W_{DA} = \int_{V_D}^{V_A} p dV \quad (2.32)$$

Vamos considerar ainda a expressão

$$pV^\gamma = p_D V_D^\gamma = p_A V_A^\gamma \quad (2.33)$$

$$\Rightarrow p = \frac{p_D V_D^\gamma}{V^\gamma} = \frac{p_A V_A^\gamma}{V^\gamma} \quad (2.34)$$

daí, obtemos:

$$W_{DA} = \int_{V_D}^{V_A} \frac{p_D V_D^\gamma}{V^\gamma} dV \quad (2.35)$$

$$= p_D V_D^\gamma \int_{V_D}^{V_A} V^{-\gamma} dV \quad (2.36)$$

$$= p_D V_D^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right] \Big|_{V_D}^{V_A} \quad (2.37)$$

$$= p_D V_D^\gamma \left[\frac{V_A^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{V_D^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right] \quad (2.38)$$

$$= \frac{p_A V_A^\gamma V_A^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{p_D V_D^\gamma V_D^{1-\gamma}}{1-\gamma} \quad (2.39)$$

$$= \frac{p_A V_A}{1-\gamma} - \frac{p_D V_D}{1-\gamma} \quad (2.40)$$

$$= \frac{p_A V_A - p_D V_D}{1-\gamma} \quad (2.41)$$

Mas, considerando a relação $pV = NRT$, temos:

$$W_{DA} = \frac{NRT_1 - NRT_2}{1 - \gamma} \quad (2.42)$$

$$= \frac{NR(T_1 - T_2)}{1 - \gamma} \quad (2.43)$$

$$= \frac{NR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \quad (2.44)$$

Determinado o trabalho em cada uma das etapas do ciclo de Carnot, devemos então determinar o trabalho total realizado pelo ciclo, que vai ser dado pela soma dos trabalhos de todas as etapas.

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} \quad (2.45)$$

Assim, obtemos:

$$\begin{aligned} W &= NRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + \frac{NR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} + NRT_2 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) + \frac{NR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \\ &= NRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + \frac{NR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} + NRT_2 \ln (\ln V_D - \ln V_C) - \frac{NR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \\ &= NRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) - NRT_2 \ln (\ln V_C - \ln V_D) \\ &= NRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) - NRT_2 \ln \left(\frac{V_C}{V_D} \right) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Mas, o rendimento de uma máquina térmica é dado por $\eta = \frac{W}{Q_1}$, assim, para a máquina de Carnot, vamos ter:

$$\eta = \frac{W}{Q_{AB}} \quad (2.47)$$

Considerando as equações (2.10) e (2.46), obtemos:

$$\eta = \frac{NRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - NRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{NRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} \quad (2.48)$$

$$\eta = 1 - \frac{NRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{NRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} \quad (2.49)$$

Para processos isotérmicos temos $p_A V_A = p_B V_B$; $p_C V_C = p_D V_D$, e no caso dos processos adiabáticos, temos $p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$ e $p_D V_D^\gamma = p_A V_A^\gamma$, assim temos $\left(\frac{V_C}{V_D}\right) = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)$, assim, obtemos:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.50)$$

Pode-se perceber através dessa expressão que o rendimento de uma máquina de Carnot depende apenas das temperaturas dos reservatórios.

2.1.2 O teorema de Carnot

Através de seus estudos sobre as máquinas térmicas, Carnot lançou mão de um teorema que viriam a ser o alicerce para desenvolvimento do Segundo Princípio da Termodinâmica, para melhor compreensão desse teorema, vamos separá-lo em duas partes.

Parte 1: Nenhuma máquina térmica que opera entre uma dada fonte quente e uma dada fonte fria pode ter rendimento superior ao de uma máquina de Carnot.

Demonstração:

Para demonstrar esse teorema, vamos considerar duas máquinas térmicas, sendo uma máquina de Carnot R e uma outra máquina térmica qualquer I , vamos considerar ainda que essas máquinas estão operando entre as mesmas duas fontes.

Podemos ajustar as duas máquinas para que possam produzir a mesma quantidade de trabalho W . Seja $W_R \neq W_I$ podemos determinar dois inteiros m e n de tal maneira que $\frac{W_R}{W_I} = \frac{m}{n}$, ou seja, $nW_R = mW_I = W$. Para isso, só é necessário ajustar n ciclos de R em correspondência com m ciclos de I .

A figura (2.2) mostra o ajuste feito entre as máquinas térmicas para que o

trabalho seja igual em ambas, perceba que as quantidade de calor foram definidas como: Q'_1 e Q'_2 para I e Q_1 e Q_2 para R .

Através da equação que nos fornece o rendimento de uma máquina térmica, vamos obter,

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1} \quad (2.51)$$

para a máquina de Carnot. E,

$$\eta_I = \frac{W}{Q'_1} \quad (2.52)$$

para qualquer máquina térmica.

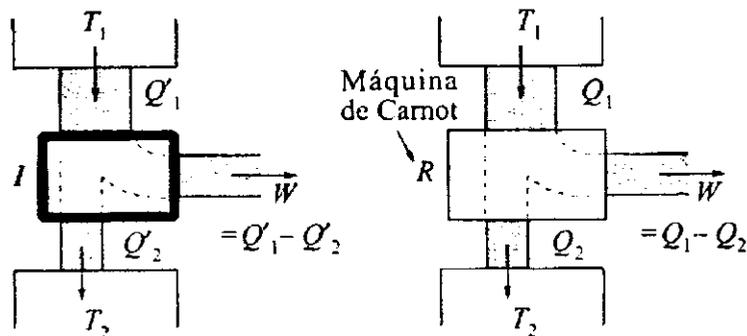


Figura 2.2: Ajuste feito entre a Máquina de Carnot R e uma máquina térmica qualquer I para que produzam o mesmo trabalho. Fonte: Adaptada de (NUSSENZVEIG, 2002))

Vamos considerar por suposição, que o rendimento de uma máquina térmica qualquer seja maior que o rendimento de uma máquina de Carnot, ou seja,

$$\eta_I > \eta_R \quad (2.53)$$

Isso resultaria em um maior consumo de calor por parte da máquina de Carnot, obteríamos,

$$Q'_1 < Q_1 \quad (2.54)$$

Segundo o Primeiro Princípio da Termodinâmica, o trabalho total realizado por uma máquina em um ciclo é dado pela expressão:

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (2.55)$$

Assim, obtemos:

$$W = Q'_1 - Q'_2 \Rightarrow W - Q'_1 = -Q'_2 \Rightarrow Q'_2 = Q'_1 - W \quad (2.56)$$

$$W = Q_1 - Q_2 \Rightarrow W - Q_1 = -Q_2 \Rightarrow Q_2 = Q_1 - W \quad (2.57)$$

Considerando a equação 2.54, vamos obter:

$$Q'_2 = Q'_1 - W < Q_2 = Q_1 - W \quad (2.58)$$

Sabemos ainda que a máquina de Carnot R é uma máquina reversível. Ao acoplar a máquina R com a máquina I , podemos utilizar o trabalho realizado por I para fazer com que R funcione como um refrigerador, como está representado na figura (2.3), já que se trata de um motor reversível.

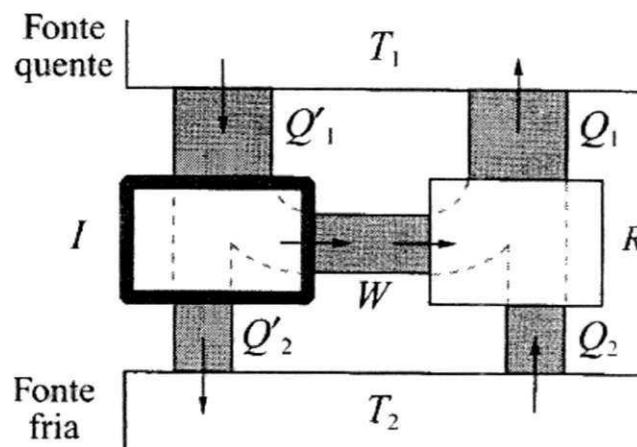


Figura 2.3: Acoplamento entre uma máquina de Carnot e uma máquina térmica qualquer. Fonte: Adaptado de (NUSSENZVEIG, 2002).

Nesse caso, o trabalho produzido por I será igual ao trabalho utilizado por R para transferir calor da fonte fria para a fonte quente, ou seja,

$$W = Q'_1 - Q'_2 = Q_1 - Q_2 \quad (2.59)$$

O resultado desse acoplamento seria a retirada de calor, da fonte fria para a fonte quente, sem ter como consequência nenhum outro efeito. Esse resultado viola o enunciado de Clausius⁶ do Segundo Princípio da Termodinâmica.

Diante disso, devemos concluir que se considerarmos qualquer máquina térmica operando entre as mesmas fontes térmicas que uma máquina de Carnot, a mesma não pode ter rendimento superior a máquina reversível, ou seja, com esse resultado concluímos que:

$$\eta_H \leq \eta_R \quad (2.60)$$

2ª Parte: Todas as máquinas de Carnot, que operem entre as mesmas duas fontes térmicas, terão o mesmo rendimento.

Demonstração:

Para demonstrar esse teorema, vamos considerar duas máquinas térmicas reversíveis *A* e *B*, com rendimentos térmicos η e η' , respectivamente.

Vamos então considerar por suposição que o rendimento da máquina *A* é maior que o rendimento da máquina *B*.

$$\eta > \eta' \quad (2.61)$$

Os rendimentos das máquinas térmicas serão dados pelas seguintes expressões:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (2.62)$$

$$\eta' = \frac{W}{Q'_1} \quad (2.63)$$

Se considerarmos as equações (2.61), (2.62) e (2.63), vamos observar que,

$$Q_1 < Q'_1 \quad (2.64)$$

⁶O enunciado de Clausius nos diz que é impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

Sabemos que as máquinas A e B são reversíveis, vamos então acoplar as duas máquinas transformando-as em um dispositivo AB . Nesse dispositivo, vamos considerar a máquina B funcionando no sentido inverso, ou seja, funcionando como um refrigerador. Nesse caso, o dispositivo terá como único efeito a retirada de calor de um determinado reservatório convertendo totalmente em trabalho. Esse processo viola o enunciado de Kelvin para o Segundo Princípio da Termodinâmica, que será visto posteriormente, de modo que não podemos considerar essa desigualdade.

Agora, vamos considerar que o rendimento da máquina B seja maior que o rendimento da máquina A

$$\eta' > \eta \quad (2.65)$$

Com base nessa equação, temos:

$$Q'_1 < Q_1 \quad (2.66)$$

Baseados nisso, vemos agora que é a máquina A que funcionará como refrigerador.

Podemos concluir de maneira análoga a hipótese anterior que essa desigualdade também não é válida, da mesma maneira, viola o enunciado de Kelvin⁷.

Se as desigualdades $\eta > \eta'$ e $\eta' > \eta$ não são satisfeitas nos resta então uma única possibilidade,

$$\eta = \eta' \quad (2.67)$$

O que comprova a validade da 2ª parte do enunciado de Carnot.

2.1.3 Temperatura Termodinâmica

Baseado nos trabalhos de Carnot, Kelvin desenvolveu a escala de temperatura absoluta. Hoje, essa escala é utilizada no meio científico, sendo a unidade oficial do Sistema Internacional de Medidas (S.I.) para verificação de temperatura.

⁷O enunciado de Kelvin nos diz que é impossível realizar um processo cujo único efeito seja retirar calor de um reservatório térmico e convertê-lo em uma quantidade igual de trabalho.

O rendimento de uma máquina térmica é dado pela razão entre o trabalho fornecido e o calor consumido, de acordo com o Primeiro Princípio da Termodinâmica, podemos escrever esse rendimento como,

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.68)$$

Mas, considerando a equação (2.50), vemos que para uma máquina de Carnot, esse rendimento só depende das temperaturas dos reservatórios aos quais a máquina foi submetida. Então, esse rendimento pode ser escrito como uma função que depende somente dessas temperaturas,

$$\eta = 1 - f(T_1, T_2) \quad (2.69)$$

Daí, podemos concluir também que a razão entre o calor cedido e o calor recebido pelo sistema, vai depender também, somente das temperaturas dos reservatórios térmicos, ou seja,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2) \quad (2.70)$$

Vamos considerar então, duas máquinas de Carnot. Uma máquina *A* operando entre as fontes térmicas a temperaturas T_1 e T_2 , e uma máquina *B* operando entre as fontes a temperaturas T_2 e T_3 . Vamos supor então que a máquina *A* absorve calor Q_1 do reservatório à temperatura T_1 , e fornece calor Q_2 ao reservatório à temperatura T_2 . Já a máquina *B* absorve calor Q_2 do reservatório à temperatura T_2 e fornece calor Q_3 ao reservatório de temperatura T_3 . Nessa configuração, temos que o calor cedido pela máquina *A* é equivalente ao calor recebido pela máquina *B*.

Para a máquina *A*, a razão entre o calor cedido e o calor recebido é,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2) \quad (2.71)$$

Para a máquina *B*, vamos ter,

$$\frac{Q_3}{Q_2} = f(T_2, T_3) \quad (2.72)$$

Podemos então considerar que as duas máquinas de Carnot formam um mecanismo composto. De maneira que se multiplicarmos as equações (2.71) e (2.72),

membro a membro, vamos obter a razão entre o calor cedido e o calor recebido para esse mecanismo,

$$\frac{Q_2 Q_3}{Q_1 Q_2} = f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) \quad (2.73)$$

$$\Rightarrow \frac{Q_3}{Q_1} = f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) \quad (2.74)$$

Para esse mecanismo, teremos Q_3 como calor cedido e Q_1 como calor recebido, de modo que ele opera entre os reservatórios de temperatura T_1 e temperatura T_3 . Assim, podemos ainda escrever a equação (2.74), da seguinte maneira,

$$\frac{Q_3}{Q_1} = f(T_1, T_3) \quad (2.75)$$

Ao considerarmos as equações (2.74) e (2.75), obtivemos a seguinte relação,

$$f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3) \quad (2.76)$$

Dessa relação podemos concluir que a função $f(T_1, T_3)$ é da forma $\frac{f(T_3)}{f(T_1)}$. Sendo assim o rendimento para esse mecanismo seria dado, de acordo com a equação (2.75), por:

$$\eta = 1 - \frac{Q_3}{Q_1} = 1 - \frac{f(T_3)}{f(T_1)} \quad (2.77)$$

Assim, temos:

$$1 - \frac{Q_3}{Q_1} = 1 - \frac{f(T_3)}{f(T_1)} \quad (2.78)$$

$$\frac{Q_3}{Q_1} = \frac{f(T_3)}{f(T_1)} \quad (2.79)$$

Onde $f(T)$ é uma função universal de temperatura, e independente das propriedades de qualquer substância. Isto permite a formulação de uma escala termodinâmica absoluta, pois além dessa independência, a função dispensa a necessidade da existência de uma substância específica.

Para definirmos uma escala termométrica, definiremos a temperatura absoluta

de modo que,

$$f(T) = T \quad (2.80)$$

Relacionando essa definição com a equação (2.79), obtemos:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = \frac{T_3}{T_1} \quad (2.81)$$

Daí, para construir uma escala termodinâmica absoluta, basta atribuir um valor numérico para T_1 ou T_3 .

2.2 O teorema de Clausius

Baseado nos trabalhos de Carnot, Clausius se deparou com a necessidade de quantificar o que seria denominado Segundo Princípio da Termodinâmica. Introduziu o conceito de Entropia, uma grandeza até então desconhecida, que diferentemente da energia, retira suas fontes da mecânica (PRIGOGINE; KONDEPUDI, 1999). A entropia seria uma grandeza totalmente necessária para o desenvolvimento quantitativo da Segundo Princípio da Termodinâmica.

Vamos levar em consideração a equação (2.81), de acordo com ela quando uma máquina térmica atua entre duas fontes térmicas T_1 e T_3 em um processo reversível, podemos obter a seguinte relação:

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_1}{T_1} \quad (2.82)$$

Nessa relação teremos Q_1 como calor cedido da fonte T_1 para o sistema e Q_3 o calor recebido pela fonte T_3 do sistema. Dessa maneira usando como referencial o sistema, teremos que $Q_1 > 0$ e $Q_3 < 0$, vamos adotar esse referencial de modo que a equação (2.82), será escrita da seguinte maneira:

$$-\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_1}{T_1} \quad (2.83)$$

Podemos escrever ainda a equação como:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} = 0 \quad (2.84)$$

Baseados nisso, podemos generalizar essa expressão para vários sistemas, desde que todos esses sistemas envolvidos sejam transformações reversíveis, assim, a equação (2.84) pode ser escrita como um somatório,

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (2.85)$$

Vamos mostrar que esse resultado deve ser o mesmo para qualquer ciclo reversível, ou qualquer transformação reversível representada por um caminho fechado C , como pode ser visto na figura (2.4).

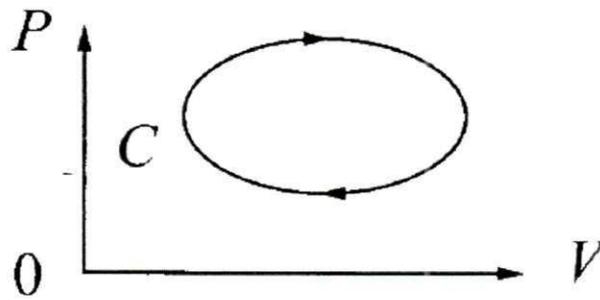


Figura 2.4: Diagrama (P,V) que representa um caminho fechado. Fonte: Adaptada de (NUSSENZVEIG, 2002).

Para fazer essa demonstração vamos considerar que nesse caminho fechado C , temos pontos que possuem a mesma temperatura e constituem uma isoterma. Essas isotermas são curvas que nunca se cruzam. Da mesma maneira vamos considerar curvas adiabáticas, uma vez que o sistema em determinados instantes fica isolado de qualquer perturbação exterior.

Na figura (2.5) observamos que podemos reduzir o caminho fechado C a uma série de ciclos de Carnot infinitésimos, podendo aplicar a eles a equação (2.85). Vamos então considerar uma pequena parte de C de modo que nela tenhamos uma curva isoterma e duas adiabáticas, conforme pode ser visto na figura (2.6), mostraremos então que nesse caso o trabalho ΔW e o calor ΔQ associados a esse sistema não serão

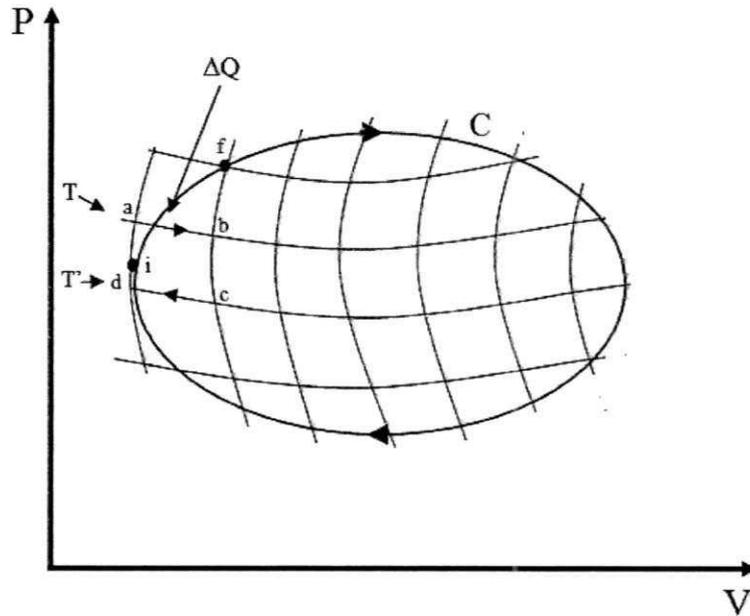


Figura 2.5: Representação de isothermas e adiabáticas no caminho fechado C .

diferentes para uma pequena parte de C .

Vamos considerar então uma pequena porção de C situada entre os pontos i e f , e entre duas adiabáticas que passam pelos mesmos pontos, como pode ser visto na figura (2.6). Temos ainda uma isoterma situada entre as duas adiabáticas de modo que o trabalho está situado entre $(ia + ab + bf)$ e o eixo V , como pode ser percebido, é a área sombreada no diagrama. O trabalho ΔW_{iabf} representado por esse caminho, é igual a ΔW_{if} que é o trabalho associado a área compreendida entre os pontos i e f situados na isoterma e o eixo V e entre as adiabáticas. Daí, temos a seguinte relação,

$$\Delta W_{iabf} = \Delta W_{if} \quad (2.86)$$

Sabemos que diferentemente do trabalho, a energia interna não depende do caminho, depende somente dos seus estados finais e iniciais. Temos então que a variação da energia interna $\Delta U = U_f - U_i$ é a mesma ao longo dos dois caminhos.

Vamos considerar o primeiro princípio da termodinâmica.

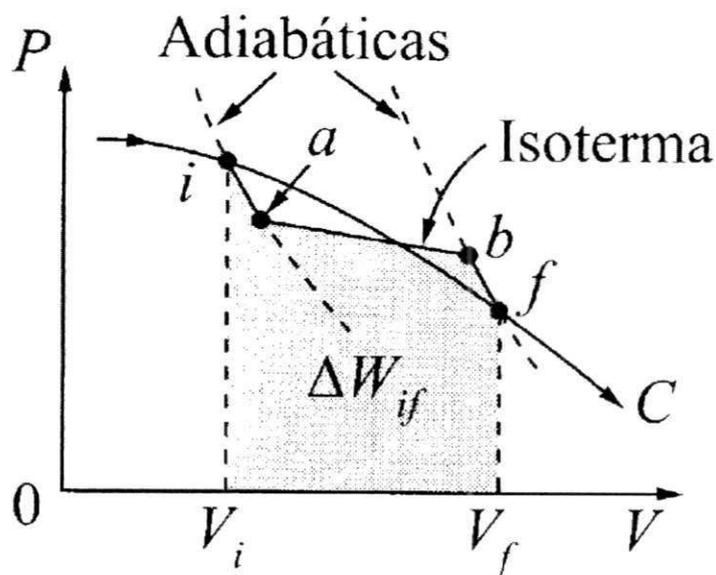


Figura 2.6: Recorte de uma pequena parte do caminho C , contendo duas adiabáticas e uma isoterma. Fonte: Adaptada de (NUSSENZVEIG, 2002)

$$\Delta U = Q - W_{i \rightarrow f} \quad (2.87)$$

Como a energia interna é a mesma para ambos os caminhos, vemos que o calor ΔQ , vai depender somente do trabalho, de modo que podemos escrever:

$$\Delta Q_{iabf} = \Delta W_{iabf} \quad (2.88)$$

e

$$\Delta Q_{if} = \Delta W_{if} \quad (2.89)$$

Dessa maneira, baseados na equação (2.86), temos:

$$\Delta Q_{iabf} = \Delta Q_{if} \quad (2.90)$$

Mas, levando em consideração que os trechos ia e bf são adiabáticas, não teremos

variação de calor nesses casos, então $\Delta Q_{ia} = \Delta Q_{bf} = 0$ de modo que irá restar apenas a variação entre o trecho $a \rightarrow b$. Sendo assim, podemos escrever:

$$\Delta Q_{ab} = \Delta Q_{if} \quad (2.91)$$

Isso nos mostra que o calor transferido ao longo de if é igual ao de ab .

Vamos considerar um sistema S que descreva o ciclo C . Esse ciclo é composto por vários ciclos de Carnot como pode ser visto na figura (2.5). Vamos considerar também um sistema S' , que será tratado como um sistema auxiliar, podemos pensá-lo como uma máquina de Carnot que opera entre o sistema S e um reservatório térmico de temperatura T_0 , esse reservatório é uma fonte quente e nenhuma das outras temperaturas envolvidas no sistema serão superiores a ela.

Vamos considerar como pode ser visto na figura (2.5) uma expansão isotérmica $a \rightarrow b$ que se encontra a uma temperatura T , essa temperatura corresponde ao trecho $i \rightarrow f$, para que a expansão seja realizada, é necessário que seja fornecido a S o calor:

$$\Delta Q = \Delta Q_{ab} = \Delta Q_{if} \quad (2.92)$$

Mas perceba que para fornecer calor ΔQ a S , será necessário usar a máquina S' , que está operando entre o sistema S e o reservatório térmico a temperatura T_0 , nesse caso o sistema S estará funcionando como a fonte fria, que corresponde ao trecho ab e se encontra a uma temperatura T . Vale lembrar ainda que $T_0 > T$. Daí, vamos considerar a equação (2.82). Para esse caso, obtemos:

$$\frac{\Delta Q'}{T_0} = \frac{\Delta Q}{T} \quad (2.93)$$

Dessa maneira a quantidade de calor $\Delta Q'$ fornecida pela fonte quente à máquina térmica S' , que por sua vez transfere uma quantidade de calor ΔQ ao sistema S , será dada por:

$$\Delta Q' = T_0 \frac{\Delta Q}{T} \quad (2.94)$$

Mas, sabendo que ΔQ é a quantidade de calor que a máquina de Carnot S' fornece ao sistema S (fonte fria), por conversão teremos $-\Delta Q$. Dessa maneira, obtemos:

$$\Delta Q' = -T_0 \frac{\Delta Q}{T} \quad (2.95)$$

Se aumentarmos a quantidade de ciclos de Carnot no sistema S , podemos considerar o limite em que as trocas de calor são infinitesimais, de modo que teremos diferenciais inexatas $\Delta Q \rightarrow d'Q$ e $\Delta Q' \rightarrow d'Q'$. Dessa maneira a quantidade de calor cedida pela fonte quente a esses sistemas será dada por um somatório de $\Delta Q'$, por consequência, pode ser dada também pela integral fechada ao longo do ciclo C da diferencial inexata $d'Q'$, ou seja:

$$Q' = \sum \Delta Q' \rightarrow \oint_C d'Q' \quad (2.96)$$

De acordo com a equação (2.94), vamos obter:

$$Q' = T_0 \oint_C \frac{d'Q'}{T} \quad (2.97)$$

Devemos notar que a temperatura T vai variar ao longo de cada porção infinitesimal de C , uma vez que essa temperatura sempre está sendo relacionada a trechos infinitesimais de isotermas, esses trechos por sua vez, são correspondentes a trechos do caminho fechado C . Essas isotermas fazem parte dos ciclos de Carnot da máquina de Carnot S' , sendo assim T é uma temperatura do sistema auxiliar S' durante a transferência da quantidade de calor $d'Q$ ao sistema S .

Ao completar o ciclo, tanto o sistema S quanto a máquina de Carnot S' voltam aos seus estados iniciais, o efeito resultante do ciclo é remover calor Q' da fonte quente que está à temperatura T_0 e realizar uma quantidade de trabalho equivalente, correspondente a área externa do ciclo C . Mas, de acordo com o primeiro princípio da Termodinâmica e o enunciado de Kelvin para o Segundo Princípio, em um processo cíclico, isso só seria possível se $Q' \leq 0$. De modo que de acordo com a equação (2.97), obtemos:

$$Q' = T_0 \oint_C \frac{d'Q}{T} \leq 0 \Rightarrow \oint_C \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (2.98)$$

Sendo o ciclo reversível, para o sentido inverso de C , vamos obter:

$$-\oint_C \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (2.99)$$

Essa equação pode se escrita ainda como:

$$\oint_C \frac{d'Q}{T} \geq 0 \quad (2.100)$$

Daí, combinando as equações (2.98) e (2.100), de acordo com as desigualdades, podemos escrever:

$$\oint_C \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (2.101)$$

- Esse é o teorema de Clausius para um ciclo reversível.⁸

A equação (2.98) é válida para o ciclo C sendo irreversível, essa expressão é denominada desigualdade de Clausius.

$$\oint_C \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (2.102)$$

2.3 Entropia e o Segundo Princípio da Termodinâmica

O teorema de Clausius tem como consequência mais importante a definição da grandeza *Entropia*. Essa grandeza é uma *função de estado*⁹ e está associada a um estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema (NUSSENZVEIG, 2002). Essa grandeza é de difícil compreensão física, isso se deve ao fato da entropia ter sido definida através de uma operação matemática. Para entendermos melhor o que é entropia, vamos estudar

⁸Para que um ciclo seja reversível é necessário que todas as trocas de calor ocorram isotermicamente.

⁹Uma função de estado é uma função que independe do caminho, ou seja, seu valor só depende dos estados finais e iniciais de um sistema. Essas funções têm também como característica a descrição de uma relação entre duas variáveis de estado, que por sua vez, definem um estado de um sistema.

sua aplicação à alguns processos físicos.

2.3.1 Entropia e processos reversíveis

Vamos considerar dois estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema, i e f , para efetuarmos o percurso $i \rightarrow f$ ou $f \rightarrow i$, temos diferentes opções de caminhos ou processos, podemos verificar isso na figura (2.7). Perceba que os caminhos A e B são processos diferentes, porém, compartilham do mesmo estado inicial e final. Vamos supor então que esses dois caminhos são reversíveis, e, vamos definir suas trocas de calor infinitesimais como $d'Q_R$ ¹⁰.

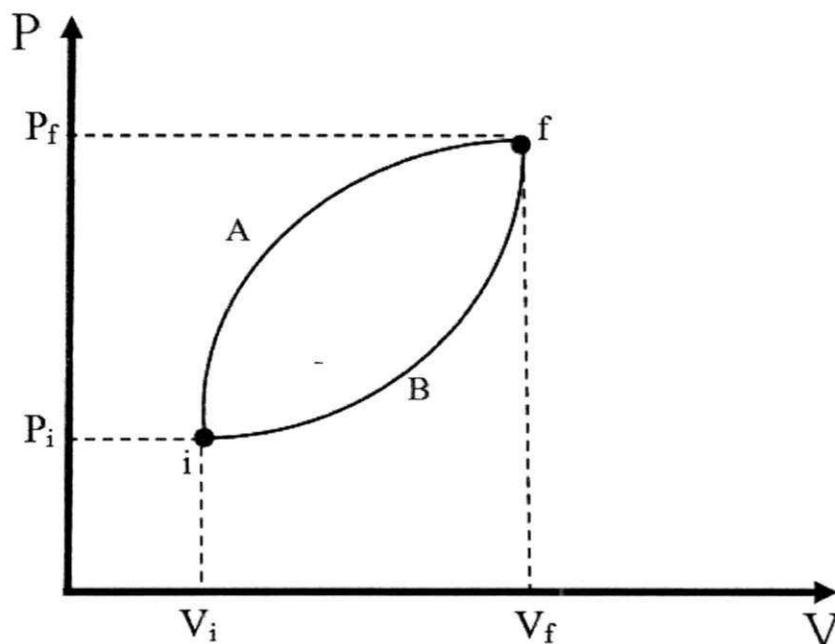


Figura 2.7: Ciclo C com caminho reversível.

Se considerarmos o teorema de Clausius, vamos obter para esse processo reversível, a seguinte integral:

$$\int_i^f \frac{d'Q_R}{T} \quad (2.103)$$

Essa integral terá o mesmo valor para todos os caminhos reversíveis que levem do estado i ao estado f .

¹⁰A letra R serve para mostrar que estamos tratando de um processo reversível.

Vamos considerar o processo A fazendo o percurso $i \rightarrow f$, já a transformação B nos leva de f a i . Sendo assim, de acordo com o teorema de Clausius para um processo reversível, vamos obter:

$$\oint \left(\frac{d'Q_R}{T} \right) = \int_i^f \left(\frac{d'Q_R}{T} \right)_A + \int_f^i \left(\frac{d'Q_R}{T} \right)_B = 0 \quad (2.104)$$

Mas, sabemos ainda, através das propriedades da integral, que podemos escrever:

$$\int_f^i \left(\frac{d'Q_R}{T} \right)_B = - \int_i^f \left(\frac{d'Q_R}{T} \right)_B \quad (2.105)$$

Assim, a equação (2.104) ficará:

$$\int_i^f \left(\frac{d'Q_R}{T} \right)_A - \int_i^f \left(\frac{d'Q_R}{T} \right)_B = 0 \quad (2.106)$$

Dessa equação, obtemos então:

$$\int_i^f \left(\frac{d'Q_R}{T} \right)_A = \int_i^f \left(\frac{d'Q_R}{T} \right)_B \quad (2.107)$$

Nesse caso, concluímos que a integral independe do caminho.

Daí, baseados no fato de que essas integrais terão o mesmo valor independentemente do caminho que fizeram entre i e f , podemos definir uma função de estado do sistema. Se fixarmos o ponto i , obviamente a função dependerá apenas do estado final f , esse estado pode ser identificado como o estado de equilíbrio do sistema para o qual queremos calcular o valor da função. Ao fixarmos i , estamos tratando esse estado como uma constante arbitrária, se mudarmos i , estamos adicionando uma constante aos valores da função. Essa nova função de estado apresentada por Clausius é a entropia¹¹ Diante disso, obtemos:

$$\int_i^f \frac{d'Q_R}{T} = S_f - S_i \quad (2.108)$$

¹¹A palavra entropia vem do grego e significa "transformação". A unidade dessa grandeza no sistema MKS é o Joule por Kelvin, $\frac{J}{K}$ também é utilizada a unidade calorias por Kelvin $\frac{cal}{K}$.

Vale destacar que essa equação permite calcular apenas variações de entropia e não o valor absoluto da entropia em determinado estado.

Vamos considerar o exemplo do fluido homogêneo, seu estado é definido por qualquer par das variáveis (p, V, T) , sendo a entropia uma função de estado, significa dizer que ela deve ser dependente de duas variáveis de estado que define o estado de um dado sistema, para esse caso, poderemos escrever a entropia como função de qualquer par dessas variáveis, ou seja:

$$S = S(p, V); S = S(p, T); S = S(V, T) \quad (2.109)$$

Se a variação da entropia $\Delta S = S_f - S_i$ for infinitesimal, podemos escrevê-la como ds , uma diferencial exata da função S . E, de acordo com a equação (2.108), teremos:

$$ds = \frac{d'Q_R}{T} \quad (2.110)$$

Mas, vale destacar que $d'Q_R$ é uma diferencial inexata, de modo que para passar de uma diferencial para outra é necessário a multiplicação do termo $\frac{1}{T}$ denominado *fator integrante*¹² para a diferencial inexata $d'Q_R$.

Transformação adiabática reversível

Uma transformação adiabática é caracterizada por, durante um processo, não haver troca de calor entre o sistema e o meio. Sendo assim,

$$d'Q_R = 0 \quad (2.111)$$

Se no processo não há uma troca de calor, então a variação da entropia que dada pela equação (2.110) será nula:

$$dS = \frac{d'Q_R}{T} = 0 \quad (2.112)$$

¹²O fator integrante é uma função usada para facilitar uma integração e resolver uma equação diferencial.

Assim, vamos ter

$$\Delta S = S_f - S_i = 0 \quad (2.113)$$

Diante disso, podemos concluir que durante um processo adiabático reversível a entropia é invariante.

Variação de entropia numa transição de fase

Durante uma transição de fase, a temperatura de determinada substância não varia. Essa temperatura invariante é denominada *temperatura de mudança de fase*. Além disso, o calor cedido ou recebido por uma substância para que ela passe de um estado físico para outro é denominado *calor latente*, e nada mais é do que a quantidade de calor que uma unidade de um determinado material necessita ganhar ou perder para mudar de estado. De modo que é determinado pela seguinte expressão:

$$L = \frac{\Delta Q}{m} \quad (2.114)$$

$$\Delta Q = mL \quad (2.115)$$

Uma transição de fase pode ser analisada como um processo isotérmico reversível, e a variação da entropia é dada pela equação (2.108), assim, obtemos:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{d'Q_R}{T} \quad (2.116)$$

$$\Delta S = \frac{Q_{Rf} - Q_{Ri}}{T} \quad (2.117)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_R}{T} \quad (2.118)$$

Associando a expressão (2.115) com (2.118), vamos obter:

$$\Delta S = \frac{mL}{T} \quad (2.119)$$

Essa expressão determina a variação da entropia numa transição de fase.

Varição da entropia em um fluido incompressível

Um fluido incompressível é qualquer fluido que não tem variação de densidade com o tempo, e que não cede a compressão sob qualquer condição.

Vamos considerar que sob volume constante, a temperatura de um gás incompressível varia de T_i para T_f , daí, vamos analisar qual seria a variação de entropia para esse caso, vale ressaltar que a capacidade térmica C também permanece inalterada entre T_i e T_f . Assim, a quantidade de calor fornecida a um fluido desse tipo, em um intervalo de temperatura dT , é determinado através da equação,

$$d'Q_R = CdT \quad (2.120)$$

considerando a equação (2.108), vamos obter:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{CdT}{T} \quad (2.121)$$

$$\Delta S = C \int_i^f \frac{dT}{T} \quad (2.122)$$

$$\Delta S = C \ln(T)_i^f \quad (2.123)$$

$$\Delta S = C \ln(T_f - T_i) \quad (2.124)$$

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad (2.125)$$

Esta equação, nos fornece a variação da entropia para os fluidos incompressíveis.

Varição da entropia dos gases perfeitos

A lei dos gases perfeitos é regida pela equação de Clapeyron,

$$pV = nRT \quad (2.126)$$

Essa equação relaciona as três variáveis de estado, a pressão, o volume e a temperatura, com a quantidade de partículas que compõe um gás.

Vamos considerar o primeiro princípio da termodinâmica

$$dU = d'Q - d'W \quad (2.127)$$

Em um processo reversível, o trabalho de um fluido para uma expansão é dado pela expressão:

$$d'W = PdV \quad (2.128)$$

De modo que a equação (2.127) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$dU = d'Q - PdV \quad (2.129)$$

$$d'Q = dU + PdV \quad (2.130)$$

De acordo com a expressão (2.110), vamos obter:

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} \quad (2.131)$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (2.132)$$

Ao considerar a energia interna de um gás perfeito, vemos que a mesma só vai depender de T, de modo que a capacidade térmica molar da substância à volume constante, pode ser escrita do seguinte modo:

$$C_V(T) = \frac{dU}{dT} \quad (2.133)$$

Para n moles desse gás, como a energia interna é proporcional a massa do gás, escrevemos:

$$dU = nC_V(T)dT \quad (2.134)$$

Mas, vamos considerar agora a equação de Clapeyron quando estamos tratando de 1 mol do gás, ou seja, quando $n = 1$,

$$PV = RT \quad (2.135)$$

Ao diferenciar essa equação, obtemos:

$$PdV + VdP = RdT \quad (2.136)$$

Podemos escrever a variação da entropia em função de três pares de variáveis,

$$S = S(V, T); S = S(P, T) \text{ e } S = S(P, V) \quad (2.137)$$

Vamos então determinar a variação da entropia com função de (V,T). Para isso, vamos considerar as expressões (2.134) e (2.135) e substituí-las na equação (2.132), de modo que vamos obter:

$$dS = \frac{C_V(T)dT}{T} + \frac{RT}{VT}dV \quad (2.138)$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{RdV}{V} \quad (2.139)$$

Temos então uma diferencial exata, integrando ambos os lados da expressão, teremos:

$$\int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} \frac{R}{V}dV \quad (2.140)$$

$$S \Big|_{S_i}^{S_f} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)dT}{T} + R \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V}dV \quad (2.141)$$

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)dT}{T} + R \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} \quad (2.142)$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)dT}{T} + R \ln(V_f - V_i) \quad (2.143)$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)dT}{T} + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.144)$$

Mas, C_V é constante para um gás ideal no intervalo de temperaturas T_i à T_f , de modo que a expressão ficará,

$$\Delta S = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.145)$$

$$\Delta S = C_V \ln T \Big|_{T_i}^{T_f} + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.146)$$

$$\Delta S = C_V \ln(T_f - T_i) + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.147)$$

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.148)$$

Essa expressão nos fornece a variação de entropia para um gás ideal quando a pressão p é mantida constante.

Vamos obter agora uma expressão para a variação da entropia escrita como função de (p, T) . Para isso, vamos considerar a equação (2.136) e vamos escrevê-la da seguinte maneira:

$$pdV = RdT - Vdp \quad (2.149)$$

Desse modo, a equação (2.132) ficará,

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{RdT - Vdp}{T} \quad (2.150)$$

Mas, vamos considerar a expressão,

$$dU = C_V dT \quad (2.151)$$

obtemos então:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{RdT}{T} - \frac{Vdp}{T} \quad (2.152)$$

$$dS = \left(\frac{C_V}{T} + \frac{R}{T} \right) dT - \frac{Vdp}{T} \quad (2.153)$$

$$dS = \frac{(C_V + R)}{T} dT - \frac{Vdp}{T} \quad (2.154)$$

Mas, vamos escrever a equação de Clapeyron para $n = 1$, a expressão (2.135)

da seguinte maneira:

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{p} \quad (2.155)$$

Se considerarmos a igualdade, a expressão (2.154) será escrita como,

$$dS = \frac{(C_V + R)}{T} dT - \frac{R}{p} dp \quad (2.156)$$

Vamos levar em consideração ainda a seguinte expressão,

$$C_p = C_V + R \quad (2.157)$$

Ou seja, a expressão contida na equação (2.156) nos fornece a capacidade térmica molar à uma pressão constante, de modo que a expressão ficará,

$$dS = \frac{C_p(T)}{T} dT - \frac{R}{p} dp \quad (2.158)$$

Ao integrar essa expressão, obtemos:

$$\int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)}{T} dT - \int_{p_i}^{p_f} \frac{R}{p} dp \quad (2.159)$$

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)}{T} dT - R \int_{p_i}^{p_f} \frac{1}{p} dp \quad (2.160)$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)}{T} dT - R \ln p \Big|_{p_i}^{p_f} \quad (2.161)$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)}{T} dT - R \ln(p_f - p_i) \quad (2.162)$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)}{T} dT - R \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) \quad (2.163)$$

Sob pressão constante, a capacidade térmica molar C_V não varia ao longo do intervalo (T_i, T_f) , assim a equação (2.163) fica:

$$\Delta S = C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} dT - R \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) \quad (2.164)$$

$$\Delta S = C_p \ln T \Big|_{T_i}^{T_f} - R \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) \quad (2.165)$$

$$\Delta S = C_p \ln(T_f - T_i) - R \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) \quad (2.166)$$

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - R \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) \quad (2.167)$$

Essa é a equação que determina a variação da entropia de um gás ideal quando o volume é constante.

Vamos considerar agora a variação da entropia como uma função de (p,V). Vejamos a equação (2.135),

$$pV = RT \quad (2.168)$$

isolando T , obtemos a expressão:

$$T = \frac{pV}{R} \quad (2.169)$$

Agora, vamos considerar a expressão (2.148) substituindo nela o valor de T determinado pela equação (2.169).

$$\Delta S = C_V \ln \left[\frac{\frac{p_f V_f}{R}}{\frac{p_i V_i}{R}} \right] + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.170)$$

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{p_f V_f}{p_i V_i} \right) + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.171)$$

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) + C_V \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.172)$$

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) + (C_V + R) \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.173)$$

Mas, temos ainda que, $C_p = C_V + R$ para um gás ideal, de modo que vamos escrever a expressão acima da seguinte maneira:

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) + C_p \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.174)$$

Podemos escrever ainda, como:

$$\Delta S = C_V \left[\ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) + \frac{C_p}{C_V} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right] \quad (2.175)$$

Vamos levar em consideração que a razão das capacidades térmicas molares a pressão constante e a volume constante é dada como uma constante, γ ,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (2.176)$$

Assim a (2.175) fica:

$$\Delta S = C_V \left[\ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right] \quad (2.177)$$

Essa expressão nos fornece a variação da entropia para um gás ideal quando a temperatura não varia. Podemos ainda escrever essa equação da seguinte maneira:

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{p_f V_f^\gamma}{p_i V_i^\gamma} \right) \quad (2.178)$$

Vale destacar que para um gás ideal a expressão pV^γ é constante, o que nos faz concluir que:

$$\Delta S = C_V \ln 1 = 0 \quad (2.179)$$

Daí, concluímos que diante dessa situação a variação da entropia será nula.

2.3.2 Entropia e processos irreversíveis

Vamos considerar agora um sistema sofrendo uma transformação irreversível de um estado inicial i até um estado final f , onde os mesmos são estados de equilíbrio termodinâmico. Sabemos que a entropia é uma propriedade do sistema, desse modo, tem um valor fixo no determinado estado em que se encontra. Então, independente

da transformação sofrida pelo sistema, a variação da entropia ΔS vai depender apenas dos seus estados inicial e final. Diante disso, para calcular a variação de entropia em um sistema irreversível, podemos usar a equação (2.108),

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{d'Q_R}{T} \quad (2.180)$$

Porém, como pode ser percebido a integral está atuando sobre um processo reversível, isso ocorre por que o valor da integral $\frac{d'Q}{T}$ nos dar o valor dessa variação de entropia somente se estiver sendo efetuado sobre um processo reversível. Para percursos irreversíveis entre os dois estados i e f a integral apresenta valores distintos, dessa forma não representa a variação de uma propriedade. Sendo assim, para calcular essa variação, vamos imaginar um processo reversível atuando entre i e f , e calcular a equação (2.180) usando esse processo. Qualquer processo reversível pode ser usado, a variação da entropia independe dele, irá depender apenas dos estado i e f .

Vale destacar que a variação de entropia não será a mesma quando estivermos tratando da vizinhança desses sistemas.

Expansão livre

Numa expansão livre, um gás tem seu volume instantaneamente aumentado de um volume inicial V_i até um volume final V_f sem que haja um trabalho associado. Vale ressaltar que esse processo é realizado num sistema com paredes adiabáticas, sendo assim não existe troca de calor com o exterior. Logo, temos:

$$\Delta W = 0 \quad e \quad \Delta Q = 0 \quad (2.181)$$

Se considerarmos uma expansão livre infinitesimal, teremos:

$$d'W = 0 \quad e \quad d'Q = 0 \quad (2.182)$$

e, através do primeiro princípio da termodinâmica, vemos que a energia interna do sistema também será nula,

$$dU = d'Q + d'W \quad (2.183)$$

$$dU = 0 \quad (2.184)$$

A expansão livre é um processo irreversível, então, para calcularmos a variação da entropia nesse caso, é necessário usarmos um processo reversível. Nesse processo é preciso que a temperatura seja mantida constante, e deve ser igual a temperatura inicial do gás em cada processo de expansão.

Vamos considerar um processo reversível de um gás ideal, onde a temperatura inicial T_i seja igual a temperatura final T_f . Usando a equação (2.148), temos:

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.185)$$

Como $T_f = T_i$,

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.186)$$

Assim, para um gás com n moles,

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.187)$$

Nesse caso, sempre teremos uma variação de entropia maior que zero, uma vez que $V_f > V_i$.

Difusão de um gás em outro

Quando gases apresentam grande difusibilidade, significa que se colocarmos dois ou mais gases um na presença dos outros ele se difundem entre si, e, tempo depois, essa mistura será perfeitamente homogênea. Este processo é irreversível, por exemplo, ao colocarmos perfume, o gás se espalhará se difundindo pela atmosfera, uma vez acontecido isso, não podemos colocar o perfume novamente dentro do frasco.

Vamos considerar um exemplo simples de um processo de difusão. Temos dois tipos de gases diferentes, um gás A e um gás B , separados por uma parede, dentro de

um recipiente. Como ilustra a figura (2.8). No instante $t = 0$, quebramos a parede que separa esses gases de modo que eles se difundam um no outro até o ponto em que sejam uma mistura homogênea e ocupem todo o volume do recipiente.

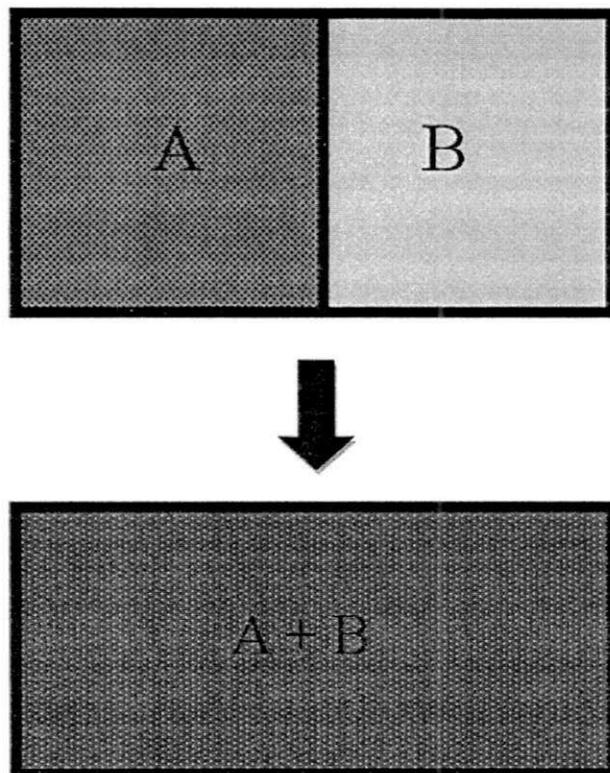


Figura 2.8: difusão de n moles de um gás A em n moles de um gás B .

O gás A ocupava um volume V do mesmo modo que o gás B . Após a difusão, os dois passam a ocupar um volume $2V$.

Dizemos que esses gases sofrem uma expansão livre de V para $2V$, vamos então, considerar a equação (2.187),

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.188)$$

Para o caso em que estamos considerando dois gases, escrevemos essa equação como:

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{2V}{V} \right) + nR \ln \left(\frac{2V}{V} \right) \quad (2.189)$$

$$\Delta S = nR \ln(2) + nR \ln(2) \quad (2.190)$$

$$\Delta S = 2nR \ln(2) \quad (2.191)$$

Esse resultado como pode ser percebido, sempre será maior que zero.

Condução de Calor

Vamos considerar dois corpos A e B com temperaturas distintas, sendo que o corpo A tem temperatura maior que o corpo B , ou seja, $T_A > T_B$. Vamos supor então que esses corpos são colocados em contato térmico de modo que haja transferência de calor. Os mesmos estão dentro de um recipiente com paredes adiabáticas, ou seja, não trocam calor com o exterior, sendo assim o corpo A vai ceder calor exclusivamente para o corpo B . Esse processo é irreversível, não podemos realizar o processo inverso, que seria transferir calor do corpo mais frio B para o corpo mais quente A .

Para obtermos a variação da entropia nesse caso, devemos considerar um caso reversível, podemos realizar a troca de calor de maneira infinitesimal, colocando o corpo A à temperatura T_1 em contato térmico com um reservatório, transferindo uma quantidade de calor $d'Q_R$ para o corpo B , quando ele entrar em contato com esse reservatório à temperatura T_2 .

A variação da entropia para esse caso, será dada pela equação (2.180),

$$dS = \frac{d'Q_R}{T} \quad (2.192)$$

Pela aditividade, vamos obter:

$$dS = dS_1 + dS_2 \quad (2.193)$$

$$dS = -\frac{d'Q_R}{T_1} + \frac{d'Q_R}{T_2} \quad (2.194)$$

$$dS = d'Q_R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.195)$$

Quando dois corpos ficam em equilíbrio térmico, suas temperaturas finais são

iguais, isso significa dizer que o corpo A terá sua temperatura reduzida até T_f e o corpo B terá sua temperatura aumentada até T_f . Essa variação de temperatura pode ser feita através de contatos térmicos com uma sucessão de reservatórios cuja temperaturas variam gradativamente através de processos infinitesimais. A variação da entropia será dada através da equação (2.108). Mas, devemos considerar os dois corpos, sendo assim, obtemos:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (2.196)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \frac{d'Q_R}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{d'Q_R}{T} \quad (2.197)$$

Mas, seja uma substância com calor específico c , a quantidade de calor ΔQ necessária para elevar sua temperatura em ΔT será,

$$\Delta Q = mc\Delta T \quad (2.198)$$

Num processo infinitesimal, temos:

$$d'Q = mcdT \quad (2.199)$$

Dessa maneira, vamos obter:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \frac{mcdT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{mcdT}{T} \quad (2.200)$$

$$\Delta S = mc \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + mc \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} \quad (2.201)$$

$$\Delta S = mc \left[\ln T \Big|_{T_1}^{T_f} + \ln T \Big|_{T_2}^{T_f} \right] \quad (2.202)$$

$$\Delta S = mc [(\ln T_f - \ln T_1) + (\ln T_f - \ln T_2)] \quad (2.203)$$

$$\Delta S = mc \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \right] \quad (2.204)$$

$$\Delta S = mc \left[\ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right) \right] \quad (2.205)$$

$$\Delta S = mc \ln \left[\left(\frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} \right)^2 \right] \quad (2.206)$$

$$\Delta S = 2mc \ln \left(\frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} \right) \quad (2.207)$$

Mas, os dois corpos possuem mesma massa e calor específico, de modo que quando atingirem o equilíbrio térmico, suas temperaturas serão dadas por:

$$T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (2.208)$$

Substituindo esse valor de T_f em (3.65), vamos obter:

$$\Delta S = 2mc \ln \left[\frac{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)}{\sqrt{T_1 T_2}} \right] \quad (2.209)$$

Sendo $T_1 \neq T_2$, podemos concluir que esse valor sempre será maior que zero.

2.3.3 Princípio do aumento da entropia

Vamos considerar um ciclo C constituído por duas transformações, a transformação $i \rightarrow f$ que pode ser tanto reversível quanto irreversível, e a transformação $f \rightarrow i$ reversível, esse ciclo está representado na figura (2.9).

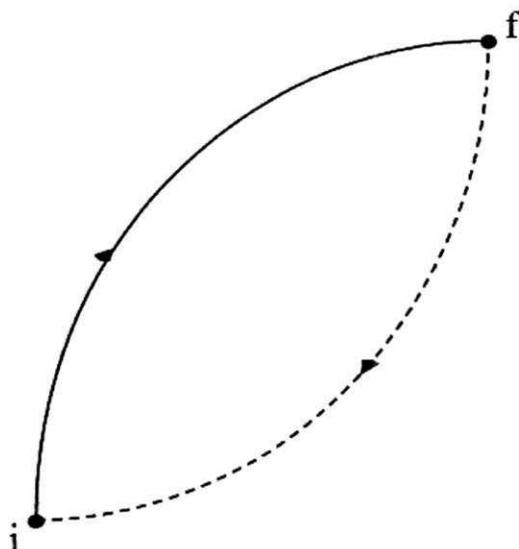


Figura 2.9: Ciclo C constituído por uma transferência reversível ou irreversível, de i até f , e uma reversível, de f até i .

Vamos considerar a desigualdade de Clausius, equação (2.102),

$$\oint_C \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (2.210)$$

Essa desigualdade é válida para quando C é um ciclo irreversível, no caso de C reversível, a integral se anula. Ainda dessa desigualdade, teremos:

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} + \int_f^i \left(\frac{d'Q}{T} \right)_R \leq 0 \quad (2.211)$$

Onde a primeira integral representa o processo $i \rightarrow f$ que pode ser tanto reversível quanto irreversível e na segunda integral temos o processo $f \rightarrow i$ reversível. Da equação (2.180) vemos que esse segundo termo representa a variação da entropia, assim, obtemos:

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} + S_i - S_f \leq 0 \quad (2.212)$$

Essa equação pode ser escrita ainda como:

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} \leq -S_i + S_f \quad (2.213)$$

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} \leq S_f - S_i \quad (2.214)$$

Logo,

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{d'Q}{T} \quad (2.215)$$

Podemos ainda expressar essa equação na forma diferencial,

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \quad (2.216)$$

Nas equações (2.215) e (2.216) temos que o sinal de igualdade (=) é válido para as transformações reversíveis, já o sinal de maior (>) é válido para as transformações irreversíveis. Daí, podemos concluir que a variação de entropia de um sistema durante

uma transformação irreversível sempre será superior ao valor da integral ao longo dessa transformação, já no caso das transformações reversíveis as duas quantidades são iguais.

Na integral $\int_i^f \frac{d'Q}{T}$, a temperatura T é a temperatura absoluta, por isso, não teremos casos em que T será negativo. Sendo assim, nas transformações reversíveis, a variação da entropia terá o mesmo sinal das quantidades de calor trocadas. Nas transformações irreversíveis a variação de entropia sempre será superior ao valor da integral de $\frac{d'Q}{T}$,

$$\Delta S > \int_i^f \frac{d'Q}{T} \quad (2.217)$$

Mas, podemos escrever essa equação da seguinte maneira,

$$\Delta S = \int_i^f \frac{d'Q}{T} + S_{ger} \quad (2.218)$$

Onde o primeiro membro a esquerda do sinal de igualdade representa a variação de entropia relacionada as trocas de calor, e a segunda parcela S_{ger} representa a quantidade de entropia gerada devido o processo ser irreversível, ou seja, gerada pelas irreversibilidades.

Se considerarmos um sistema isolado, ou seja, um sistema fechado adiabático, veremos que as trocas de calor são nulas, conseqüentemente a integral $\int_i^f \frac{d'Q}{T}$ também será, de modo que vamos obter da equação (2.215) o seguinte resultado:

$$\Delta S_{sistemaisolado} \geq 0 \quad (2.219)$$

Essa equação nos diz que a entropia de um sistema isolado nunca decresce, ela aumenta sempre durante uma transformação irreversível e permanece constante durante uma transformação reversível, esse fenômeno é conhecido como *princípio de aumento da entropia*.

Esse princípio nos permite saber qual o sentido em que uma transformação pode ocorrer, ou se ela vai ocorrer. Essas transformações ou processos naturais sempre vão ocorrer no sentido em que a entropia do sistema isolado aumenta.

Mas, essa equação só é válida para transformações adiabáticas em um sistema

fechado. Essa limitação pode ser superada se considerarmos um sistema que englobe o sistema inicial e sua vizinhança. É sempre possível aumentar as dimensões da vizinhança desse sistema inicial, desde que ambos estejam no interior de uma fronteira com dimensões grandes o suficiente para que não haja troca de calor através dela, formando assim, um sistema isolado conforme a figura (2.10) esse sistema é chamado de universo¹³.

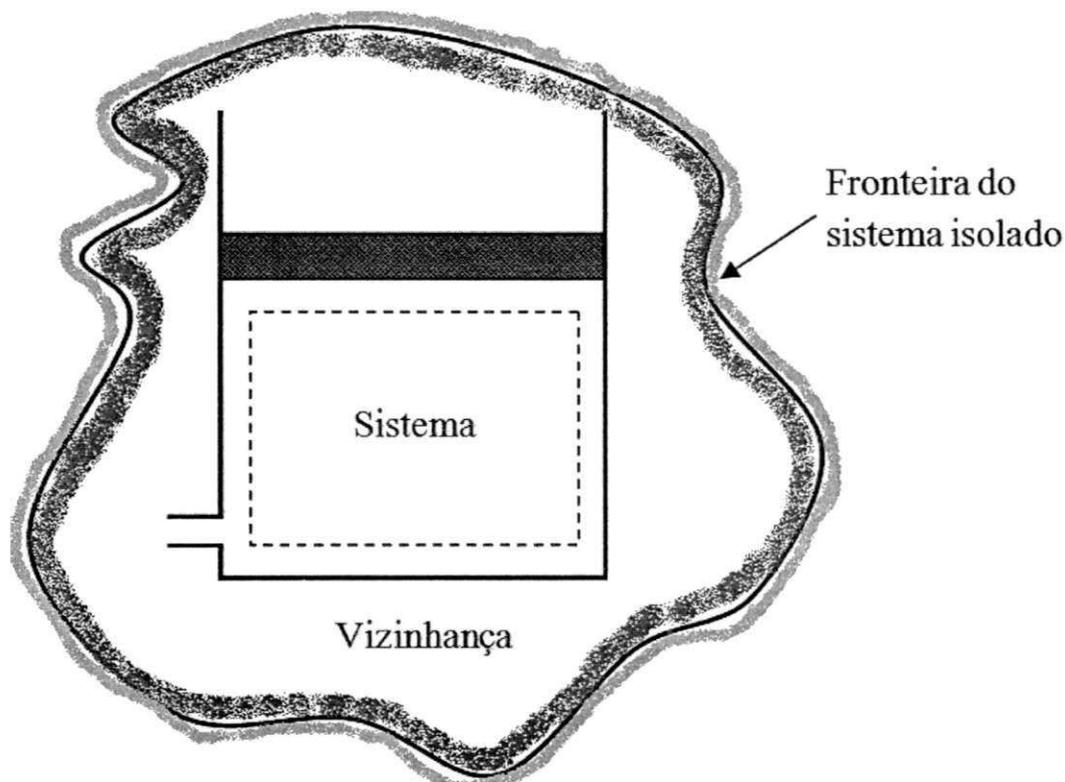


Figura 2.10: Sistema isolado composto por dois subsistemas: sistema inicial e vizinhança.

Vamos considerar então o sistema inicial e a sua vizinhança como dois subsistemas desse sistema maior que está isolado, de maneira que a variação da entropia deste sistema é dada através da soma das variações de entropia dos dois subsistemas. Nesse caso, teremos:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} \quad (2.220)$$

¹³A palavra universo nesse caso não tem conotação de universo no sentido cosmológico, refere-se a um conjunto de subsistemas.

E do princípio de aumento da entropia, temos:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} \geq 0 \quad (2.221)$$

Dessa equação podemos concluir que tanto o sistema inicial quanto sua vizinhança podem ter uma variação de entropia negativa, desde que a soma dessas variações sejam positivas.

Podemos resumir o princípio de aumento da entropia da seguinte maneira:

$$\Delta S_{total} > 0 \rightarrow \text{Transformação irreversível}$$

$$\Delta S_{total} = 0 \rightarrow \text{Transformação reversível}$$

$$\Delta S_{total} < 0 \rightarrow \text{Impossível}$$

Dessa maneira, considerando que todos os processos reais são irreversíveis, concluímos que sempre que ocorrer uma transformação, a entropia do universo aumenta, podemos afirmar que a entropia do universo é sempre crescente. Quando mais irreversível for a transformação, maior a quantidade de entropia gerada no universo.

O princípio de aumento da entropia está estreitamente relacionado com o segundo princípio da termodinâmica. Ao considerarmos os enunciados da 2ª lei, perceberemos isso.

Enunciado de Clausius: Se fosse possível realizar um processo cujo único efeito seria transferir uma quantidade de calor ΔQ de um corpo mais frio T_2 para um corpo mais quente T_1 , teríamos:

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_2} + \frac{\Delta Q}{T_1} \quad (2.222)$$

$$\Delta S = \Delta Q \left[-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right] \quad (2.223)$$

$$\Delta S = \Delta Q \left[\frac{-T_1 + T_2}{T_1 T_2} \right] \quad (2.224)$$

Mas, perceba que $T_1 > T_2$, sendo assim, iríamos obter:

$$\Delta S = \Delta Q \left[\frac{-T_1 + T_2}{T_1 T_2} \right] < 0 \quad (2.225)$$

O que é incompatível com o princípio de aumento da entropia.

Enunciado de Kelvin: Se existisse um processo cujo o único efeito fosse converter calor ΔQ de um reservatório térmico em trabalho, teríamos:

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T} < 0 \quad (2.226)$$

O que também violaria o princípio de aumento da entropia.

O demônio de Maxwell

O princípio de aumento da entropia nos diz que em um sistema isolado a entropia nunca decresce, porque os sistemas isolados tendem naturalmente para o equilíbrio térmico, estado onde a entropia é máxima. Embora esse princípio seja muito consistente, Maxwell¹⁴, em uma carta destinada a Peter Tait¹⁵ no ano de 1867 descreve um fenômeno que o violaria (SILVA, 2008). A ideia principal de Maxwell era introduzir o conceito probabilístico do segundo princípio da termodinâmica.

O fenômeno descrito é um experimento mental, e ficou conhecido posteriormente como *Demônio de Maxwell*. O experimento supõe que imaginemos um recipiente separado em duas partes, *A* e *B* como mostra a figura (2.11). A velocidade média das moléculas de um gás variam conforme a temperatura do mesmo. Assim, a ideia é que haja uma ligação entre esses dois lados, um pequeno orifício que só permite a passagem de uma molécula por vez, controlado por um ser (o demônio) que faz uma triagem e só permite que moléculas com velocidade mais alta passem para o lado *A*, e as de velocidade mais baixa para o lado *B*. Assim, o lado *A* teria sua temperatura aumentada e o lado *B* diminuída (MATOS; HAMBURGER, 2004). Dessa forma, a entropia iria

¹⁴James Clerk Maxwell (1831 - 1879) foi um físico e matemático britânico, ficou conhecido por ter desenvolvido a teoria do eletromagnetismo. Mas, suas contribuições não se deteram a essa teoria, apresentou também trabalhos muito importantes em mecânica estatística.

¹⁵Peter Guthrie Tait (1831 - 1901) foi um físico matemático escocês conhecido principalmente por seu trabalho que deu início a teoria dos nós, essa por sua vez contribuiu para o estabelecimento da topologia como ramo da matemática.

diminuir, o que violaria o segundo princípio da termodinâmica.

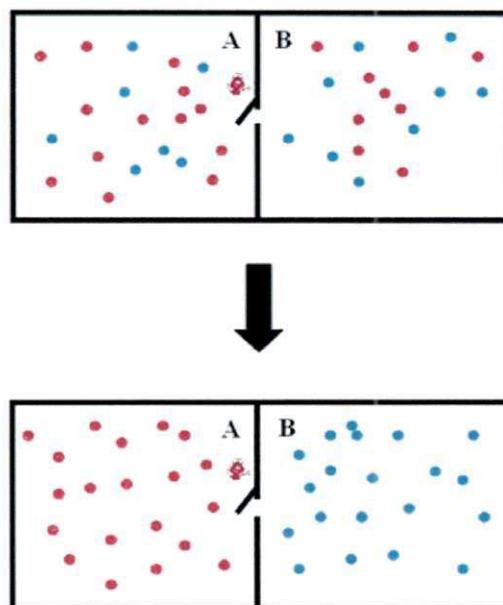


Figura 2.11: Representação do experimento imaginário proposto por Maxwell.

Vários cientistas tentaram achar uma solução para esse paradoxo, entre as ideias mais conhecidas estão as dos físicos Leó Szilárd¹⁶ em 1929 e por Léon Brillouin¹⁷ na década de 50, eles afirmaram que para realizar a triagem das moléculas, o demônio gastaria energia, o que elevaria a entropia do sistema, uma vez que o demônio faz parte dele (CRUZ, 2013).

Nos dias atuais o paradoxo ainda persiste, mesmo com os estudos feitos por Szitard e Brillouin, que afirmaram uma impossibilidade nessa violação, existem muitos cientistas que estudam a possibilidade do fenômeno ser teoricamente coerente, em 2007 o cientista David Leigh¹⁸ anunciou uma solução para o paradoxo, ele supôs um demônio baseado na nanotecnologia, que não violaria o segundo princípio da termodinâmica, isso porque ele seria "alimentado" por energia exterior (CRUZ, 2013).

¹⁶Leó Szilárd (1898 - 1964) foi um físico húngaro naturalizado americano, teve reconhecimento na física nuclear por seus trabalhos com fissão nuclear controlada. Foi um dos responsáveis pelo desenvolvimento das bombas atômicas que atingiram Hiroshima e Nagasaki.

¹⁷Léon Nicolas Brillouin(1889 - 1969) foi um físico francês, teve reconhecimento nos estudos de ondas e na teoria da informação.

¹⁸David Alan Leigh é um cientista, professor de química da Universidade de Edimburgo e conhecido por ter contribuído para o desenvolvimento teórico das chamadas nanomáquinas.

2.3.4 Degradação de Energia

Vamos imaginar dois corpos a temperaturas diferentes, um corpo A a uma temperatura T_1 e um corpo B a uma temperatura T_2 , esses corpos podem ser aproveitados por uma máquina térmica de modo que venham ceder a vizinha uma quantidade de trabalho. Mas, vamos imaginar agora que esses corpos sejam colocados em contato, haverá então troca de calor até que atinjam o equilíbrio térmico. No segundo caso temos um exemplo de *degradação termodinâmica* ou *degradação de energia*, uma vez que há um desperdício de uma certa quantidade de energia que poderia ser utilizada para algum fim útil.

Como exemplo, vamos comparar uma expansão livre de um gás ideal, ou seja um processo irreversível, com uma expansão isotérmica reversível, ambas as expansões terão volumes finais e iniciais iguais, V_i e V_f .

Para uma expansão isotérmica, o trabalho realizado pelo gás $W_{i \rightarrow f}$ será dado pela expressão:

$$W_{i \rightarrow f} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.227)$$

Mas, numa expansão isotérmica a variação da energia interna é nula ($\Delta U = 0$) de modo que pelo primeiro princípio da termodinâmica o trabalho será igual a variação de calor ΔQ , assim, obtemos:

$$W_{i \rightarrow f} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \Delta Q \quad (2.228)$$

Mas consideraremos um processo em que o sistema será composto por dois subsistemas, nesse caso teríamos o gás como um subsistema e a vizinhança como outro.

A variação da entropia do sistema será dado pela soma da variação da entropia do gás com a variação da entropia da vizinhança, como esse processo é reversível, esse valor será nulo.

$$\Delta S_{RU} = \Delta S_{RG} + \Delta S_{RV} = 0 \quad (2.229)$$

Como esse resultado é nulo, a degradação da energia também será nula, o que

nos leva a concluir que em um processo reversível não teremos desperdício de energia.

Agora, vamos considerar um processo irreversível, a expansão livre. Nesse caso, temos um sistema isolado, não haverá trocas de calor com a vizinhança, o que significa dizer que,

$$\Delta S_V = 0 \quad (2.230)$$

Assim, a variação da entropia dependerá somente do gás, e será dada conforme a equação (2.187),

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.231)$$

Esse valor por sua vez, será maior que zero. Logo, para um processo irreversível, teremos sempre um desperdício de energia.

O trabalho desperdiçado durante um processo irreversível, será dado através das expressões (2.228) e (2.231),

$$W_{i \rightarrow f} = T \Delta S = \Delta Q \quad (2.232)$$

Daí, podemos concluir que o aumento da entropia do universo que ocorre num processo irreversível resulta numa degradação de energia.

2.3.5 Princípio de máxima entropia

Vamos considerar um sistema formado por dois corpos A e B , como representado na figura (2.12). Esses corpos possuem números de moles n_A e n_B constantes, do mesmo modo, seus volumes V_A e V_B também permanecem constantes. Já suas temperaturas T_A e T_B variam de um estado inicial para um estado final.

Os corpos A e B têm temperaturas iniciais diferentes T_{iA} e T_{iB} , e estão separados por uma parede diatérmica fixa e impermeável, de modo que há uma transferência de calor entre eles, ao fim desse processo de troca de calor suas temperaturas finais serão T_{fA} e T_{fB} .

A energia interna do sistema será dado pela soma das energias internas dos

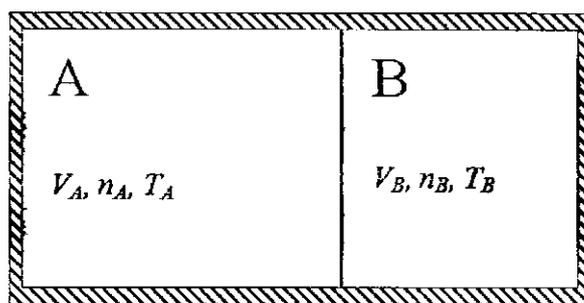


Figura 2.12: Dois corpos isolados da vizinhança e separados por uma parede diatérmica fixa e impermeável

subsistemas.

$$U = U_A + U_B \quad (2.233)$$

Do mesmo modo ocorrerá com a entropia do sistema,

$$S = S_A + S_B \quad (2.234)$$

Vamos considerar então, o primeiro princípio da termodinâmica,

$$\Delta U = Q - W \quad (2.235)$$

Mas, o vínculo que separa os dois corpos é uma parede fixa, logo, o trabalho realizado será nulo. Além disso, o sistema é isolado da vizinhança o que nos diz que a variação da energia interna também é nula. Como estamos lidando com dois corpos, a expressão para a energia interna será:

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B \quad (2.236)$$

De modo que a partir das considerações feitas anteriormente, vamos obter:

$$\Delta U = Q_A + Q_B = 0 \quad (2.237)$$

Mas, a quantidade de calor pode ser fornecida através da seguinte equação,

$$Q = mc(T_f - T_i) \quad (2.238)$$

Podemos escrever essa expressão em termos da capacidade térmica, que por sua vez é dada por $C = mc$, logo:

$$Q = C(T_F - T_I) \quad (2.239)$$

No nosso caso, temos a capacidade térmica à volume constante, de modo que a expressão (2.237), será escrita do seguinte modo:

$$\Delta U = C_{VA}(T_{fA} - T_{iA}) + C_{VB}(T_{fB} - T_{iB}) = 0 \quad (2.240)$$

Como C_{VA} e C_{VB} são constantes, temos então que a temperatura final de um corpo vai depender da temperatura final do outro corpo, uma vez que consideraremos as temperaturas iniciais já conhecidas, sendo assim podemos escrever a temperatura final do corpo B em função da temperatura final do corpo A , ou seja:

$$T_{fB} = T_{fB}(T_{fA}) \quad (2.241)$$

Do segundo princípio da termodinâmica podemos escrever a entropia de acordo com a expressão (2.108),

$$\Delta S = \int_i^f \frac{d'Q_R}{T} \quad (2.242)$$

Da mesma maneira que a energia interna, a variação da entropia do sistema será escrita considerando os subsistemas A e B ,

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \quad (2.243)$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{d'Q_{RA}}{T} + \int_i^f \frac{d'Q_{RB}}{T} \quad (2.244)$$

Mas, temos que a diferencial inexata $d'Q$ pode ser escrita como uma variação dT de temperatura num sistema de capacidade térmica C .

$$d'Q = CdT \quad (2.245)$$

de modo que a equação (2.244) pode ser escrita como:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{C_{VA}dT_A}{T_A} + \int_i^f \frac{C_{VB}dT_B}{T_B} \quad (2.246)$$

$$\Delta S = C_{VA} \int_i^f \frac{dT_A}{T_A} + C_{VB} \int_i^f \frac{dT_B}{T_B} \quad (2.247)$$

$$\Delta S = C_{VA} \ln T_A \Big|_i^f + C_{VB} \ln T_B \Big|_i^f \quad (2.248)$$

$$\Delta S = C_{VA}[\ln T_{Af} - \ln T_{Ai}] + C_{VB}[\ln T_{Bf} - \ln T_{Bi}] \quad (2.249)$$

$$\Delta S = C_{VA} \ln \left(\frac{T_{Af}}{T_{Ai}} \right) + C_{VB} \ln \left(\frac{T_{Bf}}{T_{Bi}} \right) \quad (2.250)$$

Como temos um sistema isolado, sabemos que pelo princípio de aumento da entropia, a variação da entropia sempre será maior ou igual a zero, portanto,

$$\Delta S = C_{VA} \ln \left(\frac{T_{Af}}{T_{Ai}} \right) + C_{VB} \ln \left(\frac{T_{Bf}}{T_{Bi}} \right) \geq 0 \quad (2.251)$$

Vamos analisar as condições necessárias para que a variação da entropia seja um extremo. Do segundo princípio da termodinâmica, temos que a derivada segunda da variação da entropia em relação a temperatura T_{Af} , lembrando que T_{Bf} é uma função de T_{Af} , será dado por:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T_{Af}} \right)_U &= C_{VA} \frac{1}{\left(\frac{T_{Af}}{T_{Ai}} \right)} \frac{\partial}{\partial T_{Af}} \left(\frac{T_{Af}}{T_{Ai}} \right) + C_{VB} \frac{1}{\left(\frac{T_{Bf}}{T_{Bi}} \right)} \frac{\partial}{\partial T_{Af}} \left(\frac{T_{Bf}}{T_{Bi}} \right) \\ \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T_{Af}} \right)_U &= \left(\frac{T_{Ai}}{T_{Af}} \right) \left(\frac{1}{T_{Ai}} \right) \frac{\partial}{\partial T_{Af}} (T_{Af}) + C_{VB} \left(\frac{T_{Bi}}{T_{Bf}} \right) \left(\frac{1}{T_{Bi}} \right) \frac{\partial T_{Bf}}{\partial T_{Af}} \\ \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T_{Af}} \right)_U &= C_{VA} \frac{1}{T_{Af}} + C_{VB} \left(\frac{\partial T_{Bf}}{\partial T_{Af}} \right) \end{aligned} \quad (2.252)$$

Mas, a derivada da variação da energia interna obtida através do primeiro prin-

cípio da termodinâmica, em relação a temperatura T_{Af} , será dada por:

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T_{Af}}\right)_U = C_{VA} \frac{\partial}{\partial T_{Af}}(T_{Af} - T_{Ai}) + C_{VB} \frac{\partial}{\partial T_{Af}}(T_{Bf} - T_{Bi}) \quad (2.253)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T_{Af}}\right)_U = C_{VA} + C_{VB} \frac{\partial}{\partial T_{Af}} T_{Bf} \quad (2.254)$$

Mas, a energia interna é constante, isso nos faz concluir que:

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T_{Af}}\right)_U = 0 \quad (2.255)$$

De modo que obtemos:

$$C_{VA} + C_{VB} \frac{\partial}{\partial T_{Af}} T_{Bf} = 0 \quad (2.256)$$

$$C_{VB} \frac{\partial}{\partial T_{Af}} T_{Bf} = -C_{VA} \quad (2.257)$$

$$\frac{\partial T_{Bf}}{\partial T_{Af}} = -\frac{C_{VA}}{C_{VB}} \quad (2.258)$$

Dessa maneira a equação (2.252) fica:

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T_{Af}}\right)_U = C_{VA} \frac{1}{T_{Af}} + C_{VB} \frac{1}{T_{Bf}} \left(-\frac{C_{VA}}{C_{VB}}\right) \quad (2.259)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T_{Af}}\right)_U = C_{VA} \frac{1}{T_{Af}} - \frac{1}{T_{Bf}} C_{VA} \quad (2.260)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T_{Af}}\right)_U = C_{VA} \left(\frac{1}{T_{Af}} - \frac{1}{T_{Bf}}\right) \quad (2.261)$$

A condição necessária para que a função ΔS seja um extremo, será a condição de equilíbrio, nesse caso, as temperaturas finais dos corpos serão iguais, ou seja, $T_{Af} = T_{Bf}$, diante disso:

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T_{Af}}\right)_U = 0 \quad (2.262)$$

O fato da derivada parcial ser nula, evidencia um extremo dessa função.

Já sabemos que quando dois corpos isolados entram em equilíbrio térmico, a

variação da entropia terá um extremo. Precisamos saber agora que tipo de extremo é esse, para isso, vamos considerar a derivada segunda de ΔS em relação a temperatura T_{Af} .

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta S}{\partial T_{Af}^2}\right)_U = -C_{VA} \frac{1}{T_{Af}^2} - C_{VB} \frac{1}{T_{Bf}^2} \left(\frac{\partial T_{Bf}}{\partial T_{Af}}\right) \left(\frac{\partial T_{Bf}}{\partial T_{Af}}\right) + C_{VB} \frac{1}{T_{Bf}} \left(\frac{\partial^2 T_{Bf}}{\partial T_{Af}^2}\right)_U$$

Da equação (2.258), temos:

$$\left(\frac{\partial T_{Bf}}{\partial T_{Af}}\right)_U = -\frac{C_{VA}}{C_{VB}} \quad e \quad \left(\frac{\partial^2 T_{Bf}}{\partial T_{Af}^2}\right)_U = 0 \quad (2.263)$$

Assim, obtemos:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta S}{\partial T_{Af}^2}\right)_U = -C_{VA} \frac{1}{T_{Af}^2} - C_{VB} \frac{1}{T_{Bf}^2} \left(\frac{\partial T_{Bf}}{\partial T_{Af}}\right)^2 \quad (2.264)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta S}{\partial T_{Af}^2}\right)_U = -C_{VA} \frac{1}{T_{Af}^2} - C_{VB} \frac{1}{T_{Bf}^2} \left(-\frac{C_{VA}}{C_{VB}}\right)^2 \quad (2.265)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta S}{\partial T_{Af}^2}\right)_U = -C_{VA} \frac{1}{T_{Af}^2} - C_{VB} \frac{1}{T_{Bf}^2} \frac{C_{VB}^2}{C_{VB}^2} \quad (2.266)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta S}{\partial T_{Af}^2}\right)_U = -C_{VA} \frac{1}{T_{Af}^2} - \frac{1}{T_{Bf}^2} \frac{C_{VA}^2}{C_{VB}} \quad (2.267)$$

Mas, no equilíbrio $T_{Af} = T_{Bf}$, assim, temos:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta S}{\partial T_{Af}^2}\right)_U = -C_{VA} \frac{1}{T_{Af}^2} + \frac{1}{T_{Af}^2} \frac{C_{VA}^2}{C_{VB}} \quad (2.268)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta S}{\partial T_{Af}^2}\right)_U = -\frac{C_{VA}}{T_{Af}^2} \left(1 + \frac{C_{VA}}{C_{VB}}\right) \quad (2.269)$$

Desse resultado, obtemos:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta S}{\partial T_{Af}^2}\right)_U < 0 \quad (2.270)$$

Sendo assim, concluimos que no equilíbrio a entropia é máxima.

Capítulo 3

Entropia do ponto de Vista de Mecânica Estatística

A termodinâmica é uma teoria macroscópica que tem como conceito fundamental a entropia e, estuda macroscopicamente sistemas formados por um grande número de agentes microscópicos. Mas, se viu necessário um estudo mais apurado desses sistemas, uma vez que se conhecia as leis que regiam a interação entre partículas, mas, o uso das mesmas se tornaria inviável ou mesmo impossível devido ao enorme número de partículas que constituem um sistema. Assim, o tratamento estatístico seria a melhor maneira de se realizar esses estudos. Surgiu então a mecânica estatística, responsável pela conexão entre o nível macroscópico e microscópico de um dado sistema (STARIOLO, 2014).

A ideia de que era possível estudar um sistema a partir de seus entes microscópicos, começou a ser proposta por Daniel Bernoulli¹ em 1738 que lançou mão da teoria que trata os gases como constituídos por moléculas em movimentos aleatórios, e a pressão do gás como proveniente do choque dessas moléculas com as paredes de um reservatório (VASCONCELOS, 2010). Mas, sua ideia não foi bem aceita no cenário científico da época. Outra contribuição importante foi dada por John Waterston² que propôs a ideia de que a velocidade cinética das moléculas estaria relacionada com a temperatura de um gás, em outras palavras, afirmou que quando aquecemos um gás, a velocidade cinéticas das moléculas aumenta fazendo com que a temperatura do mesmo também se eleve. Ele enviou um trabalho sobre isso para o Royal Society, mas o mesmo

¹Daniel Bernoulli (1700 - 1782) foi um matemático holandês que ficou conhecido por seus trabalhos na mecânica dos fluidos e, por ter sido pioneiro no estudo da probabilidade e estatística, além disso foi o primeiro a entender a atmosfera em termos moleculares.

²John James Waterston (1811 - 1883) foi um físico escocês que ficou conhecido por realizar trabalhos pioneiros sobre a teoria cinética dos gases.

foi recusado.

Outros trabalhos sobre a teoria cinética dos gases foram apresentados posteriormente como o de Kronig³ que deduziu em 1856 a equação de estado de um gás ideal, que havia sido proposta por Clapeyron⁴, tendo como base a teoria cinética. Logo depois, no ano de 1857, Clausius⁵ afirmou que a temperatura estava relacionada com a energia cinética das moléculas de um gás, confirmando assim o que havia sido previsto por Wanterston(TORIBIO. 2012).

A mecânica estatística teve grande avanço no ano de 1860 com as teorias apresentadas por Maxwell⁶, ele desenvolveu a lei de distribuição da velocidade das moléculas de um gás contido em um recipiente. Nos anos seguintes a teoria se fortaleceu e finalmente foi consolidada no ano de 1872 por Ludwig Boltzmann, ele conseguiu elaborar uma equação que relaciona a entropia com o número de estados prováveis de um sistema. Essa foi a peça chave para a criação da mecânica estatística, com ela é possível calcular grandezas macroscópicas através de informações microscópicas(SANTORO, 2011).

Na mecânica estatística, a entropia é interpretada como uma medida de desordem(BORGES, 1999). Isso resulta do fato de ela está relacionada ao número de estados acessíveis a um sistema, pela equação apresentada por Boltzmann, quanto maior for o número desses estados, maior será a entropia e, conseqüentemente, maior a desordem. O acesso a esse número de microestados acessíveis a um determinado sistema, é dado através da teoria dos ensembles.

3.1 Macroestados e microestados

O segundo princípio da termodinâmica nos fornece a grandeza matemática entropia, essa grandeza está diretamente relacionada com a irreversibilidade de um sis-

³August Karl Kronig (1822 - 1879) foi um químico e físico alemão que ficou conhecido por suas contribuições para a teoria cinética dos gases.

⁴Benoit Paul Émile Clapeyron (1799 - 1864) foi um engenheiro e físico-químico francês, é mais conhecido por ter sido um dos fundadores da termodinâmica. Foi responsável por expressar matematicamente a equação de estado de um gás.

⁵Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822 - 1888) foi um físico e matemático alemão também considerado um dos fundadores da termodinâmica, é conhecido principalmente por consolidar o princípio de Carnot dando a ele embasamento matemático.

⁶James Clerk Maxwell (1831 - 1879) foi um físico e matemático britânico, ficou conhecido por unificar a eletricidade, o magnetismo e a óptica numa só teoria chamada eletromagnetismo. Além disso, deu contribuições importantes para o desenvolvimento da teoria cinética dos gases.

tema. Através do princípio de aumento da entropia, vimos que essa grandeza sempre será maior que zero quando estamos lidando com processos irreversíveis. Vale ressaltar que quanto mais irreversível for o sistema, maior será a entropia envolvida.

Vamos considerar um processo irreversível, a expansão livre de um gás. Seja um recipiente fechado, dividido em duas partes por uma parede (ver figura 3.1), em um dos lados temos o vácuo e no outro há um gás em equilíbrio térmico. Ao removermos a parede de separação, o gás se difundirá para o lado que até então era vácuo, de modo que ocupará todo o recipiente, atingindo posteriormente um estado de equilíbrio termodinâmico.

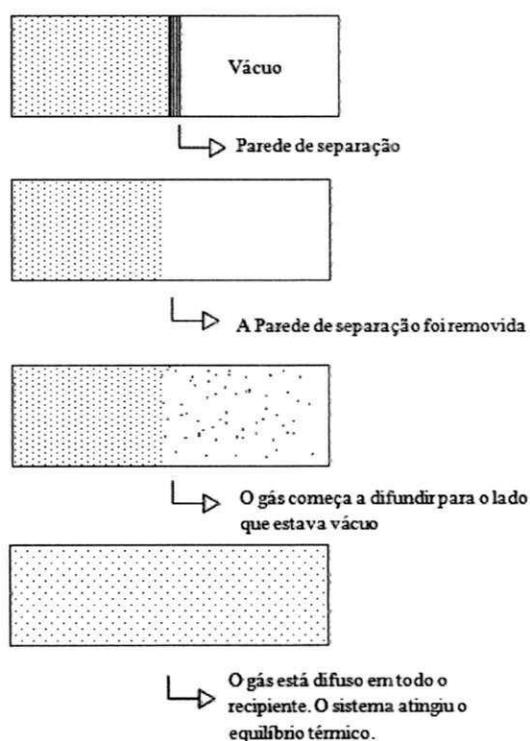


Figura 3.1: Representação de uma expansão livre.

Esse processo não poderá retornar a sua situação inicial, é um processo irreversível. Segundo as leis da mecânica seria possível que cada partícula fizesse o movimento inverso, embora esse movimento seja aleatório. Mas, a probabilidade de todas as partículas (na ordem de $\simeq 10^{27}$ em situações típicas), fazerem exatamente o processo inverso é muito improvável, de modo que podemos considerar impossível.

Daí, começamos a enxergar o Segundo Princípio da Termodinâmica como uma

lei probabilística.

No exemplo de expansão livre do gás, o sistema será associado a um macroestado do gás, esse por sua vez é associado a diversos microestados distintos. Vamos fazer um estudo probabilístico dessa expansão para entendermos melhor os conceitos de macroestado e microestado.

Vamos analisar as configurações possíveis para um gás de N moléculas, para uma expansão livre, consideremos $N = 2$.

		$N = 2$							
		Configuração	Molécula 1	Molécula 2	n_E	n_D	Nº de estados	Probabilidade	
(A)		(A)	E	E	2	0	1	1/4	
(B)		(B)	E	D	1	1	2	1/2	
(C)		(C)	D	E	1	1	2	1/2	
(D)		(D)	D	D	0	2	1	1/4	
		Totais					4	1	

Figura 3.2: Configurações possíveis para um gás de duas molécula em uma expansão livre. Fonte: Adaptado de (NUSSENZVEIG, 2002).

Com $N = 2$, temos 4 configurações possíveis, como pode ser visto na figura 3.2, as moléculas 1 e 2 podem ocupar o lado esquerdo ou direito do recipiente. O número de estados é igual ao número de configurações possíveis, ou seja, 4. A probabilidade de que ambas as partículas estejam de um lado é $\frac{1}{4}$ e de que haja partículas em ambos os lado é $\frac{1}{2}$.

Se considerarmos um valor cada vez maior para N , vamos obter uma probabilidade cada vez menor de encontrarmos todas as partículas concentradas do mesmo lado do recipiente, essa probabilidade é dada por:

$$P(N, 0) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (3.1)$$

Então, se considerarmos $N \simeq 10^{27}$, vamos obter:

$$P(N, 0) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (3.2)$$

$$P(10^{27}, 0) = \left(\frac{1}{2}\right)^{10^{27}} \quad (3.3)$$

$$P(10^{27}, 0) = \frac{1}{2^{10^{27}}} \quad (3.4)$$

$$P(10^{27}, 0) = 10^{-3 \times 10^{26}} \quad (3.5)$$

Este valor é muito pequeno daí, percebemos por que o mesmo é considerado muito improvável, ou mesmo impossível.

Um estado macroscópico é definido pelos valores das propriedades termodinâmicas de um sistema. Na figura 3.2 por exemplo os macroestados são caracterizados pelos pares n_E e n_D . Podemos associar a um macroestado vários microestados diferentes. Por sua vez, esses microestados estão associados às variáveis que caracterizam detalhadamente um sistema. No nosso exemplo, os microestados especificam quais das moléculas estão do lado esquerdo ou direito.

Podemos perceber através do nosso exemplo, que para cada macroestado existe um grande número de microestados para N grande. Baseados nisso, podemos afirmar que o estado macroscópico mais provável é o que está associado a um número máximo de microestados diferentes.

3.2 Entropia e probabilidade

O princípio de aumento da entropia nos mostra que a entropia sempre será maior ou igual a zero num sistema, ou seja, as transformações irão ocorrer no sentido em que a entropia do sistema aumenta. Paralelo a isso, temos a evolução de um microestado de um sistema, que acontece no sentido em que a probabilidade é crescente, isso nos leva a concluir que a entropia deve ser uma grandeza probabilística da termodinâmica (NUSSENZVEIG, 2002).

Devemos então relacionar uma propriedade macroscópica com uma informação microscópica, para isso, vamos associar a um macroestado, um número de microestados compatíveis Ω . Como a entropia começou a ser tratada como uma grandeza probabilística, dizemos então que é uma grandeza que cresce conforme esse número de microestados Ω . Assim, devemos obter uma equação que relacione a entropia S com

esse microestado Ω .

Para obtermos essa equação, vamos considerar primeiramente que a entropia é uma grandeza aditiva, o que significa dizer que se tivermos dois subsistemas associados e quisermos saber qual a entropia total de um sistema formado pelos dois, vamos somar as entropias dos mesmos. Mas, quando lidamos com a probabilidade de um macroestado composto, vemos que será dada pelo produto das probabilidade dos macroestados que o compõem. Assim, temos:

$$P = P_1 P_2 \Leftrightarrow S = S_1 + S_2 \quad (3.6)$$

Temos que associar essas grandezas através de uma função, e a função capaz de partir de uma soma para uma multiplicação é a logarítmica. Assim, podemos escrever a entropia da seguinte maneira:

$$S \propto \ln \Omega \quad (3.7)$$

Para inserir o sinal de igualdade é necessário acrescentar uma constante de proporcionalidade, que nesse caso, será a constante de Boltzmann. Assim, vamos obter:

$$S = K \ln \Omega \quad (3.8)$$

Essa equação foi proposta por Boltzmann, para um sistema onde a energia, o volume e o número de partículas fossem constantes.

É através dessa relação que surge a interpretação da entropia como uma medida da desordem de um sistema. Vemos através dela que considerarmos apenas um microestado associado a um macroestado, o valor para Ω é $\Omega = 1$, logo $S = 0$, ou seja, o sistema está ordenado, porém, quanto maior for o valor de Ω , maior será a desordem do sistema e maior será a entropia associada.

3.3 Ensemble Microcanônico

3.3.1 Interação térmica entre dois sistemas macroscópicos

Vamos considerar dois fluídos simples dentro de um recipiente fechado, inicialmente separados por uma parede fixa, adiabática e impermeável Figura(3.3).

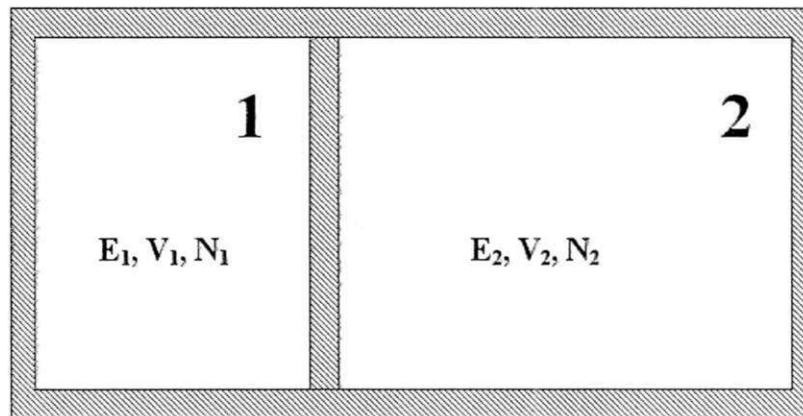


Figura 3.3: Fluídos simples confinados em um recipiente fechado e separados por uma parede fixa, adiabática e impermeável. Fonte: Adaptada de (SALINAS, 1999).

O postulado fundamental da mecânica estatística nos diz que todos os estados microscópicos acessíveis a um sistema fechado em equilíbrio são equiprováveis, ou seja, todos os microestados têm igual probabilidade de ocorrência. O número de microestados de um fluído com energia E , volume V e número de partículas N é dado pela função $\Omega = \Omega(E, V, N)$. Sendo assim, para o nosso exemplo, temos:

$$\Omega_1(E_1, V_1, N_1) \rightarrow \text{para o sistema 1} \quad (3.9)$$

$$\Omega_2(E_2, V_2, N_2) \rightarrow \text{para o sistema 2} \quad (3.10)$$

O sistema total composto pelos dois subsistemas 1 e 2 que são independentes, será dado pela seguinte expressão:

$$\Omega = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (3.11)$$

Vamos supor então que a parede de separação se torne diatérmica, de modo que haverá uma passagem de calor entre os dois subsistemas. Mas, a energia total do

sistema E_0 permanece constante e será dada pela soma de energias dos dois subsistemas, ou seja:

$$E_0 = E_1 + E_2 \quad (3.12)$$

O volume V e o número de partículas N , permanecem constantes. Vamos então considerar o subsistema 1 tendo energia E_1 , e vamos escrever a energia do subsistema 2 em função da energia total E_0 e da energia E_1 , de modo que poderá ser escrita como:

$$E_0 = E_1 + E_2 \Rightarrow E_2 = E_0 - E_1 \quad (3.13)$$

Assim, a equação que nos fornece o número de microestados será escrita da seguinte maneira,

$$\Omega = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1) \quad (3.14)$$

O postulado fundamental da mecânica estatística nos diz que a probabilidade $P(\{x_i\})$ de encontrar o sistema sujeito ao conjunto de vínculos internos $\{x_i\}$ deve ser proporcional a $\Omega(E, V, N, \{x_i\})$, ou seja,

$$P(\{x_i\}) \propto \Omega(E, V, N, \{x_i\}) \quad (3.15)$$

De acordo com a equação (3.15) a probabilidade de encontrar o sistema composto num estado microscópico com essa configuração será dado através da equação,

$$P(E_1) = C\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = C\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1) \quad (3.16)$$

A constante C nos diz que qualquer sistema caracterizado pelas energias ($E_1, E_0 - E_1$) são igualmente prováveis, ou seja, cada estado tem igual probabilidade de acontecer.

Para determinar o valor dessa constante C , vamos normalizar a probabilidade. Essa normalização é dada pela expressão,

$$\sum_{E_1=0}^{E_0} P(E_1) = 1 \quad (3.17)$$

O que nos diz que a soma de todas as probabilidades é igual a 1. Assim, podemos escrever

$$\sum_{E_1=0}^{E_0} C \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_0 - E_1) = 1 \quad (3.18)$$

$$\sum_{E_1=0}^{E_0} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_0 - E_1) = \frac{1}{C} \quad (3.19)$$

$$\frac{1}{\sum_{E_1=0}^{E_0} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_0 - E_1)} = C \quad (3.20)$$

A medida que a energia E aumenta, aumenta também a quantidade de micro-estados disponíveis, o que significa dizer que $\Omega(E)$ também aumenta. Se a energia E_1 aumenta, percebemos que $\Omega_1(E_1)$ aumenta e $\Omega_2(E_0 - E_1)$ diminui, de modo que a função probabilidade $P(E_1)$ deve apresentar um máximo.

Antes de aplicarmos a condição de máximo da função, vamos, por conveniência, começar a trabalhar com o logaritmo da função $P(E_1)$, assim, teremos:

$$f = \ln P(E_1) \quad (3.21)$$

Mas, da equação (3.16), temos:

$$f = \ln [C \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_0 - E_1)] \quad (3.22)$$

$$f = \ln C + \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_0 - E_1) \quad (3.23)$$

A condição de máximo nos diz que:

$$\frac{\partial f}{\partial E_1} = 0 \quad (3.24)$$

Assim, temos:

$$\frac{\partial}{\partial E_1} (\ln C + \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_0 - E_1)) = 0 \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial \ln C}{\partial E_1} + \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega_2(E_0 - E_1) = 0 \quad (3.26)$$

Mas, vamos considerar que,

$$E_0 = E_1 + E_2 \Rightarrow E_2 = E_0 - E_1 \Rightarrow \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -\frac{\partial E_1}{\partial E_1} \Rightarrow \partial E_2 = -\partial E_1 \quad (3.27)$$

Assim, podemos escrever:

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega_1(E_1) - \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Omega_2(E_2) = 0 \quad (3.28)$$

Daí, introduzimos o conceito de entropia obtido através da equação (3.8),

$$S = K \ln \Omega \Rightarrow \ln \Omega = \frac{S}{K} \quad (3.29)$$

Assim, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \frac{S_1}{K} - \frac{\partial}{\partial E_2} \frac{S_2}{K} = 0 \quad (3.30)$$

Como K é constante, podemos escrever,

$$\frac{1}{K} \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{1}{K} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0 \quad (3.31)$$

$$\frac{1}{K} \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{1}{K} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad (3.33)$$

Mas, vamos considerar ainda a relação,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (3.34)$$

Sendo assim, da equação (3.33), vamos obter:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 = T_2 \quad (3.35)$$

Isso nos diz que quando há uma maximização da probabilidade há também uma maximização da entropia termodinâmica.

3.3.2 Interação térmica e mecânica entre dois sistemas

Vamos considerar dois tipos de flúidos simples confinados em um recipiente e separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável, podemos imaginar um modelo semelhante ao da figura 3.3. Depois de um determinado tempo, haverá uma quebra de vínculo, essa parede se torna diatérmica e móvel.

A partir daí, vamos considerar N_1 e N_2 constantes e E_1, E_2, V_1 e V_2 variando. Temos ainda as seguintes relações,

$$E_0 = E_1 + E_2 \quad (3.36)$$

$$V_0 = V_1 + V_2 \quad (3.37)$$

Nesse caso, E_0 e V_0 também são constantes. Vamos considerar o equilíbrio termodinâmico, nele, o número de microestados acessíveis para um sistema composto será dado pelo produto dos subsistemas que o compõe,

$$\Omega(E, V) = \Omega_1(E_1, V_1)\Omega(E_2, V_2) \quad (3.38)$$

Mas, vamos escrever E_2 e V_2 em termos de E_1, E_0, V_1 e V_0 ,

$$E_2 = E_0 - E_1 \quad (3.39)$$

$$V_2 = V_0 - V_1 \quad (3.40)$$

De modo, que vamos obter:

$$\Omega(E, V) = \Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) \quad (3.41)$$

Daí, vamos utilizar o postulado fundamental da mecânica estatística, que nos diz que a probabilidade de encontrar o sistema composto no estado em que o subsistema 1 seja caracterizado pelos vínculos E_1, V_1 e N_1 será dado pela seguinte expressão,

$$P(E_1, V_1) = C\Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) \quad (3.42)$$

Mas, para determinar o valor de C , vamos utilizar o fato de que a soma das probabilidades é igual a 1, assim:

$$\sum_{E_1=0}^{E_0} \sum_{V_1=0}^{V_0} P(E_1, V_1) = 1 \quad (3.43)$$

$$\sum_{E_1=0}^{E_0} \sum_{V_1=0}^{V_0} C\Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) = 1 \quad (3.44)$$

$$\sum_{E_1=0}^{E_0} \sum_{V_1=0}^{V_0} \Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) = \frac{1}{C} \quad (3.45)$$

$$C = \frac{1}{\sum_{E_1=0}^{E_0} \sum_{V_1=0}^{V_0} \Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1)} \quad (3.46)$$

Temos então o valor de C .

A partir de agora, por conviência, vamos passar a usar o logaritmo da probabilidade $P(E_1, V_1)$,

$$f = \ln P(E_1, V_1) = \ln C + \ln \Omega_1(E_1, V_1) + \ln \Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) \quad (3.47)$$

Vamos estudar a condição de máximo para essa probabilidade, para com isso, obtermos as derivadas parciais e aplicarmos a condição de máximo de função,

$$\frac{\partial f}{\partial E_1} = 0 \quad e \quad \frac{\partial f}{\partial V_1} = 0 \quad (3.48)$$

Mas, dessa primeira expressão, já obtemos um resultado,

$$\frac{\partial f}{\partial E_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2 \quad (3.49)$$

Vamos considerar então nossa segunda expressão,

$$\frac{\partial f}{\partial V_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial V_1} \ln C + \frac{\partial}{\partial V_1} \ln \Omega_1(E_1, V_1) + \frac{\partial}{\partial V_1} \ln \Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) = 0 \quad (3.50)$$

Vamos considerar ainda,

$$V_0 = V_1 + V_2 \Rightarrow V_2 = V_0 - V_1 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial V_1} V_2 = \frac{\partial}{\partial V_1} V_0 - \frac{\partial}{\partial V_1} V_1 \quad (3.51)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial V_1} V_2 = -1 \Rightarrow \partial V_1 = -\partial V_2 \quad (3.52)$$

Assim, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial V_1} \ln C + \frac{\partial}{\partial V_1} \ln \Omega_1 - \frac{\partial}{\partial V_2} \ln \Omega_2 = 0 \quad (3.53)$$

Usando a definição de entropia

$$S = K \ln \Omega \Rightarrow \ln \Omega = \frac{S}{K} \quad (3.54)$$

Vamos obter,

$$\frac{\partial}{\partial V_1} \frac{S_1}{K} - \frac{\partial}{\partial V_2} \frac{S_2}{K} = 0 \quad (3.55)$$

$$\frac{1}{K} \frac{\partial}{\partial V_1} S_1 - \frac{1}{K} \frac{\partial}{\partial V_2} S_2 = 0 \quad (3.56)$$

$$\frac{1}{K} \left[\frac{\partial}{\partial V_1} S_1 - \frac{\partial}{\partial V_2} S_2 \right] = 0 \quad (3.57)$$

$$\frac{\partial}{\partial V_1} S_1 - \frac{\partial}{\partial V_2} S_2 = 0 \quad (3.58)$$

$$\frac{\partial}{\partial V_1} S_1 = \frac{\partial}{\partial V_2} S_2 \quad (3.59)$$

Mas, vamos usar ainda a definição,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T} \quad (3.60)$$

Assim, obtemos:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (3.61)$$

Como $T_1 = T_2$, temos $P_1 = P_2$.

Assim, na condição de equilíbrio térmico temos novamente que a maximização das probabilidades é igual a maximização da entropia.

3.3.3 Conexão entre o ensemble microcanônico e a termodinâmica

Vamos considerar um fluido puro, cujo estado termodinâmico é definido através da energia E , do volume V e do número de partículas N . Nesse caso, a entropia será caracterizada pela seguinte expressão,

$$S(E, V, N) = K \ln \Omega(E, V, N) \quad (3.62)$$

A conexão deve ser feita no limite termodinâmico, ou seja, quando $E, V, N \rightarrow \infty$, só nele é que os efeitos das condições de contorno são eliminados.

Vamos definir então duas constantes arbitrárias, que nos fornecem o valor dessas grandezas em cada partícula.

$$u = \frac{E}{N} \rightarrow \text{energia por partícula} \quad (3.63)$$

$$v = \frac{V}{N} \rightarrow \text{volume por partícula} \quad (3.64)$$

E, podemos definir ainda,

$$s = \frac{S}{N} \rightarrow \text{entropia por partícula} \quad (3.65)$$

Através dessa equação, vamos obter:

$$s = \frac{1}{N} K \ln \Omega \quad (3.66)$$

Considerando o limite termodinâmico onde $N \rightarrow \infty$, sendo u e v valores fixos, vamos obter a seguinte expressão:

$$s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} K \ln \Omega \quad (3.67)$$

Paramagnético ideal de spin $\frac{1}{2}$

Vamos considerar N partículas localizadas de spin $\frac{1}{2}$ sob a ação de um campo magnético externo H . O hamiltoniano desse sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N H_i = -\mu_0 H \sum_{i=1}^N \vartheta_i \quad (3.68)$$

Onde $H_i = -\mu_0 H \vartheta_i$ e $\vartheta = \pm 1$ para $i = 1, \dots, N$ esse ultimo termo caracteriza os microestados de sistema. Vamos considerar então N_1 como o número de partículas com $\vartheta = +1$, spins para cima, e N_2 o número de partículas com $\vartheta = -1$, spins para baixo. Dessa maneira, teremos que a soma de todas as partículas será dada por $N = N_1 + N_2$.

A energia nesse caso pode ser escrita de acordo com o número de spins para cima ou para baixo. Vamos considerar então a seguinte equação:

$$E = -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H N_2 \quad (3.69)$$

Mas, podemos ainda escrever N_2 em termos de N_1 e N ,

$$N_2 = N - N_1 \quad (3.70)$$

Assim, vamos obter:

$$E = -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H (N - N_1) \quad (3.71)$$

$$E = -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H N - \mu_0 H N_1 \quad (3.72)$$

$$E = -2\mu_0 H N_1 + \mu_0 H N \quad (3.73)$$

Dessa equação, podemos obter o valor de N_1 ,

$$E = -2\mu_0 H N_1 + \mu_0 H N \quad (3.74)$$

$$E - \mu_0 H N = -2\mu_0 H N_1 \quad (3.75)$$

$$N_1 = \frac{-\mu_0 H N}{-2\mu_0 H} + \frac{E}{-2\mu_0 H} \quad (3.76)$$

$$N_1 = \frac{1}{2} N - \frac{E}{2\mu_0 H} \quad (3.77)$$

$$N_1 = \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \quad (3.78)$$

Através das equações (3.70) e (3.78), obtemos o valor para N_2 ,

$$N_2 = N - \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \quad (3.79)$$

$$N_2 = N + \frac{1}{2} \left(\frac{E}{\mu_0 H} - N \right) \quad (3.80)$$

$$N_2 = N + \frac{1}{2} \frac{E}{\mu_0 H} - \frac{1}{2} N \quad (3.81)$$

$$N_2 = \frac{1}{2} N + \frac{1}{2} \frac{E}{\mu_0 H} \quad (3.82)$$

$$N_2 = \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \quad (3.83)$$

O número de microestados acessíveis ao sistema será dado por:

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (3.84)$$

Assim, obtemos:

$$\Omega = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right)\right]! \left[\frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right)\right]!} \quad (3.85)$$

Vamos considerar ainda, a definição de entropia $S = K \ln \Omega$, baseados nisso, temos:

$$S = K \ln \left[\frac{N!}{\left[\frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right)\right]! \left[\frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right)\right]!} \right] \quad (3.86)$$

Utilizando as propriedades da função logarítmica,

$$S = k \ln \left[\ln N! - \ln \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right)! - \ln \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right)! \right] \quad (3.87)$$

Para resolvermos esse problema, vamos utilizar a aproximação de Stirling ⁷,

$$\ln A! \approx A \ln A - A \quad (3.88)$$

Logo, vamos obter:

$$\begin{aligned} S &= k(N \ln N - N) - k \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) \ln \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) - \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) \right] \\ &\quad - k \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right) \ln \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right) - \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right) \right] \\ S &= kN \ln N - kN - \frac{1}{2}k \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) \ln \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) - \frac{1}{2}k \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) \\ &\quad - \frac{1}{2}k \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) \ln \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right) - \frac{1}{2}k \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right) \\ S &= kN \ln N - \frac{1}{2}k \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) \ln \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) \\ &\quad - \frac{1}{2}k \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right) \ln \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right) \end{aligned} \quad (3.89)$$

$$\begin{aligned} S &= kN \ln N - \frac{1}{2}k \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) \ln \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right) \\ &\quad - \frac{1}{2}k \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right) \ln \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_0 H}\right) \end{aligned} \quad (3.90)$$

Vamos obter então a entropia por partícula do paramagnético ideal, para isso, vamos considerar as expressões:

⁷James Stirling (1692 - 1770) foi um matemático escocês que ficou conhecido por desenvolver uma aproximação para a função logarítmica que ficou conhecida como fórmula de Stirling.

$$s = \frac{S}{N} \quad e \quad u = \frac{E}{N} \Rightarrow E = uN \quad (3.91)$$

Assim,

$$\begin{aligned} s &= \frac{k}{N} \left[N \ln N - \frac{1}{2} \left(N - \frac{uN}{\mu_0 H} \right) \ln \frac{1}{2} \left(N - \frac{uN}{\mu_0 H} \right) - \frac{1}{2} \left(N + \frac{uN}{\mu_0 H} \right) \ln \frac{1}{2} \left(N + \frac{uN}{\mu_0 H} \right) \right] \\ s &= k \left[\ln N - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \frac{N}{2} \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \frac{N}{2} \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right] \\ s &= k \ln N - \frac{1}{2} k \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \left[\ln N - \ln 2 + \ln \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} k \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \left[\ln N - \ln 2 + \ln \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right] \\ s &= k \ln N - k \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{u}{\mu_0 H} \right) \left[\ln N - \ln 2 + \ln \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right] \\ &\quad - k \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{u}{\mu_0 H} \right) \left[\ln N - \ln 2 + \ln \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right] \\ s &= k \ln 2 - \frac{1}{2} k \ln \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) + \frac{1}{2} k \frac{u}{\mu_0 H} \ln \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} k \ln \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \frac{1}{2} k \ln \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \end{aligned}$$

Dáí, vamos obter a seguinte equação:

$$s = k \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left(1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left(1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right] \quad (3.92)$$

Através dela, podemos calcular todas as propriedades termodinâmicas do paramagnético de spin $\frac{1}{2}$

Sólido de Einstein

Albert Einstein ⁸ em um de seus primeiros trabalhos usou as idéias de quantização de energia e pôde prever a diminuição do calor específico dos sólidos com a temperatura, fez isso através do estudo de sistemas constituídos por N osciladores harmônicos quânticos não interagentes, considerando oscilações independentes ao

⁸Albert Einstein (1879 - 1955) foi um físico teórico alemão, desenvolveu teorias em diversas áreas da física, mas, ficou mais conhecido pela teoria da relatividade geral, um dos pilares da mecânica quântica e ganhou o prêmio pela descoberta da lei do efeito fotoelétrico.

longo das três direções (SALINAS, 1999). Baseado nesse modelo, podemos aproximar os átomos que constituem um sólido a esses osciladores quânticos.

Vamos considerar então N osciladores não interagentes. Para uma partícula, o hamiltoniano desse sistema será dado por:

$$\mathcal{H} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.93)$$

onde n é o número quântico $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Mas, todos os osciladores vão vibrar com a mesma frequência ω . A energia desse sistema será dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.94)$$

Podemos ainda escrever essa equação da seguinte maneira:

$$E = \left(\sum_{i=1}^N n_i + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.95)$$

Consideremos ainda, $M = \sum_{i=1}^N n_i$ sendo um número inteiro que representa o número total de quanta de energia entre os N osciladores. Feita essa consideração, vamos obter:

$$E = \left(M + \frac{N}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.96)$$

Para determinar o número de microestados acessíveis ao sistema, teremos que saber o número de maneiras possíveis que podemos distribuir M entre N osciladores.

Para isso, vamos usar o conceito de combinação com repetição.

$$\frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} \quad (3.97)$$

De modo que teremos, por comparação,

$$M \rightarrow \left(M + \frac{N}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.98)$$

$$N \rightarrow N \quad (3.99)$$

Mas, da equação (3.96), temos:

$$E = \left(M + \frac{N}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.100)$$

$$\frac{E}{\hbar\omega} = M + \frac{N}{2} \quad (3.101)$$

$$M = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2} \quad (3.102)$$

Assim, o número de microestados acessíveis ao sistema será dado por:

$$\Omega = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} \quad (3.103)$$

Logo, vamos obter:

$$\Omega = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2} + N - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N - 1)!} \quad (3.104)$$

$$\Omega = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N - 1)!} \quad (3.105)$$

Por conveniência, vamos usar a função logarítmica, de modo que vamos obter:

$$\ln \Omega = \ln \left[\frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N - 1)!} \right] \quad (3.106)$$

Usando as propriedades da função logarítmica, teremos:

$$\ln \Omega = \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1 \right)! - \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2} \right)! - \ln(N-1)! \quad (3.107)$$

Vamos usar agora a expansão de Stirling.

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

Vamos colocar N em evidência para pudermos usar a expressão $u = \frac{E}{N}$.

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

Assim, vamos obter:

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

Faremos agora a conexão com a termodinâmica, através da seguinte expressão:

$$s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k \ln \Omega}{N} \quad (3.108)$$

Assim, vamos obter:

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

$$- \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k}{N} \left[N \left(1 - \frac{1}{N} \right) \ln \left(1 - \frac{1}{N} \right) \right]$$

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

$$- \lim_{N \rightarrow \infty} K \left[\left(1 - \frac{1}{N} \right) \ln \left(1 - \frac{1}{N} \right) \right]$$

Ao resolver o limite, vemos que os termos são constantes, assim iremos obter,

$$s = k \left[\left(\frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (3.109)$$

A partir dessa equação pode-se descrever o comportamento termodinâmico do sólido de Einstein.

Sistema de Partículas com dois níveis de energia

Vamos considerar um sistema constituído por N partículas, essas partículas podem ser encontradas em dois estados, com energia nula ou $\epsilon > 0$. Os microestados desse sistema são especificados através do conhecimento da energia de cada partícula. O número de microestados acessíveis ao sistema será dado por:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!N_2!} \quad (3.110)$$

Vamos considerar então N_1 como o número de partículas no estado de energia nula, e N_2 , que pode ser escrita em termos de N e N_1 , pois, $N = N_1 + N_2 \Rightarrow N_2 = N - N_1$, como o número de partículas para o estado com $\epsilon > 0$, sendo assim, o número de microestados acessíveis ao sistema será dado por:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (3.111)$$

Mas, seja a energia total dada por $E = \epsilon(N - N_1)$ temos,

$$E = \epsilon(N - N_1) \quad (3.112)$$

$$\frac{E}{\epsilon} = N - N_1 \quad (3.113)$$

$$N_1 = N - \frac{E}{\epsilon} \quad (3.114)$$

Assim, o número de microestados acessíveis ao sistema, vai ser escrito da seguinte maneira,

$$\Omega = \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! \left(N - N + \frac{E}{\epsilon}\right)} \quad (3.115)$$

$$\Omega = \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! \left(\frac{E}{\epsilon}\right)} \quad (3.116)$$

Por conveniência, vamos usar a função $\ln \Omega$, obtendo assim:

$$\ln \Omega = \ln \left[\frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! \left(\frac{E}{\epsilon}\right)} \right] \quad (3.117)$$

Usando as propriedades da função logarítmica, temos:

$$\ln \Omega = \ln N! - \ln \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! - \ln \left(\frac{E}{\epsilon}\right)! \quad (3.118)$$

Vamos usar então, a expansão de Stirling,

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \left[\left(N - \frac{E}{\epsilon} \right) \ln \left(N - \frac{E}{\epsilon} \right) - \left(N - \frac{E}{\epsilon} \right) \right] - \left[\frac{E}{\epsilon} \ln \frac{E}{\epsilon} - \frac{E}{\epsilon} \right]$$

$$\ln \Omega = N \ln N - \left(N - \frac{E}{\epsilon} \right) \ln \left(N - \frac{E}{\epsilon} \right) - \frac{E}{\epsilon} \ln \frac{E}{\epsilon}$$

$$\ln \Omega = N \ln N - N \left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) \ln \left[N \left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) \right] - \frac{E}{\epsilon} \ln \frac{E}{\epsilon}$$

$$\ln \Omega = N \left\{ \ln N - \left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) \left[\ln N + \ln \left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) \right] - \frac{E}{N\epsilon} \left(\ln N \frac{E}{N\epsilon} \right) \right\}$$

Mas, vamos levar em consideração que $u = \frac{E}{N}$, assim, vamos obter:

$$\ln \Omega = N \left\{ \ln N - \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \left[\ln N + \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \right] - \frac{u}{\epsilon} \left(\ln N + \ln \frac{u}{\epsilon} \right) \right\}$$

$$\ln \Omega = N \left\{ \ln N - \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \ln N - \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) - \frac{u}{\epsilon} \ln N - \frac{u}{\epsilon} \ln \frac{u}{\epsilon} \right\}$$

$$\ln \Omega = N \left[- \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) - \frac{u}{\epsilon} \ln \frac{u}{\epsilon} \right]$$

Mas, sabemos ainda que a definição de entropia é:

$$S = k \ln \Omega \quad (3.119)$$

Assim, obtemos:

$$S = kN \left[- \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) - \frac{u}{\epsilon} \ln \frac{u}{\epsilon} \right] \quad (3.120)$$

Mas, vamos considerar ainda a entropia por partícula, que é dada por:

$$s = \frac{S}{N} \quad (3.121)$$

Assim, vamos obter:

$$s = \frac{kN}{N} \left[- \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) - \frac{u}{\epsilon} \ln \frac{u}{\epsilon} \right] \quad (3.122)$$

$$s = -k \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon} \right) - k \frac{u}{\epsilon} \ln \frac{u}{\epsilon} \quad (3.123)$$

Através dessa equação podemos calcular todas as propriedades termodinâmicas para um sistema de partículas com dois níveis de energia.

Gás ideal monoatômico clássico

Vamos considerar o hamiltoniano de um sistema de N partículas,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \sum_{i<j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (3.124)$$

O potencial leva em conta a impenetrabilidade das partículas. Esse potencial $V(R)$ irá se anular caso $R \rightarrow \infty$. A ideia é analisarmos o gás ideal de modo que a expressão acima será simplificada, isso porque o termo que trataria das interações entre as partículas será desprezado. Assim, vamos obter a seguinte equação para o hamiltoniano,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 \quad (3.125)$$

Desse modo vamos fazer a análise do gás ideal. Como pode ser visto no (Apendice B), o número de estados ocupados por esse gás é dado por:

$$\Omega = \left(\frac{m}{2}\right)^{\frac{1}{2}} C_{3N} (2m)^{\frac{3N}{2}-1} V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \delta E \quad (3.126)$$

Onde C_{3N} vai depender apenas do número de partículas N .

Vamos agora aplicar a função logarítmica em ambos os lados da expressão:

$$\ln \Omega = \ln \left[\left(\frac{m}{2}\right)^{\frac{1}{2}} C_{3N} (2m)^{\frac{3N}{2}-1} V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \delta E \right] \quad (3.127)$$

Usando as propriedades da função logarítmica, teremos:

$$\ln \Omega = \ln \left(\frac{m}{2} \right)^{\frac{1}{2}} + \ln C_{3N} + \ln(2m)^{\frac{3N}{2}-1} + \ln V^N + \ln E^{\frac{3N}{2}-1} + \ln \delta E \quad (3.128)$$

$$\ln \Omega = \frac{1}{2} \ln \frac{m}{2} + \ln C_{3N} + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln(2m) + N \ln V + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln E + \ln \delta E$$

$$\ln \Omega = N \left[\frac{1}{2N} \ln \left(\frac{m}{2} \right) + \frac{1}{N} \ln C_{3N} + \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N} \right) \ln(2m) + \ln V + \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N} \right) \ln E + \frac{1}{N} \ln \delta E \right]$$

$$\frac{\ln \Omega}{N} = \frac{1}{2N} \ln \left(\frac{m}{2} \right) + \frac{1}{N} \ln C_{3N} + \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N} \right) \ln(2m) + \ln V + \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N} \right) \ln E + \frac{1}{N} \ln \delta E$$

Assim, aplicando o limite quando $N \rightarrow \infty$, teremos:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \Omega}{N} = \frac{1}{N} \ln C_{3N} + \frac{3}{2} \ln(2m) + \ln V + \frac{3}{2} \ln E \quad (3.129)$$

Sendo a entropia por partícula dada por:

$$s = k \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \Omega \quad (3.130)$$

teremos,

$$s = k \left[\frac{1}{N} \ln C_{3N} + \frac{3}{2} \ln(2m) + \ln V + \frac{3}{2} \ln E \right] \quad (3.131)$$

Mas, temos ainda a relação $u = \frac{E}{N}$, de modo que poderemos reescrever:

$$s = k \left[\frac{1}{N} \ln C_{3N} + \frac{3}{2} \ln(2m) + \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(N \frac{E}{N} \right) \right] \quad (3.132)$$

$$s = k \left[\frac{1}{N} \ln C_{3N} + \frac{3}{2} \ln(2m) + \ln V + \frac{3}{2} \ln N + \frac{3}{2} \ln u \right] \quad (3.133)$$

$$s = k \ln V + \frac{3}{2} k \ln u + k \left[\frac{1}{N} \ln C_{3N} + \frac{3}{2} \ln N + \frac{3}{2} \ln(2m) \right] \quad (3.134)$$

Perceba que todos os termos entre colchetes são constantes, vamos então simplificar nossa notação,

$$s = k \ln V + \frac{3}{2} k \ln u + s_0 \quad (3.135)$$

onde,

$$s_0 = k \left[\frac{1}{N} \ln C_{3N} + \frac{3}{2} \ln N + \frac{3}{2} \ln(2m) \right] \quad (3.136)$$

A equação (3.135) nos fornece a entropia por partícula, mas, vamos passar a considerar a entropia do sistema:

$$S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln u + Ns_0 \quad (3.137)$$

$$S = Nk \left(\ln V + \ln u^{\frac{3}{2}} \right) + Ns_0 \quad (3.138)$$

$$S = Nk \ln \left(V u^{\frac{3}{2}} \right) + Ns_0 \quad (3.139)$$

Obtemos então a expressão para a entropia de um gás ideal monoatômico clássico, mas na próxima seção vamos ver que existe um problema relacionado a obtenção da entropia para uma mistura entre dois gases desse tipo. Veremos que a equação nos fornece um resultado coerente quando tratamos dois gases ideais diferentes, porém quando os gases são iguais obtem-se um resultado inesperado.

Paradoxo de Gibbs

Vamos considerar dois gases ideais diferentes, A e B , mantidos a volume V_A e V_B , respectivamente, ambos a mesma temperatura T e mesma densidade. Esses dois subsistemas formam um sistema $A+B$. Vamos considerar dois momentos, um primeiro, quando os gases estão separados, e um segundo momento onde "quebramos" a parede de separação entre os dois de modo que os mesmos se misturam. No primeiro momento os gases são caracterizados por (T, V_A, N_A) e (T, V_B, N_B) , quando são misturados passam a ser caracterizados por $(T, V_A + V_B, N_A)$ e $(T, V_A + V_B, N_B)$. Vamos então calcular a entropia desse sistema nesses dois momentos,

1º Momento

$$S_1 = S_A + S_B \quad (3.140)$$

Assim, de acordo com a equação (3.139), teremos:

$$S_1 = \left[N_A k \ln(V_A u^{\frac{3}{2}}) + N_A s_0 \right] + \left[N_B k \ln(V_B u^{\frac{3}{2}}) + N_B s_0 \right] \quad (3.141)$$

Vamos considerar que a separação entre os dois gases foi removida de modo que vamos obter a seguinte entropia,

2º Momento

$$S_2 = S_A + S_B \quad (3.142)$$

$$S_2 = \left[N_A k \ln[(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}] + N_A s_0 \right] + \left[N_B k \ln[(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}] + N_B s_0 \right] \quad (3.143)$$

Daí, vamos calcular a variação da entropia entre esses dois momentos,

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (3.144)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left[N_A k \ln[(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}] + N_A s_0 \right] + \left[N_B k \ln[(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}] + N_B s_0 \right] \\ &\quad - \left[N_A k \ln(V_A u^{\frac{3}{2}}) + N_A s_0 \right] + \left[N_B k \ln(V_B u^{\frac{3}{2}}) + N_B s_0 \right] \\ \Delta S &= N_A k \ln[(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}] + N_A s_0 + N_B k \ln[(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}] + N_B s_0 \\ &\quad - N_A k \ln(V_A u^{\frac{3}{2}}) - N_A s_0 - N_B k \ln(V_B u^{\frac{3}{2}}) - N_B s_0 \\ \Delta S &= N_A k \left[\ln[(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}] - \ln(V_A u^{\frac{3}{2}}) \right] + N_B k \left[\ln[(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}] - \ln(V_B u^{\frac{3}{2}}) \right] \quad (3.145) \end{aligned}$$

Como a temperatura não varia, então a energia interna também não varia, assim,

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_A k \left[\ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + \ln u^{\frac{3}{2}} - \ln u^{\frac{3}{2}} \right] + N_B k \left[\ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right) + \ln u^{\frac{3}{2}} - \ln u^{\frac{3}{2}} \right] \\ \Delta S &= N_A k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right) > 0 \quad (3.146) \end{aligned}$$

Assim, o resultado coincidiu com o esperado $\Delta S > 0$, isso pelo fato do processo ser irreversível. O problema da equação está quando tentamos, através do mesmo processo, calcular a variação da entropia para gases ideais idênticos.

Vamos considerar a mesma situação para os gases ideais idênticos. Após a mistura o sistema será caracterizado por $(T, V_A + V_B, N_A + N_B)$, de modo que a entropia será dada por:

$$S'_2 = (N_A + N_B) \ln(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} + (N_A + N_B)s_0 \quad (3.147)$$

Desse modo, a variação da entropia será:

$$\Delta S = S'_2 - S_1 \quad (3.148)$$

Assim, teremos,

$$\begin{aligned} \Delta S &= (N_A + N_B)k \ln \left[(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} \right] + (N_A + N_B)s_0 - N_A k \ln \left[V_A u^{\frac{3}{2}} \right] - N_A s_0 \\ &\quad - N_B k \ln \left[V_B u^{\frac{3}{2}} \right] - N_B s_0 \\ \Delta S &= N_A k \ln \left[(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} \right] + N_B k \ln \left[(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} \right] - N_A k \ln \left[V_A u^{\frac{3}{2}} \right] - N_B k \ln \left[V_B u^{\frac{3}{2}} \right] \\ \Delta S &= N_A k \left\{ \ln \left[(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} \right] - \ln \left[V_A u^{\frac{3}{2}} \right] \right\} + N_B k \left\{ \ln \left[(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} \right] - \ln \left[V_B u^{\frac{3}{2}} \right] \right\} \end{aligned}$$

Como não a variação da temperatura, a energia interna não varia, logo,

$$\Delta S = N_A k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right) > 0 \quad (3.149)$$

Esse resultado não é coerente, nesse processo a variação da entropia não deveria variar.

Para resolvermos esse problema, vamos considerar que no caso quântico, ao medirmos o número de estados acessíveis ao sistema Ω , teremos que levar em consideração o fato de não podermos distinguir as partículas, ou seja, para N partículas existem $N!$ maneiras de rotulá-las. Assim, a correção se dá ao multiplicarmos o número de estados acessíveis por $\frac{1}{N!}$, fator que ficou conhecido como *fator de correção de Gibbs*. Desse modo, teremos:

$$\Omega \rightarrow \frac{1}{N!} \Omega \quad (3.150)$$

Assim, a entropia do sistema será escrita como:

$$S = Nk \ln \left(V u^{\frac{3}{2}} \right) + N s_0 - k \ln N! \quad (3.151)$$

Usando a aproximação de Stirling ($\ln N! \approx N \ln N - N$), temos:

$$S = Nk \ln \left(V u^{\frac{3}{2}} \right) + N s_0 - k(N \ln N - N) \quad (3.152)$$

$$S = Nk \ln(V u^{\frac{3}{2}}) + N s_0 - Nk \ln N - kN \quad (3.153)$$

$$S = Nk \left[\ln \left(V u^{\frac{3}{2}} \right) - \ln N \right] + N s_0 - Nk \quad (3.154)$$

$$S = Nk \left[\ln \frac{V u^{\frac{3}{2}}}{N} \right] + N s_0 - Nk \quad (3.155)$$

Assim, vamos considerar o processo de mistura para dois gases ideais diferentes, usando agora a equação (3.155).

1º Momento

$$S_1 = S_A + S_B \quad (3.156)$$

Assim teremos,

$$S_1 = N_A k \ln \left(\frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} \right) + N_A s_0 - N_A k + N_B k \ln \left(\frac{V_B u^{\frac{3}{2}}}{N_B} \right) + N_B s_0 - N_B k \quad (3.157)$$

2º momento

Vamos calcular agora a entropia depois da mistura.

$$S_2 = S_A + S_B \quad (3.158)$$

Assim, teremos:

$$S_2 = N_A \ln \left(\frac{(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}}{N_A} \right) + N_A s_0 - N_A k + N_B k \ln \left(\frac{(V_A + V_B) u^{\frac{3}{2}}}{N_B} \right) + N_B s_0 + N_B k$$

Assim a variação de entropia nesses dois momentos será:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (3.159)$$

Logo teremos:

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_A k \ln \left(\frac{(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}}}{N_A} \right) + N_A s_0 - N_A k + N_B k \ln \left(\frac{(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}}}{N_B} \right) \\ &+ N_B s_0 + N_B k - N_A k \ln \left(\frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} \right) - N_A s_0 - N_A k - N_B k \ln \left(\frac{V_B u^{\frac{3}{2}}}{N_B} \right) - N_B s_0 - N_B k \\ \Delta S &= N_A k \ln \left[(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} \right] - \ln N_A + N_B k \ln \left[(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} \right] - \ln N_B - N_A k \ln \left(V_A u^{\frac{3}{2}} \right) \\ &\quad + \ln N_A - N_B k \ln \left(V_B u^{\frac{3}{2}} \right) + \ln N_B \\ \Delta S &= N_A k \left\{ \ln \left[(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} \right] - \ln \left(V_A u^{\frac{3}{2}} \right) \right\} + N_B k \left\{ \ln \left[(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}} \right] - \ln \left(V_B u^{\frac{3}{2}} \right) \right\} \end{aligned}$$

Como não há variação de temperatura, a energia interna permanecerá constante, então,

$$\Delta S = N_A k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right) > 0 \quad (3.160)$$

Com isso, mostramos que o resultado para a variação da entropia, de gases ideais diferentes, ao introduzirmos o fator de correção de Gibbs não se altera em relação ao obtido anteriormente, e correspondem com o resultado esperado.

Agora, vamos considerar dois gases idênticos. Ao misturarmos os dois, os mesmos passam a ser caracterizados por $(T, V_A + V_B, N_A + N_B)$, de modo que a entropia após a mistura será:

$$S'_2 = (N_A + N_B) \left[\ln \frac{(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}}}{N_A + N_B} \right] + (N_A + N_B)s_0 - (N_A + N_B)k \quad (3.161)$$

Assim, a variação da entropia será dada por:

$$\Delta S = S'_2 - S_1 \quad (3.162)$$

Assim, vamos obter:

$$\Delta S = (N_A + N_B) \left[\ln \frac{(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}}}{N_A + N_B} \right] + (N_A + N_B)s_0 - (N_A + N_B)k - N_A k \ln \left(\frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} \right) - N_A s_0 + N_A k - N_B k \ln \left(\frac{V_B u^{\frac{3}{2}}}{N_B} \right) - N_B s_0 + N_B k$$

$$\Delta S = (N_A + N_B)k \left[\ln \frac{(V_A + V_B)u^{\frac{3}{2}}}{N_A + N_B} \right] - N_A k \ln \left(\frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} \right) - N_B k \ln \left(\frac{V_B u^{\frac{3}{2}}}{N_B} \right)$$

Mas, vamos levar em consideração que a pressão e a temperatura não mudam durante o processo de mistura, e no estado inicial estamos em equilíbrio térmico e mecânico, assim, podemos lançar mão da relação,

$$\frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} = \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} \quad (3.163)$$

Assim, teremos:

$$\Delta S = (N_A + N_B)k \ln \frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} - N_A k \ln \frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} - N_B k \ln \frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} \quad (3.164)$$

$$\Delta S = N_A k \ln \frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} + N_B k \ln \frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} - N_A k \ln \frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} - N_B k \ln \frac{V_A u^{\frac{3}{2}}}{N_A} \quad (3.165)$$

Assim, obtemos $\Delta S = 0$ que é o resultado esperado para esse processo. Podemos concluir então que o fator de correção de Gibbs resolve nosso problema.

3.4 Ensemble Canônico

O ensemble canônico diferentemente do microcanônico, será usado para descrever sistemas que não estão isolados, e sim, em contato térmico com um reservatório. Esse contato será dado através de uma parede impermeável e fixa, de modo que o número de partículas N e o volume V permanecerão constantes (MACIEL, 2007). Vale ressaltar que a parede é diatérmica, permitindo assim a troca de calor com o reservatório, então a temperatura T desses sistema, também será fixa e igual a do reservatório.

Vamos considerar então um subsistema termodinâmico S em contato com um reservatório R Figura (3.4). O sistema composto por $R + S$ é isolado do meio, e tem energia E_0 , para esse sistema, valem os postulados fundamentais da mecânica

estatística de equilíbrio.

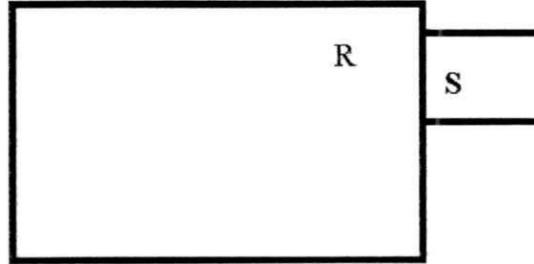


Figura 3.4: Subsistema termodinâmico S em contato com reservatório térmico através de uma parede que permite a troca de calor.

Ao considerarmos o equilíbrio, vemos que a probabilidade P_j de encontrar o subsistema S num estado particular microscópico j de energia E_j é dado por:

$$P_j = C_1 \Omega_R(E_R) \Omega_S(E_S = E_j) \quad (3.166)$$

Temos E_R como a energia do reservatório térmico, E_j é a energia do subsistema e $E_0 = E_R + E_j$ é a energia total do sistema. Estamos admitindo que S está num particular estado j de energia E_j , logo, $\Omega(E_j) = 1$,

$$P_j = C_1 \Omega_R(E_0 - E_j) \quad (3.167)$$

C_1 é a constante de normalização, essa constante pode ser obtida através da condição de normalização,

$$\sum_j P_j = 1 \quad (3.168)$$

Por conveniência, vamos trabalhar com o $\ln P_j$, vamos obter então:

$$\ln P_j = \ln C_1 \Omega(E_0 - E_j) \quad (3.169)$$

$$\ln P_j = \ln C_1 + \ln \Omega(E_0 - E_j) \quad (3.170)$$

Mas, vale ressaltar ainda que a energia E_j do subsistema S é muito menor do que a energia do reservatório E_R , ou seja, $E_R \gg E_j$. Nesse sentido, a energia E_R pode ser comparada com a energia total do sistema, $E_R \approx E_0$.

Vamos expandir então $\ln \Omega(E_0 - E_j)$ no ponto E_0 , de modo que obtemos:

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E_0 - E_j) = \ln \Omega(E_0 - E_j) = \ln \Omega_R(E_0) + \left. \frac{\partial}{\partial E_R} \ln \Omega_R(E_R - E_0) \right|_{E_0} (E_R - E_0) \\ + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2}{\partial E_R^2} \ln \Omega_R \right|_{E_0} (E_R - E_0)^2 + \dots \end{aligned}$$

Vamos considerar a definição de entropia $S = k \ln \Omega$ que podemos escrever ainda $\ln \Omega = \frac{S}{k}$. Devemos considerar ainda que $\ln \Omega_R(E_0) = cte = C_2$. De modo que vamos obter:

$$\left. \frac{\partial}{\partial E_R} \ln \Omega(E_R - E_0) \right|_{E_0} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E_R} S \quad (3.171)$$

Mas, temos $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, daí, vamos obter:

$$\frac{\partial}{\partial E_0} \ln \Omega(E_R - E_0) = \frac{1}{kT} \quad (3.172)$$

E, temos ainda,

$$\frac{\partial^2}{\partial E_R^2} \ln \Omega(E_R - E_0) = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E_R} \left(\frac{\partial S}{\partial E_R} \right) \quad (3.173)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial E_R^2} \ln \Omega(E_R - E_0) = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E_R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.174)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial E_R^2} \ln \Omega(E_R - E_0) = 0 \quad (3.175)$$

Assim, vamos obter:

$$\ln \Omega_R(E_0 - E_j) = C_2 + \frac{1}{kT} (E_R - E_0) \quad (3.176)$$

Da equação (3.167), temos:

$$\ln \Omega_R(E_0 - E_j) = \ln P_j - \ln C_1 \quad (3.177)$$

Assim, obtemos:

$$\ln P_j - \ln C_1 = C_2 + \frac{1}{kT}(E_R - E_0) \quad (3.178)$$

$$\ln P_j = C_2 + \ln C_1 + \frac{1}{kT}(E_R - E_0) \quad (3.179)$$

Podemos escrever $C = C_2 + \ln C_1$, pois, todos os termos são constantes. Aplicando a função exponencial,

$$P_j = e^{C + \frac{1}{kT}(E_R - E_0)} \quad (3.180)$$

$$p_j = e^C e^{\frac{1}{kT}(E_R - E_0)} \quad (3.181)$$

$$P_j = C e^{\frac{1}{kT}(E_R - E_0)} \quad (3.182)$$

Vamos usar as notações $\beta = \frac{1}{kT}$ e $-E_j = E_R - E_0$, de modo que vamos obter:

$$P_j = C e^{-\beta E_j} \quad (3.183)$$

Para determinar o valor de C , é necessário normalizar P_j , então:

$$\sum_j P_j = 1 \quad (3.184)$$

$$\sum_j C e^{-\beta E_j} = 1 \quad (3.185)$$

$$C = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (3.186)$$

Logo,

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_k e^{-\beta E_k}} \quad (3.187)$$

Com essa expressão, podemos determinar a distribuição de probabilidade no ensemble canônico.

O ensemble canônico é composto por um conjunto de microestados j , que por sua vez estão associados à distribuição de probabilidades acessíveis a um subsistema S , que é fornecida pela equação (3.187), esse subsistema deve encontrar-se em contato com um reservatório térmico à temperatura T .

3.4.1 Conexão com a termodinâmica

Inicialmente define-se uma função de partição que está relacionada com a normalização de P_j , essa função vai ser dada por:

$$Z = \sum_k e^{-\beta E_k} \quad (3.188)$$

Podemos perceber que nessa equação o somatório está associado aos microestados, mas, ao atribuímos uma determinada quantidade de energia, é possível que exista vários termos iguais correspondentes aos estados microscópicos num dado estado de energia, sendo assim, podemos reescrever a equação, de modo que ficaremos com:

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (3.189)$$

O termo $\Omega(E)$ é justamente o número de microestados, que vai depender da energia E do sistema. Vale ressaltar que se a energia E cresce, o número de microestados $\Omega(E)$ também cresce, já o termo $e^{-\beta E}$ decresce.

Vamos determinar o valor de E onde Z seja máximo, assim poderemos substituir o termo máximo do somatório da equação (3.189) por ele. Para isso, consideremos:

$$\Omega(E) e^{-\beta E} = e^{(\ln \Omega(E) - \beta E)} \quad (3.190)$$

Vamos considerar ainda,

$$\ln \Omega(E) = \frac{1}{k} S \quad e \quad \beta E = \frac{1}{kT} E \quad (3.191)$$

Assim, vamos obter:

$$\Omega(E)e^{-\beta E} = e^{\left(\frac{S}{k} - \frac{E}{kT}\right)} \quad (3.192)$$

$$\Omega(E)e^{-\beta E} = e^{\left(\frac{ST - E}{kT}\right)} \quad (3.193)$$

$$\Omega(E)e^{-\beta E} = e^{[-\beta(E - ST)]} \quad (3.194)$$

Assim, podemos substituir o somatório $\sum_E \Omega(E)e^{-\beta E}$, pelo seu termo máximo,

$$Z \approx \text{máx} \{ \exp[-\beta(E - TS(E))] \} \quad (3.195)$$

$$Z \approx \exp[-\beta \text{min}_E(E - TS(E))] \quad (3.196)$$

Mas, vamos levar em consideração a energia livre de Helmholtz que é dada por:

$$F = E - TS \quad (3.197)$$

Dessa forma obtemos:

$$Z = e^{-\beta F} \quad (3.198)$$

Vamos então escrever a energia livre de Helmholtz em função da função de partição.

$$\ln Z = -\beta F \quad (3.199)$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (3.200)$$

A energia de Helmholtz por partícula é dada por:

$$f = -\frac{1}{N\beta} \ln Z \quad (3.201)$$

3.4.2 Flutuações de energia

De acordo com a equação (3.187), temos:

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_k e^{-\beta E_k}} \quad (3.202)$$

Mas, o valor médio da energia é dado por:

$$\langle E \rangle = \sum_j E_j P_j \quad (3.203)$$

De modo que obtemos:

$$\langle E \rangle = \sum_j E_j \left(\frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_k e^{-\beta E_k}} \right) \quad (3.204)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_k e^{-\beta E_k}} \quad (3.205)$$

Mas, vamos considerar a seguinte derivada,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_j e^{-\beta E_j} \right) = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \left(\sum_j e^{-\beta E_j} \right)' \quad (3.206)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_j e^{-\beta E_j} \right) = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \sum_j -E_j e^{-\beta E_j} \quad (3.207)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_j e^{-\beta E_j} \right) = -\frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (3.208)$$

Daí, podemos alterar a equação (3.205), de acordo a equação (3.208), de modo

que vamos obter:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_j e^{-\beta E_j} \right) \quad (3.209)$$

Mas, vamos considerar ainda que,

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (3.210)$$

Assim, podemos escrever:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (3.211)$$

Essa expressão nos fornece o valor médio de energia para um sistema. Vamos calcular então a variância da energia, considerando a seguinte expressão:

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 \quad (3.212)$$

Devemos calcular então o valor de $\langle E_j^2 \rangle$. Temos,

$$\langle E_j^2 \rangle = \sum_j E_j^2 P_j \quad (3.213)$$

Mas, sabemos ainda que,

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_k e^{-\beta E_k}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \quad (3.214)$$

Sendo assim, obtemos:

$$\langle E_j^2 \rangle = \sum_j \frac{E_j^2 e^{-\beta E_j}}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_j E_j^2 e^{-\beta E_j} \quad (3.215)$$

$$(3.216)$$

Vamos considerar ainda,

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_j} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_j} \right) \quad (3.217)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_j} = \frac{\partial}{\partial \beta} (-E_j e^{-\beta E_j}) \quad (3.218)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_j} = E_j^2 e^{-\beta E_j} \quad (3.219)$$

Assim, de acordo com a equação (3.219), a expressão (3.215) pode ser escrita como:

$$\langle E_j^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_j} \quad (3.220)$$

$$\langle E_j^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\sum_j e^{-\beta E_j} \right) \quad (3.221)$$

$$\langle E_j^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (3.222)$$

Logo, usando as expressões (3.222) e (3.211), podemos escrever a equação (3.212) do seguinte modo:

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)^2 \quad (3.223)$$

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left[-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right]^2 \quad (3.224)$$

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \quad (3.225)$$

Vamos considerar então:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (3.226)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \quad (3.227)$$

Sendo assim, a expressão (3.227) nos permite escrever a equação (3.225), da seguinte maneira:

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \quad (3.228)$$

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \quad (3.229)$$

De acordo com a equação (3.211),

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle \quad (3.230)$$

Mas, sabemos ainda que $\beta = \frac{1}{kT}$, de modo que:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} \quad (3.231)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)^{-1} \quad (3.232)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \left(-\frac{1}{kT^2} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial T} \quad (3.233)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \quad (3.234)$$

Sendo assim, teremos:

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \langle E_j \rangle \quad (3.235)$$

Mas, vamos levar em consideração a capacidade térmica a volume constante, que pode ser escrita como:

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (3.236)$$

Logo, a equação (3.235) pode ser escrita como:

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = kT^2 C_v \quad (3.237)$$

Como estamos lidando com um sistema, e ele é composto por várias partículas,

é necessário levá-las em consideração, então:

$$\langle \Delta E_j^2 \rangle = NkT^2 C_v \quad (3.238)$$

Vamos determinar agora o desvio padrão relativo, que é dado através das equações (3.238) e (3.211)

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta E_j^2 \rangle}}{\langle E_j \rangle} = \frac{\sqrt{NkT^2 C_v}}{Nu} \quad (3.239)$$

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta E_j^2 \rangle}}{\langle E_j \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.240)$$

Se considerarmos o limite termodinâmico, ou seja, $N \rightarrow \infty$ vemos que as flutuações de energia em torno do ponto médio são desprezíveis.

Paramagnético ideal de spin $\frac{1}{2}$

Assim como no ensemble microcanônico, no ensemble canônico vamos considerar N partículas de spin $\frac{1}{2}$ sob a ação de um campo magnético externo H , só que agora, teremos um contato com um reservatório térmico. O hamiltoniano para esse sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = -\mu_0 H \sum_{j=1}^N \vartheta_j \quad (3.241)$$

Onde $\vartheta_j = \pm 1$ para $j = 1, 2, 3, \dots, N$

A função de partição pode ser escrita como:

$$Z = \sum_{\{\vartheta_j\}} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (3.242)$$

Uma vez que um microestado para esse sistema será identificado por um conjunto de valores das variáveis de spin $\{\vartheta_j\}$. Assim, vamos obter ainda de acordo com a equação (3.241), a seguinte expressão:

$$Z = \sum_{\{\vartheta_j\}} e^{\beta\mu_0 H \sum_{j=1}^N \vartheta_j} \quad (3.243)$$

$$Z = \sum_{\{\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_N\}} e^{\beta\mu_0 H \sum_{j=1}^N \vartheta_j} \quad (3.244)$$

Desse modo, vamos obter:

$$Z = \sum_{\vartheta_1=\pm 1} e^{\beta\mu_0 H \vartheta_1} \sum_{\vartheta_2=\pm 1} e^{\beta\mu_0 H \vartheta_2} \sum_{\vartheta_3=\pm 1} e^{\beta\mu_0 H \vartheta_3} \dots \sum_{\vartheta_N=\pm 1} e^{\beta\mu_0 H \vartheta_N} \quad (3.245)$$

De acordo com a equação (3.245), se considerarmos uma única partícula, vamos obter:

$$Z_1 = \sum_{\vartheta=\pm 1} e^{(\beta\mu_0 \vartheta H)} \quad (3.246)$$

$$Z_1 = e^{\beta\mu_0 H (\vartheta=1)} + e^{\beta\mu_0 H (\vartheta=-1)} \quad (3.247)$$

$$Z_1 = e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta\mu_0 H} \quad (3.248)$$

$$Z_1 = 2 \cosh(\beta\mu_0 H) \quad (3.249)$$

Assim, podemos generalizar a função de partição para N partículas, de modo que obteremos a seguinte equação:

$$Z = [2 \cosh(\beta\mu_0 H)]^N \quad (3.250)$$

Que pode ser escrita ainda de acordo com o valor especificado para β , assim:

$$Z = \left[2 \cosh \left(\frac{1}{kT} \mu_0 H \right) \right]^N \quad (3.251)$$

Através da função de partição podemos fazer a conexão com a termodinâmica, usando a equação (3.200),

$$f = -\frac{1}{N\beta} \ln Z \quad (3.252)$$

Mas, essa equação fornece a energia de Helmholtz por partícula, e estamos tratando de um sistema com infinitas partículas, sendo assim, temos que reescrever essa equação do seguinte modo:

$$f = -\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N\beta} \ln Z \quad (3.253)$$

$$f = -\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N\beta} \ln [2 \cosh(\beta\mu_0 H)]^N \quad (3.254)$$

Usando as propriedades da função logarítmica, obtemos:

$$f = -\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N\beta} N \ln [2 \cosh(\beta\mu_0 H)] \quad (3.255)$$

$$f = -\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \ln [2 \cosh(\beta\mu_0 H)] \quad (3.256)$$

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln [2 \cosh(\beta\mu_0 H)] \quad (3.257)$$

$$f = -kT \ln \left[2 \cosh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) \right] \quad (3.258)$$

Para determinarmos a entropia, vamos levar em consideração as relações de Maxwell,

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) \quad (3.259)$$

Logo,

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -k \ln \left[2 \cosh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) \right] + \left[-kT \frac{1}{2 \cosh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right)} 2 \sinh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) \left(-\frac{1}{T} \frac{\mu_0 H}{k}\right) \right]$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -k \ln \left[2 \cosh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) \right] + \left[\frac{\mu_0 H kT}{kT^2} \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) \right]$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -k \ln \left[2 \cosh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) \right] + \left[\frac{\mu_0 H}{T} \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) \right]$$

Assim, a entropia do sistema será dada pela expressão:

$$s = k \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\mu_0 H}{kT} \right) \right] - \frac{\mu_0 H}{T} \tanh \left(\frac{\mu_0 H}{kT} \right) \quad (3.260)$$

A partir dessa expressão poderemos determinar outras características termodinâmicas do paramagnético ideal de spin $\frac{1}{2}$ no ensemble canônico.

Sólido de Einstein

Vamos considerar, de modo similar ao ensemble microcanônico, N osciladores não interagentes unidimensionais oscilando com a mesma frequência ω . A diferença é que agora, no ensemble canônico, haverá um contato com um reservatório térmico a temperatura T .

A energia para esse sistema será dado por:

$$E = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (3.261)$$

E, a função de partição será dado por:

$$Z = \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta E} \quad (3.262)$$

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \right]} \quad (3.263)$$

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\sum_{j=1}^N \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \beta \omega} \quad (3.264)$$

$$Z = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_N} e^{-\left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \beta \omega} \dots e^{-\left(n_N + \frac{1}{2} \right) \hbar \beta \omega} \quad (3.265)$$

$$Z = \left[\sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(m + \frac{1}{2} \right) \hbar \beta \omega} \right]^N \quad (3.266)$$

Temos então a função de partição para N osciladores, mas, vamos considerar

a expressão, $Z_1 = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)h\beta\omega}$ que está tratando de um único oscilador. Pode-se perceber ainda que esse termo é uma progressão geométrica (P.G.), e sua forma geral é:

$$Z_1 = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (3.267)$$

Logo, a energia livre de Helmholtz por oscilador será dada por:

$$f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{NB} \ln Z \quad (3.268)$$

Mas, temos ainda que $Z = Z_1^N$, sendo assim, vamos obter:

$$f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{NB} \ln Z_1^N \quad (3.269)$$

$$f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{NB} N \ln Z_1 \quad (3.270)$$

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln Z_1 \quad (3.271)$$

De acordo com a equação (3.267), teremos:

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (3.272)$$

$$f = -\frac{1}{\beta} \left[\ln e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right] \quad (3.273)$$

$$f = -\frac{1}{\beta} \left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega \right) + \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (3.274)$$

$$f = \frac{1}{2}\hbar\omega + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{1}{kT}\hbar\omega} \right) \quad (3.275)$$

Mas, sabemos que a entropia por oscilador é dada por:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} \quad (3.276)$$

Assim, vamos obter:

$$\frac{\partial f}{\partial T} = k \ln \left(1 - e^{-\frac{1}{kT} \hbar \omega} \right) - kT \frac{1}{1 - e^{-\frac{1}{kT} \hbar \omega}} e^{-\frac{1}{kT} \hbar \omega} \frac{1}{kT^2} \hbar \omega \quad (3.277)$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = k \ln \left(1 - e^{-\frac{1}{kT} \hbar \omega} \right) - \frac{1}{T} \hbar \omega \frac{e^{-\frac{1}{kT} \hbar \omega}}{\left(1 - e^{-\frac{1}{kT} \hbar \omega} \right)} \quad (3.278)$$

Logo, obtemos a entropia:

$$s = -k \ln \left(1 - e^{-\frac{1}{kT} \hbar \omega} \right) + \frac{1}{T} \hbar \omega \frac{e^{-\frac{1}{kT} \hbar \omega}}{\left(1 - e^{-\frac{1}{kT} \hbar \omega} \right)} \quad (3.279)$$

Através dessa equação podemos determinar outras características termodinâmicas do sólido de Einstein no ensemble canônico.

3.5 Ensemble das pressões

No ensemble das pressões, teremos um subsistema S em contato com um reservatório térmico e de volume ou trabalho R (à temperatura e pressão constantes) conforme a figura (3.5). O sistema composto formado por $R + S$ está isolado e têm energia total E_0 e volume total V_0 .

A parede que separa o subsistema S do reservatório R é diatérmica e móvel, mas, não permite a passagem de partículas. Assim, a probabilidade do subsistema S está num determinado estado microscópico j , com energia E_j e volume V_j , será dado por:

$$P_j = C \Omega_R(E_R, V_R) \Omega_S(E_j, V_j) \quad (3.280)$$

Mas, como estamos tratando do subsistema S em um estado microscópico j particular, então teremos $\Omega_S(E_j, V_j) = 1$. E, devemos levar em consideração ainda,

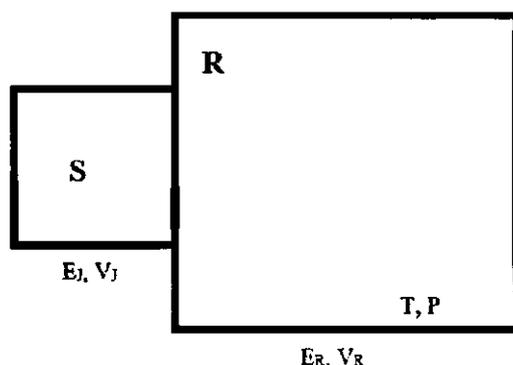


Figura 3.5: Subsistema S em contato com reservatório térmico e de volume.

que $E_0 = E_R + E_j \Rightarrow E_R = E_0 - E_j$ e $V_0 = V_R + V_j \Rightarrow V_R = V_0 - V_j$. Sendo assim, vamos obter:

$$P_j = C \Omega_R(E_0 - E_j, V_0 - V_j) \quad (3.281)$$

Onde C é uma constante e Ω_R é o número de microestados acessíveis ao reservatório R , como energia E e volume V .

Por conveniência, vamos trabalhar com a função logarítmica, de modo que a expressão acima possa ser escrita do seguinte modo:

$$\ln P_j = \ln C + \ln \Omega_R(E_0 - E_j, V_0 - V_j) \quad (3.282)$$

Expandindo em série de Taylor, temos:

$$\begin{aligned} \ln P_j &= \ln C + \ln \Omega_R \Big|_{E_0, V_0} + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E_0, V_0} [(E_0 - E_j) - E_0] + \\ &\quad \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial V} \right)_{E_0, V_0} [(V_0 - V_j) - V_0] + \dots \\ \ln P_j &= C + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E_0, V_0} (-E_j) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial V} \right)_{E_0, V_0} (-V_j) + \dots \end{aligned}$$

Perceba que desprezamos os termos quadráticos nessa expansão.

Vamos usar agora a equação da entropia do segundo postulado da mecânica estatística, $S = k \ln \Omega \Rightarrow \ln \Omega = \frac{S}{k}$, assim, vamos obter:

$$\ln P_j = C + \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{S}{k} \right) (-E_j) + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{S}{k} \right) (-V_j) \quad (3.283)$$

$$\ln P_j = C + \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} (-E_j) + \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial V} (-V_j) \quad (3.284)$$

Vamos considerar ainda que:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad \text{e} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T} \quad (3.285)$$

Logo,

$$\ln P_j = C + \frac{1}{kT} (-E_j) + \frac{P}{kT} (-V_j) \quad (3.286)$$

$$\ln P_j = C - \frac{E_j}{kT} - \frac{PV_j}{kT} \quad (3.287)$$

Sabendo que $\beta = \frac{1}{kT}$, vamos obter:

$$\ln P_j = C - \beta E_j - \beta PV_j \quad (3.288)$$

Aplicando a função exponencial, temos:

$$P_j = e^C e^{(-\beta E_j - \beta PV_j)} \quad (3.289)$$

$$P_j = C e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.290)$$

Para obtermos o valor da constante C , vamos normalizar a probabilidade,

$$\sum_j P_j = 1 \quad (3.291)$$

logo,

$$\sum_j C e^{-\beta(E_j + PV_j)} = 1 \quad (3.292)$$

$$C = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)}} \quad (3.293)$$

Encontrado o valor de C , podemos reescrever a equação (3.290) da seguinte maneira:

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j + PV_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)}} \quad (3.294)$$

Mas, vamos considerar $Y = \sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)}$ como a função de partição, então, podemos escrever ainda a probabilidade do subsistema S como:

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j + PV_j)}}{Y} \quad (3.295)$$

3.5.1 Conexão com a termodinâmica

Vamos escrever a função de partição do ensemble das pressões da seguinte maneira:

$$Y = \sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.296)$$

$$Y = \sum_j e^{-\beta E_j + (-\beta PV_j)} \quad (3.297)$$

Usando as propriedades da função exponencial, podemos escrever ainda,

$$Y = \sum_j e^{-\beta E_j} e^{-\beta PV_j} \quad (3.298)$$

Daí, vamos fixar o valor do volume V e a soma em j ficará restrita aos micro-estados com volume V . Usando a propriedade de somatório, teremos:

$$Y = \sum_V e^{-\beta PV} \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (3.299)$$

Repare que a função de partição do ensemble canônico é dada por:

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (3.300)$$

Assim, a equação (3.299) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$Y = \sum_V e^{-\beta PV} Z(\beta, V) \quad (3.301)$$

$$Y = \sum_V e^{-\beta PV} e^{\ln Z} \quad (3.302)$$

$$Y = \sum_V e^{(-\beta PV + \ln Z)} \quad (3.303)$$

Onde a função de partição canônica, Z , irá depender da temperatura e do volume. Vamos então substituir o valor da soma pelo seu termo máximo, isso pode ser feito porque no limite termodinâmico o termo que mais contribui para esta soma é seu termo máximo, onde a distribuição estará concentrada. Assim, escrevemos:

$$Y = \sum_V e^{-\beta \left(PV - \frac{1}{\beta} \ln Z \right)} \quad (3.304)$$

$$Y \approx e^{-\beta \min_V (PV - kT \ln Z)} \quad (3.305)$$

Vamos levar em consideração a conexão com a termodinâmica do ensemble canônico, na qual a energia livre de Helmholtz foi escrita como:

$$F = -kT \ln Z \quad (3.306)$$

Assim, substituindo na expressão (3.305), teremos:

$$Y \approx e^{-\beta \min_V (PV + F)} \quad (3.307)$$

Mas, sabemos ainda que a energia livre Helmholtz é dada também pela expressão:

$$F = U - TS \quad (3.308)$$

De modo que teremos:

$$PV + F = U - TS + PV \quad (3.309)$$

Essa expressão, fornece o valor da energia livre de Gibbs, $G = U + PV - TS$, assim, teremos:

$$Y \approx e^{-\beta \min_V G} \quad (3.310)$$

Sendo assim, a conexão entre o ensemble das pressões e a termodinâmica será dada pela correspondência,

$$Y \rightarrow e^{-\beta G} \quad (3.311)$$

Daí, podemos escrever ainda:

$$\ln Y = -\beta G \quad (3.312)$$

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln Y \quad (3.313)$$

Mas, a conexão é definida no limite termodinâmico, ou seja, em $N \rightarrow \infty$, ao considerar a energia livre de Gibbs por partícula, teremos:

$$g = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta N} \ln Y \quad (3.314)$$

$$g = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Y \quad (3.315)$$

3.5.2 Flutuações de energia e do volume

Vamos calcular os valores médios da energia e do volume no ensemble canônico.

Consideremos a probabilidade P_j de encontrarmos o subsistema S num determinado estado microscópico j :

$$P_j = \frac{e^{\beta(E_j + PV_j)}}{Y} \quad (3.316)$$

Onde a função de partição Y é dada por:

$$Y = \sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.317)$$

O valor médio da energia é dado por:

$$\langle E_j \rangle = \sum_j E_j P_j = \frac{\sum_j E_j e^{\beta(E_j + PV_j)}}{\sum_k e^{-\beta(E_k + PV_k)}} \quad (3.318)$$

ou,

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j e^{\beta(E_j + PV_j)}}{Y} \quad (3.319)$$

Mas, vamos considerar a derivada de $\ln Y$ em relação a β

$$-\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} = -\frac{1}{Y} \sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)} [-(E_j + PV_j)] \quad (3.320)$$

$$-\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} = \frac{1}{Y} \sum_j (E_j + PV_j) e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.321)$$

Vamos considerar também, a derivada do $\ln Y$ em relação a P .

$$\frac{\partial \ln Y}{\partial P} = \frac{1}{Y} \sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)} (-\beta V_j) \quad (3.322)$$

$$\frac{\partial \ln Y}{\partial P} = \frac{1}{Y} \sum_j (-\beta V_j) e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.323)$$

Se multiplicarmos esse valor por $\frac{P}{\beta}$, vamos obter:

$$\frac{P}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} = \frac{P}{\beta} \frac{1}{Y} \sum_j (-\beta V_j) e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.324)$$

Então, se considerarmos:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} + \frac{P}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} &= \frac{1}{Y} \sum_j ((E_j + PV_j) e^{-\beta(E_j + PV_j)}) + \frac{P}{\beta} \frac{1}{Y} \sum_j (-\beta V_j) e^{-\beta(E_j + PV_j)} \\ -\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} + \frac{P}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} &= \frac{1}{Y} \sum_j E_j e^{-\beta(E_j + PV_j)} + \frac{1}{Y} \sum_j PV_j e^{-\beta(E_j + PV_j)} - \frac{1}{Y} \sum_j PV_j e^{\beta(E_j + PV_j)} \\ -\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} + \frac{P}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} &= \frac{1}{Y} \sum_j E_j e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.325) \end{aligned}$$

De acordo com a equação (3.325), podemos escrever a equação (3.319) da seguinte maneira:

$$\langle E_j \rangle = -\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} + \frac{P}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} \quad (3.326)$$

Já o valor médio do volume é dado por:

$$\langle V_j \rangle = \sum_j V_j P_j \quad (3.327)$$

Assim, teremos:

$$\langle V_j \rangle = \frac{\sum_j V_j e^{-\beta(E_j + PV_j)}}{Y} \quad (3.328)$$

Vamos considerar a seguinte derivada:

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} = -\frac{1}{\beta Y} \sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)} (-\beta V_j) \quad (3.329)$$

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} = \frac{1}{Y} \sum_j V_j e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.330)$$

Assim, de acordo com a equação (3.330) podemos escrever a equação (3.328) da seguinte maneira:

$$\langle V_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} \quad (3.331)$$

Daí, vamos determinar o desvio quadrático do volume, para isso, vamos usar a seguinte expressão:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \langle V_j^2 \rangle - \langle V_j \rangle^2 \quad (3.332)$$

Precisamos determinar o valor de $\langle V_j^2 \rangle$,

$$\langle V_j^2 \rangle = \sum_j V_j^2 P_j \quad (3.333)$$

$$\langle V_j^2 \rangle = \frac{\sum_j V_j^2 e^{-\beta(E_j + PV_j)}}{Y} \quad (3.334)$$

Vamos considerar então, a seguinte derivada:

$$\frac{1}{\beta^2 Y} \frac{\partial^2 \ln Y}{\partial P^2} = \frac{1}{\beta^2 Y} \sum_j \beta^2 V_j^2 e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.335)$$

$$\frac{1}{\beta^2 Y} \frac{\partial^2 \ln Y}{\partial P^2} = \frac{1}{Y} \sum_j V_j^2 e^{-\beta(E_j + PV_j)} \quad (3.336)$$

Assim, de acordo com a equação (3.336), podemos escrever a equação (3.334) da seguinte maneira:

$$\langle V_j^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2 Y} \frac{\partial^2 \ln Y}{\partial P^2} \quad (3.337)$$

Temos ainda que:

$$\langle V_j \rangle^2 = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} \right)^2 \quad (3.338)$$

Assim, o valor médio do volume será dado por:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 \ln Y}{\partial P^2} - \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} \right)^2 \quad (3.339)$$

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 \ln Y}{\partial P^2} - \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial P} \right)^2 \quad (3.340)$$

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial P^2} - \left(\frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial P} \right)^2 \right] \quad (3.341)$$

Mas, repare que:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial P} \right) = -\frac{1}{Y^2} \frac{\partial Y}{\partial P} \frac{\partial Y}{\partial P} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial P^2} \quad (3.342)$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial P} \right) = \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial P^2} - \frac{1}{Y^2} \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)^2 \quad (3.343)$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial P} \right) = \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial P^2} - \left(\frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial P} \right)^2 \quad (3.344)$$

Assim, de acordo com a equação (3.344), podemos escrever (3.341) da seguinte maneira:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial P} \right) \quad (3.345)$$

ou ainda,

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial P} \right) \quad (3.346)$$

Mas, sabemos ainda que:

$$\ln Y = -\beta G \quad (3.347)$$

Assim, teremos:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial(-\beta G)}{\partial P} \right) \quad (3.348)$$

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) \quad (3.349)$$

Mas, de acordo com as relações de Maxwell, temos:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (3.350)$$

De modo que podemos escrever:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (3.351)$$

Mas, se considerarmos ainda a definição de calor específico, teremos:

$$\frac{\partial V}{\partial P} = -k_T V \quad (3.352)$$

Assim a equação (3.351) poderá ser escrita da seguinte maneira:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} k_T V \quad (3.353)$$

Daí, podemos calcular também o desvio relativo, que será dado por:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta V)^2 \rangle}}{\langle V \rangle} = \frac{\frac{1}{\beta} \sqrt{k_T V}}{\langle V \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{V}} \quad (3.354)$$

Quando estamos lidando com o limite termodinâmico $V \rightarrow \infty$ e o desvio relativo $\rightarrow 0$.

Gás ideal monoatômico clássico

No ensemble canônico a função de partição do gás ideal monoatômico clássico pode ser escrita da seguinte maneira:

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (3.355)$$

Onde,

$$Z_1 = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (3.356)$$

Vamos considerar a definição da função de partição do ensemble das pressões Y ,

$$Y(T, p, N) = \sum_V e^{-\beta p V} Z(\beta, V) \quad (3.357)$$

Neste caso V terá grandes variações de modo que podemos considerá-la como uma função contínua, assim é necessário escrever uma versão contínua da equação (3.357) para podermos realizar os cálculos da função Y . Assim, teremos:

$$Y(T, p, N) = \int_0^\infty dV e^{(-\beta p V)} Z(T, V, N) \quad (3.358)$$

Mas, vamos considerar $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N$ e assim, vamos obter:

$$Y(T, P, N) = \int_0^\infty dV e^{-\beta p V} \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \quad (3.359)$$

$$Y(T, P, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int_0^\infty V^N e^{(-\beta p V)} dV \quad (3.360)$$

É necessário então resolvermos a integral:

$$\int_0^\infty V^N e^{(-\beta p V)} dV \quad (3.361)$$

Observe que essa integral é do tipo:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx \quad (3.362)$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \left[-\frac{1}{\alpha} e^{-\alpha x} \right]_0^{\infty} \quad (3.363)$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \left[-\frac{1}{\alpha} (0 - 1) \right] \quad (3.364)$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} (\alpha^{-1}) \quad (3.365)$$

Vamos atribuir valores para n de modo que conseguiremos escrever uma equação geral para o resultado.

Para $n = 1$, temos:

$$(-1) \frac{d}{d\alpha} (\alpha^{-1}) = \alpha^{-2} \quad (3.366)$$

Para $n = 2$, temos:

$$(-1)^2 \frac{d^2}{d\alpha^2} (\alpha^{-1}) = 1 \cdot 2 \cdot \alpha^{-3} \quad (3.367)$$

Para $n = 3$, temos:

$$(-1)^3 \frac{d^3}{d\alpha^3} (\alpha^{-1}) = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \alpha^{-4} \quad (3.368)$$

Assim, a equação geral será:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = (-1)^{2n} n! \alpha^{-n-1} \quad (3.369)$$

Para o nosso caso, vamos obter:

$$Y(T, p, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} (-1)^{2n} N! (\beta p)^{-N-1} \quad (3.370)$$

$$Y(T, p, N) = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} (\beta p)^{-(N+1)} \quad (3.371)$$

Por conveniência, vamos aplicar a função logarítmica, assim, teremos:

$$\ln Y = \ln \left[\frac{\left(\frac{2\pi m}{3h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}}{(\beta p)^{(N+1)}} \right] \quad (3.372)$$

Usando as propriedades do logaritmo, temos:

$$\ln Y = \ln \left(\frac{2\pi m}{3h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - \ln(\beta p)^{(n+1)} \quad (3.373)$$

$$\ln Y = \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{3h^2} \right) - (N+1) \ln(\beta p) \quad (3.374)$$

$$\ln Y = \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{3h^2} \right) - N \left(1 + \frac{1}{N} \right) \ln(\beta p) \quad (3.375)$$

$$\frac{1}{N} \ln Y = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{3h^2} \right) - \left(1 + \frac{1}{N} \right) \ln(\beta p) \quad (3.376)$$

Vamos então fazer a conexão com a termodinâmica através da energia livre de Gibbs por partícula, que é dada por:

$$g = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Y \quad (3.377)$$

Mas,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Y = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{3h^2} \right) - \ln(\beta p) \quad (3.378)$$

Assim, vamos obter:

$$g = -\frac{1}{\beta} \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{3h^2} \right) - \ln(\beta p) \right] \quad (3.379)$$

$$g = -\frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right) + kT \ln \left(\frac{1}{kT p} \right) \quad (3.380)$$

$$g = -\frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right) - kT \ln \left(\frac{kt}{p} \right) \quad (3.381)$$

Então, através da energia livre de Gibbs, podemos calcular a entropia por partícula de um gás monoatômico clássico, de acordo com as equações de Maxwell,

$$s = -\frac{dg}{dT} \quad (3.382)$$

Sendo,

$$\frac{dg}{dT} = -\frac{3}{2}k \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) \left(-\frac{3}{2}k \frac{1}{2\pi mkT} \frac{2\pi mk}{h^2}\right) - \left[k \ln\left(\frac{kT}{p}\right) + kT \frac{1}{kT} \frac{k}{p} \right]$$

$$\frac{dg}{dT} = -\frac{3}{2}k \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) - \frac{3}{2}k - k \ln\left(\frac{kT}{p}\right) - k \quad (3.383)$$

$$\frac{dg}{dT} = -\frac{3}{2}k \ln T - \frac{3}{2}k \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right) - \frac{5}{2}k - k \ln T - k \ln \frac{k}{p} \quad (3.384)$$

$$\frac{dg}{dT} = -\frac{5}{2}k \ln T + k \ln p - k \ln k - \frac{3}{2}k \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right) - \frac{5}{2}k \quad (3.385)$$

Assim, a entropia será:

$$s = \frac{5}{2}k \ln T - k \ln p + k \ln k + \frac{3}{2}k \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right) + \frac{5}{2}k \quad (3.386)$$

Através da entropia, poderemos determinar outras grandezas termodinâmicas do gás monoatômico clássico.

3.6 Ensemble grande canônico

No ensemble grande canônico, teremos também um subsistema S em contato com um reservatório R , porém esse reservatório é de calor e de partículas, mantido a temperatura e potencial químico constante.

Teremos um sistema composto por $R+S$ isolado, com energia total E_0 e número total de partículas N_0 , esse sistema está representado na figura (3.6).

A parede que separa R e S é diatérmica e permeável, ou seja, permite a passagem de partículas, porém é fixa, não permitindo a variação do volume.

A probabilidade de encontrarmos o subsistema S num determinado estados microscópico j , com energia E_j e número de partículas N_j será escrito de acordo com

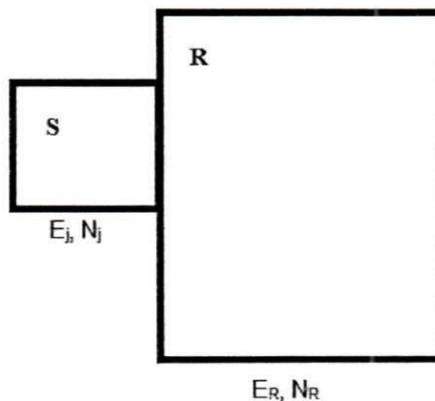


Figura 3.6: Subsistema S em contato com um reservatório R de calor e de partículas.

o postulado fundamental da mecânica estatística.

$$P_j = C \Omega_R(E_R, N_R) \Omega_S(E_j, N_j) \quad (3.387)$$

Perceba que estamos tratando so subsistema S em um estado microscópico j particular, isso significa dizer que $\Omega_S(E_j, N_j) = 1$. Vale ressaltar ainda que $E_0 = E_R + E_j \Rightarrow E_R = E_0 - E_j$ e $N_0 = N_R + N_j \rightarrow N_R = N_0 - N_j$, de modo que vamos obter:

$$P_j = C \Omega_R(E_0 - E_j, N_0 - N_j) \quad (3.388)$$

Onde C é uma constante e Ω_R é o número de microestados acessíveis ao reservatório R com energia E_R e número de partículas N_R . Por conviência, vamos trabalhos com $\ln P_j$

$$\ln P_j = \ln C \Omega_R(E_0 - E_j, N_0 - N_j) \quad (3.389)$$

$$\ln P_j = \ln C + \ln \Omega_R(E_0 - E_j, N_0 - N_j) \quad (3.390)$$

Expandindo em série de Taylor, teremos:

$$\ln p_j = \ln C + \ln \Omega_R \Big|_{E_0, N_0} + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E_0, N_0} [(E_0 - E_j) - E_0] \\ + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)_{E_0, N_0} [(N_0 - N_j) - N_0] + \dots$$

$$\ln p_j = \ln C + \ln \Omega_R \Big|_{E_0, N_0} + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E_0, N_0} (-E_j) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)_{E_0, N_0} (-N_j) + \dots$$

Usando a equação da entropia na mecânica estatística, teremos:

$$S = k \ln \Omega \quad (3.391)$$

$$\ln \Omega = \frac{S}{k} \quad (3.392)$$

Assim, teremos então:

$$\ln P_j = \ln C + \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} (-E_j) + \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial N} (-N_j) \quad (3.393)$$

Vamos considerar as seguintes equações de estado da entropia,

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad \text{e} \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (3.394)$$

Sendo assim, a equação (3.393), pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\ln P_j = \ln C + \frac{1}{k} \frac{1}{T} (-E_j) + \frac{1}{k} \left(-\frac{\mu}{T} \right) (-N_j) \quad (3.395)$$

Aplicando a função exponencial, teremos:

$$P_j = C e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} \quad (3.396)$$

Para obter o valor da constante C , devemos normalizar essa probabilidade,

$$\sum_j P_j = 1 \quad (3.397)$$

$$\sum_j C e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} = 1 \quad (3.398)$$

$$C = \frac{1}{\sum_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}} \quad (3.399)$$

Logo, a equação (3.396) poderá ser escrita da seguinte maneira:

$$P_j = \frac{e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}}{\sum_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}} \quad (3.400)$$

Daí, obtemos também o valor da grande função de partição,

$$\Xi = \sum_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} \quad (3.401)$$

E, a probabilidade pode ainda ser escrita como:

$$P_j = \frac{e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}}{\Xi} \quad (3.402)$$

3.6.1 Conexão com a termodinâmica

Podemos escrever a grande função de partição na forma,

$$\Xi = \sum_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} \quad (3.403)$$

$$\Xi = \sum_j e^{-\beta E_j} e^{\beta \mu N_j} \quad (3.404)$$

$$\Xi = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (3.405)$$

Mas, vamos considerar a função de partição do ensemble canônico, $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$, de modo que a equação (3.405) possa se escrita da seguinte maneira:

$$\Xi = \sum_N e^{\beta\mu N} Z \quad (3.406)$$

$$\Xi = \sum_N e^{\beta\mu N} e^{\ln Z} \quad (3.407)$$

$$\Xi = \sum_N e^{(\beta\mu N + \ln Z)} \quad (3.408)$$

Para fazer a conexão com a termodinâmica, vamos substituir a soma presente nessa equação pelo seu termo máximo. Mas, para maximizar essa soma é necessário minimizar os termos $\beta\mu N + \ln Z$ em relação a N , assim, teremos:

$$\Xi \approx e^{\left[\min_N (\beta\mu N + \ln Z)\right]} \quad (3.409)$$

Mas, sabemos ainda que a energia livre de Helmholtz pode ser escrita como:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \Rightarrow \ln Z = -\beta F \quad (3.410)$$

Assim, a equação (3.409) pode ser escrita como:

$$\Xi \approx e^{\left[\min_N (\beta\mu N - \beta F)\right]} \quad (3.411)$$

$$\Xi \approx e^{\left[-\beta \min_N (F - \mu N)\right]} \quad (3.412)$$

Usando a transformação de Legendre, teremos a seguinte correspondência:

$$\Xi \rightarrow e^{-\beta\Phi} \quad (3.413)$$

Onde Φ é o grande potencial termodinâmico, essa função nos permite escrever:

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (3.414)$$

E, através da equação (3.413), podemos escrever:

$$\ln \Xi \rightarrow -\beta\Phi \quad (3.415)$$

$$\ln \Xi \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln \Xi \quad (3.416)$$

Mas, a conexão com a termodinâmica é feita no limite termodinâmico, que para esse caso, corresponde ao limite $V \rightarrow \infty$, onde a temperatura e o potencial químico permanecem fixos. Vamos escrever então, o grande potencial por volume (ϕ):

$$\phi = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{V} \ln \Xi \quad (3.417)$$

No limite termodinâmico,

$$\phi = -\frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi \quad (3.418)$$

Considerando as relações de Euler na termodinâmica, temos que o grande potencial termodinâmico pode ser escrito como:

$$\Phi = -pV \quad (3.419)$$

Então o grande potencial por volume vai corresponder ao valor negativo da pressão.

$$\phi = \frac{\Phi}{V} = -p \quad (3.420)$$

3.6.2 Flutuações de energia e do número de partículas

Vamos considerar a probabilidade de encontrarmos um sistema num determinado estado microscópico j , no ensemble grande canônico,

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\Xi} \quad (3.421)$$

Mas, sabemos ainda que o valor médio da energia é dado por:

$$\langle E_j \rangle = \sum_j E_j P_j \quad (3.422)$$

$$\langle E_j \rangle = \sum_j E_j \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\Xi} \quad (3.423)$$

$$\langle E_j \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_j E_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} \quad (3.424)$$

A função de partição para a ensemble grande canônico é:

$$\Xi = \sum_j e^{(-\beta E_j - \beta \mu N_j)} \quad (3.425)$$

Assim, podemos dizer que:

$$-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \quad (3.426)$$

$$-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = -\frac{1}{\Xi} \sum_j e^{(-\beta E_j - \beta \mu N_j)} (-E_j + \mu N_j) \quad (3.427)$$

$$-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{1}{\Xi} \sum_j (E_j - \mu N_j) e^{(-\beta E_j - \beta \mu N_j)} \quad (3.428)$$

e

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \quad (3.429)$$

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} (\beta N_j) \quad (3.430)$$

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_j \beta N_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} \quad (3.431)$$

Se multiplicarmos a equação (3.431) por $\frac{\mu}{\beta}$, teremos:

$$\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_j \mu N_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} \quad (3.432)$$

Ao somar as equações (3.428) e (3.432), teremos:

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} &= \frac{1}{\Xi} \sum_j (E_j - \mu N_j) e^{(-\beta E_j - \beta \mu N_j)} + \frac{1}{\Xi} \sum_j \mu N_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} \\
-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} &= \frac{1}{\Xi} \sum_j E_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}
\end{aligned} \tag{3.433}$$

Baseados na equação (3.433), podemos escrever a equação (3.424) da seguinte maneira:

$$\langle E_j \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \tag{3.434}$$

Do mesmo modo, o valor médio do número de partículas será dado por:

$$\langle N_j \rangle = \sum_j N_j P_j \tag{3.435}$$

Assim, teremos:

$$\langle N_j \rangle = \frac{\sum_j N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\Xi} \tag{3.436}$$

Vamos considerar,

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_j \beta N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} \tag{3.437}$$

Se multiplicarmos a derivada por $\frac{1}{\beta}$, teremos:

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_j N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} \tag{3.438}$$

De acordo com essa equação, podemos escrever a expressão (3.436) da seguinte maneira:

$$\langle N_j \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \quad (3.439)$$

Podemos expressar esses valores de outra maneira, usando a definição de fugacidade⁹

$$z = e^{\beta\mu} \quad (3.440)$$

Logo, teremos:

$$\Xi = \sum_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} \quad (3.441)$$

$$\Xi = \sum_j e^{-\beta E_j} (e^{\beta \mu})^{N_j} \quad (3.442)$$

$$\Xi = \sum_j z^{N_j} e^{-\beta E_j} \quad (3.443)$$

Mas, sabemos ainda que a função de partição no ensemble canônico é $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$, assim, teremos:

$$\Xi = \sum_j z_j^N Z \quad (3.444)$$

Assim, o valor médio da energia pode ser escrito como:

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}}{\Xi} \quad (3.445)$$

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j} (e^{\beta \mu})^{N_j}}{\Xi} \quad (3.446)$$

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j} z^{N_j}}{\Xi} \quad (3.447)$$

Mas,

⁹Fugacidade: é uma função termodinâmica que pode ser usada no lugar da pressão em reações que envolvam gases reais.

$$-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j} z^{N_j}}{\Xi} \quad (3.448)$$

Logo, o valor médio da energia usando a definição de fugacidade é:

$$\langle E_j \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \quad (3.449)$$

Já o valor médio do número de partículas usando a definição de fugacidade, será:

$$\langle N_j \rangle = \frac{\sum_j N_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}}{\Xi} \quad (3.450)$$

$$\langle N_j \rangle = \frac{\sum_j N_j e^{-\beta E_j} (e^{\beta \mu})^{N_j}}{\Xi} \quad (3.451)$$

$$\langle N_j \rangle = \frac{\sum_j N_j e^{-\beta E_j} z^{N_j}}{\Xi} \quad (3.452)$$

Mas,

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} = \frac{\sum_j N_j z^{(N_j-1)} e^{-\beta E_j}}{\Xi} \quad (3.453)$$

Mas, se multiplicarmos essa derivada por z , teremos:

$$z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} = \frac{\sum_j N_j e^{-\beta E_j} z^{N_j}}{\Xi} \quad (3.454)$$

De modo que podemos escrever a equação (3.452) como:

$$\langle N_j \rangle = z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \quad (3.455)$$

Podemos ainda fazer a conexão entre os valores médios da energia e do número de partículas com grandezas termodinâmicas, para isso, vamos usar inicialmente o grande potencial termodinâmico, com o qual fazemos a conexão entre a termodinâmica e o ensemble grande canônico.

$$\ln \Xi = -\beta\Phi \quad (3.456)$$

Sendo assim, a equação (3.434), será escrita como:

$$\langle E_j \rangle = -\frac{\partial(-\beta\Phi)}{\partial\beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial(-\beta\Phi)}{\partial\mu} \quad (3.457)$$

$$\langle E_j \rangle = \frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial\beta} - \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial\mu} \quad (3.458)$$

Mas, temos ainda as relações,

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -N \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S \quad (3.459)$$

Vamos considerar:

$$\frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial\beta} = \frac{\partial\beta}{\partial\beta}\Phi + \frac{\partial\Phi}{\partial\beta} \quad (3.460)$$

$$\frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial\beta} = \Phi + \beta \frac{\partial\Phi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial\beta} \quad (3.461)$$

$$(3.462)$$

e

$$\beta = \frac{1}{kT} \Rightarrow T = \frac{1}{k\beta} \quad (3.463)$$

Assim,

$$\frac{\partial T}{\partial\beta} = -\frac{1}{k\beta^2} = -\frac{k^2 T^2}{k} = -kT^2 \quad (3.464)$$

Logo, vamos obter:

$$\langle E_j \rangle = \Phi + \beta \frac{\partial\Phi}{\partial T} (-kT^2) - \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial\Phi}{\partial\mu} \quad (3.465)$$

$$\langle E_j \rangle = \Phi + \frac{1}{kT} S k T^2 + \mu N \quad (3.466)$$

$$\langle E_j \rangle = \Phi + ST + \mu N \quad (3.467)$$

Mas, sabemos que o grande potencial termodinâmico é escrito como:

$$\Phi = U - TS - \mu N \quad (3.468)$$

Logo,

$$\langle E_j \rangle = U - TS - \mu N + ST + \mu N \quad (3.469)$$

$$\langle E_j \rangle = U \quad (3.470)$$

Quando ao valor médio do número de partículas, ao considerarmos a equação (3.439), temos:

$$\langle N_j \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial(-\beta\Phi)}{\partial\mu} \quad (3.471)$$

$$\langle N_j \rangle = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mu} \quad (3.472)$$

$$\langle N_j \rangle = -(-N) \quad (3.473)$$

$$\langle N_j \rangle = N \quad (3.474)$$

Esses resultados nos mostram que os valores médios $\langle E_j \rangle$ e $\langle N_j \rangle$ são correspondentes aos valores termodinâmicos da energia interna U e do número de partícula N , respectivamente.

Vamos determinar agora o desvio quadrático médio do número de partículas, que nesse caso será dado por:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N_j^2 \rangle - \langle N_j \rangle^2 \quad (3.475)$$

Então, vamos obter o valor de $\langle N_j^2 \rangle$,

$$\langle N_j^2 \rangle = \frac{\sum_j N_j^2 e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\Xi} \quad (3.476)$$

Mas, vamos considerar a derivada:

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \sum_j \beta N_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} \quad (3.477)$$

$$\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} = \sum_j \beta^2 N_j^2 e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)} \quad (3.478)$$

Se multiplicarmos a segunda derivada por $\frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta^2}$, teremos:

$$\frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} = \frac{\sum_j N_j^2 e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}}{\Xi} \quad (3.479)$$

De acordo com essa expressão, podemos escrever a equação (3.476) da seguinte maneira:

$$\langle N_j^2 \rangle = \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \quad (3.480)$$

Temos ainda de acordo com a equação (3.439) que:

$$\langle N_j^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)^2 \quad (3.481)$$

Logo, o desvio quadrático do número de partículas será:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)^2 \quad (3.482)$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)^2 \right] \quad (3.483)$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\Xi^2} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)^2 \right] \quad (3.484)$$

Perceba ainda que,

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right) = -\frac{1}{\Xi^2} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} + \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \quad (3.485)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\Xi^2} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)^2 \quad (3.486)$$

Assim, teremos:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right) \quad (3.487)$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right) \quad (3.488)$$

Mas,

$$\langle N_j \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \Rightarrow \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \beta \langle N_j \rangle \Rightarrow \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \beta N \quad (3.489)$$

Logo,

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \beta N \quad (3.490)$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial N}{\partial \mu} \quad (3.491)$$

Vamos usar a relação de Gibbs-Duhem, consideremos que:

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp \quad (3.492)$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3.493)$$

Das, relações de Maxwell, temos:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3.494)$$

Assim, obtemos:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,V} = -\left(\frac{V}{N} \right)^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3.495)$$

Podemos escrever ainda como:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = - \left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}} \quad (3.496)$$

Mas, como $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -K_T V$, obtemos:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{1}{K_T V} \quad (3.497)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{V}{K_T N} \quad (3.498)$$

Ou, podemos escrever ainda:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{K_T N}{V} \quad (3.499)$$

Daí, escrevemos o desvio quadrático médio do número de partículas como:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{K_T N}{V} \quad (3.500)$$

O que nos mostra que o desvio quadrático é positivo.

Já o desvio relativo é dado por:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N_j \rangle} = \sqrt{\frac{K_T N^2 K_T}{V N}} \quad (3.501)$$

Mas, $\frac{V}{N}$ é o volume por partícula, v , logo:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N_j \rangle} = \sqrt{\frac{K_T N K_T}{v N}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.502)$$

No limite termodinâmico $N \rightarrow \infty$ e o desvio relativo $\rightarrow 0$.

Gás ideal monoatômico clássico

Através do ensemble grande canônico vamos calcular a entropia do gás ideal clássico. Consideremos a grande função de partição.

$$\Xi = \sum_j z^N Z \quad (3.503)$$

Mas, sabemos que a função canônica do gás clássico é:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \quad (3.504)$$

Assim, a grande função de partição pode ser escrita como:

$$\Xi = \sum_j z^N \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \quad (3.505)$$

$$\Xi = \sum_j \frac{1}{N!} \left[z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \right]^N \quad (3.506)$$

Vamos considerar a função exponencial em série de Taylor:

$$e^x = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{m!} \quad (3.507)$$

Assim, podemos escrever a equação (3.506) como:

$$\Xi = \exp \left[z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \right] \quad (3.508)$$

Assim,

$$\ln \Xi = z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (3.509)$$

Através dessa equação, vamos calcular o grande potencial termodinâmico.

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi \quad (3.510)$$

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (3.511)$$

$$\Phi = -kT z \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (3.512)$$

$$\Phi = -kT z (kT)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (3.513)$$

Vamos levar em consideração agora a definição de fugacidade $z = e^{\beta\mu}$, logo, vamos obter:

$$\Phi = -(kt)^{\frac{5}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (3.514)$$

$$\Phi = - \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V (kt)^{\frac{5}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}} \quad (3.515)$$

Daí, podemos calcular a entropia através do grande potencial termodinâmico, usando a relação:

$$S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (3.516)$$

Então:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = - \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \left\{ \frac{5}{2} (kT)^{\frac{3}{2}} e^{\left(\frac{\mu}{kT}\right)} k + (kT)^{\frac{5}{2}} \left(-\frac{\mu}{kT^2} \right) e^{\frac{\mu}{kT}} \right\} \quad (3.517)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = - \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \left\{ \frac{5}{2} (kT)^{\frac{3}{2}} k e^{\left(\frac{\mu}{kT}\right)} - (kT)^{\frac{3}{2}} k T \frac{\mu}{kT^2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right\} \quad (3.518)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = - \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \left\{ \frac{5}{2} (kT)^{\frac{3}{2}} k e^{\left(\frac{\mu}{kT}\right)} - (kT)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu}{T} e^{\frac{\mu}{kT}} \right\} \quad (3.519)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = - \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \left\{ (kT)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{5}{2} k - \frac{\mu}{T} \right) e^{\frac{\mu}{kT}} \right\} \quad (3.520)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -V \left[\frac{5}{2} k - \frac{\mu}{T} \right] \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}} (kT)^{\frac{3}{2}} \quad (3.521)$$

Assim, a entropia será:

$$S = V \left[\frac{5}{2}k - \frac{\mu}{T} \right] \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}} (kT)^{\frac{3}{2}} \quad (3.522)$$

Através da entropia, podemos determinar outras grandezas termodinâmicas do Gás monoatômico clássico.

Capítulo 4

Entropia do ponto de vista de Teoria da Informação

Os primeiros prenúncios para o surgimento da teoria da informação se deram bem antes dos estudos para o desenvolvimento da teoria atual. No ano de 1835 foi desenvolvido por Samuel Morse¹, um sistema que apresenta letras e números através de um sinal que precisa ser codificado e enviado descontinuadamente de modo que a informação seja compreendida (ABRANTES, 2003). Durante a segunda grande guerra o código morse foi de grande importância, era um dos meios de comunicação usados pelos países em conflito. Durante esse período, todos os métodos de envio de informações envolviam grande interesse político, foram realizados grandes investimentos na criptoanálise, vários cientistas se empenhavam para decodificar mensagens enviadas pelos países inimigos, e estudavam maneira de codificar informações de modo que as mesmas não fossem decifradas. Nessa época já se falava em teoria da informação, uma vez que Claude Shannon teve participação nesses estudos. Mas, foi somente no ano de 1948 que o mesmo desenvolveu as bases da teoria da informação como é apresentada atualmente.

No pós guerra a teoria da informação ganhou força devido ao grande desenvolvimento por parte das telecomunicações, mas, eram necessário melhoramentos. Para isso, teria que ser desenvolvida uma teoria capaz de prever a capacidade dos canais de transmissão, ou seja, deveria apresentar soluções para a compressão, a transmissão e armazenamento de dados (LIMA et al., 2014). Então Shannon apresentou um artigo intitulado "The Mathematical theory of communication", que foi considerado a base do desenvolvimento da teoria da informação. Nesse artigo é apresentado um conceito

¹Samuel Fintey Breese Morse (1791 - 1872), foi um físico e inventor estadunidense de grande importância para as telecomunicações por ter desenvolvido o código morse e o telégrafo com fios.

central chamado "entropia de uma fonte de informação". Shannon quantificou o conteúdo informativo como a variação da falta de informação, o que posteriormente ele viria a denominar como incerteza, entre uma situação inicial, que seria o momento anterior ao recebimento da mensagem, e a situação final, que seria o momento posterior ao recebimento. Agora o problema era estabelecer uma relação entre informação e incerteza.

A entropia da informação surge como uma grandeza que torna essa relação possível, uma vez que é apresentada como a medida da incerteza de uma variável aleatória, ou melhor, a entropia de Shannon verifica a incerteza associada a uma distribuição de probabilidades. Através dela podemos resolver problemas como o de medir o conteúdo enviado por uma fonte discreta sem memória, isso é possível porque esse problema vai depender da probabilidade de ocorrência dos símbolos gerados pela fonte. É simples perceber que quanto maior for a incerteza associada a essa fonte, maior será a quantidade de informação transmitida ao receptor (FIGUEIREDO, 2007). Assim, podemos verificar a informação enviada através de uma medida da incerteza, ou seja, através da entropia de Shannon.

A teoria da informação surge como um campo de estudos da medida da informação e suas propriedades, trata de três conceitos básicos, a medida de informação, a capacidade de um canal transmitir informação e codificação das informações a serem enviadas. Suas aplicações estão geralmente associadas ao campo das telecomunicações, além disso, fornece base teórica para a observação, compressão e armazenamento de dados.

Apesar das várias aplicações nas telecomunicações e transferências de dados, neste capítulo, vamos nos deter a estudar a entropia de Shannon e mostrar que é possível deduzir os ensembles vistos na mecânica estatística através dela. De modo genérico, vamos mostrar uma relação entre teoria da informação e mecânica estatística através dessa grandeza.

4.1 Entropia e informação

Vamos considerar inicialmente uma fonte discreta sem memória que gera símbolos de um alfabeto A na forma:

$$A = \{m_i, i = 1, 2, \dots, M\} \quad (4.1)$$

Vamos considerar ainda uma sequência longa de K símbolos desse alfabeto. Mas, como poderemos avaliar o conteúdo gerado pela fonte? Uma maneira de fazer isso, é determinar o número total de informações que a fonte dispõe, ou seja, a quantidade de sequências com comprimento K que a fonte pode gerar. A informação fornecida por ela depende da quantidade de mensagens dadas pela mesma, se o número de mensagens cresce, haverá também crescimento na informação própria.

Daí, vamos considerar o número de mensagens Ω de comprimento K , sendo que K_1, K_2, \dots, K_M , que estão relacionados com os símbolos m_1, m_2, \dots, m_M , devem também serem incluídos, assim, o número de mensagens Ω , que será dado por:

$$\Omega = \frac{K!}{K_1!K_2! \dots K_M!} \quad (4.2)$$

Mas, perceba ainda que,

$$K = \sum_{i=1}^M K_i \quad (4.3)$$

Vamos supor ainda que o valor de K é tão grande, que qualquer K_i também será elevado. Assim, podemos usar a aproximação de Stirling,

$$n! = n^n e^{-n} (2\pi n)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Desse modo, vamos obter:

$$K! = K^K e^{-K} (2\pi K)^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$$K! = K^K e^{-K} (2\pi)^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

$$K! = K^{K+\frac{1}{2}} e^{-K} (2\pi)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

Assim, a equação (4.2) ficará:

$$\Omega \approx \frac{K^{K+\frac{1}{2}} e^{-K} (2\pi)^{\frac{1}{2}}}{K_1^{K_1+\frac{1}{2}} e^{-K_1} (2\pi)^{\frac{1}{2}} \dots K_M^{K_M+\frac{1}{2}} e^{-K_M} (2\pi)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.8)$$

Podemos escrever os termos do divisor como produtórios:

$$K_1^{K_1+\frac{1}{2}} e^{-K_1} (2\pi)^{\frac{1}{2}} \dots K_M^{K_M+\frac{1}{2}} e^{-K_M} (2\pi)^{\frac{1}{2}} = (2\pi)^{\frac{M}{2}} \prod_{i=1}^M K_i^{(K_i+\frac{1}{2})} \prod_{i=1}^M e^{-K_i} \quad (4.9)$$

De modo que a equação (4.8) será escrita como:

$$\Omega \approx \frac{K^{K+\frac{1}{2}} e^{-K} (2\pi)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi)^{\frac{M}{2}} \prod_{i=1}^M K_i^{(K_i+\frac{1}{2})} \prod_{i=1}^M e^{-K_i}} \quad (4.10)$$

Mas, vamos considerar,

$$\prod_{i=1}^M e^{-K_i} = e^{-\sum_{i=1}^M K_i} = e^{-K} \quad (4.11)$$

Como K_i tem valor muito elevado, então,

$$K_i \approx K_i + \frac{1}{2} \quad (4.12)$$

e, temos ainda:

$$K^K = K^{\sum_{i=1}^M K_i} = \prod_{i=1}^M K^{K_i} \quad (4.13)$$

Assim, vamos obter:

$$\Omega \approx \frac{(2\pi)^{\frac{1}{2}} e^{-K} K^K}{(2\pi)^{\frac{M}{2}} e^{-K} \prod_{i=1}^M K_i^{K_i}} \quad (4.14)$$

$$\Omega \approx \frac{(2\pi)^{\frac{1}{2}} \prod_{i=1}^M K^{K_i}}{(2\pi)^{\frac{M}{2}} \prod_{i=1}^M K_i^{K_i}} \quad (4.15)$$

$$\Omega \approx (2\pi)^{\frac{(1-M)}{2}} \prod_{i=1}^M \left(\frac{K}{K_i}\right)^{K_i} \quad (4.16)$$

$$\Omega \approx (2\pi)^{\frac{-(M-1)}{2}} \prod_{i=1}^M \left(\frac{K}{K_i}\right)^{K_i} \quad (4.17)$$

Daí, aplicando a função logarítmica em amobos os lados, obtemos:

$$\log \Omega \approx \log(2\pi)^{\frac{-(M-1)}{2}} \prod_{i=1}^M \left(\frac{K}{K_i}\right)^{K_i} \quad (4.18)$$

Usando as propriedades do lagarítmo, temos:

$$\log \Omega \approx \log(2\pi)^{\frac{-(M-1)}{2}} + \log \prod_{i=1}^M \left(\frac{K}{K_i}\right)^{K_i} \quad (4.19)$$

Vamos considerar ainda,

$$\log \prod_{i=1}^M \left(\frac{K}{K_i}\right)^{K_i} = \sum_{i=1}^M \ln \left(\frac{K}{K_i}\right)^{K_i} \quad (4.20)$$

de modo que vamos obter:

$$\log \Omega \approx \log(2\pi)^{\frac{-(M-1)}{2}} + \sum_{i=1}^M \ln \left(\frac{K}{K_i} \right)^{K_i} \quad (4.21)$$

$$\log \Omega \approx \log(2\pi)^{\frac{-(M-1)}{2}} + \sum_{i=1}^M K_i \ln \left(\frac{K}{K_i} \right) \quad (4.22)$$

$$\log \Omega \approx -\frac{1}{2}(M-1) \log(2\pi) - \sum_{i=1}^M \frac{K}{K} K_i \ln \left(\frac{K}{K_i} \right) \quad (4.23)$$

$$\log \Omega \approx -\frac{1}{2}(M-1) \log(2\pi) - K \sum_{i=1}^M \frac{K_i}{K} \ln \left(\frac{K}{K_i} \right) \quad (4.24)$$

Mas, vamos levar em consideração que a probabilidade de ocorrência do símbolo m_1 é o número P_i , sendo assim, quando K for muito grande, ou seja, $K \rightarrow \infty$, a razão $\frac{K_i}{K}$ vai convergir para P_i , de modo que vamos obter:

$$\log \Omega \approx -\frac{1}{2}(M-1) \log(2\pi) - K \sum_{i=1}^M P_i \ln P_i \quad (4.25)$$

Estamos tratando K com um valor muito elevado, esse fato, nos leva a concluir que o segundo termo da expressão acima é predominante, assim, teremos:

$$\log \Omega \approx -K \sum_{i=1}^M P_i \ln P_i \quad (4.26)$$

A função logarítmica apresenta a seguinte propriedade,

$$\log_a b = \frac{\log b}{\log a} \quad (4.27)$$

Levando-a em consideração, podemos escrever a equação (4.26) da seguinte maneira:

$$\ln \Omega \approx -K \sum_{i=1}^M P_i \ln P_i \quad (4.28)$$

Sabemos que a entropia segundo a mecânica estatística é dada pela expressão,

$$S = k \ln \Omega \quad (4.29)$$

podemos escrever essa equação como:

$$\ln \Omega = \frac{S}{k} \quad (4.30)$$

De modo que a equação (4.28) ficará,

$$\frac{S_K}{k} \approx -K \sum_{i=1}^M P_i \ln P_i \quad (4.31)$$

Mas, S_K é a entropia para uma sequência de K símbolos de um alfabeto, mas, vamos considerar a entropia por símbolo, que será:

$$S = \frac{S_K}{K} \quad (4.32)$$

Assim, a equação (4.31) pode ser reescrita,

$$S_K \approx -Kk \sum_{i=1}^M P_i \ln P_i \quad (4.33)$$

$$\frac{S_K}{K} \approx -k \sum_{i=1}^M P_i \ln P_i \quad (4.34)$$

$$S \approx -k \sum_{i=1}^M P_i \ln P_i \quad (4.35)$$

Essa é a expressão de Shannon para a entropia (JAYNES, 1957).

Sabendo dessa definição, vamos mostrar que é possível obter esse mesmo resultado para a entropia, partindo das definição dos ensembles.

Ensemble Canônico

De início, vamos escrever a energia livre de Helmholtz da seguinte maneira:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (4.36)$$

Mas, sendo $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$, obtemos:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (4.37)$$

Vamos considerar ainda a entropia, que será dada por:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (4.38)$$

Mas, temos:

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (4.39)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{kT} \right) \right] \quad (4.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{1}{(kT)^2} k \right] \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \quad (4.42)$$

Assim, vamos obter:

$$S = k\beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} \quad (4.43)$$

$$S = k\beta^2 \left[\frac{1}{\beta^2} \ln \sum_j e^{-\beta E_j} - \frac{1}{\beta} \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \sum_j e^{-\beta E_j} (-E_j) \right] \quad (4.44)$$

$$S = k \ln \sum_j e^{-\beta E_j} + \frac{k\beta}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} \quad (4.45)$$

Podemos escrever ainda em termos de Z.

$$S = k \ln Z + k\beta \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} \quad (4.46)$$

Mas, a distribuição de probabilidade no ensemble canônico é dada pela equação:

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \quad (4.47)$$

Podemos reescrever essa equação da seguinte maneira:

$$ZP_j = e^{-\beta E_j} \quad (4.48)$$

$$\ln(ZP_j) = \ln e^{-\beta E_j} \quad (4.49)$$

$$-\beta E_j = \ln(ZP_j) \quad (4.50)$$

Podemos então escrever a (4.46) como:

$$S = k \ln Z + k \sum_j \beta E_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \quad (4.51)$$

$$S = k \ln Z + k \sum_j \beta E_j P_j \quad (4.52)$$

Sendo assim, de acordo com (4.50), obtemos:

$$S = k \ln Z + k \sum_j (-\ln(ZP_j)P_j) \quad (4.53)$$

$$S = k \ln Z - k \sum_j P_j \ln(ZP_j) \quad (4.54)$$

$$S = k \ln Z - k \sum_j P_j (\ln Z + \ln P_j) \quad (4.55)$$

$$S = k \ln Z - k \sum_j P_j \ln Z - k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.56)$$

$$S = k \ln Z - k \ln Z \sum_j P_j - k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.57)$$

$$S = k \ln Z - k \ln Z - k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.58)$$

$$S = -k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.59)$$

Assim, chegamos ao resultado esperado, a equação de Shannon para a Entropia.

Ensemble das pressões

Vamos considerar a probabilidade no ensemble canônico,

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j + pV_j)}}{Y} \quad (4.60)$$

onde $Y = \sum_j e^{-\beta(E_j + pV_j)}$

Vamos reescrever a expressão (4.60),

$$e^{-\beta(E_j + pV_j)} = P_j Y \quad (4.61)$$

Aplicando a função logarítmica,

$$-\beta(E_j + pV_j) = \ln P_j Y \quad (4.62)$$

Mas, para fazermos a conexão com a termodinâmica no ensemble das pressões, vamos usar a energia livre de Gibbs, que será escrita como:

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln Y \quad (4.63)$$

Levando em consideração o valor da função de partição Y , podemos ainda escrever essa equação como:

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\sum_j e^{-\beta(E_j + pV_j)} \right] \quad (4.64)$$

Podemos então, relacionar a energia livre de Gibbs com a entropia através da relação,

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad (4.65)$$

Mas,

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\partial G}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (4.66)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial G}{\partial \beta} \quad (4.67)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{\beta^2} \ln \sum_j e^{-\beta(E_j + pV_j)} - \frac{1}{\beta} \frac{1}{\sum_j e^{-\beta(E_j + pV_j)}} \sum_j e^{-\beta(E_j + pV_j)} [-(E_j + pV_j)] \right]$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{\beta^2} \ln \sum_j e^{-\beta(E_j + pV_j)} - \frac{1}{\beta} \frac{\sum_j -(E_j + pV_j) e^{-\beta(E_j + pV_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j + pV_j)}} \right] \quad (4.68)$$

Vamos considerar a relação (4.62), de modo que a expressão ficará:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{\beta^2} \ln \sum_j e^{\ln(P_j Y)} - \frac{1}{\beta} \frac{\sum_j \frac{1}{Y} \ln(P_j Y) e^{\ln P_j Y}}{Y} \right] \quad (4.69)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{\beta^2} \ln \sum_j P_j Y - \frac{1}{\beta^2} \frac{\sum_j \ln(P_j Y) P_j Y}{Y} \right] \quad (4.70)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[k^2 T^2 \ln \sum_j P_j Y - \frac{Y k^2 T^2 \sum_j P_j (\ln P_j + \ln Y)}{Y} \right] \quad (4.71)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[k^2 T^2 \ln \sum_j P_j Y - k^2 T^2 \sum_j P_j \ln P_j - k^2 T^2 \sum_j P_j \ln Y \right] \quad (4.72)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -k \ln Y \left(\sum_j P_j \right) + k \sum_j P_j \ln P_j + k \ln Y \sum_j P_j \quad (4.73)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.74)$$

Assim, da equação (4.65), teremos:

$$S = -k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.75)$$

Assim, mostramos que a entropia no ensemble das pressões pode ser dada através da expressão obtida pela teoria da informação, a entropia de Shannon.

Ensemble grande canônico

Vamos considerar a probabilidade no ensemble grande canônico,

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\Xi} \quad (4.76)$$

Onde,

$$\Xi = \sum_j e^{-\beta(E_j + \mu N_j)} \quad (4.77)$$

Vamos reescrever a equação (4.76) como:

$$\Xi P_j = e^{-\beta(E_j + \mu N_j)} \quad (4.78)$$

Aplicando a função logarítmica,

$$-\beta(E_j + \mu N_j) = \ln \Xi P_j \quad (4.79)$$

No ensemble grande canônico, a conexão com a termodinâmica é feita através do grande potencial termodinâmico,

$$\phi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi \quad (4.80)$$

Daí, teremos:

$$\phi = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\sum_j e^{-\beta(E_j + \mu N_j)} \right] \quad (4.81)$$

A entropia é especificada através do grande potencial termodinâmico, para isso, é usada a relação,

$$S = -\frac{\partial \phi}{\partial T} \quad (4.82)$$

Mas,

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = \frac{\partial \phi}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (4.83)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial \phi}{\partial \beta} \quad (4.84)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial T} &= -\frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{\beta^2} \ln \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} - \frac{1}{\beta} \frac{1}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} [-\beta(E_j - \mu N_j)] \right] \\ \frac{\partial \phi}{\partial T} &= -\frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{\beta^2} \ln \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} - \frac{1}{\beta} \frac{\sum_j -\beta(E_j - \mu N_j) e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\Xi} \right] \end{aligned} \quad (4.85)$$

Mas, de acordo com a equação (4.79) podemos escrever:

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{\beta^2} \ln \sum_j e^{\ln(\Xi P_j)} - \frac{1}{\beta} \frac{\sum_j \frac{1}{\beta} \ln(\Xi P_j) e^{\ln(\Xi P_j)}}{\Xi} \right] \quad (4.86)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{\beta^2} \ln \sum_j \Xi P_j - \frac{1}{\beta^2} \frac{\sum_j \ln \Xi P_j (\Xi P_j)}{\Xi} \right] \quad (4.87)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[k^2 T^2 \ln \sum_j \Xi P_j - \Xi k^2 T^2 \frac{\sum_j P_j (\ln \Xi + \ln P_j)}{\Xi} \right] \quad (4.88)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[k^2 T^2 \ln \sum_j \Xi P_j - k^2 T^2 \sum_j P_j \ln \Xi - k^2 T^2 \sum_j P_j \ln P_j \right] \quad (4.89)$$

$$(4.90)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = -k \ln \sum_j \Xi P_j + k \sum_j P_j \ln \Xi + k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.91)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = -k \ln \Xi \sum_j P_j + k \ln \Xi \sum_j P_j + k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.92)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.93)$$

Diante desse resultado, podemos escrever a expressão para a entropia,

$$S = -k \sum_j P_j \ln P_j \quad (4.94)$$

Assim, mostramos que no ensemble grande canônico, a entropia também pode ser dada através da expressão obtida na teoria da informação, a entropia de Shannon.

4.2 Dedução alternativa dos ensemble através da entropia de Shannon

Utilizando a entropia de Shannon, vamos fazer a dedução de cada um dos ensembles, mostrando que as expressões para a probabilidade será a mesma que foi determinada na mecânica estatística.

4.2.1 Ensemble Microcanônico

Vamos considerar inicialmente a expressão obtida por Shannon para a entropia,

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (4.95)$$

Mas, sabemos que no ensembles microcanônico as grandezas U, V, N são dadas. Daí, pretendemos encontrar o valor da probabilidade P_i que maximiza a entropia, que por sua vez apresenta uma única restrição,

$$\sum_i P_i = 1 \quad (4.96)$$

Assim, usando a definição de multiplicador de Lagrange, obtemos a seguinte função lagrangeana,

$$f(\{P_i\}, \lambda) = -k \sum_i P_i \ln P_i - \lambda \left(\sum_i P_i - 1 \right) \quad (4.97)$$

A solução da langrangeana será dada por:

$$\frac{\partial f}{\partial P_j} = -k \left(\ln P_j + P_j \frac{1}{P_j} \right) - \lambda = 0 \quad (4.98)$$

$$\frac{\partial f}{\partial P_j} = -k \ln P_j - k - \lambda = 0 \quad (4.99)$$

Assim, vamos obter a equação:

$$-k \ln P_j - k - \lambda = 0 \quad (4.100)$$

$$-k \ln P_j = k + \lambda \quad (4.101)$$

$$\ln P_j = \frac{-(k + \lambda)}{k} \quad (4.102)$$

Aplicando a função exponencial, temos:

$$P_j = e^{\frac{-(k + \lambda)}{k}} \quad (4.103)$$

Vamos então, levar em consideração a restrição $\sum_j P_j = 1$, de modo que vamos obter:

$$\sum_j e^{\frac{-(k + \lambda)}{k}} = 1 \quad (4.104)$$

Mas, perceba que o termo é constante, assim podemos escrever:

$$\sum_j C = 1 \quad (4.105)$$

$$C \sum_j 1 = 1 \quad (4.106)$$

$$C \Omega = 1 \quad (4.107)$$

$$C = \frac{1}{\Omega} \quad (4.108)$$

Mas, percebam ainda que $C = P_j$, de modo que poderemos escrever a probabilidade para o ensemble microcanônico da seguinte maneira,

$$P_j = \frac{1}{\Omega} \quad (4.109)$$

Percebam que a equação é idêntica a expressão da probabilidade obtida na mecânica estatística, através dela poderemos obter outras características do ensemble microcanônico.

4.2.2 Ensemble Canônico

Vamos considerar a entropia de Shannon,

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (4.110)$$

No ensemble canônico, são dadas as grandezas T, V, N , mas a energia interna U deve ser obtida. Daí, vamos obter o valor da probabilidade P_i afim de maximizar a entropia, mas, nesse caso, teremos duas restrições,

$$\sum_i P_i = 1 \quad \text{e} \quad \sum_i P_i E_i = U \quad (4.111)$$

Assim, usando o multiplicador de Lagrange, obtemos a seguinte função lagrangeana,

$$f(\{P_i\}, \lambda_1, \lambda_2) = -k \sum_i P_i \ln P_i - \lambda_1 \left(\sum_i P_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_i P_i E_i - U \right) \quad (4.112)$$

A solução para essa função é:

$$\frac{\partial f}{\partial P_j} = -k \ln P_j - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0 \quad (4.113)$$

Assim, obtemos:

$$-k \ln P_j - k - \lambda_1 - \lambda_2 = 0 \quad (4.114)$$

$$-k \ln P_j = k + \lambda_1 + \lambda_2 \quad (4.115)$$

$$\ln P_j = -\frac{1}{k}(k + \lambda_1 + \lambda_2) \quad (4.116)$$

Aplicando a função exponencial, obtemos:

$$P_j = e^{-\frac{1}{k}(k + \lambda_1 + \lambda_2 E_j)} \quad (4.117)$$

Daí, vamos considerar a restrição $\sum_j P_j = 1$, logo:

$$\sum_j e^{-\frac{1}{k}(k + \lambda_1 + \lambda_2 E_j)} = 1 \quad (4.118)$$

$$\sum_j e^{-\frac{1}{k}((k + \lambda_1) + \lambda_2 E_j)} = 1 \quad (4.119)$$

$$e^{-\frac{1}{k}((k + \lambda_1))} \sum_j e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j)} = 1 \quad (4.120)$$

$$e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j)} = \frac{1}{\sum_j e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j)}} \quad (4.121)$$

Mas, vamos considerar ainda que,

$$P_j = e^{-\frac{1}{k}(k + \lambda_1)} e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j)} \quad (4.122)$$

Assim, da equação (4.121), temos:

$$P_j = \frac{e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j)}}{\sum_j e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j)}} \quad (4.123)$$

Temos que determinar agora o valor de λ_2 , para isso, consideremos $S = f$, de modo que:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \lambda_2 \quad (4.124)$$

Mas, sabemos ainda que $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$, isso nos diz que $\lambda_2 = \frac{1}{T}$. Daí, obtemos o valor para a probabilidade.

$$P_j = \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_j}}{\sum_j e^{-\frac{1}{kT}E_j}} \quad (4.125)$$

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (4.126)$$

Daí, sendo a função de partição $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$, podemos escrever ainda,

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \quad (4.127)$$

Percebam que a equação é idêntica a expressão da probabilidade obtida na mecânica estatística, através dela poderemos obter outras características do ensemble canônico.

4.2.3 Ensemble das Pressões

Considere a entropia de Shannon

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (4.128)$$

No ensemble das pressões, as grandezas T, P, N são dadas, já a energia interna U e o volume V devem ser obtidos. Vamos, obter o valor para a probabilidade P_i afim de maximizar a entropia, mas, agora, teremos três restrições,

$$\sum_i P_i = 1, \quad \sum_i E_i P_i = U \quad \text{e} \quad \sum_i V_i P_i = V \quad (4.129)$$

De modo que nossa função lagrangeana é:

$$f = -k \sum_i P_i \ln P_i - \lambda_1 \left(\sum_i P_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_i E_i P_i - U \right) - \lambda_3 \left(\sum_i V_i P_i - V \right)$$

A solução para a lagrangeana é:

$$\frac{\partial f}{\partial P_j} = -k \ln P_j - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_j - \lambda_3 V_j = 0 \quad (4.130)$$

Assim,

$$-k \ln P_j - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_j - \lambda_3 V_j = 0 \quad (4.131)$$

$$-k \ln P_j = k + \lambda_1 + \lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j \quad (4.132)$$

$$\ln P_j = -\frac{1}{k}(k + \lambda_1 + \lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j) \quad (4.133)$$

Aplicando a função exponencial, teremos:

$$P_j = e^{-\frac{1}{k}(k + \lambda_1 + \lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j)} \quad (4.134)$$

Vamos considerar a restrição $\sum_j P_j = 1$,

$$\sum_j e^{-\frac{1}{k}(k + \lambda_1 + \lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j)} = 1 \quad (4.135)$$

$$\sum_j e^{-\frac{1}{k}(k + \lambda_1)} e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j)} = 1 \quad (4.136)$$

$$e^{-\frac{1}{k}(k + \lambda_1)} \sum_j e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j)} = 1 \quad (4.137)$$

$$e^{-\frac{1}{k}(k + \lambda_1)} = \frac{1}{\sum_j e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j)}} \quad (4.138)$$

Mas,

$$P_j = e^{-\frac{1}{k}(k + \lambda_1)} e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j)} \quad (4.139)$$

Logo,

$$P_j = \frac{e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j)}}{\sum_j e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j + \lambda_3 V_j)}} \quad (4.140)$$

Precisamos agora, obter os valores de λ_2 e λ_3 , para isso, vamos considerar $S = f$, de modo que:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \lambda_2 \quad \text{e} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \lambda_3 \quad (4.141)$$

Mas, como,

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \text{e} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} \quad (4.142)$$

Assim, teremos:

$$\lambda_2 = \frac{1}{T} \quad \text{e} \quad \lambda_3 = \frac{p}{T} \quad (4.143)$$

De modo que a equação (4.140) ficará:

$$P_j = \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_j - \frac{p}{kT}V_j}}{\sum_j e^{-\frac{1}{kT}E_j - \frac{p}{kT}V_j}} \quad (4.144)$$

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j + pV_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j + pV_j)}} \quad (4.145)$$

Mas, se considerarmos ainda a função de partição $Y = \sum_j e^{-\beta(E_j + pV_j)}$, teremos:

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j + pV_j)}}{Y} \quad (4.146)$$

Percebam que a equação é idêntica a expressão da probabilidade obtida na mecânica estatística, através dela poderemos obter outras características do ensemble das pressões.

4.2.4 Ensemble Grande Canônico

Consideremos inicialmente a entropia de Shannon,

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (4.147)$$

No ensemble grande canônico, as grandezas $T, V < \mu$ são dadas, enquanto a energia interna U e o número de partículas N , devem ser obtidos. A ideia é determinar o valor da probabilidade P_i afim de maximizar a entropia, nesse caso, teremos as seguinte restrições:

$$\sum_i P_i = 1, \quad \sum_i E_i P_i = U \quad \text{e} \quad \sum_i N_i P_i = N \quad (4.148)$$

Nossa função lagrangeana ficará,

$$f = -k \sum_i P_i \ln P_i - \lambda_1 \left(\sum_i P_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_j E_j P_j - U \right) - \lambda_3 \left(\sum_i N_i P_i - N \right)$$

A solução da lagrangeana é:

$$\frac{\partial f}{\partial P_j} = -k \ln P_j - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_j - \lambda_3 N_j = 0 \quad (4.149)$$

Assim,

$$-k \ln P_j - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_j - \lambda_3 N_j = 0 \quad (4.150)$$

$$-k \ln P_j = k + \lambda_1 + \lambda_2 E_j + \lambda_3 N_j \quad (4.151)$$

$$\ln P_j = -\frac{1}{k} (k + \lambda_1 + \lambda_2 E_j + \lambda_3 N_j) \quad (4.152)$$

Aplicando a função exponencial, teremos:

$$P_j = e^{-\frac{1}{k} (k + \lambda_1 + \lambda_2 E_j + \lambda_3 N_j)} \quad (4.153)$$

Daí, vamos considerar a restrição $\sum_j P_j = 1$ obtemos então:

$$\sum_i e^{-\frac{1}{k}(k+\lambda_1+\lambda_2 E_j+\lambda_3 N_j)} = 1 \quad (4.154)$$

$$\sum_i e^{-\frac{1}{k}(k+\lambda_1)} e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j+\lambda_3 N_j)} = 1 \quad (4.155)$$

$$e^{-\frac{1}{k}(k+\lambda_1)} \sum_i e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j+\lambda_3 N_j)} = 1 \quad (4.156)$$

$$e^{-\frac{1}{k}(k+\lambda_1)} = \frac{1}{\sum_i e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j+\lambda_3 N_j)}} \quad (4.157)$$

Mas,

$$P_j = e^{-\frac{1}{k}(k+\lambda_1)} e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j+\lambda_3 N_j)} \quad (4.158)$$

Assim, teremos:

$$P_j = \frac{e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j+\lambda_3 N_j)}}{\sum_i e^{-\frac{1}{k}(\lambda_2 E_j+\lambda_3 N_j)}} \quad (4.159)$$

Precisamos agora saber os valores de λ_2 e λ_3 , para isso, vamos considerar $S = f$, de modo que:

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \lambda_3 \quad \text{e} \quad \frac{\partial S}{\partial U} = \lambda_2 \quad (4.160)$$

Mas, como $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$ e $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$, obtemos:

$$\lambda_3 = -\frac{\mu}{T} \quad \text{e} \quad \lambda_2 = \frac{1}{T} \quad (4.161)$$

Assim, a expressão (4.159) será escrita como:

$$P_j = \frac{e^{(-\frac{1}{kT}E_j + \frac{1}{kT}\mu N_j)}}{\sum_j e^{(-\frac{1}{kT}E_j + \frac{1}{kT}\mu N_j)}} \quad (4.162)$$

$$P_j = \frac{e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}}{\sum_j e^{(-\beta E_j + \beta \mu N_j)}} \quad (4.163)$$

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} \quad (4.164)$$

Considerando que a grande função de partição é $\Xi = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$, obtemos:

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\Xi} \quad (4.165)$$

Percebam que a equação é idêntica a expressão da probabilidade obtida na mecânica estatística, através dela poderemos obter outras características do ensemble grande canônico.

Apêndice A

Primeiro Princípio da Termodinâmica

Uma das maneiras de enunciar o primeiro princípio da termodinâmica está associada a variação de trabalho numa transformação adiabática, podemos dizer que o trabalho necessário para um sistema passar de um estado inicial para um estado final é o mesmo independente do caminho. Assim podemos dizer que o trabalho necessário para que o sistema vá de um estado inicial a um estado final num processo adiabático depende apenas desses estados.

Dessa maneira, como o trabalho independe do caminho, em decorrência do enunciado, teremos uma função de estado de um sistema termodinâmico, a energia interna U , sua variação entre os estados iniciais e finais, U_i e U_f vai depender do trabalho necessário para que o sistema passe do estado inicial i para o estado final f , ou seja,

$$\Delta U = U_f - U_i = -W_{i \rightarrow f} \quad (\text{A.1})$$

Para um processo adiabático.

O sinal negativo está associado a realização do trabalho quando a variação da energia interna é maior do que zero $\Delta U > 0$, que nesse caso é sobre o sistema, logo $W_{i \rightarrow f} < 0$.

Estamos tratando de uma variável de estado, a energia interna, ela é definida por pares de variáveis no caso de um fluido homogêneo é definida por (P, V, T) , ou seja,

$$U = U(P, V); U = U(P, T); U = U(V, T) \quad (\text{A.2})$$

Calor

Agora, ao invés de fazer o sistema se expandir ou comprimir através de um processo adiabático, vamos fazer isso através de um processo isotérmico, ou seja, a expansão ou compressão que o sistema vai sofrer será devido ao fornecimento ou retirada de calor do mesmo. Do primeiro princípio da termodinâmica, temos que a contribuição a ΔU não se dá por causa do trabalho fornecido ao sistema e sim devido ao calor recebido ou cedido pelo mesmo, assim, obtemos:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W_{i \rightarrow f} \quad (\text{A.3})$$

Essa equação representa Q sendo fornecido ao sistema, resultando assim em seu valor positivo.

Esta equação é a forma geral do primeiro princípio da termodinâmica.

Calor num processo reversível

Num processo reversível, a troca de calor entre o sistema e o reservatório térmico é infinitesimal, de modo que a temperatura do reservatório não é afetada pela troca, sendo assim, o processo pode ser revertido, basta inverter a ordem da operação. Num processo reversível o trabalho $W_{i \rightarrow f}$ vai depender do caminho, assim como Q , apenas a variação de energia ΔU não dependerá.

Assim o trabalho e a transferência de calor devem ser representados por uma diferencial inexata $d'W$ e $d'Q$. Devemos levar em consideração que a transferência de calor é infinitesimal.

Daí, a formulação infinitesimal do primeiro princípio da termodinâmica será,

$$dU = d'Q - d'W \quad (\text{A.4})$$

Apêndice B

Potenciais termodinâmicos e Relações de Maxwell

B.1 Potenciais termodinâmicos

Representação da energia

Vamos considerar um fluido isotópico confinado num recipiente, várias grandezas como pressão, volume, temperatura, energia interna e entropia estão envolvidas. Essas grandezas não são todas independentes (OLIVEIRA, 2005). Para determinar qual dessas grandezas são independentes, vamos considerar a equação:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{B.1})$$

Daí, vemos que a energia interna U será dependente das grandezas independentes S , V e N , escreveremos então $U(S, V, N)$, essa equação nos permite obter a pressão, a temperatura e o potencial químico também como funções de S , V e N , através das relações:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N} \quad (\text{B.2})$$

Essas equações são conhecidas como equações de estado na representação da energia.

Representação da Entropia

A relação fundamental na representação da entropia é obtida ao invertemos a relação $U(S, V, N)$ para S , de modo que teremos uma função das variáveis independentes U , V e N , ou seja, $S(U, V, N)$. De acordo com a equação (B.1), teremos:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{B.3})$$

$$TdS = du + pdV - \mu dN \quad (\text{B.4})$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (\text{B.5})$$

Dessa equação, obtemos as seguintes equações de estado na representação da entropia:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} \quad (\text{B.6})$$

Através do uso da transformação de Legendre podemos determinar os potenciais termodinâmicos, ou seja, vamos determinar variações equivalente da relação fundamental (B.1).

Energia livre de Helmholtz

Nesse potencial vamos fazer a mudança $(S, V, N) \rightarrow (T, V, N)$. Essa nova configuração denominada energia livre de Helmholtz é definida pela transformação de Legendre:

$$F(T) = \min_S \{U(S) - TS\} \quad (\text{B.7})$$

De modo que vamos obter:

$$F(T) = U(S) - TS \quad (\text{B.8})$$

Daí, podemos perceber que $F'(T) = -S$, portanto se $T(S) = \frac{\partial U}{\partial S}$, então $S(T) =$

$-\frac{\partial F}{\partial T}$ essas expressões formam um par de funções inversas (OLIVEIRA, 2005).

A partir das expressões (B.1) e (B.8) vamos obter:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (\text{B.9})$$

Dessa expressão, obtemos:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (\text{B.10})$$

Essas expressões são denominadas equações de estado.

Entalpia

Esse potencial é correspondente à mudança de variável $(S, V, N) \rightarrow (S, p, N)$. Essa nova configuração será denominada entalpia e é definida pela seguinte transformação de Legendre:

$$Hp = \min_V \{U(V) + pV\} \quad (\text{B.11})$$

De modo que obtemos:

$$H(p) = U(V) + pV \quad (\text{B.12})$$

Perceba que $H'(p) = V$, portanto se $p(V) = -\frac{\partial U}{\partial V}$ e $V(p) = \frac{\partial H}{\partial p}$ dizemos que elas são funções inversas.

A partir da relação entre (B.1) e (B.12) vamos obter:

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (\text{B.13})$$

Dessa expressão, obtemos:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (\text{B.14})$$

Essas expressões são denominadas equações de estado.

Energia livre de Gibbs

Esse potencial será definido a partir da energia livre de Helmholtz e, é correspondente à mudança de variável, $(T, p, N) \rightarrow (T, V, N)$, daí, vamos considerar a seguinte transformação de Legendre:

$$G(p) = \min_V \{F(V) + pV\} \quad (\text{B.15})$$

De modo que vamos obter:

$$G(p) = F(V) + pV \quad (\text{B.16})$$

Assim, se $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$ e $V = \frac{\partial G}{\partial p}$, dizemos que as relações são funções inversas. A partir das equações (B.9) e (B.16), vamos obter:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (\text{B.17})$$

Daí, obtemos:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,V} \quad (\text{B.18})$$

Essas relações são denominadas equações de estado.

Grande potencial termodinâmico

Esse potencial será obtido através de uma transformação que envolve o número de moles, ou seja, será correspondente à mudança de variável $(T, V, N) \rightarrow (T, V, \mu)$, considerando a transformação de Legendre, a partir da energia livre de Helmholtz,

$$\Phi(\mu) = \min_N \{F(N) - \mu N\} \quad (\text{B.19})$$

De modo que obtemos:

$$\Phi(\mu) = F(N) - \mu N \quad (\text{B.20})$$

Perceba que se $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$ e $N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$ dizemos que essas relações são funções inversas.

De acordo com as equações (B.9) e (B.20), teremos:

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (\text{B.21})$$

De onde obtemos:

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{V,\mu}, \quad = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (\text{B.22})$$

Essas expressões são denominadas equações de estado.

B.2 As relações de Maxwell

Antes de iniciarmos as discussões sobre as relações de Maxwell, vamos falar sobre o teorema de Euler para as diferenciais exatas.

Seja uma diferencial expressa na forma:

$$df = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (\text{B.23})$$

O teorema nos diz que para essa diferencial ser exata, é preciso existir uma função $f(x, y)$ tal que:

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \quad (\text{B.24})$$

Mas, percebam ainda que:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right), \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \quad (\text{B.25})$$

Assim, para uma diferencial exata, teremos:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (\text{B.26})$$

Vamos então obter as relações de Maxwell. Para isso, vamos levar em conta inicialmente a forma diferencial para a conservação de energia dependente de S e V , ou seja, $U(S, V)$,

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{B.27})$$

As equações de estado obtidas através dessa expressão são:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (\text{B.28})$$

Assim, teremos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right), \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right) \quad (\text{B.29})$$

Como estamos lidando com uma diferencial exata, teremos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (\text{B.30})$$

Vamos considerar agora a forma diferencial para a energia livre de Helmholtz,

$$dF = -SdT - pdV \quad (\text{B.31})$$

Dessa expressão, temos as equações de estado,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) \quad (\text{B.32})$$

De modo que teremos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(- \frac{\partial F}{\partial T} \right), \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\partial F}{\partial V} \right) \quad (\text{B.33})$$

Pelo teorema de Euler, teremos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (\text{B.34})$$

Vamos considerar a forma diferencial para a entalpia:

$$dH = TdS + Vdp \quad (\text{B.35})$$

Dessa expressão temos as seguintes equações de estado,

$$T = \frac{\partial H}{\partial S}, \quad V = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (\text{B.36})$$

de modo que teremos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right), \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) \quad (\text{B.37})$$

Pelo teorema de Euler,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (\text{B.38})$$

Vamos considerar agora a forma diferencial para a energia livre de Gibbs.

$$dG = -SdT + Vdp \quad (\text{B.39})$$

Dessa expressão, obtemos as equações de estado,

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p} \quad (\text{B.40})$$

de modo que podemos escrever:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right), \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) \quad (\text{B.41})$$

Pelo teorema de Euler, teremos:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{B.42})$$

Assim, obtemos as relações de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (\text{B.43})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{B.44})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (\text{B.45})$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{B.46})$$

Apêndice C

Terceiro Princípio da Termodinâmica

O terceiro princípio da termodinâmica estuda o comportamento de um sistema a temperaturas muito próximas do zero absoluto. Segundo o postulado de Nernst¹ quando a temperatura de um sistema se aproxima desse valor, a entropia do mesmo vai se aproximando de uma constante. Posteriormente, um outro postulado lançado por Planck², que ficou conhecido por princípio de Nernst-Planck³, mostra que o valor dessa constante será o mesmo para todas as substâncias e atribui a ele o valor zero. Assim, podemos afirmar que quando $T \rightarrow 0^+$ a entropia do sistema $S \rightarrow 0$, esse resultado é coerente com a relação apresentada por Boltzmann para a entropia,

$$S = k \ln \Omega \quad (\text{C.1})$$

Uma vez que na mecânica quântica existe um teorema não comprovado, que afirma que no estado fundamental de qualquer sistema existe uma ordem completa, isso por que nesse estado qualquer sistema é não-degenerado (ADKINS, 1983). Assim, como no estado fundamental $\Omega = 1$, vamos obter também $S = 0$.

O terceiro princípio gerou algumas consequências, vejamos agora algumas delas.

¹Walther Hermann Nernst (1864 - 1941) foi um físico-químico alemão, ficou conhecido por seus trabalhos na eletroquímica, termodinâmica, química e fotoquímica. Mas, seu trabalho mais importante foi o "teorema de calor", que deu origem a terceira lei da termodinâmica, este trabalho lhe rendeu o prêmio Nobel de química de 1920

²Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 - 1947) foi um físico alemão conhecido pelos seus trabalhos na mecânica quântica, área que lhe rendeu o prêmio Nobel da física no ano de 1918. Deu contribuições também para a termodinâmica.

³O postulado tem esse nome pelo fato de ter sido baseado no postulado de Nernst.

⁴Por conveniência, sempre que usarmos essa relação estaremos tratando da escala absoluta de Kelvin.

C.1 Consequências físicas elementares da terceira lei

Uma das consequências mais importantes do terceiro princípio está relacionado com as capacidades térmicas. Quando a temperatura de um sistema tende para o zero absoluto, as capacidades térmicas também compartilham do mesmo resultado. Vamos escrever a capacidade térmica como,

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \quad (\text{C.2})$$

Essa equação pode ainda se escrita como:

$$C_X = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_X \quad (\text{C.3})$$

Perceba que se a temperatura se aproxima do zero absoluto $T \rightarrow 0$, $\ln T \rightarrow -\infty$ e $S \rightarrow 0$ assim, a derivada também tende a zero. Podemos obter esse mesmo resultado se considerarmos a variação da entropia,

$$\Delta S = \int_T^0 \frac{C}{T} dT \quad (\text{C.4})$$

Mas, sabemos que a variação da entropia tem valor finito, e para que essa integral tenha valor finito é necessário que C se anule quando $T \rightarrow 0$. Esse resultado nos mostra que não é possível construir uma definição clássica da terceira lei, uma vez que para capacidades térmicas clássicas não haveria variação com a temperatura (ADKINS, 1983).

Podemos usar as leis de Maxwell para estender essas consequências a outros parâmetros, por exemplo se considerarmos um sistema sujeito a um trabalho por pressão hidrostática, teremos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{C.5})$$

Vamos considerar que a expansividade cúbica isobárica⁵ é dada pela equação,

⁵O coeficiente de expansão volumétrica indica a variação de volume provocada pela variação da temperatura enquanto a pressão permanece constante

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{C.6})$$

De modo que vamos obter:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -V\beta_p \quad (\text{C.7})$$

Mas, nas condições impostas pelo terceiro princípio, teremos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (\text{C.8})$$

E, como o volume não pode ser nulo, só nos resta afirmar que a expansividade cúbica vai tender a zero, ou seja,

$$\beta_p \rightarrow 0 \quad (\text{C.9})$$

Outra grandeza que também terá consequências, é a tensão superficial⁶, vamos considerar a equação:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = -\frac{\partial \gamma}{\partial T} \quad (\text{C.10})$$

Mas, quanto a temperatura tende para o zero absoluto, de acordo com o terceiro princípio da termodinâmica, teremos:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = 0 \quad (\text{C.11})$$

Logo, teremos:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial T} \rightarrow 0 \quad (\text{C.12})$$

⁶A tensão superficial é um efeito físico que ocorre entre duas fases químicas, está relacionado com as forças de coesão entre moléculas.

Esse resultado mostra que a temperaturas próximas ao zero absoluto, a tensão superficial é constante. Exemplos desse resultado são as substâncias ${}^4\text{He}$ e ${}^3\text{He}$, elas permanecem no estado líquido mesmo que a temperatura tenda para zero absoluto.

Consideremos agora uma substância paramagnética, das quais temos a seguinte relação,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \frac{VB}{\mu_0} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T}\right)_B \quad (\text{C.13})$$

De acordo com a terceira lei, $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = 0$, mas, perceba que o termo $\frac{VB}{\mu_0}$ é constante, de modo que para a relação ser satisfeita é necessário que:

$$\left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T}\right)_B \rightarrow 0 \quad (\text{C.14})$$

Esse resultado é interessante, se considerarmos a lei de Curie,⁷ veremos que a mesma estabelece uma dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura mas, o resultado obtido nos mostra que quando a temperatura tende ao zero absoluto essa dependência não existirá.

C.2 Intangibilidade do zero absoluto

A partir de estudos da terceira lei, foi previsto que é impossível reduzir a temperatura de um sistema, através de um número finito de processos, até o zero absoluto (ADKINS, 1983).

Consideremos um sistema, o qual estamos tentando resfriar usando um parâmetro X , esse parâmetro pode ser um campo aplicado, caso estejamos tratando de uma desmagnetização adiabática. Vamos supor que X esteja variando entre X_1 e X_2 , fazendo o sistema se resfriar de uma temperatura T_1 para T_2 , de modo, que usando a definição de variação da entropia do segundo princípio, teremos:

⁷Pierre Curie (1859 - 1906) foi um físico francês, ficou mais conhecido por ter ganhado o prêmio Nobel de Física no ano de 1903, juntamente com sua mulher Marie Curie, pelos estudos sobre fenômenos radioativos. Ficou conhecido também pelos seus estudos sobre o ferromagnetismo, paramagnetismo e diamagnetismos, lançou a lei de Curie que mostra os efeitos da temperatura sobre substâncias paramagnéticas.

$$S(T_1, X_1) = S(0, X_1) + \int_0^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_1} dT \quad (\text{C.15})$$

e

$$S(T_2, X_2) = S(0, X_2) + \int_0^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_2} dT \quad (\text{C.16})$$

Vamos considerar esse processo de resfriamento sendo reversível, sendo assim, a variação da entropia entre os parâmetros é nula, podemos escrever então:

$$S(0, X_1) + \int_0^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_1} dT = S(0, X_2) + \int_0^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_2} dT \quad (\text{C.17})$$

Mas, pela terceira lei da termodinâmica, temos:

$$S(0, X_1) = S(0, X_2) = 0 \quad (\text{C.18})$$

- Considerando ainda a temperatura $T_2 = 0$, teremos:

$$\int_0^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_1} dT = 0 \quad (\text{C.19})$$

Porém, para todo $T > 0$ o integrando será positivo, de modo que não irá existir uma solução não nula em T_1 . Assim, teremos uma intangibilidade do zero absoluto, conforme é ilustrado no figura C.1.

Podemos ver que conforme a temperatura se aproxima do zero absoluto, a variação de temperatura conseguida através de um processo vai diminuindo. Desse modo, para que o zero absoluto seja atingido é necessário um número infinito de processos.

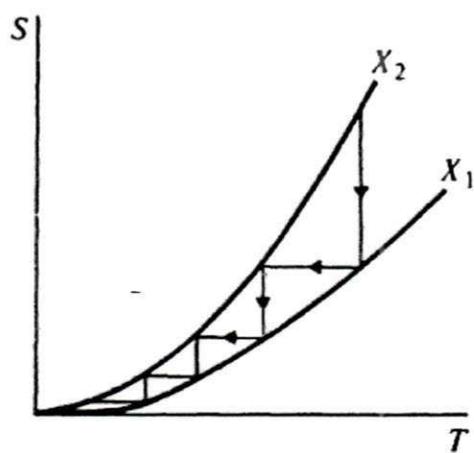


Figura C.1: Representação da diminuição de temperatura mostrando a intangibilidade do zero absoluto. Fonte: adaptada de (ADKINS, 1983).

Apêndice D

Gás ideal de N partículas monoatômicas e não-interagentes

Vamos considerar um gás ideal clássico de N partículas, com massa m , dentro de um volume V , com energia entre E e $E + \delta E$. Vale ressaltar que as partículas que o compõe são monoatômicas e não-interagentes. Assim, o hamiltoniano para esse sistema será:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m} \vec{P}_j^2 = E \quad (D.1)$$

As coordenadas $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ podem variar irrestritamente dentro de um volume V , ao mesmo tempo em que o momento está vinculado a energia total, ou seja, está entre E e $E + \delta E$. A energia, poderá ser escrita como:

$$E = E_1 + \dots + E_N \quad (D.2)$$

Podemos escrever ainda, como:

$$E = \frac{P_1^2}{2m} + \dots + \frac{P_N^2}{2m} \quad (D.3)$$

Vamos considerar a restrição imposta para o momento, de modo que vamos limitar suas coordenadas da seguinte maneira:

$$E \leq \frac{P_1^2}{2m} + \dots + \frac{P_N^2}{2m} \leq E + \delta E \quad (D.4)$$

$$2mE \leq P_1^2 + \dots + P_N^2 \leq 2m(E + \delta E) \quad (D.5)$$

O volume do espaço de fase acessível ao sistema, será dado por:

$$\Omega = \int \dots \int_V d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N \int \dots \int_{2mE \leq P_1^2 + \dots + P_N^2 \leq 2m(E + \delta E)} d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N \quad (D.6)$$

O primeiro termo que nos fornece as coordenadas, nos dará o produto de N vezes o volume, de modo que vamos obter:

$$\Omega = V^N \int \dots \int_{2mE \leq P_1^2 + \dots + P_N^2 \leq 2m(E + \delta E)} d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N \quad (D.7)$$

Para resolver essa integral, vamos considerar o hipervolume de uma hipercorôa de raio R e espessura δR ,

$$\Omega_n(R, \delta R) = C_n R^{n-1} \delta R \quad (D.8)$$

Em três dimensões, temos:

$$n = 3N \quad (D.9)$$

$$R = (2mE)^{\frac{1}{2}} \quad (D.10)$$

E a espessura δR é dada por:

$$\delta R = \frac{1}{2}(2mE)^{-\frac{1}{2}} 2m\delta E \quad (D.11)$$

$$\delta R = (2mE)^{-\frac{1}{2}} m\delta E \quad (D.12)$$

Desse modo, vamos obter:

$$\Omega_n = C_{3N} \left[(2mE)^{\frac{1}{2}} \right]^{3N-1} (2mE)^{-\frac{1}{2}} m \delta E \quad (\text{D.13})$$

$$\Omega_n = C_{3N} (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \frac{m}{\sqrt{2mE}} \delta E \quad (\text{D.14})$$

$$\Omega_n = C_{3N} (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \sqrt{\frac{m^2}{2mE}} \delta E \quad (\text{D.15})$$

$$\Omega_n = C_{3N} (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E \quad (\text{D.16})$$

$$\Omega_n = C_{3N} (2m)^{\frac{3N-1}{2}} E^{\frac{3N-1}{2}} \sqrt{\frac{m}{2}} \sqrt{\frac{1}{E}} \delta E \quad (\text{D.17})$$

$$\Omega_n = C_{3N} (2m)^{\frac{3N-1}{2}} E^{\frac{3N-1}{2}} \left(\frac{m}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (E)^{-\frac{1}{2}} \delta E \quad (\text{D.18})$$

$$\Omega_n = \left(\frac{m}{2}\right)^{\frac{1}{2}} C_{3N} (2m)^{\frac{3N-1}{2}} E^{\frac{3N-1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} \delta E \quad (\text{D.19})$$

$$\Omega_n = \left(\frac{m}{2}\right)^{\frac{1}{2}} C_{3N} (2m)^{\frac{3N-1}{2}} E^{\frac{3N-1}{2}-1} \delta E \quad (\text{D.20})$$

Mas, temos ainda que, $\Omega = \Omega_n V^N$, de modo que vamos obter:

$$\Omega = \left(\frac{m}{2}\right)^{\frac{1}{2}} C_{3N} (2m)^{\frac{3N-1}{2}} V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \delta E \quad (\text{D.21})$$

Essa equação nos fornece o número de estados ocupados por um gás.

Bibliografia

- ABRANTES, S. A. *Apontamentos da teoria da informação*. [S.l.], 2003.
- ADKINS, C. J. *Equilibrium Thermodynamics*. 4^a. ed. New York: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1983.
- BORGES, E. P. Irreversibilidade, desordem e incerteza: Três visões da generalização do conceito de entropia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 21, n. 4, Dezembro 1999.
- CRUZ, G. *Demônio de Maxwell / É possível transformar informação em energia?* 2013. Disponível em: <<http://cienciasetecnologia.com/demonio-de-maxwell/>>.
- FIGUEIREDO, M. A. T. *Elementos da Teoria da informação*. 1.5. ed. Lisboa, 2007.
- JAYNES, E. T. Information theory and statistical mechanics. *The Physical Review*, 1957.
- LIMA, B. N. B. et al. Entropia: Introdução à teoria matemática da (des)informação. *II Bienal da SBM*, 2014.
- MACIEL, S. G. Introdução à mecânica estatística quântica: Estudos sobre o operador densidade. p. 12, 2007.
- MATTOS, C.; HAMBURGER, A. I. História da ciência, interdisciplinaridade e ensino de física: O problema do demônio de maxwell. *Ciência e educação*, v. 10, n. 3, p. 477 – 490, 2004.
- NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica*. 4^a. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.
- OLIVEIRA, M. J. de. *Termodinâmica*. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- PRIGOGINE, I.; KONDEPUDI, D. *Termodinâmica: Dos Motores Térmicos às Estruturas Dissipativas*. Lisboa: Instituto Piaget, 1999.
- SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. São Paulo: edusp, 1999.
- SANTORO, A. Um pioneiro da física moderna e um dos criadores da mecânica estatística. *Revista Primus Vitam*, n. 3, 2011.
- SANTOS, Z. T. S. dos. *Ensino de Entropia: Um enfoque histórico e epistemológico*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- SCHULZ, D. *MÁQUINAS TÉRMICAS*. 2009. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/~dschulz/web/maquinas_termicas.htm>.
- SILVA, P. F. da. *O demônio de Maxwell*. 2008. Disponível em: <<http://dererummundi.blogspot.com.br/2008/01/o-demnio-de-maxwell.html>>.
- SIMÕES, V. M. A. *Entropia: Algumas pistas para a sua interpretação*. [S.l.], 1990.

PALAVRA, A.; CASTRO, C. N. (Ed.). *Termodinâmica, suas leis e história*. 1988. (II, 31).

STARIOLO, D. A. *Mecânica Estatística*. [S.l.], 2014.

TORIBIO, A. M. V. *História da Física*. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

VASCONCELOS, T. *História da Física*. 2^a. ed. [S.l.], 2010.