

Entropia de um sistema isolado:

Seja Ξ a função de partição do ensemble grande-canônico,

$$\Xi = \sum_N \sum_j e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}}$$

Calculamos $d \ln \Xi$:

$$d \ln \Xi = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) d\beta + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma} \right) d\gamma + \sum_N \sum_j \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial E_{Nj}} \right) dE_{Nj} + \sum_N \sum_j \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N} \right) dN$$

Os termos valem:

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) d\beta = \sum_N \sum_j \frac{1}{\Xi} (-E_{Nj}) e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N} d\beta = -\bar{E} d\beta$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma} \right) d\gamma = \sum_N \sum_j \frac{1}{\Xi} (-N) e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}} d\gamma = -\bar{N} d\gamma$$

$$\sum_N \sum_j \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial E_{Nj}} \right) dE_{Nj} = \sum_N \sum_j \frac{1}{\Xi} (-\beta) e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}} dE_{Nj} = -\beta \sum_N \sum_j P_{Nj} dE_{Nj} = \beta \bar{p} dV$$

Note que esta última conta não corresponde à variação da energia média, já que a energia média é a soma deste termo, que corresponde ao trabalho, com o termo que corresponde às transferências de calor.

$$\sum_N \sum_j \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N} \right) dN = \sum_N \sum_j \frac{1}{\Xi} (-\gamma) e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}} dN$$

Fazemos o mesmo para o último termo da soma, que contém dN ,

$$\sum_N \sum_j \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N} \right) dN = \sum_N \sum_j \frac{1}{\Xi} (-\gamma) e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}} dN = -\gamma \sum_N \sum_j P_{Nj} dN$$

Mas note que

$$\sum_N \sum_j P_{Nj} dN = \sum_N dN \sum_j P_{Nj} = 0$$

já que dN é zero para todo N , simplesmente pela definição do que é um estado com N partículas. Outros argumentos podem ser usados para nota que este termo é nulo. Vale notar que, como acontece com o termo de energia, a conta acima não corresponde variação do número médio de partículas, $d\bar{N}$, que é

$$d\bar{N} = \sum_N \sum_j N P_{Nj}$$

(é uma sutileza, talvez, notar que a única forma como o número médio de partículas pode variar é através da variação da probabilidade de encontrar sistemas com diferentes números de partículas, enquanto não faz sentido falar de variação do número de partículas desses sistemas, com probabilidades constantes).

As expressões acima mostram, finalmente, que

$$d \ln \Xi = -\bar{E} d\beta - \bar{N} d\gamma + \beta \bar{p} dV$$

Definamos, agora, a função

$$f = \ln \Xi + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}$$

Simplesmente para notar que

$$kdf = k(d \ln \Xi + \beta d\bar{E} + \bar{E} d\beta + \bar{N} d\gamma + \gamma d\bar{N})$$

e que, substituindo $d \ln \Xi$ calculado anteriormente, temos

$$kdf = k(\beta \bar{p} dV + \beta d\bar{E} + \gamma d\bar{N})$$

Como $\beta = 1/kT$, temos

$$kdf = \frac{\bar{p}dV}{T} + \frac{d\bar{E}}{T} + k\gamma d\bar{N}$$

Agora, note que a primeira lei da termodinâmica, para sistemas abertos, é

$$dU = dq + dw + \mu dN$$

e que, usando $dq = TdS$ e $dw = -pdV$, podemos escrever dS como

$$dS = \frac{pdV}{T} + \frac{dU}{T} - \frac{\mu}{T}dN$$

Usando as associações usuais entre médias do ensemble e medidas termodinâmicas ($\bar{E} = U$, $\bar{p} = p$ e $\bar{N} = N$), e acrescentando a interpretação de γ como $\gamma = -\mu/kT$, chegamos à conclusão que $kdf = dS$ e que, portanto, $S = kf$ exceto por uma constante. Assim, chegamos a uma definição da entropia média dos sistemas no ensemble grande-canônico,

$$\bar{S} = k(\ln \Xi + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N})$$

Agora bem, como o ensemble tem A sistemas, a entropia total do ensemble é

$$S_T = A\bar{S},$$

e esta entropia, no ensemble grande-canônico, corresponde à entropia de um ensemble isolado regular (sem restrições internas artificiais). Assim, S_T é a entropia de um sistema isolado, simplesmente. Calculemos, então, esta entropia.

Temos

$$\frac{\bar{S}}{k} = \ln \sum_N \sum_j e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}} + \beta \sum_n \sum_j E P_{Nj} + \gamma \sum_n \sum_j N P_{Nj}$$

Usando $P_{Nj} = a_{Nj}/A$ nos dois últimos termos,

$$\frac{\bar{S}}{k} = \ln \Xi + \frac{1}{A} \sum_n \sum_j (\beta E + \gamma N) a_{Nj}$$

Ao mesmo tempo, temos

$$\frac{a_{Nj}}{A} = \frac{e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}}}{\Xi}$$

portanto

$$\ln a_{Nj} = \ln A - (\gamma N + \beta E) - \ln \Xi$$

ou

$$(\gamma N + \beta E) = \ln A - \ln \Xi - \ln a_{Nj}$$

Que, colocado na equação para \bar{S}/k , leva a

$$\frac{\bar{S}}{k} = \ln \Xi + \frac{1}{A} \sum_n \sum_j (\ln A - \ln \Xi - \ln a_{Nj}) a_{Nj}$$

ou

$$\frac{\bar{S}}{k} = \ln \Xi + \frac{\ln A}{A} \sum_n \sum_j a_{Nj} - \frac{\ln \Xi}{A} \sum_n \sum_j a_{Nj} - \frac{1}{A} \sum_n \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj}$$

Como $\sum_n \sum_j a_{Nj} = A$, temos

$$\frac{\bar{S}}{k} = \ln \Xi + \ln A - \ln \Xi - \frac{1}{A} \sum_n \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj}$$

ou

$$\bar{S} = k \left(\ln A - \frac{1}{A} \sum_n \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj} \right)$$

A entropia total do ensemble será $A\bar{S}$, então

$$S_T = k \left(A \ln A - \sum_n \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj} \right)$$

A conta entre parênteses corresponde, exatamente, à aproximação de Stirling da distribuição binomial

$$W = \frac{A!}{\prod_N \prod_j a_{Nj}!}$$

Ou seja,

$$S_T = k \ln W.$$

Esta equação mostra que a entropia de um sistema isolado é simplesmente o número de maneiras de distribuir os objetos do ensemble nos estados possíveis. Ou seja, que quando maximizamos W para obter a distribuição mais provável, estávamos simplesmente maximizando a entropia do sistema isolado. No equilíbrio, apenas distribuições que diferem muito pouco da distribuição mais provável são observadas, ou seja, apenas distribuições que diferem muito pouco daquela de entropia máxima tem probabilidades significativas.