

A variância é dada por:

$$\sigma^2 = \langle s^2 \rangle - \langle s \rangle^2 = 55 - 49 = 6$$

Para o desvio padrão:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{6} = 2,5$$

Exemplo 3: Numo urna existem 10 bolas: 2 brancas (b), 5 vermelhas (v) e 3 azuis (a). Considere as situações a seguir com reposição.

a) Determine a multiplicidade de sequências que existem com essas 10 bolas.

Resolução:

Temos uma permutação de 10 bolas com repetição de cores:

$$P_n^{(2,5,3)} = \frac{10!}{2!5!3!} = \frac{10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6}{2 \cdot 6} = 2520 = \Omega_{\text{total}}$$

b) Qual a probabilidade de sortear 4 bolas e obter a sequência bvvv?

Resolução:

Como os sorteios são independentes e com reposição,

$$P(bvvv) = P(b) \times P(v) \times P(v) \times P(v) = \frac{2}{10} \times \frac{5}{10} \times \frac{5}{10} \times \frac{3}{10} = \frac{150}{10^4} = 0,015$$

A5

c) Determine a probabilidade de sortear 4 bolas e obter 2 b e 2 a.

Resolução:

Como a ordem não importa, existirá uma multiplicidade de sequências dada pela permutação das 4 bolas:

$$\Omega = P_4^{(2,2)} = \frac{4!}{2!2!} = \frac{4 \cdot 3}{2} = 6$$

Mas cada retirada ainda é independente, logo:

$$P(2b, 2a) = \Omega \times (P(b))^2 \times (P(a))^2 = 6 \times \left(\frac{2}{10}\right)^2 \times \left(\frac{3}{10}\right)^2 = 0,0216$$

d) Assumindo que bolas de cores diferentes são partículas de energias diferentes: $b \rightarrow \epsilon_1 = 1 \text{ kcal/mol}$; $v \rightarrow \epsilon_2 = 2 \text{ kcal/mol}$; $a \rightarrow \epsilon_3 = 3 \text{ kcal/mol}$ e que existe um reservatório infinito de partículas mantendo a mesma proporção (20% b, 50% v e 30% azuis), determine a distribuição de energia total, E, que se obtém para um sistema de 4 partículas sorteadas do reservatório. Construa tabela e gráfico e discuta se a distribuição é simétrica.

Resolução:

O eventos continuam independentes, ou seja:

$$P(\epsilon_1) = 0,2 ; P(\epsilon_2) = 0,5 ; P(\epsilon_3) = 0,3$$

A soma mínima é $1+1+1+1 = 4$ e a máxima é $3+3+3+3 = 12$

A5

ou seja, a energia de um macroestado com 4 bolas fica no intervalo $4 \leq E \leq 12$. Os microestados possíveis são:

$$E=4; 1+1+1+1; \Omega(4b) = \frac{4!}{4!} = 1; P_i(4b) = (0,2)^4; P(4) = \Omega(4b) P_i(4b) = 1 \cdot (0,2)^4 = 0,0016$$

$$E=5; 1+1+1+2; \Omega(3b1v) = \frac{4!}{3!} = 4; P_i(3b1v) = (0,2)^3 \times 0,5; P(5) = \Omega(5) P_i(3b1v) = 0,0160$$

$$E=6; \begin{cases} 1+1+1+3 \\ 1+1+2+2 \end{cases}; \begin{cases} \Omega(3b1a) = \frac{4!}{3!} = 4 \\ \Omega(2b2v) = \frac{4!}{2!2!} = 6 \end{cases}; \begin{cases} P_i(3b1a) = (0,2)^3 \times 0,3 \\ P_i(2b2v) = (0,2)^2 \times (0,5)^2 \end{cases}$$

$$\hookrightarrow P(6) = \Omega(3b1a) P(3b1a) + \Omega(2b2v) P(2b2v) = 0,0696$$

$$E=7; \begin{cases} 1+1+2+2 \\ 1+1+2+3 \end{cases}; \begin{cases} \Omega(2b2v) = 6 \\ \Omega(2b1v1a) = \frac{4!}{2!} = 12 \end{cases}; \begin{cases} P_i(2b2v) = (0,2)^2 \times (0,5)^2 \\ P_i(2b1v1a) = (0,2)^2 \times 0,5 \times 0,3 \end{cases}$$

$$\hookrightarrow P(7) = \Omega(2b2v) P(2b2v) + \Omega(2b1v1a) P(2b1v1a) = 0,1720$$

$$E=8; \begin{cases} 2+2+2+2 \\ 1+2+2+3 \\ 1+1+3+3 \end{cases}; \begin{cases} \Omega(4v) = 1 \\ \Omega(1b2v1a) = \frac{4!}{2!} = 12 \\ \Omega(2b2a) = \frac{4!}{2!2!} = 6 \end{cases}; \begin{cases} P_i(4v) = 0,3^4 \\ P_i(1b2v1a) = 0,2 \times 0,5^2 \times 0,3 \\ P_i(2b2a) = 0,5^2 \times 0,3^2 \end{cases}$$

$$\hookrightarrow P(8) = \Omega(4v) P_i(4v) + \Omega(1b2v1a) P_i(1b2v1a) + \Omega(2b2a) P_i(2b2a) = 0,2641$$

A5

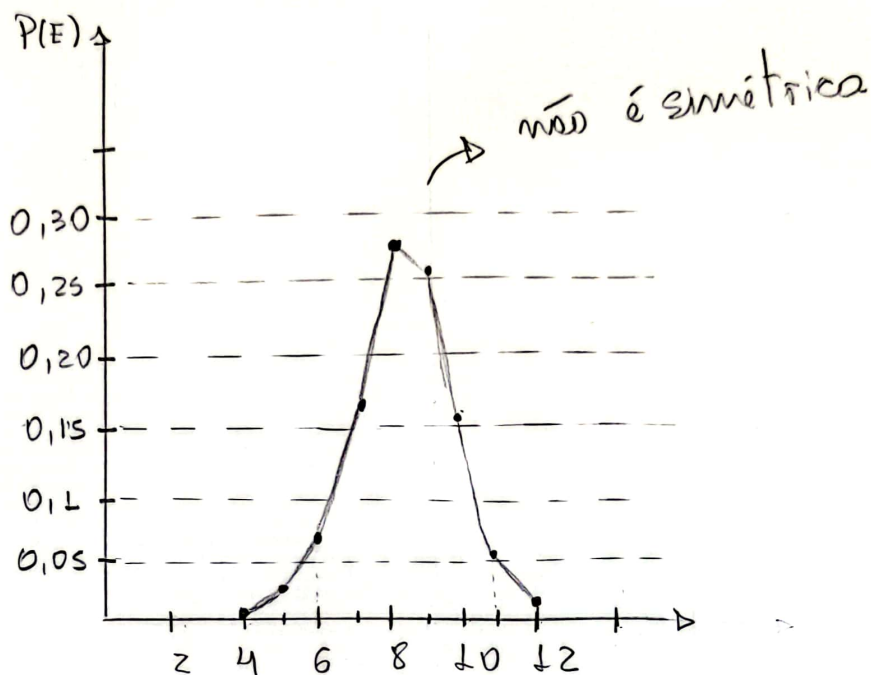
(Os restante está como exercício de aula)

$$P(9) = 0,2580$$

$$P(10) = 0,1566$$

$$P(11) = 0,0540$$

$$P(12) = 0,0081$$



e) Qual o valor de energia mais provável?

$$E_{mp} = 8 \text{ kcal/mol} \rightarrow P(8) = 0,2641$$

f) Calcule os valores de $\langle E \rangle$, $\langle E^2 \rangle$, σ e σ^2 .

Resolução:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{E=4}^{12} E P(E) = 4 \times 0,0016 + 5 \times 0,016 + 6 \times 0,0696 + \\ &\quad + 7 \times 0,1720 + 8 \times 0,2641 + 9 \times 0,2580 + \\ &\quad + 10 \times 0,1566 + 11 \times 0,054 + 12 \times 0,0081 = 8,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{E=4}^{12} E^2 P(E) = 72,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = 72,5 - 70,5 = 2 (\text{kcal/mol})^2 \Rightarrow \sigma = 1,41 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Médias e Conceito de Distribuição

■ Médias de distribuições discretas

No exemplo do jogada de 2 dados (A4), cada jogada individual resulta em uma soma s , que aparecerá com uma certa frequência. Suponha que em 15 jogadas de dois dados se obtenha os resultados os resultados:

2, 10, 7, 3, 6, 4, 8, 9, 10, 4, 7, 5, 9, 6, 10

A média desta sequência seria:

$$\langle s \rangle = \sum_{i=1}^{15} \frac{s_i}{15}$$

Já a média quadrática seria

$$\langle s^2 \rangle = \sum_{i=1}^{15} \frac{s_i^2}{15}$$

De modo geral, para uma função $f(s)$ teríamos um valor de $f(s)$ para cada s , ou seja,

$$\langle f(s) \rangle = \sum_{i=1}^{15} \frac{f(s_i)}{15}$$

Já a variância de S ficaria:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{15} (s_i - \langle S \rangle)^2}{15}$$

De modo geral, para uma variável qualquer x :

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{N} \quad ; \quad \langle g(x) \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{g(x_i)}{N}$$

e

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \langle X \rangle)^2}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i^2 - 2x_i \langle X \rangle + \langle X \rangle^2)$$

$$= \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{N}}_{\langle X^2 \rangle} - 2\langle X \rangle \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{N}}_{\langle X \rangle} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\langle X \rangle^2}{N}}_{\frac{N}{N} \langle X \rangle^2}$$

$$\sigma^2 = \langle X^2 \rangle - 2\langle X \rangle \underbrace{\langle X \rangle}_{\langle X \rangle^2} + \langle X \rangle^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

$$\therefore \sigma^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

Voltando ao experimento do dado, seria possível calcular a média de uma maneira diferente, levando em conta a frequência de cada soma:

S_i	n_i
2	1
3	1
4	2
5	1
6	2
7	2
8	1
9	2
10	3
11	0
12	0

$$\langle S \rangle = \sum_{i=1}^M x_i \underbrace{\frac{n_i(N)}{N}}_{f_i} \quad \leftarrow \text{possíveis valores}$$

Para $N \rightarrow \infty$, a média de uma variável x é dada por:

$$\langle X \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^M x_i \frac{n_i(N)}{N} = \sum_{i=1}^M x_i \underbrace{\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i(N)}{N}}_{P(x_i)} \quad \leftarrow \text{possíveis valores de } x$$

$$\therefore \langle X \rangle = \sum_{i=1}^M x_i P(x_i)$$

Da mesma forma, para uma função $g(x_i)$:

$$\langle g(x) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^M g(x_i) \frac{n_i(N)}{N} = \sum_{i=1}^M g(x_i) P(x_i)$$

por exemplo $g(x) = x^2$:

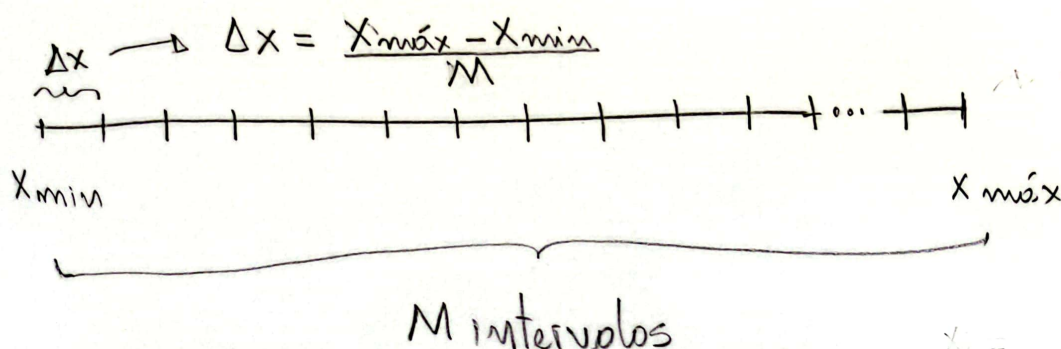
$$\langle g(x) \rangle = \langle x^2 \rangle = \sum_{i=1}^M x^2 P(x_i)$$

■ Médias de distribuições contínuas

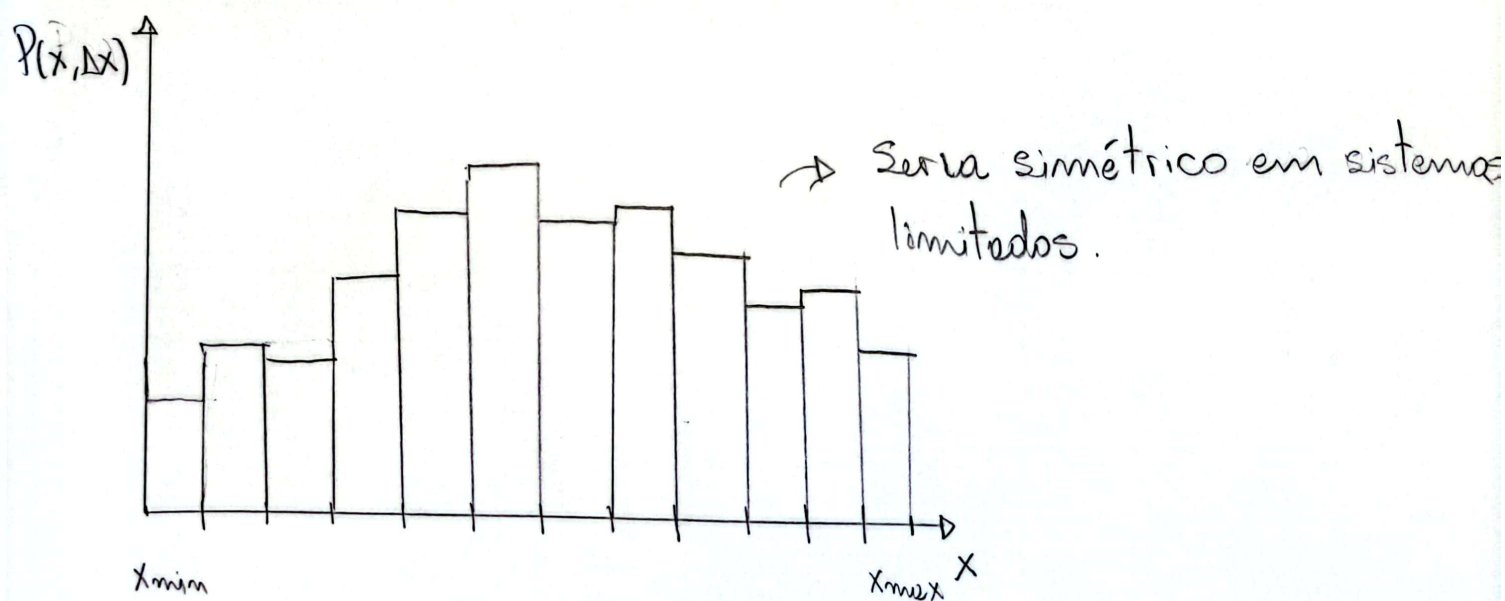
Para valores contínuos de x é possível transformar em uma distribuição discreta por meio do método de histogramas.

A5

Por isso, dividamos o intervalo desejado de x , $(x_{\min}; x_{\max})$ em M intervalos de Δx .



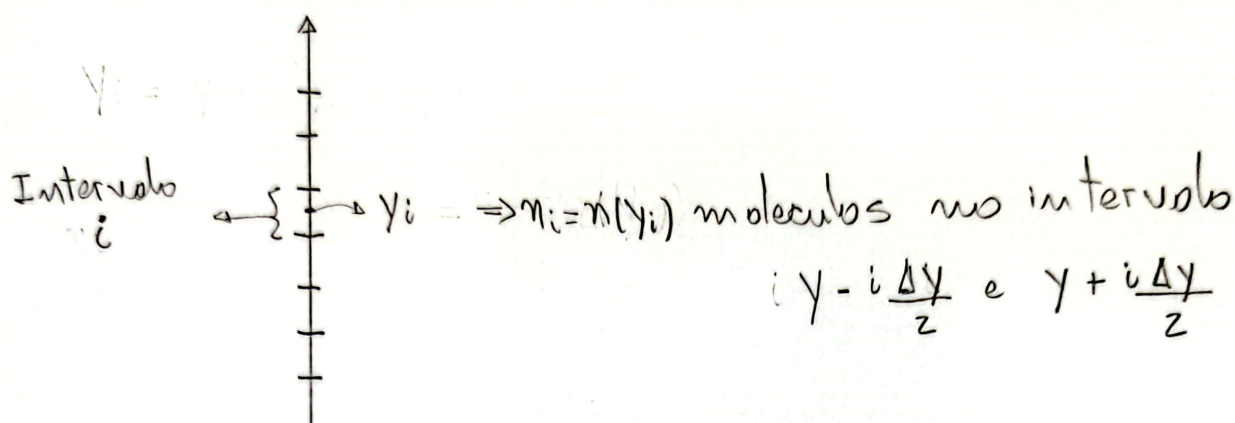
O valor de x em cada intervalo será o x do meio do intervalo. A distribuição resultará em um histograma:



■ Funções de distribuição de Probabilidade

Vamos tomar como exemplo a densidade de partículas na superfície da terra em função de altura. Imagine um cilindro virtual de altura y . O número de partículas é uma função $n(y)$ de y de acordo com o aumento de y devido à gravidade.

Dividindo a altura y em intervalos Δy , tem-se:



A densidade de moléculas neste intervalo é:

$$\rho(y_i) = \frac{n_i}{\Delta y} \Rightarrow n_i = \rho(y_i) \Delta y$$

Além disso, devemos ter:

$$\sum_i n_i = N \Rightarrow \sum_i \rho(y_i) \Delta y = N$$

↳ número total de moléculas

A probabilidade de encontrar uma molécula no intervalo i é:

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\rho(y_i) \Delta y}{N} = \left(\frac{\rho(y_i)}{\sum_i \rho(y_i) \Delta y} \right) \Delta y \equiv f(y) \Delta y$$

$$\therefore f(y) \equiv \frac{\rho(y_i)}{\sum_i \rho(y_i) \Delta y} \rightarrow \text{Função de distribuição relacionada a encontrar moléculas em } \Delta y.$$

No limite de $\Delta y \rightarrow dy$:

$$n_i \rightarrow dn \quad ; \quad p_i \rightarrow dp \quad ; \quad n_i = \rho(y_i) \Delta y \rightarrow dn = \rho(y) dy$$

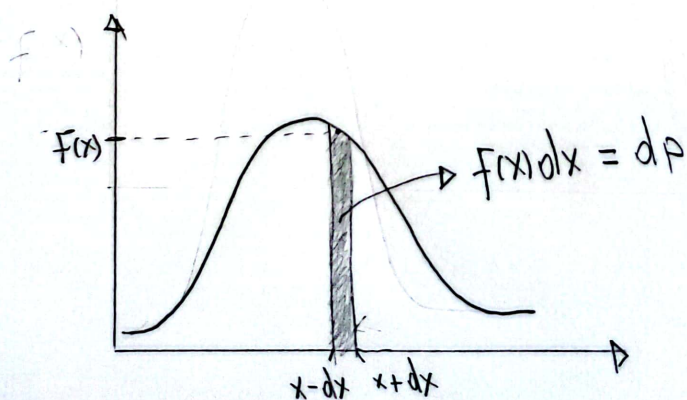
$$\sum_i n_i = N \rightarrow \int dn = N \Rightarrow \int \rho(y) dy = N$$

Assim, a probabilidade infinitesimal de encontrar uma molécula em dy é:

$$dp = \frac{dn}{N} = \frac{\rho(y) dy}{N} = \frac{\rho(y) dy}{\int \rho(y) dy} = f(y) dy$$

com $f(y) = \frac{\rho(y)}{\int \rho(y) dy} \rightarrow$ função distribuição de probabilidade de encontrar uma molécula em intervalos dy

Para uma função qualquer $\rho(x)$



A5

12

Assim:

normalizada $\rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1$

$$f(x) = \frac{p(x)}{\int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx} \rightarrow \text{densidade de probabilidade por unidade de comprimento.}$$

$\rightarrow$ Área de baixo da curva
 $\rightarrow$ Fator de normalização

Porém $f(x) = \frac{dp}{dx}$ não é a probabilidade de encontrar a partícula no ponto x . Esta probabilidade é nula.

Podemos ainda definir o valor médio de uma dada função $g(x)$ como:

$$\begin{aligned} \langle g(x) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M g(x_i) n(x_i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M g(x_i) p(x_i) \Delta x \\ &= \frac{\sum_{i=1}^M g(x_i) p(x_i) \Delta x}{\sum_{i=1}^M p(x_i) \Delta x} = \sum_{i=1}^M g(x_i) f(x_i) \Delta x \end{aligned}$$

para $\Delta x \rightarrow dx$

$$\langle g(x) \rangle = \int g(x) f(x) dx$$

Para $g(x) = x \Rightarrow \langle x \rangle = \int x f(x) dx$