2021-1, "STATPHYS", AULA 16

OBJETIVOS: LIMITE TERMODINÂMICO

A ENERGIA LIVRE DE UM SISTEMA $\mathcal{L}$ "GRANDE" DEVE SER EXTENSIVA. ASSIM, PARA UM SISTEMA FINITO, DEVE VALER

$$F(\mathcal{L}) = \underbrace{V(\mathcal{L})}_{\sim L^d} \cdot f_B + \underbrace{S(\mathcal{L})}_{\sim L^{d-1}} \cdot f_S + O(L^{d-2})$$

ONDE L É UM COMPRIMENTO CARACTERÍSTICO DO SISTEMA E DEVEM EXISTIR OS LIMITES

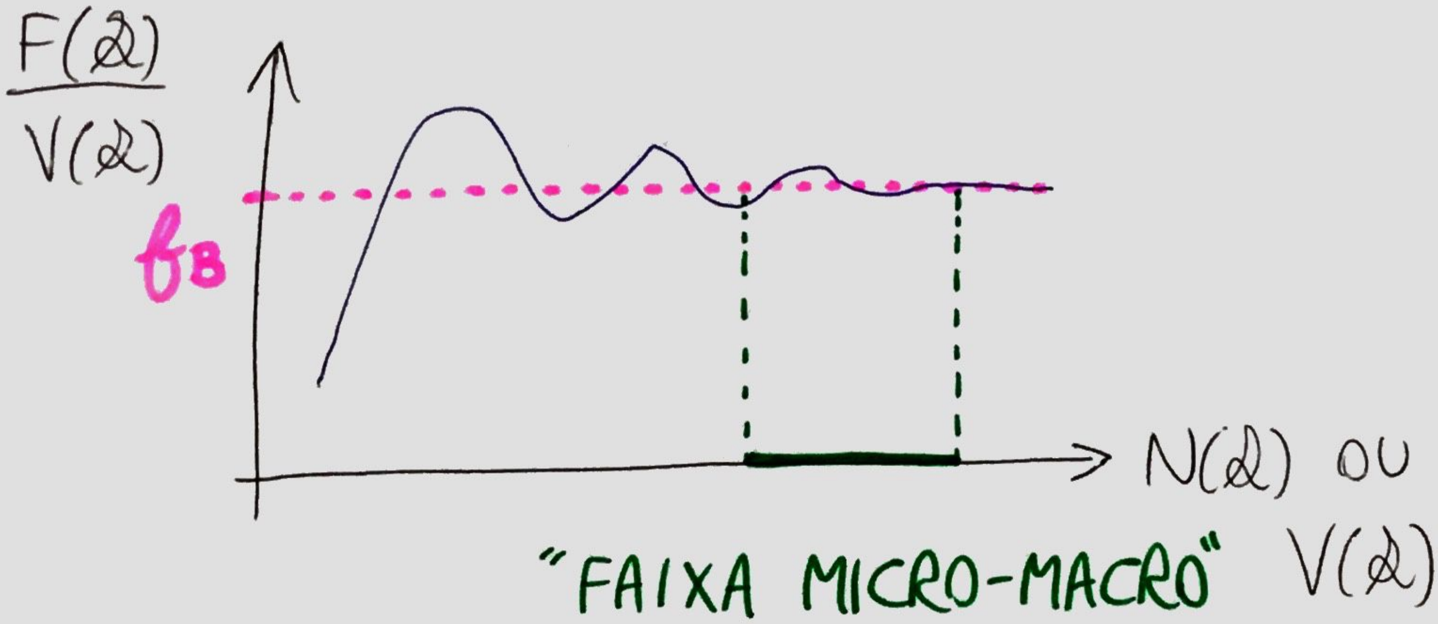
$$f_B \equiv \lim_{V(\mathcal{L})\to\infty} \frac{F}{V(\mathcal{L})} \quad \text{E} \quad f_S \equiv \lim_{S(\mathcal{L})\to\infty} \frac{F - f_B \cdot V(\mathcal{L})}{S(\mathcal{L})}$$

QUE DEFINEM, RESPECTIVAMENTE, A DENSIDADE VOLUMÉTRICA f_B (B = BULK) DE ENERGIA LIVRE E A DENSIDADE SUPERFICIAL f_S DE ENERGIA LIVRE.

MAIS PRECISAMENTE, OUTRAS CONDIÇÕES AUXILIARES PODEM SER NECESSÁRIAS PARA DEFINIR UM DESSES LIMITES. POR EXEMPLO, PARA FLUIDOS, SÓ FAZ SENTIDO CONSIDERAR O VOLUME $V(\Omega)$ TENDENDO A INFINITO SIMULTANEAMENTE COM O NÚMERO DE PARTÍCULAS, $N(\Omega) \to \infty$, ENQUANTO A DENSIDADE $N(\Omega)/V(\Omega)$ PERMANECE CONSTANTE.

SOMENTE QUANDO OS LIMITES PERTINENTES EXISTIREM DIZEMOS QUE "EXISTE "O LIMITE TERMODINÂMICO" E OBSERVAMOS EXTENSIVIDADE ONDE ELA SERIA DESEJADA, PARA QUE SE ESTABELEÇA UMA CONEXÃO MICRO-MACRO. EXCEÇÕES: SISTEMAS GRAVITACIONAIS E SISTEMAS COM CARGA ELÉTRICA TOTAL NÃO NULA. ESSAS INTERAÇÕES SÃO FORTES DEMAIS (LONGO ALCANCE).

NOTE QUE, EMBORA f_B E f_S SEJAM DEFINIDOS NO "LIMITE DE SISTEMA INFINITO", A IDEIA É USAR A ENERGIA LIVRE $F(\ell)$ PARA SISTEMAS COM VOLUME $V(\ell)$ E ÁREA SUPERFICIAL $S(\ell)$ FINITOS.



ISSO É VÁLIDO QUANDO AS FLUTUAÇÕES ESTATÍSTICAS (INTRÍNSECAS AO SISTEMA FINITO) FOREM MUITO MENORES DO QUE A RESOLUÇÃO EXPERIMENTAL. SE AS INTERAÇÕES ENTRE AS UNIDADES/ /ELEMENTOS DO SISTEMA FOREM FRACAS O SUFICIENTE PARA NÃO ALTE-

RAR SIGNIFICATIVAMENTE O CENÁRIO DE INDEPENDÊNCIA ("GÁS IDEAL"), SABEMOS QUE EM UMA AMOSTRA I.I.D. $\{X_i\}$, $\langle X_i \rangle = \mu$, $var(X_i) = \sigma^2$,

$$\boxed{\langle S_N \rangle = N.\mu} \quad \text{E} \quad \boxed{var(S_N) = N.\sigma^2},$$

SE $\boxed{S_N \equiv X_1 + \dots + X_N.}$ O DESVIO RELATIVO DE S_N É

$$\boxed{\frac{\sqrt{var(S_N)}}{\langle S_N \rangle} = \frac{\sigma/\mu}{\sqrt{N}}},$$

EM GERAL,

$$\exists \lim_{N\to\infty} \langle S_N \rangle / N$$

E

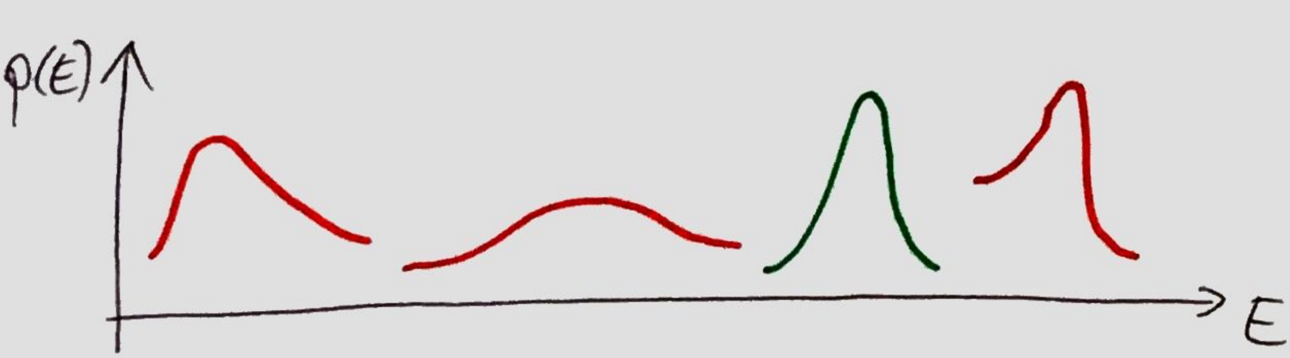
$$\exists \lim_{N\to\infty} var(S_N)/N.$$

DA ORDEM DE 10^{-10} (BEM MELHOR DO QUE QUALQUER ERRO EM EXPERIMENTOS TERMODINÂMICOS) SE $N \sim 10^{20}$. A IDEIA AQUI É QUE S_N CORRESPONDE À ENERGIA TOTAL DO SISTEMA, QUE, EMBORA SEJA UMA V.A., É MUITO CONCENTRADA PELA ADIÇÃO DE UM GRANDE NÚMERO DE V.A.'S ELEMENTARES, DE VARIÂN-

CIA FINITA. É CLARO QUE ESSE RACIOCÍNIO LEVA À CONCLUSÃO DE QUE UMA GAUSSIANA DESCREVE A DISTRIBUIÇÃO DAS POSSÍVEIS ENERGIAS TOTAIS DO SISTEMA.

$$\boxed{\frac{S_N - N.\mu}{\sigma\sqrt{N}} \sim N(0,1) \text{ "}\Rightarrow\text{" } S_N \sim N(N\mu, N\sigma^2)}$$

VAMOS CONHECER A "DEDUÇÃO" DA GAUSSIANA TÍPICA DE TEXTOS DE FÍSICA ESTATÍSTICA. ALEGA-SE QUE "BASTA EXPANDIR O LOGARITMO DE $\rho(E)$ EM TORNO DO SEU MÁXIMO", MAS HÁ HIPÓTESES NÃO EXPLÍCITAS NESSE ARGUMENTO.



JÁ CONHECEMOS A EXPRESSÃO

$$p(E) = \frac{\Omega(E)e^{-\beta E}}{Z} = \frac{\Omega(E)e^{-\beta E}}{\sum_E \Omega(E)e^{-\beta E}}.$$

PARA JUSTIFICAR ARGUMENTOS DE "SUAVIDADE", ACREDITA-SE QUE, QUANDO $N, V \to \infty$, O ESPAÇAMENTO ENTRE NÍVEIS ENERGÉTICOS SEJA TÃO PEQUENO QUE A ENERGIA PODE SER TRATADA COMO CONTÍNUA, COM UMA DENSIDADE DE ESTADOS $\boxed{g(E)}$ TAL QUE $g(E)dE$ É O NÚMERO DE MICROESTADOS COM ENERGIAS ENTRE E E $E+dE$. ASSIM, VALE A EXPRESSÃO

$$p(E)\,dE = \frac{g(E)e^{-\beta E}dE}{\underbrace{\int_0^\infty g(E)e^{-\beta E}dE}_{= Z}}$$

ESCOLHA POSSÍVEL

LAPLACE TRANSFORM

E

$$\boxed{\log p(E) = \log g(E) - \beta E - \log Z}.$$

SE E^* FOR A ENERGIA MAIS PROVÁVEL,

$$0 = \frac{\partial \log p(E)}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} = \frac{\partial \log g(E)}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} - \beta.$$

ESSA CONDIÇÃO É REVELADORA:

$$\frac{\partial \log g(E)}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} = \frac{1}{K_B T} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial [K_B \log g(E)]}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} = \frac{1}{T}}$$

$\boxed{U=E^*}$ $\partial S / \partial U = 1/T$

IMPLICITAMENTE, A ENTROPIA É MICROCANÔNICA, MESMO NO ENSEMBLE CANÔNICO! ESSE RESULTADO CORRESPONDE A $N \to \infty$, E NÃO APENAS A "N GRANDE".

MAS, INDO À 2ª ORDEM "PARA N GRANDE":

$$\frac{\partial^2 \log p(E)}{\partial E^2}\bigg|_{E=E^*} = \frac{\partial^2 \log g(E)}{\partial E^2}\bigg|_{E=E^*} \text{ "="}$$

$$= \frac{\partial \beta}{\partial E} = \frac{\partial \beta}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{K_B T^2}\cdot\frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{K_B T^2}\cdot\frac{1}{C_V}$$

AGORA, $\beta = \beta(E)$?! ANTES, NÃO!

NOTE QUE, PARA A CAPACIDADE TÉRMI-
CA A VOLUME CONSTANTE C_V,

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}}\ ,$$ POIS $dU = đQ$ A VOLUME CONSTANTE.

COLETANDO TERMOS,

$$\log p(E) \approx CTE + \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{k_B T^2}\cdot\frac{1}{C_V}\right)(E-E^*)^2$$

E

$$\boxed{p(E) = K \cdot e^{-\frac{1}{2[k_B T^2 C_V]}(E-E^*)^2}}\ .$$

UMA FORMA INSTRUTIVA DE LIDAR COM A CONSTANTE MULTIPLICATIVA É RECUPERAR A EXPRESSÃO

$$\log Z = -\beta[E - T.S(E)] - \log p(E)$$

DO FIM DA AULA ANTERIOR. COMO A "LARGURA" DE $p(E)$ É DA ORDEM $1/\sqrt{N}$ (NOTE QUE $\sqrt{k_B T^2 C_V}/E^* \sim 1/\sqrt{N}$), SUA "ALTURA" É DA ORDEM $\sqrt{N}$ (ÁREA NORMA-

LIZADA, CERTO?) E $\log \rho(E) \sim \log N$

ENQUANTO $E - T.S(E) \sim N$ E

$$E - T.S(E) \longrightarrow E^* - T.S(E^*) = U - T.S ,$$

DE MODO QUE $\log Z = -\beta F$.

NA VERDADE, PREFIRO UM ARGUMENTO ALTERNATIVO. CONSIDERE, EM GERAL, UMA SOMA (COMO A QUE DEFINE A FUNÇÃO PARTIÇÃO) DE TERMOS $a_i(N)$ TAIS QUE $a_i(N) \sim e^{\phi_i . N}$.

EXPLICITAMENTE,

$$\boxed{Q_N = \sum_{i=1}^{M} a_i(N)}.$$

VEREMOS QUE

$$\boxed{\log Q_N \sim \log a_{MAX}(N).}$$

DE FATO, $a_{MAX}(N) \leq Q_N \leq M \cdot a_{MAX}(N).$

BIG N

$$\log a_{MAX} \leq \log Q_N \leq \log M + \log a_{MAX} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \phi_{MAX} \cdot N \leq \log Q_N \leq \log M + \phi_{MAX} \cdot N \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \phi_{MAX} \leq \frac{\log Q_N}{N} \leq \phi_{MAX} + \frac{\log M}{N}.$$

SE A QUANTIDADE DE TERMOS M FOR SUBEXPONENCIAL EM N, VALE A ALEGAÇÃO!

COM N DADOS, A SOMA VARIA DE N ATÉ 6N, $M \sim 5N$ ...

APLIQUEMOS À FUNÇÃO PARTIÇÃO!

$$\log Z = \log \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \sim \log \Omega(E^*) e^{-\beta E^*} =$$

$$= \log \left\{ e^{\beta T [k_B \log \Omega(E^*)]} \cdot e^{-\beta E^*} \right\} =$$

$$= \log e^{-\beta [E^* - T \cdot S(E^*)]} =$$

$$= \log e^{-\beta \left[\min_E (E - T \cdot S(E))\right]} = \log e^{-\beta F}$$

$$= -\beta F$$

DEFINIÇÃO DE LEGENDRE!

CONSISTENTEMENTE,

$$\log Z \sim \log\left[\Omega(E^*)\, e^{-\beta E^*}\right] =$$

$$= \log \Omega(E^*) - \beta E^*$$

E $\log Z = -\beta F = -\beta(U - TS)$. COMO $U = E^*$,

$$-\beta(\cancel{U} - TS) = \cancel{-\beta E^*} + \log \Omega(E^*) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S = K_B \log \Omega(E^*).$$