

Entropia: Semana 4 / Termodinâmica

(06/10/20)

→ Sistema de 2 níveis:

Microestados:

↳ São os resultados para cada elemento do sistema.

Macroestados:

↳ É a soma dos resultados individuais que resultam num mesmo comportamento geral.

Multiplicidade (Ω)

↳ É o número de microestados que resultam no mesmo macroestado.

$$*\Omega \text{ega} \equiv \prod$$

Obs: Como é um sistema de dois níveis tempos que se definirmos a multiplicidade um evento e outro evento já está completamente definido.

$$\Omega(n) = \prod(N-n)$$

já que existe um vínculo entre os dois comportamentos;

$$[N = n_1 + n_2] \text{ por exemplo}$$

$$\cancel{\mathcal{N}(n_1) = \mathcal{N}(N-n_2)}$$

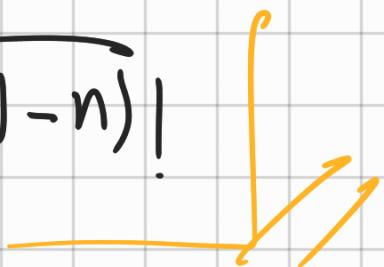
Podemos descrever a probabilidade de um evento ocorrer a partir da multiplicidade,

$$\mathcal{N}_{\text{total}} = \sum_n \mathcal{N}(n)$$

$$P(n) = \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}_{\text{total}}} \quad //$$

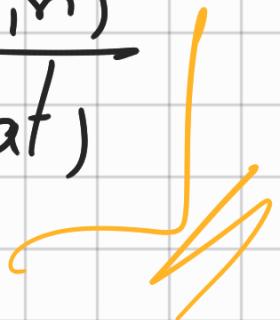
A maneira de se obter n resultados de N elementos é a multiplicidade.

$$\mathcal{N}(N,n) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$



Assim, escrevemos a probabilidade como

$$P(N,n) = \frac{\mathcal{U}(N,n)}{\sum_i \mathcal{U}(N,i)} = \frac{\mathcal{U}(N,n)}{\mathcal{U}(\text{total})}$$



Um porosinho:

$$\text{spin } \uparrow = \uparrow ; \text{ spin } \downarrow = \downarrow$$

Número de Elementos é $N = \uparrow + \downarrow$

$$\mathcal{U}(N,\downarrow) = \frac{N!}{\downarrow!(N-\downarrow)!} = \frac{N!}{\downarrow! \uparrow!}$$

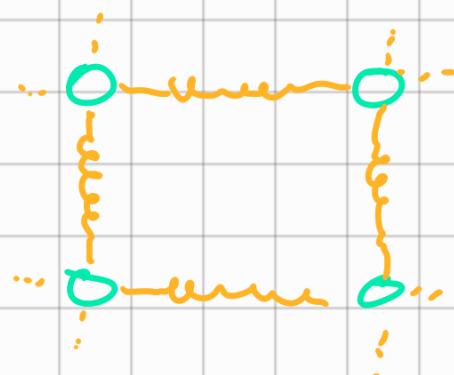
$$\mathcal{U}(N,\uparrow) = \frac{N!}{\uparrow!(N-\uparrow)!} = \frac{N!}{\uparrow! \downarrow!}$$

→ Elas são iguais devido ao vínculo

$$N = \uparrow + \downarrow$$

→ Sólidos de Einstein:

Definição: os átomos do sólido formam uma rede cristalina em que cada ligação deste átomo é considerada um OHS ($V = \frac{3}{2} kx^2$)



A energia E dos osciladores é quantizada

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

$$\Delta E = \hbar \omega \quad (\text{Variação constante entre os níveis de energia})$$

A energia total dos osciladores

$$\begin{aligned} E_T &= E_x(n_x) + E_y(n_y) + E_z(n_z) \\ &= (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}) \hbar \omega \end{aligned}$$

De quantos números diferentes podemos distribuir q pacotes de energia em N oscilações?

$$\binom{\text{total de Símbolos}}{\text{q pontos}} = \binom{q+N-1}{q} = \mathcal{N}(N, q)$$

q é o número de pontos

$N-1$ é a quantidade de linhas



* q pacotes de energia em 5 átomos

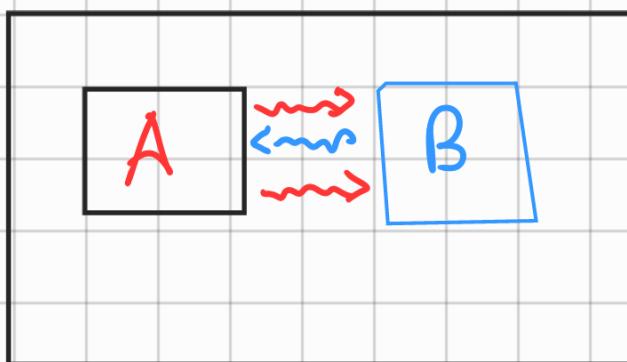
A multiplicidade $\mathcal{N}(N, q)$ é

$$\mathcal{N}(N, q) = \binom{N+q-1}{q} = \frac{(N+q-1)!}{q! (N-q-1)!}$$

$$= \frac{(N+q-1)!}{q! (N-1)!}$$

Sistemas Interagentes:

Dados dois sólidos de Einstein, A e B, que formam um sistema fechado,



A Energia interna U de cada sólido

$$U_A = q_A \hbar \omega ; U_B = q_B \hbar \omega$$

$$U_T = (q_A + q_B) \hbar \omega$$

A multiplicidade do sistema é

$$\mathcal{N}_{\text{Sist}} = \mathcal{N}(N_A, q_A) \cdot \mathcal{N}(N_B, q_B)$$

$$= \frac{(N_A + q_A - 1)!}{(N_A - 1)!} \cdot \frac{(N_B + q_B - 1)!}{(N_B - 1)!}$$

$$q_A! (N_A - 1)! \quad q_B! (N_B - 1)!$$

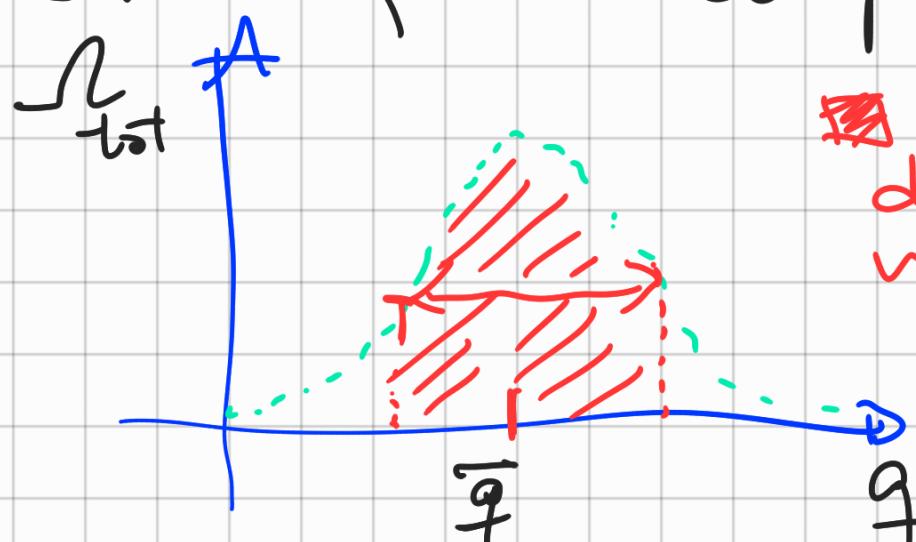
Tomando $N = N_A + N_B$, $q_{tot} = q_A + q_B$
 escrevemos \mathcal{N}_{sist}

$$\mathcal{N}_{sist}(N_{tot}, q_{tot}) = \mathcal{N}(N_A, q_A) \mathcal{N}(N_B, q_B)$$

* Em um sistema isolado em equilíbrio térmico, todos os microestados são prováveis.

Poreém nem todos são ocupados num determinado espaço de tempo "regrável".

→ Observando a probabilidade dos macroestados mais prováveis podemos ter noção do comportamento



macro estados mais prováveis

Ou seja, macroestados fora da zona vermelha são muito menos prováveis.

A transferência de Celor É Probabilística

"Na interação entre sistemas, o equilíbrio se dá em termos de micro-estado de maior multiplicidade"

Sistemas Grandes:

Aproximação de Stirling

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

Então o valor de,

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Multiplicidade em Sólidos de Einstein

Grandes

Considerando o limite de altas temperaturas, onde o número de quantos é bem maior que o número de osciladores

$$\ln \Omega(N, q) = \ln \left[\frac{(N+q)!}{q! (N)!} \right]$$

$$= \ln (N+q)! - (\ln q! + \ln (N)!)$$

$$= (N+q) \ln(N+q) - (N+q)$$

$$- [q \ln q - q + (N) \ln(N) - (N)]$$

$$= (N+q) \ln(N+q) - q \ln q - (N) \ln(N)$$

Fazendo,

$$\ln(N+q) = \ln[q(1+N/q)]$$

$$= \ln q + \ln(1+N/q)$$

Expondoindo em Série de Taylor o termo $\ln(1+N/q)$,

$$\ln(1+N/q) = N/q - \frac{1}{2}(N/q)^2 + \dots$$

Substituindo,

$$\ln(N+q) \approx \ln q + N/q$$

Assim,

$$\ln \mathcal{I} = (q+N) \left[\ln q + \frac{N}{q} \right] - q \ln q - N \ln N$$
$$= N \left[\ln q - \ln N \right] + N + \frac{N^2}{q}$$

Retirando o termo de segundo orden em N escrevemos,

$$\ln \mathcal{I} = N \ln \left(\frac{q}{N} \right) + N$$

Elevarmos ambos lados,

$$\mathcal{I} = \left(\frac{q}{N} \right)^N e^N = \left(\frac{qe}{N} \right)^N$$

Entropia

Semana 5 - Termodinâmica
(15/10/20)

Brusitando o Gás ideal:

A energia cinética do gás ideal é:

$$K = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

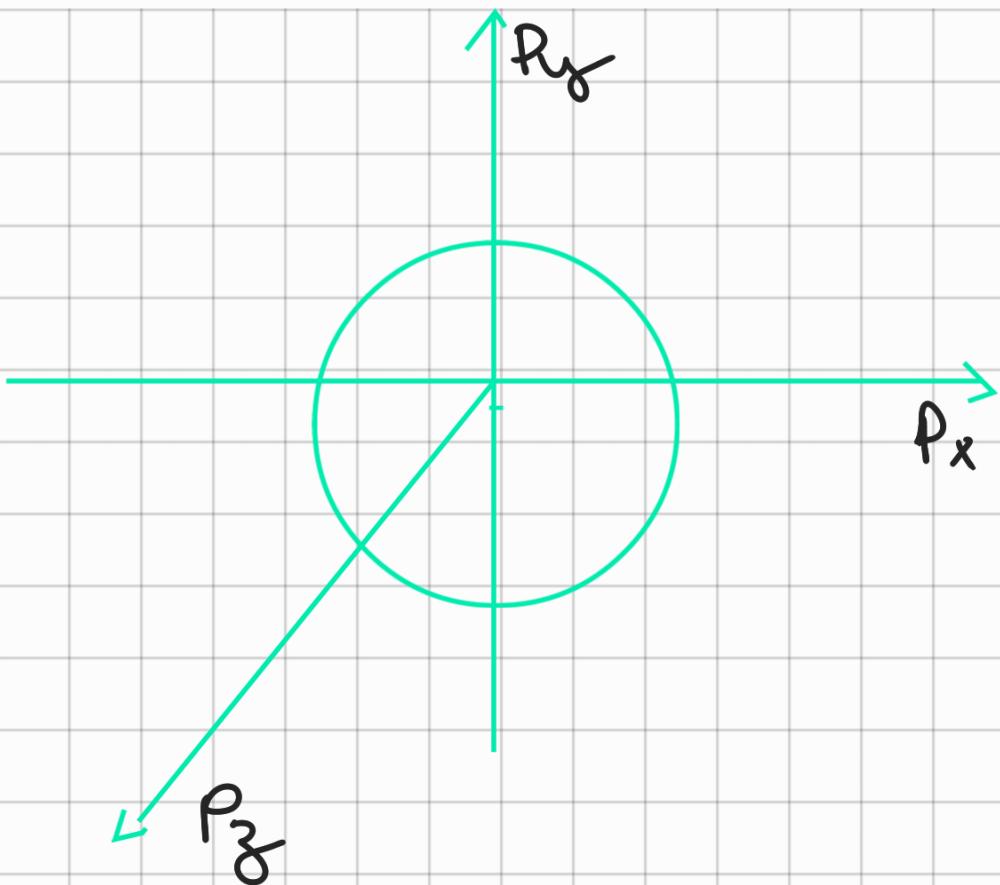
$$= \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

Como um gás ideal não é contado a interação entre os partículas escrevemos

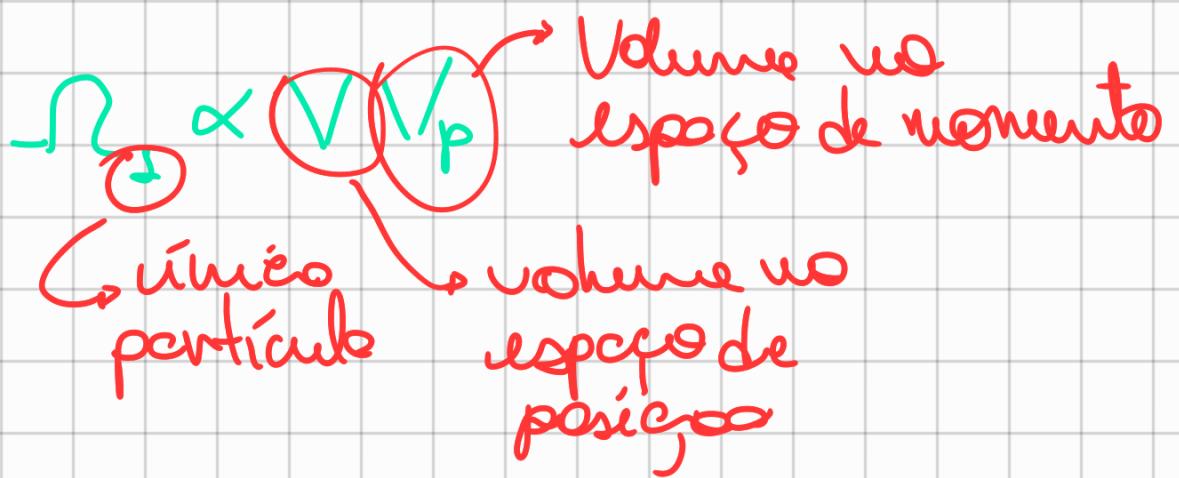
$$TK = U$$

No espeço de momentos conseguimos obter que isso nos leva a equação de um ímpeto de raio $\sqrt{2}mv$

$$P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = 2mU$$



Esse é um partícula está preso à cerca dessa esfera no espaço de momento. O que nos leva a:



Como estamos tratando de espaços contínuos e há um limite de acurácia, fazemos uso do princípio da incerteza de Heisenberg $\Delta x \Delta p \approx h$

Então, restringindo ao caso 1D,

$$N_{1x} = \frac{L_x}{\Delta x} \cdot \frac{L_{p_x}}{\Delta p_x}$$

Quantidade de divisões no espaço de momento

Quantidade de divisões no espaço de posição

$$N_{1x} = \frac{L_x L_{p_x}}{h}$$

Em 3D fica,

$$N_1 = \frac{V V_p}{h^3}$$

Generalizando para N partículas,

$$N_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot (\text{Área do hiperesfero})$$

*retirado
repetição*

$$\mathcal{N}_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!} (2mV)^{3N-1}$$

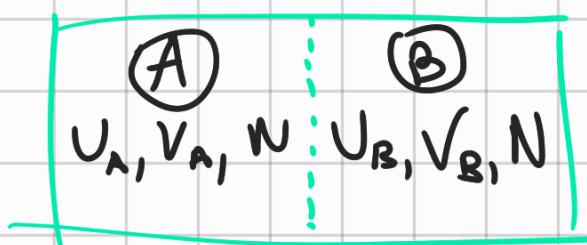
O que pode ser dividido em 3 contribuições

$$\mathcal{N}_N = f(N) V^N U_2^{\underline{N_f}}$$

número
 de graus
 de liberdade

Sistemas Interconectados

Dois sistemas A e B formados por gases ideais,



A multiplicidade do sistema A|B é dada

$$\mathcal{N}_{tot} = \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B = [f(N)]^2 (V_A V_B)^N (V_A V_B)^{\frac{3N}{2}}$$

Exemplo:

Ejercicio 2.27)



$$P = \frac{\Omega(0,99V)}{\Omega(V)}$$

$$\begin{aligned}N &= 10^2 \\N &= 10^4 \\N &= 10^{23}\end{aligned}$$

(Probabilidade de gás ocupar 99% do volume total).

Entropia:

A entropia é dada por

$$S = k_B \ln \Omega$$

→ 2º Lei da Termodinâmico:

“A multiplicidade tende a crescer”

Perceção de Einstein

$$\mathcal{N} = \left(\frac{q e}{N} \right)^N$$

q = número de divisões
de energia
 N = osciladores

$$S = k_B \ln \left(\frac{e^q}{N} \right)^N$$

Aditividade da Entropia:

Dois sistemas interagentes A e B têm cada um a multiplicidade \mathcal{N}_A e \mathcal{N}_B . A multiplicidade total é:

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_B \cdot \mathcal{N}_A$$

A Entropia é:

$$S = k_B \ln (\mathcal{N}_A \cdot \mathcal{N}_B)$$

$$= k_B [\ln \mathcal{N}_A + \ln \mathcal{N}_B]$$

$$= k_B \ln \mathcal{N}_A + k_B \ln \mathcal{N}_B$$

$$= S_A + S_B$$

*Soma de Entropia
pela inter-
ção.*

Entropia em Gás Ideal:

A multiplicidade de um gás ideal é:

$$\mathcal{N}_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{\pi^{3N/2}}{h^{3N} (3N/2)!} \right) V^N (2mU)^{3N/2}$$

N = Número de Partículas

h = Constante de Planck

m = Massa de uma partícula

V = Volume ocupado pelo gás

U = Energia Interna

Assim, a entropia é

$$S = k_B \ln \mathcal{W}_N$$

$$\frac{S}{k_B} = \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{(3N/2)! h^{3N}} V^N (2m\pi U)^{\frac{3N}{2}} \right]$$

$$= \ln \left[\frac{1}{N! (\frac{3N}{2})!} \cdot V^N \cdot \left(\frac{2m\pi U}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right]$$

$$= \ln V^N + \ln \left(\frac{2m\pi U}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - \ln \left(N! \left(\frac{3N}{2} \right)! \right)$$

$$= N \ln V + N \ln \left(\frac{2m\pi U}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - \ln \left(N! \left(\frac{3N}{2} \right)! \right)$$

A aproximação de Stirling é

$$\ln a! \approx a \ln a - a$$

Sobendo disso escrevemos,

$$\frac{S}{k_B} = N \left[\ln V + \ln \left(\frac{2m\pi U}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] - \ln N! - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)!$$

$$\frac{S}{k_B} = N \left[\ln V + \ln \left(\frac{2m\pi U}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - N \cancel{\ln N} - \cancel{\frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2}} + \cancel{\frac{3N}{2}}$$

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)^{\frac{3}{2}} + \ln \left(\frac{2m\pi U}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \\ &= N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \cdot \left(\frac{2}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{2m\pi U}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} \right] \end{aligned}$$

Chegamos à equação de Sackur-Tetrode

$$S = Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$