2021-1, "STATPHYS", AULA 12

OBJETIVOS: DISCUTIR PROFUNDAMENTE A TRANSFORMADA DE LEGENDRE E OS FUNDAMENTOS DA MECÂNICA ESTATÍSTICA DE EQUILÍBRIO MEDIANTE A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA.

** INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA

AS "MUDANÇAS DE VARIÁVEIS"

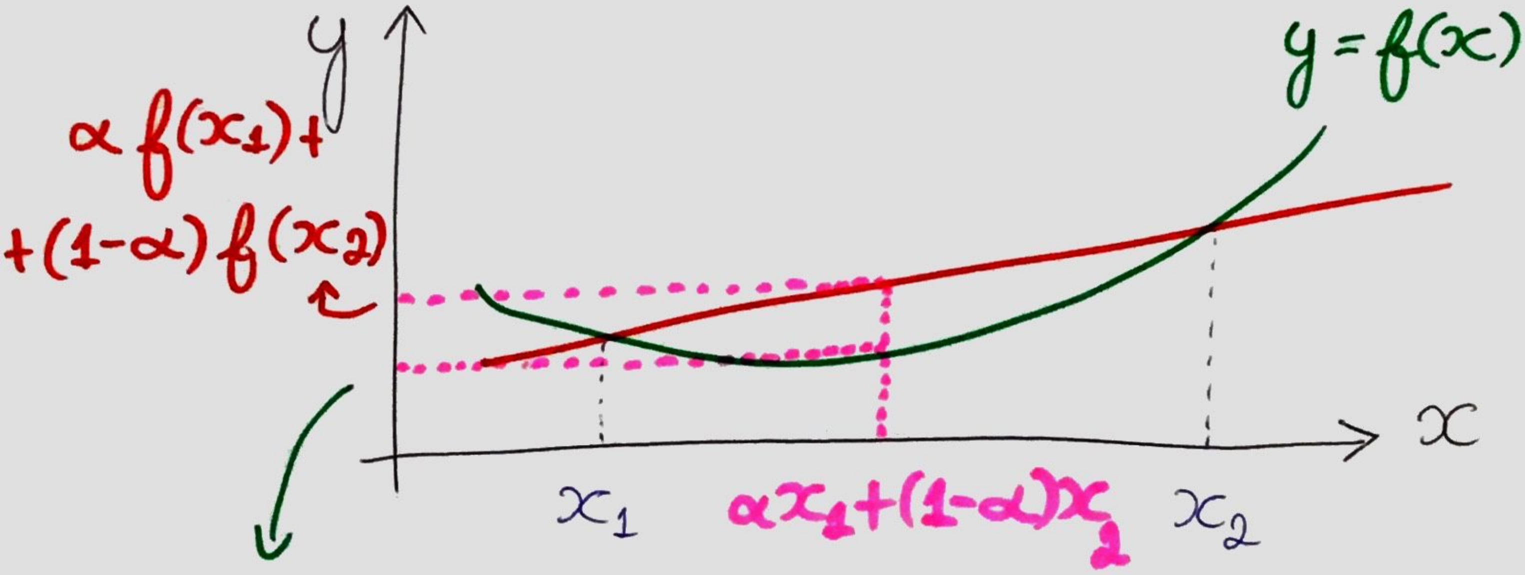
$L(q, \dot{q}, t) \to H(q, p, t)$ E

$U(S, V, N) \to F(T, V, N)$ QUE VIMOS NA AULA ANTERIOR SÃO OS MAIS FAMOSOS EXEMPLOS DE TRANSFORMAÇÕES DE LEGENDRE EM FÍSICA.

ABSTRATAMENTE, SEJA $f: U \subset \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ UMA FUNÇÃO CONVEXA: $\forall x_1, x_2 \in U$,

PARA TODO $0 \leq \alpha \leq 1$,

$$\boxed{f(\alpha x_1 + (1-\alpha)x_2) \leq \alpha . f(x_1) + (1-\alpha) f(x_2)}.$$

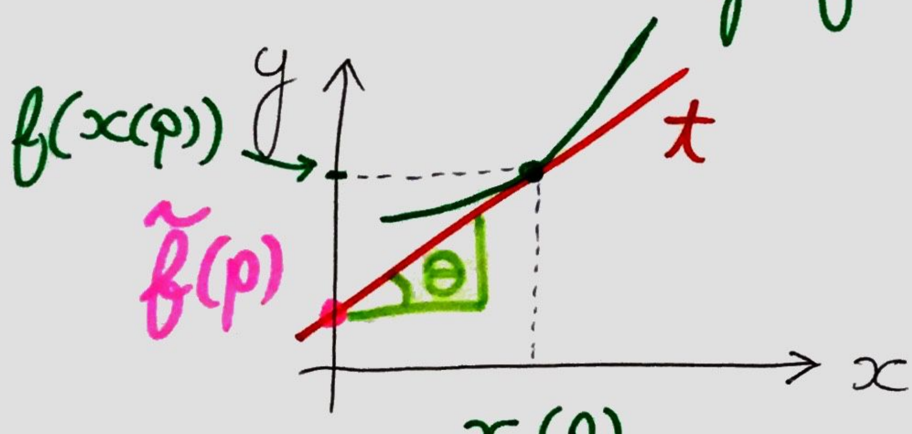


$f(\alpha x_1 + (1-\alpha)x_2)$

SE f FOR SUAVE, SERÁ CONVEXA EM SEU DOMÍNIO SE $\boxed{f''(x) > 0}$ $\forall x \in U$.

"QUASE TODAS" AS RETAS TANGENTES AO GRÁFICO DE UMA FUNÇÃO SUAVE $f: \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ CORTAM O EIXO y. UMA POSSÍVEL DEFINIÇÃO DA TRANSFORMADA DE LEGENDRE DE UMA FUNÇÃO CON

VEXA SUAVE f É A FUNÇÃO QUE EXPRESSA A ORDENADA DO PONTO DE INTERSECÇÃO DO EIXO y COM UMA RETA TANGENTE AO GRÁFICO DE f EM TERMOS DA INCLINAÇÃO p, ARBITRARIAMENTE ESPECIFICADA.



$p = \tan\theta$

$$t: \quad p = \frac{y - f(x(p))}{x - x(p)}$$

PARA CADA p TAL QUE $x(p)$ EXISTA, $x(p)$ É ÚNICO.

$$\Downarrow$$

$$p = \frac{\tilde{f}(p) - f(x(p))}{0 - x(p)}$$

$$\boxed{f'(x(p)) = p}$$

CRESCENTE

$x = f'^{-1}$

$$\therefore \boxed{\tilde{f}(p) = f(x(p)) - p \cdot x(p)}$$

NOTE QUE $x \to p$ E $f \to \tilde{f}$ DA MESMA FORMA QUE $S \to T$ E $U \to F$ NA ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ. A EQUAÇÃO $p = f'(x(p))$ É ANÁLOGA A $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$.

VAMOS CALCULAR AS DERIVADAS DE $\tilde{f}$.

$$\tilde{f}(p) = f(x(p)) - p \cdot x(p) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \tilde{f}'(p) = f'(x(p)) \cdot x'(p) - x(p) - p \cdot x'(p)$$

$$= p \cdot \cancel{x'(p)} - x(p) - p \cdot \cancel{x'(p)} = -x(p)$$

$$\boxed{\tilde{f}'(p) = -x(p)} \Rightarrow \boxed{\tilde{f}''(p) = -x'(p) = -\frac{1}{f''(x(p))}},$$

POIS $p = f'(x(p)) \xRightarrow{d/dp} 1 = f''(x(p)) \cdot x'(p)$.

ASSIM, $\boxed{f''(x) > 0 \Rightarrow \tilde{f}''(p) < 0}$ E

$\tilde{f}$ É <u>CÔNCAVA</u> ($-\tilde{f}$ É CONVEXA).

O QUE OCORRE SE ITERARMOS MAIS UMA VEZ A TRANSFORMAÇÃO? VAMOS CONSIDERAR $p \to \mu$, $\tilde{f} \to \tilde{\tilde{f}}$ COM

$$\boxed{\tilde{\tilde{f}}(\mu) = \tilde{f}(p(\mu)) - \mu . p(\mu)}$$

E AS

CONDIÇÕES $\mu = \tilde{f}'(p(\mu)) = -x(p(\mu))$,

POIS ALÉM DE $\boxed{\tilde{f}(p) = f(x(p)) - p . x(p)}$

COM $\boxed{p = f'(x(p))}$, JÁ VIMOS QUE

$$\boxed{\tilde{f}'(p) = -x(p)}.$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\tilde{f}}(\mu) &= -\mu . p(\mu) + \tilde{f}(p(\mu)) \\
&= -\mu . p(\mu) + \{ f(x(p(\mu))) - p(\mu) . x(p(\mu)) \} \\
&= -\cancel{\mu . p(\mu)} + \{ f(-\mu) - \cancel{p(\mu) . (-\mu)} \} = f(-\mu).
\end{aligned}$$

INTERESSANTE, MAS NÃO "PERFEITO"...
AINDA ASSIM, É A TRADIÇÃO NA FÍSICA!

MATEMATICAMENTE, É MUITO MAIS ELEGANTE DEFINIR A TRANSFORMADA DE LEGENDRE COMO

$$\boxed{\tilde{f}(p) = p \cdot x(p) - f(x(p))}$$

COM $\boxed{p = f'(x(p))}$, POIS ASSIM A CONVEXIDADE SERIA PRESERVADA E VALERIA $\boxed{\tilde{\tilde{f}} = f}$.

*** INTERPRETAÇÃO ANALÍTICA (OTIMIZAÇÃO)

DE FORMA BEM MAIS GERAL E ABSTRATA (MAS MUITO RELEVANTE PARA A COMPREENSÃO DA CONEXÃO ENTRE TERMODINÂMICA E FÍSICA ESTATÍSTICA NO LIMITE TERMODINÂMICO!), A TRANSFORMADA DE LEGENDRE DE

UMA FUNÇÃO CONVEXA É DEFINIDA COMO

SUPREMO, MÍNIMA COTA SUPERIOR

$$\boxed{\tilde{f}(p) = \sup_{x} \left(p.x - f(x)\right)}.$$

max?

$\sup (0,1) = 1$

$\max (0,1)$ NÃO EXISTE.

SE f ~~FOR DIFERENCIÁVEL E~~ EXISTIR UM MÁXIMO DA FUNÇÃO OBJETIVO $F_p(x) = p.x - f(x)$, $\tilde{f}(p)$ SERÁ O VALOR MÁXIMO DE $F_p(x)$, NO PONTO DE MÁXIMO

"ARGUMENTO"

$$\boxed{x(p) = \arg\max_{x} \left(p.x - f(x)\right)}.$$

MECÂNICA ESTATÍSTICA

A CADA ESTADO MACROSCÓPICO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO, CORRESPONDE UM NÚMERO COLOSSAL DE MICROESTADOS, CONFIGURAÇÕES MICROSCÓPICAS CONJUNTAS DAS N UNIDADES DO SISTEMA (COMO AS PARTÍCULAS DE UM GÁS).

A ESCALA TEMPORAL EM QUE OCORREM TRANSIÇÕES ENTRE MICROESTADOS É MUITO MENOR DO QUE A DURAÇÃO DE QUALQUER EXPERIMENTO/OBSERVAÇÃO, DE MODO QUE MEDIDAS EXPRESSAM MÉDIAS TEMPORAIS DE "OBSERVÁVEIS" MICROSCÓPICOS. NÃO HÁ ESPERANÇA EM TENTAR COMPREENDER A DINÂMICA SUCESSÃO DE MICROES-

TADOS, MAS A FÍSICA ESTATÍSTICA OBTEVE SUCESSO COM A HIPÓTESE ERGÓDICA E A TEORIA DE ENSEMBLES, PELAS QUAIS ALGUMA DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE ESTÁTICA, ADEQUADA ÀS CONDIÇÕES EM QUE SE ENCONTRA O SISTEMA DE INTERESSE, EXPRESSA EM SEUS VALORES MÉDIOS AS MESMAS MÉDIAS TEMPORAIS QUE CONSTITUEM AS GRANDEZAS TERMODINÂMICAS. UM ENSEMBLE É UMA COLEÇÃO INFINITA DE "CÓPIAS MENTAIS" DO SISTEMA DADAS CONDIÇÕES MACROSCÓPICAS FIXAS, MAS COM UMA DIVERSIDADE DE MICROESTADOS QUE REFLETE OS PESOS PROBABILÍSTICOS DA FREQUÊNCIA TEMPORAL DE VISITAÇÃO DOS MICROESTADOS.

* ENSEMBLE MICROCANÔNICO

O CONTEXTO EXPERIMENTAL MAIS SIMPLES POSSÍVEL É O DE UM SISTEMA ISOLADO, COM UMA ENERGIA INTERNA U CONSTANTE. MAS, "PARA EVITARMOS UM CONJUNTO DE MEDIDA NULA", É NECESSÁRIO PENSARMOS EM UMA "ESTREITA" FAIXA ENERGÉTICA ΔU.

PENSANDO EM UM GÁS MONOESPÉCIE, DIGAMOS QUE HÁ $\Omega = \Omega([U;\Delta U], V, N)$ MICROESTADOS ACESSÍVEIS A UM SISTEMA DE N PARTÍCULAS, DE VOLUME V E COM ENERGIA INTERNA ENTRE U E $U+\Delta U$ (NA VERDADE, SERIA UM VOLUME NO ESPAÇO DE FASE, PARA UM GÁS...).

BOLTZMANN ENTENDEU QUE, NA FALTA DE QUALQUER INFORMAÇÃO

SOBRE DIFERENÇAS ENTRE ESSES MICROESTADOS, O MELHOR "PROCEDIMENTO" (DE INFERÊNCIA!) É ADOTAR A <u>HIPÓTESE</u> <u>DAS</u> <u>PROBABILIDADES</u> <u>IGUAIS</u> <u>A</u> <u>PRIORI</u>:

MICROESTADO

$$\rho_\sigma = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega}, & \sigma \in A([U,\Delta U],V,N) \\ 0, & \sigma \notin A([U,\Delta U],V,N) \end{cases}$$

$A([U,\Delta U],V,N)$ É O CONJUNTO DOS MICROESTADOS COM AS CONDIÇÕES DADAS.

MAS BOLTZMANN PRECISAVA IR ALÉM! ELE DESEJAVA DESENVOLVER UM CONCEITO MICROSCÓPICO DE ENTROPIA QUE SE CONECTASSE COM A ENTROPIA MACROSCÓPICA, QUE É <u>EXTENSIVA</u> E <u>ADITIVA</u> SOBRE SUBSISTEMAS.

AINDA POR CIMA, NOTE QUE, SOB UNIFORMIDADE, O CÁLCULO DE PROBABILIDADES SE REDUZ À ENUMERAÇÃO DOS "CASOS FAVORÁVEIS", TEM UM CARÁTER MULTIPLICATIVO E LEVA A UM NÚMERO EXPONENCIAL DE MICROESTADOS (HÁ 2^N MICROESTADOS PARA UM SISTEMA DE N UNIDADES BINÁRIAS <u>INDEPENDENTES</u>).

A FUNÇÃO <u>LOGARITMO</u>, POR TRANSFORMAR PRODUTOS E SOMAS, É A ÚNICA CAPAZ DE CONCILIAR TODOS ESSES REQUISITOS. PARECE QUE BOLTZMANN HAVIA PENSADO NO LOGARITMO DA <u>PROBABILIDADE</u> DE MICROESTADOS [SWENDSEN]. PORÉM, COMO ELE NÃO FOI CLARO E ESSA PROBABILIDADE É MUITAS

VEZES (MAS NÃO TODAS, [SWENDSEN]), PROPORCIONAL À QUANTIDADE DE MICROESTADOS, MAX PLANCK ACABOU ADOTANDO A ENTROPIA DE BOLTZMANN

$$\boxed{S = k_B \log \Omega},$$

ONDE k_B É A CONSTANTE DE BOLTZMANN E $S = S(U,V,N) = S([U,\Delta U],V,N)$.

RETIRADOS VÍNCULOS INTERNOS, CRESCE O NÚMERO DE MICROESTADOS ACESSÍVEIS A UM SISTEMA ISOLADO E OBSERVAMOS UMA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA. VEREMOS QUE A DISTRIBUIÇÃO UNIFORME NO ENSEMBLE MICROCANÔNICO É AQUELA QUE MAXIMIZA A ENTROPIA DE SHANNON, $\boxed{S = -\sum_i p_i \log p_i}$.