Termoestatística - IFUSP - 2016
Terceira Série de Exercícios

1- Prove as propriedades elementares

$$(i) \quad \langle af(x) + bg(x) \rangle = a \langle f(x) \rangle + b \langle g(x) \rangle ;$$

$$(ii) \quad \langle cf(x) \rangle = c \langle f(x) \rangle ,$$

em que $\langle ... \rangle$ é um valor médio (ou esperado), $f(x)$ e $g(x)$ são funções da variável aleatória x, e a, b e c são constantes.

2- Mostre que

$$\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = \left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2 \geq 0,$$

para qualquer variável aleatória x.

3- Considere uma distribuição gaussiana,

$$p(x) = A \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right],$$

onde A, x_0 e σ são constantes, e a variável aleatória x pode assumir valores em todo o eixo real.

(i) Utilize a "integral mais famosa da física",

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\alpha x^2\right) dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2},$$

para mostrar que $A = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}$ quando a função $p(x)$ for normalizada, isto é, quando

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\, dx = 1.$$

(ii) Supondo que a distribuição esteja devidamente normalizada, mostre que

$$\langle x \rangle = x_0; \qquad \left\langle (x - x_0)^2 \right\rangle = \sigma^2.$$

Note que x_0 é o "valor esperado" da variável aleatória x e σ é o "desvio padrão" (σ^2 é a "variância").

(iii) Fazendo

$$x_0 = \langle N_1 \rangle = N/2 \text{ e} \qquad \sigma = \sqrt{\left\langle (\Delta N_1)^2 \right\rangle} = \sqrt{N/4},$$

podemos construir uma excelente "representação gaussiana" para a distribuição binomial

$$P_N(N_1) = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}\frac{1}{2^N}.$$

Com um pouco de paciência e habilidade num microcomputador, é possível comparar os gráficos de $P_N(N_1)$ e da "gaussiana correspondente",

$$p_G(N_1) = (...)\exp\left[-\frac{(N_1 - N/2)^2}{2\,(N/4)}\right].$$

Tente construir gráficos de $P_N(N_1)$ contra N_1 para $N = 5$ e $N = 10$, por exemplo, comparando com a gaussiana corresponde. O "teorema do limite central" da teoria das probabilidades garante que, em quase todos os casos de interesse físico, as distribuições de probabilidades tendem para a "gaussiana correspondente" quando o número de eventos for suficientemente grande.

4- A expansão assintótica de Stirling,

$$\ln N! = N\ln N - N + O(\ln N),$$

que funciona muito bem para N grande, é um recurso de enorme utilidade em mecânica estatística (em conexão com o limite termodinâmico).

(i) Verifique a validade da expansão de Stirling para $N = 5$, 10, 20, ...

(ii) Utilizando o método da indução finita e uma integração por partes, mostre que

$$\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$$

para qualquer inteiro $n = 0, 1, 2, ...$(por definição, $0! = 1$). Admitindo uma continuação analítica, para n qualquer, essa integral dá origem à definição da "função gama".

(ii) O valor assintótico dessa integral (no limite de n muito grande) pode ser obtido através do "método de Laplace". Introduzindo uma mudança de variáveis, temos

$$n! = \int_0^\infty x^n \exp(-x)\,dx = n^{n+1}\int_0^\infty \exp\left[n(\ln y - y)\right] dy.$$

O problema fica então reduzido ao cálculo de uma integral da forma

$$I(n) = \int_0^\infty \exp\left[nf(y)\right] dy,$$

em que

$$f(y) = \ln y - y.$$

Note que a função $f(y)$ tem um máximo para $y = y_o = 1$. Note também que as contribuições para a integral de uma função do tipo $\exp[nf(y)]$, quando $n \to \infty$, provêm essencialmente das vizinhanças desse máximo. Podemos então escrever um desenvolvimento em série de Taylor de $f(y)$ nas vizinhanças do máximo,

$$f(y) = -1 - \frac{1}{2}(y-1)^2 + ...$$

Descartando os termos de ordem superior, e fazendo a integração sobre todo o eixo real, temos

$$I(n) \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-n - \frac{n}{2}(y-1)^2\right] dy = \left(\frac{2\pi}{n}\right)^{1/2} \exp(-n),$$

de onde obtemos a forma de Stirling.

(iii) Os alunos com (excelente) formação matemática talvez consigam provar - com todo o rigor matemático, é claro - que

$$\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n} \ln\left\{\int_a^b \exp\left[nf(x)\right] dx\right\} = f(x_0),$$

em que x_0 é o ponto de máximo de uma função contínua $f(x)$, com $a < x_0 < b$.

5- Considere o problema de um bêbado em uma dimensão, dando N passos de mesmo comprimento a partir de determinada origem. Em cada passo, o bêbado pode ir para a direita, com probabilidade p, ou para a esquerda, com probabilidade $q = 1 - p$.

(a) Depois de um total de N passos, mostre que a probabilidade do bêbado ter dado N_1 passos para a direita (e, consequentemente, $N_2 = N - N_1$ passos para a esquerda) é dada pela distribuição binomial

$$P_N(N_1) = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!} p^{N_1} (1-p)^{N-N_1}.$$

De fato, há

$$\Omega\left(N_1, N_2 = N - N_1\right) = \frac{N!}{N_1!\left(N - N_1\right)!}$$

maneiras diferentes de dar N_1 passos para a direita e $N_2 = N - N_1$ passos para a esquerda. Cada uma dessas possibilidades tem probabilidade $p^{N_1}\left(1-p\right)^{N-N_1}$.

(b) Mostre que $P_N\left(N_1\right)$ é uma distribuição devidamente normalizada. Mostre que $\langle N_1 \rangle = pN$ e que $\left\langle \left(\Delta N_1\right)^2 \right\rangle = pqN$.

(c) Para $N = 6$ e $p = 2/3$, desenhe um gráfico de $P_N(N_1)$ contra N_1/N, em que N_1 é o número de passos para a direita. Obtenha $\langle N_1 \rangle$ e $\langle N_1^2 \rangle$, e use esses valores para escrever a "distribuição gaussiana correspondente", $p_G(N_1)$, isto é, a distribuição gaussiana com os mesmos valores do primeiro e do segundo momentos. Desenhe um gráfico de $p_G(N_1)$ contra N_1/N e compare com o resultado para a distribuição binomial correspondente.

(d) Faça de novo os cálculos do item anterior para $N = 12$ e $N = 48$. Os novos gráficos são muito diferentes? Por que?

6-** Vamos mostrar a relação entre a função H de Boltzmann e a entropia termodinâmica do gás de partículas. A distribuição de Maxwell, no espaço tridimensional das velocidades, pode ser escrita na forma

$$f\left(\overrightarrow{v}\right) = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{m\overrightarrow{v}^2}{2k_B T}\right).$$

(a) Verifique a normalização, isto é, mostre que

$$\iiint f\left(\overrightarrow{v}\right) d^3\overrightarrow{v} = \int_0^\infty 4\pi v^2 f\left(\overrightarrow{v}\right) dv = 1.$$

(b) Mostre que

$$\left\langle \frac{1}{2}m\overrightarrow{v}^2 \right\rangle = \iiint \frac{1}{2}m\overrightarrow{v}^2 f\left(\overrightarrow{v}\right) d^3\overrightarrow{v} = \frac{3}{2}k_B T.$$

(c) Podemos então concluir que o "gás de Maxwell" de N partículas tem energia interna

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

Vamos agora considerar um processo termodinâmico, dado por

$$dU = TdS - pdV + \mu dN,$$

em que S é a entropia de Clausius (V é o volume e N é o número de moles). Portanto,

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN,$$

de onde vem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{2U}.$$

Mostre que

$$S = \frac{3}{2}Nk_B \ln U + f_1\left(V,N\right),$$

em que $f_1\left(V,N\right)$ é uma função de V e N apenas (que não dá para ser encontrada sem informações adicionais).

Mostre, portanto, que para V e N fixos, a entropia de Clausius associada ao "gás de Maxwell" depende logaritmicamente da temperatura,

$$S = \frac{3}{2}Nk_B \ln T + ...,$$

que é um famoso resultado clássico, altamente problemático a baixas temperaturas.

(d) A função H de Boltzmann, no estado de equilíbrio, é dada pela expressão

$$H = \iiint f\left(\overrightarrow{v}\right) \ln f\left(\overrightarrow{v}\right) \, d^3\overrightarrow{v}.$$

Mostre que

$$H = \iiint f\left(\overrightarrow{v}\right) \left[-\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right) - \frac{m\overrightarrow{v}^2}{2k_BT}\right] d^3\overrightarrow{v} =$$

$$= -\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right) - \frac{1}{k_BT}\left(\frac{3}{2}k_BT\right) = -\frac{3}{2}\ln T + \text{ constante},$$

Qual a relação entre H e a entropia de Clausius?

7-** O "modelo da urna" de Ehrenfest proporciona uma ilustração excelente da presença de flutuações estatísticas, do papel dos grandes números, e da “seta do tempo” (enfim, do significado estatístico da segunda lei da termodinâmica). Veja, por exemplo, o artigo de Ambegaokar e Clerk, “Entropy and time”, Am. J. Phys. **67**, 1068-1073 (1999). A “equação estocástica” associada ao modelo da urna é linear (e exatamente solúvel). Há muitos trabalhos sobre esse modelo e suas variantes, com destaque para a solução pioneira de Mark Kac de 1947.

Na versão original do modelo da urna nós consideramos duas caixas, N bolas numeradas, e um gerador de N números aleatórios. Inicialmente, há N_1 bolas na urna 1, e $N_2 = N - N_1$ bolas na urna 2. Em cada intervalo de tempo, nós sorteamos um número aleatório entre 1 e N, e mudamos a posição (localização nas urnas) da bola correspondente.

(i) Faça simulações numéricas, com um bom gerador de números aleatórios, para desenhar gráficos de N_1 (número de bolas na urna 1) em função do tempo t (devidamente discretizado em intervalos iguais Δt). Faça as simulações para uma situação inicial em que $N_1 = N$ (todas as bolas estão na urna 1). Considere dois valores do número total de bolas: (a) $N = 10$ e (b) $N = 100$. O que você pode dizer a respeito das flutuações do valor de N_1? O que acontece no limite $t \rightarrow \infty$?

(ii) Mostre que a evolução temporal de $P\left(N_1, t\right)$, probabilidade de encontrar N_1 bolas na urna 1 no tempo t, é dada pela “equação de diferenças”

$$P\left(N_1, t + \Delta t\right) = P\left(N_1 - 1, t\right) W_1 + P\left(N_1 + 1, t\right) W_2,$$

em que W_1 e W_2 são “taxas de transição”. Adotando a hipótese de equiprobabilidade das configurações de bolas, quais são as expressões de W_1 e W_2? Verifique que a distribuição binomial é uma solução dessa equação “no equilíbrio” (isto é, para $t \rightarrow \infty$).

(iii) Utilize essa equação estocástica para obter uma expressão para a evolução temporal do valor esperado (valor médio) de N_1,

$$\left\langle N_1 \right\rangle_t = \sum_{N_1} N_1 P\left(N_1, t\right).$$

Compare a forma de $\left\langle N_1 \right\rangle_t$ com os gráficos de N_1 contra t obtidos no item (i).