

## 5.0) Introdução

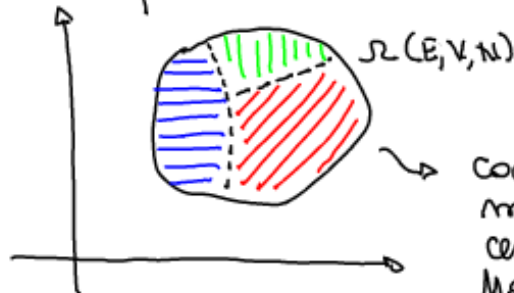
Baseado no Cap. 4  
de Salinas e Sec.  
3.3-3.5 do Reif

Agora iremos discutir com mais detalhes a interação entre dois sistemas.

Iremos considerar que temos 2 sistemas cada um em seu equilíbrio e que são colocados juntos para interagir. Entre outras coisas queremos obter o novo estado de equilíbrio:

Iremos considerar que o sistema todo (1+2) está isolado com todas as suas variáveis macro fixas. Para este sistema usaremos a distribuição de prob. uniforme, como já discutido.

Suponho que temos um sistema isolado com energia  $E$ , volume  $V$  e  $N$  partículas (no verdade essas quantidades são conhecidas com um alta precisão  $\Delta E$ ,  $\Delta V$  e  $\Delta N$  como já discutido). Então podemos obter o número de microestados compatíveis  $\Omega(E, V, N)$ . Mas o sistema tb pode ter outras propriedades internas ou restrições externas  $\{x_i\}$  (momento ang., momento magnético, carga externa) que não conhecemos. Assim nem todos os microestados  $\Omega(E, V, N)$  tem o mesmo valor para as variáveis  $\{x_i\}$  (veja fig)



→ Cada umas das três regiões tem microestados compatíveis com um certo valor das variáveis  $\{x_i\}$ . Mas todos as três são compatíveis com  $E, V, N$

Como todos os microestados são equiprobáveis temos:

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

↓  
prob. de o sist.  
ter o valor  $\{x_i\}$  p/  
as variáveis que  
não são conhecidos  
(ou n. estão fixas)

↳ # de microestados  
compatíveis com  $E, V$  e  $N$  (fixas)  
e os valores  $\{x_i\}$  p/ as  
variáveis não fixas

Como veremos, para sistema macro ( $N \sim 10^{23}$ ) a dist. de prob.  $P(\{x_i\})$  (em geral omitimos a dep. nos variáveis fixas) tem um máximo pronunciado e, de pequeno largura. Ou seja, existe um estado muito mais provável que os outros e as flutuações são pequenas. Assim identificamos este estado com o estado de equilíbrio termodinâmico. Justificar mais formalmente isto também será um dos nossos objetivos.

O ensemble de sistemas isolados descrito pelo dist. de prob. uniforme é chamado de ensemble microcanônico. Assim introduzimos nosso primeiro ensemble: onde o sistema está completamente isolado com  $E, V$  e  $N$  fixas.

Após estudarmos as interações e estabelecer alguns resultados iremos dar alguns exemplos de sistemas isolados descritos pelo ensemble microcanônico.

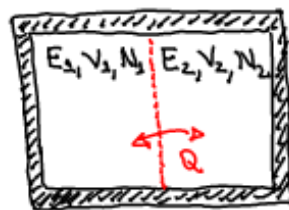
## 5.1) Interação Térmica

Primeiras iremos analisar interações térmicas. Para isso vamos considerar dois sistemas,  $A_1$  e  $A_2$ , inicialmente em seus estados de equilíbrio.

Temos  $\Omega_1(E_1)$ : # de microestados do sistema  $A_1$  com energia entre  $E_1$  e  $E_1 + \delta E_1$ . Deve depender de  $V_1$  e  $N_1$ , mas vou omitir.  
 $\Omega_2(E_2)$ : # de microestados do sistema  $A_2$  com energia entre  $E_2$  e  $E_2 + \delta E_2$

Os dois sistemas são colocados em contato e podem assim trocar energia em forma de calor. Mos parâmetros externos estão fixos: não podem fazer partículas entre si ou realizar trabalho. O sistema todo  $A_1 + A_2$  está isolado com energia total fixa. Volume ( $V_1 + V_2$ ) e # de partículas ( $N_1 + N_2$ ) constantes. Os valores de  $N_1, V_1, N_2$  e  $V_2$  também são mantidos fixos. Mos as energias individuais  $E_1$  e  $E_2$  agora podem variar (removemos as restrições sobre eles)

Como mencionado irei analisar o sistema todo,  $A_1 + A_2$ , como isolado e sobre o qual conheço a variável macro energia total  $E_{12}$  (tb conheço  $N_{12}$  e  $V_{12}$ ). Assim irei usar a dist. de prob. uniforme para obter a dist. de prob. de o sist  $A_1$  e  $A_2$  ter energias  $E_1$  e  $E_2$  ( $E_1$  e  $E_2$  são as variáveis fixas livres).



Agora façamos uma aproximação importante e fundamental. Assumimos que a interação entre os sistemas é fraca tal que a energia total é a soma das energias individuais. Na realidade de termos

$$E_{12} = E_1 + E_2 + E_{\text{INTERAÇÃO}} \approx E_1 + E_2$$

$E_1$  só depende dos variáveis do sistema  $A_1$  e  $E_2$  somente dos variáveis de  $A_2$ . Assumimos que  $E_{\text{INT}} \ll E_1, E_2$ . Note que por um lado deve existir uma interação para que ocorra troca de energia. Mos, do deve ser pequeno a fim de permitir a aproximação acima (ele é ignorado nesta parte do formalismo matemático). Justa ficar tal aproximação rigorosamente não é trivial (e até onde sei um problema não resolvido completamente)

Queremos obter a  $\mathcal{P}(E_{12}, E_1)$ : prob. do sistema  $A_1$  ter energia entre  $E_1$  e  $E_1 + \delta E_1$  e do sist. total ter energia  $E_{12}$  (omiti mos a dependência nos outros variáveis fixos).

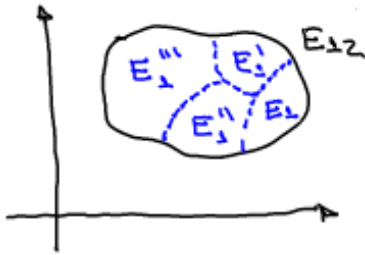
Note que  $\mathcal{P}(E_{12}, E_1)$  não depende do energia  $E_2$  de  $A_2$ . Isso porque  $E_1$  e  $E_2$  não são variáveis independentes já que  $E_1 + E_2 = E_{12}$  que é fixa. Ou seja dados  $E_1$  temos que  $E_2 = E_{12} - E_1$ .

Usando que todos os microestados são equiprobáveis temos

$$\mathcal{P}(E_{12}, E_1) = \text{const} \Omega_{12}(E_{12}, E_1) \\ \rightarrow \text{const. de normalização}$$

$\Omega_{12}(E_{12}, E_1)$ : # de microestados acessíveis ao sistema  
 todo ( $A_1 + A_2$ ) quando  $A_1$  tem energia  
 $E_1$  e  $A_2$  tem energia  $E_2$   
 tb depend de  $V_1, V_2, N_1$  e  $N_2$  nos termos omitidos

Microscopicamente temos (no espaço de fase ou de Hilbert)



As diferentes regiões delimitadas pelo  
 links tracejados azul tem energia total  
 entre  $E_{12}$  e  $E_{12} + \delta E_1$ , mas o valor de  $E_1$   
 pode mudar bastante entre as regiões:  $E_1$  numa  
 " $E_1$ " na outra e assim por diante.

Dentro de uma "região azul" o valor de  $E_1$  pode variar,  
 microscopicamente de  $\delta E_1$ . Mas entre regiões a variação é macroscópica.

O que queremos saber é a distr. de prob de o sistema ter energia  $E_1$ .

Como cada microestado é equiprovável a prob de achá-lo numa dada região é proporcional ao # de microestados daquela região. Na verdade, o volume da região dividido pelo volume total (soma dos volumes de cada região)

$$\text{Nº de que const} = \Omega_{12}^{\text{TOTAL}}(E_{12}) = \sum_{E_1} \Omega_{12}(E_{12}, E_1)$$

↳ soma sobre os possíveis valores da energia de  $A_1$  tal que  $E_1 + E_2 = E_{12}$

$$\text{Logo } \beta(E_{12}, E_1) = \frac{\Omega_{12}(E_{12}, E_1)}{\Omega_{12}^{\text{TOTAL}}(E_{12})}$$

Então precisamos obter  $\Omega_{12}(E_{12}, E_1)$ .

$A_1$  tem energia  $E_1$  e pode estar em qualquer um dos  $\Omega_1(E_1)$  possíveis microestados. Ao mesmo tempo  $A_2$  deve ter energia  $E_2 = E_{12} - E_1$  e estar em um dos  $\Omega_2(E_2)$  possíveis microestados.

Cada microestado de  $A_1$  pode ser combinado com qualquer outro microestado de  $A_2$  para dar um microestado diferente para  $A_1 + A_2$ .

Logo o # de microestados para  $A_{12}$  quando  $A_1$  tem energia  $E_1$  é

$$\Omega_{12}(E_{12}, E_1) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_{12} - E_1)$$

Deve mencionar que aqui estamos assumindo que a interação além de não modificar muito a energia também não modifica muito os microestados que consideramos ser os

mesmo de antes da interação. Outro maneira de ver essa aproximação é que estamos considerando que não há correlações entre os sistemas. Isso fica claro abaixo quando vemos que a prob. também será um produto dos prob. dos sistemas individuais (vimos que a  $P(X_1, X_2) = P(X_1)P(X_2)$  só quando  $X_1$  e  $X_2$  são indep.). Existem casos onde a interação é grande e não pode ser desprezada. Tais sistemas não podem ser analisados com o formalismo desenvolvido aqui.

Então temos

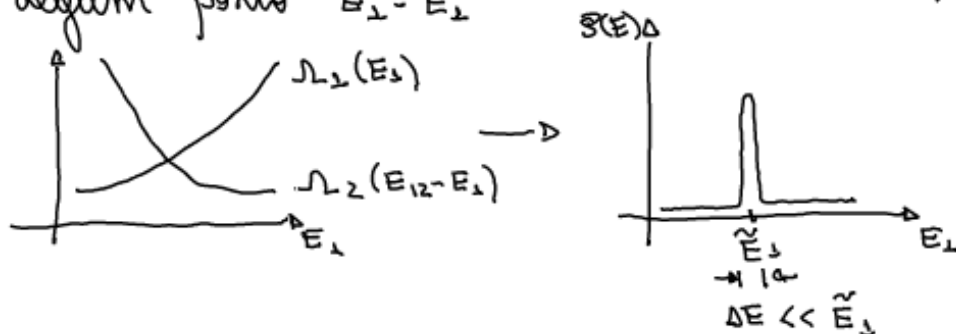
$$P(E_{12}, E_1) = \text{const} \underbrace{\Omega_1(E_1)}_{\text{prob. de } k_1 \text{ ter } E_1} \underbrace{\Omega_2(E_{12}-E_1)}_{\text{prob. de } k_2 \text{ ter } E_2}$$

O próximo passo é analisar o comportamento de  $P(E_{12}, E_1)$  com  $E_1$ . Antes de uma análise mais cuidadosa vamos fazer uma discussão mais qualitativa. Lembremos que em geral para sistemas macro  $\Omega(E)$  cresce rapidamente com  $E$  ( $\Omega(E) \sim E^f$  com  $f \sim 10^{23}$ ).

Logo  $\Omega_1(E_1)$  cresce rápido com  $E_1$

$\Omega_2(E_{12}-E_1)$  decresce rápido com  $E_1$

O produto  $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_{12}-E_1)$  deve ter um pico extremamente fino em algum ponto  $E_1 = \tilde{E}_1$



Note que  $\Delta E$  está relacionado com flutuações: fornece a magnitude das flutuações típicas (que ocorrem com prob. razoáveis. flutuações muito maiores que  $\Delta E$  são raras)

Por outro lado quanto mais rápido  $\Omega_1(E_1)$  e  $\Omega_2(E_1)$  crescerem e decrescerem menor será  $\Delta E$ . Lembremos que  $\Omega(E) \sim E^f$  com  $f \sim 10^{23}$  p/ sist. macro pode-se esperar que  $\Delta E$  será muito pequeno.

Como  $P(E_1)$  varia muito rapidamente iremos nos concentrar analisar o seu log. Para obter o máximo temos

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E_1} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E_1} = 0$$

Logo máximos de  $\ln P$  e  $P$  ocorrem no mesmo ponto

usamos derivado parcial p/ que todos os outros parâmetros são fixos

Poderia usar direto  $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial E_1} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \Omega_2 + \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_1} = 0$

$= \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} + \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_1} = 0$  Mos  $\frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$

ou seja o' equi volente. Mos e' mais conveniente trabalhar com o log diretamente.

Voltando a análise, temos

$\ln \mathcal{P} = \ln \text{const} + \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_2)$

Assim  $\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \left( \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \right) = 0$

Agora definimos

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

E escrevemos

$\beta_1(\tilde{E}_1) = \beta_2(\tilde{E}_2)$

Determino o valor de  $E_1$  onde  $\mathcal{P}(E_1)$  e' máximo; ou seja o valor mais provável para a energia de  $A_1$

Note que  $\beta_1(E_1)$  e' uma propriedade (microscópica) do sistema  $A_1$  e está relacionado a como o # de microestados acessíveis varia com a energia. O mesmo e' verdade de  $\beta_2(E_2)$  e o sistema 2.

Por outro lado como  $\mathcal{P}(E_1)$  está altamente concentrado em torno de  $\tilde{E}_1$ , e' muito provável que encontremos o sistema  $A_1$  com energia  $\tilde{E}_1$ . Isso sugere um estado de equilíbrio. De fato o estado de eq. deve ser aquele onde e' mais provável encontrar o sistema e esperamos que as flutuações (prob. de encontrar em outros energias) sejam pequenas.

Formalmente em termodinâmica definimos a temperatura de um sistema como uma propriedade tal que quando dois sistemas estão em eq. suas temp. são iguais:  $T_1 = T_2$

E' semelhante as que temos acima com  $\beta$ . No eq.  $\beta_1(\tilde{E}_1) = \beta_2(\tilde{E}_2)$

Isso sugere que a propriedade microscópica  $\beta$  de um sistema deve estar relacionada com a  $T$

Teríamos assim um primeiro link entre a físico macro e a micros. Na verdade já fizemos o link entre equilíbrio termodinâmico e o estado mais provável

Note que fazer esse link encontrando relações entre quantidades micro que se parecem com as relações entre quantidades macro é a "única" maneira de achar, e equivalente a T microscopicamente. Isso porque a T não é uma propriedade mecânica, como a pressão: não podemos fazer um modelinho mecânico para o observável temp.

Um outro observável para qual não temos um modelo mecânico é a entropia. Sabemos que há uma função de estado que se chama entropia e que se relaciona com T do forma  $T = \partial E / \partial S$ . Nós não temos uma idéia de qual sua origem microscópica

Assim tb temos que obter seu equivalente microscópico procurando grandezas micro que obedecem relações semelhantes as obedecidas pela entropia

Um outro caminho é postular uma forma microscópica para a entropia e ver que as relações termodinâmicas são satisfeitas.

Já havíamos sugerido, ao analisar o que ocorre quando retiramos restrições sobre alguns parâmetros, uma relação entre entropia, e o número de microestados acessíveis.

Além disso associamos o estado de equilíbrio, com o mais provável. Sabemos que o primeiro é um estado de entropia máxima enquanto o outro ocorre para prob. máxima que vem de um máximo em  $\ln \Omega$ . Isso tb sugere uma relação entre S e  $\ln \Omega$ .

Logo introduzimos uma definição para entropia em termos microscópicos:

$$\text{2º postulado do fís. estat.} \quad \leftarrow \quad S \equiv k_B \ln \Omega \quad k_B: \text{ constante de Boltzmann}$$

Essa link entre entropia, então um grande termo dinâmico estat, e a físico microscópico e probabilidades foi feita pela primeira vez por Boltzmann. No entanto ele nunca escreveu a fórmula acima dessa forma com a constante K, apesar de ela estar escrita em seu trabalho. A constante foi no vdo de introduzido por Planck no seu trabalho sobre a radiação do corpo negro onde tb introduz a constante h

Com essa definição temos

$$\beta(E) = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E}$$

Na termos dinâmico temos  $T = \frac{\partial E}{\partial S}$

Logo a conexão entre quantidades micro e macro ficou

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

micro macro

É a condição p/ prob. máx, ou seja, estado mais provável

$$\ln P(E_1) = \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_2) = \text{máximo}$$

$$\rightarrow S_1 + S_2 = \text{máximo}$$

Que ocorre quando

$$\beta_1(\bar{E}_1) = \beta_2(\bar{E}_2)$$

↓

$$T_1 = T_2$$

Note tb que o fato de  $\Omega_{12} = \Omega_1 \Omega_2$  logo que  $S_{12} = S_1 + S_2$  → entropia é aditivo

Podemos mostrar que o valor de  $S$  não depende do SE no limite  $N \rightarrow \infty$  (pelo teit)

→ O estado mais provável é aquele onde as temp são iguais, que é a condição de eq. térmico do termodinâmico.

Assim usando a def. de entropia  $k_B \ln \Omega$ , vemos que a maximização da probabilidade corresponde a maximização da entropia termodinâmica.

Conseguimos recuperar resultados do termodinâmico a partir do físico estatístico.

Como  $P(E_1)$  tem um pico muito fino em torno de  $\bar{E}_1$ . Assim não é um prob. muito grande de  $A_1$  ter energia  $\bar{E}_1$  como seu energia médio no ensemble sero  $\bar{E}_1 \approx \bar{E}_1$

São esses valores mais prováveis que identificamos com as grandezas termodinâmicas em equilíbrio

Há casos principais

1) As energias iniciais dos sistemas são tal, que  $\bar{E}_{1i} = \bar{E}_1$  e assim a condição de máx prob. (ou entropia) já está satisfeita e o sistema se mantém em equilíbrio sem ocorrer troca de energia (colar) entre os sistemas

2) Em geral  $\bar{E}_{1i} \neq \bar{E}_1$  e os sistemas estão em estados pouco prováveis de não eq. Os sistemas irão trocar energia (colar) até que a situação de máx prob. (ou entropia) ocorra com  $\bar{E}_{1f} = \bar{E}_1$

$$\beta_{1f} = \beta_{2f}$$

Assim obtemos quantidades microscópicas para temperatura e entropia. Temos uma maneira de calcular essas quant. a partir de um modelo microscópico.

## 5.2) Escola Absoluta de Temperatura

Em relação a  $T$  lembramos que em termodinâmica ele pode ser bem definido como uma propriedade comum a dois sistemas em eq. Porém fica a dificuldade de associar um valor numérico a temperatura, ou seja, definir uma escala p/  $T$ .

Em geral isso é feito medindo alguma outra propriedade do sistema que muda quando ele troca calor com outros p/ atingir o eq. Pode-se medir a pressão de um gás por exemplo e usar isso como escala p/  $T$ . Ou o comprimento de uma barra de metal

O problema com tais escalas é que elas dependem não só de que qual propriedade é usada mas tb do sistema específico usado. No caso do termômetro de gás a volume constante a escala de  $T$  obtida depende de que gás é usado. É somente no limite de baixas concentrações onde o modelo de gás ideal é válido que a escala se torna "absoluta".

O conceito de temp. que obtivemos aqui tem a vantagem de não depender de propriedades particulares do sistema usado como termômetro.

$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$  é uma propriedade do sistema. Assim se um dado termômetro ( $M$ ) está em eq. com  $A \rightarrow \beta_M = \beta_A$ . Se alguém usa um outro termômetro ( $M'$ ) este tb irá "marcar"  $\beta_{M'} = \beta_A$  quando em eq. com  $A$ .

Ou seja, qualquer termômetro irá fornecer o mesmo valor p/  $\beta$  e portanto para  $T$ .

Assim chama-se  $T = \frac{1}{k_B \beta}$  a temp. absoluta

Vemos tb que  $T$  é naturalmente medido em unidades de energia. Nos historicamente usamos outras unidades e por isso precisamos do const  $k_B$  para fazer a conversão. Se medíssemos  $T$  em energia então  $S$  seria adimensional

## 5.3) Temperaturas negativas

Temos que  $\beta = \partial \ln \Omega / \partial E$ . Logo se  $\Omega$  sempre aumenta com  $E$ , temos  $\beta > 0$  e  $T > 0$ .

Mos em alguns casos o sistema pode ter uma energia máxima. Isso em geral ocorre quando não levamos em conta a energia cinética que não tem limite superior. Um exemplo, seria  $N$  spins  $1/2$  num campo magnético localizados (sem energia cinética). Nesses casos existe um valor de energia acima do qual  $\Omega(E)$  começa a diminuir com  $E$  e teríamos  $T$  negativos (é mais preciso seria dizer que a  $T$  de spin é  $< 0$  só que se deve aos graus de liberdade



de spin). Nos casos onde a  $T$  pode ser  $< 0$  a temp. inicial mente é  $> 0$  e vai aumentando conforme se fornece energia ao sistema. Ele vai tendendo a  $+\infty$  e depois, se torna  $-\infty$  e vai tendendo a  $0^-$  conforme mais energia é adicionado. Assim se costumamos dizer que sist com  $T < 0$  estão "mais quentes" do que com a  $T > 0$ . Veremos isso com mais detalhes em um exemplo.

#### 5.4) Escola de energia $k_B T$

É comum usar  $k_B T$  como uma escola de energia em argumentos qualitativos. Mas qual é o significado disto?

Vemos que  $\Omega(E) \propto E^f$  com  $f$  o # de graus de liberdade e  $E$  medido a partir da menor energia possível.

Assim

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

No equilíbrio  $E = \bar{E} = \bar{E}$  (iremos ver que  $\bar{E}$  é igual a médio)

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \approx \frac{f}{E}$$

Logo

$$k_B T \approx \bar{E} / f$$

A quantidade  $k_B T$  é uma estimativa do energia médio por grau de liberdade do sistema em eq. a temp.  $T$ .

Este resultado é análogo ao de teoria cinética dos gases onde se obtém que  $T$  é uma medida do energia cinético médio por partícula. Porém aqui ele é mais geral levando em conta outros graus de liberdade além de translação.

Note que na eq.

$$\beta_1 = \beta_2 \rightarrow k_B T_1 \approx k_B T_2 \rightarrow f_1 / \bar{E}_1 \approx f_2 / \bar{E}_2$$

Na eq. a energia total é dividido de maneira que a energia médio por grau de liberdade de cada sistema seja igual (a energia total de cada um pode, e em geral é, diferente)

Um exemplo simples do uso de  $k_B T$  é considerar  $N$  partículas quânticas numa caixa. Os níveis de energia sendo  $E_0, E_1, \dots$ . A temperatura zero dizemos que as  $N$  partículas estão no estado  $E_0$  (só há um único microestado compatível com todos em  $E_0$ ). Se colocarmos o sistema em contato com um banho térmico a temp.  $T$  ele irá receber energia até atingir a temp.  $T$ . Nesta situação temos um conjunto finito de microestados compatíveis: todos com a mesma energia total mas com  $\neq$ s valores para as energias de cada partícula. Dizemos que em médio cada partícula tem energia  $k_B T$  (como veremos a estimativa correta é  $3/2 k_B T$  p/ partículas livres em 3D e sem spin)

A energia de cada partícula está flutuando e depende do microestado em que o sistema se encontra. Em geral dizemos que se  $k_B T \ll E_1 - E_0$  as partículas continuam no estado fundamental  $E_0$ : as "flutuações térmicas" não conseguem "jogar" (excitar) o sistema para o nível  $E_1$ . Mas se  $k_B T \approx E_1 - E_0$  esperamos encontrar partículas em  $E_1$ : elas foram "jogadas" lá pelos "flutuações térmicas".

O termo flutuações térmicas se refere ao fato de que o microestado não está fixo, mas há  $\Omega$  possíveis microestados. O sistema está evoluindo ("pulando") de um microestado para outro com em média  $k_B T$  de energia por grau de liberdade.

## 5.5) Análise + rigorosa de $\mathcal{P}(E_{\perp})$

Vamos estudar agora com mais cuidado de quão concentrado é a dist. de prob.  $\mathcal{P}(E_{\perp})$

Sec. 3.7, Reif

O idêio é similar a usado no caso do passeio aleatório para obter a gaussiana

Iremos expandir  $\ln \mathcal{P}(E_{\perp})$  em torno do máximo  $E_{\perp} = \tilde{E}_{\perp}$ . Para isso expandiremos  $\Omega_1(E_1)$  e  $\Omega_2(E_2)$

$$\ln \Omega_1(E_1) = \ln \Omega_1(\tilde{E}_1) + \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{\tilde{E}_1} \eta + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \Omega_1}{\partial^2 E_1} \right)_{\tilde{E}_1} \eta^2 + \dots$$

com  $\eta = E_1 - \tilde{E}_1$

usamos a definição  $\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$

e introduzimos  $\lambda = - \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial^2 E} = - \frac{\partial \beta}{\partial E}$

colocamos o sinal - pq vale mas, que a derivada segund. do é negativo

Assim temos

$$\ln \Omega_1(E_1) = \ln \Omega_1(\tilde{E}_1) + \beta_1 \eta - \frac{1}{2} \lambda_1 \eta^2 + \dots$$

$\ln \Omega_2(E_2)$  é expandido tb em torno de  $\tilde{E}_2$  e lembrando que

$$E_{12} = E_1 + E_2 \text{ temos } \tilde{E}_2 - \tilde{E}_1 = E_{12} - E_1 - (\tilde{E}_{12} - \tilde{E}_1) = - (E_1 - \tilde{E}_1) = -\eta$$

Assim

$$\ln \Omega_2(E_2) \approx \ln \Omega_2(\tilde{E}_2) + \beta_2 (-\eta) - \frac{1}{2} \lambda_2 (-\eta)^2 + \dots$$

Somando as duas eq.s temos

$$\ln [\Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)] = \ln [\Omega_1(\tilde{E}_1) \Omega_2(\tilde{E}_2)] + (\beta_1 - \beta_2) \eta - \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \eta^2 + \dots$$

No máximo  $E_1 = \tilde{E}_1 \rightarrow \beta_1 = \beta_2$  e o termo linear é nulo como esperado pq que expandimos em torno do max.  
Então

$$\ln \mathcal{P}(E_{\perp}) = \ln \mathcal{P}(\tilde{E}_{\perp}) - \frac{1}{2} \lambda_0 \eta^2 \text{ com } \lambda_0 = \lambda_1 + \lambda_2$$

ou seja

$$\mathcal{P}(E_{\perp}) = \mathcal{P}(E_{\perp}) e^{-\frac{\lambda_0}{2} (E_{\perp} - \tilde{E}_{\perp})^2}$$

$\rightarrow$  gaussiana com médio  $\tilde{E}_{\perp}$  e variância  $1/\lambda_0$

Note que  $\lambda_0$  tem que ser positivo p/ que  $\mathcal{P}(E)$  tenha um máximo ou seja p/ que o sistema  $A_1 + A_2$  atinja o equilíbrio. É uma condição para a "estabilidade" do termo dinâmico

Além disso  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  tb têm que ser positivos. Alguém sempre pode escolher um sistema  $A_2$  tal que  $\lambda_2 \gg \lambda_1$  e assim  $\lambda_0 \approx \lambda_2$  e portanto  $\lambda_2 > 0$ . O mesmo vale p/  $\lambda_1$ .  
 Por outro lado

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

$$= \frac{1}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial E}$$

Então  $\lambda \geq 0$  é equivalente a  $\partial T / \partial E \geq 0$ : a temperatura (absoluta) deve aumentar com a energia. Isso tb é uma condição para a estabilidade do termodinâmico (se T diminui com a energia um corpo "frio" em contato com outro quente iria continuar diminuindo de temp. enquanto o quente iria aumentar, nunca havendo eq. Com os dois a mesma temp.). Na verdade no equilíbrio  $\partial T / \partial E = 1/C_V$  com  $C_V$  o calor específico a volume constante. Assim  $C_V \geq 0$

Voltando a  $P(E_1)$ , mas vamos que para  $E_1$  não muito distante do  $\bar{E}_1$ ,  $P(E_1)$  é bem descrita por uma gaussiana cujo médio é  $\bar{E}_1$ , ou seja

$$\bar{E}_1 = \tilde{E}_1$$

E temos que a  $P(E_1)$  se torna muito pequena p/  $\frac{\lambda_0 (E_1 - \bar{E}_1)^2}{2} \gg 1$

A variância da gaussiana é

$$\Delta E_1 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_0}}$$

Supondo que  $\lambda_1 \gg \lambda_2$  então

usando  $\lambda_0 \approx \lambda_1$  temos que  $\lambda_1 \approx -\frac{\partial^2}{\partial E_1^2} (f_1 \ln E_1)_{E_1} \approx \frac{\partial}{\partial E_1} \left( \frac{f_1}{E_1} \right)_{E_1} \approx \frac{f_1}{E_1^2}$

Portanto  $\Delta E_1 \approx \frac{\bar{E}_1}{\sqrt{f_1}}$

tb posso usar que  $\Delta E^2 \sim [\partial^2 S / \partial E^2]^{-1}$   
 e como  $S$  e  $E$  são extensivos ( $\sim N$ )  
 então  $\partial^2 S / \partial E^2 \sim N / N^2 \sim 1/N$ . Logo  
 $\Delta E^2 \sim N$  e  $\Delta E / E \sim 1/\sqrt{N}$

A variância fracional (relativa) é

$$\frac{\Delta E_1}{\bar{E}_1} \approx \frac{1}{\sqrt{f_1}}$$

Logo p/  $f_1 \approx N_1 \approx 10^{24}$  temos  $\frac{\Delta E_1}{\bar{E}_1} \approx 10^{-12}$  uma variância extremamente pequena

$P(E_1)$  se torna desprezível se a energia difere de seu valor médio por mais que uma parte em  $10^{12}$ !!!

Assim obtemos um dos principais características de sist. macroscópicos

⇒ Flutuações em parâmetros macroscópicos são totalmente insignificantes

Um observador quase sempre mede o valor  $\bar{E}_1$  (ou  $\bar{y}$  p/ outros parâmetros) e não se dá conta dos aspectos estatísticos!

As flutuações só se tornam aparentes com medidas muito precisas (mais que 1 parte em  $10^{12}$ ) ou para sistemas muito pequenos. Como anteriormente, assumimos que a interação é pequena. É interessante notar tb que as flutuações estão relacionadas a  $C_V$  que é a resposta do sistema a uma perturbação (como a  $T$  muda quando adicionamos calor). Essa resposta quando perturbado o sistema está relacionado a flutuações quando o sistema está em equilíbrio. É um tipo de relação "flutuações-resposta". Com ela podemos medir  $C_V$  obtendo as flutuações ou obter informações sobre as flutuações medindo  $C_V$ . Essas relações podem ser estabelecidas de modo mais geral no que é chamado de "teorema da resposta linear".

5.6) Exemplo: gás ideal e interação (Exemplo 1 do Cap. 4 de Salinas)

Temos 2 sistemas de gases ideais cada um com uma energia bem definida ( $E_1$  e  $E_2$ ) e que começam a interagir termicamente. O sistema todo está isolado e  $E_1 + E_2$  é constante.

Sabemos que para  $N$  grande e suficiente o número de microestados com energia entre  $E$  e  $E + \delta E$  de um gás ideal é dado por

$$\Omega(E) = C E^{3/2 N}$$

↳ constante que depende de  $m, V, N$

Assim

$$\mathcal{P}(E_1) \sim \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)$$

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{P}(E_1) &= \ln(\text{const}) + \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2 \\ &= \ln(\text{const}) + \frac{3}{2} N_1 \ln E_1 + \frac{3}{2} N_2 \ln E_2 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \ln \mathcal{P}(E_1)}{\partial E_1} = \frac{3}{2} \frac{N_1}{E_1} - \frac{3}{2} \frac{N_2}{E_2}$$

↳ porque  $\frac{\partial}{\partial E_1} = -\frac{\partial}{\partial E_2}$  já que  $E_1 + E_2 = \text{const}$

A condição de equilíbrio onde  $\mathcal{P}(E_1)$  é máx. fixo

$$\frac{\tilde{E}_1}{N_1} = \frac{\tilde{E}_2}{N_2} \quad \rightarrow \text{energia por partícula é igual}$$

Usando a def. de entropia  $S = k_B \ln \Omega$  temos

$$\frac{\partial \ln \mathcal{P}(E_1)}{\partial E_1} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{1}{k_B T_1} = \frac{3}{2} \frac{N_1}{E_1}$$

Identificamos a energia mais provável  $\tilde{E}_1$  com a energia interna dos g $\acute{o}$ s  $U_1$ . No equil $\acute{a}$ rio temos

$$\frac{\partial \ln \mathcal{P}(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \mathcal{P}(E_2)}{\partial E_2}$$

$$\frac{1}{k_B T_1} = \frac{3N_1}{2U_1} = \frac{1}{k_B T_2} = \frac{3N_2}{2U_2}$$

Ou seja as temp. s $\tilde{a}$ o iguais como esperados.

Vamos verificar que  $\mathcal{P}(\tilde{E}_1)$   $\acute{e}$  um m $\acute{a}$ ximo

$$\frac{\partial^2 \ln \mathcal{P}(E_1)}{\partial E_1^2} = -\frac{3}{2} \frac{N_1}{E_1^2} - \frac{3}{2} \frac{N_2}{E_2^2}$$

$$= -\frac{3}{2} \left( \frac{N_1}{E_1} \frac{1}{E_1} + \frac{N_2}{E_2} \frac{1}{E_2} \right)$$

No eq.  $N_1/E_1 = N_2/E_2$  e  $\tilde{E}_1 = 3/2 N_1 k_B T_1$

$$\left. \frac{\partial^2 \ln \mathcal{P}(E_1)}{\partial E_1^2} \right|_{\tilde{E}_1} = -\frac{3}{2} \frac{N_1}{\tilde{E}_1} \left( \frac{\tilde{E}_2 + \tilde{E}_1}{\tilde{E}_1 \tilde{E}_2} \right)$$

$$= -\frac{3}{2} \frac{1}{3/2 k_B T_1} \left[ \frac{3/2 k_B (N_1 T_1 + N_2 T_2)}{(3/2 k_B)^2 N_1 T_1 N_2 T_2} \right] ; T_1 = T_2 = T$$

$$= -\frac{2}{3} \frac{1}{k_B^2} \frac{N_1 + N_2}{T^2 N_1 N_2} < 0$$

O que mostra que de fato temos um m $\acute{a}$ ximo.

Agora vamos olhar a forma de  $\mathcal{P}(E_1)$  usando a expans $\tilde{a}$ o de Taylor em torno do m $\acute{a}$ x  $\tilde{E}_1$

$$\ln \mathcal{P}(E_1) = \text{const} + \frac{1}{2!} \left[ -\frac{2}{3} \frac{N_1 + N_2}{k_B^2 T^2 N_1 N_2} \left( E_1 - \frac{3}{2} N_1 k_B T \right)^2 \right] + \dots$$

$\hookrightarrow$   $\acute{e}$   $\ln \mathcal{P}(\tilde{E}_1)$  mas n $\tilde{a}$ o precisamos nos preocupar pq pode ser obtido normalizando  $\mathcal{P}(E_1)$  depois

Assim

$$\mathcal{P}(E_1) = A \exp \left[ -\frac{1}{2\sigma^2} \frac{N_1 + N_2}{k_B^2 T^2 N_1 N_2} \left( E_1 - \frac{3}{2} N_1 k_B T \right)^2 \right] + \dots$$

$\hookrightarrow$  tb pode ser obtido normalizando  $\mathcal{P}(E_1)$

$\hookrightarrow$  temos uma gaussiana!

Formalmente temos que obter o termo de 3 $^{\circ}$  ordem e mostrar que  $\acute{e}$  muito menor que o de 2 $^{\circ}$  ordem para usar a aprox. gaussiana; como fizemos no caso do passeio aleat $\acute{o}$ rio. Mas aqui vemos somente argumentar que o termo de 2 $^{\circ}$  ordem  $\acute{e}$  pequeno.

Pode-se calcular o valor médio e' mostrar que

$$\langle E_1 \rangle_{G_1} = \frac{3}{2} N_1 K_B T$$

O desvio e'

$$\langle \Delta E_1^2 \rangle_{G_1} = \frac{3 K_B^2 T^2 N_1 N_2}{2 (N_1 + N_2)}$$

e

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta E_1^2 \rangle}}{\langle E_1 \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{N_2}{N_1 (N_1 + N_2)}} \xrightarrow{N_1, N_2 \rightarrow \infty} 0$$

Como havíamos argumentado no caso geral, vemos que as flutuações são extremamente pequenas para sistemas macro. Isso justifica a identificar o valor médio do energia e a energia interna do termodinâmico

Agora vamos adicionar um próximo passo que devemos. Já sabemos o estado de eq. de cada gás. Assim podemos usar a conexão micro macro da entropia para obter todos as grandezas termodinâmicas.

Para qualquer um dos gases, temos

$$\ln \Omega = \ln C + \frac{3}{2} N \ln E$$

e usando que  $S = K_B \ln \Omega$  obtemos

$$S = K_B \ln C + \frac{3}{2} K_B N \ln E$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Usando  $\partial S / \partial E = 1/T$  temos

$$\frac{3}{2} K_B N \frac{1}{E} = \frac{1}{T}$$

No equilíbrio identificamos  $\bar{E}$  com a energia interna  $U$ , logo na eq. temos

$$U = \frac{3}{2} N K_B T$$

Que é uma eq. de estado dos gases ideais

Disso pode-se obter o calor específico a volume constante

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N K_B$$

que está de acordo com dados experimentais para gases monoatômicos.  $C_V = (3/2) NR$

Conseqüentemente assim obter as grandezas macro do termo e relações entre elas a partir do informações microscópicas contidas em  $\Omega$  e como ele varia com os parâmetros externos.

## 5.7) Interações Térmicas e Mecânicas

Sec 3.9 Ref  
4.2 salinas

Temos considero agora o caso onde os dois sistemas  $A_1, A_2$  também podem interagir mecânicamente realizando trabalho um sobre o outro

Sistema  $A_1$  tem energia  $E_1$  e é caracterizado por alguns parâmetros externos  $y_1, y_2, \dots, y_m$ . O mesmo p/  $A_2$  que tem parâmetros externos  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Pode ser o volume ou número de partículas, ...  
O sistema todo está isolado:  $E_1 + E_2 = E_{12} = \text{const.}$

E eles podem interagir mecanicamente: os parâmetros  $y$  de  $A_1$  são funções dos parâmetros  $x$  de  $A_2$

↳ Exemplo: o parâmetro em qual interagem é o volume.  
Se o volume total é constante

$$V_1 + V_2 = V_{12} = \text{const} \rightarrow V_1 \text{ é função de } V_2$$

Assim o número de microestados é função da energia e dos parâmetros externos

$$\Omega_1(E_1, y_1, \dots, y_m)$$

$$\Omega_2(E_2, x_1, \dots, x_n)$$

$$\rightarrow \Omega_{12}(E_1, y_1, \dots, y_m)$$

↳  $\bar{n}$  depende de  $x_1, \dots, x_n$   
p/ que são funções de  $y_1, \dots, y_m$

Veremos que  $\Omega_{12}(E_1, y_1, \dots, y_m)$  tb tem um máximo com um pico fino para algum valor de  $\bar{E}_1 = \bar{E}_1$  e  $y_\alpha = \bar{y}_\alpha$  e a situação de eq. corresponde a esse máx. onde quase todos os sistemas do ensemble tem  $E_1 \approx \bar{E}_1$  e  $y_\alpha \approx \bar{y}_\alpha$ .

Antes de analisar qual é esse eq. vamos supor que o sist.  $A_2$  está em eq. e devido a alguma interação e levada num processo quasi-estático a um outro estado de eq. infinitesimalmente perto do original

O mudança em  $\ln \Omega_1$  será

$$d \ln \Omega_1 = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} d\bar{E}_1 + \sum_{\alpha=1}^m \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial y_\alpha} d\bar{y}_\alpha$$

↳ mudança quando  $A_1$  vai de  $\bar{E}_1, \bar{y} \rightarrow \bar{E}_1 + d\bar{E}_1, \bar{y} + d\bar{y}$

Podemos escrever  $\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial y_\alpha} = - \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial y_\alpha} = \beta \left( - \frac{\partial E}{\partial y_\alpha} \right)$

Note o sinal - acima. Ou seja não é um regra do código simples. Na verdade a expressão acima é uma aproximação válida para sistemas macro! Note tb que temos o valor médio de  $\partial E / \partial y_\alpha$ . Isso pq há vários microestados (auto estados de energia) no região  $\Omega$  e cada



um tem um valor distinto para  $\partial E / \partial y_\alpha$  e temos que levar em conta essa diferença que estamos desprezando (Veja sec. 3.8 do Reif).

Agora lembremos que em termos dinâmicos temos um sistema cujo energia depende dos parâmetros externos (e internos)

num processo  $E(y_1, \dots, y_m)$  quasi-estático onde os parâmetros  $y_k$  são variados por valores infinitesimalmente pequenos que a variação em energia é

$$dE = \sum_{\alpha=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_\alpha} dy_\alpha$$

O trabalho feito pelo sistema nesse processo (considerando que ele se mantém no mesmo estado quântico de energia  $E$ )

$$dW = -dE = \sum Y_\alpha dy_\alpha \quad \rightarrow \text{Sinal - pq é W feito pelo sistema}$$

Assim introduzimos uma "força generalizada"  $Y_\alpha \equiv -\frac{\partial E}{\partial y_\alpha}$ . Note que se  $y_\alpha$  é uma distância então  $Y_\alpha$  é a força usual.

Quando variamos o volume de um gás temos  $dW = p dV$  e logo  $p = -\partial E / \partial V$ : pressão é a força generalizada conjugada ao volume  $V$ . Se variamos o # de partículas  $N$  temos  $dW = \mu N$  com  $\mu = \partial E / \partial N$  sendo o potencial químico.  $Y_\alpha$  e  $y_\alpha$  são variáveis conjugadas, uma delas é intensivo e a outra extensivo. Outro exemplo é entropia e temp.

Então conectamos o valor médio de  $\partial E / \partial y_\alpha$ , que aparece em  $d \ln \Omega$ , com a derivada do energia interna (no equilíbrio)

$$\overline{(\partial E / \partial y_\alpha)} = \partial E / \partial y_\alpha$$

$\rightarrow$  mais uma conexão mais próxima p/ as forças generalizadas.

$$\overline{Y_\alpha} = Y_\alpha$$

Podemos reescrever como

$$\underbrace{\frac{1}{\beta} \frac{d \ln \Omega}{dy_\alpha}}_{\text{micro}} = \underbrace{Y_\alpha}_{\text{macro}}$$

p/ a pressão temos

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}$$

Voltando a nossa expressão p/  $d \ln \Omega_1$  e usando conexão acima temos

$$d \ln \Omega_1 = \beta_1 (dE_1 + \sum_{\alpha} \overline{Y_\alpha} dy_\alpha)$$

Da discussão anterior,  $\sum_{\alpha} \overline{Y_\alpha} dy_\alpha$  deve ser o trabalho macroscópico feito pelo sistema

$\rightarrow$  definir calor como a energia que não veio de mudanças nos parâmetros externos

$$d \ln \Omega_1 = \beta_1 (dE_1 + dW_1) \equiv \beta_1 dQ_1$$

$\hookrightarrow$  Eq. válido p/ qualquer processo (incluindo interações térmico e mecânico) quasi-estático infinitesimal

Usando a definição de entropia  $dS = k_B d \ln \Omega_1$  temos

$$\frac{dS_1}{k_B} = \frac{1}{k_B T_1} dQ_1 \quad \rightarrow \quad dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1}$$

Assim obtemos a relação de entropia do termodinâmico (de Clausius) para processos quase-estáticos onde os parâmetros são variados lentamente.

Iremos analisar agora a situação de equilíbrio onde os parâmetros externos variáveis são somente o volume  $V_1, V_2$  dos dois sistemas. Novamente supomos que a interação seja fraca de tal modo que

$$\Omega_{12}(E, V) = \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E_2, V_2)$$

e queremos obter o estado de maior probabilidade que corresponde a um máximo de  $\Omega_{12}$  que é determinado por

$$d \ln \Omega_{12}(E, V) = d \ln \Omega_1(E_1, V_1) + d \ln \Omega_2(E_2, V_2) = 0$$

para mudanças arbitrárias nos volumes e energias dos sistemas 1 e 2

Para o sistema 1 temos

$$\begin{aligned} d \ln \Omega_1 &= \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} dV_1 \\ &= \beta_1 dE_1 + \beta_1 p_1 dV_1 \end{aligned}$$

Para o sistema 2 temos

$$d \ln \Omega_2 = \beta_2 dE_2 + \beta_2 p_2 dV_2$$

Usando a conservação de energia e volume do sistema total

$$\begin{aligned} E_{12} = E_1 + E_2 = \text{const} &\rightarrow dE_1 + dE_2 = 0 \\ V_{12} = V_1 + V_2 = \text{const} &\rightarrow dV_1 + dV_2 = 0 \end{aligned}$$

temos

$$d \ln \Omega_2 = -\beta_2 dE_1 - \beta_2 p_2 dV_1$$

A condição para o máximo fica

$$\begin{aligned} \beta_1 dE_1 + \beta_1 p_1 dV_1 - \beta_2 dE_1 - \beta_2 p_2 dV_1 &= 0 \\ (\beta_1 - \beta_2) dE_1 + (\beta_1 p_1 - \beta_2 p_2) dV_1 &= 0 \end{aligned}$$

Isso só pode ser satisfeito para qualquer valor de  $dE_1$  e  $dV_1$  se

$$\begin{cases} \beta_1 - \beta_2 = 0 \\ \beta_1 p_1 - \beta_2 p_2 = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \beta_1 = \beta_2 \\ p_1 = p_2 \end{cases}$$

Logo no equilíbrio os dois sistemas tem temperaturas e pressões iguais. Aqui também esperamos que os valores de  $p_1$  e  $p_2$  não fiquem muito tal como as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ . Ou, seja a dist. de prob. têm um máximo, premeditado.  
Pode-se fazer uma análise similar para os outros tipos de parâmetros e tb se obter a situação de equilíbrio.

## 5.8) Limite Termodinâmico

Fica claro que essa descrição estatística de sistemas macroscópicos melhora a medida que o sistema aumenta de tamanho. De fato, do ponto de vista matemático é interessante tratar o caso limite de  $N \rightarrow \infty$ , onde as flutuações tendem a zero.

No entanto nessa situação tanto a energia  $E$  como a entropia  $S$  vão tender ao infinito (são grandezas extensivas). Portanto nesse limite devemos descrever o sistema em termos da densidade de energia ( $E/N$ ), da densidade de entropia ( $S/N$ ) e do volume por partícula ( $V/N$ ).

Assim temos o conhecido limite termodinâmico onde tomamos o limite  $N \rightarrow \infty$ , mas com  $E/N$ ,  $S/N$  e  $V/N$  fixos.

Note que nem sempre esse limite existe. Para alguns sistemas, como um gás de  $e^-$  com interações de Coulomb que, a longo alcance, temos que  $E/N \rightarrow \infty$ ; não se mantém fixa.

É importante salientar tb que as conexões entre grandezas micro e macro só podem ser estabelecidas no limite termodinâmico. É somente neste limite que as flutuações tendem a zero e podemos associar o estado de eq. com o estado mais provável.

Além disso, é somente nesse limite que as grandezas definidas, como  $k_B \ln \Omega$ , não dependem de detalhes do modelo microscópico, usado como as condições de contorno e valor de SE ou de  $E \times \Omega$ . É neste limite que grandezas, como  $S = k_B \ln \Omega$ , se tomam como funções homogêneas e extensivas como requer a termodinâmica. Isso ficará mais claro em alguns exemplos que faremos depois.

Portanto a conexão macro micro a ser feita é

$$s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln \Omega}{N}$$

Vamos olhar com mais cuidado para a extensividade da entropia. Primeiro o uso do  $\ln$  na definição da entropia é motivado pelo fato de que a entropia de sistemas independentes seja a soma das entropias de cada um. Ou seja p/ dois sistemas não interagindo temos  $\Omega_{12}^{TOTAL} = \Omega_1 \Omega_2$  e  $S_{12}^{TOTAL} = S_1 + S_2$ . No caso de haver interações fixas temos

$$\Omega_{12}^{TOTAL}(E_{12}) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1, E_{12}) \Omega_2(E_{12} - E_1)$$

$E_1$  varia sobre tal que  $E_{12}$  está no intervalo  $SE_{12}$

Devido a interações temos um como sobre  $E_1$  e a princípio a entropia não é a soma das entropias individuais. Porém vemos que essa soma tem uma contribuição dominante quando  $E_1 = \tilde{E}_1$  para  $N \gg 1$  (a dist. de prob tem um máximo pronunciado). Logo podemos fazer a aproximação

$$\Omega_{12}^{TOTAL}(E_{12}) \approx \Omega_1(\tilde{E}_1) \Omega_2(E_{12} - \tilde{E}_1)$$

e temos

$$S_{12}^{TOTAL} \approx S_1 + S_2$$

Ou seja, no limite termodinâmico a entropia se torna extensiva.

Note tb que o fato da entropia ser aditiva tem origem em desprezarmos as interações. Quando há interações de longo alcance, como a gravidade, essa aproximação não é válida e tanto a energia como a entropia não são extensivos. A teoria que iremos desenvolver, Física estatística de Boltzmann-Gibbs, não se aplica nesses casos. Há tentativas de resolver esses problemas usando outras definições de entropia que dão origem a "físicos estatísticos não extensivos" (um exemplo é a entropia de Tsallis)

Quando as interações são de curto alcance, a interação entre os sistemas só ocorre numa região limitada em torno das fronteiras que separam eles. Logo o # de partículas interagindo é proporcional à área da fronteira,  $L^2$ , enquanto o # total de partículas é proporcional ao volume,  $L^3$ . Como as respectivas energias são proporcional ao número de partículas, no limite termodinâmico ( $N, V \rightarrow \infty$  com  $N/V$  const) temos  $E_{INT}/E_{TOTAL} \rightarrow 0$ . Mas insistir que provar isso formalmente com teoria de perturbação é mais complicado. É além de provar que se pode desprezar  $E_{INT}$  temos que provar que os microestados (autoestados em MQ) não são modifi-cados.

## 5.9) Resumo

- 1) Estudamos a interação entre dois sistemas
  - i) considerando o sistema total isolado
  - ii) desprezando as interações
  - iii) considerando que todos os microestados são equiprováveis
- 2) Obtivemos uma dist. de prob. para as variáveis "livres"  $= \mathcal{P}(ix;t)$
- 3) Vimos que p/ sistemas macro  $\mathcal{P}(ix;t)$ 
  - i) tem um máximo pronunciado e estreito
- 4) Associamos o máx. de  $\mathcal{P}(ix;t)$  com o estado de equilíbrio termodinâmico
- 5) Obtivemos (ou postulamos?) definições microscópicas para temperatura e entropia.

Assim conseguimos "derivar" ou melhor justificar a alguns aspectos do termodinâmico a partir do físico microscópico.

Além disso

- 6) Introduzimos o ensemble microcanônico: o sistema tem  $E, V$  e  $N$  fixos

A seguir iremos estudar alguns sistemas utilizando o ensemble microcanônico: consideramos o sistema completamente isolado (retirados da cap. 4. do Salinas)

A idéia é usar a conexão micro/macro  $S = k_B \ln \Omega$  para obter  $S$  microscopicamente e usando as relações do termo (derivados parciais de  $S$ ) obter todos os outros grandezas e relações entre eles a partir de  $S$ .

## Paramagneto ideal de spin 1/2

↳  $N$  spin  $1/2$  localizados, na presença de um campo magnético e sem interação entre si.

Esse modelo é o mais simples que temos para estudar como o momento magnético de um sistema varia com a temperatura.

Veremos que ele explica o comportamento de sistemas chamados paramagnéticos, os quais são atraídos por um campo magnético e portanto têm susceptibilidade magnética  $\chi = \partial m / \partial H > 0$ . Além disso eles não têm a magnetização: o momento magnético vai a zero quando o campo externo é removido.

A hamiltoniano é

$$H = - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = - \mu_0 H \sum_i \sigma_i$$

com  $\sigma_i$  a componente do spin na direção do campo, em geral tomada como  $\hat{z}$ .

Sabemos da mecânica quântica que as variáveis de spin  $\sigma_i$  só podem assumir 2 valores para spin  $1/2$ :  $\sigma_i = \pm 1$

A rigor  $\mu_0 = g \mu_B / 2$  com  $\mu_B = e \hbar / (2 m_e)$  o magneton de Bohr, o fator  $1/2$  se deve ao spin  $1/2$  e  $g$  é o fator  $g$  ( $g \approx 2$  para  $e^-$ ). Mas iremos usar  $\mu_0$  sem esses detalhes.

A energia depende do campo externo  $H$ . Assim queremos obter as grandezas macro como temp, entropia e magnetização em função de  $H$ .

Para isso iremos usar a definição de Boltzmann para a entropia e a partir disso calcular outras grandezas termodinâmicas

Assim o primeiro passo é obter o # de microestados acessíveis  $\Omega$  para um dado valor de energia do sistema

O microestado  $s$  é dado por uma lista com o valor de  $\sigma_i$  de cada spin:  $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$

Como havíamos visto a energia só depende do # de spins  $+1$  e  $-1$

$$H = -\mu_0 H (N_+ - N_-) \quad \text{com} \quad N_+ + N_- = N$$

O # de microestados para um dado  $N_+$  é

$$\Omega(N_+, N) = \frac{N!}{N_+! N_-!} = \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!}$$

Como sabemos a energia do sistema é melhor escrever tudo em termos de  $E$  ao invés de  $N_+$  e  $N_-$

$$\begin{cases} E = -\mu_0 H (N_+ - N_-) \\ N = N_+ + N_- \end{cases}$$

$$\begin{cases} -\frac{E}{\mu_0 H} = (N_+ - N_-) \\ N = N_+ + N_- \end{cases} \rightarrow \begin{cases} N_+ = \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \\ N_- = \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \end{cases}$$

Assim

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

Note que dado a variável macro  $E$  o valor de  $N_+$  (e  $N_-$ ) que será outra variável macro fica determinado. Como veremos  $N_+$  e logo  $E$  determinam o valor do momento magnético do sistema.

Assim não precisamos maximizar  $\ln \Omega$  para obter o estado de equilíbrio. Ele já é definido por  $E$ .

O interesse aqui é obter correspondência entre grandezas macro e micro e equações de estado para o sistema.

Para isso iremos utilizar a fórmula de Boltzmann para a entropia:  $S = k_B \ln \Omega$

$$E \text{ temos } \ln \Omega(E, N) = \ln N! - \ln \left[ \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]! - \ln \left[ \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]!$$

Como estamos interessados no limite termodinâmico de  $N \rightarrow \infty$  podemos usar a aprox. de Stirling para eliminar o fatorial que

e' main choto de ser manipulada. Usamos  $\ln N! \approx N \ln N - N$   
 $\approx N \ln N$

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

Assim

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ E/N = u}} \frac{1}{N} \ln \Omega(E, N) = \ln N - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left[ \frac{N}{2} \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right] - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \cdot \ln \left[ \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right]$$

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

$$= \ln N - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{N}{2} \right) \left[ 1 - \frac{u}{\mu_0 H} + 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right] - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \dots$$

$$\ln N - \ln(N/2)$$

$$\ln N - \ln N + \ln 2$$

Assim  $s(u) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln \Omega(E, N)}{N}$   
 Não depende de N pq é a densidade

$$s(u) = k_B \ln 2 - \frac{k_B}{2} \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \frac{k_B}{2} \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \ln \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right)$$

E usando as relações de termo dinâmico a partir do entropia  $s(u)$ .  
 A temperatura, por exemplo, é

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{k_B}{2\mu_0 H} \ln \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \frac{k_B}{2} \left( \frac{1-u}{\mu_0 H} \right) \left( \frac{1-u}{\mu_0 H} \right)^{-1} \left( -\frac{1}{\mu_0 H} \right)$$

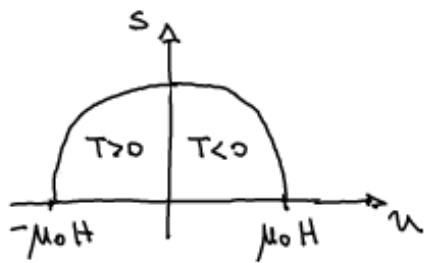
$$- \frac{k_B}{2\mu_0 H} \ln \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \frac{k_B}{2} \left( \frac{1+u}{\mu_0 H} \right) \left( \frac{1+u}{\mu_0 H} \right)^{-1} \left( \frac{1}{\mu_0 H} \right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\mu_0 H} \left[ \ln \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right) - \ln \left( 1 + \frac{u}{\mu_0 H} \right) \right] \rightarrow \text{Eq. de estado para } T, u$$

Essas funções são um pouco chotas de se analisar diretamente.

Assim vamos "plotar" alguns gráficos, começando por  $s(u)$





Note que  $s(u)$  é uma função côncava da energia:  $\partial^2 s / \partial u^2 < 0$ . Isso é uma condição necessária para a estabilidade termodinâmica do sistema (T deve aumentar quando E aumenta)

No entanto há uma região onde  $\frac{\partial s}{\partial u} < 0$  e logo  $T < 0$ . Como mencionamos isso ocorre porque há uma energia máx. p/ o sistema e assim após algum valor  $\Omega(E)$  começa a diminuir com E e tb a entropia. Essa  $T < 0$  quer dizer que forneceremos calor p/ o sistema e ele se torna mais ordenado (menor entropia) e não mais desordenado como esperamos.

Esse modo não há modo de problematizar com essa região com  $T < 0$ . Mesmo assim se denomina a região com  $T > 0$  ( $u < 0$ ) de região físico.

Note tb que para  $u = \pm \mu_0 H$  a entropia é nula. Há um único microestado acessível: todos os spins para cima em  $u = -\mu_0 H$  e todos para baixo em  $u = +\mu_0 H$ .  
Por outro lado a entropia é máxima para  $u = 0$  onde há metade dos spins p/ cima e a outra metade para baixo.

Usando a expressão de T em função de u acima pode-se obter u em função de T

$$\frac{1}{T} = \frac{K_B}{2\mu_0 H} \ln \left[ \left( \frac{1-u}{\mu_0 H} \right) \left( \frac{1+u}{\mu_0 H} \right)^{-1} \right]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{K_B}{2\mu_0 H} \ln \left[ \frac{\mu_0 H - u}{\mu_0 H + u} \right]$$

$$\frac{\mu_0 H - u}{\mu_0 H + u} = e^{2\mu_0 H / K_B T}$$

$$u ( e^{2\mu_0 H / K_B T} + 1 ) = \mu_0 H ( 1 - e^{2\mu_0 H / K_B T} )$$

$$u = \mu_0 H \left( \frac{e^{-\mu_0 H / K_B T} - e^{\mu_0 H / K_B T}}{e^{-\mu_0 H / K_B T} + e^{\mu_0 H / K_B T}} \right)$$

$$u = -\mu_0 H \tanh \left( \frac{\mu_0 H}{K_B T} \right) \quad \text{com } \tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

Outro grande de interesse é a magnetização do sistema que tal como a energia só depende de  $N_+$ . Aqui tb é melhor obter uma "densidade": a magnetização por partícula

$$m = \frac{M}{N} = \frac{\mu_0 N_+ - \mu_0 N_-}{N} = \mu_0 \frac{(N_+ - N_-)}{N}$$

Lembrando que  $E = -\mu_0 H (N_+ - N_-)$

Temas

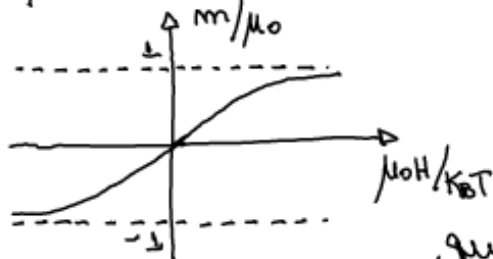
$$m = - \frac{E}{H} \frac{1}{N} = - \frac{\mu}{H}$$

Logo

$$m = \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right)$$

Eq. de estado p/ m. Conhecido como eq. de Langevin do paramagnetismo

que fornece como a magnetização varia com a temperatura e com o campo externo graficamente temas



→ magnetização em unidades de  $\mu_0$  em função do campo em unidades de  $k_B T / \mu_0$

→ há uma competição entre o campo que tenta alinhar os spins e as flutuações térmicas que tentam desordená-los

Para

$$\frac{\mu_0 H}{k_B T} \gg 1$$

: campos grandes e temperaturas baixas o sistema satura com todos os spins na direção do campo:

$$m \rightarrow \pm \mu_0 \Rightarrow M \rightarrow \pm N \mu_0$$

↳ depende do direção de H

Para

$$\frac{\mu_0 H}{k_B T} \ll 1$$

: campos pequenos e temp. altas a mag. varia linearmente com H (proporcionalidade diminui c/T)

$$\hookrightarrow \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \approx \frac{1+x+1-x}{1+x+1-x} = x$$

$$\frac{m}{\mu_0} \approx \frac{\mu_0}{k_B T} H$$

Esse comportamento linear é característico de cristais paramagnéticos

Note que  $m=0$  p/  $H=0$  como esperado p/ paramagnetos. As flutuações térmicas não permitem uma orientação macroscópica dos spins. Só há momento magnético quando em campo externo induz a orientação dos spins.

O modelo não explica o ferromagnetismo onde  $m \neq 0$  p/  $H=0$

É interessante obter tb a susceptibilidade magnética  $\chi$

$$\chi(T, H) = \frac{\partial m}{\partial H}$$

Lembrando que  $\frac{\partial}{\partial x} \tanh x = 1 - \tanh^2 x = \frac{1}{\cosh^2 x}$

$$\chi(T, H) = \frac{\mu_0^2}{k_B T} \cosh^{-2} \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right)$$

Para campo nulo ( $H=0$ )

$$\chi(T, 0) = \chi_0(T) = \left( \frac{\mu_0^2}{k_B} \right) \frac{1}{T}$$

$\chi_0(T)$  varia com o inverso de  $T$

↳ Lei de Curie do paramagnetismo que foi testada e confirmada em muitos compostos. Pode ser usado como termômetro p/ baixas temp.

Foi descoberta experimentalmente por Pierre Curie (marido de Marie Curie). Na verdade ele obtive que  $m = \text{const} \left( \frac{H}{T} \right)$  que é equivalente

Note que apesar do energia e a magnetização total do sistema estar fixa a de cada partícula não está. Do ponto de vista do ensemble cada sistema tem um microestado bem definido com as energias e magnetizações de cada partícula fixa. Mas cada sistema tem um microestado distinto.

Por que todos consideramos que esses sistemas não lab. está evoluindo no tempo e passando por todos esses possíveis microestados (de modo "uniforme") e assim as energias e magnetizações individuais não estão fixas. Mas para isso deve haver uma pequena interação entre as partículas que desprezamos.

Podemos in adiante e calcular a prob. encontrar um spin qualquer na direção do campo ( $\pm 1$ ) e portanto a energia  $-\mu_0 H$ .

$$m = \frac{N_+}{N} = \frac{1}{N} \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{u}{\mu_0 H} \right)$$

usando que  $u = -\mu_0 H \tanh \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right)$

$$m = \frac{1}{2} \left( 1 + \tanh \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \quad ; \quad 1 + \tanh x = \frac{2e^x}{e^x + e^{-x}}$$

$$m = \frac{e^{\mu_0 H / k_B T}}{e^{\mu_0 H / k_B T} + e^{-\mu_0 H / k_B T}}$$

onde que a energia de 1 partícula  $E_i = -\mu_0 H$

O fator exponencial  $e^{-E_i / k_B T}$  é chamado de fator de Boltzmann e fornece a prob. de encontrar um partícula qualquer com uma certa energia  $E_i$  num sistema de partículas não interagentes a uma temp.  $T$ . Iremos obter esse resultado com mais cuidado quando estudarmos o ensemble canônico

# Sólidos de Einstein

Paper original: "Planck Theory of Radiation and the Theory of Specific Heat" Ann. d Physik 22, 180 (1907)

Sistema de  $N$  osciladores harmônicos unidimensionais quânticos, localizados e sem interação. Todos tem a mesma constante de mola  $K$  e portanto a mesma freq.  $\omega$ .

Esse sistema é o modelo mais simples para se levar em conta as vibrações dos átomos em um cristal em 3D. Cada átomo é modelado como um oscilador e desprezamos as interações.

Ele foi usado por Einstein em 1907 para mostrar que esse modelo simples quando usando as ideias de quantização é capaz de prever a dependência da calor específico de sólidos em a temperatura.

De fato esse resultado foi um dos primeiros produções do surgimento da mec. quântica, junto com a radiação de corpo negro e o efeito fotoelétrico; mas é menos mencionado.

Lembrando que p/ um oscilador  $H = \hbar\omega (\hat{n} + 1/2)$  com  $\hat{n}$  o número de quanta de energia do oscilador. Assim as energias possíveis são  $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$  com  $n = 0, 1, 2, \dots$

O microestado do nosso sistema é especificado por um conjunto de  $N$  números inteiros  $(m_1, m_2, \dots, m_N)$ .

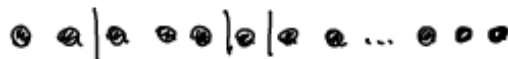
A energia total é

$$\begin{aligned} E_{m_1, m_2, \dots} &= (m_1 + 1/2)\hbar\omega + \dots + (m_N + 1/2)\hbar\omega \\ &= (m_1 + \dots + m_N + N/2)\hbar\omega \\ &= M\hbar\omega + N/2\hbar\omega \end{aligned}$$

com  $M = \sum_{i=1}^N m_i$  o número total de quanta do sistema.

Agora temos que calcular o # de microestados acessíveis para um dado valor de energia  $E$  que é determinado por  $M$ : quantas maneiras há de se distribuir  $M$  quanta entre os  $N$  osciladores?

É na verdade, fazer essa contagem é a parte mais difícil do problema. O problema é análogo a distribuir  $M$  bolas em  $N$  caixas



Temos  $M$  bolas e  $N-1$  divisões entre elas (que definem as caixas). Assim só preciso obter o número de maneiras de permutar esses  $M + (N-1)$  objetos que é  $[M + (N-1)]!$  Como as bolas e divisões são indistinguíveis, temos que dividir por  $M!$  e por  $(N-1)!$

$$\Omega(E, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M! (N-1)!} = \frac{(E/\hbar\omega + N/2 - 1)!}{(E/\hbar\omega - N/2)! (N-1)!}$$

usando  $E = (M + N/2)\hbar\omega \rightarrow M = E/\hbar\omega - N/2$

Para obter  $\ln \Omega$  vamos novamente usar a aproximação de Stirling que facilita a manipulação e se torna "exata" no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ) que é o caso de interesse  
 $\log(N!) \approx N \ln N$

$$\ln \Omega(E, N) = (E/\hbar\omega + N/2 - 1) \ln(E/\hbar\omega + N/2 - 1) - (E/\hbar\omega - N/2) \ln(E/\hbar\omega - N/2) - (N-1) \ln(N-1) + \dots$$

↳ termos de ordem  $\ln N$  e  $\ln E$

+ b termos que desprezamos os termos  $\ln(N-1)$  e usamos  $N-1 \approx N$

$$\ln \Omega(E, N) = -N \ln N + (E/\hbar\omega + N/2 - 1) \ln(E/\hbar\omega + N/2 - 1) - (E/\hbar\omega - N/2) \ln(\dots)$$

No limite termodinâmico a entropia por oscilador fica

$$\begin{aligned} s(u) &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ E/N = u}} \frac{1}{N} k_B \ln \Omega(E, N) \\ &= -k_B \ln N + k_B (u/\hbar\omega + 1/2) \ln N (u/\hbar\omega + 1/2) - k_B (u/\hbar\omega - 1/2) \ln N (\dots) \\ &= -k_B \ln N + k_B \ln N (u/\hbar\omega + 1/2 - u/\hbar\omega + 1/2) + k_B (u/\hbar\omega + 1/2) \ln(u/\hbar\omega + 1/2) \\ &= k_B \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - k_B \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

• E a partir de  $s(u)$  pode-se obter todas as outras propriedades termodinâmicas.

A eq. de estado para a temp. por exemplo fica

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial s}{\partial u} = k_B \left( \frac{1}{\hbar\omega} \right) \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) + k_B \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{u}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right)^{-1} \frac{1}{\hbar\omega} \\ &\quad - k_B \left( \frac{1}{\hbar\omega} \right) \ln \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) - k_B \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \left( \frac{u}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right)^{-1} \frac{1}{\hbar\omega} \\ \frac{1}{T} &= \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{2u + \hbar\omega}{2u - \hbar\omega} \right) \end{aligned}$$

Pode-se obter então  $u(T)$

$$\frac{2u + \hbar\omega}{2u - \hbar\omega} = e^{\hbar\omega/k_B T} \rightarrow 2u + \hbar\omega = e^{\hbar\omega/k_B T} (2u - \hbar\omega)$$

$$2u (1 - e^{\hbar\omega/k_B T}) = -\hbar\omega (1 + e^{\hbar\omega/k_B T})$$

$$u = \frac{\hbar\omega}{2} \left( \frac{1 + e^{\hbar\omega/k_B T}}{-1 + e^{\hbar\omega/k_B T}} \right) \quad \text{usa} \quad \frac{e^x + 1}{e^x - 1} = \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = 1 + \frac{2}{e^x - 1}$$

$$u(T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Essa forma para  $u(T)$  é interessante pq deixa explícito que

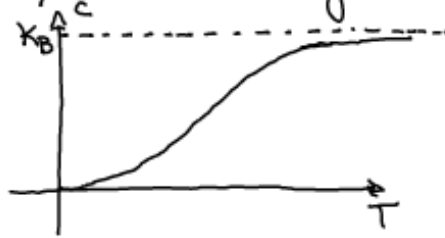
- no limite  $T \rightarrow 0$  temos  $u \rightarrow \frac{\hbar \omega}{2}$ : energia quântica do "ponto zero"
- no limite  $T \rightarrow \infty$  temos  $u \rightarrow k_B T$ : resultados clássico

O calor específico fica

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = -1 \frac{\hbar \omega}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} e^{\hbar \omega / k_B T} \left( -\frac{\hbar \omega}{k_B T^2} \right)$$

$$c(T) = k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2}$$

Essa função tem a seguinte forma



Para

- $k_B T \gg \hbar \omega \rightarrow T \gg T_E = \frac{\hbar \omega}{k_B} \Rightarrow c \rightarrow k_B$ : se torna constante

- $k_B T \ll \hbar \omega \rightarrow T \ll T_E = \frac{\hbar \omega}{k_B} \Rightarrow c \rightarrow k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar \omega / k_B T}$   
 Le decai exponencialmente  $c/T$

Em torno de 1820 Dulong e Petit observaram experimentalmente que a capacidade térmica molar de todos os sólidos, a temp. suficientemente elevada se aproxima de uma constante ( $6 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$ )

Esse resultados podiam ser obtidos usando o teorema do equipartição do energia (do mesmo modo que  $C_V$  era igual para diversos gases), e/ou a física estatístico clássico.

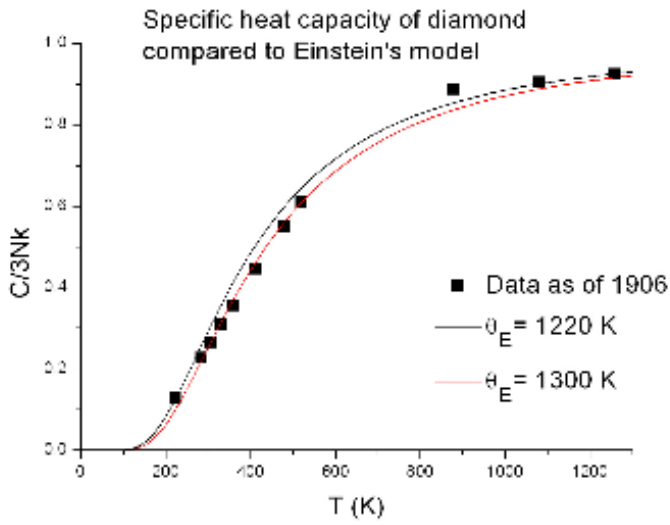
Assim acreditava-se que os resultados deviam ser válidos a baixas temp.

Experimentos a baixas temp. tb mostraram que  $c$  tendia a zero com  $T \rightarrow 0$ .

Esse resultados era previsto pelo modelo de Einstein e se tornou uma das primeiras evidências da necessidade da utilização do teor dos quanta de energia de Planck.

Medidas mais precisas posteriormente mostraram que a dependência não era exponencial mas sim com  $T^3$ . Esse comportamento foi previsto pelo modelo de Debye proposto em 1912

e que leva em conta a interação entre os átomos que leva a um modelo de osciladores com frequências diferentes (fônons numa caixa).  
 Na verdade para sólidos em 3D temos que considerar as 3 direções independentes de oscilação para obter  $c \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3k_B$

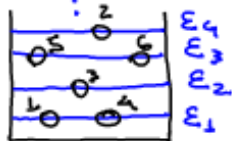


<http://www.hep.man.ac.uk/u/forshaw/BoseFermi/Plots/heat%20capacity.jpg>

# Gás de Boltzmann

Esse é um modelo de gás proposto por Boltzmann, onde as energias de cada partícula são quantizadas e portanto só podem assumir alguns valores discretos  $\epsilon_j$  com  $j=1,2,\dots$ .

O microestado do sistema é especificado pelo número de cada partícula. Podemos imaginar uma caixa com partículas quantizadas.



$\rightarrow$  níveis de energia possíveis

microestado  $\rightarrow \{ \epsilon_{j1}, \epsilon_{j2}, \dots, \epsilon_{jN} \}$

↳ partícula  $k$  está no nível  $j_k$  com energia  $\epsilon_{j_k}$

A energia total é

$$E = \epsilon_{j1} + \epsilon_{j2} + \dots + \epsilon_{jN}$$

Note que podem existir mais que uma partícula em um dado nível, ou seja, com um dado energia.

Assim é interessante definir o número de ocupação de um dado nível:  $N_k$ : # de partículas com energia  $\epsilon_k$

Desse modo a energia fica

$$E = \sum_k \epsilon_k N_k \quad \text{com} \quad \sum_k N_k = N$$

Ou seja ele é uma função das  $N_k$

O caso do paramagneto é um caso particular com dois níveis. Neste caso,  $E$  é função de  $N_1$  e  $N_2$ , mas como  $N_1 + N_2 = N$  ele é função só de  $N_1$  (para  $N$  constante).

Assim a energia fixa e números de ocupação, que determinam por exemplo o momento magnético total do sistema.

Aqui é um pouco mais complicado. A energia não fixa e valores de  $\{N_1, N_2, \dots\}$ . Há mais que um conjunto de valores que dão a mesma energia. Portanto vamos obter qual o valor de equilíbrio para as ocupações  $N_j$ . Matematicamente isso ocorre pq temos várias variáveis ( $N_1, N_2, \dots$ ) mas somente 2 equações.

Para isso primeiro temos que obter o # de microestados acessíveis para um dado conjunto de  $N_j$  e energia.

Temos  $N$  "bolos" para distribuir nos infinitos níveis sendo que não distinguimos "bolos" nos mesmos níveis.



Logo o número de microestados acessíveis para uma dada energia

$$\Omega(\{N_j\}, E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

com os vínculos

$$N = \sum_j N_j \quad \text{e} \quad E = \sum_j \epsilon_j N_j$$

Novamente, nesse sistema conheceremos um parâmetro macro, a energia  $E$ , mas não outros, as ocupações, e nosso objetivo é obter os valores de eq. para eles.

O valor de eq. é associado ao valor mais provável, ou seja quando  $\mathcal{S}(\{N_j\}, E, N) \propto \Omega(\{N_j\}, E, N)$  é máximo.

Temos que obter o máximo de  $\ln \Omega(\{N_j\}, E, N)$  com os vínculos sobre  $N$  e  $E$ .

No caso do paramagneto o vínculo era simples e usávamos ele para eliminar  $N_2$  e escrever  $\Omega$  só em termos de  $N$  e  $N_1$ . Aqui isso é possível mas bem mais complicado.

É mais fácil utilizar os multiplicadores de Lagrange que é uma técnica geral p/ obter os extremos de uma função  $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$  sujeita a vínculos  $\phi_1(x_1, \dots, x_N) = c_1$ ;  $\phi_2(x_1, \dots, x_N) = c_2$ ; ... com  $c_1, c_2, \dots$  constantes.

Queremos

$$d \ln \Omega = \sum_j \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_j} dN_j = 0$$

com

$$dN = \sum_j \frac{\partial N}{\partial N_j} dN_j = 0$$

$$dE = \sum_j \frac{\partial E}{\partial N_j} dN_j = 0$$

Tenho que resolver o sistema de eq.s. Não posso ler todos os  $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_j} = 0$  por causa dos dois vínculos: os  $N_j$  não são todos independentes. Introduzo duas novas variáveis para deixar

as  $N_j$  todos indep. Assim temos

$$d \ln \Omega - \lambda_1 dN - \lambda_2 dE = 0$$

$$\sum_j \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_j} - \lambda_1 \frac{\partial N}{\partial N_j} - \lambda_2 \frac{\partial E}{\partial N_j} \right) dN_j = 0$$

Escolho  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  para que sejam nulos! Logo temos

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_j} - \lambda_1 - \lambda_2 \epsilon_j = 0$$

Esso eq. pode ser obtido extremizando a função

$$F = \ln \Omega + \lambda_1 (N - \sum_j N_j) + \lambda_2 (E - \sum_j \epsilon_j N_j)$$

Agora temos que usar a aprox. de Stirling

$$\ln \Omega \approx N \ln N - \sum_j N_j \ln N_j$$

Assim a condição de extremo fica (usa  $\ln N_j \pm 1 \approx \ln N_j$ )

$$-\ln N_j - \lambda_1 - \lambda_2 \epsilon_j = 0$$

Assim temos que resolver o seguinte sistema

$$\begin{cases} \ln N_j + \lambda_1 + \lambda_2 \epsilon_j = 0 \\ \sum N_j = N \\ \sum \epsilon_j N_j = E \end{cases} \rightarrow \text{mais simples que o sistema original}$$

Temos

$$N_j = e^{-\lambda_1} e^{-\lambda_2 \epsilon_j}$$

Logo

$$\sum N_j = e^{-\lambda_1} \sum e^{-\lambda_2 \epsilon_j} = N$$
$$e^{-\lambda_1} = N / Z_1$$

e

$$N_j = \frac{N}{Z_1} e^{-\lambda_2 \epsilon_j} \quad \text{com } Z_1 = \sum_j e^{-\lambda_2 \epsilon_j}$$

um fator de normalização

Assim vemos que o valor de eq. de  $N_j$  é proporcional a  $e^{-\lambda_2 \epsilon_j}$ , ou seja decai exponencialmente com  $\epsilon_j$

$$\frac{N_j}{N} = \frac{e^{-\lambda_2 \epsilon_j}}{Z_1} \quad \text{e pode ser interpretado como a prob. de ter } N_j \text{ partículas no nível } \epsilon_j$$

O fator  $e^{-\lambda_2 \epsilon_j}$  é chamado de fator de Boltzmann e só aparece no ensemble canônico onde a energia não está fixa.

Aqui ele está relacionado com a probabilidade para um único nível ter uma dada população num sistema de partículas independentes

$\lambda_2$  pode ser obtido a partir do restrição no energia

$$E = \sum_j \epsilon_j N_j = N \sum_j \frac{\epsilon_j e^{-\lambda_2 \epsilon_j}}{Z_1}$$

Note que  $-\frac{\partial}{\partial \lambda_2} Z_1 = \sum_j \epsilon_j e^{-\lambda_2 \epsilon_j}$

Logo

$$E = N \frac{-\partial / \partial \lambda_2 Z_1}{Z_1} = -N \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \ln Z_1$$

Para obter  $Z_1$  devemos tomar o limite do contínuo

$$\epsilon_k \rightarrow \frac{m \vec{v}^2}{2}$$

$$\begin{aligned} Z_1 &\rightarrow \int d^3 \vec{v} e^{-\lambda_2 \frac{m \vec{v}^2}{2}} \\ &= \underbrace{\int d\sigma_x e^{-\lambda_2 \frac{m \sigma_x^2}{2}}}_{\text{gaussiana}} \int d\sigma_y e^{-\lambda_2 \frac{m \sigma_y^2}{2}} \int d\sigma_z \dots \\ &= \left( \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_2 m / 2}} \right)^3 = \left( \frac{2\pi}{\lambda_2 m} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

Assim

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi}{\lambda_2 m} \right) \right]$$

$$E = -N \frac{3}{2} \frac{\lambda_2 m}{2\pi} \left( -\frac{2\pi}{\lambda_2^2 m} \right) = \frac{3N}{2\lambda_2}$$

$$\lambda_2 = \frac{3N}{2E} = \frac{3}{2u}$$

e portanto  $N_j = \frac{N}{Z_1} e^{-\frac{3}{2} \frac{\epsilon_j}{u}}$

Podemos usar a eq. de estado clássico  $E = \frac{3}{2} N k_B T$

e então  $\lambda_2 = \frac{1}{k_B T}$

Nesse limite do contínuo temos

$$\begin{aligned} \frac{N_k}{N} &= \left( \frac{2\pi}{\lambda_2 m} \right)^{-3/2} e^{-\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T}} \\ &= \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} e^{-\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T}} \end{aligned}$$

que é a famosa distribuição de Maxwell-Boltzmann para as velocidades dos partículas num gás

Usando que  $\frac{N_k}{N} \rightarrow p(\vec{v}) d^3\vec{v}$   
↳ proporção de partículas com uma dada velocidade

$$p(\vec{v}) = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-3/2} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}}$$

↳ Essa distribuição foi proposta por Maxwell, que usou como justificativa o fato de ele ser a única distribuição de vel. isotrópica (onde todos os componentes de  $\vec{v}$  são equivalentes)

Depois Boltzmann conseguiu obtê-lo a partir do princípio dos probabilidade iguais

Esse modelo é interessante ali porque é a primeira tentativa de introduzir níveis discretos para a energia; anterior ao trabalho de Planck.

Ele tb é bem genérico e introduz a ideia dos números de ocupação para descrever o sistema que tb será utilizado numa descrição mais completa dos partículas como férmions e bósons.

Um caso particular dele são sistemas de 2 níveis, como o paramagneto de spin  $1/2$  ou um sistema com energias  $E_1 = 0$  e  $E_2 = \epsilon$  qual é o exemplo 4 de Salinas (cap. 4)

No entanto não é o mais adequado para discutir o gás ideal clássico, onde deve-se usar o espaço de fases p/ obter o # de microestados acessíveis.

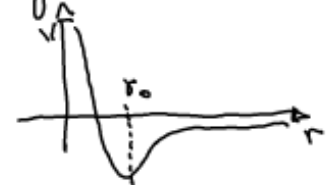
# gás ideal monoatômico clássico e o fator de Gibbs $1/N!$

Vamos considerar um sistema de  $N$  partículas. A Hamiltoniano deve ser

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

O termo  $V(r)$  é o termo de interação entre as partículas. Sua forma exata é complicada. Mas ele deve aumentar rapidamente para distâncias muito pequenas evitando que uma partícula penetre no outro e ter uma parte atrativa que se anula rapidamente para  $r \rightarrow \infty$ . Uma forma realista e que pode ser tratada matematicamente é o potencial de Lennard-Jones

$$V(r) = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



Para esse potencial pode-se mostrar a existência do limite termodinâmico. Outros potenciais mais realísticos requerem aproximações

Mas na verdade iremos ignorar o termo de interação, apesar de que ele não pode ser nulo para que o sistema 'equilibre' trocando energia. E sabemos que essa aproximação é boa para gases a baixas densidades: gases ideais

Normalmente conhecemos a energia do nosso sistema, que é fixa já que ele está isolado, e temos que primeiro obter o # de microestados acessíveis

$$\Omega(E, \delta E, V, N) = \int \dots \int_{2mE \leq \sum \vec{p}_i^2 \leq 2m(E+\delta E)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \int \dots \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N$$

A integração na parte espacial do  $V$ . A integração na parte de momento é igual ao volume de um hipersférico de raio  $\sqrt{2mE}$  e espessura  $2m\delta E$ .

Esse volume pode ser obtido e do

$$\Omega(E, \delta E, V, N) = (2m)^{3N/2} E^{3N/2 - 1} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} V^N \delta E$$

↳ função gama

Lembre que para obter um número finito e contável de microestados temos que definir um microestado como um região de "volume elementar"  $h^{3N}$  e então dividir  $\Omega$  por  $h^{3N}$ . A princípio o valor de  $h$  é arbitrário e portanto essas discussões parecem ter um grau de arbitrariedade.

# A entropia fixa

$$S = K_B \left[ \frac{3N}{2} \ln(2m) + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln E - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \pi + \ln \delta E - 3N \ln h \right]$$

em introduzi o volume elemental  $h^{3N}$

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{z-1}$$

Temos que aproximar a função  $\Gamma$  que para inteiros é  $\Gamma(n) = (n-1)!$

Para  $N \gg 1$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) &\approx \ln\left(\frac{3N}{2} - 1\right)! \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln\left(\frac{3N}{2} - 1\right) - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \\ &\approx \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \end{aligned}$$

$$S \approx K_B \left[ \frac{3N}{2} \ln(2m) + \frac{3N}{2} \ln E - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \pi + \ln \delta E - 3N \ln h \right]$$

$$S \approx N K_B \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[ \left(2m E \frac{\pi^{3/2}}{3/2 N}\right)^{3/2} \frac{V}{h^3} \right] + \frac{\ln \delta E}{N} \right\}$$

$$\approx N K_B \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right\}$$

Aqui podemos ver que o valor de  $\delta E$  que é arbitrário não irá influenciar  $S$  no limite termodinâmico

Vamos obter agora as eq.(s) de estado. Ainda não vamos tomar o limite termodinâmico e veremos pq depois.

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = N K_B \frac{h^3}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{-3/2} \frac{V}{h^3} \frac{3}{2} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{1/2} \frac{4\pi m}{3N}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{3 N K_B}{2 E}$$

Assim  $E = \frac{3}{2} N K_B T$  que é a expressão conhecida do termodinâmico p/ o gas ideal monoatômico que tem

Podemos obter tb a pressão usando

$$\begin{aligned} \frac{p}{T} &= \frac{\partial S}{\partial V} = N K_B \frac{h^3}{V} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{-3/2} \frac{1}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \\ &= \frac{N K_B}{V} \end{aligned}$$

Assim

$$pV = Nk_B T$$

que é a conhecida eq. de estado (ou lei) dos gases ideais

É interessante notar que os resultados não dependem de  $\delta E$  e  $h$ . Na verdade pode-se obter os mesmos resultados se na definição da entropia só usássemos os microestados na superfície ( $\delta E=0$ ) ou mesmo usando todos os microestados contidos dentro do hiperesfera, ou seja com energia menor ou igual a  $E$ . Esse fato pode ser explorado no tentativo de procurar outras definições de entropia.

Note tb que essa derivação conecta a constante de Boltzmann  $k_B$  com a constante dos gases ideais  $R$ .

Voltamos agora para nossa expressão p/ S

$$S \approx Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{V}{N^3} \left( \frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{3/2} \right\}$$

No limite termodinâmico vemos que há sobre uma dependência no volume total  $V$ :  $E/N = u$  fica constante mas  $V$  aumenta! Ou seja a entropia se torna mal comportada no limite  $N \rightarrow \infty$ . Outro modo de ver isso é notar que  $S(E, V, N)$  não é extensivo. Ele deveria aumentar com  $N$ , mas  $S$  aumenta com  $N$ ,  $E$  e  $V$  sendo que  $E$  e  $V$  tb aumentam com  $N$ .

↳ Parece que há microestados demais!

Esse "problema" com  $S$  levou a um "paradoxo" discutido pelo primeiro vez por Gibbs e por isso conhecido como o paradoxo de Gibbs

Vamos analisar a situação de 2 gases diferentes, A e B, a mesmo  $T$  e  $p$ , mas divididos por uma divisória

$T, p$	$T, p$
$N_A, V_A$	$N_B, V_B$

Podemos escrever a entropia em termos de  $V$  e  $T = \frac{2}{3} \frac{E}{Nk_B}$

$$S(V, T) = Nk_B \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( \frac{V}{N^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right) \right]$$

$$S(V, T) = Nk_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] \quad \sigma = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)$$

↳ constante

Se retirarmos a divisória os gases irão se misturar e atingirem novo equilíbrio. A energia interna só depende de  $T$  e portanto não muda durante o processo. A pressão também não muda.

Porém a entropia muda, já que o volume de cada gás muda.

Antes temos  $(T, V_A, N_A)$  e  $(T, V_B, N_B)$  e depois  $(T, V_A+V_B, N_A)$  e  $(T, V_A+V_B, N_B)$

Pode-se obter facilmente

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_A(T, V_A+V_B, N_A) + S_B(T, V_A+V_B, N_B) - S_A(T, V_A, N_A) - S_B(T, V_B, N_B) \\ &= N_A k_B \ln(V_A+V_B) + N_B k_B \ln(V_A+V_B) - N_A k_B \ln V_A - N_B k_B \ln V_B \\ \Delta S &= N_A k_B \ln\left(\frac{V_A+V_B}{V_A}\right) + N_B k_B \ln\left(\frac{V_A+V_B}{V_B}\right)\end{aligned}$$

Ou seja  $\Delta S > 0$  e há um aumento de entropia

Por um lado isso parece razoável e correto. Há um processo de mistura dos dois gases que é irreversível (não esperamos ver os gases se separarem espontaneamente).

Por outro lado, as variáveis macro que podemos observar ( $p, T$ ) não mudam durante o processo. Ou seja, não há nenhum processo macroscopicamente observável ocorrendo no processo de retirar a divisória. Nesse sentido a entropia não deveria aumentar.

O aumento da entropia parece razoável quando pensamos nos dois gases como distintos inicialmente e depois como misturados. No final não distinguimos microestados onde temos um partícula de A por B.

Imagine agora que os gases A e B fossem o mesmo. Nesse caso nossas contas não mudariam e dormente o aumento de entropia iria parecer estranho já que não há um processo de mistura de gases distintos.

Nas nossas contas estamos considerando que as partículas são distinguíveis: se trocarmos as posições e velocidades de 2 partículas temos um microestado distinto.

Assim mesmo p/ gases idênticos a entropia aumenta pq as partículas que estão à esquerda irão se misturar de forma irreversível com as que estão à direita. Ou seja trocar um partícula da esquerda por uma da direita gera um novo microestado.

Mos podemos realmente distinguir as partículas individual-



mente? Classicamente isso pode ser feito seguindo a trajetória de cada um. Porém do ponto de vista quântico isso não pode ser feito. Na mecânica quântica as partículas são intrinsicamente indistinguíveis: todos os  $e^-$  são iguais. Assim trocar 2 partículas de posição não cria um novo microestado; é o mesmo microestado.

Essa é a origem do excesso de microestados que temos no nosso modelo. Temos que "retirar" esses microestados que são equivalentes.

As  $N!$  maneiras de permutar as  $N$  partículas e essas permutações não criam novos microestados para partículas indistinguíveis!

Então temos

$$\Omega(E, SE, V, N) \rightarrow \frac{1}{N!} \Omega(E, SE, V, N)$$

fator de correção de Gibbs

A entropia fica

$$S = k_B N \left[ \frac{3}{2} + \ln \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] - k_B \ln N!$$

Usando Stirling mais uma vez:  $\ln N! \approx N \ln N$

$$S = k_B N \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( \frac{1}{h^3} \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) \right]$$

Essa expressão é bem comportada no limite de  $N \rightarrow \infty$  e se torna extensiva

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} \rightarrow s(u, v)$$

Refazendo a conta para a mistura de gases veremos que  $\Delta S = 0$

Veremos então que para obter resultados consistentes temos que colocar o fator de Gibbs "à mão" usando a justificativa que as partículas não são distinguíveis, embora classicamente elas sejam. Note que obviamente pode-se argumentar que seria muito difícil seguir as trajetórias para ser capaz de distinguir as partículas. Mas isso não é uma justificativa para colocar o fator  $1/N!$ . O que importa aqui é se no teor usado esses microestados são ou não distintos.

Logo vemos que nesse caso a mecânica quântica do resultados mais consistentes que a mecânica clássica. O fator de Gibbs aparece naturalmente.

Deve-se mencionar que existem tentativas de se resolver o paradoxo usando outras definições de entropia microscópica.

Na verdade há uma vasta literatura sobre outras possíveis definições de entropia e ali mesmo sobre qual era a "real" definição de Boltzmann

De qualquer modo devemos sempre colocar a mão e o fator  $1/N!$  nos sistemas clássicos. Porém há situações onde as partículas são distinguíveis como quando elas estão localizadas em certas posições. Nesses casos não se deve usar o fator de Gibbs