

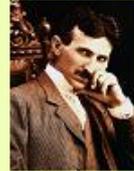
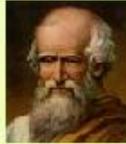


Universidade Federal do ABC

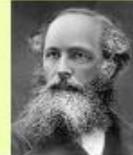
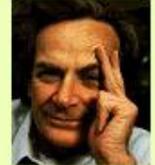
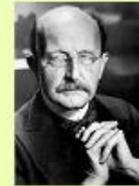
Mecânica Estatística

PEF-112

MNPEF Mestrado Nacional
Profissional em
Ensino de Física
Polo UFABC



Física

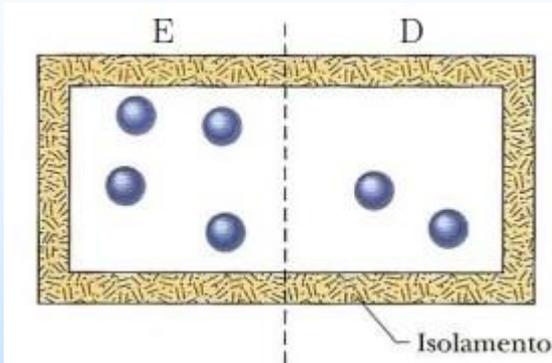


Prof. Dr. Marcelo A. Leigui de Oliveira

Centro de Ciências Naturais e Humanas

leigui@ufabc.edu.br

1) Sistema de dois estados



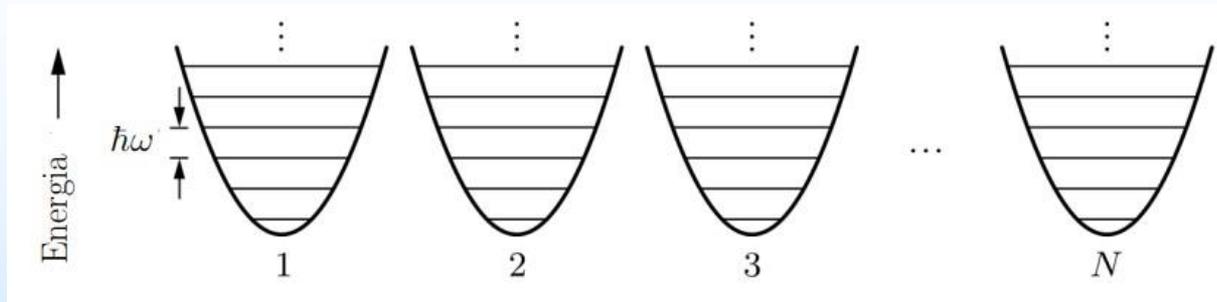
Configuração	n_E	n_D	Localização das moléculas				Ω
			1	2	3	4	
I	4	0	E	E	E	E	1
II	3	1	D	E	E	E	4
			E	D	E	E	
			E	E	D	E	
III	2	2	E	E	E	D	6
			D	D	E	E	
			D	E	D	E	
			D	E	E	D	
			E	D	D	E	
IV	1	3	E	D	E	D	4
			D	D	E	D	
			D	E	D	D	
V	0	4	E	D	D	D	1
			D	D	D	D	

- Para um sistema com $N = n_E + n_D$ moléculas distintas:

$$\Omega(N, n_E) = \Omega(N, n_D) = \binom{N}{n_E} = \binom{N}{n_D} = \frac{N!}{n_E! n_D!},$$

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

2) Sólido de Einstein



Oscilador:	1	2	3
Unidades de energia:	0	0	0
	1	0	0
	0	1	0
	0	0	1
	2	0	0
	0	2	0
	0	0	2
	1	1	0
	1	0	1
	0	1	1

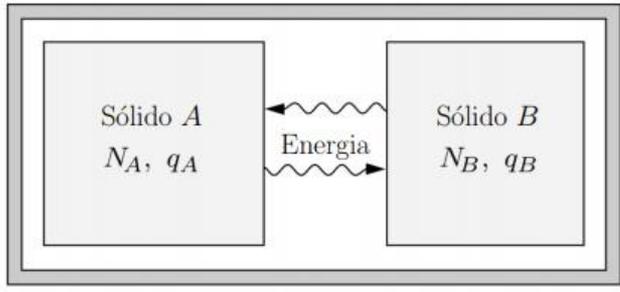
Oscilador:	1	2	3
Unidades de energia:	3	0	0
	0	3	0
	0	0	3
	2	1	0
	2	0	1
	1	2	0
	0	2	1
	1	0	2
	0	1	2
	1	1	1

- A multiplicidade de um sólido de Einstein com N osciladores e q unidades de energia:

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



3) Sistemas interagentes



- 2 sólidos com 3 osciladores cada e uma energia total de 6 unidades ($\hbar\omega$):

$$N_A = N_B = 3; \quad q_{total} = q_A + q_B = 6$$

- As multiplicidades Ω_A e Ω_B podem ser calculadas:

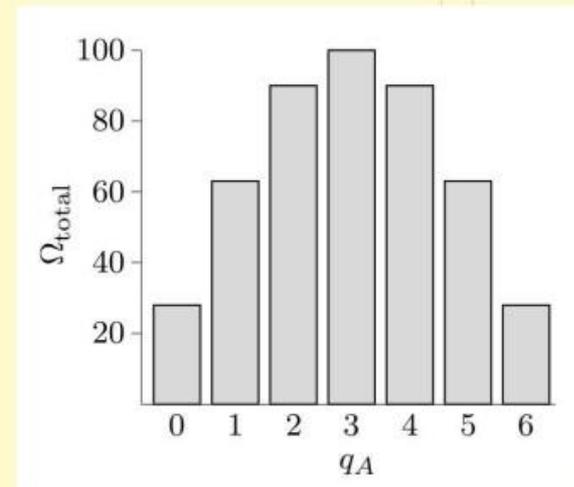
$$\Omega_A = \binom{q_A + N - 1}{q_A}, \quad \Omega_B = \binom{q_B + N - 1}{q_B}$$

- A multiplicidade total:

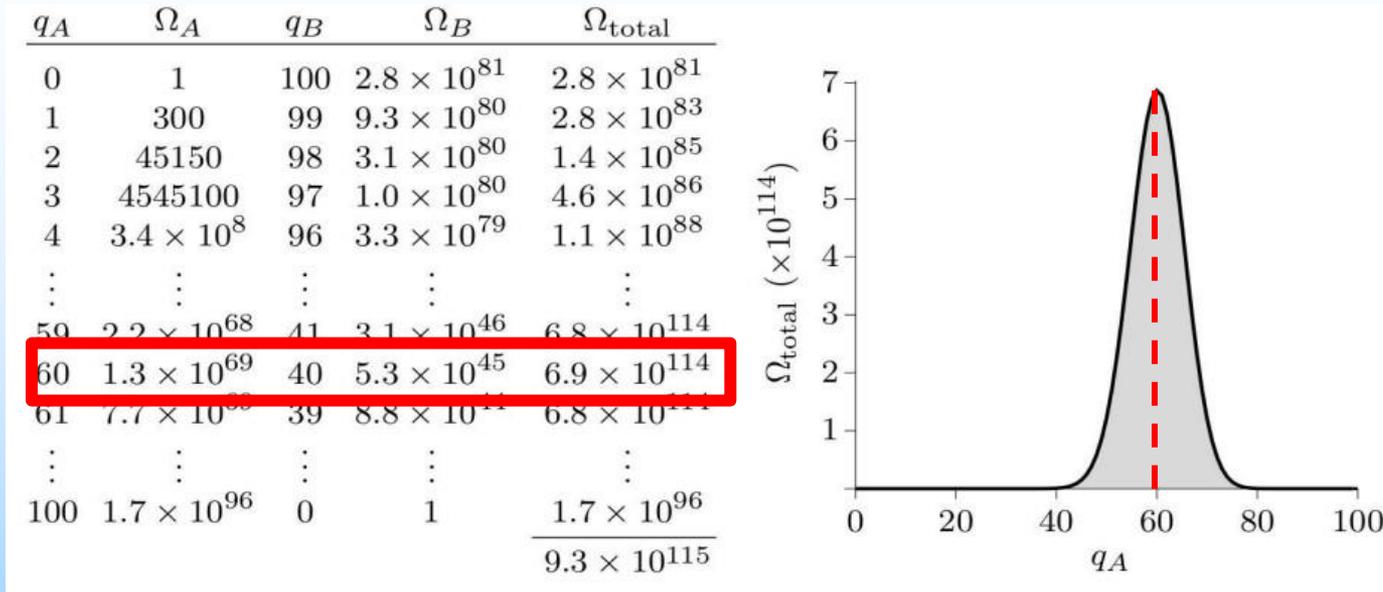
$$\Omega_{total} = \Omega_A \Omega_B$$

q_A	Ω_A	q_B	Ω_B	$\Omega_{total} = \Omega_A \Omega_B$
0	1	6	28	28
1	3	5	21	63
2	6	4	15	90
3	10	3	10	100
4	15	2	6	90
5	21	1	3	63
6	28	0	1	28

$$462 = \binom{6+6-1}{6}$$



3) Sistemas interagentes



- **Hipótese fundamental da mecânica estatística:**

“Em um sistema isolado em equilíbrio térmico, todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis”

- $q_A < 30$ ou $q_A > 90$ é menor que 10^{-6}
- $q_A < 10$ é menor que 10^{-20}

Multiplicidade de um sólido de Einstein grande

- Para $N \gg 1$, o fatorial de N pode ser aproximado por

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

Expressão conhecida como **aproximação de Stirling**.

- Então, para um sólido de Einstein contendo um grande número de osciladores e unidades de energia. Particularmente, consideremos $q \gg N$, que é conhecido como o **limite de altas temperaturas**, o termo N^2/q é desprezível. Exponenciando e tomando o logaritmo:

$$e^{\ln \Omega} = e^{N \ln \frac{q}{N}} e^N \Rightarrow \Omega = \left(\frac{eq}{N} \right)^N (q \gg N)$$

Capítulo 2: A segunda lei

... continuação

1. Entropia
2. O Gás ideal

Entropia

Conforme visto, para uma variedade de sistemas grandes, as partículas e a energia tendem a se rearranjar até que a multiplicidade atinja um valor máximo (ou muito próximo dele).

Entropia

Conforme visto, para uma variedade de sistemas grandes, as partículas e a energia tendem a se rearranjar até que a multiplicidade atinja um valor máximo (ou muito próximo dele). Conforme já comentado, este resultado probabilístico é uma proposição da 2ª lei da termodinâmica.

Entropia

Conforme visto, para uma variedade de sistemas grandes, as partículas e a energia tendem a se rearranjar até que a multiplicidade atinja um valor máximo (ou muito próximo dele). Conforme já comentado, este resultado probabilístico é uma proposição da 2ª lei da termodinâmica.

Como a multiplicidade é tipicamente um número muito grande, é mais conveniente trabalhar com seu logaritmo natural.

Entropia

Conforme visto, para uma variedade de sistemas grandes, as partículas e a energia tendem a se rearranjar até que a multiplicidade atinja um valor máximo (ou muito próximo dele). Conforme já comentado, este resultado probabilístico é uma proposição da 2ª lei da termodinâmica.

Como a multiplicidade é tipicamente um número muito grande, é mais conveniente trabalhar com seu logaritmo natural. Fazendo isso, definimos a quantidade chamada entropia,

$$S \equiv k \ln \Omega,$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Entropia

Conforme visto, para uma variedade de sistemas grandes, as partículas e a energia tendem a se rearranjar até que a multiplicidade atinja um valor máximo (ou muito próximo dele). Conforme já comentado, este resultado probabilístico é uma proposição da 2ª lei da termodinâmica.

Como a multiplicidade é tipicamente um número muito grande, é mais conveniente trabalhar com seu logaritmo natural. Fazendo isso, definimos a quantidade chamada entropia,

$$S \equiv k \ln \Omega,$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Como no SI $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K, a entropia também possui essa mesma unidade.

Entropia

P. ex., para um sólido de Einstein grande, onde $\Omega = (eq/N)^N$, com $q \gg N \gg 1$, a entropia é dada por

$$S = k \ln \left(\frac{eq}{N} \right)^N$$

Entropia

P. ex., para um sólido de Einstein grande, onde $\Omega = (eq/N)^N$, com $q \gg N \gg 1$, a entropia é dada por

$$S = k \ln \left(\frac{eq}{N} \right)^N \Rightarrow S = Nk \left[\ln \left(\frac{q}{N} \right) + 1 \right]$$

Entropia

P. ex., para um sólido de Einstein grande, onde $\Omega = (eq/N)^N$, com $q \gg N \gg 1$, a entropia é dada por

$$S = k \ln \left(\frac{eq}{N} \right)^N \Rightarrow S = Nk \left[\ln \left(\frac{q}{N} \right) + 1 \right]$$

Para $N = 10^{22}$ e $q = 10^{24}$, obtemos $S = 0,77 \text{ J/K}$.

Entropia

Existem várias formas de se aumentar a entropia do sistema, dentre elas:

Entropia

Existem várias formas de se aumentar a entropia do sistema, dentre elas:

- Adicionar mais partículas e energia;

Entropia

Existem várias formas de se aumentar a entropia do sistema, dentre elas:

- Adicionar mais partículas e energia;
- Expandir o volume do sistema ao sistema;

Entropia

Existem várias formas de se aumentar a entropia do sistema, dentre elas:

- Adicionar mais partículas e energia;
- Expandir o volume do sistema ao sistema;
- Quebrar as moléculas grandes em moléculas menores;

Entropia

Existem várias formas de se aumentar a entropia do sistema, dentre elas:

- Adicionar mais partículas e energia;
- Expandir o volume do sistema ao sistema;
- Quebrar as moléculas grandes em moléculas menores;
- Misturar substâncias que se encontram separadas;

Entropia

Existem várias formas de se aumentar a entropia do sistema, dentre elas:

- Adicionar mais partículas e energia;
- Expandir o volume do sistema;
- Quebrar as moléculas grandes em moléculas menores;
- Misturar substâncias que se encontram separadas;
- etc.

Entropia

Existem várias formas de se aumentar a entropia do sistema, dentre elas:

- Adicionar mais partículas e energia;
- Expandir o volume do sistema ao sistema;
- Quebrar as moléculas grandes em moléculas menores;
- Misturar substâncias que se encontram separadas;
- etc.

É comum as pessoas associarem a entropia com desordem, mas o que é desordem?

Entropia

Existem várias formas de se aumentar a entropia do sistema, dentre elas:

- Adicionar mais partículas e energia;
- Expandir o volume do sistema ao sistema;
- Quebrar as moléculas grandes em moléculas menores;
- Misturar substâncias que se encontram separadas;
- etc.

É comum as pessoas associarem a entropia com desordem, mas o que é desordem?

P. ex., cartas embaralhadas são mais desordenadas do que cartas mantidas em sequência. O embaralhamento aumenta a entropia pois ele aumenta o número das possíveis combinações.



Entropia

A entropia total de um sistema é a soma das entropias das partes.

Entropia

A entropia total de um sistema é a soma das entropias das partes. Para um sistema com duas partes A e B, temos que

$$S_{total} = k \ln \Omega_{total} = k \ln(\Omega_A \Omega_B)$$

Entropia

A entropia total de um sistema é a soma das entropias das partes. Para um sistema com duas partes A e B, temos que

$$S_{total} = k \ln \Omega_{total} = k \ln(\Omega_A \Omega_B) \Rightarrow$$

$$S_{total} = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B$$

Entropia

A entropia total de um sistema é a soma das entropias das partes. Para um sistema com duas partes A e B, temos que

$$S_{total} = k \ln \Omega_{total} = k \ln(\Omega_A \Omega_B) \Rightarrow$$

$$S_{total} = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B \Rightarrow$$

$$S_{total} = S_A + S_B$$

Entropia

A entropia total de um sistema é a soma das entropias das partes. Para um sistema com duas partes A e B, temos que

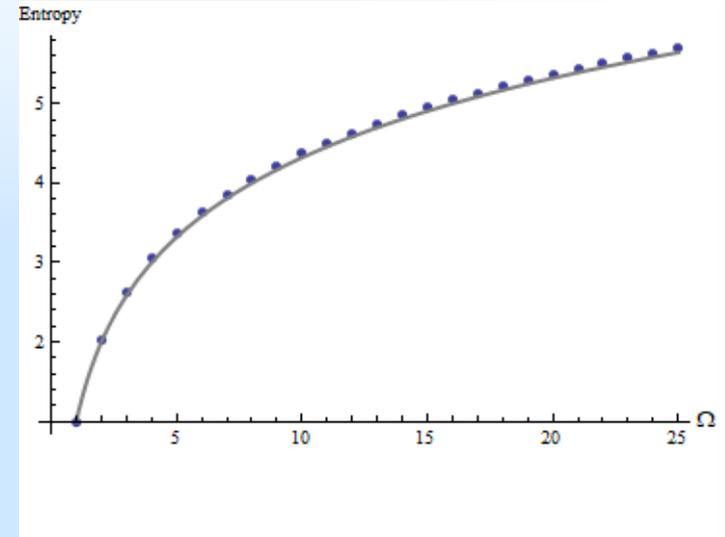
$$S_{total} = k \ln \Omega_{total} = k \ln(\Omega_A \Omega_B) \Rightarrow$$

$$S_{total} = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B \Rightarrow$$

$$S_{total} = S_A + S_B$$

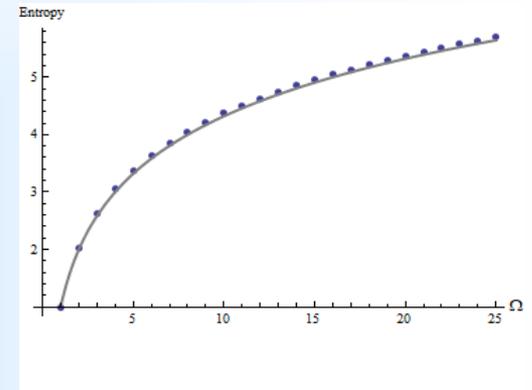
Entropia

Como a função logaritmo natural é uma função monotonicamente crescente do seu argumento, o macroestado com maior multiplicidade possui maior entropia.



Entropia

Como a função logaritmo natural é uma função monotonicamente crescente do seu argumento, o macroestado com maior multiplicidade possui maior entropia.

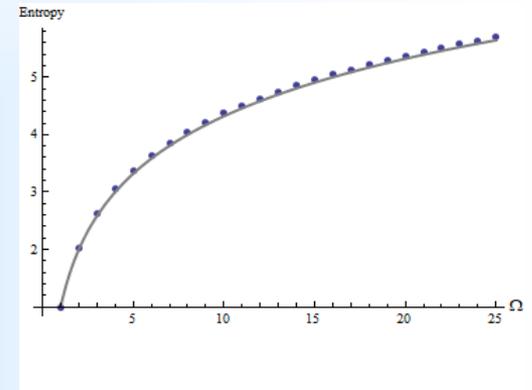


Logo podemos enunciar a segunda lei da termodinâmica como:

“Qualquer sistema grande em equilíbrio térmico será encontrado no macroestado com a maior entropia (exceto pelas pequenas flutuações, que são pequenas demais para serem medidas)”

Entropia

Como a função logaritmo natural é uma função monotonicamente crescente do seu argumento, o macroestado com maior multiplicidade possui maior entropia.



Logo podemos enunciar a segunda lei da termodinâmica como:

“Qualquer sistema grande em equilíbrio térmico será encontrado no macroestado com a maior entropia (exceto pelas pequenas flutuações, que são pequenas demais para serem medidas)”

Em outras palavras, a entropia tende a aumentar.

Entropia

Será que existe alguém ou algo que possa diminuir a entropia do universo?

Entropia

Será que existe alguém ou algo que possa diminuir a entropia do universo?

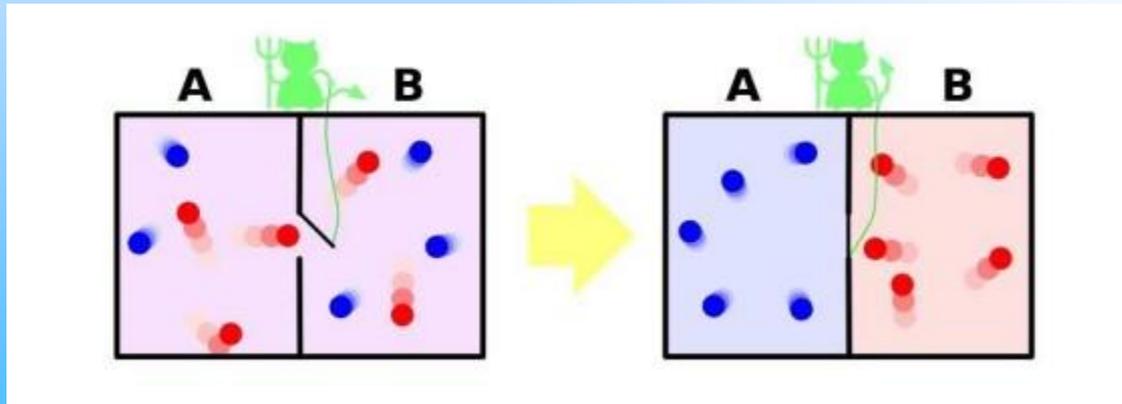
Em 1867, J. C. Maxwell projetou um experimento mental em que um ente microscópico, o demônio de Maxwell, poderia violar a segunda lei:

Entropia

Será que existe alguém ou algo que possa diminuir a entropia do universo?

Em 1867, J. C. Maxwell projetou um experimento mental em que um ente microscópico, o demônio de Maxwell, poderia violar a segunda lei:

Considere um gás em equilíbrio térmico, separado por uma divisória com uma porta. O demônio de Maxwell poderia permitir que as moléculas mais rápidas passassem de A para B e as mais lentas de B para A. Após algum tempo, $T_A < T_B$, o que viola a segunda lei da termodinâmica.

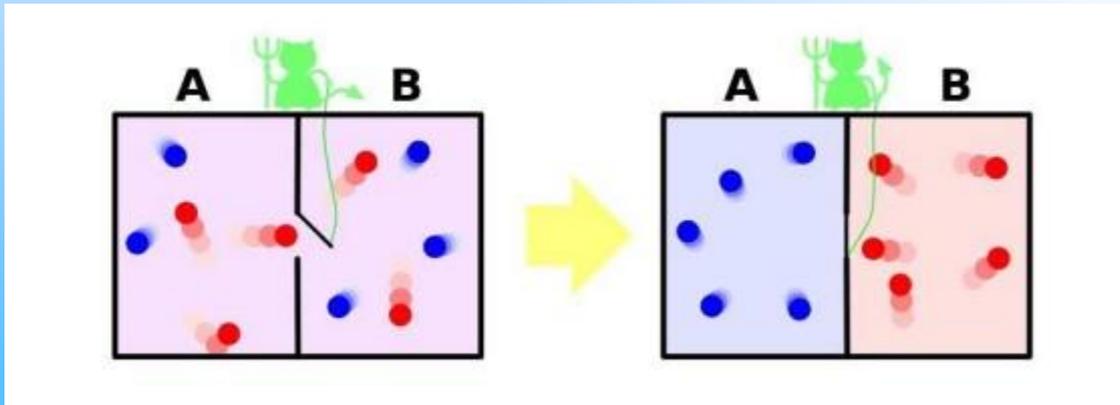


Entropia

Será que existe alguém ou algo que possa diminuir a entropia do universo?

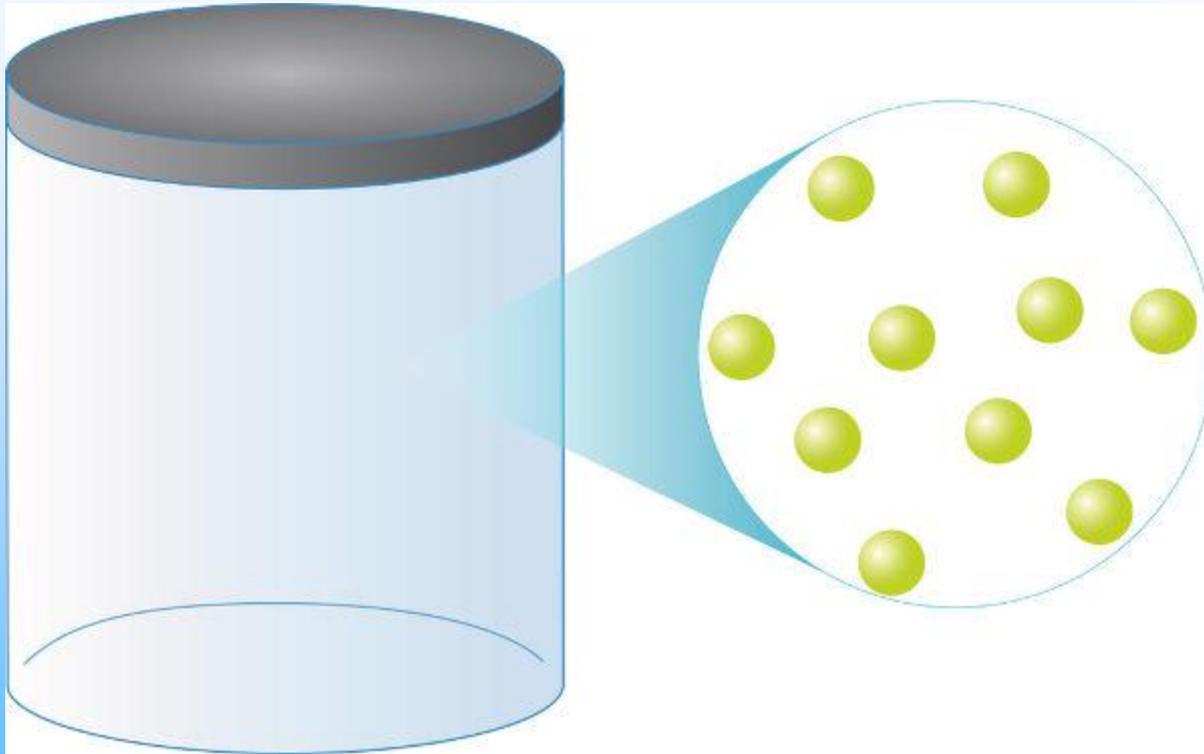
Em 1867, J. C. Maxwell projetou um experimento mental em que um ente microscópico, o demônio de Maxwell, poderia violar a segunda lei:

Considere um gás em equilíbrio térmico, separado por uma divisória com uma porta. O demônio de Maxwell poderia permitir que as moléculas mais rápidas passassem de A para B e as mais lentas de B para A. Após algum tempo, $T_A < T_B$, o que viola a segunda lei da termodinâmica.



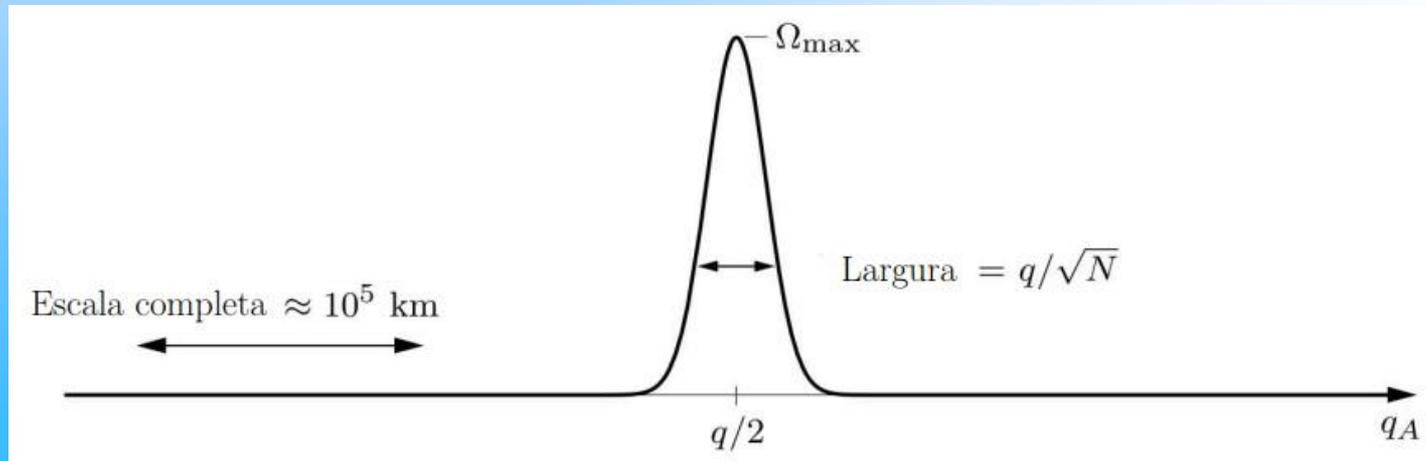
O fato é que a segunda lei da termodinâmica não é violada, pois o demônio precisa gerar entropia para processar a informação necessária para separar as moléculas.

O Gás Ideal



O Gás Ideal

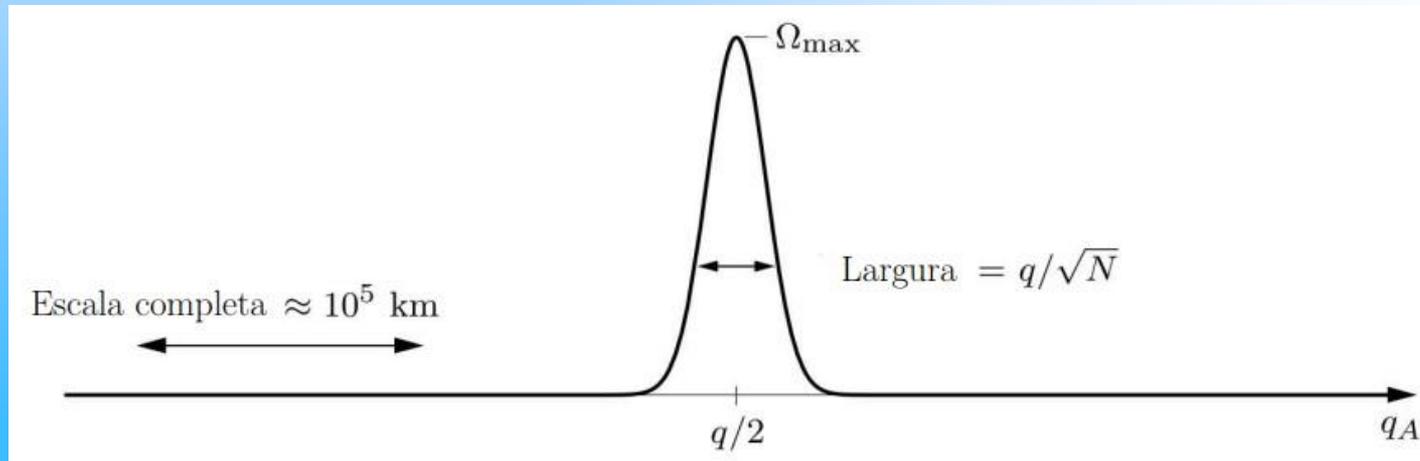
O resultado obtido para o sistema formado por dois sólidos de Einstein grande – i.e. somente uma minúscula fração de macroestados possui uma probabilidade razoável de ocorrer – é um resultado bastante comum.



O Gás Ideal

O resultado obtido para o sistema formado por dois sólidos de Einstein grande – i.e. somente uma minúscula fração de macroestados possui uma probabilidade razoável de ocorrer – é um resultado bastante comum.

Comportamentos similares ocorrem para quaisquer sistemas envolvendo pares de objetos com um grande número de partículas e unidades de energia. Em especial é verdadeiro também para os gases ideais.



O Gás Ideal

O resultado obtido para o sistema formado por dois sólidos de Einstein grande – i.e. somente uma minúscula fração de macroestados possui uma probabilidade razoável de ocorrer – é um resultado bastante comum.

Comportamentos similares ocorrem para quaisquer sistemas envolvendo pares de objetos com um grande número de partículas e unidades de energia. Em especial é verdadeiro também para os gases ideais.

Vamos obter a multiplicidade de um gás ideal. Posteriormente, vamos discutir um sistema formado por dois gases ideais, de forma similar a um sistema com dois sólidos de Einstein

O Gás Ideal

O resultado obtido para o sistema formado por dois sólidos de Einstein grande – i.e. somente uma minúscula fração de macroestados possui uma probabilidade razoável de ocorrer – é um resultado bastante comum.

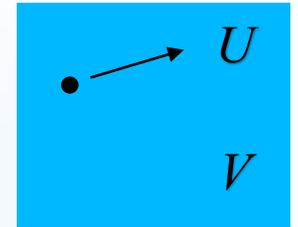
Comportamentos similares ocorrem para quaisquer sistemas envolvendo pares de objetos com um grande número de partículas e unidades de energia. Em especial é verdadeiro também para os gases ideais.

Vamos obter a multiplicidade de um gás ideal. Posteriormente, vamos discutir um sistema formado por dois gases ideais, de forma similar a um sistema com dois sólidos de Einstein

- A multiplicidade de um gás ideal é bem mais complexa do que a de um sólido de Einstein, visto que ela depende do seu volume, da sua energia total e do número de partículas.

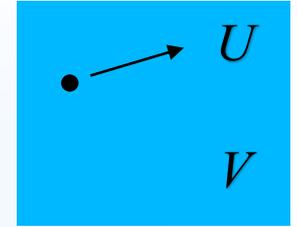
Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Por simplicidade, consideremos nas nossas análises somente o gás ideal monoatômico. Além disso, vamos tomar inicialmente uma amostra com uma molécula de gás ($N = 1$) com energia cinética U e ocupando um volume V .



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Por simplicidade, consideremos nas nossas análises somente o gás ideal monoatômico. Além disso, vamos tomar inicialmente uma amostra com uma molécula de gás ($N = 1$) com energia cinética U e ocupando um volume V .



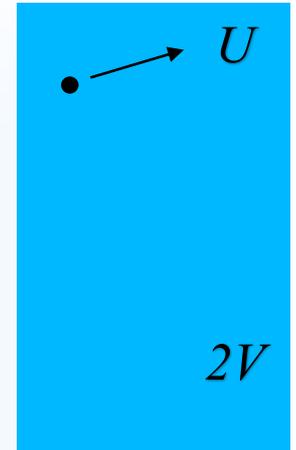
$\Omega_1 = ?$, i.e., quantos microestados para U e V fixos?

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Por simplicidade, consideremos nas nossas análises somente o gás ideal monoatômico. Além disso, vamos tomar inicialmente uma amostra com uma molécula de gás ($N = 1$) com energia cinética U e ocupando um volume V .

$\Omega_1 = ?$, i.e., quantos microestados para U e V fixos?

$$\Omega_1 \propto V$$



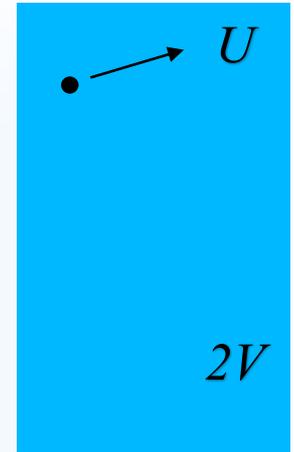
Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Por simplicidade, consideremos nas nossas análises somente o gás ideal monoatômico. Além disso, vamos tomar inicialmente uma amostra com uma molécula de gás ($N = 1$) com energia cinética U e ocupando um volume V .

$\Omega_1 = ?$, i.e., quantos microestados para U e V fixos?

$$\Omega_1 \propto V,$$

$$\text{mas } U = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2mU}$$



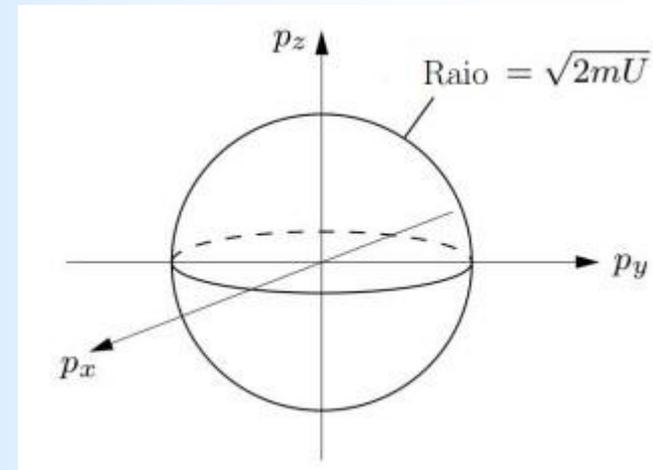
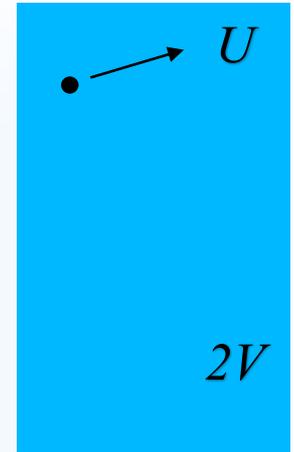
Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Por simplicidade, consideremos nas nossas análises somente o gás ideal monoatômico. Além disso, vamos tomar inicialmente uma amostra com uma molécula de gás ($N = 1$) com energia cinética U e ocupando um volume V .

$\Omega_1 = ?$, i.e., quantos microestados para U e V fixos?

$$\Omega_1 \propto V,$$

$$\text{mas } U = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2mU}$$



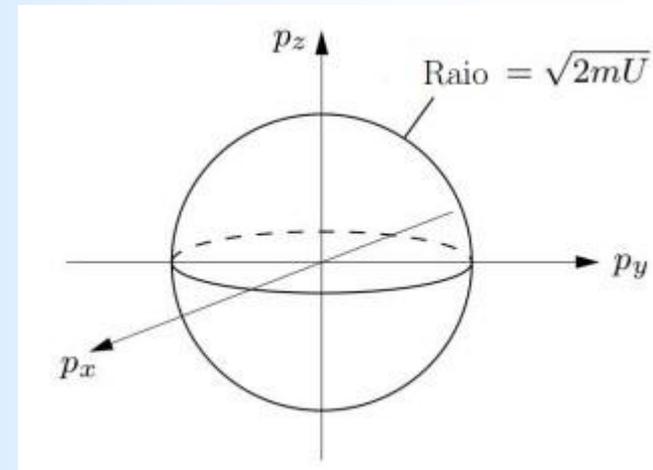
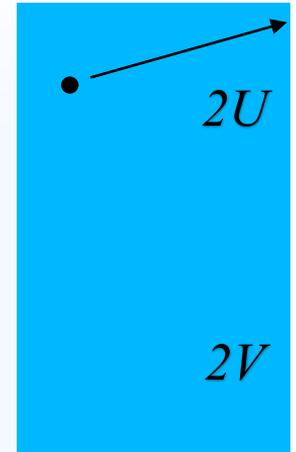
Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Por simplicidade, consideremos nas nossas análises somente o gás ideal monoatômico. Além disso, vamos tomar inicialmente uma amostra com uma molécula de gás ($N = 1$) com energia cinética U e ocupando um volume V .

$\Omega_1 = ?$, i.e., quantos microestados para U e V fixos?

$$\Omega_1 \propto V,$$

$$\text{mas } U = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2mU}$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Por simplicidade, consideremos nas nossas análises somente o gás ideal monoatômico. Além disso, vamos tomar inicialmente uma amostra com uma molécula de gás ($N = 1$) com energia cinética U e ocupando um volume V .

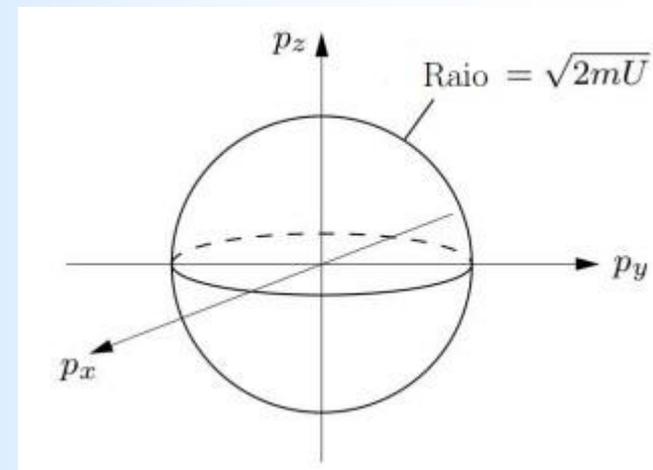
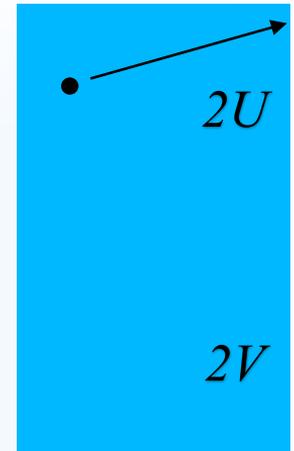
$\Omega_1 = ?$, i.e., quantos microestados para U e V fixos?

$$\Omega_1 \propto V,$$

$$\text{mas } U = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2mU},$$

analogamente:

$$\Omega_1 \propto V_p$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Por simplicidade, consideremos nas nossas análises somente o gás ideal monoatômico. Além disso, vamos tomar inicialmente uma amostra com uma molécula de gás ($N = 1$) com energia cinética U e ocupando um volume V .

$\Omega_1 = ?$, i.e., quantos microestados para U e V fixos?

$$\Omega_1 \propto V,$$

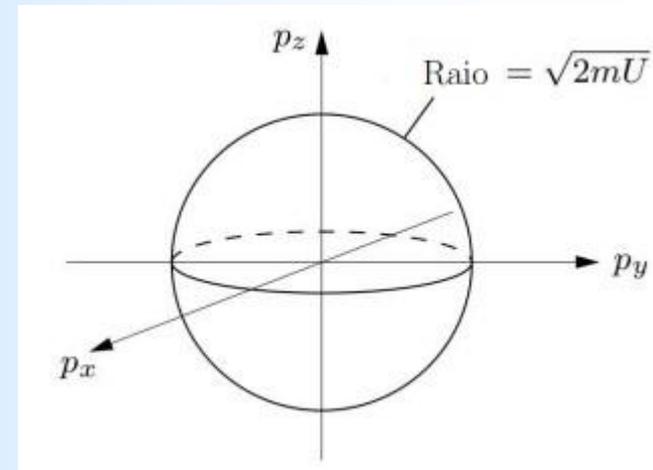
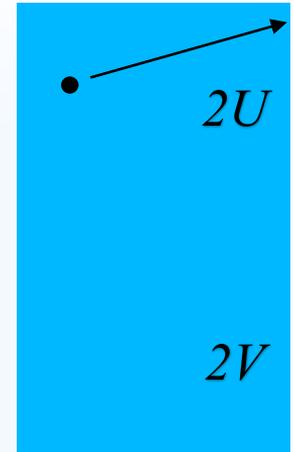
$$\text{mas } U = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2mU},$$

analogamente:

$$\Omega_1 \propto V_p$$

Assim:

$$\Omega_1 \propto VV_p$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Por simplicidade, consideremos nas nossas análises somente o gás ideal monoatômico. Além disso, vamos tomar inicialmente uma amostra com uma molécula de gás ($N = 1$) com energia cinética U e ocupando um volume V .

$\Omega_1 = ?$, i.e., quantos microestados para U e V fixos?

$$\Omega_1 \propto V,$$

mas $U = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2mU},$

analogamente:

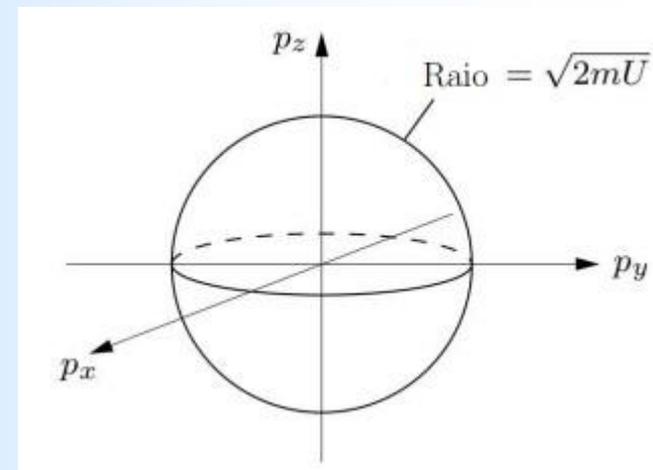
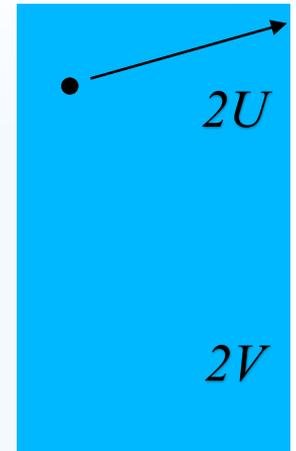
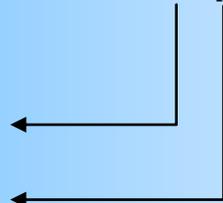
$$\Omega_1 \propto V_p$$

Assim:

$$\Omega_1 \propto VV_p$$

volume no espaço ordinário

volume no espaço de momento

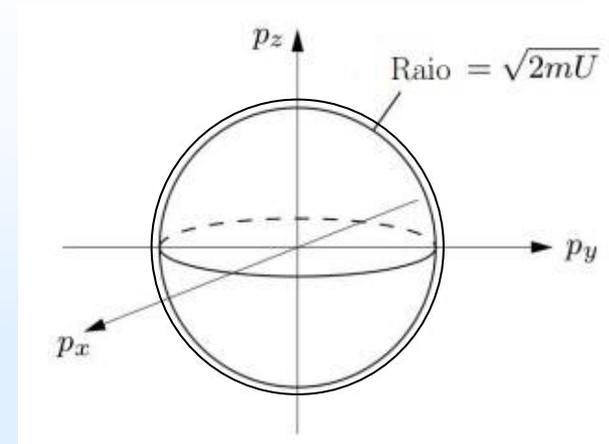


Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

$$\Omega_1 \propto V_p,$$

onde V_p é volume no espaço de momento, correspondente a:

$$V_p = 4\pi R^2 \delta R$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

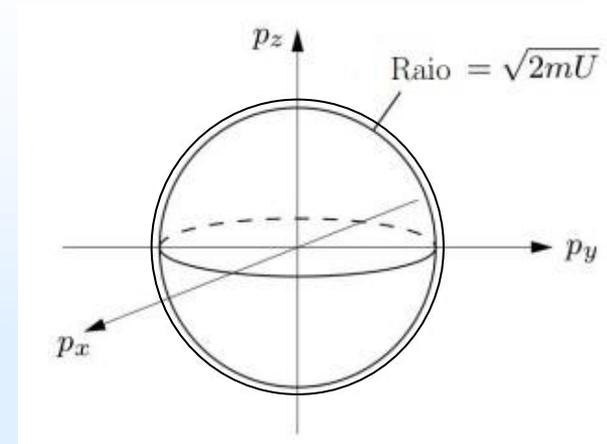
$$\Omega_1 \propto V_p,$$

onde V_p é volume no espaço de momento, correspondente a:

$$V_p = 4\pi R^2 \delta R,$$

que no limite:

$$\lim_{\delta R \rightarrow 0} V_p = \text{área}$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

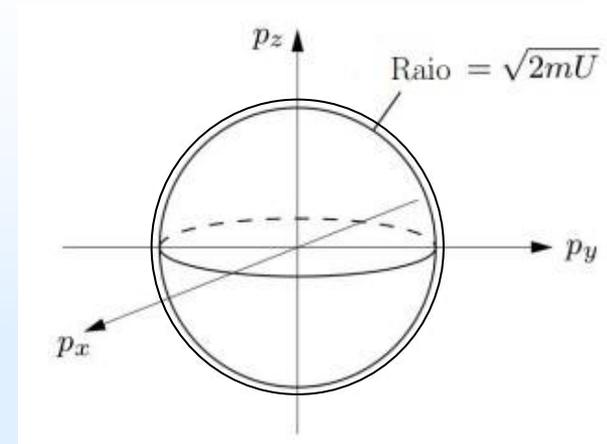
$$\Omega_1 \propto V_p,$$

onde V_p é volume no espaço de momento, correspondente a:

$$V_p = 4\pi R^2 \delta R,$$

que no limite:

$$\lim_{\delta R \rightarrow 0} V_p = \text{área}$$



Agora, se $\Omega_1 = kVV_p$, qual é a constante de proporcionalidade k ?

Para que se possa contar o número de microestados para um dado macroestado, é preciso encontrar a constante de proporcionalidade.

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

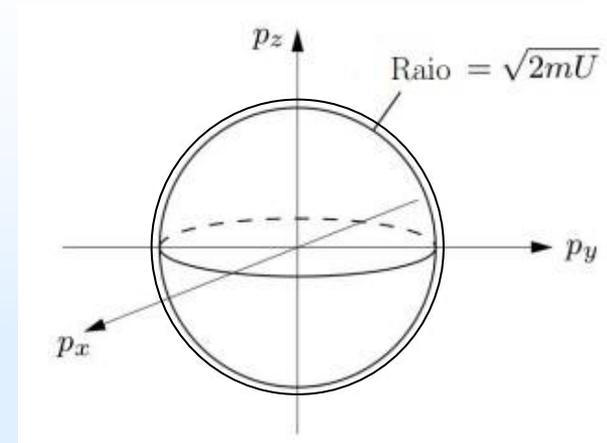
$$\Omega_1 \propto V_p,$$

onde V_p é volume no espaço de momento, correspondente a:

$$V_p = 4\pi R^2 \delta R,$$

que no limite:

$$\lim_{\delta R \rightarrow 0} V_p = \text{área}$$



Agora, se $\Omega_1 = kVV_p$, qual é a constante de proporcionalidade k ?

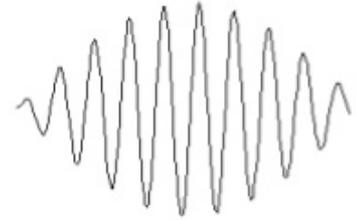
Para que se possa contar o número de microestados para um dado macroestado, é preciso encontrar a constante de proporcionalidade.

Para isso, consideremos que o sistema seja quântico.



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito por uma função de onda, que é espalhada tanto no espaço de posição como no espaço de momento



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

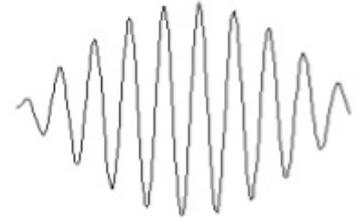
Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito por uma função de onda, que é espalhada tanto no espaço de posição como no espaço de momento, o que é quantificado pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

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

$$\Delta y \Delta p_y \approx h$$

$$\Delta z \Delta p_z \approx h$$

onde Δx é a incerteza na posição x , Δp_x a incerteza no momento p_x e h a constante de Planck. Analogamente para as componentes y e z .



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito por uma função de onda, que é espalhada tanto no espaço de posição como no espaço de momento, o que é quantificado pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

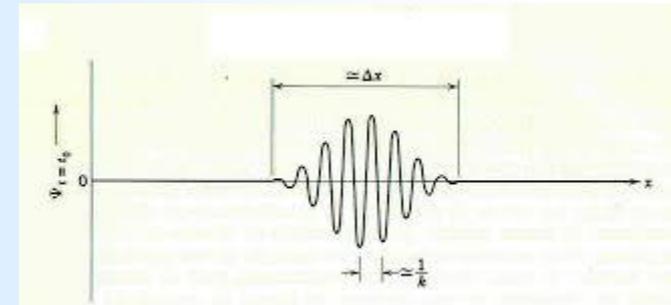
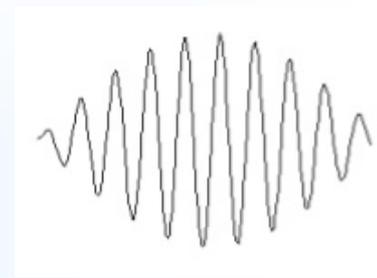
$$\Delta x \Delta p_x \approx h$$

$$\Delta y \Delta p_y \approx h$$

$$\Delta z \Delta p_z \approx h$$

onde Δx é a incerteza na posição x , Δp_x a incerteza no momento p_x e h a constante de Planck. Analogamente para as componentes y e z .

Da relação de indeterminação clássica: $\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito por uma função de onda, que é espalhada tanto no espaço de posição como no espaço de momento, o que é quantificado pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

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

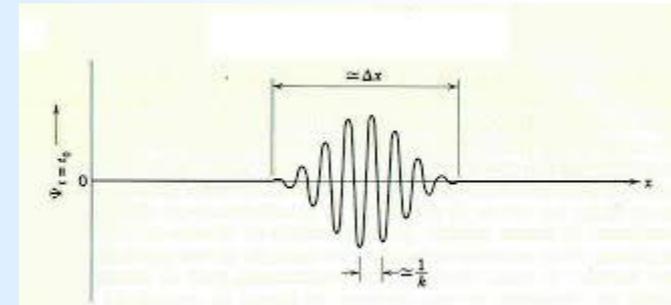
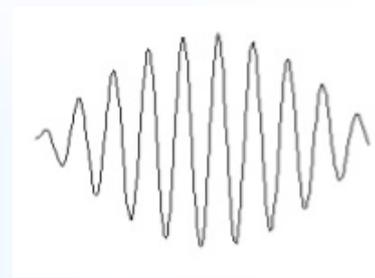
$$\Delta y \Delta p_y \approx h$$

$$\Delta z \Delta p_z \approx h$$

onde Δx é a incerteza na posição x , Δp_x a incerteza no momento p_x e h a constante de Planck. Analogamente para as componentes y e z .

Da relação de indeterminação clássica: $\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi$,

aplicando a fórmula de de Broglie: $p_x = h/\lambda_x$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito por uma função de onda, que é espalhada tanto no espaço de posição como no espaço de momento, o que é quantificado pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

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

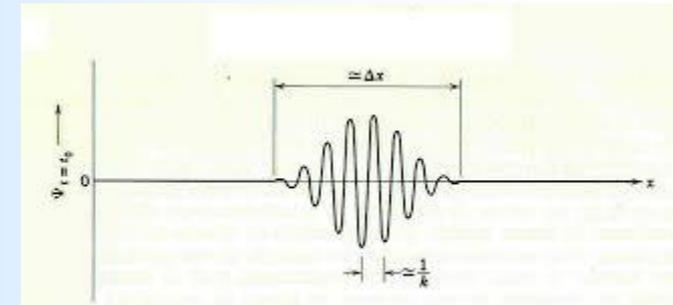
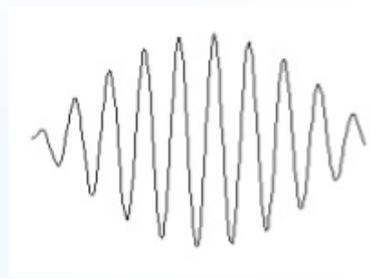
$$\Delta y \Delta p_y \approx h$$

$$\Delta z \Delta p_z \approx h$$

onde Δx é a incerteza na posição x , Δp_x a incerteza no momento p_x e h a constante de Planck. Analogamente para as componentes y e z .

Da relação de indeterminação clássica: $\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi$,
aplicando a fórmula de de Broglie: $p_x = h/\lambda_x$, vem:

$$\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito por uma função de onda, que é espalhada tanto no espaço de posição como no espaço de momento, o que é quantificado pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

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

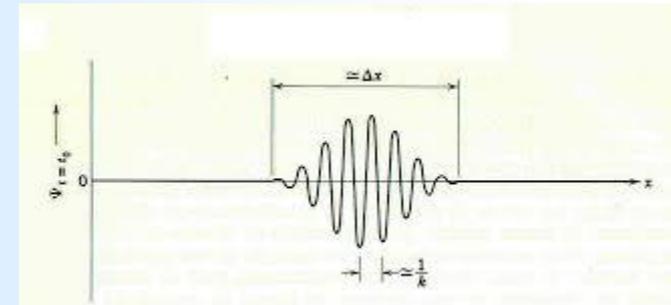
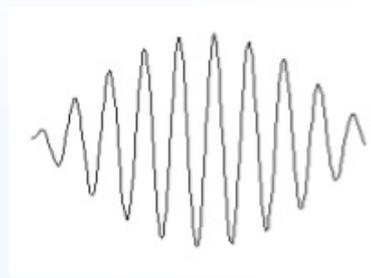
$$\Delta y \Delta p_y \approx h$$

$$\Delta z \Delta p_z \approx h$$

onde Δx é a incerteza na posição x , Δp_x a incerteza no momento p_x e h a constante de Planck. Analogamente para as componentes y e z .

Da relação de indeterminação clássica: $\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi$,
aplicando a fórmula de de Broglie: $p_x = h/\lambda_x$, vem:

$$\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi \implies \Delta x \Delta \left(\frac{2\pi}{\lambda_x} \right) \approx 2\pi$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito por uma função de onda, que é espalhada tanto no espaço de posição como no espaço de momento, o que é quantificado pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

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

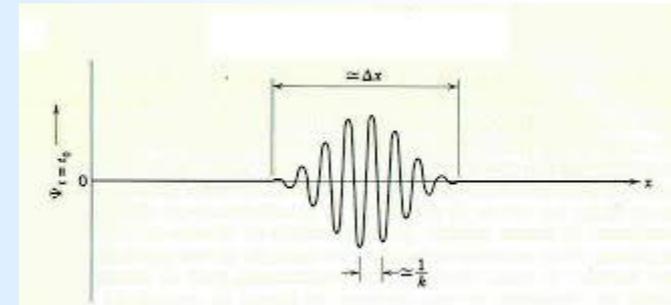
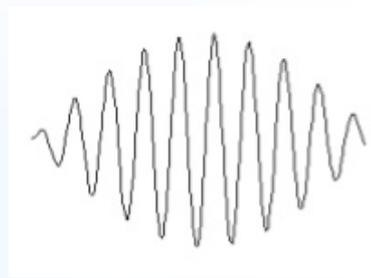
$$\Delta y \Delta p_y \approx h$$

$$\Delta z \Delta p_z \approx h$$

onde Δx é a incerteza na posição x , Δp_x a incerteza no momento p_x e h a constante de Planck. Analogamente para as componentes y e z .

Da relação de indeterminação clássica: $\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi$,
aplicando a fórmula de de Broglie: $p_x = h/\lambda_x$, vem:

$$\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi \implies \Delta x \Delta \left(\frac{2\pi h}{\lambda_x} \right) = 2\pi \Delta x \Delta \left(\frac{h}{\lambda_x} \right) \approx 2\pi h$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito por uma função de onda, que é espalhada tanto no espaço de posição como no espaço de momento, o que é quantificado pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

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

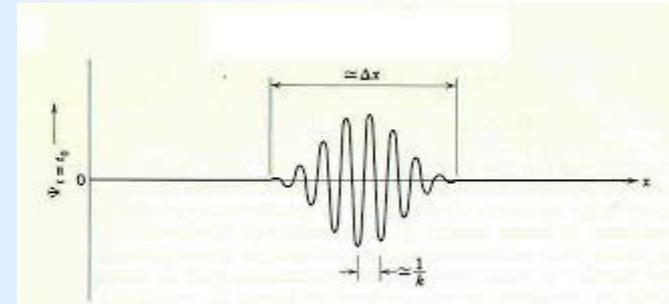
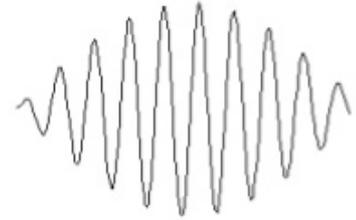
$$\Delta y \Delta p_y \approx h$$

$$\Delta z \Delta p_z \approx h$$

onde Δx é a incerteza na posição x , Δp_x a incerteza no momento p_x e h a constante de Planck. Analogamente para as componentes y e z .

Da relação de indeterminação clássica: $\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi$,
aplicando a fórmula de de Broglie: $p_x = h/\lambda_x$, vem:

$$\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi \Rightarrow \Delta x \Delta \left(\frac{2\pi h}{\lambda_x} \right) = 2\pi \Delta x \Delta \left(\frac{h}{\lambda_x} \right) \approx 2\pi h$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito por uma função de onda, que é espalhada tanto no espaço de posição como no espaço de momento, o que é quantificado pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

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

$$\Delta y \Delta p_y \approx h$$

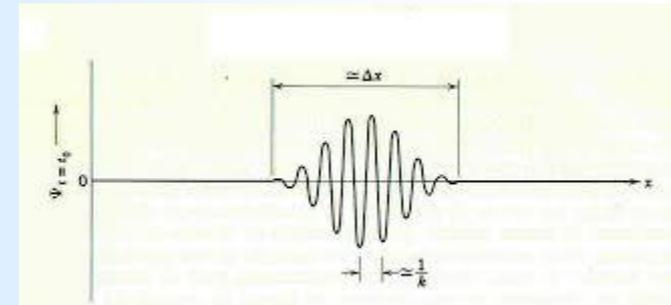
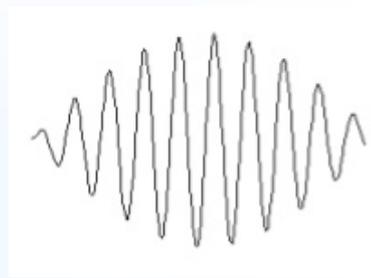
$$\Delta z \Delta p_z \approx h$$

onde Δx é a incerteza na posição x , Δp_x a incerteza no momento p_x e h a constante de Planck. Analogamente para as componentes y e z .

Da relação de indeterminação clássica: $\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi$,
aplicando a fórmula de de Broglie: $p_x = h/\lambda_x$, vem:

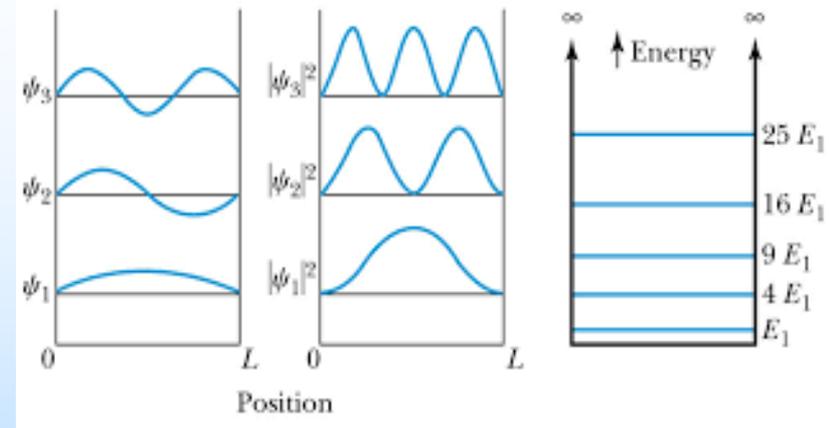
$$\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi \Rightarrow \Delta x \Delta \left(\frac{2\pi h}{\lambda_x} \right) = 2\pi \Delta x \Delta \left(\frac{h}{\lambda_x} \right) \approx 2\pi h$$

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



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

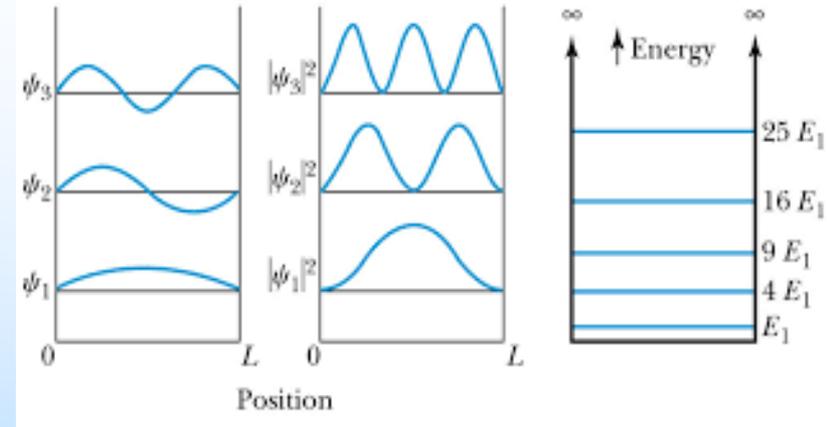
Considere uma partícula numa “caixa” unidimensional (poço infinito), de comprimento L .



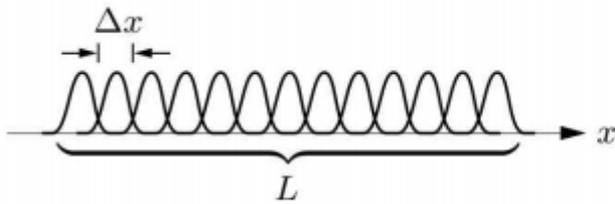
Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Considere uma partícula numa “caixa” unidimensional (poço infinito), de comprimento L .

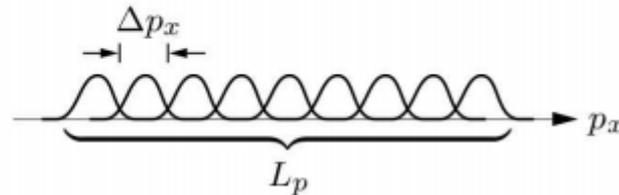
Neste caso há $L/\Delta x$ espaços distintos no espaço de posição e $L_p/\Delta p_x$ estados distintos no espaço do momento.



Espaço da posição



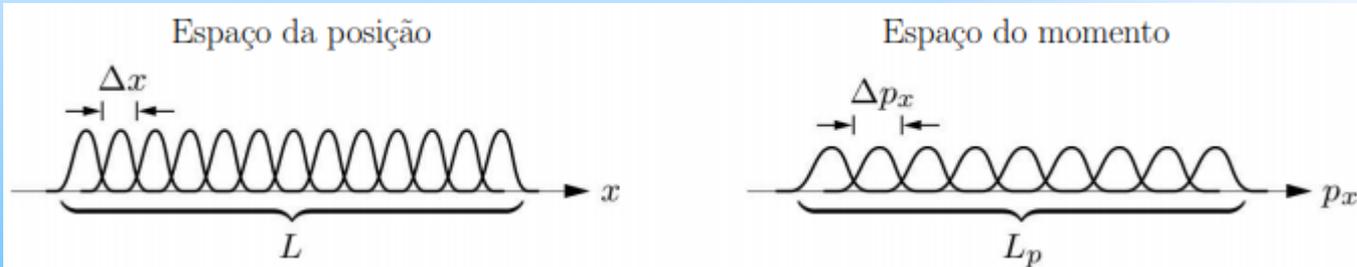
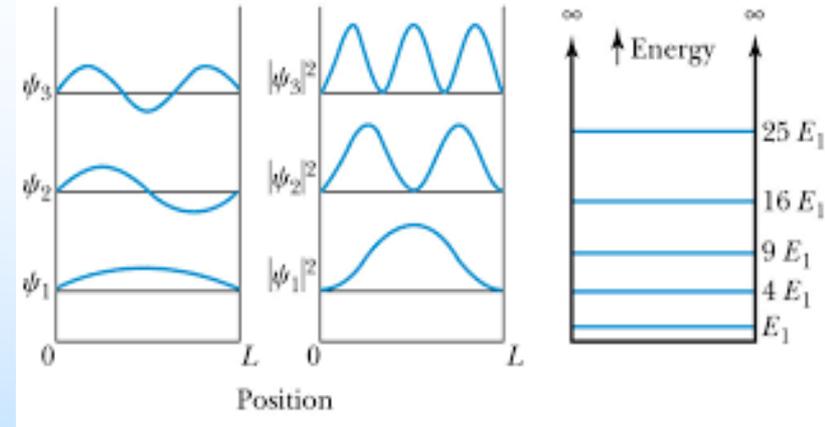
Espaço do momento



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Considere uma partícula numa “caixa” unidimensional (poço infinito), de comprimento L .

Neste caso há $L/\Delta x$ espaços distintos no espaço de posição e $L_p/\Delta p_x$ estados distintos no espaço do momento.

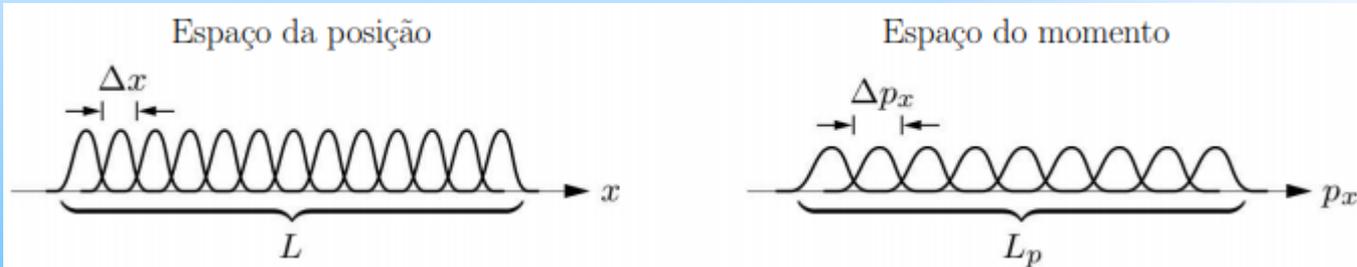
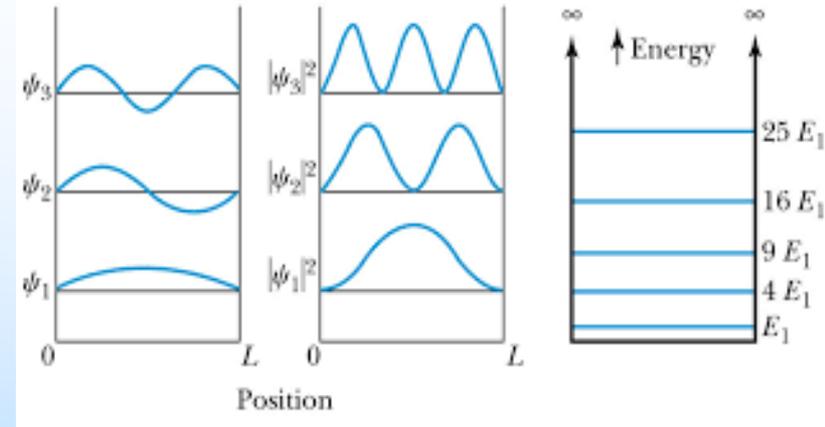


Temos portanto que o número total de estados distintos é $\frac{L}{\Delta x} \frac{L_p}{\Delta p_x} = \frac{LL_p}{h}$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Considere uma partícula numa “caixa” unidimensional (poço infinito), de comprimento L .

Neste caso há $L/\Delta x$ espaços distintos no espaço de posição e $L_p/\Delta p_x$ estados distintos no espaço do momento.



Temos portanto que o número total de estados distintos é $\frac{L}{\Delta x} \frac{L_p}{\Delta p_x} = \frac{LL_p}{h}$

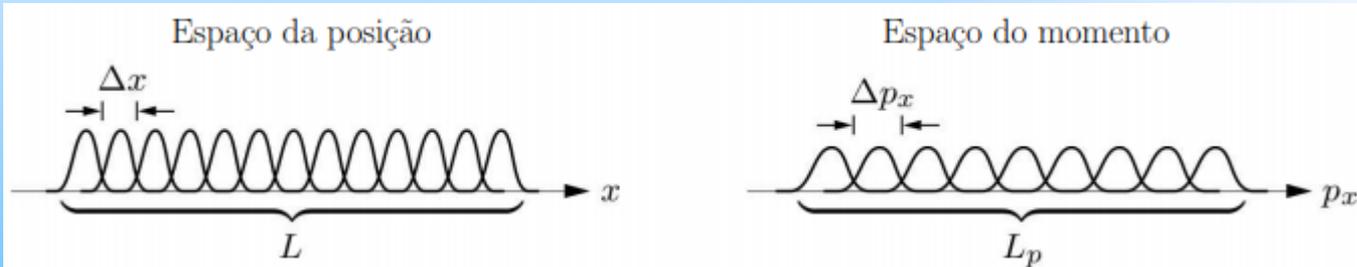
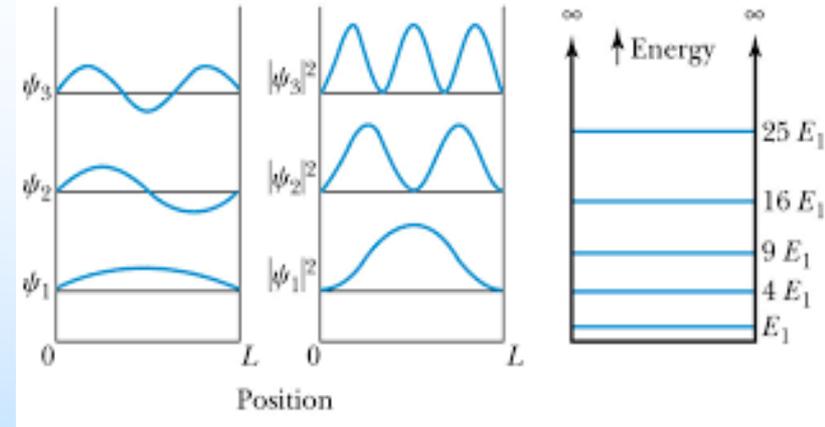
O resultado acima pode ser estendido para uma caixa tridimensional, o que leva a:

$$\Omega_1 = \frac{VV_p}{h^3}$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Considere uma partícula numa “caixa” unidimensional (poço infinito), de comprimento L .

Neste caso há $L/\Delta x$ espaços distintos no espaço de posição e $L_p/\Delta p_x$ estados distintos no espaço do momento.



Temos portanto que o número total de estados distintos é $\frac{L}{\Delta x} \frac{L_p}{\Delta p_x} = \frac{LL_p}{h}$

O resultado acima pode ser estendido para uma caixa tridimensional, o que leva a:

$$\Omega_1 = \frac{VV_p}{h^3}$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{h^3}$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$, teríamos $\Omega_2 = \Omega_1^2$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$, teríamos $\Omega_2 = \Omega_1^2$. Contudo, a contagem de V_p é mais complicada, visto que o vínculo nos momentos fica:

$$p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2 = 2mU$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$, teríamos $\Omega_2 = \Omega_1^2$. Contudo, a contagem de V_p é mais complicada, visto que o vínculo nos momentos fica:

$$p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2 = 2mU$$

A equação acima define uma hiperesfera hexa-dimensional num espaço de momento hexa-dimensional. Logo:

$$\Omega_2 = \frac{V^2}{h^6} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

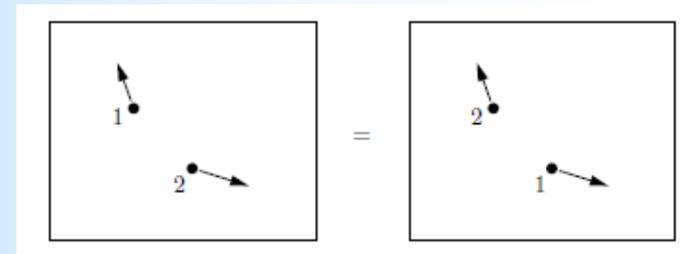
Para $N = 2$, teríamos $\Omega_2 = \Omega_1^2$. Contudo, a contagem de V_p é mais complicada, visto que o vínculo nos momentos fica:

$$p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2 = 2mU$$

A equação acima define uma hiperesfera hexa-dimensional num espaço de momento hexa-dimensional. Logo:

$$\Omega_2 = \frac{V^2}{h^6} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Se as duas moléculas forem indistinguíveis, a troca das moléculas, uma com a outra, leva ao mesmo estado. Logo é preciso descontar a contagem dupla.



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$, teríamos $\Omega_2 = \Omega_1^2$. Contudo, a contagem de V_p é mais complicada, visto que o vínculo nos momentos fica:

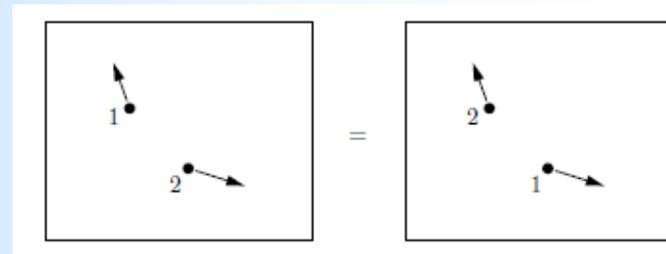
$$p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2 = 2mU$$

A equação acima define uma hiperesfera hexa-dimensional num espaço de momento hexa-dimensional. Logo:

$$\Omega_2 = \frac{V^2}{h^6} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Se as duas moléculas forem indistinguíveis, a troca das moléculas, uma com a outra, leva ao mesmo estado. Logo é preciso descontar a contagem dupla. Portanto:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2} \frac{V^2}{h^6} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$



Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2} \frac{V^2}{h^6} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}),$$

onde o termo $1/N!$ é para compensar a sobrecontagem de N partículas idênticas, enquanto que a área é a da superfície de uma hiperesfera $3N$ -dimensional no espaço do momento cujo raio é $\sqrt{2mU}$.

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}),$$

onde o termo $1/N!$ é para compensar a sobrecontagem de N partículas idênticas, enquanto que a área é a da superfície de uma hiperesfera $3N$ -dimensional no espaço do momento cujo raio é $\sqrt{2mU}$.

Note que em 3D:

$$V_{esfera} = \frac{4}{3} \pi R^3 \Leftrightarrow A_{superfície\ esférica} = 4\pi R^2$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}),$$

onde o termo $1/N!$ é para compensar a sobrecontagem de N partículas idênticas, enquanto que a área é a da superfície de uma hiperesfera $3N$ -dimensional no espaço do momento cujo raio é $\sqrt{2mU}$.

Note que em 3D:

$$V_{esfera} = \frac{4}{3} \pi R^3 \Leftrightarrow A_{superfície\ esférica} = 4\pi R^2$$

$$4\pi R^2 = 2 \cdot 2\pi R^{3-1} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}}$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}),$$

onde o termo $1/N!$ é para compensar a sobrecontagem de N partículas idênticas, enquanto que a área é a da superfície de uma hiperesfera $3N$ -dimensional no espaço do momento cujo raio é $\sqrt{2mU}$.

Note que em 3D:

$$V_{esfera} = \frac{4}{3} \pi R^3 \Leftrightarrow A_{superfície\ esférica} = 4\pi R^2$$

$$4\pi R^2 = 2 \cdot 2\pi R^{3-1} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} = \frac{2\pi^{3/2} R^{3-1}}{\sqrt{\pi}/2}$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}),$$

onde o termo $1/N!$ é para compensar a sobrecontagem de N partículas idênticas, enquanto que a área é a da superfície de uma hiperesfera $3N$ -dimensional no espaço do momento cujo raio é $\sqrt{2mU}$.

Note que em 3D:

$$V_{\text{esfera}} = \frac{4}{3} \pi R^3 \Leftrightarrow A_{\text{superfície esférica}} = 4\pi R^2$$

$$4\pi R^2 = 2 \cdot 2\pi R^{3-1} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} = \frac{2\pi^{3/2} R^{3-1}}{\sqrt{\pi}/2} = \frac{2\pi^{3/2} R^{3-1}}{\left(\frac{1}{2}\right)!}$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}),$$

onde o termo $1/N!$ é para compensar a sobrecontagem de N partículas idênticas, enquanto que a área é a da superfície de uma hiperesfera $3N$ -dimensional no espaço do momento cujo raio é $\sqrt{2mU}$.

Note que em 3D:

$$V_{esfera} = \frac{4}{3} \pi R^3 \Leftrightarrow A_{superfície\ esférica} = 4\pi R^2$$

$$4\pi R^2 = 2 \cdot 2\pi R^{3-1} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} = \frac{2\pi^{3/2} R^{3-1}}{\sqrt{\pi}/2} = \frac{2\pi^{3/2} R^{3-1}}{\left(\frac{1}{2}\right)!}$$

→ Fórmula de duplicação de Legendre da função $\Gamma(z)$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}),$$

onde o termo $1/N!$ é para compensar a sobrecontagem de N partículas idênticas, enquanto que a área é a da superfície de uma hiperesfera $3N$ -dimensional no espaço do momento cujo raio é $\sqrt{2mU}$.

Note que em 3D:

$$V_{esfera} = \frac{4}{3} \pi R^3 \Leftrightarrow A_{superfície esférica} = 4\pi R^2$$

$$4\pi R^2 = 2 \cdot 2\pi R^{3-1} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} = \frac{2\pi^{3/2} R^{3-1}}{\sqrt{\pi}/2} = \frac{2\pi^{3/2} R^{3-1}}{\left(\frac{1}{2}\right)!}$$

então:

$$A = \frac{2\pi^{d/2} R^{d-1}}{\left(\frac{d}{2} - 1\right)!} \quad \text{é a área da hiperesfera no espaço do momento}$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para $N = 2$:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2!} \frac{V^2}{h^{3 \cdot 2}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}).$$

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times (\text{área da hiperesfera no espaço do momento}),$$

onde o termo $1/N!$ é para compensar a sobrecontagem de N partículas idênticas, enquanto que a área é a da superfície de uma hiperesfera $3N$ -dimensional no espaço do momento cujo raio é $\sqrt{2mU}$.

Note que em 3D:

$$V_{\text{esfera}} = \frac{4}{3} \pi R^3 \Leftrightarrow A_{\text{superfície esférica}} = 4\pi R^2$$

$$4\pi R^2 = 2 \cdot 2\pi R^{3-1} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} = \frac{2\pi^{3/2} R^{3-1}}{\sqrt{\pi}/2} = \frac{2\pi^{3/2} R^{3-1}}{\left(\frac{1}{2}\right)!}$$

então:

$$A = \frac{2\pi^{d/2} R^{d-1}}{\left(\frac{d}{2} - 1\right)!}$$

é a área da hiperesfera no espaço do momento

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{d/2} R^{d-1}}{\left(\frac{d}{2} - 1\right)!}$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{d/2} R^{d-1}}{\left(\frac{d}{2} - 1\right)!}$$

Usando agora que $d=3N$ e $R = \sqrt{2mU}$, vem:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{3N/2} (\sqrt{2mU})^{3N-1}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!}$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{d/2} R^{d-1}}{\left(\frac{d}{2} - 1\right)!}$$

Usando agora que $d=3N$ e $R = \sqrt{2mU}$, vem:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{3N/2} (\sqrt{2mU})^{3N-1}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{\pi^{3N/2} (\sqrt{2mU})^{3N}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (\text{para } N \gg 1)$$

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{d/2} R^{d-1}}{\left(\frac{d}{2} - 1\right)!}$$

Usando agora que $d=3N$ e $R = \sqrt{2mU}$, vem:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{3N/2} (\sqrt{2mU})^{3N-1}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{\pi^{3N/2} (\sqrt{2mU})^{3N}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (\text{para } N \gg 1)$$

Toda esta expressão pode ser reescrita como:

$$\Omega(U, V, N) = f(N) V^N U^{3N/2},$$

onde $f(N)$ é uma função (complicada) de N .

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{d/2} R^{d-1}}{\left(\frac{d}{2} - 1\right)!}$$

Usando agora que $d=3N$ e $R = \sqrt{2mU}$, vem:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{3N/2} (\sqrt{2mU})^{3N-1}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{\pi^{3N/2} (\sqrt{2mU})^{3N}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (\text{para } N \gg 1)$$

Toda esta expressão pode ser reescrita como:

$$\Omega(U, V, N) = f(N) V^N U^{3N/2},$$

onde $f(N)$ é uma função (complicada) de N .

Note que $\Omega_{gas} \sim U^{3N/2}$, com $f=3$ graus de liberdade.

Multiplicidade de um Gás Ideal Monoatômico

Para N moléculas indistinguíveis:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{d/2} R^{d-1}}{\left(\frac{d}{2} - 1\right)!}$$

Usando agora que $d=3N$ e $R = \sqrt{2mU}$, vem:

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{3N/2} (\sqrt{2mU})^{3N-1}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{\pi^{3N/2} (\sqrt{2mU})^{3N}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (\text{para } N \gg 1)$$

Toda esta expressão pode ser reescrita como:

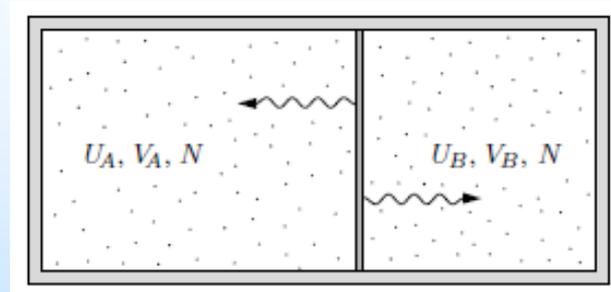
$$\Omega(U, V, N) = f(N) V^N U^{3N/2},$$

onde $f(N)$ é uma função (complicada) de N .

Note que $\Omega_{gas} \sim U^{3N/2}$, com $f=3$ graus de liberdade. De maneira geral, para um sistema com f graus de liberdade quadráticos: $\Omega \sim U^{Nf/2}$.

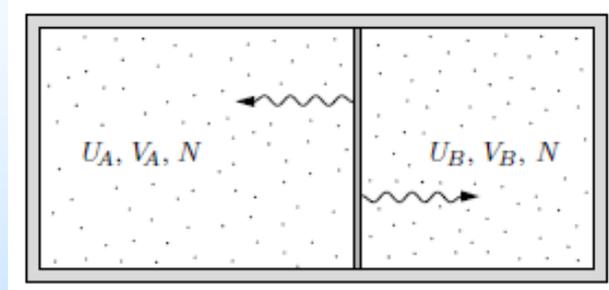
Gases ideais interagentes

Considere dois gases ideais separados por um partição que permite a energia passar de um lado para o outro (V_A e V_B fixos):



Gases ideais interagentes

Considere dois gases ideais separados por um partição que permite a energia passar de um lado para o outro (V_A e V_B fixos):

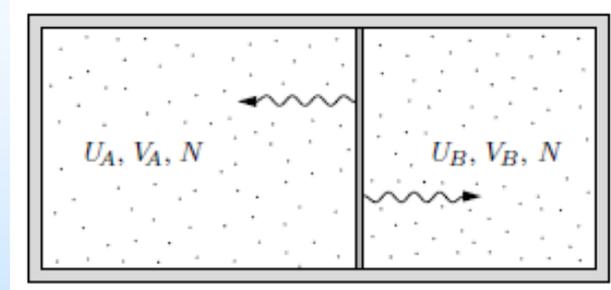


Se cada um contém N partículas:

$$\Omega_{total} = [f(N)]^2 (V_A V_B)^N (U_A U_B)^{3N/2}$$

Gases ideais interagentes

Considere dois gases ideais separados por um partição que permite a energia passar de um lado para o outro (V_A e V_B fixos):



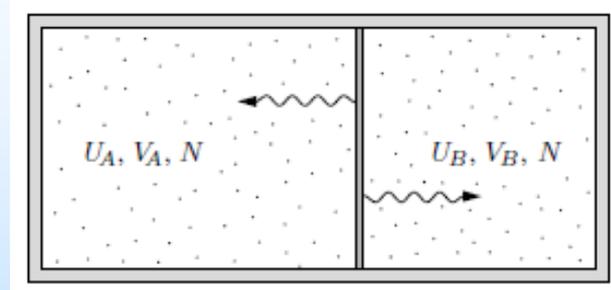
Se cada um contém N partículas:

$$\Omega_{total} = [f(N)]^2 (V_A V_B)^N (U_A U_B)^{3N/2}$$

Comparando-se com 2 sólidos de Einstein: $\Omega = \left(\frac{e}{N}\right)^{2N} (q_A q_B)^N$, vemos que ambas as expressões envolvem o produto das energias elevados a grandes números.

Gases ideais interagentes

Considere dois gases ideais separados por um partição que permite a energia passar de um lado para o outro (V_A e V_B fixos):



Se cada um contém N partículas:

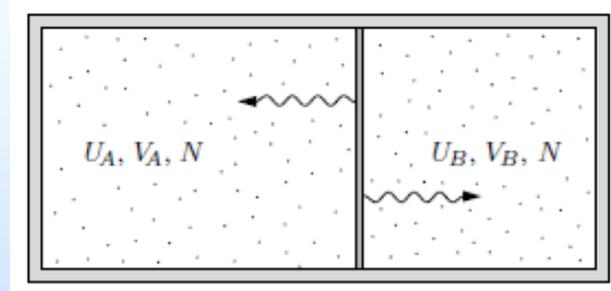
$$\Omega_{total} = [f(N)]^2 (V_A V_B)^N (U_A U_B)^{3N/2}$$

Comparando-se com 2 sólidos de Einstein: $\Omega = \left(\frac{e}{N}\right)^{2N} (q_A q_B)^N$, vemos que ambas as expressões envolvem o produto das energias elevados a grandes números.

Então Ω deve apresentar um pico muito estreito em função da energia (U_A ou U_B).

Gases ideais interagentes

Considere dois gases ideais separados por um partição que permite a energia passar de um lado para o outro (V_A e V_B fixos):



Se cada um contém N partículas:

$$\Omega_{total} = [f(N)]^2 (V_A V_B)^N (U_A U_B)^{3N/2}$$

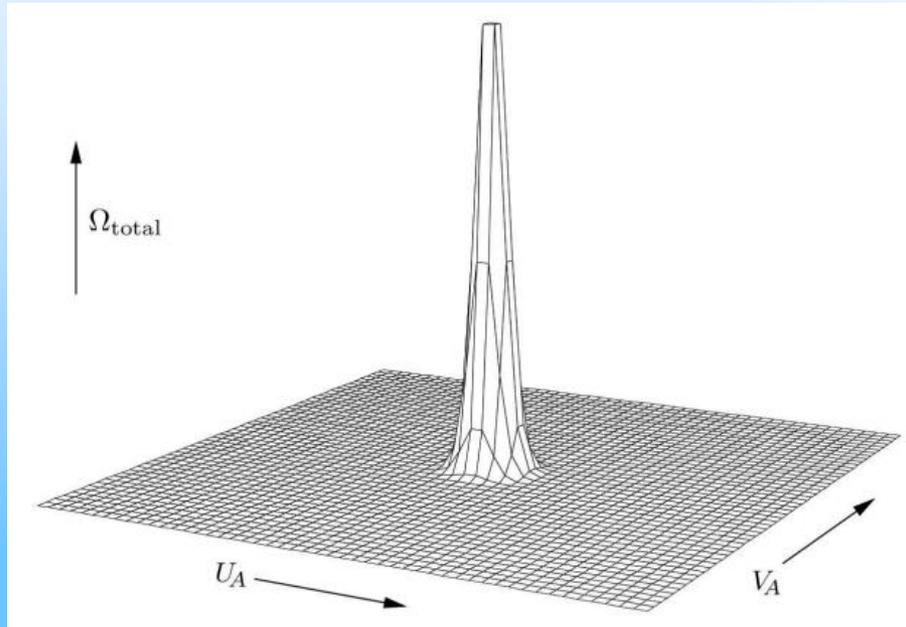
Comparando-se com 2 sólidos de Einstein: $\Omega = \left(\frac{e}{N}\right)^{2N} (q_A q_B)^N$, vemos que ambas as expressões envolvem o produto das energias elevados a grandes números.

Então Ω deve apresentar um pico muito estreito em função da energia (U_A ou U_B).

Se permitirmos V_A e V_B variarem (a divisória se move), com $V_{total} = V_A + V_B$ fixo, então Ω também deve apresentar um pico muito estreito em função do volume (V_A ou V_B).

Gases ideais interagentes

A figura abaixo mostra a multiplicidade de um sistema com dois gases ideais em função da energia e do volume do gás A. Tanto a energia total como o volume total são mantidos fixos e o número de moléculas em cada gás, N , é considerado como sendo grande.



Gases ideais interagentes

Em algumas situações, é possível calcular a probabilidade dos vários arranjos das moléculas no interior de uma caixa de volume V , através da função multiplicidade,

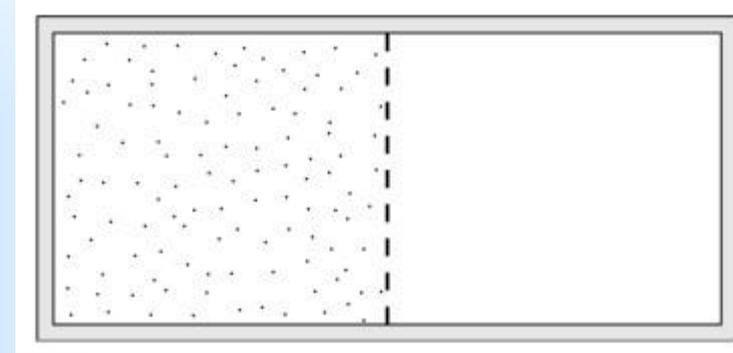
$$\Omega(U, V, N) = f(N)V^N U^{3N/2}$$

Gases ideais interagentes

Em algumas situações, é possível calcular a probabilidade dos vários arranjos das moléculas no interior de uma caixa de volume V , através da função multiplicidade,

$$\Omega(U, V, N) = f(N)V^N U^{3N/2}$$

Por exemplo, qual a probabilidade de se encontrar o gás na configuração ao lado, onde as moléculas do gás estão somente na metade esquerda?

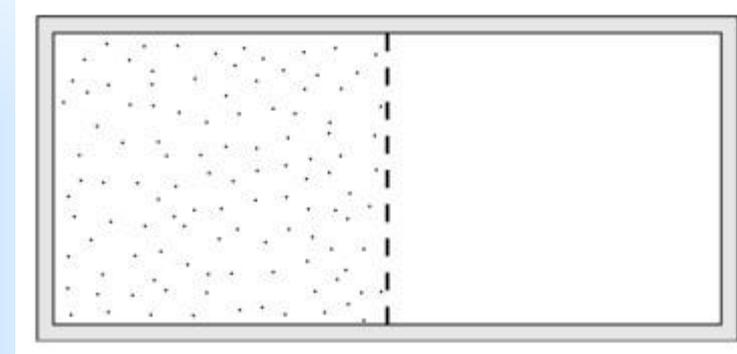


Gases ideais interagentes

Em algumas situações, é possível calcular a probabilidade dos vários arranjos das moléculas no interior de uma caixa de volume V , através da função multiplicidade,

$$\Omega(U, V, N) = f(N)V^N U^{3N/2}$$

Por exemplo, qual a probabilidade de se encontrar o gás na configuração ao lado, onde as moléculas do gás estão somente na metade esquerda?



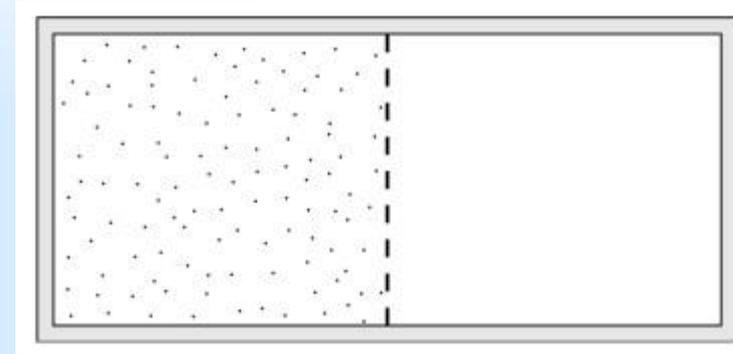
Pela expressão acima, se fizermos $V \rightarrow V/2$, a multiplicidade reduz por um fator 2^N .

Gases ideais interagentes

Em algumas situações, é possível calcular a probabilidade dos vários arranjos das moléculas no interior de uma caixa de volume V , através da função multiplicidade,

$$\Omega(U, V, N) = f(N)V^N U^{3N/2}$$

Por exemplo, qual a probabilidade de se encontrar o gás na configuração ao lado, onde as moléculas do gás estão somente na metade esquerda?



Pela expressão acima, se fizermos $V \rightarrow V/2$, a multiplicidade reduz por um fator 2^N . Podemos interpretar o resultado da seguinte forma: de todos os microestados possíveis, somente um em 2^N possui todas as moléculas na metade esquerda. Mesmo para $N = 100$, a probabilidade é muito pequena ($\sim 8 \times 10^{-31}$). Imagine $N = 10^{23}$.

Exercício

2. Em vez de insistir que todas as moléculas estejam na metade esquerda do recipiente, suponha que nós requeremos que elas estejam no espaço 99% mais à esquerda do volume (1% restante do volume fica completamente vazio). Qual a probabilidade de encontrar tal arranjo se há 100 moléculas no recipiente? E se houver 10000 moléculas? E se existirem 10^{23} ?

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N}$$

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N}$$

Como a entropia é $S = k \ln \Omega$

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \Rightarrow$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \right]$$

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \Rightarrow$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \right] = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N! - \ln(3N/2)! \right\}$$

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \Rightarrow$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \right] = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N! - \ln(3N/2)! \right\}$$

Usando a aprox. de Stirling para os dois últimos termos temos:

$$S = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - N \ln N + N - (3N/2) \ln(3N/2) + (3N/2) \right\}$$

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \Rightarrow$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \right] = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N! - \ln(3N/2)! \right\}$$

Usando a aprox. de Stirling para os dois últimos termos temos:

$$S = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - N \ln N + N - (3N/2) \ln(3N/2) + (3N/2) \right\} \Rightarrow$$

$$S = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N^N - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)^{\left(\frac{3N}{2} \right)} + N(1 + 3/2) \right\}$$

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \Rightarrow$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \right] = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N! - \ln(3N/2)! \right\}$$

Usando a aprox. de Stirling para os dois últimos termos temos:

$$S = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - N \ln N + N - (3N/2) \ln(3N/2) + (3N/2) \right\} \Rightarrow$$

$$S = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N^N - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)^{\left(\frac{3N}{2} \right)} + N(1 + 3/2) \right\} \Rightarrow$$

$$S = k \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right]^N + N5/2 \right\}$$

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \Rightarrow$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \right] = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N! - \ln(3N/2)! \right\}$$

Usando a aprox. de Stirling para os dois últimos termos temos:

$$S = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - N \ln N + N - (3N/2) \ln(3N/2) + (3N/2) \right\} \Rightarrow$$

$$S = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N^N - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)^{\left(\frac{3N}{2} \right)} + N(1 + 3/2) \right\} \Rightarrow$$

$$S = k \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right]^N + N5/2 \right\} = Nk \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \Rightarrow$$
$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \right] = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N! - \ln(3N/2)! \right\}$$

Usando a aprox. de Stirling para os dois últimos termos e rearranjando temos:

$$S = Nk \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

que é conhecida como a equação de Sackur-Tetrode.

Entropia de um gás ideal

Conforme visto para um gás monoatômico ideal:

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \Rightarrow$$
$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N} \right] = k \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi mU)^{3/2}}{h^3} \right]^N - \ln N! - \ln(3N/2)! \right\}$$

Usando a aprox. de Stirling para os dois últimos termos e rearranjando temos:

$$S = Nk \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

que é conhecida como a equação de Sackur-Tetrode.

Pode-se ver, pela equação de Sackur-Tetrode, que a entropia de um gás depende do volume, da energia e do número de partículas.

Entropia de um gás ideal

P.ex.:

1 mol ($N = 6 \cdot 10^{23}$) de gás He a temperatura ambiente ($T = 300$ K) e 1 atm

Entropia de um gás ideal

P.ex.:

1 mol ($N = 6 \cdot 10^{23}$) de gás He a temperatura ambiente ($T = 300$ K) e 1 atm:

$$V_{mol}(T) = 22,4 \text{ ℓ} (300/273) = 24,6 \text{ ℓ} = 0,0246 \text{ m}^3$$

Entropia de um gás ideal

P.ex.:

1 mol ($N = 6 \cdot 10^{23}$) de gás He a temperatura ambiente ($T = 300$ K) e 1 atm:

$$V_{mol}(T) = 22,4 \ell (300/273) = 24,6 \ell = 0,0246 \text{ m}^3$$

$$\text{A energia interna é: } U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 300 = 3740 \text{ J}$$

Entropia de um gás ideal

P.ex.:

1 mol ($N = 6 \cdot 10^{23}$) de gás He a temperatura ambiente ($T = 300$ K) e 1 atm:

$$V_{mol}(T) = 22,4 \text{ l} (300/273) = 24,6 \text{ l} = 0,0246 \text{ m}^3$$

$$\text{A energia interna é: } U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 300 = 3740 \text{ J}$$

$$\text{O argumento do logaritmo é: } \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} = 330 \text{ 000}$$

Entropia de um gás ideal

P.ex.:

1 mol ($N = 6 \cdot 10^{23}$) de gás He a temperatura ambiente ($T = 300$ K) e 1 atm:

$$V_{mol}(T) = 22,4 \text{ l} (300/273) = 24,6 \text{ l} = 0,0246 \text{ m}^3$$

$$\text{A energia interna é: } U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 300 = 3740 \text{ J}$$

$$\text{O argumento do logaritmo é: } \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} = 330 \text{ 000}$$

$$S = Nk \left\{ \ln(330 \text{ 000}) + \frac{5}{2} \right\}$$

Entropia de um gás ideal

P.ex.:

1 mol ($N = 6 \cdot 10^{23}$) de gás He a temperatura ambiente ($T = 300$ K) e 1 atm:

$$V_{mol}(T) = 22,4 \text{ l} (300/273) = 24,6 \text{ l} = 0,0246 \text{ m}^3$$

$$\text{A energia interna é: } U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 300 = 3740 \text{ J}$$

$$\text{O argumento do logaritmo é: } \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} = 330\,000$$

$$S = Nk \left\{ \ln(330\,000) + \frac{5}{2} \right\} = Nk(12,7 + 2,5)$$

Entropia de um gás ideal

P.ex.:

1 mol ($N = 6 \cdot 10^{23}$) de gás He a temperatura ambiente ($T = 300$ K) e 1 atm:

$$V_{mol}(T) = 22,4 \text{ l} (300/273) = 24,6 \text{ l} = 0,0246 \text{ m}^3$$

$$\text{A energia interna é: } U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 300 = 3740 \text{ J}$$

$$\text{O argumento do logaritmo é: } \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} = 330\,000$$

$$S = Nk \left\{ \ln(330\,000) + \frac{5}{2} \right\} = Nk(12,7 + 2,5) = 15,2 Nk$$

Entropia de um gás ideal

P.ex.:

1 mol ($N = 6 \cdot 10^{23}$) de gás He a temperatura ambiente ($T = 300$ K) e 1 atm:

$$V_{mol}(T) = 22,4 \text{ l} (300/273) = 24,6 \text{ l} = 0,0246 \text{ m}^3$$

$$\text{A energia interna é: } U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 300 = 3740 \text{ J}$$

$$\text{O argumento do logaritmo é: } \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} = 330\,000$$

$$S = Nk \left\{ \ln(330\,000) + \frac{5}{2} \right\} = Nk(12,7 + 2,5) = 15,2 Nk = 126$$

Entropia de um gás ideal

P.ex.:

1 mol ($N = 6 \cdot 10^{23}$) de gás He a temperatura ambiente ($T = 300$ K) e 1 atm:

$$V_{mol}(T) = 22,4 \text{ l} (300/273) = 24,6 \text{ l} = 0,0246 \text{ m}^3$$

$$\text{A energia interna é: } U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 300 = 3740 \text{ J}$$

$$\text{O argumento do logaritmo é: } \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} = 330\,000$$

$$S = Nk \left\{ \ln(330\,000) + \frac{5}{2} \right\} = Nk(12,7 + 2,5) = 15,2 Nk = 126 \Rightarrow$$

$$S = 126 \text{ J/K}$$

Entropia de um gás ideal

Suponhamos um processo em que o volume muda de V_i para V_f enquanto U e N se mantêm constantes. Nesse caso a variação de entropia é dada por

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Entropia de um gás ideal

Suponhamos um processo em que o volume muda de V_i para V_f enquanto U e N se mantêm constantes. Nesse caso a variação de entropia é dada por

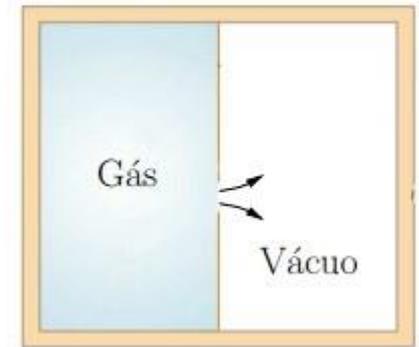
$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_f}{V_i}$$

A fórmula acima se aplica, p.ex., para a expansão isotérmica quase-estática de um gás. Há trabalho realizado pelo gás ($W < 0$), mas o calor é adicionado ao sistema, de forma que U se mantém constante.

Entropia de um gás ideal

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Um outro exemplo onde a fórmula acima pode ser aplicada é a expansão livre do gás, ilustrada na figura.



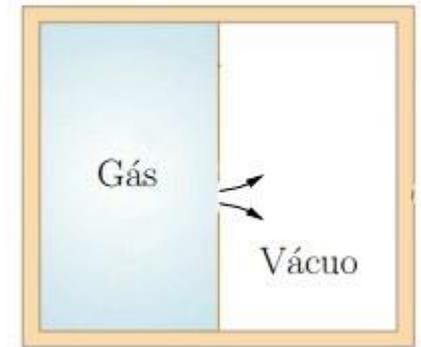
Parede isolante

Entropia de um gás ideal

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Um outro exemplo onde a fórmula acima pode ser aplicada é a expansão livre do gás, ilustrada na figura.

$$\Delta U = Q + W = 0 + 0 = 0$$

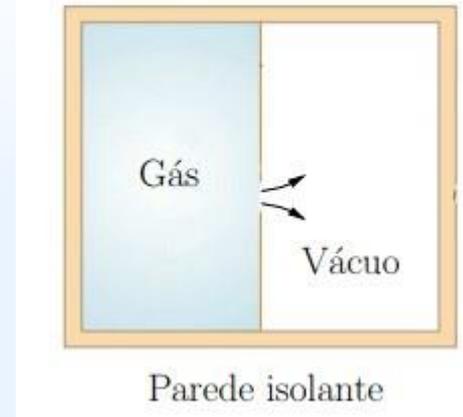


Parede isolante

Entropia de um gás ideal

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Um outro exemplo onde a fórmula acima pode ser aplicada é a expansão livre do gás, ilustrada na figura.



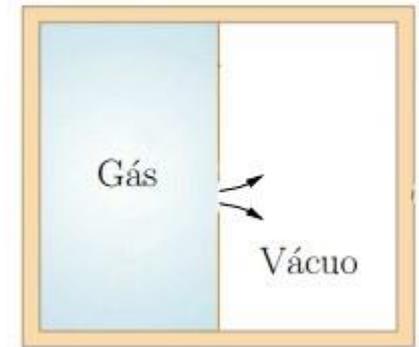
$$\Delta U = Q + W = 0 + 0 = 0$$

Observe que $W = 0$ na expansão livre, pois o gás não empurra nada já que do outro lado temos vácuo.

Entropia de um gás ideal

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Um outro exemplo onde a fórmula acima pode ser aplicada é a expansão livre do gás, ilustrada na figura.



Parede isolante

$$\Delta U = Q + W = 0 + 0 = 0$$

Observe que $W = 0$ na expansão livre, pois o gás não empurra nada já que do outro lado temos vácuo.

Como $V_f > V_i$, conclui-se que $\Delta S > 0$, ou seja, houve um aumento na entropia do gás.

Exercício

4. Mostre que durante uma expansão isotérmica quase-estática de um gás ideal monoatômico, a mudança na entropia é dada por:

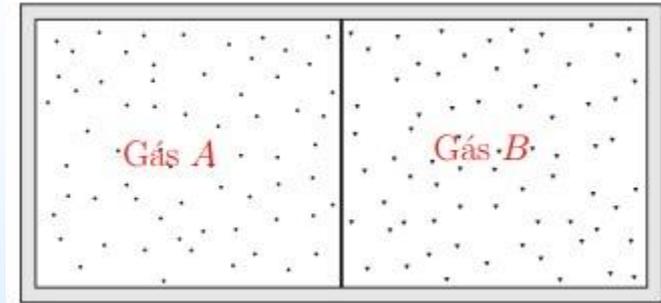
$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

onde Q é o calor adicionado ao sistema.

Entropia de uma mistura

Vamos considerar um sistema formado por dois gases monoatômicos diferentes A e B, com as energias, os números de partículas e os volumes iguais.

Inicialmente, cada gás ocupa a metade de uma caixa, separada por uma divisória, conforme a figura.

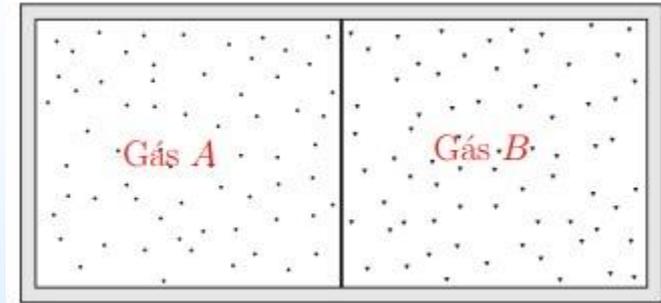


Entropia de uma mistura

Vamos considerar um sistema formado por dois gases monoatômicos diferentes A e B, com as energias, os números de partículas e os volumes iguais.

Inicialmente, cada gás ocupa a metade de uma caixa, separada por uma divisória, conforme a figura.

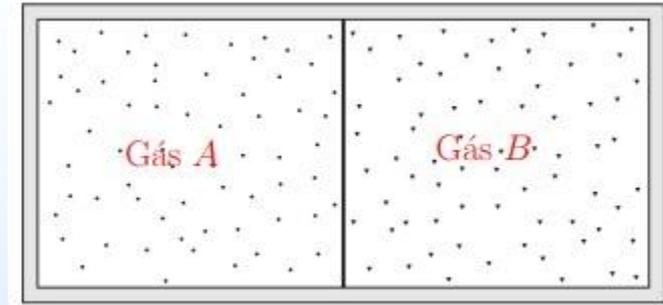
O que ocorre com a entropia do sistema quando a divisória é removida?



Entropia de uma mistura

Vamos considerar um sistema formado por dois gases monoatômicos diferentes A e B, com as energias, os números de partículas e os volumes iguais.

Inicialmente, cada gás ocupa a metade de uma caixa, separada por uma divisória, conforme a figura.



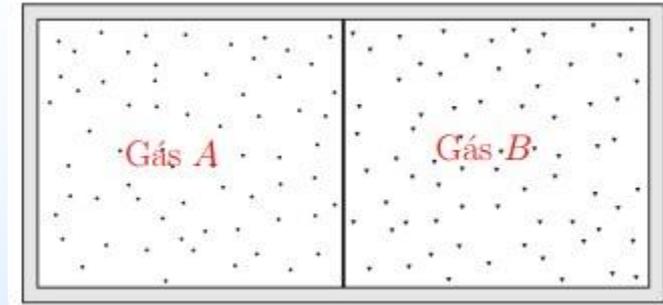
O que ocorre com a entropia do sistema quando a divisória é removida?

Para o cálculo da variação de entropia, podemos considerar cada gás como um sistema separado, mesmo após a mistura.

Entropia de uma mistura

Vamos considerar um sistema formado por dois gases monoatômicos diferentes A e B, com as energias, os números de partículas e os volumes iguais.

Inicialmente, cada gás ocupa a metade de uma caixa, separada por uma divisória, conforme a figura.



O que ocorre com a entropia do sistema quando a divisória é removida?

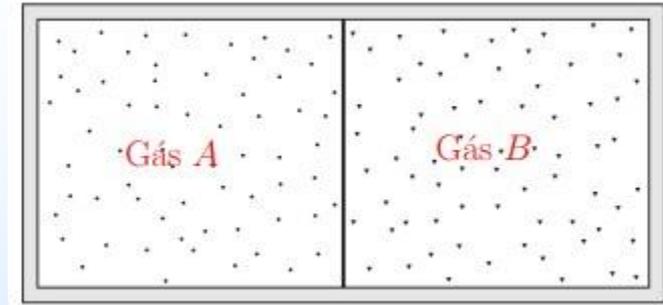
Para o cálculo da variação de entropia, podemos considerar cada gás como um sistema separado, mesmo após a mistura. Como os volumes dos gases A e B expandem até atingir o dobro dos volumes iniciais, tem-se que

$$\Delta S_{A,B} = Nk \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow \Delta S_{A,B} = Nk \ln 2$$

Entropia de uma mistura

Vamos considerar um sistema formado por dois gases monoatômicos diferentes A e B, com as energias, os números de partículas e os volumes iguais.

Inicialmente, cada gás ocupa a metade de uma caixa, separada por uma divisória, conforme a figura.



O que ocorre com a entropia do sistema quando a divisória é removida?

Para o cálculo da variação de entropia, podemos considerar cada gás como um sistema separado, mesmo após a mistura. Como os volumes dos gases A e B expandem até atingir o dobro dos volumes iniciais, tem-se que

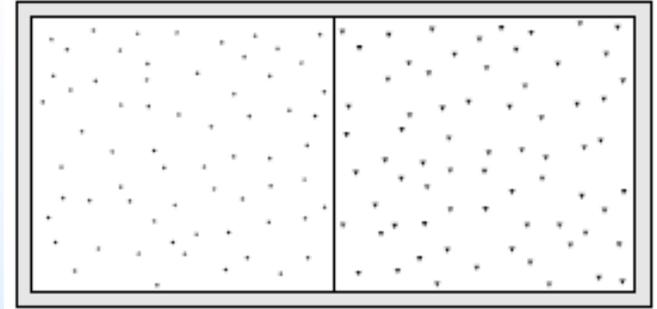
$$\Delta S_{A,B} = Nk \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow \Delta S_{A,B} = Nk \ln 2$$

A entropia da mistura que é o aumento na entropia total é dada por

$$\Delta S_{total} = \Delta S_A + \Delta S_B = 2Nk \ln 2$$

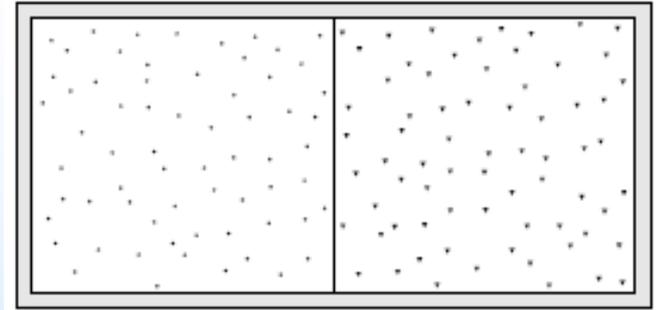
Entropia de uma mistura

Uma importante observação é que o resultado acima aplica-se somente à mistura de dois gases ideais monoatômicos diferentes. Se iniciarmos com gases iguais em ambos os lados, a remoção da divisória não causa aumento na entropia.



Entropia de uma mistura

Uma importante observação é que o resultado acima aplica-se somente à mistura de dois gases ideais monoatômicos diferentes. Se iniciarmos com gases iguais em ambos os lados, a remoção da divisória não causa aumento na entropia.

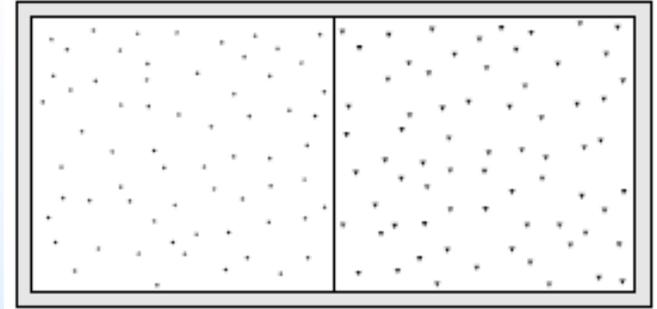


Analisemos esse caso diretamente da equação de Sackur-Tetrode,

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Entropia de uma mistura

Uma importante observação é que o resultado acima aplica-se somente à mistura de dois gases ideais monoatômicos diferentes. Se iniciarmos com gases iguais em ambos os lados, a remoção da divisória não causa aumento na entropia.



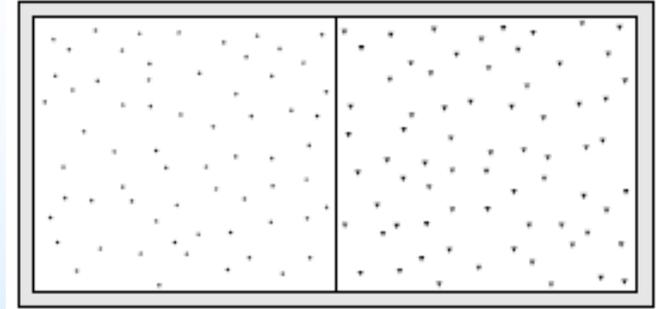
Analisemos esse caso diretamente da equação de Sackur-Tetrode,

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

Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U .

Entropia de uma mistura

Uma importante observação é que o resultado acima aplica-se somente à mistura de dois gases ideais monoatômicos diferentes. Se iniciarmos com gases iguais em ambos os lados, a remoção da divisória não causa aumento na entropia.



Analisemos esse caso diretamente da equação de Sackur-Tetrode,

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

Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U .

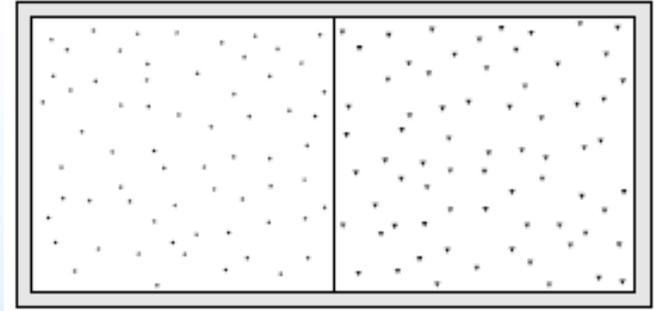
Se adicionarmos um mol de argônio com a mesma energia U , a entropia dobra aproximadamente (não exatamente, pois as massas dos dois gases são diferentes):

$$S_{total} = S_{hélio} + S_{argônio} \approx 2S$$

Entropia de uma mistura

Analisemos da equação de Sackur-Tetrode:

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$



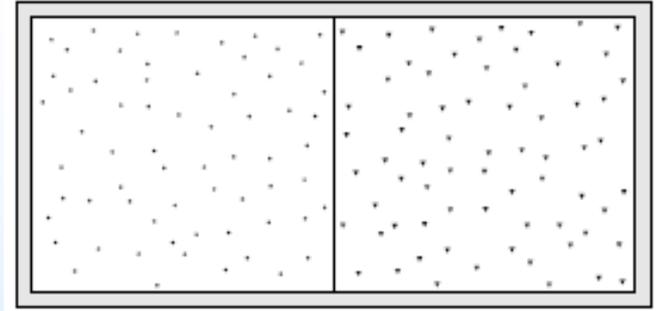
Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U .

E se em vez de argônio, adicionássemos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia?

Entropia de uma mistura

Analisemos da equação de Sackur-Tetrode:

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



Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U .

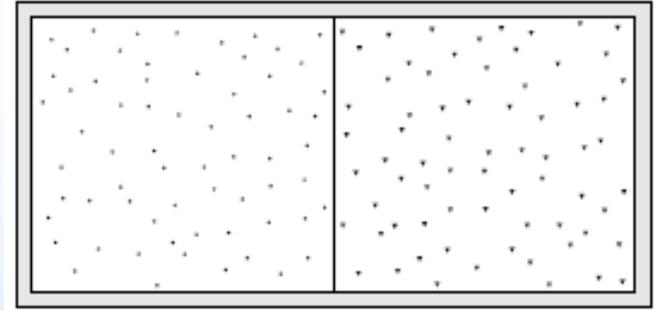
E se em vez de argônio, adicionássemos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que

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

Entropia de uma mistura

Analisemos da equação de Sackur-Tetrode:

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



Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U .

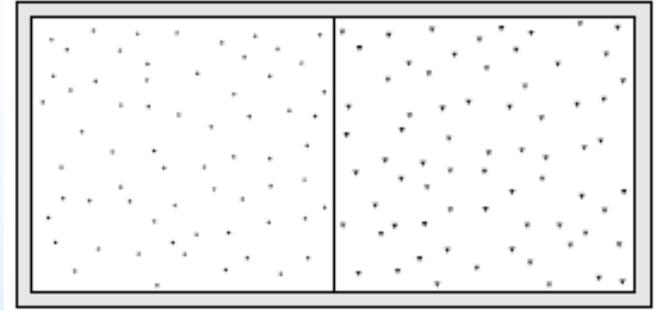
E se em vez de argônio, adicionássemos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que

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

Entropia de uma mistura

Analisemos da equação de Sackur-Tetrode:

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



Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U .

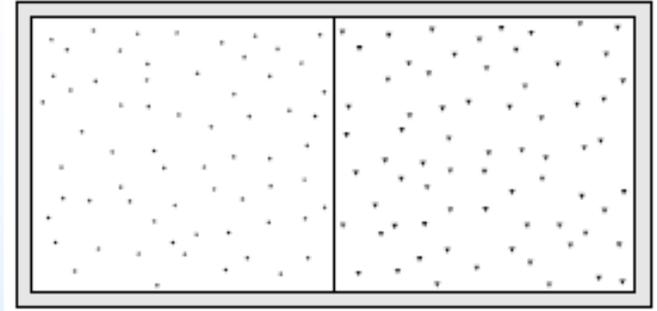
E se em vez de argônio, adicionássemos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que

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

Entropia de uma mistura

Analisemos da equação de Sackur-Tetrode:

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



Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U .

E se em vez de argônio, adicionássemos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que

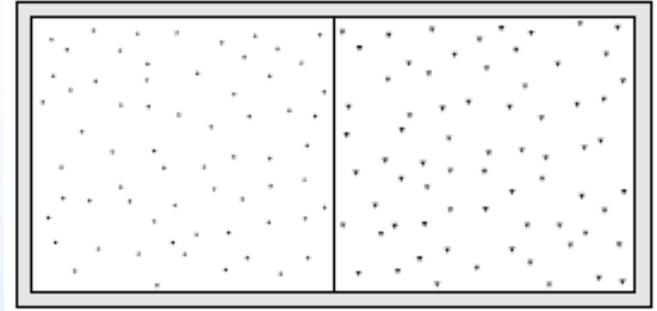
$$S' = 2Nk \left[\ln \left(\frac{V}{2N} \left(\frac{4\pi m 2U}{3(2N)h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] = 2S - 2Nk \ln 2$$

ou seja, para o gás puro a entropia é menor por um termo $2Nk \ln 2$

Entropia de uma mistura

Analisemos da equação de Sackur-Tetrode:

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



Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U .

E se em vez de argônio, adicionássemos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que

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

ou seja, para o gás puro a entropia é menor por um termo $2Nk \ln 2$, que é justamente a entropia da mistura.

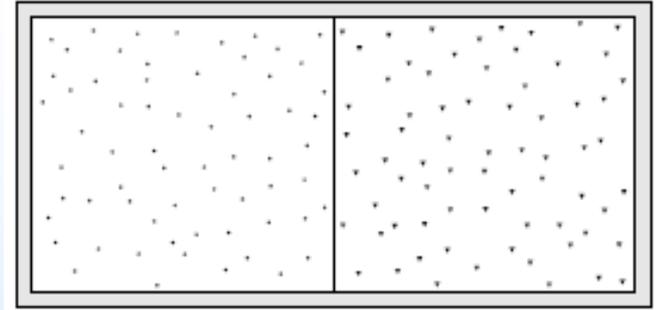
Entropia de uma mistura

Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U . Adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia?

Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que:

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

Ou seja, o gás puro é menor por um termo $2Nk \ln 2$, que é justamente a entropia da mistura.

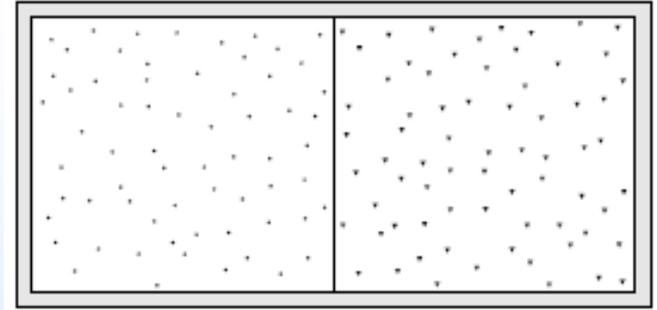


Entropia de uma mistura

Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U . Adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia?

Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que:

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



Ou seja, o gás puro é menor por um termo $2Nk \ln 2$, que é justamente a entropia da mistura.

O termo responsável pelo termo adicional vem do N , no denominador do V .

Entropia de uma mistura

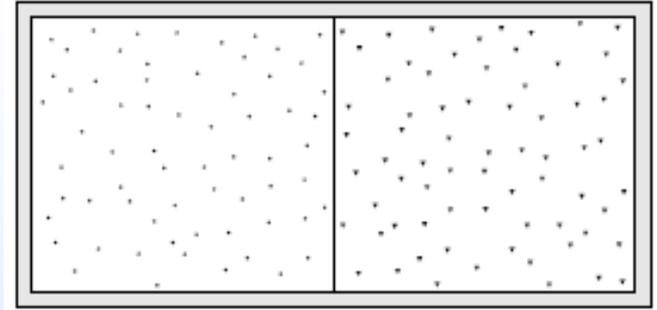
Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U . Adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia?

Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que:

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

Ou seja, o gás puro é menor por um termo $2Nk \ln 2$, que é justamente a entropia da mistura.

O termo responsável pelo termo adicional vem do N , no denominador do V .

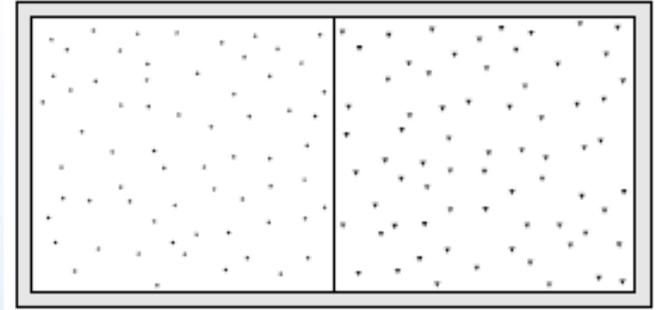


Entropia de uma mistura

Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U . Adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia?

Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que:

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



Ou seja, o gás puro é menor por um termo $2Nk \ln 2$, que é justamente a entropia da mistura.

O termo responsável pelo termo adicional vem do N , no denominador do V .

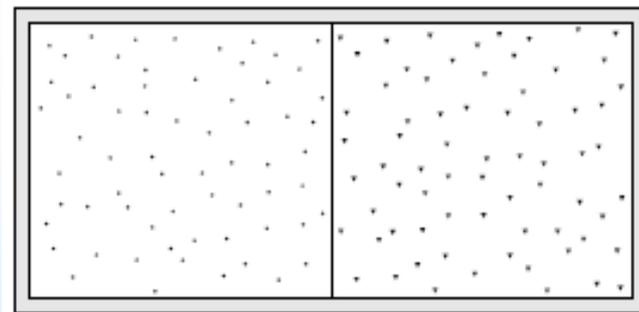
Este surgiu de $1/N!$ devido ao fato de que as moléculas de um mesmo gás são **indistinguíveis**.

Entropia de uma mistura

Suponha que se tenha um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U . Adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia?

Como $N \rightarrow 2N$ e $U \rightarrow 2U$ temos que:

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



Ou seja, o gás puro é menor por um termo $2Nk \ln 2$, que é justamente a entropia da mistura.

O termo responsável pelo termo adicional vem do N , no denominador do V .

Este surgiu de $1/N!$ devido ao fato de que as moléculas de um mesmo gás são **indistinguíveis**.

Sem esse termo, obteríamos

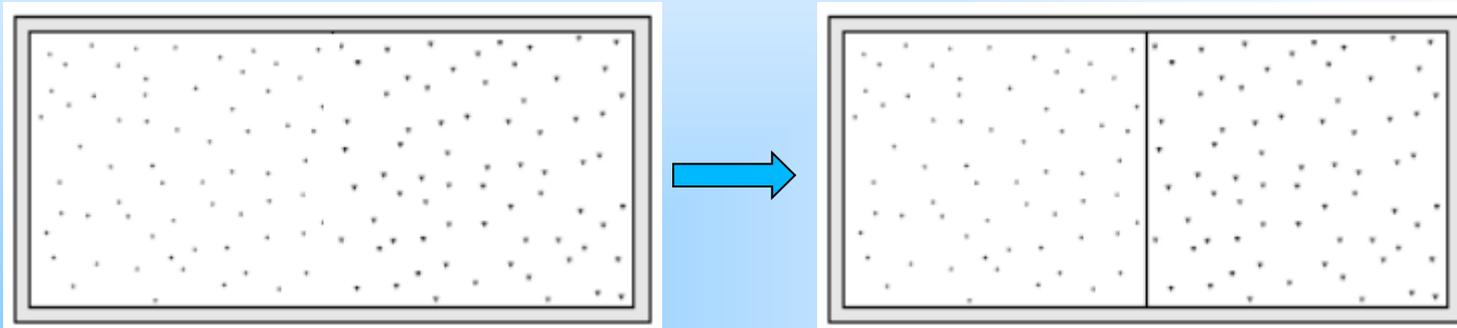
$$S = Nk \left[\ln \left(V \left(\frac{4\pi m U}{3Nh^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (\text{moléculas iguais } \mathbf{distinguíveis})$$

Entropia de uma mistura

Seja um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U e adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Sem o termo da indistinguibilidade, obteríamos:

$$S = Nk \left[\ln \left(V \left(\frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (\text{moléculas iguais } \mathbf{distinguíveis})$$

Suponhamos que a última expressão esteja correta e seja o processo:



colocando uma divisória no meio da caixa, a entropia passa a ser:

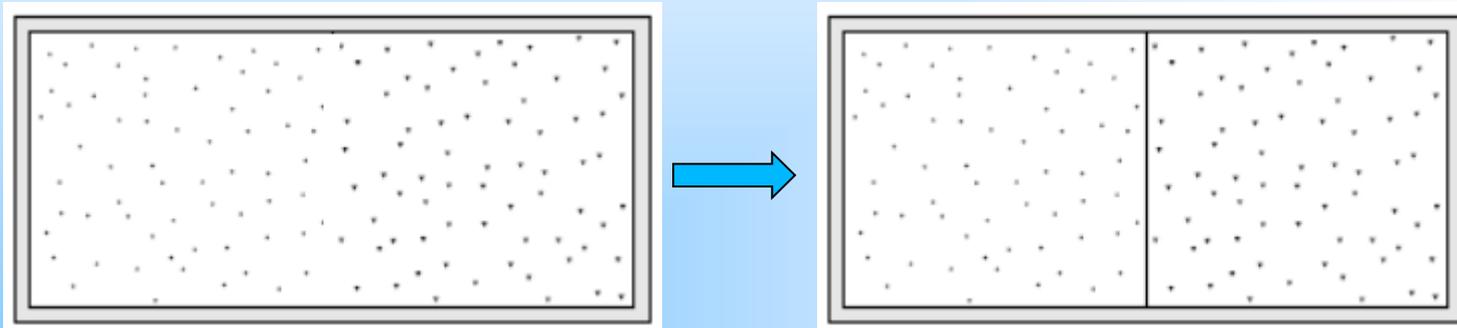
$$S' = 2 \frac{N}{2} k \left[\ln \left(\frac{V}{2} \left(\frac{4\pi m U / 2}{3(N/2) h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

Entropia de uma mistura

Seja um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U e adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Sem o termo da indistinguibilidade, obteríamos:

$$S = Nk \left[\ln \left(V \left(\frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (\text{moléculas iguais } \mathbf{distinguíveis})$$

Suponhamos que a última expressão esteja correta e seja o processo:



colocando uma divisória no meio da caixa, a entropia passa a ser:

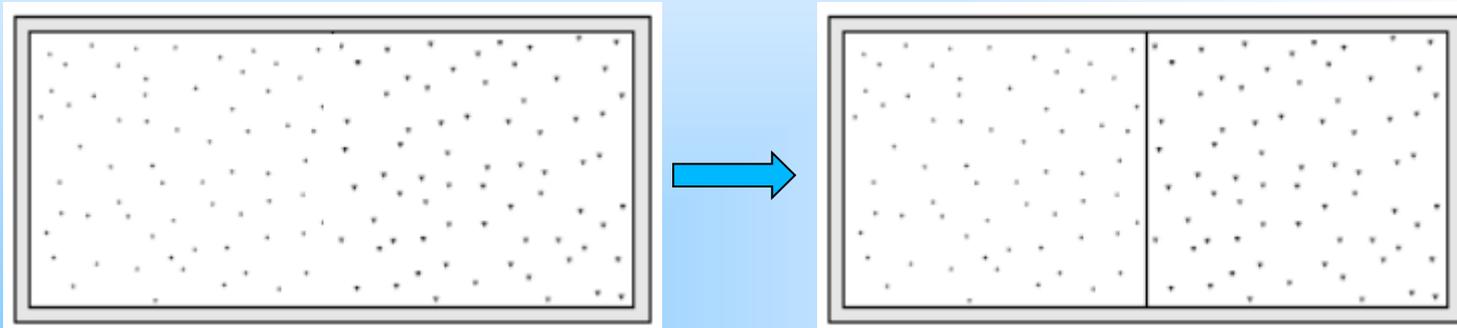
$$S' = 2 \frac{N}{2} k \left[\ln \left(\frac{V}{2} \left(\frac{4\pi m U / 2}{3(N/2) h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

Entropia de uma mistura

Seja um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U e adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Sem o termo da indistinguibilidade, obteríamos:

$$S = Nk \left[\ln \left(V \left(\frac{4\pi m U}{3Nh^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (\text{moléculas iguais **distinguíveis**})$$

Suponhamos que a última expressão esteja correta e seja o processo:



colocando uma divisória no meio da caixa, a entropia passa a ser:

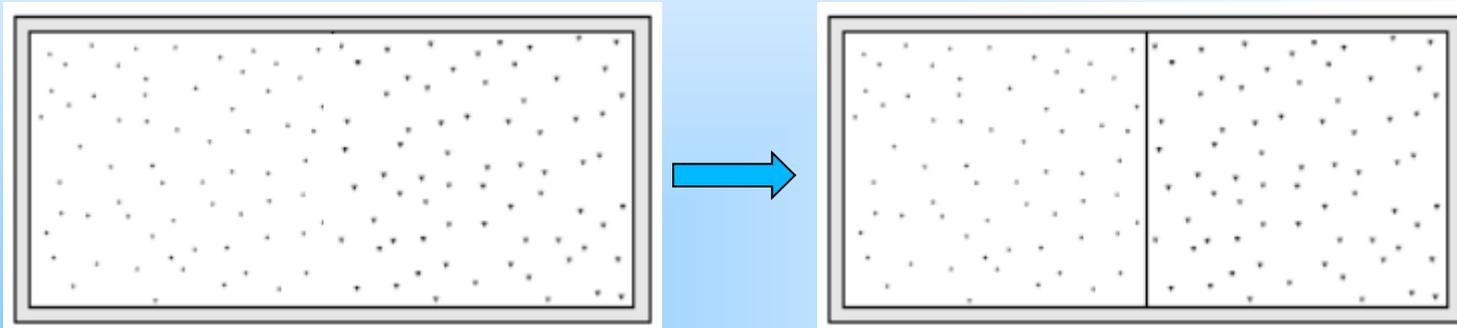
$$S' = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{2} \left(\frac{4\pi m U}{3Nh^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right] = S - Nk \ln 2$$

Entropia de uma mistura

Seja um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U e adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Sem o termo da indistinguibilidade, obteríamos:

$$S = Nk \left[\ln \left(V \left(\frac{4\pi m U}{3Nh^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (\text{moléculas iguais } \mathbf{distinguíveis})$$

Suponhamos que a última expressão esteja correta e seja o processo:



colocando uma divisória no meio da caixa, a entropia passa a ser:

$$S' = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{2} \left(\frac{4\pi m U}{3Nh^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right] = S - Nk \ln 2$$

ou seja, a entropia do sistema diminuiu, o que viola a segunda lei da termodinâmica.

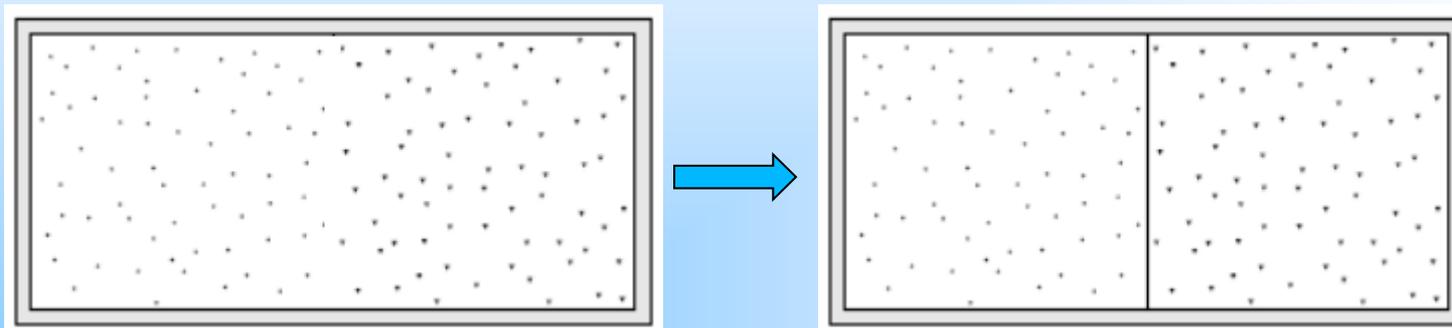
A violação simplesmente ocorreu porque uma divisória foi colocada na caixa.

Entropia de uma mistura

Seja um mol de hélio ocupando um volume V e possua energia U e adicionamos um segundo mol de hélio. O que ocorre com a entropia? Sem o termo da indistinguibilidade, obteríamos:

$$S = Nk \left[\ln \left(V \left(\frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (\text{moléculas iguais } \mathbf{distinguíveis})$$

Suponhamos que a última expressão esteja correta e seja o processo:



colocando uma divisória no meio da caixa, a entropia passa a ser: $S' = S - Nk \ln 2$

Ou seja, a entropia do sistema diminuiu, o que viola a segunda lei da termodinâmica.

A violação simplesmente ocorreu porque uma divisória foi colocada na caixa.

O resultado acima é conhecido como **paradoxo de Gibbs**. O paradoxo é resolvido assumindo-se que as moléculas de um gás são **indistinguíveis**.

Processos reversíveis e irreversíveis

Processos reversíveis e irreversíveis

Se um processo físico aumenta a entropia do universo, esse processo não pode ocorrer em reverso, pois violaria a segunda lei da termodinâmica. Logo tal processo é dito irreversível.

Processos reversíveis e irreversíveis

Se um processo físico aumenta a entropia do universo, esse processo não pode ocorrer em reverso, pois violaria a segunda lei da termodinâmica. Logo tal processo é dito irreversível.

Por outro lado, um processo físico que deixa a entropia do universo inalterada, é reversível.

Processos reversíveis e irreversíveis

Se um processo físico aumenta a entropia do universo, esse processo não pode ocorrer em reverso, pois violaria a segunda lei da termodinâmica. Logo tal processo é dito irreversível.

Por outro lado, um processo físico que deixa a entropia do universo inalterada, é reversível.

Na prática, nenhum processo macroscópico é perfeitamente reversível, embora alguns possam ser considerados reversíveis para nossos propósitos. P.ex., uma expansão ou compressão adiabática quase estática de um gás.

Processos reversíveis e irreversíveis

Se um processo físico aumenta a entropia do universo, esse processo não pode ocorrer em reverso, pois violaria a segunda lei da termodinâmica. Logo tal processo é dito irreversível.

Por outro lado, um processo físico que deixa a entropia do universo inalterada, é reversível.

Na prática, nenhum processo macroscópico é perfeitamente reversível, embora alguns possam ser considerados reversíveis para nossos propósitos. P.ex., uma expansão ou compressão adiabática quase estática de um gás.

Por que numa expansão adiabática quase-estática de um gás não há aumento da entropia?

Processos reversíveis e irreversíveis

Se um processo físico aumenta a entropia do universo, esse processo não pode ocorrer em reverso, pois violaria a segunda lei da termodinâmica. Logo tal processo é dito irreversível.

Por outro lado, um processo físico que deixa a entropia do universo inalterada, é reversível.

Na prática, nenhum processo macroscópico é perfeitamente reversível, embora alguns possam ser considerados reversíveis para nossos propósitos. P.ex., uma expansão ou compressão adiabática quase estática de um gás.

Por que numa expansão adiabática quase-estática de um gás não há aumento da entropia?

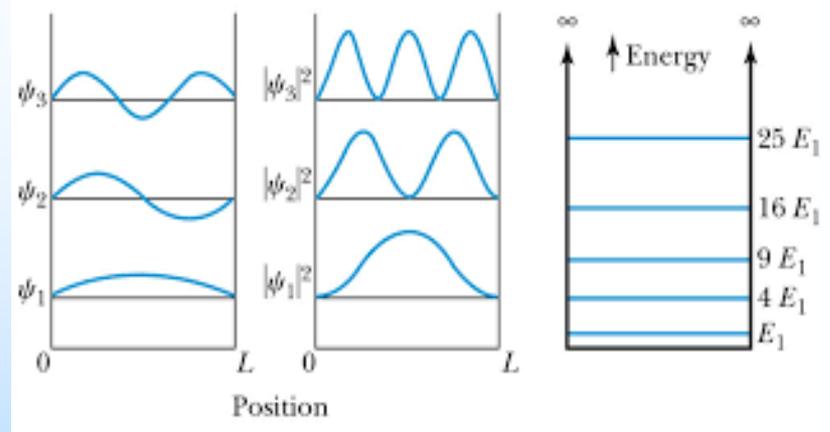
Podemos usar argumentos qualitativos, para entender a razão da entropia permanecer constante. Para isto, vamos evocar a visão quântica das moléculas de um gás em uma caixa.

Processos reversíveis e irreversíveis

Em uma “caixa” unidimensional, as energias permitidas são dadas por:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

onde L é a largura da caixa.

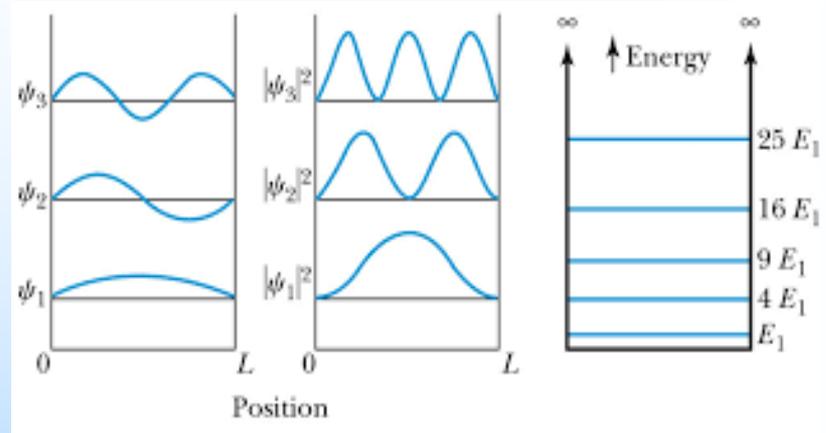


Processos reversíveis e irreversíveis

Em uma “caixa” unidimensional, as energias permitidas são dadas por:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

onde L é a largura da caixa.



Se a compressão ocorre quase-estaticamente, a mudança de L para L' ($L' < L$) não faz com que a partícula mude o seu estado quântico (n não muda) portanto o sistema mantém o mesmo nível de energia. Embora $E'_n > E_n$, como não houve mudança no número quântico, o número de maneiras de arranjar as moléculas na caixa continua sendo a mesma. Logo a entropia permanece constante.

