

3 - Termodinâmica estatística (Reif [1])

O postulado estatístico fundamental das probabilidades iguais a priori pode ser usado como base de toda a teoria de sistemas em equilíbrio. Além disso, a hipótese mencionada no capítulo 2 (e baseada na validade do teorema H) também faz uma afirmação sobre sistemas isolados que não estão em equilíbrio, dizendo que eles tendem a se aproximar de uma situação final de equilíbrio (caracterizada pela distribuição estatística uniforme sobre os estados acessíveis como exigido pelo postulado fundamental).

Vamos mostrar aqui como essas afirmações básicas levam a algumas conclusões muito gerais a respeito de todos os sistemas macroscópicos. Os resultados e relações importantes estabelecidos constituem a estrutura básica da disciplina “mecânica estatística de equilíbrio” ou, como é às vezes chamada, “termodinâmica estatística”. De fato, a maior parte destas notas trata de sistemas em equilíbrio e será portanto uma elaboração das idéias fundamentais desenvolvidas neste capítulo.

1 Condições de equilíbrio e vínculos

Considere um sistema isolado com energia especificada em um domínio estreito. Como usual, denotamos por Ω o número de estados acessíveis a este sistema. Pelo nosso postulado fundamental sabemos que, em equilíbrio, o sistema possui a mesma probabilidade de estar em qualquer um desses estados.

Vamos recordar brevemente o que entendemos por “estados acessíveis”. Existem em geral algumas condições especificadas que sabemos que o sistema satisfaz. Estas condições agem como vínculos que limitam o número de estados nos quais o sistema pode ser encontrado sem violar essas condições. Os estados acessíveis são então todos os estados consistentes com esses vínculos.

Os vínculos podem ser descritos de forma mais quantitativa especificando os valores de alguns parâmetros y_1, y_2, \dots, y_n que caracterizam o sistema em uma escala macroscópica. Esses parâmetros não são necessariamente *externos*. O número de estados acessíveis ao sistema depende então dos valores desses parâmetros, e podemos escrever a relação fundamental

$$\Omega = \Omega(y_1, \dots, y_n)$$

para o número de estados acessíveis ao sistema quando cada parâmetro denotado por α pertence ao domínio entre y_α e $y_\alpha + \delta\alpha$. Por exemplo, um parâmetro y_α pode denotar o volume ou a energia de algum subsistema. Vamos ver agora alguns exemplos concretos.

Exemplo 1 Consideremos o sistema mostrado na figura 1, como vimos no capítulo 2, em que uma caixa é dividida por uma partição em duas partes iguais, cada uma de volume V_i . A metade esquerda é preenchida com gás, enquanto a metade direita está vazia. A partição atua como um vínculo especificando que apenas aqueles estados do sistema para os quais as coordenadas de todas as moléculas estejam na metade esquerda, são acessíveis ao sistema. Em outras palavras, o volume V acessível ao gás é um parâmetro que tem o valor $V = V_i$.

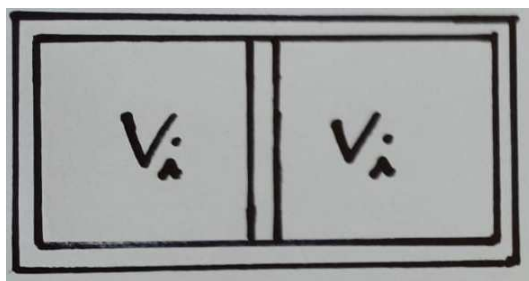


Fig. 1. Um sistema consistindo de um volume dividido por uma partição em duas partes iguais, cada uma de volume V_i . O lado esquerdo é ocupado por gás, o lado direito está vazio.

Exemplo 2 Considere um sistema $A^{(0)}$ consistindo de dois subsistemas A e A' separados por uma partição fixa termicamente isolante, como vimos no capítulo 2 (figura 2). A partição atua como um vínculo que especifica que nenhuma energia pode ser trocada entre A e A' . Portanto apenas aqueles estados de $A^{(0)}$ com a propriedade que a energia de A permanece constante em um certo valor especificado $E = E_i$ são acessíveis, enquanto os estados de A' permanecem constantes em algum outro valor especificado $E' = E'_i$.

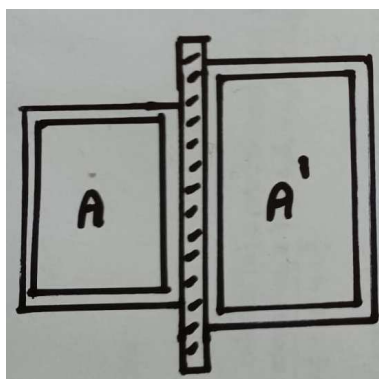


Fig. 2. Dois sistemas A e A' , cada um consistindo de gás em um volume fixo, separados por uma partição. Se a partição é adiabática, cada sistema pode permanecer independentemente em equilíbrio para qualquer valor da pressão média. Se a partição não é adiabática, as pressões dos gases em geral irão se alterar até atingirem valores mutuamente compatíveis com a situação final de

equilíbrio.

Exemplo 3 Consideremos o sistema da figura 3, como vimos no capítulo 2, onde um pistão termicamente isolante separa dois gases A e A' . Se o pistão é fixo em uma certa posição, então o pistão age como um vínculo especificando que apenas aqueles estados do sistema total para os quais as moléculas de A se encontram em um volume fixo V_i , enquanto as moléculas de A' se encontram em um volume fixo V'_i , são acessíveis.

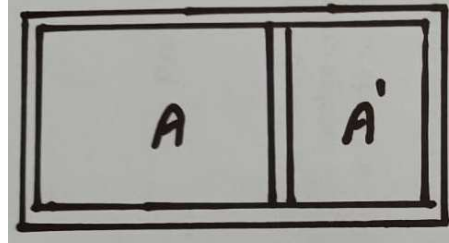


Fig. 3. Dois gases A e A' separados por um pistão.

Suponhamos que a situação inicial com os vínculos é uma de equilíbrio, onde o sistema isolado pode ser encontrado em qualquer um de seus Ω_i estados acessíveis com a mesma probabilidade. Imaginemos que agora alguns dos vínculos são removidos. Então todos os estados inicialmente acessíveis ao sistema ainda permanecem acessíveis; mas muitos mais estados adicionais se tornarão, em geral, também acessíveis. Uma remoção de vínculos pode então resultar apenas no aumento do número de estados acessíveis ao sistema, ou possivelmente em nenhuma alteração. Denotando o número final de estados acessíveis por Ω_f , podemos escrever

$$\Omega_f \geq \Omega_i. \quad (1)$$

Consideremos um ensemble representativo de sistemas semelhantes ao que estamos considerando, e suponhamos que, quando os vínculos são removidos, $\Omega_f > \Omega_i$. *Imediatamente* após os vínculos serem removidos, os sistemas no ensemble não estarão em nenhum dos estados dos quais eles eram previamente excluídos. Mas os sistemas ocupam agora apenas uma fração

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} \quad (2)$$

dos Ω_f estados agora acessíveis a eles. Esta *não* é uma situação de equilíbrio. De fato, nosso postulado fundamental afirma que na situação final de equilíbrio consistente com a ausência de vínculos, é igualmente provável que cada um dos Ω_f estados sejam ocupados pelos sistemas. Se $\Omega_f \gg \Omega_i$, a situação particular em que os sistemas estão distribuídos apenas sobre os Ω_i estados originais

torna-se assim bastante improvável; de forma mais precisa, sua probabilidade de ocorrência é dada por (2). De acordo com a hipótese discutida no final da seção 2.3, existe então uma tendência pronunciada para a situação mudar no tempo até que a situação final de equilíbrio muito mais provável seja atingida, onde os sistemas no ensemble estejam distribuídos igualmente sobre todos os Ω_f estados possíveis.

Vamos ilustrar essas afirmações com os exemplos mencionados anteriormente.

Exemplo 1 Suponhamos que a partição da figura 1 seja removida. Não existe mais qualquer vínculo impedindo uma molécula de ocupar a metade direita da caixa. É assim extremamente improvável que todas as moléculas permaneçam concentradas na metade esquerda. De fato, elas se movem até se distribuírem uniformemente sobre toda a caixa. Nesta situação final de equilíbrio cada molécula possui então a mesma probabilidade de ser encontrado em qualquer lugar dentro da caixa.

Suponhamos que esta situação final de equilíbrio na ausência da partição seja atingida. Qual é então a probabilidade P_i de encontrar uma situação em que todas as moléculas estejam novamente concentradas na metade esquerda da caixa? A probabilidade P_i de encontrar uma dada molécula na metade esquerda da caixa é $1/2$. Portanto a probabilidade P_i de encontrar simultaneamente todas as N moléculas na metade esquerda da caixa é obtida simplesmente multiplicando as respectivas probabilidades de cada molécula estar na metade esquerda, isto é,

$$P_i = \left(\frac{1}{2}\right)^N .$$

Quando N é da ordem do número de Avogadro, $N \approx 6 \times 10^{23}$, esta probabilidade é *fantasticamente* pequena,

$$P_i \approx 10^{-2 \times 10^{23}} .$$

Exemplo 2 Imaginemos que a partição na figura 2 torna-se termicamente condutora. Isto remove o vínculo inicial porque os sistemas A e A' estão agora livres para trocar energia entre si. O número de estados acessíveis ao sistema combinado $A^{(0)} = A + A'$ será, em geral, muito maior se A ajusta sua energia para algum novo valor (e A' correspondentemente ajusta sua energia de modo a manter a energia do sistema total isolado $A^{(0)}$ inalterada). Assim a situação final de equilíbrio mais provável é atingida quando esse ajuste ocorre em virtude da transferência de calor entre os dois sistemas.

Exemplo 3 Imaginemos que o pistão da figura 3 é solto, passando a se mover livremente. Então o número de estados acessíveis ao sistema combinado $A + A'$

é, em geral, muito aumentado se os volumes de A e A' adquirem novos valores significativamente diferentes dos valores originais. Então um estado final de equilíbrio muito mais provável para o sistema combinado $A + A'$ é atingido se o pistão se move de modo a levar os volumes de A e A' a estes novos valores. Como poderíamos esperar, e como será mostrado mais tarde, esta situação de equilíbrio final corresponde a pressões médias dos gases iguais, de modo que o pistão se encontra em equilíbrio mecânico.

Esta discussão pode ser feita em termos dos parâmetros relevantes y_1, \dots, y_n do sistema. Suponhamos que um vínculo é removido; por exemplo, um dos parâmetros (que chamamos simplesmente de y), que originalmente tem o valor $y = y_i$, é agora permitido variar. Como todos os estados acessíveis ao sistema são a priori igualmente prováveis, a distribuição de probabilidade de equilíbrio $P(y)$ de encontrar o sistema em um domínio entre y e $y + \delta y$ é proporcional ao número de estados acessíveis ao sistema quando o parâmetro se encontra neste domínio, isto é,

$$P(y) \sim \Omega(y). \quad (3)$$

Esta probabilidade implica na ocorrência de valores possíveis de y , o que é, em geral, extremamente diferente da situação original onde todos os sistemas no ensemble são caracterizados pelo valor $y = y_i$ (ver fig. 4). Na ausência de vínculos o valor $y = y_i$ do parâmetro representa, portanto, uma configuração muito improvável. Assim a situação tende a mudar com o tempo até que a distribuição uniforme de equilíbrio dos sistemas sobre os estados acessíveis é atingida, isto é, até que os vários valores de y ocorram com probabilidades dadas por (3). Usualmente $\Omega(y)$ tem um máximo muito pronunciado em algum valor \tilde{y} . Neste caso praticamente todos os sistemas na situação de equilíbrio final terão valores correspondentes à situação mais provável em que y é muito próximo de \tilde{y} . Portanto, se inicialmente $y_i \neq \tilde{y}_i$, o parâmetro y irá mudar de valor após o vínculo ser removido, até atingir valores próximos a \tilde{y} onde Ω é máximo. Esta discussão pode ser sumarizada pela seguinte afirmação:

Se alguns vínculos de um sistema isolado são removidos, os parâmetros do sistema tendem a se reajustar de modo que $\Omega(y_1, \dots, y_n)$ se aproxima de um máximo. Em símbolos,

$$\Omega(y_1, \dots, y_n) \rightarrow \text{maximum}. \quad (4)$$

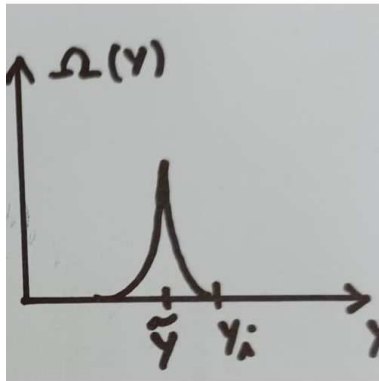


Fig. 4. Representação esquemática do número de estados $\Omega(y)$ acessíveis ao sistema como função do parâmetro y . O valor inicial desse parâmetro é denotado por y_i .

2 Processos reversíveis e irreversíveis

Suponhamos que a situação final de equilíbrio tenha sido alcançada, de modo que os sistemas no ensemble estejam distribuídos uniformemente sobre os Ω_f estados acessíveis finais. Se os vínculos são agora simplesmente restabelecidos, os sistemas no ensemble ocuparão estes Ω_f estados com a mesma probabilidade. Assim se $\Omega_f > \Omega_i$, simplesmente restabelecer os vínculo *não* restabelece a situação inicial. Uma vez que os sistemas estão distribuídos uniformemente sobre os Ω_f estados, simples impor ou restabelecer um vínculo não faz com que os sistemas se movam espontaneamente de alguns de seus estados possíveis para ocupar uma classe mais restrita de estados. A remoção de qualquer outro vínculo não melhora a situação; isto poderia apenas levar a uma situação onde mais estados se tornam acessíveis ao sistema, de modo que o sistema pode ser encontrado neles também.

Consideremos um sistema isolado (que não troca energia na forma de calor ou trabalho com nenhum outro sistema) e suponhamos que ocorre um processo no qual o sistema vai de uma certa situação inicial para uma certa situação final. Se a situação final é tal que a imposição ou a remoção de vínculos desse sistema *isolado* não pode restabelecer a situação inicial, então o processo é chamado “irreversível”. Por outro lado, se a imposição ou a remoção de vínculos *pode* restabelecer a situação inicial, então o processo é chamado “reversível”.

Em termos destas definições, a remoção original dos vínculos no caso em que $\Omega_f > \Omega_i$ pode ser chamada de um processo irreversível. Obviamente, é possível

encontrar o caso especial em que a remoção original dos vínculos não muda o número de estados acessíveis, de modo que $\Omega_f = \Omega_i$. Então o sistema, originalmente em equilíbrio e com a mesma probabilidade de estar em qualquer um de seus Ω_i estados, simplesmente permanecerá com a mesma distribuição de probabilidades iguais sobre esses estados. O equilíbrio do sistema é completamente preservado, de modo que este processo especial é reversível.

Vamos ilustrar essas afirmações novamente com os exemplos anteriores.

Exemplo 1 Uma vez que as moléculas estão em equilíbrio e uniformemente distribuídas pela caixa, apenas recolocar a partição não muda essencialmente a situação. As moléculas continuam distribuídas uniformemente pela caixa. A remoção original da partição constitui então um processo irreversível.

Isto *não* significa que a situação original deste sistema *nunca* possa ser restabelecida. Isso pode ocorrer, desde que o sistema *não* permaneça isolado, mas interaja com outros sistemas. Por exemplo, na situação presente podemos tomar um pistão, originalmente coincidente com a parede direita da caixa. Podemos usar agora algum equipamento externo A' (por exemplo, um corpo caindo) para mover o pistão para o centro da caixa, realizando assim trabalho sobre o gás para comprimi-lo novamente na metade esquerda, contra a pressão exercida pelo gás. O volume do gás foi agora restabelecido ao seu valor inicial V_i e a metade direita da caixa está vazia como antes. Mas a energia do gás é maior do que a original por causa do trabalho feito sobre ele durante a recompressão. Para restabelecermos a energia do gás ao seu valor original, devemos fazê-lo ceder calor, colocando-o em contato com um sistema conveniente A'' . O gás foi então restituído ao seu estado inicial, seu volume e sua energia sendo os mesmos da situação inicial.

Obviamente, o sistema *isolado* $A^{(0)}$ consistindo do gás e dos sistemas A' e A'' *não* foi restituído ao seu estado inicial, pois os sistemas A' e A'' mudaram durante o processo. O processo ainda é irreversível para o sistema completo $A^{(0)}$. De fato, ao soltarmos o peso para mover o pistão e ao eliminarmos o isolamento térmico para permitir troca de calor com A'' , removemos vínculos de $A^{(0)}$ e aumentamos o número de estados acessíveis a este sistema isolado.

Exemplo 2 Suponhamos que a interação térmica entre A e A' tenha ocorrido e que os sistemas estejam em equilíbrio. Simplesmente fazendo a partição novamente adiabática não muda as novas energias de A e A' . Não podemos restabelecer a situação original do sistema $A + A'$ fazendo calor fluir no sentido contrário à direção original da transferência espontânea de calor (a menos que introduzamos uma interação com sistemas externos convenientes). A transferência de calor original é então um processo irreversível.

Obviamente, um caso especial pode ocorrer quando as energias iniciais dos sistemas A e A' são tais que fazendo a partição condutora térmica *não* au-

menta o número de estados acessíveis para o sistema combinado $A + A'$. Então nenhuma troca de energia ocorre entre A e A' , e o processo é reversível.

Exemplo 3 Este é, em geral, um processo irreversível. Simplesmente fixando o pistão em sua nova posição, de modo que ele não se mova livremente, não restabelece os volumes iniciais dos gases.

A discussão desta seção pode ser resumida pela afirmação de que se alguns vínculos de um sistema isolado em equilíbrio são removidos, o número de estados acessíveis ao sistema pode apenas aumentar ou permanecer o mesmo, isto é, $\Omega_f > \Omega_i$.

Se $\Omega_f = \Omega_i$, então os sistemas no ensemble representativo já estão distribuídos com igual probabilidade sobre todos seus estados acessíveis. O sistema permanece, portanto, sempre em equilíbrio e o processo é *reversível*.

Se $\Omega_f > \Omega_i$, então a distribuição de sistemas sobre os estados possíveis do ensemble representativo é muito improvável. O sistema tende assim a mudar no tempo até que a situação de equilíbrio final mais provável da distribuição uniforme de sistemas sobre estados acessíveis é alcançada. O equilíbrio não prevalece em todos os estágios do processo e o processo é *irreversível*.

Observações sobre escalas de tempo significativas. Notemos que não fizemos nenhuma afirmação sobre a *velocidade* de um processo, isto é, sobre o tempo de relaxação τ necessário para um sistema atingir a situação final de equilíbrio. Uma resposta a esta questão só pode ser obtida por uma análise *detalhada* das interações entre as partículas, pois essas interações são responsáveis pelas mudanças do sistema com o tempo que resultam na obtenção do estado final de equilíbrio. A beleza dos argumentos de probabilidade gerais está precisamente no fato de que eles fornecem informação sobre situações de equilíbrio, *sem* a necessidade de se envolver nas dificuldades de uma análise detalhada das interações entre o número muito grande de partículas de um sistema.

Os argumentos gerais de probabilidade da mecânica estatística são então basicamente restritos à consideração de situações de equilíbrio que não mudam com o tempo. Esta limitação não é tão forte quanto parece à primeira vista. O parâmetro importante é de fato o tempo t_{exp} de interesse experimental comparado com os tempos de relaxação significativos τ do sistema em estudo. Existem três casos que podem surgir.

1. $\tau \ll t_{exp}$: Neste caso o sistema atinge o equilíbrio muito rapidamente, comparado com tempos de interesse experimental. Portanto argumentos de probabilidade sobre a situação de equilíbrio final são certamente aplicáveis.
2. $\tau \gg t_{exp}$: Este é o limite oposto onde o equilíbrio é atingido muito lentamente comparado com tempos experimentais. Assim a situação não é muito

diferente se imaginamos vínculos que impedem o sistema de alcançar o equilíbrio. Mas na presença desses vínculos o sistema estaria em equilíbrio, portanto novamente pode ser tratado por argumentos de probabilidade gerais.

Exemplo 1. Imaginemos que na figura 2 a partição possui condutividade térmica muito pequena, de modo que a quantidade de energia transferida entre A e A' durante um tempo t_{exp} de interesse experimental é muito pequeno. Então a situação será essencialmente a mesma se a partição for feita termicamente isolante. Neste caso tanto A quanto A' podem separadamente ser considerados em equilíbrio térmico e tratados correspondentemente.

Exemplo 2. Como um segundo exemplo, considere a situação da figura 5. Temos um gás contido em um cilindro fechado por um pistão móvel. Quando o pistão é empurrado para baixo e então solto, ele oscila com um período t_{osc} em torno de sua posição de equilíbrio. Existem dois tempos de relaxação significantes no problema. Se o pistão é deslocado abruptamente, leva um tempo τ_t até que o gás entre novamente em equilíbrio térmico com a plataforma onde se encontra o pistão, trocando calor com ela; também leva um tempo τ_{int} até que as moléculas do gás atinjam novamente o equilíbrio térmico interno, de modo que tenhamos novamente a distribuição uniforme sobre os estados acessíveis. Em geral, $\tau_{int} \ll \tau_t$. Se o tempo de interesse experimental (que aqui é o período de oscilação t_{osc}) é tal que

$$\tau_{int} \ll t_{osc} \ll \tau_t,$$

podemos tratar o problema com boa aproximação considerando o gás como estando sempre em equilíbrio interno, em um macroestado correspondendo à posição instantânea do pistão, e considerando as paredes do cilindro como sendo termicamente isolantes.

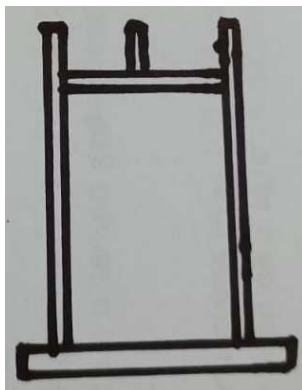


Fig. 5. Um gás contido em um cilindro com um pistão que é livre para oscilar. O gás está em contato térmico com a plataforma.

3. $\tau \approx t_{exp}$: Neste caso o tempo necessário para alcançar o equilíbrio é comparável com os tempos de importância experimental. A distribuição estatística do sistema sobre seus estados acessíveis não é uniforme e muda durante o tempo em consideração. Temos então um problema difícil que não pode ser reduzido a uma discussão de situações de equilíbrio.

3 Distribuição de energia entre sistemas em equilíbrio

Vamos discutir em grande detalhe a interação térmica entre dois sistemas macroscópicos A e A' . Denotamos as energias respectivas desses sistemas por E e E' . Por conveniência, imaginamos as escalas de energia subdivididas em intervalos pequenos iguais de magnitudes δE e $\delta E'$, respectivamente. Denotamos por $\Omega(E)$ o número de estados de A entre E e $E + \delta E$, e por $\Omega'(E')$ o número de estados de A' entre E' e $E' + \delta E'$.

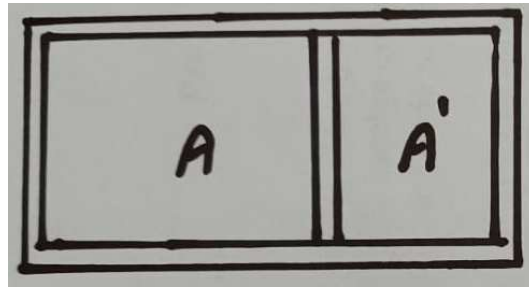


Fig. 6. Dois sistemas macroscópicos A e A' em interação térmica entre si.

Supomos que os sistemas não são termicamente isolados um do outro, de modo que podem trocar energia. Os parâmetros externos dos sistemas são supostos fixos, logo a transferência de energia é na forma de calor. O sistema combinado $A^{(0)} \equiv A + A'$ é isolado e sua energia total $E^{(0)}$ é portanto constante. A energia de cada sistema separadamente é, assim, não constante, pois pode trocar energia com o outro sistema. Supomos sempre que, quando falamos de contato térmico entre dois sistemas, que a interação entre os sistemas é fraca, de modo que suas energias são simplesmente aditivas. Podemos escrever portanto,

$$E + E' = E^{(0)} = \text{constante.} \quad (5)$$

Observação. O Hamiltoniano, ou energia, \mathcal{H} do sistema combinado pode ser sempre escrito na forma,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(A) + \mathcal{H}(A') + \mathcal{H}_{int},$$

em que $\mathcal{H}(A)$ depende apenas das variáveis descrevendo A , $\mathcal{H}(A')$ depende apenas das variáveis descrevendo A' , e o termo de interação \mathcal{H}_{int} depende das variáveis dos dois sistemas. O último termo \mathcal{H}_{int} não pode ser zero, pois senão os dois sistemas não interagem, e não haveria forma de trocarem energia e chegarem ao equilíbrio entre si. Mas a suposição de interação *fraca* é que \mathcal{H}_{int} , embora finito, é pequeno comparado com $\mathcal{H}(A)$ e $\mathcal{H}(A')$.

Supomos que os sistemas A e A' estão em equilíbrio um com o outro, e consideramos um ensemble representativo dos sistemas. Então a energia de A pode ter uma grande faixa de valores possíveis, mas esses valores não ocorrem de forma alguma com igual probabilidade. Supomos que A possui energia E , ou mais precisamente, uma energia entre E e $E + \delta E$. Então a energia correspondente de A' é dada por,

$$E' = E^{(0)} - E. \quad (6)$$

O número de estado acessíveis ao sistema inteiro $A^{(0)}$ pode então ser considerado como uma função de um único parâmetro, a energia E do sistema A . Denotamos por $\Omega^{(0)}(E)$ o número de estados acessíveis a $A^{(0)}$ quando A possui energia entre E e $E + \delta E$. Nosso postulado fundamental afirma que em equilíbrio $A^{(0)}$ deve ter a mesma probabilidade de estar em qualquer um de seus estados. Segue então que a probabilidade $P(E)$, de encontrar o sistema combinado em uma configuração em que A possui energia entre E e $E + \delta E$, é simplesmente proporcional ao número de estados $\Omega^{(0)}(E)$ acessíveis ao sistema total $A^{(0)}$ nessas circunstâncias. Em símbolos podemos escrever,

$$P(E) = C\Omega^{(0)}(E), \quad (7)$$

em que C é uma constante de proporcionalidade independente de E .

Mais explicitamente, essa probabilidade pode ser escrita como,

$$P(E) = \frac{\Omega^{(0)}(E)}{\Omega_{tot}^{(0)}},$$

em que $\Omega_{tot}^{(0)}$ denota o número total de estados acessíveis a $A^{(0)}$. Obviamente, $\Omega_{tot}^{(0)}$ pode ser obtida somando $\Omega^{(0)}(E)$ sobre todos os estados possíveis de energia E do sistema A . Da mesma forma, a constante C em (7) pode ser determinada pela condição de normalização,

$$\sum_E P(E) = 1,$$

isto é, somando $P(E)$ sobre todos os estados de energia possíveis de A devemos obter o resultado um. Portanto,

$$\sum_E P(E) = \sum_E \frac{\Omega^{(0)}(E)}{\Omega_{tot}^{(0)}} = \frac{1}{\Omega_{tot}^{(0)}} \sum_E \Omega^{(0)}(E) = 1,$$

e,

$$C^{-1} = \Omega_{tot}^{(0)} = \sum_E \Omega^{(0)}(E).$$

Mas quando A possui energia E ele pode estar em qualquer um dos seus $\Omega(E)$ estados possíveis. Ao mesmo tempo A' pode ter uma energia $E' = E^{(0)} - E$, de modo que ele pode estar em qualquer um dos seus $\Omega'(E') = \Omega'(E^{(0)} - E)$ estados possíveis. Como todo estado possível de A pode ser combinado com todo estado possível de A' , para obtermos um estado diferente do sistema total $A^{(0)}$, segue que o número de estados diferentes acessíveis a $A^{(0)}$ quando A possui energia E , é simplesmente dado pelo produto,

$$\Omega^{(0)}(E) = \Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E). \quad (8)$$

Correspondentemente, a probabilidade (7) do sistema A possuir energia próxima de E é dada por,

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E). \quad (9)$$

Exemplo ilustrativo com números muito pequenos. Consideremos dois sistemas A e A' com as características mostradas na figura 4. Supomos que a energia total $E^{(0)}$ do sistema combinado é, em unidades arbitrárias, igual a 15. Uma situação possível, por exemplo, seria $E = 4$ e $E' = 11$. Nesse caso A poderia estar em qualquer um dos seus dois estados possíveis, e A' em qualquer um dos seus 40 estados possíveis. Há então um total de $\Omega^{(0)}2 \times 40 = 80$ diferentes estados possíveis para o sistema combinado $A + A'$. Vamos enumerar sistematicamente algumas das situações possíveis em uma tabela, quando a energia total do sistema é $E^{(0)} = 15$.

Supondo $E =$	então $E' =$	Aqui $\Omega(E) =$	e $\Omega'(E') =$	Portanto $\Omega^{(0)} =$
4	11	2	40	80
5	10	5	26	130
6	9	10	16	160
7	8	17	8	136
8	7	25	3	75

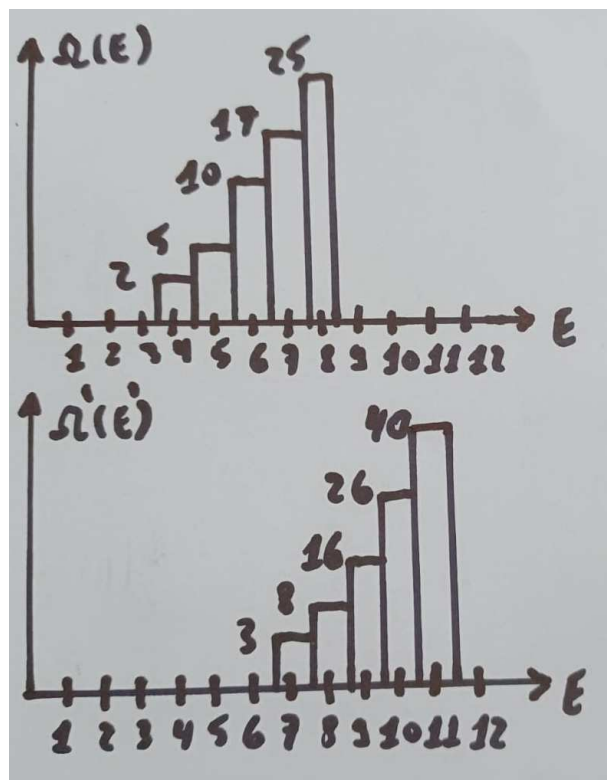


Fig. 7. Gráfico mostrando, no caso especial de dois sistemas muito pequenos A e A' , o número de estados $\Omega(E)$ acessíveis a A quando sua energia é E , e o número de estados $\Omega'(E')$ acessíveis a A' quando sua energia é E' . As energias são medidas em unidades arbitrárias.

Notemos que é mais provável no ensemble encontrarmos o sistema combinado em um estado em que A possui energia $E = 6$ e A' possui energia $E' = 9$. Essa situação é duas vezes mais provável do que a situação em que $E = 4$ e $E' = 11$.

Vamos agora investigar a dependência de $P(E)$ com a energia E . Como A e A' são sistemas com muitos graus de liberdade, sabemos do capítulo 2 que $\Omega \approx \Phi_1^f \propto E^f$, logo $\Omega(E)$ e $\Omega'(E')$ são funções crescentes extremamente rápidas de seus respectivos argumentos. Assim, se consideramos a expressão (9) como uma função da energia crescente E , o fator $\Omega(E)$ *umenta* de forma extremamente rápida, enquanto o fator $\Omega'(E^{(0)} - E)$ *decresce* de forma extremamente rápida. O resultado é que o produto desses dois fatores, isto é, a probabilidade $P(E)$ apresenta um máximo extremamente acentuado para um valor particular \tilde{E} da energia E . Então a dependência de $P(E)$ com E deve mostrar o comportamento geral ilustrado na figura 5, em que a largura Δ^*E da região em que $P(E)$ tem magnitude apreciável é tal que $\Delta^*E \ll \tilde{E}$.

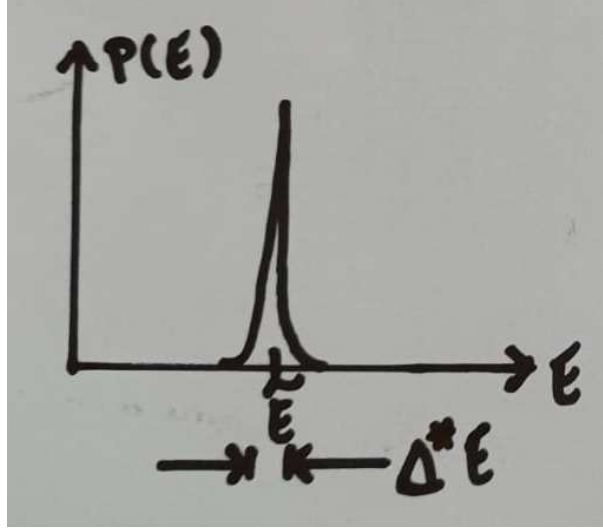


Fig. 8. Ilustração esquemática da dependência funcional da probabilidade $P(E)$ com a energia E .

Observação. Mais explicitamente, se o número de estados mostra o comportamento discutido no capítulo 2 como $\Omega \approx \Phi_1^f \propto E^f$, então $\Omega \propto E^f$ e $\Omega' \propto E^{f'}$, e (9) nos dá,

$$\ln P \approx f \ln E + f' \ln(E^{(0)} - E) + \text{constante}.$$

Então $\ln P$ mostra um máximo único como uma função de E , e esse máximo do logaritmo corresponde a um máximo *muito* pronunciado de P . Exceto para o fato de que o máximo é *enormemente* agudo para esses sistemas macroscópicos, em que Ω e Ω' são funções da energia que variam de forma extremamente rápida, a situação é análoga ao exemplo simples discutido acima. Adiante veremos uma estimativa mais quantitativa da largura Δ^*E do máximo no caso de sistemas macroscópicos.

Para localizar a posição do máximo de $P(E)$, ou equivalentemente, do máximo do logaritmo, precisamos calcular o valor $E = \tilde{E}$, em que,

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0. \quad (10)$$

Escrevemos a relação acima como uma derivada *parcial*, para enfatizar que todos os parâmetros externos do sistema são considerados constantes nesse cálculo. A razão para ser mais conveniente trabalhar com $\ln P$ em vez de P , é que o logaritmo é uma função de variação muito mais suave da energia E , e envolve os números Ω e Ω' como uma soma simples em vez de um produto. Por (9),

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E'), \quad (11)$$

em que $E' = E^{(0)} - E$. Portanto (10) fica,

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'}(-1) = 0,$$

ou,

$$\beta(\tilde{E}) = \beta'(\tilde{E}'), \quad (12)$$

em que \tilde{E} e \tilde{E}' são as energias correspondentes de A e A' no máximo, e onde introduzimos a definição,

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}, \quad (13)$$

com uma definição correspondente para β' . A relação (12) é a equação que determina o valor \tilde{E} onde $P(E)$ é máxima.

Por sua definição, o parâmetro β tem dimensões de recíproco de energia. É conveniente introduzir um parâmetro *adimensional* T definido por,

$$kT \equiv \frac{1}{\beta}, \quad (14)$$

em que k é uma constante positiva com dimensões de energia, e cuja magnitude pode ser escolhida de forma arbitrária. O parâmetro T é então por (13) definido como,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad (15)$$

em que introduzimos a definição,

$$S \equiv k \ln \Omega. \quad (16)$$

A quantidade S é chamada de “entropia”. A condição de máxima probabilidade $P(E)$ é então, por (11), expressa como a condição de que a entropia total,

$$S + S' = \text{máximo}. \quad (17)$$

A condição para que isso ocorra pode, por (12), ser escrita como,

$$T = T'. \quad (18)$$

Observação. Notemos que o número Ω de estados acessíveis na faixa de energia δE , e portanto também a entropia $S = k \ln \Omega$ de (16) depende do tamanho δE escolhido como intervalo pequeno de subdivisão da energia em uma dada discussão. A dependência de S é, contudo, bastante desprezível para um sistema macroscópico, e não afeta o parâmetro β .

De fato, no capítulo 2 vimos que $\Omega(E) = \omega(E)\delta E$, isto é, $\Omega(E)$ é proporcional a δE , em que $\omega(E)$ é a *densidade* de estados que é independente de δE . Como δE é um intervalo fixo independente de E , segue de (13) que,

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E}(\ln \omega + \ln \delta E) = \frac{\partial \ln \omega}{\partial E}, \quad (19)$$

que é independente de δE . Além disso, supomos que escolhemos em vez de δE um intervalo de subdivisão de energia $\delta^* E$. O número correspondente de estados $\Omega^*(E)$ entre E e $E + \delta^* E$ é dado então por,

$$\Omega^*(E) = \frac{\Omega(E)}{\delta E} \delta^* E.$$

A entropia correspondente definida por (16) é então,

$$S^* = k \ln \Omega^* = S + k \ln \frac{\delta^* E}{\delta E}. \quad (20)$$

Vimos no capítulo 2 que $\ln \Omega \approx O(f)$, logo $S = k \ln \Omega$ é da ordem de kf , em que f é o número de graus de liberdade do sistema. Imaginemos então uma situação extrema, em que o intervalo δE^* é escolhido fantasticamente diferente de δE , como diferindo por um fator tão grande como f , isto é, como 10^{24} . Então o segundo termo no lado direito de (20) é no máximo da ordem de $k \ln f$. Mas quando f é um número grande, $\ln f \ll f$. Por exemplo, se $f = 10^{24}$, $\ln f = 55$, que certamente é desprezível comparado com f . O último termo em (20) é portanto completamente desprezível comparado com S , de modo que temos como excelente aproximação,

$$S^* = S.$$

O valor da entropia $S = k \ln \Omega$ calculado por (16) é então essencialmente independente do intervalo δE escolhido como subdivisão da escala de energia.

4 A aproximação do equilíbrio térmico

Já observamos que o máximo exibido por $P(E)$ na energia $E = \tilde{E}$ é extremamente acentuado. Existe, portanto, uma probabilidade extremamente grande

de, em uma situação de equilíbrio onde A e A' estão em contato térmico, o sistema A possui energia E muito próxima de \tilde{E} , enquanto o sistema A' tem correspondentemente uma energia muito próxima de $E^{(0)} - \tilde{E} \equiv \tilde{E}'$. As respectivas energias *médias* dos sistemas em contato térmico devem portanto ser iguais a essas energias, isto é, quando os sistemas estão em contato térmico,

$$\bar{E} = \tilde{E} \text{ e } \bar{E}' = \tilde{E}' . \quad (21)$$

Consideremos a situação em que A e A' estão inicialmente separados em equilíbrio e isolados um do outro, suas respectivas energias sendo muito próximas de E_i e E'_i . Suas respectivas energias médias são portanto $\bar{E}_i = E_i$ e $\bar{E}'_i = E'_i$. Os sistemas A e A' são agora colocados em contato térmico, de modo que podem trocar energia entre si. A situação resultante é então uma extremamente improvável, a menos que os sistemas inicialmente tenham energias muito próximas a \tilde{E} e \tilde{E}' , respectivamente. A situação tenderá então a mudar com o tempo, até que os sistemas atinjam energias médias \bar{E}_f e \bar{E}'_f tais que,

$$\bar{E}_f = \tilde{E} \text{ e } \bar{E}'_f = \tilde{E}' , \quad (22)$$

de modo que a probabilidade $P(E)$ se torna máxima. Por (12) os parâmetros β dos sistemas são iguais, isto é,

$$\beta_f = \beta'_f , \quad (23)$$

em que,

$$\beta_f \equiv \beta(\bar{E}_f) \text{ e } \beta'_f \equiv \beta(\bar{E}'_f) .$$

A probabilidade final é máxima e assim nunca menor do que o valor original. Por (11) essa afirmação pode ser expressa em termos da definição (16) da entropia como,

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}'_f) \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}'_i) . \quad (24)$$

Quando A e A' trocam energia enquanto se aproximam do equilíbrio final, sua energia total é, obviamente, sempre conservada. Portanto,

$$\bar{E}_f + \bar{E}'_f = \bar{E}_i + \bar{E}'_i . \quad (25)$$

Denotamos as variações de entropia dos sistemas por,

$$\begin{aligned} \Delta S &\equiv S_f - S_i \equiv S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i) , \\ \Delta S' &\equiv S'_f - S'_i \equiv S(\bar{E}'_f) - S(\bar{E}'_i) . \end{aligned} \quad (26)$$

Então a condição (24) pode ser escrita mais compactamente como,

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0. \quad (27)$$

Da mesma forma, as variações de energia médias são, por definição, simplesmente os respectivos calores absorvidos pelos dois sistemas. Portanto,

$$\begin{aligned} Q &\equiv \bar{E}_f - \bar{E}_i, \\ Q' &\equiv \bar{E}'_f - \bar{E}'_i. \end{aligned} \quad (28)$$

A conservação da energia (25) pode então ser escrita mais compactamente como,

$$Q + Q' = 0. \quad (29)$$

Portanto $Q' = -Q$, de modo que se Q é positivo então Q' é negativo, e vice versa. Um calor negativo absorvido é simplesmente calor cedido, e (29) expressa o fato óbvio que o calor absorvido por um sistema deve ser igual ao calor cedido pelo outro sistema.

Por *definição*, chamamos o sistema que absorve calor o sistema “mais frio”, e o sistema que cede calor o sistema “mais quente”.

Temos basicamente então duas situações possíveis:

1. As energias iniciais do sistema podem ser tais que $\beta_i = \beta'_i$, em que $\beta_i = \beta(\bar{E}_i)$ e $\beta'_i = \beta(\bar{E}'_i)$. Então $\bar{E}_i = \bar{E}'_i$, e a condição de máxima probabilidade (ou entropia) já é satisfeita. A equação (27) se torna uma igualdade. Os sistemas permanecem, portanto, em equilíbrio. Também não há troca de energia, isto é calor, entre os sistemas.

2. De maneira mais geral, as energias iniciais dos sistemas são tais que $\beta_i \neq \beta'_i$. Então $\bar{E}_i \neq \bar{E}'_i$, e os sistemas estão em uma situação muito improvável de não equilíbrio. A equação é uma desigualdade (27). Essa situação então mudará com o tempo. Ocorre transferência de calor entre os sistemas até que a condição de máxima probabilidade, ou entropia, é alcançada quando $\bar{E}_f = \bar{E}'_f$ e quando $\beta'_f = \beta_f$.

5 Temperatura

Na seção precedente vimos que o parâmetro β , ou equivalentemente $T = (k\beta)^{-1}$ possui as seguintes duas propriedades:

1. Se dois sistemas em equilíbrio separadamente são caracterizados pelo *mesmo* valor do parâmetro, então os sistemas permanecerão em equilíbrio quando colocados em contato térmico.

2. Se os sistemas são caracterizados por valores *diferentes* do parâmetro, então eles *não* permanecerão em equilíbrio quando colocados em contato térmico.

Além disso, supomos que temos três sistemas A, B, C . Sabemos que se A e C permanecem em equilíbrio quando colocados em contato térmico, então $\beta_A = \beta_C$. Da mesma forma, sabemos que se B e C também permanecem em equilíbrio quando colocados em contato térmico, então $\beta_B = \beta_C$. Mas então podemos concluir que $\beta_A = \beta_B$, de modo que os sistemas A e B permanecerão em equilíbrio quando colocados em contato térmico. Chegamos então à seguinte afirmação, algumas vezes conhecida como “lei zero da termodinâmica”:

Se dois sistemas estão em equilíbrio térmico com um terceiro sistema, então eles devem estar em equilíbrio térmico entre si.

Essa propriedade faz possível o uso de sistemas testes, chamados “termômetros”, que permitem medidas para decidir se quaisquer dois sistemas permanecerão ou não em equilíbrio quando colocados em contato térmico entre si. Um termômetro como esse é qualquer sistema macroscópico M escolhido de acordo com as seguintes duas especificações:

1. Entre os vários parâmetros macroscópicos caracterizando o sistema M , escolhemos um, que chamamos θ , que varia apreciavelmente quando M é colocado em contato térmico com os vários sistemas a serem testados. Todos os outros parâmetros macroscópicos de M são mantidos fixos. O parâmetro θ , que pode variar, é chamado o “parâmetro termométrico” de M .

2. O sistema M é escolhido ser muito menor, isto é, com um número muito menor de graus de liberdade, do que o sistema a ser testado. Isto é desejável para minimizar a possível transferência de energia para os sistemas sob teste, de modo a diminuir a perturbação dos sistemas sob teste a um mínimo.

Exemplos de termômetros.

a. Mercúrio em um tubo de vidro. A altura do mercúrio no tubo é tomada como o parâmetro termométrico β . Este é o familiar “termômetro de vidro com mercúrio”.

b. Gás em um bulbo, com o volume sendo mantido constante. A pressão média do gás é tomada como o parâmetro termométrico θ . Este é chamado um “termômetro de gás a volume constante”.

c. Gás em um bulbo, com a pressão mantida constante. O volume do gás é tomado como o parâmetro termométrico θ . Este é chamado um “termômetro de gás a pressão constante”.

d. Um condutor elétrico mantido a pressão constante e percorrido por uma corrente. A resistência elétrica do condutor é o parâmetro termométrico θ . Este é chamado um “termômetro de resistência”.

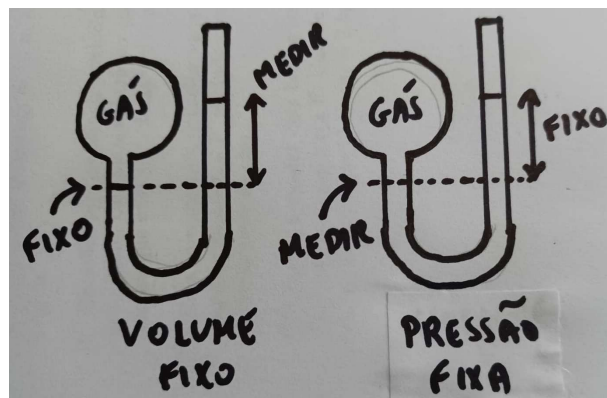


Fig. 9. Termômetros de gás a volume constante e a pressão constante.

Um termômetro M é usado da seguinte maneira. Ele é colocado sucessivamente em contato térmico com os sistemas sob teste, que chamamos A e B , e permitimos que atinjam o equilíbrio.

1. Se o parâmetro termométrico θ do termômetro M , como a altura da coluna de mercúrio do termômetro de vidro com mercúrio, possui o mesmo valor em ambos os casos, sabemos que após M atingir o equilíbrio com A , ele permanece em equilíbrio após ser colocado em contato térmico com B . Portanto a lei zero nos permite concluir que A e B permanecerão em equilíbrio se colocados em contato entre si.

2. Se o parâmetro termométrico de M não possui o mesmo valor em ambos os casos, então sabemos que A e B não permanecerão em equilíbrio se colocados em contato térmico entre si. Pois supomos que eles permanecem em equilíbrio. Então, após M atingir o equilíbrio térmico com A , pela lei zero ele permanecerá em equilíbrio quando colocado em contato térmico com B . Então o parâmetro θ não poderia mudar quando M é colocado em contato térmico com B .

Consideremos *qualquer* termômetro M com *qualquer* parâmetro θ escolhido como parâmetro termométrico. O valor assumido por θ quando o termômetro M atinge o equilíbrio térmico com algum sistema A é, por definição, chamado a “temperatura” do sistema A com relação ao particular parâmetro termométrico θ do termômetro particular M .

De acordo com essa definição a temperatura pode ser um comprimento, uma

pressão, ou qualquer outra quantidade. Notemos que, mesmo se dois termômetros diferentes possuem parâmetros com as mesmas dimensões, em geral não é verdadeiro que eles possuirão o mesmo valor da temperatura para o mesmo corpo. Além disso, se um corpo C possui uma temperatura que é a metade do valor entre as temperaturas dos corpos A e B , quando medidas por um termômetro, essa afirmação não é necessariamente verdadeira com respeito à temperatura medida por algum outro termômetro.

Além disso, o conceito de temperatura arbitrário que definimos possui, de acordo com nossa discussão, a seguinte propriedade fundamental e útil:

Dois sistemas permanecerão em equilíbrio quando colocados em contato térmico entre si, se e somente se eles possuem a mesma temperatura, referida ao mesmo termômetro.

Notemos que se $\psi(\theta)$ é qualquer função unívoca de θ , então pode ser usada como um parâmetro termométrico, bem como o próprio θ . A função $\psi(\theta)$ também satisfaz a propriedade acima, e pode ser igualmente designada como temperatura do sistema com respeito ao termômetro particular escolhido para a medida.

O conceito de temperatura que definimos é importante e útil, mas é arbitrário no sentido que a temperatura atribuída a um sistema depende de forma essencial das propriedades peculiares do sistema particular M usado como termômetro.

Por outro lado, podemos explorar as propriedades do parâmetro β e usar o parâmetro particular β_M do termômetro M como seu parâmetro termométrico. Sabemos então que quando o termômetro está em equilíbrio térmico com um sistema A , então $\beta_M = \beta_A$. O termômetro mede então, devido a (13), uma propriedade fundamental do sistema A , a variação da sua densidade de estados com a energia. Além disso, se usamos qualquer outro termômetro M' , ele também mostrará um valor $\beta_{M'} = \beta_A$ quando colocado em contato térmico com o sistema A . Vemos então que,

Se o parâmetro β é usado como um parâmetro termométrico, então qualquer termômetro mostra a mesma temperatura quando usado para medir a temperatura de um sistema particular. Além disso, essa temperatura mede uma propriedade fundamental da densidade de estados do sistema sob teste.

O parâmetro β é, portanto, um parâmetro particularmente útil e fundamental. A quantidade adimensional correspondente $T \equiv (k\beta)^{-1}$ é assim chamada a “temperatura absoluta”. Mais tarde discutiremos procedimentos práticos para encontrar valores numéricos de β e T por medidas apropriadas.

Algumas propriedades da temperatura absoluta. Por (13) a temperatura abso-

luta é dada por,

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}. \quad (30)$$

Vimos no capítulo 2 que $\Omega(E)$ é em geral uma função rapidamente crescente da energia E . Então (30) mostra que, em geral,

$$\beta > 0 \text{ ou } T > 0. \quad (31)$$

Observação. Isso é verdade para sistemas ordinários quando consideramos a energia cinética das partículas. Esses sistemas não possuem limite superior para suas energias possíveis. Um limite inferior, é claro, sempre existe, o estado fundamental de energia em mecânica quântica do sistema. E como vimos no capítulo 2, $\Omega(E)$ aumenta aproximadamente como E^f , em que f é o número de graus de liberdade do sistema. Situações excepcionais podem surgir, contudo, quando não queremos considerar os graus de liberdade translacionais do sistema, como as coordenadas e os momentos, mas consideramos *apenas* os graus de liberdade de spin. Nesse caso o sistema possui um limite superior para sua energia possível, por exemplo, todos os spins alinhados antiparalelos ao campo, bem como um limite inferior, por exemplo, todos os spins alinhados paralelos ao campo. Correspondentemente, o número *total* de estados, independente da energia, acessíveis ao sistema é finito. Neste caso o número de estados de spin possíveis $\Omega_{spin}(E)$ primeiro aumenta, da forma usual, com a energia. Mas então alcança um valor máximo e então diminui. Portanto é possível obter temperaturas absolutas de *spin* que são negativas bem como positivas.

Se desconsideramos esses casos excepcionais, em que sistemas possuem um limite superior para sua energia total possível, T é sempre positiva e algumas afirmações gerais podem ser feitas. No capítulo 2 vimos que a dependência funcional de $\Omega(E)$ é aproximadamente dada por,

$$\Omega(E) \propto E^f,$$

em que f é o número de graus de liberdade do sistema, e a energia E é medida com respeito a seu estado fundamental. Portanto,

$$\ln \Omega \approx f \ln E + \text{constante}.$$

Assim, quando $E = \tilde{E} \sim \bar{E}$, obtemos,

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \approx \frac{f}{E}, \quad (32)$$

e,

$$kT \approx \frac{\bar{E}}{f}. \quad (33)$$

Dessa forma a quantidade kT é uma medida aproximada da energia média, acima do estado fundamental, por grau de liberdade do sistema.

A condição de equilíbrio (12) entre dois sistemas em contato térmico afirma que suas respectivas temperaturas absolutas devem ser iguais. Por (33) vemos que essa condição é aproximadamente equivalente à afirmação óbvia, que a energia total dos sistemas interagentes é compartilhada entre eles de modo que a energia média por grau de liberdade é a mesma para ambos os sistemas.

Além disso, a temperatura absoluta T possui a propriedade geral de indicar a direção do fluxo de calor entre dois sistemas em contato térmico. Isso é visto mais facilmente no caso em que uma quantidade infinitesimal de calor Q é transferida entre dois sistemas A e A' , originalmente a temperaturas iniciais ligeiramente diferentes β_i e β'_i . Usando a notação anterior, a condição que a probabilidade (11) deve aumentar no processo, ou equivalentemente, a condição (27) para a entropia, pode ser escrita como,

$$\frac{\partial \ln \Omega(\bar{E}_i)}{\partial E}(\bar{E}_f - \bar{E}_i) + \frac{\partial \ln \Omega'(\bar{E}'_i)}{\partial E'}(\bar{E}'_f - \bar{E}'_i) \geq 0.$$

Usando a definição de β e as relações (28) temos,

$$(\beta_i - \beta'_i)Q \geq 0.$$

Portanto, se $Q > 0$, então,

$$\beta_i \geq \beta'_i,$$

e,

$$T_i \leq T'_i,$$

se T_i e T'_i são positivas. Assim, calor positivo é sempre absorvido pelo sistema com maior β , e cedido pelo sistema com menor β . Ou, no caso ordinário em que as temperaturas absolutas são positivas, calor é absorvido pelo sistema com temperatura absoluta menor T e cedido pelo sistema com temperatura absoluta maior T . Como as expressões “mais frio” e “mais quente” foram definidas em termos da direção do fluxo de calor, podemos dizer, no caso de temperaturas absolutas positivas, que o sistema mais quente possui temperatura absoluta maior que o sistema mais frio. Veremos adiante que as mesmas

conclusões são verdadeiras em situações em que uma quantidade *finita* de calor é transferida.

6 Reservatórios térmicos

A interação térmica entre dois sistemas é particularmente simples se um deles é muito maior do que o outro, isto é, se possui um número muito maior de graus de liberdade. Para sermos precisos, supomos que A' denota o sistema maior e A qualquer sistema relativamente menor com o qual ele pode interagir. O sistema A' é então chamado de “reservatório térmico”, ou “banho de calor”, com respeito ao sistema menor, se ele é tão grande que seu parâmetro de temperatura permanece essencialmente constante, independente de qualquer quantidade de calor Q' que ele pode absorver do sistema menor. Em símbolos, essa condição afirma que A' é tal que,

$$\left| \frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q' \right| \ll \beta'. \quad (34)$$

Aqui $|\partial \beta' / \partial E'|$ é da ordem de β' / E' , em que E' é a energia média de A' medida a partir do seu estado fundamental, enquanto o calor Q' absorvido por A' é no máximo da ordem da energia média \bar{E} do sistema pequeno A acima do seu estado fundamental. De fato, supondo a dependência aproximada $\Omega' \propto E'^{f'}$, segue para $E' = \bar{E}'$ que $\beta' \approx (\partial \ln \Omega' / \partial \bar{E}') \approx f' / \bar{E}'$. Portanto $|\partial \beta' / \partial E'| \approx f' / \bar{E}'^2 \approx \beta' / \bar{E}'$. Assim esperamos (34) ser válida se

$$\frac{\bar{E}}{\bar{E}'} \ll 1,$$

isto é, se A' é suficientemente grande comparado com A .

Notemos que o conceito de um reservatório térmico é relativo. Um copo de chá age aproximadamente como um reservatório térmico com respeito a uma fatia de limão dentro dele. Por outro lado, ele certamente não é um banho térmico com respeito à sala inteira. De fato, a relação é oposta.

Se o sistema macroscópico A' possui $\Omega'(E')$ estados acessíveis e absorve calor $Q' = \Delta \bar{E}'$, podemos expressar a variação resultante em $\ln \Omega'$ como uma expansão de Taylor. Portanto,

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E' + Q') - \ln \Omega'(E') &= \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right) Q' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega'}{\partial E'^2} \right) Q'^2 + \dots, \\ &= \beta' Q' + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q'^2 + \dots \end{aligned} \quad (35)$$

em que usamos a definição (13). Mas se A' age como um reservatório de calor de modo que (34) é satisfeita, então β' não varia apreciavelmente, e termos de ordem superior no lado direito de (35) são desprezíveis. Então (35) se reduz a,

$$\ln \Omega'(E' + Q') - \ln \Omega'(E') = \beta' Q' = \frac{Q'}{kT'}. \quad (36)$$

O lado esquerdo expressa, pela definição (16), a variação de entropia do reservatório térmico. Portanto chegamos ao resultado simples que, se um reservatório térmico na temperatura T' absorve calor Q' , sua variação de entropia resultante é dada por,

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'}, \quad \text{para um reservatório térmico.} \quad (37)$$

Uma relação semelhante vale para qualquer sistema que está na temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$, e que absorve uma quantidade *infinitesimal* de calor $\tilde{d}Q$ de algum outro sistema a uma temperatura ligeiramente diferente. Como $\tilde{d}Q \ll E$, em que E é a energia do sistema em consideração, temos,

$$\ln \Omega(E + \tilde{d}Q) - \ln \Omega(E) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \tilde{d}Q = \beta \tilde{d}Q,$$

ou, como $S = k \ln \Omega$,

$$dS = \frac{\tilde{d}Q}{T}, \quad (38)$$

em que dS é o aumento de entropia do sistema.

7 Estreiteza da distribuição de probabilidade

Vimos que a probabilidade $P(E)$ que A possui energia E possui um máximo bastante acentuado. Vamos agora investigar mais quantitativamente quão acentuado é esse máximo.

Nosso método de abordagem é idêntico ao usado no capítulo 1. Para investigar o comportamento de $P(E)$ próximo ao seu máximo $E = \tilde{E}$, consideramos a função que varia de forma mais suave, $\ln P(E)$ de (11), e a expandimos em uma série de potência na diferença de energia,

$$\eta \equiv E - \tilde{E}. \quad (39)$$

Expandindo $\ln \Omega(E)$ em uma série de Taylor em torno de \tilde{E} , obtemos,

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) \eta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) \eta^2 + \dots \quad (40)$$

em que as derivadas são calculadas em $E = \tilde{E}$. Usamos as abreviações,

$$\begin{aligned} \beta &\equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right), \\ \lambda &\equiv - \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) = - \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right). \end{aligned} \quad (41)$$

O sinal menos é introduzido por conveniência, pois veremos adiante que a derivada segunda é sempre negativa.

Com isso escrevemos (40) como,

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \beta \eta - \frac{1}{2} \lambda \eta^2 + \dots \quad (42)$$

Podemos escrever uma expressão correspondente para $\ln \Omega'(E')$ próximo de $E' = \tilde{E}'$. Pela conservação da energia, $E' = E^{(0)} - E$, de modo que,

$$E' - \tilde{E}' = -(E - \tilde{E}) = -\eta. \quad (43)$$

Analogamente a (42) obtemos então,

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(\tilde{E}') + \beta'(-\eta) - \frac{1}{2} \lambda'(-\eta)^2 + \dots \quad (44)$$

em que β' e λ' são os parâmetros (41), definidos correspondentemente para o sistema A' , e calculados na energia $E' = \tilde{E}'$. Somando (42) e (44),

$$\ln[\Omega(E)\Omega'(E')] = \ln[\Omega(\tilde{E})\Omega'(\tilde{E}')] + (\beta - \beta')\eta - \frac{1}{2}(\lambda + \lambda')\eta^2 + \dots \quad (45)$$

No máximo de $\Omega(E)\Omega'(E')$ segue de (12) que $\beta = \beta'$, de modo que o termo linear em η se anula. Portanto (45) nos dá para (12) o resultado,

$$\ln P(E) = \ln P(\tilde{E}) - \frac{1}{2} \lambda_0 \eta^2,$$

ou,

$$P(E) = P(\tilde{E}) e^{-\frac{1}{2} \lambda_0 \eta^2} = P(\tilde{E}) e^{-\frac{1}{2} \lambda_0 (E - \tilde{E})^2}, \quad (46)$$

com,

$$\lambda_0 \equiv \lambda + \lambda'. \quad (47)$$

Notemos que λ_0 não pode ser negativo, pois senão a probabilidade $P(E)$ não teria um máximo, isto é, o sistema combinado $A^{(0)}$ não atingiria uma situação final de equilíbrio bem definida, como fisicamente sabemos que deve acontecer. Além disso, nem λ nem λ' pode ser negativo. De fato, podemos escolher para A' um sistema com $\lambda' \ll \lambda$. Nesse caso $\lambda \approx \lambda_0$, e como já vimos que λ_0 não pode ser negativo, segue que $\lambda \geq 0$. Um raciocínio semelhante mostra que $\lambda' \geq 0$. O sinal de igualdade corresponde a circunstâncias excepcionais. Um exemplo pode ser um sistema consistindo de uma mistura de gelo e água em equilíbrio. A adição de energia ao sistema resulta no derretimento de parte do gelo, mas não muda o parâmetro de temperatura. Portanto $\lambda = -\partial\beta/\partial E = 0$.

A mesma conclusão também segue do argumento que ordinariamente $\Omega \propto E^f$. De fato, usando (41), obtemos de (32) que,

$$\lambda = -\left(-\frac{f}{E^2}\right) = \frac{f}{E^2} > 0. \quad (48)$$

A discussão precedente leva a observações interessantes. Vimos do comportamento geral da densidade de estados dos sistemas interagentes, que a probabilidade $P(E)$ possui um máximo único em alguma energia \tilde{E} . Mostramos agora mais especificamente que, para E não muito longe de \tilde{E} , a probabilidade $P(E)$ é descrita pela distribuição Gaussiana (46). Segue então da expressão geral de uma distribuição Gaussiana que a energia média \bar{E} é dada por,

$$\bar{E} = \tilde{E}. \quad (49)$$

Portanto a energia média de A é de fato igual à energia \tilde{E} , correspondente à situação de máxima probabilidade. Além disso, (46) mostra que $P(E)$ fica desprezível comparado ao seu valor máximo quando $\frac{1}{2}\lambda_0(E - \tilde{E})^2 \gg 1$, isto é, quando $|E - \tilde{E}| \gg \lambda_0^{-1/2}$. Em outras palavras, é muito improvável que a energia de A se encontre fora da região $\tilde{E} \pm \Delta^*E$, com,

$$\Delta^*E = \lambda_0^{-1/2}. \quad (50)$$

Supomos agora que A é o sistema com o maior valor do parâmetro λ . Então,

$$\lambda_0 \approx \lambda \approx \frac{f}{\tilde{E}^2} = \frac{f}{\bar{E}^2},$$

e,

$$\Delta^* E \approx \frac{\bar{E}}{\sqrt{f}},$$

em que \bar{E} é a energia média de A acima do seu estado fundamental. A largura fracional do máximo em $P(E)$ é então dada por,

$$\frac{\Delta^* E}{\bar{E}} \approx \frac{1}{\sqrt{f}}. \quad (51)$$

Se A contém um mol de partículas, $f \approx N_a \approx 10^{24}$ e $\Delta^* E/\bar{E} \approx 10^{-12}$.

Portanto a distribuição de probabilidade possui de fato um máximo extremamente acentuado, quando consideramos com sistemas macroscópicos contendo muitas partículas. No nosso exemplo, a probabilidade $P(E)$ se torna desprezível se a energia E difere do seu valor médio por mais de uma parte em 10^{12} . Esse é um exemplo de uma característica geral de sistemas macroscópicos. Como o número de partículas é muito grande, flutuações em qualquer parâmetro macroscópico y , como a energia ou a pressão, são geralmente desprezíveis. Isso significa que quase sempre observamos o valor médio \bar{y} do parâmetro e tende, portanto, a permanecer insensível aos aspectos estatísticos do mundo macroscópico. Apenas quando fazemos medidas muito precisas, ou quando tratamos com sistemas muito pequenos, que a existência de flutuações se torna aparente.

A condição $\lambda \geq 0$ implica por (41) que,

$$\lambda = -\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} = -\frac{\partial \beta}{\partial E} \geq 0,$$

ou,

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \leq 0. \quad (52)$$

Usando $\beta = (kT)^{-1}$, a condição equivalente para T fica,

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial E} \leq 0.$$

Portanto,

$$\frac{\partial T}{\partial E} \geq 0, \quad (53)$$

isto é, a temperatura absoluta de qualquer sistema aumenta com a energia.

A relação (52) permite estabelecer a conexão geral entre a temperatura absoluta e a direção do fluxo de calor. Na situação de dois sistemas em contato

térmico, como vimos anteriormente, supomos que inicialmente $\beta_i \neq \beta'_i$. Se o sistema A absorve calor positivo Q , (52) implica que seu valor de β deve diminuir. Ao mesmo tempo, o sistema A' deve ceder calor, de modo que seu valor de β' deve aumentar. Como β é uma função contínua de E para cada sistema, os valores de β dos sistemas mudam dessa forma continuamente, até que eles alcancem o valor final comum β_f . Devemos ter portanto $\beta_f < \beta_i$ e $\beta_f > \beta'_i$. Portanto $\beta_i > \beta'_i$ e o calor positivo Q é absorvido pelo sistema com o maior valor de β . Correspondentemente, para temperaturas absolutas positivas, calor positivo é absorvido pelo sistema com menor temperatura absoluta T .

A afirmação relativa a T é restrita a casos ordinários de temperaturas positivas, pois do contrário T não é uma função contínua de E . De fato, para sistemas de spin com um limite superior para a energia possível, Ω possui um máximo, e portanto β passa continuamente pelo valor $\beta = 0$. Mas então, $T = (k\beta)^{-1}$ varia salta de $+\infty$ para $-\infty$.

Observação sobre o número total de estados acessíveis. É de algum interesse calcular o número total de estados $\Omega_{tot}^{(0)}$ acessível ao sistema inteiro $A^{(0)}$. Como a distribuição de probabilidade é tão acentuada em torno do seu valor máximo, praticamente todos os estados estão em uma região de largura $\Delta^*E = \lambda_0^{-1/2}$ em torno de \tilde{E} . Como a densidade de estados próximo a $E = \tilde{E}$ é igual a $\Omega^{(0)}(\tilde{E})/\delta E$, o número total de estados é aproximadamente dado por,

$$\Omega_{tot}^{(0)} \approx \frac{\Omega^{(0)}(\tilde{E})}{\delta E} \Delta^*E = K \Omega^{(0)}(\tilde{E}), \quad (54)$$

com,

$$K \equiv \frac{\Delta^*E}{\delta E}. \quad (55)$$

Por (54) segue que,

$$\ln \Omega_{tot}^{(0)} = \ln \Omega^{(0)}(\tilde{E}) + \ln K \approx \ln \Omega^{(0)}(\tilde{E}). \quad (56)$$

O último resultado é verdadeiro em excelente aproximação porque $\ln K$ é extremamente desprezível comparado com as outras quantidades. Essa é outra consequência marcante do fato de estarmos tratando com números muito grandes. A razão é que, não importa qual a subdivisão do intervalo de energia escolhemos, o número K em (55) certamente não é muito maior do que f , e f pode ser da ordem do número de Avogadro N_a . Portanto $\ln K$ é da ordem de $\ln f$ ou menos. Por outro lado, vimos no capítulo 2 que $\ln \Omega \approx O(f)$. Mas quando f é grande, por exemplo, $f \approx N_a \approx 10^{24}$, $f \gg \ln f$ (10^{24} comparado com apenas 55). Portanto $\ln K$ é completamente desprezível comparado com

$\ln \Omega(\tilde{E})$. A relação (56) afirma que a distribuição de probabilidade é tão acen- tuada em torno do seu máximo que, para o cálculo de logaritmos, o número total de estados é igual ao número máximo de estados. Disso também segue que, em analogia com (17), definimos a entropia total de $A^{(0)}$ em termos do número total de seus estados acessíveis, de modo que,

$$S^{(0)} = k \ln \Omega_{tot}^{(0)}.$$

Portanto,

$$S^{(0)} = k \ln \Omega^{(0)}(\tilde{E}) = k \ln[\Omega(\tilde{E})\Omega'(\tilde{E}')] = k \ln \Omega(\tilde{E}) + k \ln \Omega'(\tilde{E}'),$$

ou,

$$S^{(0)} = S(\tilde{E}) + S'(\tilde{E}'). \quad (57)$$

Então a entropia como definimos possui a propriedade aditiva simples acima.

8 Dependência da densidade de estados com os parâmetros externos

Agora que examinamos em detalhe a interação térmica entre sistemas, vamos retornar ao caso geral em que interação mecânica também pode ocorrer, isto é, em que os parâmetros externos dos sistemas podem variar. Começamos portanto investigando como a densidade de estados depende dos parâmetros externos.

Por simplicidade, consideramos a situação em que apenas um único parâmetro externo x do sistema pode variar. A generalização para o caso em que há vários desses parâmetros é imediata. O número de estados acessíveis ao sistema com energia entre E e $E + \delta E$, depende do valor particular tomado por esse parâmetro externo, e denotaremos por $\Omega(E, x)$. Queremos examinar como Ω depende de x .

Quando x varia por uma quantidade dx , a energia $E_r(x)$ de cada microestado r varia por uma quantidade $(\partial E_r / \partial x) dx$. As energias de diferentes estados são, em geral, alteradas por diferentes quantidades. Denotamos por $\Omega_Y(E, x)$ o número de estados com energia entre E e $E + \delta E$, quando o parâmetro externo tem o valor x , e são tais que sua derivada $\partial E_r / \partial x$ possui um valor entre Y e $Y + \delta Y$. O número de estados é então dado por,

$$\Omega(E, x) = \sum_Y \Omega_Y(E, x), \quad (58)$$

em que a soma é sobre todos os estados possíveis de Y .

Consideremos uma energia particular E . Quando o parâmetro externo varia, alguns estados que originalmente tinham energia menor do que E , terão energia maior do que E , e vice versa. Qual é então o número total de estados $\sigma(E)$ cuja energia varia de um valor menor do que E para um valor maior do que E , quando o parâmetro varia de x a $x + dx$? Os estados para os quais $\partial E_r / \partial x$ possui o valor particular Y , varia sua energia por uma quantidade infinitesimal $Y dx$. Portanto todos esses estados com energia $Y dx$ abaixo de E modificarão sua energia de um valor menor do que E para um valor maior do que E (ver fig....). O número $\sigma_Y(E)$ desses estados é então dado pelo número por unidade de energia multiplicado pelo intervalo de energia $Y dx$, isto é, por,

$$\sigma_Y(E) = \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx. \quad (59)$$

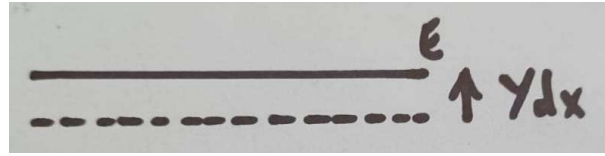


Fig. 10. Área indicando a faixa de energia ocupada por estados com um valor de $\partial E_r / \partial x = Y$, cuja energia varia de um valor menor que E para um valor maior que E , quando o parâmetro externo varia de x a $x + dx$.

Diferentes estados possuem sua energia mudada por diferentes quantidades $Y dx$ (positivo ou negativo). Portanto, o número *total* de estados $\sigma(E)$ cuja energia varia de um valor menor que E para um valor maior que E , é dado somando (59) sobre todos os possíveis valores de $\partial E_r / \partial x = Y$, assim,

$$\sigma(E) = \sum_Y \sigma_Y(E) = \sum_Y \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx = \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \bar{Y} dx, \quad (60)$$

em que usamos a definição,

$$\bar{Y} = \frac{1}{\Omega(E, x)} \sum_Y \Omega_Y(E, x) Y, \quad (61)$$

que é o valor médio de Y sobre todos os estados acessíveis, cada estado sendo considerado igualmente provável. O valor médio assim definido é, obviamente, uma função de E e x , isto é, $\bar{Y} = \bar{Y}(E, x)$. Como $Y = \partial E_r / \partial x$, temos,

$$\bar{Y} = \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x} \equiv -\bar{X}, \quad (62)$$

em que \bar{X} é, por definição (cap. 2), a força média generalizada conjugada ao parâmetro externo x .

Consideramos agora o número total de estados $\Omega(E, x)$ entre E e $E + \delta E$ (fig....) Quando o parâmetro varia de x a $x + dx$, o número de estados nessa faixa de energia varia por uma quantidade $[\partial\Omega(E, x)/\partial x]dx$, que deve ser devido ao número de estados que entram nessa faixa, que tem sua energia mudada de um valor menor que E para um valor maior que E , menos o número de estados que deixam essa faixa, com sua energia variada de um valor menor que $E + \delta E$ para um valor maior que $E + \delta E$. Em símbolos podemos escrever,

$$\frac{\Omega(E, x)}{\partial x} dx = \sigma(E) - \sigma(E + \delta E) = -\frac{\partial \sigma}{\partial E} \delta E.$$

Usando (60) temos,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial E}(\Omega \bar{Y}), \quad (63)$$

ou,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \Omega}{\partial E} \bar{Y} - \Omega \frac{\partial \bar{Y}}{\partial E}.$$

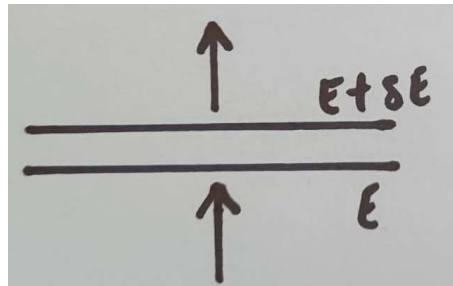


Fig. 11. O número de estados na região acima varia quando o parâmetro externo varia, porque estados entram e deixam essa faixa de energia.

Dividindo os dois lados por Ω ,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{Y} - \frac{\partial \bar{Y}}{\partial E}. \quad (64)$$

Para um sistema grande, o primeiro termo do lado direito é da ordem de $(f/E)\bar{Y}$, pois temos aproximadamente $\Omega \propto E^f$. Por outro lado, o segundo

termo do lado direito é apenas da ordem de $\partial\bar{Y}/\partial E \approx \bar{Y}/E$, e é portanto menor que o primeiro termo por um fator f . Para sistemas macroscópicos em que f é da ordem do número de Avogadro, o segundo termo no lado direito é então desprezível. Portanto (64) é, em excelente aproximação,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{Y} = \beta \bar{X}, \quad (65)$$

em que usamos (62) e a definição (13) do parâmetro de temperatura β .

Quando há vários parâmetros externos x_1, \dots, x_n , de modo que $\Omega = \Omega(E, x_1, \dots, x_n)$, a relação acima é válida para cada um deles. Obtemos então para cada parâmetro externo x_α e sua correspondente força generalizada média \bar{X}_α a relação geral,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = \beta \bar{X}_\alpha. \quad (66)$$

9 Equilíbrio entre sistemas interagentes

Consideremos dois sistemas A e A' que podem interagir trocando calor e realizando trabalho um sobre o outro. Um exemplo específico pode ser a situação mostrada na figura ..., como vimos no capítulo 2. O pistão é livre para se mover e é capaz de conduzir calor. O sistema A possui energia E e é caracterizado pelos parâmetros externos x_1, \dots, x_n que podem variar. Da mesma forma, A' possui energia E' e é caracterizado pelos parâmetros externos x'_1, \dots, x'_n . O sistema combinado $A^{(0)} \equiv A + A'$ é isolado. Portanto,

$$E + E' = E^{(0)} = \text{constante}. \quad (67)$$

A energia E' de A' é então determinada se a energia E de A é conhecida. Além disso, se A e A' podem interagir mecanicamente, isso implica que os parâmetros x' são funções dos parâmetros x .

Exemplo. Na figura ..., o gás é descrito por um parâmetro externo x , seu volume V . Da mesma forma, o gás A' é descrito pelo seu volume V' . Mas enquanto o pistão se move, o volume total permanece constante, logo,

$$V + V' = V^{(0)} = \text{constante}. \quad (68)$$

O número total de estados acessíveis a $A^{(0)}$ é então uma função de E e dos parâmetros x_α ($\alpha = 1, \dots, n$). Novamente $\Omega^{(0)}(E; x_1, \dots, x_n)$ terá um máximo bastante acentuado para alguns valores $E = \bar{E}$ e $x_\alpha = \tilde{x}_\alpha$. A situação de

equilíbrio corresponde então à de máxima probabilidade, em que praticamente todos os sistemas $A^{(0)}$ possuem valores de E e x_α muito próximos de \bar{E} e \bar{x}_α . Os valores médios dessas quantidades em equilíbrio seão então iguais a $\bar{E} = \tilde{E}$ e $\bar{x}_\alpha = \tilde{x}_\alpha$.

Processos quase-estáticos infinitesimais. Consideremos um processo quase-estático no qual o sistema A , em virtude da sua interação com o sistema A' , é levado de um estado de equilíbrio descrito por \bar{E} e $\bar{x}_\alpha (\alpha = 1, \dots, n)$, para um estado de equilíbrio infinitesimalmente diferente descrito por $\bar{E} + d\bar{E}$ e $\bar{x}_\alpha + d\bar{x}_\alpha$. Qual é a variação resultante no número de estados Ω acessível a A ?

Como $\Omega = \Omega(E; x_1, \dots, x_n)$, podemos escrever para a variação resultante em $\ln \Omega$ o resultado puramente matemático,

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha. \quad (69)$$

Usando a relação (66), podemos escrever,

$$d \ln \Omega = \beta (d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha). \quad (70)$$

Pela relação do capítulo 2,

$$\bar{d}W = \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha, \quad (71)$$

podemos escrever,

$$d \ln \Omega = \beta (d\bar{E} + \bar{d}W) \equiv \beta \bar{d}Q, \quad (72)$$

em que usamos a definição do calor infinitesimal absorvido por A , conforme vimos no capítulo 2. A equação acima é uma relação fundamental válida para qualquer processo infinitesimal quase-estático. Por (14) e (16) podemos escrever,

$$\bar{d}Q = T dS = d\bar{E} + \bar{d}W, \quad (73)$$

ou equivalentemente,

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T}. \quad (74)$$

Portanto a relação (38) permanece válida mesmo se os parâmetros externos do sistema variam quase-estaticamente. Notemos que no caso especial em que o sistema é termicamente isolado, isto é, quando o processo é “adiabático”, o calor absorvido $\dot{d}Q = 0$ e (74) afirma que,

$$dS = 0. \quad (75)$$

A relação acima mostra que S , ou $\ln \Omega$, não varia mesmo se os parâmetros externos são variados *quase-estaticamente* por uma quantidade *finita*. Portanto temos o resultado importante que,

Se os parâmetros externos de um sistema termicamente isolado variam quase-estaticamente por qualquer quantidade, $\Delta S = 0$.

Portanto a realização de trabalho quase-estático varia a energia de um sistema termicamente isolado, mas não afeta o número de estados acessíveis a ele. De acordo com a discussão no capítulo 3, um processo desse tipo é então reversível.

É importante enfatizar que mesmo se um sistema é termicamente isolado, de modo que *não* absorve calor, sua entropia *aumenta* se os processos que ocorrem *não* são quase-estáticos. Por exemplo, cada sistema total $A^{(0)}$ é termicamente isolado nos três primeiros exemplos vistos nesse capítulo, mas o número de estados acessíveis a eles, e portanto sua entropia, aumenta.

Condições de equilíbrio. Consideremos o equilíbrio entre os sistemas A e A' no caso simples em que os parâmetros externos são os volumes V e V' dos dois sistemas. O número de estados acessíveis ao sistema combinado $A^{(0)}$ é, como em (9), dado pelo produto simples,

$$\Omega^{(0)}(E, V) = \Omega(E, V)\Omega'(E', V'), \quad (76)$$

em que E' e V' são relacionados a E e V por (67) e (68).

Tomando logaritmos de (76) obtemos,

$$\ln \Omega^{(0)} = \ln \Omega + \ln \Omega', \quad (77)$$

ou,

$$S^{(0)} = S + S'. \quad (78)$$

O valor máximo de $\Omega^{(0)}$ ou $S^{(0)}$ é então determinado pela condição que,

$$d \ln \Omega^{(0)} = d(\ln \Omega + \ln \Omega') = 0, \quad (79)$$

para variações arbitrárias dE e dV . Mas,

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} dV = \beta dE + \beta \bar{p} dV, \quad (80)$$

em que usamos (65) e a força generalizada $\bar{X} = -(\overline{\partial E_r / \partial V})$ é, usando a relação (cap. 2),

$$p_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V},$$

a pressão média \bar{p} exercida por A . Semelhantemente, temos para A' ,

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' \bar{p}' dV' = -\beta' dE - \beta' \bar{p}' dV, \quad (81)$$

pois as condições de conservação (67) e (68) implicam que $dE' = -dE$ e $dV' = -dV$. Então a condição de máxima entropia (79) fica,

$$(\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV = 0. \quad (82)$$

Como essa relação deve ser satisfeita para valores arbitrários de dE e dV , segue que os coeficientes de ambas as diferenciais deve se anular,

$$\begin{aligned} \beta - \beta' &= 0, \\ \beta \bar{p} - \beta' \bar{p}' &= 0, \end{aligned}$$

ou,

$$\begin{aligned} \beta &= \beta', \\ \bar{p} &= \bar{p}'. \end{aligned} \quad (83)$$

Como esperado, essas condições simplesmente afirmam que as temperaturas dos sistemas devem ser iguais, para garantir seu equilíbrio térmico, e que suas pressões médias devem ser iguais para garantir seu equilíbrio mecânico.

Como um exemplo particularmente simples, consideramos a interação mecânica de um sistema A com um equipamento puramente mecânico A' , cuja energia E' é uma função apenas de um parâmetro externo x . A situação pode ser ilustrada na figura ..., em que A' é uma mola cujo alongamento é medido pela distância x . O número total $\Omega^{(0)}$ de estados acessíveis ao sistema $A + A'$ é então simplesmente proporcional ao número de estados $\Omega(E, x)$ acessíveis a A . Mas se a energia *total* constante é $E^{(0)}$, a energia de A é,

$$E = E^{(0)} - E'(x), \quad (84)$$

e é portanto uma função de x . Se x é livre para se ajustar, ele tenderá a mudar até que o sistema se aproxime de uma situação de equilíbrio em que Ω é um máximo, isto é,

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln \Omega(E, x) = 0.$$

Isso significa que,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = 0.$$

Por (84) e (66) temos,

$$\beta \left(-\frac{\partial E'}{\partial x} \right) + \beta \bar{X} = 0,$$

ou,

$$\bar{X} = \frac{\partial E'}{\partial x}.$$

Essa condição afirma simplesmente que no equilíbrio a força média \bar{X} exercida pelo gás A deve ser igual à força $\partial E'/\partial x$ exercida pela mola.

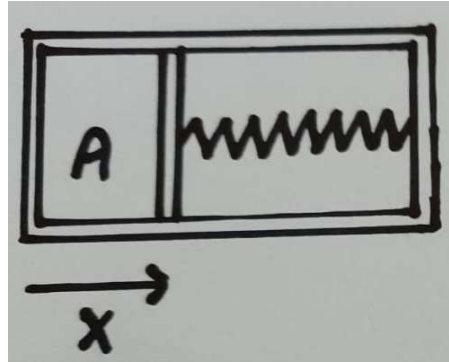


Fig. 12. Um gás interagindo com uma mola A' através de um pistão móvel.

10 Propriedades da entropia

Entropia e diferenciais exatas. No capítulo 2 discutimos o fato de o calor infinitesimal $\dot{d}Q$ não ser um diferencial exato. A relação (74) estabelece, contudo, o seguinte resultado importante: Embora o calor $\dot{d}Q$ absorvido em um processo infinitesimal quase-estático não é uma diferencial exata, a quantidade $\dot{d}Q/T = dS$ obtida dividindo $\dot{d}Q$ pela temperatura absoluta T do sistema é

uma diferencial exata. Isto é assim porque a entropia S é uma função característica de cada macroestado do sistema, e dS é simplesmente a diferença entre duas dessas funções para macroestados adjacentes.

Observação. Se a multiplicação por um fator converte uma diferencial inexata em uma diferencial exata, então esse fator é em terminologia matemática um “fator integrante” para a diferencial inexata. Podemos dizer que a temperatura absoluta T é caracterizada pela propriedade que T^{-1} é um fator integrante para $\dot{d}Q$.

Segue que, dados dois macroestados quaisquer i e f de um sistema, a diferença de entropia entre eles pode ser escrita como,

$$S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_{eq,i}^f \frac{\dot{d}Q}{T}, \quad (85)$$

em que usamos (74) na última integral. A notação “eq” significa “equilíbrio”, para enfatizar explicitamente o fato que a integral deve ser calculada para qualquer processo no qual o sistema passa de maneira *quase-estática* por uma sequência de situações próximas do equilíbrio, do macroestado inicial para o macroestado final. A temperatura no integrando é então definida para todos as etapas do processo. Como o lado esquerdo de (85) se refere apenas aos macroestados inicial e final, segue que a integral no lado direito deve ser independente de qualquer processo quase-estático particular de i a f , escolhido para calcular a integral. Em símbolos,

$$\int_{eq,i}^f \frac{\dot{d}Q}{T} \text{ é independente do processo.} \quad (86)$$

Exemplo. Consideremos os dois processos quase-estáticos indicados pelas linhas sólida e tracejada, no diagrama $\bar{p}V$ mostrado na figura ..., como vimos no capítulo 2. A integral $\int_i^f \dot{d}Q$ que nos dá o calor total absorvido de i a f , é diferente quando calculada para os dois processos. Mas a integral $\int_i^f (\dot{d}Q/T)$ terá o *mesmo* valor quando calculada para esses processos.

Vamos ver explicitamente como essa integral deve ser calculada. Em qualquer estágio do processo, o sistema é caracterizado por um certo valor de V e o valor correspondente de \bar{p} mostrado no gráfico. Essa informação é adequada para determinar a temperatura definida T para esse macroestado do sistema. Para irmos a um valor adjacente de V , uma quantidade de calor $\dot{d}Q$ é absorvida. Portanto conhecemos T e $\dot{d}Q$, e podemos somar todas as quantidades sucessivas $\dot{d}Q/T$, enquanto aumentamos o valor de V_i para V_f .

Implicações da definição estatística de entropia. Em (16) definimos a entropia em termos do número Ω de estados acessíveis na região entre E e $E + \delta E$ pela

relação,

$$S \equiv k \ln \Omega. \quad (87)$$

É importante notar que, se o macroestado de um sistema é especificado, isto é, se conhecemos os parâmetros externos e a energia E do sistema, então o número Ω de estados acessíveis ao sistema é completamente determinado se o sistema é discutido em termos de mecânica quântica. Portanto a entropia S possui, por (87), um valor único calculado do conhecimento da constituição microscópica do sistema. Além disso, o valor de S é certamente único para uma dada escolha do intervalo de subdivisão da energia δE . Também mostramos no fim da seção 3 que o valor da entropia também é bastante insensível à escolha exata da magnitude de δE .

Observação. A última afirmação *não* será verdadeira se o sistema é descrito em termos de mecânica clássica. Se o sistema possui f graus de liberdade, o espaço de fase é subdividido, como vimos no início do capítulo 2, em células de volume arbitrário h_0^f . O número total de células, ou estados, acessíveis ao sistema, é então obtido dividindo o volume acessível do espaço de fase, contido entre as energias E e $E + \delta E$ pelo volume por célula. Então,

$$\Omega = \frac{1}{h_0^f} \int \dots \int dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f,$$

ou,

$$S = k \ln \left(\int \dots \int dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \right) - kf \ln h_0. \quad (88)$$

Essas relações mostram que Ω depende de maneira essencial do tamanho das células em que subdividimos o espaço de fase. Correspondentemente, S contém uma constante aditiva que depende do tamanho da célula. Em uma descrição clássica o valor da entropia portanto não é único, mas é definido com uma constante aditiva arbitrária. O que acontece efetivamente em mecânica quântica é que existe uma unidade natural do tamanho da célula, de acordo com a qual h_0 deve ser igual à constante de Planck. A constante aditiva se torna então univocamente determinada.

Comportamento limite da entropia. À medida que passamos para energia menores, todo sistema descrito pela mecânica quântica se aproxima do menor valor possível da energia E_0 do estado fundamental. Correspondendo a essa energia existe usualmente apenas um estado possível do sistema, ou pode haver um número comparativamente pequeno desses estados, todos com a mesma energia E_0 . Dizemos nesse caso que o estado fundamental é “degenerado”. Se consideramos energia um pouco maiores do que E_0 , o número de estados $\Omega(E)$ aumenta muito rapidamente, como vimos no capítulo 2. Temos $\Omega \propto (E - E_0)^f$,

se f é o número de graus de liberdade do sistema. A dependência geral de $\ln \Omega$ com a energia E do sistema é esquematicamente como na figura ...

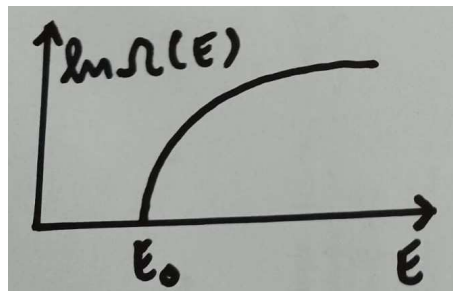


Fig. 13. Comportamento de $\ln \Omega(E)$ para energias $E > E_0$. Notemos que β , a inclinação da curva, se torna muito grande para $E \rightarrow E_0$, e que $\partial\beta/\partial E < 0$.

Sempre que a energia do sistema é significativamente maior do que a energia do estado fundamental E_0 , sua entropia S é da ordem de $k \ln \Omega$, e pela relação $\ln \Omega \approx O(f)$, como vimos no capítulo 2, da ordem de kf . À medida que sua energia se aproxima de E_0 , o número de estados $\Omega(E)$ dentro do intervalo δE diminui rapidamente, tornando-se um número da ordem de f ou menor, pois o estado fundamental consiste de apenas um estado, ou no máximo de um número relativamente pequeno de estados. Mas então $S = k \ln \Omega$ se aproxima de um número da ordem de $k \ln f$ ou menor, que é bastante desprezível comparado à magnitude kf da entropia em energias altas. Podemos afirmar então com excelente aproximação, que a entropia se aproxima de zero à medida que o sistema se aproxima da energia do estado fundamental. Em símbolos,

$$S \rightarrow 0 \text{ quando } E \rightarrow E_0. \quad (89)$$

Observação. Notamos novamente que a base quântica para a validade da discussão acima. Na estrutura da mecânica clássica não há uma situação de menor energia com um número de estados pequeno associado definido.

Esse comportamento limite de S pode ser também expresso em termos da temperatura do sistema. Sabemos de (53) que $\partial\beta/\partial E < 0$, ou equivalentemente que $\partial T/\partial E > 0$. Segue que, à medida que E diminui para E_0 , β aumenta e se torna muito grande, enquanto $T = (k\beta)^{-1}$ diminui e se torna muito pequeno. No caso limite $T \rightarrow 0$, E deve se aproximar do valor E_0 do estado fundamental. Por (89), a entropia deve então se tornar desprezivelmente pequena. Portanto,

$$S \rightarrow 0 \text{ quando } T \rightarrow 0. \quad (90)$$

Ao aplicarmos (90) a situações de interesse experimental devemos, como é usual, estar certos de que argumentos de equilíbrio são aplicáveis ao sistema

em consideração. Em temperaturas muito baixas devemos ser cuidadosos, pois a *velocidade* de obtenção do equilíbrio pode ser bastante baixa. Outra questão prática é como a situação limite $T \rightarrow 0$ pode ser alcançada. Em outras palavras, quão pequena deve ser a temperatura para podermos aplicar (90)?

Só é possível responder essa questão conhecendo algo sobre o sistema particular em consideração. Um caso bastante frequente é quando os núcleos dos átomos do sistema possuem spins nucleares. Se levamos um sistema desse tipo até temperaturas suficientemente baixas T_0 , a entropia, ou o número de estados, associada com os graus de liberdade *não* envolvendo spins nucleares, pode se tornar bastante pequena. O número de estados Ω_s correspondente às possíveis orientações dos spins nucleares pode ser muito grande, de fato tão grande quanto a temperaturas muito altas. A razão é que os momentos magnéticos nucleares são bastante pequenos. Interações afetando a orientação do spin de um núcleo são portanto bastante pequenas. Assim, cada spin nuclear é ordinariamente orientado de forma completamente aleatória, mesmo a temperaturas tão baixas como T_0 .

Supomos, por exemplo, que o sistema consiste de átomos com spin nuclear $1/2$, como um sistema de átomos de prata. Cada spin pode ter duas orientações possíveis. Se as interações independentes do spin são muito pequenas, essas duas orientações não diferem significativamente em energia, e cada spin pode apontar com a mesma probabilidade para cima ou para baixo, “up” ou “down”. Se há N núcleos no sistema, há então $\Omega_s = 2^N$ possíveis estados de spin acessíveis ao sistema, mesmo em uma temperatura tão baixa quanto T_0 . Apenas em temperaturas muito menores do que T_0 as interações envolvendo spins nucleares se tornam importantes. Por exemplo, a situação em que todos os spins nucleares estão alinhados paralelamente (“ferromagnetismo nuclear”) podem ter energia ligeiramente menor que outras orientações de spin. O sistema então, se atinge o equilíbrio, nessa temperatura $T \ll T_0$, fica *neste* estado onde todos os spins estão alinhados.

No caso em discussão, em que sabemos que os spins nucleares estão alinhados aleatoriamente em uma temperatura tão baixa como T_0 , e não se afastam dessa configuração aleatória até que a temperatura fica muito menor do que T_0 , podemos fazer ainda uma afirmação útil. Podemos afirmar que à medida que T diminui para T_0 , a entropia se aproxima de um valor S_0 que é dado simplesmente pelo número de orientações possíveis do spin nuclear, isto é, $S_0 = k \ln \Omega_s$. Em símbolos temos o resultado,

$$S \rightarrow S_0 \text{ quando } T \rightarrow 0_+ . \quad (91)$$

Aqui $T \rightarrow 0_+$ denota uma temperatura limite que é muito pequena, mas grande o suficiente para que os spins permaneçam orientados aleatoriamente.

Além disso, S_0 é uma constante definida que depende apenas do tipo de núcleos atômicos que compõem o sistema, mas é completamente independente de quaisquer detalhes sobre os níveis de energia do sistema. Podemos dizer, resumidamente, que S_0 é independente de todos os parâmetros do sistema no sentido geral, isto é, independente do arranjo espacial dos átomos ou das interações entre eles. A relação (91) é útil porque pode ser aplicada a temperaturas que não são proibitivamente baixas.

11 Leis termodinâmicas e relações estatísticas básicas

A discussão desse capítulo é baseada nos postulados estatísticos fundamentais da seção 3 do capítulo 2. Elaboramos alguns detalhes e vimos vários exemplos ilustrativos para ganharmos familiaridade com as principais propriedades de sistemas macroscópicos. As principais ideias são, contudo, bastante simples. A maioria delas está mostrada nas seções 1, 3 e 9. A discussão desse capítulo contém todos os resultados fundamentais da termodinâmica clássica, e todos os resultados essenciais da mecânica estatística. Vamos agora resumir esses resultados na forma de afirmações bastante gerais e reuni-las em duas categorias. A primeira delas consiste de afirmações puramente *macroscópicas*, que não fazem *nenhuma* referência às propriedades *microscópicas* dos sistemas, isto é, às moléculas que o formam. Chamamos essas afirmações de “leis termodinâmicas”. A outra classe de afirmações se refere às propriedades microscópicas dos sistemas, e são chamadas de “relações estatísticas”.

Leis termodinâmicas. A primeira afirmação foi discutida na seção 5.

Lei zero: Se dois sistemas estão em equilíbrio térmico com um terceiro sistema, eles devem estar em equilíbrio térmico entre si.

A próxima afirmação expressa a conservação da energia, discutida na seção 8 do capítulo 2.

Primeira lei: Um macroestado de equilíbrio de um sistema pode ser caracterizado por uma quantidade \bar{E} , chamada “energia interna”, com a propriedade de que, para um sistema isolado,

$$\bar{E} = \text{constante.} \quad (92)$$

Se o sistema *pode* interagir e passa portanto de um macroestado para outro, a variação resultante em \bar{E} pode ser escrita na forma,

$$\Delta\bar{E} = -W + Q, \quad (93)$$

em que W é o trabalho macroscópico feito *pelo* sistema como resultado da variação nos parâmetros externos. A quantidade Q , *definida* por (93), é chamada o “calor absorvido pelo sistema”.

Em seguida fomos levados a introduzir a entropia S , que possui as propriedades simples discutidas nas seções 1 e 9. Obtemos portanto os seguintes resultados:

Segunda lei: Um macroestado de equilíbrio de um sistema pode ser caracterizado por uma quantidade S , chamada “entropia”, com as seguintes propriedades.

a. Em qualquer processo no qual um sistema termicamente *isolado* passa de um macroestado para outro, a entropia tende a aumentar, isto é,

$$\Delta S \geq 0. \quad (94)$$

b. Se o sistema não é isolado e sofre um processo infinitesimal quase-estático, no qual absorve calor $\vec{d}Q$, então,

$$dS = \frac{\vec{d}Q}{T}, \quad (95)$$

em que T é uma quantidade característica do macroestado do sistema. Chamamos T a “temperatura absoluta” do sistema.

Finalmente, há uma última afirmação baseada em (91).

Terceira lei: A entropia S de um sistema possui a propriedade limite de que,

$$S \rightarrow S_0 \text{ quando } T \rightarrow 0_+, \quad (96)$$

em que S_0 é uma constante independente de todos os parâmetros do sistema particular.

Notemos novamente que as quatro leis acima são completamente *macroscópicas* no seu conteúdo. Introduzimos três quantidades, \bar{E}, S, T , que são definidas para cada macroestado do sistema, e fizemos algumas afirmações sobre as propriedades dessas quantidades. Mas *em nenhum lugar* nessas quatro leis fizemos qualquer referência explícita à natureza microscópica do sistema, como as moléculas que compõem o sistema e as interações entre elas.

Relações estatísticas. Temos primeiro a relação geral (16),

$$S = k \ln \Omega. \quad (97)$$

Essa relação relaciona as quantidades nas leis termodinâmicas com o conhecimento microscópico do sistema. De fato, se conhecemos a natureza das partículas que constituem o sistema, e as interações entre elas, podemos em princípio usar as leis da mecânica para calcular os estados quânticos possíveis do sistema e então calcular Ω .

Além disso, podemos usar o postulado estatístico fundamental da seção 3 do capítulo 2, para fazer afirmações sobre a probabilidade P de encontrar um sistema isolado em uma situação caracterizada por certos parâmetros y_1, \dots, y_n . Se o número correspondente de estados acessíveis é Ω , então em equilíbrio,

$$P \propto \Omega \propto e^{S/k}. \quad (98)$$

Um grande número de conclusões segue das afirmações puramente macroscópicas, que chamamos de leis da termodinâmica. De fato, a disciplina inteira da termodinâmica clássica supõe essas leis como postulados básicos, e então deduz suas consequências em uma discussão macroscópica, que nunca se refere à descrição microscópica da matéria em termos de átomos ou moléculas. A abordagem é suficientemente produtiva para dar origem a um grande número de resultados importantes. Vamos discuti-los adiante, particularmente no capítulo 5. Essa abordagem também foi historicamente a primeira, pois surgiu em um contexto em que a constituição atômica da matéria ainda não era conhecida ou suficientemente entendida. Se usamos a informação *microscópica* e a mecânica estatística para calcular Ω , o poder de predição é, obviamente, tremendamente aumentado. Não apenas podemos calcular quantidades termodinâmicas de primeiros princípios usando (97), mas podemos também calcular probabilidades e as flutuações de quantidades em torno de seus valores médios. A mecânica estatística é então a disciplina mais inclusiva, que abrange toda a termodinâmica clássica. Para enfatizar esse fato algumas vezes a chamamos “termodinâmica estatística”.

12 Cálculo estatístico de quantidades termodinâmicas

É importante mostrar explicitamente como um conhecimento do número de estados $\Omega = \Omega(E; x_1, \dots, x_n)$ de um sistema permite calcular importantes quantidades macroscópicas caracterizando o sistema em equilíbrio. A quantidade Ω é uma função da energia do sistema em consideração, e dos seus parâmetros externos. As relações de interesse particular são (13) e (66),

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad \text{e} \quad \bar{X}_\alpha = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha}. \quad (99)$$

Essas relações permitem calcular a temperatura absoluta e as forças generalizadas médias do sistema, a partir do conhecimento de Ω . Por exemplo, no caso particular em que $x_\alpha = V$ é o volume do sistema, a força generalizada média \bar{X}_α é, usando (capítulo 2),

$$p_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V},$$

a pressão média \bar{p} ,

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}. \quad (100)$$

As equações (99) permitem encontrar relações entre as forças generalizadas, os parâmetros externos, e a temperatura absoluta T . Essas relações são chamadas “equações de estado”, e são importantes porque relacionam parâmetros que são imediatamente mensuráveis por experimento. Por exemplo, podemos encontrar como a pressão média \bar{p} depende da temperatura T e do volume V do sistema. A relação $\bar{p} = \bar{p}(T, V)$ é a correspondente “equação de estado”.

Observação. Notemos que as relações (99) são implicadas por (95). Essa equação nos dá, para um processo infinitesimal quase-estático, a variação de entropia,

$$dS = \frac{\dot{d}Q}{T} = \frac{1}{T} \left(d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha \right). \quad (101)$$

Como a entropia S é uma função da energia e dos parâmetros externos, podemos também escrever o resultado puramente matemático,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial x_\alpha} \right) d\bar{x}_\alpha. \quad (102)$$

Como 101 e 102 devem ser iguais identicamente, para valores arbitrários de $d\bar{E}$ e $d\bar{x}_\alpha$, os coeficientes correspondentes multiplicando os diferenciais devem ser iguais. Obtemos portanto,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad \text{e} \quad \frac{\bar{X}_\alpha}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial x_\alpha} \right), \quad (103)$$

em que as derivadas são calculadas correspondendo à energia $\tilde{E} = \bar{E}$ e parâmetros $\tilde{x}_\alpha = \bar{x}_\alpha$, do estado de equilíbrio em consideração. As relações (103) são idênticas a (99), pois $S = k \ln \Omega$ e $T = (k\beta)^{-1}$.

Vamos ilustrar os comentários anteriores aplicando-os a um sistema simples mas importante, um gás ideal. Vimos no capítulo 2 que para um gás ideal de N moléculas em um volume V a quantidade Ω é da forma,

$$\Omega \propto V^N \chi(E), \quad (104)$$

em que $\chi(E)$ é independente de V e depende apenas da energia E do gás. Portanto,

$$\ln \Omega = N \ln V + \ln \chi(E) + \text{constante}. \quad (105)$$

A equação (100) portanto nos dá imediatamente para a pressão média do gás a relação simples,

$$\bar{p} = \frac{N}{\beta} \frac{1}{V} = \frac{N}{V} kT, \quad (106)$$

ou,

$$\bar{p} = nkT, \quad (107)$$

em que $n \equiv N/V$ é o número de moléculas por unidade de volume. Essa a equação de estado de um gás ideal. Alternativamente podemos escrever $N = \nu N_a$, em que ν é o número de moles do gás presente, e N_a é o número de Avogadro. Então (106) fica,

$$\bar{p}V = \nu RT, \quad (108)$$

em que $R = N_a k$ é chamada “constante dos gases”. Notemos que nem a equação de estado nem a constante R depende do *tipo* de moléculas constituindo o gás ideal.

Por (99) e (105) obtemos,

$$\beta = \frac{\partial \ln \chi(E)}{\partial E},$$

calculado para a energia média $E = \bar{E}$ do gás. O lado direito é uma função apenas de E , mas *não* V . Portanto temos que, para um gás ideal, $\beta = \beta(\bar{E})$, ou,

$$\bar{E} = \bar{E}(T). \quad (109)$$

Assim, obtemos a importante conclusão que a energia média de um gás ideal depende apenas da sua temperatura, e é independente do volume. Esse resultado é fisicamente razoável. Um aumento no volume aumenta a distância média entre as moléculas e, em geral, muda sua energia potencial média de interação. Mas no caso de um gás *ideal* essa energia de interação é desprezível, enquanto a energia cinética e interna das moléculas não depende da distância entre elas. Portanto a energia total do gás permanece inalterada.

References

- [1] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, Singapore (1965).
- [2] T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1986).
- [3] T. L. Hill, *Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications*, Dover, New York (1956).
- [4] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1968).
- [5] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, New York (1995).
- [6] A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York and London (1964).
- [7] E. Fermi, *Thermodynamics*, 2nd ed., Dover, New York (1952).
- [8] E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1952).
- [9] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1958).
- [10] R. Gautreau, W. Savin, *Schaum's Outline of Theory and Problems of Modern Physics*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1999).
- [11] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Singapore (1987).
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
- [13] W. J. Moore, *Físico-Química*, LTC e EDUSP, Rio de Janeiro (1968).
- [14] R. K. Wangsness, *Electromagnetic Fields*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- [15] A. Sommerfeld, *Partial Differential Equations in Physics*, Academic Press, New York and London (1964s).
- [16] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integral, Series, and Products*, 5th ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [17] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, *Schaum's Outline of Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (2009).
- [18] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Fourier Analysis with Applications to Boundary Value Problems*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [19] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Advanced Mathematics for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill, New York (1971).