NESTOR CATICHA

AULAS SOBRE TEORIA CINÉTICA DOS GASES E TERMODINÂMICA

FÍSICA II

Sumário

1 *Probabilidade, Aleatório, Determinismo* 5

1.1 Probabilidades 8

1.1.1 Situações mais complexas: Regra da Soma e Regra do Produto 9

1.2 Variáveis discretas, variáveis contínuas 11

1.3 Independência 12

1.4 Exercícios 13

1.5 Microcópico e Macroscópico: Lei dos grandes números 16

1.6 A distribuição Normal ou Gaussiana 16

1.7 Herschel e os erros experimentais 16

*1.8 Gauss e a Gaussiana** 18

1.9 Maxwell e a distribuição de velocidades de um gás ideal 20

1.9.1 Valores esperados 22

1.9.2 Valores esperados na distribuição de Maxwell 22

1.10 Pressão, Temperatura e Energia Cinética 26

1.11 Colisões e caminho livre médio. 29

1.12 Interações? Equação de Van der Waals. 30

2 *Termodinâmica* 33

2.1 Trabalho 35

2.2 Irreversibilidade e Calor 36

2.3 Entropia 40

2.4 Gases ideais e um pouco mais sobre ciclo de Carnot 44

2.4.1 Expansão/Contração Isotérmica 44

2.4.2 Expansão/Contração Adiabática 45

2.5 O ciclo de Carnot para um gás ideal 47
2.6 Mais sobre máquinas 48
2.7 Exercícios 50
3 *Difusão* 53
3.0.1 Caminho aleatório 53
3.1 Exercícios 56
4 *Appendix* 57
4.1 Normalização da Gaussiana 57

1
Probabilidade, Aleatório, Determinismo

Uma das maiores revoluções intelectuais da história da humanidade foi a introdução da Mecânica por Newton. Sabendo o estado atual de um sistema e usando equações diferenciais temos um algoritmo para prever as configurações do sistema em algum tempo futuro. Assim podemos dizer que o presente e as leis da Mecânica determinam o futuro. Eis a origem da ideia de *determinismo*. Vamos considerar uma moeda que cai, sujeita unicamente à ação da força gravitacional. O formalismo da Mecânica permite calcular sua trajetória. O determinismo Newtoniano permite fazer predições sobre o futuro a partir do estado atual. A moeda portanto é um sistema determinista.

• Algoritmo: receita a ser seguida mecanicamente. Note a semelhança da descrição de um sistema físico e de um programa de computador, onde os dados fazem a parte das condições iniciais.

Por outro lado, estamos acostumados a associar jogos de dados ou o jogo de cara ou coroa com uma moeda, a situações em que o resultado é imprevisível e são chamados de jogos de azar com os quais associamos a ideia de aleatoriedade. Quando o jogo é de *cartas marcadas*, aquele que marcou as cartas joga um jogo menos aleatório ou mais determinista. Estes jogos tiveram importância na origem do estudo matemático das probabilidades.

Como podemos associar a uma moeda simultaneamente as propriedades de ser um sistema determinista, governado pelas leis de Newton e a condição de exemplo mais usado ao falar de sistemas aleatórios? É necessário ter cuidado com as palavras. O que significa *aleatório*? Em geral, ao ser usado coloquialmente, significa que não é totalmente determinado *a priori* por eventos passados. Mas veremos que esta definição não é satisfatória.

As possibilidades do estado da moeda são determinados ao especificar 12 números. 3 dizem respeito à sua posição, por exemplo do centro de massa. Sua orientação é determinada por 3 ângulos. Esse número é duplicado ao levar em conta as suas derivadas temporais (velocidades). A dinâmica leva a uma trajetória num espaço de 12 dimensões, mas não precisamos resolver este problema. Basta saber que pode ser formulado e resolvido. É óbvio que as equações não são suficientes para determinar como cairá a moeda. Há muitas manei-

• Um piloto de avião deve saber 3 ângulos: direção com respeito ao plano horizontal local, o ângulo que as asas fazem com a horizontal e o que o corpo do avião faz com o plano horizontal. Outros conjuntos, como os ângulos de Euler, são possíveis e podem ser mais úteis.

ras de jogar a moeda, mas só um conjunto de equações. As mesmas equações devem ser complementadas com diferentes conjuntos de condições iniciais que parametrizam cada trajetória possível.

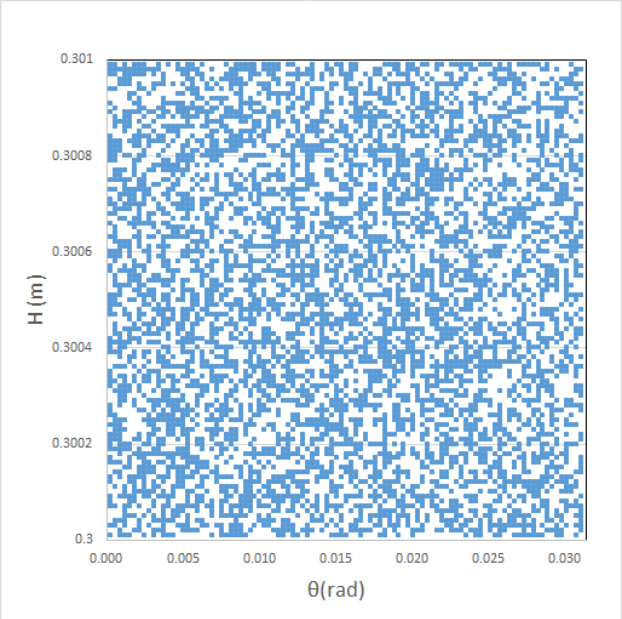


Figura 1.1: Integração numérica das equações de movimento de um modelo Newtoniano de uma "moeda"feita de massas (m) e molas (k). A figura mostra um espaço restrito de condições iniciais. H é a altura da moeda ao ser lançada e θ o ângulo com a horizontal, a moeda é solta do repouso. Nesta figura a altura é "grande"(em relação a mg/k). A estrutura é formada por quatro massas nos vértices do que seria em repouso um retângulo, ligadas por seis molas nas arestas e diagonais . O sistema está restrito a duas dimensões e a cada batida na mesa há dissipação de energia. É um modelo de uma moeda ou um cubo simplificado. As simulações foram feitas por Guilherme Galanti e Osame Kinouchi, que gentilmente autorizaram o uso destas figuras.

As figuras 1.1 e 1.2 mostram porque não há incompatibilidade nessas duas caracterizações da dinâmica da moeda: aleatória e determinista. Por simplicidade fixamos 10 das 12 condições iniciais e olhamos o que ocorre quando os dois parâmetros restantes são mudados dentro dos limites duma certa região. Neste caso usamos $z = H$, a coordenada vertical do centro de massa e θ, o ângulo de inclinação da moeda, com respeito ao plano horizontal. As figuras foram construídas de forma totalmente determinística integrando as equações diferenciais de um modelo da moeda que bate no chão e inclui perdas de energia para evitar que a moeda pule para sempre. Cada ponto, no espaço de condições iniciais (H, θ) é colorido de acordo com o resultado final: a face mostrada pela moeda. Azul se cara, branco se coroa. Vemos que a aleatoriedade não está na evolução dinâmica descrita por Newton, mas na ignorância que poderíamos ter sobre a condições iniciais. Se ao jogarmos a moeda não tivermos conhecimento muito preciso das condições iniciais, não teremos como prever se o ponto final será azul ou branco. Este é um indício que o conhecimento pode influenciar as probabilidades (que ainda não sabemos o que são) de que caia cara ou cora. Dois agentes apostando neste jogo terão chances diferentes de ganhar se tiverem informações diferentes sobre o modo como a moeda será jogada. Note que para alturas muito pequenas, o poder de predição fica mais forte,

• A aleatoriedade está associada à informação que temos sobre as condições iniciais.

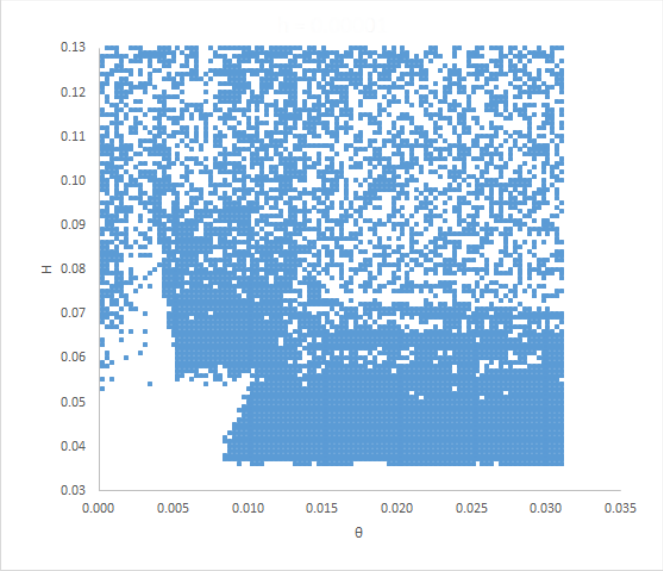


Figura 1.2: Igual à anterior, mas a moeda é solta de uma altura menor, para diferentes ângulos.

pois há regiões grandes com a mesma cor. Faça a experiência. Segure uma moeda com os dedos na posição horizontal. Solte a moeda, sem girá-la, de uma altura de 1 metro, 10 cm, 1 cm , 1mm. Seu poder de prever o que vai ocorrer aumenta. O determinismo é igualmente descrito pelas equações de Newton em todas as condições. A incerteza na previsão tem a ver com a forma como se solta a moeda; na falta de informação sobre o valor exato das condições iniciais.

O objetivo destas notas não é entender o problema tão simples de uma moeda mas estudar sistemas formados por muitas unidades, que por agora imaginamos como átomos ou moléculas que chamaremos de forma geral de partículas . No começo nos contentaremos em estudar gases simples de partículas não interagentes e aprender como fazer previsões teóricas que possam ser confrontadas com a experiência. Olharemos para os modelo de gás ideal. Mais adiante, em cursos de Mecânica Estatística, Termodinâmica e Matéria Condensada os métodos serão afiados para atacar sistemas mais ricos, tais como modelos mais realistas de gases , líquidos, sólidos e plasmas de partículas interagentes e as transformações entre os diferentes estados da matéria como também sistemas magnéticos ou cristais líquidos, incluindo propriedades quânticas. Outros exemplos incluem como um fluido pode se propagar por um meio poroso não uniforme, crescimento de estruturas complexas por deposição. Podemos ir além e estudar sistemas interagentes que estão fora do que se espera estudar em um curso de Física. Como exemplos, sistemas relativamente simples como bandos de pássaros ou cardumes de peixes. Também, por extensões destas ideias, podemos modelar como se difunde uma perfume no ar, ou como se propaga um vírus numa sociedade, ou

•A distinção entre átomos e moléculas não estava clara na época que se começou a modelar sistemas físicos com probabilidades (meados do século XIX) e os estudos teóricos e experimentais de misturas de gases e suas reações permitiram esclarecer o significado que hoje lhes atribuímos. Mas por falta de tempo não entraremos em detalhes sobre como isso foi feito.

problemas muito mais complexos onde as unidades são neurônios biológicos ou artificias ou ainda agentes de uma sociedade e o que se propaga é informação.

É muito difícil entender o tamanho do número de átomos numa quantidade macroscópica de matéria. Mais adiante veremos como podemos estimá-los. Mas todos já escutaram falar do número de Avogadro, que para os fins imediatos é da ordem de $N = 10^{23}$. Um modelo de um gás muito simplificado supõe um número da ordem de N de pequenas esferas duras sujeitas a colisões. Tentemos resolver as equações de Newton, ou seja primeiro escrevemos as equações de movimento, logo as resolvemos para obter a solução geral e então substituímos as condições iniciais. Parece bastante trabalho. Mas não podemos desistir só porque um problema parece difícil. Faremos uma estimativa de quanto tempo demoraremos para obter a resposta. Suponhamos que possamos escrever ou ler cada equação em 1 segundo. Só para escrever as equações precisaremos $t_{\text{escreve}} = 10^{23}$s. Este exercício mostra que é pouco factível tentar este caminho de resolução. Mas suponha que avanços excepcionais, permitam obter a resposta em poucos segundos. O que faríamos com ela? Toda previsão teórica deveria ser comparada com dados experimentais. Mas não é possível coletar dados experimentais nesse nível de detalhe. Este é um caso genuíno das uvas realmente verdes. Não podemos colher os resultados de Newton, mas mesmo que os tivéssemos não saberíamos o que fazer com eles.

A solução para este problema é usar a ferramenta de probabilidades. Esta é a estrutura matemática adequada para lidar com situações onde a informação é incompleta, que como vimos, acima é o caso no estudo de sistemas com muitos graus de liberdades e que olharemos a seguir.

• Os nomes de Loschmidt e Avogadro estão associados e esta medida e a consequente estimativa do tamanho de uma molécula no século XIX.

• O que significa este número? Só saberemos se é grande ao compararmos com tempos característicos de outros sistemas. A estimativa atual da idade do universo é da ordem de 10^{17}s. Demoraremos da ordem de um milhão de idades do universo para escrever as equações que iremos posteriormente tentar resolver

• Não podemos calcular a solução do problema de Newton para o gás. Mesmo que pudéssemos não teríamos como confrontá-la com dados experimentais.

1.1 Probabilidades

Este não é um curso de probabilidades e portanto alguns tópicos serão pulados. Tem havido uma grande discussão, ao longo dos séculos sobre as interpretações e filosofia e poderíamos usar o semestre inteiro para falar sobre as diferentes vertentes. Vamos ver um conjunto mínimo da estrutura e sua interpretação que nos permitirá obter os resultados físicos que queremos entender neste curso.

Como vimos com o exemplo da moeda, o nosso estado de conhecimento é crucial para fazer previsões. Usaremos probabilidade para descrever o grau de certeza sobre se uma certa frase é verdadeira ou não. Um frase para nossos propósitos imediatos é simplesmente

• É muito difícil entender a modelagem probabilística da matéria sem saber um pouco de teoria de probabilidades e o que segue é um resumo que apresenta um subconjunto de ideias suficientes para estas aulas.

• É impossível fazer previsões teóricas sobre uma experiência sem saber as condições experimentais. Isto parece tão óbvio que nem deveríamos ter que deixá-lo explícito.

X está no intervalo $x \leq X \leq x + \Delta x$.

Por X queremos dizer a variável que descreve { *sua variável física de interesse* }. Esta toma valores num certo intervalo, e.g. $0 \leq X \leq L$, para a coordenada-x de uma partícula dentro de uma caixa de lado-x $= L$.

Escreveremos a probabilidade de uma frase $A =$ "X está no intervalo $x \leq X \leq x + \Delta x$", nas condições de informação I

• Toda probabilidade é condicional.

$$P(A|I)$$

Neste caso I é uma frase que descreve algo importante do problema, é chamado de condicionante ou situação experimental.

Suponha que saibamos que a partícula está **fora** da caixa, não é insperado então que a probabilidade da frase "X está no intervalo $0 \leq X \leq L$" seja zero.

Há situações que temos informação completa para afirmar que algo com certeza é verdadeiro. Neste caso escolhemos atribuir probabilidade 1.

• A escolha de 1 para a probabilidade da certeza é conveniente, mas não obrigatório. Atribuir probabilidade 0 à certeza da falsidade é inescapável pois pode ser provado, mas não temos tempo e nos conformamos com que parece razoável.

1.1.1 *Situações mais complexas: Regra da Soma e Regra do Produto*

Na linguagem comum encontramos que frases podem ser compostas por outras frases, em particular com conjunções. Da mesma forma queremos falar sobre o que se chama de *disjunção*

"'A variável X toma valores dentro do intervalo $x \leq X < x + \Delta x$'

OU

'a variável Y toma valores dentro do intervalo $y \leq Y < y + \Delta Y$' ".

Também veremos que é útil poder falar da *conjunção*

"'A variável X toma valores dentro do intervalo $x \leq X < x + \Delta x$ '

E

'a variável Y toma valores dentro do intervalo $y \leq Y < y + \Delta Y$' ".

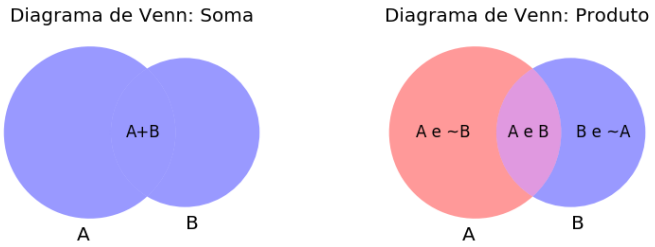


Figura 1.3: Neste caso simples, onde a probabilidade é uma medida da área de conjuntos, é fácil ver em ação as regras da soma e do produto.

A disjunção, que também é chamada de soma lógica, de A e B é representada usando $A\mathbf{OU}B$, que também será escrito como $A+B$, $A \vee B$ e ainda como $A\mathbf{OR}B$. Para a conjunção, que também recebe o nome de produto lógico de A e B usaremos a notação $A\mathbf{E}B$, AB, $A \wedge B$ e $A\mathbf{AND}B$. É costumeiro que a probabilidade de $A\mathbf{E}B$ nas condições I seja escrita como $P(A, B|I)$. A negação da asserção A é denotada $\bar{A}$, $\neg A$ ou $\mathbf{NOT}A$.

Precisamos especificar como obteremos números para as probabilidades de asserções compostas. As regras matemáticas para lidar com probabilidades são

$p(A\|A)$	$=$	1	**Certeza da veracidade**
$p(A\|\overline{A})$	$=$	0	**Certeza da falsidade**
$p(A \vee B\|C)$	$=$	$p(A\|C) + p(B\|C) - p(AB\|C)$	**Regra da soma**
$p(AB\|C)$	$=$	$p(A\|C)p(B\|AC)$	**Regra do produto**
$p(AB\|C)$	$=$	$p(B\|C)p(A\|BC)$	**Regra do produto**
$p(\overline{A}\|C)$	$=$	$1 - p(A\|C)$	**Regra da negação**

Tabela 1.
Probabilidades

Por volta de 1930, Kolmogorov formalizou os axiomas da teoria de probabilidades, sem incluir a regra do produto nem condicionantes, usando linguagem de teoria de medida ou integração de Lebesgue, mas de um ponto de vista pragmático já eram conhecidas desde Laplace. As regras da Tabela 1. podem ser postuladas, como fez Kolmogorov[1], mas podem ser deduzidas a partir de axiomas simples e bastante naturais. Isto nos levaria fora do que queremos estudar neste momento.

Nesta altura podemos identificar os elementos formais principais

[1] Foundations of the Theory of Probability http://www.mathematik.com/Kolmogorov/index.html

para falar de probabilidades. Primeiro é necessário deixar claro sobre o que se está falando:

- E a coleção de elementos A, B, C.... eventos elementares ou de asserções. Em estatística é chamado de espaço amostral. Nas aplicações em Física será o espaço de fases.
- $\mathcal{F}$ o campo: o sistema de conjuntos de asserções. Espaço de eventos formado por todos as conjunções e disjunções possíveis dos elementos de E.
- $P(A|I)$ a atribuição de um número positivo a cada elemento de $\mathcal{F}$ sob informação I e $P(E|I) = 1$

Desta forma é costumeiro chamar a trinca (Espaço de fases, Espaço de eventos, Probabilidade de cada evento).

$$\boxed{(E, \mathcal{F}, \mathcal{P})}$$

de Espaço de probabilidades.

1.2 *Variáveis discretas, variáveis contínuas*

Variáveis que tomam valores num conjunto discreto são chamadas variáveis discretas. Como exemplo temos a moeda, ou o dado, que ao cair só podem ter um estado dentre um número inteiro de possibilidades. A soma das probabilidades dos estados sobre todos os K estados deve satisfazer a normalização:

$$\sum_{i=1}^{K} P(s_i|I) = 1 \tag{1.1}$$

• Normalização: para uma variável discreta, a soma sobre todas as possibilidades da distribuição de probabilidade deve dar 1

A normalização decorre de que a soma e sobre todas as possibilidades e alguma delas vai ocorrer com certeza (são ditas exaustivas) e só pode ocorrer que uma é verdadeira e as outras não (são ditas mutuamente exclusivas) e a probabilidade da certeza é 1. Variáveis discretas podem ser usadas em casos mais interessantes, por exemplo numa dada posição de uma rede cristalina desordenada o átomo pode ser do tipo a ou do tipo b. Outros exemplos, spins de elétrons, opiniões a favor ou contra de agentes que formam uma sociedade, etc.

Analogamente, se tomam valores em um subconjunto dos reais, são chamadas variáveis contínuas. Não tem sentido atribuir probabilidade a um valor específico de X quando $x \leq X < x'$. Aqui precisamos introduzir a densidade de probabilidade. De forma simples, se $x' = x + \Delta x$, definimos a densidade de probabilidade em x por

• Usamos densidade de probabilidade para variáveis reais.

$$p(X = x|I) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{P(x \leq X < x + \Delta x|I)}{\Delta x} \tag{1.2}$$

Teremos então que

- $p(x|I) \geq 0$ a densidade é não negativa.
- $\int_L p(x|I)dx = 1$ onde L é o espaço onde X toma valores

Aqui reconhecemos a generalização da condição de normalização da equação 1.1, pois o intervalo L engloba todas as possibilidades de valores de X. Mas para qualquer intervalo $D : \{x|x \in [x_1, x_2]\}$, a probabilidade de X estar em D ou $x_1 \leq x < x_2$ é

$$P(x \in D|I) = \int_D p(x|I)dx \tag{1.3}$$

1.3 *Independência*

Se a informação em B não altera em nada o que sabemos sobre A, i.e. $P(A|BI) = P(A|I)$, a regra do produto lógico toma a forma:

$$\begin{aligned} P(AB|I) &= P(A|I)P(B|AI) \\ &= P(A|I)P(B|I) \end{aligned} \tag{1.4}$$

• A distribuição $P(AB|I)$ da conjunção AB (produto lógico de A e B) é também chamada de distribuição conjunta. As distribuições $P(A|I)$ e $P(B|I)$ são chamadas de distribuições marginais.

então dizemos que sob condições dadas por I, A é independente de B. É claro que também

$$\begin{aligned} P(AB|I) &= P(B|I)P(A|BI) \\ &= P(A|I)P(B|I), \end{aligned} \tag{1.5}$$

portanto sob as mesmas condições, B é independente de A e dizemos que A e B são mutuamente independentes sob I.

Suponha que para $i = 1, \ldots, N$ tenhamos as frases:

- R_i = o vetor posição da molécula i está numa região centrada em $\vec{r}_i$ de tamanho $\Delta r_x \times \Delta r_y \times \Delta r_z$
- V_i = a velocidade da molécula i está numa região centrada em $\vec{v}_i$ de tamanho $\Delta v_x \times \Delta v_y \times \Delta v_z$.

Representaremos o estado de um gás clássico monoatômico numa situação experimental I por

$$P(R_1, R_2 \ldots, R_N, V_1, \ldots V_N|I) \tag{1.6}$$

O gás será chamado de gás ideal se as posições e velocidades forem independentes:

$$\begin{aligned} P(R_1, R_2 \ldots, R_N, V_1, \ldots V_N|I) &= P(R_1|I)P(R_2|I) \ldots P(V_1|I) \ldots P(V_N|I) \\ &= \prod_{i=1}^{N} P(R_i|I)P(V_i|I) \end{aligned} \tag{1.7}$$

• As distribuições $P(R_i|I)$ e $P(V_i|I)$ são as distribuições marginais da posição e velocidade da molécula i. A distribuição conjunta de variáveis terminais é o produto das distribuições marginais.

Quando consideramos mais do que dois eventos, podemos ter outros tipos de independência. Mas para os propósitos deste curso isto basta. Para sistemas de partículas interagentes as distribuições conjuntas não são o produto da marginais, i.e. a dependência no condicionais representarão as interações, que podem ser devidas a forças derivadas de potenciais ou por outros motivos.

1.4 Exercícios

Ex. 1 — Moeda: Volte a analisar o problema da moeda e considere experiências feitas em situações informacionais diferentes. I é a frase que descreve que as condições iniciais estão dentro da região $\theta_1 \leq \Theta \leq \theta_2$ e $h_1 \leq H \leq h_2$. A frase $C =$"a moeda cai com a cara para cima".
Escolha valores para θ_1, θ_2, h_1, e h_2 de forma que

- $P(C|I) \approx 1$,
- $P(C|I) \approx \frac{1}{2}$.

As simulações foram feitas com uma resolução nas condições iniciais dadas pelo tamanho do pixel nas figuras. Para valores altos de H podemos esperar que uma resolução maior, dentro de um pixel leve a mais estrutura na distribuição de azul e branco. Para valores baixos de H isso não ocorre.
É possível que os estudantes, antes de ler estas notas, tenham pensado que a probabilidade de uma moeda cair com a cara para cima seja $\frac{1}{2}$. Discuta porque pode ser razoável acreditar isso em algumas situações, mas mais importante, porque não é adequado sempre.

Ex. 2 — Significado da Probabilidade: Neste exercício não há nada a fazer além de pensar um pouco e é para aqueles estudantes interessados nas diferentes formas de apresentar probabilidades. Estamos interessados em medir no laboratório a aceleração da gravidade g ($\vec{F} = m\vec{g}$ com $\vec{g} = -g\hat{e}_z$). Temos duas posições antagônicas:

- g é uma constante e portanto não pode ser descrito por probabilidades. Podemos reportar que g tem um valor g_{exp} e uma barra de erro devido à erros nas medidas, que se chama intervalo de confiança num dado nível, e.g. 95%. Isto significa que se a experiência for repetida um número grande N de vezes, no limite $N \longrightarrow \infty$ deveria ter como resposta um valor de g_{exp} dentro desse intervalo de confiança 95% das vezes.
- g é uma constante, mas temos informação que distingue quanto podemos acreditar que seu valor esteja num certo intervalo. Podemos reportar de forma sucinta o valor g_{exp} e uma barra de erro,

um intervalo de credibilidade, que indica, condicionado nos dados e condições da experiência, a região de valores de g onde podemos acreditar que o valor real se encontre.

Muitas vezes as duas formas de proceder levam a resultados similares. Para problemas complexos, como o caso de modelagem de sistemas de processamento de informação, há grandes diferenças. Por exemplo, construímos um robô. Como vai tomar decisões? Condicionado nos dados sensoriais (visão, audição, olfato, posição do corpo, etc) o robô estima a probabilidade de sucesso de uma decisão. O modelo do mundo e a descrição do seu estado são os condicionantes para essa probabilidade. É impossível fazer isso se você usa a maneira descrita no primeiro item acima.

Ex. 3 — Diagramas de Venn: Na Tabela 1, na regra da soma, o termo $P(AB|C)$ é subtraído. Discuta.

Ex. 4 — Teorema de Bayes 1: Na tabela 1. temos duas maneiras de escrever a probabilidade da conjunção

- $P(AB|C) = P(A|C)P(B|AC)$
- $P(AB|C) = P(B|C)P(A|BC)$

É necessário que estas duas maneiras de expressar $P(AB|C)$ forneçam o mesmo resultado. Ilustre, com diagramas de Venn, o teorema de Bayes que expressa que essas duas formas dão o mesmo resultado.

Ex. 5 — Teorema de Bayes 2: Inferência Isto não é um exercício mas um exemplo da utilidade do teorema de Bayes em inferência. É comumente o ponto de partida para teorias de aprendizado de máquinas e análise de dados experimentais. O aluno de Física II não deve perder tempo com ele agora, mas talvez deixar para estudar mais depois do fim do semestre. Suponha que no exercício anterior tenhamos as seguintes frases

- $A =$ o valor de g_{exp} está no intervalo $[g, g + dg)$. Escreva esta frase simplesmente g.
- $B =$ o conjunto de dados experimentais. Escreva esta frase D de dados.
- $C =$ descreve tudo o que sabemos sobre o modelo dinâmico de movimento da partícula num campo gravitacional e as condições do experimento.

Os estudantes chegam ao laboratório com informação sobre o problema. Se não tivéssemos informação antes de fazer as medidas nem sequer saberíamos que instrumento usar. Sabemos que a bolinha de ferro a ser usada cai ($g > 0$), sabemos que ao chegar ao chão,

após cair poucos metros, a velocidade não será maior que (qualquer número basta) 1000 m/s. Isto nós dá um valor máximo ($g < g_M$). Vamos ser ingênuos e supor que a densidade de probabilidade de g num dado intervalo contido em $0 < g < g_M$ seja uniforme que denotamos $P(g|I)$. Suponha que colhemos nosso primeiro dado, por exemplo o tempo t_1 para cair um metro do repouso. Isto é descrito pela frase D_1. Mostre que a densidade de probabilidade de g passa a ser

$$P(g|D_1 I) = P(g|I)\frac{P(D_1|gI)}{P(D_1|I)} \tag{1.8}$$

Os dados modificam a densidade de probabilidade e aprendemos algo, passando de descrever o estado informacional antes de colher os dados, descrito por $P(g|I)$ para o novo estado informacional $P(gD_1|I)$. Esta é a base matemática para inferência. Novos dados nos levam a novos estados $P(g|D_n I)$ e ao colher mais dados o intervalo de credibilidade, para uma experiência que faça sentido, tende a se estreitar em torno de um valor que reportaremos como g_{exp} e um intervalo de credibilidade. Precisamos para poder avançar um modelo que descreva o experimento para dar uma forma matemática a $P(D_1|gI$, que recebe o nome verossimilhança (*likelihood* em inglês). Chamamos $P(g|I)$ de distribuição *a priori* pois é o que temos antes de ter qualquer dado. A distribuição $P(g|D_n I)$ é chamada de distribuição posterior (posterior à inclusão dos dados).

Ex. 6 — Condicionantes: Pense em algum caso em que a probabilidade não seja condicional. Coloque um limite de tempo razoável para este exercício, pois você não vai encontrar.

Ex. 7 — Necessidade da modelagem probabilista: Discuta dois motivos que tornam necessário usar probabilidades para tratar matematicamente o modelo de um gás?

1.5 Microcópico e Macroscópico: Lei dos grandes números

1.6 A distribuição Normal ou Gaussiana

A família de densidades Gaussiana ou Normal com parâmetros μ e σ é

$$P(x|\mu\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}. \tag{1.9}$$

Dizemos que uma variável é Gaussiana ou Normal se a densidade de probabilidade é um membro da família gaussiana acima. Também escrevemos

$$P(x|\mu\sigma) = \mathcal{N}(\mu, \sigma^2), \tag{1.10}$$

ou ainda pode ser encontrada a notação $x \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ que é lida como: a variável aleatória tem distribuição Normal ou Gaussiana.

É fácil mostrar que a normalização é adequada:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \tag{1.11}$$

Veja a prova no Apêndice 4.1.

• Significado dos parâmetros: Faça uma translação $x \to x + d$ e verifique como muda μ. Faça uma dilatação $x \to ax$ e veja a mudança de σ. Os parâmetros μ e σ são chamados, respectivamente de localização e escala.

• Este resultado apareceu em trabalho de A. De Moivre por volta de 1733. Note que Gauss nasceu em 1777

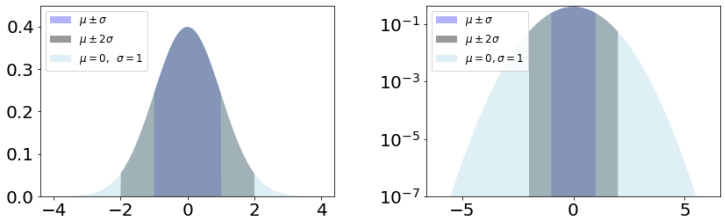


Figura 1.4: A distribuição gaussiana. As regiões marcadas mostram os valores que se afastam menos que 1σ e 2σ do valor médio. Do lado direito o eixo das ordenadas é logarítmico. As regiões centrais tem área ≈ 0.68 (1σ) e 0.95 (2σ). A região $3 - \sigma$ tem área ≈ 0.99.

1.7 Herschel e os erros experimentais

Muitas vezes ao analisar os erros no laboratório o estudante terá ouvido "os erros são variáveis aleatórias Gaussianas." É óbvio porque são variáveis aleatórias, pois não temos informação completa sobre os erros. Se tivéssemos não seriam erros, mas fatores a ser incluídos na análise dos dados. Dada a informação incompleta, a estrutura matemática será a de probabilidades. Mas ainda resta saber porque é razoável considerar que os erros tem distribuição Gaussiana. Agora veremos uma dedução a partir de algumas hipóteses razoáveis devidas ao astrônomo John Herschel (filho de William). Depois veremos como Maxwell usou estes argumentos para analisar gases ideais [2].

• ...caso tivesse aula de laboratório presencial.

Herschel estava preocupado com a caracterização de erros de medida da posição de uma estrela vista através de um telescópio e fez duas hipóteses. A primeira é

[2] Ver Probability, E. T. Jaynes.

- i) os erros das coordenadas e_x e e_y, respectivamente os erros de medida da longitude (leste-oeste) e declinação (norte-sul) são supostos independentes e igualmente distribuidos.

Independência leva a que a densidade da distribuição de probabilidade conjunta deve ser fatorizável:

$$p(e_x, e_y|I) = p(e_x|I)p(e_y|I) = f(e_x)f(e_y), \tag{1.12}$$

para alguma função f ainda desconhecida. Se em lugar de coordenadas cartesianas ele usasse coordenadas polares:

• As probabilidades são integrais das densidades, ver equação 1.3, portanto as regras de mudança de variáveis em integração permitem fazer as mudanças de variáveis aleatórias.

$$\begin{aligned} e_x &= e_r \cos e_\theta \\ e_y &= e_r \sin e_\theta \\ e_r^2 &= e_x^2 + e_y^2 \end{aligned}$$

A probabilidade que o erro esteja numa região $D : \{(e_x, e_y)|e_x \in [e_{x_1}, e_{x_2}], e_y \in [e_{y_1}, e_{y_2}]\}$

• O Jacobiano da transformação $(e_x, e_y) \rightarrow (e_r, e_\theta)$ que leva a $de_x de_y = J(e_r, e_\theta)de_r de_\theta$ é $J(e_r, e_\theta) = e_r$.

$$P(e_x, e_y \in D|I) = \int_D p(e_x, e_y|I)de_x de_y \quad = \quad \int_D p(e_r, e_\theta|I)e_r de_r de_\theta,$$

e para uma região infinitesimal

$$p(e_x, e_y|I)de_x de_y \quad = \quad p(e_r, e_\theta|I)e_r de_r de_\theta \tag{1.13}$$

A segunda hipótese de Herschel é

- ii) $P(e_r, e_\theta|I) = g(e_r)$ não depende do ângulo, onde g é uma nova função igualmente desconhecida.

• Se dependesse poderíamos girar o telescópico e reduzir o erro.

Portanto para qualquer e_x e e_y temos uma equação funcional relacionando as duas funções desconhecidas

• Uma equação funcional tem como solução uma ou mais funções e não um número.

$$f(e_x)f(e_y) = g(\sqrt{e_x^2 + e_y^2}) \tag{1.14}$$

e em particular, ao longo de um dos eixos cartesianos

$$f(e_x)f(0) = g(e_x), \tag{1.15}$$

que dermina g se f for conhecido. Eliminamos uma das funções desconhecidas e voltamos ao caso geral

$$f(e_x)f(e_y) = g(\sqrt{e_x^2 + e_y^2}) = f(\sqrt{e_x^2 + e_y^2})f(0) \tag{1.16}$$

$$\frac{f(e_x)f(e_y)}{f(0)^2} = \frac{f(\sqrt{e_x^2 + e_y^2})}{f(0)} \tag{1.17}$$

que é uma equação funcional com uma única função incógnita. Definindo a função h por $\exp h(e_x) = f(e_x)/f(0)$, após tomar logaritmos obtemos

$$h(e_x) + h(e_y) = h(\sqrt{e_x^2 + e_y^2}). \tag{1.18}$$

Olhando para $e_x = e_y = 0$, obtemos que obviamente $h(0) = 0$. Também vemos que $h(e_x) = h(-e_x)$. Supondo que h é duas vezes diferenciável, derivamos a equação 1.18 primeiro com respeito a e_x

$$h'(e_x) = h'(\sqrt{e_x^2 + e_y^2})\frac{e_x}{\sqrt{e_x^2 + e_y^2}} \tag{1.19}$$

• Não é necessário supor diferenciabilidade, basta continuidade, mas torna a dedução que segue mais fácil.

e a seguir com respeito a e_y

$$0 = \frac{d}{de_y}\left(\frac{h'(\sqrt{e_x^2 + e_y^2})}{\sqrt{e_x^2 + e_y^2}}\right), \tag{1.20}$$

que mostra que

$$\frac{h'(\sqrt{e_x^2 + e_y^2})}{\sqrt{e_x^2 + e_y^2}} = \text{Constante} \tag{1.21}$$

portanto $h'(x) \propto x$ e $h(x) \propto x^2+$ constante . A solução geral, que depende de um parâmetro a, é

$$f(e_x) \propto e^{ae_x^2}. \tag{1.22}$$

• Verifique que $h(x) = ax^2 + b$ satisfaz a equação 1.20 . Mas como $h(0) = 0$, segue que $b = 0$. Ou olhe para a 1.18 w veja que só é solução se $b = 0$.

Como $P(e_x|I) = f(e_x)$ é uma distribuição normalizável, só podemos considerar $a < 0$, que escrevemos por motivos óbvios $a = -1/2\sigma^2$. Impondo normalização, chegamos à distribuição normal $e_x \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$. A partir de ideias de independência e simetria chegamos a que a distribuição deve ser Gaussiana, embora não tenhamos chegado ao valor de σ. Isto deveria ser esperado pois nada foi falado sobre a qualidade do telescópio e diferentes telescópios que satisfizessem as duas hipóteses levariam a gaussianas, mas não necessariamente à mesma gaussiana.

• Que $\mu = 0$ tem a ver com a ausência de erros sistemáticos e a invariância por rotações.

1.8 *Gauss e a Gaussiana**

• * Talvez esta seção possa ser pulada numa primeira leitura.

• A Gaussiana tem este nome devido ao uso e propaganda feitos por Laplace para este trabalho de Gauss ao tratar de um problema de Astronomia.

Gauss considerou a seguinte situação. Queremos medir numa experiência o valor de uma quantidade z. O valor obtido na primeira medida é x_1. Podemos parar por ai, mas parece razoável medir novamente e obtemos x_2, diferente do primeiro resultado. Qual é o valor de z que devemos reportar? Porque parar ai? Fazemos mais medidas e obtemos o conjunto de dados $D = \{x_1, x_2, ..., x_n\}$. Há uma grande

tendência entre os praticantes de experiências para dizer que a média empírica

$$\hat{z} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{1.23}$$

deva ser o valor estimado de z a ser reportado. Gauss achou isso razoável também, mas foi além. Cada medida pode ser descrita por

$$z = x_i + \xi_i \tag{1.24}$$

onde ξ_i é o erro. A pergunta que Gauss fez é: qual é a lei da distribuição de densidade de probabilidade de ξ que leva a que $\hat{z}$ seja uma boa resposta?

Vamos responder esta pergunta usando as regras da probabilidade e algumas hipóteses:

$$\begin{aligned} P(z|x_1,....x_n,I) &\propto P(z|I)P(x_1,....x_n|z,I) \quad \text{Regra do produto} \\ P(z|x_1,....x_n,I) &\propto P(x_1,....x_n|z,I) \quad \textit{a priori} \text{ uniforme}, P(z|I) = \text{constante} \\ &\propto \prod_i P(x_i|zI) \quad \text{Independência} \end{aligned} \tag{1.25}$$

Está claro que dado x_i temos incerteza sobre o valor de z, mas também podemos olhar o inverso: da equação 1.24 vemos que dado z temos incerteza sobre o valor do dado x_i que é descrita pela densidade de probabilidade de ξ. A distribuição de ξ é um membro de uma família desconhecida $g(\xi,\theta)$ que supomos diferenciável com respeito a todos os argumentos e definimos $\partial \log g(u,\theta)/\partial u = f(u)$, onde não aparece θ por simplicidade. Escrevendo a equação 1.24 como $\xi = z - x_i$ e tomando logaritmos temos

• Uma família $g(\xi,\theta)$ é um conjunto de funções de ξ, indexados pelos valores de θ tal que $g(\xi,\theta) \geq 0$ e a sua integral sobre todos os valores do domínio de ξ é 1. Note que já introduzimos a família de gaussianas onde os parâmetros são μ e σ.

$$\begin{aligned} \log P(z|x_1,....x_n,I) &\propto \sum_i \log g(z - x_i,\theta), \\ \frac{\partial \log P(z|x_1,....x_n,I)}{\partial z} &\propto \sum_i f(z - x_i). \end{aligned}$$

Agora impomos que a densidade seja máxima em $\hat{z}$, equação 1.23:

• O valor da variável com maior valor da densidade é chamado de moda. Aqui Gauss impõe que a moda seja a média empírica.

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \log P(z|x_1,....x_n,I)}{\partial z}\Big|_{z=\hat{z}} \\ &= \sum_i f(\hat{z} - x_i) \\ 0 &= \sum_i f(\frac{1}{n}\sum_j x_j - x_i), \end{aligned} \tag{1.26}$$

para qualquer conjunto de medidas. Em particular se todos os $x_i = 0$, obtemos que $f(0) = 0$. A equação acima é novamente uma equação funcional, que a função desconhecida f deve satisfazer. Podemos ver que a solução é dada por f linear, $f(u) = 2au$, com a constante, pois

leva à identidade

$$0 \quad = \quad \sum_j x_j - \sum_i x_i. \tag{1.27}$$

Integrando obtemos $\log g(u|\theta) = au^2 + b$ e $g(u,\theta) \propto \exp(au^2 + b)$ e portanto, como deve estar normalizada a deve ser negativo e b fica determinado por normalização. Revertendo à notação usual:

$$\begin{aligned} P(\xi|\theta) \quad &\propto \quad \exp(-\frac{1}{2\sigma^2}\xi^2) \\ P(z|x_i\sigma) \propto P(x_i|z\sigma) \quad &= \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp(-\frac{1}{2\sigma^2}(z-x_i)^2) \end{aligned} \tag{1.28}$$

Surge naturalmente a Gaussiana como a família adequada para descrever os erros. $\mathbb{E}(\xi) = 0$ significa que a média empírica é um estimador adequado, se não houver erro sistemático. Deixamos para outra ocasião a estimativa de σ a partir dos dados. Voltando à equação 1.25, para um conjunto de medidas temos

É óbvio a partir da dedução acima, que vamos encontrar situações em que a Gaussiana não é uma família adequada e grandes erros de análise podem ocorrer se se insistir no seu uso.

$$P(z|x_1,....x_n,I) \quad = \quad \frac{P(z|x_1,....x_{n-1},I)P(x_n|z,I)}{P(x_n|I)},$$

a cada dado adicionado, a distribuição muda. O prior, que descreve o que sabemos até o dado $n-1$ é multiplicada por uma Gaussiana $P(x_n|z)$ que como função de z também é uma gaussiana e isso vai diminuindo a distribuição fora de uma região. A região que sobrevive vai ficando mais fina e o intervalo de credibilidade de z vai diminuindo com n com o inverso da raiz quadrada $\frac{1}{\sqrt{n}}$. Não é difícil de ver se você fizer os gráficos numericamente para algum conjunto de dados.

1.9 *Maxwell e a distribuição de velocidades de um gás ideal*

O que veremos a seguir é uma das primeiras aplicações de probabilidades à Física. Antes disso tinham sido usadas em outros contextos. Maxwell fez um raciocínio similar ao de John Herschel sobre as velocidades de um átomo ou molécula num gás. Dentro do modelo que considerou, as partículas que compõem o gás não são interagentes. Esse modelo recebe o nome de gás ideal. É ideal para o teórico que pode calcular tudo o que quiser, mas não deve ser para o experimental pois a maioria dos gases costuma ter propriedades muito mais complexas, a não ser que esteja em limites de baixas densidades. Ser ideal significa que é razoável supor que se as partículas não interagem e são portanto independentes, devem ser igualmente distribuídas e podemos olhar para a distribuição de velocidades de uma partícula. A distribuição conjunta será simplesmente o produto

O modelo que temos em mente, assim como Maxwell, é um gás de esferas duras de raio r_0 suficientemente pequeno, tal que o volume total das N partículas, $\frac{4\pi}{3}Nr_0^3 \ll \mathcal{V}$, o volume onde se encontra o gás. As partículas interagem somente através de colisões com as paredes e pelas raras colisões entre si.

dessas marginais. Ainda mais, o mesmo se aplica ao olhar para uma partícula para as distribuições das componentes cartesianas. Segue que

- Independência: a distribuição de velocidade de uma partícula $\boldsymbol{V} = (v_x, v_y, v_z)$ fatoriza nas três dimensões,

$$p(\boldsymbol{V}|I) = p(v_x, v_y, v_z|I) = P(v_x|I)P(v_y|I)P(v_z|I). \tag{1.29}$$

A segunda hipótese é

- Isotropia: $p(\boldsymbol{V}|I)$ é dada por uma função que só depende da magnitude $v = |\boldsymbol{V}|$

dado leva à generalização da equação funcional de Herschel e novamente à Gaussiana. Assim

$$p(\boldsymbol{V}|I) = \prod_{i=x,y,z} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{v_i^2}{2\sigma^2}} = (\frac{1}{2\pi\sigma^2})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}}, \tag{1.30}$$

onde, e aqui a parte mais interessante que não provaremos ainda, $\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ onde T e m são a temperatura e a massa das partículas medidas em unidades apropriadas e k_B é a constante de Boltzmann que permite converter unidades de energia em graus de temperatura absoluta, que ainda não sabemos o que é. A densidade é Gaussiana, com parâmetros $\mu = 0$ e σ ainda desconhecido mas escrito em função da massa da partícula e de uma energia ($k_B T$). Para obter a probabilidade devemos incluir o elemento de volume $d^3\boldsymbol{V} = dv_x dv_y dv_z$. Passando para coordenadas esféricas

$$p(\boldsymbol{V}|I)d^3\boldsymbol{V} = p(v, \theta, \phi)v^2 dv d\Omega(\theta, \phi).$$

Pela segunda hipótese, $P(v, \theta, \phi)$ é função de $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}}$ somente, não depende das variáveis angulares. Integrando sobre as variáveis angulares, temos que

$$\begin{aligned} \mathbb{P}(v|I)dv &= \frac{4\pi}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}} v^2 dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_b T}} v^2 dv, \end{aligned} \tag{1.31}$$

conhecida como a distribuição de Maxwell de velocidades. Este trabalho, no que se chama teoria cinética dos gases levou à Mecânica Estatística de Boltzmann e Gibbs e de muitos outros. Foi demostrado por Jaynes na década de 1950 que poderia ser entendido como um exemplo de teoria de informação.

• Esqueçamos por agora que as experiências são feitas num campo gravitacional.

• Escrevemos $\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ sem saber o que significa $k_B T$. Mas podemos fazer análise dimensional. Verifique que σ tem dimensões de velocidade e portanto, se m for a massa de uma molécula ou átomo que compõe o gás, $k_B T$ tem dimensões de energia.

• $d\Omega(\theta, \phi) = \sin\theta d\theta d\phi$, nos intervalos $\theta \in [0, \pi]$ e $\phi \in [0, 2\pi)$. A área da esfera de raio 1 em 3d é:

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta = 4\pi$$

• Mais um exemplo de marginalização.

1.9.1 *Valores esperados*

Para uma variável X, que toma valores no espaço U, o valor esperado ou esperança ou primeiro momento de X na distribuição $P(X|I)$ é definida por

$$\mathbb{E}(X|I) := \int_U xP(X = x|I)dx. \tag{1.32}$$

Veremos outras notações na literatura ou neste curso

$$\mathbb{E}(X|I) = \langle X\rangle_I. \tag{1.33}$$

Outros momentos podem ser definidos por

$$\mathbb{E}(X^m|I) = \langle x^m\rangle_I = \int_U x^m P(X = x|I)dx. \tag{1.34}$$

se as integrais existirem ($P(x|I)$ deve decair suficientemente rápido quando $|x| \to \infty$.) A utilidade do primeiro momento é que nos dá uma ideia da localização, de onde esperamos encontrar o valor de X. Para uma variável gaussiana em uma dimensão temos

$$\mathbb{E}(X|I) = \int_U xP(X = x|\mu,\sigma)dx = \mu \tag{1.35}$$

O segundo momento da gaussiana nos dá informação da largura da distribuição:

• Verifique que σ^2 é o valor esperado das *flutuações quadráticas*. Por flutuação queremos dizer o quanto X se afasta do valor esperado. A integral da primeira potência é zero e não é informativa (porque?) A da segunda potência é muito útil. Ou seja, verifique que a equação 1.37 segue de 1.36

$$\begin{aligned}
\mathbb{E}(X^2|I) &= \int_U x^2 P(X = x|\mu,\sigma)dx = \sigma + \mu^2, \\
\sigma^2 = \mathbb{E}(X^2|I) - \mathbb{E}(X|I)^2 &= \int_U (x^2 - \mu^2)P(X = x|\mu,\sigma)dx, \quad (1.36)\\
\sigma^2 = \mathbb{E}((X-\mu)^2|I) &= \int_U (x-\mu)^2 P(X = x|\mu,\sigma)dx. \quad (1.37)
\end{aligned}$$

Veja novamente a figura 1.4 para entender porque σ é uma estimativa da largura.

1.9.2 *Valores esperados na distribuição de Maxwell*

Temos duas expressões que trazem a mesma informação:

$$\begin{aligned}
p(\boldsymbol{V}|I) &= (\frac{1}{2\pi\sigma^2})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{V^2}{2\sigma^2}} \\
p(v|I,T)dv &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_b T}} v^2 dv
\end{aligned} \tag{1.38}$$

a primeira é a distribuição que descreve a variável vetorial velocidade $\boldsymbol{V}$. A segunda descreve o magnitude. Como a magnitude é positiva, não pode ser descrita por uma Gaussiana, ver figura 1.5.

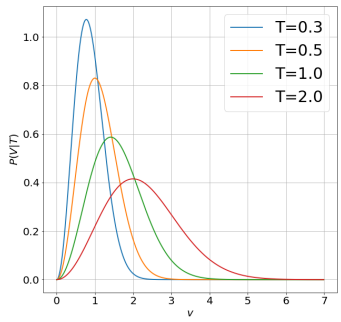


Figura 1.5: A distribuição de Maxwell de velocidades (magnitude) para diferentes temperaturas. A distribuição vai a zero para $V = 0$ porque a combina todos os eventos na superfície da esfera de raio V, que é nula. As unidades são arbitrárias na figura.

Os valores esperados das componentes das velocidades são dados por

$$\mathbb{E}(v_x|I,T) = \mathbb{E}(v_y|I,T) = \mathbb{E}(v_z|I,T) = 0 \tag{1.39}$$

que mostra que não tem nenhuma direção preferencial.

• Não há direção preferencial.

Para o quadrado da magnitude o cálculo também é fácil. Começamos com coordenadas esféricas no espaço das velocidades e passamos para as cartesianas e usamos independência. Definimos a velocidade quadrática média v_{qm} por:

$$\begin{aligned} v_{qm}^2 &= \mathbb{E}(V^2|I,T) = \int_0^\infty v^2 p(v|I,T)dv \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (v_x^2+v_y^2+v_z^2) p(v_x,v_y,v_z|I,T)dv_x dv_y dv_z \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (v_x^2+v_y^2+v_z^2) p(v_x|I,T)p(v_y|I,T)p(v_z|I,T)dv_x dv_y dv_z, \end{aligned} \tag{1.40}$$

onde usamos a independência das componentes.

$$v_{qm}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 P(v_y|I,T)dv_x + \int_{-\infty}^{\infty} v_y^2 P(v_y|I,T)dv_y + \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 P(v_z|I,T)dv_z \tag{1.41}$$

onde usamos a normalização. Assim

$$\begin{aligned} v_{qm}^2 = &= \langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle = 3\sigma^2 = 3\frac{k_B T}{m} \\ \frac{1}{2}mv_{qm}^2 &= \frac{3}{2}k_B T \qquad (1.42) \\ \frac{1}{2}m\langle v_x^2\rangle &= \frac{1}{2}k_B T \qquad (1.43) \end{aligned}$$

que mostra que a energia cinética média de uma molécula é 3/2 de $k_B T$ e que cada grau de liberdade contribui com $\frac{1}{2}k_B T$ para a energia. Neste caso, em que as partículas não interagem, a energia é

puramente cinética e não há energia potencial. Precisamos ainda entender o significado de T. Há outras formas de introduzir a temperatura e temos que mostrar consistência com a ideia de temperatura que vem do laboratório. A interpretação de k_B, chamada de constante de Boltzmann por Planck, faz um ajuste devido a que a temperatura deveria ter dimensões de energia, mas foi medida em outro tipo de unidades, graus Celsius ou Kelvin. Portanto se T for medida em graus, a dimensão $[k_B]$ é a mesma que energia por grau.

Equipartição da Energia: cada grau de liberdade contribui com $\frac{1}{2}k_BT$ para a energia.

A distribuição de Maxwell (eq. 1.38) de velocidades tem uma quantidade de informação muito maior que um simples valor. Podemos também calcular o valor médio (da magnitude) da velocidade

$$\begin{aligned} v_m &= \mathbb{E}(V|I,T) = \int_0^\infty v p(v|I,T) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2k_b T}} v^3 dv. \end{aligned}$$

Fazendo uma transformação de variáveis $v/\sigma = \sqrt{2y}$ e integrando por partes, fica fácil chegar ao resultado:

$$v_m = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{k_B T}{m}} \tag{1.44}$$

e podemos estimar a largura, calculando o desvio padrão da distribuição de Maxwell

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv_m^2 &= \frac{4}{\pi}k_B T \\ \frac{1}{2}mv_{qm}^2 &= \frac{3}{2}k_B T \\ v_{qm}^2 - v_m^2 &= (1 - \frac{8}{3\pi})v_{qm}^2 \\ \Delta v = \sqrt{v_{qm}^2 - v_m^2} &= \sqrt{1 - \frac{8}{3\pi}} v_{qm} \approx 0.39 v_{qm} \end{aligned} \tag{1.45}$$

Podemos ainda calcular a moda da distribuição de velocidades, isto é a magnitude mais provável. Para isso derivamos a 1.38 e igualamos a zero

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv}\left(e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2\right)\Big|_{v^*} &= 0 \\ e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \left(\frac{mv^{*3}}{k_B T} - 2v^*\right) &= 0 \\ v^* = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \end{aligned} \tag{1.46}$$

Como vemos as velocidades que calculamos, que caracterizam a distribuição de Maxwell, são todas proporcionais a $\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$. Isso deveria

ser óbvio por análise dimensional, que aparentemente foi uma forma de pensar introduzida pelo próprio Maxwell. Ordenando por magnitude

$$\begin{aligned} v_{qm} : v_m : v^* \\ \sqrt{3} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{2} \\ 1 : 0.921 : 0.816 \end{aligned} \tag{1.47}$$

Em termos da velocidade quadrática média

$$\begin{aligned} v_m &\approx 0.921 v_{qm} \\ v^* &\approx 0.816 v_{qm} \end{aligned} \tag{1.48}$$

1.10 *Pressão, Temperatura e Energia Cinética*

Para entender porque fizemos a introdução de T na variância das Gaussianas das densidades das componentes cartesianas da velocidade ao sugerir que $\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ precisamos entender o que pode ser medido no laboratório. A ideia coloquial de temperatura levou à introdução de instrumentos que tem alguma propriedade física que muda quando passa de *frio* a *quente*, eventualmente levando a termômetros. Em particular se verificou que certos materiais poderiam sofrer mudanças significativas de volume quando esquentados. O estudo experimental levou a medidas cada vez mais cuidadosas e perguntas mais específicas puderam ser atacadas. A história das escalas de temperaturas é bastante rica mas não cabe aqui. Vamos pular para o século XIX, onde eram conhecidas várias *leis empíricas* obtidas após árduo trabalho no laboratório e uma criatividade experimental impressionante. Usaremos τ para escrever a quantidade usada para caracterizar a temperatura medida por um termômetro na experiências. Ainda não sabemos como ou se T está relacionado a τ, mas esperamos que talvez T seja uma função de τ. Podemos sintetizar o que era conhecido, para **qualquer** gás a pressão extremamente baixa (do ponto de vista experimental), pelas leis empíricas que levam o nome da pessoa envolvida na sua formulação:

- Lei de Boyle: $P \propto \frac{1}{\mathcal{V}}$ a temperatura τ constante.
- Lei de Charles: O gráfico de $\mathcal{V}$ contra τ a pressão P constante é uma reta.
- Lei de Gay-Lussac: O gráfico de P contra τ a volume $\mathcal{V}$ constante é uma reta.
- Lei de Avogadro: $\frac{\mathcal{V}_1}{N_1} = \frac{\mathcal{V}_2}{N_2}$ para dois gases à mesma temperatura e pressão, com volumes e números de partículas $\mathcal{V}_i$ e N_i, respectivamente.

• Deveríamos chamar de relações e não leis e guardar a palavra lei para resultados mas gerais, que permitam deduzir este conjunto de resultados assim como muitos mais. Mas este é o nome usual, e a repetibilidade empírica lhes dava uma autoridade que justificava chamá-las de lei. Cabe um comentário histórico, a atribuição de nomes aos diferentes resultados nem sempre reflete como se deu o processo de descoberta e os nomes dados não significam que eu saiba exatamente a contribuição de cada um. Detalhes históricos podem ser encontrados em "The Kinetic Theory of Gases: An Anthology of Classic Papers with Historical Commentary"por S.G. Brush. Mas aqueles preocupados com atribuição rigorosa de prioridades devem lembrar o que Alfred North Whitehead disse: "Everything of importance has been said before by somebody who did not discover it." É claro que eu não sei se Whitehead foi o primeiro a dizer isso.

Também era conhecida a lei de Dalton de pressões parciais, ver exercício 10. Podemos escrever, para as três primeiras

$$P\mathcal{V} = f(\tau), \tag{1.49}$$

$$\mathcal{V} = C(P)(a\tau + b), \tag{1.50}$$

$$P = D(\mathcal{V})(a\tau + b) \quad \text{os mesmos} \quad a \text{ e } b, \tag{1.51}$$

de onde obtemos $f(\tau) = a\tau + b$, $C(P) = P^{-1}$ e $D(\mathcal{V}) = \mathcal{V}^{-1}$ e

$$P\mathcal{V} \propto f(\tau) = a\tau + b. \tag{1.52}$$

A relação vale para qualquer gás. Avogadro nos diz que

$$\frac{\mathcal{V}}{N} = g(P,\tau) \propto \frac{a\tau + b}{P} \tag{1.53}$$

A constante de proporcionalidade é escrita de forma diferente na Química ou na Física, assim veremos

$$\begin{aligned} P\mathcal{V} &= nRT' \\ P\mathcal{V} &= Nk_bT' \end{aligned} \tag{1.54}$$

onde R é chamada constante universal dos gases, n é o número de moles e T' é a temperatura absoluta do termômetro de gás ideal. N é o número de partículas, $N = nA$, com A o número de Avogadro, k_B a constante de Boltzmann que transforma unidades de temperatura (graus) em unidades mecânicas de energia. Foi por linhas parecidas a estas que Kelvin chegou à definição da escala absoluta de temperatura baseada nas propriedades de gases a baixas pressões.

$A = 6,02 \times 10^{23}$ partículas por mol. $k_B = 1,38 \times 10^{-16}$ ergs grau^{-1}. $R = Ak_B = 8,3 \times 10^7$ ergs/(grau mol).

O ponto central, tanto teórico como experimental, é que existem estados de equilíbrio, que chamaremos de equilíbrio térmico para diferenciá-lo de outros tipos de equilíbrio. Vamos considerar um sistema contido numa região, e.g um gás numa caixa e medimos algumas quantidades físicas. Após algum tempo verificamos experimentalmente que estas não mudam com o tempo. Se colocarmos em contato térmico dois sistemas *isolados* (temos que definir experimentalmente o que significa) do resto do mundo, eles chegarão a um novo estado de equilíbrio. Dizemos coloquialmente que os sistemas estão à mesma temperatura e mais ou menos entendemos o que isso significa. Analisaremos algumas experiências para esclarecer isto. O arranjo experimental típico é mostrado na figura 2.3. Um pistão com um êmbolo que desliza sem atrito contém N partículas de um gás, descrito por uma distribuição de Maxwell com um dado valor de σ

• Experimentalmente verificamos que existem estados de equilíbrio térmico, onde algumas grandezas se mantém independentes do tempo. Se o sistema A está em equilíbrio térmico com o sistema B e B também está em equilíbrio térmico com C, então se verifica experimentalmente que C está em equilíbrio térmico com A.

• Isolamento mecânico: sistema dentro de paredes rígidas, o volume é fixo. Isolamento térmico: a única mudança de energia do sistema se deve à realização de trabalho que pode ser feito por forças sobre as paredes, ou campos magnéticos ou elétricos externos.

As partículas vão viajar em linha reta até colidir com outra molécula ou com a parede do recipiente. Suporemos as colisões elásticas. Alinhemos um eixo de coordenadas-x com o eixo do pistão, orientado para direita. Cada colisão no êmbolo tem o seguinte efeito na velocidade da molécula:

$$v_x \to -v_x, \quad v_y \to v_y, \quad v_z \to v_z \tag{1.55}$$

transferindo $\Delta p_x = 2mv_x$ e $\Delta p_y = \Delta p_z = 0$ ao êmbolo. Coletivamente as muitas colisões transferem uma quantidade de momento por unidade de tempo. Isso portanto significa que o gás faz força contra o êmbolo. Se não houver uma força externa, o êmbolo se move para

• Suponha que a colisão de uma molécula não seja elástica, então vai absorver ou deixar energia na parede. Se na média essas quantidades não se compensarem, a parede vai mudar de estado, as partículas da parede mudarão seu estado médio de energia. Na prática significa que a parede vai esquentar ou esfriar. Mas isso não pode continuar a ocorrer para sempre e o sistema entrará em equilíbrio térmico, com as perdas iguais aos ganhos.

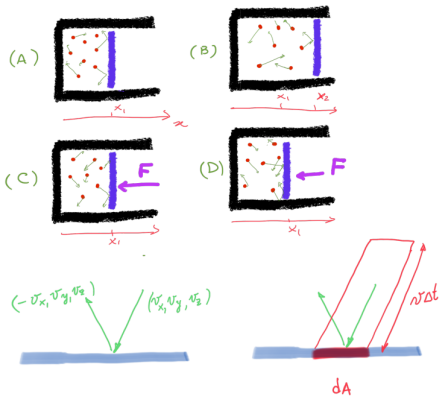


Figura 1.6: À esquerda mostramos um gás dentro de um pistão num instante inicial, volume $\mathcal{V}$. À direita os mesmos sistemas num instante posterior. Na primeira linha, não há nenhuma força externa agindo sobre o êmbolo. A cada batida de uma molécula na parede interna do êmbolo este ganha momento e o gás acaba expandindo. Na segunda linha, uma força externa impede a expansão do volume. Na linha de baixo, à esquerda uma partícula bate numa superfície (eixo-x perpendicular à parede) e seu momento muda $\Delta\vec{p} = 2mv_x\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{x}$. A da direita mostra uma região de comprimento $v\Delta t$ e área na superfície da parede ΔA. Todas as partículas dentro dessa região no instante t_1, com velocidade $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ baterão na parede durante o intervalo $t_1 \leq t < t_1 + \Delta t$. A altura da região é $v_x\Delta t$ e o volume $v_x\Delta A\Delta t$.

a direita e o volume do gás aumenta. Na linha de baixo da figura 2.3 uma força externa compensa a força das colisões e o volume se mantém constante. Precisamos calcular esta força. Dividindo a força pela área A do êmbolo, teremos uma nova quantidade, a pressão do gás $\mathcal{P} = \frac{F}{A}$. Precisamos calcular esta pressão a partir do que sabemos sobre a distribuição de Maxwell. Ideias da associação entre colisões e pressão já se encontram em trabalhos de Daniel Bernoulli. Vários outros contribuíram, em particular J.J.Waterstone, A. Krönig e de forma mais influente e completa, R. Clausius.

Seja N o número total de partículas dentro do pistão de vol $\mathcal{V}$ e a densidade $n = N/\mathcal{V}$. O número $\Delta N(v_x, t)$ de partículas com componente de velocidade-x entre v_x e $v_x + dv_x$ dentro do cilindro de base ΔA e altura $v_x\Delta t$ (volume $\Delta\mathcal{V}_{cil}$) é dado pela densidade de partículas, o volume do cilindro e a probabilidade que uma partícula tenha essa componente-x de velocidade:

• Cilindro de base ΔA e altura $v_x\Delta t$ tem volume $\Delta\mathcal{V}_{cil} = v_x\Delta t\Delta A$.

$$\Delta N(v_x, t) = \underbrace{n}_{\text{densidade}} \underbrace{v_x\Delta t\Delta A}_{\Delta\mathcal{V}_{cil}} \underbrace{p(v_x|I,T)dv_x}_{\text{probabilidade}}$$

O momento total transferido à parede devido a essas componentes de velocidade, por unidade de tempo é a força resultante dF dessa

parcela de partículas.

$$\begin{aligned} dF &= \underbrace{\Delta N(v_x,t)}_{\text{número}}\underbrace{2mv_x}_{\Delta p_x}\underbrace{\frac{1}{\Delta t}}_{\text{por segundo}} \\ &= 2nm\Delta A v_x^2 p(v_x|I,T)dv_x \end{aligned} \tag{1.56}$$

Integrando sobre todas as velocidades das partículas que se aproximam da superfície (tanto faz tomar somente $v_x > 0$ ou $v_x < 0$), obtemos a força feita nessa área ΔA

• O fator meio devido a que integramos somente sobre as velocidades das partículas que se aproximam da superfície. Note que o sinal não depende da orientação do eixo-x.

$$\begin{aligned} \Delta F &= \int dF = 2nm\Delta A \int_{v_x>0} v_x^2 p(v_x|I,T)dv_x \\ &= 2nm\Delta A \frac{1}{2}\langle v_x^2\rangle_T. \end{aligned} \tag{1.57}$$

Finalmente obtemos a pressão

$$P = \frac{\Delta F}{\Delta A} = nm\langle v_x^2\rangle_T.$$

Usando a equação 1.43: $\langle v_x^2\rangle_T = \sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$ e $n = N/\mathcal{V}$,

$$P\mathcal{V} = \frac{2}{3}N(\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle_T) = \frac{2}{3}Ne_{cin} = \frac{2}{3}E_{cin} \tag{1.58}$$

onde e_{cin} é a energia cinética média de uma partícula e $E_{cin} = Ne_{cin}$ a energia cinética total do gás, que neste caso é a energia total do gás. Também podemos escrever

$P\mathcal{V} = \frac{2}{3}E$ onde E é a energia total do gás.

$$P\mathcal{V} = Nk_bT \tag{1.59}$$

Aqui reconhecemos algo familiar. Recobramos todas as leis empíricas se T for identificado com a temperatura τ. Também podemos escrever uma relação entre a energia e a temperatura:

• Verifique que as leis de Boyle, Charles, Gay-Lussac e Avogadro estão contidas na equação 1.59

$$T = \frac{2E}{3N} \tag{1.60}$$

As equações 1.59 e 1.60 são exemplos do que se chama Equação de Estado.

• A estrutura que leva às equações de estado poderá ser melhor entendida após estudar Entropia. Por agora se mantém como equações independentes.

Fizemos uma análise microscópica teórica e usamos os resultados empíricos. Isso nos permitiu chegar à ideia de temperatura absoluta e à relação entre temperatura e energia, assim como à lei dos gases.

As curvas de $P(\mathcal{V})$ como função $\mathcal{V}$ a T constante são chamadas *isotérmas*. Elas são hipérboles. Voltaremos a discuti-las mais tarde.

1.11 *Colisões e caminho livre médio.*

O modelo do gás que temos neste momento é o de um conjunto de N partículas que não interagem entre si. Vamos colocar mais ingredientes. Suponhamos que os átomos ou moléculas sejam esferas duras de

raio R finito. Esperamos colisões entre as esferas e estas serão mais frequentes quanto maior a densidade do gás. A distância percorrida por uma partícula ou o intervalo de tempo entre colisões são novamente quantidades que não podemos (não queremos) determinar e continuamos com a descrição probabilística e as caracterizaremos através de seus valores esperados.

Duas partículas duras, esféricas de raio R colidem quando seus centros ficam a distância $2R$. Quando uma partícula se move com velocidade de módulo v em alguma direção colidirá com partículas que estejam dentro de um cilindro de raio $2R$. Num intervalo de tempo Δt colide com as partículas dentro do volume varrido

$$\text{número de colisões em } \Delta t \quad = \quad \underbrace{\frac{N}{\mathcal{V}}}_{\text{densidade}} \underbrace{v\Delta t 4\pi R^2}_{\text{Volume varrido} \Delta \mathcal{V}_{varr}}$$

onde a densidade dentro do cilindro é em média igual à densidade do gás $\frac{N}{\mathcal{V}}$. O tempo entre colisões $\mathcal{T}(v)$ é obtido quando o número de colisões for 1

$$\mathcal{T}(v) = \frac{\mathcal{V}}{N}\frac{1}{v\sigma_c} \tag{1.61}$$

onde introduzimos a *seção de choque* σ_c. Neste caso particular representa a área efetiva de uma partícula ao interagir com as outras. Aqui tem o valor muito simples, $\sigma_c = 4\pi R^2$, a área de um círculo com o dobro do raio da esfera.

A seção de choque de espalhamento: em qualquer área da Física, onde se estudam interações entre partículas vai aparecer uma quantidade com unidades de área que quantifica a interação entre as partículas. Amiúde o objetivo é calcular as seções de choques entre diferentes partículas, com diferentes modelos de interação e comparar com os resultados experimentais obtidos em experimentos de colisões.

Sabemos que as partículas não tem todas a mesma velocidade e podemos substituir v por seu valor quadrático médio $v_{qm} = \sqrt{3k_BT/m}$, ou podemos calcular o valor médio do tempo entre colisões, usando a distribuição de velocidades de Maxwell 1.38. Os resultados são muito parecidos. Lembremos que estamos estimando quantidades representativas de um número muito grande de intervalos de tempo entre colisões. Diferentes estimativas razoáveis darão resultados parecidos. Assim,

$$\bar{\mathcal{T}} = \frac{\mathcal{V}}{N}\frac{1}{v_{qm}\sigma_c} = \frac{\mathcal{V}}{N}\sqrt{\frac{m}{3k_BT}}\frac{1}{\sigma_c} \tag{1.62}$$

Fazendo a integral para calcular $\langle \frac{1}{v} \rangle$ o resultado é um pouco diferente, mas o que interessa é a ordem de magnitude. Veja exercícios.

1.12 *Interações? Equação de Van der Waals.*

⋆ Esta seção não precisa ser lida numa primeira leitura.

Como dito antes, o estudo de gases ideais é importante por pelo menos dois motivos. Primeiro, é um laboratório para começar a entender sistemas mais ricos e segundo é importante porque a baixa pressões os gases se comportam assim. Mas no laboratório encontramos fenômenos mais interessantes. Nem precisamos ir ao laboratório,

basta ver a condensação de vapor no espelho do banheiro. Precisamos um modelo teórico que tenha a possibilidade de descrever gases reais que entre várias outras diferenças de gases ideais, apresentem mudanças de fase. A hipótese que fizemos de independência das velocidades da partículas não é justificada se colocarmos no modelo a atração ou repulsão entre as partículas. A teoria para gases de moléculas interagentes está bem desenvolvida e testada. Não poderemos estudá-la neste momento, mas olharemos brevemente às primeiras tentativas, feitas por Van der Waals .

• "The results obtained by M. Van der Waals by a comparison of this equation to the determinations of Regnault and Andrews are very striking, and would almost persuade us that the equation represents the true state of the case. But though this agreement would be strong evidence in favour of the accuracy of an empirical formula devised to represent the experimental results, the equation of M. Van der Waals, professed as it does to be derived from the dynamical theory, must be subjected to a much more severe criticism."J.Clerk Maxwell,pg 477 Nature 15 Out. (1874)

É interessante que Maxwell além de elogiar efusivamente o trabalho do jovem Van der Waals. aponta que a teoria não pode ser considerada como uma consequência rigorosa da teoria dinâmica, mas mais como uma aproximação fenomenológica que recupera os resultados empíricos de transições de fase, portanto é um grande avanço e o primeiro ataque teórico a esta área tão importante da Física.

Van der Waals contribuiu para o entendimento de interações entre moléculas. A pequenas distâncias elas poderiam ser consideradas como esferas duras, talvez impenetráveis. A distâncias maiores uma pequena atração que decairia a zero com a distância. Os modelos fenomenológicos de forças de Van der Waals puderam ser corroborados experimentalmente e se mostram boas aproximações do que resulta de um tratamento usando Mecânica Quântica.

Modelos representando as moléculas como esferas duras eram bem aceitos na época, como vimos na tratamento do livre caminho médio. Se as esferas tem um raio finito, então o volume que podem ocupar não é $\mathcal{V}$ mas

$$\mathcal{V}' \quad = \quad \mathcal{V} - bN, \tag{1.63}$$

• $\mathcal{V}'$ é o volume obtido ao integrar sobre todas as posições que uma molécula pode ocupar. Como não pode estar mais próximo de outras esferas do que duas vezes seu raio, b deve ser proporcional ao volume efetivo de uma molécula.

Olhe novamente a figura 2.3, a pressão externa no gás ideal é contrabalanceada por $Nk_BT/\mathcal{V}$. A pressão exercida pelo gás é devida à transferência de momento, mas se estas estão sujeitas a uma força a pressão externa deverá ser menor (maior) a esse valor se as forças forem atrativas (respec. repulsivas.) Com a e b constantes que caracterizam cada gás

$$P \quad = \quad \frac{k_BT}{\mathcal{V}/N - b} - a\frac{N^2}{\mathcal{V}^2}$$

que é escrita na forma usual que segue:

$$(P + a\frac{N^2}{\mathcal{V}^2})(\mathcal{V} - bN) \quad = \quad Nk_BT \tag{1.64}$$

Em termos do volume específico (por partícula) $\nu = \frac{\mathcal{V}}{N}$

$$(P + \frac{a}{\nu^2})(\nu - b) \quad = \quad k_BT \tag{1.65}$$

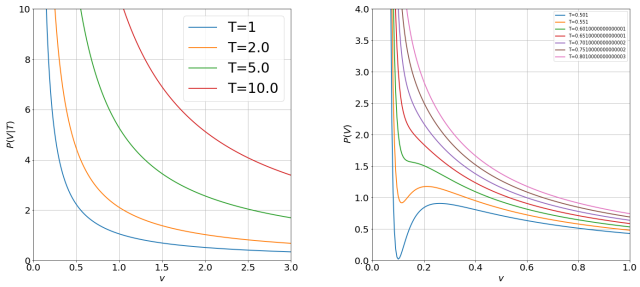


Figura 1.7: Esquerda: isotermas do gás ideal. Direita: Isotermas de Van der Waals, que apresentam uma região não monotônica porque a equação de estado é cúbica. Nesta região as curvas não representam uma propriedade física do sistema, mas sinalizam uma transição de fase entre o gás e o líquido. As unidades de temperatura, pressão e volume são arbitrárias. A altas temperaturas e pressões baixas o gás de VdW se comporta como ideal. Para a construçao de isotérmas veja David, Carl W., "The van der Waals Equation as a cubic"(2015).Chemistry Education Materials. `https://opencommons.uconn.edu/chem_educ/88`

As curvas isotérmicas agora não são mais hipérboles simples, mas a baixas temperaturas mostram claramente o efeito do termo devido às forças entre as partículas. Porque aparece o volume no denominador ao quadrado? A correção à pressão depende do número de colisões (para densidade fixa, proporcional ao inverso do volume), mas cada colisão é alterada por um número de forças proporcional novamente ao inverso do volume. Logo, a correção à pressão depende do número de pares de partículas que interagem e portanto do inverso do volume ao quadrado.

Continuaremos na análise teórica, mas agora de um ponto de vista macroscópico.

2
Termodinâmica

Vamos olhar o mesmo sistema mas sem usar argumentos baseados em modelos microscópicos. Afinal, diriam alguns físicos do século 18 e 19, não podemos basear a Física em entidades que podem ser só fruto da nossa imaginação, tais como os átomos. Devemos ser objetivos, continuam, e basear nossos avanços em sólidos alicerces empíricos. Este argumento, soa tão estranho que não é fácil entender porque era razoável então e porque os modelos microscópicos demandaram enorme coragem intelectual da parte dos pesquisadores envolvidos. No entanto, a favor dessa posição cautelosa estava o enorme edifício da termodinâmica. Sobre esta, Einstein teria dito:

> A law is more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different are the kinds of things it relates, and the more extended its range of applicability. [Thermodynamics] ... is the only physical theory of universal content, which I am convinced, that within the framework of applicability of its basic concepts will never be overthrown."

A compatibilidade da Termodinâmica com modelos microscópicos será o tema do curso de Mecânica Estatística.

As quantidades centrais da Termodinâmica são temperatura, energia e a nova protagonista, a entropia. Há outros conceitos que nos ajudarão a pensar sobre os experimentos que queremos descrever. As experiências que estamos interessados são feitas numa região limitada. O sistema está contido dentro de um certo volume por paredes que podem ter diferentes propriedades. As paredes podem ser rígidas ou permitir mudanças de volume. Suponha paredes rígidas. Elas podem ser isolantes ou não. Não sabemos ainda o que é calor, mas isolantes significa que se a energia dentro das paredes do recipiente tem um certo valor, este será constante durante o processo. Claro que podemos ter paredes que não são rígidas e são condutoras, ou não. Paredes que não permitem mudanças de energias a não ser por deformações mecânicas são chamadas adiabáticas.

Entre os diferentes estados dinâmicos de um sistema estamos in-

teressados nos estados de equilíbrio. Os estados de equilíbrio são difíceis de definir tanto do ponto de vista empírico quanto teórico. Um pouco de pragmatismo ajuda. Nada permanecerá para sempre no mesmo estado de equilíbrio. O sol e por consequência a terra desaparecerá em tempo finito, isso redefine "para sempre". Mas podemos falar de estados que permanecerão estáveis durante um tempo grande mas muito menor que "para sempre". Mas o que quer dizer grande? Pode ser alguns milênios, ou frações de segundo. Mas precisamos começar por alguns exemplos mais simples: água e vapor dentro de uma garrafa térmica de forma que a quantidade de cada componente não muda do ponto de vista macroscópico; um gás dentro de um pistão expande até que o êmbolo para de se mover; regentes químicos são colocados numa solução e após algum tempo não mudam as concentrações. Veremos outros exemplos, mas todos tem em comum, por agora, que no estados de equilíbrio certas quantidades macroscópicas não mudam. De alguma forma são mantidas nos seus valores por vínculos externos. O tempo grande de persistência de um estado de equilíbrio é relativo a quanto tempo os vínculos podem ser mantidos e a processos muito mais rápidos até que se estabeleça a constância das grandezas macroscópicas. Podemos estudar um copo de água e fazer perguntas experimentais numa escala de segundos ou minutos. Descrever em termos de estados de equilíbrio é útil. Mas ao voltar algumas semanas depois o copo pode estar vazio devido à evaporação. Há diferentes escalas de tempo no problema e há uma separação que permite estudar uma escala intermediária em que os fenômenos rápidos já ocorreram e o "para sempre"está longe. Depois estudaremos casos onde os vínculos são mudados e novos estados de equilíbrio são atingidos, ou estudaremos porquê certos estados de equilíbrio não podem ser atingidos numa experiência.

A forma convencional (e incompleta) de definir estado de equilíbrio é através da temperatura. Se dois corpos, A e B, estão em equilíbrio ao estar em contato, e B ao ser separado de A e colocado em contato com C, também estão em equilíbrio, então se verifica experimentalmente que A e C ao serem colocados em contato permanecerão em equilíbrio. Note que se verifica experimentalmente. Isso permite definir termômetros e usar uma escala numérica para temperatura, pois é obvio que como números, as temperaturas também satisfazem a transitividade: $T_A = T_B$ e $T_B = T_C$ implica que $T_A = T_C$. Temos aqui o primeiro ponto basal da Termodinâmica

Existem estados de equilíbrio determinados macroscopicamente unicamente pela energia do sistema E, o volume V e o número de partículas $N_1, N_2, ..N_k$ das diferentes espécies químicas.

Podemos considerar a Termodinâmica como uma estrutura matemática e este seria o primeiro Postulado. Mas queremos ir além e usar a estrutura matemática para descrever experiências físicas. Então veremos que é necessário se satisfazer com que um sistema está num estado de equilíbrio se for corretamente descrito pela termodinâmica. Leitores podem se revelar neste momento se estiverem procurando consistência *a priori.* Mas podemos usar isto de forma construtiva. Se, com toda a informação que temos achamos que o sistema está em equilíbrio térmico, mas não é descrito pelo formalismo termodinâmico, então devemos procurar motivos que poderiam levar a isso. Estes motivos são, de forma trivial, nossos erros de julgamento ou muito mais útil (e raro) indicativos de nova física. A Mecânica Estatística leva a partir de modelos microscópicos a previsões termodinâmicas. Se as predições não estão de acordo com a experiência, há problemas. O exemplo mais estrondoso deste tipo de problema levou a necessidade da introdução da Mecânica Quântica. Isso não é pouco.

2.1 *Trabalho*

Suponhamos que a força F no êmbolo faz com que o êmbolo mude de posição uma quantidade infinitesimal dx, fazendo o volume mudar por $Adx = d\mathcal{V}$. Definimos o trabalho infinitesimal feito *sobre* o gás por

$$d'\mathcal{W} = -Fdx = -\mathcal{P}Adx = -\mathcal{P}d\mathcal{V}. \tag{2.1}$$

• Por infinitesimal quero dizer suficientemente pequeno para poder desprezar termos quadráticos.

Cabem dois comentários importantes: primeiro escrevemos d' e não d para enfatizar que não existe uma função $\mathcal{W}$ que resulte da integração desse diferencial e seja uma função de estado. Lembre da definição de forças conservativas que vimos neste curso para sistemas de poucas variáveis. A variação de energia potencial de uma partícula mais o trabalho da força num caminho fechado somam zero, quando os poucos graus de liberdade voltam ao mesmo valor, tudo volta ao mesmo estado. Aqui não, se uma força comprimir o êmbolo que por outro processo volta à mesma posição inicial, teremos ainda da ordem de 10^{23} graus de liberdade que não voltam ao seu estado inicial. Somente um dos 10^{23} graus de liberdade garantidamente voltou ao mesmo valor. Isso terá importância para entender o quê é calor, irreversibilidade de certos processos e entropia.

O segundo comentário se refere ao sinal de menos na equação 2.1. Temos aqui a distinção entre trabalho feito pelo gás no mundo externo Fdx e o trabalho feito sobre o gás por alguma força do mundo

externo sobre o sistema, $-Fdx$. A única diferença é o sinal, portanto temos que deixar claro de que trabalho estamos falando. O sinal mostra que se comprimirmos o gás, $dx < 0$ e o trabalho feito sobre o gás é positivo. Se o gás se expande, $Fdx > 0$ é positivo e o trabalho feito pelo gás no mundo externo é positivo.

• F é o módulo da força.

Vamos considerar dois processos diferentes cujos estados de equilíbrio iniciais e finais são os mesmos. No primeiro, o sistema está encerrado dentro de paredes adiabáticas, então a única mudança na energia do sistema é devida ao trabalho realizado pelo sistema

$$dE = d'\mathcal{W}_1 = -Fdx \quad \text{dentro de paredes adiabáticas.}$$

Note que escrevemos dE porque existe uma função de estado, a energia e esta pode ser medida experimentalmente.

Agora supomos um segundo processo que leva ao mesmo estado, de forma que o trabalho mecânico $d\mathcal{W}$ seja diferente. A variação de energia será a mesma mas não temos mais a igualdade. A diferença no permite definir calor através de um processo de medida física. Podemos medir dE pois é uma função de estado através do primeiro processo e podemos medir o trabalho no segundo processo para obter

$$d'Q = dE - d'\mathcal{W} \tag{2.2}$$

Processo com número de partículas (átomos moléculas... moles) constante.

As paredes no segundo processo não são adiabáticas e o calor absorvido, medido em unidades de energia, pode ser positivo ou negativo. Neste processo infinitesimal é chamado *calor quase-estático*.

que é o *calor* absorvido pelo sistema no processo. Podemos medir calor, usando métodos da mecânica, e a primeira lei da teromodinâmica é uma expressão da conservação de energia. A energia total do universo é conservada. Mas para um sistema que muda de um estado de equilíbrio para outro, sua energia muda de acordo a

$$\boxed{dE = d'Q + d'\mathcal{W}}$$

A primeira lei da termodinâmica, de conservação de energia vale para qualquer sistema, até mesmo para partículas. Veremos que segunda lei não tem essa característica, que é mais uma declaração que certos processos, se não proibidos, são simplesmente muito improváveis.

Isto pode ser considerado a definição de calor. Poderíamos dizer: sabemos que na Mecânica Clássica e no Eletromagnetismo a energia de um sistema isolado se conserva e num dado estado de equilíbrio tem um valor definido. Se por um processo o sistema é levado a outro estado de equilíbrio com outra energia, o que não for devido ao trabalho das forças é chamado de calor. A variação de energia é somente função do inicial e final. As quantidades de calor absorvido e trabalho realizado dependem do caminho específico que levou do estado 1 ao 2.

2.2 *Irreversibilidade e Calor*

• Uma referência interessante, além dos livros textos é E. Jaynes "On the evolution of the Carnot Principle"

Descrevemos meios de medir calor, mesmo que sejam abstratos basta reconhecer que em princípio pode ser feito. A parte experimental

pode ser extremamente complicada ou ainda demandar técnicas não possíveis no momento. Mas isso nos levaria longe de nossos objetivos imediatos.

Uma verificação empírica que se verifica sempre é que se colocarmos em contato térmico dois sistemas a temperaturas diferentes e o sistema composto evolui até um novo estado de equilíbrio, as temperaturas dos dois subsistemas serão iguais. Ainda mais, também se verifica empiricamente que se somente houver troca de calor, o corpo com maior temperatura inicial perde energia e o de baixa temperatura inicial ganha energia. Verificações empíricas podem ter sido somente devido à má sorte e as vantagens de violar essa direcionalidade seriam enormes. A procura de sistemas que pudessem violar essa direcionalidade consumiu a carreira de vários pesquisadores, em busca da máquina de "moto perpétuo." Um dos que se interessou por este problema, tentando demonstrar a impossibilidade a partir das leis da Mecânica, foi Lazare Carnot cuja biografia ocupa alguns volumes mas nos interessa agora apenas porque era o pai de Sadi Carnot. Este, impressionado tanto com os fracassos na construção do moto perpétuo quanto a dificuldade de demostrar sua impossibilidade, decidiu elevar a ideia de impossibilidade a princípio e ver que consequências teria. O problema tecnológico central era a eficiência de motores ou máquinas.

A energia se conserva e poderíamos tê-la definido com uma troca de sinal, ainda se conservaria e seria igualmente útil. Mas escolhemos que a energia cinética tenha sinal positivo e isso define o que significa dizer que o calor recebido por um corpo é positivo ou negativo. Como vimos para o gás ideal, aumentar a temperatura está associado a um aumento da energia cinética e portanto a receber uma quantidade positiva de calor.

Lidar com máquinas reais é importante para o engenheiro, mas construir uma abstração que permita explorar os limites do possível permite guiar na construção de melhores máquinas. Uma máquina térmica M, na concepção de Carnot deveria retirar combustível, quantificado pela quantidade de calor q_1 de uma fonte (ou reservatório) a temperatura τ_1 medida por um termômetro; deveria ainda fornecer uma certa quantidade de trabalho $\mathcal{W}$ e voltar ao estado inicial onde receberia q_1 e novamente forneceria trabalho. A máquina portanto é térmica (impulsionada por calor) e cíclica (retorna ao mesmo estado para continuar operando). A seguir Carnot fez duas contribuições essenciais. A primeira foi perceber que

- para continuar operando ciclicamente é necessário que M rejeite uma certa quantidade de calor q_2 a um reservatório a temperatura τ_2,

senão motos perpétuos são possíveis. A segunda é a introdução de M_R

- máquina reversível,

que se operada na forma direta, recebendo q_1 e realizando $\mathcal{W}$, poderia ser operada num ciclo ao contrário e ao receber o trabalho $\mathcal{W}$ devolve q_1 ao reservatório a τ_1. Isto levou à conclusão que é chamada de

• Sadi Carnot, Reflexions sur la puissance motrice du feu , Bachelier, Paris, (1824)

Reservatório de calor a temperatura τ é a idealização de um sistema que pode fornecer calor e não alterar sua temperatura. Na época Carnot pensava no caldeira à temperatura τ_1 e a atmosfera a temperatura τ_2. Em geral os chamaremos de reservatórios a alta e baixa temperatura, respectivamente.

- **Princípio de Carnot:** Nenhuma máquina M pode ser mais eficiente que a máquina reversível M_R, quando operam entre as mesmas temperaturas alta e baixa.

Para entender isto precisamos da definição de eficiência. Isto pode depender de que forma queremos operar uma máquina, no caso de Carnot a eficiência é

$$\varepsilon = \frac{W}{q_1} \tag{2.3}$$

queremos caracterizar uma máquina como mais eficiente que outra se o trabalho fornecido for maior, para o mesmo gasto de calor. A prova é fácil, mas precisamos supor que não existe um moto perpétuo. Suponha que tenhamos uma máquina térmica cíclica (MTC) reversível M_r que fornece trabalho W_r por ciclo quando se consome energia, na forma de calor Q_1. Suponhamos uma máquina mais eficiente M, que ao consumir a mesma quantidade calor Q_1 realiza um trabalho W, que por hipótese é maior que W_r. Podemos correr M_r no sentido inverso, de forma que consome trabalho W_r e fornece calor Q_1. Este calor impulsiona M, que ao produzir trabalho W, direciona $W - W_r > 0$ para o mundo exterior e W_r para ser usado por M_r. A cada ciclo retiramos e devolvemos Q_1, com um gasto neto nulo, e produzimos trabalho positivo sobre o mundo. Portanto, concluímos com Carnot, não existe máquina M mais eficiente que a máquina reversível.

• Para uma máquina térmica define-se eficiência por "Quanto combustível é necessário para realizar uma certa quantidade trabalho." Mas ao analisar um refrigerador queremos maximizar "Calor retirado de dentro "para uma certo gasto de trabalho (e.g. elétrico). Note que Carnot ainda não quer maximizar Potência, pois não há menção de quanto tempo demora cada ciclo.

É uma consequência imediata que todas as máquina reversíveis operando entre duas temperaturas devem ter a mesma eficiência, independentemente do material usado. Portanto a eficiência da MTC reversível só pode ser função de τ_1 e τ_2:

$$\text{eficiência: } \varepsilon(\tau_1, \tau_2) \tag{2.4}$$

• Máquina de Moto perpétuo: Discuta este arranjo do ponto de vista da primeira lei e veja que seria muito difícil não violar a primeira lei (também). Isto está relacionado com o calor q_2 que deve ser rejeitado a temperatura τ_2

• Toda máquina térmica cíclica reversível, operando entre as mesmas temperaturas τ_1 e τ_2 tem a mesma eficiência.

Mas Carnot não tinha à sua disposição a lei de conservação de energia e ele ainda pensava em calor de uma maneira complexa que mantinha aspectos de calórico, embora no final do século 18, Rumford já tivesse argumentado de forma bastante convincente que o calor não poderia ser um fluido. Foi nas mãos de William Thomson, posteriormente conhecido com Lord Kelvin, que se chegou a que função seria essa.

Precisamos três reservatórios, a temperaturas $\tau_1 > \tau_i > \tau_2$, com τ_i uma temperatura intermediária. Também consideraremos três máquinas $M_{1i}, M_{i,2}$ e M_{12} reversíveis que operam entre as temperaturas indicadas pelos índices. A primeira extrai Q_1 do reservatório τ_1, realiza trabalho no mundo exterior W_1 e rejeita calor Q_i na temperatura τ_i. A segunda máquina extrai calor Q_i do reservatório τ_i, fornece trabalho W_2 ao mundo e rejeita calor $\tilde{Q}_2$ para o reservatório a τ_2.

Para quem olha o sistema de fora, estas duas máquinas funcionam como uma terceira, que retira Q_1 à temperatura τ_1, realiza trabalho $W_3 = W_1 + W_2$ e rejeita $\tilde{Q}_2$ à temperatura τ_2.

As eficiências são dadas por

$$\begin{aligned} \varepsilon(\tau_1, \tau_i) &= \frac{W_1}{Q_1} \\ \varepsilon(\tau_i, \tau_2) &= \frac{W_2}{Q_i} \\ \varepsilon(\tau_1, \tau_2) &= \frac{W_3}{Q_1} \end{aligned} \tag{2.5}$$

• Um comentário importante sobre a notação: Note que usamos Q_1 para o calor extraído (positivo) e usamos $\tilde{Q}_2$ para o calor rejeitado (positivo). Usaremos $Q_2 = -\tilde{Q}_2$ para o calor extraído à temperatura τ_2 que será, neste caso particular negativo. Daqui a pouco só falaremos de calores extraídos, o que deixa a linguagem mais simples, ao custo de alguns sinais de menos. A temperatura intermediária, assim como os calores extraídos e rejeitados associados são um andaime e serão esquecidos. Não precisamos nos preocupar com eles o suficiente para usar notação especial.

Além disso, temos que pela primeira lei, a conservação de energia dá:

$$\begin{aligned} Q_1 &= W_1 + Q_i \\ Q_i &= W_2 + \tilde{Q}_2 \\ Q_1 &= W_3 + \tilde{Q}_2 \end{aligned} \tag{2.6}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\tau_1, \tau_2) &= \frac{W_3}{Q_1} = \frac{W_1 + W_2}{Q_1} \\ &= \varepsilon(\tau_1, \tau_i) + \frac{W_2}{Q_1} = \varepsilon(\tau_1, \tau_i) + \frac{W_2}{Q_i}\frac{Q_i}{Q_1} \\ &= \varepsilon(\tau_1, \tau_i) + \varepsilon(\tau_i, \tau_2)\frac{Q_i}{Q_1} = \varepsilon(\tau_1, \tau_i) + \varepsilon(\tau_i, \tau_2)\frac{Q_1 - W_1}{Q_1} \\ &= \varepsilon(\tau_1, \tau_i) + \varepsilon(\tau_i, \tau_2)\frac{Q_i}{Q_1} = \varepsilon(\tau_1, \tau_i) + \varepsilon(\tau_i, \tau_2)(1 - \varepsilon(\tau_1, \tau_i)) \end{aligned}$$

e portanto, obtemos a equação funcional

$$\varepsilon(\tau_1, \tau_2) = \varepsilon(\tau_1, \tau_i) + \varepsilon(\tau_i, \tau_2) - \varepsilon(\tau_1, \tau_i)\varepsilon(\tau_i, \tau_2) \tag{2.7}$$

Há vários métodos de encontrar a solução, mas é mais fácil verificar que para uma função $f(\tau)$

$$\varepsilon(\tau_1, \tau_2) = 1 - \frac{f(\tau_2)}{f(\tau_1)}. \tag{2.8}$$

é solução da equação 2.7. Ainda mais, $f(\tau)$ deve ser monotônica crescente e para que a eficiência seja não nula.

Neste ponto Kelvin fez duas considerações importantes. A primeira, que τ é uma temperatura definida pelas marcas da altura de uma coluna de mercúrio. Ou de uma coluna de álcool, ou ainda de um gás. Mas esses termômetros não são totalmente consistentes entre si. As escalas termométricas lineares baseadas na propriedade física de algum sistema são um pouco arbitrárias e dependentes de convenções humanas. Dois termômetros diferentes podem coincidir num ponto, mas deixarão de fazê-lo em outras regiões. O segundo ponto é que a eficiência de uma máquina reversível, trabalhando entre dois reservatórios dados, é universal. Dado um reservatório de

referência, se pudéssemos medir a eficiência de Carnot para outros reservatório teríamos os valores de $f(\tau)$ e podemos prever a eficiência entre quaisquer dois reservatórios. Por exemplo, um termômetro de mercúrio poderia medir as temperaturas $\tau_{1,merc}$ e $\tau_{2,merc}$ enquanto que um de álcool marca $\tau_{1,alcool}$ e $\tau_{2,alcool}$, mas a eficiência da máquina reversível será independente do termômetro usado. Assim se a função que aparece na equação 2.8 for f se usamos um termômetro de mercúrio e g se usarmos um de álcool, ainda teremos que $f(\tau_{1,merc}) = g(\tau_{1,alcool})$ para qualquer estado de equilíbrio. Kelvin percebeu que não importam f e τ de forma separada, pois dependem do tipo de termômetro, deveríamos caracterizar o estado de equilíbrio do reservatório pela combinação $f(\tau)$. logo, é natural definir

$$f(\tau) = CT, \tag{2.9}$$

onde T é a temperatura absoluta do reservatório e C é simplesmente uma constante que determina a escala do que significa uma unidade de temperatura. Assim, a eficiência da máquina de Carnot

• Eficiência de Carnot

$$\varepsilon(T_1, T_2) = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{2.10}$$

• Temperatura absoluta: Kelvin. Falta mostrar que esta definição é consistente com a temperatura associada ao valor esperado da energia cinética de um gás ideal, mas por agora vamos em frente. Calcularemos a eficiência da máquina de Carnot reversível quando o processo cíclico for uma sequências de compressões e expansões de um gás ideal, e obteremos o resultado da expressão 2.10 com a temperatura anteriormente definida, mostrando a consistência entre estas duas definições .

Se a máquina térmica cíclica reversível de Carnot, trabalhando entre reservatórios onde a máxima temperatura T_1 e a mínima T_2 tem a maior eficiência possível, então outras máquinas terão eficiência limitada por 2.10. Isto levou Kelvin ao próximo passo.

2.3 *Entropia*

Assim como Kelvin, consideremos uma máquina térmica cíclica qualquer, que extrai calor Q_1 à temperatura T_1 e rejeita calor $\tilde{Q}_2$ a temperatura T_2, realizando trabalho W por ciclo. Pela primeira lei $Q_1 = W + \tilde{Q}_2$. Isto leva à cota superior

$$\begin{aligned} \varepsilon(T_1, T_2) &= \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - \tilde{Q}_2}{Q_1} \\ &\leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \tag{2.11}$$

Usando a convenção de introduzir um sinal apropriado no calor para poder falar sempre de calor extraído do reservatório $\tilde{Q}_2 = -Q_2$ ou seja fornecido à maquina, temos

$$\begin{aligned} 1 + \frac{Q_2}{Q_1} &\leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \frac{Q_2}{T_2} &\leq -\frac{Q_1}{T_1} \end{aligned}$$

levando à expressão

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \tag{2.12}$$

onde a igualdade só poderia ocorrer para uma máquina reversível. Anteriormente olhamos para este sistema como composto por duas máquinas em conjunto, com uma temperatura intermediária T_i. Podemos considerar um conjunto de n máquinas $M_n(T_i, T_{i+1})$ operando em contato entre temperaturas T_i e T_{i+1}. A primeira lei pode ser escrita de forma simples usando a convenção que todo calor considerado é calor extraído, positivo ou negativo conforme for o caso:

$$W = \sum_{i=1}^{n} Q_i \tag{2.13}$$

Refazendo esta análise, temos o resultado

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \tag{2.14}$$

que nas mãos de Rudolph Clausius, veio a transformar a ciência. Este notou que poderíamos considerar um número arbitrário de passos intermediários, com reservatórios com estados de equilíbrio de temperatura arbitrariamente próximas. Aqui entra de forma fundamental a necessidade da máquina ser cíclica. Começa operando entre as temperaturas T_1 e $T_2 = T_1 + \Delta T$, extraindo calor ΔQ_1. Depois passa a operar entre T_2 e $T_3 = T_2 + \Delta T$, etc. No último passo deve voltar à temperatura inicial $T_n = T_1$. No limite $\Delta T \to 0$ e $n \to \infty$ teremos, para uma sucessão de máquinas quaisquer e uma sequência de temperaturas dadas por $C(T)$

$$\oint_{C(T)} \frac{dQ}{T} \leq 0 \tag{2.15}$$

Para máquinas reversíveis, onde a temperatura do reservatório será a da máquina, vale a igualdade

$$\oint_{C(T)} \frac{dQ}{T} = 0. \tag{2.16}$$

O significado desta equação precisa ficar mais claro, em particular o que queremos dizer com $C(T)$. Na máquina reversível, um sistema é levado a uma sequência de estados de equilíbrio, caracterizados por uma sequência de T mas também por outros parâmetros macroscópicos. Por exemplo, um gás pode estar em diferentes estados de volume e pressão e em todos ter a mesma temperatura. Neste cenário idealizado de máquinas reversíveis o sistema estará sempre em equilíbrio em contato com um reservatório a uma temperatura definida.

Onde vimos integrais que não dependem do caminho? Lembre da introdução de potencias para forças conservativas.

Uma máquina real, durante o ciclo passará por estados que não são de equilíbrio e possivelmente não terão uma caracterização completa através da especificação de poucas variáveis macroscópicas e não terá uma temperatura definida. Mas que acontece se uma máquina reversível sai de um estado A vai até um estado B e completa o ciclo de volta a A por um caminho diferente mas reversível? A ida de $A \xrightarrow{\gamma_1} B$ e a volta $B \xrightarrow{\gamma_2} A$ se cancelam, de acordo com a equação 2.16, independentemente dos caminhos γ_1 e γ_2 que juntos formam $C(T)$. Se o caminho $\gamma_2 \to \gamma_{2rev}$ for revertido, indo de A a B pelo γ_{2rev}, o resultado será o mesmo que indo por γ_1. Isto vale para qualquer trajetória de estados de equilíbrio que levem de A a B. A integral no caminho γ_1 de estados reversíveis só depende de A e de B. Isto permite definir uma função S, a entropia, do estado termodinâmico do sistema:

$$S_B - S_A = \int_{A,\gamma_1}^{B} \frac{dQ}{T} \tag{2.17}$$

onde está implícito que a integral é sobre *qualquer* trajetória γ de estados de equilíbrio que leve de A a B. Em particular, quando um sistema muda de um estado de equilíbrio para outro arbitrariamente próximos teremos a mudança de entropia do sistema dada por

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{2.18}$$

onde, se dQ é o calor extraído do reservatório, também é o calor absorvido pelo sistema. Agora consideramos B o estado inicial I e A o estado final A. Levaremos o sistema de I a F e para entender o que acontece imaginaremos fechar o ciclo por uma trajetória reversível de F a I. Para o ciclo fechado vale a desigualdade 2.15. Mas não precisamos calcular a integral do processo reversível porque será dado pela variação de entropia do sistema. Em breve levaremos em conta a entropia dos reservatórios. Precisamos, portanto indicar a entropia de que corpo nos referimos. Assim, colocando um índice na entropia S_A^s do sistema no estado A, obtemos

$$\begin{aligned}
\int_{I,\text{não rev}}^{F} \frac{dQ}{T} + \int_{F,\gamma_1}^{I} \frac{dQ}{T} &\leq 0 \\
\int_{I,\text{não rev}}^{F} \frac{dQ}{T} + S_I^s - S_F^s &\leq 0 \\
\int_{I,\text{não rev}}^{F} \frac{dQ}{T} &\leq -(S_I^s - S_F^s)
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Como o lado direito é independente de caminho, temos que para qualquer caminho de $I \to F$ vale a relação acima, com a igualdade valendo só se for por um caminho reversível. Agora esqueça momentaneamente a trajetória reversível e concentre-se somente num

caminho geral que leva o sistema de $I \rightarrow F$. Nesta trajetória, em cada passo o calor dQ é extraído de um reservatório a uma temperatura T, portanto a variação de *entropia do reservatório* dS^{reserv} é

Repito: Num processo não reversível a máquina não vai passar necessariamente por uma sequência de estados de temperatura definida. Mas os reservatórios, sim. As temperaturas se referem aos reservatórios.

$$dS^{reserv} = -\frac{dQ}{T}. \tag{2.20}$$

$-dQ$ é a quantidade de calor absorvido ou adicionado ao reservatório. É importante notar o sinal. Se uma quantidade de calor positiva é extraída do reservatório a variação da entropia do reservatório será negativa, pois o calor adicionado ao reservatório é negativo. O universo que estamos considerando é composto pela nossa máquina (ou conjunto de máquinas) e pelos reservatórios. Podemos então falar do sistema de interesse e o *resto do universo*, composto pelos reservatórios. A conclusão importante é que a integral do lado esquerdo da desigualdade 2.19 também pode ser relacionada a uma variação de entropia, neste caso dos reservatórios: é menos a variação de entropia do resto do universo quando o sistema vai de B a A por um caminho qualquer

$$\int_{I,\text{não rev}}^{F} \frac{dQ}{T} = -(S_F^{\text{reser}} - S_I^{\text{reser}}) \quad \leq \quad -(S_I^s - S_F^s),$$

para finalmente concluir

$$-(S_F^{\text{reser}} - S_I^{\text{reser}}) \quad \leq \quad -(S_I^s - S_F^s), \tag{2.21}$$

e rearranjando

$$\begin{aligned} S_I^s + S_I^{\text{reser}} &\leq S_F^s + S_F^{\text{reser}} \\ S_I^{univ} &\leq S_F^{univ} \end{aligned} \tag{2.22}$$

onde a entropia do universo S^{univ} é a soma das entropias do sistema e dos reservatórios. Assim Claussius pode concluir que

• Segunda Lei da Termodinâmica

quando um sistema vai de um estado de equilíbrio inicial a um estado de equilíbrio final a entropia do universo aumenta ou se mantém igual. A igualdade só vale se o processo for reversível.

Processos em que a entropia final total do universo é menor que a inicial representariam máquinas mais eficientes que a reversível e portanto são equivalentes a máquinas de moto perpétuo. Neste ponto a impossibilidade de diminuição da entropia total é colocada como uma lei. A partir dos avanços de Boltzmann entendemos que, se processos macroscópicos com diminuição de entropia não são estritamente proibidos, são brutalmente improváveis. Esta é a primeira

vez que aparece na Física uma assimetria distinguindo o futuro e o passado. Se olharmos um filme dos planetas andando em órbita em torno de uma estrela não saberemos se está correndo para frente ou para trás no tempo. Mas, um filme de um copo que surge de um monte de cacos e sobe inteiro até uma mesa, nos deixa desconfiados que talvez o sentido do filme tenha sido invertido.

2.4 *Gases ideais e um pouco mais sobre ciclo de Carnot*

Voltemos a estudar um gás ideal. Temos dois candidatos a temperatura absoluta. Uma deriva da teoria cinética para o gás ideal, onde a temperatura é relacionada à energia cinética ($E_c = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}k_BT$) e de onde obtivemos a equação de estado para a pressão, volume e temperatura ($P\mathcal{V} = Nk_BT$) em conformidade com resultados experimentais para gases a baixas pressões. A outra definição a partir da universalidade da eficiência da máquina de Carnot reversível. Vamos mostrar agora que para uma máquina reversível onde o sistema que sofre as mudanças de estado é um gás ideal, a eficiência do ciclo de Carnot também é dada por $1 - \frac{T_2}{T_1}$ onde esta temperatura é a que emerge do modelo cinético. Portanto em concordância com a escala Kelvin introduzida a partir de considerações da universalidade da máquina de Carnot.

Queremos construir uma máquina que opera entre duas temperaturas e volta ao mesmo estado. A máquina tem um volume variável, com um êmbolo e vai sofrer expansões e contrações até voltar ao mesmo estado completando um ciclo. Durante as expansões o sistema fará trabalho positivo sobre o mundo exterior e durante as contrações fará trabalho negativo sobre o mundo (o mundo exterior deverá realizar trabalho de compressão). Durante esses processos haverá calor absorvido pelo sistema (pode eventualmente ser nulo) e mudanças de entropia. Para ser reversível a variação total da entropia no ciclo deverá ser zero. Vamos estudar alguns processos de mudança de um gás ideal e uma vez entendidas estas peças do lego, montar o ciclo

2.4.1 *Expansão/Contração Isotérmica*

Isotérmica significa que a temperatura é constante. Expansão/contração, que o volume muda. Consideramos N moléculas de um gás ideal num cilindro com êmbolo, os sistema está em contato com um reservatório à temperatura T e o volume passa de V_A a V_B. Como dada a temperatura e o número de partículas, a energia não depende explicitamente da pressão nem do volume temos que

$$\Delta_{AB}E = E_B - E_A = 0 \tag{2.23}$$

e o trabalho realizado pelo gás no mundo exterior no processo isotérmico é W^I_{AB} :

Veja a equação 2.1 e a discussão que a segue sobre os sinais

$$\begin{aligned} W^I_{AB} &= = \int_{\mathcal{V}_A}^{\mathcal{V}_B} P d\mathcal{V} \\ &= \int_{\mathcal{V}_A}^{\mathcal{V}_B} \frac{Nk_BT}{\mathcal{V}} d\mathcal{V} \\ &= Nk_BT \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A}. \end{aligned} \tag{2.24}$$

Se $\mathcal{V}_A$ for menor que $\mathcal{V}_\mathcal{B}$ houve uma expansão e o pistão realizou trabalho positivo sobre o mundo, o logaritmo de um número maior que 1 é positivo. Obviamente a pressão também mudou:

• Em cada ponto da expansão assumimos que vale a equação de estado, portanto implicitamente assumimos que o sistema está em equilíbrio e a temperatura do sistema está bem definida. Experimentalmente isso pode ser aproximado fazendo a expansão muito lentamente, que chamaremos de forma *quase-estática.*

$$P_A = \frac{Nk_BT}{\mathcal{V}_A}, \quad P_B = \frac{Nk_BT}{\mathcal{V}_B}, \tag{2.25}$$

que mostram se o volume aumento, a temperatura se manteve então a pressão diminuiu. Se a temperatura do gás e portanto sua energia não mudou, mas o mundo recebeu energia na forma do trabalho que acabamos de calcular. Da primeira lei da Termodinâmica, de conservação da energia concluímos

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta_{AB}E = -W_{AB} + Q_{AB}, \\ Q_{AB} &= W^I_{AB}, \end{aligned} \tag{2.26}$$

que houve calor absorvido pelo gás igual ao trabalho realizado sobre o mundo. O calor vem do reservatório e temos que houve aumento de entropia do gás e diminuição de entropia do reservatório, dadas por

$$\begin{aligned} \Delta_{AB}S^{reserv} &= -\frac{Q_{AB}}{T} = -Nk_B \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A}, \\ \Delta_{AB}S^{gas} &= \frac{Q_{AB}}{T} = Nk_B \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A}. \end{aligned} \tag{2.27}$$

O sistema todo realiza trabalho sobre o mundo, mas não é uma máquina cíclica e portanto não significa que é um moto perpétuo.

2.4.2 *Expansão/Contração Adiabática*

Num processo adiabático o gás esta encerrado em paredes que não permitem a transmissão de calor. Se o gás expande de $\mathcal{V}_B$ até $\mathcal{V}_C$, realiza trabalho sobre o mundo e perde energia que não pode ser reposta pela entrada de calor. A energia do gás muda e portanto a temperatura do gás muda. A consequência imediata é que podemos começar a pensar em refrigeradores, ar condicionado, bombas de

calor. Mas deixaremos isso para outro momento. A primeira lei nos dá para uma expansão pequena

$$\begin{aligned} dE &= -Pd\mathcal{V} + d'Q = -Pd\mathcal{V} \\ \frac{3Nk_B}{2}dT &= -\frac{Nk_BT}{\mathcal{V}}d\mathcal{V} \\ \frac{3}{2}\frac{dT}{T} &= -\frac{d\mathcal{V}}{\mathcal{V}} \end{aligned} \tag{2.28}$$

e integrando entre o estado inicial B e o final C

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}\ln\frac{T_C}{T_B} &= -\ln\frac{\mathcal{V}_C}{\mathcal{V}_B} \\ T_B^{\frac{3}{2}}V_B &= T_C^{\frac{3}{2}}V_C. \end{aligned} \tag{2.29}$$

Encontramos uma combinação de temperatura e volume que se mantém constante no processo adiabático. Se as partículas (átomos ou moléculas) não fossem pontuais teriam mais graus de liberdade e a energia dependeria de outra forma de T. Note que estudando um processo microscópico termodinâmico podemos deduzir propriedades das moléculas. É claro que se a transformação adiabática é feita desta forma onde vale a equação de estado, deverá ser feita de forma suficientemente lenta para que o gás se mantenha perto do equilíbrio em cada ponto do processo. Em cada ponto vale a equação de estado e portanto obtemos a expressão equivalente

$$P_BV_B^{\frac{5}{3}} = P_CV_C^{\frac{5}{3}} \tag{2.30}$$

$$P_BV_B^{\gamma} = P_CV_C^{\gamma}, \tag{2.31}$$

onde escrevemos em termos de $\gamma = 5/3 = 2/3 + 1$ pelo simples motivo que estas relações foram descobertas inicialmente por experimentais há mais de um século e meio e todas as gerações de cientistas que seguiram a escreveram assim. Em termos de γ vemos que a energia, pressão e volume satisfazem

$$P\mathcal{V} = (\gamma - 1)E \tag{2.32}$$

e enfatizamos a importância de que γ teria outro valor se as moléculas não fossem monoatômicas.

Chegamos ao ponto que podemos calcular o trabalho realizado pelo gás no mundo exterior no processo adiabático de B a C, W^a_{BC} e para tanto usaremos que ao longo da sequência de estados de equilí-

brio vale que $P = P_B(\frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}})^\gamma$

$$\begin{aligned} W^a_{BC} &= \int_{\mathcal{V}_B}^{\mathcal{V}_C} P d\mathcal{V} \\ &= P_B \mathcal{V}_B^\gamma \int_{\mathcal{V}_B}^{\mathcal{V}_C} \mathcal{V}^{-\gamma} d\mathcal{V} \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} P_B \mathcal{V}_B \left(1 - (\frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_C})^{\gamma-1}\right) \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} N K_B (T_1 - T_2) \end{aligned} \tag{2.33}$$

Devemos verificar (sempre) as dimensões e depois os sinais, para evitar erros embaraçosos. Confira as dimensões. Se $\mathcal{V}_C > \mathcal{V}_B$, como $\gamma > 1$ o trabalho realizado sobre o mundo é positivo, como esperado. Caso contrário, na contração o trabalho realizado sobre o mundo é negativo. E lembramos que podemos calcular a mudança de temperatura que ocorre na expansão usando a expressão 2.28. Sabendo a temperatura final, poderíamos ter calculado este resultado simplesmente usando conservação de energia. O calor no processo adiabático é nulo, e portanto a variação de energia é menos o trabalho realizado sobre o mundo, portanto a equação 2.33 segue da dependência da energia com a temperatura no gás ideal. Quanto muda a entropia do sistema ou a do reservatórios? Como não há troca de calor não há variação de entropia. O termo adiabático é usado de forma equivalente a isentrópico.

2.5 *O ciclo de Carnot para um gás ideal*

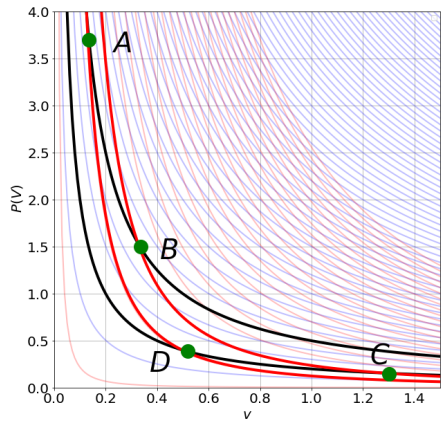


Figura 2.1: Ciclo de Carnot. As curvas azuis são isotermas, as rosas são adiabáticas. O ciclo é $A \to B \to C \to D \to A \to B$..... As transformações isotérmicas são $A \to B$ e $C \to D$. As transformações adiabáticas são $B \to C$ e $D \to A$.

2.6 *Mais sobre máquinas*

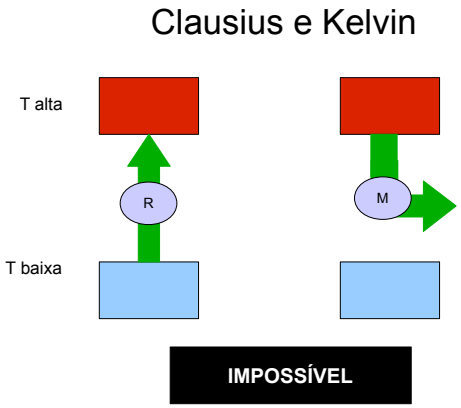


Figura 2.2: Enunciados de Clausius (esquerda) e Kelvin (direita) da segunda Lei: A impossibilidade de um refrigerador que não consome energia e uma máquina de eficiência 1.

Montaremos o ciclo de Carnot para um gás e dois reservatórios a temperaturas T_1 e T_2, com $T_1 > T_2$, usando as ferramentas que acabamos de introduzir. Ver figura 2.1. O ciclo começa com o gás no estado de equilíbrio A, com $P_A, \mathcal{V}_A, T_1$ e no primeiro passo expande isotermicamente de A até o estado B, com $P_B, \mathcal{V}_B, T_1$ na mesma temperatura que A. A seguir, no segundo passo, o gás se expande adiabaticamente de B até C, com $P_C, \mathcal{V}_C, T_2$. Aqui conhecemos T_2 por hipótese e podemos usando a equação 2.29 encontrar o volume e a pressão no estado C:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_C &= \mathcal{V}_B \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \\ \left(\frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_C}\right)^{\gamma-1} &= \frac{T_1}{T_2} \qquad (2.34) \\ P_C &= \frac{N k_B T_2}{\mathcal{V}_C} \qquad (2.35) \end{aligned}$$

No terceiro passo o sistema faz uma compressão isotérmica de C até D. Precisamos um critério para escolher D. Queremos que D, a temperatura T_2 esteja na curva adiabática que passa por A a temperatura T_1, portanto

$$\begin{aligned} P_D \mathcal{V}_D^\gamma &= P_A \mathcal{V}_A^\gamma \\ \mathcal{V}_D &= \mathcal{V}_A (\frac{T_1}{T_2})^{\frac{1}{\gamma-1}} \end{aligned} \qquad (2.36)$$

de tal forma que um quarto passo, uma compressão adiabática levará o sistema a completar o ciclo no estado A. Como B e C também

estão ligados por uma adiabática, vale uma relação igual para seus volumes

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_C &= \mathcal{V}_B\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \\ \frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_D} &= \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_C} \end{aligned} \tag{2.37}$$

Passo	W **trab. sobre mundo**	Q **abs por gás**	ΔS **do univ.**
$A \to B$	$W^I_{AB} = Nk_BT_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A} > 0$	$Q^I_{AB} = W^I_{AB}$	0
$B \to C$	$\frac{1}{\gamma-1} P_B\mathcal{V}_B \left(1 - (\frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_C})^{\gamma-1}\right) > 0$	$Q^{adiab} = 0$	0
$C \to D$	$W^I_{CD} = Nk_BT_2 \ln \frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C} < 0$	$Q^I_{CD} = W^I_{CD}$	0
$D \to A$	$\frac{1}{\gamma-1} P_D\mathcal{V}_D \left(1 - (\frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_A})^{\gamma-1}\right) < 0$	$Q^{adiab} = 0$	0

simplificando

Passo	W **trab. sobre mundo**	Q **abs por gás**	ΔS **do univ.**
$A \to B$	$W^I_{AB} = Nk_BT_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A} > 0$	$Q^I_{AB} = W^I_{AB}$	0
$B \to C$	$\frac{1}{\gamma-1} Nk_B\left(T_1 - T_2\right) > 0$	$Q^{adiab} = 0$	0
$C \to D$	$W^I_{CD} = Nk_BT_2 \ln \frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C} < 0$	$Q^I_{CD} = W^I_{CD}$	0
$D \to A$	$\frac{1}{\gamma-1} Nk_B\left(T_2 - T_1\right) < 0$	$Q^{adiab} = 0$	0

A eficiência desta máquina baseada no gás ideal e o ciclo de Carnot é

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\sum_i W_i}{Q_{AB}} \\ &= \frac{Nk_BT_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A} + Nk_BT_2 \ln \frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C}}{Nk_BT_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A}} \\ \varepsilon(T_1, T_2) &= 1 - \frac{T_2}{T_1}, \end{aligned} \tag{2.38}$$

onde usamos a equação 2.37 para os volumes. Assim vemos que a escala absoluta ou termodinâmica introduzida por Kelvin a partir de considerações sobre limites teóricos para a eficiência da máquina cíclica térmica reversível de Carnot, e a escala de temperatura introduzida pela análise de teoria cinética dos gases são equivalentes.

Colocar em outro lugar. Já presente no trabalho de Gibbs *Heterogeneous equilibrium* (1875-78) está a ideia que a segunda lei não é "uma lei da física", mas um princípio de inferência ou critério para lidar com informação incompleta. (E. Jaynes "On the evolution of the Carnot Principle")

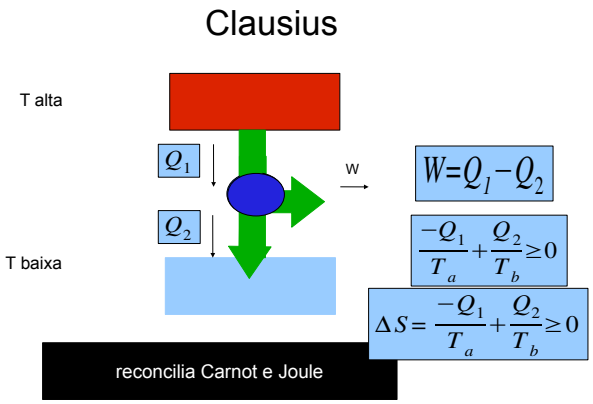


Figura 2.3: Análise de Clausius do ciclo de Carnot usando a conservação de energia como proposta a partir do trabalho de Joule. Q_1 é o calor que o reservatório a alta temperatura perde, Q_2 é o calor que o reservatório a baixa temperatura recebe.

2.7 *Exercícios*

Ex. 8 — **Velocidade Média quadrática e velocidade média** Já definimos a velocidade quadrática média

$$v_{qm}^2 = \langle V^2 \rangle$$

Compare com a velocidade média

$$\bar{v} = \langle |V| \rangle$$

(Você deverá fazer duas integrais por partes)

Ex. 9 — **Relação entre variância e temperatura:** Se T caracteriza uma mistura de gases, ou seja com mais de um tipo de molécula, qual é a relação entre as velocidades quadráticas médias v_{qm} das diferentes componentes.

Ex. 10 — **Lei de Dalton das pressões parciais:** Temos uma caixa de volume $\mathcal{V}$ com N_i partículas do tipo i, para $i = 1, 2, \ldots K$. Fazemos a hipótese que não há forças de longo alcance entre as partículas. Mostre que é razoável supor que a pressão do gás deve ser:

$$P = \sum_i^K P_i,$$

onde os P_i são as pressões que cada componente i faria se fosse a única na caixa (com o mesmo volume, temperatura e N_i). Estas se chamam pressões parciais. (Dentro do modelo este resultado é deduzido, porém ao fazer um previsão a ser comparada com dados empíricos, há um pulo lógico).

Ex. 11 — **Equilíbrio Térmico** Num gás em ET as velocidades se mantém constantes?

Ex. 12 — Um mundo de duas dimensões Como ficaria a equação 1.60 para um gás onde as partículas estão confinadas a se moverem em duas dimensões? Isso pode ser conseguido experimentalmente em interfaces entre dois meios.

Ex. 13 — Pensando sobre calor No texto afirmei que "Se por um processo o sistema é levado a outro estado de equilíbrio com outra energia, o que não for devido ao trabalho das forças é chamado de calor."Mas se todos os processos de interação são devidos a forças eletrodinâmicas, as acelerações de partículas são devidas a trabalho. Não existe então calor? A resposta a isto é, novamente associada à impossibilidade de descrever os $\mathcal{O}10^{23}$ graus de liberdade. Pense sobre isto e fique preparado para estudar Mecânica Estatística.

3
Difusão

Por falta de tempo não poderemos ver mais que um pouco do universo de fenômenos estocásticos. O começo desta história, como é via de regra em ciência está numa observação experimental. Em 1827 o biólogo inglês Robert Brown percebeu que grãos de polem vistos no microscópio faziam uma dança errática. Imaginou, dada a função do polem na reprodução das plantas, que estes grãos tinham vida e capacidade de locomoção. Mas, ferveu a água e percebeu duas coisas. Primeiro que os grãos de polem não funcionavam mais, polinizando flores que não levaram a reprodução bem sucedida. Em segundo, quando a água fervida voltava às condições iniciais, os grãos de polem ainda continuavam na sua dança errática. O mistério, do movimento chamado Browniano, permaneceu até que Albert Einstein e Marjan Smoluchowski deram uma explicação em termos de colisões de moléculas de água e suas flutuações. Se o número de moléculas de água que transferem momento ao grão de polem num dado intervalo suficientemente pequeno, da direita fosse igual ao da esquerda (e assim para as outras dimensões) não veríamos movimento errático. Mas esses números só são iguais em média e flutuações nesse número geram forças descompensadas. A matemática necessária é novamente expressa na linguagem de probabilidades e o modelo mais simples é chamado de caminho aleatório.

3.0.1 Caminho aleatório

Vamos começar com um problema em uma rede discreta em dimensão. Chame X_t a posição de uma partícula no instante t, que toma valores no conjunto $\{x_m = mL\}$, onde L é o tamanho do pulo que a partícula pode dar e é igual ao espaçamento entre as posições na rede e $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$. A dinâmica é discreta. A cada tique do relógio fazemos uma obervação e descrevemos a trajetória por $m_0, m_1, m_2, \cdots, m_t, \cdots$, onde o índice indica o tempo. Como a informação que temos sobre as colisões representaremos o nosso estado

Este problema é também chamado de caminho do bêbado, que a cada tique do relógio dá um passo para a esquerda ou para a direita de tamanho L.

de conhecimento pela probabilidade conjunta de X_{t+1} e de X_t condicionada na informação que descreva a experiência, $P(X_t, X_{t+1}|I)$. Aplicada a $P(X_t, X_{t+1}|I)$, a regra do produto dá:

$$P(X_t, X_{t+1}|I) = P(X_t|I)P(X_{t+1}|X_t|I), \tag{3.1}$$

onde cada termo tem uma interpretação clara:

Lembremos da tabela 1 as regras da soma e do produto:

$$p(A \vee B|C) = p(A|C) + p(B|C) - p(AB|C)$$
Regra da soma
$$p(AB|C) = p(A|C)p(B|AC) = p(B|C)p(A|BC)$$
Regra do produto

$P(X_t|I)$: probabilidade da posição em t.

$P(X_t|X_{t-1}I)$: probabilidade da transição para a posição em $t+1$ dado que estava em X_t em t.

Claro que essas probabilidades terão valores que dependem dos valores que as variáveis aleatórias tomam. Por exemplo, dado que no nosso modelo os pulos são unicamente de tamanho L, a probabilidade de transição só será diferente de zero se $|X_{t+1} - X_t| = L$ ou se $m_{t+1} - m_t = \pm 1$. A probabilidade $P(X_t|I)$ é o que queremos descobrir, portanto vamos ver onde as regras de probabilidade nos levam.

A regra da soma e o fato que um evento que temos total certeza tem probabilidade 1, nos permite o próximo avanço. A marginalização, isto é a soma sobre todos os valores de X_t leva a

$$\begin{aligned}
P(X_{t+1}|I) &= \sum_{m_t=-\infty}^{\infty} P(X_t, X_{t+1}|I) \quad \text{marginalização} \\
P(X_{t+1} = m_{t+1}L|I) &= \sum_{m_t=-\infty}^{\infty} P(X_t = m_tL, X_{t+1} = m_{t+1}L|I) \\
P(X_{t+1} = m_{t+1}L|I) &= \sum_{m_t=m_{t+1}-1, m_{t+1}+1} P(X_t = m_tL, X_{t+1} = m_{t+1}L|I) \\
P(X_{t+1} = m_{t+1}L|I) &= \sum_{m_t=m_{t+1}-1, m_{t+1}+1} P(X_t = m_tL, X_{t+1} = m_{t+1}L|I)
\end{aligned} \tag{3.2}$$

e a regra do produto

$$\begin{aligned}
P(X_{t+1} = m_{t+1}L|I) &= \sum_{m_t=m_{t+1}-1, m_{t+1}+1} P(X_{t+1} = m_{t+1}L|X_t = m_tL, I)P(X_t = m_tL|I) \\
P(X_{t+1} = m_{t+1}L|I) &= \underbrace{P(X_{t+1} = m_{t+1}L|X_t = (m_{t+1}-1)L, I)}_{\text{probabilidade de avanço}} P(X_t = (m_{t+1}-1)L|I) \qquad (3.3) \\
&+ \underbrace{+P(X_{t+1} = m_{t+1}L|X_t = (m_{t+1}+1)L, I)}_{\text{probabilidade de retrocesso}} P(X_t = (m_{t+1}+1)L|I) \qquad (3.4) \\
&= aP(X_t = (m_{t+1}-1)L|I) + (1-a)P(X_t = (m_{t+1}+1)L|I) \\
P(m|I, t+1) &= aP(m-1|I, t) + (1-a)P(m+1|I, t) \qquad (3.5)
\end{aligned}$$

onde a é a probabilidade de pular para frente e $(1-a)$ de pular para trás. Também na última linha introduzimos uma notação simplificada, onde colocamos o tempo depois da condicional para indicar

a que variável aleatória nos referimos. Alguns estudantes acham a notação das primeiras linhas muito carregadas, mas notem que bata ler com cuidado para entender a que variável aleatória nos referimos e quais as condições supostas verdadeiras. A última linha é mais leve de notação, o que pode facilitar a leitura, mas facilita erros em aplicações e só recomendo simplificar a notação nos últimos passos. A interpretação é simples: a probabilidade de que a partícula esteja numa dada posição é obtida considerando que ela estava no instante anterior à frente ou atrás 1 passo. Ela pode ter avançado com probabilidade a ou retrocedido com probabilidade $1-a$.

Queremos saber como muda a probabilidade com a posição ou tempo. Para isso subtraimos $P(m|I,t)$ dos dois lados

$$\begin{aligned} P(m|I,t+\Delta t) - P(m|I,t) &= aP(m-1|I,t) - (a+1-a)P(m|I,t) + (1-a)P(m+1|I,t) \\ \frac{P(m|I,t+\Delta t) - P(m|I,t)}{\Delta t} &= \frac{(1-2a)L}{\Delta t}\frac{P(m|I,t) - P(m-1|I,t)}{L} \\ &+ \frac{aL^2}{\Delta t}\left(\frac{(P(m+1|I,t) - P(m|I,t)) - (P(m|I,t) - P(m-1|I,t))}{L^2}\right). \end{aligned}$$

Para obter uma dinâmica a tempo e espaço contínuo, agora tomamos o limite:

$$\begin{aligned} a &\to \frac{1}{2} \\ L &\to 0 \\ \Delta t &\to 0 \end{aligned} \tag{3.6}$$

de tal forma que

$$\begin{aligned} \frac{L^2}{\Delta t} &= 2D \\ \frac{(1-2a)L}{\Delta t} &= -b \end{aligned} \tag{3.7}$$

onde D e b têm valores fixos. Obtemos a Equação Diferencial Parcial (EDP)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -b\frac{\partial P}{\partial x} + D\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \tag{3.8}$$

Se tivéssemos colocado $a = 1/2$ desde começo, b seria zero e o primeiro termo do lado direito não apareceria. Nesse caso as probabilidades de ir para frente ou para trás seriam iguais. O que pode quebrar essa simetria, tornando b não nulo? Uma força. Por isso se nome é coeficiente de deriva (*drift*). Pode se mostrar que se a partícula está sob a ação de um potencial então, como esperado, a força é menos a derivada espacial do potencial. Mas vamos analisar o que acontece com a partícula livre ($b = 0$). Neste caso, temos a equação obtida por

Einstein para a função $P(x,t)$ que representa a probabilidade $P(x|I,t)$:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \tag{3.9}$$

D é chamado de coeficiente de difusão. O motivo para isto é visto só quando analisamos a solução desta equação. Uma equação diferencial não representa um problema bem posto e portanto precisamos uma condição inicial. Neste caso precisamos dizer que valores tem a função $P(x, t = 0)$. No entanto vamos primeiro olhar uma solução que é importante porque permite estudar o caso geral e depois ver qual é a condição inicial satisfeita.

Verifique como exercício as asserções que seguem.

3.1 *Exercícios*

Ex. 14 — Verifique que a função

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{2Dt}} e^{-\frac{1}{2}\frac{(x-x_0)^2}{2Dt}} \tag{3.10}$$

é solução da equação 3.9. Várias propriedades interessantes podem ser vistas.

Ex. 15 — Esta função é uma gaussiana centrada (valor médio) em x_0. Esta função é simétrica em torno e x_0.

Ex. 16 — O desvio padrão ($\approx$ a largura) da gaussiana $\sigma_D = \sqrt{2Dt}$ cresce com a raiz quadrada do tempo, uma escala controlada por D. Este é o motivo que justifica este modelo para descrever difusão.

Ex. 17 — As dimensões de $[D] = L^2T^{-1}$

Ex. 18 — $\frac{\sigma_D}{t} \to 0$, quando o tempo $t \to \infty$. A velocidade de crescimento da distância de x_0 diminui cada vez mais com o tempo.

Ex. 19 — A largura vai a zero quando o tempo $t \to 0$. Toda a probabilidade está concentrada em x_0. Esta é a condição inicial da EDP. No futuro veremos (outro curso) que esta associada à distribuição de Dirac.

4
Appendix

4.1 Normalização da Gaussiana

Chamamos

$$I_c = c \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \tag{4.1}$$

e queremos encontrar c tal que $I_c = 1$. Primeiro mudamos a variável x por um deslocamento μ: $x_{\text{novo}} = x_{\text{velho}} - \mu$. Nem a medida de integração nem os limites mudam, portanto

$$I_c = c \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx. \tag{4.2}$$

Não sabemos calcular analiticamente

$$\int_{-\infty}^{y} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \tag{4.3}$$

em termos de funções simples conhecidas, o que força à introdução de uma nova função. A expressão acima está relacionada ao que é conhecida como função erro que não pode ser expressa em termos de funções predefinidas. [1].

Para avançar usaremos um truque que parece um retrocesso, pois em lugar de I_c vamos calcular I_c^2:

$$I_c^2 = c^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy \tag{4.4}$$

Escrevemos a variável de integração na segunda integral como y, pois agora podemos escrever

$$I_c^2 = c^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{2\sigma^2}} dx dy. \tag{4.5}$$

O truque vem de perceber que podemos interpretar a integral acima como a integral da função de duas variáveis $e^{-\frac{(x^2+y^2)}{2\sigma^2}}$ sobre todo o

[1] Para referência futura, a função erro é definida por $\text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{y} \exp(-t^2) dt$.
Mudando variáveis, pode ser escrita como:
$\text{erf}(\frac{x}{\sqrt{2}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x} \exp(-\frac{1}{2}t^2) dt$.
Portanto temos que para a distribuição gaussiana, a distribuição chamada *cumulativa* é
$\Phi(x) = P(X < x|\mu = 0, \sigma = 1) = \text{erf}(\frac{x}{\sqrt{2}})$

plano, (x, y). Podemos dividir o plano em pequenos elementos numa grade quadrada $\Delta x \Delta y$ e tomar os limites necessários, ou podemos dividí-lo em setores circulares onde $x^2 + y^2$ toma valor constante r^2. Isto é, usamos coordenadas polares. As relações que permitem mudar as variáveis de integração são

Considere uma caixa quadrada Q_R no plano (x, y) centrada na origem e lado $2R$. Defina $I_{Q_R} = \int_{Q_R} \exp(-x^2 + y^2) dxdy$ e use o teorema de Fubini para mostrar que $I_{Q_R} = (\int_{-R}^{R} \exp(-x^2) dx)^2$. Considere um círculo de $C_R = \{(x, y) | x^2 + y^2 \leq R^2\}$, mostre que $I_{C_R} = \pi(1 - \exp(-R^2))$. Mostre que $\lim I_{Q_R} = \lim I_{C_R}$ quando $R \to \infty$.

$$\begin{aligned} x &= r\cos\theta \\ y &= r\sin\theta \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ \theta &= \arctan\frac{y}{x} \\ dxdy &\to rdrd\theta. \end{aligned} \tag{4.6}$$

Os limites de integração para as novas variáveis são $0 \leq r < \infty$ e $0 \leq \theta < 2\pi$ Assim

$$\begin{aligned} I_c^2 &= c^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} rdrd\theta \\ &= 2\pi c^2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} rdr \end{aligned}$$

pois a integral em θ é 2π. Agora o preço de fazer duas integrais não parece tão caro, pois a integral angular foi trivial. A vantagem de tudo isto é o aparecimento do fator r no elemento de área. Podemos mudar novamente variáveis: $u = \frac{r^2}{2\sigma^2}$, e para o diferencial temos $du = \frac{rdr}{\sigma^2}$, que leva a

$$\begin{aligned} I_c^2 &= 2\pi\sigma^2 c^2 \int_0^{\infty} e^{-u} du \\ &= 2\pi\sigma^2 c^2 \left(-e^{-u}\right)_0^{\infty} \\ &= 2\pi\sigma^2 c^2 \end{aligned} \tag{4.7}$$

portanto, para que $I_c = 1$ devemos ter

$$c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \tag{4.8}$$