

→ Leis de Termodinâmica

Um gás em certo volume apresenta $N \sim 10^{24}$ partículas

∴ A descrição microscópica desse sistema via "Leis da Mecânica" envolveria

$3N$ equações de movimento

(# graus de liberdade)

→ Não só é impossível resolver todas essas equações, mas também mesmo se conseguíssemos

∴ não saberíamos interpretar a solução.

→ Por outro lado, a experiência mostra que a descrição macroscópica de um gás envolve um número muito pequeno de variáveis

→ Por exemplo, se voltarmos de uma substância pura precisamos apenas de três:

P, V, T

P, T : representam valores médios de grandezas microscópicas.

Pressão (P): relacionado com o valor médio da transferência de momento nas colisões das partículas com as paredes de um container

Temperatura (T): relacionado com a energia cinética média das partículas.

→ Num sistema termodinâmico

Grandezas Macroscópicas { temperatura, pressão, volume, N° de Moléculas

Grandezas Microscópicas { velocidade, posição

② Exemplo de Micro e Macro Estados

Amenço de Moeda:

↑ : cara
↓ : coroa

3 Arremessos / Partes = # Caras

Configurações	Partes
↑ ↑ ↑	3
↑ ↑ ↓	2
↑ ↓ ↑	2
↓ ↑ ↑	2
↑ ↓ ↓	1
↓ ↑ ↓	1
↓ ↓ ↑	1
↓ ↓ ↓	0

- # Estados Micro: $2^3 = 8$
- # Estados Macro: 4

• Quantidades Macro

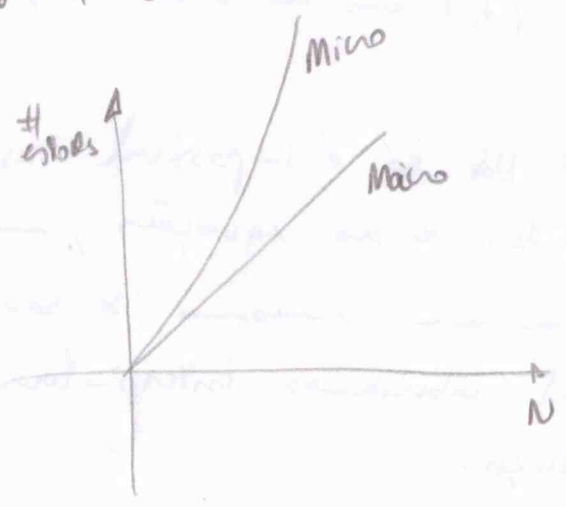
- # Moedas
- # Caras
- # Coroa

• Quantidades Micro

- # Posições de uma moeda

→ Para N moedas:

- # Estados Micro: 2^N
- # Estados Macro: $N+1$



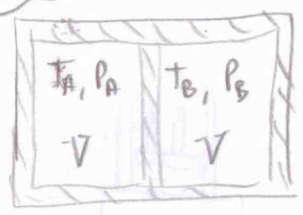
Exemplo:

$$N=20 \Rightarrow \begin{cases} 2^N = 1.048.576 \\ N+1 = 21 \end{cases}$$

→ Para $N \gg 2$
Um dado estado Macroscópico será composto por um número desumando de estados microscópicos

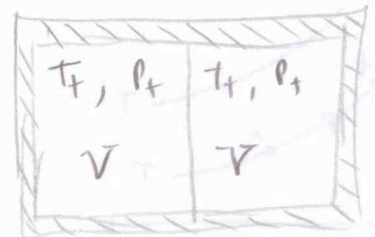
Experiencia e Termodinamica

1ª Experiencia



III: parede adiabática

→ A parede adiabática é retirada:



—: parede diatérmica

→ Historicamente as leis da Termodinamica foram obtidas com leis empiricas, de natureza fenomenologica

→ Somente mais tarde com a formulacao da Teoria Cinetica dos Gases e ja se procurou a explicação microscopica das leis da Termodinamica

→ Esse processo culminou com o aparecimento da "Mecânica Estatística"

→ Final do sec. XIX não se acreditava na existencia dos átomos e portanto seria difícil explicar (nessa época, a formulacao da Fisica Estatística

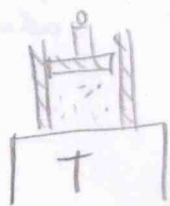
→ A comunidade científica começou a acreditar na hipótese atômica depois de Anstede de Einstein sobre o movimento Browniano

→ Quando o sistema está em contato térmico, o sistema como um todo evoluirá para um estado de equilíbrio térmico diferente do inicial

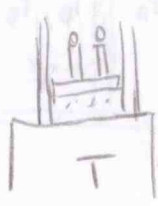
→ As variáveis macroscópicas de A e B evoluíram com o tempo até que o sistema composto atinja o equilíbrio

obs: Equilíbrio: quando as variáveis macroscópicas de um sistema não mudam seu valor.

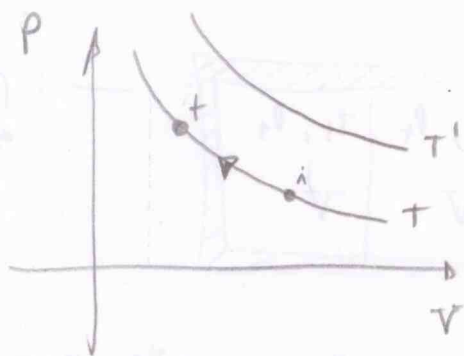
2º Experimento



"i": P_i, V_i



"f": (P_f, V_f)



Podemos concluir que

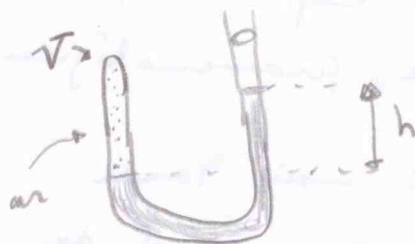
$$f(P, V) = T$$

é a eq. de Estado

→ Estado de um fluido em equilíbrio térmico ($T = \text{cte}$) fica intrinsicamente caracterizado por P e V

→ Se alterarmos uma dessas variáveis a outra muda para outro valor bem definido quando o sistema atinge novamente o equilíbrio

Experiência de Boyle (1643)



$T = \text{cte}$

→ Pressão exercida sobre o volume de ar em V

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

→ Boyle verificou que

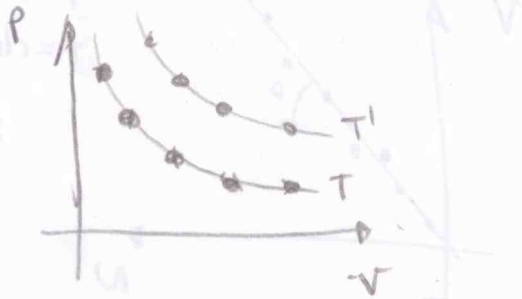
$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$PV = \text{cte}$$

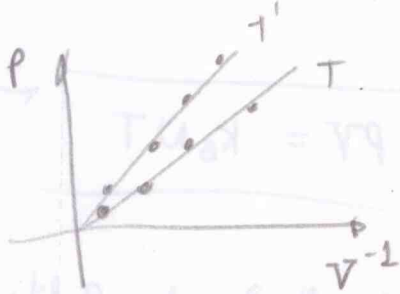
Para gases pouco reativos

→ Para gases pouco reativos os resultados acima não são verificados

→ Análise dos dados



Novas coordenadas



$$\therefore P = Cte \cdot V^{-1}$$

$y = cte \cdot x$ dependência do coeficiente em função com a temperatura

$$P = (C \cdot T) \cdot V^{-1}$$

$$PV = C \cdot T$$

Mas $C = ???$

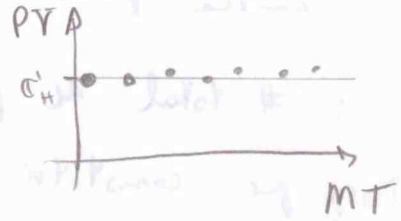
Hipótese: P deve depender da "massa", pois ausência de matéria $\Rightarrow P = 0$

$$\therefore PV = C' M T$$

M : massa do gás e $C = C' M$

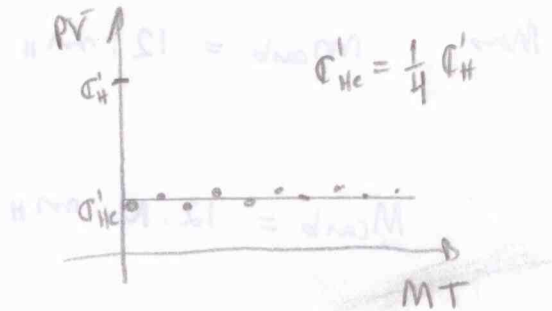
3º Experimento

Hidrogênio



$$\therefore PV = C'_H M T \quad \leftarrow \text{para o hidrogênio}$$

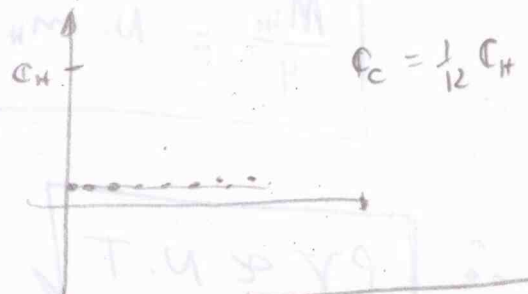
Helio



$$PV = C'_{He} M T$$

$$PV = \frac{1}{4} C'_H M T \quad \leftarrow \text{para o Helio}$$

Carbone



$$PV = \frac{1}{12} C'_H M T$$

para o carbono

6

→ Considere:

- M : massa do gás
 - m : massa de uma única partícula
 - N : # total de partículas
- TM pe constitui o gás

→ p/ Carbono:

$$M_{\text{carb}} = N \cdot m_{\text{carb}}$$

$$M_{\text{carb}} = 12 \cdot m_H$$

$$\therefore M_{\text{carb}} = 12 \cdot N \cdot m_H$$

$$\text{ou } \frac{M_{\text{carb}}}{12} = N \cdot m_H$$

Similarmente p/ Hélio

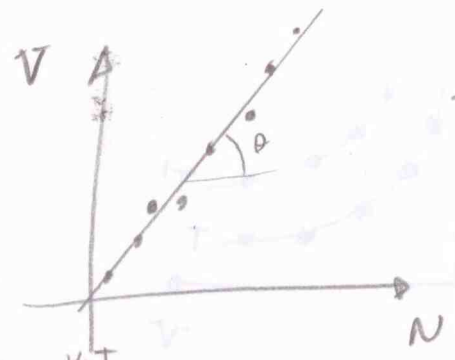
$$\frac{M_{\text{He}}}{4} = N \cdot m_H$$

$$\therefore PV \propto N \cdot T$$

m_H de universal

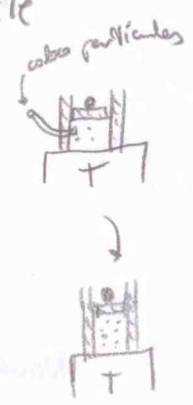
40

Experimento



$$P = c \cdot l_e$$

$$T = c \cdot l_e$$



$$PV = c \cdot l_e \cdot NT$$

$$\text{ou } PV = k_B NT$$

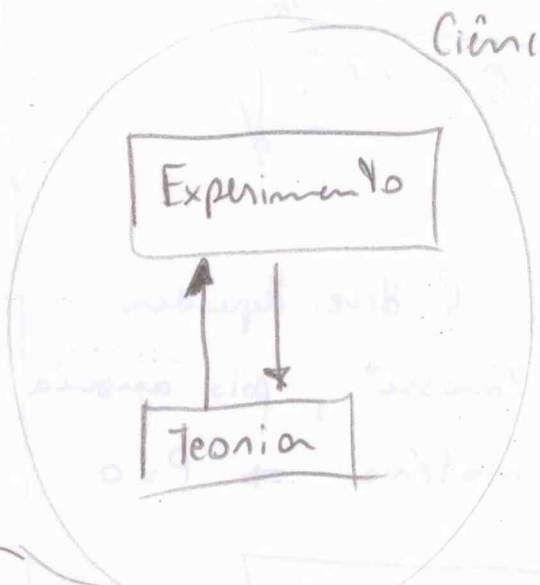
gás ideal

k_B : Constante de Boltzmann

$$k_B = 1,4 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{Kelvin}}$$

É uma constante que é independente do gás

Ciência



∴ Na verdade o que é realmente importante é "N" e não a massa

Experimento sozinho Ñ é ciência
teoria sozinha Ñ é ciência

Ciência é a troca de
informações entre experimento
e teoria

Análise Microscópica

(Modelo de Knöming-Clausius)

Até o momento, deduzimos a eq. dos gases ideais sob o ponto de vista Macroscópico.

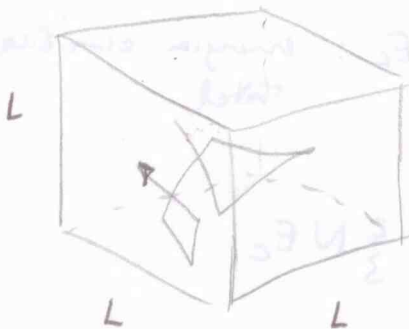
Os seja, consideramos apenas variáveis macroscópicas:

$$P, V, N \text{ e } T$$

→ Vamos agora formular uma abordagem microscópica

Vamos imaginar uma situação aproximada de uma única partícula e depois estender o resultado para uma população de partículas (o gás)

→ Considere o gás contido num cubo:

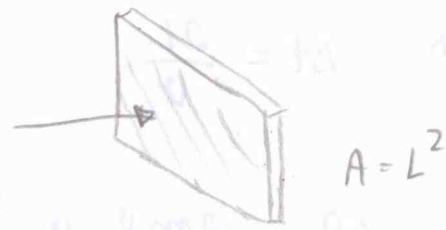


→ Vamos assumir que 1/3

- 1/3 das moléculas se movem na direção esq. - direita
- 1/3 das moléculas se movem na direção direita - esquerda
- 1/3 " " " " " " " " " " " "

→ Vamos assumir também que estas partículas têm velocidade "v" (igual p/ todas)

→ Tratando as moléculas que vão na direção esq-direita temos a seguinte situação:

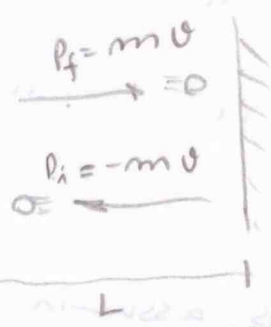


2

→ força que uma única partícula exerce sobre a parede de área A:

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} \rightarrow m \cdot a$$

→ incidência determina a variação do momento:



$$\Delta p = p_f - p_i = mv - (-mv)$$

$$\Delta p = 2mv$$

$\Delta t =$ tempo entre colisões

$$v = \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{2L}{\Delta t}$$

$$\Delta t = \frac{2L}{v}$$

$$\therefore F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv}{2L} \cdot v$$

$$F = \frac{mv^2}{L}$$

← força exercida contra a parede por uma única partícula

→ A Força Total Média feita por todas as partículas:

$$\bar{F}_{tot} = \frac{N}{3} \cdot \frac{mv^2}{L}$$

→ A pressão (= Força / Área) será:

$$p = \frac{\bar{F}_{tot}}{A}$$

$$p = \frac{\frac{N}{3} \cdot \frac{mv^2}{L}}{L^2} = \frac{mv^2}{L^3}$$

como $V = L^3$

$$p \cdot V = \frac{1}{3} N m v^2$$

mas $E_c = \frac{mv^2}{2}$: energia cinética de uma partícula

$N \cdot E_c$: energia cinética total

$$pV = \frac{2}{3} N E_c$$

Experimentando nós obtemos

ge $PV = Nk_B T$

$\therefore Nk_B T = \frac{2}{3} N E_c$

ou $3 \left(\frac{k_B T}{2} \right) = E_c$

Este resultado nos dá o significado microscópico para a temperatura

Temperature: é a Energia Cinética média das moléculas

e o fato de $PV = \frac{2}{3} N E_c$ também tem um significado para a pressão

Pressão de um gás: é a energia cinética média por volume

→ 1º Lei da Termodinâmica

→ A máquina a vapor de James Watt (2º método sec. 18) era uma demonstração prática de que o calor leva à capacidade de se produzir trabalho.

→ Entretanto a conexão entre "calor" e "Energia" só foi estabelecida no sec. 19

→ Em 1842, o médico alemão Julius Meyer chegou ao primeiro enunciado geral do "Princípio da Conservação da Energia"

→ P/ Meyer, a energia é:

- 1) Conversível mas indistintível
- 2) Ela não pode ser criada nem destruída mas pode mudar de forma
- 3) Quais outras formas?

→ A formulação mais geral do princípio da conservação da energia foi apresentado por Helmholtz em 1847.

Ele mostrou que ela se aplicava a todos os fenômenos conhecidos

→ Mecânicos, Térmicos, elétricos, magnéticos, físico-químicos na astronomia e Biologia

→ Em 1860, o princípio da conservação da Energia, que corresponde a

"1º Lei da Termodinâmica"

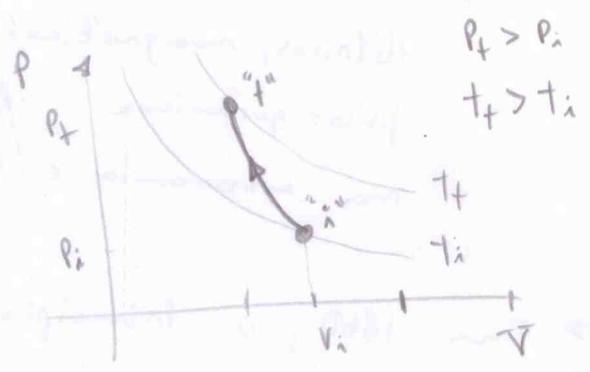
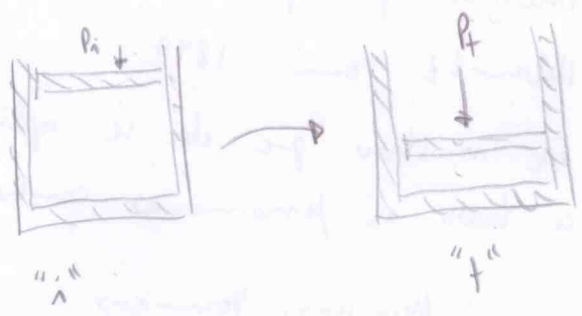
já havia sido reconhecida como um princípio fundamental aplicável a todos os fenômenos conhecidos.

Calor é uma

forma de Energia

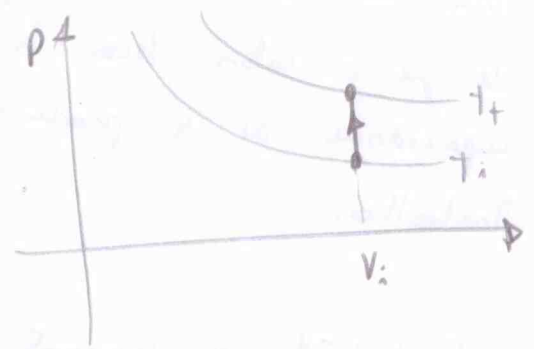
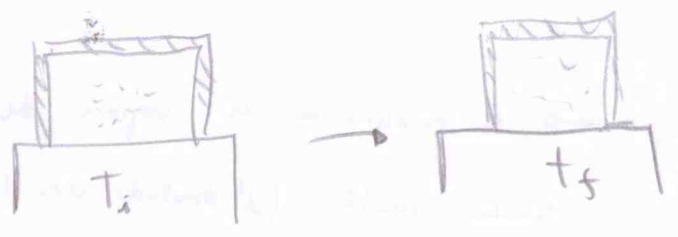
↑
Uma reconhecida
incorporada @ 1º Lei
pela

Experimento 1



∴ Fato Experimental:
 Uma compressão adiabática **AQUECE** o sistema

Experimento 2



Neste experimento ^{subir} **AQUECEMOS**

o gás, mas agora se a realidade do trabalho

→ Note se podemos aquecer o gás de duas formas distintas

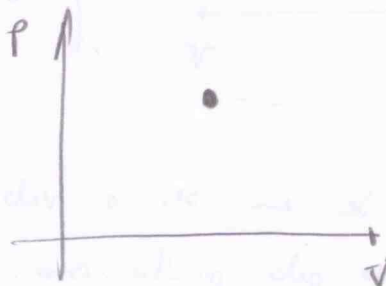
- 1) Comprimindo-o
- 2) Aquecendo-o em contato térmico com um reservatório térmico com maior temperatura.

Estados do Sistema (Falamos antes dos experimentos)

→ Considere um gás ideal: $p = \frac{N}{V} \rightarrow 0$



→ Vamos considerar agora que em cada ponto no espaço $p-V$ representa um estado de equilíbrio de um gás



→ O estado de um gás pode ser totalmente descrito pelo conjunto

$$p, V, T$$

→ O estado de um gás é o resultado agregado da interação de $\approx 10^{23}$ moléculas (posição e velocidade de cada uma delas)

→ Porém, o grande truque da termodinâmica é não se importar com os "detalhes" da dinâmica, mas apenas para as propriedades macroscópicas

→ Na verdade, só se precisa de "DUAS" variáveis

macroscópicas para caracterizar o estado de um gás:

$$p, V$$

→ A temperatura pode ser determinada a partir dessas duas quantidades

por

$$pV = Nk_B T$$

↳ lembre-se que esta lei só se aplica a gases diluídos. ($p \rightarrow 0$)

→ Vamos agora introduzir uma nova quantidade:

$$U: \text{energia Interna do Gás}$$

↑ Esta energia é simplesmente a energia cinética das moléculas de um gás:

$$U = \sum_{i=1}^N (\text{Energia cinética da molécula } i)$$

→ Vamos anteriormente ter:

$$PV = \frac{N}{3} m \bar{v}^2 \quad (\text{Análise Microscópica})$$

$$PV = N k_B T \quad (\text{Análise Macroscópica})$$

$$\therefore \frac{N}{3} m \bar{v}^2 = N k_B T$$

$$\text{ou } E_c = \frac{m \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T$$

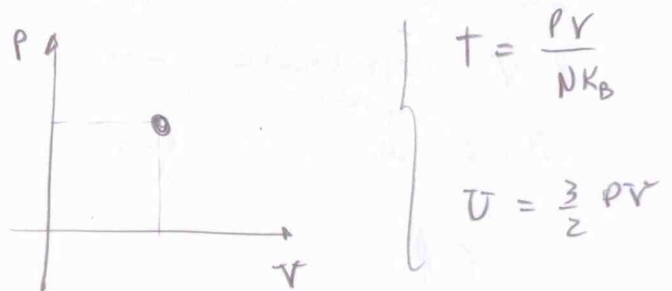
E_c : energia cinética por partícula

$$\therefore U = N \cdot E_c$$

→ Vamos então ter a Energia interna de um gás ideal:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

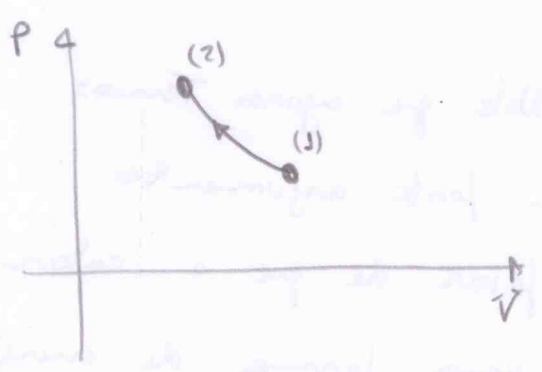
$$\text{ou } U = \frac{3}{2} PV$$



\therefore Se eu sei o valor $P \cdot V$ (dado pelo ponto no diagrama) então eu posso determinar T e U

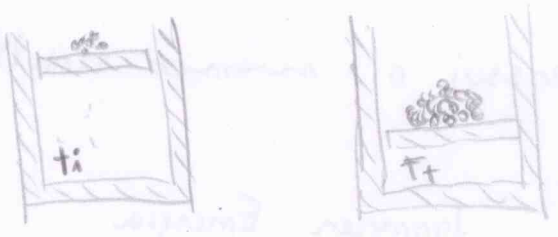
→ Como $U = U(P, V)$, quando se vai de um estado para outro, a energia

interna muda

$$\Delta U = U_2 - U_1$$


→ Quais as formas possíveis para se mudar a energia interna de um gás??

1º) Realização do trabalho "sobre" um gás:

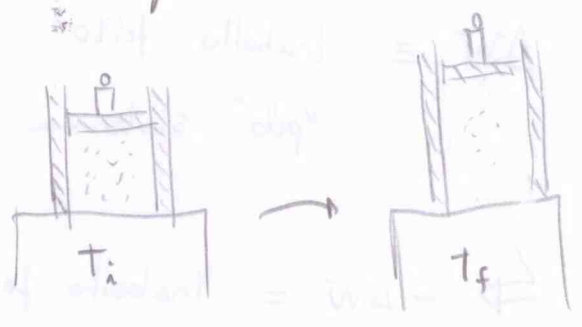


$T_f > T_i$ (fatos experimentais)

Como $U = \frac{3}{2} N k_B T$ $\therefore U_f > U_i$

$U_i = \frac{3}{2} N k_B T_i, U_f = \frac{3}{2} N k_B T_f \therefore \Delta U > 0$

2º) Colando o gás num reservatório mais quente



$T_f > T_i \Rightarrow U_f > U_i$
 $\therefore \Delta U > 0$

→ Posso então concluir:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

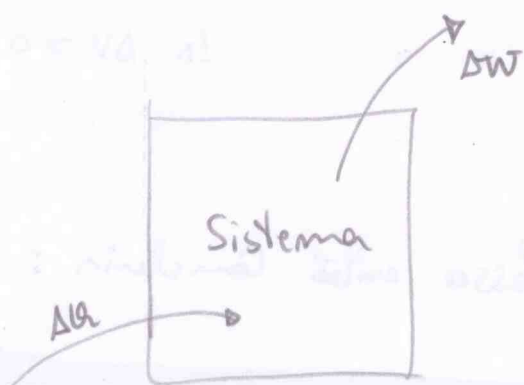
Colando o sistema num reservatório mais quente, o sistema ganha calor e consequentemente aumenta a temperatura $\Rightarrow \Delta U$

Quando se empurra o pistão realiza-se trabalho "no" sistema, aquecendo-o

Convenção:

$\Delta W \equiv$ trabalho feito
"pelo" sistema

$\Leftrightarrow -\Delta W =$ trabalho feito
"no" sistema



$$\Delta W - \Delta Q = \Delta U$$

→ Considere também:

$$\Delta W = F \cdot \Delta x$$

$$= P \cdot \Delta t$$

$$= P \Delta V$$

$$\Delta W = P \Delta V$$

→ Vamos então a

1.ª Lei da Termodinâmica:

$$\Delta U = \Delta Q - P \cdot \Delta V$$

Note que agora temos um forte argumento a favor de que o calor é uma forma de energia. Afinal, vimos que:

- i) Colocar o sistema num local (reservatório) mais quente; ou
- ii) realizar trabalho no sistema

passou o mesmo resultado:

fornecer Energia

ao Sistema

A 1.ª Lei da Termodinâmica incorpora os princípios da conservação da Energia e reconhecimento de que o calor é uma forma de Energia

→ Insuficiência da 1ª Lei

A 1ª Lei de Termodinâmica incorpora os princípios da conservação da energia e o reconhecimento de que o calor é uma forma de Energia.

→ Dessa forma, qualquer processo em que a energia total seja conservada, é compatível com a 1ª Lei.

→ Caso o processo ocorra num certo sentido ou sequência temporal conservando a energia em cada instante, nada impediria, de acordo com a 1ª Lei, que ele

OCORRA EM

SENTIDO INVERSO.

Nesse caso teríamos um processo reversível.

Ex.: Um oscilador harmônico

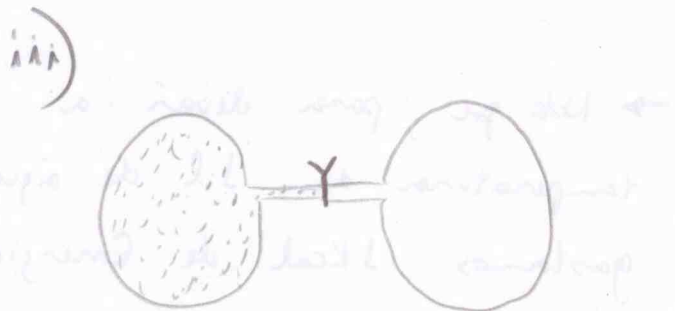
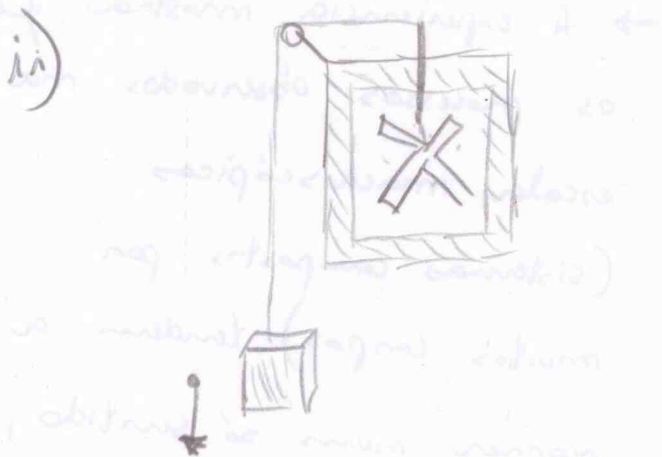
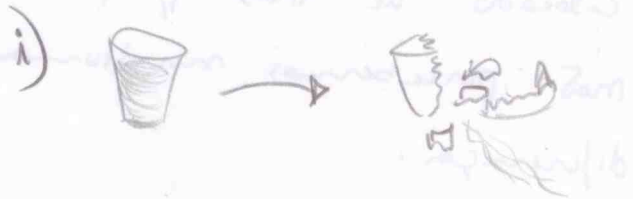
→ Uma boa ideia para definir processos reversíveis são aqueles em que quando o filme é colocado de trás p/ frente não percebemos nenhuma diferença.

→ A experiência mostra que os processos observados na escala macroscópica (sistemas compostos por muitos corpos) tendem a ocorrer num só sentido, ou seja são irreversíveis.

→ Note que, para elevar a temperatura de 1 l de água gastamos 1 Kcal de Energia. Resfriar em 1°C 1 l de água deveria então ser possível extrair 1 Kcal de Energia.

Se assim fosse, o oceano seria uma fonte quase que inesgotável de Energia.

8
 → Exemplos de Exp. Irreversíveis



Obs.: Nenhum desses processos (Reversos)

Viola a 1ª Lei

iv)


Tempo Quente	Tempo Frio
--------------	------------

→ 2ª Lei da Termodinâmica

→ O tempo possui uma direção.

Nós estamos acostumados com eventos ocorrer sempre em uma certa sequência

Exemplo: 

Processo Irreversível: 

→ Vimos anteriormente que processos com o do copo acima pode ir de gelado um dos dois caminhos sugeridos pelas "setas" se violar a 1ª Lei da Termo.

No entanto, se o copo quebrou → Copo Inteiro nunca acontece !!

→ Precisamos de uma outra quantidade que nos dê informações sobre a direção do tempo. Esta quantidade é "Entropia".

→ Postulados da Entropia

Se um processo irreversível ocorre em um sistema fechado a entropia "S" do sistema sempre aumenta; nunca diminui.

Caminho Certo do processo $\Rightarrow \Delta S \geq 0$ (O.K.)

Caminho Errado do processo $\Rightarrow \Delta S < 0$ (X)

↓
Isto significa que esse processo nunca acontece.

→ Devido a essa propriedade a mudança da Entropia é muitas vezes chamada de "seta do tempo".

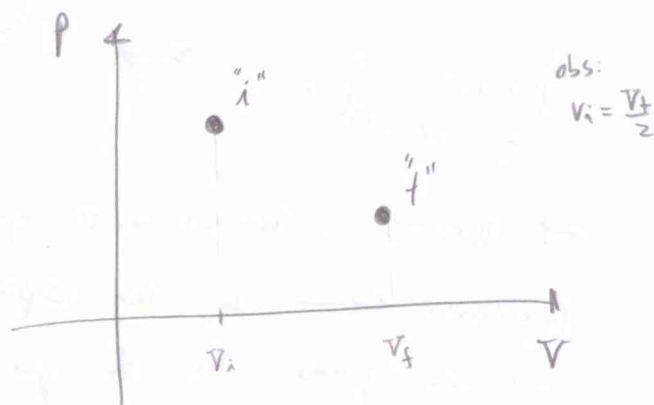
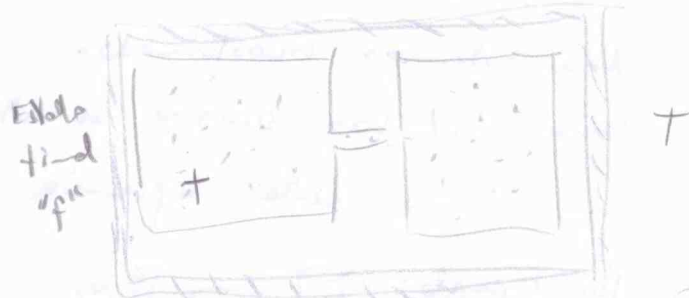
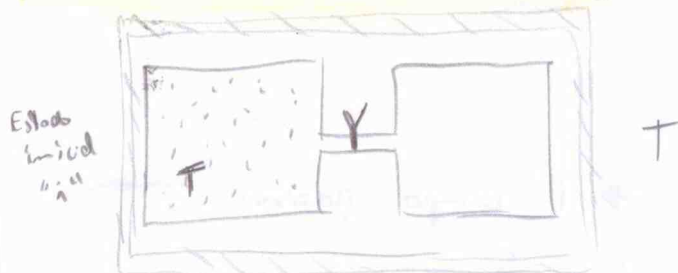
→ Existe duas formas de definir a mudança de Entropia de um sistema

1) Em termos da temperatura do sistema e a energia que o sistema ganha ou perde em forma de calor.

2) Pela contagem do número de possibilidades ou formas de que os átomos ou moléculas podem construir o arranjo microscópico do sistema.

Doule verificou se na expansão livre $\Delta T \approx 0$ mas na verdade, graças das precauções de Doule, $\Delta T = 0$ só vale no limite de $\rho = \frac{M}{V} \rightarrow 0$

→ Experiência Livre do Gás



obs.1: Note que os estados intermediários desse processo não podem ser colocados no diagrama P-T.

Isso deve pois eles não representariam estados de equilíbrio.

obs.2: Falta experimental:

a temperatura de um gás ideal não muda durante uma expansão livre

→ Vamos definir a variação de entropia ΔS de um sistema que vai de um estado inicial para um estado final como:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dq}{T}$$

↑
Por um processo Reversível

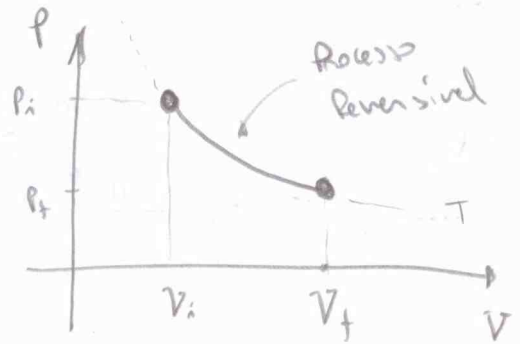
Q : energia transferida em forma de calor para ou pelo sistema durante o processo.

T : temperatura do sistema.

→ A entropia é uma Propriedade de Estado

∴ A diferença de entropia entre os estados i e f deve depender apenas desses estados, independentemente do caminho percorrido pelo processo P.P.

→ Determinando a entropia da Expansão Livre do Gás.



Este processo reversível pode ser dado pelo seguinte experimento:



$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \int dq$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

P/ processo reversível acima

Obs. Essa é a variação de entropia do sistema.

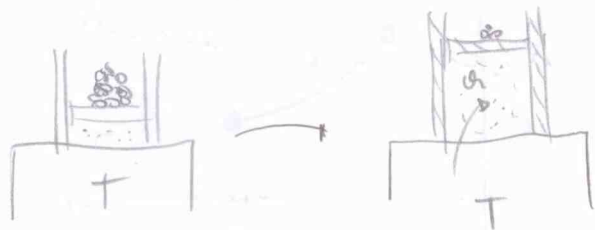
e também será o mesmo para o processo irreversível da expansão livre do gás, pois S_i uma variável de Estado

4

→ Entropia de

→ Processos Reversíveis

Considere o mesmo processo reversível estudado anteriormente



$|Q|$: Valor absoluto do calor trocado

$$\Delta S_{\text{gas}} = + \frac{|Q|}{T} > 0$$

$$\Delta S_{\text{reservatório}} = - \frac{|Q|}{T} < 0$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{gas}} - \Delta S_{\text{reserv}} = 0$$

→ Num processo ocorrendo num sistema fechado, a entropia total permanece constante: $\Delta S = 0$

Resumindo 2ª Lei

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$$

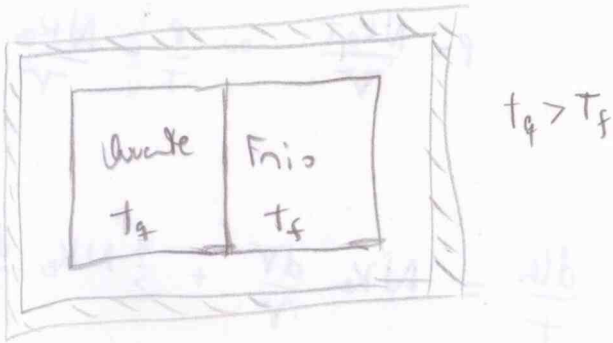
$\Delta S > 0 \Rightarrow$ Processos Irreversíveis

$\Delta S = 0 \Rightarrow$ Processos Reversíveis

Obs.: Apesar de μ a entropia pode decrescer em partes de um sistema fechado, sempre haverá uma entropia igual a mais em outra parte do sistema fechado

$\Rightarrow \Delta S_{\text{universo}} \geq 0$

Exemplo: 9) $t_g > t_f$



→ Suponha "Q" indo:

i) do corpo Frio p/ corpo quente

$$\Delta S_{\text{corpo frio}} = -\frac{|Q|}{T_f}$$

$$\Delta S_{\text{corpo quente}} = \frac{|Q|}{T_g}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{corpo quente}} + \Delta S_{\text{corpo frio}}$$

$$= \frac{|Q|}{T_g} - \frac{|Q|}{T_f}$$

$$\Delta S = |Q| \left[\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_f} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta S < 0$$

Processo N ocorre ??

ii) do corpo quente p/ corpo frio

$$\Delta S_{\text{corpo frio}} = \frac{|Q|}{T_f}$$

$$\Delta S_{\text{corpo quente}} = -\frac{|Q|}{T_g}$$

$$\Delta S = \frac{|Q|}{T_f} - \frac{|Q|}{T_g}$$

$$\Delta S = |Q| \left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_g} \right]$$

$$\Delta S > 0$$

↳ Processo ocorre e é Irreversível

6
→ Entropia como uma
Função de Estado

Não assumimos até o
momento se a Entropia,
assim como Pressão,

Energia e Temperatura,
é uma propriedade de
estado do sistema, e
portanto é independente
de como o estado
foi obtido (ou melhor,
por qual caminho o
estado foi obtido).

→ Considere a 1ª Lei:

$$dU = dQ - dW$$

$$\text{Mas: } \begin{cases} dW = P \cdot dV \\ dU = \frac{3}{2} N K_B dT \end{cases}$$

$$\therefore dQ = P dV + \frac{3}{2} N K_B dT$$

$$\frac{dQ}{T} = P \frac{dV}{T} + \frac{3}{2} N K_B \frac{dT}{T}$$

Num gás ideal ($P \rightarrow 0$)

$$P = \frac{N K_B T}{V} \quad \text{ou} \quad \frac{P}{T} = \frac{N K_B}{V}$$

$$\frac{dQ}{T} = N K_B \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} N K_B \frac{dT}{T}$$

Integrando num processo reversível:

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = N K_B \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} N K_B \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = N K_B \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{3}{2} N K_B \log\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

∴ $S = N K_B \log V + \frac{3}{2} N K_B \log T + \text{cte}$
→ Note que não foi preciso especificar
qual processo reversível foi
considerado nessa integração.

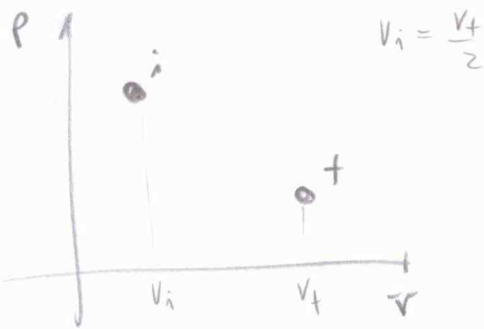
∴ Esta integração funciona
para qualquer processo reversível
que vai do estado "i" para
o estado "f".

→ Além disso, ΔS depende
apenas do estado inicial e
do estado final do sistema.
 ΔS não depende de como
o gás mudou entre os 2 estados.

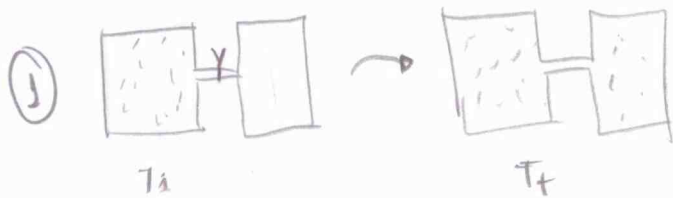
• S é uma Função de Estado

$\therefore S$ é uma função de estado, o que implica que ΔS só depende dos estados inicial e final

→ Considere o problema da expansão:



Considere as situações:

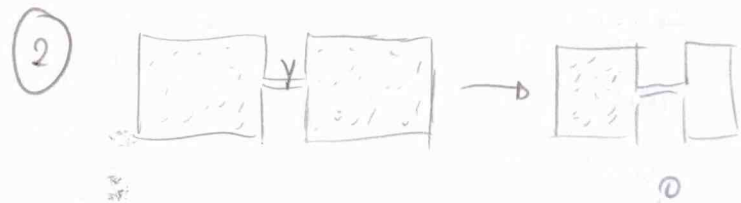


gas ideal $\Rightarrow T_i = T_f$

$$\therefore \Delta S = N K_B \log\left(\frac{2V_f}{V_i}\right) + \frac{3}{2} N K_B \log(1)$$

$$\Delta S = N K_B \log(2) > 0$$

\therefore processo ocorrer e é Irreversível!!



$$\Delta S = N K_B \log\left(\frac{V_f}{2V_i}\right) + \frac{3}{2} N K_B \log(1)$$

$$\Delta S = N K_B \log\left(\frac{1}{2}\right) < 0$$

\therefore processo \tilde{N} ocorre!!

→ Note que $P / \Delta S > 0$:

$$\Delta S = N K_B \log 2$$

$$\Delta S = K_B \log 2^N$$

Suponha que cada uma das N partículas tem igual probabilidade de estar tanto no lado esquerdo quanto no direito



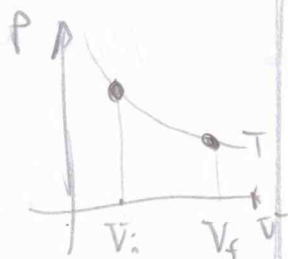
Numero de estados possíveis:

$$\Omega = 2^N$$

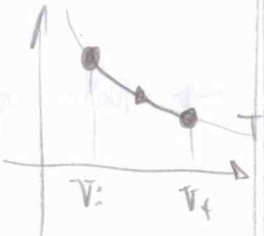
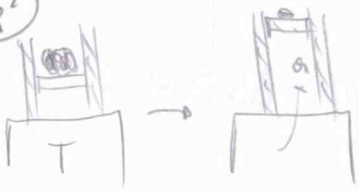
$$\Delta S = K_B \log \Omega$$

→ Note je vais a seguir dois experimentos, je "sali" e "vaci" para o mesmo estado termodinamico, embora estes experimentos sejam bem diferentes em suas essencias:

exp. 1



exp. 2



No exp 1

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} = Nk_B \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

para $\Delta T = 0$
 $\hookrightarrow \log\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 0$

$$\Delta S_{universo} = Nk_B \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

caso $V_f > V_i$ $\Delta S_{uni} > 0$
 OK

Note for o processo reverso

$$V_i > V_f$$

\hookrightarrow $\Delta S_{uni} < 0$
 (o que não pode ocorrer)

exp 2

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{sist.} + \Delta S_{reserva}$$

$$\Delta S_{sist.} = + \frac{Q_{cal}}{T} \quad (\text{recebe calor})$$

$$\Delta S_{reserva} = - \frac{|Q_{cal}|}{T} \quad (\text{cede calor})$$

$$\Delta S_{universo} = 0$$

→ processo reversível.

Entropia Como Informação

→ Considere o jogo das 20 perguntas:

Regras:

1) Quem responde pensa em uma personalidade histórica conhecida e mas a revela. O objetivo de quem pergunta é descobrir quem é esta personalidade.

2) Quem pergunta deve formular questões com respostas binárias:

"Sim" (1)

"Não" (0)

e tem direito a 20 perguntas.

→ Quantas pessoas no máximo poderiam ser descritas?

$$2^{20} = 1.048.576 \text{ pessoas}$$

operã por pergunta ("0" ou "1")

→ Cada pessoa é um conjunto de 20 bits, onde cada bit de a impressão (resposta) sobre uma dada pergunta sobre ele.

Exemplo:

1 0 0 1 0 1 ... 1 0 0 1

↑ ↑
Q₁ Q₂

Podíamos saber Albert Einstein:

Q₁: É um cientista?

Res. 1 ("sim")

Q₂: Anterior ao séc. XIX?

Res. 0 ("não")

2
→ Note que B_1 me deu muita informação sobre quem é a personalidade histórica (no caso A. Einstein), pois poucas pessoas são cientistas

→ Caso em que faz uma pergunta do tipo

"Essa pessoa tem 1,73m de altura?"

resp. 0 ("Não") (tipicamente ∇)

Esta resposta é típica, pois há pouca probabilidade de se uma pessoa tenha exatamente essa altura.

•• Se você faz uma pergunta que, tipicamente a resposta é NÃO (ou SIM) então se ganha muito pouca informação com essa pergunta.

Mesmo caso, se a personalidade tem exatamente 1,73m de altura e responde "sim" a sua pergunta, então se ganha MUITA informação de uma só vez, mas foi por pura sorte ∇

→ Qual a melhor estratégia para a formulação das perguntas ??

Resp.: Dividir, a cada pergunta, o conjunto em duas partes aproximadamente do mesmo tamanho

→ Um conjunto com "N" elementos pode ser dividido em 2 partes iguais "m" vezes:

$$N = 2^m$$

→ Por exemplo:

$$N = 64$$

$$\begin{aligned} 64 &= 2 \cdot 32 \\ &= 2 \cdot (2 \cdot 16) \\ &= 2 \cdot 2 \cdot (2 \cdot 8) \\ &= 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot (2 \cdot 4) \\ &= 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \end{aligned}$$

$$\therefore 64 = 2^6$$

$$\therefore m = 6$$

ou seja, uma população de 64 indivíduos (candidatos à eleição) pode ser dividida em 2 partes iguais por 6 vezes

→ Voltando ao jogo de 20 perguntas, podemos dizer que "m" é o número de bits necessários para a descrição da pessoa onde

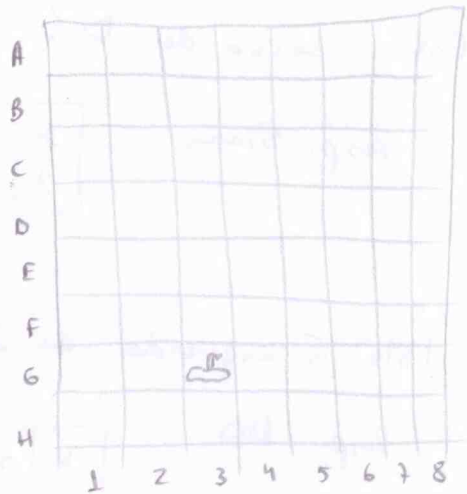
$$m = \log_2 N$$

Se o jogo é feito sobre 64 personalidades históricas, em média, de $m = 6$ perguntas para descobrir quem é a personalidade.

A ideia, mais uma vez, é se para cada bit de informação eu diminuo pela metade as possibilidades de respostas. No total, 6 bits!

→ Jogo Batalha Naval

Considere o jogo de Batalha Naval simplificado com 64 casas e um submarino



→ Quantos bits (ou perguntas) são necessários para encontrar o submarino?

Obs. Claro, como o jogo anterior, as perguntas devem ter respostas binárias ("sim" (1), ou "não" (0))

→ Usando a lógica apresentada anteriormente:

$$m = \log_2 64 = 6$$

$$m = 6 \text{ bits}$$

∴ Com 6 perguntas, eu devo ser capaz de determinar a posição do submarino

Por Exemplo:

Q₁: Esta é Esquerda de 4?

Resp: Sim

?	X
.	X

Q₂: Está abaixo de D?

Resp. Sim

X	X
?	X

Q₃: Está à esquerda de 2?

Resp. Não

X	X
X	?

Q₄: Está Abaixo de F?

Resp. Sim

X	X
X	?

Q₅: Está em 3?

Resp. SIM

X	X
X	?

Q₆: Está em H?

Resp. NÃO

X	X
X	?

↳ Está em 36

→ Sequência de respostas (6 bits):

110110

Para cada pergunta, eu gabo um bit de informação.

→ Mas note que também poderia determinar a posição fazendo uma única pergunta:

"O submarino está em G3?"

→ Qual a probabilidade de encontrar ao acaso na 1ª tentativa, fazendo a pergunta acima?

$$P = \frac{1}{64}$$

(Probabilidade uniforme / cada quadrado)

Note que se acertamos esta pergunta (resp. "sim") ganhamos, de uma só vez, o equivalente a "6" questões binárias.

ou seja: 6 bits de uma

só vez !!

→ Mas ganhou-se muito informação por pura sorte !!

→ Construindo um
Teste de Inferência

→ Considere uma variável
aleatória (v.a.): X

Por exemplo

X : resposta p/ jogo
das 20 perguntas

outro exemplo

X : resposta p/ perguntas
de batalha naval

$X = \begin{cases} 0 & \text{"Não"} \\ 1 & \text{"Sim"} \end{cases}$

→ A quant^a de interesse
em estudar é:

"Quanta informação nós
recebermos quando observamos
um valor específico
assumido por X "

→ Essa "quantidade de informação"
pode ser vista como
"Grau de Surpresa" ao
observar o valor de X

→ Quando acertamos a
pergunta:

"Submarino está em água
de 4?"

$X = 1$

Não ficamos surpresos

(∴ pouca informação)

→ Mas, quando acertamos a
pergunta:

"Submarino está em 63?"

$X = 1$

Ficamos muito surpresos ∇∇
(∴ Muita informação)

→ Isso acontece porque
na segunda pergunta, é
muito pouco provável se
acertamos a pergunta.
Como acertamos, ficamos
surpresos.

Resumindo:

"Recebe-se muita informação quando um evento altamente improvável acontece."

Por outro lado, quando um evento muito provável acontece, recebemos pouca informação."

Quando
Acontece
Evento
Altamente
improvável



Recebimento
de muita
informação

Quando
acontece um
evento muito
provável



Recebimento
de pouca
informação

Quando ocorre
um evento certo
de acontecer



Recebimento
de nenhuma
informação

→ Dessa forma, a medida de informação está relacionada a Probabilidade de um certo (evento acontecer, ou seja, com

$$P(\bar{X} = x)$$

→ Vamos então, introduzir uma quantidade

$$h(x)$$

que vai expressar a quantidade de informação adquirida com a observação de \bar{X}

→ $h(x)$ deve ser uma função monótonica de $P(x)$ pois:

• $P(\bar{X} = x) \uparrow \Rightarrow h(x) \downarrow$
(Evento altamente provável) (Pouca informação)

• $P(\bar{X} = x) \downarrow \Rightarrow h(x) \uparrow$
(Evento pouco provável) (Muita informação)

→ Problema das Bolinhas

→ Suponha que em uma

"N" caixinhas

"m" bolinhas

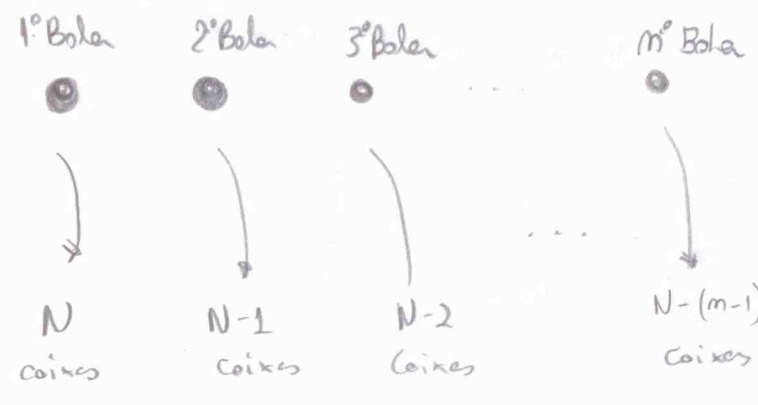
$m < N$

→ Cada caixinha cabe somente uma única bolinha.

Qual o número de disposições possíveis?

→ Suponha inicialmente que as bolinhas sejam distinguíveis. Ou seja, eu posso enumerar cada bolinha de "1" a "m"

Modo Geral



→ O número de configurações possíveis, sem excluir os estados que se repetem (pois bolinhas são distinguíveis):

$A = N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots \cdot (N-(m-1))$

Mas note que:

$N! = N(N-1)(N-2) \cdot \dots \cdot [N-(m-1)](N-m)$

$\therefore \frac{N!}{(N-m)!} = N(N-1)(N-2) \cdot \dots \cdot [N-(m-1)]$

↳ $A = \frac{N!}{(N-m)!}$

← número de configurações p/ bolinhas distinguíveis

2

→ Exemplo:

Caixas: $N = 4$

Bolinhas: $m = 2$

bola 1: ①
bola 2: ②

1	①	②		
2	①		②	
3	①			②
4	②	①		
5		①	②	
6		①		②
7	②		①	
8		②	①	
9			①	②
10	②			①
11		②		①
12			②	①

$$A = \frac{N!}{(N-m)!} = \frac{4!}{2!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2!}{2!} = 12$$

∴ 12 configurações possíveis PP

→ Bolinhas indistinguíveis

Considere o caso particular
 $N = 4$ (Método Antrio)

$m = 2$

1	●	●		
2	●		●	
3	●			●
4		●	●	
5		●		●
6			●	●

Para este, neste caso,

6 configurações possíveis

→ Note que, para voltarmos para o caso de Bolinhas idênticas, basta percebermos que cada configuração de bolinhas idênticas é contada "2 vezes" a mais!

2

→ Exemplo:

Caixas: $N = 4$

Bolinhas: $m = 2$

bola 1: ①
bola 2: ②

1	①	②		
2	①		②	
3	①			②
4	②	①		
5		①	②	
6		①		②
7	②		①	
8		②	①	
9			①	②
10	②			①
11		②		①
12			②	①

$$A = \frac{N!}{(N-m)!} = \frac{4!}{2!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2!}{2!} = 12$$

∴ 12 configurações possíveis PP

→ Bolinhas indistinguíveis

Considere o caso particular
 $N = 4$ (Método Artkin)

$m = 2$

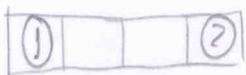
1	●	●		
2	●		●	
3	●			●
4		●	●	
5		●		●
6			●	●

Veremos então, neste caso,

6 configurações possíveis

→ Note que, para voltarmos para o caso de Bolinhas idênticas, basta percebermos que cada configuração de bolinhas idênticas é contada "2 vezes" a mais!

Por exemplo



terças entre

$$C = \frac{12}{2} = 6$$

∴ Para o caso de bolinhas distinguíveis terças

$$C = 6 \text{ configurações possíveis}$$

▶ Dividimos por 2 pois cada configuração de bolinhas indistinguíveis é oriunda de outras "2" configurações de bolinhas "Distinguíveis"

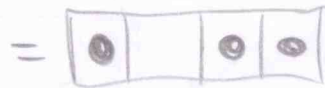
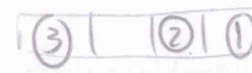
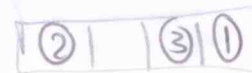
$$\rightarrow \text{No caso } \begin{cases} N=4 \\ m=3 \end{cases}$$

• Quando temos bolinhas distinguíveis:

$$A = \frac{N!}{(N-m)!} = \frac{4!}{1!} = 24$$

$$\boxed{A = 24} \text{ Configurações possíveis}$$

• Quando temos bolinhas indistinguíveis cada configuração é formada por 6 outras do caso distinguíveis



∴ Para o caso de bolinhas distinguíveis:

$$C = \frac{24}{6} = 4$$

$$\boxed{C = 4} \text{ Configurações possíveis } \text{PP}$$

→ Modo Geral

Podem-se verificar - por cada
configuração do caso "Indistinguível"
está relacionado a

$m!$

configurações do caso "Distinguível"

Desse forma podemos escrever:

$$A = m! C$$

$$\text{ou } C = \frac{A}{m!}$$

$$\therefore C = \frac{N!}{(N-m)! m!}$$

o Número de Configurações
para o caso de
Bolinhas Indistinguíveis

→ Análise Combinatória

→ Princípio Fundamental
das Contagens

Suponha-se em uma
restaurante um computador.

Na loja há as opções:

3 tipos de Monitores

4 tipos de Teclados

2 tipos de Impressoras

3 tipos de CPU

→ Qual o número de
diferentes possibilidades de
computadores?

$$3 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 3 = 72$$

→ Um problema ocorre quando
aparece a palavra "ou"

Exemplo: Cardápio do restaurante:

3 tipos de Arroz

2 " de Feijão

3 " Macarrão

2 " Cerveja

3 " refrigerante

Mas note-se que o cliente não
pode pedir cerveja e refrigerante ao
mesmo tempo

→ Os pratos podem
ser solicitados?

→ Para comida temos:

$$3 \cdot 2 \cdot 3 = 18$$

→ Comida com cerveja:

$$18 \cdot 2 = 36$$

→ Comida com refrigerante

$$18 \cdot 3 = 54$$

→ # total de pedidos:

$$3 \cdot 2 \cdot 3 \cdot (2 + 3) = 90$$

Ananjos Simples

Ananjos s6 agrupados nos quais a ordem dos seus elementos faz a diferenca.

Um exemplo: maneiras de tres algarismos primos
em $\{1, 2, 3\}$:

312

321

132

123

213

231

6
combinações
possiveis

→ Outro Exemplo: Agrupamento de 2 elementos de $\{5, 6, 7\}$

5 $\left\{ \begin{array}{l} 6 - 56 \\ 7 - 57 \end{array} \right.$

6 $\left\{ \begin{array}{l} 5 - 65 \\ 7 - 67 \end{array} \right.$

7 $\left\{ \begin{array}{l} 5 - 75 \\ 6 - 76 \end{array} \right.$

$A_{3,2}$: # total de ananjos de 3 elementos dispostos 2 a 2

$$A_{3,2} = 6 = 3 \cdot 2 \cdot 1$$

→ Formula geral utilizada no calculo de ananjo:

$A_{m,p}$: # total de ananjos de "m" elementos dispostos "p" a "p"

$$A_{m,p} = \frac{m!}{(m-p)!}$$

Combinações Simples

→ Dado o conjunto

$$\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$$

com "n" objetos distintos

podemos formar subconjuntos

com "p" elementos

→ Cada subconjunto com
i elementos é chamado
de combinação simples

→ C_{mp} : # de combinações
de m elementos
tomados "p" a "p"

Exemplo: Combinações simples
de 3 dos 4 objetos

$$\{a_1, a_2, a_3, a_4\}$$

$$a_1, a_2, a_3$$

$$a_1, a_2, a_4$$

$$a_1, a_3, a_4$$

$$a_2, a_3, a_4$$

$$\therefore C_{4,3} = 4$$

→ Suponha que a escolha do
1º elemento da combinação pode
ser feita de 4 modos;
a do 2º de 3 modos
a do 3º de 2 modos

Neste caso teríamos o
número de configurações

$$4 \cdot 3 \cdot 2 = 24$$

No entanto, dentro desses 24
configurações temos repetições.
Por exemplo

$$(a_1, a_2, a_3), (a_1, a_3, a_2), (a_2, a_1, a_3)$$

São idênticas PP
 \therefore

4)

Portanto na resposta 24
estamos contando cada combinação
uma vez para cada ordem
de escrever seus elementos

→ Como em cada combinação
os elementos podem ser
escritos em $3! = 6$
configurações,
cada combinação foi
contada 6 vezes !!!

→ Logo a resposta será:

$$\frac{24}{6} = 4 \quad \begin{matrix} \uparrow \uparrow \\ a \ b \end{matrix}$$

→ genericamente temos

$$C_{m,p} = \binom{m}{p} = \frac{m!}{p!(m-p)!}$$

$$0 \leq p \leq m$$

→ A fórmula geral da
combinação pode ser representada
pelo "Triângulo de Pascal":

0				1							
1				1	1						
2				1	2	1					
3				1	3	3	1				
4				1	4	6	4	1			
5				1	5	10	10	5	1		
6				1	6	15	20	15	6	1	

→ O triângulo de Pascal
representa $C_{m,p}$ de modo
que "m" representa a "linha"
e "p" a "coluna" desse
triângulo

Por exemplo:

$$C_{2,1} = \binom{2}{1} = 2$$

$$C_{5,3} = \binom{5}{3} = 10$$

$$C_{6,5} = \binom{6}{5} = 6$$