

A3

■ Entropia (Definição de Boltzman)

Para um sistema num dado estado, (U, V, N) , definida como macroestado, existe um número configurações compatíveis, chamadas de microestados, dado por $\Omega(U, V, N)$.

Boltzman definiu a entropia como sendo uma função dos microestados:

$$S = k_B \ln \Omega \quad ; \quad k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

↳ constante de Boltzman

Assim, a entropia aumenta com o aumento do número de possíveis estados microscópicos do sistema, como no caso da expansão livre:

* As derivadas da entropia dará mais informações sobre o sistema.

Exemplo: Considere 3 partículas compondo um sistema, não interagentes e N fixo. Cada partícula pode ter energias $E = 0, E_0, 2E_0$ e $3E_0$, de modo que a energia interna é dada por $U = E_1 + E_2 + E_3$, Assim $0 \leq U \leq 9E_0$. Determine:

a) o número de microestados (Ω) para os seguintes macroestados: $U_A = 2E_0$; $U_B = 4E_0$; $U_C = 8E_0$

Resolução:

As partículas podem assumir 4 estados de energia diferentes

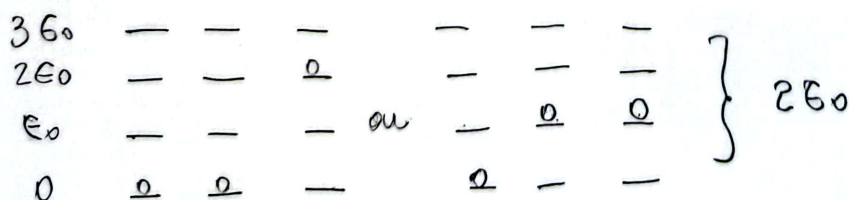


} a soma de energia que cada partícula pode assumir dará a energia do macroestado.

$$P_N^{(a,b,c,\dots)} = \frac{N!}{a!b!c!\dots}$$

repetições
↓ ↓ ↓

Para $U_A = 2E_0$ fica:



$$P_3^2 = \frac{3!}{2!} = 3 + \frac{3!}{2!} = 3 \Rightarrow \Omega_A = 3 + 3 = 6$$

A3

Para $U_B = 4\epsilon_0$

$$\begin{array}{cccc}
 3\epsilon_0 & - & - & - \\
 2\epsilon_0 & - & \epsilon_0 & \epsilon_0 \\
 \epsilon_0 & - & - & - \\
 0 & \epsilon_0 & - & -
 \end{array}
 \left. \begin{array}{ccc}
 - & - & - \\
 - & - & \epsilon_0 \\
 \epsilon_0 & \epsilon_0 & - \\
 - & - & -
 \end{array} \right\} 4\epsilon_0$$

$$\frac{3!}{2!} = 3 \quad 3! = 6 \quad \frac{3!}{2!} = 3 \Rightarrow \Omega_B = 12$$

Para $U_C = 8\epsilon_0$

$$\begin{array}{cccc}
 3\epsilon_0 & - & \epsilon_0 & \epsilon_0 \\
 2\epsilon_0 & \epsilon_0 & - & - \\
 \epsilon_0 & - & - & - \\
 0 & - & - & -
 \end{array}
 \left\{ 8\epsilon_0$$

$$\frac{3!}{2!} = 3 = \Omega_C$$

b) $\Delta S_{A \rightarrow B}$ e $\Delta S_{B \rightarrow C}$

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = S_B - S_A = k_B (\ln \Omega_B - \ln \Omega_A) = k_B \ln \frac{\Omega_B}{\Omega_A} = k_B \ln \frac{12}{6} = k_B \ln 2 > 0$$

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = k_B \ln \left(\frac{12}{6} \right) = k_B \ln 2 > 0$$

$$\Delta S_{B \rightarrow C} = k_B \ln \frac{\Omega_C}{\Omega_B} = k_B \ln \left(\frac{3}{12} \right) = -k_B \ln 4 < 0$$

A3

14

c) Compare com o gás ideal gás ideal usando a expressão de entropia termodinâmica.

$$U_A \xrightarrow{2x} U_B \xrightarrow{2x} U_C = T$$

gás ideal: $U = n c_v T$, se U dobra, sem alterar o número de partículas, é porque a temperatura dobrou.

$$\Delta S = n c_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = n c_v \ln(2) > 0$$

$$\Delta S_{B \rightarrow C} = n c_v \ln(2) > 0$$

Qual a diferença?

O sistema tem um limite de estados acessíveis de energia, diferente do gás ideal. Para A isso não é um problema, mas B e C teriam mais possibilidades.

A3

Vamos ver o que acontece com os demais valores de energia neste sistema limitado a 4 níveis de energia:

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 0 \rightarrow 0 + 0 + 0 \rightarrow \Omega(0) = P_3^3 = 1$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 1 \rightarrow 0 + 0 + 1 \rightarrow \Omega(1) = P_3^2 = 3$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 2 \rightarrow 0 + 1 + 1 \text{ ou } 0 + 0 + 2 \rightarrow \Omega(2) = P_3^2 + P_3^2 = 6$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 3 \rightarrow 0 + 1 + 2 \text{ ou } 0 + 0 + 3 \text{ ou } 1 + 1 + 1 \rightarrow \Omega(3) = P_3 + P_3^2 + P_3^3 = 10$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 4 \rightarrow 0 + 2 + 2 \text{ ou } 0 + 1 + 3 \text{ ou } 1 + 1 + 2 \rightarrow \Omega(4) = P_3^2 + P_3 + P_3^2 = 12$$

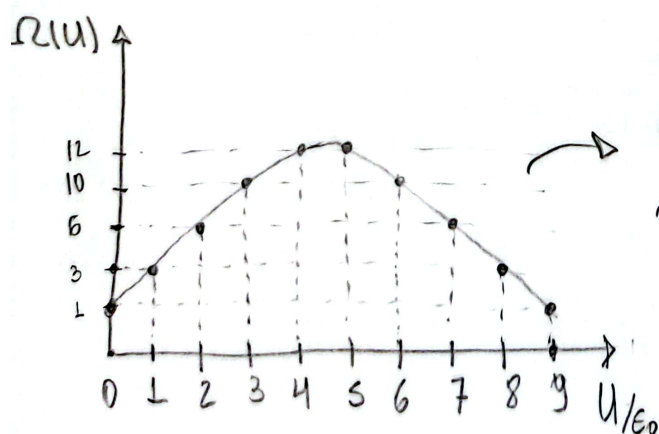
$$\frac{U}{\epsilon_0} = 5 \rightarrow 0 + 2 + 3 \text{ ou } 1 + 1 + 3 \text{ ou } 1 + 2 + 2 \rightarrow \Omega(5) = P_3 + P_3^2 + P_3^2 = 12$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 6 \rightarrow 0 + 3 + 3 \text{ ou } 1 + 2 + 3 \text{ ou } 2 + 2 + 2 \rightarrow \Omega(6) = P_3^2 + P_3 + P_3^3 = 10$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 7 \rightarrow 1 + 3 + 3 \text{ ou } 2 + 2 + 3 \rightarrow \Omega(7) = P_3^2 + P_3^2 = 6$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 8 \rightarrow 2 + 3 + 3 \rightarrow \Omega(8) = P_3^3 = 3$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 9 \rightarrow 3 + 3 + 3 \rightarrow \Omega(9) = P_3^3 = 1$$



Com níveis limitados de energia a número de microestados por energia de cada macroestado gera uma curva simétrica, neste caso.

Na situação em que existem infinitos estados de energia, o número de microestados ficará diferente para $U \geq 4\epsilon_0$.

Assim:

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 4 \rightarrow 1+1+2 \text{ ou } 0+1+3 \text{ ou } 0+2+2 \text{ ou } 0+0+4$$

$$\Omega(4) = P_3^2 + P_3 + P_2^2 + P_3^2 = 15$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 5 \rightarrow 0+2+3 \text{ ou } 1+1+3 \text{ ou } 1+2+2 \text{ ou } 0+1+4 \text{ ou } 0+0+5$$

$$\Omega(5) = P_3 + P_3^2 + P_3^2 + P_3 + P_3^2 = 21$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 6 \rightarrow 0+3+3 \text{ ou } 1+2+3 \text{ ou } 2+2+2 \text{ ou } 1+1+4 \text{ ou } 0+2+4 \text{ ou } 0+1+5 \text{ ou } 0+0+6$$

$$\Omega(6) = P_3^2 + P_3 + P_3^3 + P_3^2 + P_3 + P_3 + P_3^2 = 31$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 7 \rightarrow 1+3+3 \text{ ou } 2+2+3 \text{ ou } 0+3+4 \text{ ou } 1+2+4 \text{ ou } 0+2+5 \text{ ou } 1+1+5 \text{ ou } 0+1+6 \text{ ou } 0+0+7$$

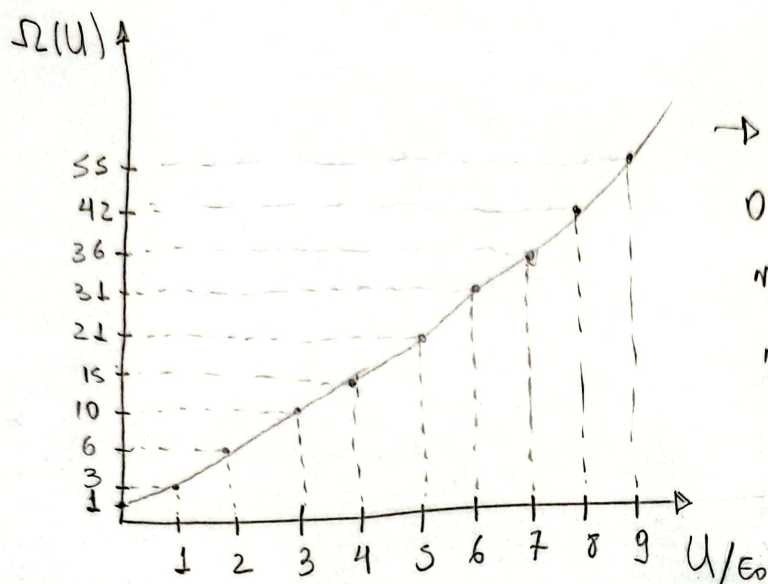
$$\Omega(7) = 4 \times P_3^2 + 4 \times P_3 = 36$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 8 \rightarrow 2+3+3 \text{ ou } 0+4+4 \text{ ou } 1+3+4 \text{ ou } 0+3+5 \text{ ou } 1+2+5 \text{ ou } 0+2+6 \text{ ou } 1+1+6 \text{ ou } 0+1+7 \text{ ou } 0+0+8$$

$$\Omega(8) = 4 \times P_3^2 + 5 \times P_3 = 42$$

$$\frac{U}{\epsilon_0} = 9 \rightarrow 3+3+3 \text{ ou } 2+3+4 \text{ ou } 1+4+4 \text{ ou } 0+4+5 \text{ ou } 1+3+5 \text{ ou } 2+2+5 \text{ ou } 0+3+6 \text{ ou } 1+2+6 \text{ ou } 0+2+7 \text{ ou } 1+1+7 \text{ ou } 0+1+8 \text{ ou } 0+0+9$$

$$\Omega(9) = P_3^3 + 4 \times P_3^2 + 7 \times P_3 = 55$$



→ Com níveis de energia infinitos o sistema pode se organizar de mais maneiras diferentes à medida que a temperatura aumenta. Por consequência, a entropia também aumenta.

Voltando ao cálculo da variação de entropia,

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = k_B \ln \left(\frac{\Omega_B}{\Omega_A} \right) = k_B \ln \left(\frac{\Omega(4)}{\Omega(2)} \right) = k_B \ln \left(\frac{15}{6} \right) \approx k_B \ln(2) > 0$$

$$\Delta S_{B \rightarrow C} = k_B \ln \left(\frac{\Omega_C}{\Omega_B} \right) = k_B \ln \left(\frac{\Omega(8)}{\Omega(4)} \right) = k_B \ln \left(\frac{42}{15} \right) \approx k_B \ln(2) > 0$$

■ Probabilidade

Definições:

- Evento simples: resultado de um "experimento" de interesse; lançamento de dados, cara ou coroa, observação experimental em um laboratório
- Frequência: razão entre o número de vezes que um determinado evento ocorre (n_i) e o número total de experimentos.

Exemplo: Lançamento de uma moeda repetido 10x, no qual se obteve 4 coroas e 6 caras:

$$F_{co} = \frac{n_{co}}{N} = \frac{4}{10} = 0,4$$

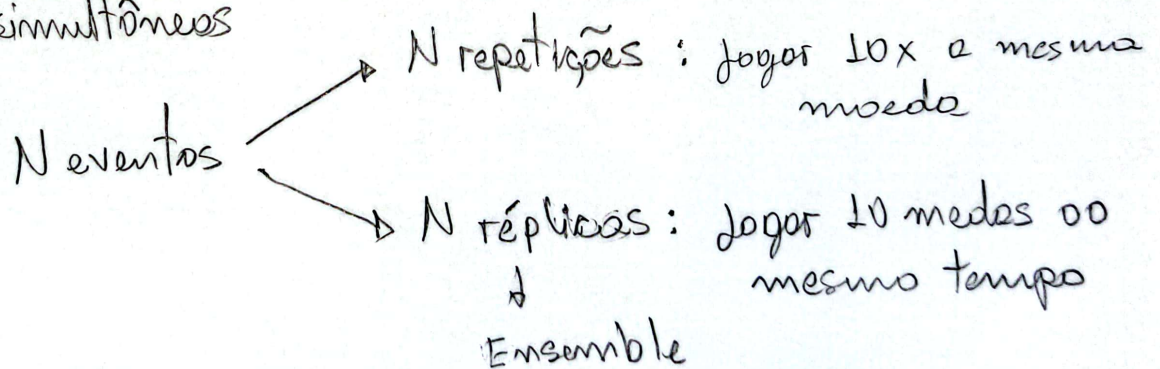
$$F_{ca} = \frac{n_{ca}}{N} = \frac{6}{10} = 0,6$$

→ não é probabilidade

↳ é muito pequena

No geral) $F_i = \frac{n_i(N)}{N}$

- Hipótese Ergódica: N eventos podem ser substituídos por N experimentos idênticos ou um único experimento com N réplicas simultâneas



- Probabilidade a Priori: definida antes do experimento.

↳ hipótese da Equiprobabilidade → quando não há razão para que um dado evento tenha probabilidade diferente de ocorrer.

Exemplo: Moedas → $\frac{1}{2}$ para cada face

Dados (6 faces) → $\frac{1}{6}$ para cada face

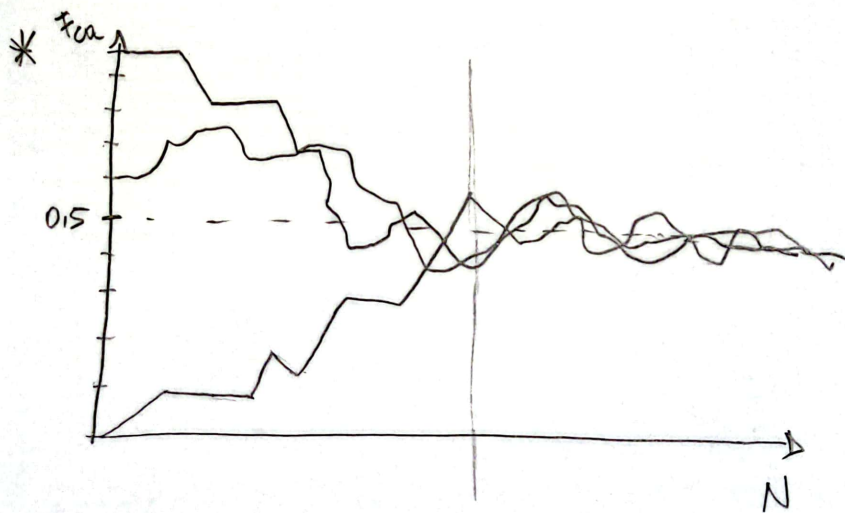
— Probabilidade a posteriori: depois de realizar o experimento.

Exemplo: Sequência de lançamento de moedas.

S1: $F_{ca} = 6/10$; $F_{co} = 4/10 \rightarrow 3000$ lançamentos *

S2: $F_{ca} = 3/10$; $F_{co} = 7/10 \rightarrow$ " "

S3: $F_{ca} = 4/10$; $F_{co} = 6/10 \rightarrow$ " "



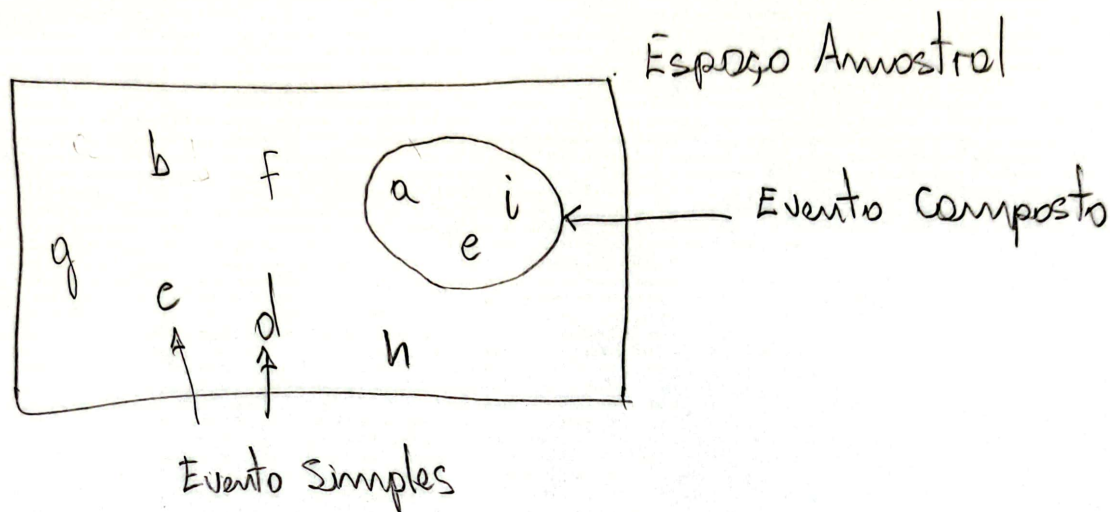
Probabilidade de um evento simples (a posteriori)

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} F_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i(N)}{N} \Rightarrow P_i \geq 0$$

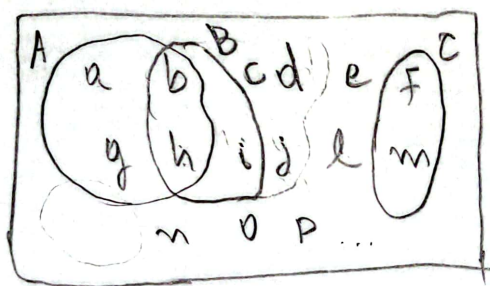
$$\sum_i n_i(N) = N \Rightarrow \sum_i \frac{n_i(N)}{N} = \frac{N}{N} \Rightarrow \sum_i F_i = 1$$

$$0 < P_i < 1$$

- Espaço Amostral: conjunto de todos eventos possíveis
- Evento Composto: conjunto de eventos simples



Exemplo:



23 = 26 letras

conjuntos

$A = a, b, g, h$

$B = b, c, d, h, i, j$

$C = f, m$

$$P_i = 1/23$$

Probabilidade de eventos compostos é:

$$P(A) = \sum_{a \in A} P_a = P_a + P_b + P_g + P_h$$

$$P(B) = \sum_{a \in B} P_a = P_b + P_c + P_d + P_h + P_i + P_j$$

$$P(C) = \sum_{a \in C} P_a = P_f + P_m$$

- Eventos compostos Disjuntos: sem eventos simples em comum

$$A \cap B = b, h \text{ (n\~ao disjunto)} \Rightarrow P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$$

$$A \cap C = \emptyset \text{ (disjunto)} \Rightarrow P(A \cup C) = P(A) + P(C)$$

$$B \cap C = \emptyset \text{ (disjunto)} \Rightarrow P(B \cup C) = P(B) + P(C)$$

Ex1: Em um povoado habitam 100 pessoas adultas, sendo 50 homens e 50 mulheres. Uma pesquisa m\u00e9dica detectou altos n\u00edveis de colesterol em 30 pessoas adultas, das quais 20 eram homens. Nesse povoado

a) Qual a probabilidade $P(A)$ de encontrar, ao acaso, uma pessoa com alto n\u00edvel de colesterol

b) Qual a probabilidade $P(B)$ de encontrar, ao acaso, um homem?

c) Se tiver encontrado um homem, qual a probabilidade $P(A|B)$ que ele tenha altos n\u00edveis de colesterol?

d) Como relacionar as probabilidades do item (c) \u00e0 probabilidade dos itens (a) e (b)?

e) Calcule $P(B|A)$, ou seja, a probabilidade de ser um homem dado que foi encontrada uma pessoa com colesterol.

Resolução:

$$a) P(A) = \frac{n_A}{N} = \frac{30}{100} = 0,3 \text{ ou } 30\%$$

$$b) P(B) = \frac{n_B}{N} = \frac{50}{100} = 0,5 \text{ ou } 50\%$$

$$c) P(A|B) = \frac{n_{A \cap B}}{n_B} = \frac{20}{50} = 0,4 \text{ ou } 40\%$$

$$d) P(A|B) = \frac{n_{A \cap B}}{n_B} = \frac{n_{A \cap B}/N}{n_B/N} = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$$

↳ Probabilidade Condicional: probabilidade de ocorrer o evento A dado que o evento B ocorreu.

$$e) P(B|A) = \frac{P(B \cap A)}{P(A)} = \frac{0,2}{0,3} = 0,667 \text{ ou } 66,7\%$$

Eventos Independentes: A probabilidade de um evento A não afeta a probabilidade de um evento B. Assim:

$$P(B|A) = P(B) = \frac{P(B \cap A)}{P(A)}$$

$$\therefore \{ P(B \cap A) = P(A) P(B) \}$$