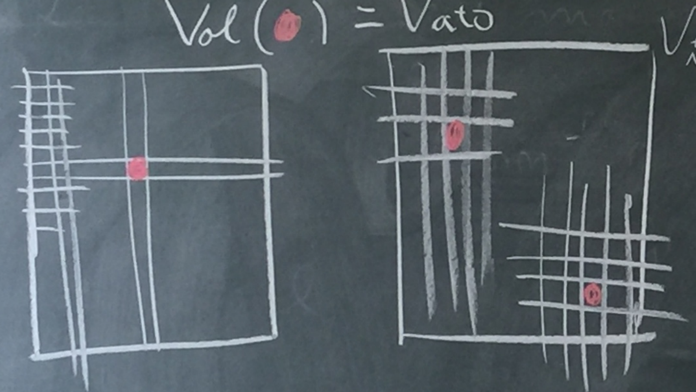
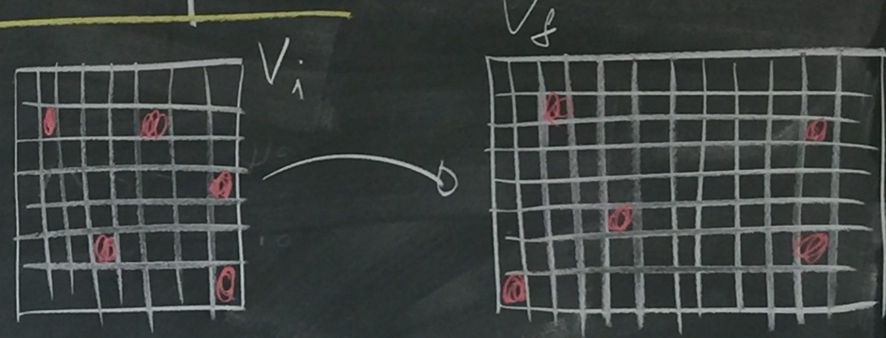
Interpretação estatística da entropia

$Vol(\bullet) = V_{ato}$





$$W_i = \frac{V_i}{V_{ato}}$$

$$P_{i1} = \frac{1}{W_i} = \frac{V_{ato}}{V_i}$$

$$P_{i2} = \frac{1}{W_i^2} = \left(\frac{V_{ato}}{V_i}\right)^2$$

$W_i \to$ Nº de compartimentos =

= Nº de estados

$$P_{iN} = \frac{1}{W_i^N} = \left(\frac{V_{ato}}{V_i}\right)^N$$

$$P_{fN} = \left(\frac{V_{ato}}{V_f}\right)^N$$

Comparação: $\frac{P_{iN}}{P_{fN}}$

$$k' \ln \frac{P_{iN}}{P_{fN}} = k' \ln \frac{W_{fN}}{W_{iN}} = N k' \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = N k \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Postulado de Boltzmann: A entropia de um sistema termodinâmico é $S = k \ln W$ em que W é o número de configurações possíveis do sistema e k é a constante de Boltzmann.

O estado **macroscópico mais provável** ou **estado de equilíbrio** de um sistema termodinâmico é aquele em que a entropia S é máxima.

Exemplo: Gás de van der Walls, n moles, volume V

Nº de estados $\quad w = \left(\frac{V}{(b/N_A)}\right)^{nN_A}$, $\quad S = nR \ln \frac{VN_A}{b}$

Distribuição de Boltzmann de energia:

$$p_i = \frac{1}{W} \qquad \underline{S = k \ln W} = -k \ln p_i = -k \underbrace{W p_i}_{1} \ln p_i = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

Se o estado i é caracterizado pela energia E_i, então pode-se mostrar que

$$p_i = n_0 \, e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad \text{em que} \quad n_0 = \frac{1}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}$$