

Notas de aula - termodinâmica

Roberto K. Salinas (roberto@iq.usp.br)

March 13, 2019

1 Distribuições de probabilidade

Qual é a definição de probabilidade? Considere de forma abstrata que um dado sistema apresenta um total de N eventos, sendo que destes N eventos, o número de eventos que pertence à categoria “A” é n_A , e o número de eventos que pertence à categoria “B” é n_B . Logo, a probabilidade de ocorrer eventos da categoria “A” é dada por,

$$p_A = \frac{n_A}{N}, \quad (1)$$

e a probabilidade de ocorrência de eventos na categoria “B” é

$$p_B = \frac{n_B}{N},$$

sendo que necessariamente

$$p_A + p_B = 1.$$

Por exemplo, vamos supor que uma determinada molécula passa 30% do tempo na conformação A, 20 % do tempo na conformação B e 50% do tempo na conformação C. A probabilidade de encontrarmos a molécula na conformação A é

$$p_A = 0.3,$$

e as probabilidades de encontrarmos a molécula nas conformações B e C são, respectivamente, $p_B = 0.20$ e $p_C = 0.50$, sendo que $p_A + p_B + p_C = 1$.

Um outro exemplo. Qual é a probabilidade de obter o número 4 ao jogar um dado?

$$p = \frac{1}{6},$$

uma vez que apenas um dos seis lados do dado corresponde ao número 4. Qual será a probabilidade de, ao jogarmos o dado novamente, obtermos um quatro de novo? Estes dois eventos são independentes um do outro, dessa forma a probabilidade de se obter primeiro um e depois outro é o **produto** das probabilidades de cada um deles, isto é,

$$p = \frac{1}{6} \times \frac{1}{6}.$$

E qual seria a probabilidade de se obter o número 1 ou o número 4 ao se jogar um dado? A probabilidade de se obter o número 1 é $1/6$, enquanto que a probabilidade de se obter o número 4 também é $1/6$. Portanto, a probabilidade de se obter ou 1 ou 4 é a **soma** das duas probabilidades,

$$p = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}.$$

Em suma, quando os eventos são mutuamente exclusivos, a probabilidade de obter **um ou outro** é a soma das probabilidades de cada um deles. Quando os eventos são independentes, a probabilidade de se obter **um e outro** é dada pelo produto das probabilidades dos eventos individuais.

Suponha agora que eu jogue uma moeda para cima quatro vezes, qual é a probabilidade de se obter três caras seguidas uma coroa? A probabilidade de obter ou cara ou coroa é

$$p_{cara} = p_{coroa} = \frac{1}{2}.$$

Logo, a probabilidade de obter três caras e uma coroa nesta ordem é dada pelo produto,

$$p = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{16}.$$

E qual seria a probabilidade de se obter três caras e uma coroa em “qualquer” ordem? Neste caso, é preciso contar o número de configurações possíveis:

$$T H H H, H T H H, H H T H, H H H T,$$

em que H = cara e T = coroa. Ou seja, eu posso obter quatro “arranjos” diferentes. Portanto, a probabilidade de obter três caras ($H = cara$) e uma coroa ($T = coroa$) em qualquer ordem é dada por

$$p = 4 \times \frac{1}{16} = \frac{4}{16}.$$

2 Número de arranjos

Para determinar a probabilidade de observar certa composição de eventos é necessário contar o número de possíveis sequências com a composição correta, ou seja, o número de “arranjos”. Como calculamos o número de arranjos? Considere, por exemplo, as quatro letras do alfabeto, w, x, y e z. Qual é o número de sequências que eu posso formar com essas quatro letras?

A forma de resolver essa questão é considerar que ao escolher a primeira letra, eu posso coloca-la em qualquer uma de quatro posições. Restam, dessa forma, três posições para colocar a segunda letra, duas posições para colocar a terceira e uma única posição para colocar a quarta. Portanto, o número de composições possíveis é dado por

$$4! = 4 \times 3 \times 2 \times 1, \tag{2}$$

que é conhecido como o fatorial de 4.

Considere a palavra *freezer*. Esta palavra possui 7 letras. Portanto, o número total de “arranjos” possíveis é $7!$, em outras palavras, podemos construir um total de $7!$ possíveis permutações das letras que formam a palavra *freezer*. No entanto, as letras “r” e as letras “e” são **indistinguíveis entre si**. Portanto, o número total de permutações possíveis deve ser normalizado em relação ao número de combinações que eu posso fazer com as letras “e” e “r”!! Supondo que cada letra “e” fosse distinta uma da outra, eu poderia arranjá-las de $3! = 6$ formas diferentes.

$$fre_1e_2ze_3r,$$

$$fre_2e_1ze_3r,$$

$$fre_3e_2ze_1r,$$

$$fre_3e_1ze_2r,$$

$$fre_1e_3ze_2r,$$

$$fre_2e_3ze_1r.$$

De forma análoga eu poderia arranjar a letra “r” de duas formas diferentes,

$$fr_1eezer_2,$$

$$fr_2eezer_1.$$

Logo, o total de permutações possíveis das letras que formam a palavra *freezer* é dado por,

$$W = \frac{7!}{3!2!}.$$

Note que, de forma mais genérica, o número no numerador, $N!$, refere-se ao número total de permutações possíveis, enquanto que o denominador corrige o número de sequencias repetidas quando os eventos são indistinguíveis uns dos outros.

Assim, para uma coleção de N objetos, distribuídos em t categorias cada qual com n_i objetos indistinguíveis uns dos outros, mas diferentes dos objetos das demais $t - 1$ categorias, o número total de permutações possíveis será dado por,

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_t!}. \quad (3)$$

Esta expressão para W é a multiplicidade de eventos, e dará origem à definição de entropia.

No caso particular em que há apenas duas categorias de objetos possíveis, sendo um total de N objetos divididos em apenas duas categorias de objetivos indistinguíveis entre si, contendo n , e $N-n$ objetos. O total de arranjos possíveis é dado por,

$$W(n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (4)$$

Vamos pensar em exemplos práticos. Suponha que você jogue uma moeda quatro vezes ($N = 4$), quantas sequências diferentes com três “caras” ($n = 3$) você poderá obter?

$$W(3, 4) = \frac{4!}{3!(4-3)!} = 4.$$

E quantas sequências com duas caras são possíveis?

$$W(2, 4) = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6.$$

E se você joga a moeda 117 vezes, quantas sequências diferentes contendo 36 caras você poderá obter?

$$W(36, 117) = \frac{117!}{36!(117-36)!}.$$

A hemoglobina é uma proteína tetramérica formada por duas subunidades alfa e duas subunidades beta. Logo, a hemoglobina possui quatro grupos heme, um em cada subunidade, que ligam quatro moléculas de O_2 . Qual é o número de formas (configurações) com as quais é possível acomodar uma molécula de oxigênio em uma molécula de hemoglobina?

$$W_{1O_2} = \frac{4!}{1!(4-1)!} = 4.$$

E para acomodar duas moléculas de O_2 ?

$$W_{2O_2} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6!!$$

A fim de acomodar três e quatro moléculas de O_2 encontraremos:

$$W_{3O_2} = \frac{4!}{3!(4-3)!} = 4,$$

e

$$W_{4O_2} = \frac{4!}{4!(4-4)!} = 1.$$

O número de configurações (arranjos) associados à ligação de O_2 à hemoglobina aparece naturalmente nas equações estequiométricas que descrevem este equilíbrio, assumindo sítios de ligação independentes e com a mesma constante de afinidade. O problema é que a ligação de O_2 à hemoglobina é cooperativa e não obedece a um modelo de ligação independente.

3 Entropia

A definição de entropia é

$$S = k \ln W. \quad (5)$$

Esta expressão define a entropia, uma propriedade macroscópica, em termos da multiplicidade de estados microscópicos do sistema, W . A constante k ,

$$k = 1.380662 \times 10^{-23} JK^{-1},$$

é chamada de constante de Boltzmann. Conclui-se, portanto, que ao maximizar W , maximiza-se também a entropia do sistema.

Como conectar a definição de entropia com base na multiplicidade de estados (Eq. 5) com uma expressão baseada na definição de probabilidade, que é uma expressão mais geral? Vamos considerar a definição de multiplicidade dada pela equação 3, e levar em conta a chamada “aproximação de Stirling” para um número fatorial:

$$n! \sim \left(\frac{n}{e}\right)^n, \quad (6)$$

que é uma expressão válida para valores de n grandes. É possível reescrever a definição de multiplicidade (Eq. 3) com base na aproximação de Stirling, e considerando que $\sum_{i=1}^N n_i = N$,

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_t!} \sim \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left(\frac{n_1}{e}\right)^{n_1} \left(\frac{n_2}{e}\right)^{n_2} \left(\frac{n_3}{e}\right)^{n_3} \dots \left(\frac{n_t}{e}\right)^{n_t}} = \frac{N^N}{n_1^{n_1} n_2^{n_2} n_3^{n_3} \dots n_t^{n_t}},$$

e incorporar a definição de probabilidade (Eq. 1),

$$W = \frac{1}{p_1^{n_1} p_2^{n_2} p_3^{n_3} \dots p_t^{n_t}},$$

em que $N = n_1 + n_2 + \dots + n_t$. O logarítmo desta expressão pode ser calculado da seguinte forma,

$$\ln W = - \sum_{i=1}^t n_i \ln p_i,$$

sendo que vamos utilizar a indicação “ N ” para explicitar que trata-se da entropia calculada a partir de N tentativas:

$$\frac{S_N}{k} = - \sum_{i=1}^t n_i \ln p_i. \quad (7)$$

Se nos dividirmos a expressão acima por N , vamos obter a entropia por tentativa:

$$S = -k \sum_{i=1}^t \frac{n_i}{N} \ln(p_i) = -k \sum_{i=1}^t p_i \ln(p_i). \quad (8)$$

4 Energia livre

Sistemas mantidos à temperatura constante tendem ao estado de menor energia livre. Um exemplo são sistemas químicos como moléculas em um solvente, ou ar na atmosfera. Estes sistemas são considerados acoplados a um banho térmico, de tal forma que o sistema químico e o banho térmico estão isolados do ambiente ao redor. A temperatura do sistema como um todo (sistema químico e banho térmico) é constante. O estado de equilíbrio será atingido quando a entropia do sistema como um todo atingir seu valor máximo. No entanto, nós estamos interessados no que ocorre no sistema químico, e para isso vamos definir uma nova função, a **energia livre de Helmholtz**, que pode ser utilizada para prever o equilíbrio do sistema químico. A **energia livre de Helmholtz** é definida como

$$F = U - TS, \quad (9)$$

em que U é a energia interna do sistema, T é a temperatura e S é a entropia. A energia interna de um sistema químico possui origem nas interações interatômicas descritas na forma de interação iônica e de van der Waals.

O sistema químico atingirá o equilíbrio quando a energia livre de Helmholtz for mínima, isto é, quando o diferencial

$$dF = dU - TdS = 0.$$

A definição da energia livre de Helmholtz (Eq. 9) mostra que F é determinada por um balanço entre a energia interna e a entropia do sistema. A posição deste balanço é determinada pela temperatura. Para minimizar a energia livre de Helmholtz é necessário minimizar a energia interna e maximizar a entropia. O termo entrópico predomina em altas temperaturas.

Para compreender o significado da energia livre de Helmholtz vamos considerar um sistema simples de um polímero composto por quatro esferas iguais, e que apresenta um equilíbrio entre dois estados, aberto e fechado. Este é um modelo simples para o colapso de uma estrutura polimérica, um fenômeno análogo, por exemplo, ao enovelamento de proteínas. A forma fechada do polímero é estabilizada por uma energia atrativa,

$$U_{fechada} = -\varepsilon,$$

em que $\varepsilon > 0$. A energia da forma aberta é nula,

$$U_{aberta} = 0,$$

uma vez que não há interação entre as esferas. Considere ainda que a forma aberta pode experimentar quatro conformações diferentes,

$$W_{aberta} = 4,$$

enquanto que a forma fechada, apenas uma,

$$W_{fechada} = 1.$$

Dessa forma a energia livre da forma fechada e da forma aberta, são dadas pelas Eqs. 9 e 5, de tal forma que,

$$F_{fechada} = U - TS = -\varepsilon - kT \ln 1 = -\varepsilon,$$

e

$$F_{aberta} = U - TS = -kT \ln 4.$$

Claramente a forma fechada é favorecida a temperaturas baixas ($T \rightarrow 0$) devido à interação atrativa entre as duas extremidades do polímero. Por outro lado, a forma aberta é favorecida em temperaturas altas, que favorecem a entropia. A temperatura de colapso, T_0 , é dada quando a energia livre das duas formas é igual, ou seja, quando metade da população apresenta a forma aberta e a outra metade a forma fechada:

$$-\varepsilon = -kT_0 \ln 4,$$

logo,

$$T_0 = \frac{\varepsilon}{k \ln 4}.$$

Outra função termodinâmica é definida quando o sistema encontra-se a pressão e temperatura constantes. Trata-se da energia livre de Gibbs. Assim como a energia livre de Helmholtz, a energia livre de Gibbs é mínima quando o sistema atinge o equilíbrio:

$$G = H - TS,$$

em que H é a entalpia do sistema. A energia livre de Gibbs é função da temperatura, pressão e do número de partículas do sistema. A entalpia H possui o mesmo papel que a energia interna U para a energia livre de Helmholtz. A entalpia, à pressão constante, está relacionada ao calor de reação devido à quebra ou formação de interações inter-atômicas.

5 Distribuição de probabilidades

Probabilidades de eventos podem ser descritas por uma função de distribuição de probabilidades. Uma propriedade das funções de distribuição de probabilidades é que a soma das probabilidades deve ser igual a 1,

$$\sum_{i=1}^t p(i) = 1. \quad (10)$$

A figura abaixo mostra a distribuição de probabilidades dos eventos 1 a 5.

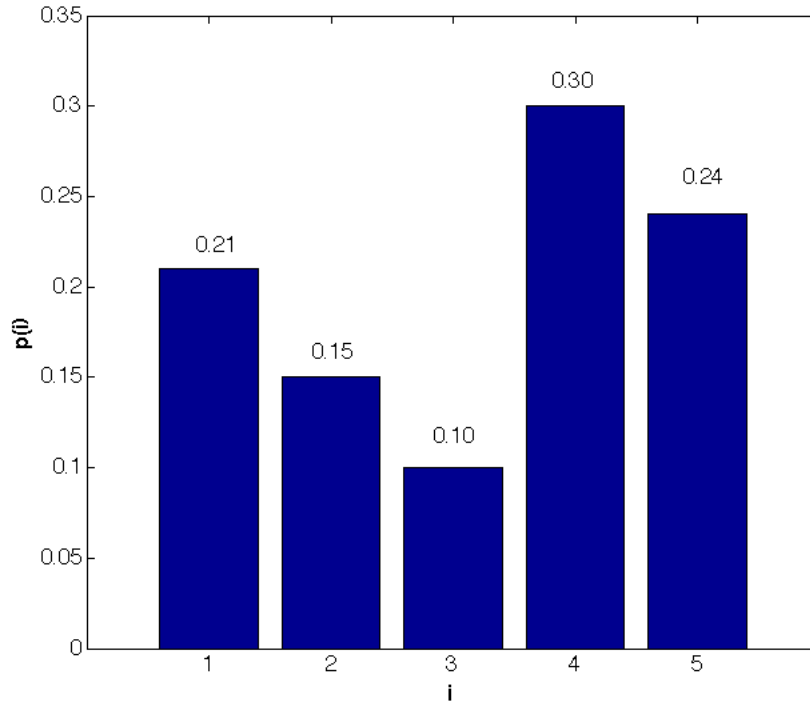


Figure 1: Função de distribuição de probabilidades. Os resultados possíveis estão indexados ao longo do eixo das abscissas, enquanto que as probabilidades estão ao longo do eixo das ordenadas. O evento “4” é o mais provável.

Claramente, o evento “4” é o mais provável. Note ainda que a soma das probabilidades é 1. Uma função de distribuição de probabilidades não precisa ser discreta, pode ser contínua.

As funções de distribuição de probabilidades possuem toda a informação estatística sobre o sistema. Normalmente, nós não determinamos a função de distribuição de probabilidades experimentalmente. Mas experimentos fornecem médias, ou momentos da distribuição. Por exemplo, o primeiro momento de uma distribuição é a média, ou o valor esperado. Para funções discretas o valor médio é dado por,

$$\langle i \rangle = \sum_{i=1}^t ip(i), \quad (11)$$

desde que $\sum_i p(i) = 1$. Por exemplo, considere a sequência de números

$$[3, 3, 2, 2, 2, 1, 1].$$

A probabilidade do número 3 é

$$p(3) = \frac{2}{7},$$

enquanto que as probabilidades dos números 2 e 1 são

$$p(2) = \frac{3}{7},$$

e

$$p(1) = \frac{2}{7}.$$

A média desta distribuição de números é dada por

$$\langle i \rangle = 1p(1) + 2p(2) + 3p(3) = \frac{2}{7} + 2 \times \frac{3}{7} + 3 \times \frac{2}{7} = 2.$$

Dessa forma, vemos que o valor médio de uma propriedade é dado pela média ponderada pelas populações. Considere por exemplo a energia média de um sistema de N partículas:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N p_i E_i, \quad (12)$$

ou seja, a energia média do sistema é a soma da energia de cada partícula multiplicada pelo seu peso estatístico, isto é, pela propriedade de encontrarmos a partícula naquele nível de energia ou naquele estado.

6 Lei da Distribuição de Boltzmann

No exemplo acima nós calculamos a energia livre dos estados aberto e fechado de um polímero consistindo de quatro esferas, agora queremos calcular a distribuição de probabilidades destes dois estados, e a partir da distribuição de probabilidades queremos calcular a energia média de cada estado e a sua população.

Vamos considerar que o estado fechado e o estado aberto do polímero correspondem a dois níveis de energia. O estado fechado, por definição, corresponde ao estado de menor energia, o estado fundamental. O estado aberto, no qual as interações intramoleculares foram rompidas, corresponde ao estado de maior energia, o estado excitado. O polímero apresenta 5 conformações, sendo que uma conformação pertence ao estado fundamental, e outras quatro conformações ao estado excitado. A cada conformação, damos o nome de microestado.

Considere inicialmente um sistema constituído por N partículas distribuídas em t diferentes níveis de energia denominados E_j em que $j = 1, 2, \dots, t$. Dadas as energias E_j vamos calcular as probabilidades p_j de que o sistema se encontre em cada um dos estados j . A condição para o equilíbrio é dada pelo diferencial da energia livre de Helmholtz,

$$dF = dU - TdS = 0. \quad (13)$$

A fim de obtermos dS é preciso diferenciar a entropia (Eq. 8) com relação a p_j :

$$dS = -k \sum_{j=1}^t (1 + \ln p_j) dp_j.$$

O diferencial dU pode ser estimado a partir do valor médio da energia das conformações do polímero (Eq. 11):

$$dU = d\langle E \rangle = d \left(\sum_{j=1}^t E_j p_j \right) = \sum_{j=1}^t E_j dp_j.$$

Além disso a condição expressa pela Eq. 13 também deve obedecer à restrição de que a soma das probabilidades deve ser igual a 1, $\sum_{j=1}^t p_j = 1$, o que implica que o diferencial

$$\alpha \sum_{j=1}^t dp_j = 0.$$

Portanto temos,

$$dF = \sum_{j=1}^t E_j dp_{*j} + kT \sum_{j=1}^t (1 + \ln p_j) dp_{*j} + \alpha \sum_{j=1}^t dp_{*j} = 0,$$

em que p_{*j} é a população que satisfaz esta condição. A equação acima pode ser reescrita isolando-se dp_{*j} ,

$$dF = \sum_{j=1}^t [E_j + kT(1 + \ln p_j) + \alpha] dp_{*j} = 0.$$

Esta equação é satisfeita quando

$$E_j + kT(1 + \ln p_j) + \alpha = 0,$$

que pode ser rearranjado para

$$\ln p_{*j} = -\frac{E_j}{kT} - \frac{\alpha}{kT} - 1,$$

logo,

$$p_{*j} = \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{kT} - 1\right). \quad (14)$$

O termo dependente de α pode ser eliminado considerando-se que as probabilidades devem ser normalizadas, ou seja,

$$\sum_{i=1}^t p_i = 1,$$

logo,

$$\sum_{i=1}^t \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{kT} - 1\right) = 1. \quad (15)$$

Dividindo-se 14 por 15 chegamos a

$$p_j^* = \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{\sum_{j=1}^t \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{Q}, \quad (16)$$

em que p_j^* é a famosa **Lei de distribuição de Boltzmann**, e Q é conhecida como **função de partição**.

A partir da definição da Lei de distribuição de Boltzmann (Eq. 16) podemos calcular a população relativa entre dois estados de energias E_i e E_j :

$$\frac{p_i^*}{p_j^*} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT}\right).$$

A função de partição é a somatória dos fatores de Boltzmann ($\exp^{-E/kT}$) ou das probabilidades de ocupação de todos os estados acessíveis ao sistema. Quando a energia do estado fundamental é zero, Q assume a forma:

$$Q = \sum_{i=1}^t \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right).$$

A função de partição contém informações sobre o número de estados que são efetivamente acessíveis ao sistema. Considere as situações limitantes. Primeiramente, considere que a temperatura é muito alta, ou as energias são muito baixas:

$$T \rightarrow \infty,$$

ou

$$E \rightarrow 0.$$

Neste caso

$$\frac{E_i}{kT} \rightarrow 0,$$

e conseqüentemente

$$p_i \rightarrow t,$$

e

$$Q \rightarrow \frac{1}{t},$$

indicando que todos os estados se tornam acessíveis.

Em outro extremo, quando a temperatura é muito baixa ou a diferença de energia é muito alta:

$$T \rightarrow 0,$$

ou

$$E \rightarrow \infty,$$

neste caso

$$\frac{E_i}{kT} \rightarrow \infty,$$

e apenas os estados de menor energia serão acessíveis:

$$p_i \rightarrow 0 (i \neq 1)$$

$$p_1 \rightarrow 1 (i = 1).$$

Portanto, a magnitude de E_i/kT determina se o estado “ i ” é ou não acessível. Dessa forma, unidades de kT são uma importante referência.

Agora podemos retornar ao problema do polímero composto por quatro esferas, em equilíbrio entre dois estados, aberto e fechado. Vamos usar a lei da distribuição de Boltzmann para calcular as populações dos dois estados. A densidade de estados ($W(E)$) é o número de microestados em um macroestado. Este problema possui dois níveis de energia, ou dois macroestados, sendo que a densidade de estados é $W(0) = 1$ e $W(\varepsilon_0) = 4$. A função de partição do sistema é dada por:

$$Q = 1 + 4 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

uma vez que a energia do estado fundamental foi definida como sendo zero.

A população da forma fechada é dada por,

$$p_{fechada} = \frac{1}{Q},$$

enquanto que a população da forma aberta é dada por,

$$p_{aberta} = \frac{4 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)}{1 + 4 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)}.$$

Note que este tipo de curva é uma curva de desnaturação do polímero!

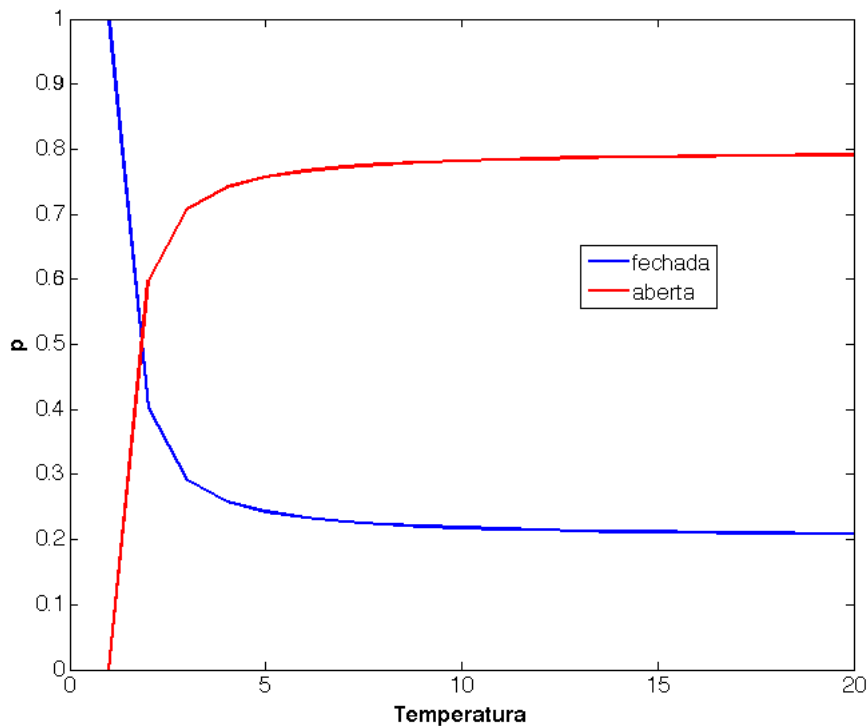


Figure 2: Probabilidade das populações aberta e fechada em função da temperatura.

7 Energia interna

Considere um sistema químico mantido à temperatura, pressão e volume constantes. A energia interna do sistema é dada pela média ponderada das populações conforme visto acima (Eq. 12):

$$U = \sum_{i=1}^t p_i E_i = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^t E_i \exp(-\beta E_i),$$

em que $\beta = 1/kT$. A energia interna do sistema pode ser calculada diretamente da função de partição. Para isso é importante notar que:

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{i=1}^t \exp(-\beta E_i) \right) = - \sum_{i=1}^t E_i \exp(-\beta E_i).$$

Logo podemos fazer,

$$U = - \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}.$$

Portanto, se conhecemos a função de partição, podemos calcular facilmente a energia média do sistema.

Exercícios

1) Considere o modelo simples de um polímero formado por seis esferinhas. Este sistema possui três níveis de energia igualmente espaçados de acordo com o número de contatos esfera-esfera que o polímero pode formar. Vamos assumir que a formação de dois contatos esfera-esfera estabilize o sistema, e corresponde ao menor nível de energia $\varepsilon = 0$. A quebra de um contato desestabiliza o sistema aumentando a energia para $\varepsilon = \varepsilon_0 > 0$, enquanto que a quebra de dois contatos aumenta a energia para $\varepsilon = 2\varepsilon_0$. Sabemos que o estado fechado corresponde a quatro conformações, enquanto que o estado aberto estabilizado por um contato corresponde a 11 conformações, e o estado aberto sem nenhum contato corresponde a 21 conformações. Responda às seguintes perguntas:

- a) Derive uma expressão para a função de partição Q deste sistema;
- b) Com base na função de partição, derive uma expressão para as populações nos três níveis de energia do polímero.

2) Considere um equilíbrio monômero-dímero em uma rede linear que consiste de V sítios. O dímero é mantido por uma interação atrativa quando os dois monômeros estão localizados em sítios adjacentes de tal forma que $U_{dímero} = -\varepsilon$, sendo que $\varepsilon > 0$. Calcule a energia livre do monômero e do dímero em função da temperatura. Encontre a temperatura, T_m , na qual monômero e dímero são igualmente estáveis.