

## QP135 - Termodinâmica Estatística

Leandro Martínez  
leandro@iqm.unicamp.br

### Lista de Exercícios

#### Treinando a intuição estatística

1. Vamos estudar o que pode acontecer quando jogamos uma moeda 4 vezes. Se o resultado for “cara”, considere que o resultado vale +1. Se for “coroa”, o resultado vale -1.
  - (a) Faça uma lista de todos os resultados possíveis do experimento de jogar a moeda 4 vezes (calcule quantos são antes de fazer lista, para não esquecer nenhum). Anote, para cada combinação de caras e coroas, a soma dos resultados.
  - (b) Simplesmente contando os resultados de sua lista, diga qual a probabilidade da média (soma dos resultados dividida por 4) valer +1.
  - (c) Simplesmente contando os resultados de sua lista, diga qual a probabilidade da média valer zero.
  - (d) O que é mais provável, a média ser nula ou valer +1? Explique, em função dos resultados possíveis da sua lista.
  - (e) Qual a probabilidade, em toda a lista, de observar um resultado “cara”, ou +1, em um lançamento de moeda em particular? Esta resposta depende de que cada grupo seja de quatro lançamentos? Depende do número total de lançamentos?
  - (f) Qual a probabilidade da soma dos resultados valer +2?
2. Você provavelmente respondeu na pergunta 1f que a probabilidade de observar uma soma +2 era 1/4. Vamos entender o que isso significa, em um caso mais simples. Vamos jogar agora a moeda só duas vezes, com a mesma pontuação do exercício anterior. Faça uma lista dos 4 lançamentos possíveis, e a soma dos resultados. A probabilidade da soma ser zero é 1/2 (confirme). Vamos fazer este experimento na vida real.
  - (a) Jogue *duas* moedas 4 vezes. Anote a soma dos resultados, de acordo com a pontuação do exercício. A soma deu zero na metade das vezes, como calculado? Repita o jogo várias vezes (duas moedas, 4 vezes). A soma dá zero na metade dos quatro lançamentos (de duas moedas) sempre?
  - (b) Jogue *duas* moedas 100 vezes (sério). Anote o resultado de cada moeda (você vai usar mais tarde) e a soma dos resultados em cada lançamento (duas caras, +2, duas coroas, -2, uma cara e uma coroa, zero). Quantas vezes o resultado deu zero?
  - (c) Jogue *duas* moedas 1000 vezes (não tão sério assim, mas se você fizer nunca mais vai esquecer o resultado. Só não conte para ninguém - eu nunca fiz). Anote o resultado de cada moeda e a soma dos resultados em cada lançamento (duas caras, +2, duas coroas, -2, uma cara e uma coroa, zero). Quantas vezes o resultado deu zero?
  - (d) A probabilidade do resultado (soma) de um lançamento ser zero é 1/2. Ao jogar cem vezes as moedas, o resultado vai ser zero em 50% das vezes com probabilidade  $(1/2)^{100} \times C_{50}^{100}$ , sendo  $C_{50}^{100}$  o número de maneiras de distribuir 50 resultados em 100 posições,

$$C_{50}^{100} = \frac{100!}{50!(100 - 50)!}$$

Confirme esta equação para o caso mais simples do exercício 1, quando o número de lançamentos era pequeno.

3. Continuando a análise dos resultados do exercício anterior:
- (a) Calcule a probabilidade de obter a soma zero 50 vezes em 100 lançamentos (sua calculadora provavelmente não faz esta conta, mas o site da Wolfram faz. Ou use a aproximação de Stirling).
  - (b) Calcule a probabilidade de obter soma zero em 30 dos 100 lançamentos somente.
  - (c) Quantas vezes maior é a probabilidade de obter 50 zeros em relação a obter 30 zeros?
4. Agora, vamos analisar o caso dos mil lançamentos, que você fez, mas não contou para ninguém.
- (a) Calcule a probabilidade de obter a soma zero em 500 dos 1000 lançamentos.
  - (b) Calcule a probabilidade de obter somente 450 vezes a soma zero.
  - (c) Calcule a probabilidade relativa de obter 500 vezes a soma zero em relação a obter 450 vezes a soma zero.
  - (d) No item anterior, você terá visto que a essa probabilidade relativa é da ordem de 150. Isto é, a probabilidade de obter 500 vezes a soma zero é 150 vezes maior que a probabilidade de obter 450 vezes a soma zero. Por que isso acontece? (Reveja sua resposta do item 1d).
  - (e) Para completar a imagem desta distribuição de probabilidades, calcule a probabilidade de obter 550 zeros, a probabilidade de não obter nenhum zero e a probabilidade de obter só zeros. Desenhe graficamente os pontos e estime como ficaria a curva completa.
  - (f) A esta altura, você apostaria com seu colega de república que, em mil lançamentos de uma moeda, o número de caras vai estar entre 450 e 550?

### Eventos aleatórios com restrições

Os próximos exercícios são muito importantes. Tudo o que você precisa saber sobre o universo decorre deles.

A partir de agora, vamos colocar restrições nos nossos sorteios. Isto é, nem todo sorteio será um sorteio válido, porque o resultado só é válido se satisfaz alguma condição que desejamos. Por exemplo, quando é feito um sorteio de grupos da copa do mundo, só valem os sorteios em que os times mais importantes (cabeças-de-chave) não caem no mesmo grupo, e há restrições sobre as combinações dos times de continentes diferentes em cada grupo, para que um grupo não seja formado só por times da América do Sul, por exemplo. Felizmente, as restrições que vamos precisar são muito mais simples que essas. Vamos começar com coisas bem simples e ir progressivamente chegando ao que queremos.

5. Jogue uma moeda, e veja o resultado. A primeira condição é muito simples: só são válidos os sorteios que tem como resultado "cara". Ou seja, quando for anotar no papel o resultado, despreze todos os sorteios que não satisfazem essa condição (se não for "cara", o sorteio não satisfaz a condição que queremos, portanto deve ser simplesmente ignorado e o sorteio deve ser repetido). Jogue a moeda até ter anotado 10 resultados válidos. Qual a probabilidade do resultado de um sorteio válido ser "cara"?
6. Voltemos agora a dar pontos para as caras e coroas. Cara vale +1 e coroa vale -1. Cada sorteio consiste em jogar *duas* moedas. Neste momento, só serão válidos os sorteios nos quais a soma dos resultados das duas moedas for +2. Faça o sorteio até ter 10 resultados válidos, anote os resultados. Qual a probabilidade de que cada moeda, nos sorteios válidos, tenha dado "cara"?
7. Usando o mesmo tipo de sorteio anterior, mas agora considerando válidos apenas os sorteios cuja soma de resultados for zero, responda: Qual a probabilidade de que uma moeda tenha resultado "cara"? Note, comparando com o item anterior, que a probabilidade do resultado agora depende de que restrição estamos usando.

8. Cada sorteio agora é de 4 moedas. Há, sem restrições, 16 resultados possíveis. Vamos aceitar como válidos apenas os sorteios em que a soma dos resultados for  $-2$ . Qual a probabilidade, nos sorteios válidos de que o resultado de uma moeda seja “cara”? Faça um histograma que tenha, na abscissa, os possíveis resultados (“cara” ou “coroa”), e na ordenada a probabilidade de cada resultado.
9. Vamos sofisticar um pouco nosso sorteio. Agora temos um dado comum (seis faces, numeradas de 1 a 6). Cada sorteio consiste em jogar o dado 3 vezes. Apenas são válidos os sorteios em que a soma dos números for 7.
- (a) Escreva todas as combinações de sorteios válidos (são 15).
  - (b) Na sua lista, quantas vezes aparece cada número (1 a 6)? Faça um histograma mostrando a probabilidade de encontrar um determinado número nesse sorteio em função dos números 1 a 6.
10. Você deve ter observado no exercício anterior, que os números menores (1 e 2) são mais prováveis, nesse sorteio com restrições, que os números grandes. Isso ocorre porque:
- (a) Números grandes são tímidos.
  - (b) Os números menores são os mais encrenqueiros.
  - (c) A natureza sempre quer minimizar os números que saem nos dados.
  - (d) A primeira lei da termodinâmica diz que os números menores se conservam.
  - (e) O número de combinações de resultados aleatórios que satisfazem a soma total que desejamos é pequena se há algum número grande.
11. Se você acertou a pergunta anterior, você pode verificar a resposta na sua lista. Se há um número grande em um sorteio, 5 por exemplo, quantas combinações de resultados há que satisfazem uma soma 7? E se o maior número no sorteio for 3?
12. Suponha que você vai fazer um sorteio dos números da Mega-Sena (sorteando bolas marcadas com os números de 1 a 60). Um sorteio consiste em escolher 10 números, e os números podem se repetir (isto é, a cada sorteio, a bola escolhida é recolocada).
- (a) Sem nenhuma restrição, qual é a probabilidade relativa de que cada número (de 1 a 60), seja sorteado?
  - (b) Faça um gráfico mostrando a probabilidade do sorteio de cada número em função do número, na ausência de restrições.
  - (c) Se agora exigirmos que a soma dos 10 números sorteados em cada sorteio seja 300 como, qualitativamente, você espera que o gráfico desenhado no item anterior fique?

### Eventos aleatórios com resultados equivalentes

Nesta parte vamos incluir a possibilidade de que o sorteio aleatório tenha resultados equivalentes.

13. Voltemos ao jogo de dados. Nosso dado agora vai ser meio estranho. Ele tem 7 faces, e duas das faces tem o número 2. Por hora, não coloquemos nenhuma restrição sobre a soma de resultados. Qual a probabilidade de observar cada número como resultado? Faça um histograma. O que aconteceu com a probabilidade relativa de observar cada número em relação ao jogo de um dado comum?

14. Usando o mesmo dado do exercício anterior, vamos fazer um sorteio parecido com o da questão 9. Cada sorteio corresponde a jogar o dado 3 vezes, e queremos que a soma dos resultados seja igual a 7. Lembre-se que duas faces do dado tem o número 2, sugiro chamar uma de 2 e outra de 2'.
- Escreva todas as combinações de resultados válidos (são 30). Basta completar a lista anterior com a nova face 2', e permutar os números nos sorteios em que o número 2 aparece duas vezes.
  - Conte quantas vezes aparece cada número neste novo sorteio, lembrando, sendo 2 e 2' resultados equivalentes. Faça um histograma.
  - O que aconteceu com a probabilidade relativa de observar cada número, em comparação com o sorteio do item 9b?
15. Imagine agora um sorteio muito mais complicado, de números da mega sena, com as seguintes características: 1) O número de bolas com cada número é igual ao número (há uma bola com o número 1, duas com o número 2, ..., 60 bolas com o número 60). 2) Um sorteio consiste em escolher 10 bolas, mas em cada escolha todas as bolas são recolocadas na caixa (ou, o que é equivalente, imagine que há 10 caixas com essas bolas, e você vai sortear uma bola de cada caixa). 3) Só são válidos os sorteios em que a soma dos números das 10 bolas é fixo (veja os itens).
- Para começar do caso mais simples, vamos exigir que a soma dos números das dez bolas escolhidas seja 10 (dez). Isso mesmo. Reiterando, só são válidos sorteios em que essa condição se satisfizer. Faça um histograma (ou gráfico) da probabilidade de observar cada número (de 1 a 60), neste caso.
  - Agora vamos exigir que a soma dos números no sorteio seja 600. Faça o gráfico de probabilidade de observar cada número.
  - Finalmente, como no exercício 12c, queremos que o resultado seja 300. Faça o gráfico qualitativo da probabilidade de encontrar cada número. Lembre-se que: quanto maior o número, mais bolas há com aquele número na caixa e, ao mesmo tempo, reveja os gráficos que você desenhou nos itens 12c e 14c.

### Generalização

Todos os exemplos que discutimos podem ser resumidos no mesmo tipo de problema probabilístico: Como distribuir vários objetos em diferentes grupos. Os grupos são os valores dos resultados. Para as moedas, "cara", ou +1, é um grupo, enquanto "coroa", ou -1, é outro grupo. Jogar uma moeda é equivalente a sortear em que grupo, entre esses dois, uma bola vai ser colocada. Cada valor possível do resultado de jogar um dado pode ser considerado um grupo: Grupo 1, Grupo 2, ..., Grupo 6. Jogar o dado consiste em sortear em que grupo uma bola vai ser colocada. Jogar 10 vezes o dado consiste em sortear que grupo ocupará cada um dos objetos, podendo haver mais de um objeto por grupo.

16. O número de maneiras de distribuir  $N$  objetos iguais em  $M$  grupos com  $N_1, N_2, \dots, N_M$  elementos em cada grupo, é dado por

$$W(N_1, N_2, \dots, N_M) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}$$

- Escreva explicitamente todas as maneiras de distribuir 4 objetos em 4 grupos.
- Verifique a equação acima para cada distribuição.
- Qual a probabilidade de cada distribuição?

- (d) Qual a distribuição mais provável?
17. Agora vamos sortear a colocação de objetos em dois grupos, que é um problema equivalente ao de jogar moedas. Imagine que sorteamos em qual de dois grupo vão ser colocados mil objetos. Use o que foi discutido no exercício 4.
- (a) Sem fazer contas, diga qual é a distribuição mais provável.
- (b) Imagine que você fez efetivamente o sorteio dos mil objetos nos dois grupos. As chances de observar uma distribuição 10% diferente da distribuição mais provável são grandes ou pequenas?
- (c) De acordo com a sua intuição, como vai ser a distribuição obtida se em lugar de mil objetos forem sorteados os grupos de um bilhão de objetos?
18. Repense o exercício 12, na forma de distribuição de objetos em grupos. Em lugar de pensar que cada bola tem um número de 1 a 60 e sortear 10 bolas, vamos pensar que estamos sorteando a colocação de 10 objetos em 60 grupos. Convença-se de que é a mesma coisa. Qual a probabilidade relativa de cada um dos grupos se não há nenhuma condição sobre o resultado?
19. Repense o exercício 15, na forma de distribuição de objetos em grupos. Em lugar de pensar que cada bola tem um número  $N$  e que há  $N$  bolas com cada número  $N$ , imagine que estamos distribuindo 10 objetos em grupos, e há 1 grupo do tipo 1, 2 grupos do tipo 2, 3 grupos do tipo 3, etc, ou seja, há

$$1 + 2 + \dots + 60 = \sum_{i=1}^{60} i = 1830$$

grupos.

- (a) Não havendo nenhuma restrição sobre a distribuição dos objetos nos grupos, qual a probabilidade relativa de cada grupo individualmente?
- (b) Não havendo nenhuma restrição sobre a distribuição dos objetos nos grupos, qual a probabilidade relativa de observar um objeto em um grupo do tipo 1 em relação à probabilidade de observar um objeto em um grupo do tipo 60?
- (c) Desenhe o histograma qualitativo da probabilidade de observar os objetos em grupos de cada tipo (1 a 60) em função do tipo, quando não há nenhuma condição sobre o resultado.
- (d) Se, como no exercício 15, exigimos que a soma dos tipos dos grupos seja um valor fixo, por exemplo, 300, a distribuição de probabilidades muda. Refaça o exercício 15 pensando o problema desta maneira.

## Termodinâmica

A esta altura você deve ter treinado sua intuição probabilística a ponto de entender como ela se aplica à termodinâmica. Os objetos agora adquirirão sentido físico (moléculas, átomos, ou poderiam mesmo ser bolas de bilhar, ou planetas). Os grupos são os *estados*, se você quiser (e é mais fácil pensar assim) quânticos nos quais o objeto pode ser encontrado. A pergunta fundamental é, neste ponto: Se temos um sistema isolado (ou seja, com energia constante), e dentro desse sistemas há muitos objetos (moléculas, átomos, bolas, ...), como a energia do sistema se distribui entre esses objetos?

Cada estado quântico tem uma energia característica, e cada objeto pode ser encontrado em um dos estados quânticos possíveis para esse objeto. A distribuição dos objetos nos estados quânticos equivale à atribuição de uma energia para cada objeto. Portanto, o que temos que saber é como se distribuem os objetos em suas energias possíveis.

Raciocinaremos o tempo todo como se a distribuição da energia pelos objetos fosse simplesmente aleatória, mas como os objetos estão todos dentro de um sistema isolado, de energia constante, a soma das energias de todos os objetos do sistema tem que corresponder à energia total.

Ao assumir que a distribuição da energia é aleatória, estamos fazendo uma suposição sobre a realidade. Alguma suposição tem que ser feita, já que a realidade é o que é, e poderia ser outra coisa. A concordância das previsões com os resultados de experimentos é o que dá suporte a esta abordagem.

Nesta seção, para facilitar a intuição, nos referiremos aos objetos simplesmente como “moléculas”, mas mantenha sempre em mente que podemos estar falando de qualquer outra coisa. (Caso você se faça essa pergunta, estamos supondo que os objetos são *distinguíveis*, a outra alternativa entrará em jogo mais adiante.)

20. Para simplificar, vamos imaginar que existe um só tipo de molécula no nosso sistema (isolado). Cada molécula pode ser encontrada em 2 estados quânticos, de energias  $E_1 = 0$  e  $E_2 = 1$  (unidades arbitrárias). Atribuir, para cada molécula, uma energia, corresponderá a um sorteio aleatório de cada molécula em um estado (de cada objeto em um grupo). No entanto, esse sorteio só é válido se a distribuição for consistente com a energia total do sistema. Imagine que há muitas (da ordem de 1 mol) moléculas no sistema.
- (a) Se a energia total do sistema for nula, qual a probabilidade de um sorteio válido ter uma molécula no estado  $E_2$ ?
  - (b) Se a energia total do sistema for igual ao número de moléculas vezes  $E_2$ , qual a probabilidade de encontrar uma molécula com energia  $E_1$ ?
  - (c) Se a energia total do sistema for igual a 1, quantas moléculas seriam encontradas com cada energia?
  - (d) De quantas maneiras é possível encontrar o sistema no caso do item (a)? Isto é, de quantas maneiras diferentes a energia pode estar distribuída entre as moléculas nesse caso?
  - (e) De quantas maneiras (apenas indique a conta) é possível encontrar o sistema no caso do item (c)?
21. Em lugar de apenas dois estados, agora vamos imaginar essa distribuição com 6 estados (relembre o exercício 9). Vamos imaginar que esses estados tem energias  $E_1 = 1, E_2 = 2, \dots, E_6 = 6$  (u. a.).
- (a) Começando de maneira simples. Se houver 3 moléculas no sistema e a energia total do sistema for 7, quais são as distribuições possíveis de moléculas em cada energia?
  - (b) Qual a probabilidade relativa, no caso do item anterior, de observar uma molécula com cada uma das seis energias possíveis? Faça um histograma.
  - (c) Qual é a energia mais provável? Qual a probabilidade de observar uma molécula com energia 6?
22. Você deve ter observado no exercício anterior, que as energias menores (1 e 2) são mais prováveis que as energias maiores. Isso ocorre porque:
- (a) Energias maiores são tímidas.
  - (b) As energias menores são mais encrenqueiras.
  - (c) A natureza sempre quer minimizar a energia.
  - (d) A primeira lei da termodinâmica afirma que as energias menores se conservam.
  - (e) O número de combinações de distribuições aleatórias da energia que satisfazem a soma total que desejamos é pequena se há alguma energia grande.

23. Você está acostumado a ouvir que na temperatura ambiente as moléculas costumam estar em seus estados eletrônicos fundamentais. Pense nisso com base no que estamos discutindo.
24. Retomemos o exercício 14, agora pensado do nosso novo ponto de vista. Temos 3 moléculas, e há 7 estados possíveis para cada molécula. Esses estados tem energias  $E_1 = 1, \dots, E_6 = 6$ , e o sétimo estado tem energia  $E_7 = 2$ , ou seja,  $E_7 = E_2$ .
- Escreva todas as distribuições possíveis das 3 moléculas nos 7 estados possíveis para cada molécula, tais que a energia total some 7.
  - Conte quantas vezes cada estado é observado, e faça um histograma da probabilidade relativa de encontrar uma molécula em um estado de energia  $E$  em função da energia.
  - O que aconteceu, relativamente ao exercício 21, com a probabilidade de observar uma molécula com uma determinada energia?
25. Imagine um agora sistema muito mais complicado, com as seguintes características: 1) O número de estados possíveis para cada molécula aumenta com a energia do estado, da seguinte forma: há um estado com energia 1, dois estados com energia 2, ..., 60 estados com energia 60. 2) Há 10 moléculas no sistema. 3) A energia total a ser distribuída entre essas 10 moléculas é fixa.
- Para começar do caso mais simples, vamos exigir que a energia total seja 10 (dez). Isso mesmo. Reiterando, só são válidos sorteios em que essa condição se satisfizer. Faça um histograma (ou gráfico) da probabilidade de observar as moléculas do sistema em cada energia (de 1 a 60), neste caso.
  - Agora a energia total do sistema é 600. Faça o gráfico com a probabilidade de encontrar as moléculas em cada energia, satisfazendo essa energia total.
  - Finalmente, queremos que a energia total seja 300. Faça o gráfico qualitativo da probabilidade de encontrar moléculas em cada energia. Lembre-se que: quanto maior a energia, mais estados com aquela energia existem. Reveja os gráficos que você desenhou nos itens 12c, 14c e 25.

### A distribuição mais provável

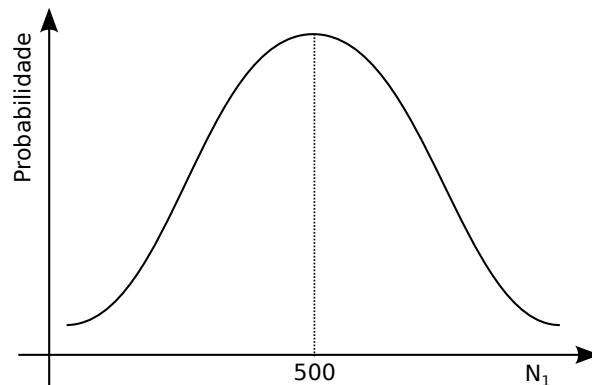
Em vários dos exercícios anteriores, você teve que observar qual é a distribuição de resultados que é mais provável em um sorteio. Por exemplo, no exercício 16, você deve ter concluído que observando todas as maneiras em que 4 objetos podem ser distribuídos em 4 grupos, a distribuição que tem um objeto por grupo é a mais provável, porque o número de permutações de objetos é máxima. Agora vamos tentar entender quão mais provável é essa distribuição mais provável quando o número de objetos a ser distribuído entre os grupos é muito, muito grande. Isto vai ser importante porque nosso problema é descobrir como moléculas, por exemplo, se distribuem nos estados acessíveis, em um sistema termodinâmico em equilíbrio. Como sistemas termodinâmicos são geralmente constituídos de muitas moléculas (mols de moléculas), precisamos entender o que significa exatamente a distribuição ser a mais provável do ponto de vista de uma observação experimental.

26. Já vimos que se temos que sortear como colocar objetos em dois grupos, o número de maneiras de colocar  $N$  objetos em 2 grupos com  $N_1$  e  $N_2$  elementos ( $N_1 + N_2 = N$ ) é

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

Nossa intuição nos diz que se o número de objetos for muito grande, vamos observar, após o sorteio, um número parecido de objetos em cada grupo (jogue a moeda muitas vezes, o número de caras e coroas deve ser parecido, não?). Vejamos o que exatamente significa isso.

- (a) Vamos calcular as propriedades de um sorteio de 100 objetos em dois grupos. A distribuição de probabilidade máxima é  $N_1 = 50$  e  $N_2 = 50$ . Quão mais provável é esta distribuição em relação à distribuição  $N_1 = 51$  e  $N_2 = 49$ , ou seja, que difere em 1% de  $N$  da distribuição mais provável? (Esta conta pode ser feita à mão. As constas seguintes precisarão uma calculadora, e você pode à vontade usar o Wolfram para fazê-las na medida que sua calculadora não for mais capaz).
- (b) Faça o mesmo cálculo para a distribuição de 1000 objetos em dois grupos. Ou seja, calcule a probabilidade de observar 500 objetos em cada grupo relativamente à probabilidade de observar 510 objetos em um grupo e 490 em outro (1% de  $N$  de desvio em relação à distribuição mais provável).
- (c) Faça o mesmo para  $N = 10.000$ .
- (d) Faça o mesmo para  $N = 20.000$ .
- (e) Faça o mesmo para  $N = 30.000$ .
- (f) Faça o mesmo para  $N = 40.000$ .
- (g) Faça o mesmo para  $N = 100.000$ .
27. O que acontece com a probabilidade relativa de observar a distribuição mais provável em relação a uma distribuição 1% diferente dela, quando o número de objetos aumenta?
28. A figura abaixo mostra, qualitativamente, a distribuição da probabilidade de observar uma distribuição com  $N_1$  objetos no primeiro grupo, em um sorteio de 1000 objetos em dois grupos, em função de  $N_1$ .



- (a) Aponte no gráfico, qualitativamente, o resultado da sua conta do exercício 26b.
- (b) Faça, agora um novo gráfico trocando a abscissa de  $N_1$  para  $x$ , onde  $x$  é a porcentagem dos objetos que foram sorteados para o grupo 1.
- (c) Coloque, nesse mesmo gráfico, pensando cuidadosamente nos resultados calculados no exercício 26, as curvas da probabilidade em função de  $x$  para os outros valores de  $N$  calculados.
- (d) O que acontece com a curva? O que está acontecendo com a probabilidade de que seja observado *qualquer* distribuição que difere da distribuição homogênea (*neste caso*, a mais provável)?
29. Se seus exercícios anteriores estão corretos, você deve ter concluído que a probabilidade de observar *qualquer* distribuição de resultados diferente da distribuição mais provável vai diminuindo à medida que o número de objetos sorteados aumenta. Considere como progridem os resultados quantitativos dos exercícios 26a a 26g. O que você acha que acontece com a probabilidade de observar uma distribuição 1% diferente da mais provável se 1 mol de objetos estivessem sendo distribuídos em dois grupos?



30. Imagine que você pode medir as velocidades das moléculas de um gás (isso pode ser feito). Imagine, como temos feito, que essas velocidades são distribuídas aleatoriamente entre as moléculas, respeitando a energia total do sistema. Você vai obter uma distribuição de velocidades, ou seja quantas moléculas tem cada velocidade. Qual a probabilidade de que, ao fazer novamente a medida (bem feita, claro), você obtenha *outra* distribuição de velocidades? Associe sua intuição sobre este experimento com as respostas dos exercícios anteriores.

### A distribuição mais provável no *ensemble* canônico

Vimos na seção anterior que se distribuimos muitos objetos aleatoriamente em grupos, só vamos observar distribuições (número de objetos por grupo) que são muito parecidas com a distribuição mais provável. Retornemos agora à termodinâmica. Queremos distribuir agora muitos objetos (mols de objetos) em seus estados (quânticos). Todos estes objetos estão em um sistema isolado, de forma que a energia total é constante. Cada *objeto* é caracterizado por um volume fixo e é constituído por um número fixo de partículas, de maneira que poderíamos, em princípio, resolver a equação de Schroedinger para cada objeto independentemente e conhecer, assim, quais estados quânticos o objeto pode ter, e quais são as energias destes estados. Aqui sempre vamos assumir que todos os objetos são iguais (as generalizações são fáceis).

31. Vimos que o número de maneiras de distribuir  $N$  objetos em dois grupos com  $N_1$  e  $N - N_1$  objetos

$$W(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

Usando a aproximação de Stirling ( $\ln N! = N \ln N - N$ , para  $N$  grande), mostre que  $N_1 = N/2$  é a distribuição mais provável (para isso, encontre o máximo de  $W(N_1)$  igualando sua derivada a zero).

32. Se tentamos resolver o mesmo problema do exercício anterior, mas colocando  $W$  como explicitamente dependente do número de objetos de cada grupo,

$$W(N_1, N_2) = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

deveríamos encontrar o gradiente de  $W$  e igualá-lo a zero. No entanto,  $N_1$  e  $N_2$  não são variáveis independentes, já que  $N_1 + N_2 = N$ . Encontre o mesmo resultado do exercício anterior usando o método dos multiplicadores de Lagrange aplicado a essa restrição.

33. Voltando à termodinâmica, nosso problema é encontrar qual a distribuição de muitos objetos nos seus níveis de energia, satisfazendo a condição de que a energia total do sistema se conserva. Ou seja, se há  $N$  objetos, para serem distribuídos em  $M$  níveis de energia, o número de maneiras de fazer esta distribuição depende do número de objetos em cada nível ( $N_1, \dots, N_M$ ), segundo

$$W(N_1, \dots, N_M) = \frac{N!}{\prod_{i=1}^M N_i!}.$$

- Encontre o máximo desta distribuição sem a restrição de uma energia total fixa. Ou seja, repita o exercício 31 neste caso mais geral.
- Encontre o máximo desta distribuição agora com a restrição de que a energia total é fixa. Ou seja, acrescente a restrição correspondente ao método dos multiplicadores de Lagrange e repita o procedimento. Como depende a distribuição dos objetos da energia de cada nível?
- Observe que a distribuição calculada no exercício 33b é a distribuição mais provável que satisfaz a energia total desejada. Se o número de objetos é muito grande (o que você precisou assumir para usar a aproximação de Stirling), o que isso significa para a probabilidade de observar qualquer outra distribuição que difere significativamente dela?

34. No exercício anterior você deve ter obtido que o número de maneiras de distribuir os objetos em suas energias possíveis, satisfazendo a energia total do sistema é máximo quando a o número de objetos em nível de energia é

$$a_i = C e^{-\beta E_i}$$

onde  $E_i$  é a energia do nível  $i$  e  $C$  e  $\beta$  são constantes. Mostre que a *probabilidade* de encontrar um objeto em um determinado nível não depende de  $C$ .

35. Mostre como a energia média dos objetos pode ser calculada usando o resultado do exercício anterior.
36. Mostre que a energia média pode ser calculada apenas usando o valor da soma  $\sum_j e^{-\beta E_j}$ , feita sobre todos os possíveis estados dos sistema. Esta soma é chamada “função de partição”.

### Atribuindo um valor para $\beta$

Agora vamos atribuir um valor para a constante  $\beta$  usando o resultado do exercício 36 e uma análise detalhada do sistema mais simples, um gás monoatômico ideal. Para isso, temos que entender como são os níveis de energia de um gás monoatômico ideal.

37. Um gás ideal é aquele em que as partículas não interagem. Desta forma, os níveis de energia das partículas nada mais são que as energias da partícula na caixa tri-dimensional,

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

onde  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  podem assumir valores inteiros positivos,  $a$  é o lado da caixa (cúbica) e  $m$  é a massa da partícula. Mostre que

$$\sum_j e^{-\beta E_j} \approx \left( \frac{2m\pi}{h^2\beta} \right)^{3/2} V,$$

onde a soma é sobre todos os estados possíveis de uma partícula e  $V$  é o volume do sistema. Esta é a função de partição monoatômica. (Duas aproximações têm que ser feitas: primeiro é necessário transformar a somatória em uma integral. Segundo, estamos assumindo que os níveis de energia eletrônicos não importam.)

38. Agora temos que entender como se constrói a função de partição do gás completo (muitas partículas), combinando as funções de partição monoatômicas calculadas no exercício anterior. Lembre-se que as moléculas são indistinguíveis, portanto dois estados que são idênticos exceto pela permutação das moléculas, são o mesmo estado. (Assuma que as moléculas podem ocupar os mesmos estados quânticos, em qualquer número).

- Suponha que temos duas moléculas e dois níveis de energia. Escreva todas as possíveis atribuições de moléculas em seus estados. Explícite quais são os estados iguais (por permutação das partículas). Quantos estados do sistema efetivamente há? Que proporção dos estados foram “eliminados” de sua lista, por equivalência de permutações?
- Suponha que temos duas moléculas e 3 níveis de energia. Liste todas as atribuições possíveis das moléculas nos níveis. Agrupe as atribuições equivalentes por permutação. Quantos estados há? Que proporção dos estados foram “eliminados” de sua lista, por equivalência?
- Repita o exercício para duas moléculas e 4 níveis de energia.
- É fácil ver que para duas moléculas e  $M$  níveis de energia, o número de combinações possíveis é  $M^2$ . Muitas dessas combinações são equivalentes por permutação das moléculas. Para os três exemplos acima, a proporção de combinações equivalentes aumenta ou diminui com  $M$ ?

- (e) A generalização desta análise não é difícil. Note que toda combinação é da forma  $(i, j)$ , sendo  $i$  o nível de energia da primeira molécula, que pode variar de 1 a  $M$  e  $j$  o nível de energia da segunda molécula, que em princípio pode variar de 1 a  $M$ . No entanto toda combinação com  $i > j$  é repetida por permutação de  $i$  e  $j$ . Se você organizar esta atribuição na forma de uma matriz, terá algo como:

		Molécula 2		
		1	2	3
Molécula 1	1	1 / 1	1 / 2	1 / 3
	2	2 / 1	2 / 2	3 / 3
	3	3 / 1	3 / 2	3 / 3

Mostre que o número de combinações repetidas é  $M(M - 1)/2$ .

- (f) Qual a proporção entre o número de combinações não-equivalentes em que cada molécula está em um nível de energia diferente relativamente às combinações em que as moléculas ocupam níveis de energia iguais?
- (g) Se  $M$  for muito, muito grande, quais as chances de que em um sorteio aleatório dos níveis de duas moléculas, elas caiam no mesmo nível de energia?
- (h) Se o número de níveis de energia acessíveis às moléculas for muito maior que o número de moléculas, os estados com níveis repetidos têm alguma importância?
39. O número de configurações total de duas moléculas em  $M$  níveis é  $M^2$ . Se  $M$  for grande,  $M \ll M^2$ , então o número de configurações com moléculas em níveis de energia repetidos é relativamente pequeno e a aproximação  $M^2 - M \approx M^2$  é razoável. Mostre, com esta aproximação, que o número de configurações não-equivalentes é  $M^2/2$ .
40. Se em vez de duas, temos três moléculas, o número total de configurações é  $M^3$ . Se  $M$  for grande, usando o mesmo tipo de raciocínio do exercício anterior, o número de configurações em que os níveis de energia se repetem em duas ou mais moléculas é pequeno, portanto

$$M^3 - (\text{Número de estados com moléculas em níveis iguais}) \approx M^3$$

No entanto, o número de permutações entre moléculas que resultam em níveis idênticos aumenta. Qual é, agora, o número de estados não-equivalentes e sem repetições, usando a aproximação acima? (Pense em quantas vezes cada estado é repetido pela permutação de 3 moléculas.)

41. No caso mais geral, em que temos  $N$  moléculas e  $M$  níveis, quantos estados não-equivalentes e sem repetições teremos, usando o mesmo raciocínio e as aproximações dos exercícios anteriores?
42. Voltemos ao gás monoatômico ideal. Se para um estado  $j$  do gás cada molécula  $i$  está em um nível de energia  $\varepsilon_i^j$ , como as moléculas são independentes, a energia total do gás será

$$E^j = \sum_i \varepsilon_i^j$$

Portanto a função de partição *do gás* é

$$\sum_j e^{-\beta E^j} = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_1^j + \varepsilon_2^j \dots)}$$

Se o número de níveis de energia for muito maior que o número de moléculas, os estados  $j$  em que há moléculas em níveis de energia iguais são irrelevantes (como vimos nos exercícios anteriores). Portanto, a soma pode ser aproximada somente sobre os estados em que cada molécula está em um nível de energia diferente:

$$\sum_j e^{-\beta(\varepsilon_1^j + \varepsilon_2^j \dots)} \approx \sum_{j^*} e^{-\beta(\varepsilon_1^{j^*} + \varepsilon_2^{j^*} \dots)}$$

onde  $j^*$  são os estados do gás em que os níveis de energia das moléculas não se repetem. Supondo que há  $N$  moléculas, e usando o raciocínio dos exercícios anteriores, deduza qual a relação entre o número de termos da soma da direita e o número de níveis de energia acessíveis para cada molécula,  $M$ ?

43. Se calculamos o produto distributivo de  $N$  funções de partição monoatômicas,

$$\sum_i e^{-\beta\varepsilon_{1,i}} \sum_j e^{-\beta\varepsilon_{2,j}} \sum_k e^{-\beta\varepsilon_{3,k}} \dots$$

temos quantos termos do tipo  $e^{\varepsilon_{1,i}} e^{\varepsilon_{2,j}} \dots$ ? Em outras palavras, aplicando a regra distributiva do produto, a o produto da somas acima é uma soma de quantos termos?

44. A soma do exercício anterior tem muitos termos em que os níveis de energia de uma molécula são iguais aos níveis de energia de outra molécula (por exemplo, todos os termos com  $i = j$ , ou com  $i = k$ , ou com  $j = k$ , etc.). No entanto, vimos que estes termos são muito poucos relativamente ao número de termos em que isso não acontece. Ao mesmo tempo, há muitos termos que são idênticos exceto pela permutação dos índices das moléculas. Quantas vezes cada termo está repetido por permutação?
45. Se o número de termos da soma do exercício anterior em que há repetição de níveis de energia é relativamente pequeno, podemos aproximar esta soma pela soma só sobre os termos que não tem níveis de energia repetidos:

$$\sum_i e^{-\beta\varepsilon_{1,i}} \sum_j e^{-\beta\varepsilon_{2,j}} \sum_k e^{-\beta\varepsilon_{3,k}} \dots \approx \sum_{\substack{i, j, k, \dots \\ i \neq j \neq k, \dots}} e^{-\beta\varepsilon_{1,i}} e^{-\beta\varepsilon_{2,j}} e^{-\beta\varepsilon_{3,k}} \dots$$

Cada termo da somatória da direita está repetido muitas vezes, por permutação das moléculas. Como se relaciona, então, esta somatória da direita, com a somatória só sobre os termos que não se repetem, do exercício 42?

46. No exercício 44 você deduziu quantas vezes cada termo está repetido por permutação no produto de somas do exercício 43. No exercício anterior você mostrou, indiretamente, a relação entre este mesmo produto de somas e soma sobre todos os estados dos gás. Associe estes dois resultados para deduzir a relação entre a função de partição do gás (somatória da esquerda da segunda equação do exercício 42) e o produto das funções de partição monoatômicas do exercício 43.
47. Finalmente, usando o resultado do exercício 37 e a relação entre as funções de partição obtida no exercício 46, mostre que a função de partição de um gás monoatômico ideal de  $N$  moléculas pode ser escrita como

$$\frac{1}{N!} \left( \frac{2m\pi}{h^2\beta} \right)^{3N/2} V^N$$

48. Calcule a energia média do gás ideal usando os resultados do exercício anterior e do exercício 36.

49. Use o resultado do exercício anterior e o fato de que a energia média de um gás ideal é  $(3/2)nRT$ , onde  $n$  é o número de mols e  $R$  é a constante dos gases, para atribuir um valor para a constante  $\beta$ . Na apresentação do resultado final, use  $k = R/n$ . A constante  $k$  nada mais é que a constante dos gases, por molécula, e se chama "constante de Boltzmann".

### Trabalho, calor e entropia no ensemble canônico

50. Mostre que a primeira lei da termodinâmica para sistemas fechados ( $dU = dq + dw$ ) implica a relação termodinâmica  $TdS = dU + pdV$ .
51. Mostre, usando a primeira lei da termodinâmica, que em um processo sem troca de calor a variação da energia de um sistema fechado com o volume é uma medida de sua pressão.
52. A energia média dos sistemas no *ensemble* micro-canônico é  $\langle E \rangle = \sum_j E_j P_j$ , onde a soma é feita sobre todos os estados. Portanto,  $d\langle E \rangle = \sum_j (E_j dP_j + P_j dE_j)$ .

(a) Mostre que:

$$d\langle E \rangle = -\frac{1}{\beta} \sum_j (\ln P_j + \ln Q) dP_j + \sum_j P_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right) dV$$

(b) Mostre que a equação do item anterior pode ser reescrita como

$$d\langle E \rangle = -\frac{1}{\beta} d \left( \sum_j P_j \ln P_j \right) + \sum_j P_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right) dV$$

(c) Usando o resultado da questão 51, mostre que

$$-\frac{1}{\beta} d \left( \sum_j P_j \ln P_j \right) = d\langle E \rangle + \langle p \rangle dV$$

onde  $\langle p \rangle$  é a pressão média dos sistemas.

- (d) Associe a equação do item anterior com a equação deduzida na questão 50 e mostre como se calcula a entropia média dos sistemas a partir da distribuição de populações.
53. Qual a entropia média dos sistemas se houver apenas um estado acessível?
54. Mostre que as deduções feitas nos exercícios anteriores implicam também que  $dw = \sum_j P_j dE_j$ . Descreva com palavras esta definição de trabalho.
55. Mostre que as deduções feitas nos exercícios anteriores implicam também que  $dq = \sum_j E_j dP_j$ . Descreva com palavras esta definição de transferência de calor.

### Energia Livre e outras relações termodinâmicas

56. Usando a definição de Energia Livre de Helmholtz ( $A = U - TS$ ), a associação entre energia média e energia interna, e a entropia como calculada no exercício 52d, mostre que  $A = -kT \ln Q$ , onde  $Q = \sum_j e^{-E_j/kT}$ .
57. Mostre, a partir da definição de Energia Livre de Helmholtz para um sistema fechado ( $N$  constante) que  $dA = -pdV - SdT$  e que, portanto,  $(\partial A/\partial V)_{N,T} = -p$  e  $(\partial A/\partial T)_{N,V} = -S$ .

58. Usando  $A/T = U/T - S$ , mostre, a partir do exercício anterior, que

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_{N,V} = -\frac{U}{T^2}$$

e, portanto, que a energia interna pode ser calculada a partir da função de partição segundo

$$U = T^2 k \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$$

59. Mostre, usando a pressão como calculada no exercício 57, que

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T}$$

60. Mostre, usando a entropia como calculada no exercício 57, que

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$$

61. Reflita sobre os exercícios anteriores e note que todas as propriedades termodinâmicas de um sistema podem ser calculadas pelo conhecimento da função  $Q$ , conhecida como função de partição.

62. Nós já calculamos  $Q$  para um gás ideal (exercício 47). Calcule a pressão do gás usando aquele resultado e o do exercício 59. Você conhece este resultado?

63. A probabilidade de encontrar um estado específico é  $P_j = e^{-E_j/kT}/Q$ . Portanto, probabilidade de encontrar uma energia específica é  $P(E) = g(E)e^{-E/kT}/Q$ , onde  $g(E)$  é o número de estados que tem aquela energia. Demonstre esta última equação.

64. Imagine um sistema que pode passar por uma mudança conformacional (por exemplo, uma transição *cis-trans* no 1,2-dimetil-etileno. Se a energia da conformação *cis* é  $E_{cis}$  e a energia da conformação *trans* é  $E_{trans}$ , e assumirmos que a degenerescência das duas energia é a mesma, qual a probabilidade relativa de encontrar uma ou outra conformação?

65. Continuando o raciocínio do exercício anterior, imagine que as duas conformações possíveis, *cis* e *trans*, são compatíveis com apenas um estado cada uma. Escreva a função de partição do sistema.

66. Agora, imagine que há apenas moléculas na conformação *cis*. Qual a função de partição? Qual a energia livre,  $A$ , deste sistema?

67. E se houver apenas moléculas na conformação *trans*? Qual a energia livre,  $A$ , deste sistema?

68. Qual a diferença de energia livre entre os sistemas dos exercícios anteriores?

69. Na verdade, não precisamos fazer a suposição de que apenas um estado é compatível com cada conformação. Imagine que há muitos estados que são compatíveis com o que nós chamamos de "conformação *cis*". A probabilidade de cada um desses estados é  $P_i = e^{-E_i/kT}/Q$ . Se somarmos todas as probabilidades de todos os estados compatíveis com a conformação *cis*, temos

$$P_{cis} = \frac{1}{Q} \sum_i e^{-E_i/kT}$$

A soma da equação acima é uma soma *sobre todos os estados compatíveis com a conformação cis*. Portanto, ela é a *função de partição de um sistema formado somente por moléculas na conformação cis*,  $Q_{cis}$ . Faça o mesmo para a conformação *trans*, e mostre que a diferença de energia livre entre as conformações é

$$\Delta A = -kT \ln \frac{P_{cis}}{P_{trans}}$$

70. Se um sistema tem  $N$  moléculas de 1,2-dimetileno e volume  $V$ , o número de moléculas de 1,2-dimetileno na conformação *cis* é  $NP_{cis}$ . Mostre que

$$\Delta A = -kT \ln \frac{[cis]}{[trans]}$$

sendo  $[ ]$  a notação usual de concentração em número de moléculas por volume.

71. Se o sistema está em equilíbrio,  $[cis]$  e  $[trans]$  são as concentrações de equilíbrio do sistema, portanto  $[cis]/[trans]$  é o que chamamos de constante de equilíbrio,  $K$ , e  $\Delta A$  é o que chamamos de energia livre padrão da reação (neste caso para volume constante, nós estamos mais acostumados a trabalhar com pressão constante). Mostre como chegar na relação usual  $K = e^{-\Delta A^\circ/kT}$ .
72. Imagine, outra vez (desta vez só para a conta ficar evidente), que há apenas um estado compatível com a conformação *cis* e apenas um estado compatível com a conformação *trans*. Neste caso  $e^{-E/kT}$  é proporcional à probabilidade de encontrar cada estado, dada sua energia, em um sistema em que as duas conformações podem ser observadas. Qual probabilidade? Aquela da distribuição mais provável, como temos discutido. Mostre, então, que a constante de equilíbrio nada mais é que a relação de concentrações mais provável em um sorteio das moléculas em suas conformações, satisfazendo a condição de energia total constante.

### Ensemble grande-canônico

O ensemble grande-canônico é formado por sistemas que têm volume constante, mas que podem trocar partículas e calor. Cada sistema pode ter, portanto, um número de partículas que varia de zero ao número total de partículas do ensemble, e pode estar em qualquer estado de energia compatível com a energia total. Vamos entender, passo a passo, os “sorteios” que caracterizam este ensemble.

73. Suponha que você vai distribuir partículas e energias entre dois sistemas. Imagine o seguinte sorteio: Jogue um dado uma vez. Nesse sorteio, você define “quantas partículas” o primeiro sistema tem, ou seja, o primeiro sistema pode ter de 1 a 6 partículas. Suponha que o sorteio resultou em que o primeiro sistema tem duas partículas. Para cada partícula, jogue o dado outra vez (ou seja, jogue duas vezes). Este segundo sorteio vai definir qual é a energia de cada partícula. A energia total dos sistema será a soma das energias das partículas. Faça um esquema que mostre todas as alternativas possíveis de número de partículas e energias para um dos sistemas.
74. Olhando para todas as alternativas do sorteio acima, qual seria o menor número de partículas que o conjunto de dois sistemas poderia ter? Qual seria o maior número de partículas? Qual seria a menor energia? Qual seria a maior energia?
75. Para cada número de partículas de um sistema dos exercícios acima, há várias possíveis energias. Por exemplo, se o sistema tem uma partícula, ele pode ter energias entre 1 e 6. Se o sistema tem duas partículas, ele pode ter energia de 2 a 12. Faça uma tabela que contenha todas as distribuições de partículas e energias, no caso em que as partículas são distinguíveis (as distribuições que diferem apenas na permutação das partículas são distintas, mesmo que tenham a mesma energia).
76. Chamemos cada alternativa do exercício acima de um “grupo”. Nosso sorteio de dados, assim, se resume a sortear em que grupo está cada sistema. No caso de partículas distinguíveis, mostre que o número de grupos pode ser escrito como

$$N_g = 6^1 + 6^2 + \dots + 6^6$$

77. Podemos generalizar um pouco o resultado acima, de forma muito simples. Para cada número de partículas, de 1 a 6, o sistema poderá ter um conjunto de energias diferente (não importa de onde saíram essas energias, imagine que são as energias possíveis, soluções da equação de Schroedinger talvez, para o sistema com esse número de partículas). Chamemos de  $n_1$  o número de estados que existem para o sistema com uma partícula,  $n_2$  o número de estados que existem para duas partículas, e assim sucessivamente. Qual a equação para  $N_g$ ?
78. Generalizando um pouco mais, imagine que o sistema pode ter de 0 a  $N$  partículas (distinguíveis). Qual a equação para  $N_g$ ?
79. No ensemble, sempre temos muitos sistemas (trabalhamos com o limite em que este número é infinito). Nosso objetivo, como antes, é descobrir como estes sistemas se distribuem em seus estados possíveis na situação mais provável. Agora, os estados são definidos pelo número de partículas que o sistema tem e por seu estado quântico. Se temos  $A$  sistemas, temos que sortear a distribuição de quantos sistemas estão em cada grupo. Como sempre, o número de maneiras de encontrar uma distribuição em particular é

$$W = \frac{A!}{a_1!a_2!\dots a_{N_g}!}$$

onde  $a_i$  é o número de sistemas no grupo  $i$ . Chamemos de  $a_{1_1}$  o primeiro grupo de uma partícula,  $a_{1_2}$  o segundo grupo de uma partícula,  $a_{2_1}$  o primeiro grupo de duas partículas, e assim sucessivamente. Mostre que

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

80. Naturalmente, o que nos interessa é obter a distribuição  $\{a_{N_j}\}$  de maior probabilidade, com as restrições de que a soma do número de partículas dos sistemas tem que ser igual ao número total de partículas do *ensemble* e que a soma das energias dos sistemas tem que ser igual à energia total do *ensemble*. Mostre (ou, mais precisamente, entenda) que estas restrições podem ser escritas como:

$$\sum_N \sum_j a_{N_j} N = N_T,$$

onde  $N_T$  é o número total de partículas do ensemble, e

$$\sum_N \sum_j a_{N_j} E_{N_j} = E_T,$$

onde  $E_T$  é a energia total do ensemble e  $E_{N_j}$  é a energia do estado  $j$  de  $N$  partículas.

81. Imagine que você tem três sistemas. Escolha na sua lista de grupos do exercício 75, uma condição para cada sistema, tais que o número total de partículas seja 6 e a energia total seja 18. Faça as duas somas do exercício anterior para verificar (e entender) a validade das restrições escritas dessa forma. Faça o exercício três vezes, colocando os três sistemas em grupos diferentes; colocando dois sistemas em um grupo e outro em outro; colocando os três sistemas no mesmo grupo (sempre satisfazendo as restrições deste exercício).
82. Use o método dos multiplicadores de Lagrange com as restrições sobre o número de partículas e sobre a energia total, e também a restrição sobre o número de sistemas,

$$\sum_N \sum_j a_{N_j} = A,$$

para mostrar que a distribuição mais provável é aquela que satisfaz

$$a_{N_j} = e^{-\alpha} e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{N_j}},$$



onde  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os três multiplicadores de Lagrange associados às três restrições.

83. Mostre que a probabilidade de encontrar um sistema com um determinado número de partículas e com uma determinada energia é

$$P_{N_j} = \frac{e^{-\beta E_{N_j}} e^{-\gamma N}}{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_{N_j}} e^{-\gamma N}},$$

e note que ela não depende de  $\alpha$ . O denominador desta equação é a *função de partição do ensemble grande-canônico*, para a qual usa-se a letra grega  $\Xi$  (lê-se "Qui").

### Entropia de um sistema isolado

Um dos resultados mais importantes da termodinâmica estatística é o cálculo da entropia de um sistema isolado. A equação resultante é muito simples e útil para o entendimento do que é a entropia, e como o universo é um sistema isolado, ela está por trás do significado mais profundo da segunda lei da termodinâmica. Esta equação foi obtida por Boltzmann, e está gravada na sua lápide. Para muitos, é o resultado teórico mais importante de toda a ciência.

84. É possível mostrar que a entropia média dos sistemas no ensemble grande-canônico é dada por

$$\langle S \rangle = k(\beta \langle E \rangle + \gamma \langle N \rangle + \ln \Xi).$$

Coloque a média da energia e a média do número de partículas explicitamente em função da probabilidade de observação de cada estado (exercício 83).

85. Mostre, usando o fato de que  $P_{N_j} = a_{N_j}/A$  e o resultado do exercício 83, que

$$\beta E_{N_j} + \gamma N = -\ln a_{N_j} + \ln A - \ln \Xi$$

86. Use o fato que  $\sum_N \sum_j a_{N_j}/A = 1$  (por quê?), e rearranje a equação da questão anterior, mostrando que

$$\langle S \rangle = k \ln A - \frac{k}{A} \sum_N \sum_j a_{N_j} \ln a_{N_j}.$$

87. A entropia somada de todo o ensemble grande-canônico corresponde à entropia de um sistema isolado (já que partículas e calor podem transitar no sistema). A entropia total do conjunto isolado é a soma da entropia de cada sistema, ou, o que é equivalente, o produto da entropia média pelo número de sistemas,  $A$ . Calcule usando o resultado do exercício anterior a entropia total. Aplique o logaritmo na equação do exercício 79, faça a substituição adequada, e deduza a famosa equação da entropia de um sistema isolado,

$$S = k \ln W.$$

88. Repense o significado de  $W$  no exercício anterior. Qual é o  $W$  que interessa, no equilíbrio? O que fizemos com esse  $W$  para deduzir como os sistemas se distribuem nos seus estados da forma mais provável? O que fizemos, portanto, com a entropia do ensemble, ao fazer essas contas? O estado de equilíbrio (o mais provável) faz o que com a entropia do ensemble? Quando um sistema isolado sofre uma transformação, o que está acontecendo com a distribuição da energia e das partículas nesse sistema, do ponto de vista probabilístico? Por que ele sofreria essa transformação, para começar, já que a energia é constante?