

IRREVERSIBILIDADE E EVOLUÇÃO PARA O EQUILÍBRIO

→ Entropia

Considerem-se dois sistemas isolados um do outro, cada um em equilíbrio, com energias E_{10} e E_{20} , e para os quais se tem então $\Omega_1(E_{10})$ e $\Omega_2(E_{20})$. Se pensarmos no conjunto dos dois sistemas como um novo sistema, claramente se tem para o conjunto

$$\Omega^{(0)} = \Omega_1(E_{10}) \Omega_2(E_{20})$$

pois qualquer estado de 1 pode combinar-se com qualquer estado de 2.

Se fusessemos agora os dois sistemas em contacto um com o outro eles vão poder, de forma geral, trocar energia entre eles. Vamos assumir, por enquanto, que tal troca ocorre sem que as energias dos estados de cada sistema individual variem.

Mantendo o conjunto dos dois sistemas isolado, claramente temos para a energia total do conjunto

$$\underline{E^{(0)} = E_{10} + E_{20} = \text{cte.}}$$

Podendo os sistemas trocar energia entre eles, as suas energias vão variar, podendo tomar qualquer um dos valores

$$\underline{0 \leq E_1, E_2 \leq E^{(0)}}$$

e se $E_1 = E$, então necessariamente $E_2 = E^{(0)} - E$.

Numa nova situação final de equilíbrio

$$\underline{\Omega_f^{(0)} = \sum_{E_i} \Omega_1(E_i) \Omega_2(E^{(0)} - E_i)}$$

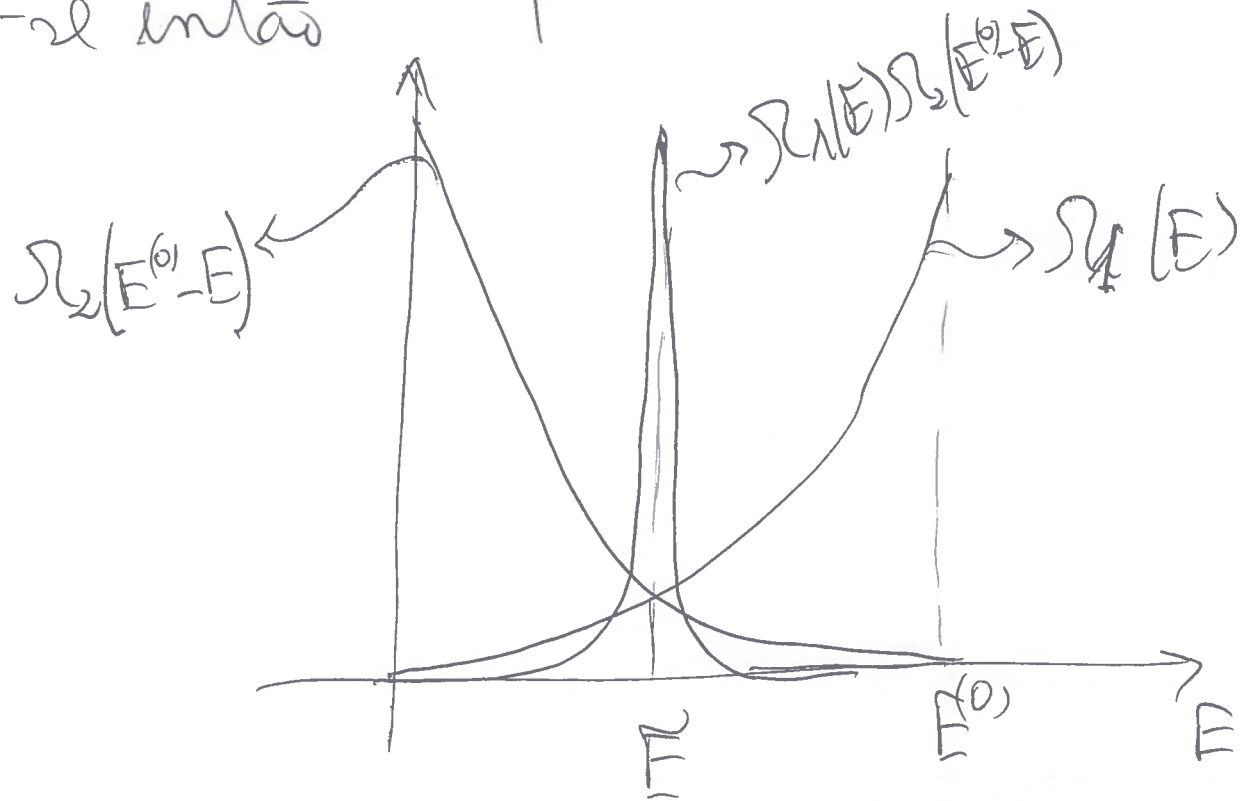
correspondendo à situação inicial

$$\underline{\Omega_i^{(0)} = \Omega_1(E_{10}) \Omega_2(E_{20})}$$

Como o número de estados da situação inicial é claramente um sub-conjunto do número de estados da situação final, vem

$$\Omega_i^{(0)} \gg \Omega_f^{(0)}$$

Além disso, lembremo-nos que os Ω_i 's são funções que crescem rapidamente com a energia ($\Omega_i(E) \sim E^{\alpha} f_i$), tendo-se então



$$\begin{aligned} \Omega_1(0)\Omega_2(E^0) &\approx \\ &\approx \Omega_1(E^0)\Omega_2(0) \approx 0 \end{aligned}$$

Nestas condições

$$\Omega_f^{(0)} = \sum_{E_i} \Omega_1(E_i) \Omega_2(E^{(0)} - E_i) \approx \Omega_1(\tilde{E}) \Omega_2(E^{(0)} - \tilde{E})$$

e, então,

$$\Omega_1(\tilde{E}) \Omega_2(E^{(0)} - \tilde{E}) \gg \Omega_1(E_{10}) \Omega_2(E_{10})$$

Os Ω_i 's são números absurdamente grandes e, por isso, difíceis de manusear. Como tal, torna-se mais cómodo manusear os seus logaritmos, vindo

$$\ln \Omega_f^{(0)} \gg \ln \Omega_i^{(0)}$$

ou

$$\ln \Omega_1(\tilde{E}) + \ln \Omega_2(E^{(0)} - \tilde{E}) \gg \ln \Omega_1(E_{10}) + \ln \Omega_2(E_{10})$$

Podemos, então, definir uma função

$$S \equiv k_B \ln \Omega$$

com k_B uma constante apropriada para dar as dimensões
correctas a S , tal que

$$S^{(1)} + S^{(2)} = S_1(E) + S_2(E^0 - E) \geq S_1(E_{10}) + S_2(E_{20}) = S_i^{(2)}$$

Podemos, então, concluir que, quando dois sistemas interagem
entre si (trocando energia com o outro), evoluindo o conjunto
(isolado!) para uma nova situação de equilíbrio, a
função $S \equiv k_B \ln \Omega$ nunca pode diminuir!!!

Douta forma

$$\Delta S = k_B \Delta \ln \Omega \geq 0$$

para um sistema isolado. Claro está que este é um enunciado da 2ª Lei, que S é a função entropia e que $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann! Note-se que k_B é tal que $S \sim f k_B \sim 1$, o que torna a entropia num número "normal".

→ Temperatura

Falta ainda determinar o valor da energia \bar{E} na situação de equilíbrio. Lembremo-nos que \bar{E} corresponde ao valor da energia do sistema 1 para o qual a função $\Omega_1(E) \Omega_2(E^{(0)} - E)$ é máxima.

Então,

$$\frac{\partial [\Omega_1(E) \Omega_2(E^0 - E)]}{\partial E} \bigg|_{E^0} = 0$$

ou, o que é o mesmo,

$$\frac{\partial \ln [\Omega_1(E) \Omega_2(E^0 - E)]}{\partial E} \bigg|_{E^0} = 0$$

ou seja

$$\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \bigg|_{E^0} - \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \bigg|_{E^0 - E} = 0$$

Definindo

$$\beta_c \equiv \frac{\partial \ln \Omega_c(E_c)}{\partial E_c}, \quad c=1,2$$

a condição para obter a situação de equilíbrio torna-se

$$\beta_1(E_1) = \beta_2(E_2), \quad \tilde{E}_2 \equiv E^{(0)} - E_1$$

β tem, assim, as características de uma temperatura.
Faz-se, então,

$$k_B T \equiv \beta^{-1}$$

e

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

torna-se

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad !!$$

Esta última relação entre a temperatura absoluta T , a entropia S e a energia interna E é bem conhecida da termodinâmica.

Pode-se, então, concluir que os dois sistemas evoluíram para o equilíbrio maximizando a entropia S o que, por seu lado, conduz à condição de que, em equilíbrio, as quantidades definidas como temperatura T são iguais em ambos os sistemas.

→ Nota

$$\text{com } \Omega_1 \approx E_1^{\alpha_1} f_1 \text{ e } \Omega_2 \approx E_2^{\alpha_2} f_2 \quad (\alpha_1 \approx \alpha_2 \approx 1), \quad \beta_1 = \beta_2$$

implica $\frac{\alpha_1 f_1}{E_1} \approx \frac{\alpha_2 f_2}{E_2}$ ou $\frac{E_1}{f_1} \approx \frac{E_2}{f_2}$

O que significa que, em equilíbrio, a energia por grau de liberdade (na realidade, a temperatura!) é basicamente igual para os dois sistemas (a menos de factores α_1 e α_2).

→ Nota

Quando os dois sistemas interagem trocando energia:

$$dS^{(0)} = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2$$

como $E^{(0)} = E_1 + E_2 \Rightarrow dE_2 = -dE_1$, e como

$$dS^{(0)} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 \geq 0$$

definindo corpo "frio" como aquele que recebe energia e corpo "quente" como aquele que cede energia, tem-se que

$$\underline{dE_1 > 0} \text{ (1 é o corpo "frio")} \Rightarrow \underline{T_1 < T_2}$$

$$\underline{dE_1 < 0} \text{ (1 é o corpo "quente")} \Rightarrow \underline{T_1 > T_2}$$

ou seja, a energia é transferida do corpo "quente", aquele
que tem maior temperatura, para o corpo "frio", aquele
que tem menor temperatura.

Ainda bem que assim é, senão teríamos o mundo ao contrário.