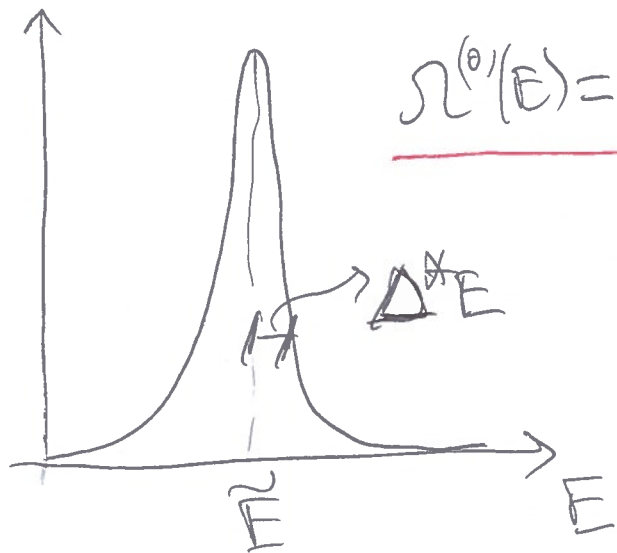


## PICAGEM DA FUNÇÃO $\Omega(E)$

$\Omega^{(0)}(E)$



$$\underline{\Omega^{(0)}(E) = \Omega_1(E) \Omega_2(E^0 - E)}$$

$$\underline{\ln \Omega_1(E) = \ln \Omega_1(\tilde{E}) + \left. \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E} \right|_{\tilde{E}} (E - \tilde{E}) +}$$

$$+ \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega_1}{\partial E^2} \right|_{\tilde{E}} (E - \tilde{E})^2 + \dots$$

Faça-se  $\eta_1 \equiv E - \tilde{E}$  e  $\lambda_1 \equiv -\partial^2 \ln \Omega / \partial E^2$ . Note-se que, se  $\Omega_1(E) \sim E^{\alpha_1}$

se tem 
$$\lambda_1 = -\frac{\partial \beta_1}{\partial E} \sim -\frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{\alpha_1 \beta_1}{E} \right) \sim \frac{\alpha_1 \beta_1}{E^2} \sim \frac{\beta_1}{E} \gg 0$$

Então

$$\underline{\ln \Omega_1(E) \simeq \ln \Omega_1(\tilde{E}) + \beta_1(\tilde{E}) \eta_1 - \frac{1}{2} \lambda_1(\tilde{E}) \eta_1^2 + \dots}$$

Da mesma forma

$$\ln \Omega_2(E^{(0)} - E) \simeq \ln \Omega_2(E^{(0)} - \tilde{E}) + \beta_2(E^{(0)} - \tilde{E}) \eta_2 - \frac{1}{2} \lambda_2(E^{(0)} - \tilde{E}) \eta_2^2 + \dots$$

$$\text{com } \eta_2 \equiv (E^{(0)} - E) - (E^{(0)} - \tilde{E}) = -(E - \tilde{E}) = -\eta_1$$

Assim,

$$\ln \Omega_1(E) + \ln \Omega_2(E^{(0)} - E) \simeq \ln \Omega_1(\tilde{E}) + \ln \Omega_2(E^{(0)} - \tilde{E}) +$$
$$+ [\beta_1(\tilde{E}) - \beta_2(E^{(0)} - \tilde{E})] \eta_1 - \frac{1}{2} [\lambda_1(\tilde{E}) + \lambda_2(E^{(0)} - \tilde{E})] \eta_1^2 + \dots$$

ou, na situação de equilíbrio, em que  $\beta_1(\tilde{E}) = \beta_2(E^{(0)} - \tilde{E})$ ,

$$\ln \Omega^{(0)}(E) \simeq \ln \Omega^{(0)}(\tilde{E}) - \frac{1}{2} \lambda_0(\tilde{E}) \eta_1^2, \quad \lambda_0(\tilde{E}) \equiv \lambda_1(\tilde{E}) + \lambda_2(E^{(0)} - \tilde{E}) \geq 0$$

Além de ser a soma de duas quantidades positivas ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ), outra forma de ver que  $\lambda_0 \geq 0$  é notar que, se  $\lambda_0 < 0$ , não haveria um máximo em  $\Omega^{(0)}$ , o que significa que o sistema isolado não atingiria uma situação final de equilíbrio bem definida, contrariamente ao que é fisicamente esperado. Note-se que o caso  $\lambda_i \equiv -\partial\beta_i/\partial E = 0$  corresponde a situações excepcionais, como misturas com diferentes fases em equilíbrio (l.g., água e gelo), em que a adidas de energia não corresponde a um aumento de temperatura (i.e., diminuição de  $\beta = 1/k_B T$ ) mas à mudança de fase de uma certa quantidade da substância (l.g., à fusão de uma certa quantidade de gelo).

Voltando à expressão para  $\ln \Omega^{(0)}(E)$ , exponenciando tem-se

$$\Omega^{(0)}(E) \approx \Omega^{(0)}(\bar{E}) e^{-\frac{1}{2}\lambda_0(\bar{E})(E-\bar{E})^2}$$

que tem a forma de uma Gaussiana.

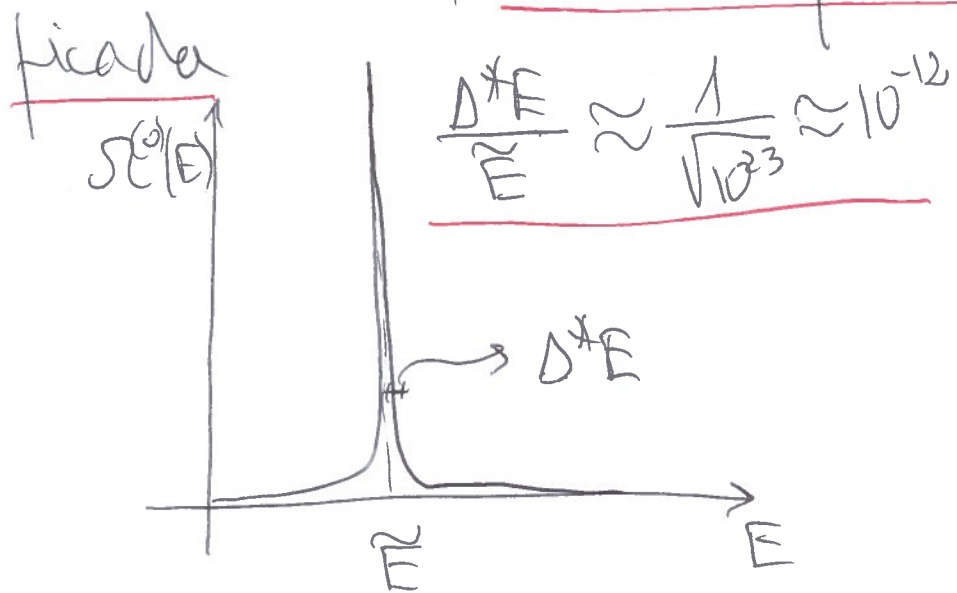


Em particular, tem-se que  $\underline{E \approx \tilde{E}}$ , o que significa que o valor médio (i.e., macroscópico) coincide com o valor mais provável. Além disso, tem-se que, para  $\underline{|E - \tilde{E}| \gg \Delta^* E \equiv \lambda_0^{-1/2}}$ , com  $\underline{\Omega^{(0)}(E) \approx 0}$ , ou seja, o número de estados acessíveis a um sistema isolado em equilíbrio reduz-se praticamente a zero (i.e., torna-se absurdamente ínfimo) fora do intervalo  $\underline{\tilde{E} \pm \Delta^* E}$ .

Orá, ou  $\underline{\lambda_1 \gg \lambda_2}$  (ou, equivalentemente,  $\underline{\lambda_2 \gg \lambda_1}$ ) e  $\underline{\lambda_0 \approx \lambda_1}$  (ou, equivalentemente,  $\underline{\lambda_0 \approx \lambda_2}$ ) ou  $\underline{\lambda_1 \approx \lambda_2}$  e  $\underline{\lambda_0 \approx 2\lambda_1}$ . Se  $\underline{\lambda_0 \approx \lambda_1}$ , então  $\underline{\lambda_0(E) \approx \lambda_1(E) \sim \alpha_1 f_1 / E^2 \sim f_1 / E^2}$  ( $\alpha_1 \approx 1$ ), se  $\underline{\lambda_0 \approx 2\lambda_1}$ , então  $\underline{\lambda_0(E) \sim 2 f_1 / E^2}$ . Em qualquer dos casos,

$$\underline{\Delta^* E \approx \lambda_0^{-1/2} \sim \frac{\tilde{E}}{\sqrt{f_1}}}, \text{ o que significa que } \boxed{\frac{\Delta^* E}{\tilde{E}} \approx \frac{1}{\sqrt{f_1}} \ll 1}$$

Em conclusão,  $\Omega^{(0)}(E)$  é efetivamente uma função extremamente  
ficada



$$\frac{\Delta^*E}{\bar{E}} \approx \frac{1}{\sqrt{10^{23}}} \approx 10^{-12}$$

Qualquer flutuação em torno dos  
valores macroscópicos/médios/  
mais prováveis é perfeitamente  
desprezável.

→ Nota sobre o número total de estados acessíveis

$$\Omega^{(0)}_{\text{total}} = \sum_{E_i} \Omega^{(0)}(E_i) \approx \sum_{E_i - \bar{E} \leq \Delta^*E} \Omega^{(0)}(E_i) \approx \Omega^{(0)}(\bar{E}) \frac{\Delta^*E}{\delta E}$$

Orá,  $\Omega^{(0)}(\bar{E}) \sim \bar{E}^{f_1} (\bar{E}^{f_2} - \bar{E})^{f_2}$ , ou seja,  $\ln \Omega^{(0)}(\bar{E}) \sim f_1, f_2$ ; em-  
quanto que  $\frac{\Delta^*E}{\delta E} \sim f_1^{-1/2} \frac{\bar{E}}{\delta E}$ , ou seja,  $\ln \frac{\Delta^*E}{\delta E} \sim \ln f_1 \ll f_1, f_2$

Tem-se assim

$$\ln \Omega^{(0)}_{total} \simeq \ln \Omega^{(0)}(\bar{E}) + \ln \frac{\Delta^* E}{\delta E} \simeq \ln \Omega^{(0)}(\bar{E})$$

$$\sim f_1 f_2 \quad \sim \ln f_1$$

ou seja, uma vez atingido o equilíbrio

$$\Omega^{(0)}(\bar{E}) \simeq \Omega^{(0)}_{total}$$

O que significa que o número de estados acessíveis ao sistema  
que correspondem ao valor mais provável da energia é praticamente  
igual ao número total de estados acessíveis. Dito de outra forma,  
qualquer outro valor de energia que não  $\bar{E}$  corresponde a um número  
de estados extremamente pequeno de estados. Lembrem-se o resultado  
semelhante obtido para o sistema a dois níveis de energia.



→ Nota

Já se viu que  $\lambda \equiv -\partial\beta/\partial E \geq 0$ , o que implica  $\partial T/\partial E \geq 0$ , ou seja, a temperatura absoluta é, de forma geral, uma função crescente da energia. Suponha-se ainda que inicialmente  $\beta_{1i} \neq \beta_{2i}$  e que os dois sistemas não interagir (trocando energia) até se atingir uma nova situação de equilíbrio em que, obrigatoriamente,  $\beta_{1f} = \beta_{2f}$ .

Se o sistema 1 for o sistema "frio", ou seja, aquele que efetivamente recebe energia (na quantidade de  $\Delta E$  ou  $\Delta E$ , na interação), tem-se  $\beta_{1f} < \beta_{1i}$ ; cedendo o sistema 2, o sistema "quente", a mesma quantidade de energia que o sistema 1 recebe, tem-se  $\beta_{2f} > \beta_{2i}$ . Composto estes resultados resulta:

$$\underline{\beta_{2i} < \beta_{2f} = \beta_{1f} < \beta_{1i}}$$

$$\underline{T_{1i} < T_{1f} = T_{2f} < T_{2i}}$$

ou

Concluindo-se então que o corpo "frio" (aquele que efetivamente recebe energia) é o corpo que se encontra inicialmente à temperatura mais baixa! Mutatis mutandi, o corpo "quente" (aquele que efetivamente cede energia) é o que se encontra à temperatura mais elevada. Dito de outra forma, a energia é transferida espontaneamente dos corpos com maior temperatura (i.e., quentes) para os que têm menor temperatura (i.e., frios).

Note-se ainda que, de forma geral, se tem para a capacidade calorífica de um sistema

$$C \equiv \frac{\partial E}{\partial T} \geq 0$$

Quando  $C > 0$ , diz-se que o sistema é termodinamicamente estável, o que resulta de se ter

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{CT^2}$$



donde, para  $C > 0$ ,  $\partial^2 S / \partial E^2 < 0$  e  $S$  tem efectivamente um máximo!

Tem-se, tambem, a relação entre  $\lambda$  e  $C$ :

$$\lambda \equiv -\frac{\partial \beta}{\partial E} = -\frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{1}{C k_B T^2}$$