Interação térmica – evolução

Equilíbrio: A^0 pode estar em qualquer um estado com igual probabilidade

$$P(E) = C \cdot \Omega_0(E) \qquad \left(C = \text{const.} = \frac{1}{\Omega_{TOT}} \; ; \; \Omega_{TOT} = \sum_E \Omega_0(E) \right)$$

$A \rightarrow$ tem energia $E \Rightarrow$ pode estar em algum dos $\Omega(E)$ estados

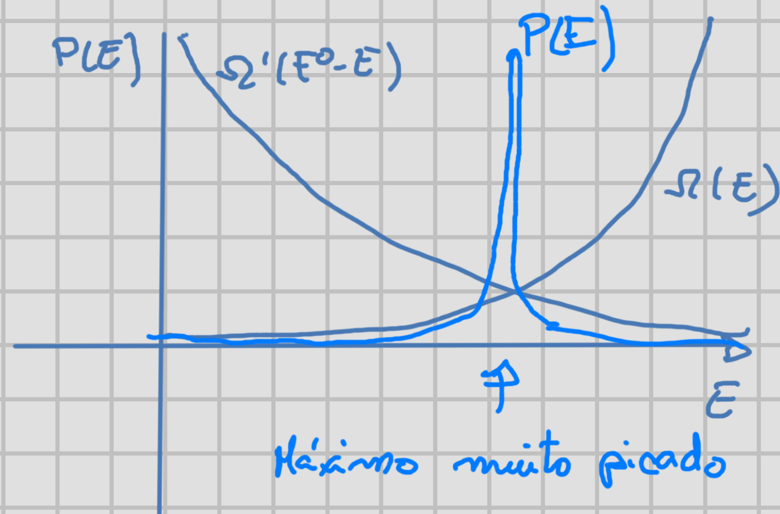
$A' \rightarrow E' = E^0 - E \Rightarrow \Omega'(E')$ estados : $\Omega'(E') = \Omega'(E^0 - E)$

Então: $\quad \Omega^0 = \Omega(E) \cdot \Omega'(E^0 - E)$

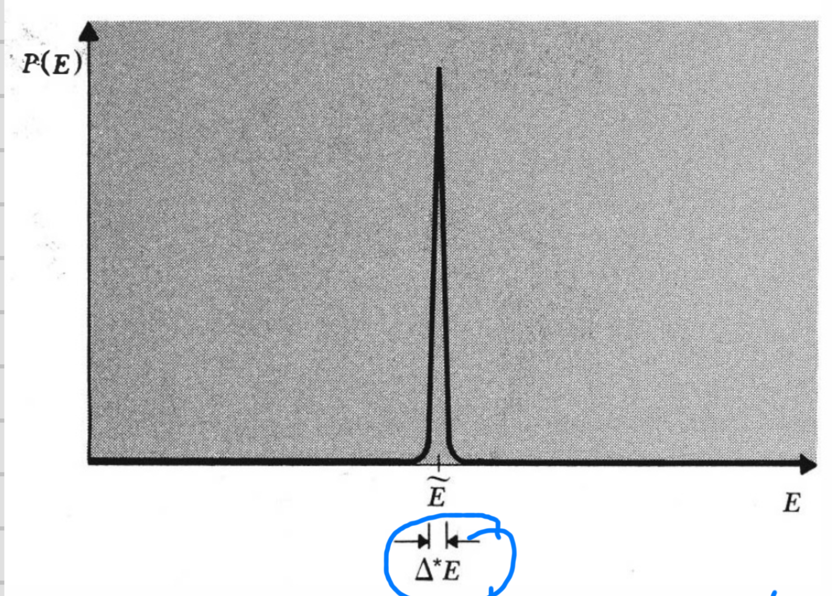
$$P(E) = C \cdot \Omega(E) \cdot \Omega'(E^0 - E)$$

ou decrescem!

Funções que crescem muito rápido com a energia ($\Omega \sim E^f$)



Máximo muito picado



Muito estreita : $\Delta^* E \lll \tilde{E}$

Lembremos: $\Omega \sim E^{f}$, $\Omega' \sim (E^{0} - E)^{f'}$

$\ln P \sim f \ln E + f' \ln(E^{0} - E) + \text{const.}$

↳ Um único máximo → corresponde a um máximo muito pronunciado de P

Localizar o máximo: $\tilde{E}$ → valor de E que maximiza P

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

$$\ln P = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E')$$

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'}(-1) = 0$$

$$\boxed{\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}} \Rightarrow \boxed{\beta(\tilde{E}) = \beta'(\tilde{E}')}$$ no máximo

$\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$ → dimensões de $(\text{energia})^{-1}$

↳ Introduzimos um parâmetro adimensional T

$$\boxed{kT \equiv \frac{1}{\beta}}$$

k = constante com dimensões de energia

↳ Constante de Boltzmann

$\boxed{S \equiv k \ln \Omega}$ → Entropia ⟹ $\boxed{\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}}$

Condição de máximo de probabilidade $P(E)$:

$$\boxed{S + S' = \text{máximo}}$$

↓

O sistema evolui de tal forma que maximiza a entropia. Condição para que isto aconteça: $\boxed{T = T'}$

Nota: $\Omega(E)$ depende de δE mas não a condição de equilíbrio:

$\Omega(E) = \omega(E)\,\delta E$ (série de Taylor)

↳ densidade de estados

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} + \underbrace{\frac{\partial \ln \delta E}{\partial E}}_{\substack{= \\ 0}} = \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E}$$

(δE = const

Aproximação ao equilíbrio

Distribuição de probabilidade muito picada $\Rightarrow$ $\bar{E} \simeq \tilde{E}$

$\bar{E}' \simeq \tilde{E}'$

Considerar um processo de interação térmica entre A e A'

$$\left.\begin{array}{l} \bar{E}_i \longrightarrow \bar{E}_f \simeq \tilde{E} \\ E_i' \longrightarrow \bar{E}_f' \simeq \tilde{E} \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} \beta_f = \beta'_f \\ \hookrightarrow P(\tilde{E}_f) \text{ no máximo} \end{array}$$

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}_f') \geq S(\bar{E}_i) + S'(E_i')$$

Conservação de energia: $\bar{E}_i + \bar{E}_i' = \bar{E}_f + \bar{E}_f'$

$$\left.\begin{array}{l} \Delta S \equiv S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i) \\ \Delta S' = S(\bar{E}_f') - S(E_i') \end{array}\right\} \quad \Delta S + \Delta S' \geq 0$$

Lembremos que: $\left.\begin{array}{l} Q \equiv \bar{E}_f - \bar{E}_i \\ Q' \equiv \bar{E}_f' - E_i' \end{array}\right\} \rightarrow$ Conservação de energia: $Q + Q' = 0$

$Q = -Q' \rightarrow$ um sistema absorve energia e o outro perde energia

absorve $\rightarrow$ sistema <u>frio</u>; perde $\rightarrow$ sistema <u>quente</u>

Então :

a) Se $\beta(\bar{E}_i) = \beta(\bar{E}_i') \Rightarrow \bar{E}_i = \tilde{E} \rightarrow$ já estamos na situação de máxima probabilidade / entropia

↳ Os sistemas permanecem em equilíbrio.

b) Se $\beta(\bar{E}_i) \neq \beta(\bar{E}_i') \Rightarrow \bar{E}_i \neq \tilde{E} \Rightarrow$ situação inicial muito improvável $\rightarrow$ evolução $\rightarrow$ transferencia de energia até alcançar a situação mais provável com $\tilde{E}_f = \tilde{E}$ e $\beta(\bar{E}_f) = \beta(\bar{E}_f')$

Temperatura :

$$\Omega(E) \propto E^f \Rightarrow \ln\Omega \simeq f \ln E + const$$

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \simeq \frac{f}{E} \Rightarrow \boxed{kT \simeq \frac{\bar{E}}{f}}$$

Direção do fluxo de energia:

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega(E')}{\partial E'} \geq 0$$ (condição de máxima probabilidade)

$$\bar{E}_f - \bar{E}_i = -(\bar{E}_f' - \bar{E}_i')$$ (conservação de energia)

↳ Então: $$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \cdot (\bar{E}_f - \bar{E}_i) + \frac{\partial \ln \Omega(E')}{\partial E'} \cdot (\bar{E}_f' - \bar{E}_i') \geq 0$$

↳ $(\beta_i - \beta_i')\, Q \geq 0$

Então:

a) $\beta_i \geq \beta_i'$ (ou $T_i \leq T_i'$) $\Rightarrow Q > 0 \Rightarrow$ o sistema A absorve energia se a sua temperatura é menor

b) $\beta_i' > \beta_i$ (ou $T_i' \leq T_i$) $\Rightarrow Q < 0 \Rightarrow$ A cede calor.