# 2021-1, "STATPHYS", AULA 15

OBJETIVOS: DISCUTIR OUTROS ENSEMBLES RELEVANTES E DISCUTIR O LIMITE TERMODINÂMICO.

## * ENSEMBLE "DE GIBBS"

$$\boxed{U(S,V,N) \rightsquigarrow G(T,P,N)}$$

CONTATO <u>TÉRMICO</u> E <u>MECÂNICO</u>

G: <u>ENERGIA</u> <u>LIVRE</u> <u>DE</u> <u>GIBBS</u>

$$\boxed{G = U - TS + PV} = \mu N$$

→ PELA RELAÇÃO DE EULER

PELA CONVENÇÃO DE SINAL

$$\boxed{dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN}$$

$$\boxed{Z_{GIBBS} = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_\sigma - \beta P V_\sigma}} \qquad \boxed{p_\sigma = e^{-\beta(E_\sigma + P V_\sigma)} / Z_{GIBBS}}$$

$$\boxed{G = -k_B T \log Z_{GIBBS}}$$

# * ENSEMBLE "DE PRESSÃO", "ENTÁLPICO"

$$\boxed{U(S,V,N) \rightsquigarrow H(S,P,N)}$$

CONTATO <u>MECÂNICO</u>, APENAS

H: <u>ENTALPIA</u>

$$\boxed{H = U + PV}$$

$$\boxed{dH = TdS + VdP + \mu dN}$$

P, N CTE: $đQ = dH$ !!! TRANSFERÊNCIA DE CALOR!

| | | |
|---|---|---|
| $Z_P = \sum_\sigma e^{-\beta P V_\sigma}$ | $p_\sigma = \dfrac{e^{-\beta P V_\sigma}}{Z_P}$ | $H = -k_B T \log Z_P$ |

# * SISTEMAS MAGNÉTICOS

[CALLEN, APÊNDICE B], [GOULD-TOBOCHNIK, ~~CAP~~. SEÇÃO 5.3], [PLISCHKE-BERGERSEN, SEÇÃO 1.7]

TEREMOS INTERESSE EM ESTU-

DAR SISTEMAS DE DIPOLOS MAGNÉTICOS SOB CAMPOS MAGNÉTICOS. EMBORA UM DIPOLO DE MOMENTO MAGNÉTICO $\vec{\mu}$ EM UM CAMPO $\vec{B}$ TENHA ENERGIA

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} ,$$

EM MEIOS MATERIAIS, CONTUDO, É RELEVANTE O CAMPO

MAGNETIZAÇÃO

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \frac{\vec{M}}{V} .$$

VOLUME

PERMEABILIDADE DO VÁCUO

NEGLIGENCIANDO A ENERGIA ARMAZENADA NO CAMPO (CUJA RELEVÂNCIA EMERGE DE UMA ANÁLISE DETALHADA DO TRABALHO MAGNÉTICO) E REDEFININDO H E M PARA QUE ESTE SEJA ADIMENSIONAL,

$$\boxed{U(S,M) \rightsquigarrow G(T,H)} .$$

# CONTATO TÉRMICO E MAGNÉTICO

G: ENERGIA LIVRE ("MAGNÉTICA DE GIBBS"?!)

$$\boxed{G = U - TS - HM}$$

$$dG = [TdS + HdM] - d(TS) - d(HM) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{dG = -SdT - MdH}$$

$$\boxed{S(T,H) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H} \qquad \boxed{M(T,H) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T}$$

$$\boxed{\chi_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2}\right)_T}$$

$\chi_T \rightarrow$ **SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA ISOTÉRMICA**

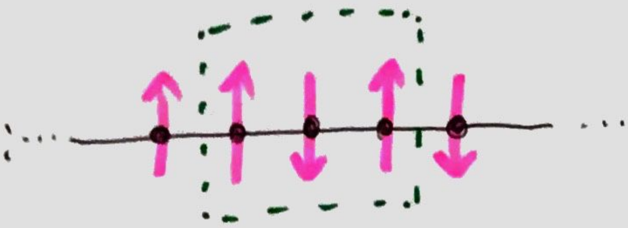
$$\boxed{Z = \sum_\sigma e^{-\beta(E_\sigma - HM_\sigma)}} \qquad \boxed{\rho_\sigma = e^{-\beta(E_\sigma - HM_\sigma)}/Z}$$

$$\boxed{G = -k_B T \log Z}$$

$$\sigma = (s_1, s_2, \ldots, s_N)\ ; \quad s_i = \{-1, +1\}$$

$$E_\sigma = -H \sum_{i=1}^{N} s_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \qquad \text{ISING}$$

$\langle i,j \rangle \rightarrow$ 1$^{\underline{os}}$ VIZINHOS

1D: 

## * FUNÇÕES DE MASSIEU

SÃO AS TRANSFORMADAS DE LEGENDRE DE $S(U,V,N)$, E NÃO DE $U(S,V,N)$. [CALLEN], [SWENDSEN], [LMB]

## LIMITE TERMODINÂMICO

POR QUE A CONEXÃO ENTRE TERMODINÂMICA E FÍSICA ESTATÍSTICA É ESTABELECIDA EM TODOS OS ENSEMBLES MEDIANTE RELAÇÕES COMO A DO ENSEMBLE CANÔNICO,

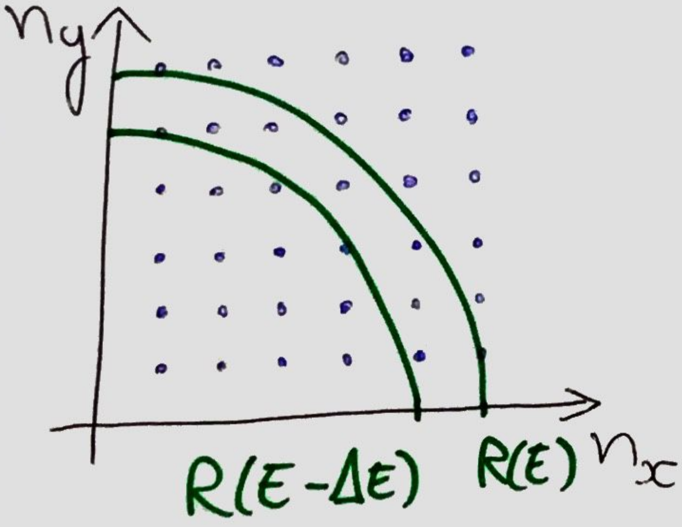
$$\boxed{F = -k_B T \log Z}\ ?$$

NO FINAL DA AULA 13, REPRODUZIMOS UM ARGUMENTO DE HERBERT CALLEN QUE ILUSTRA BEM COMO MESMO BONS FÍSICOS E LIVROS-TEXTO ADOTAM HIPÓTESES SEM EXPLICITÁ-LAS E AS UTILIZAM DE FORMA INCONSISTENTE, VALIDANDO PROCEDIMENTOS A POSTERIORI. ISSO É EXTREMAMENTE ANTI-PEDAGÓGICO E PERIGOSO EM NOVOS CENÁRIOS, ONDE NÃO SE SABE DE ANTEMÃO O RESULTADO A SER OBTIDO.

A FÍSICA ESTATÍSTICA DE EQUILÍBRIO DEPENDE DE RACIOCÍNIOS ASSINTÓTICOS NO "TAMANHO" DO SISTEMA ($N$, $V$, AMBOS!), CENÁRIO ONDE SE MANIFESTAM COMPORTAMENTOS CONTRAINTUITIVOS.

DE UMA FORMA TRABALHADA EXPLICITAMENTE EM CURSOS BÁSICOS (VER [CALLEN], CAP. 15, POR EXEMPLO), O NÚMERO DE MICROESTADOS EM SISTEMAS DE ALTA DIMENSIONALIDADE É DETERMINADO ESSENCIALMENTE PELOS "MICROESTADOS LIMÍTROFES", QUE SATURAM AS RESTRIÇÕES.

**QUÂNTICA!**




UMA PARTÍCULA, CAIXA 2D

$$K_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad K_y = \frac{\pi}{L_y} n_y$$

$$n_x, n_y = 1, 2, 3, \ldots$$

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m}\left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2\right]$$

$$L_x = L_y = L \Rightarrow n_x^2 + n_y^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 (2mE) \equiv R^2$$

EM GERAL, O VOLUME DE UMA

HIPER-ESFERA EM N DIMENSÕES É

$$V = A_N \cdot R^N$$

E

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{\partial V}{\partial R} \cdot \frac{\Delta R}{V} = N . A_N R^{N-1} \frac{\Delta R}{A_N R^N}$$

$$= N \frac{\Delta R}{R} .$$

MAS $N \sim 10^{23}$ !!! MESMO $\frac{\Delta R}{R}$ TÃO PEQUENO QUANTO $10^{-24}$ FAZ $\frac{\Delta V}{V} \sim 0,1$.

"A CASCA DA BATATA OCUPA O VOLUME".

ISSO LEVA AO USO GENERALIZADO DA "APROXIMAÇÃO" DE STIRLING,

$$\log n! \approx n \log n - n .$$

PERGUNTA:

$$\lim_{n \to \infty} | \log n! - \{ n \log n - n \} | = ?$$

RESPOSTA: $\boxed{\infty}$ !!!

MAS $\boxed{\lim_{n\to\infty} \frac{|\log n! - \{n\log n - n\}|}{\log n!} = 0}$.

O ERRO RELATIVO VAI A ZERO, NÃO O ABSOLUTO! POR QUE "FUNCIONA" NA FÍSICA ESTATÍSTICA? PORQUE, NA MAIORIA DAS VEZES, CALCULAMOS QUOCIENTES DE GRANDES NÚMEROS, E OS ERROS SE CANCELAM!

$$\lim_{x\to\infty} |(x^2+x) - x^2| = \infty \quad ,$$

MAS $\lim_{x\to\infty} \frac{|(x^2+x) - x^2|}{x^2} = 0$.

QUANDO DESEJAMOS UMA EXPRESSÃO ASSINTÓTICA PARA $n!$, E NÃO PARA $\log n!$, USAMOS $\boxed{n! \sim \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n}$ E

$$\boxed{\log n! \sim \frac{1}{2}\log n + n\log n - n}$$

É UMA EXPRESSÃO MAIS PRECISA PARA $\log n!$ "PARA $n$ GRANDE".

- EXPANSÃO ASSINTÓTICA NÃO É "APROXIMAÇÃO".
- FUNÇÕES DE "EXPRESSÕES ASSINTÓTICAS BOAS" NÃO GERAM "BOAS EXPRESSÕES ASSINTÓTICAS".

ATÉ AGORA, A DISCUSSÃO PARECE RELEVANTE APENAS PARA O ENSEMBLE MICROCANÔNICO. PORÉM, AS "CASCAS DOMINANTES" OCORREM EM <u>TODOS</u> OS ENSEMBLES, PARA SISTEMAS "GRANDES".

JÁ USAMOS UMA "HIPÓTESE LIMITE" PARA SISTEMAS NÃO ISOLA-

DOS: O RESERVATÓRIO TEM UM NÚMERO DE GRAUS DE LIBERDADE MUITO MAIOR DO QUE O SISTEMA DE INTERESSE. CONTUDO, ISSO NÃO É O QUE SE CHAMA DE LIMITE TERMODINÂMICO. VEREMOS QUE, ~~ENQUANTO~~ EMBORA NOSSOS SISTEMAS SEJAM "INFINITAMENTE MENORES" DO QUE OS DIVERSOS BANHOS (O QUE DÁ ORIGEM ÀS DISTRIBUIÇÕES DE GIBBS, EM GERAL), AQUELES SÃO PASSÍVEIS DE UM "CASAMENTO MICRO-MACRO" APENAS QUANDO ~~SE~~ AS FLUTUAÇÕES SÃO DESPREZÍVEIS.

VAMOS USAR O ENSEMBLE CANÔNICO E REALIZAR ANÁLISES DE DIFERENTES GRAUS DE COMPLEXIDADE.

$$p_\sigma = \frac{e^{-\beta E_\sigma}}{Z} \Rightarrow p(E) = \frac{\Omega(E)\, e^{-\beta E}}{Z} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \log Z = \log \Omega(E) - \beta E - \log \rho(E) =$$

$$= \beta T \left[ k_B \log \Omega(E) \right] - \beta E - \log \rho(E) =$$

$$= -\beta(E - TS) - \log \rho(E)$$

VEREMOS QUE $\log \rho(E) \sim \frac{1}{2} \log N$, ENQUANTO $E-TS \sim N$. ALÉM DISSO, $E$ NÃO DIFERIRÁ MUITO DE $U$ (A ENERGIA INTERNA MÉDIA DO SISTEMA).