

7600023 - TERMODINÂMICA E FÍSICA ESTATÍSTICA

A TERMODINÂMICA É UMA TEORIA FÍSICA MUITO DIFERENTE DAS DE MAIS, TANTO EM ESCOPO QUANTO EM MÉTODOS. COSTUMA-SE DIZER, CORRETAMENTE, QUE ELA ABORDA COMPORTAMENTOS DE SISTEMAS MACROSCÓPICOS.

MAS O MESMO OCORRE COM A MECÂNICA E O ELETROMAGNETISMO CLÁSSICOS!

A MECÂNICA DESCREVE MOMENTOS LINEARES E ANGULARES RESULTANTES EM

UM CORPO EXTENSO (CONSIDERADO ELETRICAMENTE NEUTRO E DESMAGNETIZADO, POR SIMPLICIDADE), ENQUANTO PROPRIEDADES MECÂNICAS SÃO

IRRELEVANTES NO ESTUDO DE DENSIDADES DE MAGNETIZAÇÃO E POLARIZAÇÃO ELÉTRICA NA ELETROSTÁTICA, POR EXEMPLO. QUAL É O FOCO, ENTÃO, DA TERMODINÂMICA?

A TERMODINÂMICA DESCREVE CERTAS PROPRIEDADES EMERGENTES (OU "SOBREVIVENTES") EM NÍVEL MACROSCÓPICO DE SISTEMAS COMPOSTOS POR QUANTIDADES IMENSAS (DA ORDEM DO NÚMERO DE AVOGADRO, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$) DE UNIDADES (COMO ÁTOMOS OU MOLECULAS, MAS TAMBÉM UM GÁS DE FÓTONS, POR EXEMPLO). ESSAS UNIDADES TROCAM ENERGIA ENTRE SI E COM O AMBIENTE EXTERNO AO SIS

TEMA, EVENTUALMENTE, E AS POSSÍVEIS FORMAS DE DISTRIBUIÇÃO / ORGANIZAÇÃO DA ENERGIA SÃO DETERMINANTES PARA O COMPORTAMENTO MACROSCÓPICO.

PORÉM, A TERMODINÂMICA CLÁSSICA, PRINCIPALMENTE QUANDO VOLTADA AOS CHAMADOS ESTADOS DE EQUILÍBRIO, É CAPAZ DE DESCREVER PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS DE AMOSTRAS / OBJETOS EXTENSOS BASEANDO-SE APENAS* NO FATO DE HAVER MUITAS UNIDADES MICROSCÓPICAS, SEM

* HÁ EXCEÇÕES: SISTEMAS CUJAS UNIDADES INTERAGEM COM ALCANCE "SUFICIENTEMENTE LONGO" TRANSCENDEM A TERMODINÂMICA USUAL.

QUALQUER CONSIDERAÇÃO ACERCA DA ORGANIZAÇÃO ENERGÉTICA MICROSCÓPICA. ESSA GENERALIDADE COBRA UM PREÇO: SE O OBJETIVO É, POR EXEMPLO, ESTABELECEER RELAÇÕES PARA UMA ENERGIA QUE PODE SER MECÂNICA, ELÉTRICA OU DE QUALQUER OUTRA NATUREZA, MUITAS VEZES SÓ É POSSÍVEL OBTER RELAÇÕES QUALITATIVAS E/OU RESTRITIVAS (DESIGUALDADES).

ALEM DISSO, NÃO HÁ PRIMEIROS PRINCÍPIOS AOS QUAIS SE POSSA RECORRER NO ESTUDO DE ALGUM SISTEMA EM PARTICULAR. O USUÁRIO PRECISA IDENTIFICAR QUAIS VARIÁVEIS TERMODINÂMICAS SÃO RELEVANTES AO PROBLEMA EM QUESTÃO E INCLUI-LAS NA

DESCRIÇÃO TEÓRICA "NA MÃO", AINDA QUE INFORMADO POR EVENTUAIS EXPERIMENTOS. ASSIM, A TERMODINÂMICA TORNOU-SE O PARADIGMA DE UMA TEORIA FENOMENOLÓGICA* NA FÍSICA.

ESTE CURSO, CONTUDO, NÃO ABORDA APENAS A TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO. PELO CONTRÁRIO, O PONTO CENTRAL DELE É A TRANSIÇÃO DA TERMODINÂMICA PARA A FÍSICA ESTATÍSTICA, ENVOLVENDO OS MAIS BÁSICOS ASPECTOS DA DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA DOS SISTEMAS FÍSICOS, COM BASE

* QUALQUER TEORIA CIENTÍFICA É BASEADA NO EMPIRISMO, CLARO, MAS O ADJETIVO "FENOMENOLÓGICA" É RESERVADO ÀQUELAS QUE NEM SEQUER BUSCAM 1^{OS} PRINCÍPIOS.

NA TEORIA DA PROBABILIDADE, PRINCIPALMENTE NA LÍNGUA INGLESA, CURSOS DESSA NATUREZA SÃO DENOMINADOS FÍSICA TÈRMICA ("THERMAL PHYSICS") OU TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA ("STATISTICAL THERMODYNAMICS"). FÍSICA ESTATÍSTICA TAMBÉM É UM NOME UTILIZADO, EMBORA ÀS VEZES JÁ SEJA ENTENDIDO "MICROSCÓPICO PURO" DA MECÂNICA ESTATÍSTICA.

É INCRÍVEL COMO SISTEMAS COM TANTOS GRAUS DE LIBERDADE MICROSCÓPICOS PODEM SER DESCRITOS EM NÍVEL MACROSCÓPICO POR ALGUMAS POUCAS VARIÁVEIS TERMO-

DINÂMICAS. DIVERSAS SIMETRIAS PRESENTES NAS UNIDADES DO SISTEMA NÃO SOBREVIVEM À "PASSAGEM DO MICRO PARA O MACRO". A TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA É A TEORIA FÍSICA QUE, POR EXCELENÇA, OCUPA-SE DOS ASPECTOS MAIS FUNDAMENTAIS E DRAMÁTICOS DOS EFEITOS DA BRUTAL SEPARAÇÃO DE ESCALAS DE TEMPO E ESPAÇO EM NOSSA PERCEPÇÃO DA NATUREZA.

O QUE PODERIA SER MAIS IMPORTANTE? AFINAL, CIÊNCIA DESCREVE COMO O SER HUMANO PERCEBE O MUNDO, NUNCA O MUNDO "COMO ELE É". A NÓS, QUE SABEMOS HAVER AS-

PECTOS OBJETIVOS E COGNOSCÍVEIS DO MUNDO, RESTA-NOS TRABALHAR PARA CADA VEZ MAIS APRIMORARMOS NOSSA PERCEPÇÃO!

1. TERMODINÂMICA

ESTE NÃO É UM PRIMEIRO CON-
TATO COM A TERMODINÂMICA. ISSO
OCORREU EM FÍSICA 2, ONDE OS
ESTUDANTES FORAM EXPOSTOS A
DIVERSOS CONCEITOS FUNDAMEN-
TAIS E, COM BASE EM DEFINIÇÕES
OPERACIONAIS ELEMENTARES DE CA-
LOR E TRABALHO, RESOLVERAM DI-
VERSOS PROBLEMAS AD HOC SOBRE
MOTORES E GASES IDEAIS. UMA

ILUSÃO DE GENERALIDADE É CRIADA NESSE ESTÁGIO INICIAL, POIS SÃO APRESENTADAS AS

LEIS DA TERMODINÂMICA

• **LEI ZERO:** EQUILÍBRIO TÉRMICO, "DOIS CORPOS EM EQUILÍBRIO COM UM 3º CORPO TAMBÉM ESTÃO EM EQUILÍBRIO ENTRE SI".

• **1ª LEI:** CONSERVAÇÃO DA ENERGIA, "CALOR É ENERGIA EM MOVIMENTO".

• **2ª LEI:** SETA DO TEMPO

• **3ª LEI:** INATINGIBILIDADE DO ZERO ABSOLUTO .

CONTUDO, É IMPOSSÍVEL REAL-
MENTE ENTENDER TERMODINÂMICA
SEM CONHECER AS RELAÇÕES DE DE-
PENDÊNCIA ENTRE AS DIVERSAS VA-
RIÁVEIS, O QUE É ATIVAMENTE ES-
CONDIDO NA FÍSICA BÁSICA. EM
CONTRASTE, UM DOS PRINCIPAIS OB-
JETIVOS DESTA CURSO É EXPLICI-
TAR QUE, EM CADA CENÁRIO EXPE-
RIMENTAL, OU POR CONVENIÊNCIA
TEÓRICA, UMA CERTA FUNÇÃO ENER-
GIA OU POTENCIAL, DE UM CONJUNTO
REDUZIDO DE POUCAS VARIÁVEIS IN-
DEPENDENTES / FUNDAMENTAIS, É PRIVI-
LEGIADA PARA DESCREVER O SISTEMA
DE INTERESSE (CONSTITUI UMA

RELAÇÃO TERMODINÂMICA FUNDAMENTAL). AS VARIÁVEIS RESTANTES, DEPENDENTES DAS FUNDAMENTAIS, TÍPICAMENTE APARECEM EM RELAÇÕES COM INFORMAÇÃO INCOMPLETA SOBRE O SISTEMA, DENOMINADAS EQUAÇÕES DE ESTADO.

1.1 CONCEITOS PRIMITIVOS

- **SISTEMA**: TÍPICAMENTE, UMA QUANTIDADE DE MATÉRIA EM UM RECIPIENTE, COM PAREDES / FRONTEIRAS. MAS PODE SER UM GÁS DE FÓTONS (NÃO É MATÉRIA) OU "A ATMOSFERA" (PAREDES?).

• **SISTEMA ABERTO**: TROCA MATÉRIA (E CALOR!). PAREDES? PERMEÁVEIS.

• **SISTEMA FECHADO**: NÃO TROCA MATÉRIA (MAS PODE CALOR, DEPENDE DAS PAREDES!)

• **PAREDES DIATÉRMICAS**: PERMITEM PASSAGEM DE CALOR (METAL, POR EXEMPLO)

• **PAREDES ADIABÁTICAS**: NÃO PERMITEM PASSAGEM DE CALOR

• **SISTEMA ISOLADO**: SISTEMA CONFINADO POR PAREDES RÍGIDAS, IMPERMEÁVEIS E ADIABÁTICAS.

• **RESERVATÓRIO OU BANHO**: É UM OUTRO SISTEMA QUE IN-

TERAGE COM NOSSO SISTEMA DE INTERESSE, NÃO ISOLADO. UM BANHO É "TÃO GRANDE" QUE TRATAM-SE COMO CONSTANTES QUAISQUER PARÂMETROS QUE ~~ON~~ CARACTERIZE.

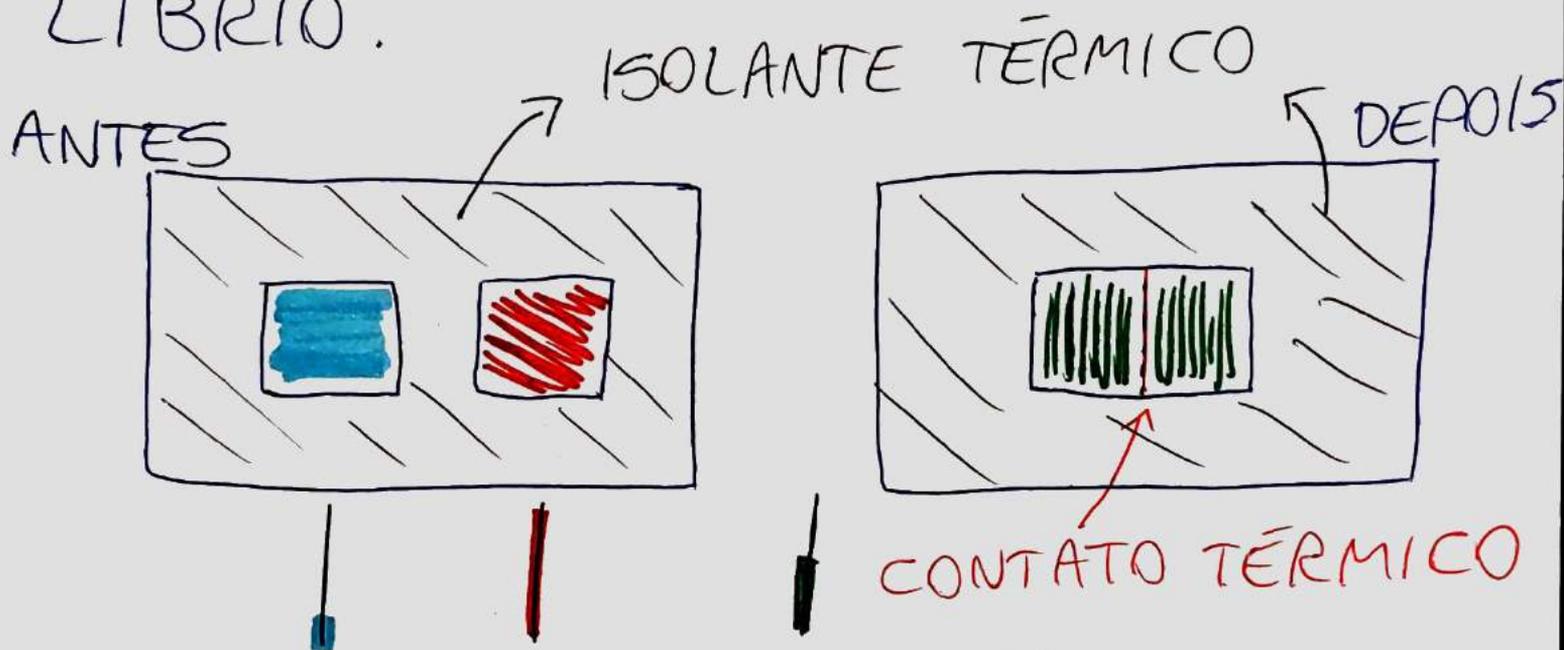
- **AMBIENTE**: OU "RESTO DO UNIVERSO" - TUDO QUE NÃO PERTENCE AO SISTEMA DE INTERESSE.

1.2 BASE EMPÍRICA

(A) TERMOMETRIA

- FATO EMPÍRICO: DOIS CORPOS (UM "FRIO" E O OUTRO "QUENTE") EM CONTATO TÉRMICO (E ISOLADOS DO RESTO DO UNIVERSO) EVEN-

TUALMENTE ATINGEM UM ESTADO DE EQUILÍBRIO. "TEMPERATURA", O QUE QUER QUE SEJA, IGUALA-SE EM AMBOS OS CORPOS, NO EQUILÍBRIO.



EMPIRICAMENTE, HÁ "SISTEMAS AUXILIARES" (FLUIDOS*, HISTORICAMENTE) QUE FUNCIONAM COMO INDICADORES DE ESTADO: TERMÔMETROS! "SUBSTÂNCIAS TERMOMÉTRICAS", EM GERAL, SÃO FLUIDOS, POIS ESTES

* HOJE, HÁ ALTERNATIVAS ÓPTICAS E ELÉTRICAS.

COSTUMAM DILATAR-SE MAIS DO QUE SÓLIDOS (MAIS VISÍVEL!). MAS SÓLIDOS TAMBÉM SE DILATAM.

→ DILATAÇÃO TÉRMICA

$$\Delta l = l_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

→ CORPO/AMOSTRA
SUBSTÂNCIA (PURA?)

• LINEARIZAÇÃO DA FUNÇÃO $l(T)$ EM TORNO DE T_0 .

$$l(T) \approx l(T_0) + l'(T_0) \cdot (T - T_0)$$

$$\Delta l \leftarrow l(T) - l(T_0)$$

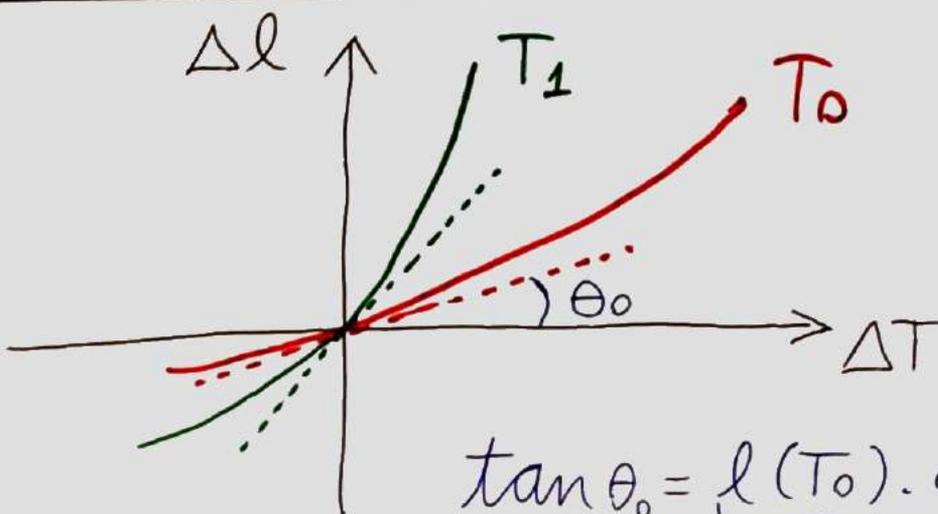
$l_0 \cdot \alpha$ DEPENDE DE T_0 !

COEFICIENTE DE DILATAÇÃO

→ LINEAR

$$\alpha \approx 10^{-5} (\text{°C})^{-1}$$

SÓLIDOS

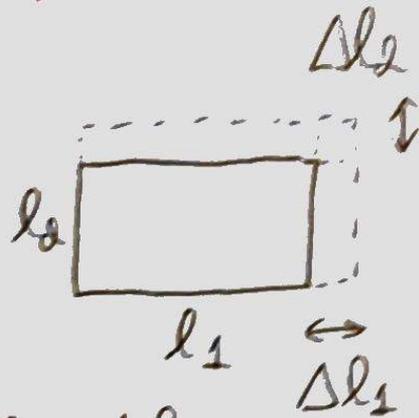


$$\tan \theta_0 = \underbrace{l(T_0)}_{=l_0} \cdot \alpha(T_0) = l'(T_0)$$

• ÁREA

COEF. DIL. SUPERFICIAL

$$\Delta A = A_0 \cdot (2\alpha) \cdot \Delta T$$



$$\frac{\Delta A}{A_0} = \frac{\Delta(l_1 \cdot l_2)}{l_1 \cdot l_2} \approx \frac{l_1 \cdot \Delta l_2 + l_2 \cdot \Delta l_1}{l_1 \cdot l_2}$$

$$= \frac{\Delta l_1}{l_1} + \frac{\Delta l_2}{l_2}$$

$$= \alpha \cdot \Delta T + \alpha \cdot \Delta T$$

• VOLUME (DE SÓLIDOS)

$$\Delta V = V_0 \cdot (3\alpha) \cdot \Delta T$$

COEF. DIL. VOLUMÉTRICO

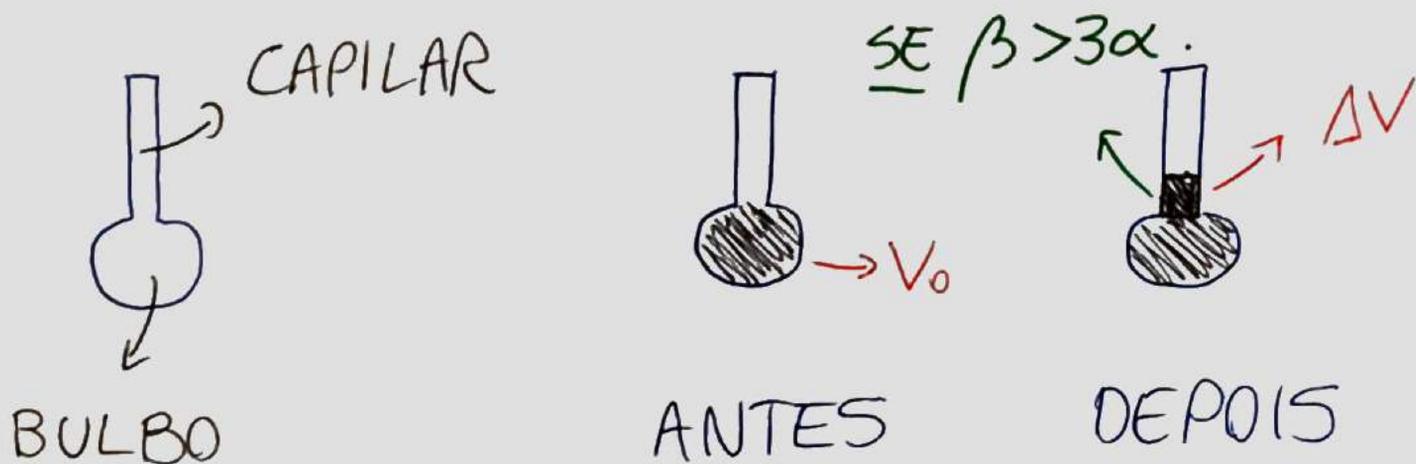
• VOLUME (DE LÍQUIDOS)

$$\Delta V = V_0 \cdot \beta \cdot \Delta T$$

$$\beta \approx 10^{-3} (\text{°C})^{-1}$$

SEM ANÁLOGO LINEAR

• LÍQUIDO EM RECIPIENTE SÓLIDO
(TERMÔMETRO DE MERCÚRIO)



$$\Delta V = V_0 \cdot (\beta - 3\alpha) \cdot \Delta T$$

COEF. DE DILATAÇÃO

APARENTE

$$\Delta V = \Delta V_{\text{LÍQ.}} - \Delta V_{\text{BULBO}}$$

$$\Delta V_{\text{LÍQ.}} = V_0 \cdot \beta \cdot \Delta T$$

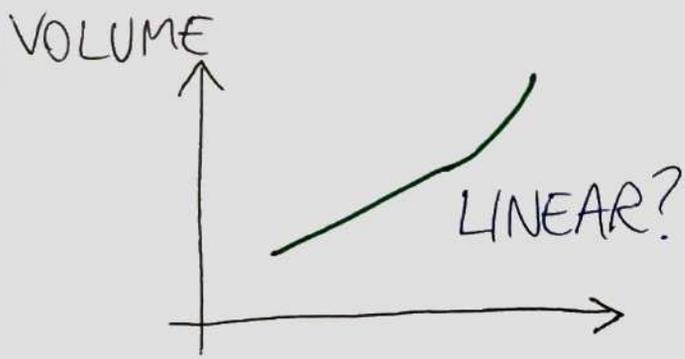
$$\Delta V_{\text{BULBO}} = V_0 \cdot (3\alpha) \cdot \Delta T$$

• β PODE SER NEGATIVO, (!!!), COMO OCORRE COM A ÁGUA ENTRE 0°C E 4°C . POR ISSO LAGOS CONGELAM APENAS EM SUAS SUPERFÍCIES.

(B) ESCALA ABSOLUTA DE TEMPERATURA

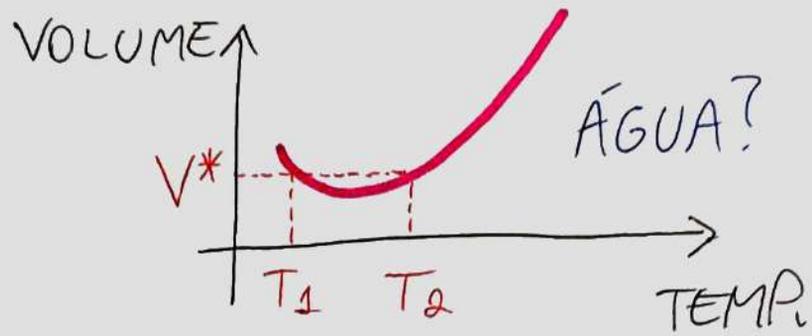
O COMPORTAMENTO ANÔMALO DA ÁGUA ENTRE 0°C E 4°C RESSALTA DE FORMA DRAMÁTICA QUE O CONCEITO DE TEMPERATURA COMO UMA VARIÁVEL (NUMÉRICA) QUE SE IGUALE EM DOIS CORPOS EM EQUILÍBRIO TÉRMICO ENTRE SI NÃO PODE DEPENDER DE UMA ESPECÍFICA SUBSTÂNCIA TERMOMÉTRICA, MESMO UMA QUE, AO CONTRÁRIO DA ÁGUA, SEMPRE EXIBISSE UMA RELAÇÃO "LIMPA", "UM PRA UM" (BIJEÇÃO) ENTRE O "VOLUME DE LEITURA" E A ALMEJADA TEMPERATURA.

DILATAÇÃO REGULAR



MONOTÔNICA CRES-
CENTE, "UM PRA UM"

DILATAÇÃO ANÔMALA

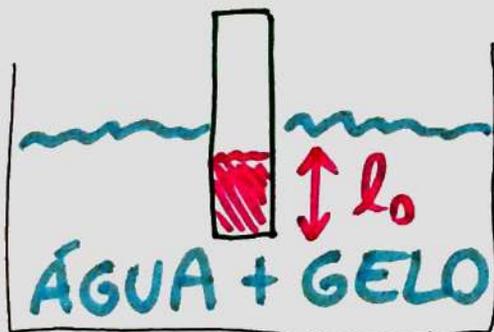


V* INDICA T1 OU T2?!

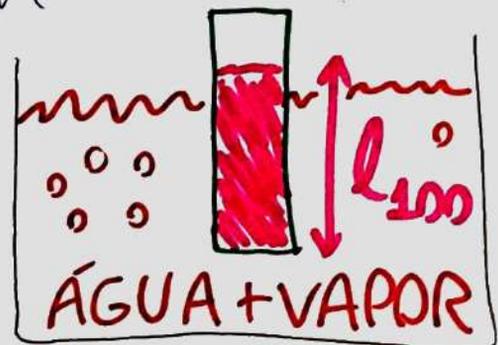
DE FATO, TERMÔMETROS DE DIFERENTES LÍQUIDOS TERMOMÉTRICOS EXIBEM DIFERENÇAS DE MEDIDA, AINDA QUE CALIBRADOS NO MESMA PADRÃO.

→ ESCALA CELSIUS

1 atm



$$T_g \equiv 0^\circ\text{C}$$



$$T_v \equiv 100^\circ\text{C}$$

$$T = \frac{l_T - l_0}{l_{100} - l_0} \cdot 100^\circ \quad (\text{CELSIUS})$$

◇ l_T : ALTURA DA COLUNA A UMA TEMPERATURA T

◇ A ALTURA DEFINE T , DADAS AS ATRIBUIÇÕES ARBITRÁRIAS DOS PONTOS DE GELO E DE VAPOR.

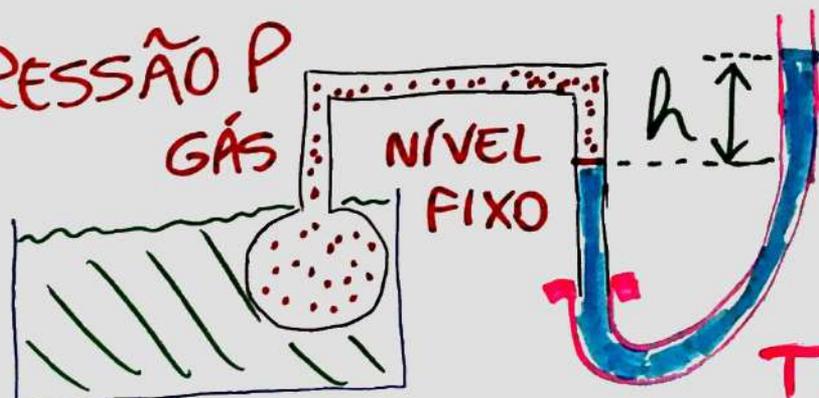
◇ HIPÓTESE: LINEARIDADE (UM CERTO INCREMENTO DE ALTURA SEMPRE INDICARIA O MESMO ΔT)

→ TERMÔMETRO A GÁS DE VOLUME CONSTANTE

P_0 : PRESSÃO ATMOSFÉRICA

$\vec{g} \downarrow$ FÉRICA

PRESSÃO P
GÁS



MERCÚRIO Hg
DENSIDADE ρ

TUBO
FLEXÍVEL

AMOSTRA

$$P = P_0 + \rho g h$$

O VOLUME DE GÁS SEMPRE PODE SER MANTIDO CONSTANTE MEDIANTE O AJUSTE DA ALTURA h DA COLUNA DE MERCÚRIO, COM O TUBO FLEXÍVEL. PARA UM DADO TIPO DE GÁS, SÃO FEITAS SUCESSIVAS MEDIDAS DA RAZÃO P_0/P_g PARA AMOSTRAS CADA VEZ MENORES (O QUE EQUIVALE A DIMINUIR P_g).

EVIDÊNCIA EMPÍRICA:

(i) O COMPORTAMENTO (DE P_0/P_g VERSUS P_g) É LINEAR PARA P_g "BAIXA".

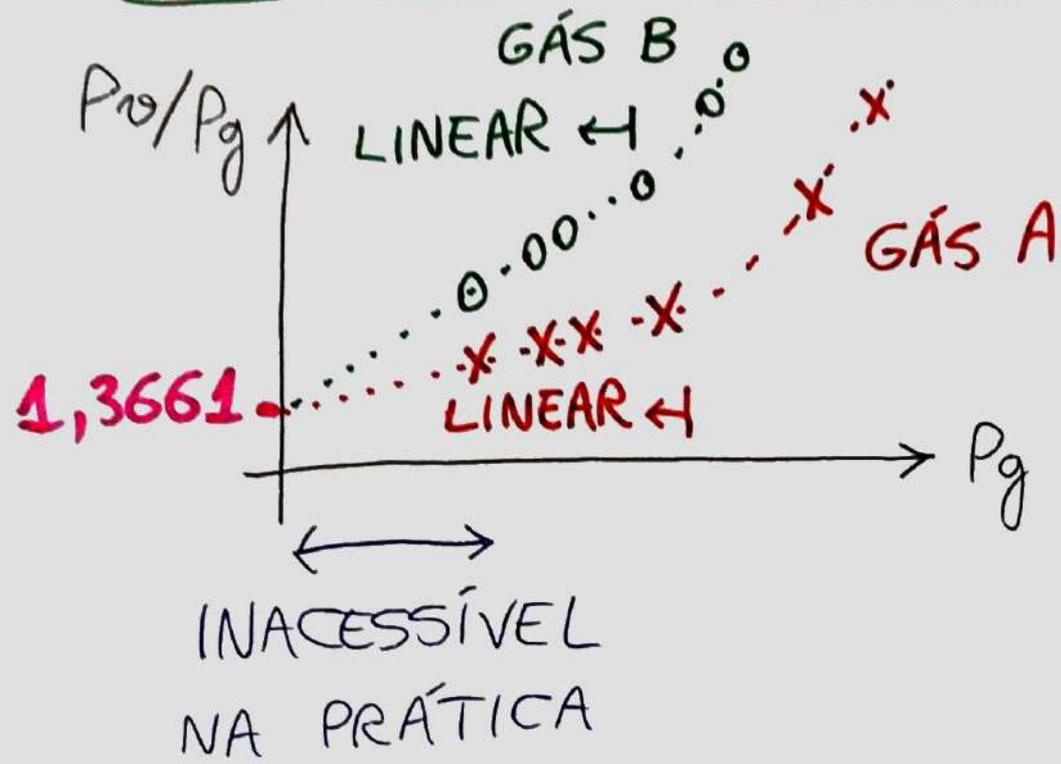
(ii) TODOS OS GASES EXTRAPO-

LAM PARA UM ÚNICO VALOR LI-

MITE QUANDO $P_g \rightarrow 0$.

$$\lim_{P_g \rightarrow 0} \frac{P_v}{P_g} = 1,3661$$

EMPÍRICO!



O NÚMERO 1,3661 NÃO É UMA "CONSTANTE DA NATUREZA". ELE CLARAMENTE DEPENDE DA ESCOLHA ARBITRÁRIA DE DUAS TEMPERATURAS (DOS PONTOS DE GELO E DE VAPOR DA ÁGUA A 1 atm). MAS ELE É UNIVERSAL NO SENTIDO DE NÃO DEPEN

DER DO APARATO, O QUE TORNA TAL
 MANÔMETRO UM CANDIDATO A UM TER-
 MÔMETRO ABSOLUTO, SE A "ESCOLHA
 DA TEMPERATURA" FOR BEM FEITA.
 O QUE SERIA ISSO? É CONVENIENTE (E
 INTUITIVO) ATRIBUIR O ZERO ABSO-
LUTO DE TEMPERATURA ÀQUELA CON-
DIÇÃO EM QUE A PRESSÃO DO GÁS
NO MANÔMETRO DE TUBO ABERTO
ANULAR-SE-IA. DADA UMA AMOSTRA "DE
 REFERÊNCIA", À TEMPERATURA ABSOLUTA
 T_{REF} E LEITURA DE PRESSÃO T_{REF} ,

$$\frac{T}{T_{REF}} \equiv \lim_{P_{REF} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{REF}},$$

ONDE A TEMPERATURA ABSOLUTA T
 DE UMA AMOSTRA QUALQUER SE-

GUE DA PRESSÃO MEDIDA P , NO MANÔMETRO. SOMENTE ASSIM P (DO GÁS TERMOMÉTRICO) E T (DA AMOSTRA, EM EQUILÍBRIO COM O GÁS TERMOMÉTRICO) SÃO PROPORCIONAIS E ANULAM-SE CONJUNTAMENTE.

É USUAL TOMAR O PONTO DE GELO COMO REFERÊNCIA, DE MODO QUE É PRECISO OBTER T_g (ABSOLUTA). EM ALGUMA TEMPERATURA ABSOLUTA ($P=0$ QUANDO $T=0$),

$$\frac{T_{10}}{T_g} = \lim_{P_g \rightarrow 0} \frac{P_{10}}{P_g} = 1,3661$$

ARBITRARIAMENTE "IMITANDO CELSIUS" E IMPONDO

$$T_{10} - T_g = 100$$

24

DEFINE-SE A ESCALA KELVIN (COM 100 "UNIDADES DE TEMPERATURA" ENTRE T_g E T_v , MAS NÃO SE FALA/ESCREVE "GRAU KELVIN", $^{\circ}K$, E SIM, KELVIN, K) ONDE

$$T_g = 273,15 \text{ K}$$

$$\text{E } T_v = 373,15 \text{ K}$$

$$\frac{1}{0,3661} \approx 2,7315$$

© CALORIMETRIA

CALOR É "ENERGIA EM TRÂNSITO", QUE PODE REALIZAR TRABALHO MECÂNICO (MÁQUINA A VAPOR) E PODE SER CRIADO A PARTIR DE PROCESSOS MECÂNICOS (ATRITO), MAS TAMBÉM "ELETROMAGNETICAMENTE", POR EXEM-

PL0.

UMA UNIDADE HISTORICAMENTE ADOPTADA PARA "ENERGIA TÈRMICA" É A CALORIA,

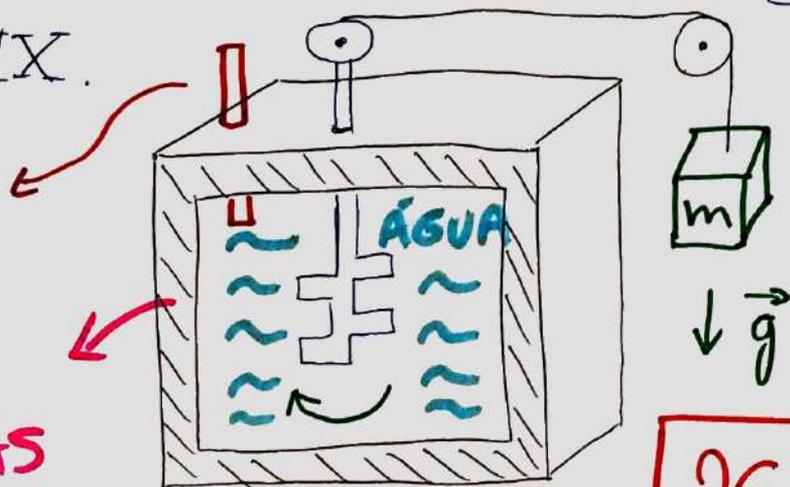
$$1 \text{ cal} \approx 4,186 \text{ J}$$

A ENERGIA NECESSÁRIA PARA ELEVAR A TEMPERATURA DE UM GRAMA DE ÁGUA DE $14,5^{\circ}\text{C}$ A $15,5^{\circ}\text{C}$.

O EQUIVALENTE MECÂNICO DA CALORIA FOI ESTABELECIDO EM DIVERSOS EXPERIMENTOS DE JAMES PRESCOTT JOULE COM CALORÍMETROS, EM MEADOS DO SÈC. XIX.

TERMÔMETRO

PAREDES
ADIABÁTICAS



• CALOR ESPECÍFICO (DE UMA SUBS-
TÂNCIA): ENERGIA NECESSÁRIA PARA ELE-
VAR EM 1°C A TEMPERATURA DE UM
GRAMA DO MATERIAL. NOTAÇÃO: c (MI-
NÚSCULO). DIMENSÃO: $\text{cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$

• CAPACIDADE TÉRMICA (DE UM COR-
PO/AMOSTRA/SISTEMA): ENERGIA PARA
 $\Delta T = 1^{\circ}\text{C}$ NO CORPO. NOTAÇÃO: C (MAI-
ÚSCULO). DIMENSÃO: $\text{cal}/^{\circ}\text{C}$. MUITOS

MATERIAIS: $C = \sum_i m_i \cdot c_i$

$$Q = C \cdot \Delta T = \overset{\rightarrow \text{UM MATERIAL}}{m} \cdot c \cdot \Delta T$$

• CONDIÇÕES DE VARIAÇÃO DA TEM-
PERATURA: PRESSÃO CONSTANTE OU
VOLUME CTE, POR EXEMPLO.

• CAPACIDADE TÉRMICA MOLAR (DE
UM MATERIAL): $c \cdot (\text{MASSA MOLECULAR}) \approx$
 $\approx 6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$

1.3 ELEMENTOS DA TEORIA CINÉTICA DOS GASES

Ⓐ PROBABILIDADE, BÁSICA E INTUITIVA

→ ESTATÍSTICA DESCRITIVA

NA MECÂNICA CLÁSSICA, É PRE

VALENTE A IDEIA DO DETERMINISMO:

CONHECIDAS AS CONDIÇÕES INICIAIS E

AS REGRAS DE EVOLUÇÃO TEMPORAL

DE UM SISTEMA MECÂNICO, SEU ES-

TADO FUTURO É PERFEITAMENTE DE-

TERMINADO, SEM INCERTEZAS.

PORÉM, POR LIMITAÇÕES NA PRE-

PARAÇÃO DO SISTEMA, OU EM RESOLU-

ÇÃO EXPERIMENTAL, OU AINDA PELAS

LEIS DA NATUREZA (MEDIDA QUÂN-

TICA), HÁ DIVERSOS SISTEMAS NA-

TURPAIS QUE SÃO "MÁQUINAS GERADORAS DE VARIABILIDADE", PELO MENOS EM ALGUMA DAS SUAS GRANDEZAS CARACTERÍSTICAS (DITAS ALEATÓRIAS OU ESTOCÁSTICAS).

MAIS PRECISAMENTE, SE FOREM REALIZADAS n MEDIDAS DE UMA GRANDEZA DE INTERESSE, OBTÉM-SE UMA AMOSTRA

$$\{x_i\}, i=1,2,\dots,n.$$

EM UM SISTEMA DETERMINÍSTICO, TODOS OS x_i SERIAM IGUAIS ENTRE SI. ISSO NÃO OCORRE EM UM CENÁRIO EMPÍRICO TÍPICO, E A VARIABILIDADE É DESCRITA POR UMA MEDIDA DE TENDÊNCIA CENTRAL COMO A MÉDIA AMOSTRAL

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

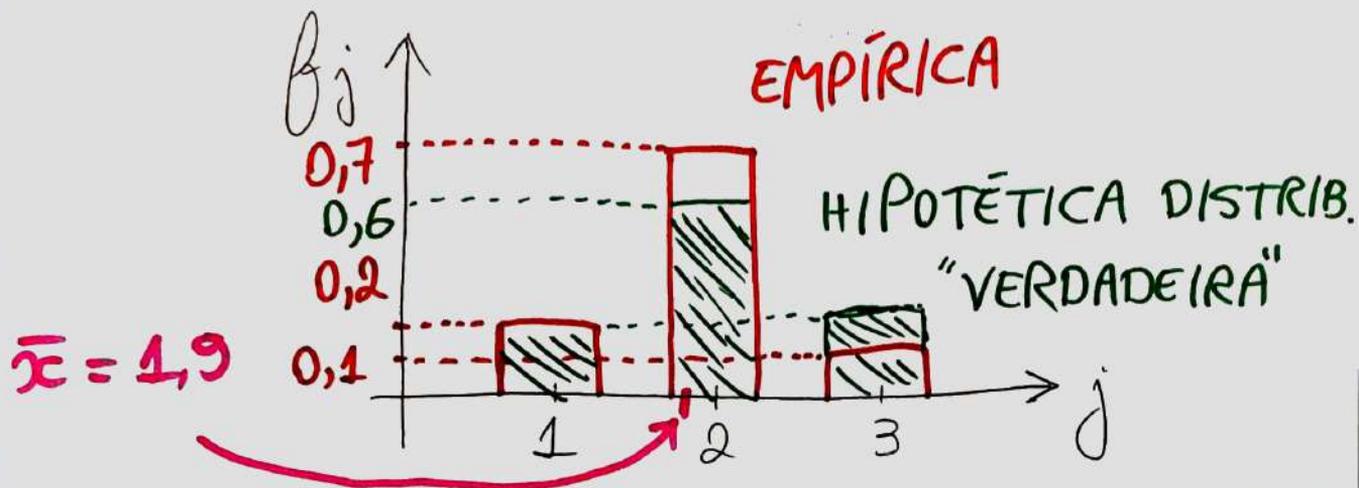
E UMA MEDIDA DE DISPERSÃO COMO
A VARIÂNCIA AMOSTRAL

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

A IDEIA IMPLÍCITA É QUE \bar{x} E s^2
SERIAM INFORMATIVOS DE UMA "DIS-
TRIBUIÇÃO VERDADEIRA" DE FREQUÊN-
CIAS RELATIVAS DOS POSSÍVEIS RE-
SULTADOS DO EXPERIMENTO. POR
EXEMPLO, O HISTOGRAMA EMPÍRICO
REFERENTE À AMOSTRA DE $n=10$

$\{2, 2, 3, 2, 2, 1, 2, 1, 2, 2\}$

NÃO "INSPIRA CONFIANÇA" EM SUGERIR A
"DISTRIBUIÇÃO VERDADEIRA", MAS,



MESMO COM UMA AMOSTRA PEQUENA, "ESPERA-SE" QUE \bar{x} E σ^2 "DIGAM ALGO VERDADEIRO".

PARECE RAZOÁVEL CARACTERIZAR UMA DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS RELATIVAS, "VERDADEIRA" OU EMPÍRICA, POR UM ESPAÇO DE REALIZAÇÕES (TERMO NÃO USUAL), S , E PELO CONJUNTO DAS FREQUÊNCIAS RELATIVAS, EMPÍRICAS $\{f_j\}$ OU "VERDADEIRAS" $\{p_j\}$, $j \in S$. NO EXEMPLO ACIMA, $S = \{1, 2, 3\}$, $\{f_j\} = \{0,2, 0,7, 0,1\}$ E $\{p_j\} = \{0,2, 0,6, 0,2\}$.

É IMPORTANTE DESTACAR TAMBÉM QUE, NOS MESMOS EXPERIMENTOS, OUTRAS GRANDEZAS DE INTERESSE PODERIAM TER SIDO MEDIDAS CONJUNTAMENTE COM AQUELA QUE ORIGINOU $\{x_i\}$. ESPECIFICAMENTE, UMA AMOSTRA COMO $\{y_i\} = \{7, 8, 8, 8, 7, 7, 8, 7, 8, 8\}$

PARA ~~UMA~~ UMA OUTRA GRANDEZA INDICARIA $S' = \{7, 8\}$ E $\{f'_j\} = \{0,4, 0,6\}$.

AS POSSÍVEIS PERGUNTAS TORNAM-SE MAIS ELABORADAS: DADO UM PAR DE MEDIDAS (x_i, y_i) , SERÁ QUE O VALOR REALIZADO DE UMA DAS GRANDEZAS INFLUENCIA A REALIZAÇÃO DA OUTRA? CLARAMENTE, UMA ABORDAGEM TEÓRICA/ABSTRATA SE FAZ NECESSÁRIA. 32

→ VARIÁVEIS ALEATÓRIAS

UMA VARIÁVEL ALEATÓRIA ^(V.A.) É UMA "MÁQUINA GERADORA DE VARIABILIDADE" TEÓRICA, PROJETADA E IDEALIZADA. EMBORA V.A.'S SEJAM AMPLAMENTE UTILIZADAS PARA DESCREVER DISTRIBUIÇÕES EMPÍRICAS, ELAS TÊM "VIDA PRÓPRIA" INDEPENDENTEMENTE DE MEDIDAS/AMOSTRAS.

UMA V.A. É UM OBJETO MATEMÁTICO NOVO E, COMO QUANDO PASSAMOS DE ESCALARES REAIS A COMPLEXOS, VETORES OU MATRIZES, PRECISAMOS NOS FAMILIARIZAR COM SUAS PROPRIEDADES. CONTUDO, DE UMA FORMA TALVEZ CHOCANTE, O FAREMOS SEM DEFINI-LA FORMALMENTE! POSTERIORMENTE, 33

VEREMOS COMO ADICIONAR OU MULTIPLICAR DUAS V.A.'S, OU FAZER O MESMO COM UMA V.A. E UM ESCALAR (OS RESULTADOS SEMPRE SÃO NOVAS V.A.'S) PORÉM, FREQUENTEMENTE, CÁLCULOS E OUTROS DESENVOLVIMENTOS TEÓRICOS SÃO EXECUTADOS DE FORMA MAIS DIRETA EM FUNÇÕES / DESCRIÇÕES ASSOCIADAS A UMA V.A., E NÃO COM A V.A. DIRETAMENTE.

PARA TODOS OS FINS PRÁTICOS, UMA V.A. É PERFEITAMENTE CARACTERIZADA PELO SEU ESPAÇO DE REALIZAÇÕES E POR UMA FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE QUE ATRIBUI "MEDIDAS PROBABILÍSTICAS" A CADA ELEMENTO (OU SUBCONJUNTOS, NO

CASO CONTÍNUO) DE S.

(i) V.A.'s DISCRETAS

SÃO V.A.'s CUJO ESPAÇO DE REALIZAÇÕES É FINITO OU INFINITO ENUMERÁVEL*. PARA CADA $n \in S$, HÁ UMA "MÉDIA DE PROBABILIDADE"

$$p_n \equiv P(X=n)$$

TAL QUE

$$p_n \geq 0$$

E

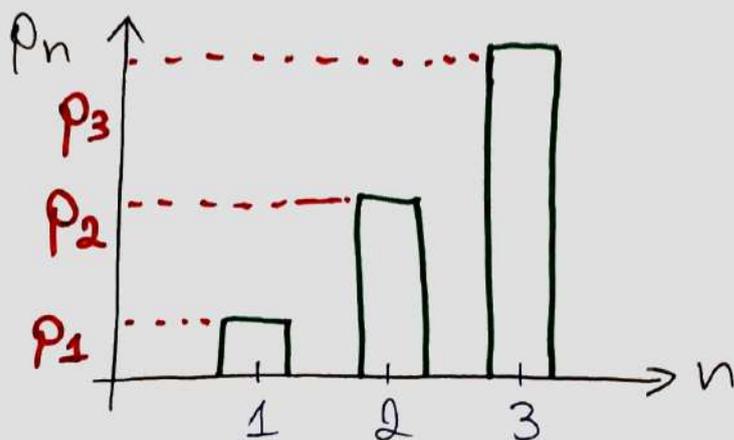
$$\sum_{n \in S} p_n = 1,$$

DE MODO QUE $p_n \leq 1$.

DE NOVO, A V.A. DISCRETA X "É DADA"

* CUJOS ELEMENTOS PODEM SER "CONTADOS" (POSTOS EM BIJEÇÃO COM \mathbb{N}). EXEMPLOS SÃO \mathbb{N} , \mathbb{Z} , \mathbb{Q} E TODOS OS SEUS SUBCONJUNTOS.

POR S E $\{p_n\}$ E "É VISUALIZADA"
COMO UM HISTOGRAMA.



• EXEMPLOS:

(a) BERNOULLI (OU BINÁRIA, OU, RARAMENTE, "DE FERMI-DIRAC")

X É UMA V.A. DE BERNOULLI DE PARÂMETRO p SE

$$X = \begin{cases} +1, & \text{c/ PROB. } p \\ 0, & \text{c/ PROB. } 1-p \end{cases}$$

CLARO, $0 \leq p \leq 1$.

É UM MODELO PROBABILÍSTICO PARA "SUCESSO OU FRACASSO", "CARA OU COROA", "LIGADO OU DESLIGADO",

"SPIN UP OU SPIN DOWN".

ESCOLHA

ALTERNATIVA

$$Y = \begin{cases} +1, & \text{C/ PROB. } p \\ -1, & \text{C/ PROB. } 1-p \end{cases}$$

(b) UNIFORME

$$S = \{1, 2, \dots, \Omega\}; \quad p_n = \frac{1}{\Omega}, \quad n \in S$$

(c) BINOMIAL

"X É O NÚMERO (ALEATÓRIO) DE SUCESSOS EM N TENTATIVAS, CADA UMA COM CHANCE DE SUCESSO p ."

$$S = \{\underline{0}, 1, 2, \dots, N\}$$

$$p_n \equiv P(X=n) = \binom{N}{n} p^n \cdot (1-p)^{N-n}$$

$$N \in \mathbb{N}, \quad 0 \leq p \leq 1$$

(d) POISSON (PARÂMETRO $\lambda > 0$)

$$p_n \equiv P(X=n) = \frac{e^{-\lambda} \cdot \lambda^n}{n!}, \quad n \geq 0$$

$$S = \{0\} \cup \mathbb{N} = \{0, 1, 2, \dots\}$$

(e) GEOMÉTRICA (OU "DE BOSE-EINSTEIN")

"X É O NÚMERO DE TENTATIVAS ATÉ O 1º SUCESSO". $S = \mathbb{N}$.

$$p_n \equiv P(X=n) = p \cdot (1-p)^{n-1}, \quad n \geq 1$$

(ii) V.A.'s CONTÍNUAS

SÃO V.A.'s CUJOS ESPAÇOS DE REALIZAÇÕES NÃO SÃO ENUMERÁVEIS (\mathbb{R} , \mathbb{R}^+ E (a, b) SÃO TÍPICOS).

NESTE CASO, A DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE QUE CARACTERIZA UMA V.A. É UMA FUNÇÃO $p: S \rightarrow \mathbb{R}$

MAIS APROPRIADAMENTE DENOMINADA
DENSIDADE DE PROBABILIDADE, POIS,
EMBORA

$$\boxed{\rho(x) \geq 0}$$

$x \in S$

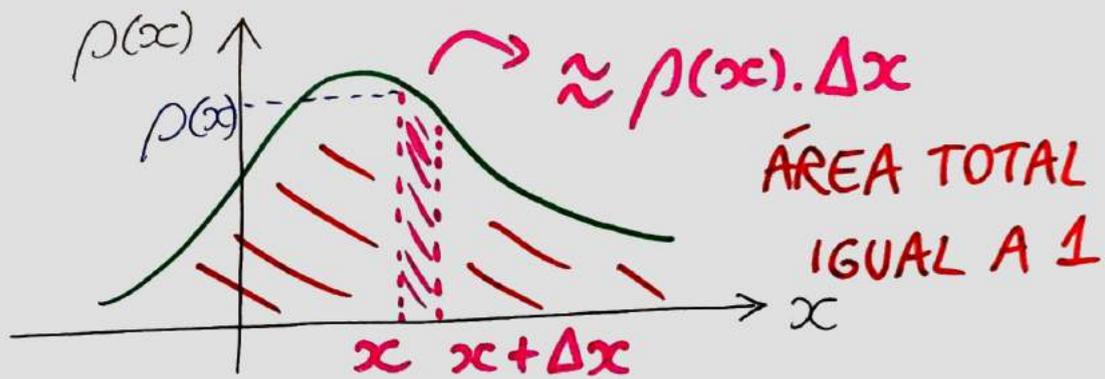
$$\text{E } \boxed{\int_S \rho(x) dx = 1},$$

É POSSÍVEL QUE $\rho(x) > 1$ PARA ALGUMAS REALIZAÇÕES DE UMA V.A. CONTÍNUA, HAJA VISTA QUE $\rho(x)$ NUNCA É $P(X=x)$. DE FORMA ANÁLOGA AO PROCESSO LIMITE DE INTEGRAÇÃO DO CÁLCULO BÁSICO,

$$\boxed{P(x \leq X \leq x + \Delta x) = \rho(x) \cdot \Delta x + O[(\Delta x)^2]},$$

$$\boxed{P(a < X < b) = \int_a^b \rho(x) dx} \quad \text{E}$$

$$\boxed{P(X=x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} P(x \leq X \leq x + \Delta x) = 0}$$



• EXEMPLOS

(a) UNIFORME, $U \sim \mathcal{U}(a, b)$

$$p(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a}, & a < x < b \\ 0, & x \notin (a, b) \end{cases}$$

$U \sim \mathcal{U}(0, 1)$ É ESSENCIAL P/ SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS DE V.A.'S CONTÍNUAS E DISCRETAS.

(b) EXPONENCIAL (DE PARÂMETRO $\lambda > 0$), $T \sim E(\lambda)$ "MEIA VIDA"

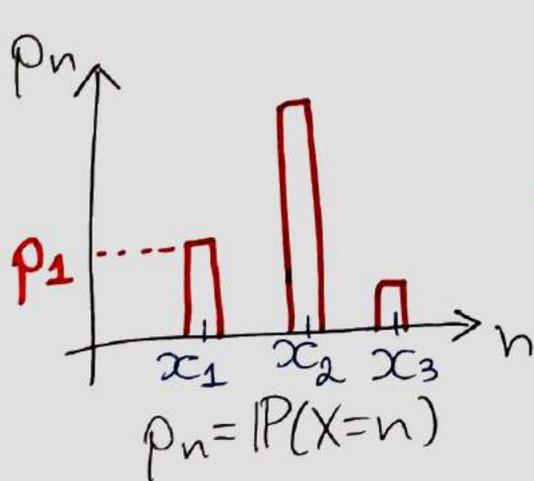
$$p(t) = \lambda \cdot e^{-\lambda t}, \quad t > 0$$

(C) GAUSSIANA OU NORMAL (DE PARÂMETROS μ E σ^2), $X \sim N(\mu, \sigma^2)$

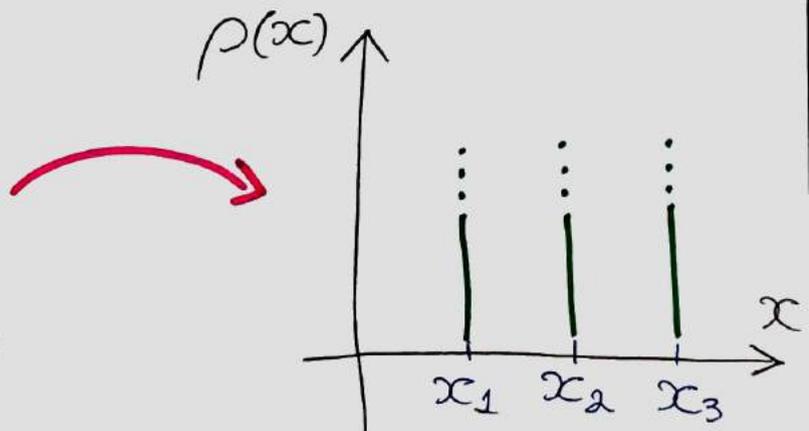
$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(x-\mu)^2}$$

MUITO IMPORTANTE!

FORMALMENTE, FÍSICOS USAM A DELTA DE DIRAC P/ EXPRESSAR DISTRIBUIÇÕES DISCRETAS COMO CONTÍNUAS E ESCREVER EXPRESSÕES GERAIS APENAS COM DENSIDADES.



$$S = \{x_i\}$$



$$p(x) = \sum_{x_n \in S} p_n \cdot \delta(x - x_n)$$

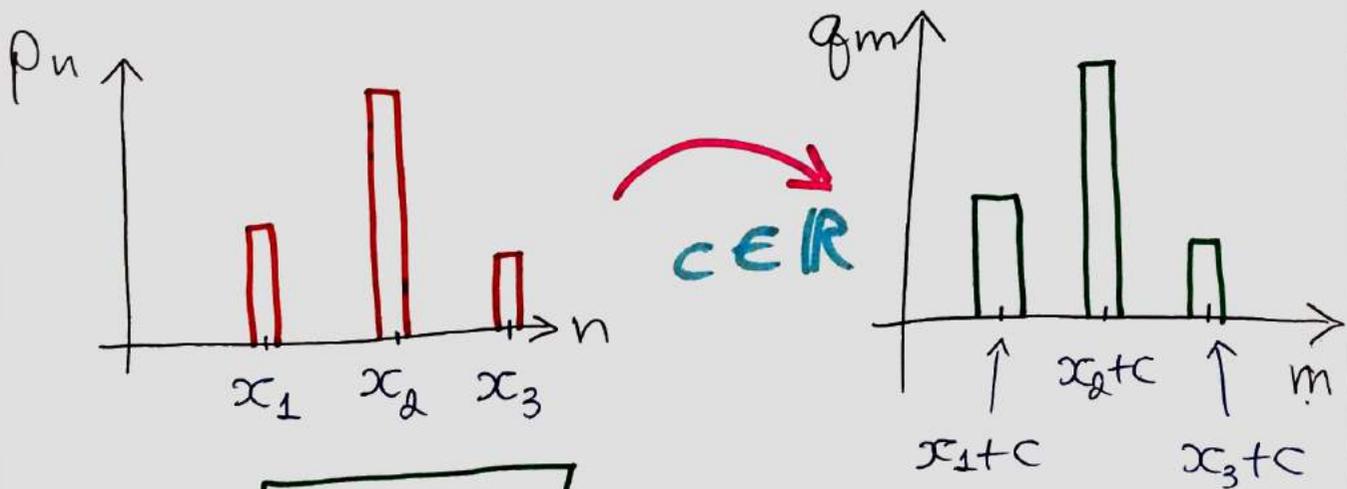
NO SENTIDO OPOSTO, ILUSTRAREI TRANSFORMAÇÕES DE V.A.'S GERAIS COM HISTOGRAMAS, COMO SE FOSSEM TODAS DISCRETOS.

(iii) UMA NOVA V.A. A PARTIR DE UMA DADA V.A.

AS V.A.'S FAMOSAS SÃO APENAS "TIJOLOS" MUITO IMPORTANTES, MAS QUE SERIAM INÚTEIS SE NÃO PUDESSEM SER COMBINADOS PARA FORMAR ESTRUTURAS MAIS COMPLEXAS. V.A.'S PODEM SER TRANSLADADAS, ADICIONADAS ENTRE SI E CONSTITUÏREM "ENTRADAS ALEATÓRIAS" EM RELAÇÕES FUNCIONAIS. O RESULTADO É UMA NOVA V.A. E, INFORMALMENTE,

QUALQUER OPERAÇÃO QUE LEVE A UMA
 "MÁQUINA GERADORA DE VARIABILIDADE"
 BEM DEFINIDA, COM ESPAÇO DE REALI
ZAÇÕES E DISTRIBUIÇÃO DE PROBABI
LIDADE INEQUÍVOCOS, É UMA OPERA-
ÇÃO VÁLIDA.

(a) TRANSLAÇÃO / DESLOCAMENTO (SHIFT)



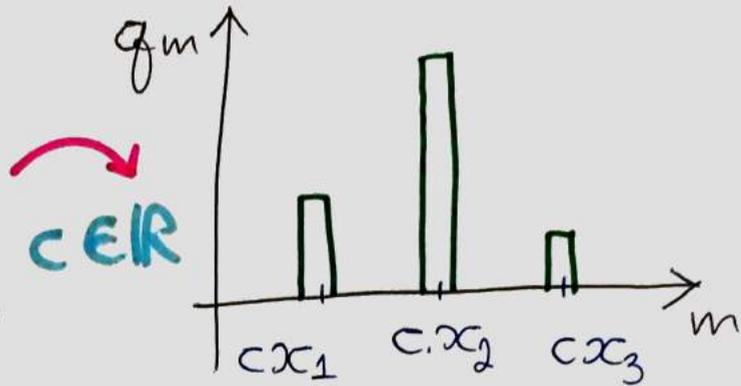
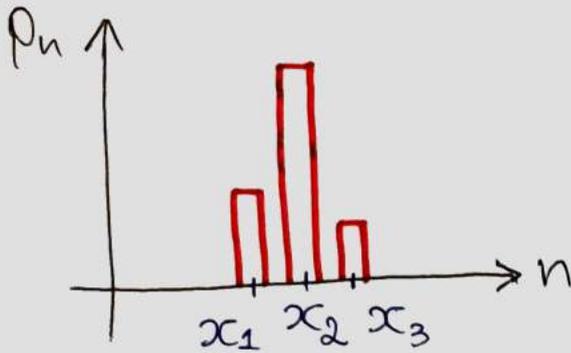
$$Y = X + c$$

$$P(X=n) = p_n = q_{n+c} = P(Y=n+c) \Rightarrow q_m = p_{m-c}$$

$$P_Y(y) = P_X(y-c) \quad \text{CONTÍNUO}$$

(b) ESCALA

$$Y = c \cdot X$$



$$P(X=n) = p_n = g_{cn} = P(Y=cn) \Rightarrow g_m = p_{m/c}$$

$$p_Y(y) = \frac{1}{|c|} p_X\left(\frac{y}{c}\right)$$

$$c \neq 0$$

CONTÍNUO

→ MUDANÇA DE VARIÁVEL NA INTEGRAÇÃO
"ALARGA" A DIFERENCIAL

(c) GERAL

$$Y = f(X)$$

A FUNÇÃO $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ NÃO PRECISA
SER SUAVE, E NEM MESMO CONTÍNUA,
EMBORA ESSAS PROPRIEDADES CERTA-
MENTE SEJAM ÚTEIS NO ESTUDO

TEÓRICO/ANALÍTICO DA TRANSFORMAÇÃO DE V.A.'S. FÍSICOS COSTUMAM USAR A DELTA DE DIRAC PARA OBTER A DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE DE UMA NOVA V.A. A PARTIR DA DISTRIBUIÇÃO DE UMA V.A. DADA MEDIANTE A EXPRESSÃO

$$P_Y(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx P_X(x) \cdot \delta(y - f(x))$$

SE $Y = f(X)$. MAS ESSA É UMA TAREFA MUITAS VEZES DIFÍCIL, E NÃO É O FOCO DESTA CURSO. QUASE SEMPRE, TRABALHAREMOS EM CASOS SIMPLES ONDE "POUCOS ESCALARES" INFORMATIVOS SOBRE UMA NOVA V.A. Y SÃO OBTIDOS DIRETAMENTE DOS MESMOS DESCR-

TORES DE X. AINDA ASSIM, É FUNDAMENTAL PERCEBER QUE QUALQUER RELAÇÃO COMPLICADA ENTRE ρ_Y E ρ_X É MÉRAMENTE CONSEQUÊNCIA DA RELAÇÃO $Y=f(X)$. É UM ERRO PEDAGÓGICO E CONCEITUAL DESCREVER APENAS AS DISTRIBUIÇÕES E "DISFARÇAR" A EXISTÊNCIA DAS V.A.'S ENVOLVIDAS, POIS APENAS ESTES OBJETOS "DESCREVEM O RESULTADO DE CADA EXPERIMENTO". SE UMA V.A. X FOR "ATIVADA" PARA GERAR UMA AMOSTRA

$$\{x_i\}, i=1, \dots, n,$$

SIMULTANEAMENTE É GERADA UMA AMOSTRA DE $Y=f(X)$, **IGUALDADE DE V.A.'S**

$$\{y_j\}, j=1, \dots, n, \text{ COM}$$

$$y_j = f(x_j)$$

IGUALDADE DE ESCALARES

SERIA A DENSIDADE DE PROBABILIDADE EMPÍRICA DE $\{y_j\}$ QUE, EM UM INATINGÍVEL LIMITE $n \rightarrow \infty$, TORNAR-SE-IA p_Y .

(iv) MÉDIAS DE X E $Y=f(X)$

POR SUAS EXCELENTES PROPRIEDADES, A MAIS IMPORTANTE MEDIDA DE TENDÊNCIA CENTRAL DE UMA V.A. É A MÉDIA $\langle X \rangle$,

$$\langle X \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot p_X(x) dx,$$

$$\langle X \rangle = \sum_{n \in S} n \cdot p_n$$

V.A.
DISCRETA

UM TIPO DE "CENTRO DE MASSA" DA DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE p_X .

ASSIM, A MÉDIA DE UMA V.A. RE-
QUER O CONHECIMENTO DA DISTRIBUI-
ÇÃO DA V.A.. PORÉM, SE $Y = f(X)$,

$$\langle Y \rangle = \int y \cdot p_Y(y) dy \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle f(x) \rangle = \int f(x) \cdot p_X(x) dx$$

HÁ DIVERSOS CASOS PARTICULARES IM-
PORTANTES A CONSIDERAR:

$$(a) \langle X + c \rangle = \langle X \rangle + c$$

$$\begin{aligned} \langle X + c \rangle &= \int (x + c) p_X(x) dx \\ &= \int x p_X(x) dx + c \int p_X(x) dx \\ &= \langle X \rangle + c \end{aligned}$$

$$(b) \langle cX \rangle = c \cdot \langle X \rangle$$

$$\langle cX \rangle = \int (cx) p_X(x) dx = c \int x p_X(x) dx = c \langle X \rangle$$

$$(c) \quad \langle g(x) + h(x) \rangle = \langle g(x) \rangle + \langle h(x) \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle g(x) + h(x) \rangle &= \int [g(x) + h(x)] \rho_x(x) dx \\ &= \int g(x) \rho_x(x) dx + \\ &\quad + \int h(x) \rho_x(x) dx \\ &= \langle g(x) \rangle + \langle h(x) \rangle \end{aligned}$$

(d) K-ÉSIMO MOMENTO, $K \in \mathbb{N}$

$$\langle X^K \rangle = \int x^K \rho_x(x) dx$$

(e) K-ÉSIMO MOMENTO CENTRAL, $K \in \mathbb{N}$

$$\langle (X - \langle X \rangle)^K \rangle = \int (x - \langle X \rangle)^K \rho_x(x) dx$$

(f) K-ÉSIMO MOMENTO FATORIAL, $K \in \mathbb{N}$

$$\langle X(X-1)\dots[X-(K-1)] \rangle$$

(g) VARIÂNCIA : 2º MOMENTO CENTRAL

$$\text{var } X \equiv \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle$$

• PROPRIEDADES DA VARIÂNCIA

$$\rightarrow \text{var } X = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

$$\begin{aligned} \text{var } X &= \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 - 2\langle X \rangle X + \langle X \rangle^2 \rangle \\ &= \langle X^2 \rangle - \underbrace{\langle 2\langle X \rangle X \rangle}_{\text{CTE}} + \underbrace{\langle \langle X \rangle^2 \rangle}_{\text{CTE}} \\ &= \langle X^2 \rangle - 2\langle X \rangle \cdot \langle X \rangle + \langle X \rangle^2 \\ &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \text{var}(cX) = c^2 \cdot \text{var } X$$

$$\begin{aligned} \text{var}(cX) &= \langle (cX)^2 \rangle - \langle cX \rangle^2 \\ &= \langle c^2 X^2 \rangle - [c\langle X \rangle]^2 \\ &= c^2 \cdot \langle X^2 \rangle - c^2 \langle X \rangle^2 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{\text{var}(X+c) = \text{var} X}$$

$$\begin{aligned}\text{var}(X+c) &= \left\langle \left\{ (X+c) - \langle X+c \rangle \right\}^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \left\{ X + \cancel{c} - \langle X \rangle - \cancel{c} \right\}^2 \right\rangle\end{aligned}$$

VÁRIAS V.A.'S

CONSIDERE UM DADO COMUM, COM SUAS 6 FACES EQUIPROVÁVEIS NUMERADAS DE 1 A 6. SERIA TRIVIAL DEFINIR UMA V.A. CUJAS REALIZAÇÕES FOSSEM AS 6 POSSIBILIDADES DA FACE SORTEADA, MAS AGORA É CONVENIENTE DEFINIR TRÊS OUTRAS V.A.'S NESSE MESMO MODELO PROBABILÍSTICO. TRATAM-SE DE 3 V.A.'S DE BERNOULLI, BINÁRIAS.

X, Y e Z TÊM COMO "SUCESSOS" OS RESULTADOS "PAR", "ALTO" E "MÚLTIPLO DE 3" NO LANÇAMENTO DO DADO, RESPECTIVAMENTE:

$$X = \begin{cases} 1, & \text{SE } 2, 4 \text{ OU } 6 \\ 0, & \text{SE } 1, 3 \text{ OU } 5 \end{cases}$$

$$Y = \begin{cases} 1, & \text{SE } 4, 5 \text{ OU } 6 \\ 0, & \text{SE } 1, 2 \text{ OU } 3 \end{cases}$$

$$Z = \begin{cases} 1, & \text{SE } 3 \text{ OU } 6 \\ 0, & \text{CASO CONTRÁRIO} \end{cases}$$

NOTE QUE UM ÚNICO RESULTADO DO LANÇAMENTO DO DADO DETERMINA REALIZAÇÕES DESSAS 3 V.A.'S. QUAIS SÃO AS PROBABILIDADES DOS POSSÍVEIS RESULTADOS? NESTE CASO SIMPLES EM QUE O ESPAÇO AMOSTRAL Ω

DOS POSSÍVEIS EVENTOS ELEMENTARES É FINITO, $\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$, COM RESULTADOS EQUIPROVÁVEIS, A PROBABILIDADE DE UM EVENTO $E \subset \Omega$ É DEFINIDA COMO

$$P(E) = \frac{\#E}{\#\Omega},$$

ONDE $\#A$ É O NÚMERO DE ELEMENTOS (CARDINALIDADE) DO CONJUNTO A ("NÚMERO DE CASOS "FAVORÁVEIS" DIVIDIDO PELO NÚMERO TOTAL DE CASOS").

PERCEBEMOS, DESSA FORMA, QUE A ATRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES A EVENTOS PRECEDE A DEFINIÇÃO DE UMA V.A. COMO UMA "MEDIDA NUMÉRICA DESCRITIVA" DO RESULTADO. TEC-53

NICAMENTE, UMA V.A. REAL X É UMA FUNÇÃO $X: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, $\omega \mapsto X(\omega)$, E A PROBABILIDADE DE UMA CERTA REALIZAÇÃO DA V.A. É A PROBABILIDADE DO EVENTO CORRESPONDENTE ÀQUELA REALIZAÇÃO,

$$P(X=i) = P(\{\omega \in \Omega / X(\omega) = i\})$$

POR EXEMPLO, RETOMANDO AS V.A.'S DA p. 52,

$$P(X=1) = P(\text{"PAR"}) = \frac{\#\{2,4,6\}}{\#\Omega} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$$

E

$$P(Z=0) = P(\text{"NÃO 3.K"}) = \frac{\#\{1,2,4,5\}}{\#\Omega} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

TAMBÉM FAZ SENTIDO FAZER "PER" 54

GUNTAS CONJUNTAS", COMO

$$\begin{aligned} P(X=1, Z=0) &= P(\text{"PAR"} \text{ E "NÃO 3.K"}) = \\ &= \frac{\#\left[\{2,4,6\} \cap \{1,2,4,5\}\right]}{\#\Omega} = \frac{\#\{2,4\}}{\#\Omega} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3} \end{aligned}$$

NOTE QUE $P(X=1, Z=0)$ REVELOU-SE COMO $P(X=1) \cdot P(Z=0)$. SERÁ QUE

$$P(X=i, Z=k) \stackrel{?}{=} P(X=i) \cdot P(Z=k)$$

PARA QUAISQUER $i, k=0,1$? A RES-

POSTA É SIM, E DIZEMOS QUE X E

Z SÃO V.A.'s ESTATÍSTICAMENTE IN-

DEPENDENTES UMA DA OUTRA. VERIFI-

QUE TODAS AS PROBABILIDADES INDI-
CADAS NA TABELA ABAIXO.

$X \backslash Z$	0	1	
0	$2/6$ $P(X=0, Z=0)$	$4/6$ $P(X=0, Z=1)$	$\rightarrow 3/6$ $P(X=0)$
1	$2/6$ $P(X=1, Z=0)$	$4/6$ $P(X=1, Z=1)$	$\rightarrow 3/6$ $P(X=1)$
	$\rightarrow 4/6$ $P(Z=0)$	$2/6 \leftarrow$ $P(Z=1)$	

EM GERAL, SE UMA DISTRIBUIÇÃO
DE PROBABILIDADE CONJUNTA COMO
 $P(X=i, Z=k)$ JÁ ESTÁ NORMALIZADA
(COMO DEVE SER!),

$$\sum_{\substack{i \in S_X \\ k \in S_Z}} P(X=i, Z=k) = 1$$

CADA DISTRIBUIÇÃO MARGINAL, COMO

$$P(X=i) = \sum_k P(X=i, Z=k)$$

$$P(Z=K) = \sum_i P(X=i, Z=K),$$

TAMBÉM ESTÁ NORMALIZADA.

PORÉM, A EXISTÊNCIA DA INDEPENDÊNCIA ESTATÍSTICA DEPENDE DAS V.A.'S CONSIDERADAS. POR EXEMPLO, NA p. 52, "PAR" E "ALTO" NO DADO NÃO SÃO EVENTOS INDEPENDENTES, E TAMBÉM NÃO O SERÃO AS V.A.'S X E Y .

$$P(X=1, Y=1) \neq P(X=1) \cdot P(Y=1)$$

$$\frac{\#\left[\{2,4,6\} \cap \{4,5,6\}\right]}{\#\Omega}$$

$$\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$$

$$\frac{\#\{2,4,6\}}{\#\Omega} \cdot \frac{\#\{4,5,6\}}{\#\Omega}$$

$$\frac{3}{6} \cdot \frac{3}{6} = \frac{1}{4}$$

NOTE QUE, DADA UMA "ESCOLHA DE TRABALHO" COM n V.A.'S DEFINIDAS NO MESMO "ESPAÇO DE PROBABILIDADES", A INFORMAÇÃO MAIS COMPLETA POSSÍVEL ENCONTRA-SE NA DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE CONJUNTA DE TODAS AS n V.A.'S "DE TRABALHO". NO EXEMPLO DO DADO,

$$P(X=i, Y=j, Z=k)$$

AGORA, EM GERAL, É POSSÍVEL DEFINIR UMA NOVA V.A. COMO FUNÇÃO DE TODAS AS V.A.'S "DE TRABALHO",

$$W = f(X, Y, Z)$$

A NOVA V.A. W É CARACTERIZADA COMO NO CASO SIMPLES $f(x)$, ME-

DIANTE A DETERMINAÇÃO DO SEU ESPAÇO DE REALIZAÇÕES S_w E DOS PESOS PROBABILÍSTICOS DE CADA REALIZAÇÃO. CONTUDO, POSSÍVEIS DEPENDÊNCIAS ENTRE AS V.A.'S PODEM COMPLICAR MUITO A OBTENÇÃO DOS PESOS CONJUNTOS A PARTIR DOS PESOS MARGINAIS. VEREMOS QUE A HIPÓTESE DE INDEPENDÊNCIA É FREQUENTEMENTE UTILIZADA NA CONSTRUÇÃO DE MODELOS PARCIAIS/INICIAIS TEÓRICOS MESMO QUANDO O OBJETIVO SEJA ESTUDAR UM FENÔMENO COM DEPENDÊNCIA ESTATÍSTICA.

USAREMOS AGORA A NOTAÇÃO DE V.A.'S CONTÍNUAS PARA CALCULAR-

MOS MÉDIAS DE $f(x, y, z)$. ENQUAN-
TO NO CASO DISCRETO

$$\langle f(x, y, z) \rangle = \sum_{\substack{i \in S_x \\ j \in S_y \\ k \in S_z}} f(i, j, k).$$

$$\cdot P(X=i, Y=j, X=k)$$

ESCREVEREMOS

$$\langle f(x, y, z) \rangle =$$

$$= \iiint f(x, y, z) \cdot P_{x, y, z}(x, y, z) dx dy dz,$$

ONDE O DOMÍNIO DE INTEGRAÇÃO CON-
TÉM TODAS AS POSSÍVEIS REALIZA-
ÇÕES CONJUNTAS DE x, y E z E A
DENSIDADE DE PROBABILIDADE CONJUN-
TA $P_{x, y, z}$ É TAL QUE

$$P(x < X < x + \Delta x, y < Y < y + \Delta y, z < Z < z + \Delta z)$$

\approx

$$P_{x,y,z}(x, y, z) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$

PARA Δx , Δy E Δz "SUFICIENTEMENTE PEQUENOS", COMO NO CASO UNIDIMEN-

SIONAL.

PELA LINEARIDADE DA INTEGRAÇÃO, É CLARO QUE

$$\begin{aligned} \langle c \cdot f(x, y, z) + d \cdot g(x, y, z) \rangle &= \\ &= c \cdot \langle f(x, y, z) \rangle + d \cdot \langle g(x, y, z) \rangle \end{aligned}$$

ESSA RELAÇÃO ADMITE UM CASO PARTICULAR DE EXTREMA IMPORTÂNCIA:

A MÉDIA DA SOMA DE V.A.'S É A

SOMA DAS MÉDIAS DAS V.A.'s SEM A
NECESSIDADE DE QUALQUER HIPÓTESE
DE INDEPENDÊNCIA ESTATÍSTICA.

$$\left\langle \sum_{i=1}^N X_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle X_i \rangle$$

SIMPLES:

$$\langle X+Y \rangle = \langle X \rangle + \langle Y \rangle$$

UMA SUTILEZA: A MÉDIA DE UMA V.A.

ENVOLVE SUA DENSIDADE MARGINAL
OU A DENSIDADE CONJUNTA? NÃO
FAZ DIFERENÇA!

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \iiint x \cdot \rho_{X,Y,Z}(x,y,z) dx dy dz = \\ &= \int x \cdot \left[\iint \rho_{X,Y,Z}(x,y,z) dy dz \right] dx = \\ &= \int x [\rho_X(x)] dx \end{aligned}$$

UMA MEDIDA CARACTERIZADORA
DA DEPENDÊNCIA ENTRE DUAS V.A.'s
É A SUA COVARIÂNCIA:

$$\text{cov}(X, Y) \equiv \langle (X - \langle X \rangle) \cdot (Y - \langle Y \rangle) \rangle$$

NOTE QUE $\text{cov}(X, X) = \text{var } X$. A COVARIÂNCIA AVALIA SE X E Y FLUTUAM EM TORNO DE SUAS MÉDIAS DE FORMA "COORDENADA". PODE SER POSITIVA OU NEGATIVA.

$$\rightarrow \text{cov}(X, Y) = \langle X \cdot Y \rangle - \langle X \rangle \cdot \langle Y \rangle$$

$$\begin{aligned} \text{cov}(X, Y) &= \langle (X - \langle X \rangle) \cdot (Y - \langle Y \rangle) \rangle = \\ &= \langle X \cdot Y - \langle Y \rangle \cdot X - \langle X \rangle \cdot Y + \langle X \rangle \langle Y \rangle \rangle = \\ &= \langle X \cdot Y \rangle + \langle -\langle Y \rangle \cdot X \rangle + \langle -\langle X \rangle \cdot Y \rangle + \\ &+ \langle \langle X \rangle \cdot \langle Y \rangle \rangle = \\ &= \langle X \cdot Y \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle + \langle X \rangle \langle Y \rangle \end{aligned}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} X, Y \text{ INDEPENDENTES} \\ \Downarrow \\ \text{cov}(X, Y) = 0 \end{array}$$

ATENÇÃO!
 $\text{cov}(X, Y) = 0$
NÃO IMPLICA
 X, Y INDEP.

X, Y INDEPENDENTES



$$\rho_{X, Y}(x, y) = \rho_X(x) \cdot \rho_Y(y)$$

$$\text{cov}(X, Y) = \langle X \cdot Y \rangle - \langle X \rangle \cdot \langle Y \rangle =$$

$$= -\langle X \rangle \cdot \langle Y \rangle + \iint x \cdot y \cdot \rho_{X, Y}(x, y) dx dy$$

$$\stackrel{\text{IND.}}{=} -\langle X \rangle \cdot \langle Y \rangle + \iint x \cdot y \cdot \rho_X(x) \cdot \rho_Y(y) dx dy$$

$$= -\langle X \rangle \cdot \langle Y \rangle + \underbrace{\left[\int x \rho_X(x) dx \right]}_{=\langle X \rangle} \cdot \underbrace{\left[\int y \rho_Y(y) dy \right]}_{=\langle Y \rangle}$$

$$= 0$$

$$\rightarrow \text{var}(X+Y) = \text{var} X + \text{var} Y + 2 \text{cov}(X, Y)$$

$$\begin{aligned}\text{var}(X+Y) &= \left\langle \left[(X+Y) - (\langle X \rangle + \langle Y \rangle) \right]^2 \right\rangle = \\ &= \left\langle \left[(X - \langle X \rangle) + (Y - \langle Y \rangle) \right]^2 \right\rangle = \\ &= \left\langle (X - \langle X \rangle)^2 + \right. \\ &\quad \left. + 2(X - \langle X \rangle) \cdot (Y - \langle Y \rangle) + \right. \\ &\quad \left. + (Y - \langle Y \rangle)^2 \right\rangle\end{aligned}$$

→ X, Y INDEPENDENTES
⇓
 $\text{var}(X+Y) = \text{var} X + \text{var} Y$

EXTREMAMENTE IMPORTANTE!

Ⓑ DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADES DE MAXWELL

OS ÁTOMOS DE UM GÁS EM EQUILÍBRIO À TEMPERATURA T EXIBEM ENERGIAS COM PROBABILIDADES (OU DENSIDADES, PARA ENERGIAS CONTÍNUAS, COMO NESTE CASO) PROPORCIONAIS A UM FATOR DE BOLTZMANN,

$$P(E) \propto e^{-E/k_B T}$$

SE EXISTIREM INTERAÇÕES ENTRE AS PARTÍCULAS QUE ENVOLVAM APENAS AS DISTÂNCIAS INTERMOLECULARES COMO É USUAL, TAIS POTENCIAIS "SÃO" COMO CONSTANTES NA RELAÇÃO

ACIMA E NÃO AFETAM A DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADES QUE OBTIVEREMOS. EM PARTICULAR, ESTABELECEMOS QUE A DENSIDADE DE PROBABILIDADE* $g(v_x)$ DA COMPONENTE x DA VELOCIDADE DE UM GÁS TERMALIZADO (TAL QUE $g(v_x)dv_x$ É A FRAÇÃO DE PARTÍCULAS COM VELOCIDADES NA DIREÇÃO x ENTRE v_x E $v_x + dv_x$) É

$$g(v_x) \propto e^{-mv_x^2/2k_B T}$$

COMO

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha u^2} du = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

NA NOTAÇÃO DAS AULAS ANTERIORES, TERIA SIDO FORMALIZADA UMA V.A. V_x E $P_{V_x}(v_x)$ SUBSTITUIRIA $g(v_x)$.

A CONSTANTE DE NORMALIZAÇÃO
PARA QUE $\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x = 1$ É FA-
CILMENTE OBTIDA E LEVA A

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-m v_x^2 / 2k_B T}$$

JÁ ESTUDAMOS ("MONITORIA GAUSS")
QUE UMA V.A. GAUSSIANA DE MÉDIA
 μ E VARIÂNCIA σ^2 TEM DENSIDADE

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(x-\mu)^2}$$

DE MODO QUE UMA SIMPLES INSPE-
ÇÃO REVELA QUE

$$\langle v_x \rangle = 0$$

E

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

POR OUTRO LADO,

$$\begin{aligned}
 \langle |v_x| \rangle &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \left\{ \int_{-\infty}^0 (-v_x) e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x + \int_0^{\infty} (v_x) e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x \right\} = \\
 &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \left\{ 2 \int_0^{\infty} v_x e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x \right\} = \\
 &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right) \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-g} dg}_{=1} \quad \begin{aligned} g &= \frac{mv_x^2}{2k_B T} \\ dg &= \frac{m}{2k_B T} 2v_x dv_x \end{aligned}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \langle |v_x| \rangle = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}}$$

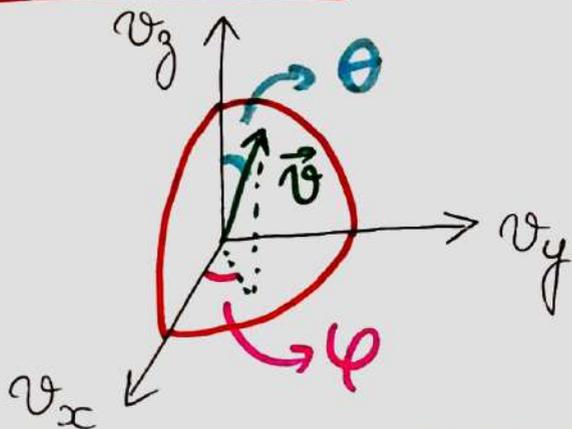
AGORA, VAMOS AO CASO TRIDIMENSIONAL. SOB A HIPÓTESE DE INDEPENDÊNCIA ESTATÍSTICA ENTRE AS VELOCIDADES NAS 3 DIREÇÕES CARTESIANAS,

DEFINE-SE A DENSIDADE CONJUNTA

$$G(v_x, v_y, v_z) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z) = \\ = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / 2k_B T}$$

PORÉM, EM MUITAS APLICAÇÕES, HÁ "INFORMAÇÃO DE MAIS" NESSA FUNÇÃO. ALÉM DISSO, CERTAS QUESTÕES SOBRE A ISOTROPIA NO ESPAÇO DE VELOCIDADES FICAM "MAIS BEM POSTAS" EM OUTRAS COORDENADAS. ADOTEMOS, ASSIM, COORDENADAS ESFÉRICAS NO ESPAÇO DE VELOCIDADES:

$$\begin{cases} v_x = v \sin\theta \cos\varphi \\ v_y = v \sin\theta \sin\varphi \\ v_z = v \cos\theta \end{cases}$$



A DENSIDADE DE PROBABILIDADE DE UMA CERTA VELOCIDADE \vec{v} EM COORDENADAS ESFÉRICAS, $F(v, \theta, \varphi)$, É TAL QUE

$$F(v, \theta, \varphi) dv d\theta d\varphi$$

É A PROBABILIDADE DO MESMO \vec{v} , EM COORDENADAS CARTESIANAS,

$$G(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z,$$

SOB MUDANÇA DE VARIÁVEIS:

$$F(v, \theta, \varphi) dv d\theta d\varphi =$$

$$= G(v_x(v, \theta, \varphi), v_y(v, \theta, \varphi), v_z(v, \theta, \varphi)).$$

$$\cdot [v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi] =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \cdot e^{-mv^2/2k_B T} [v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi] =$$

$$= \left\{ 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \right\} dv.$$

$$\cdot \left\{ \frac{1}{2} \sin\theta \right\} d\theta.$$

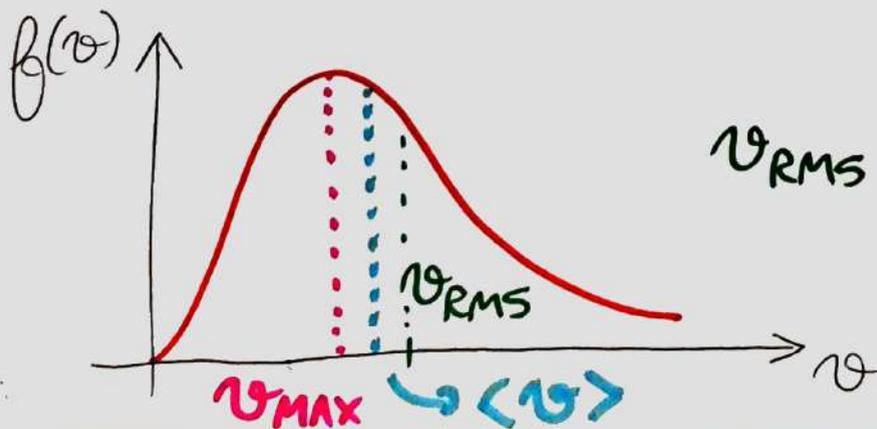
$$\cdot \left\{ \frac{1}{2\pi} \right\} d\varphi,$$

ONDE CADA DENSIDADE MARGINAL EM ALGUMA NOVA VARIÁVEL ESTÁ NORMALIZADA EM SEU DOMÍNIO.

A DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADE
("SPEED") DE MAXWELL É

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-mv^2/2k_B T},$$

$v > 0$.



$$v_{RMS} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

$$\rightarrow v_{\text{MAX}}$$

$$f'(v_{\text{MAX}}) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0 = (2v_{\text{MAX}})e^{-mv_{\text{MAX}}^2/2k_B T} + v_{\text{MAX}}^2 \left(\frac{-m \cdot v_{\text{MAX}}}{k_B \cdot T} \right) e^{-mv_{\text{MAX}}^2/2k_B T}$$

$$\therefore v_{\text{MAX}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

$$\rightarrow \langle v \rangle$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} 2v \cdot v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \cdot dv$$

$$u = \frac{mv^2}{2k_B T}$$

$$= 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2$$

$$du = \frac{m}{2k_B T} 2v dv$$

$$\int_0^{\infty} u \cdot e^{-u} du =$$

$$\Gamma(p) = \int_0^{\infty} x^{p-1} e^{-x} dx$$

$$= (p-1)!$$

$$= \Gamma(2) = 1$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$\therefore \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \cdot m}}$$

→ v_{RMS}

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^2 \cdot v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \cdot dv =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \left\{ \frac{d^2}{d\alpha^2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} dv \right\}_{\alpha = \frac{m}{2k_B T}} =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \left\{ \frac{d^2}{d\alpha^2} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right] \right\}_{\alpha = \frac{m}{2k_B T}} =$$

$$= 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{\pi} \left\{ \left(-\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{3}{2}\right) \alpha^{-5/2} \right\}_{\alpha = \frac{m}{2k_B T}} =$$

$$= \frac{3}{2} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{-5/2} = \frac{3k_B T}{m}$$

$$\therefore v_{RMS} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

© TEORIA CINÉTICA DA PRESSÃO

SOMENTE NESTA SEÇÃO FICA EVIDENTE O CARÁTER DA TEORIA CINÉTICA. A TEORIA CINÉTICA DOS GASES ESTABELECE PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS DE ENORMES COLEÇÕES DE PARTÍCULAS A PARTIR DE SUAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO CLÁSSICAS.

A PARTIR DE DUAS ABORDAGENS COM DIFERENTES NÍVEIS DE COMPLEXIDADE MATEMÁTICA (MAS DE MESMO CONTEÚDO FÍSICO!), É DEMONSTRADA A VALIDADE DA RELAÇÃO

$$P = \frac{1}{3} n \cdot m \langle v^2 \rangle$$

PARA A PRESSÃO DE UM GÁS MONO-
ESPÉCIE, COM MOLÉCULAS DE MASSA
 m , EM EQUILÍBRIO À TEMPERATU-
RA T E COM UMA DENSIDADE (VO-
LUMÉTRICA) DE PARTÍCULAS

$$n = \frac{N}{V}$$

ONDE N É O NÚMERO DE PARTÍCULAS
E V É O VOLUME DO RECIPIENTE
QUE CONTÉM O GÁS.

CONFLITO COM A NOTAÇÃO "QUÍMICA":
 n NÃO É O "NÚMERO DE MOLS" (QUANTIDADE
DE MATÉRIA), QUE SERÁ n_m
LOGO ABAIXO!

ONDE "ENTRA" A TEMPERATURA T ,
AUSENTE DA EQUAÇÃO DA PRESSÃO?
UMA POSSIBILIDADE DE ORGANIZAÇÃO
LÓGICA DA TEORIA CONSISTIRIA EM AD-
MITIR A VALIDADE DA EQ. DE ESTA-
DO DE UM GÁS IDEAL COMO UM FATO
EMPÍRICO. MAS TAL EQUAÇÃO SERÁ VIS-
TA NESTE CURSO COMO UMA CONSE-
QUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DE VELO-
CIDADES DE MAXWELL. COMO

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} ,$$

$$P = \frac{1}{3} n \cdot m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V} \right) 3 k_B T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T ,$$

QUE É UMA VERSÃO "MAIS FÍSICA"
DA LEI DOS GASES IDEAIS. A DEFINIÇÃO
DA QUANTIDADE DE MATÉRIA
 n_M (NÚMERO DE MOLS) EM TERMOS
DO NÚMERO DE AVOGADRO

$$N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} ,$$

$$n_M = \frac{N}{N_A} ,$$

LEVA DIRETAMENTE À VERSÃO "MAIS
QUÍMICA",

$$P \cdot V = N \cdot K_B T = \frac{N}{N_A} (\overbrace{N_A \cdot K_B}^{\equiv R}) T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P \cdot V = n_M \cdot R \cdot T ,$$

ONDE $R \approx 8,314 \text{ J/k.mol} \approx 1,98 \frac{\text{cal}}{\text{k.mol}}$

É A CONSTANTE DOS GASES IDEAIS.
COMO A DENSIDADE VOLUMÉTRICA DE
MASSA É CLARAMENTE DADA POR

$$\rho = \frac{m \cdot N}{V} = m \cdot n ,$$

VALE

$$P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

E MEDIDAS SIMPLES DE ρ EM DADAS
CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E PRES-
SÃO DETERMINAM $v_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. VA-
LORES TÍPICOS NAS CONDIÇÕES NTP
(NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO)
VARIAM DE 461 m/s PARA O_2 ATÉ
1838 m/s PARA H_2 .

$$v_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

OUTRAS CONCLUSÕES EMERGEM
NATURALMENTE DE VARIAÇÕES SIMPLES
DA EQUAÇÃO FUNDAMENTAL

$$P = \frac{1}{3} n \cdot m \langle v^2 \rangle .$$

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{V} \langle K \rangle ,$$

ONDE

$$\langle K \rangle = N \cdot \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}$$

É A ENERGIA CINÉTICA MÉDIA K ("KINETICS") DO GÁS. SE O GÁS FOR IDEAL (SEM ENERGIAS POTENCIAIS) E MONOATÔMICO (SEM ENERGIA DE ROTAÇÃO, POR EXEMPLO), $\langle K \rangle$ É A ENERGIA INTERNA (TOTAL) DO GÁS, U , E

VALE

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{U}{V}$$

PARA UM GÁS IDEAL NÃO RELATIVÍSTICO.

E SE O SISTEMA FOR UMA MISTURA DE GASES? VEREMOS EM BREVE QUE A PRESSÃO É UM EFEITO MÉDIO MACROSCÓPICO E QUE SEU VALOR DEPENDE DA SOMA DAS MÉDIAS DOS EFEITOS DE CADA COMPONENTE DE UMA MISTURA (NÃO REATIVA) DE GASES,

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{V} \left[\langle K_1 \rangle + \langle K_2 \rangle + \dots + \langle K_M \rangle \right] =$$
$$= \frac{2}{3} \cdot \frac{\langle K_1 \rangle}{V} + \dots + \frac{2}{3} \cdot \frac{\langle K_M \rangle}{V} = P_1 + \dots + P_M,$$

O QUE JUSTIFICA A LEI DE

DALTON: "A PRESSÃO DA MISTURA DE GASES É A SOMA DAS PRESSÕES (PARCIAIS) QUE CADA GÁS COMPONENTE EXERCERIA SE OCUPASSE SOZINHO TODO O VOLUME DO RECIPIENTE".

COMO A ENERGIA CINÉTICA MÉDIA DE UMA MOLÉCULA SÓ DEPENDE DA TEMPERATURA,

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T,$$

A ENERGIA INTERNA DE UM GÁS IDEAL SÓ DEPENDE DA TEMPERATURA,

$$U = N \left(\frac{3}{2} k_B T \right) = \frac{3}{2} N k_B T,$$

MESMO QUE SE TRATE DE UMA MISTURA DE GASES IDEAIS,

$$\begin{aligned}
 U &= N_1 \left(\frac{3}{2} K_B T \right) + \dots + N_M \left(\frac{3}{2} K_B T \right) = \\
 &= (N_1 + \dots + N_M) \left(\frac{3}{2} K_B T \right) = \\
 &= N \cdot \frac{3}{2} K_B T .
 \end{aligned}$$

TORNAM-SE TRIVIAIS TAMBÉM A LEI DE AVOGADRO, "VOLUMES IGUAIS DE TODOS OS GASES NAS MESMAS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E PRESSÃO TÊM O MESMO NÚMERO DE MOLECULAS", POIS

$$\begin{array}{l}
 \text{PRESSÃO} \leftarrow \frac{P}{\frac{m \langle v^2 \rangle}{2}} = \frac{2}{3} n \rightarrow \text{\# MOLECULAS} \\
 \text{TEMPERATURA} \leftarrow
 \end{array}$$

E A LEI DE GRAHAM, "VELOCIDADES RELATIVAS DE DIFUSÃO ($\propto v_{rms}$) DE DOIS GASES À TEMPERATURA T

SÃO INVERSAMENTE PROPORCIONAIS ÀS RAÍZES QUADRADAS DAS SUAS DENSIDADES RELATIVAS", POIS

$$\frac{m_A \langle v_A^2 \rangle}{2} = \frac{m_B \langle v_B^2 \rangle}{2} \Rightarrow \frac{v_{\text{RMS}}^A}{v_{\text{RMS}}^B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{v_{\text{RMS}}^A}{v_{\text{RMS}}^B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

AGORA, VAMOS À DEMONSTRAÇÃO DO RESULTADO FUNDAMENTAL,

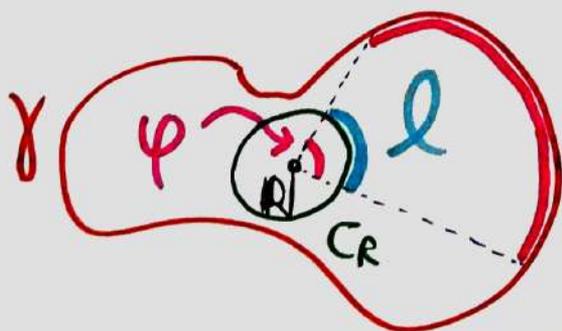
$$\rho = \frac{1}{3} n \cdot m \langle v^2 \rangle$$

(i) [BLUNDELL], CAP. 6. MAIS DIFÍCIL, MAS ILUSTRA MAIS DETALHADAMENTE A "GEOMETRIA DO PROBLEMA", O QUE SERIA INDISPENSÁVEL PARA RES-

PONDER PERGUNTAS MAIS DIFÍCEIS.

(A) CASO 2D, DIDÁTICO

IMAGINE UMA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL MENTE ISOTRÓPICA DE PARTÍCULAS MOVENDO-SE EM TRAJETÓRIAS RETILÍNEAS NO PLANO. O MÓDULO DA VELOCIDADE PODE SER TOMADO CONSTANTE, APENAS AS DIREÇÕES IMPORTAM. QUAL É A PROBABILIDADE DO VETOR VELOCIDADE SEGUIR UMA DADA DIREÇÃO ORIENTADA?



SOB ISOTROPIA, A RAZÃO $\varphi/2\pi$, ONDE $\varphi = l/R$, INDICA A FRA

ÇÃO DE PARTÍCULAS EMITIDAS DO CENTRO DA CIRCUNFERÊNCIA CR QUE ATINGEM A PARTE RELEVANTE DA "CURVA FECHADA SIMPLES" γ ("FRONTEIRA DE OBSERVAÇÃO"), INDICADA EM ROSA NA FIGURA.

(B) ÂNGULO SÓLIDO

ASSIM COMO A RAZÃO ENTRE UM COMPRIMENTO DE ARCO E RAIOS DETERMINA UM ÂNGULO NO CASO 2D, UM ÂNGULO SÓLIDO DE MEDIDA

$$\Omega = \frac{A}{R^2}$$

(ESTÉREO-
-RADIANS)

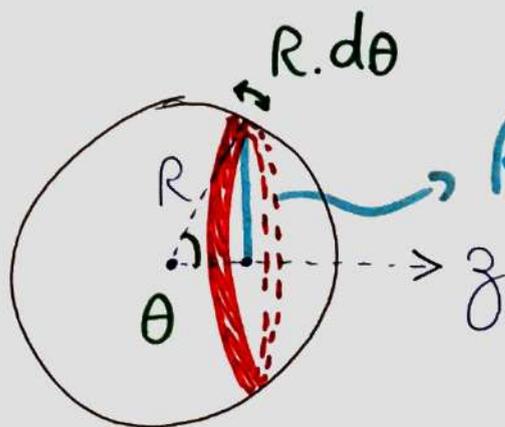
É DETERMINADO PELA RAZÃO ENTRE A ÁREA A DE UMA REGIÃO NA SUPERFÍCIE DE UMA ESFERA DE RAIOS R

EM R^2 . COMO $0 < \Omega < 4\pi$, A RAZÃO

$$\frac{\Omega}{4\pi}$$

INDICA A FRAÇÃO DE MOLÉCULAS EMITIDAS ISOTROPICAMENTE QUE SERIAM COLETADAS EM ALGUMA SUPERFÍCIE DE DETECÇÃO DE FORMA ARBITRÁRIA, DESDE QUE SUBTENDIDA PELO ÂNGULO SÓLIDO Ω .

© FRAÇÃO DE PARTÍCULAS ENTRE θ E $\theta + d\theta$



dA : ÁREA DO ANEL DEFORMADO INFINITESIMAL

$R \sin \theta$ "RETÂNGULO"

↓
"RETÂNGULO"

EIXO z ARBITRÁRIO

$$dA = (\underbrace{2\pi R \sin \theta}_{\text{"BASE"}}) \cdot (\underbrace{R d\theta}_{\text{"ALTURA"}})$$

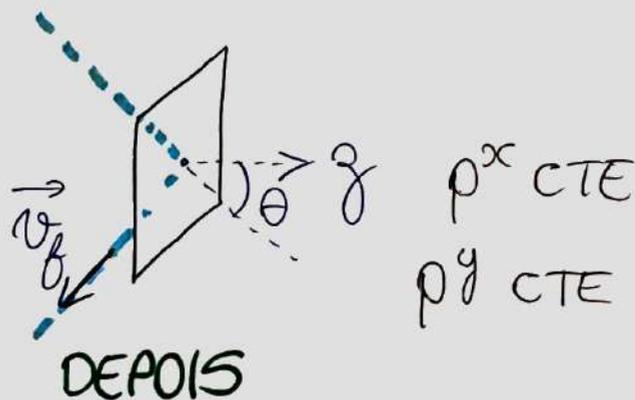
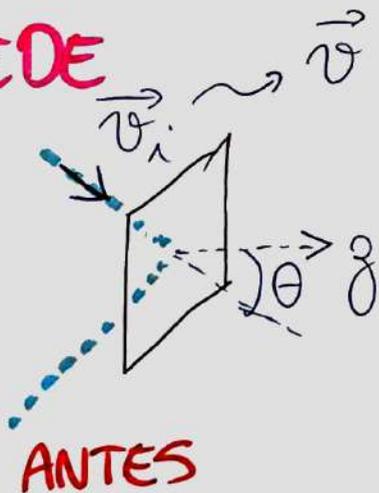
$$d\Omega = \frac{dA}{R^2} \Rightarrow \boxed{\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta}$$

① FRAÇÃO DE PARTÍCULAS ENTRE
 θ E $\theta + d\theta$ E CI VELOCIDADE EN-
TRE v E $v + dv$

→ MAXWELL-BOLTZMANN!

$$\left[f(v) dv \right] \cdot \left[\frac{1}{2} \sin\theta d\theta \right]$$

② VARIAÇÃO DE MOMENTO DA PA-
REDE

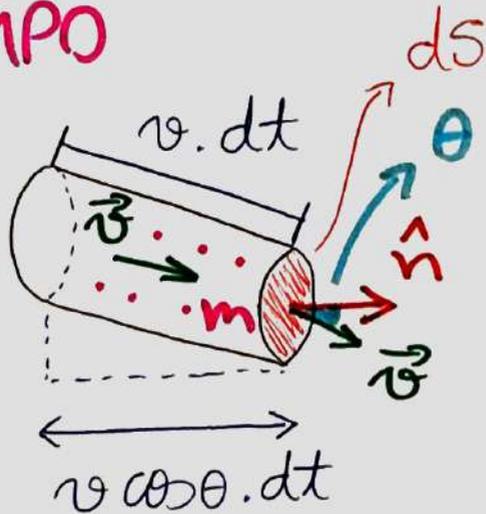


$$|\Delta \vec{p}_{\text{PART.}}| = \Delta p_{\text{PART.}} = (-m v \cos\theta) - (+m v \cos\theta) = -2m v \cos\theta$$

$$|\Delta \vec{p}_{\text{PAREDE}}| = +2m v \cos\theta$$

UMA COLISÃO

(F) NÚMERO DE COLISÕES POR UNIDADE DE ÁREA, POR UNIDADE DE TEMPO



ESCOAMENTO EULERIANO, COM CAMPO DE VELOCIDADES DADO.

EM UM FLUI-

DO, TODAS AS PARTÍCULAS NO CILINDRO DE VOLUME $ds \cdot (v \cos \theta dt)$, E SOMENTE ELAS, ATRAVESSAM O ELEMENTO DE ÁREA ORIENTADO $\hat{n} \cdot ds$ SE CADA UMA DELAS TIVER VETOR VELOCIDADE \vec{v} , EM UM INTERVALO TEMPORAL dt . EM UM GÁS, SEM TAL ESCOAMENTO EULERIANO, HÁ VÁRIAS VELOCIDADES, MAS FOCAMOS EM \vec{v} .

ALÉM DISSO, O ELEMENTO DE ÁREA CONSIDERADO ESTÁ NA PAREDE DO RECIPIENTE, DE MODO QUE ELE NÃO É ATRAVESSADO, MAS SIM SOFRE COLISÕES. O NÚMERO DE PARTÍCULAS NO ELEMENTO DE VOLUME É

$$dN = n dV \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \boxed{dN = n v \cos\theta ds dt}$$

Ⓒ FINALIZAÇÃO

A VARIAÇÃO TOTAL DO MOMENTO, DEVIDA A TODAS AS COLISÕES EM dt , POR UNIDADE DE TEMPO (QUE É UMA FORÇA!), POR UNIDADE DE ÁREA (QUE É UMA PRESSÃO!), EFETUADAS POR PARTÍCULAS COM VELOCIDADES ENTRE v E $v + dv$, COM ÂNGU

LO DE INCIDÊNCIA ENTRE θ E $\theta+d\theta$,
É

$$dP(v, \theta) = (2m v \cos \theta) \cdot (n v \cos \theta) \cdot \left[f(v) dv \cdot \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \right]$$

E A PRESSÃO TOTAL É DADA PELA SOMA (INTEGRAÇÃO) PARA TODAS AS VELOCIDADES E ORIENTAÇÕES PERTINENTES ($0 < \theta < \pi/2$): $P = \iint dP(v, \theta)$

$$\begin{aligned} \text{ou } P &= \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} d\theta \cdot n m v^2 f(v) \cos^2 \theta \sin \theta = \\ &= n \cdot m \left\{ \int_0^\infty v^2 f(v) dv \right\} \cdot \left\{ \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right\} = \\ &= n \cdot m \langle v^2 \rangle \cdot \left\{ -\int_1^0 u^2 du \right\} = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle \end{aligned}$$

(ii) [NUSSENZVEIG, vol. 2]

O USO ELEGANTE DA SIMETRIA GERA O MESMO RESULTADO SEM INTE

GRACÇÕES! SE \hat{g} FOR A DIREÇÃO NOR-
MAL DO ELEMENTO DE ÁREA, A VÁ-
RIAÇÃO DO MOMENTO DA PAREDE
É

$$2m v_z$$

E O NÚMERO DE COLISÕES POR UNI-
DADE DE TEMPO, POR UNIDADE DE
ÁREA, É

$$n(v_z) \cdot v_z,$$

ONDE $n(v_z)$ É O NÚMERO DE PARTÍ-
CULAS POR UNIDADE DE VOLUME COM
COMPONENTE g DA VELOCIDADE EN-
TRE v_z E $v_z + dv_z$. NA VERDADE, TAL
GRANDEZA É UMA DIFERENCIAL DO

TIPO $\lambda(v_z) dv_z$, TAL QUE

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda(v_z) dv_z.$$

A PRESSÃO DE CADA v_z É

$$(2m v_z) \cdot (n(v_z) \cdot v_z)$$

↯

$$dP(v_z) = 2m v_z^2 \lambda(v_z) dv_z$$

E A PRESSÃO TOTAL É

$$P = \int_0^{\infty} 2m v_z^2 \lambda(v_z) dv_z \\ = m \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 \lambda(v_z) dv_z,$$

POR SIMETRIA. MAS

$$P = m \left\{ \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 \lambda(v_z) dv_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \lambda(v_z) dv_z} \right\} \cdot n \\ = m \langle v_z^2 \rangle \cdot n = n \cdot m \left(\frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \right),$$

NOVAMENTE POR SIMETRIA.

1.4 PRIMEIRA LEI DA TERMO- DINÂMICA (E MAIS "CONCEITOS PRIMITIVOS")

VIMOS QUE EXISTEM OBSER-
VÁVEIS (GRANDEZAS MENSURÁVEIS)
MACROSCÓPICOS, COMO A PRESSÃO
E A TEMPERATURA DE UM GÁS,
QUE INDICAM DIRETAMENTE OS VA-
LORES MÉDIOS DE GRANDEZAS MI-
CROSCÓPICAS VARIÁVEIS, MAS REGI-
DAS POR ALGUMA DISTRIBUIÇÃO DE
PROBABILIDADE DE EQUILÍBRIO. ES-
PECIFICAMENTE, A VELOCIDADE QUA-
DRÁTICA MÉDIA $\langle v^2 \rangle$ DETERMINA
TANTO A PRESSÃO,

$$P = \frac{1}{3} n \cdot m \langle v^2 \rangle ,$$

QUANTO A TEMPERATURA DE UM GÁS IDEAL, SEJA PELA EQUAÇÃO DE ESTADO

$$T = \frac{P \cdot V}{N \cdot K_B} = \frac{P}{n K_B} = \frac{m}{3 K_B} \langle v^2 \rangle$$

OU PELA ENERGIA INTERNA (PURA MENTE CINÉTICA, AQUI)

$$\frac{3}{2} N K_B T = U(T) = N \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}$$

$$\therefore T = \frac{m}{3 K_B} \langle v^2 \rangle$$

É UM FATO EMPÍRICO QUE O COMPORTAMENTO DE UM SISTEMA

MACROSCÓPICO EM EQUILÍBRIO PODE SER CARACTERIZADO POR UMA PEQUENA QUANTIDADE DAQUELES OBSERVÁVEIS NAQUELE ESTADO DE EQUILÍBRIO, QUE PODERIA SER ABANDONADO MAS, POSTERIORMENTE, NÃO VAMENTE ALCANÇADO, INDEPENDENTEMENTE DO CAMINHO TERMODINÂMICO PERCORRIDO PELO SISTEMA.

ASSIM, É CONVENIENTE DENOMINAR OS OBSERVÁVEIS MACROSCÓPICOS COMO VARIÁVEIS DE ESTADO OU FUNÇÕES DE ESTADO. VARIÁVEIS OU FUNÇÕES, QUE DEPENDEM DE VARIÁVEIS?! ESSA TERMINOLOGIA NÃO PARECE INCOERENTE?! 96

PARECE, MAS NÃO É: AS VARIÁVEIS DE ESTADO NÃO SÃO TODAS INDEPENDENTES ENTRE SI E ALGUMAS DELAS SÃO FREQUENTE EXPRESSAS COMO FUNÇÕES DE OUTRAS. UM "OBJETIVO OPERACIONAL" FUNDAMENTAL DA APRENDIZAGEM DA TERMO DINÂMICA CONSISTE EM SABER ES COLHER/IDENTIFICAR, PARA CADA "PERGUNTA" FEITA SOBRE CADA SIS- TEMA DE INTERESSE, QUAL É O MAIS CONVENIENTE CONJUNTO DE VARIÁVEIS DE ESTADO INDEPEN- DENTES EM TERMOS DAS QUAIS SERÃO EXPRESSAS AS DEMAIS VARIÁVEIS DE ESTADO.

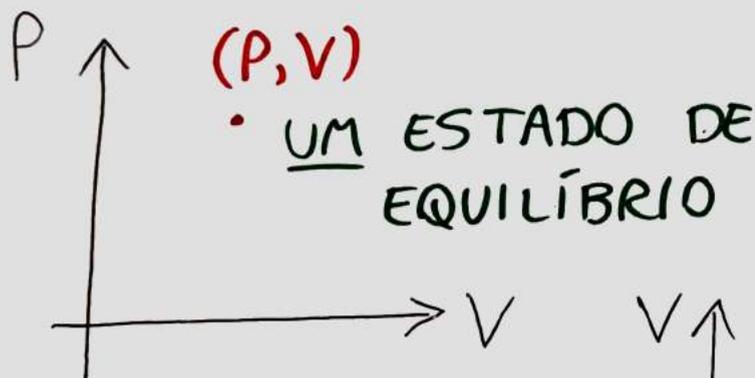
DENOMINA-SE EQUAÇÃO DE ESTADO QUALQUER EQUAÇÃO RELACIONANDO VARIÁVEIS DE ESTADO QUE, SOZINHA, NÃO DESCREVE COMPLETAMENTE O SISTEMA DE INTERESSE. MAIS TARDE, VEREMOS QUE ISSO OCORRE QUANDO SE CONHECE UMA RELAÇÃO FUNDAMENTAL DO SISTEMA, EQUIVALENTE A UM PEQUENO NÚMERO (DOIS, MUITAS VEZES) DE EQUAÇÕES DE ESTADO.

FLUIDOS HOMOGÊNEOS EXIBEM UMA EQUAÇÃO DE ESTADO

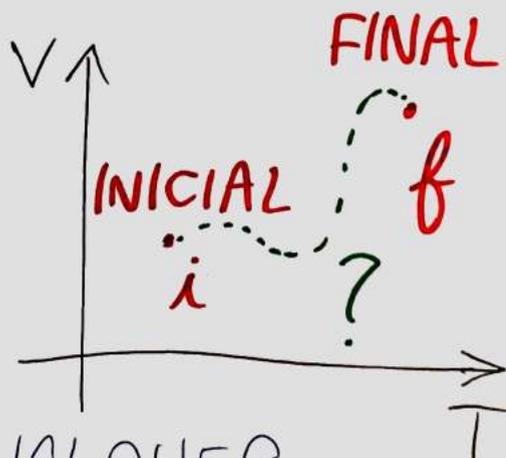
$$f(P, V, T) = 0,$$

REVELANDO QUE APENAS DUAS DAS 3 VARIÁVEIS P, V E T SÃO

SUFICIENTES PARA CARACTERIZAR UM ESTADO DE EQUILÍBRIO DO FLUIDO. UM ESPAÇO DE ESTADOS TERMODINÂMICOS É UM ESPAÇO MATEMÁTICO DOS VALORES DE UM CONJUNTO DE VARIÁVEIS DE ESTADO INDEPENDENTES. EXEMPLOS:



PARA QUALQUER] OU
VARIÁVEL DE ESTADO,
BEM DEFINIDA EM QUALQUER



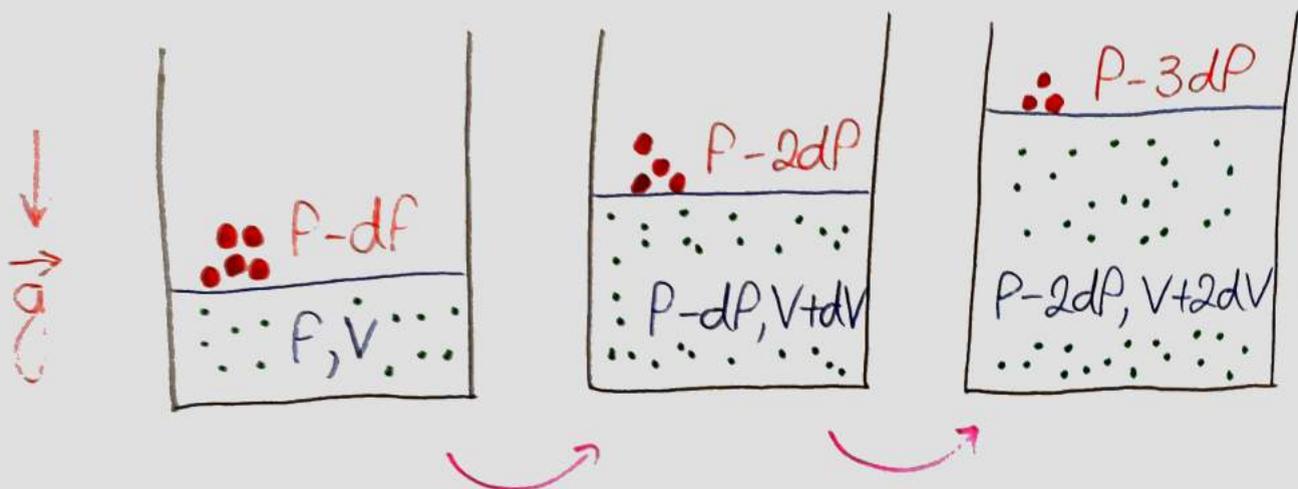
PONTO DESSES DIAGRAMAS, FAZ SENTIDO FALAR NA VARIACÃO

$$\Delta X = X_f - X_i$$

QUANDO SE CONSIDERAM DOIS PON-
TOS DE EQUILÍBRIO DE INTERESSE.
CONTUDO, NA PRÁTICA E RIGOROSAMEN-
TE FALANDO, NÃO FAZ SENTIDO ACRE-
DITAR NA EXISTÊNCIA DE UM CAMINHO
TERMODINÂMICO SUAVE E BEM DEFINI-
DO LIGANDO OS ESTADOS INICIAL E
FINAL. QUALQUER MANIPULAÇÃO FÍSICA
DO SISTEMA GERA UM ESTADO FORA
DO EQUILÍBRIO, AINDA QUE UM NOVO ES-
TADO DE EQUILÍBRIO POSSA SER ATINGI-
DO APÓS UM TEMPO DE RELAXAÇÃO (PE-
RÍODO TRANSIENTE).

MESMO ASSIM, MAIS DO QUE CON-
VENIENTE, É ESSENCIAL À CONSTRUÇÃO
CONCEITUAL DA TERMODINÂMICA

O ESTUDO DE PROCESSOS IDEALIZA-
DOS DENOMINADOS PROCESSOS RE-
VERSÍVEIS, QUE SÃO SEQUÊNCIAS DE
ESTADOS DE EQUILÍBRIO ENTRE CER-
TOS PONTOS INICIAL E FINAL, CONCRE-
TIZADAS POR DESLOCAMENTOS QUASE-
ESTÁTICOS (MUITO MAIS LENTOS DO
QUE OS TEMPOS DE RELAXAÇÃO) E
DE QUASE-EQUILÍBRIO (AS MAGNITU-
DES DAS "FORÇAS TERMODINÂMICAS" DO
SISTEMA E DO "RESTO DO UNIVERSO"
SÃO IGUAIS). COMO ASSIM, "FORÇAS
TERMODINÂMICAS"? VEJAMOS UM
EXEMPLO.



UMA EXPANSÃO REVERSÍVEL DE UM GÁS EM UM RECIPIENTE DE PAREDES ADIABÁTICAS COM UM PISTÃO MÓVEL PODERIA SER VISUALIZADA COM UM QUASE-EQUILÍBRIO ENTRE AS PRESSÕES DO GÁS E A EXTERIOR, DADA PELA SOMA ENTRE UMA EVENTUAL PRESSÃO ATMOSFÉRICA E A PRESSÃO DO PESO DE UMA MASSA DE AREIA. A SUCESSIVA RETIRADA DE GRÃOS DE AREIA, LENTAMENTE E UM A UM, TORNARIA O PROCESSO QUASE-

-ESTÁTICO E DE QUASE-EQUILÍBRIO, SENDO REVERSÍVEL, PORTANTO.

UM EXEMPLO EM QUE A "FORÇA TERMODINÂMICA" SERIA A TEMPERATURA SERIA O AQUECIMENTO DE UM GÁS (AGORA SOB PAREDES DIATÉRMICAS E COM VOLUME CONSTANTE) POR SUCESSIVOS CONTATOS COM BANHOS TÉRMICOS DE TEMPERATURAS INCREMENTAIS.

POR QUE ESSES PROCESSOS REVERSÍVEIS SÃO TÃO IMPORTANTES? BEM, ALÉM DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA ABORDAR EXATAMENTE OS FENÔMENOS IRREVERSÍVEIS, COMO VEREMOS EM BREVE, OS PROCESSOS

REVERSÍVEIS SÃO AQUELES QUE ADMITEM REPRESENTAÇÕES POR CURVAS SUAVES EM DIAGRAMAS TERMODINÂMICOS, ABRINDO AS PORTAS PARA AS FERRAMENTAS DO CÁLCULO DIFERENCIAL DE VÁRIAS VARIÁVEIS. COMO VARIACIONES DE FUNÇÕES DE ESTADO SÓ DEPENDEM DOS ESTADOS INICIAL E FINAL, SEU ESTUDO NÃO DEPENDEM DE TAIS CAMINHOS NÃO SEREM FISICAMENTE REALIZÁVEIS, ESTRITAMENTE FALANDO.

ISSO É BEM ILUSTRADO QUANDO APRECIAMOS A FORMULAÇÃO DIFERENCIAL DA 1ª LEI DA TERMODINÂMICA, QUE NADA MAIS É DO QUE

UMA EXPRESSÃO DA CONSERVAÇÃO DA ENERGIA, APÓS OS EXPERIMENTOS DE JOULE TEREM EVIDENCIADO O EQUIVALENTE MECÂNICO DA CALORIA. A BASE EMPÍRICA APONTA PARA A EXISTÊNCIA DA VARIÁVEL DE ESTADO ENERGIA INTERNA U^* CUJA VARIAÇÃO, DEPENDENTE APENAS DAS "EXTREMIDADES" DE UM CAMINHO TERMODINÂMICO, É A SOMA DE DUAS CONTRIBUIÇÕES DEPENDENTES DA TRAJETÓRIA TERMODINÂMICA, CALOR (Q) E TRABALHO (W) : NUNCA ESCREVA

$$\Delta U = Q + W$$

ΔQ OU ΔW !!!

* SOMA DAS ENERGIAS POTENCIAIS DE INTERAÇÃO ENTRE AS PARTÍCULAS DO SISTEMA COM SUA ENERGIA CINÉTICA EM UM REFERENCIAL C/ CENTRO DE MASSA EM REPOUSO

ESTA FORMULAÇÃO GLOBAL DA 1ª LEI
BASEIA-SE NA CONVENÇÃO QUE O CA-
LOR É FORNECIDO AO SISTEMA (COMO
FAZEM TODOS OS TEXTOS) E QUE O
TRABALHO É REALIZADO SOBRE O SIS-
TEMA (COMO FAZEM [BLUNDELL], [CAL-
LEN] E [GOULD-TOBOCHNIK], MAS NÃO
[NUSSENZVEIG] E VÁRIOS OUTROS).*

SE O DESLOCAMENTO TERMODINÂMICO
FOR INFINITESIMAL, VALE A FORMULA
ÇÃO DIFERENCIAL

$$dU = dQ + dW$$

OU

$$dU = \delta Q + \delta W$$

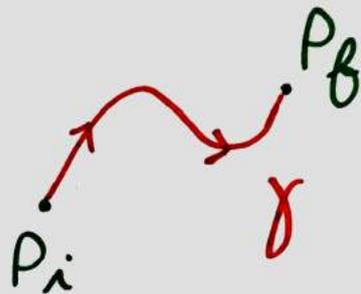
* SINAIS NEGATIVOS DESSAS GRANDEZAS
INDICAM FLUXOS DE ENERGIAS, NOS
SENTIDOS OPOSTOS, PORTANTO.

AS DIFERENCIAIS INEXATAS $\oint Q$ E $\oint W$ SÃO "APELIDOS" DADOS A FORMAS DIFERENCIAIS COMO

$$P(x,y) dx + Q(x,y) dy$$

ONDE P E Q NÃO SÃO "CONJUGADOS" NO SENTIDO QUE A INTEGRAL DE LINHA

$$\int_{\gamma} P dx + Q dy$$



É DEPENDENTE DO CAMINHO γ EM \mathbb{R}^2 .

EM CONTRASTE, NO CASO ESPECIAL EM QUE EXISTE $f: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ TAL QUE A FORMA DIFERENCIAL A SER INTEGRADA É

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x,y) dx + \frac{\partial f}{\partial y}(x,y) dy ,$$

$$\int_{\gamma} \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = f(P_f) - f(P_i) ,$$

POIS A FORMA DIFERENCIAL (DITA EXATA, NESTE CASO) É SIMPLEMENTE* A DIFERENCIAL DE f ,

$$\int_{t_i}^{t_f} \left[\frac{\partial f}{\partial x}(\gamma(t)) \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y}(\gamma(t)) \frac{dy}{dt} \right] dt =$$

$$= \int_{t_i}^{t_f} \nabla f(\gamma(t)) \cdot \gamma'(t) dt =$$

$$= \int_{t_i}^{t_f} \frac{d}{dt} [f(\gamma(t))] dt$$

$$= [f(\gamma(t))]_{t_i}^{t_f}$$

$$= f(\gamma(t_f)) - f(\gamma(t_i))$$

$$= f(P_f) - f(P_i).$$

POIS BEM, POR QUE SEPARAR ΔU EM CALOR E TRABALHO? NÃO É TUDO ENERGIA? É CONVENIENTE CONHECERMOS *MAIS DETALHES NO COMPLEMENTO TEÓRICO "ENERGIA E DIFERENCIAIS EXATAS".

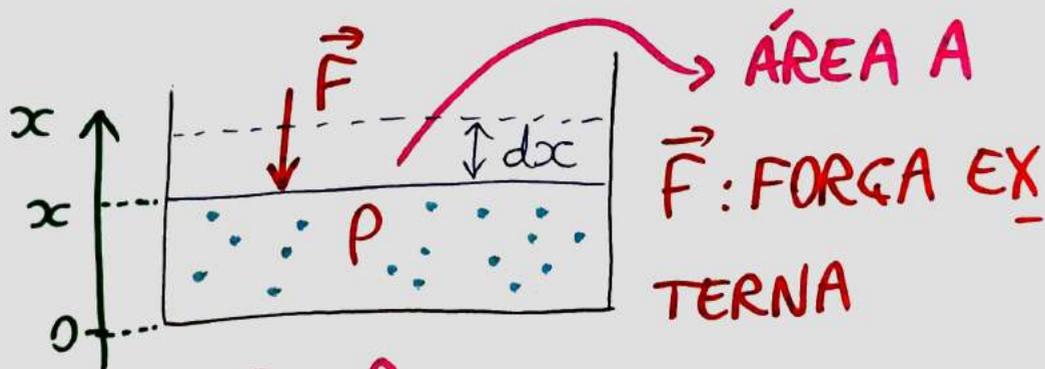
MAIS DE UM TIPO DE TRABALHO ANTES DE RESPONDERMOS ESSA PERGUNTA.

EM UMA EXPANSÃO ADIABÁTICA REVERSÍVEL DE UM FLUIDO, O TRABALHO INFINITESIMAL É

$$\boxed{dW_{REV} = -P \cdot dV},$$

POIS

$$dW_{REV} = -F \cdot dx = -\left(\frac{F}{A}\right)(A \cdot dx) = -P \cdot dV.$$



$$\frac{F}{A} = P \quad \text{QUASE-EQUILÍBRIO!}$$

A "FORÇA TERMODINÂMICA", QUE AGORA CHAMAREMOS DE FORÇA GENERALIZADA,

É A PRESSÃO NESTA INTERAÇÃO MECÂNICA. ^{A VARIACÃO} DO VOLUME É UM DESLOCAMENTO GENERALIZADO, dx . O PRODUTO Ydx TEM DIMENSÃO DE ENERGIA.

UM OUTRO EXEMPLO É CONSTRUÍDO SE O FLUIDO TEM VOLUME CONSTANTE MAS UMA PARTE DO RECIPIENTE FUNCIONA COMO UMA MEMBRANA POROSA, PERMITINDO QUE O SISTEMA TROQUE PARTÍCULAS COM O AMBIENTE (PAREDES AINDA ADIABÁTICAS). A ENERGIA ADICIONADA À ENERGIA INTERNA PELA ENTRADA DE UMA PARTÍCULA NO SISTEMA É DENOMINADA POTENCIAL QUÍMICO, μ . NESTE CASO,

$$dW_{\text{rev}} = \mu \cdot dN$$

ONDE dN É UMA VARIAÇÃO INFINITESIMAL DO NÚMERO DE PARTÍCULAS DO SISTEMA*. MESMO QUE NÃO HAJA REAÇÕES QUÍMICAS, FALAMOS QUE HÁ UMA ESPÉCIE QUÍMICA.

COM M ESPÉCIES QUÍMICAS, HAVERIA M POTENCIAIS QUÍMICOS:

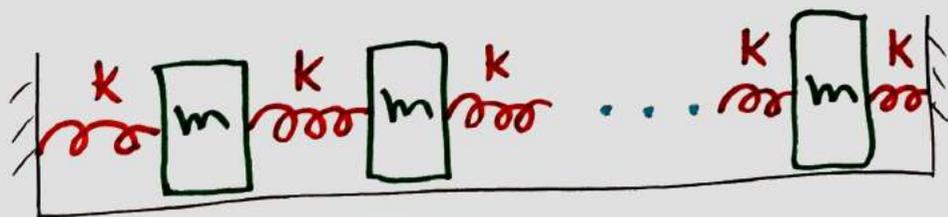
$$\Delta W_{\text{rev}} = \sum_{i=1}^M \mu_i dN_i$$

O QUE HÁ EM COMUM NESSES CASOS MECÂNICO E QUÍMICO PARA FALARMOS EM TRABALHO EM AMBOS, MAS NÃO CONSIDERARMOS ESSAS TROCAS ENERGÉTICAS COMO CALOR? OS DESLOCA-

* POR MAIS PARADOXAL QUE SEJA FALAR EM VARIAÇÃO INFINITESIMAL DE INTEIROS POSITIVOS... AGRUPAS DE UM MODELO DE CONTÍNUO, BASEADO NO CÁLCULO...

MENTOS GENERALIZADOS SÃO OBSERVÁVEIS MACROSCÓPICOS, PASSÍVEIS DE CONTROLE EXPERIMENTAL (MANIPULAMOS FACILMENTE O VOLUME DE UM GÁS, SE ASSIM QUISERMOS; BALANÇAS IDEAIS INDICARIAM VARIAÇÕES DO NÚMERO DE PARTÍCULAS VIA MASSA).

VAMOS CONSTRUIR UMA "METÁFORA MECÂNICA". SISTEMAS TERMODINÂMICOS GERAIS NÃO PRECISAM TER ENERGIAS EXATAMENTE ASSIM, MAS CONSIDERE UM SISTEMA DE 10 MASSAS ACOPLADAS POR MOLAS.



MOVIMENTOS ARBITRÁRIOS DESSE SISTEMA SÃO COMBINAÇÕES LINEARES

DE 10 MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO. DINÂMICAS MUITO COMPLICADAS SÃO POSSÍVEIS, MAS HÁ UM MODO LONGO E LENTO CONSTITUÍDO PELO DESLOCAMENTO CONJUNTO DE TODAS AS MASSAS DE UM LADO PARA O OUTRO, DE FORMA "COERENTE". A METÁFORA TERMODINÂMICA É QUE, APESAR DO NÚMERO ENORME DE GRAUS DE LIBERDADE MICROSCÓPICOS, QUE RESULTA EM UMA MASSIVA MAIORIA DE "MODOS" DESORDENADOS, INACESSÍVEIS E INCONTROLÁVEIS, "RESTAM" UM OU DOIS (SEMPRE POUCOS) MODOS QUE SE MANIFESTAM NAS ESCALAS DE TEMPO E ESPAÇO ACESSÍVEIS AOS EXPERIMENTOS MACROSCÓPICOS.

OS DESLOCAMENTOS GENERALIZADOS CORRESPONDEM A INJEÇÕES OU RETIRADAS ENERGÉTICAS DO SISTEMA NESSES "MODOS" MACROSCÓPICOS, QUE DENOTAMINAMOS TRABALHO. POR OUTRO LADO, TROCAS ENERGÉTICAS ENVOLVENDO OS "MODOS" MICROSCÓPICOS, INCONTROLÁVEIS, CONSTITUEM O CALOR!

POR FIM, TODA ENERGIA FORNE-

~~1.5 GASES IDEAIS E APLICAÇÕES~~

~~DA 1ª LEI~~ CIDA AO SISTEMA QUE ACABA "ALOCADA" NOS GRAUS MICROSCÓPICOS DE LIBERDADE É "CALOR". "TRABALHO" É A ENERGIA TOTAL "ALOCADA" NOS GRAUS DE LIBERDADE (M, DIGAMOS) ACESSÍVEIS MACROSCOPICAMENTE,

$$dU = \delta Q + \sum_{i=1}^M Y_i \cdot \Delta X_i$$

ONDE CADA FORÇA GENERALIZADA Y_i É UMA VARIÁVEL DE ESTADO INTENSIVA ASSOCIADA A UM DESLOCAMENTO GENERALIZADO ΔX_i DE UMA VARIÁVEL DE ESTADO EXTENSIVA.

1.5 GASES IDEAIS E APLICAÇÕES DA 1ª LEI

* CAPACIDADES TÉRMICAS

$$U = U(V, T) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1)$$

$$\begin{aligned} 1^\text{a} \text{ LEI: } dU &= dQ + dW = dQ - PdV \Rightarrow \\ &\Rightarrow dQ = PdV + dU \quad (2) \end{aligned}$$

$$(1) \text{ EM } (2): dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3)$$

i) VOLUME CONSTANTE

$$dV=0 \text{ (1) (3): } dQ_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT$$

DA EQUAÇÃO BÁSICA DA CALORIMETRIA,

$$Q_v = C_v \cdot \Delta T,$$

A CAPACIDADE TÉRMICA DO FLUIDO (REPRE NA GENERALIDADE ATÉ AGORA: NÃO USAMOS "GÁS IDEAL" AINDA!)

A VOLUME CONSTANTE É

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (4)$$

TAMBÉM SE VÊ
 $\left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \rightarrow$ RUIM!

↙ ESSA NOTAÇÃO É USADA POR ALGUNS AUTORES, MAS EU A DETESTO: ∂Q SUGERE DIFERENCIAL EXATA.

(4) EM (3):

$$\boxed{dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV + C_v dT} \quad (3')$$

(ii) PRESSÃO CONSTANTE

GÁS IDEAL: $U = U(T) \rightsquigarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ (5)

(5) EM (3'): $dQ = P \cdot dV + C_v \cdot dT \xRightarrow{P \text{ CTE}}$

$P \text{ CTE} \Rightarrow \boxed{dQ_p = d(PV) + C_v \cdot dT}$ (6) $\xRightarrow{\text{GÁS IDEAL}}$

$\text{GÁS IDEAL} \Rightarrow$

$$\begin{aligned} dQ_p &= d(nRT) + C_v \cdot dT = \\ &= nR dT + C_v \cdot dT \\ &= (C_v + nR) dT \end{aligned}$$

A CAPACIDADE TÉRMICA DE UM GÁS IDEAL A PRESSÃO CONSTANTE É

$$\boxed{C_p = \frac{dQ_p}{dT}} \Rightarrow \boxed{C_p = C_v + nR}$$

C_p É MAIOR DO QUE C_v PORQUE, NA COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS PROCESSOS, ENERGIA EXTRA É NECESSÁRIA PARA A EXPANSÃO VOLUMÉTRICA A PRESSÃO CONSTANTE (ALÉM DA ELEVAÇÃO DE TEMPERATURA IGUAL NOS DOIS PROCESSOS).

UMA INTERESSANTE FORMA ALTERNATIVA DA RELAÇÃO ENTRE C_p E C_v É

$$C_p = C_v + N \cdot k_B$$

QUE REVELA A CONSTANTE DE BOLZMANN

$$k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

COMO O ACRÉSCIMO DE CAPACIDADE TÉRMICA REQUERIDO POR CADA PARTÍCULA DE UM GÁS IDEAL QUANDO SE COM

PARAM PROCESSOS ISOBÁRICOS E ISOVOLUMÉTRICOS.

iii) COEFICIENTE ADIABÁTICO

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v}, \quad \gamma > 1$$

GASES IDEAIS MONOATÔMICOS TÊM PARTÍCULAS APENAS COM GRAUS DE LIBERDADE TRANSLACIONAIS (SEM ROTAÇÕES, VIBRAÇÕES, ETC). NESSA CONDIÇÃO,

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} n R.$$

$$\text{COMO } C_p = C_v + n R = \frac{3}{2} n R + n R, \quad C_p = \frac{5}{2} n R$$

$$\text{E } \gamma = \frac{5}{3} \quad (\text{MONOATÔMICOS})$$

EM GERAL (PARA GASES IDEAIS, MAS NÃO NECESSARIAMENTE MONOATÔMICOS), AS EXPRESSÕES

$$C_p = C_v + nR$$

E

$$\gamma = C_p / C_v$$

LEVAM FACILMENTE ÀS ÚTEIS RELAÇÕES

$$C_v = nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} \right)$$

E

$$C_p = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)$$

* ENTALPIA

RETOMEMOS A EQ. (6) DA P. 117:

$$dQ_p = d(PV) + C_v \cdot dT$$

COMO $dU = C_v \cdot dT$ PARA QUALQUER

AQUECIMENTO DE UM FLUIDO HOMOGÊNEO, NÃO NECESSARIAMENTE

ISOVOLUMÉTRICO,

$$dQ_p = d(PV) + dU = d(U + PV).$$

VAMOS DEFINIR UMA "NOVA ENERGIA",

$$H \equiv U + PV,$$

DENOMINADA ENTALPIA. MAIS TARDE, VEREMOS FORMALMENTE QUE, MEDIANTE UMA MUDANÇA DE VARIÁVEL * $V \rightarrow P$, É CONVENIENTE ABANDONARMOS A ENERGIA $U(V, T)$ E ADOTARMOS $H = H(P, T)$ PARA ESTUDARMOS PROCESSOS ISOBÁRICOS. EM PARTICULAR, ENQUANTO

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \text{ VALE}$$

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

* TECNICAMENTE, TRATA-SE DE UMA TRANSFORMAÇÃO DE LEGENDRE.

A ENTALPIA INCORPORA, MEDIANTE A PARCELA PV , O "CUSTO ENERGÉTICO EXTRA" DA EXPANSÃO VOLUMÉTRICA EM CONDIÇÕES ISOBÁRICAS, ALÉM DO "CUSTO ENERGÉTICO DE AQUECIMENTO" DADO POR U (REVER NA p. 118 A DISCUSSÃO SOBRE $C_p > C_v$).

* TRABALHO ISOTÉRMICO

EM UM GÁS IDEAL,

$$W_{i \rightarrow f} = \int_i^f dW = \int_{V_i}^{V_f} (-P) dV =$$

$$= \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT}{V} dV \stackrel{T \text{ CTE}}{=} -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\therefore W_{i \rightarrow f} = -nRT \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

TRABALHO REVERSÍVEL REALIZADO ISOTERMICAMENTE SOBRE O SISTEMA.

* TRABALHO ADIABÁTICO

→ CARACTERIZAÇÃO DAS ADIABATAS

$$\begin{cases} dQ=0 \\ dU=dQ+dW \end{cases} \Rightarrow C_v \cdot dT = dU = dW = -P dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_v dT = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} = 0 .$$

MAS $C_v = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \right)$, VER p. 120. ENTÃO

$$0 = d[\log T + (\gamma-1) \log V] = d[\log T \cdot V^{\gamma-1}]$$

NÃO APENAS O TERMO ENTRE COLCHETES, MAS O PRÓPRIO ARGUMENTO DO LOGARITMO DEVE SER CONSTANTE:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{CTE}$$

ADIABATA DE GÁS IDEAL

123

ALTERNATIVAMENTE, COMO

$$\frac{T}{V} = \frac{P}{nR} \quad ,$$

$$CTE = T \cdot V^{\gamma-1} = \frac{T}{V} \cdot V^{\gamma} = \frac{P}{nR} V^{\gamma} \Rightarrow$$

CTE TAMBÉM

$$\Rightarrow \boxed{P \cdot V^{\gamma} = \text{CONSTANTE}}$$

ADIABATA
DE GÁS IDEAL

→ TRABALHO

SEJA $D \equiv P_i \cdot V_i^{\gamma} = P_f \cdot V_f^{\gamma}$ A CONSTANTE QUE DEFINE UMA CERTA ADIABATA.

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f}^{\text{AD.}} &= \int_i^f dW = \int_{V_i}^{V_f} (-P) dV = \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{-D}{V^{\gamma}} \right) dV = \\ &= -D \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_i}^{V_f} = \frac{1}{\gamma-1} \left\{ D \cdot V_f^{-\gamma+1} - D \cdot V_i^{-\gamma+1} \right\} = \\ &= \frac{1}{\gamma-1} \left\{ (P_f \cdot \cancel{V_f^{\gamma}}) \cdot V_f^{-\gamma+1} - (P_i \cdot \cancel{V_i^{\gamma}}) \cdot V_i^{-\gamma+1} \right\} \end{aligned}$$

$$\therefore W_{i \rightarrow f}^{AD} = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1}$$

NOTE QUE $\Delta(PV) = nR \cdot \Delta T$. E LEMBRE QUE $C_v = nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} \right)$. PORTANTO, UMA ROTA ALTERNATIVA PARA O MESMO RESULTADO, SEM QUALQUER INTEGRAÇÃO, É

$$W = \Delta U - Q = C_v \cdot \Delta T - 0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1}$$

1.6 A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

A TERMODINÂMICA É UMA TEORIA INCRIVELMENTE COMPLEXA EM SEUS FUNDAMENTOS. EMBORA DOMINAR SEUS ASPECTOS OPERACIONAIS EM UM CERTO CONJUNTO DE PROBLEMAS/SITUAÇÕES SIMPLES RELEVANTES PARA OUTRAS TEORIAS FÍSICAS ESTEJA AO ALCANCE DE QUALQUER, ESTUDANTE, É NOTÓRIO* QUE SEU DOMÍNIO CONCEITUAL É ELUSIVO. QUASE TODA ESSA DIFICULDADE É DEVIDA ÀS SUTILEZAS ENVOLVIDAS NA

* HÁ DIVERSAS CITAÇÕES REGISTRADAS POR RECONHECIDOS CIENTISTAS SOBRE A DIFICULDADE DA TERMODINÂMICA. 126

COMPREENSÃO DOS FENÔMENOS IR-
REVERSÍVEIS E DA NOVA VARIÁVEL
DE ESTADO EXTENSIVA DENOMINADA
ENTROPIA, S , QUE SE REVELA CONVE-
NIENTE PARA DESCREVÊ-LOS. MAS PRE-
CISAMOS DE PACIÊNCIA NESSA CAMI-
NHADA DE APRENDIZAGEM.

1.6.1 PISTAS NA FORMA DA 1ª LEI

SE CALOR É UMA FORMA DE ENER-
GIA, POR QUE SERIA NECESSÁRIO DIS-
TINGUIR AS DUAS FORMAS DE ENER-
GIA, CALOR E TRABALHO, NA 1ª LEI DA
TERMODINÂMICA?

$$dU = dQ + dW$$

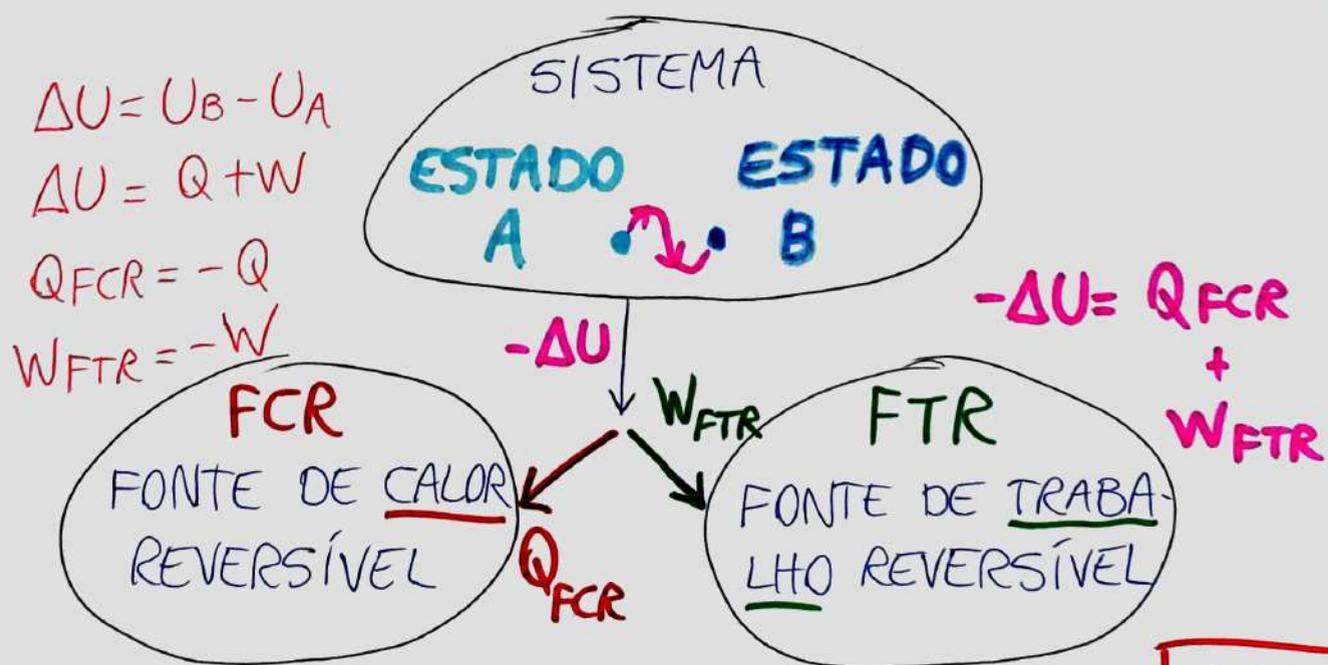
JÁ DISCUTIMOS ISSO, COM ALGUM DE-
TALHE, NAS PÁGINAS 108-115: O CA-
LOR FORNECIDO A UM SISTEMA É UMA
ENERGIA ALOCADA A "MODOS" MICROSCÓ-
PICOS, INCONTROLÁVEIS, INACESSÍVEIS
MACROSCOPICAMENTE, ENQUANTO O TRA-
BALHO REALIZADO SOBRE O SISTEMA
DE INTERESSE ENERGIZA "MODOS" CON-
TROLÁVEIS MACROSCOPICAMENTE. MAS
FALTAVA EXPLICITAR QUE, EM CERTO
SENTIDO, O CONTEÚDO ENERGÉTICO DE
UM CORPO/SISTEMA DIVIDE-SE EM DOIS
"TIPOS" DE ENERGIA, DE DIFERENTES "QUA-
LIDADES". NOTAVELMENTE, HÁ UMA ASSI-
METRIA NOS PROCESSOS DE INTERCON-
VERSÃO ENTRE ESSAS ENERGIAS.

TRABALHO PODE SER CONVERTIDO INTE
GRALMENTE EM CALOR, MAS A RECÍ-
PROCA NÃO É VERDADEIRA.

"CONVERTIDO"? COMO ASSIM? EXIS-
TEM CALOR E TRABALHO DENTRO DO COR-
PO?! NÃO, JÁ SABEMOS QUE NÃO, QUE
CALOR E TRABALHO SÓ SURGEM EM PRO-
CESSOS TERMODINÂMICOS. MAS É IM-
POSSÍVEL QUE UM SISTEMA PASSE
POR ALGUM PROCESSO TERMODINÂMI-
CO SE ESTIVER ISOLADO DO RESTO
DO UNIVERSO. A DESCRIÇÃO PRECISA
DOS SISTEMAS AUXILIARES QUE INTE-
RAGEM COM O SISTEMA DE INTERESSE,
TANTO EM EXPERIMENTOS REAIS QUAN-
TO EXPERIMENTOS "DE PENSAMEN-

TO ("GEDANKENEXPERIMENT"), É ESSENCIAL PARA A COMPREENSÃO DA TERMODINÂMICA (E EVITAR "PARADOXOS", PROBLEMAS MAL POSTOS).

PARA ILUSTRAR A FENOMENOLOGIA DAS DIFERENÇAS EMPÍRICAS ENTRE CALOR E TRABALHO, VAMOS USAR UMA REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA INTERAÇÃO DE UM SISTEMA COM "O RESTO DO UNIVERSO".



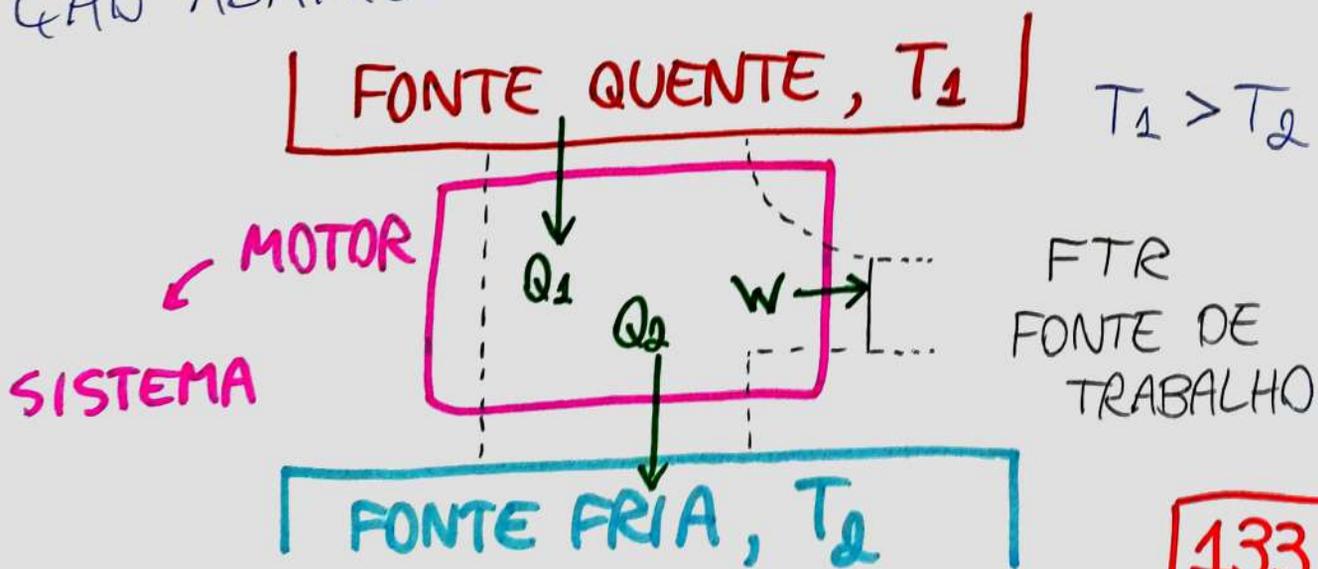
DADA UMA MUDANÇA ARBITRÁRIA DO SISTEMA DE INTERESSE, DE UM ESTADO A PARA UM ESTADO B, A ENERGIA $-\Delta U = U_A - U_B$ CEDIDA AO RESTO DO UNIVERSO PODE REALIZAR TRABALHO SOBRE UMA "FONTE DE TRABALHO", UM SISTEMA AUXILIAR DELIMITADO POR PAREDES ADIABÁTICAS E IMPERMEÁVEIS, E PODE TRANSFERIR CALOR A UMA "FONTE DE CALOR", UM SISTEMA AUXILIAR DE PAREDES FIXAS/RÍGIDAS E IMPERMEÁVEIS. IMAGINA-SE QUE OS TEMPOS DE RELAXAÇÃO EM AMBOS OS SISTEMAS AUXILIARES SEJAM "IDEALMENTE CURTOS", VIABILIZANDO PROCESSOS REVERSÍVEIS SOB QUASE-ESTATICIDADE E QUASE-EQUILÍBRIO.

MAIS TARDE, DEMONSTRAREMOS O TEOREMA DO TRABALHO MÁXIMO, PELO QUAL O MÁXIMO VALOR DE W_{FTR} É OBTIDO EM UM PROCESSO REVERSÍVEL, MAS $W_{FTR} < -\Delta U$, SEMPRE. EM CONTRASTE, ~~É~~ É POSSÍVEL $Q_{FCR} = -\Delta U$ E $W_{FTR} = 0$. ESSA AFIRMAÇÃO É EQUIVALENTE À 2ª LEI DA TERMODINÂMICA E PODERIA LOGICAMENTE SER TOMADA COMO UM AXIOMA, MAS É MAIS CONVENIENTE TOMÁ-LA COMO CONSEQUÊNCIA DE "OBSERVAÇÕES EMPÍRICAS MAIS DIRETAS".

1.6.2 MÁQUINAS TÉRMICAS

A CONFIGURAÇÃO SISTEMA + FONTE DE CALOR + FONTE DE TRABALHO

DESCRITA HÁ POUCO NÃO É REPRESENTATIVA DAS MÁQUINAS TÉRMICAS QUE MOTIVARAM A TERMODINÂMICA. MÁQUINAS A VAPOR OPERAM COM DUAS FONTES TÉRMICAS E NÃO "NEGOCIAM" SUAS PRÓPRIAS ENERGIAS INTERNAS. ELAS OPERAM REPETIDAMENTE, EM CICLOS ($\Delta U = 0$), PROMOVENDO TRABALHO ÀS CUSTAS DE TROCAS TÉRMICAS COM AS FONTES. EM GERAL, UM MOTOR TÉRMICO É DESCRITO PELA REPRESENTAÇÃO ABAIXO:



TRADICIONALMENTE, HÁ CONVENÇÕES DE SINAIS NO ESTUDO DE MÁQUINAS TÉRMICAS DIFERENTES DAS CONVENÇÕES NO ESTUDO DA 1ª LEI. DE ACORDO COM AS SETAS NA FIGURA ACIMA, NESTA DISCUSSÃO W É O TRABALHO REALIZADO PELO SISTEMA, Q_1 É O CALOR FORNECIDO AO SISTEMA PELA FONTE QUENTE E Q_2 É O CALOR CEDI-DO PELO SISTEMA À FONTE FRIA.

ASSIM, COMO $\Delta U = 0$ (NÃO SE ESQUEÇA QUE TUDO SE REFERE A UM CICLO DE OPERAÇÃO!),

$$0 = \Delta U = Q - W = (Q_1 - Q_2) - W$$

$$\therefore \boxed{W = Q_1 - Q_2}$$

$$W > 0$$

$$Q_1 > 0$$

$$Q_2 > 0$$

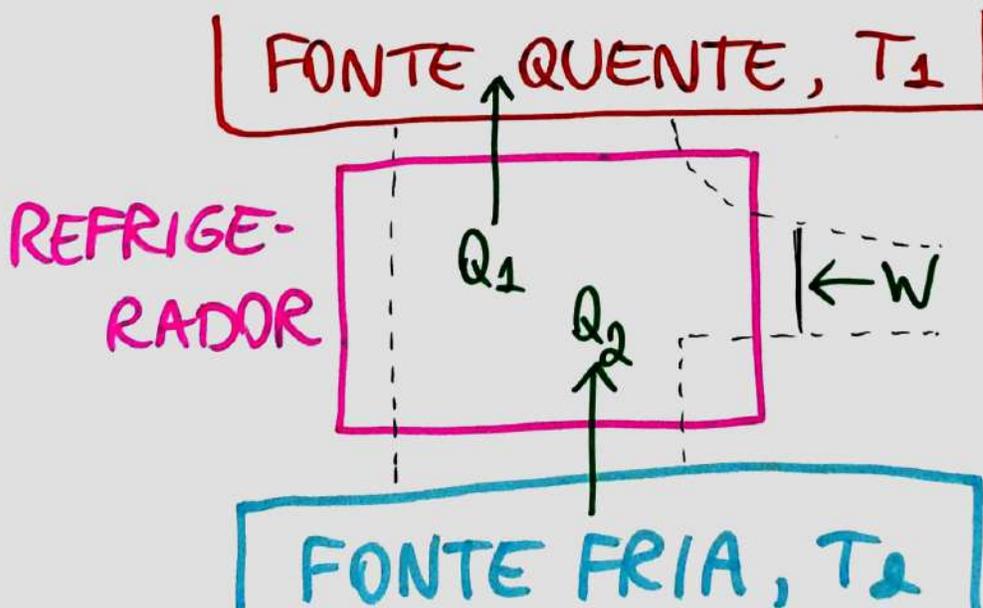
$$Q_2 < Q_1$$

O RENDIMENTO DE UM MOTOR É DE FINIDO COMO A FRAÇÃO DO CALOR EXTRAÍDO DA FONTE QUENTE QUE É "EFETIVADA" COMO TRABALHO,

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1},$$

E É UM NÚMERO ENTRE 0 E 1.

UMA OUTRA MÁQUINA TÉRMICA IMPORTANTE É UM REFRIGERADOR, QUE, "ENERGETICAMENTE", É UM MOTOR TÉRMICO OPERANDO EM REVERSO:



UM REFRIGERADOR É PROJETADO PARA, COM AJUDA DE UM TRABALHO EXTERNO (EXERCIDO POR UM SISTEMA AUXILIAR, UMA FONTE DE TRABALHO), RETIRAR CALOR DA FONTE FRIA E TENTAR TRANSFERI-LO À FONTE QUENTE. COMO EM UM MOTOR, w , Q_1 E Q_2 SÃO POSITIVOS, MAS RESPEITANDO OS SENTIDOS INDICADOS PELAS SETAS DA ÚLTIMA FIGURA. NOVAMENTE,

$$W = Q_1 - Q_2,$$

MAS O RENDIMENTO DE UM REFRIGERADOR É UM NÚMERO POSITIVO QUE PODE EXCEDER 1, POIS MEDE "RESFRIAMENTO PONDERADO PELA AJUDA",

$$\eta_{\text{REF}} \equiv \frac{Q_2}{W} = \left(\frac{Q_1}{Q_2} - 1 \right)^{-1}$$

FINALMENTE, CONVÉM MENCIONAR O QUE É UMA BOMBA DE CALOR ("HEAT PUMP"). TRATA-SE DE UMA MÁQUINA TÉRMICA QUE CONDUZ OS FLUXOS ENERGÉTICOS COMO UM REFRIGERADOR, MAS CUJO OBJETIVO É AQUECER A FONTE QUENTE, E NÃO RESFRIAR A FONTE FRIA. CONSEQUENTEMENTE, HÁ DIFERENÇAS NOS PROJETOS PRÁTICOS E O RENDIMENTO É

$$\eta_{\text{BOMBA}} \equiv \frac{Q_1}{W},$$

SEMPRE MAIOR DO QUE 100%!

1.6.3 OS ENUNCIADOS CLÁSSICOS DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

"A EXPERIÊNCIA" REVELA QUE OS FENÔMENOS TÉRMICOS TRANSCENDEM A CONSERVAÇÃO DA ENERGIA: HÁ LIMITES PARA O TRABALHO REALIZÁVEL POR UM SISTEMA.

→ **ENUNCIADO DE KELVIN** (LORDE KELVIN, WILLIAM THOMSON) "É IMPOSSÍVEL A REALIZAÇÃO DE UM PROCESSO CUJO ÚNICO EFEITO SEJA A CONVERSÃO INTEGRAL EM TRABALHO DO CALOR EXTRAÍDO DE UM RESERVATÓRIO TÉRMICO."

REPARE NOS TERMOS DESTACADOS.

EM UM MOTOR, O CALOR TOTAL $Q_1 - Q_2$ CEDIDO AO SISTEMA TORNA-SE TRABALHO INTEGRALMENTE, $W = Q_1 - Q_2$. MAS SÃO DUAS FONTES, NÃO UMA (NÃO PRECISA

SER UM RESERVATÓRIO, DE CAPACIDADE TÉRMICA INFINITA...). "ÚNICO EFEITO" SIGNIFICA QUE O SISTEMA / MOTOR RETORNA AO SEU ESTADO INICIAL, FECHANDO UM CICLO.

EM OUTRAS PALAVRAS, $Q_2 > 0$, É IMPOSSÍVEL $Q_2 = 0$ E, POR KELVIN,

(K) "NÃO EXISTE MOTOR PERFEITO".

POR OUTRO LADO, NÃO HÁ ILUSTRAÇÃO MAIS CLARA DA "ESPONTANEIDADE" DE UM PROCESSO DO QUE O FLUXO DE CALOR DIRIGIR-SE DE UM CORPO MAIS QUENTE PARA UM OUTRO MAIS FRIO QUANDO POSTOS EM CONTATO. MAS ESSES DOIS CORPOS DEVEM SER VISTOS COMO SISTEMAS AUXILIARES, E

NÃO O PRIMÁRIO, QUE MEDIA AS TROCAS TÉRMICAS.

→ **ENUNCIADO DE CLAUSIUS** (RUDOLF CLAUSIUS) "É IMPOSSÍVEL A REALIZAÇÃO DE UM PROCESSO CUJO ÚNICO EFEITO SEJA TRANSFERIR CALOR DE UM CORPO MAIS FRIO PARA UM OUTRO CORPO MAIS QUENTE."

EM OUTRAS PALAVRAS, A MÁQUINA TÉRMICA ENVOLVIDA É UM REFRIGERADOR E É IMPOSSÍVEL QUE $Q_1 = Q_2$ (OU, EQUIVALENTEMENTE, QUE $W = 0$ - É PRECISO $W > 0$).

(C) "NÃO EXISTE REFRIGERADOR PERFEITO."

OS ENUNCIADOS DE KELVIN E CLAUSIUS SÃO LOGICAMENTE EQUIVALEN

CONSIDERE AS NEGAÇÕES LÓGICAS

$\sim(K)$: "EXISTE MOTOR PERFEITO" E

$\sim(C)$: "EXISTE REFRIGERADOR PERFEITO". SABEMOS QUE

$$(C) \Rightarrow (K) \iff \sim(K) \Rightarrow \sim(C)$$

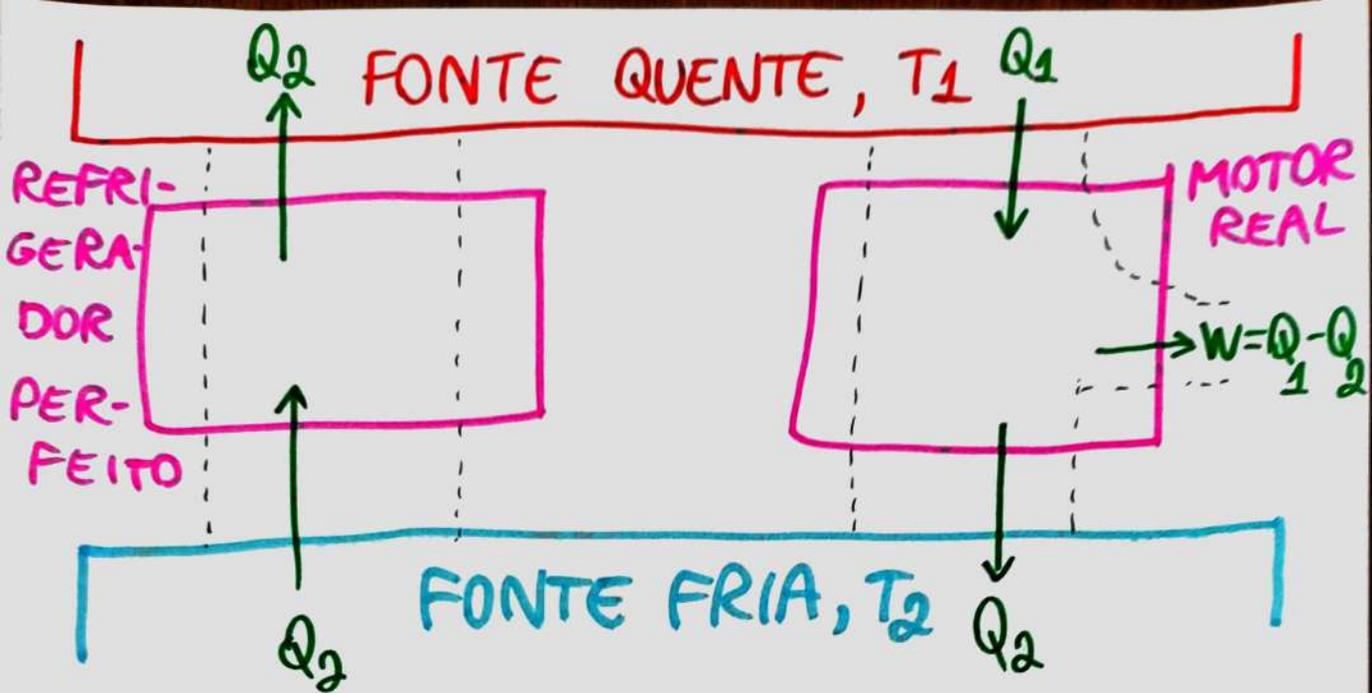
E QUE

$$(K) \Rightarrow (C) \iff \sim(C) \Rightarrow \sim(K).$$

ASSIM,

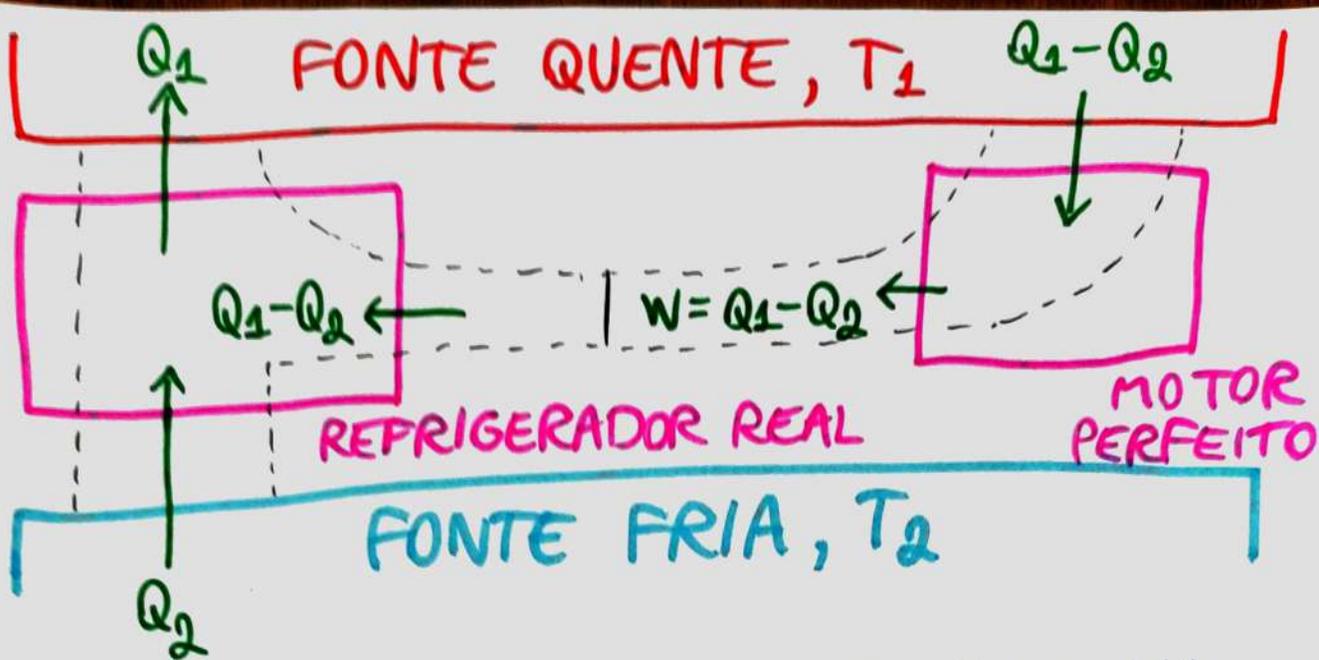
$$\begin{cases} \sim(K) \Rightarrow \sim(C) \\ \sim(C) \Rightarrow \sim(K) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (C) \Rightarrow (K) \\ (K) \Rightarrow (C) \end{cases} \Rightarrow \boxed{(C) \iff (K)}.$$

$\sim(C) \Rightarrow \sim(K)$ UM REFRIGERADOR PERFEITO ACOPLADO A UM MOTOR "REAL" CONSTITUI UMA MÁQUINA TÉRMICA COMPOSTA QUE É UM MOTOR PERFEITO.



NOTE COMO, NO BALANÇO GERAL, NENHUM CALOR É DESPEJADO NA FONTE FRIA E O CALOR $Q_1 - Q_2$ ORIUNDO DA FONTE QUENTE TORNA-SE, TODO, TRABALHO.

$\sim(K) \Rightarrow \sim(C)$ UM MOTOR PERFEITO ACOPLADO A UM REFRIGERADOR REAL CONSTITUIRIA UMA MÁQUINA TÉRMICA COMPOSTA QUE SERIA UM REFRIGERADOR PERFEITO.



NOTE COMO O CALOR DESPEJADO NA FONTE QUENTE, $Q_1 - (Q_1 - Q_2) = Q_2$, COINCIDE COM O CALOR RETIRADO DA FONTE FRIA, SEM TRABALHO EXTERNO (À MÁQUINA COMPOSTA).

1.6.4 CICLO DE CARNOT

HÁ UM "TIPO CONCEITUAL" DE MÁQUINA TÉRMICA DE MONUMENTAL IMPORTÂNCIA PARA A CONSTRUÇÃO DA TERMODINÂMICA.

MÁQUINAS DE CARNOT SÃO SISTEMAS CUJO ESTUDO (a) JUSTIFICA PLENAMENTE A NOÇÃO DE TEMPERATURA ABSOLUTA, (b) ESTABELECE LIMITES DE EFICIÊNCIA PARA MÁQUINAS TÉRMICAS, E, ACIMA DE TUDO, (c) LEVA AO CONCEITO DE ENTROPIA. EM CERTO SENTIDO, A SER EXPLICITADO EM BREVE, ELAS SÃO CONSIDERADAS AS MELHORES MÁQUINAS REVERSÍVEIS.

HÁ SUTILEZAS INESPERADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE UMA MÁQUINA DE CARNOT, QUE NÃO SÃO EXPLICITADAS PELOS AUTORES DOS TEXTOS QUE CONHEÇO. INICIALMENTE, APRESENTAREI OS RESULTADOS CLÁSSICOS SEM

TRAZER À TONA TAIS SUTILEZAS, MAS O FAREI APÓS DISCUTIR O TEOREMA DE CARNOT, LOGO ANTES DO TEOREMA DE CLAUSIUS. CONTUDO, DESDE JÁ, É PRECISO DESTACAR QUE NÃO EXISTE UMA CERTA MÁQUINA QUE SEJA "DE CARNOT" OU "REVERSÍVEL"! NAS PÁGINAS 129-131, FICOU CLARO QUE A NATUREZA DOS PROCESSOS PELOS QUAIS PASSA UM SISTEMA (REVERSÍVEIS OU NÃO) DEPENDE CRUCIALMENTE DA SUA INTERAÇÃO COM OS INDISPENSÁVEIS SISTEMAS AUXILIARES.

O QUE SE CHAMA MÁQUINA DE CARNOT É UM ARRANJO COMPOSTO FORMADO POR UM SISTEMA PRIMÁRIO "DE BAIXO TEMPO DE RELAXAÇÃO" QUE INTE

TRABALHA REVERSIVELMENTE (QUASE-ESTATICAMENTE E EM QUASE-EQUILÍBRIO) COM "DIVERSOS" SISTEMAS AUXILIARES REVERSÍVEIS, ENTRE OS QUAIS DOIS RESERVATÓRIOS TÉRMICOS (QUENTE, T_1 ; FRIO, T_2), DE MODO QUE O SISTEMA PRIMÁRIO DESCREVE UM CICLO COMPOSTO POR DUAS ISOTERMAS E DUAS ADIABATAS. ESSE É O CICLO DE CARNOT.

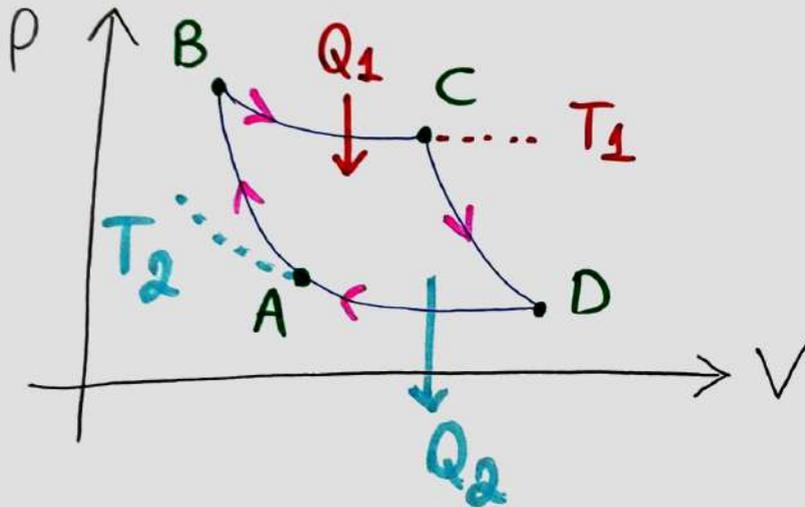
QUALQUER SISTEMA TERMODINÂMICO, COM QUALQUER "SUBSTÂNCIA DE TRABALHO" (NÃO APENAS GASES OU FLUIDOS, EM GERAL), PODE EXECUTAR UM CICLO DE CARNOT. O TIPO DE TRABALHO PODE MUDAR, MAS SEMPRE HÁ CALOR E TEMPERATURA ("ESCON-

DIDA NO CALOR, JUNTO COM A ENTROPIA, QUE AINDA NÃO DEFINIMOS - AGUARDE MAIS UM POUCO!). ASSIM, SEMPRE EXISTEM ISOTERMAS E ADIABATAS.

A IDEIA BÁSICA É QUE, PARA PREVENIR EVENTOS IRREVERSÍVEIS, TODA E QUALQUER TROCA DE CALOR OCORRA ISOTERMICAMENTE, COM EQUILÍBRIO ENTRE AS TEMPERATURAS DO SISTEMA E A DA FONTE TÉRMICA NAQUELE MOMENTO EM CONTATO COM O SISTEMA. DURANTE EXPANSÕES E COMPRESSÕES ADIABÁTICAS, A TEMPERATURA DO SISTEMA VARIA, DIFERINDO DAS TEMPERATURAS DAS FONTES, MAS NÃO HÁ FALTA DE EQUILÍBRIO NAS TROCAS TÉRMICAS: ELAS NÃO EXISTEM!

* GÁS IDEAL

VAMOS CALCULAR O RENDIMENTO DE UM GÁS IDEAL OPERANDO EM UM CICLO DE CARNOT, COMO UM MOTOR.



$$Q_{A \rightarrow B} = 0 = Q_{C \rightarrow D}$$

$$\begin{cases} Q_1 = Q_{B \rightarrow C} \\ 0 = U_C - U_B = Q_{B \rightarrow C} + W_{B \rightarrow C} \end{cases} \Rightarrow Q_1 = -(-nRT_1 \log \frac{V_C}{V_B})$$

TRABALHO ISOTÉRMICO

p. 122

$$\therefore Q_1 = nRT_1 \log \frac{V_C}{V_B}$$

$$\begin{cases} Q_2 = -Q_{D \rightarrow A} \\ Q_{D \rightarrow A} = -W_{D \rightarrow A} \end{cases} \Rightarrow Q_2 = W_{D \rightarrow A} = -nRT_2 \log \frac{V_A}{V_D}$$

NAS ADIABATAS, VER p. 123

$$\begin{cases} T_1 \cdot V_C^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_D^{\gamma-1} \\ T_1 \cdot V_B^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_A^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \boxed{\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_A}{V_D}}$$

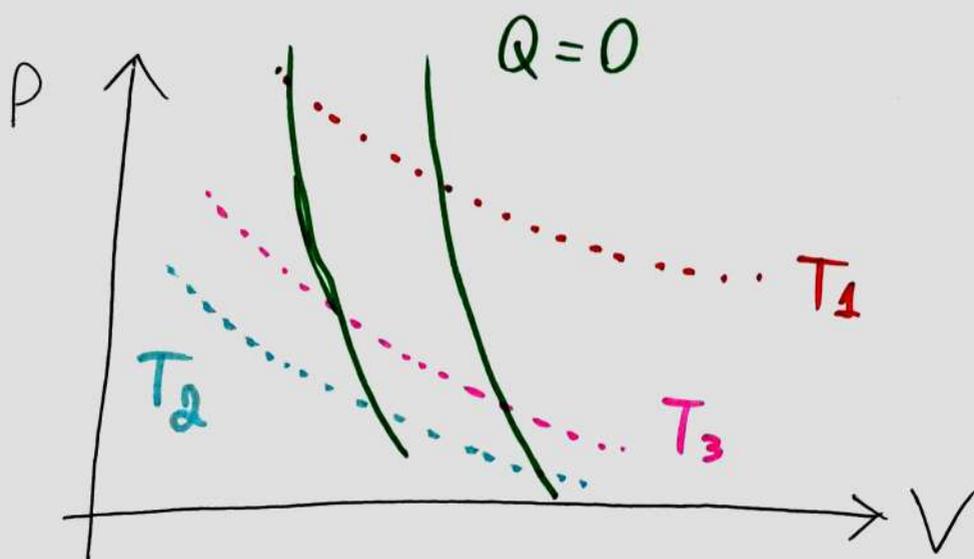
ASSIM, O RENDIMENTO DE UMA MÁQUINA DE CARNOT "DE GÁS IDEAL" É

$$\eta_{\text{GÁS IDEAL CARNOT}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

SERIA PARTICULAR ESTE RESULTADO, EM ALGUM SENTIDO? ALÉM DA SUBSTÂNCIA DE TRABALHO TER SIDO UM GÁS IDEAL, A PRÓPRIA TEMPERATURA ABSOLUTA FOI CONSTRUÍDA COMO UMA ESCALA PARA SISTEMAS GASOSOS... VEREMOS AGORA QUE O RESULTADO ACIMA É ABSOLUTAMENTE GERAL.

* ESCALA ABSOLUTA DE TEMPERATURA

EM ALGUM DIAGRAMA TERMODINÂMICO, COM QUALQUER PAR DE FORÇA GENERALIZADA COM SEU ASSOCIADO DESLOCAMENTO GENERALIZADO, CONSIDERE DUAS ADIABATAS E TRÊS ISOTERMAS. COMO ILUSTRAÇÃO, VEJA UM DIAGRAMA PV PARA UM FLUIDO COMO UM GÁS IDEAL:



O SISTEMA PODE REALIZAR QUALQUER UM DOS TRÊS POSSÍVEIS CICLOS DE CARNOT DISCERNÍVEIS NESTA FIGURA. NA ESCALA DE TEMPERATURA ABSOLUTA DOS GASES IDEAIS, VIMOS QUE VALERIAM

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad , \quad \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{T_3}{T_1} \quad \text{E} \quad \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{T_2}{T_3} .$$

PORÉM, ESSAS FORMAS ESPECÍFICAS PODERIAM, EM PRINCÍPIO, SER CONSEQUÊNCIA DA ESCALA DE TEMPERATURA TER SIDO CONCEBIDA A PARTIR DO ESTUDO DE GASES. ATÉ O CONCEITO DO ZERO ABSOLUTO PODERIA PERMANECER SOB ESCRUTÍNIO. VEREMOS QUE NÃO: CICLOS DE CARNOT LEVAM A UMA ESCALA DE TEMPE -

RATURA ABSOLUTA E UNIVERSAL. NÃO DUVIDAMOS DO CONCEITO DE TEMPERATURA, NEM DA SUA INTERPRETAÇÃO USUAL: COGITAMOS APENAS A EXISTÊNCIA DE OUTRA ESCALA "MAIS FUNDAMENTAL". SEJA γ UMA TEMPERATURA NESSA ESCALA HIPOTÉTICA.

COMO, NO CICLO DE CARNOT, A ÚNICA CARACTERÍSTICA DE UM RESERVATÓRIO RELEVANTE PARA O ESTUDO DA SUA EFICIÊNCIA É SUA TEMPERATURA, SABEMOS QUE, EM GERAL,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\gamma_1, \gamma_2)$$

CONTRASTE: GÁS IDEAL

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_2, T_1) = \frac{T_2}{T_1}$$

PARA ALGUMA FUNÇÃO f CARACTERÍSTICA DO CICLO.

NOS 3 CICLOS DE CARNOT DA ÚLTIMA FIGURA,

$$f(\tau_1, \tau_2) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2/Q_3}{Q_1/Q_3} = \frac{f(\tau_3, \tau_2)}{f(\tau_3, \tau_1)}$$

O LADO ESQUERDO NÃO DEPENDE DE τ_3 , E O MESMO DEVE OCORRER COM O LADO DIREITO DA EQUAÇÃO. ESSENCIALMENTE, ISSO SÓ É POSSÍVEL SOB A FORMA MULTIPLICATIVA

$$f(\tau_1, \tau_2) = \frac{F(\tau_1)}{F(\tau_2)}$$

PARA ALGUMA F UNIVERSAL PARA QUALQUER BANHO TÉRMICO, COMPLETAMENTE INDEPENDENTE DA NATUREZA DO BANHO OU DE QUALQUER SISTEMA ACOPLADO AO BANHO. O QUE

SERIA ISSO, SE NÃO UMA CARACTERÍSTICA DO BANHO "DIGNA" DE SER UMA TEMPERATURA?! ASSIM,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{F(T_2)}{F(T_1)}$$

O RENDIMENTO DE UM MOTOR,

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

É TÃO MAIS ALTO QUANTO MENOR Q_2 . MAS $Q_2 > 0$, POIS $Q_2 = 0$ LEVARIA A UM MOTOR PERFEITO. SE $F(T)$, QUE DEVE SER CRESCENTE, FOR IDENTIFICADA COMO

$$F(T) \equiv T$$

O ZERO ABSOLUTO PODE SER DEFINIDO COMO A TEMPERATURA DE UMA

FONTE FRIA QUE PERMITIRIA 100% DE RENDIMENTO (MOTOR PERFEITO) MAS QUE SERIA INALCANÇÁVEL, EM RESPEITO À 2ª LEI DA TERMODINÂMICA.

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$Q_2 = 0 \Leftrightarrow T_2 = 0$$

ORA, PARA UM GÁS IDEAL, JÁ SABEMOS QUE

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

SE A "ESCALA T" TIVER O MESMO PONTO DE REFERÊNCIA QUE A ESCALA DE GÁS IDEAL (PONTO TRIPLO DA ÁGUA, POR EXEMPLO), ELAS COINCIDEM! CONCEITUALMENTE, ESTAMOS BEM MAIS SEGUROS, MAS, NA PRÁTICA, NADA MUDOU: JÁ TÍNHAMOS UMA "BOA" TEMPERATURA ABSOLUTA E A MANTEREMOS! 155

* TEOREMA DE CARNOT: RENDIMENTO ÓTIMO

(a) NENHUMA MÁQUINA TÉRMICA OPERANDO ENTRE DUAS DADAS FONTES TÉRMICAS (QUENTE E FRIA, T_1 E T_2 , RESPECTIVAMENTE; $T_1 > T_2$) PODE APRESENTAR RENDIMENTO SUPERIOR AO DE UMA MÁQUINA DE CARNOT.

(b) TODAS AS MÁQUINAS DE CARNOT TÊM O MESMO RENDIMENTO.

□ DEMONSTRAÇÃO:

(a) CICLOS DE CARNOT SÃO REVERSÍVEIS, POR DEFINIÇÃO. ISSO SIGNIFICA QUE, SE UM MOTOR DE CARNOT EXTRAÍ CALOR Q_1 DA FONTE QUENTE E DESCARTE Q_2 NA FONTE FRIA, ELE PODE

OPERAR COMO UM REFRIGERADOR MANIPULANDO AS MESMAS QUANTIDADES, Q_1 E Q_2 , EM SENTIDO INVERSO. O RENDIMENTO DO MOTOR É

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1}$$

AGORA, IMAGINE QUALQUER OUTRA MÁQUINA TÉRMICA QUE PUDESSE TER UM RENDIMENTO η_I MAIOR DO QUE A MÁQUINA DE CARNOT ACIMA, $\eta_I > \eta_R$. ESSA SERÁ A HIPÓTESE DE ABSURDO: SUA VALIDADE LEVARÁ À EXISTÊNCIA DE UM ^{REFRIGERADOR} ~~MOTOR~~ PERFEITO, DE MODO QUE DEVERÁ SER REJEITADA, $\eta_I \leq \eta_R$. O ÍNDICE "I" SUGERE "IRREVERSÍVEL", MAS ISSO NÃO É ESTRITAMENTE NECESSÁRIO.

O RENDIMENTO DESSA HIPOTÉTICA MÁQUINA "MELHOR QUE CARNOT" É **157**

$$\eta_{\pm} = \frac{W'}{Q_1'} \rightsquigarrow \frac{W}{Q_1'}$$

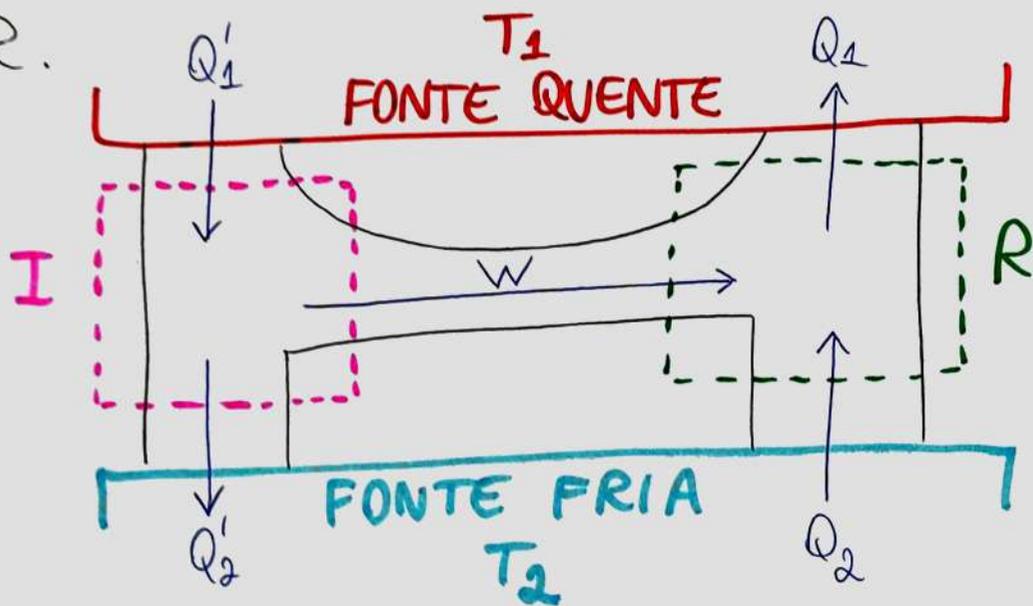
O QUE ISSO QUER DIZER? PARA FACILITAR A ANÁLISE, É CONVENIENTE IMAGINAR QUE AMBAS AS MÁQUINAS EXECUTAM O MESMO TRABALHO, O QUE SEMPRE É POSSÍVEL SE CADA UMA DELAS OPERAR EM MÚLTIPLOS CICLOS "BUSCANDO O MÍNIMO MÚLTIPLO COMUM". POR EXEMPLO, 3 CICLOS DE UMA MÁQUINA COM TRABALHO "4" POR CICLO EQUIVALEM AO MESMO TRABALHO ("12") DE DOIS CICLOS DE UMA MÁQUINA COM TRABALHO "6" POR CICLO. VAMOS À ANÁLISE!

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_R = \frac{W}{Q_1} \\ \eta_{\pm} = \frac{W}{Q_1'} \\ \eta_{\pm} > \eta_R \end{array} \right. \Rightarrow Q_1' < Q_1 \quad (1)$$

PELO BALANÇO ENERGÉTICO DE MOTORES,

$$Q_1 - Q_2 = W = Q'_1 - Q'_2 \Rightarrow Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1 > 0 \quad (1)$$

VAMOS ANALISAR AGORA A MÁQUINA COMPOSTA PELO MOTOR I ACOPLADO COM O MOTOR DE CARNOT REVERTIDO PARA FUNCIONAR COMO UM REFRIGERADOR.



ORA, O SISTEMA COMPOSTO, SEM AJUDA DE TRABALHO EXTERNO, ENVIA INTEGRALMENTE PARA A FONTE QUENTE O CALOR QUE RETIRA DA FONTE FRIA.

ESSE ABSURDO REFRIGERADOR PERFEITO EXISTIRIA SE $\eta_I > \eta_R$. ENTÃO

$$\eta_I \leq \eta_R.$$

(b) UMA SEGUNDA MÁQUINA DE CARNOT, R' , PODERIA TER FEITO O PAPEL DE R . ASSIM,

$$\begin{cases} \eta_{R'} \leq \eta_R \\ \eta_R \leq \eta_{R'} \end{cases} \Rightarrow \eta_R = \eta_{R'}. \quad \square$$

PARECE QUE APENAS A REVERSIBILIDADE FOI UTILIZADA NA DEMONSTRAÇÃO DO TEOREMA DE CARNOT. ISSO NÃO É VERDADE: O RACIOCÍNIO TAMBÉM FOI BASEADO NO FATO QUE OS CALORES Q_1 E Q_2 FORAM TROCADOS ENTRE O SISTEMA E DOIS BANHOS TÉRMICOS.

NA VERDADE, COMO O QUASE -
-EQUILÍBRIO DE TODAS AS FORÇAS
GENERALIZADAS É INDISPENSÁVEL
EM TODO E QUALQUER TRECHO DE UM
PROCESSO REVERSÍVEL, ATÉ MESMO
O CICLO DE CARNOT EXIGE A ABS-
TRAÇÃO CONCEITUAL DE UMA INFI-
NIDADE (UM "CONTINUUM", MAIS PRE-
CISAMENTE) DE SISTEMAS AUXILIA-
RES REVERSÍVEIS (COM PRESSÕES
VARIANDO CONTINUAMENTE, POR EXEM-
PLO, NO CASO DE UM FLUIDO). A PE-
CULIARIDADE DO CICLO DE CARNOT
É QUE TODOS ESSES INFINITOS BA-
NHOS AUXILIARES, AINDA QUE EXIBAM
INFINITOS VALORES DE ALGUMA

FORÇA GENERALIZADA, APRESENTAM APENAS DUAS TEMPERATURAS. QUALQUER OUTRO CICLO REVERSÍVEL EXIGE A ABSTRAÇÃO DE TROCAS TÉRMICAS EM UMA INFINIDADE DE TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS ENTRE A MÁXIMA T_1 E A MÍNIMA T_2 , RAZÃO PELA QUAL A EFICIÊNCIA DE QUALQUER CICLO TERMODINÂMICO OPERANDO ENTRE T_1 E T_2 É MENOR DO QUE A DO CICLO DE CARNOT, MESMO SENDO REVERSÍVEL. ESSA ASSOMBROSA ABSTRAÇÃO (INFINITOS SISTEMAS AUXILIARES REVERSÍVEIS EM QUALQUER PROCESSO REVERSÍVEL) É UBÍQUA (EMBORA NÃO DISCUTIDA, EM GERAL) E É VISITA NO TEOREMA DE CLAUSIUS.

1.6.5 TEOREMA DE CLAUDIUS

SERÁ DEMONSTRADO QUE A VALIDADE DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA EXIGE QUE, PARA QUALQUER CICLO γ DE UM SISTEMA TERMODINÂMICO,

DESIGUALDADE DE CLAUDIUS

$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

"TEOREMA" DE CLAUDIUS

ONDE T É A TEMPERATURA "INSTANTÂNEA" DO SISTEMA, EM CADA PONTO DO SEU CAMINHO, E dQ É O CALOR FORNECIDO AO SISTEMA EM CADA "TRECHO INFINITESIMAL" dy .

ANTES DA LONGA DISCUSSÃO PARA DEMONSTRAR SUA VALIDADE,

É ESSENCIAL INTERPRETAR CORRETA-
MENTE O TEOREMA DE CLAUSIUS. O
PROCESSO CÍCLICO É EXECUTADO DE
FORMA QUASE-ESTÁTICA E TODOS OS
SEUS PONTOS EM UM DIAGRAMA SÃO
PONTOS DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.
PORÉM, TAL CICLO NÃO É NECES-
SARIAMENTE REVERSÍVEL. NÃO NE-
CESSARIAMENTE TODA E QUALQUER
INJEÇÃO INFINITESIMAL DE CALOR
NO SISTEMA δQ É REALIZADA SOB
A CONDIÇÃO DE QUASE-EQUILÍBRIO
TÉRMICO (MESMA TEMPERATURA) EN-
TRE O SISTEMA PRIMÁRIO E O SISTE-
MA AUXILIAR QUE LHE CEDE O CA-
LOR. SE HOVER TAL EQUILÍBRIO, É
CONVENIENTE ESCREVER δQ_{REV} .

É NOTÁVEL QUE A ORIENTAÇÃO DO CICLO NÃO AFETA O SENTIDO DA DESIGUALDADE. EM PARTICULAR, SE O CICLO γ FOR REVERSÍVEL, A DESIGUALDADE DE CLAUSIUS TAMBÉM VALE PARA O CICLO ORIENTADO $-\gamma$, DE ORIENTAÇÃO OPOSTA À DE γ , E ONDE dQ TEM SINAL OPOSTO NO MESMO TRECHO (AINDA QUE PERCORRIDO EM SENTIDO OPOSTO) DO CICLO ORIGINAL. EM NOTAÇÃO AUTO-EXPLICATIVA, ALÉM DE

$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (1)$$

VALE

$$\oint_{-\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (2)$$

NA ÚLTIMA EXPRESSÃO $dQ^{-\gamma}$ INDICA O CALOR FORNECIDO AO SISTEMA EM UM TRECHO INFINITESIMAL DO SEU CAMINHO TERMODINÂMICO PERCORRIDO NO SENTIDO OPOSTO AO DE γ .

MAS $dQ^{-\gamma} = -dQ^{\gamma}$ EM CADA TRECHO DE UM PROCESSO REVERSÍVEL. EM

(2),

$$\oint_{-\gamma} \frac{-dQ^{\gamma}}{T} \leq 0 \Rightarrow \oint_{-\gamma} \frac{dQ^{\gamma}}{T} \geq 0 \quad (3)$$

DE FORMA TALVEZ SURPREENDENTE, NESTE CASO*, $\oint_{-\gamma} = \oint_{\gamma}$ E, DE (1)

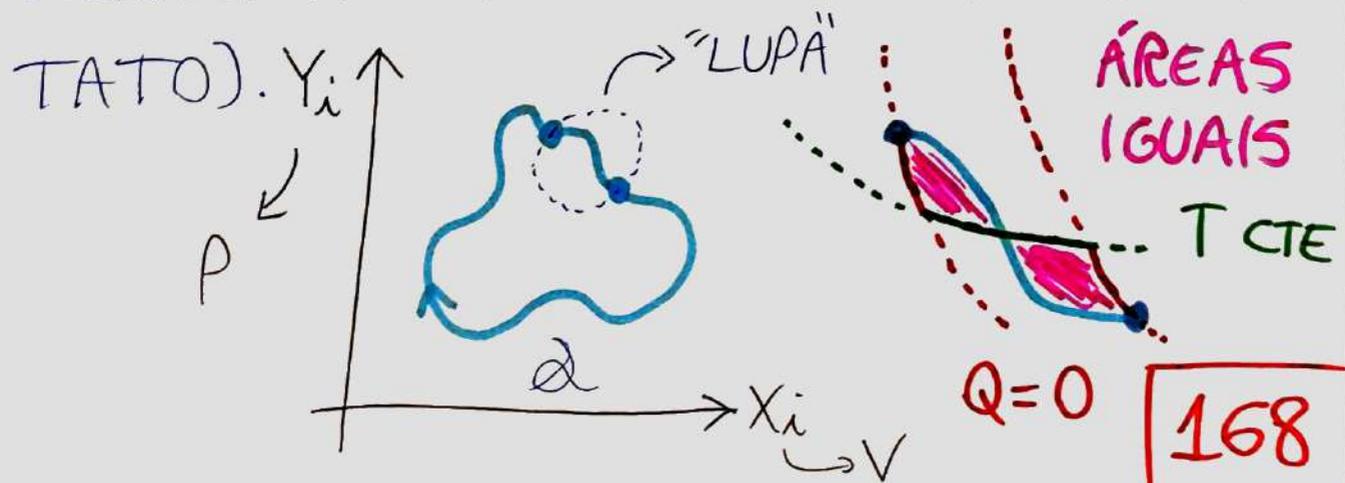
E (3),

$$\begin{cases} \oint \frac{dQ_{REV}}{T} \leq 0 \\ \oint \frac{dQ_{REV}}{T} \geq 0 \end{cases} \Rightarrow \oint \frac{dQ_{REV}}{T} = 0$$

* NEM TODA INTEGRAL DE LINHA MUDA DE SINAL QUANDO SUA ORIENTAÇÃO É INVERTIDA. ENQUANTO O TRABALHO DE (UM CAMPO VETORIAL DE) FORÇA FIXO SE INVERTE COM A ORIENTAÇÃO DO CAMINHO, NADA SERIA ALTERADO SE O PRÓPRIO CAMPO DE FORÇAS TAMBÉM FOSSE INVERTIDO, EM ANALOGIA COM O QUE OCORRE NOS MODELOS MECÂNICOS DE DISSIPACÃO: EM UM OSCILADOR AMORTECIDO, A FORÇA DISSIPATIVA SEMPRE SE OPÕE AO MOVIMENTO, $m\ddot{x} = -k \cdot x - 2\gamma \cdot \dot{x}$.

PASSEMOS, AGORA, À DEMONSTRAÇÃO DO TEOREMA DE CLAUSIUS.

O SISTEMA PRIMÁRIO α DESCREVE UM CICLO TERMODINÂMICO ARBITRÁRIO. O PROCESSO É CERTAMENTE QUASE-ESTÁTICO, ENVOLVE APENAS PONTOS DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO, MAS NÃO NECESSARIAMENTE REVERSÍVEL (POIS O EQUILÍBRIO DO SISTEMA PODE TER SIDO ATINGIDO ALGUM TEMPO DEPOIS DO SEU CONTATO COM UM SISTEMA AUXILIAR EM CONDIÇÃO DE DESIGUALDADE "FINITA" - NÃO DIFERENCIAL - DA FORÇA GENERALIZADA PERTINENTE ÀQUELE CONTATO).



QUALQUER TRECHO INFINITESIMAL DO CICLO DO SISTEMA PODE SER DEFORMADO EM UM CAMINHO ALTERNATIVO ADIABATA + ISOTERMA + ADIABATA TERMODINAMICAMENTE EQUIVALENTE AO TRECHO ORIGINAL PORQUE A ISOTERMA PODE SER ESCOLHIDA DE MODO QUE O SISTEMA REALIZE O MESMO TRABALHO EM AMBOS OS CAMINHOS (VER "ÁREAS IGUAIS" NO "ZOOM" DA FIGURA ACIMA). COMO ~~DU~~ TAMBÉM É IDÊNTICO NOS DOIS CENÁRIOS (OS PONTOS INICIAL E FINAL DOS TRECHOS COINCIDEM - POR ELES PASSAM AS DUAS ADIABATAS EM QUESTÃO), PELA 1ª LEI, ΔQ É IDÊNTICO NAS DUAS POSSI-

BILIDADES. NO TRECHO ALTERNATIVO, CONTUDO, A TROCA TÉRMICA ESTÁ CONCENTRADA NA PORÇÃO ISOTÉRMICA

QUAL É A RELEVÂNCIA DESSA DE FORMAÇÃO INFINITESIMAL ABSTRATA?!

ELA VIABILIZA NOVAS ABSTRAÇÕES!

SE TODAS AS TROCAS DE CALOR PODEM

SER ISOTÉRMICAS, É POSSÍVEL IMAGI-

NAR QUE ELAS SÃO EFETUADAS POR

UM SISTEMA AUXILIAR \mathcal{Q}' , QUE OPERA

COMO UMA MÁQUINA DE CARNOT ENTRE

UMA FONTE QUENTE (OUTRO SISTEMA

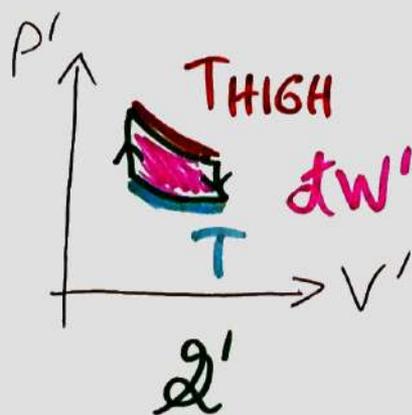
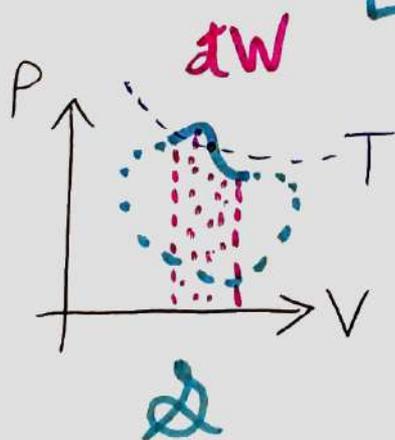
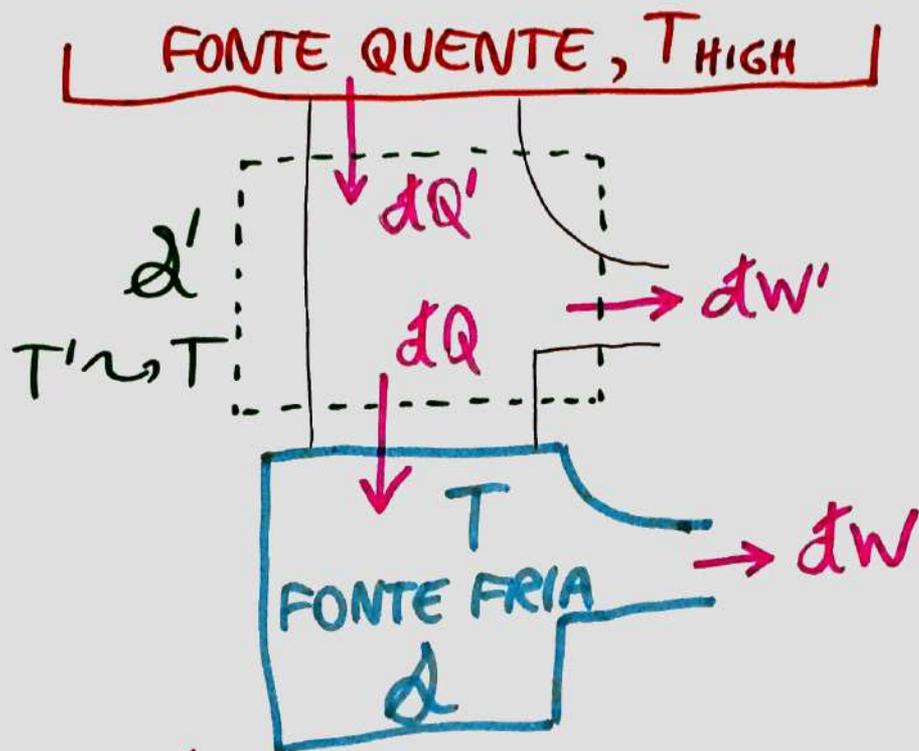
AUXILIAR!) À TEMPERATURA T_{HIGH} (FI-

XA, PODE SER TOMADA COMO MAIOR OU

IGUAL A QUALQUER TEMPERATURA DE

\mathcal{Q}) E O SISTEMA \mathcal{Q} COMO FONTE

FRIA (A CADA MOMENTO COM SUA TEMPERATURA INSTANTÂNEA T).



O SISTEMA COMPOSTO $\mathcal{Q} + \mathcal{Q}'$ PARECE "QUERER OPERAR" COMO UM MOTOR PERFEITO. ISSO É UM ABSURDO. O QUE DEVEMOS EXIGIR?

CADA UM DOS TRECHOS INFINITESIMAIS DO CAMINHO TERMODINÂMICO DO SISTEMA PRIMÁRIO CORRESPONDE A UM CICLO DO SISTEMA AUXILIAR OPERANDO COMO UMA MÁQUINA DE CARNOT ENTRE \mathcal{Q} E A FONTE QUENTE (EMBORA NÃO NECESSARIAMENTE A TEMPERATURA T' DE \mathcal{Q}' COINCIDA COM T , DE \mathcal{Q}). COMO SE TRATA DE UM CICLO DE CARNOT,

$$\frac{dQ'}{T_{\text{HIGH}}} = \frac{dQ}{T}$$

NO "CENÁRIO MAIS REVERSÍVEL POSSÍVEL", SE $T' = T$.

EM CADA TRECHO, O TRABALHO DE \mathcal{Q} É dW E O DE \mathcal{Q}' , dW' . O TRABALHO INTEGRADO DO SISTEMA

COMPOSTO É

$$\begin{aligned}W_{\text{TOT}} &= \oint dW + dW' = W + \oint dW' = \\ &= W + \oint dQ' - dQ = \\ &= W + \oint T_{\text{HIGH}} \frac{dQ}{T} - dQ = \\ &= W + \left[\oint \frac{dQ}{T} \right] \cdot T_{\text{HIGH}} - Q.\end{aligned}$$

MAS \mathcal{A} COMPLETA UM CICLO. SE W É O TRABALHO REALIZADO POR \mathcal{A} ,

$$\begin{cases} \Delta U = 0 \\ \Delta U = Q - W \end{cases} \Rightarrow W_{\text{TOT}} = T_{\text{HIGH}} \cdot \oint \frac{dQ}{T}.$$

\mathcal{A} E \mathcal{A}' COMPLETARAM CICLOS. PARECE QUE UM CALOR Q' FOI EXTRAÍDO DA FONTE QUENTE E COMPLETAMENTE CONVERTIDO EM TRABALHO. ABSURDO! APESAR DA COMPLETA

INVIABILIDADE PRÁTICA DOS ARRAN-
JOS AQUI DESCRITOS, NÃO HÁ QUAL-
QUER INCONSISTÊNCIA LÓGICA OU DE
PRINCÍPIOS FÍSICOS NESTA DISCUSSÃO.
A ÚNICA FORMA DE CONCILIAR O QUE
SE FEZ ATÉ AGORA COM A INEXISTÊN-
CIA DE MOTORES PERFEITOS É IM-
POR QUE w NUNCA SEJA POSITIVO.

$$T_{\text{HIGH}} \cdot \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \therefore \quad \boxed{\oint \frac{dQ}{T} \leq 0},$$

POIS T_{HIGH} É ARBITRÁRIO, MAS POSITI-
VO (TEMPERATURA ABSOLUTA, LEM-
BRA?).

ANALISEMOS, AGORA, AS CONSE-
QUÊNCIAS DE

$$\boxed{\oint \frac{dQ_{\text{REV}}}{T} = 0}.$$

1.6.6 ENTROPIA

É UM FATO MUITO BEM CONHECIDO DO CÁLCULO QUE SOMENTE UMA DIFERENCIAL EXATA É TAL QUE SUA INTEGRAL DE LINHA ANULA-SE EM QUALQUER CICLO. ASSIM,

$$\oint \frac{\delta Q_{REV}}{T} = 0$$

INDICA A EXISTÊNCIA MATEMÁTICA DE UMA VARIÁVEL DE ESTADO FÍSICA, DE FINIDA APENAS EM ESTADOS DE EQUILÍBRIO, DENOMINADA ENTROPIA. SUA DIFERENCIAL É

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{REV}}{T},$$

EMBORA O ÍNDICE "REV" SEJA

FREQUENTEMENTE OMITIDO NA EXPRESSÃO DIFERENCIAL DA 1ª LEI DA TERMODINÂMICA PARA PROCESSOS REVERSÍVEIS,

$$dU = \underset{\substack{\downarrow \\ \text{REV}}}{\delta Q} + \overset{\substack{\nearrow \\ \text{FLUIDO}}}{\delta W} = T \cdot ds - P \cdot dV.$$

A VARIAÇÃO DE ENTROPIA É INDEPENDENTE DO CAMINHO ENTRE DOIS ESTADOS DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO,

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{REV}}}{T}$$

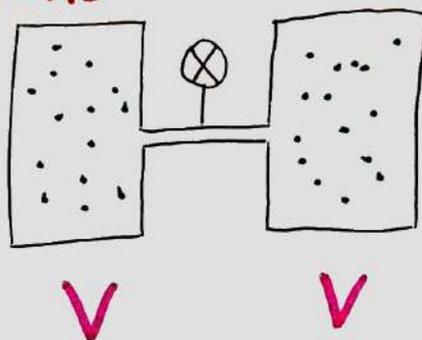
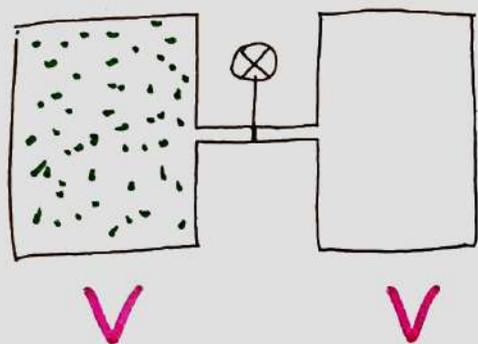
ESTA EXPRESSÃO, NA VERDADE, VALE ATÉ PARA PROCESSOS IRREVERSÍVEIS LIGANDO A A B.

*** EXPANSÃO LIVRE**

ANTES

PAREDES
ADIABÁTICAS

DEPOIS



COMO O PROCESSO É ADIABÁTICO,
 $Q=0$. COMO A PRESSÃO SOBRE O GÁS
 É NULA, $W=0$. PELA 1ª LEI, $\Delta U=0$.
 COMO, PARA UM GÁS IDEAL, $U=U(T)$,
 $\Delta T=0$.

$$dU = dQ_{REV} + dW_{REV} \Rightarrow 0 = dQ_{REV} - PdV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{REV}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{P}{T} dV = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

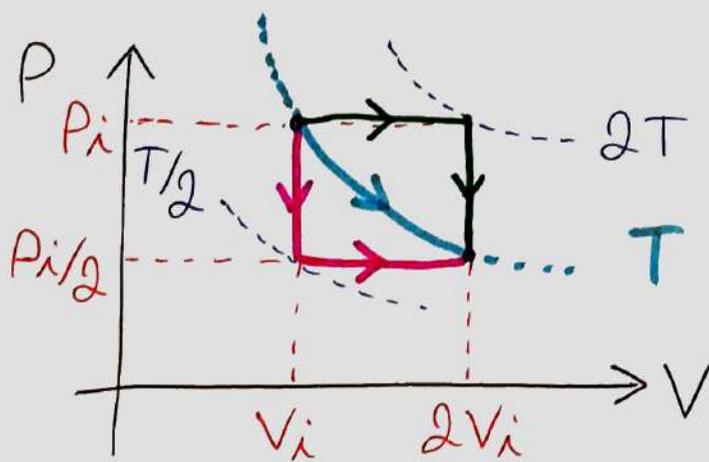
$$\therefore \Delta S = nR \log 2$$

$$V_i = V$$

$$V_f = 2V$$

$$\Delta S = nR \log 2 = Nk_B \log 2 = k_B \log 2^N$$

O PROCESSO ISOTÉRMICO DO CÁLCULO ACIMA NÃO É O ÚNICO PROCESSO REVERSÍVEL UNINDO OS ESTADOS INICIAL E FINAL: HÁ INFINITOS DELES E TODOS DEVEM FORNECER O MESMO RESULTADO PARA ΔS , POIS A ENTROPIA É UMA FUNÇÃO DE ESTADO. VEMOS DUAS OUTRAS POSSIBILIDADES, COM TRECHOS ISOBÁRICOS E ISOCÓRICOS (ISOVOLUMÉTRICOS).



T CTE, PÁGINA ANTERIOR

$$(P_i, V_i) \rightarrow (P_i, 2V_i) \rightarrow \left(\frac{P_i}{2}, 2V_i\right)$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_i^b \frac{dQ_{REV}}{T} = \int_T^{2T} \frac{C_p}{T} dT + \int_{2T}^T \frac{C_v}{T} dT = \\ &= C_p [\log 2T - \log T] + C_v [\log T - \log 2T] = \\ &= C_p \log 2 - C_v \log 2 \\ &= (C_p - C_v) \log 2 \quad \therefore \boxed{\Delta S = nR \cdot \log 2}\end{aligned}$$

$$(P_i, V_i) \rightarrow \left(\frac{P_i}{2}, V_i\right) \rightarrow \left(\frac{P_i}{2}, 2V_i\right)$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_i^b \frac{dQ_{REV}}{T} = \int_T^{T/2} \frac{C_v}{T} dT + \int_{T/2}^T \frac{C_p}{T} dT = \\ &= C_v \log \frac{1}{2} + C_p \log 2 \\ &= -C_v \log 2 + C_p \log 2 \quad \therefore \boxed{\Delta S = nR \log 2}\end{aligned}$$

* ENTROPIA DO GÁS IDEAL

A 1ª LEI DA TERMODINÂMICA, EM SUA FORMA DIFERENCIAL PARA PROCESSOS REVERSÍVEIS,

$$dU = T \cdot ds - P \cdot dV, \quad (1)$$

BEM COMO A LEI DOS GASES IDEAIS

$$P \cdot V = nRT \quad (2)$$

E SUA FORMA DIFERENCIAL,

$$P \cdot dV + V \cdot dP = nR \cdot dT, \quad (3)$$

PERMITEM QUE A ENTROPIA DE UM GÁS IDEAL SEJA EXPRESSA EM FUNÇÃO DE QUAISQUER DUAS DAS VARIÁVEIS P, V E T .

$$S = S(V, T)$$

$$* C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$* = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \Rightarrow$$

(2)

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v(T)}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_v \log \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \log \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

C_v CTE

OU "INTERPRETADOS" COMO ADI-
MENSIONAIS

$$S(V, T) = C_v \log T + nR \log V + \text{CTE}$$

$T \rightarrow 0^+$ E/OU $V \rightarrow 0^+$ NÃO INCOMODAM
PORQUE ESTARIAM EM UM REGIME EM
QUE O GÁS MAIS SE AFASTARIA DA IDE-
ALIDADE.

$$S = S(P, T)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} P dV = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nRdT - VdP}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dS = \frac{C_v + nR}{T} dT - \frac{nR}{P} dP$$
$$= \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{P} dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT - nR \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P}$$

C_p CTE

$$\therefore \Delta S = C_p \log \frac{T_f}{T_i} - nR \log \frac{P_f}{P_i}$$

OU

$$S(P, T) = C_p \log T - nR \log P + \text{CTE}$$

$$S = S(P, V)$$

USANDO (3) NA EQUAÇÃO

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{P} dP$$

DO CASO (P, T),

$$dS = \frac{C_p}{T} \left[\frac{PdV + VdP}{nR} \right] - \frac{nR}{P} dP$$

$$= C_p \left[\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right] - \frac{nR}{P} dP$$

$$= C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}$$

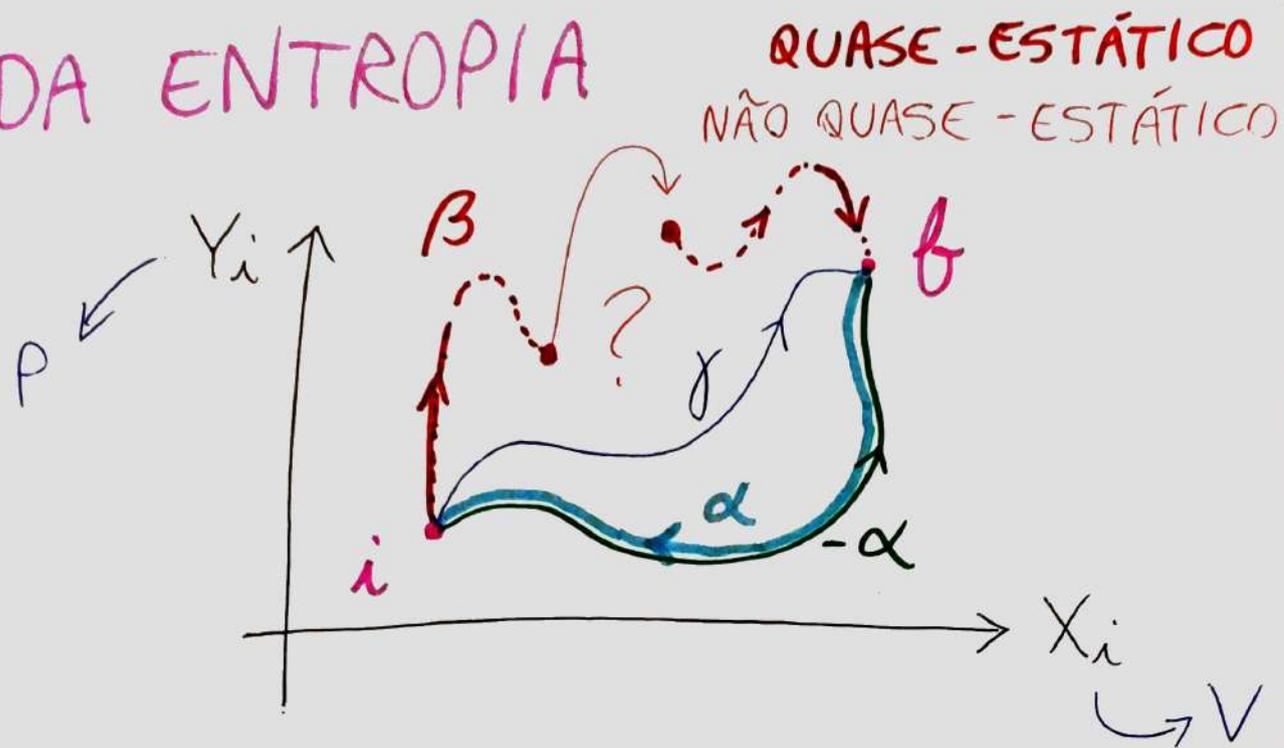
$$= C_v \left[\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_v \left(\gamma \log \frac{V_f}{V_i} + \log \frac{P_f}{P_i} \right)$$

OU

$$\Delta S = C_v (\gamma \log V + \log P) + CTE = C_v \log PV^\gamma + CTE$$

* PRINCÍPIO DO AUMENTO DA ENTROPIA



NA FIGURA ACIMA, ESTÃO REPRESENTADOS DIVERSOS PROCESSOS CONECTANDO OS ESTADOS DE EQUILÍBRIO i E f . OS PROCESSOS α E γ SÃO REVERSÍVEIS, $-\alpha$ TAMBÉM, É O REVERSO DE α . MAS i E f TAMBÉM PODEM SER CONECTADOS POR UM PROCESSO IRREVERSÍVEL COMO β , 184

QUE PODERIA ATÉ EXIBIR TRECHOS REVERSÍVEIS, EMBORA CERTAMENTE CONTENHA SALTOS NO ESPAÇO TERMODINÂMICO OU, PELO MENOS, TRECHOS DE TROCAS TÉRMICAS IRREVERSÍVEIS (SEM QUASE-EQUILÍBRIO), AINDA QUE QUASI-ESTÁTICAS.

EM (β) , NA FIGURA ANTERIOR:

(i) LINHAS TRACEJADAS: TROCAS TÉRMICAS IRREVERSÍVEIS, AINDA QUE INFINITESIMAIS, dQ ; MUITO RÁPIDAS E/OU COM DIFERENÇA FINITA DE TEMPERATURAS

(ii) TRECHOS CONTÍNUOS: REVERSÍVEIS

(iii) SALTO ? : PODE ENVOLVER CALOR (CHOQUE TÉRMICO) OU NÃO (COMO NA "ABERTURA DA TORNEIRA" NA EXPAN-

SÃO LIVRE.

VAMOS APLICAR A DESIGUALDADE DE CLAUSIUS AO CICLO $\beta + \alpha$:

$$\begin{aligned} 0 &\geq \oint_{\beta + \alpha} \frac{dQ}{T} = \int_{\beta} \frac{dQ}{T} + \int_{\alpha} \frac{dQ_{REV}}{T} = \\ &= \int_{\beta} \frac{dQ}{T} - \int_{-\alpha} \frac{dQ_{REV}}{T} = \\ &= \int_{\beta} \frac{dQ}{T} - \int_i^{\beta} dS = \\ &= \int_{\beta} \frac{dQ}{T} - \underbrace{(S_{\beta} - S_i)}_{= \Delta S} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S \geq \int_{\beta} \frac{dQ}{T} = \int_i^{\beta} \left(\frac{dQ}{T} \right)$$

→ "INCREMENTO TÉRMICO DE ENTROPIA"

CLARAMENTE, $\frac{dQ}{T}$ NÃO É UMA DIFERENCIAL EXATA AO LONGO DE UM CAMINHO IRREVERSÍVEL COMO β . A EXPRESSÃO FINAL É UM ABUSO DE NOTAÇÃO.

RETORNANDO A UM CONVENIENTE ESTÁGIO INTERMEDIÁRIO DOS CÁLCULOS ACIMA, COM O ABUSO DE NOTAÇÃO,

$$0 \geq \int_{\beta} \frac{dQ}{T} - \int_{-\alpha} \frac{dQ_{\text{REV}}}{T} = \int_i^{\beta} \frac{dQ}{T} - \int_i^{\beta} \frac{dQ_{\text{REV}}}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_i^{\beta} \left[\frac{dQ_{\text{REV}}}{T} - \frac{dQ}{T} \right] \geq 0.$$

MAS ESSE RESULTADO É VÁLIDO PARA QUAISQUER PONTOS i E β , INCLUSIVE AQUELES "TÃO PRÓXIMOS ENTRE SI QUANTO SE QUEIRA". É NESSE CONTEXTO QUE O ABUSO DE NOTAÇÃO É INOFENSIVO E VALEM

$$ds \geq \frac{dQ}{T}$$

$$E \quad dQ_{\text{REV}} \geq dQ.$$

QUAL É A INTERPRETAÇÃO FÍSICA DESSAS 3 DESIGUALDADES? AO LONGO DE QUALQUER CAMINHO TERMODINÂMICO CONECTANDO DOIS ESTADOS DE EQUILÍBRIO, A VARIAÇÃO DA ENTROPIA DEVE SER "CONSTRUÍDA". SO MENTE TROCAS TÉRMICAS REVERSÍVEIS dQ_{rev} CONTRIBUEM PARA INCREMENTOS DE ENTROPIA dQ_{rev}/T EM PRO CESSOS REVERSÍVEIS. EM PROCESSOS IRREVERSÍVEIS, CONTUDO, HÁ PRODU ÇÃO NÃO TÉRMICA DE ENTROPIA EM CADA "SALTO" TERMODINÂMICO E MESMO EM TRECHOS ONDE HÁ TROCA TÉRMICA QUASE-ESTATÍSTICA, MAS IRREVERSÍVEL:

$$dS^I \equiv dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$$

MESMO INFINITESIMALMENTE, O CALOR dQ NUNCA EXCEDE O CALOR REVERSÍVEL ^{dQ_{REV}} QUE, SOZINHO, JÁ SATURA A CRIAÇÃO DE ENTROPIA NAQUELE PONTO.

A EXPANSÃO LIVRE (TAMBÉM CONHECIDA COMO PROCESSO OU EXPANSÃO DE JOULE) ILUSTRA MUITO BEM A "PRODUÇÃO" DE ENTROPIA (PARA "CONSTITUIR" O ΔS ENTRE OS ESTADOS INICIAL E FINAL) SEM TROCAS TÉRMICAS. EM ALGUM SENTIDO, "O ESPAÇO/DOMÍNIO DO SISTEMA É EXPANDIDO BRUSCAMENTE", EVENTO QUE SE REVELA PRODUTOR DE ENTROPIA. RETIRADA DE VÍNCULOS/RESTRIÇÕES DO SISTEMA, EM GERAL, AUMEN-

TAM A ENTROPIA DO SISTEMA SEM ENVOLVER CALOR. DE CERTA FORMA, A LIBERAÇÃO REPENTINA DE QUALQUER CONTATO COM UM SISTEMA AUXILIAR SEM O QUASE-EQUILÍBRIO DAS FORÇAS GENERALIZADAS PERTINENTES PODE SER VISTA COMO AQUELA "EXPANSÃO DESCONTÍNUA DO ESPAÇO DO SISTEMA".

EM UM SISTEMA TERMICAMENTE ISOLADO, SÓ HÁ PRODUÇÃO NÃO TÉRMICA DE ENTROPIA,

$$\begin{cases} dS^T = dS - dQ/T \geq 0 \\ dQ = 0 \end{cases} \Rightarrow dS^T = dS \geq 0$$

E, CONSEQUENTEMENTE, A ENTROPIA NUNCA DECRESCER,

$$\Delta S \geq 0.$$

EM PARTICULAR, A ENTROPIA PERMANECE CONSTANTE, $\Delta S = 0$, EM PROCESSOS ADIABÁTICOS REVERSÍVEIS, MAS SEMPRE CRESCE AO LONGO DE PROCESSOS IRREVERSÍVEIS EM SISTEMAS TERMICAMENTE ISOLADOS. ESSE É O PRINCÍPIO DO AUMENTO DA ENTROPIA.

É IMPORTANTE DESTACAR QUE ESSE PRINCÍPIO É APLICADO MUITO MAIS FREQUENTEMENTE A UM SISTEMA COMPOSTO DO QUE A UM ÚNICO SISTEMA PRIMÁRIO DE INTERESSE. SE O SISTEMA PRIMÁRIO INTERAGE COM UM SISTEMA AUXILIAR, MESMO COM TROCAS TÉRMICAS, MAS ESSE DUO

ESTÁ TERMICAMENTE ISOLADO DE OUTROS CONTATOS, O SISTEMA AUXILIAR É USUALMENTE DENOMINADO "RESTO DO UNIVERSO" E O PRINCÍPIO DO AUMENTO DA ENTROPIA, APLICADO AO "UNIVERSO" DO SISTEMA COMPOSTO, ASSEGURA QUE A ENTROPIA DO UNIVERSO NUNCA DECRESCER. A ENTROPIA DO SISTEMA PRIMÁRIO PODE EVENTUALMENTE DIMINUIR, DESDE QUE SUFICIENTEMENTE COMPENSADA POR UM AUMENTO DA ENTROPIA DO RESTO DO UNIVERSO TAL QUE

$$\Delta S_{\text{TOT}} \geq 0.$$

ASSIM, SUCESSIVAS RETIRADAS DE VÍNCULOS DO SISTEMA LEVAM

A SEQUÊNCIAS DE NOVOS ESTADOS DE EQUILÍBRIO COM ENTROPIAS CRESCENTES, ESTABELECEENDO A CONEXÃO ENTRE IRREVERSIBILIDADE E UMA SETA DO TEMPO QUE CONDUZ A UM ESTADO DE EQUILÍBRIO FINAL DE ENTROPIA MÁXIMA. TAIS SALTOS ENTROPÍCOS, CONTUDO, CONSTITUEM UM TIPO DE "DEGRADAÇÃO DA ENERGIA" (OU "OPORTUNIDADE PERDIDA"), POIS TRABALHO PODERIA TER SIDO REALIZADO SE A MESMA VARIAÇÃO ENTROPÍCA TIVESSE SIDO CONSTRUÍDA MEDIANTE TROCAS TÉRMICAS REVERSÍVEIS.

* EXEMPLOS:

(i) EQUIVALÊNCIA ENTRE O PRINCÍPIO DO AUMENTO DA ENTROPIA E A 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

A 2ª LEI LEVOU-NOS AO P.A.E. .

SE P.A.E. \Rightarrow 2ª LEI, A EQUIVALÊNCIA ESTARÁ DEMONSTRADA. ALTERNATIVAMENTE, PODEMOS MOSTRAR QUE A NEGAÇÃO DA 2ª LEI LEVA À NEGAÇÃO DO P.A.E. . BASTARIA UMA DAS DUAS POSSIBILIDADES A SEGUIR (POIS $(K) \Leftrightarrow (C)$), MAS VEREMOS QUE $\sim(C) \Rightarrow \sim P.A.E.$ E QUE $\sim(K) \Rightarrow \sim P.A.E.$

• $\sim(K) \Rightarrow \sim P.A.E.$: SE UM CALOR Q EXTRAÍDO DE UMA FONTE QUENTE À TEMPERATURA T_1 FOSSE INTE-

GRALMENTE CONVERTIDO EM TRABALHO (ÚNICO EFEITO, SEM TRANSPORTE DE CALOR), O ΔS DO UNIVERSO SERIA O ΔS DA FONTE QUENTE, $\Delta S = \frac{-Q}{T_1} < 0$.

• $\sim (c) \Rightarrow \sim P.A.E.$: SE UM CALOR Q PUDESSE SER EXTRAÍDO DE UMA FONTE FRIA, T_2 , E DEPOSITADO EM UMA FONTE QUENTE, $T_1 > T_2$, SEM TRABALHO EXTERNO,

$$\Delta S_{TOT} = \frac{-Q}{T_2} + \frac{+Q}{T_1} = -Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} < 0.$$

(ii) CICLOS REAIS

QUALQUER MÁQUINA TÉRMICA EXIBE $\Delta S = 0$ EM UM CICLO. AFINAL, SUA ENTROPIA É FUNÇÃO DE ESTADO! PORÉM, NENHUM SISTEMA PODE TRA-

BALHAR CICLICAMENTE MANTENDO ISOLAMENTO TÉRMICO O TEMPO TODO. SEMPRE HÁ INTERAÇÕES COM UM SISTEMA AUXILIAR ("RESTO DO UNIVERSO") DE ENTROPIA S' E

$$0 \leq \Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S + \Delta S' = \Delta S' .$$

CICLO
 $\Delta S = 0$

LOCALMENTE, $dS_{\text{TOT}} = dS + dS' \geq 0$,

COM $dS_{\text{TOT}} = 0$ QUANDO O PROCESSO

É REVERSÍVEL, $dS = \frac{dQ_{\text{REV}}}{T} = - \frac{-dQ_{\text{REV}}}{T} =$

$$= - \frac{dQ'_{\text{REV}}}{T} = - dS' .$$

(iii) CONTATO TÉRMICO, DOIS CORPOS FINITOS

QUANDO DOIS CORPOS (CAPACIDADE

TÉRMICA C_i , TEMPERATURA T_i , $i=1,2$)

$T_1 > T_2$)

ESTÃO EM CONTATO TÉRMICO, O CALOR FLUI DO MAIS QUENTE PARA O MAIS FRIO IRREVERSIVELMENTE,

$$dS = \frac{-dQ}{T_1} + \frac{+dQ}{T_2} = dQ \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} > 0.$$

NOTE QUE OS SINAIS DEVEM SER OPPOSTOS. APENAS $dQ > 0$ SATISFAZ O P.A.E. GLOBALMENTE, ATÉ O EQUILÍBRIO TÉRMICO A UMA TEMPERATURA FINAL T_f ,

$$0 = \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_1(T_f - T_1) + C_2(T_f - T_2) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{T_f = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}},$$

$$\text{ENQUANTO } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 =$$

$$= \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_1 dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{C_2 dT}{T} =$$

$$= C_1 \log \frac{T_f}{T_1} + C_2 \log \frac{T_f}{T_2} .$$

POR SIMPLICIDADE, SE $C_1 = C_2 \rightsquigarrow C$,

$$\begin{cases} T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \\ \Delta S = C \log \frac{T_f^2}{T_1 \cdot T_2} = 2C \log \frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} \end{cases} .$$

COMO $(\sqrt{a} - \sqrt{b})^2 \geq 0 \Rightarrow \frac{a+b}{2} \geq \sqrt{ab}$,

$\Delta S \geq 0$, COM IGUALDADE APENAS SE $T_1 = T_2$.

(iv) MUDANÇA DE FASE (1ª ORDEM)

SABE-SE QUE A TEMPERATURA T

PERMANECE CONSTANTE EM VÁRIAS MU-

DANÇAS DE FASE COTIDIANAS, COMO A

FUSÃO DO GELO E A EVAPORAÇÃO DA ÁGUA, COM COEXISTÊNCIA DE

FASES ENQUANTO O SISTEMA ABSORVE UM CALOR LATENTE CARACTERÍSTICO DAQUELA TRANSIÇÃO. SE L FOR O CALOR LATENTE DE UMA CERTA TRANSIÇÃO, DE UMA CERTA SUBSTÂNCIA (ENERGIA POR UNIDADE DE MASSA A MUDAR DE FASE), A VARIAÇÃO DA ENTROPIA NA TRANSIÇÃO É

$$\Delta S = \frac{m \cdot L}{T}$$

1.7 ESTRUTURA FORMAL DA TERMODINÂMICA

A "REVELAÇÃO" DA ENTROPIA COMO UMA VARIÁVEL DE ESTADO REDIRECIONA COMPLETAMENTE O ESTUDO DA TERMODINÂMICA. SE A VARIAÇÃO

DA ENTROPIA EM UM PROCESSO NÃO DEPENDE DA NATUREZA DESSE PROCESSO, QUALQUER INVESTIGAÇÃO SOBRE ESTADOS DE EQUILÍBRIO PODE SER BASEADA NAS RELAÇÕES FUNCIONAIS BEM DEFINIDAS NOS PROCESSOS REVERSÍVEIS.

$$dU = dQ + dW = dQ_{\text{REV}} + dW_{\text{REV}}$$

$$\therefore \boxed{dU = Tds - PdV}$$

ESSA EXPRESSÃO INDICA, NA VERDADE, QUE A ENERGIA INTERNA U , UMA GRANDEZA EXTENSIVA, É UMA FUNÇÃO DE DUAS OUTRAS VARIÁVEIS DE ESTADO EXTENSIVAS, S E V .

$$\text{COMO } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV, \quad \boxed{200}$$

$$T = T(S, V) \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad E$$

$$P = P(S, V) \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

ESSAS FUNÇÕES TEMPERATURA E PRESSÃO SÃO ABSTRAÇÕES MATEMÁTICAS QUE, NO ENTANTO, DEVEM CORRESPONDER AOS COMPORTAMENTOS FÍSICOS QUE AS MOTIVARAM. T E P SÃO GRANDEZAS INTENSIVAS DEPENDENTES DE UM CERTO CONJUNTO DE VARIÁVEIS EXTENSIVAS INDEPENDENTES ENTRE SI, E FORAM OBTIDAS A PARTIR DE UMA RELAÇÃO TERMODINÂMICA FUNDAMENTAL NA REPRESENTAÇÃO ENERGETICA.

ALTERNATIVAMENTE,

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

E A REPRESENTAÇÃO ENTRÓPICA COM
RELAÇÃO TERMODINÂMICA FUNDAMEN-
TAL $S = S(U, V)$ GERA AS EQS. DE
ESTADO

$$\frac{1}{T}(U, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{E}$$

$$\frac{P}{T}(U, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

NA VERDADE, É CONVENIENTE
NESTE MOMENTO EXPLICITAR TODAS
AS HIPÓTESES DE TRABALHO.

* BASE AXIOMÁTICA

(SWENDSEN, 2020)

1. ESTADOS DE EQUILÍBRIO

EXISTEM ESTADOS DE EQUILÍBRIO UNICAMENTE CARACTERIZADOS POR UM PEQUENO NÚMERO DE VARIÁVEIS EXTENSIVAS EM UM SISTEMA MACROSCÓPICO.

2. MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

QUANDO SE RETIRAM VÍNCULOS INTERNOS DE UM SISTEMA COMPOSTO ISOLADO, SEUS PARÂMETROS EXTENSIVOS ADAPTAR-SE-ÃO PARA QUE O NOVO ESTADO DE EQUILÍBRIO SEJA O DE MÁXIMA ENTROPIA ENTRE TODOS OS ESTADOS POSSÍVEIS (DETERMINADOS

POR RESTRIÇÕES / VÍNCULOS MACROSCÓPICOS).

3. ADITIVIDADE DA ENTROPIA

A ENTROPIA DE UM SISTEMA COMPOSTO É ADITIVA EM SEUS SUBSISTEMAS. \curvearrowright **DISJUNTOS!**

"SEPARABILIDADE": PROBLEMAS EM QUÂNTICA!

4. CONTINUIDADE E DIFERENCIABILIDADE DA FUNÇÃO ENTROPIA

EM RELAÇÃO ÀS SUAS VARIÁVEIS EXTENSIVAS...

5. EXTENSIVIDADE DA ENTROPIA

EM RELAÇÃO ÀS EXTENSIVAS...

$$\lambda > 0: S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot S(U, V, N)$$

6. MONOTONICIDADE ENTRE ENTROPIA E ENERGIA

$$\frac{\partial S}{\partial U} > 0$$

7. POSTULADO DE NERNST

3ª LEI DA TERMODINÂMICA: ENTROPIA DE UM SISTEMA NUNCA É NEGATIVA.

* FORMULAÇÕES ANTIGAS DA 3ª LEI ESTABELECIAM QUE A ENTROPIA TENDERIA A ZERO COM A APROXIMAÇÃO DO ZERO ABSOLUTO, MAS HOJE SABE-SE QUE ISSO VALE APENAS PARA SISTEMAS COM ESTADOS FUNDAMENTAIS NÃO DEGENERADOS.

SWENDSEN "FLEXIBILIZA" OS POSTULADOS 5 A 7. TODOS VALEM PI NÓS!

* RELAÇÕES DE EULER E GIBBS - DUHEM

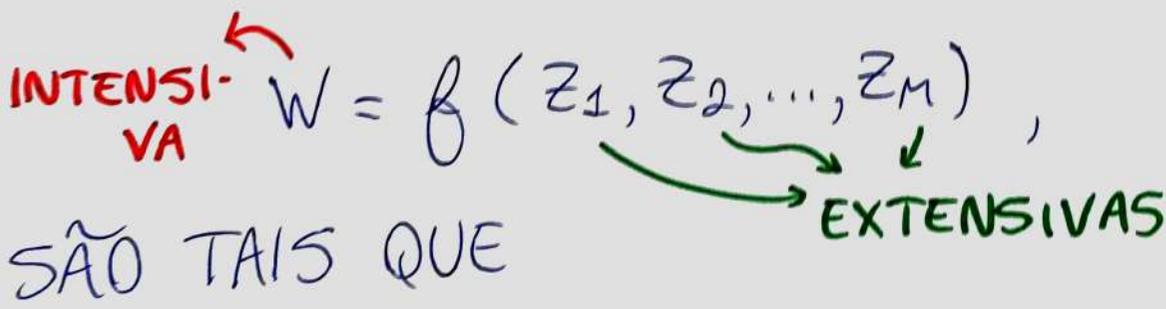
É USUAL DIZERMOS QUE VARIÁVEIS EXTENSIVAS SÃO AQUELAS QUE "ESCALAM COM O TAMANHO DO SISTEMA", ENQUANTO AS INTENSIVAS PERMANECEM INALTERADAS. INTUITIVAMENTE, É COMO SE REALIZÁSSEMOS UM EXPERIMENTO MENTAL PARA "AUMENTAR O SISTEMA MAS SEM ALTERÁ-LO", POR MAIS PARADOXAL QUE SEJA ESSA EXPRESSÃO. UM EXEMPLO MENOS ABSTRATO: UM GÁS EM EQUILÍBRIO, COM DADAS PRESSÃO E TEMPERATURA, SERIA "ESCALADO POR UM FATOR 2" SE IMAGINÁSSEMOS

UMA CÓPIA PERFEITA DELE, COLOCÁ-SE-
SEMOS LADO A LADO O SISTEMA ORI-
GINAL E SUA CÓPIA, E, FINALMENTE,
REMOVÊSSEMOS A SEPARAÇÃO ENTRE
ELES, PARA QUE O SISTEMA RESULTAN-
TE TIVESSE O DOBRO DO VOLUME,
MAS OS MESMOS P E T DO SISTEMA
ORIGINAL.

PORÉM, AGORA QUE ESTAMOS TRA-
BALHANDO APENAS COM VARIÁVEIS DE
ESTADO, PODEMOS DEFINIR GRANDE-
ZAS EXTENSIVAS E INTENSIVAS COM
PRECISÃO CONCEITUAL MUITO MAIOR.
DEPENDENDO DO CONTEXTO / PROBLEMA
UMA VARIÁVEL DE ESTADO PODE SER
VISTA COMO INDEPENDENTE OU DEPEN-
DENTE DE OUTRAS VARIÁVEIS (RA 207

SÃO PELA QUAL, "QUASE PARADOXAL-
MENTE", VARIÁVEIS DE ESTADO TAM-
BÉM SÃO DENOMINADAS FUNÇÕES DE
ESTADO. ASSIM, VARIÁVEIS INTENSIVAS
SÃO AQUELAS QUE, VISTAS COMO FUN-
ÇÕES (VARIÁVEIS DEPENDENTES) DE
UM CERTO CONJUNTO DE VARIÁVEIS
EXTENSIVAS INDEPENDENTES,

INTENSI-
VA $W = f(z_1, z_2, \dots, z_M)$,
SÃO TAIS QUE



$$f(\lambda z_1, \lambda z_2, \dots, \lambda z_M) = f(z_1, z_2, \dots, z_M)$$

PARA QUALQUER $\lambda > 0$. EM CONTRASTE,

$$g(\lambda z_1, \dots, \lambda z_M) = \lambda \cdot g(z_1, \dots, z_M)$$

PARA QUALQUER VARIÁVEL EXTENSIVA
 $D = g(z_1, \dots, z_M)$.

VARIÁVEIS EXTENSIVAS SÃO FUNÇÕES HOMOGÊNEAS DE ORDEM/GRAU 1, ENQUANTO AS INTENSIVAS SÃO DE ORDEM ZERO, SE UMA FUNÇÃO HOMOGÊNEA DE ORDEM k , $f: \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$, FOR CARACTERIZADA POR

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_m) = \lambda^k \cdot f(x_1, \dots, x_m)$$

PARA QUALQUER $\lambda > 0$.

POIS BEM, ENERGIA E ENTROPIA SÃO VARIÁVEIS EXTENSIVAS. PARA FIXARMOS AS IDEIAS EM UM CASO CONCRETO, SEJA $U = U(S, V, N)$ A RELAÇÃO TERMODINÂMICA FUNDAMENTAL DE UM GÁS MONOESPÉCIE NA REPRESENTAÇÃO ENERGÉTICA.

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot U(S, V, N) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \lambda}$$

$\partial/\partial\lambda$

$$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S}(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \cdot \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} +$$
$$+ \frac{\partial U}{\partial V}(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \cdot \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} +$$
$$+ \frac{\partial U}{\partial N}(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \cdot \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} =$$

$$= U(S, V, N) \Rightarrow$$

$\lambda=1$

$\lambda=1$

$$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} \cdot S + \frac{\partial U}{\partial V} \cdot V + \frac{\partial U}{\partial N} \cdot N = U.$$

MAS

$$Tds - PdV + \mu dN = dU =$$

$$= \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N} dN$$

E, PORTANTO,

$$U = T \cdot S - P \cdot V + \mu \cdot N.$$

RELAÇÃO DE EULER

É IMPORTANTE RESSALTAR QUE, NESTA RELAÇÃO DE EULER PARA UM FLUIDO HOMOGÊNEO MONOESPÉCIE, 3 VARIÁVEIS SÃO INDEPENDENTES E AS DEMAIS, DEPENDENTES. OUTRAS VARIÁVEIS (SEMPRE AOS PARES INTENSIVA / EXTENSIVA, FORÇA / DESLOCAMENTO) SÃO USADAS PARA OUTROS SISTEMAS. A RELAÇÃO DE EULER É UTILIZADA PARA GERAR UMA RELAÇÃO TERMODINÂMICA FUNDAMENTAL EM CONJUNTO COM UMA COLEÇÃO INCOMPLETA DE EQUAÇÕES DE ESTADO. ELA TAMBÉM LEVA AO SEGUINTE RESULTADO, EM CONJUNTO COM A 1ª LEI:

$$U = TS - PV + \mu N \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu \quad (1)$$

$$1^{\text{a}} \text{ LEI: } dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (2)$$

DE (1) E (2),

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

EQ. DE
GIBBS-
- DUHEM

ESSA EQUAÇÃO FREQUENTEMENTE VIABILIZA INTEGRAÇÕES COMPLEMENTARES A UM CONJUNTO PARCIAL DE EQS. DE ESTADO NA BUSCA POR UMA RELAÇÃO FUNDAMENTAL.

* EXEMPLO: OBTER UMA RELAÇÃO FUNDAMENTAL A PARTIR DE

$$\begin{cases} U = \frac{1}{2} PV \\ T^2 = \frac{A \cdot U^{3/2}}{V \cdot N^{4/2}} \end{cases}, \text{ ONDE } A \text{ É UMA CONSTANTE.}$$

$U, V \text{ E } N$ SUGEREM $S = S(U, V, N)$.

MAS É CONVENIENTE ELIMINAR A VARIÁVEL N INTRODUZINDO GRANDEZAS "POR PARTÍCULA" (INTENSIVAS!):

$$\rho \equiv \frac{S}{N} ; \quad \mu \equiv \frac{U}{N} ; \quad v \equiv \frac{V}{N} .$$

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \Rightarrow$$

$$\Rightarrow d(N\mu) = Td(N\rho) - Pd(Nv) + \mu dN =$$

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \cancel{\mu dN} + N d\mu \end{array}$$

EQ. EULER DIVIDIDA POR N

$$= T[\cancel{N}d\rho + \rho\cancel{dN}] - P[\cancel{N}dv + v\cancel{dN}] + \cancel{\mu}dN$$

$$\therefore \boxed{d\mu = T \cdot d\rho - P dv}$$

ASSIM, PARTIMOS DE $\begin{cases} \mu = \frac{1}{2} P v \\ T^2 = \frac{A \mu^{3/2}}{v} \end{cases}$

E ARRANJAMOS COMO $\frac{1}{T} = A^{-1/2} v^{1/2} \mu^{-3/4}$

E $\frac{P}{T} = 2 A^{-1/2} v^{-1/2} \cdot \mu^{1/4}$.

$$d\rho = \frac{1}{T} d\mu + \frac{P}{T} d\vartheta =$$

$$= A^{-1/2} \cdot \mu^{-3/4} \cdot \vartheta^{1/2} \cdot d\mu +$$

$$+ 2A^{-1/2} \cdot \mu^{1/4} \cdot \vartheta^{-1/2} \cdot d\vartheta =$$

$$= 4A^{-1/2} d(\mu^{1/4} \cdot \vartheta^{1/2}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \rho(\mu, \vartheta) = 4A^{-1/2} \cdot \mu^{1/4} \cdot \vartheta^{1/2} + \rho_0 \quad \rightarrow \text{CTE}$$

$$\therefore S(U, V, N) = N \cdot \rho(\mu, \vartheta) =$$

$$= 4A^{-1/2} \cdot U^{1/4} \cdot V^{1/2} \cdot N^{1/4} + N\rho_0$$

1.8 POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

VEREMOS EM BREVE QUE, PARA SISTEMAS ISOLADOS, VALE UM PRINCÍPIO DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA INTERNA APÓS A RETIRADA DE

VÍNCULOS INTERNOS, DUAL AO PRINCÍPIO DE MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA PARA SISTEMAS TERMICAMENTE ISOLADOS.

CONTUDO, QUASE SEMPRE ESTAMOS INTERESSADOS NO ESTUDO DE SISTEMAS NÃO ISOLADOS, SUJEITOS A CONDIÇÕES EXTERNAS EMPIRICAMENTE AJUSTÁVEIS, COMO PRESSÃO E TEMPERATURA. POR MAIS QUE A COMPOSIÇÃO DAS VIZINHANÇAS COM O SISTEMA DE INTERESSE SEMPRE FORME UM SISTEMA ISOLADO, O IDEAL É O USO DE DESCRIÇÃO QUE NÃO INCLUA "O RESTO DO UNIVERSO". FELIZMENTE, PARA CADA CONTATO EXTERNO, EXISTE UMA ENERGIA EFETIVA

ESPECÍFICA DO SISTEMA PRIMÁRIO DE
NOMINADA ENERGIA LIVRE QUE É MINI-
MIZADA NO ESTADO DE EQUILÍBRIO
E REPRESENTA O SISTEMA NAS "VA-
RIÁVEIS NATURAIS" DE CADA CONTEX-
TO EXPERIMENTAL. COMO SEMPRE, ILUS-
TRAREMOS AS IDEIAS COM UM FLUIDO
HOMOGÊNEO MONOESPÉCIE.

(i) $U(S, V, N)$

NÃO É UMA ENERGIA LIVRE, É A
ENERGIA INTERNA, MAS ILUSTRA UM
PADRÃO QUE VEREMOS COM FREQUÊN-
CIA. COMO

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \mu \cdot dN,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, N},$$

PELA IGUALDADE DAS DERIVADAS PARCIAIS MISTAS. ESSA É A PRIMEIRA RELAÇÃO DE MAXWELL QUE ENCONTRAMOS E EXPRESSA COMO GRANDEZAS "INIMAGINÁVEIS" (COMO VOCE VARIARIA A ENTROPIA DO SISTEMA PARA MEDIR A VARIAÇÃO DA SUA PRESSÃO?!) EQUIVALEM A MEDIDAS FACTÍVEIS (É RAZOÁVEL MEDIR A VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DO FLUIDO APÓS UMA EXPANSÃO ADIABÁTICA/ISENTRÓPICA, POR EXEMPLO).

NESSE CASO E NAS 3 ENERGIAS LIVRES QUE VEREMOS AGORA, N É CONSTANTE E É MAIS CONCISO ESCREVER

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

(ii) ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ (F ou A),

TRADIÇÃO! ↙

↘ IUPAP

$F(T, V, N)$

$$F \equiv U - T.S$$

PARA UM SISTEMA EM CONTATO TÉRMICO COM UM BANHO À TEMPERATURA T , É MAIS CONVENIENTE T SER UMA VARIÁVEL INDEPENDENTE DO QUE A ENTROPIA S . A IDEIA É QUE S SEJA "VISTA" COMO UMA FUNÇÃO DE (T, V, N) E

$$F(T, V, N) \equiv U(S(T, V, N), V, N) - T.S(T, V, N)$$

COMO FAZER ISSO?

$$dF = dU = d(T.S) = [T ds - P dV + \mu dN] -$$

$$- [Tds + SdT] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dF = -SdT - PdV + \mu dN,$$

DE MODO QUE $S = S(T, V, N)$, COMO ALMEJADO.

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad E$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

$$E \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N}$$

RELAÇÃO DE MAXWELL

iii) ENTALPIA, $H(S, P)$

$$H \equiv U + P \cdot V$$

OMITIREI N

$$H(S, P) = U(S, V(S, P)) + P \cdot V(S, P)$$

$$U \rightarrow H$$

$$V \rightarrow P$$

$$dH = dU + d(P \cdot V) =$$

$$= [Tds - PdV] + [PdV + VdP]$$

$$\therefore dH = Tds + VdP,$$

DE MODO QUE

$$T(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

E

$$V(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S,$$

ALÉM DA RELAÇÃO DE MAXWELL

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P.$$

(iv) ENERGIA LIVRE DE GIBBS

$G(T, P, N)$ → OMITIDO NO INÍCIO DAS CONTAS, MAS ESSENCIAL PARA G .

$$G = U - T.S + P.V$$

$$G(T, P) = U(S(T, P), V(T, P)) - T.S(T, P) + P.V(T, P)$$

$$dG = dU - d(T.S) + d(P.V) =$$

$$= \{T.dS - P.dV\} - \{T.dS + S.dT\} + \{P.dV + V.dP\}$$

$$\therefore dG = -S.dT + V.dP + \mu.dN,$$

$G(T, P, N)$

DE MODO QUE

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad E$$

VALE A RELAÇÃO DE MAXWELL

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

A ENERGIA LIVRE DE GIBBS É MUITO IMPORTANTE EM PROCESSOS BIOLÓGICOS, ONDE P E T SÃO CONSTANTES. POR OUTRO LADO, EM QUÍ-

MICA GERAL, MUITAS VEZES A ENTALPIA É MAIS CONVENIENTE. TUDO DEPENDE SE AS REAÇÕES SÃO ENDO OU EXOTÉRMICAS, SE PRODUTOS GASOSOS SÃO FORMADOS...

MAS A RELAÇÃO DE EULER REVELA UMA CONEXÃO ENTRE G E O POTENCIAL QUÍMICO μ QUE REALÇA A IMPORTÂNCIA DE AMBOS MESMO EM FÍSICA BÁSICA, SEM CONEXÕES DIRETAS COM A QUÍMICA. COMO

$$U = T.S - P.V + \mu.N$$

E

$$G = U - T.S + P.V$$

É ÓBVIO QUE

$$G = \mu N$$

E O POTENCIAL QUÍMICO É CLA-

222

RAMENTE A ENERGIA LIVRE DE GIBBS
POR PARTÍCULA DE UM SISTEMA. MUI-
TO ALÉM DE "REGER" O TRANSPORTE
ESPACIAL DE PARTÍCULAS POR MEM-
BRANAS POROSAS, O POTENCIAL QUÍ-
MICO GOVERNA PROCESSOS DINÂMÍ-
COS DE INTERCONVERSÃO DE TIPOS
DE PARTÍCULAS E É ESSENCIAL PARA
DESCREVER CONDIÇÕES DE COEXIS-
TÊNCIA DE FASES EM UM SISTEMA
FÍSICO.

⑨ GRÃO POTENCIAL OU POTEN-
CIAL DE LANDAU, $\Phi(T, V, \mu)$

$$S \rightarrow T$$

$$N \rightarrow \mu$$

$$U \rightarrow \Phi$$

$$\Phi = U - T \cdot S - \mu \cdot N$$

$$d\Phi = dU - d(TS) - d(\mu N) =$$

$$= \{Tds - PdV + \mu dN\} - \{Tds + SdT\} - \{\mu dN + N d\mu\}$$

$$\therefore d\Phi = -SdT - PdV - N d\mu,$$

DE MODO QUE

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V, \mu}$$

$$P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T, \mu}$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T, V}$$

E, EM PARTICULAR,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu, V}$$

O GRÃO POTENCIAL É ESSENCIAL NO ESTUDO DAS ESTATÍSTICAS QUÂNTICAS, QUE DESCREVEM GASES DE BÓSONS OU FÉRMIONS, PARTÍCULAS QUÂNTICAS INDISTINGUÍVEIS.

* MATEMÁTICA DAS ENERGIAS LIVRES: TRANSFORMAÇÃO DE LEGENDRE

A MENOS DE UMA MUDANÇA NA CONVENÇÃO DE UM SINAL NEGATIVO, UM ALUNO DE TERMODINÂMICA JÁ DEVE TER VISTO UMA TRANSFORMAÇÃO DE LEGENDRE EM MECÂNICA CLÁSSICA.

O HAMILTONIANO $\mathcal{H}(\{q_i\}, \{p_i\}, t)$ DE UM SISTEMA MECÂNICO É OBTIDO DO LAGRANGIANO $\mathcal{L}(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t)$ COM A SUBSTITUIÇÃO DAS VELOCIDADES GENERALIZADAS PELOS MOMENTA CANÔNICOS,

$$p_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$$

QTDDE DE GRAUS DE LIBERDADE

$i = 1, \dots, N$ \uparrow

MEDIANTE A "PRESCRIÇÃO"

$$\mathcal{L}(\{q_i\}, \{p_i\}, t) = \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i -$$

$$- \mathcal{L}(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t)$$

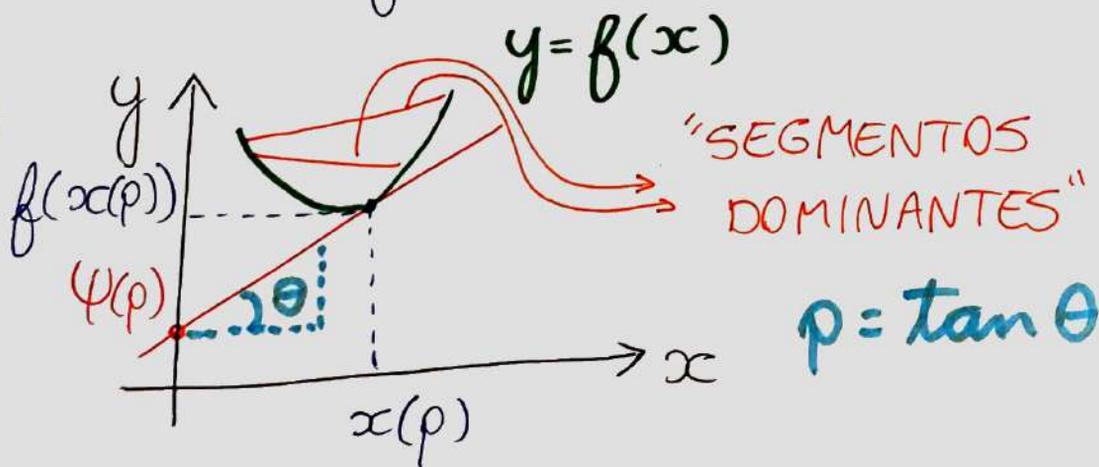
O "DETALHE" POUCO DESTACADO NA-
QUELE CONTEXTO É QUE, IMPLICITA-
MENTE, MEDIANTE A DEFINIÇÃO DE
CADA MOMENTUM CANÔNICO, CADA
 \dot{q}_i É FUNÇÃO DOS MOMENTA,

$$\dot{q}_i = \dot{q}_i(\{p_j\})$$

A ESTRUTURA DA TRANSFORMAÇÃO É
"PRODUTO DA VARIÁVEL NOVA PELA VA-
RIÁVEL VELHA SUBTRAÍDO DA FUNÇÃO
VELHA". ORA, SÓ HÁ UM SINAL NEGA-
TIVO GLOBAL DISTINGUINDO ISSO DA
CONSTRUÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE
HELMHOLTZ, $F = U - T.S$, E

$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}$, COMO UMA "DERIVADA DA FUNÇÃO VELHA", É ANÁLOGA A UM MOMENTUM CANÔNICO.

QUAL É O CONCEITO DE UMA TRANSFORMAÇÃO DE LEGENDRE? SE $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ FOR UMA FUNÇÃO CONVEXA ("DOMINADA" POR SEGMENTOS DE RETA UNINDO DOIS PONTOS DO SEU GRÁFICO - OU COM $f'(x) > 0$ SE FOR SUA-VE),



SUA TRANSFORMADA DE LEGENDRE É A FUNÇÃO $\psi(p)$ QUE INDICA O PONTO DO EIXO y INTERCEPTADO PELA

RETA TANGENTE AO GRÁFICO DE f
COM INCLINAÇÃO ρ .

$$\rho = \frac{y - f(x(\rho))}{x - x(\rho)} \Rightarrow \rho = \frac{\psi(\rho) - f(x(\rho))}{0 - x(\rho)}$$

$$\therefore \boxed{\psi(\rho) = f(x(\rho)) - \rho \cdot x(\rho)}$$

NOTE A MESMA ESTRUTURA DA DEFINIÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ. NOTE TAMBÉM QUE

$$\boxed{\rho = f'(x(\rho))}$$

SE f FOR SUAVE E QUE, SOB ESSA MESMA CONDIÇÃO, $\psi(\rho)$ É DADA TAMBÉM COMO UM VALOR MÍNIMO,

$$\boxed{\psi(\rho) = \min_x [f(x) - x \cdot \rho]}$$

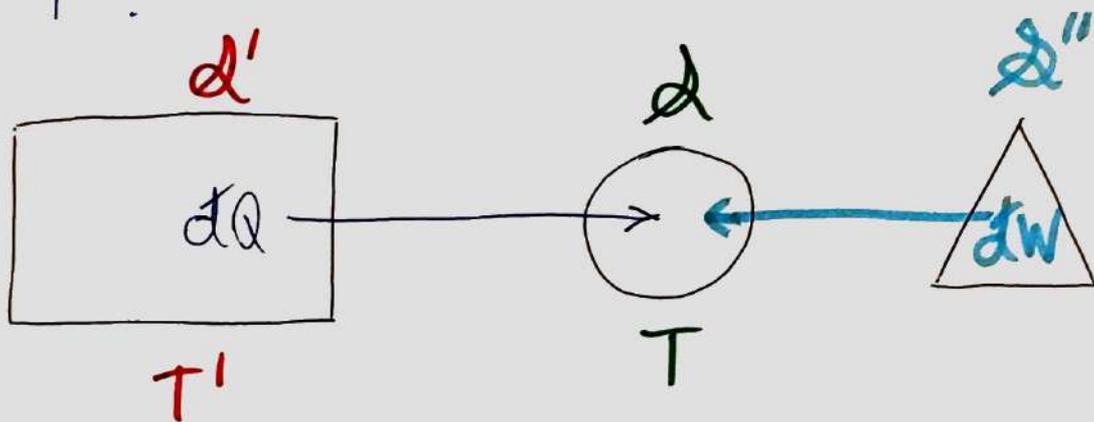
BASTA PERCEBER QUE

$$0 = \frac{d}{dx} [f(x) - x \cdot p] \Rightarrow p = f'(x(p)).$$

ESSA INTERPRETAÇÃO VARIACIONAL HARMONIZA-SE PERFEITAMENTE COM A INTERPRETAÇÃO FÍSICA DAS ENERGIAS LIVRES APRESENTADA A SEGUIR. A ENERGIA INTERNA É MÍNIMA EM UM SISTEMA ISOLADO EM EQUILÍBRIO, MAS, INFORMALMENTE, PAGA-SE UM "CUSTO ENERGÉTICO" PARA SATISFAZER UMA RESTRIÇÃO, DESCRITA POR UM PARÂMETRO INTENSIVO QUE É UMA DERIVADA DA ANTIGA ENERGIA, QUANDO SE CONSIDERA UM SISTEMA NÃO ISOLADO.

* INTERPRETAÇÃO FÍSICA DAS ENERGIAS LIVRES

IMAGINE UM SISTEMA DE INTERESSE \mathcal{A} EM CONTATO PURAMENTE TÉRMICO COM UM BANHO \mathcal{A}' À TEMPERATURA T' .



O CALOR dQ CEDIDO A \mathcal{A} É LIMITADO (POR UMA RELAÇÃO EQUIVALENTE À 2ª LEI DA TERMODINÂMICA) PELO CALOR REVERSÍVEL dQ_{REV} QUE LEVARIA À MESMA VARIAÇÃO ENTROPÍCA INFINITESIMAL:

$$dQ \leq dQ_{REV} = T \cdot dS$$

PELA 1ª LEI, $dQ = dU - dW$ E ENTÃO

$$dU - dW \leq T \cdot dS \Rightarrow -dW \leq -d(U - TS)$$

SE T MANTIVER-SE CONSTANTE. ASSIM,

CONSIDEREMOS $T' = T$ E VAMOS

DISCUTIR DOIS CASOS, SE \mathcal{A} REALIZA OU NÃO TRABALHO SOBRE UM OUTRO SISTEMA AUXILIAR, \mathcal{A}'' .

ANTES DE MAIS NADA, dW LOGO ACIMA É O TRABALHO SOBRE \mathcal{A} - É CONVENIENTE

USARMOS $dW_{PELO} = -dW$ PARA O TRABALHO SOBRE \mathcal{A}'' . E, CLARO,

$F = U - TS$. ASSIM,

$$dW_{PELO} \leq -dF,$$

DE MODO QUE O MÁXIMO TRABA-

LHO POR Δ EQUIVALE AO MÓDULO DO DECRÉSCIMO DE F E SÓ É POSSÍVEL EM UM PROCESSO REVERSÍVEL (QUANDO A DESIGUALDADE É SATURADA). F É REALMENTE A ENERGIA LIVRE PARA REALIZAR TRABALHO, DESCONTADO O "PREÇO" DE MANTER T CONSTANTE.

POR OUTRO LADO, SE Δ NÃO REALIZA TRABALHO,

$$0 \leq -dF \Rightarrow \boxed{dF \leq 0}$$

E A ENERGIA LIVRE SE MANTÉM CONSTANTE EM PROCESSOS REVERSÍVEIS (ISOTÉRMICOS) E DECAI EM PROCESSOS IRREVERSÍVEIS, ATINGINDO UM MÍNIMO QUANDO UM NOVO ESTA-

DO DE EQUILÍBRIO FOR ALCANÇADO PELO SISTEMA APÓS A RETIRADA DE VÍNCULOS INTERNOS.

O MESMO RACIOCÍNIO PODE SER ADAPTADO A QUALQUER TIPO DE CON-
TATO DO SISTEMA PRIMÁRIO COM BA-
NHOS QUE CORRESPONDAM A DADAS
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS, QUE
ASSIM DETERMINAM QUAL ENERGIA
LIVRE DEVE SER UTILIZADA.

PORÉM, É IMPORTANTE DESTACAR
QUE GRANDEZAS DE INTERESSE (E
ACESSO) EXPERIMENTAL MUITAS VE-
ZES ENVOLVEM VARIÁVEIS QUE NÃO
SÃO AQUELAS NATURAIS, INDEPENDEN-
TES, DA ENERGIA LIVRE PERTI-
NENTE.

1.9 FUNÇÕES RESPOSTA

QUALQUER QUE SEJA A ENERGIA LIVRE PERTINENTE A UM DADO PROBLEMA, DIVERSAS DAS SUAS DERIVADAS SEGUNDAS CORRESPONDEM A FUNÇÕES DESCRITIVAS DE EXPERIMENTOS (UMA PRIMEIRA DERIVADA PARCIAL CORRESPONDE A UMA VARIÁVEL TERMODINÂMICA - A SEGUNDA DERIVADA INDICA COMO A PRIMEIRA VARIÁVEL "RESPONDE" À VARIACÃO DE UMA OUTRA VARIÁVEL). ESSAS FUNÇÕES SÃO DENOMINADAS SUSCEPTIBILIDADES GENERALIZADAS OU FUNÇÕES RESPOSTA.

OS DOIS PRIMEIROS CASOS ABAIXO, ENVOLVENDO CAPACIDADES TÈRMICAS, SÃO DEFINIDOS COM BASE NA RELAÇÃO $dQ_{REV} = T \cdot dS$.

ⓐ CAPACIDADE TÈRMICA A VOLUME CONSTANTE

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

ⓑ CAPACIDADE TÈRMICA A PRESSÃO CONSTANTE

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

PARA SÓLIDOS, MUITAS VEZES $C_P \approx C_V$ E FALA-SE NESSES TERMOS MAIS NO CASO DE FLUIDOS.

AINDA PARA UM FLUIDO HOMO-
GÊNIO SIMPLES:

(iii) COMPRESSIBILIDADE ISOTÉRMICA, κ_T

LETRA GREGA "KAPPA",
COMO UM K MINÚSCULO E "CURVADO"

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \kappa_T > 0.$$

(iv) COMPRESSIBILIDADE ADIABÁTICA, κ_S

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad \kappa_S > 0$$

PARA SISTEMAS MAIS GERAIS, TAM-
BÉM SÃO RELEVANTES

(v) COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (OU EXPANSIVIDADE ISOBÁRICA), α_p

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

(vi) EXPANSIVIDADE ADIABÁTICA, α_s

$$\alpha_s \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s$$

VÁRIAS DESSAS FUNÇÕES RESPONDE DEMANDAM MODIFICAÇÕES E/OU MANIPULAÇÕES PARA SEREM EXPRESSAS EM TERMOS DE ALGUMA ENERGIA LIVRE PERTINENTE.

ALÉM DAS RELAÇÕES DE MAXWELL,
TAMBÉM SÃO ÚTEIS PARA ESSA FINALIDADE AS RELAÇÕES*

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = +1$$

TEOREMA
RECÍPROCO

E

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

RELAÇÃO
CÍCLICA

OU DE RECIPROCI-
DADE

QUE LEVAM TAMBÉM A

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

* CONSULTE ALGUM LIVRO DE TERMODINÂMICA. TODOS SÃO DESCUIDADOS EM RELAÇÃO À IDENTIFICAÇÃO DO CONJUNTO DE VARIÁVEIS INDEPENDENTES. O TEOREMA RECÍPROCO, POR EXEMPLO, SERIA DISCU-

TIDO MAIS CLARAMENTE EM TERMOS DA
DERIVADA DE UMA FUNÇÃO INVERSA,

$$f(f^{-1}(x)) = x \xRightarrow{d/dx} f'(f^{-1}(x)) \cdot [f^{-1}(x)]' = 1.$$

(viii) SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

TODOS OS DESENVOLVIMENTOS
NESTE CURSO BASEARAM-SE NA DIS-
CUSSÃO DE FLUIDOS. MAS A TER-
MODINÂMICA É MUITO MAIS GERAL!

UM EXEMPLO IMPORTANTE É O CASO
DE SISTEMAS MAGNÉTICOS. COM BASE
NA EXPRESSÃO $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ PARA A ENER-
GIA DE UM DIPOLO MAGNÉTICO DE MO-
MENTO $\vec{\mu}$ EM UM CAMPO MAGNÉTICO

\vec{B} , É POSSÍVEL* MOSTRAR QUE
* CONSULTE [CALLEN], POR EXEMPLO.

A ENERGIA INTERNA DE UM SISTEMA DE N DIPOLOS, $U = U(S, M)$, OBEDECE A 1ª LEI DA TERMODINÂMICA NA FORMA INFINITESIMAL

$$dU = T \cdot dS + H \cdot dM,$$

ONDE H É UM CAMPO MAGNÉTICO "EFFECTIVO" (B E μ ESTÃO ENVOLVIDOS EM SUA MAGNITUDE) E M É A MAGNETIZAÇÃO DO SISTEMA (FREQUENTEMENTE TRATADA COMO UMA GRANDEZA ADIMENSIONAL COM MAGNITUDE EM $(-N, +N)$ ENQUANTO H "ABSORVE" AS DIMENSÕES FÍSICAS PARA QUE $H \cdot M$ TENHA DIMENSÃO DE ENERGIA).

REPARE COMO U DEPENDE DE VARIÁVEIS EXTENSIVAS. AS EQUA

CONDIÇÕES DE ESTADO SÃO

$$T(S, M) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_M$$

$$\text{E } H(S, M) = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_S$$

MAS COMO TAL SISTEMA É NATURALMENTE SUJEITO A CONDIÇÕES EXTERNAS AJUSTADAS POR T E H, REVELA-SE CONVENIENTE A ENERGIA LIVRE $G = G(T, H)$ TAL QUE

$$G = U - T.S - H.M \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dG = [T.dS + H.dM] - d(T.S) - d(H.M)$$

$$\therefore dG = -SdT - MdH,$$

QUE LEVA A

$$S(T, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H$$

$$\text{E } M(T, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T$$

O COMPORTAMENTO DA MAGNETIZAÇÃO DO SISTEMA FRENTE A UMA VARIÇÃO DO CAMPO APLICADO À AMOSTRA É EXPRESSO PELA FUNÇÃO RESPOSTA (UMA ~~DERIVADA~~ DERIVADA SEGUNDA DE G) CONHECIDA COMO SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA ISOTÉRMICA,

$$\chi_T(T, H) \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right)_T,$$

EMBORA MUITAS VEZES TAL TERMO SEJA RESERVADO AO CASO (INTENSIVO) DE UMA PARTÍCULA,

$$\chi_T \rightsquigarrow \frac{\chi_T}{N}, \quad \boxed{m \equiv \frac{M}{N}}$$

MAGNETIZAÇÃO POR PARTÍCULA

2. NOÇÕES BÁSICAS DE MECÂNICA ESTATÍSTICA

A EMENTA DESTES CURSOS DESCRIBE APENAS UMA RÁPIDA INTRODUÇÃO À DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA / ESTATÍSTICA DOS SISTEMAS DE MUITAS PARTÍCULAS QUE EXIBEM O COMPORTAMENTO MACROSCÓPICO REGULAR DESCRITO PELA TERMODINÂMICA CLÁSSICA.

2.1 MICROESTADOS E MACROESTADOS

UM MICROESTADO É UMA REALIZAÇÃO ESPECÍFICA DE TODOS OS GRAUS DE LIBERDADE DE UM SISTEMA, QUE ESTABELECE O ESTADO DE CADA UMA DAS SUAS UNIDADES. FREQUEN-

TEMENTE, HÁ DIVERSOS MICROESTADOS ACESSÍVEIS, NO SENTIDO DE SEREM COMPATÍVEIS COM RESTRIÇÕES EXPRESSAS COMO GRANDEZAS TERMO DINÂMICAS, COMO A ENERGIA, CARACTERIZANDO UM MACROESTADO.

VEJAMOS UM EXEMPLO EXTREMA-MENTE SIMPLIFICADO, ENVOLVENDO $N=5$ DIPOLOS MAGNÉTICOS RESTRITOS A APENAS DOIS ESTADOS, ALINHADOS OU ANTI-ALINHADOS A UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO. CADA UM DESSES "SPINS" INTERAGE COM O CAMPO, MAS NÃO COM OS DEMAIS SPINS.

$$\begin{array}{ccc}
 \vec{B} = B \hat{z} & \vec{\mu}_i = \mu \hat{z} & \vec{\mu}_i = -\mu \hat{z} \\
 \uparrow & \uparrow & \downarrow \\
 E_i = -\mu B & & E_i = +\mu B
 \end{array}
 \quad \text{OU}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \vec{\mu}_i = -\mu \hat{z} \\
 \downarrow \\
 E_i = +\mu B
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 i = 1, \dots, 5 \\
 E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}
 \end{array}$$

SE N_{\uparrow} (N_{\downarrow}) INDICAR A QUANTIDADE DE SPINS ALINHADOS (ANTI-ALINHADOS) AO CAMPO, É FÁCIL PERCEBER QUE A ENERGIA TOTAL U , SE FIXADA,

$$U = \sum_{i=1}^5 E_i = \mu B (-N_{\uparrow} + N_{\downarrow}),$$

CORRESPONDE A UM ÚNICO N_{\uparrow} , POIS N_{\downarrow} TAMBÉM É UNICAMENTE DETERMINADO, $N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = 5$.

A FIXAÇÃO DE UMA ENERGIA U (OU DE N_{\uparrow}) CORRESPONDE À DEFINIÇÃO DE UM MACROESTADO. MAS HÁ DIVERSAS FORMAS MICROSCÓPICAS DE OBTER UM DADO N_{\uparrow} . DIGAMOS QUE $U = -\mu B$. ENTÃO

$$\begin{cases} N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = 5 \\ -N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = -1 \end{cases} \sim \begin{cases} N_{\uparrow} = 3 \\ N_{\downarrow} = 2 \end{cases}$$

POR ARGUMENTOS SIMPLES DE ANÁLISE COMBINATÓRIA QUE SERÃO REVISADOS EM BREVE, HÁ $2^5 = 32$ POSSÍVEIS MICROESTADOS PARA O SISTEMA SOB ESTUDO, MAS APENAS

$$\binom{5}{3} = \frac{5!}{3!2!} = 10$$

DELES SÃO COMPATÍVEIS COM A EXIGÊNCIA $U = -\mu B \Leftrightarrow N_{\uparrow} = 3$. POR "CONCRETEZA", ELES ESTÃO EXIBIDOS LOGO ABAIXO.

↑↑↑↓↓ ↑↑↓↑↓ ↑↑↓↓↑ ↑↓↑↑↓ ↑↓↑↓↑

↑↓↓↑↑ ↓↑↑↑↓ ↓↑↑↓↑ ↓↑↓↑↑ ↓↓↑↑↑

2.2 VISÃO GERAL "OPERACIONAL"

ESTUDAREMOS APENAS DOIS TIPOS DE DESCRIÇÕES FÍSICO-ESTATÍSTICAS 246

NESTE CURSO.

① ENSEMBLE MICROCANÔNICO

UM ENSEMBLE EM FÍSICA ESTATÍSTICA É UMA (ENORME) COLEÇÃO DE "CÓPIAS MENTAIS" DE UM SISTEMA, COM SEUS DIFERENTES MICROESTADOS APARECENDO NA COLEÇÃO COM FREQUÊNCIAS EQUIVALENTES ÀQUELAS QUE SERIAM OBSERVADAS AO LONGO DA EVOLUÇÃO TEMPORAL DE UMA ÚNICA "VERSÃO" DO SISTEMA, A VERDADEIRA, FÍSICA. QUALQUER MEDIDA FÍSICA, NA VERDADE, É UMA MÉDIA TEMPORAL DE UMA GRANDEZA DINÂMICA EM UMA PEQUENA ESCALA DE TEMPO E A HIPÓTESE ERGÓDICA CONSISTE EM POS-

TALAR QUE TAIS MÉDIAS TEMPORAIS
SEMPRE PODEM SER SUBSTITUÍDAS
POR MÉDIAS EM ALGUM ENSEMBLE.

MATEMATICAMENTE, ESCOLHER UM
ENSEMBLE CONSISTE EM ESCOLHER
UMA DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILI-
DADE PARA OS MICROESTADOS DE
UM SISTEMA.

O ENSEMBLE MICROCANÔNICO É
A ESCOLHA NATURAL PARA DESCREVER
UM SISTEMA ISOLADO, DE ENERGIA
INTERNA U CONSTANTE. ADOTA-SE O
FUNDAMENTAL POSTULADO DAS PRO-
BABILIDADES IGUAIS A PRIORI, PELO
QUAL OS MICROESTADOS COMPATÍVEIS
COM A ENERGIA DO SISTEMA SÃO EQUI-
PROVÁVEIS ENTRE SI, ENQUANTO

TODOS OS DEMAIS TÊM PROBABILIDADE NULA. SE $\Omega(U)$ DENOTAR O NÚMERO DE MICROESTADOS ACESSÍVEIS À ENERGIA INTERNA U , A CONEXÃO ENTRE OS MUNDOS MICROSCÓPICO E MACROSCÓPICO É ESTABELECIDA PELA IDENTIFICAÇÃO DA ENTROPIA DE BOLZMANN

$$S = k_B \cdot \log \Omega$$

COM A ENTROPIA TERMODINÂMICA. EXPLICITAMENTE, SE O SISTEMA FOSSE UM FLUIDO MONOESPÉCIE HOMOGENEO*, $S(U, V, N) = k_B \cdot \log \Omega(U, V, N)$ SERIA UMA RELAÇÃO TERMODINÂMICA FUNDAMENTAL NA REPRESENTAÇÃO ENTROPICA E EQUAÇÕES DE ES-

TADO SURGIRIAM DAS DERIVADAS PARCIAIS DE S .

* NA VERDADE, OS GRAUS DE LIBERDADE DE UM FLUIDO SÃO CONTÍNUOS, E, NESSE CASO, Ω PRECISA SER UM VOLUME EM UM ESPAÇO DE FASE (NÃO É POSSÍVEL CONTAR MICROESTADOS). EVITAREMOS FLUIDOS (!!!) NESTA ETAPA DO CURSO.

(ii) ENSEMBLE CANÔNICO

O ENSEMBLE CANÔNICO DESCREVE SISTEMAS EM EQUILÍBRIO COM UM BANHO TÉRMICO A UMA DADA TEMPERATURA T . TODOS OS MICROESTADOS SÃO CONSIDERADOS POSSÍVEIS, MAS CADA UM DELES É REPRESENTADO NO ENSEMBLE COM UM PESO DEPENDENTE DA SUA ENERGIA, DADO POR UM **250**

FATOR DE BOLTZMANN, $e^{-\beta E}$,

ONDE $\beta \equiv \frac{1}{k_B \cdot T}$ É DENOMINADA TEM

PERATURA INVERSA, EMBORA OBVIAMENTE APRESENTE INVERSO DE ENERGIA COMO UNIDADE DIMENSIONAL.

UM PAPEL FUNDAMENTAL É DESEMPENHADO PELA FUNÇÃO DE NORMALIZAÇÃO

$$Z \equiv \sum_{\mu} e^{-\beta \cdot E_{\mu}}$$

CONHECIDA COMO FUNÇÃO DE PARTIÇÃO. CADA MICROESTADO É AQUI REPRESENTADO / INDEXADO POR μ (NADA A VER COM O POTENCIAL QUÍMICO!) E TEM ENERGIA E_{μ} - A SOMA ENVOLVE TODOS OS MICROESTADOS.

INCRIVELMENTE, A FUNÇÃO DE PARTIÇÃO FUNCIONA COMO UM TIPO DE FUNÇÃO GERADORA E SUAS DERIVADAS PODEM LEVAR A GRANDEZAS CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA. POR EXEMPLO, SE CADA MICROESTADO μ TEM PESO $e^{-\beta E_\mu}$, É CLARO QUE SUA PROBABILIDADE É

$$p_\mu = \frac{e^{-\beta E_\mu}}{\sum_{\sigma} e^{-\beta E_\sigma}} = \frac{e^{-\beta E_\mu}}{Z}$$

ÍNDICE "MUDO"

Z NÃO DEPENDE DOS ÍNDICES / NOMES ARBITRÁRIOS DADOS A CADA MICROESTADO, CERTO?

MAS A MÉDIA DA ENERGIA É

$$\langle E \rangle = \sum_{\mu} E_{\mu} \cdot p_{\mu} = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} E_{\mu} \cdot e^{-\beta E_{\mu}} =$$

$$= \frac{1}{Z} (-1) \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

ENERGIA
INTERNA!

U

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\log Z)$$

EM GERAL, É O LOGARITMO DE Z QUE SE REVELA DETERMINANTE DE QUALQUER GRANDEZA TERMODINÂMICA, MEDIANTE A IDENTIFICAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ COMO

$$F = -k_B \cdot T \cdot \log Z$$

ESTA É A "CONEXÃO MICRO-MACRO" NO ENSEMBLE CANÔNICO.

AO FINAL DO CURSO, SERÃO JUSTIFICADAS AS RELAÇÕES FUNDAMENTAIS DOS ENSEMBLES. DESTACA-SE DESDE JÁ, CONTUDO, QUE EM

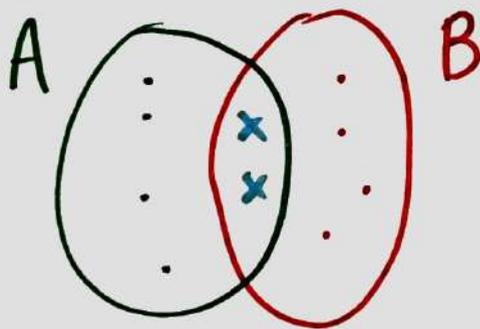
QUALQUER ENSEMBLE, UM SISTEMA PRECISA DE UM NÚMERO MUITO GRANDE DE UNIDADES, $N \rightarrow \infty$, PARA EXIBIR COMPORTAMENTO MACROSCÓPICO TERMODINÂMICO. ESSA CONDIÇÃO É DENOMINADA LIMITE TERMODINÂMICO.

2.3 ELEMENTOS DE COMBINATÓRIA

PRINCIPALMENTE PARA A COMPREENSÃO DE CÁLCULOS NO ENSEMBLE MICROCANÔNICO, É CONVENIENTE REVER ALGUNS CONCEITOS ELEMENTARES DE ANÁLISE COMBINATÓRIA. TODOS OS RESULTADOS RELEVANTES SÃO CONSEQUÊNCIAS DOS PRINCÍPIOS ADITIVO E MULTIPLICATIVO, QUE NASCEM DA TEORIA DE CONJUNTOS.

* PRINCÍPIO ADITIVO

SE DOIS EVENTOS MUTUAMENTE INCOMPATÍVEIS, A E B , PUDEREM SER REALIZADOS DE n_A E n_B FORMAS DISTINTAS, RESPECTIVAMENTE, HÁ $n_A + n_B$ FORMAS DE EXATAMENTE UM DOS EVENTOS OCORRER.



$n_A = n(A)$: CARDINALIDADE DO CONJUNTO A

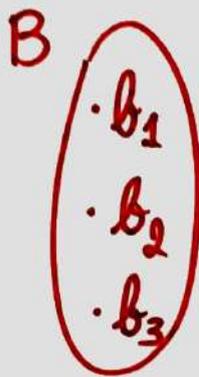
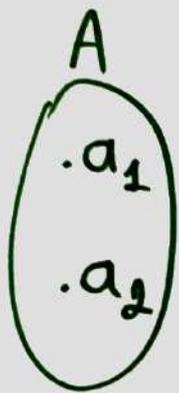
PRINCÍPIO ADITIVO
 $= 0$

$$n(A \cup B) = n(A) + n(B) - n(A \cap B)$$

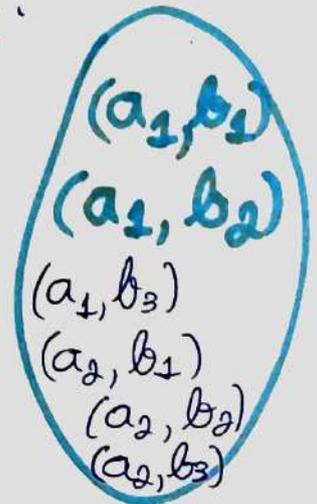
* PRINCÍPIO MULTIPLICATIVO

SE UM EVENTO A PUDER SER REALIZADO DE n_A FORMAS DISTINTAS E, INDEPENDENTEMENTE DESTES PRIMEIRO RESULTADO, UM SEGUNDO EVEN-

TO B PUDER SER REALIZADO DE n_B FORMAS DISTINTAS, HÁ $n_A \cdot n_B$ FORMAS DE AMBOS OS EVENTOS SEREM REALIZADOS SIMULTANEAMENTE.



$A \times B$



$$n(A \times B) = n(A) \cdot n(B)$$

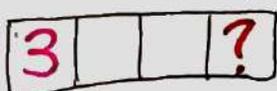
A NOÇÃO DE INDEPENDÊNCIA ESTATÍSTICA EM PROBABILIDADE NASCE NO PRINCÍPIO MULTIPLICATIVO.

* EXEMPLO: QUANTOS NÚMEROS ÍMPARES MAIORES DO QUE MIL PODEM SER FORMADOS USANDO UMA ÚNICA VEZ OS ALGARISMOS 0, 3, 4 E 7?

"DIVIDA O PROBLEMA, DE FORMA EXAUSTIVA, EM SUBPROBLEMAS MUTUAMENTE EXCLUSIVOS, LIDANDO COM AS DIFICULDADES TÃO CEDO QUANTO POSSÍVEL".

OPÇÕES DENTRO DE CADA "CASINHA"

→ UM MAU CAMINHO



3, 4 ou 7

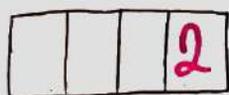
(GARANTE > 1000)

→ # OPÇÕES DEPENDE DA ES-

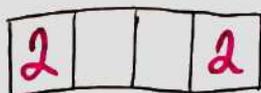
COLHA NA 1ª CASA:

DUAS OPÇÕES SE FOI O 4,
UMA SÓ SE FOI UM ÍMPAR.

→ UM BOM CAMINHO

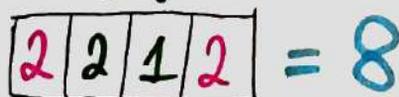


3 ou 7



4 E O ÍMPAR
NÃO USADO

TANTO FAZ!



↳ BASTA ALO-
CAR OS REMANES-
CENTES, ACABARAM
AS EXIGÊNCIAS

→ OUTRO BOM CAMINHO: TOTAL - PARES

TOTAL:

3	3	2	1
---	---	---	---

 = 18

SEM O
ZERO

DEMAIS

257

PARES FIM ZERO: $\boxed{3 \ 2 \ 1 \ 1} = 6$

PARES FIM 4: $\boxed{2 \ 2 \ 1 \ 1} = 4$

0 NÃO PODE
4 JÁ USADO

$$18 - (6 + 4) = 8 //$$

ALGUNS PROBLEMAS SÃO TÃO COMUNS QUE RECEBEM NOMES ESPECIAIS.

* ARRANJOS

HÁ $\boxed{\frac{n!}{(n-m)!}}$ FORMAS DE ESCOLHER

ORDENADAMENTE m ENTRE OS n ELEMENTOS DISTINTOS DE UM CONJUNTO.

$$\boxed{n \ n-1 \ n-2 \ \dots \ n-(m-1)} = \frac{n!}{(n-m)!}$$

* PERMUTAÇÕES

SÃO ARRANJOS QUANDO $n=m$; NÚMERO DE ORDENAMENTOS DE n OBJETOS DISTINTOS: $n!$ PERMUTAÇÕES

* COMBINAÇÕES

HÁ $\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}$ FORMAS DE

ESCOLHER UM SUBCONJUNTO DE m ELEMENTOS A PARTIR DE UM CONJUNTO DE n ELEMENTOS DISTINTOS. EM COMPARAÇÃO COM A EXPRESSÃO PARA ARRANJOS, A DIVISÃO POR $m!$ SIMPLEMENTE COMPENSA O EXCESSO MULTIPLICATIVO DOS ORDENAMENTOS DESNECESSÁRIOS NA FORMAÇÃO DO SUBCONJUNTO.

* PERMUTAÇÕES C/ ELEMENTOS REPE-

TIDOS

DADOS M TIPOS DE OBJETOS, E SE n_i FOR A QUANTIDADE DE OBJETOS DO TIPO i , $i=1, \dots, M$, INDISTINGUÍVEIS ENTRE SI, HÁ $\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!}$ ORDENAMEN-

TOS DISTINTOS DA COLEÇÃO INTEIRA DE N OBJETOS, $N = \sum_{i=1}^M n_i$.

BASTA DESCONTAR OS EXCESSOS MULTIPLICATIVOS, COMO NA PASSAGEM DOS ARRANJOS P/ AS COMBINAÇÕES.

◇ EXEMPLOS: VAMOS CONSIDERAR DIVERSOS CASOS EM QUE N PARTÍCULAS DEVEM SER ALOCADAS EM M NÍVEIS ENERGÉTICOS (OU BOLAS EM URNAS). TAIS NÍVEIS SEMPRE SÃO DISTINGUÍVEIS ENTRE SI.

(i) ESTATÍSTICA DE MAXWELL-BOLTZMANN, PARTÍCULAS DISTINGUÍVEIS

OPÇÕES DE NÍVEIS PI A PARTÍCULA 1



(ii) ESTATÍSTICA DE FERMI-DIRAC, PARTÍCULAS INDISTINGUÍVEIS, NO MÁXIMO UMA PARTÍCULA POR NÍVEL (PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI, $N \leq M$)

ORA, BASTA ESCOLHER N ENTRE OS M NÍVEIS PARA SEREM AQUELES OCUPADOS POR UMA PARTÍCULA: $\binom{M}{N}$

(iii) ESTATÍSTICA DE BOSE-EINSTEIN, PARTÍCULAS INDISTINGUÍVEIS

O NÚMERO $S_{M,N}$ DE FORMAS

COM QUE N PARTÍCULAS INDISTINGUÍVEIS PODEM SER ALOCADAS EM M ESTADOS EQUIVALE À QUANTIDADE DE SOLUÇÕES INTEIRAS NÃO NEGATIVAS DA EQUAÇÃO

$$x_1 + x_2 + \dots + x_M = N$$

$$x_i \in \{0, 1, 2, \dots, N\}, \quad i = 1, \dots, M.$$

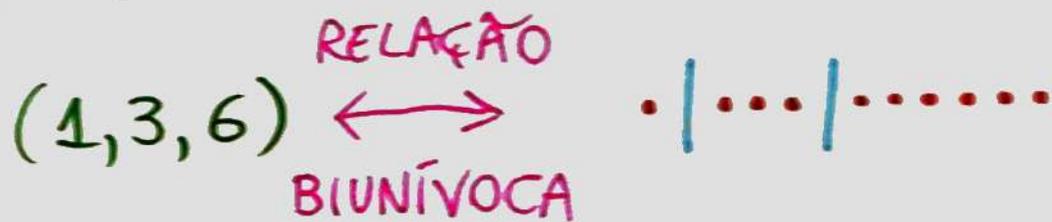
A RESPOSTA É

$$S_{M,N} = \binom{N+M-1}{N} = \frac{(N+M-1)!}{N!(M-1)!}$$

QUE SERÁ JUSTIFICADA EM UM EXEMPLO CONCRETO.

$(6, 0, 4)$ E $(1, 3, 6)$ SÃO DUAS SOLUÇÕES DE $x_1 + x_2 + x_3 = 10$. MAS CADA UMA CORRESPONDE A UMA CONFIGURAÇÃO DE 12 OBJETOS C/ REPETIÇÕES: 10 BOLINHAS IDÊNTICAS ENTRE SI,

CORRESPONDENTES ÀS PARTÍCULAS, E DOIS "SEPARADORES", QUE DIVIDEM AS BOLAS EM 3 GRUPOS.



NESTE CASO, HÁ $\binom{12}{40} = 66$ PERMUTAÇÕES DAS BOLINHAS E SEPARADORES, E, CONSEQUENTEMENTE, 66 SOLUÇÕES PI A EQUAÇÃO DADA.

NO CASO GERAL, HÁ N BOLINHAS IDÊNTICAS ENTRE SI E $(M-1)$ SEPARADORES PARA DISCRIMINÁ-LAS EM M GRUPOS DISTINTOS. POR FIM, A IDEIA DE PERMUTAÇÕES COM ELEMENTOS REPETIDOS JUSTIFICA A RESPOSTA APRESENTADA.

2.4 EXEMPLOS IMPORTANTES

① PARAMAGNETISMO

CONSIDERE UM SISTEMA DE N DIPOLOS MAGNÉTICOS NÃO INTERAGENTES ENTRE SI, MAS SUJEITOS A UM CAMPO MAGNÉTICO CONSTANTE EM UMA DADA DIREÇÃO ($\vec{B} = B\hat{z}$, DIGAMOS). POR SIMPLICIDADE (OU PENSANDO NAS POSSÍVEIS PROJEÇÕES DE UM SPIN $1/2$ QUÂNTICO NO EXPERIMENTO DE STERN-GERLACH), CADA DIPOLO

ESTARÁ ALINHADO OU ANTI-ALINHADO A \vec{B} .

$\vec{B} = B\hat{z}$

$\mu_i = \mu \cdot s_i$ $s_i \in \{+1, -1\}$

$i = 1, \dots, N$

OU

$\vec{\mu}_i = +\mu\hat{z}$ $\vec{\mu}_i = -\mu\hat{z}$

COM

$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = \begin{cases} -\mu B, & \text{SE } S_i = +1 \\ +\mu B, & \text{SE } S_i = -1 \end{cases}$$

A ENERGIA DO SISTEMA É

$$U = \sum_{i=1}^N E_i = -\overbrace{\mu B}^{\equiv H} \sum_{i=1}^N S_i$$

CLARAMENTA A MAGNETIZAÇÃO ADI-
MENSIONAL

$$M \equiv \sum_{i=1}^N S_i$$

TAMBÉM É DADA POR

$$M = N_{\uparrow} - N_{\downarrow},$$

ONDE N_{\uparrow} (N_{\downarrow}) É O NÚMERO DE DIPO-
LOS ALINHADOS (ANTI-ALINHADOS) AO
CAMPO EXTERNO.

$$N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$$

A. ENSEMBLE MICROCANÔNICO

PARA UMA DADA ENERGIA U , QUANTOS SÃO OS MICROESTADOS ACESSÍVEIS?

$$\begin{cases} N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N \\ N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = -U/H \end{cases} \sim$$

$$\sim \begin{cases} N_{\uparrow} = \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{H} \right) \\ N_{\downarrow} = \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{H} \right) \end{cases}$$

U FIXO CORRESPONDE A N_{\uparrow} (E N_{\downarrow}) FIXO.

$$\Omega_N(U) = \binom{N}{N_{\uparrow}}$$

$$\frac{S_N(U)}{k_B} = \log \Omega_N(U)$$

VEREMOS QUE A CONEXÃO MICRO-
-MACRO (EQUIVALÊNCIA ENTRE AS
ENTROPIAS MICROSCÓPICA E TERMODI-
NÂMICA) SÓ OCORRE NO LIMITE TER-
MODINÂMICO, QUANDO $N \rightarrow \infty$ E, NO
CASO MICROCANÔNICO, $U/N \rightarrow \mu$ FIXO.

UM PASSO QUE ANTECEDE O LIMITE
É O USO DE UMA EXPANSÃO AS-
SINTÓTICA PARA QUALQUER FUNÇÃO
DE N . NO CASO MICROCANÔNICO, É
UBÍQUA A EXPANSÃO DE STIRLING,

$$\log n! \sim n \log n - n$$

SÍMBOLO \sim /
COMPORTAMENTO
ASSINTÓTICO

DEMONSTRA-SE QUE O ERRO RELATIVO
COMETIDO NO USO DESSA EXPANSÃO
TENDE A ZERO.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \{ \log n! - [n \log n - n] \} / \log n! = 0.$$

* VIRTUALMENTE TODOS OS LIVROS-TEXTOS UTILIZAM A EXPRESSÃO "APROXIMAÇÃO DE STIRLING", AO INVÉS DE "EXPANSÃO DE STIRLING", COMO NESTAS NOTAS DE AULA. TAL PRÁTICA INDUZ OS LEITORES À INCORRETA INTERPRETAÇÃO QUE

SÍMBOLO π "DISTÂNCIA TENDENDO A ZERO",

$\log n!$ \approx $n \log n - n$ "APROXIMADAMENTE"



INCORRETO!

$\lim_{n \rightarrow \infty} | \log n! - (n \log n - n) | = 0.$

$\equiv I$

A ENORME MAIORIA DOS FÍSICOS, EXCESSIVAMENTE UTILITARISTAS COM A MATEMÁTICA, ACREDITA QUE TAL ERRO ABSOLUTO SEJA REALMENTE NULO, $I=0$, EN QUANTO A REALIDADE, EM CHOCAN

TE CONTRASTE COM TAL CRENÇA, É QUE $I \rightarrow \infty$!!! O ERRO RELATIVO PODE TENDER A ZERO MESMO SE O ERRO ABSOLUTO DIVERGIR! CONSIDERE AS FUNÇÕES

$$f(x) = x^2 + x \quad \text{E} \quad g(x) = x^2,$$

E VERIFIQUE QUE

$$\lim_{x \rightarrow \infty} |f(x) - g(x)| = \infty$$

ENQUANTO

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{f(x)}{g(x)} = 1 \iff \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{f(x) - g(x)}{g(x)} = 0.$$

ALGO ANÁLOGO OCORRE EM STIRLING.

DIZEMOS QUE "f É ASSINTOTICAMENTE IGUAL A g QUANDO $x \rightarrow x_0$ ", O QUE É EXPRESSO COMO $f(x) \underset{x \rightarrow x_0}{\sim} g(x)$ OU SIMPLSMENTE $f(x) \sim g(x)$ SE x_0 ESTIVER SUBENTENDIDO (PODE SER $\pm \infty$),

SE $\lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x)}{g(x)} = 1$, INDEPENDENTE-

MENTE DO QUE OCORRE COM

$$\lim_{x \rightarrow x_0} |f(x) - g(x)| \Leftrightarrow f(x) \underset{x \rightarrow x_0}{\approx} g(x).$$

PODE ATÉ SER QUE ESTE ERRO ABSOLUTO SEJA NULO, COMO OCORRE COM x E $\sin x$ QUANDO $x \rightarrow 0$.

EXPANSÕES ASSINTÓTICAS NÃO SÃO APROXIMAÇÕES, EM GERAL, E DEMANDAM CUIDADOS DIFERENCIADOS. POR EXEMPLO, UMA EXPANSÃO ASSINTÓTICA PARA $n!$ QUANDO n É "GRANDE" É

$$n! \sim (2\pi n)^{1/2} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

MAS O TERMO ISOLADO $(n/e)^n$ QUE SURTIRIA DA EXPONENCIAÇÃO DA EXPANSÃO DE STIRLING $P/\log n!$ É INADEQUADO.

COMO FOI OBTIDA A EXPANSÃO DE STIRLING PARA $\log n!$? HÁ DIVERSAS FORMAS RIGOROSAS DE OBTENÇÃO DAQUELE RESULTADO, MAS APRESENTAREMOS AQUI UMA FORMA "SUJA E RÁPIDA" DE FAZÊ-LO, BASEADA EM UMA PASSAGEM DE UM SOMATÓRIO PARA UMA INTEGRAL SEM QUALQUER CONTROLE DE ERRO.

$$\log n! = \log \left(\prod_{i=1}^n i \right) = \sum_{i=1}^n \log i \quad \rightarrow ?$$

$$\rightarrow ? \int_1^n \log x \, dx = \left[x \log x - x \right]_1^n =$$

$$= (n \log n - n) - (-1) \sim n \log n - n$$

RETORNEMOS, AGORA USANDO A EXPANSÃO DE STIRLING, À ANÁLISE MICROCANÔNICA DO PROBLEMA DO PARAMAGNETISMO.

ASSIM,

$$\log \Omega(U) \sim \{ N \log N - \cancel{N} -$$
$$- \left\{ \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{H} \right) \log \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{H} \right) \right] - \left[\frac{1}{2} \left(\cancel{N} - \frac{U}{H} \right) \right] \right\} -$$
$$- \left\{ \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{H} \right) \log \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{H} \right) \right] - \left[\frac{1}{2} \left(\cancel{N} + \frac{U}{H} \right) \right] \right\} =$$

$U = N \cdot \mu$

$$= N \log N - N \left\{ \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu}{H} \right) \right] \cdot$$

$$\left[\log N + \log \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu}{H} \right) \right] \right\} -$$

$$- N \left\{ \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu}{H} \right) \right] \cdot \left[\log N + \log \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu}{H} \right) \right] \right\} =$$

$$= -N \left\{ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu}{H} \right) \log \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu}{H} \right) + \right.$$

ENTROPIA
PROPORCIO-
NAL A N, EX-
TENSIVA,
ÓTIMO!

$$\left. + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu}{H} \right) \log \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu}{H} \right) \right\} =$$

$$= -\frac{N}{2} \left\{ \left(1 - \frac{\mu}{H} \right) \left[\log \frac{1}{2} + \log \left(1 - \frac{\mu}{H} \right) \right] + \right.$$
$$\left. + \left(1 + \frac{\mu}{H} \right) \left[\log \frac{1}{2} + \log \left(1 + \frac{\mu}{H} \right) \right] \right\} =$$

$$= -\frac{N}{2} \left\{ -2 \log 2 + \left(1 - \frac{\mu}{H}\right) \log \left(1 - \frac{\mu}{H}\right) + \left(1 + \frac{\mu}{H}\right) \log \left(1 + \frac{\mu}{H}\right) \right\}$$

$$\therefore \frac{1}{N} \cdot \frac{S_N(U)}{K_B} = \log 2 -$$

$$-\frac{1}{2} \left\{ \left(1 - \frac{\mu}{H}\right) \log \left(1 - \frac{\mu}{H}\right) + \left(1 + \frac{\mu}{H}\right) \log \left(1 + \frac{\mu}{H}\right) \right\}$$

COMO $s(\mu) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ U/N \rightarrow \mu}} \frac{1}{N} \cdot S_N(U) \quad E$

$$dU = T ds \Rightarrow d\mu = T \cdot ds \Rightarrow ds = \frac{1}{T} d\mu,$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \mu} = -\frac{K_B}{2} \left\{ \left(-\frac{1}{H}\right) \log \left(1 - \frac{\mu}{H}\right) + \left(1 - \frac{\mu}{H}\right) \frac{1}{1 - \frac{\mu}{H}} \left(-\frac{1}{H}\right) + \frac{1}{H} \log \left(1 + \frac{\mu}{H}\right) + \left(1 + \frac{\mu}{H}\right) \frac{1}{1 + \frac{\mu}{H}} \cdot \frac{1}{H} \right\}$$

$$\dots \frac{1}{T} = \frac{K_B}{H} \left\{ \frac{1}{2} \log \left(\frac{1 + \frac{\mu}{H}}{1 - \frac{\mu}{H}} \right) \right\}$$

CURIOSAMENTE, A FUNÇÃO

$f(x) = \frac{1}{2} \log \frac{1+x}{1-x}$ É A INVERSA DA FUN-

ÇÃO $g(x) = \frac{e^{+x} - e^{-x}}{e^{+x} + e^{-x}}$, COMO É FACIL-

MENTE COMPROVADO VERIFICANDO QUE

$f(g(x)) = x = g(f(x))$. MAS g NÃO É "ORDINÁRIA": TRATA-SE DA TAN-

GENTE HIPERBÓLICA $\tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x}$

DEFINIDA A PARTIR DO SENO

HIPERBÓLICO $\sinh x \equiv \frac{e^{+x} - e^{-x}}{2}$ E

DO COSSENO HIPERBÓLICO

$\cosh x \equiv \frac{e^{+x} + e^{-x}}{2}$

OU SEJA,

$$\boxed{\frac{1}{T} = -\frac{k_B}{H} \tanh^{-1}\left(\frac{\mu}{H}\right)} \quad (*)$$

COMO VIMOS NA p. 265,

$$U = -H.M \xRightarrow{\div N} \boxed{\mu = -H.m} \quad (**)$$

MAGNETIZAÇÃO POR PARTÍCULA

ASSIM, $m = m(\mu)$, COMO É NATURAL NA REPRESENTAÇÃO ENTROPICA EM QUE NOS ENCONTRAMOS. PORÉM, É CONVENIENTE (E POSSÍVEL, NESTE PROBLEMA) EXPRESSAR ALGUMAS PROPRIEDADES EM TERMOS DAS VARIÁVEIS INTENSIVAS T E H . INVERTENDO (*),

$$\frac{\mu}{H} = \tanh\left(\frac{-H}{k_B T}\right) = -\tanh\left(\frac{H}{k_B T}\right)$$

E, COM (**),

$$\boxed{m = \tanh\left(\frac{H}{k_B T}\right)}$$

EMERGE COMO A EQUAÇÃO DE ESTADO PARA A MAGNETIZAÇÃO DE UM PARAMAGNETO IDEAL. LEMBRE-SE DE QUE $H = \mu \cdot B$ TEM DIMENSÃO DE ENERGIA.

EM UM SISTEMA MAGNÉTICO, É NATURAL ESTUDAR A RESPOSTA DA MAGNETIZAÇÃO A UMA VARIAÇÃO DO CAMPO APLICADO. AQUI CABE UM CUIDADO ESPECIAL PELA ESCOLHA DAS VARIÁVEIS / NOTAÇÕES ESCOLHIDAS. A MAGNETIZAÇÃO POR PARTÍCULA COM A DIMENSÃO CORRETA É DADA POR μm , ENQUANTO O CAMPO MAGNÉTICO FÍSICO É H/μ . ASSIM,

$$\chi_T(T, B) = \left(\frac{\partial(\mu m)}{\partial(H/\mu)} \right)_T = \mu^2 \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \boxed{276}$$

$$= \mu^2 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{H}{k_B T} \right) \cdot \frac{1}{k_B T}$$

$$\therefore \chi_T(T, B) = \frac{\mu^2}{k_B T} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)$$

A CAMPO NULO, A SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA É INVERSAMENTE PROPORCIONAL À TEMPERATURA, FATO CONHECIDO COMO LEI DE CURIE.

UNICAMENTE PARA FINS DE COMPARAÇÃO COM A VINDOURA ANÁLISE NO ENSEMBLE CANÔNICO, É CONVENIENTE EXPRESSAR A ENTROPIA POR PARTÍCULA COMO FUNÇÃO DE T, E NÃO DE ~~μ~~ μ. DA P. 273,

$$\frac{D(\mu)}{k_B} = \log 2 - \frac{1}{2} \log \left[1 - \left(\frac{\mu}{H} \right)^2 \right] - \frac{\mu}{H} \left\{ \frac{1}{2} \log \left(\frac{1 + \mu/H}{1 - \mu/H} \right) \right\}. \quad (1)$$

DA P. 275, $\mu = -H \cdot \tanh\left(\frac{H}{k_B T}\right)$. (2)

ALÉM DISSO, AFIRMOU-SE NA P. 274 QUE

$$\tanh^{-1} x = \frac{1}{2} \log \frac{1+x}{1-x} \quad (3)$$

FINALMENTE, PELAS DEFINIÇÕES DAS FUNÇÕES HIPERBÓLICAS NA P. 274,

SEGUE QUE $\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1^* \Rightarrow$

$$\Rightarrow 1 - \tanh^2 x = \frac{1}{\cosh^2 x} \equiv \operatorname{sech}^2 x^* \quad (4)$$

(2) E (3) EM (1): $\frac{\rho}{k_B} = \log 2 -$

$$-\frac{1}{2} \log \left[1 - \tanh \frac{H}{k_B T} \right] - \left(-\tanh \frac{H}{k_B T} \right) \left\{ \tanh^{-1} \frac{\mu}{H} \right\} -$$

$$\stackrel{(2)}{(4)} \log 2 - \frac{1}{2} \log \left[\operatorname{sech}^2 \frac{H}{k_B T} \right] + \left(\tanh \frac{H}{k_B T} \right) \left(\frac{-H}{k_B T} \right) =$$

* DUAS DAS RARAS EXPRESSÕES COM FUNÇÕES HIPERBÓLICAS QUE DIFEREM DE SUAS ANÁLOGAS TRIGONOMÉTRICAS. OUTRA FAMOSA É $(\cosh x)' = \sinh x$. 278

$$= \log 2 + \log \left[\cosh \frac{H}{k_B T} \right] - \frac{H}{k_B T} \tanh \frac{H}{k_B T}$$

$$\therefore \Omega(T) = k_B \left\{ \log \left[2 \cosh \frac{H}{k_B T} \right] - \frac{H}{k_B T} \tanh \frac{H}{k_B T} \right\}$$

B. ENSEMBLE CANÔNICO

AGORA SERÁ DESENVOLVIDO O FORMALISMO DESCRITO NAS P. 250-253, PARA DESCREVER O MESMO SISTEMA PARAMAGNÉTICO DE SPINS INDEPENDENTES SUJEITOS A UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO, MAS TERMALIZADO (POR UM BANHO TÉRMICO) À TEMPERATURA T , E NÃO ISOLADO À ENERGIA CONSTANTE U .

@ CÁLCULO DA FUNÇÃO PARTIÇÃO

CADA MICROESTADO DO SISTEMA CORRESPONDE A UMA N -UPLA DE VA-

RIÁVEIS BINÁRIAS $s_i \in \{+1, -1\}$, $i=1, \dots, N$,
INDICANDO SE CADA SPIN ESTÁ OU NÃO
ALINHADO AO CAMPO APLICADO.

DESSA FORMA, A FUNÇÃO PARTI-
ÇÃO Z PARECE INALCANÇÁVEL À PRI-
MEIRA VISTA, POIS O SOMATÓRIO FOR-
MAL QUE VARRE CADA MICROESTADO μ
REVELA-SE UMA SEQUÊNCIA DE N SO-
MATÓRIOS ENCADEADOS,

$$Z = \sum_{\mu} e^{-\beta \cdot E_{\mu}} = \sum_{s_1 \in \{+1, -1\}} \dots \sum_{s_N \in \{+1, -1\}} e^{-\beta \cdot E_{\mu}}$$

ONDE $\beta = \frac{1}{k_B T}$ E $E_{\mu} = -\mu B \sum_{i=1}^N s_i$.

NOTAÇÕES ALTERNATIVAS E CONVENIEN-
TES SÃO $\mu = \vec{s} = (s_1, s_2, \dots, s_N)$, $E_{\mu} = E(\vec{s})$

E $\sum_{\mu} = \sum_{\vec{s}}$. SE O PAVOR FOR CONTÍDUO,

VOCÊ VERÁ EM BREVE QUE O RESULTADO PODE SER ENCONTRADO DE UMA FORMA SURPREENDENTEMENTE SIMPLES PARA SISTEMAS DE UNIDADES INDEPENDENTES! USAREMOS APENAS QUE

$$a \cdot b + a \cdot c = a(b+c) \quad \text{E} \quad e^{a+b} = e^a \cdot e^b!$$

$$Z = \sum_{\vec{s}} e^{-\beta \cdot \sum_{i=1}^N (-\mu B s_i)} = \sum_{\vec{s}} e^{\beta \mu B \sum_{i=1}^N s_i} =$$

$$= \sum_{\vec{s}} \left[\prod_{i=1}^N e^{\beta \mu B \cdot s_i} \right] =$$

$$= \sum_{s_1} \dots \sum_{s_{N-1}} \sum_{s_N} (e^{\beta \mu B s_1} \dots e^{\beta \mu B s_{N-1}}) \cdot e^{\beta \mu B s_N}$$

$$= \sum_{s_1} \dots \sum_{s_{N-1}} (e^{\beta \mu B s_1} \dots e^{\beta \mu B s_{N-2}}) \cdot e^{\beta \mu B s_{N-1}} \cdot \sum_{s_N \in \{+1, -1\}} e^{\beta \mu B s_N} =$$

$$= \sum_{s_1} \dots \sum_{s_{N-2}} \left[\{ e^{\beta \mu B S_1} \dots e^{\beta \mu B S_{N-3}} \} e^{\beta \mu B S_{N-2}} \right] \\ \cdot \left(\sum_{s_{N-1}} e^{\beta \mu B S_{N-1}} \right) \cdot \left(\sum_{s_N} e^{\beta \mu B S_N} \right)$$

PERCEBA QUE OS SUCESSIVOS DES-
LOCAMENTOS "EM EVIDÊNCIA" DOS
FATORES CONSTANTES EM RELAÇÃO
À VARIÁVEL DE CADA SOMATÓRIO LE-
VA Z A REVELAR-SE COMO UM PRO-
DUTÓRIO DE SOMAS SIMPLES, ENVOL-
VENDO UM ÚNICO FATOR DE BOLTZ-
MANN CALCULADO EM APENAS DOIS
ESTADOS! MAS O CENÁRIO MELHORA AIN-
DA MAIS: ESSAS SOMAS SIMPLES SÃO
IDÊNTICAS ENTRE SI !!! AFINAL,

$$\sum_j \beta_j = \sum_k \beta_k .$$

ASSIM, É MUITO CONVENIENTE DEFINIRMOS A FUNÇÃO PARTIÇÃO DE UM CORPO (OU "DE UMA PARTÍCULA") Z_1

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta \cdot \epsilon_i}$$

ONDE A SOMA ESTENDE-SE SOBRE TODAS AS POSSÍVEIS ENERGIAS ϵ_i DE CADA UNIDADE, POIS

$$Z = (Z_1)^N$$

PARA QUALQUER SISTEMA DE CORPOS INDEPENDENTES (ÚNICO CENÁRIO DESSE CURSO). NO MODELO SOB ANÁLISE,

$$Z_1 = \sum_{s \in \{+1, -1\}} e^{\beta \mu_B s} = e^{+\beta \mu_B} + e^{-\beta \mu_B}$$

$$\therefore Z_1 = 2 \cosh \beta \mu_B$$

SEGUE QUE

$$Z = (Z_1)^N = (2 \cosh \beta \mu B)^N$$

E QUE TODA A INFORMAÇÃO TERMO-
DINÂMICA SOBRE ESSE SISTEMA NAS
CONDIÇÕES MACROSCÓPICAS ESTÁ CON-
TIDA NA ENERGIA LIVRE POR PARTÍ-
CULA

$$f \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \cdot F$$

ONDE

$$F = -k_B \cdot T \cdot \log Z$$

NO PRESENTE CASO,

$$F = -k_B T \cdot \log [2 \cosh \beta \mu B]^N \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F = -N k_B T \log [2 \cosh \beta \mu B]$$

E F/N É UMA CONSTANTE ATÉ ANTES
DO LIMITE.

PARA SISTEMAS MAGNÉTICOS, É POSSÍVEL MOSTRAR QUE A 1ª LEI DA TERMODINÂMICA EM SUA FORMA DIFERENCIAL DEVE SER (VER CAP. 5 DE [GOULD-TOBOCHNIK])

$$dU = T \cdot dS + H \cdot dM,$$

E QUE, PARA T E H (VARIÁVEIS INTENSIVAS!) CONSTANTES, É ESSENCIAL O USO DA "ENERGIA LIVRE DE GIBBS MAGNÉTICA" (TERMO NÃO TRADICIONAL)

$$G = U - TS - HM$$

TAL QUE

$$dG = -SdT - MdH$$

E, CONSEQUENTEMENTE,

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H$$

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T$$

UÉ, MAS NÃO TÍNHAMOS UMA ENERGIA LIVRE F NAS MÃOS? O QUE SERIA ESSA G? A FORMA COMO DEFINIMOS A ENERGIA DO PARAMAGNETO REFLETE UMA ESCOLHA DE ENERGIA MAGNÉTICA QUE JÁ TRATA A ENERGIA F COMO FUNÇÃO DE T E $H = \mu B$. OBSERVE NOVAMENTE F NA p. 284: ELA DEPENDE DE T E H! $F = G$

ASSIM,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_H = + N K_B \left\{ \log [2 \cosh \beta \mu B] + T \cdot \frac{2 \sinh(\beta \mu B)}{2 \cosh(\beta \mu B)} \left(\frac{\mu B}{K_B} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \right) \right\}$$

$$\therefore \frac{S}{Nk_B} = \log [2 \cosh \beta \mu B] - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)$$

MAS ESSA É EXATAMENTE A MESMA EXPRESSÃO OBTIDA NA ANÁLISE MICRO CANÔNICA, NA p. 279, QUANDO O FOI EXPRESSA EM TERMOS DA TEMPERATURA T , E NÃO DE μ !

NÃO É UMA COINCIDÊNCIA.

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T = + N k_B T \frac{2 \sinh(\beta \mu B)}{2 \cosh(\beta \mu B)} \cdot \beta$$

$$\therefore m = \frac{M}{N} = \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right),$$

COMO NA p. 275. FINALMENTE, A ENERGIA INTERNA PODERIA SER OBTIDA COMO $U = F + TS$, MAS PODE SER

INSTRUTIVO RELEMBRARMOS A IMPOR
TANTE EXPRESSÃO

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z ,$$

DE MODO QUE

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ N \log [2 \cosh \beta \mu B] \right\} =$$
$$= - N \frac{2 \sinh(\beta \mu B)}{2 \cosh(\beta \mu B)} \mu B$$

$$\therefore \frac{U}{N} = - \mu B \tanh(\beta \mu B) ,$$

MAIS UMA VEZ REPETINDO O RESULTADO DO OUTRO ENSEMBLE (VER p. 275).

COMO É POSSÍVEL QUE AS PROPRIEDADES DE UM SISTEMA DE TEMPERATURA CONSTANTE E ENERGIA VARIÁVEL COINCIDAM COM AQUELAS DE UM SISTEMA COM ENERGIA CONSTANTE?

A CHAMADA EQUIVALÊNCIA DE ENSEMBLES SÓ OCORRE NO LIMITE TERMODINÂMICO $N \rightarrow \infty$. DE UMA FORMA QUE TRANSCENDE O ALCANCE DESTES CURSOS (E QUE É MUITO MAL EXPLICADA MESMO EM TEXTOS AVANÇADOS!), A "CONEXÃO MICRO-MACRO" ENVOLVE O LIMITE TERMODINÂMICO (DE UMA FORMA OBSCURA) NA EXPRESSÃO $F = -k_B T \log Z$ DO ENSEMBLE CANÔNICO. QUANDO $N \rightarrow \infty$, A DISPERSÃO DE ENERGIA NESSE ENSEMBLE TORNA-SE RELATIVAMENTE TÃO PEQUENA ("A DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA AFINA") QUE O SISTEMA COMPORTA-SE MACROSCOPICAMENTE COMO SE TIVESSE

ENERGIA CONSTANTE.

(ii) SÓLIDO DE EINSTEIN

NESTE IDEALIZADO MODELO PARA A CAPACIDADE TÉRMICA DE UM SÓLIDO, OS ÁTOMOS QUE OCUPARIAM OS SÍTIOS DE UMA REDE CRISTALINA SÃO TRATADOS COMO OSCILADORES QUÂNTICOS NÃO INTERAGENTES DE MESMA FREQUÊNCIA ω . CADA OSCILADOR TEM ENERGIA

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad i=1, \dots, N,$$

SE DISPUSER DE n_i QUANTA DE ENERGIA. UM MICROESTADO DO SISTEMA É DESCRITO POR UMA N-ÚPLA DE QUANTA, (n_1, \dots, n_N) .

NESTE CASO, INICIAREMOS A ANÁLISE PELO ENSEMBLE CANÔNICO, CUJO FORMALISMO É MAIS FACILMENTE APLICÁVEL DO QUE AQUELE DO MICROCANÔNICO, POR EVITAR ESTUDOS COMBINATÓRIOS E O USO DA EXPANSÃO DE STIRLING. A EQUIVALÊNCIA DE ENSEMBLES "FAVORECE" O USO DO FORMALISMO CANÔNICO MESMO QUANDO A ENERGIA É CONSTANTE.

A. ENSEMBLE CANÔNICO

SERÁ CONVENIENTE DEFINIR

$$A \equiv \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta[(n+\frac{1}{2})\hbar\omega]} = e^{-\frac{A}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-A})^n$$

$$\therefore Z_1 = \frac{e^{-A/2}}{1 - e^{-A}}$$

$$F = -k_B T \log Z = -k_B T \log (Z_1^N)$$

$$\therefore F = -N k_B T \log \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

MAS F SIMPLIFICA-SE COMO

$$F = -N k_B T \left\{ \log e^{-\beta \hbar \omega / 2} - \log (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right\}$$

$$\Rightarrow \frac{F}{N} = \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \log (1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

f

VAMOS CALCULAR U , C E S .

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = -N \frac{\partial A}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial A} \log Z_1 =$$

$$= -N \hbar \omega \frac{1}{Z_1} \cdot \frac{\partial Z_1}{\partial A} = -N \hbar \omega \frac{1 - e^{-A}}{e^{-A/2}} \cdot \frac{1 + e^{-A}}{(1 - e^{-A})^2} \cdot (-e^{-A/2})$$

292

$$= N \frac{\hbar \omega}{2} \cdot \frac{1+e^{-A}}{1-e^{-A}} = N \frac{\hbar \omega}{2} \left[1 + \frac{2e^{-A}}{1-e^{-A}} \right]$$

SOMENTE PI "EX-
TRAIR" A ENERGIA DO
PONTO ZERO

$$\therefore \mu = \frac{U}{N} = \frac{\hbar \omega}{2} + \hbar \omega \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1-e^{-\beta \hbar \omega}}$$

O CALOR ESPECÍFICO (POR PARTÍCULA) É

$$c = \frac{\partial \mu}{\partial T} = \hbar \omega \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left[e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right]^{-1} \right\} =$$

$$= -\hbar \omega \left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-2} \cdot e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \cdot \frac{\hbar \omega}{k_B} \left(\frac{-1}{T^2} \right)$$

$$\therefore c = k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

E A ENTROPIA É

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -N k_B \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T \cdot \log \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right) \right\} =$$

$$= -N k_B \log \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right) - N k_B T \frac{-\frac{\hbar \omega}{k_B T^2} e^{-\hbar \omega / k_B T}}{1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}}$$

$$\therefore S = -Nk_B \log(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) + Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \frac{e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}$$

É CONVENIENTE ANALISARMOS EXTREMOS DE TEMPERATURAS NESSAS GRANDEZAS.

$$k_B T \gg \hbar\omega \Rightarrow e^{+\hbar\omega/k_B T} \sim 1 \pm \hbar\omega/k_B T$$

$$k_B T \ll \hbar\omega \Rightarrow e^{-\hbar\omega/k_B T} \ll 1$$

$k_B T \gg \hbar\omega$	$k_B T$	LEI DE DULONG - -PETIT k_B	"ALTA"
$k_B T \ll \hbar\omega$	$\hbar\omega/2$ PONTO ZERO	$\propto A^2 e^{-A}$	$\rightarrow 0$
	u	c	0

B. ENSEMBLE MICROCANÔNICO

$$U = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = N\hbar\omega/2 + \hbar\omega \sum_{i=1}^N n_i, \quad n_i \geq 0$$

O NÚMERO DE MICROESTADOS $\Omega(U)$ PARA UMA DADA ENERGIA É O NÚMERO DE SOLUÇÕES (INTEIRAS E NÃO NEGATIVAS) DA EQUAÇÃO

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N n_i &= \frac{U}{k\omega} - \frac{N}{2} = \frac{N\mu}{k\omega} - \frac{N}{2} \\ &= \left(\frac{\mu}{k\omega} - \frac{1}{2} \right) N \\ &\equiv \gamma \cdot N \end{aligned}$$

ASSIM,

$$\Omega = \binom{\gamma \cdot N + (N-1)}{\gamma N} = \binom{(\gamma+1)N - 1}{\gamma N}$$

$$E \log \Omega \sim \log \binom{(\gamma+1)N}{\gamma N} \sim$$

$$\sim (\gamma+1) \cancel{N} \log [(\gamma+1)N] - (\gamma+1)N -$$

$$- \{ \gamma N (\log \gamma + \log N) - \cancel{\gamma N} \} -$$

$$- \{ N \log N - \cancel{N} \} =$$

$$= (\gamma+1)N \log(\gamma+1) + \cancel{(\gamma+1)N \log N} - \cancel{\gamma N \log \gamma} - \cancel{\gamma N \log N} - \cancel{N \log N} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\rho(\mu)}{K_B} = \frac{1}{K_B} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \Omega(\mu) =$$

$$= (\gamma+1) \log(\gamma+1) - \gamma \log \gamma$$

$$\therefore \rho(\mu) = K_B \left\{ \left(\frac{\mu}{k_B} + \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{\mu}{k_B} + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{\mu}{k_B} - \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{\mu}{k_B} - \frac{1}{2} \right) \right\}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial \rho}{\partial \mu} = \frac{K_B}{k_B} \left\{ \log \left(\frac{\mu}{k_B} + \frac{1}{2} \right) - \log \left(\frac{\mu}{k_B} - \frac{1}{2} \right) \right\}$$

É POSSÍVEL ISOLAR μ COMO FUNÇÃO DE

$$T: \frac{k_B}{K_B T} = \log \frac{\frac{\mu}{k_B} + \frac{1}{2}}{\frac{\mu}{k_B} - \frac{1}{2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{k_B} + \frac{1}{2} = \left(\frac{\mu}{k_B} - \frac{1}{2} \right) e^{k_B/K_B T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{k_B T} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1 + e^{\hbar\omega/k_B T}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right\}$$

$$\therefore \mu = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

ESSA É A MESMA EXPRESSÃO OBTIDA NA p. 293, NO ENSEMBLE CANÔNICO. A SUBSTITUIÇÃO DE μ COMO FUNÇÃO DE T NA EXPRESSÃO PARA $\rho(\mu)$ DA PÁGINA ANTERIOR TAMBÉM LEVARIA AO RESULTADO ANÁLOGO OBTIDO PELO OUTRO FORMALISMO.

PARA ENCERRARMOS O CURSO, RESTA JUSTIFICARMOS OS FORMALISMOS DOS ENSEMBLES MICROCANÔNICO E CANÔNICO.