

Física Estatística

Entropia de Boltzmann

Vitor Oguri

Departamento de Física Nuclear e Altas Energias (DFNAE)
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

23 de abril de 2018



Sumário

- 1 Macroestados e microestados
- 2 Entropia de Boltzmann
- 3 O gás ideal
 - Número de estados
 - Paradoxo de Gibbs
 - Fórmula de Sackur-Tetrode
 - Potencial químico de um gás ideal
- 4 Sugestões de leitura



Macroestados e microestados

- Segundo a Mecânica Quântica, todo sistema confinado em uma dada região do espaço está associado a um conjunto discreto de valores de energia (E_i), os quais correspondem a (micro) estados quânticos (Ψ_i). Devido a transições incessantes o sistema pode ser encontrado em qualquer um de seus microestados possíveis.
- A hipótese fundamental da Física Estatística, para sistemas em equilíbrio com sua vizinhança, apesar da ocorrência de transições, é a não dependência do tempo da distribuição de probabilidades de ocorrência dos microestados acessíveis.
- Do ponto de vista estatístico, os parâmetros macroscópicos que caracterizam um macroestado estão associados às propriedades médias de parâmetros microscópicos devido ao grande número de microestados correspondentes a um dado macroestado.



Entropia de Boltzmann

- Devido ao caráter aleatório das transições, Boltzmann admite que todos os possíveis microestados associados ao macroestado de um sistema macroscópico isolado são igualmente prováveis.
- Quando o sistema interage com sua vizinhança, seja pela ação de um campo externo (gravitacional ou eletromagnético), ou pela sujeição ou remoção de algum vínculo imposto ao sistema, os parâmetros (U , N , V) que caracterizam o macroestado são modificados e, portanto, o número total de microestados, $W(U, N, V)$, pode aumentar ou diminuir.



Entropia de Boltzmann

- Como na expansão de um gás a entropia, o número de microestados e a desordem aumentam, Boltzmann identifica a entropia com o grau de desordem. Do mesmo modo, ao passar do estado sólido para o estado gasoso, ou seja, de um estado ordenado para um estado desordenado, a entropia e o número de microestados de um sistema também aumentam.
- Desse modo, a entropia (S) de um sistema estaria associada ao número total de microestados do sistema.

$$S = f(W)$$



Entropia de Boltzman

- Como o número total de microestados (W) de 2 sistemas (1 e 2) independentes em equilíbrio é dado por

$$W = W_1 \times W_2$$

enquanto a entropia é extensiva (aditiva), Boltzmann (1887) admite que a entropia (S) de um sistema isolado é dada por^a

$$S \propto \ln W \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} \propto \frac{\partial(\ln W)}{\partial E}$$

^aEssa relação foi quantificada por Planck (1900) como

$$S = k \ln W$$

onde $k \simeq 1,38 \times 10^{-23}$ J/K é a **constante de Boltzmann**.



Entropia de Boltzman

- Uma vez que para 2 sistemas (1 e 2) independentes a energia (E) também é aditiva,

$$E = E_1 + E_2 \quad (dE_2 = -dE_1) \quad \text{e} \quad S = \underbrace{k \ln W_1}_{S_1} + \underbrace{k \ln W_2}_{S_2}$$

- a definição de Boltzmann expressa o fato de que a entropia é máxima para sistemas em equilíbrio térmico.

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial(k \ln W)}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial(k \ln W)}{\partial E_2} dE_2 \\ &= \left[\underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial E_1}}_{1/T_1} - \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial E_1}}_{1/T_2} \right] dE_1 = 0 \end{aligned}$$

Variáveis de estado

- A partir da definição de Boltzmann e da 1ª lei da Termodinâmica,

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

- as funções, os parâmetros e as relações entre eles podem ser determinadas por

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} \\ \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \\ \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \end{array} \right.$$



Número de estados

- Do ponto de vista da Mecânica Clássica, o estado de uma partícula pode ser caracterizado por sua posição (x, y, z) e *momentum* (p_x, p_y, p_z) no chamado espaço de fases (x, y, z, p_x, p_y, p_z) .
- Cada ponto da região desse espaço acessível à partícula representa um possível estado e, portanto, qualquer volume (V_E) nessa região é proporcional ao número de estados (G) acessíveis à partícula.

$$G \propto \underbrace{\int \int \int \int \int \int}_{V_E} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

Número de estados

Quantização do espaço de fases

- Segundo argumento originalmente usado por O. Sackur e H. Tetrode (1912), o número de estados acessíveis a uma partícula pode ser expresso pela razão entre o volume da região acessível e um volume mínimo igual a h^3 , sendo

$$h \simeq 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \quad (\text{constante de Planck})$$



Número de estados

Quantização do espaço de fases

- O volume mínimo pode ser justificado pelo princípio de Incerteza de Heisenberg, o qual estabelece uma correlação entre a posição (x) e o respectivo *momentum* (p_x) de uma partícula, tal que o limite mínimo para o produto das incertezas ($\Delta x, \Delta p_x$) é dado pela constante de Planck.

$$\Delta x \Delta p_x \approx h$$

- Assim, para N partículas independentes de um gás ideal, o número total (W_E) de estados até uma energia E é dado por

$$W_E = \prod_{i=1}^{3N} \int \frac{dq_i dp_i}{h^{3N}}$$



Número de estados

- Para um sistema isolado, ou seja, com uma pequena incerteza (δE) na energia (E),

$$\frac{\delta E}{E} \ll 1$$

o número de estados (W) entre os volumes V_E e $V_{E+\delta E}$ pode ser expresso como

$$W = W_{E+\delta E} - W_E = \underbrace{\left(\frac{W_{E+\delta E} - W_E}{\delta E} \right)}_{\frac{\partial W_E}{\partial E}} \delta E$$

Assim,

$$\ln W \approx \ln \frac{\partial W_E}{\partial E}$$



Número de estados

- Como a única restrição nas variáveis de posição é o volume do recipiente, e para os *momenta* a conservação de energia,

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = E$$

o número de estado W_E pode ser expresso como

$$W_E = \frac{V^N}{h^{3N}} \underbrace{\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}}_{V_{3N}}$$

onde $V_{3N} = \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)}$ é o volume de uma esfera de raio $R = (2mE)^{1/2}$ em um espaço de dimensão $3N$.



Número de estados

- Devido ao grande número de moléculas em um gás ($N \sim 10^{23}$),

$$W_E \sim E^{3N/2} \Rightarrow \frac{\partial W_E}{\partial E} = \frac{3N}{2} E^{[(3N/2)-1]} \approx \frac{3N}{2} E^{3N/2}$$

e

$$\ln \frac{\partial W_E}{\partial E} = \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln E \approx \frac{3N}{2} \ln E \approx \ln W_E$$

ou seja,

$$\ln W \approx \ln W_E = \ln \frac{(2\pi mE/h^2)^{3N/2} V^N}{\Gamma(3N/2 + 1)}$$

$$\ln W = \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi m}{h^2} + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln U - \ln \Gamma(3N/2 + 1)$$



Paradoxo de Gibbs

- Levando-se em conta a aproximação de Stirling,

$$\begin{aligned}\underbrace{\ln \Gamma(3N/2 + 1)}_{(3/2)N!} &\approx \frac{3}{2}N \left(\ln \frac{3N}{2} - 1 \right) = \frac{3}{2}N \ln \frac{3N}{2} - \frac{3}{2}N \\ &= \frac{3}{2}N \ln N + \frac{3}{2}N \ln \frac{3}{2} - \frac{3}{2}N\end{aligned}$$

obtém-se a entropia como uma variável não aditiva (paradoxo de Gibbs)

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



Fórmula de Sackur-Tetrode

- Para resolver o problema, Gibbs argumenta que ao dividir a contagem do número de estados pela permutação das moléculas,

$$N! \Rightarrow \ln N! \approx N(\ln N - 1)$$

obtém-se a expressão correta para a entropia de um gás ideal monoatômico, a fórmula de Sackur-Tetrode.

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



Variáveis e equação de estado

A partir da fórmula de Sackur-Tetrode, a energia, a equação de estado, os calores específicos e o potencial químico do gás ideal são facilmente obtidos.

$$\bullet \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{U} \quad \Rightarrow \quad U = \frac{3}{2} NkT$$

$$\bullet \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{Nk}{U} \quad \Rightarrow \quad PV = NkT$$

Utilizando a equação da energia e a equação de estado de Clapeyron, pode-se expressar a entropia como

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \right] = Nk \ln \left[\frac{k}{P} \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} T^{5/2} e^{5/2} \right]$$



Calores específicos do gás ideal

Assim, os calores específicos dos gases podem ser determinados como

$$\bullet S = Nk \left[\frac{3}{2} \ln T + f(V, N) \right] \Rightarrow C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} Nk$$

$$\bullet S = Nk \left[\frac{5}{2} \ln T + f(P, N) \right] \Rightarrow C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N} = \frac{5}{2} Nk$$

$$\bullet C_P - C_V = Nk$$



Validade da fórmula de Sackur-Tetrode

- Como para $T \rightarrow 0$ a entropia tende para $-\infty$, violando a 3ª lei da Termodinâmica, a fórmula de Sackur-Tetrode e as relações derivadas só são válidas para temperaturas maiores que

$$T_d = \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi mk}$$

- ou seja,

$$S = Nk \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{T}{T_d} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (T \gg T_d)$$

- Na prática, essa restrição só não é válida para gases moleculares nas vizinhanças de 0 K, pois $T_d \lesssim 0,1$ K.



Potencial químico do gás ideal

Assim, o potencial químico é dado por

$$\begin{aligned} \bullet \quad -\frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \\ &= k \left(\frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} + \frac{5}{2} \right) + Nk \left(-\frac{3}{2N} - \frac{1}{N} \right) \end{aligned}$$

$$\bullet \quad \mu = \frac{3}{2}k \ln \left[\left(\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mk} \right) \frac{1}{T} \right) \right] = -\frac{3}{2}k \ln \left(\frac{T}{T_d} \right) \quad (T \gg T_d)$$



Sugestões de leitura



R. Bowley & M. Sanchez

Introductory Statistical Mechanics

Oxford University Press, 2ed., 2010.



C. Kittel & H. Kroemer

Thermal Physics

Freeman and Company, 2ed., 1980.



F. Mandl

Statistical Physics

Wiley, 2ed., 1988.

