

# 2021-1, "STATPHYS", AULA 14

**OBJETIVOS:** DISCUTIR OS VÁRIOS ENSEMBLES E OS PAPEIS DO LIMITE TERMODINÂMICO.

## OUTROS ENSEMBLES

VIMOS, NO ENSEMBLE CANÔNICO, QUE A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA DE SHANNON

$$S = -k_B \sum_i p_i \cdot \log p_i, \text{ SUJEI}$$

TA A UM VÍNCULO "LINEAR" EM UM

VALOR MÉDIO,  $\sum_i p_i E_i = U$ , LEVOU

À MESMA DISTRIBUIÇÃO DE GIBBS

DA ABORDAGEM TRADICIONAL "SISTEMA +

+ BANHO". VAMOS TENTAR ESCLARECER

~~o que~~ ~~é~~ ~~o~~ ~~que~~ ~~é~~ A COMPATIBILIDADE ENTRE ESSAS DUAS ABORDAGENS.

MUITO TEMPO APÓS O INÍCIO DO CONTATO TÉRMICO ENTRE O SISTEMA DE INTERESSE E O RESERVATÓRIO, O SISTEMA TOTAL ESTÁ EM UM ESTADO DE EQUILÍBRIO TÉRMICO, CARACTERIZADO PELA EXISTÊNCIA DE ENERGIAS MÉDIAS BEM DEFINIDAS  $U$  E  $E_{TOT}-U$  PARA O SISTEMA E O BANHO, RESPECTIVAMENTE. CERTAMENTE ESSE ESTADO É DE ENTROPIA MÁXIMA, COM A MAIOR QUANTIDADE POSSÍVEL DE MICROESTADOS PARA O SISTEMA TOTAL,

$$\Omega(U) \cdot \Omega_R(E_{TOT}-U).$$

O BANHO, POR CONSTRUÇÃO, "SEMPRE ESTEVE EM EQUILÍBRIO". O SISTEMA DE INTERESSE, MUITO MENOR, NÃO TEM

ENERGIA CONSTANTE, MAS, NO EQUILÍBRIO TÉRMICO, SUA ENERGIA É DESCRITA POR UMA DISTRIBUIÇÃO ESTACIONÁRIA CONDICIONADA EM U EQUIVALENTE ÀS SUAS FLUTUAÇÕES TEMPORAIS (HIPÓTESE ERGÓDICA). ASSIM, O PRODUTO  $\Omega(U) \cdot \Omega_R(E_{TOT} - U)$  NÃO É DETERMINADO APENAS POR U: DADO U, CADA PARCELA DEVE SER MAXIMIZADA NO ESPAÇO DA ~~DA~~ SUA RESPECTIVA DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE CONDICIONADA EM U.

$$\begin{aligned}
 \max \Omega_{TOT}(E_{TOT}) &= \max \Omega_{TOT}(U, E_{TOT} - U) = \\
 &= \max \Omega(U) \cdot \Omega_R(E_{TOT} - U) = \text{SHANNON} \\
 &= \boxed{\max_{U} \Omega(U)} \cdot \max_{R|U} \Omega_R(E_{TOT} - U)
 \end{aligned}$$

AGORA, PODERÍAMOS NOS PERGUNTAR:  
"TUDO BEM MAXIMIZAR A ENTROPIA DO  
SISTEMA DE INTERESSE CONDICIONA-  
DA EM  $U$ , MAS POR QUE NA FORMA DE  
SHANNON?".

A ENTROPIA DE SHANNON É PARTI-  
CULARMENTE BEM ADAPTADA À INTER-  
PRETAÇÃO DA "TERMALIZAÇÃO EM  
DOIS PASSOS" QUE ACABAMOS DE DIS-  
CUTIR. VAMOS MANTER O ENSEMBLE  
CANÔNICO SOB ANÁLISE, MAS SEM PER-  
DA DE GENERALIDADE. CADA  $p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$   
É, NA VERDADE, UMA PROBABILIDADE  
CONJUNTA DO SISTEMA SER ENCON-  
TRADO COM ENERGIA  $E$  E EM UM PARTI-  
CULAR MICROESTADO  $i$ . DEVERIA 04

MOS SEMPRE TER ESCRITO  
A DISTRIBUIÇÃO MARGINAL

$$p_E = \frac{\Omega(E) e^{-\beta E}}{Z}$$

$$p_{i,E}!$$
$$= e^{-\beta E_i} / Z$$

EXIBE EXPLICITAMENTE A DEGENERESCÊNCIA  $\Omega(E)$  DE CADA ENERGIA

E A DISTRIBUIÇÃO CONDICIONAL

$$p_{i|E} = \frac{1}{\Omega(E)}$$

REVELA UMA REMINISCÊNCIA DO ENSEMBLE MICROCANÔNICO. VAMOS À ENTROPIA!

$$S = -k_B \sum_{i,E} p_{i,E} \log p_{i,E} =$$

$$= -k_B \sum_E \sum_{i|E} p_E \cdot p_{i|E} \log(p_E \cdot p_{i|E}) =$$

$$= -k_B \sum_E p_E \left\{ \sum_{i|E} p_{i|E} [\log p_E + \log p_{i|E}] \right\} = \boxed{05}$$

$$= \left\{ -K_B \sum_E p_E \log p_E \right\} + \text{[scribble]} \rightarrow \sum_{i|E} p_{i|E} = 1$$

$$+ \sum_E p_E \left[ -K_B \sum_{i|E} p_{i|E} \log p_{i|E} \right]$$

MÁXIMA QDO  $p_E$  É  
A DIST. DE EQUIL.  
TÉRMICO,  
VÍNCULO U

ENTROPIA

CONDICIONAL

MÁXIMO SOB  
"UNIFORMIDADE  
MICROCANÔNICA"

COMBINAÇÃO  
CONVEXA (= MÉDIA  
PONDERADA)

VIMOS, PORTANTO, COMO A MAXIMI-  
ZAÇÃO DA ENTROPIA DE SHANNON É CON-  
CILIADA COM A UNIFORMIDADE DA DIS-  
TRIBUIÇÃO EM UMA MÁXIMA QUANTIDA-  
DE DE MICROESTADOS DE UM SISTEMA  
ISOLADO. POR FIM, VEJAMOS COMO AS  
EXPRESSÕES ANALÍTICAS TAMBÉM  
SÃO COMPATÍVEIS.

EM QUALQUER INTERAÇÃO DE UM SISTEMA COM UM BANHO, A PROBABILIDADE DE UM MICROESTADO DO SISTEMA ENVOLVE DERIVADAS PARCIAIS DE 1ª ORDEM (APENAS!) DA ENTROPIA DO BANHO EM RELAÇÃO A UMA VARIÁVEL EXTENSIVA, O QUE LEVA AO SURGIMENTO DA GRANDEZA INTENSIVA ASSOCIADA NO ARGUMENTO DE UMA EXPONENCIAL (GIBBS!).

$$\begin{aligned}
 p_i &\propto \Omega_R(E_{TOT} - E_i) = \\
 &= \exp \log [\Omega_R(E_{TOT} - E_i)] \approx \\
 &\approx \exp \left\{ \log [\Omega_R(E_{TOT})] - \frac{E_i}{k_B} \frac{\partial k_B \log \Omega_R}{\partial (E_R)} \right\} \propto \\
 &\propto e^{-\frac{E_i}{k_B} \left( \frac{1}{T} \right)}
 \end{aligned}$$

$$dU = Tds - PdV + \mu dN \Rightarrow$$

$$\Rightarrow ds = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$ds = \sum_{K=1}^m \gamma^{(K)} dX^{(K)}$$

↓ ↗ INTENSIVA  
↘ EXTENSIVA

$$\rho_i \propto \exp \sum_{K=1}^m [-\beta_K X_i^{(K)}] =$$

$$= \exp \sum_{K=1}^m \gamma_K \gamma^{(K)} X_i^{(K)}$$

ESSA MESMA ESTRUTURA EMERGE DA OTIMIZAÇÃO DA ENTROPIA DE SHANNON SUJEITA A  $m$  VÍNCULOS:

$$\sum_i \rho_i X_i^{(K)} = \overline{X^{(K)}}, \quad K=1, \dots, m$$

$$\Downarrow$$

$$\sum_i \delta \rho_i X_i^{(K)} = 0$$

$$S = -K_B \sum_i \rho_i \log \rho_i$$

$$\delta S = -K_B \sum_i \delta \rho_i (1 + \log \rho_i)$$

$$\delta S = \sum_{k=1}^m \lambda_k \left( \sum_i \delta \rho_i X_i^{(k)} \right)$$

||

$$-K_B \sum_i \delta \rho_i (1 + \log \rho_i)$$

⇓

$$\rho_i = \text{cte} \cdot \exp \sum_k [-\beta_k X_i^{(k)}] //$$

## \* ENSEMBLE GRÃO CANÔNICO

$$U(S, V, N) \rightsquigarrow \Phi(T, V, \mu)$$

CONTATO TÉRMICO E "QUÍMICO" (NÃO REATIVO, TROCA DE PARTÍCULAS)

$\Phi$ : GRÃO POTENCIAL, GRANDE POTENCIAL, POTENCIAL DE LANDAU

$$\Phi = U - TS - \mu N$$

$$d\Phi = dU - d(TS) - d(\mu N) =$$

$$= \{ TdS - PdV + \mu dN \} - TdS - SdT - \mu dN$$

-Ndμ

09

$$\Rightarrow d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu$$

ÚTIL:  $\Phi = -P \cdot V$ ,

POIS VALE A RELAÇÃO DE EULER

$$U = TS - PV + \mu N$$

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot U(S, V, N)$$

$$T \leftarrow S \frac{\partial U}{\partial S}(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = U(S, V, N)$$

$\Downarrow \partial/\partial \lambda$

$$+ V \frac{\partial U}{\partial V}(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$$

$\Downarrow \lambda = 1$

$$U = TS - PV + \mu N$$

$$-P \leftarrow N \frac{\partial U}{\partial N}(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$$

$\mu \leftarrow$

ESCOLHER VARIÁVEIS INDEPENDENTES EM CADA REPRESENTAÇÃO

$$\Xi(T, V, \mu) = Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma} + \beta \mu N_{\sigma}}$$

$$\Phi = -k_B T \log Z_{GC}$$