

Entropia e Distribuição de Boltzmann

Ney Lemke

Departamento de Biofísica e Farmacologia

6 de abril de 2025

Outline

- 1 **Introdução**
- 2 Distribuição de Equilíbrio
- 3 Função Partição
- 4 Propriedades Termodinâmicas
- 5 Ensembles

Distribuições de Probabilidade

- Mecânica Estatística determina a distribuição de energia em função dos níveis de energia.
- Aplicações:
 - Equilíbrio Químico
 - Número de ligantes presos a uma molécula de DNA
 - Problema dos Polímeros

Distribuições de Probabilidade

- Níveis de Energia
- Estado Fundamental (“Ground State”)
- Níveis de energia do sistema E_1, E_2, \dots
- Níveis de energia das partículas isoladas $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$

Outline

- 1 Introdução
- 2 Distribuição de Equilíbrio**
- 3 Função Partição
- 4 Propriedades Termodinâmicas
- 5 Ensembles

Entropia Boltzmann

$$S = k \log W$$

onde

$$k = 1.380662 \times 10^{-25} J/K$$

e W é a multiplicidade.

Justificativa para a definição de Boltzmann

Suponha que eu possua um sistema S que pode ser dividido em duas partes iguais. A e B . Se A e B interagem muito fracamente então:

$$W = W_A W_B$$

$$\ln W = \ln W_A + \ln W_B$$

$$S = S_A + S_B$$

Esta propriedade é chamada de Extensividade. A Entropia oriunda historicamente da Termodinâmica satisfaz essa propriedade.

Perspectiva Probabilística

Informação:

$$-\log p_i$$

Entropia:

$$\frac{S}{k} = - \sum_{j=1}^t p_j \ln p_j$$

Interpretação: a Entropia é o valor esperado da quantidade de informação que eu recebo ao ser comunicado do resultado de um evento aleatório.

Lançamento de dados

Considere um dado com r lados.

A multiplicidade de N lançamentos nesse caso é:

$$W = \frac{N!}{n_1! \dots n_r!}$$

A variável de interesse nesse caso é a freq. de ocorrência de cada um dos lados.

$$p_r = \frac{n_r}{N}$$

$$\log W = N \log N - N - \sum_i (n_i \log n_i - n_i) = N \log N - \sum_i n_i \log n_i$$

Lançamento de dados

$$\log W = \sum_i n_i \log N - n_i \log n_i = \sum_i -n_i \log \frac{n_i}{N} = N \sum_i p_i \log p_i$$

$$S = -Nk \sum_i p_i \log p_i$$

Entropia sem vínculos

$$\frac{S}{k} = - \sum_{j=1}^t p_j \ln p_j$$

$$\sum_i p_i = 1$$

Usamos a técnica de multiplicadores de Lagrange:

$$L = \sum_i^t p_i \log p_i - \lambda \sum_i p_i$$

$$p_i = \frac{1}{t}$$

Questões Filosóficas

- Qual é a origem probabilística da Entropia?
- Compatibilidade entre a Termodinâmica e a Mecânica Estatística.
- Qual é a relação entre Entropia e Informação?
- O que é de fato o Calor?

Distribuição de Boltzmann

$$\frac{S}{k} = - \sum_{j=1}^t p_j \ln p_j$$

$$dS = -k \sum_{j=1}^t (1 + \ln p_j) dp_j$$

$$U = \langle E \rangle = \sum_{j=1}^t p_j E_j$$

Distribuição de Boltzmann

Agora devemos maximizar S sujeita aos vínculos:

$$\sum_{j=1}^t p_j = 1$$

$$\sum_{j=1}^t E_j p_j = U$$

Distribuição de Boltzmann

Mostre que:

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q}$$

$$Q = \sum_{j=1}^M e^{-\beta E_j}$$

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{-(E_i - E_j)/kT}$$

Quem é beta?

Note que:

$$Z = \frac{S}{k} - \alpha - \beta U$$

$$-kT(Z + \alpha) = kT\beta U - TS$$

O que nos permite identificar:

$$F = U - TS$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Pressão Barométrica da Atmosfera

A energia de uma partícula a uma altura z é:

$$\epsilon(z) = mgz$$

A razão do número de partículas é:

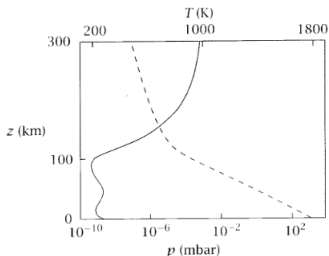
$$\frac{N(z)}{N(0)} = e^{-mgz/kT}$$

Se a temperatura for constante e o ar se comportar como gás ideal temos que:

$$\frac{p(z)}{p(0)} = \frac{N(z)kT/V}{N(0)kT/V} = e^{-mgz/kT}$$

Pressão Barométrica da Atmosfera

Figure 10.3 The temperature T (—) of the atmosphere is approximately constant up to about 100 km in altitude z . The pressure p (---) decreases exponentially with altitude, following the Boltzmann law. Source: ML Salby, *Fundamentals of Atmospheric Physics*, Academic Press, San Diego, 1996. Data are from: *US Standard Atmosphere*, NOAA, US Air Force, US Government Printing Office, NOAA-S/T 76-1562, Washington, DC, 1976.



Distribuição de Velocidades

A energia de uma molécula de gás é:

$$\epsilon(v) = \frac{1}{2}mv^2$$

$$p(v_x) = \frac{e^{-\epsilon(v_x)/kT}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\epsilon(v_x)/kT}} = \frac{e^{-mv_x^2/kT}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-mv_x^2/kT}}$$

$$p(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

Distribuição de Velocidades

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(v_x) v_x^2 = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-mv_x^2/2kT} v_x^2$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

Distribuição de Velocidades 3D

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

$$p(v) = p(v_x)p(v_y)p(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

Outline

- 1 Introdução
- 2 Distribuição de Equilíbrio
- 3 Função Partição**
- 4 Propriedades Termodinâmicas
- 5 Ensembles

Significado Físico

A função de partição Q mede o número de estados efetivamente acessíveis ao sistema.

$$Q = \sum_j^t e^{-E_j/kT}$$

Quando $T \rightarrow \infty$ $Q \rightarrow t$, quando $T \rightarrow 0$ o único estado ocupado é o fundamental e $p(E_1) = 1$.

Densidade de Estados

$W(E)$ mede o número de estados microscópicos com energia E .

No exemplo dos polímeros $W(\epsilon_o) = 4$ e $W(0) = 1$. Neste caso

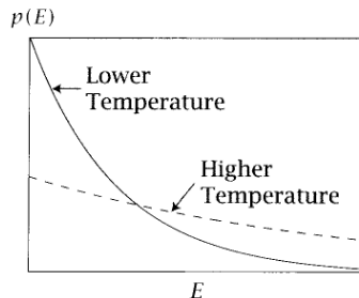
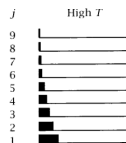
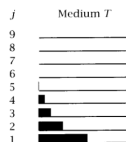
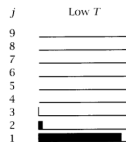
$$Q = 1e^{-0/kT} + 4e^{-\epsilon_o/kT}$$

A função de partição pode ser escrita nos casos de interesse como:

$$Q = \sum_{l=1}^{l_{max}} W(E_l) e^{-E_l/kT}$$

Em um sistema, os estados com probabilidade de ocupação razoável satisfazem $E \sim kT$, pois se $E > kT$ seu peso de Boltzmann é muito pequeno, $E < kT$ sua multiplicidade W é muito pequena.

Distribuição de Boltzmann



Colapso Polimérico

$$F_C = U_{\text{dimero}} - TS_{\text{dimero}}$$

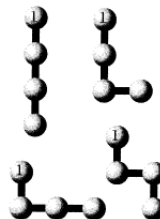
$$F_C = -\epsilon$$

$$F_O = -kT \ln 4$$

(a) Compact



(b) Open



Função Partição Partículas Independentes

Considere o caso em que temos N partículas independentes e distinguíveis (ex. cristal):

$$Q = \prod_{a=1}^N \sum_{j=1}^t e^{-\epsilon_j^a}$$

$$Q = \left(\sum_{j=1}^t e^{-\epsilon_j} \right)^N = q^N$$

$$q = \sum_{j=1}^t e^{-\epsilon_j}$$

Função Partição Partículas Independentes

Considere o caso em que temos N partículas independentes e indistinguíveis (ex. gás):

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

$$q = \sum_{j=1}^t e^{-\epsilon_j}$$

Outline

- 1 Introdução
- 2 Distribuição de Equilíbrio
- 3 Função Partição
- 4 Propriedades Termodinâmicas**
- 5 Ensembles

Energia Interna

Todas propriedades termodinâmicas podem ser obtidas se conhecemos a função partição Q

$$U = \sum_{j=1}^t p_j E_j = \frac{1}{Q} \sum_{j=1}^t E_j e^{-\beta E_j}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) = - \sum_{j=1}^t E_j e^{-\beta E_j}$$

$$U = -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)$$

Como $\beta = 1/kT$ temos:

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right) = -\frac{1}{kT^2}$$

Energia Interna

Finalmente

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)$$

Entropia

$$\frac{S}{k} = - \sum_{j=1}^t p_j \ln p_j$$

$$\frac{S}{k} = - \sum_{j=1}^t \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \left(-\ln Q - \frac{E_j}{kT} \right)$$

$$S = k \ln Q + \frac{U}{T} = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)$$

Entropia

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)$$

$$F = U - TS = -kT \ln Q$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,N} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)$$

$$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)$$

Sistemas com dois estados

Neste sistema temos N partículas com níveis de energia $\epsilon = 0$ e ϵ_0 . Este modelo pode ser aplicado em muitas situações de interesse físico:

- spins em um campo magnético
- partículas excitadas pela radiação
- os polímeros descritos anteriormente

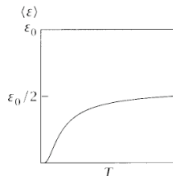
Sistemas com dois estados

$$q = 1 + e^{-\beta\epsilon_0}$$

$$p_1 = \frac{1}{q} \quad p_2 = \frac{e^{-\beta\epsilon_0}}{q}$$

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right) = \frac{\epsilon_0 e^{-\beta\epsilon_0}}{1 + e^{-\beta\epsilon_0}} = \frac{\epsilon_0 e^{-\epsilon_0/kT}}{1 + e^{-\epsilon_0/kT}}$$

(a) Average Energy

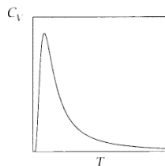


Sistemas com dois estados

$$C_V = N \left(\frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial T} \right) = N \left(\frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial \beta} \right) \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)$$

$$C_V = \frac{N\epsilon^2}{kT^2} \frac{e^{-\beta\epsilon_0}}{(1 + e^{-\beta\epsilon_0})^2}$$

(b) Heat Capacity



Sistemas com dois estados

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)$$

$$\frac{S}{N} = \frac{\epsilon_o e^{-\beta \epsilon_o}}{T(1 + e^{-\beta \epsilon_o})} + k \ln(1 + e^{-\beta \epsilon_o})$$

$$F = -N \ln q = -N \ln(1 + e^{-\beta \epsilon_o})$$

Lei de Curie

Considere um spin com momento magnético μ_o sob a ação de um campo magnético B , os dois níveis de energia são:

$$\epsilon_1 = -\mu_o B \quad \text{e} \quad \epsilon_2 = \mu_o B$$

Reescalando a energia para que $\epsilon_1 = 0$, $\epsilon_2 = 2\mu_o B$

$$q = 1 + e^{-2\mu_o B/KT}$$

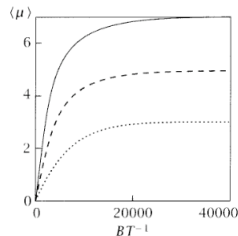
Lei de Curie

$$p_1 = \frac{1}{q} \quad p_2 = \frac{e^{-2\mu_o B/kT}}{q}$$

$$\langle \mu \rangle = \mu_o p_1 - \mu_o p_2 = \mu_o \frac{1 - e^{-2\mu_o B/kT}}{1 + e^{-2\mu_o B/kT}}$$

$$\langle \mu \rangle = \mu_o \tanh \left(\frac{\mu_o B}{kT} \right)$$

Figure 10.10 Average magnetic moment $\langle \mu \rangle$ saturates with increasing magnetic field B/kT . At low fields, $\langle \mu \rangle$ is linear in B/kT . Data for gadolinium sulphate octahydrate (—), ferric ammonium alum (---), chromium potassium alum (·····). Source: JD Fast, *Entropy; The Significance of the Concept of Entropy and Its Applications in Science and Technology*, McGraw-Hill, New York, 1962. Data are from CJ Gorter, WJ deHaas and J van den Handel, *Proc Kon Ned Akad Wetensch* **36**, 158 (1933) and WE Henry, *Phys Rev* **88**, 559 (1952).



Outline

- 1 Introdução
- 2 Distribuição de Equilíbrio
- 3 Função Partição
- 4 Propriedades Termodinâmicas
- 5 Ensembles**

Ensembles

Um ensemble é o conjunto de micro-estados compatíveis com os vínculos do sistema. Na Mecânica Estatística trabalhamos com 3 Ensembles:

Micro-canônico E , V e N constantes

Canônico T , V e N constante, E flutua

Gran-canônico T , V e μ constante E e N flutuam

Micro-canônico

Neste caso maximizamos S sujeito a um único vínculo:

$$\sum p_i = 1$$

, neste caso podemos mostrar que $p_i = 1/t$ e

$$S = k \ln W$$

Micro-canônico - Características

- Sistema isolado: E , V e N constantes
- Todos os microestados com a mesma energia têm igual probabilidade
- Entropia: $S = k \ln W(E, V, N)$
- Temperatura definida como: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$
- Pressão definida como: $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$
- Potencial químico: $-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}$

Canônico

- Sistema em contato térmico com um reservatório: T , V e N constantes
- A energia pode flutuar
- Distribuição de probabilidade: $p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$
- Função de partição: $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$
- Energia livre de Helmholtz: $F = -kT \ln Q$

Canônico - Propriedades Termodinâmicas

- Energia interna: $U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$
- Entropia: $S = k \ln Q + \frac{U}{T}$
- Calor específico: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k\beta^2 \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}$
- Pressão: $p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$
- Flutuações de energia: $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = kT^2 C_V$

Gran-canônico

- Sistema em contato térmico e químico com um reservatório: T , V e μ constantes
- Tanto a energia quanto o número de partículas podem flutuar
- Distribuição de probabilidade: $p_i = \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\Xi}$
- Grande função de partição: $\Xi = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$
- Grande potencial: $\Omega = -kT \ln \Xi = -pV$

Gran-canônico - Propriedades

- Número médio de partículas: $\langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$
- Energia interna: $U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle$
- Pressão: $p = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$
- Flutuações no número de partículas:
 $\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$
- Particularmente útil para sistemas abertos e fenômenos de adsorção

Comparação entre Ensembles

Ensemble	Micro-canônico	Canônico	Gran-canônico
Variáveis fixas	E, V, N	T, V, N	T, V, μ
Variáveis flutuantes	Nenhuma	E	E, N
Função característica	$S(E, V, N)$	$F(T, V, N)$	$\Omega(T, V, \mu)$
Função de partição	$W(E)$	$Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$	$\Xi = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$

Equivalência de Ensembles

- No limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, N/V constante):
 - As flutuações relativas tendem a zero: $\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$
 - Os três ensembles produzem os mesmos valores médios para observáveis macroscópicos
 - As funções termodinâmicas se relacionam por transformadas de Legendre
- Escolha do ensemble depende da conveniência matemática e do sistema físico
- Sistemas pequenos: a escolha do ensemble é importante e pode levar a resultados diferentes