

## 6 Ensemble Microcanônico

*Essas notas estão baseadas no capítulo 4 do Salinas (ref. 1), capítulo 3 e 4 do Gould&Tobochnik (ref. 2), capítulos 5 e 6 do Greiner (ref. 3). Ela utilizará também material das refs. 4 e 5, além de outras que serão citadas ao longo das notas. Em relação ao Reif, material equivalente encontra-se no capítulo (ref. 6). O capítulo 5 da referência 5 trás uma discussão interessante sobre entropia (similar a que já discutimos aqui, em capítulos anteriores, mas mais aprofundada). Nesse capítulo faremos também ampla utilização dos conhecimentos de termodinâmica os quais serão revisados na medida que se julgar necessário.*

Vamos considerar aqui, finalmente, uma classe de sistemas físicos com características específicas e vamos formalizar uma física estatística para essa classe. Como já vimos introduzindo aos poucos, vamos considerar um sistema isolado, rígido, sem interação de nenhum tipo com nenhum banho (sistema) externo, não trocando energia nem partículas, e mantendo seu volume constante. Esse sistema será denominado *ensemble microcanônico*. Seguindo nosso protocolo, temos para o ensemble microcanônico:

1. Definir as grandezas físicas macroscópicas (grandezas termodinâmicas) que caracterizam o sistema físico. O ensemble microcanônico caracteriza-se por ser um sistema físico isolado, a *energia*  $E$  de todo o sistema permanece constante (conserva-se). Como não há troca de partículas com o meio externo, o número de partículas  $N$  também permanece constante. Finalmente, sendo um sistema rígido, o *volume* permanece o mesmo. Portanto, as grandezas que caracterizam o ensemble microcanônico são  $(E, N, V)$ .
2. Especificar os estados microscópicos (ensemble estatístico) do sistema físico. Para isso, precisamos especificar o sistema e foi o que fizemos, para diversos exemplos, no capítulo anterior.
3. Estabelecer um postulado estatístico básico que permita utilizar a teoria das probabilidades. Já discutimos amplamente, para o ensemble microcanônico, postulamos que *todos os estados microscópicos são igualmente prováveis*. Já discutimos amplamente

essa situação e está baseada na escolha com menor viés ou maior grau de incerteza (falta de informação sobre o sistema). Não havendo nenhuma interação externa, não há por que darmos preferência para um microestado em relação a outro.

4. Estabelecer a *conexão com a termodinâmica*. Para o ensemble microcanônico, a conexão termodinâmica é estabelecida pela expressão para a entropia, a qual é *postulada* pela expressão

$$S = k_B \ln \Omega \tag{1}$$

onde  $\Omega$  é o número de microestados do sistema físico considerado. Portanto, a entropia está relacionada com o número de possibilidades que o sistema físico pode escolher. Essa interpretação pode ser estendida para a relação entre a entropia e a falta/perda de informação sobre o sistema.

Os três primeiros itens do protocolo já foram amplamente discutidos. Vamos nos concentrar aqui na conexão termodinâmica e desenvolver a física estatística do ensemble microcanônico e as relações termodinâmicas para os casos discutidos no capítulo anterior. Nosso objetivo é relacionar as grandezas macroscópicas de estado com os microestados do sistema físico. A escolha da eq. 1 para a entropia estatística baseia-se nos resultados que serão obtidos e sua comparação com os resultados experimentais.

## 6.1 Interação térmica entre dois sistemas “macroscópicos”: simulação e proposta para a entropia/temperatura

Vamos inicialmente considerar um sistema simples que nos permita aprender um pouco sobre o comportamento estatístico e sua relação com os estados macroscópicos. Para isso, consideremos um sólido de Einstein, com um conjunto  $N$  de osciladores e energia total  $E$ . Como vimos, o número de microestados possíveis é,

$$\Omega(E, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} = \frac{(E + N - 1)!}{E!(N - 1)!} \quad (2)$$

onde  $M$  é o número de quanta de energia,  $E(n_1, \dots, n_N) = M\hbar\omega + \frac{N}{2}\hbar\omega$ , e que pode também ser escrito sob a forma

$$\Omega(E, N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N - 1)!} \quad (3)$$

Consideremos inicialmente um sólido de Einstein com  $N = 3$  partículas (vamos distingui-las por cores, vermelha, branca e azul), em uma caixa isolada com energia  $E = 3$ . Esse caso simples pode ser descrito explicitamente e possui dez microestados diferentes possíveis com essa energia e número de partículas, explicitados na Tabela .

| microstate | red | white | blue |
|------------|-----|-------|------|
| 1          | 1   | 1     | 1    |
| 2          | 2   | 0     | 1    |
| 3          | 2   | 1     | 0    |
| 4          | 1   | 0     | 2    |
| 5          | 1   | 2     | 0    |
| 6          | 0   | 1     | 2    |
| 7          | 0   | 2     | 1    |
| 8          | 3   | 0     | 0    |
| 9          | 0   | 3     | 0    |
| 10         | 0   | 0     | 3    |

Tabela 1: Os dez microestados possíveis para o sólido de Einstein com  $N = 3$  partículas distinguíveis e energia total  $E = 3$ . (ref. 2)

É fácil verificar que a expressão 2 nos dá o número correto de microestados:

$$\Omega(3, 3) = \frac{(3 + 3 - 1)!}{3!(3 - 1)!} = \frac{5!}{3!2!} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = 10 \quad (4)$$

Para um sistema com  $N = 4$  e  $E = 6$  teríamos, por exemplo, 84 microestados (se não é difícil enumerá-los é, pelo menos, “trabalhoso”). Como no exemplo anterior, temos agora o

sistema inteiramente caracterizado. Nosso interesse, no entanto, é examinarmos uma situação mais complexa.

Consideremos agora um sólido de Einstein com  $N = 4$  mas dividido em dois subsistemas (sistema composto). O sistema total é isolado, rígido e impermeável, ou seja, tem sua energia, volume e número de partículas fixo. Inicialmente, a partição dos dois subsistemas tem as mesmas características, impossibilitando qualquer troca de energia ou partículas entre os subsistemas e mantendo os seus volumes constantes, conforme representado na figura 1. Vamos distinguir as partículas pelas iniciais em inglês (segundo a referência 2): green (G), red (R), black (B), white (W). Inicialmente, consideramos o subsistema  $A$  com energia  $E_A = 5$  e o subsistema  $B$  com energia  $E_B = 1$ . A energia total do sistema é,

$$E_T = E_A + E_B = 5 + 1 = 6 \quad (5)$$

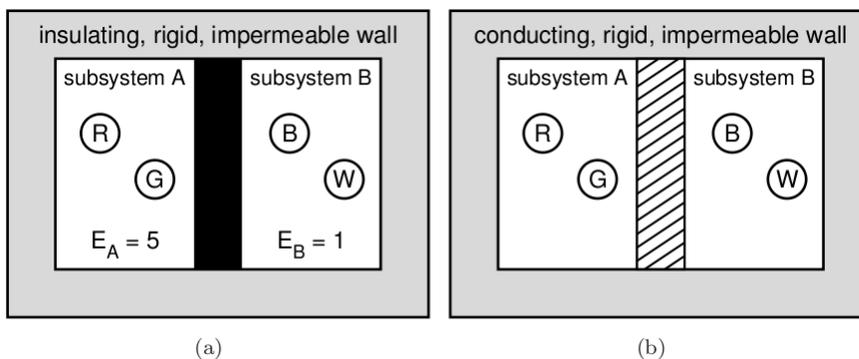


Figura 1: Sistema isolado composto por dois subsistemas, cada um com duas partículas distinguíveis. Em (a) a parede separando os dois subsistemas é isolante, rígida e impermeável. Em (b) a parede permite a troca de energia mas permanece rígida e impermeável (não permite a troca de partículas) A energia total do sistema composto é fixa,  $E = 6$ . (extraído da ref. 2)

| $E_A$ | accessible microstates of $A$ |     | $E_B$ | accessible microstates of subsystem $B$ |      |
|-------|-------------------------------|-----|-------|---|------|
| 5     | 5,0                           | 0,5 | 1     | 1,0                                     | 0, 1 |
|       | 4,1                           | 1,4 |       |   |      |
|       | 3,2                           | 2,3 |       |   |      |

Tabela 2: Os doze microestados possíveis para um sistema composto isolado formado por dois subsistemas  $A$  e  $B$  com  $N_A = 2$ ,  $E_A = 5$ ,  $N_B = 2$ ,  $E_B = 1$ . Os doze microestados possíveis são formados por todas as combinações de microestados  $A$  e  $B$ . (ref. 2)

Os microestados possíveis para esse sistema isolado estão descritos na Tabela 2. O número total de microestados é fácil de determinar utilizando a equação 2,

$$\Omega_T = \Omega_A \times \Omega_B = \frac{(5 + 2 - 1)!}{5!1!} \times \frac{(1 + 2 - 1)!}{1!1!} = 6 \times 2 = 12 \quad (6)$$

Reforçamos aqui que estamos tratando de um único sistema com energia total e número de partículas fixos. A divisória que mantém completamente isolados os dois subsistemas é uma restrição interna do sistema. Vamos agora substituí-la por uma divisória que mantém as mesmas características da anterior (impermeável e rígida) mas permite a troca de energia. Nesse caso, a energia dos subsistemas pode variar mas a energia total  $E_T = 6$  permanece constante. A Tabela 3 mostra todos os estados possíveis para as energias  $E_A$  e  $E_B$ . O número de microestados possíveis quando os subsistemas tem essas energias é

$$\Omega_t(E_A, E_B) = \Omega_A(E_A)\Omega_B(E_B) \quad (7)$$

O número total de microestados possíveis obtém-se somando sobre  $\Omega_A(E_A)\Omega_B(E_B)$  para todos os valores possíveis das energias  $E_A$  e  $E_B$ , respeitando a restrição da energia total  $E = E_A + E_B = 6$  constante:

$$\Omega_T = \sum_{E_A} \Omega_A(E_A)\Omega_B(E_T - E_A) \quad (8)$$

Para o nosso exemplo,

$$\Omega_T = (7 \times 1) + (6 \times 2) + (5 \times 3) + (4 \times 4) + (3 \times 5) + (2 \times 6) + (1 \times 7) = 84 \quad (9)$$

Como o sistema é isolado, assumimos, como temos feito até agora, que todos os estados são igualmente prováveis. Podemos calcular, por exemplo, a probabilidade,  $P_A(E_A)$ , que o subsistema  $A$  tenha energia  $E_A$ ,

$$P_A(E_A) = \frac{\Omega_A(E_A)\Omega_B(E_T - E_A)}{\Omega_T} \quad (10)$$

A Tabela 4 mostra os vários valores de  $P_A(E_A)$ . Podemos calcular o valor médio da energia do subsistema  $A$ ,

$$\overline{E_A} = \left(0 \times \frac{7}{84}\right) + \left(1 \times \frac{12}{84}\right) + \left(2 \times \frac{15}{84}\right) + \left(3 \times \frac{16}{84}\right) + \left(4 \times \frac{15}{84}\right) + \left(5 \times \frac{12}{84}\right) + \left(6 \times \frac{7}{84}\right) = 3 \quad (11)$$

| $E_A$ | microstates                          | $\Omega_A(E_A)$ | $E_B$ | microstates                          | $\Omega_B(E_B)$ | $\Omega_A\Omega_B$ | $P_A(E_A)$ |
|-------|--------------------------------------|-----------------|-------|--------------------------------------|-----------------|--------------------|------------|
| 6     | 6,0 0,6<br>5,1 1,5<br>4,2 2,4<br>3,3 | 7               | 0     | 0,0                                  | 1               | 7                  | 7/84       |
| 5     | 5,0 0,5<br>4,1 1,4<br>3,2 2,3        | 6               | 1     | 1,0 0,1                              | 2               | 12                 | 12/84      |
| 4     | 4,0 0,4<br>3,1 1,3<br>2,2            | 5               | 2     | 2,0 0,2<br>1,1                       | 3               | 15                 | 15/84      |
| 3     | 3,0 0,3<br>2,1 1,2                   | 4               | 3     | 3,0 0,3<br>2,1 1,2                   | 4               | 16                 | 16/84      |
| 2     | 2,0 0,2<br>1,1                       | 3               | 4     | 4,0 0,4<br>3,1 1,3<br>2,2            | 5               | 15                 | 15/84      |
| 1     | 1,0 0,1                              | 2               | 5     | 5,0 0,5<br>4,1 1,4<br>3,2 2,3        | 6               | 12                 | 12/84      |
| 0     | 0,0                                  | 1               | 6     | 6,0 0,6<br>5,1 1,5<br>4,2 2,4<br>3,3 | 7               | 7                  | 7/84       |

Tabela 3: Os 84 microestados possíveis do sistema composto isolado com subsistemas  $A$  e  $B$  permitindo trocar energia mas mantendo o número de partículas fixo em cada subsistema.  $E_T = E_A + E_B = 6$ ,  $N_A = 2$ ,  $N_B = 2$ . Também estão representados o número de microestados acessíveis para cada subsistema e a probabilidade  $P_A(E_A)$  do subsistema  $A$  ter energia  $E_A$ . (ref. 2)

| $E_A$ | $\Omega_A(E_A)$ | $\Omega_B(6 - E_A)$ | $\Omega_A\Omega_B$ | $P_A(E_A)$ |
|-------|-----------------|---------------------|--------------------|------------|
| 6     | 7               | 1                   | 7                  | 7/84       |
| 5     | 6               | 2                   | 12                 | 12/84      |
| 4     | 5               | 3                   | 15                 | 15/84      |
| 3     | 4               | 4                   | 16                 | 16/84      |
| 2     | 3               | 5                   | 15                 | 15/84      |
| 1     | 2               | 6                   | 12                 | 12/84      |
| 0     | 1               | 7                   | 7                  | 7/84       |

Tabela 4: Probabilidade  $P_A(E_A)$  do subsistema  $A$  ter energia  $E_A$  tendo  $N_A = N_B = 2$  e  $E_T = E_A + E_B = 6$ . (ref. 2)

O que podemos concluir desse exemplo simples? Em primeiro lugar, o número de microestados possíveis aumentou de 12 para 84. Isso era esperado, uma vez que uma restrição interna foi removida. O que acontece com a energia dos subsistemas? Inicialmente, o subsistema

$A$  tem energia  $E_A = 6$ . Uma vez removida a restrição de troca de energia, a probabilidade que o sistema  $A$  tenha essa mesma energia é  $65/84$ . Por outro lado, a probabilidade que ele tenha energia menor é  $12/84$ . Finalmente, a probabilidade que o sistema  $A$  fique em uma configuração com maior energia é  $7/84$ . Podemos esperar, portanto, que na maior parte dos casos, o sistema  $A$  perderá energia e o sistema  $B$  ganhará energia. Ou seja, o sistema  $A$  estava inicialmente mais quente enquanto que o sistema  $B$  estava mais frio. O que acontece com essa tendência quando o número de partículas aumenta? Podemos testar isso com o programa *EinsteinSolids* (ref. 2) aumentando o número de partículas. Para que isso tenha consistência, é importante que a energia também aumente, de forma que  $E_A/N_A$  e  $E_B/N_B$  iniciais permaneçam constantes. (Por quê?) A Tabela 5 mostra alguns resultados obtidos.

| $N_A = N_B$ | $P(A \rightarrow B)$ |
|-------------|----------------------|
| 2           | 0,7738               |
| 4           | 0,9053               |
| 8           | 0,9797               |
| 16          | 0,9988               |
| 32          | 1,0000               |

Tabela 5: Probabilidade  $P(A \rightarrow B)$  que calor (energia) seja transferida do subsistema  $A$  para o subsistema  $B$  após levantar a restrição de troca de energia na divisória. O estado inicial é  $E_A = 5$ ,  $E_B = 1$  para  $N_A = N_B = 2$ , com os valores aumentando proporcionalmente com  $N_A = N_B$ , mantendo  $E_A/N_A$  e  $E_B/N_B$  constantes. Calculado utilizando o programa *EinsteinSolids* da ref. 2.

Antes de prosseguirmos, é importante observar, como esperado, que o número de microestados cresce rapidamente. Vamos descrevê-los por meio do seu logaritmo,  $S$ :

$$S = k \ln \Omega \tag{12}$$

onde  $k$  é apenas uma constante. Já discutimos essa expressão antes e, mais tarde, faremos a identificação da grandeza  $S$  com a entropia do sistema e  $k$  com a constante de Boltzmann,  $k_B$ . Por ora, vamos apenas verificar essa grandeza no nosso exemplo. Observando esse valor no nosso exemplo anterior, vemos que o estado mais provável é aquele para o qual  $S$  tem seu valor máximo e também que a entropia do sistema tem maior probabilidade de aumentar

quando a restrição interna é removida. Além disso, a equação 12 satisfaz o requerimento da entropia termodinâmica, ou seja,

$$\begin{aligned} S(A + B) &= k \ln \Omega = k \ln \Omega_A \Omega_B \\ &= k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S(A) + S(B) \end{aligned} \quad (13)$$

Se, novamente, verificarmos o resultado da Tabela 4 sob a perspectiva de  $S$  atuando como uma “entropia”, vemos que a tendência de aumentar a entropia é correta.

Qual a grandeza que podemos associar com a temperatura? Tentativamente, podemos escrever, “inspirado” na termodinâmica,

$$\frac{1}{T(E)} \approx \frac{[S(E + \Delta E) - S(E - \Delta E)]}{2\Delta E} \quad (14)$$

Podemos testar essa identificação com os resultados das simulações. A Tabela 6 mostra os resultados para o caso de um sistema isolado com dois subsistemas com  $N_A = 3$ ,  $N_B = 4$ , e energia total  $E_T = 10$ , para diferentes valores da energia do subsistema  $E_A$ . A Tabela mostra o número de microestados e a “temperatura”, tal como definida na eq. 14. Os resultados mostram que, para a energia mais provável,  $\tilde{E}_A = 4$  (e, correspondentemente,  $\tilde{E}_B = 6$ ), temos  $T_A = 2,70$  e  $T_B = 2,60$ . Embora essas temperaturas não sejam idênticas (e nem poderíamos esperar que fossem, uma vez que o sistema é discreto e não contínuo), esse é o resultado que produz temperaturas mais próximas nos dois subsistemas. Vamos considerar agora um estado inicial fora do equilíbrio, por exemplo,  $E_A = 2$ . Nesse caso, a variação da entropia com a energia,  $T_A^{-1}$  pelas nossas definições, mostram que pra o sistema  $A$  temos  $T_A^{-1} = 0,60$  e para o sistema  $B$  temos  $T_B^{-1} = 0,30$ . Portanto, a maior transferência de energia ocorre de  $A$  para  $B$ , e a entropia total aumenta, como seria esperado. Na verdade, para esse caso, temos inicialmente  $S_A(E_A = 2) = 1,79$  e  $S_B(E_B = 8) = 5,11$  e  $S_T(E_A = 2) = 6,90$ . Quando (e se) o sistema atinge o estado mais provável, temos  $S_T(E_A = 4) = 7,14$ , ou seja,

um aumento de entropia. (Verifique que essa é a configuração de maior entropia). Esses resultados indicam que nossa relação 12 tem um comportamento “adequado” para a entropia e a eq. 14 para a temperatura. Voltaremos a essas relações mais formalmente quando discutirmos o *ensemble microcanônico*.

| $E_A$ | $\Omega_A(E_A)$ | $\ln \Omega_A(E_A)$ | $T_A^{-1}$ | $T_A$       | $E_B$ | $\Omega_B(E_B)$ | $\ln \Omega_B(E_B)$ | $T_B^{-1}$ | $T_B$       | $\Omega_A \Omega_B$ |
|-------|-----------------|---------------------|------------|-------------|-------|-----------------|---------------------|------------|-------------|---------------------|
| 10    | 66              | 4.19                | na         | na          | 0     | 1               | 0                   | na         | na          | 66                  |
| 9     | 55              | 4.01                | 0.19       | 5.22        | 1     | 4               | 1.39                | 1.15       | 0.87        | 220                 |
| 8     | 45              | 3.81                | 0.21       | 4.72        | 2     | 10              | 2.30                | 0.80       | 1.24        | 450                 |
| 7     | 36              | 3.58                | 0.24       | 4.20        | 3     | 20              | 3.00                | 0.63       | 1.60        | 720                 |
| 6     | 28              | 3.33                | 0.27       | 3.71        | 4     | 35              | 3.56                | 0.51       | 1.94        | 980                 |
| 5     | 21              | 3.05                | 0.31       | 3.20        | 5     | 56              | 4.03                | 0.44       | 2.28        | 1176                |
| 4     | 15              | 2.71                | 0.37       | <b>2.70</b> | 6     | 84              | 4.43                | 0.38       | <b>2.60</b> | 1260                |
| 3     | 10              | 2.30                | 0.46       | 2.18        | 7     | 120             | 4.79                | 0.34       | 2.96        | 1200                |
| 2     | 6               | 1.79                | 0.60       | 1.66        | 8     | 165             | 5.11                | 0.30       | 3.30        | 990                 |
| 1     | 3               | 1.10                | 0.90       | 1.11        | 9     | 220             | 5.39                | 0.28       | 3.64        | 660                 |
| 0     | 1               | 0                   | na         | na          | 10    | 286             | 5.66                | na         | na          | 286                 |

Tabela 6: Número de microestados de dois subsistemas  $A$  e  $B$  com  $E_T = 10$ ,  $N_A = 3$  e  $N_B = 4$  para os diferentes valores da energia  $E_A$ . A temperatura tal como definida na eq. 14 também é apresentada. (ref. 2)

Vamos examinar agora um caso particular. Consideremos um sistema composto por seis partículas (osciladores de Einstein) e energia total  $E_T = 12$ . Nesse caso, porém, vamos considerar o subsistema  $A$  como tendo apenas uma partícula e o subsistema  $B$  tendo cinco partículas. Vamos examinar a energia média do subsistema  $A$  e a probabilidade  $P_n$  que ele encontre-se no microestado  $n$  com energia  $\epsilon_n$ . Utilizamos  $\epsilon$  em vez de  $E$  para lembrar que esse subsistema, sendo composto por apenas uma partícula, é na verdade uma medida de um microestado e não de uma média de um subsistema macroscópico. O símbolo  $n$  refere-se ao número quântico da partícula (oscilador) e sua energia. Temos apenas um microestado possível para o subsistema  $A$  estar com energia  $n$  uma vez que temos apenas uma partícula. Ou seja, existe uma correspondência biunívoca entre o microestado do sistema e a energia do sistema. A Tabela 7 apresenta o número de microestados possíveis e a figura 2 apresenta a probabilidade  $P_n$  em função da energia  $\epsilon_n$ . Vemos que  $P_n$  decresce monotonicamente com a energia e, com alguma boa vontade, poderíamos estimar que a relação é do tipo,

$$P_n \propto e^{-\beta \epsilon_n} \quad (15)$$

onde  $\beta$  é uma constante. Se fizermos essa análise em função do número de partículas (mantendo apenas uma no subsistema  $A$ ), observaremos que os resultados são plenamente identificados com a dependência exponencial. Para valores finitos de  $N$ , ocorrem desvios uma vez que o subsistema  $A$  possui uma parcela da energia total que não é desprezível. Ou seja, se pudéssemos considerar um sistema trocando energia com um “banho” que mantém sua energia total, a probabilidade do subsistema estar no estado  $n$  tem uma dependência exponencial. Voltaremos a esse caso mais tarde. Podemos adiantar que o parâmetro  $\beta$  será identificado com o inverso da temperatura e a forma exponencial de  $P_n$  é a distribuição de Boltzmann. Esse resultado será um dos fundamentos para estudarmos sistemas fechados (isto é, permitem troca de energia mas não de matéria), ou o *ensemble canônico*. Antes, vamos enfatizar que a probabilidade  $P_n$  não é a mesma que  $P(E)$ . A identificação na eq. 15 ocorre apenas porque o subsistema  $A$  tem apenas uma partícula. Caso o subsistema  $A$  tivesse mais partículas, então temos que calcular o número de microestados possíveis para a energia  $E$  e a probabilidade  $P(E)$  aproxima-se de uma gaussiana no limite de um grande número de osciladores.

| microstate $n$ | $\epsilon_n$ | $E_{\text{tot}} - \epsilon_n$ | $\Omega_B$           | $P_n(\epsilon_n)$ |
|----------------|--------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|
| 12             | 12           | 0                             | $4!/(0!4!) = 1$      | 0.00016           |
| 11             | 11           | 1                             | $5!/(1!4!) = 5$      | 0.00081           |
| 10             | 10           | 2                             | $6!/(2!4!) = 15$     | 0.00242           |
| 9              | 9            | 3                             | $7!/(3!4!) = 35$     | 0.00566           |
| 8              | 8            | 4                             | $8!/(4!4!) = 70$     | 0.01131           |
| 7              | 7            | 5                             | $9!/(5!4!) = 126$    | 0.02036           |
| 6              | 6            | 6                             | $10!/(6!4!) = 210$   | 0.03394           |
| 5              | 5            | 7                             | $11!/(7!4!) = 330$   | 0.05333           |
| 4              | 4            | 8                             | $12!/(8!4!) = 495$   | 0.07999           |
| 3              | 3            | 9                             | $13!/(9!4!) = 715$   | 0.11555           |
| 2              | 2            | 10                            | $14!/(10!4!) = 1001$ | 0.16176           |
| 1              | 1            | 11                            | $15!/(11!4!) = 1365$ | 0.22059           |
| 0              | 0            | 12                            | $16!/(12!4!) = 1820$ | 0.29412           |

Tabela 7: Número de microestados acessíveis ao subsistema  $A$  consistindo de apenas uma partícula, podendo trocar energia com o subsistema  $B$ , consistindo de cinco partículas. A energia total do sistema é  $E_T = 12$ . O número total de microestados é 6188 e  $P_n = (1 \times \Omega_B)/6188$ . (ref. 2)

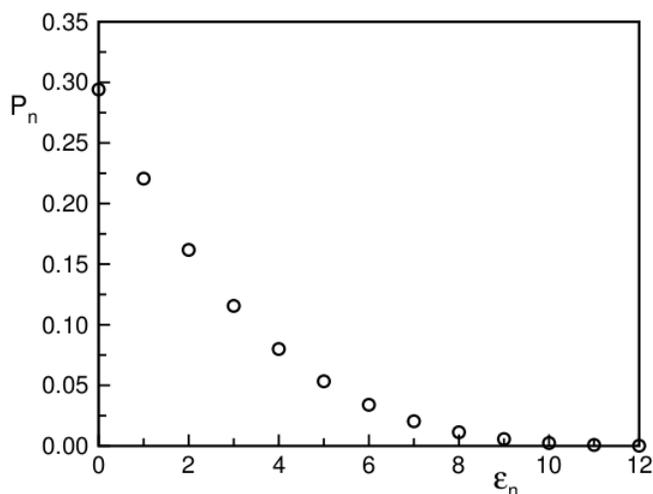


Figura 2: Probabilidade  $P_n$  para que o subsistema  $A$  esteja no microestado  $n$  com energia  $\epsilon_n$ . O subsistema  $A$  interage com o subsistema  $B$  que tem cinco partículas, podendo trocar energia. A energia total do sistema é  $E_T = 12$ . Os valores da figura estão na Tabela 7. (ref. 2)

Os resultados que obtivemos até agora mostra que o postuldo estatístico de igual probabilidade para os microestados com mesma energia e a conexão termodinâmica é um bom caminho para a descrição microscópica do estado macroscópico. As simulações mostram inclusive que uma grandeza próxima do que é a temperatura, calculada a partir de uma entropia

estatística, comporta-se como a temperatura termodinâmica. Precisamos agora estender essa análise para um sistema macroscópico, onde  $N \rightarrow \infty$ .

## 6.2 Interação térmica entre dois sistemas macroscópicos: definição estatística de entropia

Consideremos agora um sistema isolado macroscópico separado em dois subsistemas, 1, 2 por uma parede impermeável, isolante e rígida (fig. 4). As grandezas macroscópicas extensivas que caracterizam o sistema são  $E_i, V_i$  e  $N_i$ , com  $i = 1, 2$ . Esse sistema assemelha-se com os exemplos discretos e “pequenos” que consideramos anteriormente. Temos,

$$\begin{aligned}
 E &= E_1 + E_2 = \text{constante}, & dE_1 &= -dE_2 \\
 V &= V_1 + V_2 = \text{constante}, & dV_1 &= -dV_2 \\
 N &= N_1 + N_2 = \text{constante}, & dN_1 &= -dN_2
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

onde as equações da segunda coluna referem-se a situações onde a parede que separa os subsistemas deixe de ser isolante, rígida ou impermeável, respectivamente (de cima para baixo) mas mantendo o sistema como um todo isolado.

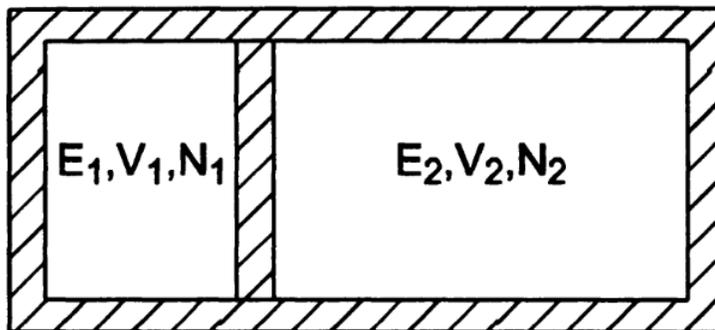


Figura 3: Sistema isolado com dois subsistemas 1, 2 separados por uma divisória, inicialmente adiabática, rígida e impermeável. (Figura extraída da ref. 1)

Seguindo o exemplo simples que discutimos antes, o número de microestados disponível no sistema como um todo é, para uma situação onde a divisória é rígida, impermeável e isolante,

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (17)$$

Consideremos agora que trocamos a divisória por uma divisória que permita (apenas) troca de energia. Nesse caso,  $(V_1, N_1, V_2, N_2)$  permanecem constantes. O número total de microestados é,

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E - E_1, V_2, N_2) \quad (18)$$

e a probabilidade do subsistema 1 encontrar-se com a energia  $E_1$  é,

$$P_1(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1, V_1, N_1)}{\Omega(E, V, N)} \quad (19)$$

No entanto, como já discutimos, no limite  $N \rightarrow \infty$  o sistema atinge o equilíbrio na configuração macroscópica que corresponde a maior probabilidade ou seja o maior número de microestados que representam o mesmo estado macroscópico, ou seja,  $\Omega = \Omega_{max} \implies d\Omega = 0$ . Podemos escrever esse estado na forma,

$$\Omega(E, V, N) \approx \Omega_1(\tilde{E}_1, V_1, N_1)\Omega_2(E - \tilde{E}_1, V_2, N_2) \quad (20)$$

O estado mais provável é o que possui o maior número de microestados, ou seja,  $\Omega = \Omega_{max} \implies d\Omega = 0$ . Podemos escrever então,

$$d\Omega = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2 \quad (21)$$

e, dividindo pela eq. 20,

$$d \ln \Omega = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2 \quad (22)$$

e, nas condições de equilíbrio,

$$d \ln \Omega = 0 \implies \ln \Omega = \ln \Omega_{max} \quad (23)$$

Vamos analisar o mesmo sistema sob o ponto de vista termodinâmico. Para isso, identificamos a energia total  $E$  com a energia interna  $U$  para o sistema isolado. A entropia se escreve,

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad (24)$$

e o diferencial é,

$$dS = dS_1 + dS_2 \quad (25)$$

No estado de equilíbrio, a entropia deve ser máxima,

$$dS = 0 \implies S = S_{max} \quad (26)$$

Comparando as equações 23 e 26, vemos que  $\ln \Omega$  e  $S$  têm um comportamento análogo e deve haver uma proporcionalidade entre elas:

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (27)$$

Veremos a seguir que a constante de proporcionalidade é a constante de Boltzmann. Esse resultado vem de encontro ao comportamento da grandeza que denominamos também por entropia nos sistemas com  $N$  finito (quer dizer, pequeno) que analisamos nas simulações. Na verdade, a entropia é definida a menos de uma constante,

$$S = k \ln \Omega(E, V, N) + \text{const.} \quad (28)$$

Temos finalmente a conexão entre a descrição microscópica e a termodinâmica. Podemos agora calcular as grandezas termodinâmicas a partir das equações de estado termodinâmicas para um sistema isolado. Como vemos, a constante, e também as normalizações de diversos tipos que analisamos no cálculo do número de microestados, não influencia no cálculo das variações da entropia e, portanto, nas relações fundamentais entre as grandezas macroscópicas de interesse. Isso ficará mais claro quando analisarmos um exemplo.

Voltemos ao nosso sistema com a subdivisão. Em equilíbrio,

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N,V} dE_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N,V} dE_2 = 0 \quad (29)$$

onde  $S$  é determinado pela eq. 27 (ou eq. 28). Como  $dE_1 + dE_2 = 0$ , e das eqs. de estado, temos

$$T_1 = T_2 \quad (30)$$

que é o resultado esperado.

De forma similar, podemos considerar que a divisória agora é móvel. Nesse caso, temos,

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E,N} dV_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E,N} dV_2 = 0 \quad (31)$$

e, como  $dV = dV_1 + dV_2 = 0$ , obtemos

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (32)$$

se o sistema está em equilíbrio térmico,  $T_1 = T_2$  e temos a condição de equilíbrio mecânico,

$$p_1 = p_2 \quad (33)$$

Anda, podemos considerar que a divisória entre os dois volumes seja permeável (troca de partículas). Considerando o sistema em equilíbrio térmico e em equilíbrio mecânico, então,

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E,V} dV_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E,V} dV_2 = 0 \quad (34)$$

e então,

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \implies \mu_1 = \mu_2 \quad (35)$$

que é a condição de equilíbrio químico.

### 6.3 Gás ideal monoatômico clássico

Vamos considerar agora o caso do gás ideal clássico, monoatômico. Calculamos no capítulo anterior o número de microestados do sistema:

$$\begin{aligned} \Omega_{cl}(E, \delta E, V, N) &= (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{V^N}{h^{3N}} \delta E \\ &= g(E) \delta E = (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{V^N}{h^{3N}} \delta E \end{aligned} \quad (36)$$

e a entropia é,

$$S = k \ln \Omega_{cl}(E, \delta E, V, N) \quad (37)$$

Temos então,

$$S = k \left\{ \frac{3N}{2} \ln(2m) + \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \ln E + \frac{3N}{2} \ln \pi - \ln \Gamma(3N/2) + N \ln V - 3N \ln h + \ln \delta E \right\} \quad (38)$$

e, utilizando a aproximação de Stirling,

$$\begin{aligned}
\ln \Gamma(3N/2) &\approx \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln \left(\frac{3N}{2} - 1\right) - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \\
&\approx \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}
\end{aligned} \tag{39}$$

onde utilizamos também o limite termodinâmico  $N \rightarrow \infty$ . Então,

$$\begin{aligned}
S &\approx k \left[ \frac{3N}{2} \ln(2m) + \frac{3N}{2} \ln E + \frac{3N}{2} \ln \pi - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + N \ln V - 3N \ln h + \ln \delta E \right] \\
&\approx Nk \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right]
\end{aligned} \tag{40}$$

onde novamente utilizamos  $N \rightarrow \infty$  (para desprezarmos termos com dependência inferior a  $N$ ). Vamos utilizar essa expressão da entropia para calcular as equações de estado:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{E} \implies E = \frac{3}{2} NkT \tag{41}$$

e,

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{Nk}{V} \implies pV = NkT \tag{42}$$

Esses dois resultados reproduzem as expressões conhecidas da termodinâmica para o gás ideal. Note que o resultado final não depende da normalização que utilizamos ( $\delta v \rightarrow h$ ) nem tampouco da espessura da região de energia  $\delta E$ . Na verdade, poderíamos ter calculado a entropia diretamente considerando apenas os microestados na superfície  $E = \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)$  ou mesmo poderíamos ter calculado a entropia considerando todos os microestados contidos no volume  $\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E$  (!). Os resultados obtidos mostram também que a constante de proporcionalidade é a constante de Boltzmann,  $k_B$ , se quisermos reproduzir os resultados da termodinâmica.

Podemos reescrever a entropia na forma,

$$S = Nk_B \left[ \frac{3}{2} \ln \left\{ \frac{Nk_B T}{ph^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} \right\} \right] \quad (43)$$

que nos dá a mesma dependência para o gás ideal que tínhamos na termodinâmica.

---

*Exercício:* Mostre que as equações fundamentais da termodinâmica do gás ideal (eqs. 41 e 42) são as mesmas se tivéssemos utilizado a entropia calculada na forma

$$S = k \ln \omega$$

onde  $\omega$  é o número de estados microscópicos no volume  $\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)$ . Comente o resultado. (Ver Gould&Tobchnik, ref. 2, capítulo 4).

---

A expressão 40, no entanto, não é correta para descrever a entropia de um gás ideal. A entropia é uma grandeza extensiva. Ou seja, ela deve aumentar com  $N$  quando o número de partículas aumenta. Esse resultado não tem essa dependência.  $E$  e  $V$  aumentam com  $N$ . Se analisarmos o argumento do logaritmo, podemos sempre escrever  $E/N = \epsilon$ , onde  $\epsilon$  é a energia por partícula (não sendo mais uma grandeza extensiva). Mas o argumento do logaritmo permanece com uma dependência em  $V$  que aumenta com  $N$  (o que, considerando o termo de proporcionalidade em  $N$ , nos dá uma dependência diferente da esperada). Alguma coisa está faltando na nossa contagem dos microestados para corrigir esse resultado!

## 6.4 Paradoxo de Gibbs ou não-paradoxo

A expressão 40 para a entropia tem outros problemas além da não-extensividade da entropia já discutida. Antes de “encontrarmos” o que está faltando, vamos discutir um exemplo instrutivo que, historicamente, é conhecido como *paradoxo de Gibbs*, mesmo que o termo “paradoxo” talvez não seja apropriado como discutiremos mais tarde. Para isso, vamos con-

siderar um sistema formado por dois subsistemas com dois gases ideais diferentes,  $A$  e  $B$ , a mesma temperatura e pressão (fig. 4). Antes vamos reescrever a entropia com a ajuda da eq. 41:

$$\begin{aligned}
 S &= Nk \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right] \\
 &= Nk \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right]
 \end{aligned} \tag{44}$$

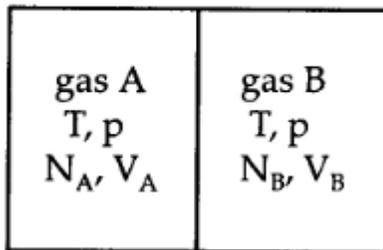


Figura 4: Sistema isolado com dois subsistemas em equilíbrio térmico e mecânico e preenchidos por dois gases diferentes,  $A$  e  $B$ . (extraído da ref. 3)

Vamos remover a divisória e deixar os dois gases se misturarem. Os dois gases se misturam no volume total e um novo equilíbrio é atingido. A energia interna depende apenas da temperatura e não depende do volume (eq. 41). Como a energia interna permanece constante durante todo o processo, o mesmo acontece com a temperatura e a pressão. Antes de removermos a divisória, os dois subsistemas são caracterizados por  $(T, V_A, N_A)$  e  $(T, V_B, N_B)$ . Após a remoção da divisória, temos,  $(T, V_A + V_B, N_A)$  e  $(T, V_A + V_B, N_B)$ . A entropia, no entanto, muda. E, pela nossa experiência, devemos esperar que ela aumente. A essa variação de entropia chamamos de *entropia de mistura*. Essa entropia é facilmente calculada utilizando a eq. 44. Vamos calcular primeiro a entropia antes de removermos a divisória.

$$\begin{aligned}
S_{total}^{(0)} &= S_A^{(0)}(T, V_A, N_A) + S_B^{(0)}(T, V_B, N_B) \\
&= N_A k \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V_A}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right] + N_B k \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V_B}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right] \quad (45)
\end{aligned}$$

Após, removermos a divisória, temos,

$$\begin{aligned}
S_{total}^{(1)} &= S_A^{(0)}(T, V_A + V_B, N_A) + S_B^{(0)}(T, V_A + V_B, N_B) \\
&= N_A k \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right] + N_B k \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right] \quad (46)
\end{aligned}$$

A variação de entropia é facilmente calculada,

$$\begin{aligned}
\Delta S &= S_{total}^{(1)} - S_{total}^{(0)} \\
&= N_A k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_A} \right\} + N_B k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_B} \right\} > 0 \quad (47)
\end{aligned}$$

O resultado é o que esperamos: a entropia aumenta como deve acontecer em um processo irreversível.

Consideremos agora a situação onde os dois gases ideais são idênticos. Nesse caso, a situação final é representada pelas variáveis  $(T, V_A + V_B, N_A + N_B)$  uma vez que temos  $N_A + N_B$  partículas do mesmo gás no volume  $V_A + V_B$ . A diferença de entropia é exatamente a mesma,  $\Delta S > 0$ .

Se tivermos um momento de desatenção poderíamos dizer que o resultado é normal. No entanto, ele é claramente errado. Como antes e depois de retirarmos a divisória, com a temperatura e pressão sendo a mesma nos dois subsistemas, não há nenhum processo macroscopicamente observável acontecendo no processo de retirada da divisória. Ou seja, a entropia deve permanecer a mesma,  $\Delta S = 0$ .

Vamos analisar a situação de forma mais detalhada. Sob o ponto de vista microscópico, é óbvio que mesmo para as partículas idênticas, uma vez a divisória retirada, as partículas misturam-se de forma irreversível e é impossível recuperar microscopicamente a situação inicial. No entanto, as novas configurações são equivalentes do ponto de vista do estado macroscópico. Elas compõem o conjunto de estados microscópicos que refletem o mesmo estado macroscópico. Onde está o problema então? Do ponto de vista clássico, nenhum! As partículas clássicas podem ser *contadas* individualmente e suas trajetórias *acompanhadas*.

O que acontece do ponto de vista quântico? Sem entrarmos em detalhes que envolvem o tipo de partícula (isto é, do spin da partícula), sabemos que quanticamente as partículas são *intrinsecamente indistinguíveis*. Se nós calcularmos quanticamente o número de estados microscópicos  $\Omega(E, \delta E, V, N)$  temos que levar em conta a indistinguibilidade das partículas, isto é, só podemos considerar configurações equivalentes como estados microscópicos diferentes se eles diferem por alguma coisa além da enumeração das partículas.

No caso em que temos  $N$  partículas indistinguíveis, temos exatamente  $N!$  maneiras diferentes de enumerá-las. Logo, podemos corrigir facilmente nossa contagem de estados microscópicos para o caso quântico dividindo o número de estados microscópicos pelo fator  $N!$ :

$$\Omega(E, \delta E, V, N) = \frac{g(E)\delta E}{h^{3N}} \rightarrow \frac{1}{N!} \frac{g(E)\delta E}{h^{3N}} \quad (48)$$

O fator  $1/N!$  é conhecido como o *fator de correção de Gibbs*. Para recuperarmos a situação quântica quando estamos no limite semiclássico é necessário introduzi o mesmo fator na contagem dos microestados no sistema clássico. Vamos analisar o que acontece com a entropia quando introduzimos a equação 48. A expressão geral 44 se escreve agora na forma,

$$S = Nk \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right] - k \ln N! \quad (49)$$

e utilizando a aproximação de Stirling ( $\ln N! \approx N \ln N - N$ ), temos,

$$S = Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{Nh^3} \left( \frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right] \quad (50)$$

Essa expressão é conhecida como a *entropia de Sackur-Tetrode*.

Podemos agora calcular a entropia para a mistura dos gases. Inicialmente, escrevemos, utilizando  $E = \frac{3}{2}kT$ ,

$$S(T, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} \right] \quad (51)$$

Para os dois gases diferentes, obtemos,

$$\Delta S = N_A k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_A} \right\} + N_B k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_B} \right\} \quad (52)$$

Já para os gases idênticos, temos,

$$\begin{aligned} \Delta S &= (N_A + N_B)k \left[ \frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{(N_A + N_B)h^{3N}} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} \right] \\ &- N_A k \left[ \frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V_A}{N_A h^{3N}} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} \right] \\ &- N_B k \left[ \frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V_B}{N_B h^{3N}} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} \right] \end{aligned} \quad (53)$$

Essa expressão é conhecida como a *entropia de Sackur-Tetrode*. Como a pressão e a temperatura não mudam durante o processo de mistura, e como no estado inicial estamos em equilíbrio térmico e mecânico (mesma temperatura e pressão), então,

$$\frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} = \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} \quad (54)$$

e então,

$$\Delta S = 0 \tag{55}$$

que é o resultado que esperávamos.

O fator de Gibbs ( $1/N!$ ) corrige portanto a inconsistência que tínhamos. Utilizaremos o fator de Gibbs daqui para frente mas com a ressalva de que para utilizá-lo somente quando as partículas não são distinguíveis (embora classicamente elas sempre são!!!). Em situações onde podemos distinguir as partículas, como por exemplo quando as partículas estão presas em certas posições, nesses casos não deve-se utilizar o fator de Gibbs.

O paradoxo de Gibbs tem sido amplamente discutido principalmente em relação a interpretação do paradoxo em si e também do fator de correção de Gibbs. Para uma revisão recente, ver a edição especial da publicação on-line *Entropy* (ref. 8).

## 6.5 Entropia como uma média no ensemble

Vamos analisar agora a entropia sob o ponto de vista da média sobre o ensemble. Para isso, retomaremos a equação da média sobre o ensemble para uma função  $f$ ,

$$\langle f \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p f(q_\nu, p_\nu) \rho(q_\nu, p_\nu) \tag{56}$$

A densidade do espaço de fase para o ensemble microcanônico,

$$\begin{aligned} \rho_{mq} &= \frac{1}{\Omega} , E \leq \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E + \delta E \\ &= 0 , \text{ todos os outros casos} \end{aligned} \tag{57}$$

A entropia se escreve na forma da eq. 1,

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \tag{58}$$

Temos então,

$$S(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_{mq}(q_\nu, p_\nu) (-k \ln \rho_{mq}(q_\nu, p_\nu)) \quad (59)$$

Substituindo a eq. 57 na eq. 59, temos,

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \frac{1}{\Omega} (-k \ln \frac{1}{\Omega}) \\ &= \frac{1}{\Omega} k \ln \Omega \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \\ &= \frac{1}{\Omega} k \ln \Omega \Omega = k \ln \Omega \end{aligned} \quad (60)$$

que é o resultado esperado.

Aparentemente fizemos um esforço para voltarmos ao mesmo lugar. No entanto, a expressão 59 é mais geral que a eq. 58 uma vez que podemos utilizá-la para qualquer densidade do espaço de fase. A forma geral de escrevermos é,

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle \quad (61)$$

*A entropia é a média no ensemble do logaritmo da densidade do espaço de fase.*

**Limite termodinâmico** Nosso objetivo é estudar os sistemas com grande número de partículas e em equilíbrio. Já discutimos o limite do teorema central ou limite termodinâmico. Frequentemente, será mais simples ou conveniente expressarmos as grandezas extensivas por médias sobre o número de partículas, em particular, quando estivermos considerando o limite termodinâmico. Nesses casos, faremos

$$E, V, N \rightarrow \infty \text{ com densidades constantes: } \epsilon = \frac{E}{V}, v = \frac{V}{N}, \text{ onde } \epsilon \text{ e } v \text{ são constantes} \quad (62)$$

## 6.6 Aplicações

Vamos aplicar os resultados obtidos para os casos discutidos nos capítulos anteriores.

### 6.6.1 Paramagneto ideal de spin 1/2

Vamos considerar o caso de  $N$  dipolos magnéticos localizados e com spin 1/2 na presença de um campo magnético externo. Já discutimos esse exemplo. O Hamiltoniano é,

$$H = -\mu_B B \sum_{j=1}^N \sigma_j \quad (63)$$

onde  $\sigma = \pm 1$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$ , e fizemos  $g_s s_j = \sigma_j$  para simplificar a expressão.

*Obs.:* utilizamos  $B$  para o campo magnético no lugar de  $H$ , apenas para evitar confusão com o símbolo que utilizamos para o operador hamiltoniano.

O número de microestados é,

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_B B}\right)\right]! \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_B B}\right)\right]!} \quad (64)$$

Observe que não introduzimos o fator de correção de Gibbs uma vez que os spins estão localizados nos átomos os quais estão fixos em posição da rede cristalina.

Podemos agora calcular,

$$\ln \Omega(E, N) = \ln N! - \ln \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_B B}\right)\right]! - \ln \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_B B}\right)\right]! \quad (65)$$

Vamos considerar o limite termodinâmica, ou seja  $N \rightarrow \infty$  mantendo  $E/N = \epsilon$  fixo. Utilizando a aproximação de Stirling, temos,

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E, N) \approx & N \ln N - N - \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_B B}\right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_B B}\right)\right] + \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_B B}\right) \\ & - \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_B B}\right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_B B}\right)\right] + \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_B B}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= N \ln N - \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_B B} \right) \ln \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_B B} \right) \\
&\quad \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_B B} \right) \ln \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_B B} \right)
\end{aligned} \tag{66}$$

No limite termodinâmico,

$$\begin{aligned}
s(\epsilon) &= \lim_{E, N \rightarrow \infty; \frac{E}{N} = \epsilon} \frac{S(E, N)}{N} = \lim_{E, N \rightarrow \infty; \frac{E}{N} = \epsilon} \frac{1}{N} k \ln \Omega \\
&= k \ln N + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) \ln 2 - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) k \ln N - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) k \ln \left( 1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) \\
&\quad \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) k \ln 2 - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) k \ln N - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) k \ln \left( 1 + \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) \\
&= k \ln 2 - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) k \ln \left( 1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) k \ln \left( 1 + \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right)
\end{aligned} \tag{67}$$

A equação 67 é a equação fundamental do paramagneto ideal de spin 1/2. A partir dela podemos obter as propriedades termodinâmicas:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \epsilon} = \frac{k}{2\mu_B B} \ln \left( 1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) - \frac{k}{2\mu_B B} \ln \left( 1 + \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) \tag{68}$$

A figura 5 mostra o gráfico da entropia em função da energia por partícula. A região física para a qual a temperatura é positiva refere-se a região com energia  $\epsilon < 0$ . Na energia mínima,  $u = -\mu_B B$ , temos todos os spins alinhados com o campo. Nesse caso, só há um estado microscópico possível e  $S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$ . No outro extremo, temos a energia nula, isto é, quando metade dos spins estão alinhados paralelo ao campo e a outra metade alinhados anti-paralelo ao campo. Nesse caso, como já sabemos, a entropia é máxima (maior número de microestados possíveis).

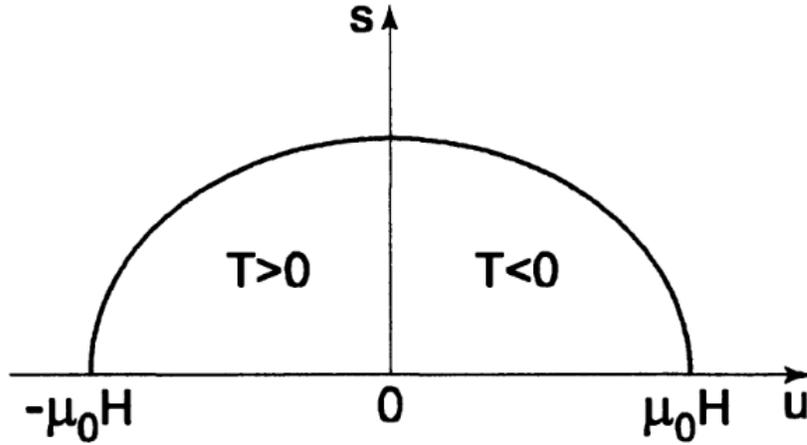


Figura 5: Entropia em função da energia por partícula para o paramagneto ideal de spins localizados.(extraído da ref. 1)

Reescrevendo a equação 68 para a energia, temos,

$$\begin{aligned}
 \frac{2\mu_B B}{kT} &= \ln \left\{ \frac{\left(1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B}\right)}{\left(1 + \frac{\epsilon}{\mu_B B}\right)} \right\} \\
 \Rightarrow e^{2\mu_B B/kT} &= \frac{1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B}}{1 + \frac{\epsilon}{\mu_B B}} \\
 \Rightarrow \frac{\epsilon}{\mu_B B} &= \frac{e^{2\mu_B B/kT} - 1}{e^{2\mu_B B/kT} + 1} \\
 \Rightarrow \epsilon &= \mu_B B \tanh \left( \frac{\mu_B B}{kT} \right)
 \end{aligned} \tag{69}$$

Podemos escrever a energia na forma,

$$E = -\mu_B B N_1 + \mu_B B N_2 \tag{70}$$

e a magnetização é definida na forma,

$$m = \frac{M}{N} = \frac{\mu_B N_1 - \mu_B N_2}{N} \tag{71}$$

e,

$$\epsilon = -mB \quad (72)$$

e, comparando com a eq. 69, temos,

$$m = -\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right) \quad (73)$$

ou, de forma mais geral,

$$m = -\frac{1}{2}g\mu_B \tanh\left(\frac{g\mu_B B}{2kT}\right) \quad (74)$$

onde introduzimos explicitamente o fator giromagnético  $g$  ( $g_s \approx 2$  para os elétrons) e o fator  $1/2$  para o spin eletrônico.

A equação 74(73) é a *equação de estado para a magnetização de um paramagneto ideal* também conhecida como a *equação de Langevin do paramagnetismo*. Note que obtivemos esse resultado a partir da descrição microscópica do material e da lei das probabilidades.

A figura 6 mostra esquematicamente a magnetização (adimensional) em função do campo magnético (em unidades de  $kT/\mu_B$ ). Para altos campos, ou temperaturas baixas, o sistema fica saturado, isto é, os spins ficam todos alinhados ( $m/\mu_B \rightarrow \pm 1$ , dependendo do sinal do campo  $B$ ). Para campos baixos, i.e.,  $\mu_B B \ll kT$ , a magnetização varia aproximadamente linearmente com o campo, resultado conhecido dos cristais paramagnéticos.

A figura 7 mostra a energia por partícula (em unidades de  $\mu_B B$ ) em função da temperatura (em unidades de  $kT/\mu_B B$ ). Para temperatura nula, temos a energia mínima, como esperado, que corresponde a todos os magnetos alinhados. A medida que a temperatura aumenta, os spins começam a perder o alinhamento e a energia tende ao valor nulo. O gráfico mostra também o caso de temperaturas negativas. Na verdade, podemos considerar a situação quando o sistema está completamente alinhado com o campo e este sofre uma inversão de  $\pi$ . Nesse caso, o sistema adquire a energia máxima e fica instável.

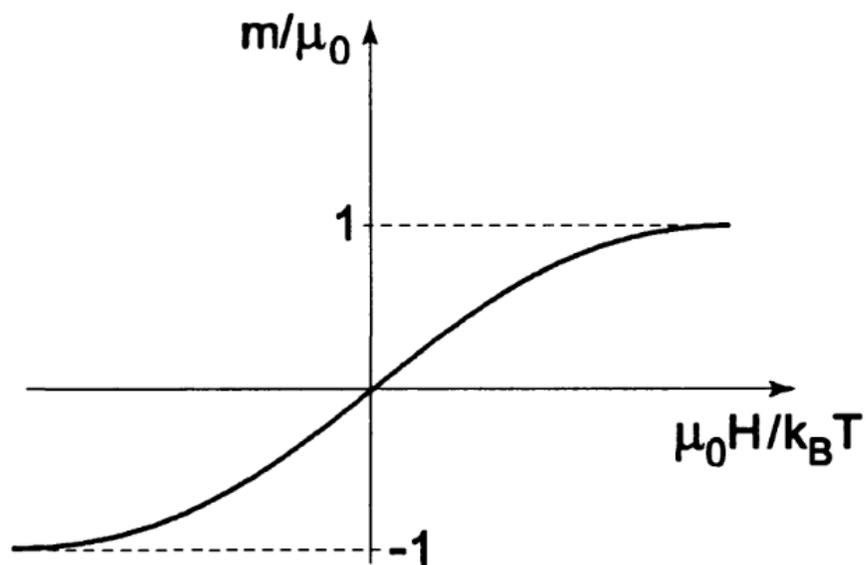


Figura 6: Magnetização por partícula em função do campo aplicado para um paramagneto ideal de spins localizados. (extraído da ref. 1)

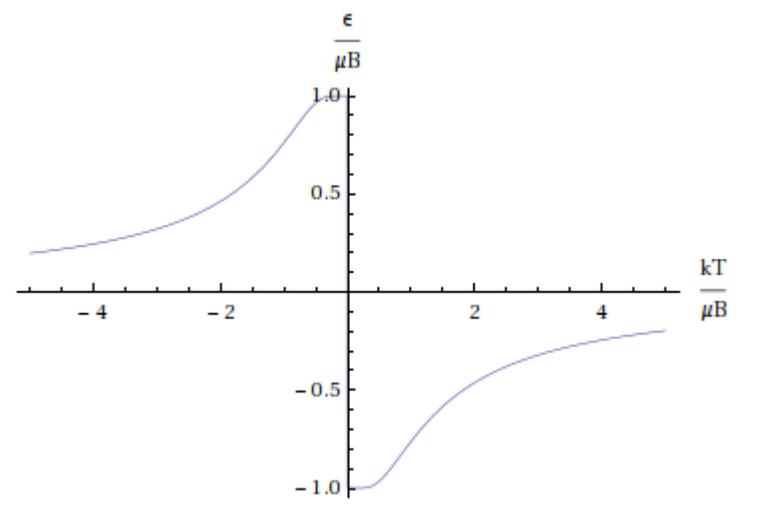


Figura 7: Energia por partícula em função da temperatura para o paramagneto ideal com spin 1/2.

Com a equação de estado (eq. 73) podemos calcular a susceptibilidade magnética:

$$\chi(T, B) = \left( \frac{\partial m}{\partial B} \right) = \frac{\mu_B^2}{kT} \cosh^{-2} \left( \frac{\mu_B B}{kT} \right) \quad (75)$$

Para campo nulo temos,

$$\chi_0(T) = \chi(T, B = 0) = \frac{C}{T} \quad (76)$$

onde  $C = \mu_B^2/k > 0$ . Essa é a conhecida *lei de Curie* (descoberta pelo físico francês Pierre Curie) para o paramagnetismo.

Podemos ainda calcular a probabilidade  $p$  que um spin é  $+1/2$ , isto é,  $n = N_1/N$ . Utilizando as eqs. 70 e 69, temos,

$$\begin{aligned} \epsilon &= -\mu_B B n + \mu_B B (1 - n) \\ \implies n &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon}{\mu_B B} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 - \tanh \frac{\mu_B B}{kT} \right) \\ &= \frac{e^{\mu_B B/kT}}{e^{\mu_B B/kT} + e^{-\mu_B B/kT}} = \frac{1}{1 + e^{-2\mu_B B/kT}} \end{aligned} \quad (77)$$

e,

$$1 - n = \frac{e^{-2\mu_B B/kT}}{1 + e^{-2\mu_B B/kT}} \quad (78)$$

Esses dois resultados introduzem *os fatores de Boltzmann* que definem as probabilidades de ocupação dos estados de partícula única num sistema de partículas não-interagentes a uma determinada temperatura  $T$ . Esse resultado ficará mais claro no contexto do *ensemble canônico* que discutiremos mais tarde.

### 6.6.2 Sólido de Einstein

Consideremos agora o outro exemplo discutido, um sistema constituído por  $N$  osciladores harmônicos unidimensionais quânticos, localizados e não-interagentes, oscilando com a mesma frequência fundamental. Relembrando, a energia do sistema se escreve na forma,

$$E_{n_1, \dots, n_N} = M\hbar\omega + \frac{1}{2}N\hbar\omega \quad (79)$$

onde  $M$  é o número de quanta de energia do sistema e  $N$  o número de osciladores. O segundo termo da eq. 84 é a energia de ponto zero do oscilador quântico.

O número de microestados possíveis é,

$$\Omega(E, N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N-1)!} \quad (80)$$

Utilizando a aproximação de Stirling,

$$\begin{aligned} S(E, N) &= k \ln \Omega(E, N) \approx \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right) k \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right) - \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right) \\ &\quad - \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right) k \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right) + \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right) \\ &\quad - (N-1)k \ln(N-1) + (N-1) \end{aligned} \quad (81)$$

E, no limite termodinâmico, a entropia por oscilador é,

$$\begin{aligned} s(\epsilon) &= \lim_{E, N \rightarrow \infty; \frac{E}{N} = \epsilon} \frac{1}{N} k \ln \Omega(E, N) \\ &= k \left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) \ln \left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - k \left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \ln \left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (82)$$

que é a equação de estado para o sistema.

Podemos agora encontrar as propriedades termodinâmicas:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \epsilon} = \frac{k}{\hbar\omega} \left[ \ln \left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - \ln \left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \right] \quad (83)$$

Reescrevendo para a energia por oscilador,

$$\epsilon = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (84)$$

No limite de baixas temperaturas ( $kT \ll \hbar\omega$ ) temos a energia de ponto zero,  $\epsilon \rightarrow \hbar\omega/2$ . Para altas temperaturas ( $kT \gg \hbar\omega$ ), temos  $\epsilon \rightarrow kT$ , que é o resultado clássico.

O calor específico (a volume constante) é,

$$c_v = \frac{\partial\epsilon}{\partial T} = k \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{[e^{\hbar\omega/kT} - 1]^2} \quad (85)$$

É comum escrevermos definindo uma temperatura de Einstein  $\Theta_E = \hbar\omega/k$ :

$$c_v = k \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{[e^{\Theta_E/T} - 1]^2} \quad (86)$$

Se considerarmos agora três direções independentes (i.e, três osciladores harmônicos independentes, um para cada grau de liberdade do espaço tridimensional) e um sólido com  $N$  osciladores,

$$C_v = 3Nc_v = 3R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{[e^{\Theta_E/T} - 1]^2} \quad (87)$$

onde  $R = Nk$  é a constante universal dos gases.

A figura 8 mostra o resultado do modelo de Einstein em comparação com resultados experimentais para o diamante. Vemos que para  $T \gg \Theta_E$  recupera-se a lei de Dulong-Petit ( $C_v = 3R$ ). Para temperaturas mais baixas, isto é,  $T \ll \Theta_E$ , temos,

$$C_v \rightarrow 3R \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\hbar\omega/kT} \quad (88)$$

Os resultados experimentais, no entanto, mostram que nesse limite a dependência do calor específico com a temperatura é do tipo  $\alpha T + \beta T^3$ . O termo cúbico pode ser explicado pelas vibrações de rede mas é necessário introduzir uma dispersão na energia, isto é, não há apenas uma frequência de oscilação como no modelo de Einstein. Essa correção foi introduzida por

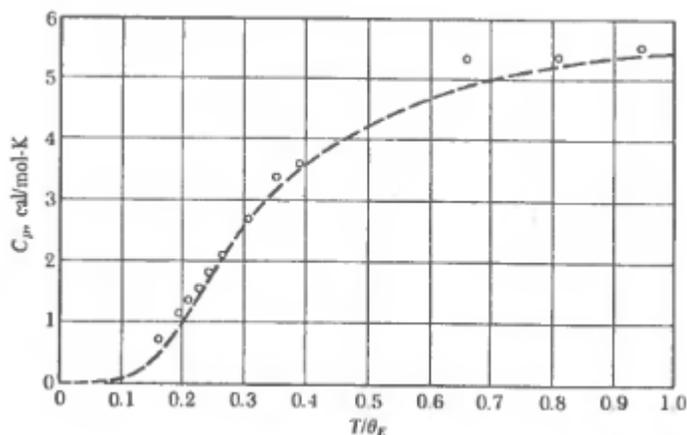


Figura 8: Comparação entre os valores experimentais do calor específico do diamante com o modelo teórico de Einstein com  $\Theta_E = 1320$  K. (ver A. Einstein, **Ann. Physik** **22**, 186 (1907)) (extraído da ref. 9)

Debye. Já o termo linear, que domina para temperaturas muito baixas, é a contribuição eletrônica para o calor específico.

### 6.6.3 Sistema de dois níveis

O livro do Salinas (ref. 1) trata ainda de dois outros exemplos que são ilustrativos. O sistema de dois níveis, que serve de introdução ao gás de Boltzmann. O sistema de dois níveis é análogo ao caso do sistema paramagnético ideal e não há necessidade de examiná-lo em detalhe. Apresentaremos apenas os principais resultados.

Consideremos os dois níveis de energia permitidos como sendo 0 e  $\varepsilon > 0$ . O número de estados microscópicos é,

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (89)$$

e escrevendo a energia total como  $E = \varepsilon(N - N_1)$ , temos,

$$\Omega = \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right)! \left(\frac{E}{\varepsilon}\right)!} \quad (90)$$

A entropia é calculada seguindo o mesmo procedimento,

$$\begin{aligned}
S(E, N) &= k \ln \Omega(E, N) = N \ln N - N - \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right) \ln \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right) + \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right) - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} + \frac{E}{\varepsilon} \\
&= N \ln N - \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right) \ln \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right) - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon}
\end{aligned} \tag{91}$$

e no limite termodinâmico,

$$s(\epsilon) = -k \left(1 - \frac{\epsilon}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 - \frac{\epsilon}{\varepsilon}\right) - k \frac{\epsilon}{\varepsilon} \ln \frac{\epsilon}{\varepsilon} \tag{92}$$

(atenção para a notação:  $\epsilon = E/N$  =energia média por partícula, enquanto que  $\varepsilon$  é a energia do segundo nível de energia, o primeiro sendo zero)

A equação de estado é,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \epsilon} = \frac{k}{\varepsilon} \left[ \ln \left(1 - \frac{\epsilon}{\varepsilon}\right) - \ln \frac{\epsilon}{\varepsilon} \right] \tag{93}$$

Reescrevendo para a energia,

$$\epsilon = \frac{\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}}{1 + e^{-\varepsilon/kT}} \tag{94}$$

A figura 9 mostra a densidade de entropia  $s$  em função da densidade de energia  $\epsilon$ . Para  $\epsilon = 0$  a entropia é nula, com todas as partículas no estado fundamental e a figura 10 mostra a energia por partícula em função da temperatura. Para  $\epsilon = \varepsilon/2$  temos o máximo de entropia, com metade das partículas em cada um dos níveis de energia. Utilizando a eq. 94, vemos que essa situação ocorre para  $T \gg \varepsilon$ , como pode ser visto na figura 10. Fisicamente, essa condição equivale a uma situação em que os dois níveis de energia praticamente não se distinguem.

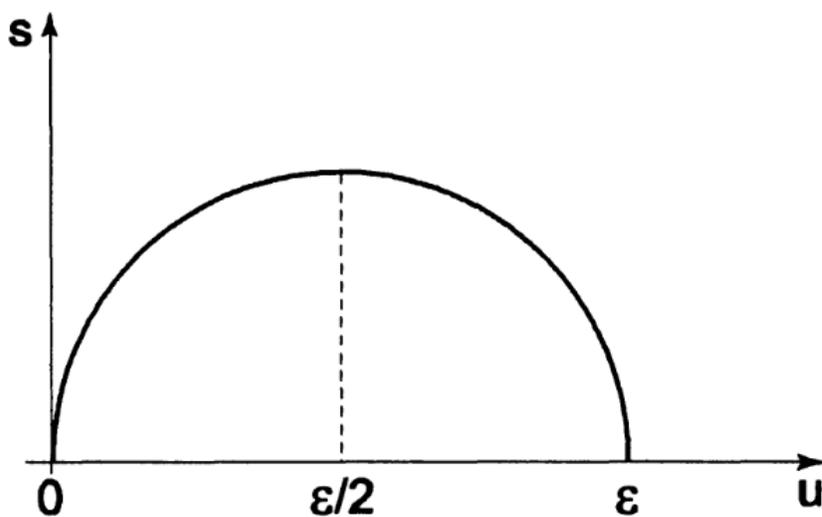


Figura 9: Entropia em função da energia por partícula para o sistema de partículas com dois níveis de energia. (extraído da ref. 1)

Novamente, podemos calcular as probabilidades de encontrarmos uma partícula em um dos dois níveis,

$$\begin{aligned}
 p_1 &= \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon/kT}} \\
 p_2 &= \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1 + e^{-\varepsilon/kT}}
 \end{aligned}
 \tag{95}$$

e encontramos novamente os fatores de Boltzmann.

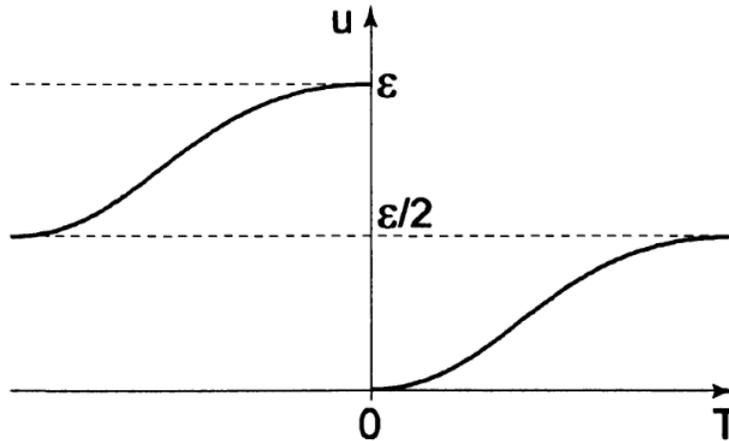


Figura 10: Energia por partícula em função da temperatura para o sistema de partículas com dois níveis de energia. (extraído da ref. 1)

## 6.7 Gás de Boltzmann

Boltzmann considerou um modelo simples para tratar um gás. Esse modelo serve também como generalização do sistema de dois níveis. No seu modelo, as partículas podem assumir valores discretos de energia (o que simplifica a contagem dos estados microscópicos):  $\varepsilon_j$ ;  $j = 1, 2, \dots$ . Especificamos o estado microscópico precisando o valor da energia de cada uma das partículas. Definimos *os números de ocupação*  $\{N_j\}$  como sendo o número que designa quantas partículas temos em cada nível de energia. O número de estados microscópicos possível, para uma energia total  $E$  é,

$$\Omega(\{N_j\}; E, N) = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots} \quad (96)$$

e temos as restrições,

$$\begin{aligned} N &= \sum_j N_j \\ E &= \sum_j \varepsilon_j N_j \end{aligned} \quad (97)$$

Para encontrarmos o número de estados microscópicos quando o sistema atinge o equilíbrio calculamos o valor máximo de  $\Omega$  com as restrições dadas pelas eqs. 97. Para isso, utilizamos a técnica de multiplicadores de Lagrange:

$$f(\{N_j\}; E, N) = \ln \Omega(\{N_j\}; E, N) + \lambda_1 \left( N - \sum_j N_j \right) + \lambda_2 \left( E - \sum_j \varepsilon_j N_j \right) \quad (98)$$

e, as condições de maximização se escrevem,

$$\frac{\partial f}{\partial N_k} = -\ln N_k - \lambda_1 - \lambda_2 \varepsilon_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots \quad (99)$$

Podemos escrever,

$$N_k = e^{-\lambda_1} e^{-\lambda_2 \varepsilon_k} \quad (100)$$

e então,

$$\begin{aligned} \frac{N_k}{N} &= \frac{e^{-\lambda_1} e^{-\lambda_2 \varepsilon_k}}{e^{-\lambda_1} \sum_j e^{-\lambda_2 \varepsilon_j}} \\ &= \frac{e^{-\lambda_2 \varepsilon_k}}{Z_1} \end{aligned} \quad (101)$$

onde,

$$Z_1 = \sum_j e^{-\lambda_2 \varepsilon_j} \quad (102)$$

Para encontrarmos o segundo multiplicador de Lagrange, calculamos a energia total do sistema e igualamos ao valor clássico,  $E = (3/2)NkT$ :

$$\begin{aligned}
E &= \sum_k \varepsilon_k N_k = N \frac{\sum_k \varepsilon_k e^{-\lambda_2 \varepsilon_k}}{\sum_j e^{-\lambda_2 \varepsilon_j}} = \frac{3}{2} kT \\
\Rightarrow -\frac{\partial}{\partial \lambda_2} \ln Z_1 &= \frac{3}{2} kT
\end{aligned} \tag{103}$$

Fazendo o limite do contínuo clássico,

$$\varepsilon_k \rightarrow \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \tag{104}$$

e,

$$Z_1 \rightarrow \int d^3 \bar{v} e^{-(1/2) \lambda_2 m \bar{v}^2} = \left( \frac{2\pi}{\lambda_2 m} \right)^{3/2} \tag{105}$$

de onde temos,

$$-\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \lambda_2} = +\frac{3}{2} \lambda_2^{-1} = \frac{3}{2} kT \tag{106}$$

$$\Rightarrow \lambda_2 = \frac{1}{kT} \tag{107}$$

No limite do contínuo, temos também,

$$\frac{N_k}{N} \rightarrow p(\bar{v}) d^3 \bar{v} \tag{108}$$

onde,

$$p(\bar{v}) = \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{m \bar{v}^2}{2kT} \right) \tag{109}$$

e recuperamos a *distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann*.

## Referências

- [1] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.
- [2] Harvey Gould e Jan Tobochnik, **Statistical and Thermal Physics**, Princeton University Press, 2010 e <http://www.compadre.org/stp> (Statistical and Thermodynamic Project, apoiado pela National Science Foundations – EUA).
- [3] Walter Greiner, Ludwig Neise e Horst Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.
- [4] Sylvie Vaclair, **Éléments de physique statistique: Hasard, organisation, évolution**, InterEditions, 1993.
- [5] James P. Sethna, **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity**, Oxford Master Series, 2006.
- [6] Federik Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, McGraw-Hill, 1965.
- [7] Federik Reif, **Física Estadística**, Berkeley Physics Course vol. 5, Editorial Reverté.
- [8] *Entropy* Special Issue, “Gibbs paradox and its resolutions”, editor convidado Theo M. Nieuwenhuizen  
([http://www.mdpi.com/journal/entropy/special\\_issues/gibbs\\_paradox/](http://www.mdpi.com/journal/entropy/special_issues/gibbs_paradox/)).
- [9] Charles Kittel, **Introduction to Solid State Physics**, John Wiley & Sons, 7a. ed. 1996.