

Sara Caroline Carrera de Aviz

Entropia de Tsallis
Aplicada ao Clima da Terra

Vitória

2018

Sara Caroline Carrera de Aviz

Entropia de Tsallis

Aplicada ao Clima da Terra

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do grau de mestre em Física.

Universidade Federal do Espírito Santos – UFES

Centro de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Jorge Luis Gonzalez Alfonso

Vitória

2018

Sara Caroline Carrera de Aviz

Entropia de Tsallis

Aplicada ao Clima da Terra/ Sara Caroline Carrera de Aviz. – Vitória, 2018-
95 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Jorge Luis Gonzalez Alfonso

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santos – UFES

Centro de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

1. Mecânica Estatística. 2. Entropia de Tsallis. 2. Transições Críticas. I. II.
Universidade Federal do Espírito Santo. III. Programa de Pós-Graduação em Física.
IV. Entropia de Tsallis Aplicada ao Clima da Terra.

Sara Caroline Carrera de Aviz

Entropia de Tsallis Aplicada ao Clima da Terra

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do grau de mestre em Física.

Vitória, 30 de outubro de 2018:

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso
(Orientador)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Welles Antonio Martinez
Morgado
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Valerio Marra
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Clisthenis Ponce
Constantinidis
Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória
2018

Agradecimentos

Aos meus pais, Edna e Valdemar, por todo amor incondicional, pelo carinho, e pela minha formação de vida.

Ao meu irmão William, por todo apoio, conversas e amizade, mesmo com a distância.

Ao meu marido Felipe, por todo apoio emocional, pelas conversas, motivações, carinho, amizade, conselhos e toda ajuda no Mathematica. Obrigada por sempre estar ao meu lado e me apoiar em qualquer decisão. Espero ter você pra sempre como melhor amigo e companheiro.

Aos meus gatos, Heitor, Aquiles e Twiggy por todas as conversas matinais.

Ao meus sogros, Raimunda e Reinaldo, que sempre cuidaram de mim com tanto carinho e amor.

À minha tia Maria maravilhosa, que sempre tão cheia de amor, cuidou de mim com todo amor incondicional. Sinto tanto a sua falta.

Às minhas manas maravilhosas, Ingrid, Isaac, David, Raquel, Syrios e Olesya. Vocês foram muito importante nesses dois anos, fizeram meus momentos mais felizes. Obrigada por toda ajuda, por todos os momentos de riso, as reuniões de comilância, aos sorvetes da quarta e todos os momentos maravilhosos que passamos juntos.

À minha amiga Tamires Verçosa, com toda sua paciência e carinho. Mesmo com a distância, nossas conversas diárias foram extremamente importante pra eu me manter de cabeça erguida. Espero muito ter sua amizade pra sempre!

Aos meus amigos da graduação, Stefanny, Lorena, Helton e Bárbara, que mesmo com a distância me atualizavam das fofocas e faziam eu me sentir perto. Desejo todo sucesso do mundo à vocês! Mesmo que cada um vá pro seu canto, espero ter vocês sempre pertinho.

Aos meus amigos de sala, Eddy, Aléfe, Yago, Jenifer, Érico, Carlos, e todos os outros não citados. Todos os dias de riso e confraternização na hora do café.

Ao professor Jorge, por toda paciência, conselhos e nosso trabalho construído ao longo desses dois anos.

Aos professores Dr. Welles Antonio Martinez Morgado, Dr. Valerio Marra e Dr. Clisthenis Ponce Constantinidis, por aceitarem participar da minha banca examinadora.

Ao secretário José Carlos, por toda conversa, conselho, e por sempre tentar nos ajudar da melhor forma.

Ao PPGFIS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo suporte financeiro.

Resumo

Desde a generalização da mecânica estatística não extensiva, os conceitos da mesma vem sendo aplicados em diversas áreas da ciência, como por exemplo, o clima da Terra. O clima do nosso planeta é um sistema natural bastante complexo com muitas variáveis que levam a propriedades que não são fáceis de comparar com os modelos teóricos disponíveis na literatura. Durante um longo período de tempo passado, verificou-se que a terra sofreu diversas mudanças climáticas devido às transições do clima entre períodos glaciais e interglaciais, as quais muitas vezes tem acontecido de maneira abrupta. Neste trabalho é feito um estudo da série temporal de deutério correspondente ao período de tempo que antecedeu ao estado interglacial em que vivemos atualmente. O trabalho analisa as flutuações da concentração de deutério para tentar entender mudanças no nível de complexidade do clima da terra no periodo de tempo estudado. As flutuações de deutério são analisados à luz da teoria de sistemas não extensivos, visando esclarecer o grau de extensividade (ou não) do sistema. Séries temporais de entropia para diferentes parâmetros de não extensividade são calculadas. Por último os nosso dados sugerem que calculos de entropia podem ser um indicador de emergencia de transições críticas, pelo menos no sistema estudado. Os resultados são comparados com outros decorrentes da teoria de critical slowing down, a qual representa uma tentativa de prever a aproximação do ponto crítico. Em resumo, nosso estudo mostra evidencias de que o clima da terra pode ser considerado um sistema não extensivo, e que neste sistema a entropia pode ser um parâmetro interessante para detetctar mudanças climática críticas [1].

Palavras-chave: Mecânica Estatística. Entropia de Tsallis. Transições Críticas.

Abstract

Since the generalization of nonextensive statistical mechanics, its concepts are being applied in several areas of science, such as the Earth's climate. The weather of our planet is a very complex natural system with many variables that lead to properties that are not easy to compare with theoretical models in the literature. Over a long period of time, it has been found that the earth has suffered changes due to climate transitions between glacial interglacial periods, which have often happened abruptly. In this job a study of the time series of deuterium corresponding to the time period which preceded the interglacial state in which we currently live. The work analyzes fluctuations in the concentration of deuterium to try to understand changes in the level of complexity of the earth's climate over the period of time studied. Deuterium fluctuations are analyzed in light of the theory of non-extensive systems, in order to clarify the degree of extensiveness (or not) of the system. Time series of entropy for different parameters of non-extensivity are calculated. Finally, our data suggest that calculus of entropy can be an indicator of the emergence of critical transitions, at least in the studied system. The results are compared with others arising from the theory of critical slowing down, which represents an attempt to predict the approximation of the critical point. In summary, our study shows evidence that the earth's climate can be considered a non-extensive system, and that in this system the entropy can be an interesting parameter for detecting critical climate changes[1].

Keywords: Statistical Mechanics. Tsallis entropy. Critical Transitions.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação de um espaço de fase clássico.	24
Figura 2 – partícula livre contida numa caixa de comprimento L	25
Figura 3 – Região acessível para a partícula livre. Os segmentos da figura 2 foram substituídos pelas áreas hachuradas.	26
Figura 4 – Sistemas divididos em dois subsistemas. Em (a) temos dois subsistemas separados por uma parede impermeável, isolante e rígida, no qual não permite troca de energia, nem partículas e seu volume permanece constante. Em (b) temos dois subsistemas separados por uma parede que permite troca de energias, porém não permite a troca de partículas e seu volume permanece fixo.	28
Figura 5 – Sistema S em contato com o reservatório térmico R, a temperatura T [2]	32
Figura 6 – Chegada do Holoceno[3]	44
Figura 7 – Desaceleração crítica como um indicador de que o sistema perdeu a resiliência e, portanto, pode ser inclinado mais facilmente para um estado alternativo. As taxas de recuperação em pequenas perturbações (C e E) são mais lentas se a bacia de atração for pequena (B) do que quando a bacia de atração é maior (A). O efeito desta desaceleração pode ser medido em flutuações estocasticamente induzidas no estado do sistema (D e F) como variância aumentada e “memória” como refletido pela autocorrelação lag-1 (G e H). [4]	46
Figura 8 – (A) Oscilante para um estado alternativo como um sinal de alerta em sistemas altamente estocásticos. Em tais situações, a distribuição de frequência dos estados (B e C) pode ser usada para aproximar a forma das bacias de atração dos estados alternativos (D e E). Os dados neste exemplo são gerados com um modelo de superexploração: $\frac{dx}{dt} = X \left(1 - \frac{x}{k} \right) - \frac{\alpha}{1+x}$ com diferentes termos estocásticos aditivos e multiplicativos (usamos $K = 11$).[4]	47
Figura 9 – Dados obtidos da estação de Vostok [5], onde a concentração de Deutério é datada desde 400 mil anos atrás.	50
Figura 10 – Dados interpolados. Concentração de Deutério em função da série temporal.	51
Figura 11 – Série temporal das flutuações obtida a partir da função de ajuste mostrada no gráfico superior (Série 1). Dados obtidos no <i>Matlab</i>	52
Figura 12 – Série temporal de flutuação obtida da função de ajuste no gráfico superior(Série 2). Ambos obtidos no <i>Mathematica</i>	53

Figura 13 – O primeiro histograma foi obtido utilizando o critério de Scott, e o segundo histograma colocamos a quantidade de bins 21. Ambos obtidos com os valores de flutuação Série 1.	55
Figura 14 – Gráficos $Ln_q(P_{norm})$ vs $[\Delta D(\%_0)]^2$, o de cima feito utilizando dados de bins automático (23 bins) e o de baixo para bins utilizando o critério de Scott. Ambos obtidos com os valores de flutuação Série 2	56
Figura 15 – Gráficos de R^2 para os dois métodos do histograma. O primeiro, de cima, para o método automático para quantidade de bins, o segundo é o gráfico quando utilizamos o critério de Scott para determinar a quantidade bins.	57
Figura 16 – Ajuste das flutuações de deutério através da distribuição q-Gaussiana, usando um paramatro $q_{sens} = 1.19$	59
Figura 17 – O primeiro histograma foi obtido colocando bins automático, e o segundo histograma usando o critério de scott. Ambos obtidos com os valores de flutuação Série 2	60
Figura 18 – Gráficos $Ln_q(P_{norm})$ vs $[\Delta D(\%_0)]^2$, o de cima feito para bins utilizando o critério de Scott e o de baixo utilizando dados de bins automático (23 bins). Ambos obtidos com os valores de flutuação Série 2	61
Figura 19 – Gráficos de R^2 para os dois métodos do histograma. O primeiro, de cima, para o método automático para quantidade de bins, o segundo é o gráfico quando utilizamos o critério de Scott para determinar a quantidade bins.	62
Figura 20 – Método de deslizamento de janelas.	64
Figura 21 – Gráfico de S_q em função da janela de deslizamento para diferentes valores de q ($q = 0.7$, $q = 1.2$ e $q = 1.8$), e para uma quantidade de bins que foi obtido com o critério de Scott ($bin = 18$).	65
Figura 22 – Gráfico de S_q em função da janela de deslizamento, fixando um valor de $q = 1.2$ e para diferentes valores de bins (14, 18, 22).	66
Figura 23 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$ e número de bins=18, e janela deslizante de tamanho 300 pontos (24 mil anos).	67
Figura 24 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$ e bins=14 e janela deslizante de tamanho 300.	68
Figura 25 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando um número de 14 bins e variando valores de q e deslizando uma janela de tamanho 300.	69
Figura 26 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando um valor de $q = 0.6$ variando número de bins (14, 18 e 22), e deslizando uma janela de tamanho 300.	70

Figura 27 – Gráfico de S_q em função da janela de deslizamento para diferentes valores de q ($q = 0.7$, $q = 1.2$ e $q = 1.8$) e para uma quantidade de bins que foi obtido com o critério de Scott($númerodebins = 19$)	71
Figura 28 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$ e bins=15 e janela deslizante de tamanho 300.	72
Figura 29 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$ e bins=19 e janela deslizante de tamanho 300.	73
Figura 30 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$, bins=15 e janela deslizante de tamanho 300.	73
Figura 31 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando um número de 15 bins e variando valores de q e deslizando uma janela de tamanho 300.	74
Figura 32 – Gráfico de S_q em função do tempo, fixando um valor de $q = 0.6$, variando número de bins (15, 19 e 23), e deslizando uma janela de tamanho 300.	75
Figura 33 – Gráfico de $AR1$ e a variância em função do tempo.	77
Figura 34 – Gráfico da entropia não extensiva S_q ($q = 0.6$) e o coeficiente $AR1$ em função do tempo.	79
Figura 35 – Gráfico da entropia não extensiva S_q ($q = 0.6$) e o coeficiente $AR1$ em função do tempo.	79
Figura 36 – Gráfico da entropia não extensiva S_q ($q = 0.6$) e o coeficiente $AR1$ em função do tempo.	80

Lista de tabelas

Tabela 1 – Número de microestados possíveis.	27
Tabela 2 – Rearranjo de microestados acessíveis para o sistema.	28
Tabela 3 – q_{sens} em função do número de bins usado na construção do histograma	58

Sumário

	Introdução	17
1	MECÂNICA ESTATÍSTICA	21
1.1	Mecânica Estatística Clássica	21
1.1.1	Descrição Estatística de um Sistema Físico	21
1.1.1.1	Sistemas Quânticos	21
1.1.1.2	Sistemas Clássicos	24
1.1.2	Ensemble Microcanônico	26
1.1.2.1	Interação Térmica Entre Dois Sistemas Macroscópicos	26
1.1.2.2	Interação Térmica e Mecânica Entre Dois Sistemas	30
1.1.3	Ensemble Canônico	31
1.1.3.1	Equilíbrio entre um sistema e um reservatório térmico	32
1.1.3.2	Conexão com a Termodinâmica	34
1.1.3.3	Flutuações de Energia	35
2	MECÂNICA ESTATÍSTICA NÃO-EXTENSIVA	39
2.1	Introdução	39
2.1.1	Propriedades Matemáticas	39
2.1.2	Entropia Não-Extensiva	41
2.2	Clima da Terra	43
2.2.1	Critical Slowing Down	45
3	RESULTADOS	49
3.1	Flutuações	50
3.2	Análises da extensividade do sistema	52
3.2.1	Série de Flutuações (<i>Série 1</i>)	54
3.2.2	Série de Flutuações (<i>Série 2</i>)	59
3.3	Técnica de Deslizamento de Janelas	63
3.3.1	Série 1	65
3.3.2	Série 2	70
3.3.3	Comparação entre ambos resultados	76
3.4	Entropia como indicador para antecipar pontos críticos em séries temporais	77
4	CONCLUSÃO	81

REFERÊNCIAS	83
------------------------------	-----------

APÊNDICES	85
------------------	-----------

	APÊNDICE A – REVISÃO DE TERMODINÂMICA	87
A.1	Ponto de Vista Macroscópico e Microscópico	87
A.2	Postulados da Termodinâmica de Equilíbrio	87
A.3	Teoremas Matemáticos	89
A.4	Parâmetros Intensivos da Termodinâmica	90
A.5	Equilíbrio entre dois Sistemas Termodinâmicos	92
A.6	Potenciais Termodinâmicos	93

Introdução

O conceito de entropia foi introduzido primeiramente por Emanuel Clausius em seu trabalho publicado em 1850, ele definiu entropia o que para Carnot era o calórico, no qual é uma função de estado, que no ciclo de Carnot flui do reservatório quente para o frio num processo reversível. E depois de estudos realizados por Clausius a respeito da entropia, ele observou que para processos irreversíveis a entropia tende a um máximo, ou seja, não são possíveis processos que resultem em uma diminuição da entropia total. Esse resultado foi enunciado na segunda lei da termodinâmica por Clausius "É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transformar calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente"[6].

Após Clausius ter enunciado a segunda lei da termodinâmica, em meados do século XIX, Ludwig Boltzmann se ocupou em resolver problemas de como movimentos reversíveis de partículas podem resultar em um processo irreversível, esse problema durou muitos anos. Em 1866, Boltzmann publicou sua primeira obra sobre mecânica estatística, no início achou ser impossível resolver tal problema. Porém em 1877, Boltzmann fez uma publicação intitulada "On the Relationship between the Second Fundamental Theorem of the Mechanical Theory of Heat and Probability Calculations Regarding the Conditions for Thermal Equilibrium"[7] onde ele faz o uso da teoria das probabilidades e da combinatória como base.

Boltzmann, depois de algumas associações, chega à conclusão de que "O estado inicial será, na maioria dos casos, um estado muito improvável. A partir deste estado inicial o sistema sempre anseia por estados mais prováveis, até que atinge o estado mais provável, ou seja, o estado do equilíbrio térmico. Aplicando esta conclusão à segunda lei da termodinâmica, a grandeza que costumamos chamar de entropia pode ser identificada com a probabilidade do estado em questão."Este é o resultado obtido na publicação de Boltzmann, onde retiramos a famosa equação da entropia $S = k \ln W$.

Porém, depois de anos, Constantino Tsallis publica seu artigo intitulado "Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics"[8] uma proposta de generalização da entropia de Boltzmann, pois assim como a mecânica newtoniana, a entropia de Boltzmann tem suas limitações, funciona até para certos parâmetros. Mas aqui teremos uma entropia não extensiva, na qual depende de um parâmetro q

$$S_q = kW^{1-q} - \frac{1}{1-q} \quad (1)$$

onde q é o índice de não extensividade. O parâmetro q que é chamado de índice de Tsallis é uma forma de caracterizar correlações de um sistema, particularmente o quão forte elas são. Essa entropia vem sendo aplicada com sucesso para explicar o comportamento de

sistemas complexos não extensivo, como a medicina, mercado financeiro, biologia, clima da Terra [1], que é o sistema que será estudado neste trabalho [9].

O clima da Terra é um sistema natural e bastante complexo com muitas variáveis que levam a propriedades que não são fáceis de comparar com os modelos teóricos disponíveis. As séries temporais de concentração de Deutério (que caracteriza a temperatura) mostram claramente mudanças no clima, mudanças abruptas que ocorreram ao longo dos anos passado, nos nossos dados são vistas transições entre períodos glacial para o interglacial, a chegada do Holoceno e como a temperatura da Terra se comportou nos últimos 400 mil anos.

Nos últimos 10 mil anos, a Terra tem estado estável, em comparação a grande variabilidade encontrada nas reconstruções de quase todos os períodos anteriores. Em toda a história da Terra, esses períodos estáveis foram interrompidos por transições críticas por um estado de instabilidade, uma dada explicação para que isto ocorra, é que supõe-se que a Terra chegue a um ponto crítico. Porém, prever a chegada desses pontos críticos é bastante difícil, pois o estado do sistema pode mostrar pouca mudança antes que este ponto seja alcançado.

Muitos métodos são utilizados para tentar prever quando irão acontecer e se irão acontecer essa mudança de estado, a chegada desse ponto crítico, alguns trabalhos em diferentes áreas sugerem características genéricas de sinais de alerta antecipados avisando chegadas de períodos de transição. Uma forma de prever os pontos críticos, é o que chamamos de *Critical Slowing Down* que é a teoria que iremos tratar no nosso trabalho.

O objetivo do nosso trabalho é utilizar a entropia não extensiva de Tsallis para fazer análises do clima da Terra nos últimos 100 mil anos. Para isso, primeiramente construímos uma base da mecânica estatística clássica, onde neste capítulo coecemos com uma descrição estatística de um sistema física, especificando sistemas quânticos e clássicos. Seguido disso, fizemos uma breve construção do Ensembles Microcanônico e Canônico, onde nos resumimos em tentar explicar explicitando seus principais pontos a serem tratados.

No segundo capítulo, falaremos da Entropia não extensiva, onde será vista a base matemática da mesma, um breve resumo histórico sobre a entropia de Tsallis e as motivações do surgimento da mesma e as principais equações necessárias para a construção desta dissertação. Por fim no mesmo capítulo, mostramos em uma seção a aplicação do nosso trabalho que é o clima da terra e sua complexidade em tentar prever a chegada dos seus pontos críticos.

No capítulo seguinte, será mostrado toda nossa análise em torno da concentração de deutério, que tem relação direta com a temperatura. Os resultados dessa dissertação serão divididas em duas séries: *Série 1* e *Série 2*, que serão feitos todos os processos utilizando

os softwares *Matlab* e *Mathematica*, respectivamente. Neste capítulo, será visto todo o comportamento da entropia ao longo da série temporal e como os parâmetros acerca de toda a análise interfere na entropia, começando pela forma que obteremos nossas flutuações que para cada série será utilizada uma função a forma e os critérios para a construção dos histogramas, tamanho de janela para utilizar a técnica de deslizamento de janela, e os diferentes valores de q que irão caracterizar a extensividade ou não extensividade do nosso sistema estudado.

Por fim, encerra-se o trabalho discutindo os principais resultados e propostas para trabalhos futuros.

1 Mecânica Estatística

1.1 Mecânica Estatística Clássica

1.1.1 Descrição Estatística de um Sistema Físico

Como já estamos familiarizados com os conceitos termodinâmicos e estatísticas elementares, vamos agora estudar sistemas para muitas partículas. Para fazer o estudo dessa área, vamos fazer a combinação de conhecimentos das leis da mecânica aplicáveis a partículas e os estudos de estatística. Para fazer uma análise mecânico-estatística de um sistema físico em equilíbrio, devemos seguir algumas etapas:

1 - Especificação do estado do sistema: é necessário um método detalhado para descrever os resultados de cada experiência. Em escala microscópica, não são conhecidas suas características amplas. Nesse caso, temos que a mecânica quântica demonstra ser mais adequado, uma vez que a física microscópica é quântica. O conjunto desses estados formam o chamado ensemble estatístico.

2 - Estabelecimento de um postulado estatístico básico e utilização da teoria das probabilidades. No caso de um dado regular não viciado, as probabilidades são iguais em qualquer das seis faces, não há face privilegiada em comparação com as outras faces. Introduzimos o postulado de igualdade a priori, como depois de feitas diversas medidas e verificadas, a validade do postulado se torna aceito.

3 - Conexão com a Termodinâmica: fazer a conexão estatística com as variáveis do mundo macroscópico.

1.1.1.1 Sistemas Quânticos

Na mecânica quântica, pelo formalismo de Dirac, temos que para cada estado físico sua representação é o vetor de estado, chamado de ket $|\psi\rangle$ que representa um espaço vetorial complexo, no qual chamamos de espaço de Hilbert. Agora pelo formalismo de Shrodinger, que é o formalismo que usaremos, um estado físico é representado por uma função de onda $\psi(x)$.

Sendo representados por funções de onda, teremos que

$$\psi(q_1, q_2, \dots) \quad (1.1)$$

expandindo em uma base ortonormal $\{\phi_n\}$

$$\psi = \sum_n C_n \phi_n. \quad (1.2)$$

A base pode ser a dos auto-vetores do Hamiltoniano H

$$H\phi_n = E_n\phi_n \quad (1.3)$$

onde os auto-estados ϕ_n , proporcionam uma simples maneira de contar os estados microscópicos do sistema, devido ser caracterizado pelo conjunto de "n" números quânticos.

Exemplo 1: Partículas localizadas de spin 1/2

Existem dois auto-estados para o spin,

$$\text{Spin para cima } \uparrow \quad \text{Spin para baixo } \downarrow$$

onde os auto-estados são representados por,

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad e \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Na presença do campo magnético \vec{H}

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad , \text{ na direção } z \text{ de preferência} \quad (1.4)$$

$$= -\mu_z H \quad (1.5)$$

$$= \begin{cases} +\mu_0 H, & \text{com spin } \downarrow \\ -\mu_0 H, & \text{com spin } \uparrow. \end{cases} \quad (1.6)$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento magnético, cujo componente μ_z pode assumir os valores $\pm\mu_0$ observamos que a menor energia $-\mu_0 H$ se dá exatamente quando o spin da partícula se alinha com o campo.

Exemplo 2: Três partículas localizadas de spin 1/2 que não interagem na presença de um campo \vec{H}

Sendo o Hamiltoniano

$$H = -\mu_1 \vec{H} - \mu_2 \vec{H} - \mu_3 \vec{H} \quad (1.7)$$

Este Hamiltoniano está associado aos seguintes auto-estados e as respectivas auto-energias deste sistema

Auto-energias	Auto-estados
$-3\mu_0 H$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
$-\mu_0 H$ (triplamente degenerado)	$\left\{ \begin{array}{l} \uparrow \uparrow \downarrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \\ \downarrow \uparrow \uparrow \end{array} \right.$

$$\begin{array}{l}
+\mu_0 H \text{ (triplamente degenerado)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \uparrow \downarrow \downarrow \\ \downarrow \uparrow \downarrow \\ \downarrow \downarrow \uparrow \end{array} \right. \\
+3\mu_0 H \quad \downarrow \downarrow \downarrow
\end{array}$$

Para os estados, cuja energia é $\pm\mu_0 H$, acontece a tripla desgenerescência, ou seja, três estados num mesmo nível de energia.

Exemplo 3: N partículas localizadas de spin $1/2$ não interagente, na presença de um campo \vec{H}

Hamiltoniano

$$H = -\vec{\mu}_1 \cdot \vec{H} - \vec{\mu}_2 \cdot \vec{H} - \dots - \vec{\mu}_N \cdot \vec{H} \quad (1.8)$$

com $\mu_i = \pm\mu_0$

$$H = -\sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j \cdot \vec{H} = -\mu_0 H \sum_{j=1}^N \sigma_j. \quad (1.9)$$

Sendo $\sigma_j = \pm 1$; $j = 1, 2, \dots, N$. Chamada de variável de spin. Desta forma, a energia do sistema pode ser escrita em termos do número de spins para cima N_1 e spins para baixo $N_2 = N - N_1$.

$$\begin{aligned}
E &= -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H N_2 \\
&= -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H (N - N_1) \\
&= -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H N - \mu_0 H N_1 \\
&= -2\mu_0 H N_1 + \mu_0 H N
\end{aligned} \quad (1.10)$$

$$2\mu_0 H N_1 = \mu_0 H N - E \quad (1.11)$$

temos que

$$N_1 = \frac{1}{2} \left[N - \frac{E}{\mu_0 H} \right] \quad (1.12)$$

e

$$\begin{aligned}
N_2 &= N - N_1 \\
&= N - \frac{1}{2} N + \frac{1}{2} \frac{E}{\mu_0 H} \\
&= \frac{1}{2} \left[N + \frac{E}{\mu_0 H} \right].
\end{aligned} \quad (1.13)$$

A energia só depende de N_1 (número de spin \uparrow) e de N_2 (número de spin \downarrow)

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (1.14)$$

onde N é a troca de todos os spins entre si, N_1 desconta troca de spin \uparrow entre si e N_2 desconta troca de spin \downarrow entre si.

Com os valores de N_1 e N_2 , podemos calcular o número de estados acessíveis ao sistema com uma certa energia fixa,

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\mu_0 H}\right)\right]! \left[\frac{1}{2}\left[N + \frac{E}{\mu_0 H}\right]\right]!} \quad (1.15)$$

o modelo de spin não interagente representa muito bem o comportamento térmico do paramagneto ideal. Incluindo interações entre spin, o problema complica-se, podendo descrever fenômenos de ordenamento magnético: ferromagnético.

1.1.1.2 Sistemas Clássicos

Um sistema clássico de N partículas é completamente definido pelo conjunto de $3N$ coordenadas e $3N$ momentos associados. Para descrevermos este sistema, faremos uso do espaço de fase que caracteriza n graus de liberdade. Este espaço de fase, portanto, possuirá $2n$ eixos e cada ponto no espaço (q, p) designará o conjunto de variáveis q_1, q_2, \dots, q_N e p_1, p_2, \dots, p_N

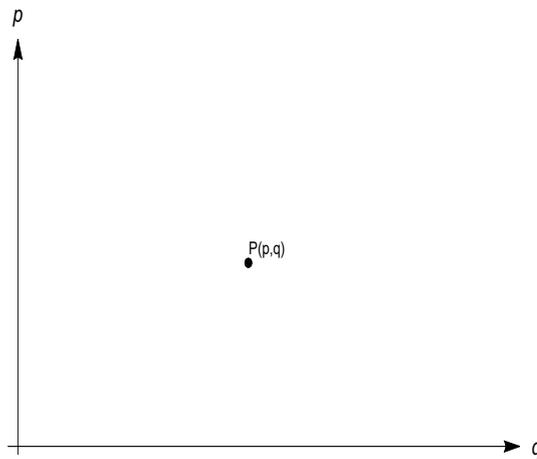


Figura 1 – Representação de um espaço de fase clássico.

Dada as condições macroscópicas do sistema (E, V, N) pode-se representá-lo no espaço de fase todos os pontos (estados microscópicos) compatíveis com essas condições. Como estamos num espaço contínuo, devemos utilizar a função densidade de estados $\rho(q, p)$ para contar os estados, sendo que $\rho dq dp$ é o número de estados microscópicos na célula $dq dp$.

Exemplo 1: Partículas de massa m em uma dimensão dentro de uma caixa de comprimento L ($0 \leq x \leq L$)

A energia da partícula livre é dada por

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (1.16)$$

$$p^2 = 2mE \quad \Longrightarrow \quad p = \pm\sqrt{2mE} \quad (1.17)$$

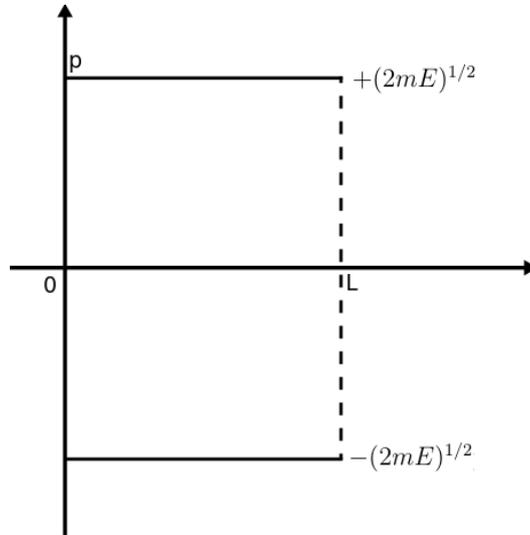


Figura 2 – partícula livre contida numa caixa de comprimento L

Todos os pontos nos segmentos desse espaço são acessíveis ao sistema (Partícula Livre). Para realizarmos a contagem dos estados, é necessário fazer com que seja compatível a dimensão do espaço com a curva. Para isso, devemos considerar que a energia do sistema está entre E e $E + \delta E$. Calculamos o número de estados através da área acessível no espaço de fase.

Para a partícula livre, temos

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \Longrightarrow \quad p = \sqrt{2mE} \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned} \delta p &= \frac{1}{2} (2mE)^{-1/2} 2m\delta E \\ &= \sqrt{\frac{m^2}{2mE}} \delta E \\ &= \sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E \end{aligned} \quad (1.19)$$

logo o volume do espaço de fase acessível ao sistema é dado por

$$\begin{aligned} \Omega(E, L, \delta E) &= 2L\delta p \\ &= 2L\sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E \\ &= \left(\frac{2m}{E}\right)^{1/2} L\delta E \end{aligned} \quad (1.20)$$

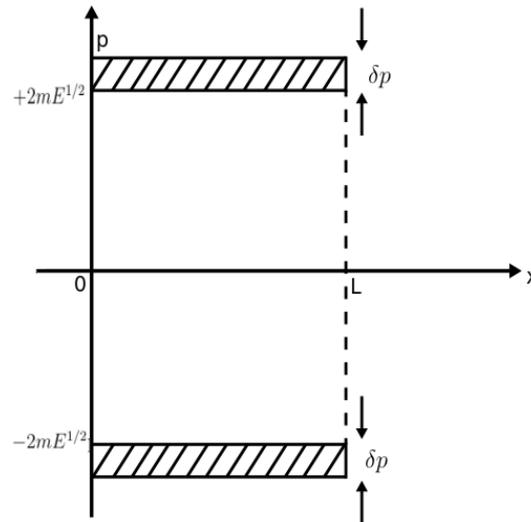


Figura 3 – Região acessível para a partícula livre. Os segmentos da figura 2 foram substituídos pelas áreas hachuradas.

1.1.2 Ensemble Microcanônico

Considerando um sistema rígido, isolado, sem interação de nenhum tipo com nenhum sistema isolado, sem trocas de energia nem de partículas, e mantendo seu volume constante. Esse sistema será denominado *Ensemble Microcanônico*. Temos então, que para o ensemble microcanônico:

1 -Definir as grandezas termodinâmicas, ou seja, suas grandezas macroscópicas que caracterizam este sistema. Como a principal característica do Ensemble Microcanônico é ele ser um sistema isolado, sua energia E e o número de partículas N permanecem constante. E por se tratar de um sistema rígido, seu volume também permanecerá constante. Sendo assim, o E.M. é caracterizado pelas grandezas (E, V, N) .

2 -Estabelecer um postulado estatístico que possibilite o utilizar da teoria das probabilidades. Para o Ensemble Microcanônico, levantamos a idéia de que os estados microscópicos são igualmente prováveis, pois como não há nenhuma interação com o meio externo, não há motivos para preferenciarmos um microestado.

3 -Estabelecer conexão com a termodinâmica, ela é estabelecida pela expressão da entropia,

$$S = K_B \ln \Omega \quad (1.21)$$

onde temos que Ω é o número de microestados acessíveis. Sendo assim, temos que a entropia está relacionada com o número de possibilidades que o sistema pode escolher.

1.1.2.1 Interação Térmica Entre Dois Sistemas Macroscópicos

A princípio faremos análise para um sistema simples, para qual poderemos compreender o comportamento estatístico e sua relação com os estados macroscópicos. Vamos

Tabela 1 – Número de microestados possíveis.

Microestados	Vermelho	Branco	Azul
1	1	1	1
2	2	0	1
3	2	1	0
4	1	0	2
5	1	2	0
6	0	1	2
7	0	2	1
8	3	0	0
9	0	3	0
10	0	0	3

considerar um sólido de Einstein, com um conjunto N de osciladores e energia total E . Sabendo que o número de microestados acessíveis é dado por,

$$\Omega(E, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} = \frac{(E + N - 1)!}{E!(N - 1)!} \quad (1.22)$$

onde temos que M é o número de quanta de energia e $E(n_1, \dots, n_N) = M\hbar\omega + \frac{N}{2}\hbar\omega$, e que pode ser escrito da forma

$$\Omega(E, N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N - 1)!} \quad (1.23)$$

Agora considerando inicialmente um sólido de Einstein com $N = 3$ partículas, onde são distinguidas por cores (vermelho, branco e azul), contidas em uma caixa isolada de energia $E = 3$,

Agora fazendo pela equação 1.22, com $N = 3$ e $E = 3$

$$\Omega(3, 3) = \frac{(3 + 3 - 1)!}{3!(3 - 1)!} = \frac{5!}{3!2!} = 10 \quad (1.24)$$

Temos então que para um sistema com $N = 3$ e $E = 3$ temos 10 microestados diferentes possíveis.

Vamos fazer agora o sólido de Einstein, porém com $N = 4$ partículas e dividindo em dois subsistemas. O sistema total é isolado, rígido e impermeável, ou seja, sua energia E , volume V e número de partículas N , permanecem constantes. Os dois subsistemas têm as mesmas características, impossibilitando trocas energia e partículas, sendo assim, mantendo seu volume constante. Inicialmente, consideraremos o subsistema A com energia $E_A = 5$ e o subsistema B com energia $E_B = 1$, onde as partículas são diferenciadas pelas iniciais da sua cor vermelho (V'), verde (V), azul (A) e branco (B). A energia total do sistema,

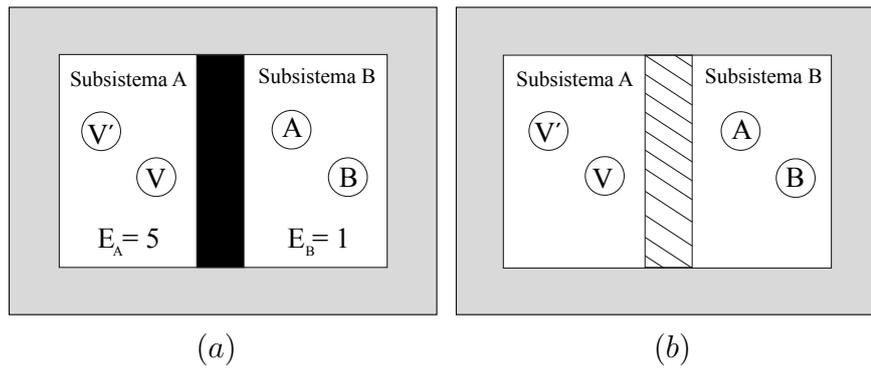


Figura 4 – Sistemas divididos em dois subsistemas. Em (a) temos dois subsistemas separados por uma parede impermeável, isolante e rígida, no qual não permite troca de energia, nem partículas e seu volume permanece constante. Em (b) temos dois subsistemas separados por uma parede que permite troca de energias, porém não permite a troca de partículas e seu volume permanece fixo.

Tabela 2 – Rearranjo de microestados acessíveis para o sistema.

E_A	Microestados acessíveis de A	E_B	Microestados acessíveis de B
5	5,0	0,5	1,0
	4,1	1,4	0,1
	3,2	2,3	

Os microestados possíveis para esse sistema isolado estão descritos na tabela acima. O número total de microestados acessíveis, determinamos pela equação 1.22

$$\Omega_T = \Omega_A \times \Omega_B = \frac{(5 + 2 - 1)!}{5!(2 - 1)!} \times \frac{(1 + 2 - 1)!}{1!(2 - 1)!} = \frac{6!}{5!1!} \times \frac{2!}{1!1!} = 6 \times 2 = 12 \quad (1.25)$$

isso fazendo para a situação (a), um sistema com energia total e número de partículas fixos. Agora para o caso (b), substituímos por uma divisória que mantém as mesmas características da anterior, porém permite troca de energia. Nessa situação, a energia dos subsistemas pode variar mas a energia total $E_T = 6$ permanece constante.

Quando tornamos a parede diatérmica, ou seja, retiramos o vínculo adiabático, a energia total permanece constante, mas as energias de cada sistema pode oscilar, contanto que

$$E_1 + E_2 = E_0 \quad \text{com} \quad E_0 = \text{constante}. \quad (1.26)$$

Os outros parâmetros macroscópicos (V_1, N_1, V_2, N_2) permanecem constantes. Sendo assim, eliminamos para facilitar a notação. O número de estados microscópicos do sistema composto, numa situação cujo sistema (1) tenha energia E_1 e o sistema (2) tenha energia $E_2 = E_0 - E_1$, é dado por

$$\Omega(E_1, E_0) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1). \quad (1.27)$$

A probabilidade de encontrarmos o sistema composto num estado microscópico em que o subsistema (1) tenha energia E_1 é,

$$\begin{aligned} P(E_1) &= c\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1) \\ &= c\Omega(E_1, E_0) \end{aligned} \quad (1.28)$$

onde C é uma constante de normalização da probabilidade, ou seja,

Se aumentarmos a energia do sistema, o número de microestados acessíveis também aumentará, logo enquanto E_1 cresce $\Omega_1(E_1)$ também cresce e $\Omega_2(E_0 - E_1)$ decresce, fazendo com que a função $P(E_1)$ tenha um máximo. A fim de investigar este ponto de máximo, faremos

$$f(E_1) = \ln P(E_1) \quad (1.29)$$

onde calcularemos seu máximo

$$P(E_1) = c\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1) \quad (1.30)$$

$$\begin{aligned} f(E_1) &= \ln P(E_1) \\ &= \ln c + \ln\Omega_1(E_1) + \ln\Omega_2(E_0 - E_1) \end{aligned} \quad (1.31)$$

agora, derivando a equação (3.30) em relação à E_1 , teremos

$$\frac{\partial f(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln[\Omega_1(E_1)]}{\partial E_1} + \frac{\partial \ln[\Omega_2(E_0 - E_1)]}{\partial E_1} \quad (1.32)$$

como $E_1 + E_2 = E_0$ onde $E_0 = \text{constante}$ temos,

$$\frac{\partial}{\partial E_1} + \frac{\partial}{\partial E_2} = 0 \quad \implies \quad \frac{\partial}{\partial E_1} = -\frac{\partial}{\partial E_2} \quad (1.33)$$

ficamos então com

$$\frac{\partial f(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln[\Omega_1(E_1)]}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln[\Omega_2(E_0 - E_1)]}{\partial E_2} = 0 \quad (1.34)$$

Agora definimos a entropia da seguinte forma:

$$S(E) = K_B \ln \Omega(E) \quad \text{onde} \quad K_B \quad \text{é a constante de Boltzmann} \quad (1.35)$$

Desta forma temos:

$$\frac{\partial f(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial S(E_1)/K_B}{\partial E_1} - \frac{\partial S(E_2)/K_B}{\partial E_2} \quad (1.36)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial S(E_1)/K_B}{\partial E_1} - \frac{\partial S(E_2)/K_B}{\partial E_2} \\ &= \frac{1}{K_B} \left[\frac{\partial S(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial S(E_2)}{\partial E_2} \right] \end{aligned} \quad (1.37)$$

Temos da equação 1.33 que,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \Longrightarrow \quad T_1 = T_2 \quad (1.38)$$

Como podemos ver, a maximização da probabilidade corresponde diretamente na maximização da entropia termodinâmica.

1.1.2.2 Interação Térmica e Mecânica Entre Dois Sistemas

Considerando o sistema descrito anteriormente, composto por dois subsistemas separados por paredes adiabáticas, fixas e impermeáveis, tem agora dois de seus vínculos retirados de que torne-os diatérmico e móvel, logo ele evoluirá para um estado, obedecendo os seguintes vínculos:

$$\text{i) } E_1 + E_2 = E_0 = \text{constante} \therefore E_2 = E_0 - E_1$$

$$\text{ii) } V_1 + V_2 = V_0 = \text{constante} \therefore V_2 = V_0 - V_1$$

No equilíbrio, o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema composto, quando o sistema (1) tem energia E_1 e o volume V_1 , será dado por

$$\Omega(E_1, V_1, E_0, V_0) = \Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) \quad (1.39)$$

onde estamos omitindo a dependência dos parâmetros fixos N_1 e N_2 , pois retiramos para facilitar a notação. A probabilidade de encontrarmos o sistema composto num estado em que o sistema (1) seja caracterizado pelos parâmetros macroscópicos E_1 , V_1 e N_1 , será dado por:

$$P(E_1, V_1) = c\Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) \quad (1.40)$$

onde a constante de normalização é dada por

$$\frac{1}{c} = \sum_{E_1=0}^{E_0} \sum_{V_1=0}^{V_0} \Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) \quad (1.41)$$

Para encontrarmos a condição de máxima probabilidade provável do sistema, definimos a função

$$f(E_1, V_1) = \ln P(E_1, V_1) \quad (1.42)$$

$$\begin{aligned} \ln P(E_1, V_1) &= \ln[c\Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1)] \\ &= \ln c + \ln\Omega_1(E_1, V_1) + \ln\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1) \end{aligned} \quad (1.43)$$

derivando a função anterior com relação a E_1 temos,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial P(E_1)}{\partial E_1} &= \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial \ln \Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1)}{\partial E_1} \\
&= \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2, V_2)}{\partial E_2} \quad \text{onde} \quad \frac{\partial}{\partial E_1} = -\frac{\partial}{\partial E_2} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{1.44}$$

Derivando $\ln P(E_1, V_1)$ com relação a V_1 temos:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial P(E_1, V_1)}{\partial V_1} &= \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial V_1} + \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2, V_2)}{\partial V_1} \\
&= \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \quad \text{onde} \quad \frac{\partial}{\partial V_2} = -\frac{\partial}{\partial V_1} \\
&= \frac{1}{K_B} \left[\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right] \\
&= 0
\end{aligned} \tag{1.45}$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \implies \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \implies P_1 = P_2. \tag{1.46}$$

Concluimos assim que a maximização das probabilidades é idêntica a maximização da entropia. No limite de um sistema muito grande, esperamos que as flutuações em torno do equilíbrio sejam muito pequenas, permitindo a identificação dos valores médios (ou mais prováveis) com as grandezas macroscópicas da termodinâmica. Como há essa comparação idêntica entre a evolução do macroestado de um sistema no sentido da probabilidade crescente e o princípio de aumento da entropia, sendo assim concluimos que a entropia deve ser uma medida da probabilidade termodinâmica.

1.1.3 Ensemble Canônico

Na seção de Ensemble Microcanônico, fizemos uma construção para fazer a descrição estatística de um sistema físico, e logo fizemos a construção do formalismo do ensemble microcanônico. Onde neste formalismo fixamos o número de partículas Ω , o número de microestados acessíveis $\Omega(E, V, N)$.

Quando temos para outros sistemas físicos, esse formalismo torna-se inviável, e então uma busca por um formalismo alternativo dentro da teoria dos ensembles faz-se necessária. Fazendo uma temperatura T fixa no sistema, devido ser uma alternativa satisfatória, pois a temperatura não é um parâmetro apenas observável, mas também é controlável, onde colocamos o sistema em contato com o reservatório térmico, sendo assim, tudo que precisamos é que esse reservatório tenha uma enorme capacidade calorífica para que quando haja a troca de calor entre o sistema e o reservatório, a temperatura global

possa ser mantida constante. Assim, se o reservatório consiste em um número infinitamente grande de cópias do sistema em questão, temos um ensemble, mas dessa vez o sistema é definido pelos parâmetros N , V e T , que chamamos de *Ensemble Canônico* [10].

No ensemble que estamos trabalhando, a energia pode assumir valores de zero a infinito. Sendo assim, qual seria a probabilidade de que, em qualquer tempo t , um sistema no ensemble seja encontrado em um dos estados caracterizados pelo valor de energia E_r ? Essa probabilidade é dada por P_r . Há duas formas em que a dependência de P_r ou E_r pode ser determinada, uma delas consiste em considerar o sistema em equilíbrio com um reservatório térmico a uma temperatura T (Figura 5) e fazer estudos estatísticos da troca de energia entre os dois, já a outra forma seria considerar o sistema como um membro de um ensemble canônico (N, V, T) , onde uma energia E está sendo compartilhada por N sistemas idênticos, que formam o ensemble e da mesma forma fazer os estudos estatísticos a respeito desse processo.

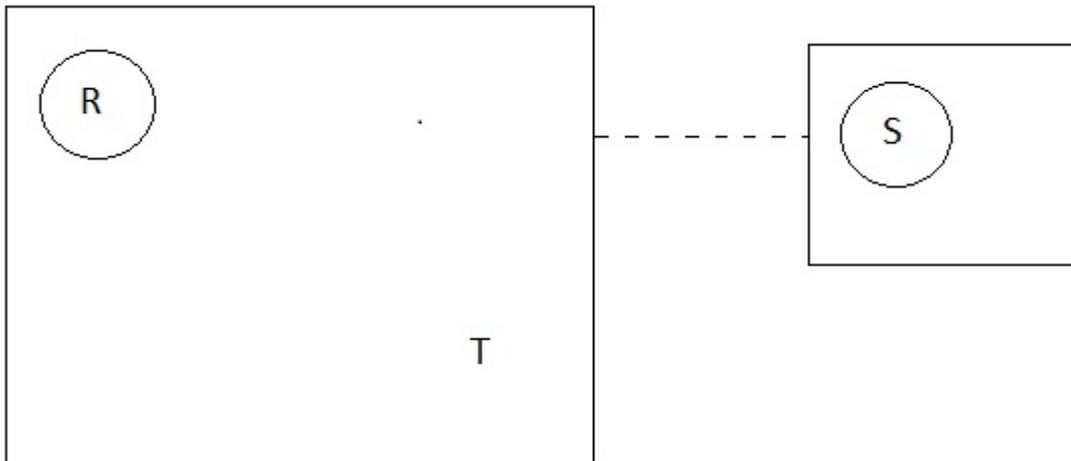


Figura 5 – Sistema S em contato com o reservatório térmico R , a temperatura T [2]

1.1.3.1 Equilíbrio entre um sistema e um reservatório térmico

Considerando um sistema S em contato com o reservatório térmico R por meio de uma parede diatérmica, fixa e impermeável. Como o sistema R é muito maior que S , quando o equilíbrio térmico for atingido, ambos teriam uma mesma temperatura T . Contudo, as energias variam, como havíamos dito que ela poderia variar de zero a infinito, em princípio ela poderia ter valores de zero a $E^{(0)}$ que é a energia da composição: sistema + reservatório, logo $A^{(0)} = A^{(R)} + A^{(S)}$. Se, em um instante qualquer, o sistema S esteja em um estado caracterizado pelo valor de energia $E^{(R)}$, que é

$$P_j = c\Omega_R(E_0 - E_j) \quad (1.47)$$

onde c é uma constante de normalização, E_j é a energia do sistema S no particular estado microscópico j . Como $E_0 \gg E_j$ devido o tamanho maior do reservatório térmico, podemos expandir a função $f(E_j) = \ln P_j$ em série de Taylor

$$\ln P_j = \ln c + \ln \Omega_R(E_0 - E_j) \quad (1.48)$$

expandindo temos

$$\ln P_j \sim \ln c + \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \Big|_{E=E_0} (E_0 - E_j - E_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega_R}{\partial E^2} \Big|_{E=E_0} (E_0 - E_j - E_0)^2 + \dots \quad (1.49)$$

Usando a definição de entropia,

$$S = K_B \ln \Omega \quad (1.50)$$

temos que

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{\partial S / K_B}{\partial E} = \frac{1}{K_B} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{K_B} \frac{1}{T} = \frac{1}{K_B T} = \beta \quad (1.51)$$

e como a temperatura fica fixa, temos

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{K_B T} \right) = \frac{1}{K_B} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = 0 \quad (1.52)$$

então

$$\ln P_j = \ln c + \frac{1}{K_B T} (-E_j) = \ln c - \beta E_j \quad (1.53)$$

e a probabilidade P_j de encontrar S num microestado de energia E_j é dada por:

$$P_j = c \exp(-\beta E_j) \quad (1.54)$$

Agora determinamos c a partir da normalização de P_j

$$\sum P_k = \sum_k c \exp(-\beta E_j) = 1 \quad (1.55)$$

$$c = \frac{1}{\sum_k \exp(-\beta E_j)} \quad (1.56)$$

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_k \exp(-\beta E_j)}. \quad (1.57)$$

O ensemble canônico é constituído pelo conjunto de microestados j , associados à distribuição de probabilidades dada pela equação acima, acessíveis a um sistema S , em contato com um reservatório térmico a temperatura T .

1.1.3.2 Conexão com a Termodinâmica

Define-se função de partição (ou soma sobre estados) como a soma

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad (1.58)$$

que está associado à normalização da probabilidade P_j . Dado um certo valor da energia pode haver vários termos iguais, correspondentes a todos os estados microscópicos com esse particular valor de energia. Levando em conta este "fator de degenerescência" podemos escrever

$$Z = \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E) \quad (1.59)$$

onde $\Omega(E)$ é o número de estados microscópicos com energia E . Ainda podemos reescrever esta última equação da seguinte maneira

$$Z = \sum_E \exp\{\ln\Omega(E) - \beta E\} \quad (1.60)$$

Agora, se considerarmos um sistema em que a soma acima tenha um valor máximo e os demais termos desprezíveis, o que corresponde a uma distribuição fina que obedece a um limite termodinâmico, então podemos substituir a soma pelo maior termo somado, ou seja,

$$Z \sim \exp\left[-\beta \min_E \left\{ E - \frac{\ln\Omega(E)}{\beta} \right\}\right] \quad (1.61)$$

como $\ln\Omega(E) = \frac{S(E)}{k_\beta}$, então

$$Z \sim \exp\left[-\beta \min_E \left\{ E - \frac{S(E)}{k_\beta \beta} \right\}\right] \quad (1.62)$$

$$= \exp\left[-\beta \min_E \left\{ E - \frac{S(E)}{k_\beta} k_\beta T \right\}\right] \quad \text{onde} \quad \beta = \frac{1}{k_\beta T} \quad (1.63)$$

$$Z \cong \exp[-\beta \min_E \{E - TS(E)\}] \quad (1.64)$$

como já é conhecido, o termo que minimiza a quantidade $E - TS(E)$ é a energia livre de Helmholtz, $F(T, V, N)$.

Assim, como a igualdade $Z = \exp(-\beta F)$ só vale no limite de N grande, devemos ter, mantendo as densidades finitas que

$$Z = \exp(-\beta F) \quad (1.65)$$

ou seja,

$$-\beta F = \ln Z \rightarrow \lim_{N, V \rightarrow \infty} \ln Z(T, V, N) = -\beta N f(T, v) \quad (1.66)$$

Assim

$$-\beta f(T, v) = \lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(T, V, N) \quad (1.67)$$

Relacionando assim a função de partição $Z = Z(T, V, N)$ com uma quantidade termodinâmica que é a energia livre de Helmholtz.

1.1.3.3 Flutuações de Energia

Certamente há flutuações de energia no ensemble canônico. Utilizando a distribuição de probabilidade P_j , podemos obter o valor médio, ou valor esperado probabilístico, da energia do sistema S

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j)}{\sum_k \exp(-\beta E_k)}, \text{ onde } Z = \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad (1.68)$$

Logo

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j)}{Z} = \frac{-\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (1.69)$$

como já mostramos, no limite termodinâmico, temos:

$$-\beta F = \ln Z \quad (1.70)$$

então

$$\langle E_j \rangle = \frac{-\partial}{\partial \beta} [-\beta F] = \frac{\partial}{\partial \beta} [\beta F] \quad (1.71)$$

$$= \frac{\partial \beta}{\partial \beta} F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \quad (1.72)$$

$$= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \quad (1.73)$$

como

$$\beta = \frac{1}{k_\beta T}, \quad T = \frac{1}{k_\beta \beta} \quad (1.74)$$

temos

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{k_\beta \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{k_\beta \beta^2} \right) = -\frac{1}{k_\beta \beta} \frac{\partial}{\partial T} \quad (1.75)$$

$$= -\frac{1}{k_\beta} k_\beta^2 T^2 \frac{\partial}{\partial T} = -k_\beta T^2 \frac{\partial}{\partial T} \quad (1.76)$$

Voltando a expressão de $\langle E_j \rangle$ temos

$$\langle E_j \rangle = F + \frac{1}{k_\beta T} \left\{ -k_\beta T^2 \frac{\partial F}{\partial T} \right\} \quad (1.77)$$

$$= F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (1.78)$$

$$= u - TS - T(-S) \quad (1.79)$$

$$= u - TS + TS \quad (1.80)$$

$$\langle E_j \rangle = u \quad (1.81)$$

Concluimos então que no limite termodinâmico o valor médio de uma certa energia E_j é a própria energia interna do sistema. Vamos agora obter uma expressão para o desvio quadrático.

$$\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle = \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 \quad (1.82)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_j E_j^2 \exp(-\beta E_j) - \left[\frac{1}{Z} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j) \right]^2 \quad (1.83)$$

como $Z = \sum_j \exp(-\beta E_j)$ temos que

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \right) \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (1.84)$$

$$= -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] \quad (1.85)$$

$$= -\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \sum_j E_j^2 \exp(-\beta E_j) \quad (1.86)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = \frac{1}{Z} \sum_j E_j^2 \exp(-\beta E_j) - \frac{1}{Z^2} \left[\sum_j E_j \exp(-\beta E_j) \right]^2 \quad (1.87)$$

$$= \langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle \quad (1.88)$$

temos então que

$$\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle = \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 \quad (1.89)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] \quad (1.90)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right] \quad (1.91)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} [-\langle E_j \rangle] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle$$

Logo

$$\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle \quad \text{como} \quad \langle E_j \rangle = U \quad (1.92)$$

$$= -\frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} = -k_\beta T^2 \frac{\partial}{\partial T} \quad (1.93)$$

$$= -\left\{ -k_\beta T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \right\} \quad (1.94)$$

sabemos também que $\frac{\partial U}{\partial T} = NC_v$, assim

$$\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle = k_\beta T^2 NC_v \quad (1.95)$$

Como já vimos que $\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle \gg 0$ podemos ver mais uma vez a positividade do calor específico a volume constante. Finalmente, podemos verificar a variação da energia em torno da média a partir do cálculo do desvio relativo.

$$\frac{[\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle]^{1/2}}{\langle E_j \rangle} = \frac{\sqrt{Nk_\beta T^2 C_v}}{U} \quad (1.96)$$

$$= \frac{\sqrt{k_\beta T^2 C_v}}{u} \frac{\sqrt{N}}{N} \quad \text{fazendo} \quad C = \frac{\sqrt{k_\beta T^2 C_v}}{u} = \text{cte} \quad (1.97)$$

$$= C \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.98)$$

No limite termodinâmico, ou seja, quando N é grande temos que

$$\frac{[\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle]^{1/2}}{\langle E_j \rangle} = \frac{C}{\sqrt{N}} \quad (1.99)$$

Como esperávamos o desvio padrão se anula com $1/\sqrt{N}$, no limite $N \rightarrow \infty$, garantindo a conexão com a termodinâmica. Supondo que o calor específico não varie sensivelmente no limite termodinâmico, então as flutuações da energia em torno da média são desprezíveis.

2 Mecânica Estatística Não-Extensiva

2.1 Introdução

Há sistemas que não verificam a propriedade de extensividade da mecânica estatística, são sistemas complexos, esses sistemas são relativamente novos no estudo da mecânica estatística. É necessário estender uma entropia, generalizar uma entropia e essa generalização da entropia passa por uma entropia com parâmetro q .

A princípio, todo sistema estudado são bem comportados, todos os sistemas se tornaram extensivos sem ter nenhum problema, com o passar do tempo e sobretudo com o surgimento da computação, começou a ser obtidos facilmente enorme quantidade de dados de astrofísica, dados de clima, dados de várias áreas que antes nem se pensava estudar e nisso percebemos que há sistemas que não são extensivos, e nesse caso tornou-se necessário encontrar uma expressão, uma entropia que fosse extensiva, que essa desse um parâmetro e que o valor desse parâmetro tornasse ela extensivo, ou seja, a idéia é que há de existir um valor de q que faça com que a entropia seja extensiva para esse sistema em particular

Assim como a Mecânica Newtoniana, a Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs tem suas limitações. Ambas não são ditas universais, ou seja, não são válidas para todos os fenômenos físicos, a mecânica de Newton torna-se apenas uma aproximação para casos em que a massa do sistema é extremamente pequena, neste caso torna-se necessário o uso da mecânica quântica para melhor descrever este caso. Da mesma forma, para corpos com velocidades próxima à da luz, a relatividade especial descreve de forma melhor a realidade deste caso. Quando temos uma teoria física, o principal objetivo é que ela seja tanto universal (válida para todos os fenômenos), ubíqua (válida para todos os lugares) e eterna (válida para sempre). No que sabemos a respeito da mecânica newtoniana, podemos dizer que é uma teoria eterna e ubíqua, mas não universal.

De forma análoga, a mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs tem suas limitações e quando não conseguem descrever certos casos, temos a mecânica estatística não-extensiva. Onde temos além de uma generalização da mecânica estatística, temos também uma termodinâmica não-extensiva e uma entropia não-aditiva, essas são as principais características da estatística generalizada, veremos com detalhes essas características mais adiante.

2.1.1 Propriedades Matemáticas

Uma maneira de generalizar a distribuição de BG, é substituindo a função exponencial do fator de Gibbs por uma função com propriedades parecidas. Essa é chamada de exponencial deformado. O inverso da função exponencial deformada é a função logaritmica

deformada.

Fixe um número $q > 0$. A função logaritmica q -deformada é dada por $ln_q(u)$. É definida para $u > 0$ e é solução única da equação diferencial

$$\frac{d}{du}ln_q(u) = \frac{1}{u^q} \quad (2.1)$$

que satisfaz

$$ln_q(1) = 0. \quad (2.2)$$

Temos que essa definição implica que o q -logaritmo é uma função crescente. Percebemos que para $q = 1$ a propriedade bem conhecida do logaritmo natural

$$\left(\frac{d}{du}\right)lnu = \frac{1}{u}. \quad (2.3)$$

Logo temos que, $ln_1(u) \equiv ln(u)$. Para q qualquer e $q \neq 1$, temos

$$\begin{aligned} ln_q(u) &= \int_1^u dy y^{-q} \\ &= \frac{1}{1-q}(u^{1-q} - 1). \end{aligned} \quad (2.4)$$

A segunda derivada de 2.1 é

$$\frac{d^2}{du^2}ln_q(u) = -qu^{-q-1} \quad (2.5)$$

Para $q > 0$, 2.5 é negativo. Lembrando que uma função com segunda derivada negativa a concavidade é voltada para baixo, e a função com segunda derivada positiva a concavidade é voltada para cima. A função logaritmo natural $ln(u)$ é uma função com concavidade voltada para baixo. Como o logaritmo q -deformado deve ser semelhante ao logaritmo natural, dessa maneira, q deve ser positivo. No entanto, às vezes valores de q negativos serão usados.

Vemos que para grandes u e para $1 < q$ o logaritmo q -deformado não diverge mas vai para $\frac{1}{(q-1)}$. Da mesma forma, para u pequeno e para $0 < q < 1$ ele não diverge para $-\infty$ mas tende para $\frac{-1}{(1-q)}$. Portanto, o logaritmo natural é o único q -logaritmo que diverge tanto para valores pequenos como para valores grandes de seu argumento. Como consequência, a função inversa, que é a função exponencial deformada por q , que é denotada como $exp_q(u)$, não é definida em qualquer lugar, exceto quando $q = 1$. Como isso é bastante inconveniente, é óbvio estender a definição de $exp_q(u)$ para todo o eixo real com um valor de 0 ou $+\infty$, o que for apropriado, de tal forma que seja uma função crescente em todo eixo real. Mais precisamente, $exp_q(u) = +\infty$ é válido quando $1 < q$ e $u > \frac{1}{(q-1)}$; $exp_q(u) = 0$ é válido quando $0 < q < 1$ é $u < \frac{-1}{(1-q)}$. Ao inverter 2.4, temos

$$exp_q(u) = [1 + (1-q)u]^{\frac{1}{(1-q)}} \quad (2.6)$$

a função exponencial deformada nunca é negativa, mas pode ser $+\infty$.

Temos que o $\ln u$ tem a mesma forma da entropia de BG, e satisfaz a propriedade da aditividade

$$\ln(u_A u_B) = \ln u_A + \ln u_B. \quad (2.7)$$

Assim também podemos ver que a função 2.4 de $\ln_q u$ satisfaz a propriedade da pseudo-aditividade

$$\ln_q(u_A u_B) = \ln_q u_A + \ln_q u_B + (1 - q)(\ln_q u_A)(\ln_q u_B) \quad (2.8)$$

Usando a eq.2.6, podemos escrever as distribuições q-gaussianas:

$$G_q(u) = A_q \left(1 + \frac{(q-1)u^2}{(3-q)\sigma_q} \right)^{\frac{1}{1-q}} \quad (2.9)$$

onde σ_q é a variância q-generalizada (uma caracterização conveniente da largura da distribuição), e A_q é uma constante de normalização com valores:

$$A_q = \begin{cases} \frac{\Gamma\left(\frac{5-3q}{2-2q}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)} \sqrt{\frac{(1-q)}{\pi(3-q)\sigma_q}} & q < 1 \\ \sqrt{\frac{1}{\pi(3-q)\sigma_q}} & q = 1 \\ \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{3-q}{2q-2}\right)} \sqrt{\frac{(q-1)}{\pi(3-q)\sigma_q}} & q > 1 \end{cases} \quad (2.10)$$

2.1.2 Entropia Não-Extensiva

A entropia é expressada por uma das fórmulas mais conhecidas da física, e é a base de um trabalho construído há mais de um século pelo físico austríaco Ludwig Boltzmann e o químico americano J Willard Gibbs. No entanto, por mais de 20 anos, Constantino Tsallis vinha defendendo que a entropia precisa de um requinte para abranger muitos tipos de sistema do qual falamos no início do capítulo, pois para Tsallis, a entropia funciona perfeitamente até para certos limites. Sendo assim, em 1988, a generalização da estatística, foi proposta primeiramente por Constantino Tsallis, em seu artigo intitulado "Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics", onde Tsallis propôs uma generalização da Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs. E desde então vem sendo muito utilizada e

descreve muito bem diversos sistemas de diversas áreas, Astrofísica [11, 12, 13], Física Médica [14], Mercado Financeiro [15, 16], entre várias outras.

A entropia generalizada S_q , é dada como:

$$S_q = k \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q-1} \quad \left(\sum_{i=1}^W p_i = 1; q \in \mathfrak{R} \right) \quad (2.11)$$

onde W é o número total de possibilidades e k é uma constante positiva. Quando fazemos $q \rightarrow 1$ recupera a entropia de BG usual,

$$\frac{S_q}{k} = \frac{1 - \sum_i p_i^q}{q-1} = 1 - \frac{\sum_i p_i p_i^{q-1}}{q-1} = \frac{1 - \sum_i p_i e^{(q-1)\ln p_i}}{q-1} \quad (2.12)$$

expandindo em torno de $q = 1$

$$\approx \frac{1 - \sum_i p_i - (q-1) \sum_i p_i \ln p_i}{q-1} = - \sum_i p_i \ln p_i \quad (2.13)$$

Uma das principais propriedades da mecânica estatística de BG, é a propriedade da extensividade, e aqui frisamos em termos de comparação, pois a entropia generalizada sua principal propriedade a ser estudada é sua não-extensividade. De acordo com Oliver Penrose [17], a função da entropia $S\{p_i\}$ é dita ser aditiva se, para dois sistemas quaisquer independentes (probabilisticamente) A e B,

$$P_{ij}^{A+B} = P_i^A P_j^B \quad (2.14)$$

temos que

$$S(A+B) = S(A) + S(B) \quad (2.15)$$

$$S(A+B) \equiv S(\{P_{ij}^{A+B}\}) \quad (2.16)$$

$$S(A) \equiv (\{P_i^A\}) \quad e \quad S(B) \equiv (\{P_j^B\}) \quad (2.17)$$

logo

$$S(A+B) \equiv S(\{P_{ij}^{A+B}\}) \quad (2.18)$$

Pode ser direto comprovar que S_q satisfaz a pseudo-aditividade:

$$\frac{S_q(A+B)}{k} = \frac{S_q(A)}{k} + \frac{S_q(B)}{k} + (1-q) \frac{S_q(A)}{k} \frac{S_q(B)}{k} \quad (2.19)$$

como havíamos mostrado acima, para $q = 1$, $S_{BG} = S_1$, temos uma entropia aditiva e para casos em que $q \neq 1$ S_q é pseudo-aditiva.

Fazendo a análise da equação 2.19, os sistemas são divididos em três tipos:

- $q = 1$ $S_q(A + B) = S_q(A) + S_q(B) \rightarrow$ Aditiva;
- $q < 1$ $S_q(A + B) > S_q(A) + S_q(B) \rightarrow$ Superditiva;
- $q > 1$ $S_q(A + B) < S_q(A) + S_q(B) \rightarrow$ Subaditiva.

que é a forma de analisar tal sistema estudado, a forma com que o parâmetro varia. Mas o que significa esse q em questão? é algo que Constantino vem tratado de estudar e dedicar o estudo em relação a isso, mas ele tem uma analogia para tal explicação:

"Imagine uma criança que foi fadada a um destino cruel: passar a vida montada em um cavalo cego vagando pelo Brasil. depois de décadas e décadas nessa árdua empreitada, ela, já adulta, terá praticamente passado o mesmo número de vezes por cada cidade do território brasileiro – sistemas com esse comportamento, gases, por exemplo, são ditos altamente caóticos. Agora, outro cenário: essa criança vai viajar o resto da vida por uma grande companhia aérea. É muito provável que ela passe muitas vezes pelo aeroporto de São Paulo e poucas pelo de Rio Branco, no Acre – um sistema fracamente caótico. Guardada as limitações dessas analogias, suspeita-se que o índice de não extensividade (q) tenha a ver com um comportamento semelhante de sistemas complexos que preferem certos estados a outros."

Como havíamos comentando, a entropia não-extensiva ganhou cada vez mais popularidade e aceitação devido à pesquisas em diversas áreas utilizando a entropia e descrevendo muito bem diversos sistemas, astrofísica, física médica e o estudo em questão no nosso trabalho, o Clima da Terra [1], no qual faremos análises da temperatura ao longo de 100 mil anos atrás utilizando a entropia não-extensiva para tal análise. Ao longo desses 100 mil anos da história da Terra, sabemos que a Terra passou por diversas mudanças climática, e muitas transições críticas, em momentos de temperatura mais quente e estável e num súbito momento houve uma mudança bruta para um período bem mais frio.

2.2 Clima da Terra

Uma das propriedades fundamentais de sistemas complexos em geral consiste na existência de mudanças abruptas ocorrendo entre estados completamente diferentes. Estas mudanças são comumente identificadas na literatura como transições críticas, e as variáveis que definem as mesmas identificam pontos críticos onde as transições ocorrem. Estas transições estão presentes em diferentes ecossistemas, e em particular o clima da terra, que ao longo da história tem passado por transições críticas (de forma abrupta) entre estados climáticos completamente diferentes. No caso do clima da terra, estes estados comumente são identificados com períodos de glaciação e interglaciação. Por exemplo, cerca de 12.000 anos atrás a terra abruptamente transacionou de um estado glacial para outro interglacial (período holoceno), onde a civilização atual se desenvolveu [18].

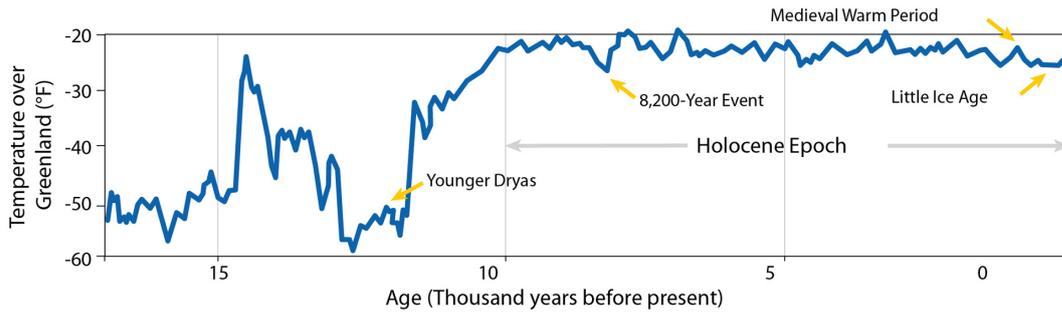


Figura 6 – Chegada do Holoceno[3]

Tais transições críticas são difíceis de serem notadas, devido a falta de precisão de forma correta de prever onde ocorreriam esses limites críticos, além disso, antes do ponto de inflexão ser alcançado apenas pequenas mudanças são perceptíveis. Recentemente alguns sintomas genéricos ocorrem em muitos sistemas ao longo da aproximação do ponto crítico. Mesmo que pareça estranho que diferentes tipos de fenômenos possam ter sinais parecidos, a dinâmica dos sistemas perto do ponto crítico terão propriedades genéricas, independente dos detalhes de cada sistema. Portanto, transições nítidas em uma variedade de sistemas complexos estão de fato relacionados.

Na história da Terra, frequentemente, períodos de clima estáveis vêm sendo interrompidos por transições críticas. Uma das explicações para que essas transições de estado aconteçam, está ligada ao fato de o sistema terrestre alcançar um ponto crítico. Ainda assim, continua difícil provar para eventos passados e ainda mais difícil prever quando e se chegará a um ponto crítico para uma futura mudança no clima da Terra [19] [18].

A presença destas transições críticas torna difícil as análises e a predictibilidade destes sistemas complexos, e por tanto a identificação das mesmas é um aspecto interessante que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores a escala global. Neste sentido, o comportamento extremamente não linear de sistemas complexos, aliada à falta ou inexistência de modelos físicos (ou de outra natureza) torna difícil a identificação das transições críticas. Não entanto, a ciência tem começado a estabelecer a existência de características comuns nos dados destes sistemas que permitem identificar a fragilidade dos mesmos perante a chegada de transições críticas.

Neste sentido, as análises de séries temporais relativas a estes sistemas complexos representa uma abordagem primária a qual pode revelar a existência de transições críticas (tipping points na literatura). Nesta linha de pensamento, as flutuações de parâmetros físicos em torno de tendências bem definidas, pode ser um indicativo de mudanças de comportamentos ou tendências diferentes. A ideia por trás desta sugestão é que pequenas mudanças em parâmetros do sistema podem sinalizar a emergência ou chegada de um novo estado. Estas flutuações devem aumentar em importância conforme o ponto crítico vá se aproximando, até que finalmente pequena perturbação na vizinhança da transição

crítica pode definitivamente levar o sistema para outro estado contrastante com o atual do sistema.

Uma pergunta central é por que determinados sistemas exibem transições críticas [4]. Estudos sugerem que ingredientes essenciais para a existência de pontos críticos são a heterogeneidade ou não de seus componentes, além do alcance e tipo das interações entre estes componentes [20]. Alguns autores sugerem que sistemas com componentes homogêneos (redes homogêneas) e alto grau de conectividade entre os mesmos, resistem em maior medida a perturbações do sistema. Esta resistência torna-se crítica na medida em que o sistema avança para um ponto crítico. Uma vez o ponto crítico é alcançado todos os componentes do sistema mudam abruptamente, levando a uma transição abrupta entre estados diferentes. Este efeito pode ser visualizado como um efeito dominó onde todo o sistema muda macroscopicamente para um outro estado. Note que a topologia das interações torna-se essencial para entender toda esta dinâmica.

2.2.1 Critical Slowing Down

Embora seja extremamente difícil prever quando tais pontos críticos irão acontecer, muitos sinais de alerta antecipados estão surgindo que podem prever para diversas classes de sistemas quando, e se, um limiar crítico está se aproximando [21, 22, 23, 1].

Uma idéia para avaliar a aproximação de um sistema a um ponto crítico é a teoria de *Critical Slowing Down*. Esta ideia sugere que na medida que o sistema se aproxima de um ponto crítico a resiliência do mesmo a perturbações torna-se lenta. Dito de outra forma, a taxa a qual o sistema se recupera de uma perturbação diminui conforme o sistema se aproxima de um ponto crítico. Esta situação pode ser entendida através de um exemplo, onde uma partícula está confinada num poço de potencial conforme ilustrado na figura 7. Se a força de atração que mantém a partícula no poço é grande, então um afastamento da mesma faz com que ela retorne rápido à configuração de equilíbrio (estado do sistema é mantido). Não entanto se a atração é pequena então a recuperação da partícula para a posição de equilíbrio é bem mais lenta, sinalizando que ela poderia mudar para um estado alternativo. Este efeito pode ser relacionado a um aumento de memória no sistema para pequenas flutuações. Do ponto de vista da série temporal, este mecanismo poderia sinalizar um aumento do coeficiente de autocorrelação entre estados sequenciais do sistema, aumento da variância, entre outros. Deve ser destacado que no todo processos de critical slowing down deve ser uma indicação da eminência de uma transição crítica. Na realidade este fenômeno deve ser entendido como uma sinalização de mudança do estado do sistema [4].

Outras aproximações fenomenológicas sugerem que o surgimento de um estado de atração alternativo ao estado atual pode levar o sistema a alternar entre esses dois estados. A situação anterior leva a um aumento na variância do sistema. Este modelo de

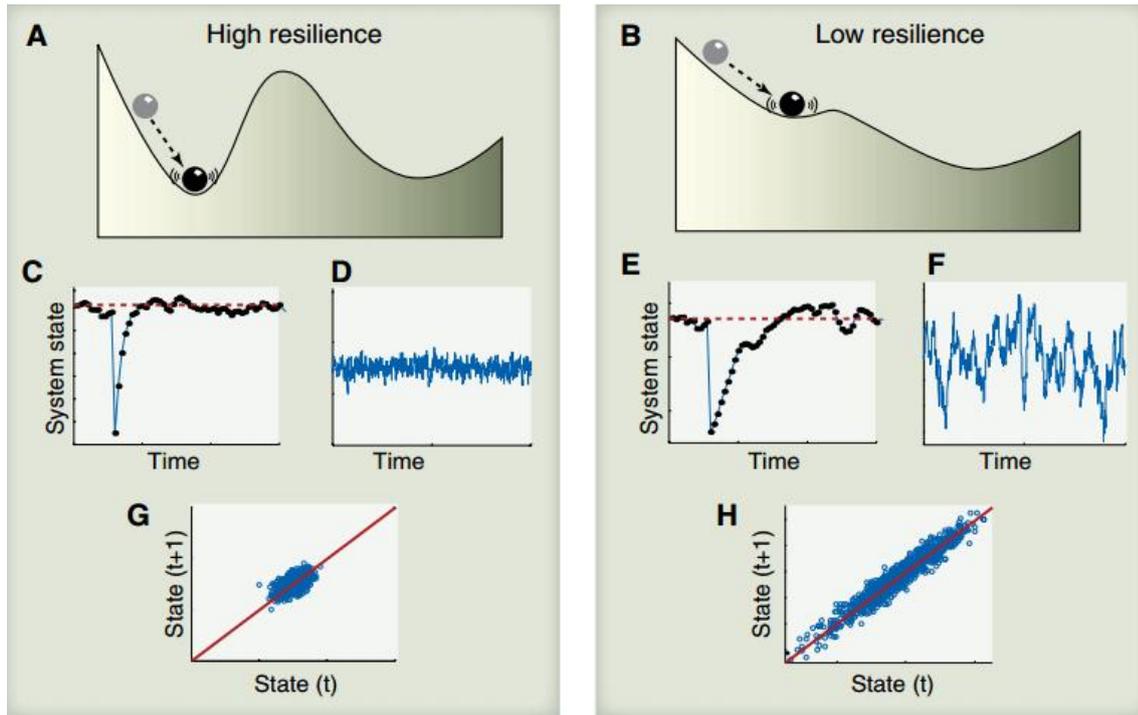


Figura 7 – Desaceleração crítica como um indicador de que o sistema perdeu a resiliência e, portanto, pode ser inclinado mais facilmente para um estado alternativo. As taxas de recuperação em pequenas perturbações (C e E) são mais lentas se a bacia de atração for pequena (B) do que quando a bacia de atração é maior (A). O efeito desta desaceleração pode ser medido em flutuações estocasticamente induzidas no estado do sistema (D e F) como variância aumentada e “memória” como refletido pela autocorrelação lag-1 (G e H). [4]

alternância entre estados sugere também que a evolução da distribuição de probabilidade de um determinado estado correspondente a um sistema pode ser usada para estimar como a estabilidade do sistema está mudando com o tempo, figura 8.

Por todo o anterior pode se inferir que a análises de dados de séries temporais, e em particular a informação obtida com métodos analíticos apropriados, podem ser usadas para inferir sobre a possível existência (ou ausência) de pontos críticos onde o sistema em estudo pode mudar abruptamente de estado. Note-se também que estas informações devem ser avaliadas com cuidado, e que as conclusões obtidas devem ser sempre enfatizadas ou corroboradas com outras análises e dados experimentais alternativos.

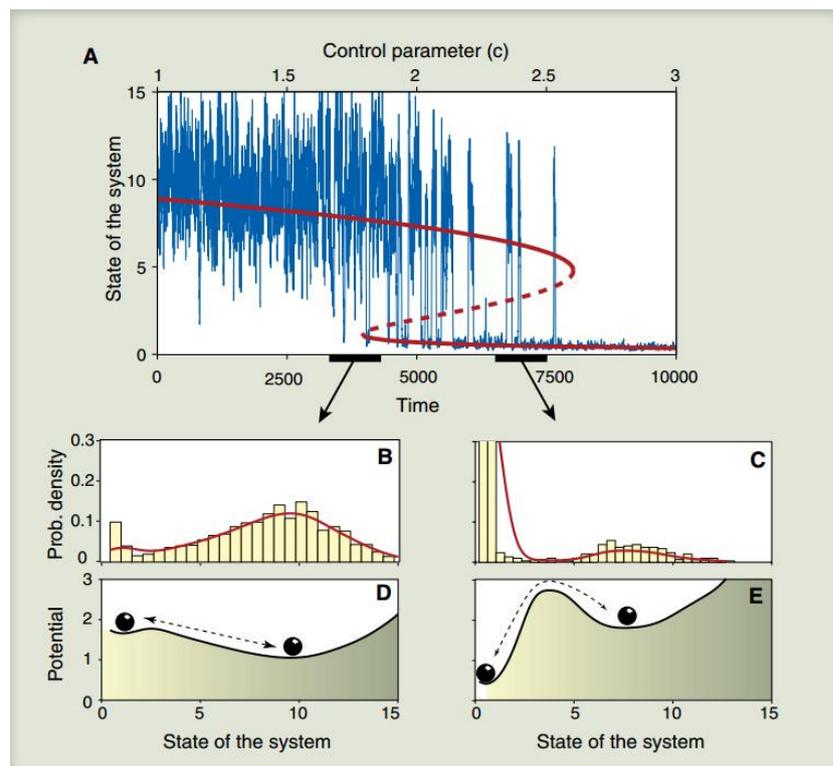


Figura 8 – (A) Oscilante para um estado alternativo como um sinal de alerta em sistemas altamente estocásticos. Em tais situações, a distribuição de freqüência dos estados (B e C) pode ser usada para aproximar a forma das bacias de atração dos estados alternativos (D e E). Os dados neste exemplo são gerados com um modelo de superexploração: $\frac{dx}{dt} = X \left(1 - \frac{x}{k} \right) - \frac{\alpha}{1+x}$ com diferentes termos estocásticos aditivos e multiplicativos (usamos $K = 11$).[4]

3 Resultados

Neste capítulo serão mostrados e analisados os resultados deste trabalho. Para a realização do mesmo foram usados dados climáticos obtidos a partir de perfurações realizadas nas geleiras da estação de pesquisas Vostok, a qual está localizada no interior da Antártida [5]. Os testemunhos de gelo, amostras de gelo em formato cilíndrico, foram obtidos a partir de perfurações feitas nas gelereias, onde as camadas de gelo que se formam durante milhares de anos contém informações importantíssimas sobre o passado da Terra. A neve que se precipita nas geleiras a cada ano contém concentrações atmosféricas de poeira, sal marinho, cinzas, poluentes humanos, etc. Quando obtemos esse testemunho de gelo, na realidade obtemos informações sobre o passado climático da atmosfera da terra, sendo que quanto mais profundo for esse testemunho de gelo, mais informações do passado climático da terra teremos a disposição. Essas amostras de gelo possuem excelentes marcadores sazonais, os quais proporcionam uma datação bastante precisa das amostras. Dentre estes marcadores podemos citar a poeira (decorrentes de tempestades de poeira), a qual ajuda a quantificar os anos; outro excelente marcador sazonal, é a proporção de isótopos estáveis da água, que variam de acordo com a temperatura do ar, e que podem revelar períodos mais frios ou quentes ao longo dos anos. A proporção de isótopos estáveis de água, como o Deutério (2H), possui relacionamento direto com a temperatura da Terra e, devido a isso, é usado para inferir o passado climático ou as variações da temperatura [24].

De maneira geral, os dados obtidos representam séries temporais de diferentes gases durante períodos glacial-interglacial, em aproximadamente os últimos 400 mil anos atrás (Figura 9). Em particular, focamos em analisar as concentrações do marcador deutério no período, afim de investigar as condições climáticas (flutuações de temperatura) do passado. No gráfico 9, observa-se uma parte do período Quaternário [25] o qual começou 2,6 milhões de anos atrás. Os picos da série temporal identificam transições climáticas para períodos interglaciais onde o clima é caracterizado por temperaturas mais elevadas. Estes períodos interglaciares separam épocas ou períodos glaciais onde as temperaturas são relativamente menores, e onde uma grande parte da superfície da terra congelou. Durante o período Quaternário o clima da terra passou por duas épocas ou etapas, o Pleistoceno (entre 2,58 milhões e 11,7 mil anos atrás) e o Holoceno que veio logo depois e se estende até o tempo presente. Como apontado, no gráfico temos apenas uma pequena parte do quaternário, mas podemos ver uma característica de constante flutuações de temperatura, confirmado pelos registros da alternância entre glaciações e interglaciações.

A partir disso, os dados processados neste trabalho são focados em analisar como a temperatura da Terra (concentração de Deutério) se comportou no período de 100 mil anos atrás até o tempo presente, onde nesse curto período, já notamos uma transição do

último período glacial para o período interglacial que hoje estamos vivendo.

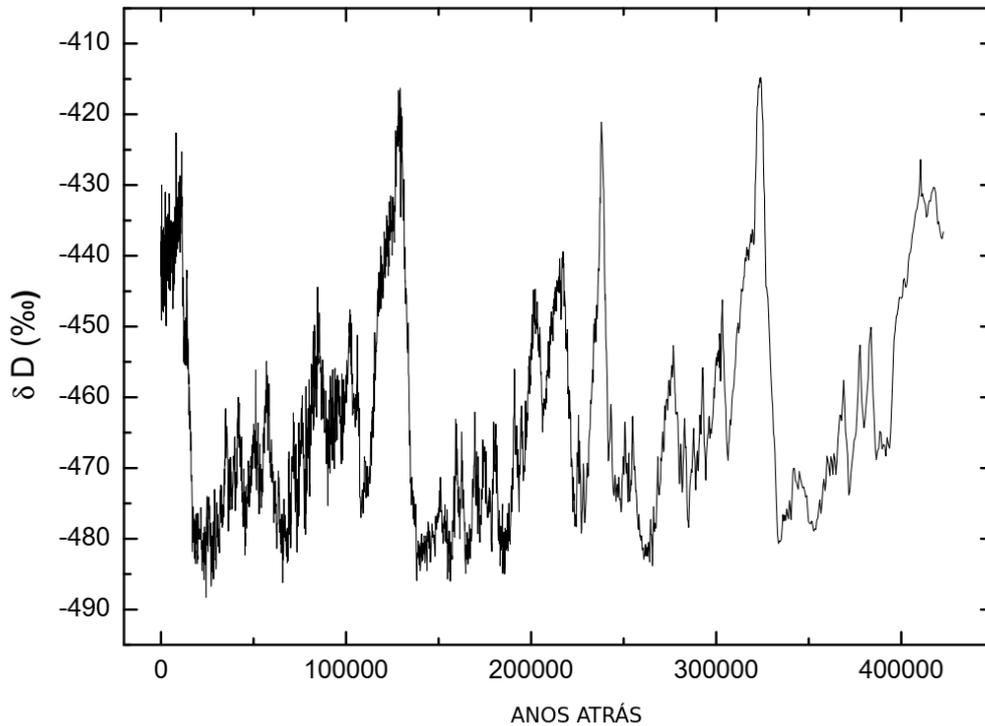


Figura 9 – Dados obtidos da estação de Vostok [5], onde a concentração de Deutério é datada desde 400 mil anos atrás.

3.1 Flutuações

O primeiro aspecto relevante no processamento de dados referentes a uma série temporal como a analisada neste trabalho, consiste na obtenção das flutuações ao longo da série de dados. Para este fim, e conforme discutido, nós focamos nas flutuações de deutério detectadas no período correspondente entre os últimos 100 mil anos até o tempo presente. Como a série inicial não está espaçada uniformemente no tempo, então interpolamos nossos dados num período de 80 anos a fim de obter um espaçamento equidistante e assim permitir análises bem mais detalhadas. A interpolação foi realizada mediante o comando *interp1* correspondente ao MatLab. Este comando, realiza uma interpolação linear (1D) em dados que estão distribuídos não uniformemente. Foi verificado (visualmente) que a interpolação não modificou qualquer tendência no comportamento da série original de dados. Este procedimento permitiu construir um novo conjunto de dados a partir de um conjunto discreto de dados pontuais já conhecidos. Este procedimento visa também facilitar o uso de funções específicas sobre os dados. Após serem interpolados, temos um gráfico referente à concentração de deutério em função do tempo (série temporal), ou seja, a partir de então podemos fazer uma análise de como a temperatura se comportou ao longo desses 100 mil anos, com pontos espaçados uniformemente em 80 anos.

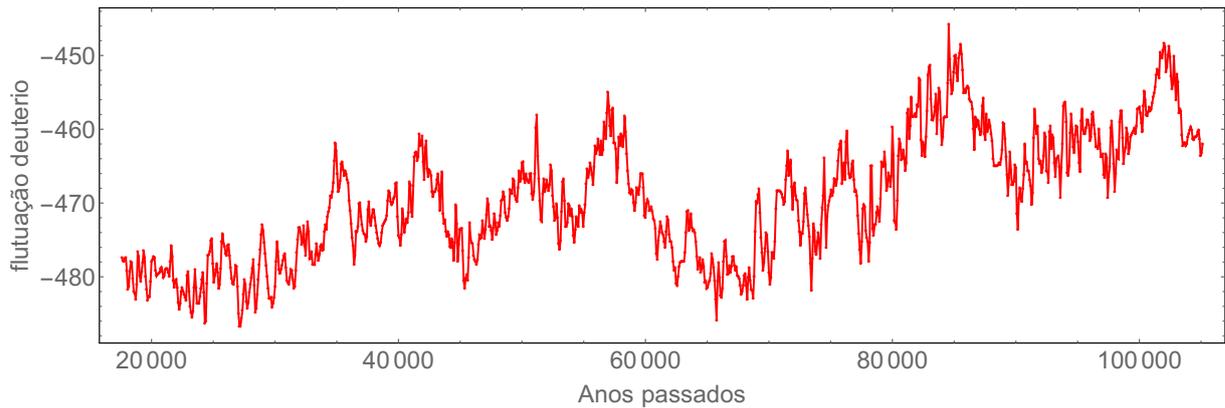


Figura 10 – Dados interpolados. Concentração de Deutério em função da série temporal.

Este ponto, referente à obtenção das flutuações é muito importante para qualquer trabalho que vise tirar conclusões a partir de séries temporais climáticas. A obtenção de flutuações erradas podem acarretar em conclusões erradas, ou distorcidas, do comportamento real do sistema. Isso é importante quando se trata de sistemas com comportamento altamente não linear como é o caso do clima da terra. Para obter as flutuações da temperatura nos nossos dados, primeiramente eliminamos as tendências utilizando funções de ajuste apropriadas.

Neste momento do nosso trabalho, é feito uma separação da análise dos dados a fim de comparação. Seguiremos um mesmo caminho, porém utilizando funções de ajuste e programas diferentes. Separamos nossa análise em dois métodos para obtenção das flutuações com a finalidade de chamar a atenção para a importância deste tópico. Visamos conferir como este procedimento pode interferir nos resultados. Como apontado, os dados observados (flutuações) têm uma finalidade bem definida: facilitar a informação e previsão do comportamento do sistema. Este elemento é necessário para poder realizar uma predição adequada, isto é, para projetar aquilo que previsivelmente vai acontecer em função do que tem ocorrido no passado. De qualquer forma, as flutuações nem sempre proporcionam uma informação inquestionável, é o que acontece com a variação de temperatura do planeta Terra. Para alguns, este tipo de flutuação obedece a uma mudança climática na qual o ser humano é responsável, enquanto que para outros a variação da temperatura é totalmente natural.

Para o primeiro método de obtenção das flutuações, utilizamos o programa *Origin* no qual usamos para função de ajuste dos dados formada por uma combinação de funções Lorentzianas (múltiplos picos). Os picos principais foram selecionados e a sua largura padronizada. Em seguida, os dados foram ajustados à soma de múltiplas funções Lorentzianas. Chamaremos a série temporal destas flutuações de *Série 1*. Agora para o segundo método, utilizamos o programa *Mathematica* e para o ajuste escolhemos uma

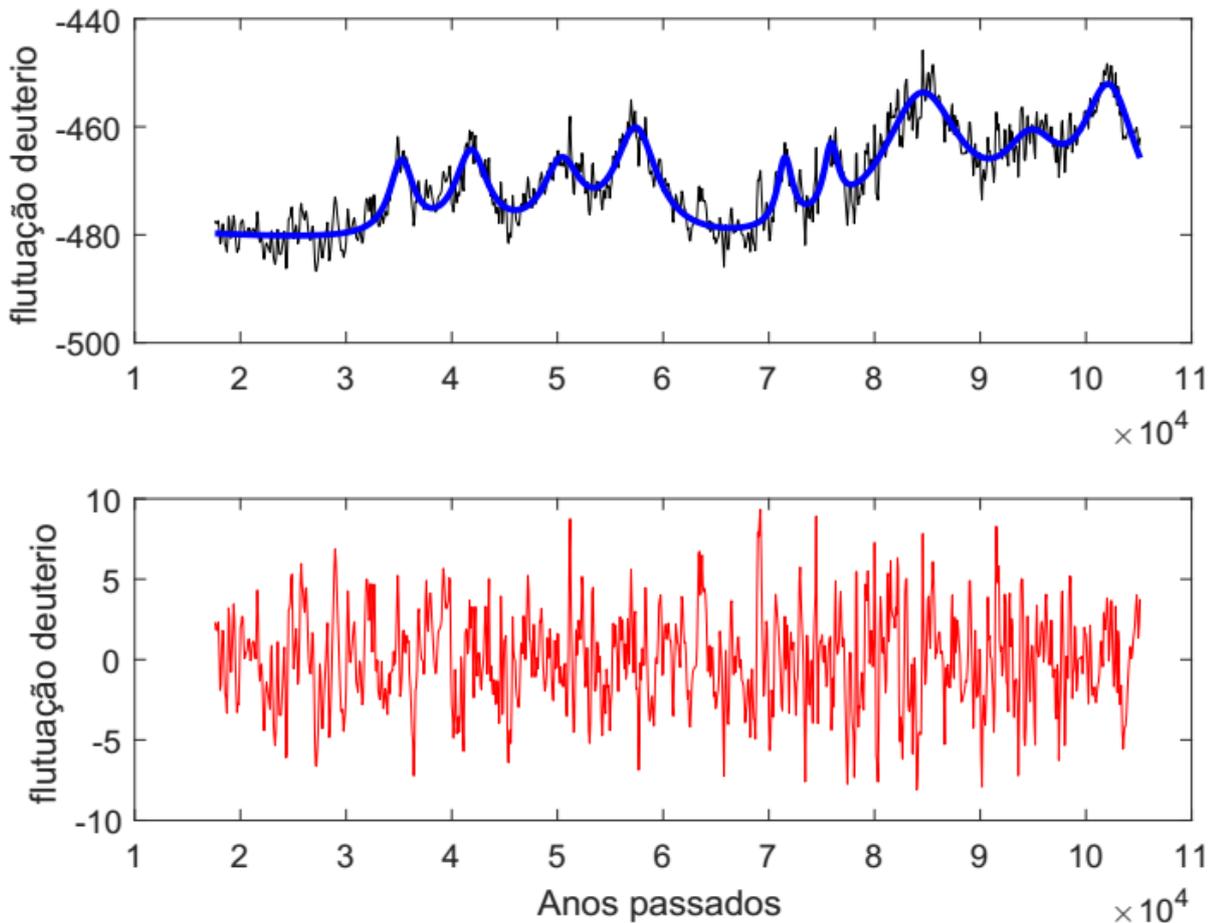


Figura 11 – Série temporal das flutuações obtida a partir da função de ajuste mostrada no gráfico superior (Série 1). Dados obtidos no *Matlab*

função polinomial de grau 350, e chamaremos de *Série 2*. Após fazer o ajuste dos dados em ambos os métodos, então as flutuações da série temporal são obtidas se substraindo a função de ajuste teórica da série temporal interpolada, produzindo assim uma série temporal de flutuações, gráficos 11 e 12.

A partir de agora e ao longo desta dissertação todas as ferramentas e métodos serão implementados sobre ambas séries de flutuações, conforme discutido nesta seção.

3.2 Análises da extensividade do sistema

A própria natureza do clima da terra torna este sistema bem complexo, com um comportamento altamente não linear e difícil de ser estudado. Neste sentido, diferentes parâmetros e/ou subsistemas do clima da terra tem mostrado comportamentos que evidenciam a sua complexidade. Kleinen [26] assumiu que o clima representa um sistema em equilíbrio, cuja dinâmica é determinada pelo modo mais instável, o qual tem a menor

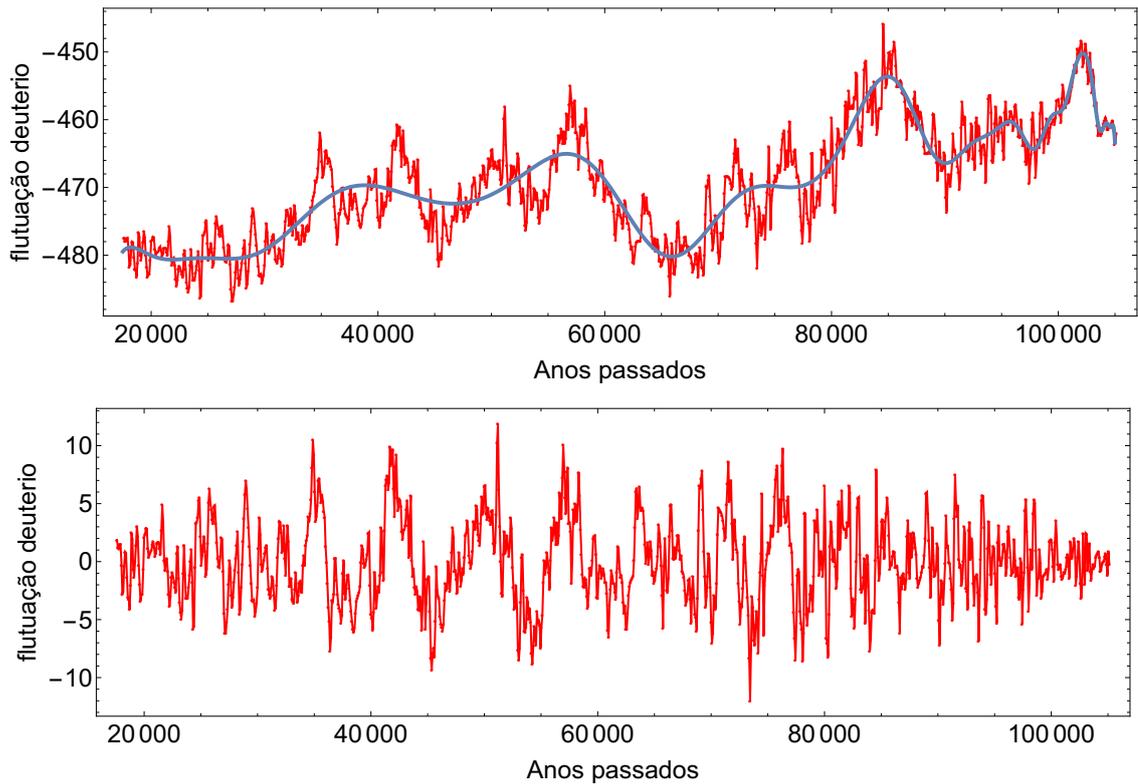


Figura 12 – Série temporal de flutuação obtida da função de ajuste no gráfico superior (Série 2). Ambos obtidos no *Mathematica*

taxa de decaimento (modo crítico). Na eminência de uma transição crítica este modo desaparece o qual modifica o comportamento das flutuações. Por exemplo, é esperado que a variância das flutuações aumente na medida que o ponto crítico é aproximado. Neste contexto, existem também evidências de que as flutuações da temperatura da atmosfera da terra apresentam um caráter não gaussiano, sinalizando um sistema fora do equilíbrio. Em qualquer hipótese é de se esperar que o clima da terra seja um sistema altamente não linear, onde correlações de longo alcance entre seus componentes estejam presentes.

No contexto da teoria de Tsallis, é de se esperar que a extensividade de um sistema com correlações de longo alcance seja caracterizado por um parâmetro q o qual é diferente do usual valor $q = 1$. Ou seja, a extensividade do sistema é caracterizada por uma entropia (não extensiva) com um valor $q \neq 1$. Logo, uma aproximação apropriada para detectar a não extensividade de nosso sistema corresponde a observar o comportamento do gráfico $ln_q(P_{norm}) \equiv [(P_{norm})^{1-q} - 1]/(1 - q)$ em função do quadrado das flutuações de deutério $[\Delta\delta D(\%_0)]^2$. Aqui Ln_q representa a função q -logaritmo, enquanto P_{norm} é a probabilidade normalizada de ocupar um determinado microestado.

Para realizar estes cálculos (e outros relacionados à entropia) as probabilidades

de ocupação das diferentes configurações do sistema (equivalente a microestados) foram obtidas a partir da binarização das flutuações considerando-se inicialmente todo o período estudado (últimos 100.000 anos). Neste sentido, um histograma construído sobre as flutuações fornece as diferentes probabilidades do sistema apresentar diferentes estados de flutuações. Por todo o anterior vale ressaltar a importância de como é construído nosso histograma, pois isto também poderá influenciar nos resultados (cálculo das probabilidades, etc.). Destaca-se que existem várias formas de construir um histograma, ou seja, binarizar os dados. Podemos determinar o número de bins automaticamente, ou fixando esse número usando algum tipo de critério. Neste trabalho dois critérios foram implementados para fixar a largura de cada bin, e conseqüentemente o número de bins. Primeiro foi seguido o critério de Scott, que é uma forma de escolha apropriada do número de bins, segundo o qual a largura do bin w é determinando conforme $w = \frac{3,5\sigma}{n^{1/3}}$, onde σ é o desvio padrão da amostra. Também foi usado um número automático que o próprio software (ou definido pelo autor) usado para construir o histograma define automaticamente.

Os dados foram binarizados segundo o parágrafo acima, onde para cada bin foi calculada a sua probabilidade normalizada P_{norm} . Com o anterior, diferentes curvas $Ln_q(P_{norm})$ vs $(\Delta\delta D(\%_0))^2$ para diferentes valores de q foram construídas e ajustadas linearmente. A idéia é encontrar o valor de q que melhor lineariza a dependência plotada. O melhor ajuste (q sensível) foi determinado conforme o critério do R^2 .

Para ajustes lineares o coeficiente R^2 quantifica a qualidade do ajuste linear. Este parâmetro varia de 0 a 1, sendo que quanto maior o R^2 (mais próximo de 1) mais explicativo é o modelo teórico, ou seja, melhor ele se ajusta aos dados. Deve-se destacar que, como temos duas séries temporais de flutuações então teremos dois valores do parâmetro q_{sens} que torna a entropia do sistema extensiva. Logo para ambas séries de flutuações foi obtido um valor de q_{sens} . Estes resultados são mostrados nas seções seguintes.

3.2.1 Série de Flutuações (*Série 1*)

Inicialmente os dados foram binarizados usando dois critérios para a construção do histograma. Conforme destacado o uso do critério de Scott visa padronizar os histogramas construídos para ambas as séries de flutuações, a fim de poder comparar os resultados obtidos. Na figura 13 são mostrados os dois histogramas construídos. A curva superior mostra o histograma com número de bins igual a 18 definidos conforme o critério de Scott, enquanto a inferior do gráfico temos um outro histograma com número de bins diferentes e igual a 21. Os pesos das diferentes barras no histograma representam a probabilidade de se selecionar uma observação no conjunto de dados dentro do intervalo de bins correspondente. Deve-se destacar que nesta série de dados (*Série 1*) a escolha automática do número de bins fornece um valor exato ao encontrado usando-se o critério de Scott. Por este motivo um outro número de bins (21) foi usado a fim de comparação. No entanto, pode se observar

que os histogramas são bastante similares.

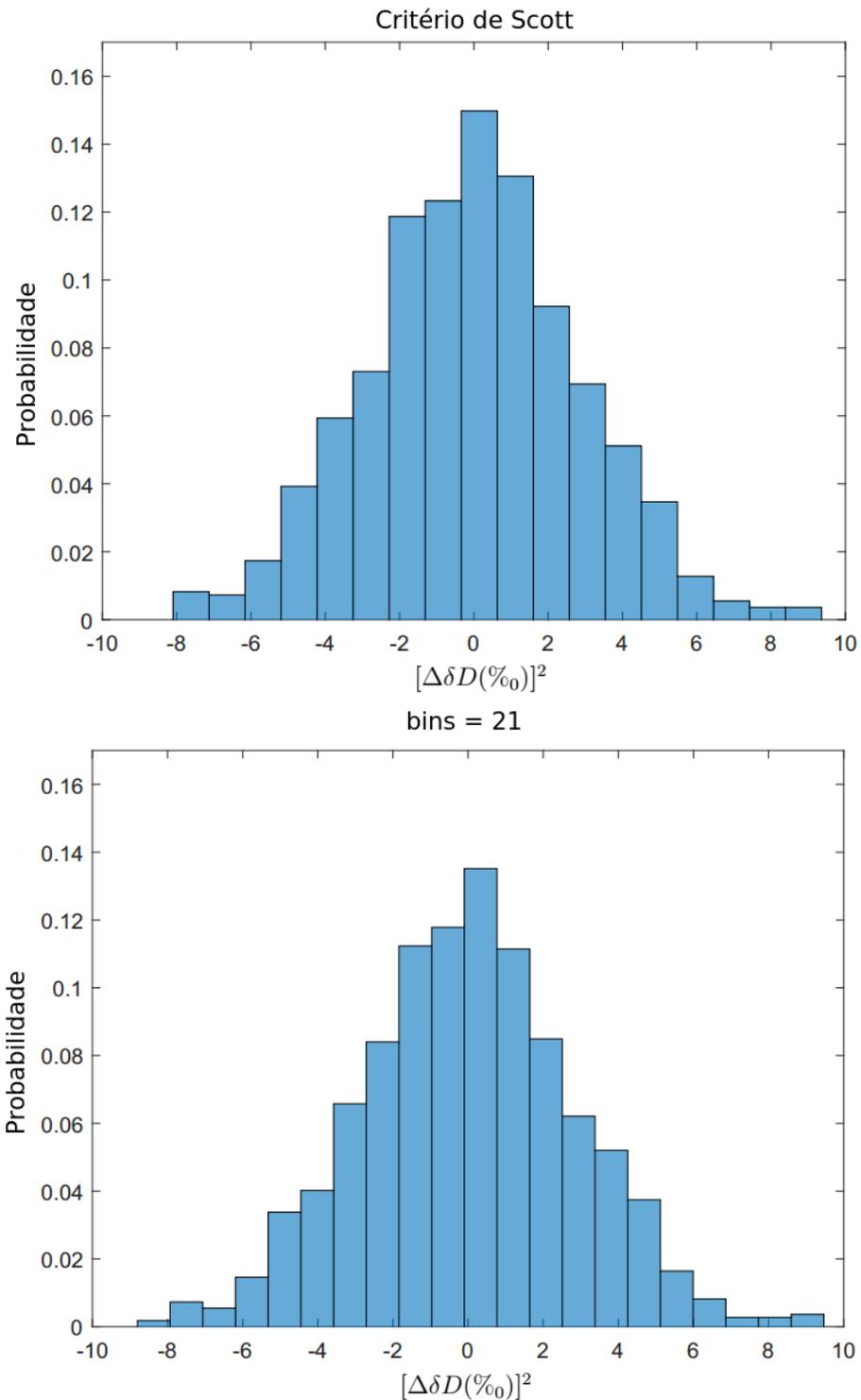


Figura 13 – O primeiro histograma foi obtido utilizando o critério de Scott, e o segundo histograma colocamos a quantidade de bins 21. Ambos obtidos com os valores de flutuação Série 1.

A partir destes dados e usando a metodologia discutida no parágrafo acima, foi encontrado o valor de q_{sens} que melhor lineariza os dados $Ln_q(P_{norm})$ vs $[\Delta D(\%)]^2$. Por

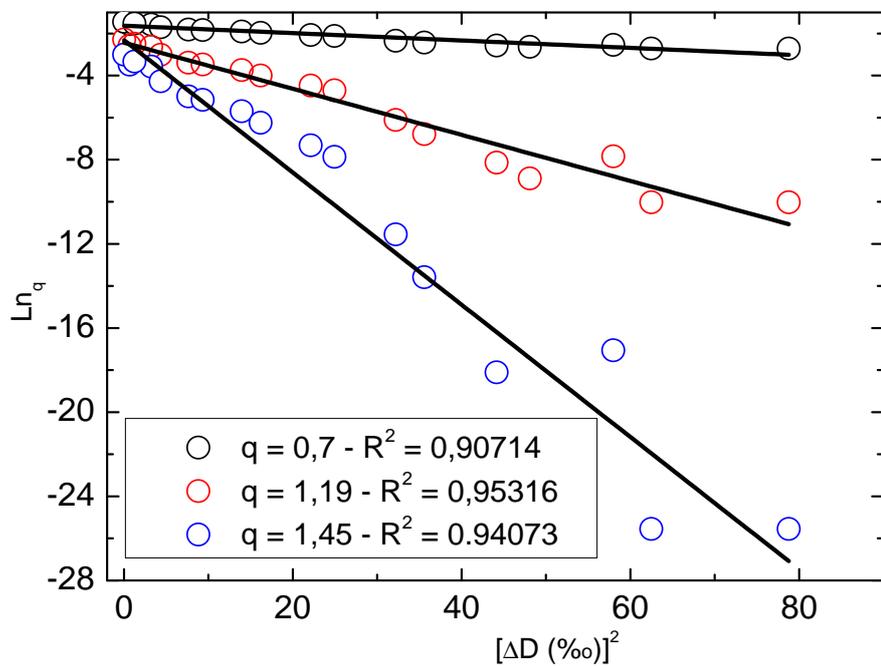
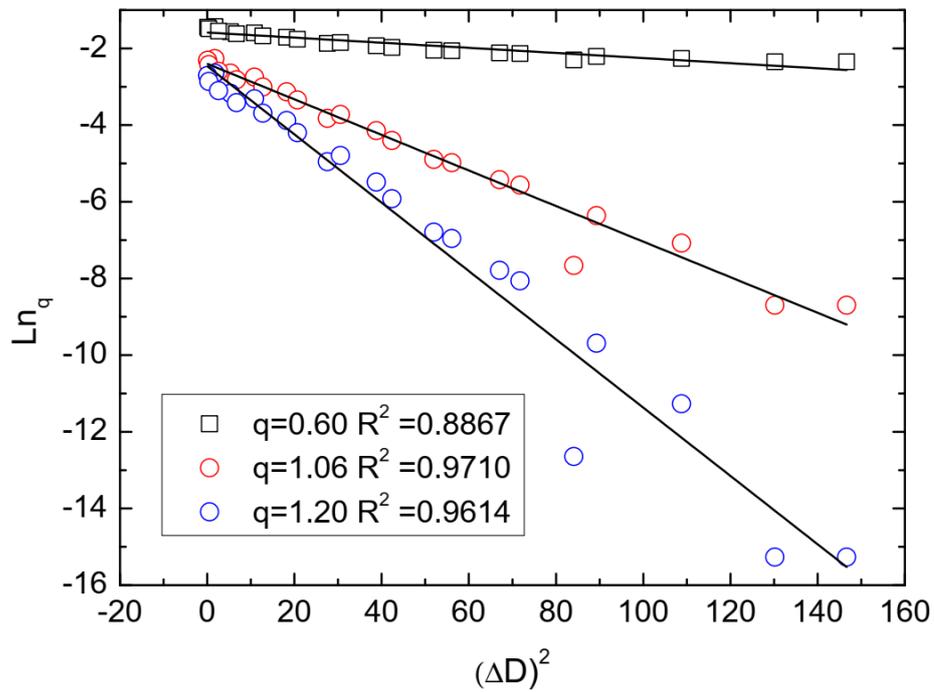


Figura 14 – Gráficos $\text{Ln}_q(P_{norm})$ vs $[\Delta D(\%)^2]$, o de cima feito utilizando dados de bins automático (23 bins) e o de baixo para bins utilizando o critério de Scott. Ambos obtidos com os valores de flutuação Série 2

exemplo, na figura 14 temos as curvas $Ln_q(P_{norm})$ vs $[\Delta D(\%_0)]^2$ para três valores diferentes do parâmetro q . Na figura foi escolhido propositalmente o valor que melhor torna linear a dependência discutida, além de outros dois valores de q , um acima e outro abaixo do valor ótimo ($q_{sens} = 1.19$). Enfatizamos que o critério para definir a melhor reta foi associado ao valor de R^2 .

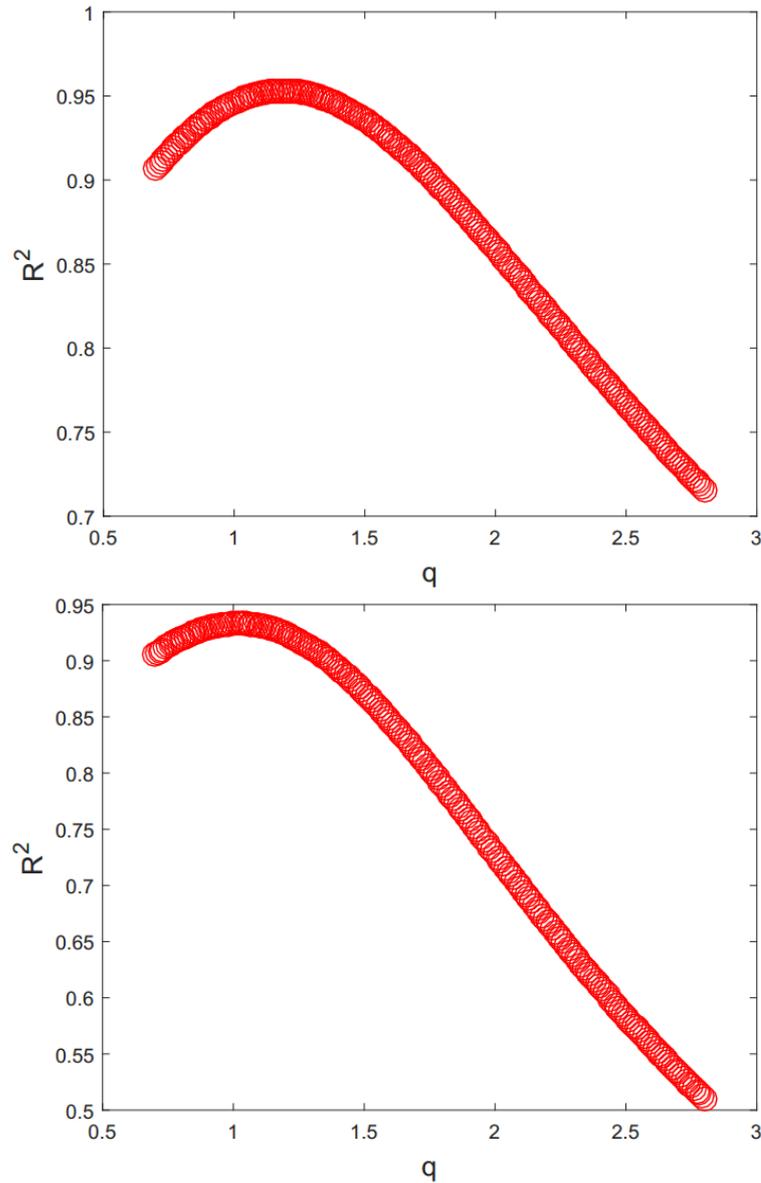


Figura 15 – Gráficos de R^2 para os dois métodos do histograma. O primeiro, de cima, para o método automático para quantidade de bins, o segundo é o gráfico quando utilizamos o critério de Scott para determinar a quantidade bins.

Na figura 14 observa-se mudanças de concavidade nas curvas com os valores do parâmetro q maiores ou menores do valor q_{sens} . Com base no que foi discutido, esta análise foi reproduzida para diferentes valores do parâmetro q compreendidos entre $q = 0.7$ e $q = 2.8$, com passo de $q = 0.01$. O gráfico de R^2 vs q pode ser observado na figura 15. Os dados mostram uma curva em forma de sino sinalizando um valor máximo de R^2

para o valor $q_{sens} = 1.19$. Isto sinaliza um certo grau de não extensividade nas flutuações encontradas na série temporal completa, indicando que os nossos dados representam um sistema com certo grau de não extensividade.

No entanto, quando a mesma análise é realizada porém usando-se como ponto de partida os dados obtidos através do histograma com número de bins igual a 21 (gráfico inferior da figura 14) então o valor ótimo do parâmetro q desloca-se para $q_{sens} = 1.06$, indicando que o conjunto de dados não apresentam grau de não-extensividade significativa. Isto sinaliza a importância que o processamento dos dados (inclusive numa mesma série de flutuações) tem para a análises do caráter não extensivo no sistema estudado. As curvas de R^2 em função do parametro q para estes dados são mostradas na figura 15.

Levando em conta a divergência decorrida das análises das flutuações usando diferentes critérios para definir a largura do bin, decidimos então estender esta mesma análise porém variando o número de bins em torno do valor 18, o qual é sugerido pelo critério de Scott.

Tabela 3 – q_{sens} em função do número de bins usado na construção do histograma

número de bins	q_{sens}
15	0,96
16	0,97
17	1,05
18	1,19
19	1,10
20	1,04
21	1,02
22	0,98

Na tabela pode-se observar como o parâmetro q_{sens} depende do tamanho de bins usado na construção do histograma. Esta informação é relevante pois a mesma mostra como as conclusões a respeito da extensividade de um sistema podem depender do método de análises usado para obter informação dos dados. Entre tanto, a tabela mostra que para tamanhos de bins próximos ao definido pelo critério de Scott o parâmetro q_{sens} torna-se diferente de 1. Logo, se aceitarmos que o critério de Scott define uma largura de bin ótima no sentido de melhor descrever as flutuações através da construção de um histograma, então podemos concluir que o sistema como um todo apresenta algum grau de não extensividade.

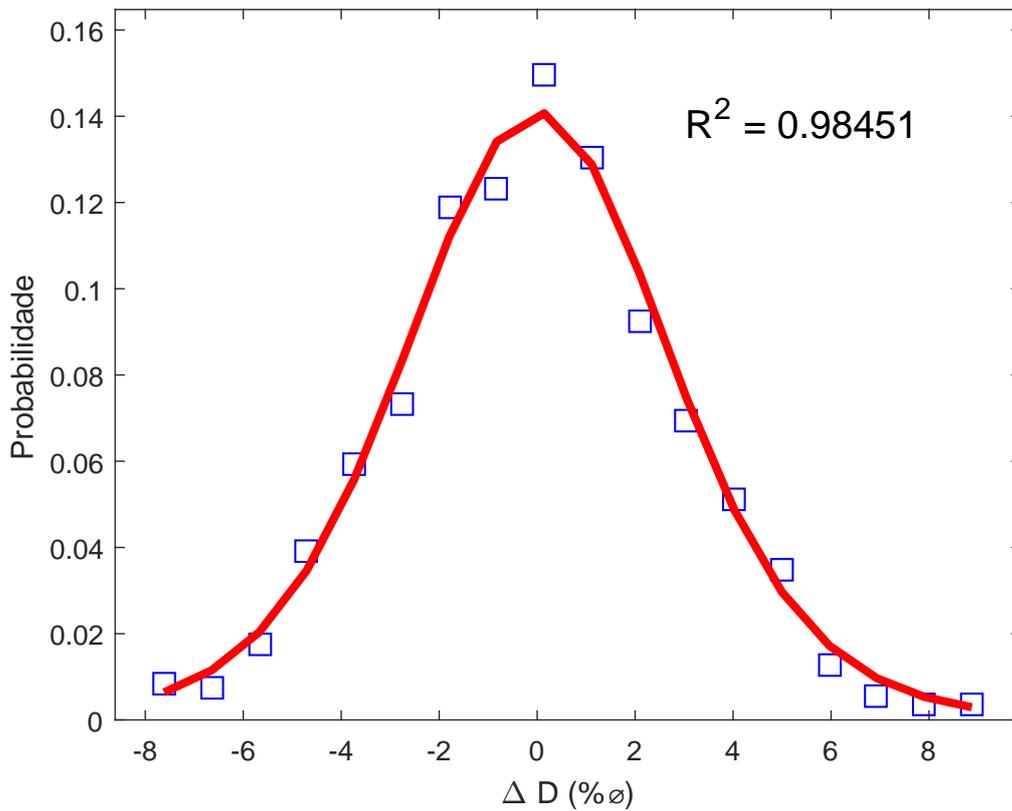


Figura 16 – Ajuste das flutuações de deutério através da distribuição q-Gaussiana, usando um parâmetro $q_{sens} = 1.19$.

Por último, na figura 16 mostra-se o ajuste dos dados do histograma das flutuações de deutério obtida com base na distribuição q-gaussiana (2.9). O valor usado foi $q_{sens} = 1.19$ e o parâmetro $R^2 = 0.985$ confirma que as distribuições de fato seguem uma distribuição q-gaussiana.

3.2.2 Série de Flutuações (Série 2)

Agora para os dados de flutuações de deutério obtidas, *Série 2*, faremos os mesmo processos descritos na subseção anterior. Plotamos nossos dados em dois histogramas, um utilizando a escolha de número de bins automático pelo *Mathematica*, exatamente um valor de 23 bins, e utilizamos também o critério de Scott. Este critério determina um tamanho de bin, e como consequência uma determinada quantidade de bins da amostra, no nosso caso, obtemos um histograma com 19 bins, figura 17. Os pesos das diferentes barras no histograma representam a probabilidade de se selecionar uma observação no conjunto de dados dentro do intervalo de bins correspondente. Na *Série 1*, mesmo com diferentes números de bins os histogramas ficaram bastante similares, e na *Série 2*, vemos claramente diferença entre os histogramas.

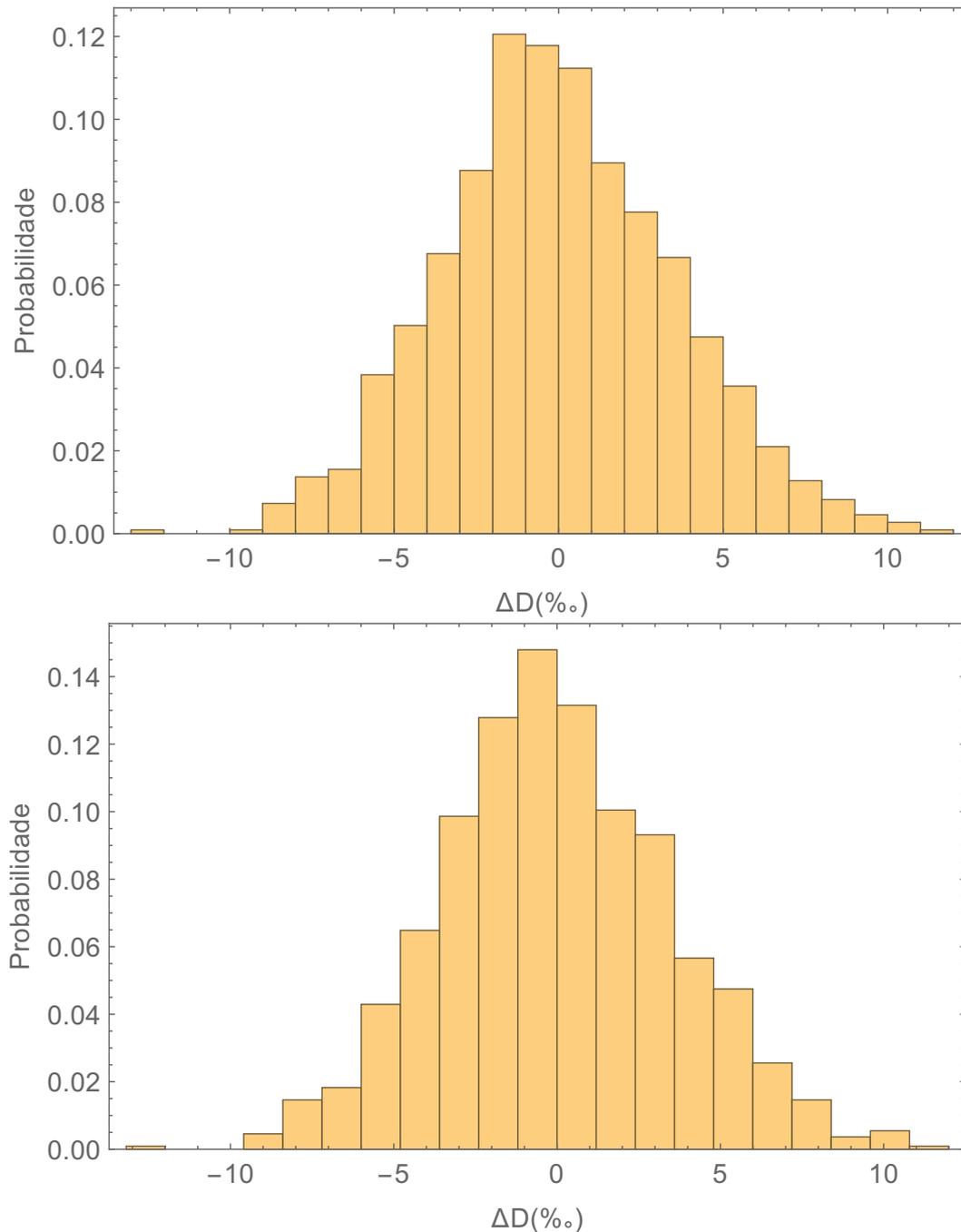


Figura 17 – O primeiro histograma foi obtido colocando bins automático, e o segundo histograma usando o critério de scott. Ambos obtidos com os valores de flutuação Série 2

Utilizando o critério de Scott e os dados obtidos através do mesmo, conseguimos o valor de q_{sens} que melhor lineariza os dados, $Ln_q(P_{norm})$ vs $[\Delta D(\text{‰})]^2$. Na figura 18, temos o gráfico para três valores de q , em que um dos valores é o que torna linear a dependência discutida ($q_{sens} = 1.09$), e mais dois valores, um acima e outro abaixo do q_{sens} ($q = 1.20$ e $q = 0.60$).

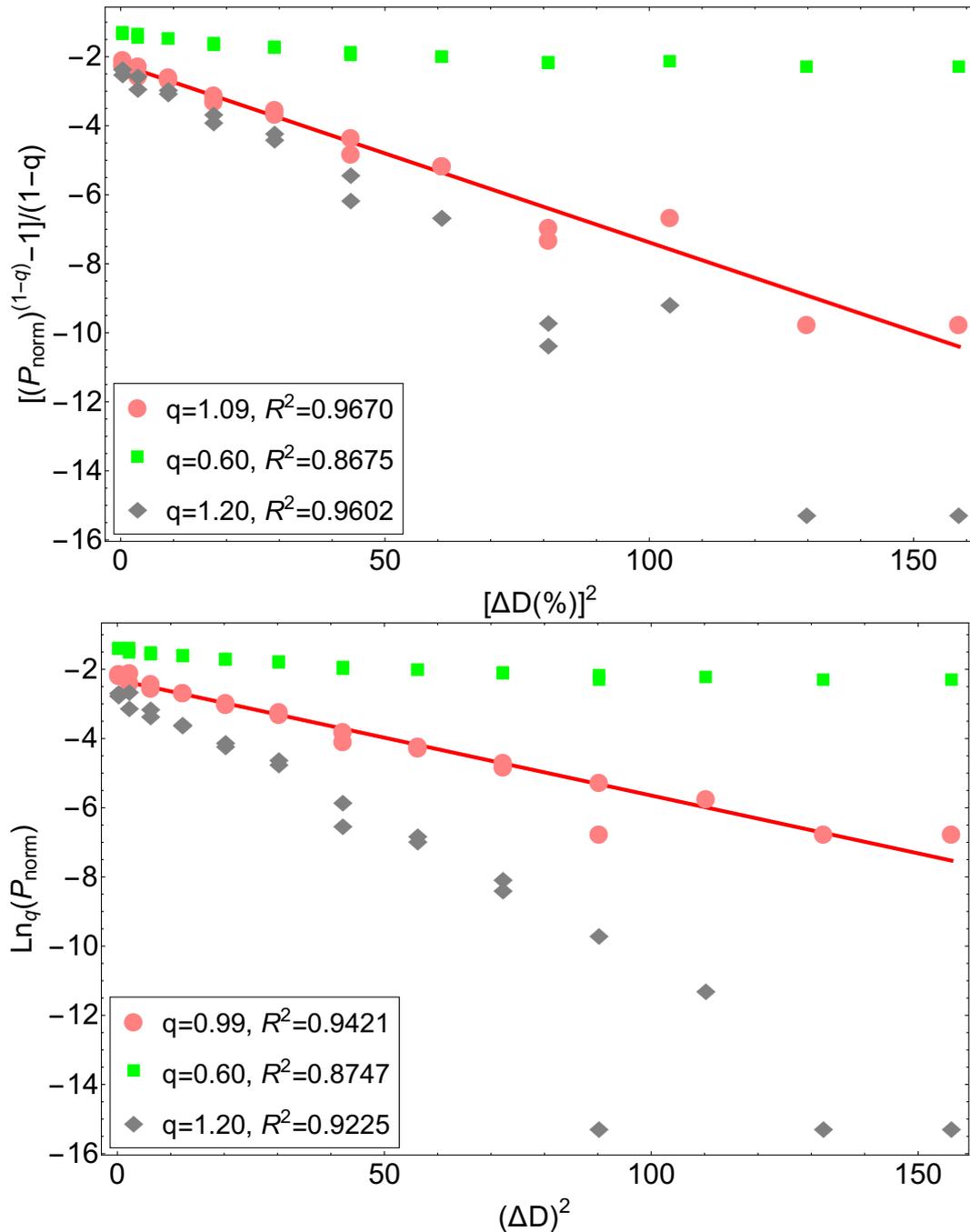


Figura 18 – Gráficos $\text{Ln}_q(P_{norm})$ vs $[\Delta D(\%)]^2$, o de cima feito para bins utilizando o critério de Scott e o de baixo utilizando dados de bins automático (23 bins). Ambos obtidos com os valores de flutuação Série 2

Os mesmos processos foram repetidos, mas agora utilizando dados obtidos através da escolha de bins automático(23 bins). Para essa quantidade de bins, o valor de q que lineariza os dados é $q_{sens} = 0.99$. E escolhemos mais dois valores, $q = 1.20$ e $q = 0.60$, figura 18. O critério escolhido para definir a melhor reta foi baseado no valor do coeficiente de R^2 .

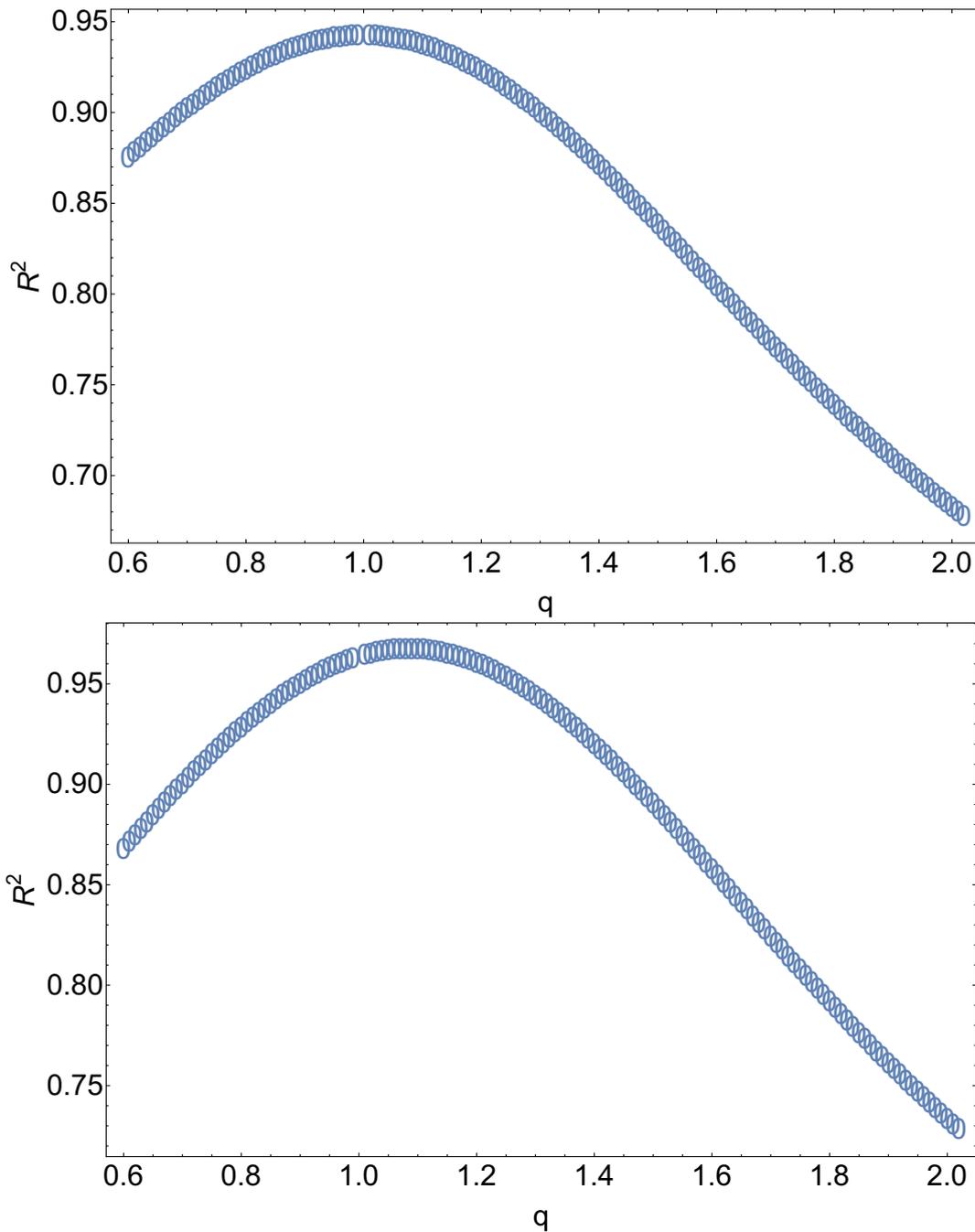


Figura 19 – Gráficos de R^2 para os dois métodos do histograma. O primeiro, de cima, para o método automático para quantidade de bins, o segundo é o gráfico quando utilizamos o critério de Scott para determinar a quantidade bins.

O melhor ajuste através do critério do R^2 foi obtido para ambos os métodos dos histogramas, figura 19. Para a construção desse gráfico, utilizamos valores de q que vão de $q = 0.6$ até $q = 2.0$ com o passo de 0.01. Os valores de R^2 foram obtidos para cada um desses q . Para o histograma com valores de bins automáticos, temos o valor de q_{sens} igual 0.99, com valor de R^2 igual a 0.94, agora para o histograma em que usamos o critério de Scott para determinar a quantidade de bins, temos o valor de q_{sens} igual 1.09 com valor de

R^2 igual a 0.967.

O que já podemos perceber até o momento, é a clara diferença nos valores de q . Como havíamos dito na seção anterior, a função de ajuste e os parâmetros usados para construir os histogramas interferem nos resultados. Nos gráficos podemos perceber que há algum grau de não-extensividade no nosso sistema, o que justifica o uso de métodos estatísticos não extensivos para analisar as séries temporais correspondentes às flutuações do deutério durante o período estudado.

3.3 Técnica de Deslizamento de Janelas

Em geral, grande parte dos métodos de previsão estatística é baseada utilizando dados históricos derivadas de uma série temporal. Como uma série temporal é uma descrição do passado, então uma forma de realizar essas previsões é otimizar o uso desses dados históricos. Se os dados são indicativos do que se esperar no futuro, pode-se então obter previsões a partir de modelos matemáticos capazes de representar o fenômeno descrito pela série temporal. Ou seja, um modelo fenomenológico desenvolvido pode então ser usado para gerar previsões. Na realidade, boa parte das vezes não se tem conhecimento da forma exata do modelo que gera a série temporal, com isso, faz-se necessário escolher ou obter conclusões a partir dos dados processados.

No nosso trabalho, o objetivo não é fazer previsões em torno da série temporal, mas sim fazer uma análise mais minuciosa do sistema estudado. Para isso utilizaremos o método de análises por *deslizamento de janelas*, que é um método de previsão estatístico muito utilizado para análises de séries temporais. Deslizamento de Janelas, assim como modelos derivados desta técnica (como por exemplo, a obtenção de médias móveis [27]) são utilizados como forma de prever propriedades físicas ou matemáticas para um certo instante de tempo, tendo como base os dados ou observações coletados em períodos (ou janelas) passadas. Por exemplo, no caso de médias móveis o valor de uma propriedade num instante de tempo t pode ser obtida a partir dos valores observados para essa propriedade durante uma janela de tempo anterior ao tempo em questão. Esta ideia pode ser descrita matematicamente segundo a fórmula:

$$X_t = \frac{X_{t-1} + X_{t-2} + \dots + X_{t-n}}{n}. \quad (3.1)$$

Na expressão anterior n representa o número de observações incluídas na média X_t , ou seja, n é o tamanho da janela. Este parâmetro pode ser ajustado dependendo do tipo de estudo em questão. Esse parâmetro afeta o efeito de suavidade na previsão, quanto maior o tamanho da janela, maior é esse efeito de suavidade. Quando estudamos uma série temporal com grandes flutuações de uma grandeza ou parâmetro físico, então um tamanho

maior de janela pode fazer com que a média móvel fique mais imune a essas flutuações ou ruídos [27].

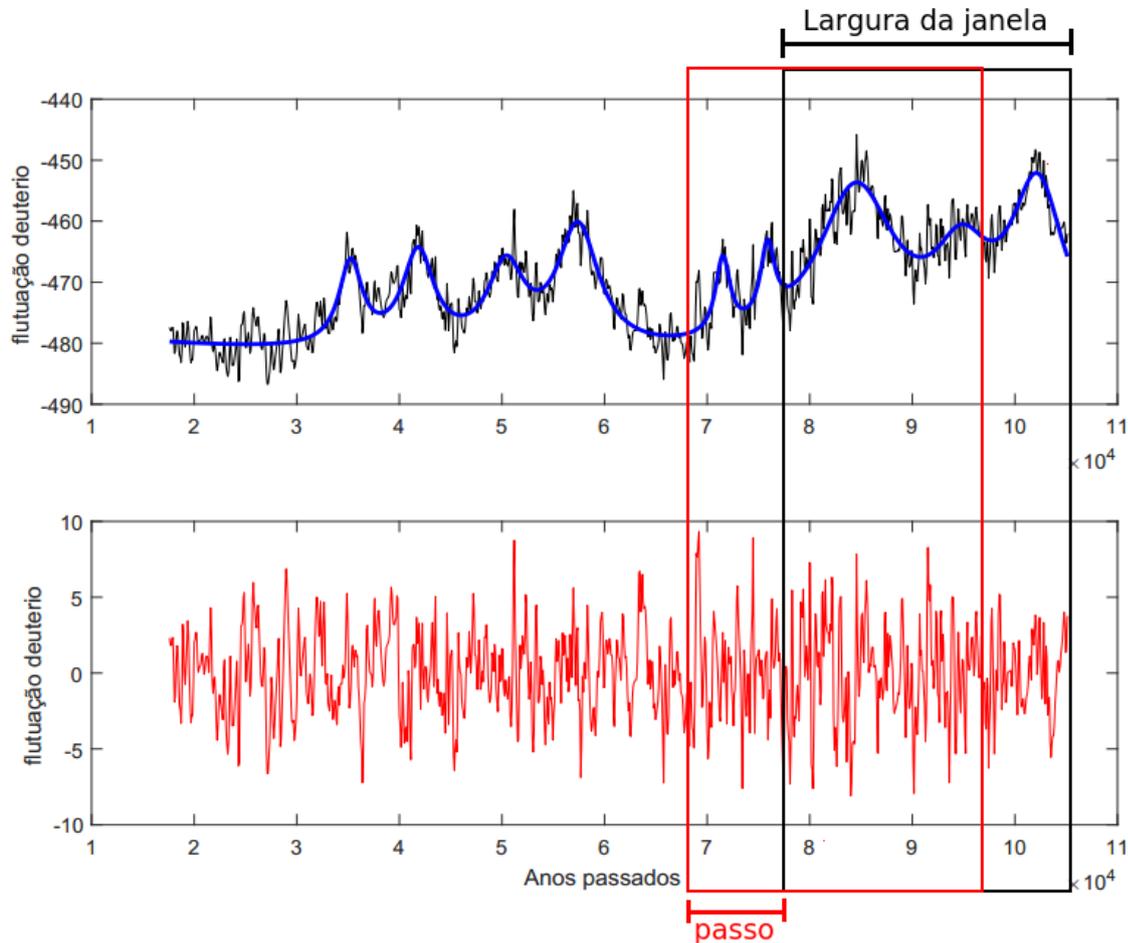


Figura 20 – Método de deslizamento de janelas.

Para o estudo, dividimos a série temporal, começando o deslizamento desde o período mais antigo até o tempo presente. O parâmetro mais importante é a largura da janela a qual é contabilizada em pontos de dados, onde cada ponto corresponde a 80 anos. Os dados nessa janela são usados para a nossa análise e o valor calculado dentro da janela é associado ao tempo do extremo da janela, ou seja, é associado ao tempo mais presente. Por exemplo, se fossemos calcular a entropia para uma janela de 200 pontos, então usamos os valores das flutuações dentro de janelas de 200 pontos (16000 anos) e então o valor calculado da entropia é relacionado com o instante de tempo menor dentro dos anos incluídos da janela. Posteriormente, a janela é deslocada para a esquerda sobre a série temporal um passo em pontos (ou tempos) conforme mostrado na figura 20. Então os cálculos são repetidos na nova janela e assim sucessivamente a janela é deslizada pela série temporal. Desta forma podemos fazer uma análise de toda a série temporal de forma mais detalhada, observando especificamente como a entropia S_q e o valores de q_{sens}

se comportam ao longo do tempo. Desta forma observamos também como o sistema se comporta ao longo de toda série temporal.

Nos parágrafos seguintes estudaremos como a entropia de Tsallis muda ao longo da série temporal usando a técnica de deslizamento de janela sobre a série temporal, usando para isto diferentes parâmetros. Mais uma vez, os resultados serão analisados separadamente para cada série de flutuações, as quais foram obtidas conforme discutido ao início deste capítulo.

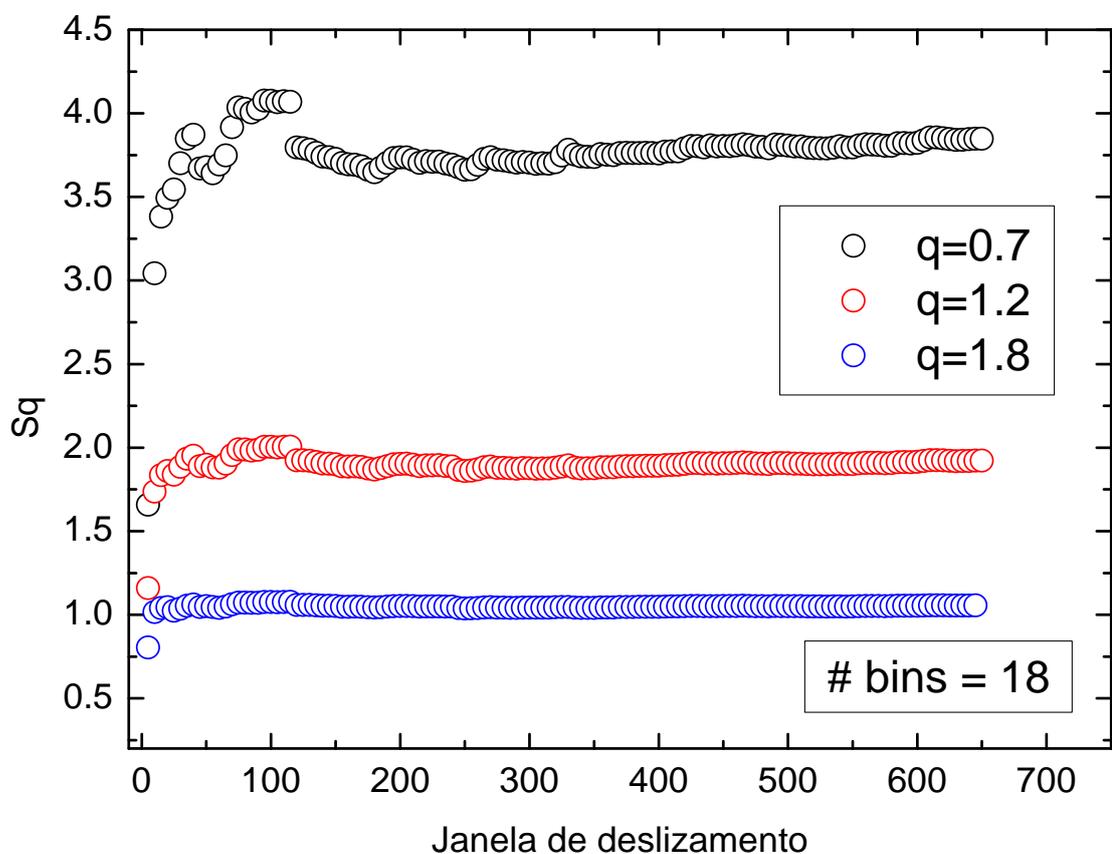


Figura 21 – Gráfico de S_q em função da janela de deslizamento para diferentes valores de q ($q = 0.7$, $q = 1.2$ e $q = 1.8$), e para uma quantidade de bins que foi obtido com o critério de Scott ($bin = 18$).

3.3.1 Série 1

Nesta seção vamos discutir a análise da série temporal das flutuações mediante a técnica de deslizamento de janela. Começaremos analisando a série 1. Como observado, diferentes parâmetros podem influenciar na técnica explicada no item anterior. Dentre

eles o tamanho da janela torna-se crítico conforme destacado em outras referências [28]. Portanto, um primeiro ponto a ser abordado foi como os cálculos dependem do tamanho da janela deslizante. Para isto, diferentes cálculos de entropias não extensivas com parâmetros q selecionados dentro do espectro estudado foram realizados a partir de um ponto aleatório escolhido na série temporal. Estes resultados são mostrados na figura 21. Note que estes cálculos foram feitos usando um número de bins igual ao sugerido seguindo o critério de Scott. A entropia para cada valor do parâmetro q foi obtida seguindo a expressão 2.11.

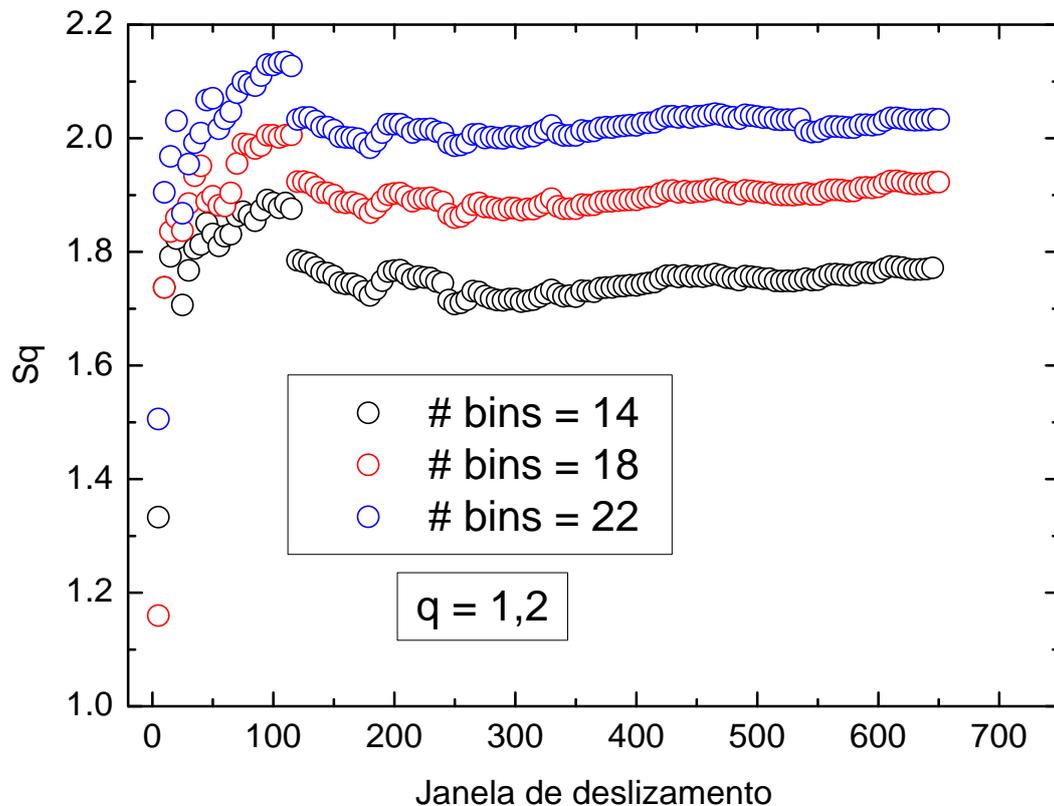


Figura 22 – Gráfico de S_q em função da janela de deslizamento, fixando um valor de $q = 1.2$ e para diferentes valores de bins (14, 18, 22).

Como pode ser observado a partir de tamanhos de janela superior a aproximadamente 250 pontos (20 mil anos) não existem variações significativas nos resultados dos cálculos. Conforme vai aumentando o tamanho da janela, a entropia (S_q) vai tendendo a ser constante. Vemos então que S_q não depende do tamanho da janela deslizante. Logo qualquer análise a ser realizado usando a técnica de deslizamento deverá rigorosamente usar uma janela com comprimento superior ao limite destacado neste parágrafo (250 pontos ou 20 mil anos).

Então seguindo as análises, um outro parâmetro que frisamos durante boa parte dos nossos resultados, é o número de bins que deriva de uma escolha para a largura do bin. Surge então uma dúvida referente se a influência do tamanho de janela sobre os cálculos dependem ou não do número de bins usado nos cálculos. Para esclarecer este ponto, fixamos um valor de $q = 1.2$ e calculamos novamente a entropia não extensiva, porém agora para diferentes números de bins (14, 18 e 22), figura 22. Estes valores foram selecionados por estarem em torno do valor ótimo apontado pelo critério de Scott. Em todos os estudos realizados verifica-se novamente que a partir de aproximadamente 250 pontos a entropia S_q vai tendendo a ser constante. Outros testes não mostrados aqui foram refeitos também para diferentes valores do parâmetro q , e em todos os casos o valor crítico do tamanho de janela em torno de 250 pontos foi verificado.

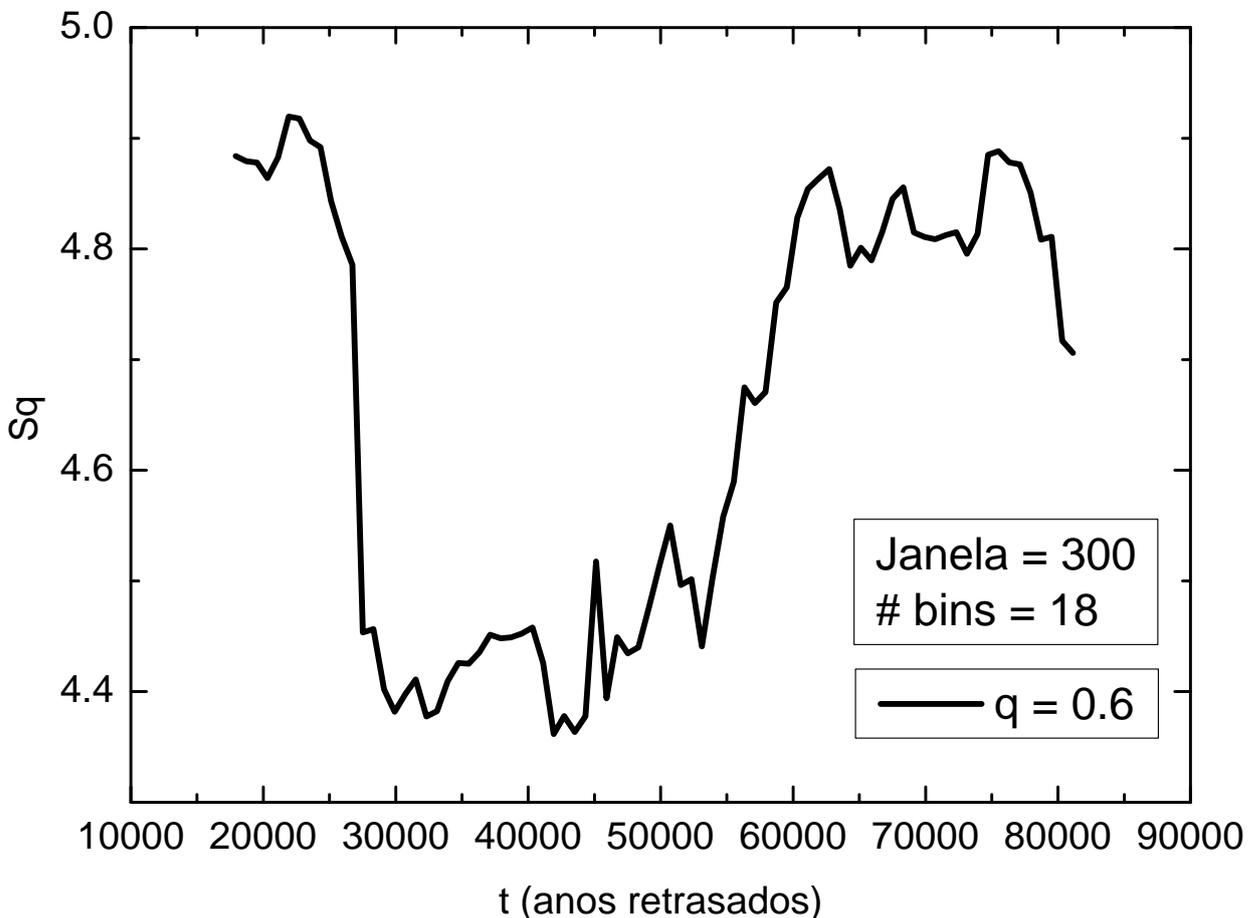


Figura 23 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$ e número de bins=18, e janela deslizante de tamanho 300 pontos (24 mil anos).

Logo podemos concluir parcialmente que a entropia vai tendendo a uma constante conforme o tamanho da janela é aumentado. Sendo assim, para estudos posteriores consideramos janelas com largura maior ou igual a 250 pontos, ou 20 mil anos.

Com base no anterior, realizamos um estudo posterior no qual usamos uma janela

deslizante de 300 pontos (24 mil anos) e um passo de 15 pontos (1200 anos) para calcular a entropia ao longo da série temporal. Para este estudo fixamos um valor de $q = 0.6$ e utilizando o número de bins 18 conforme o critério de Scott. A evolução da entropia pode ser observado na figura 23. A escolha inicial deste valor de q foi visando a magnificação das possíveis variações da entropia ao longo da série temporal.

Os resultados sugerem que a entropia diminui conforme o tempo avança, passando por um mínimo em torno de 40 mil anos atrás. Posteriormente conforme o sistema avança na direção do último período interglacial (ponto crítico) a entropia aumenta novamente. O anterior sinaliza que a aproximação a um ponto crítico, ao menos para os nossos dados estudados aqui, vem acompanhado de um aumento da entropia do sistema.

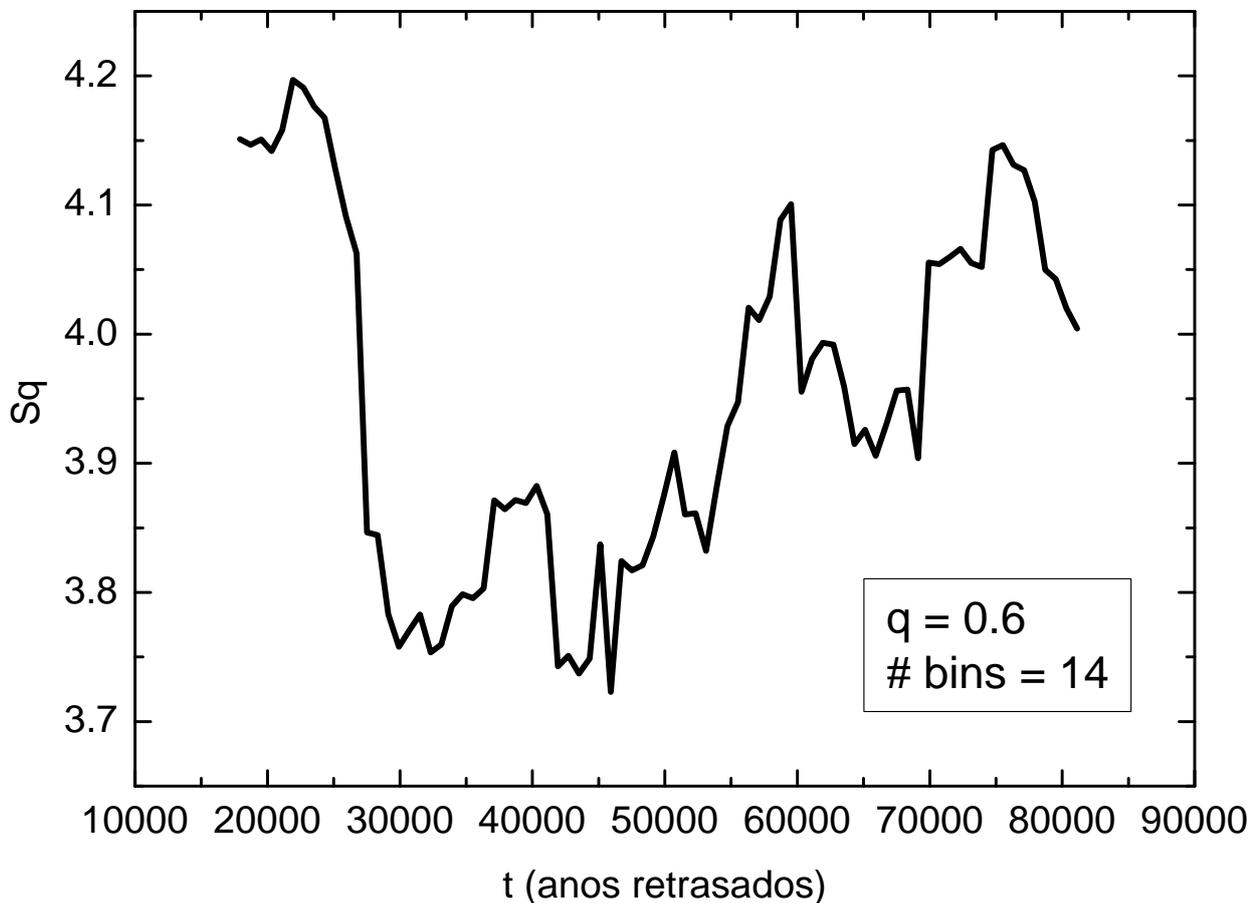


Figura 24 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$ e bins=14 e janela deslizante de tamanho 300.

Com vistas a conferir este comportamento repetimos os mesmos cálculos, porém usando um número diferente de bins (14 bins) na binerização das flutuações dentro das janelas estudadas. Os resultados aparecem mostrados na figura 24. Mais uma vez verifica-se o mesmo comportamento no sistema referente à variação da entropia do sistema ao longo

do tempo, onde a entropia passa por um mínimo e aumenta conforme o sistema evolui na direção do ponto crítico.

Posteriormente, os dados foram analisados usando-se como critério o grau de não extensividade da entropia. Para este fim, 4 entropias para diferentes valores do parâmetro de extensividade q foram calculadas ao longo da série temporal, usando uma janela de 300 pontos e um número de bins igual a 14. A idéia deste estudo é verificar se o comportamento anterior depende do parâmetro q . Os valores dos parâmetros de q obtidos estão acima e abaixo do valor clássico de 1, incluindo sistemas com diferentes graus de extensividade. Um gráfico com diferentes valores de q (0.6, 0.8, 1.01 e 1.7) e fixando um número de bins 14, foi plotado a fim de visualização do comportamento da entropia em relação ao parâmetro q .

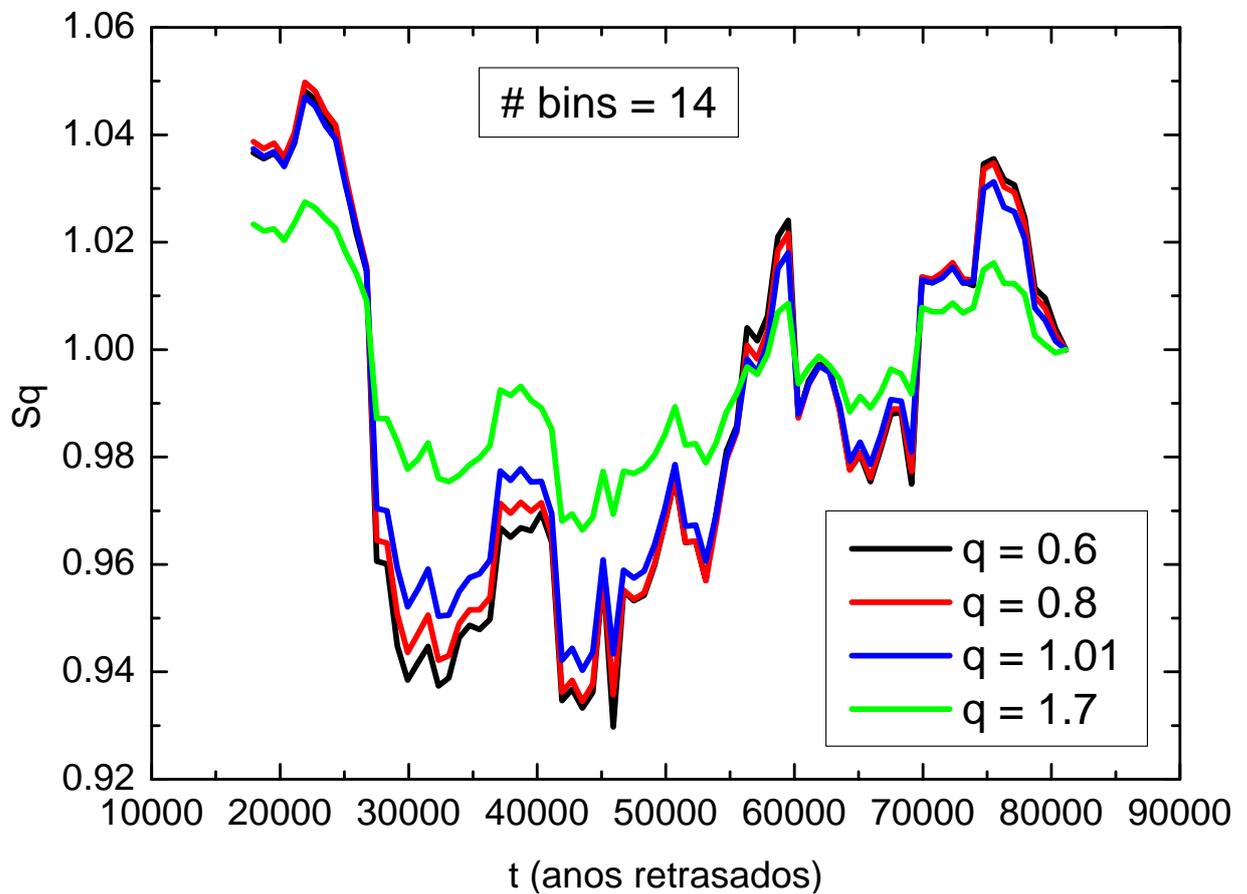


Figura 25 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando um número de 14 bins e variando valores de q e deslizando uma janela de tamanho 300.

Os dados são observados na figura 25, onde verifica-se que o fenômeno é indiferente do parâmetro q utilizado. Note que os dados das entropias foram todos normalizados pelo valor das respectivas entropias no instante de tempo maior da série. Os dados sinalizam um mínimo em torno de 40 mil anos na série temporal de entropias, ou seja, um sistema

mais ordenado. Este comportamento é mais bem caracterizado por parâmetros q menores que 1.

Para esclarecer melhor os resultados obtidos até este momento, mostra-se na figura 26 as diferentes entropias para o mesmo valor de $q = 0.6$ e calculadas para 3 valores de bins escolhidos em torno do valor ótimo de 18 bins (critério de Scott). Na figura também foi adicionada a série inicial das variações de deutério. Note que a análises com 14 bins é a menos clara em relação ao comportamento qualitativo da entropia. Por todo o anterior podemos concluir que a entropia deste sistema diminui passando por um mínimo e aumenta novamente conforme o sistema se aproxima do ponto crítico, que em nosso caso é associado com a transição para o último período interglacial.

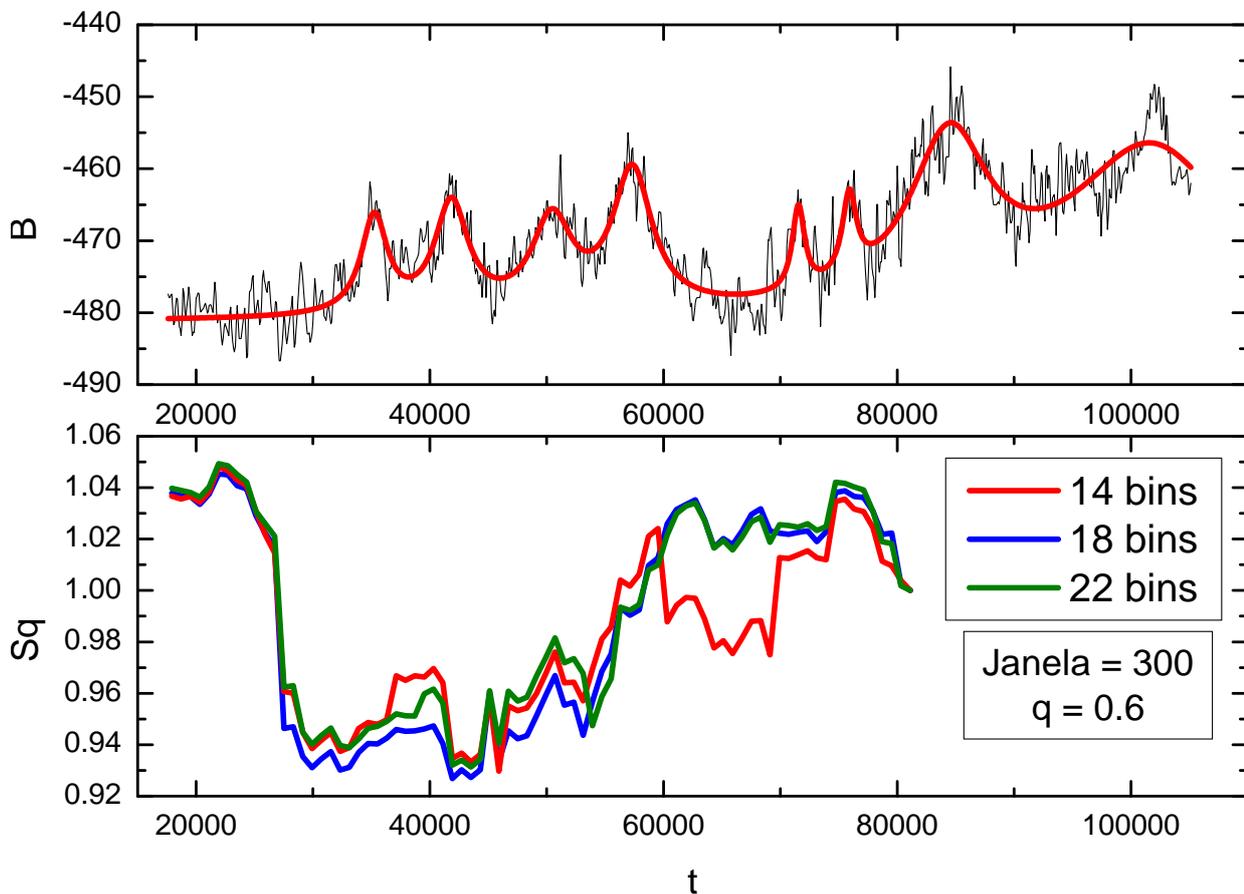


Figura 26 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando um valor de $q = 0.6$ variando número de bins (14, 18 e 22), e deslizando uma janela de tamanho 300.

3.3.2 Série 2

Agora, vamos fazer as mesmas análises dos mesmos parâmetros vistos na seção anterior, porém desta vez utilizando a série temporal das flutuações série 2. Como dito,

diferentes parâmetros podem influenciar na técnica de deslizamento de janelas. Dentre eles o tamanho da janela torna-se crítico. O primeiro ponto a ser abordado foi como os cálculos dependem do tamanho da janela deslizante. Para isto, diferentes cálculos de entropias não extensivas com diferentes parâmetros q foram realizados na série temporal. Estes resultados são mostrados na figura 27. A entropia (S_q) foi calculada para diferentes valores de q , fixando um número de bin, que foi obtido usando o critério para construir o histograma.

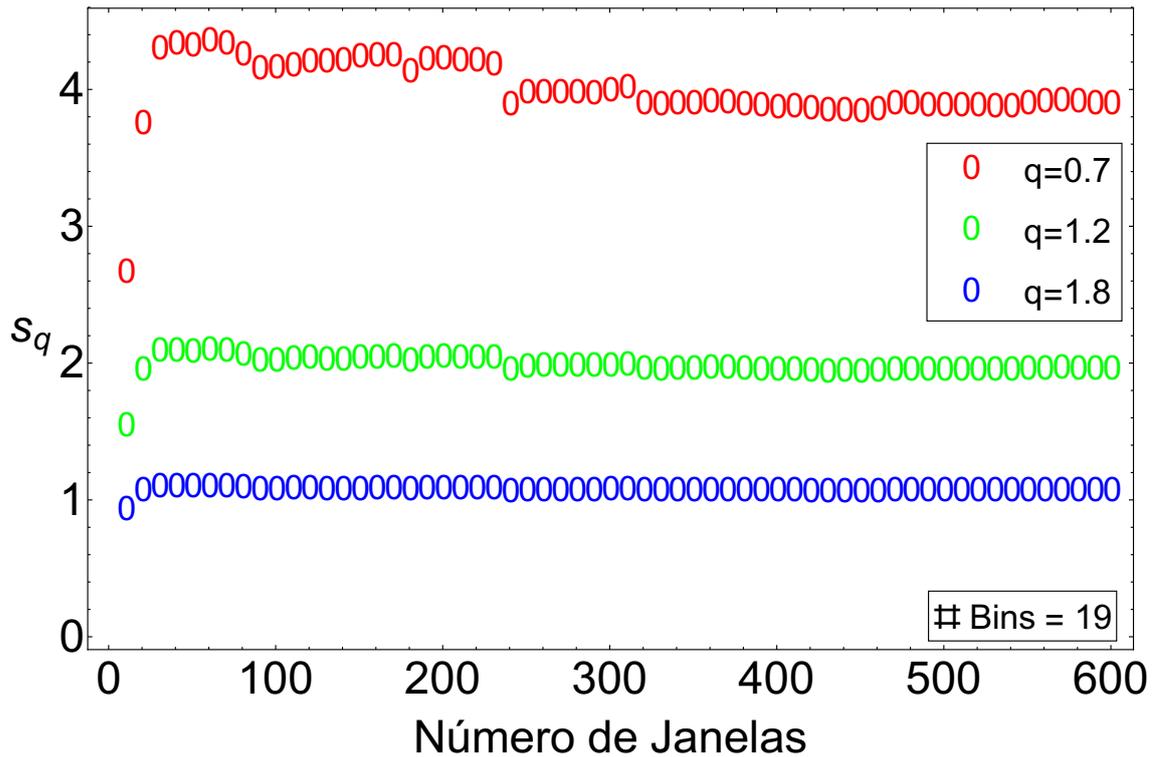


Figura 27 – Gráfico de S_q em função da janela de deslizamento para diferentes valores de q ($q = 0.7$, $q = 1.2$ e $q = 1.8$) e para uma quantidade de bins que foi obtido com o critério de Scott ($númerodebins = 19$)

Como visto, quando temos tamanhos de janela a partir de aproximadamente 300 pontos (24.000 anos) não existem muitas variações no resultado. Conforme vai aumentando o tamanho da janela, a entropia (S_q) vai tendendo a ser constante, vemos então que S_q não depende do tamanho da janela deslizante. Sendo assim, análises feitas posteriormente usando a técnica de deslizamento de janela, deverão usar janelas de tamanho maior ou igual a 300 pontos (24 mil anos).

Então seguindo as análises, um outro parâmetro que frisamos durante boa parte dos nossos resultados, foi o número de bins que deriva de uma escolha para o tamanho do mesmo. Porém, nas seções anteriores de quando construímos nossos histogramas com nossas flutuações, percebe-se que para diferentes valores de bins acarreta em diferentes histograma e diferentes valores de q . Logo vamos verificar se a influência do tamanho das

janelas vai depender do valor de bins que usamos para fazer os calculos. A fim de verificar o anterior, fixamos um valor de $q = 1.2$ e calculamos a entropia não extensiva para diferentes números de bins (15, 19 e 23). Os resultados são mostrados na figura 28 onde verifica-se novamente que a partir de aproximadamente 300 pontos a entropia S_q vai tendendo a ser constante.

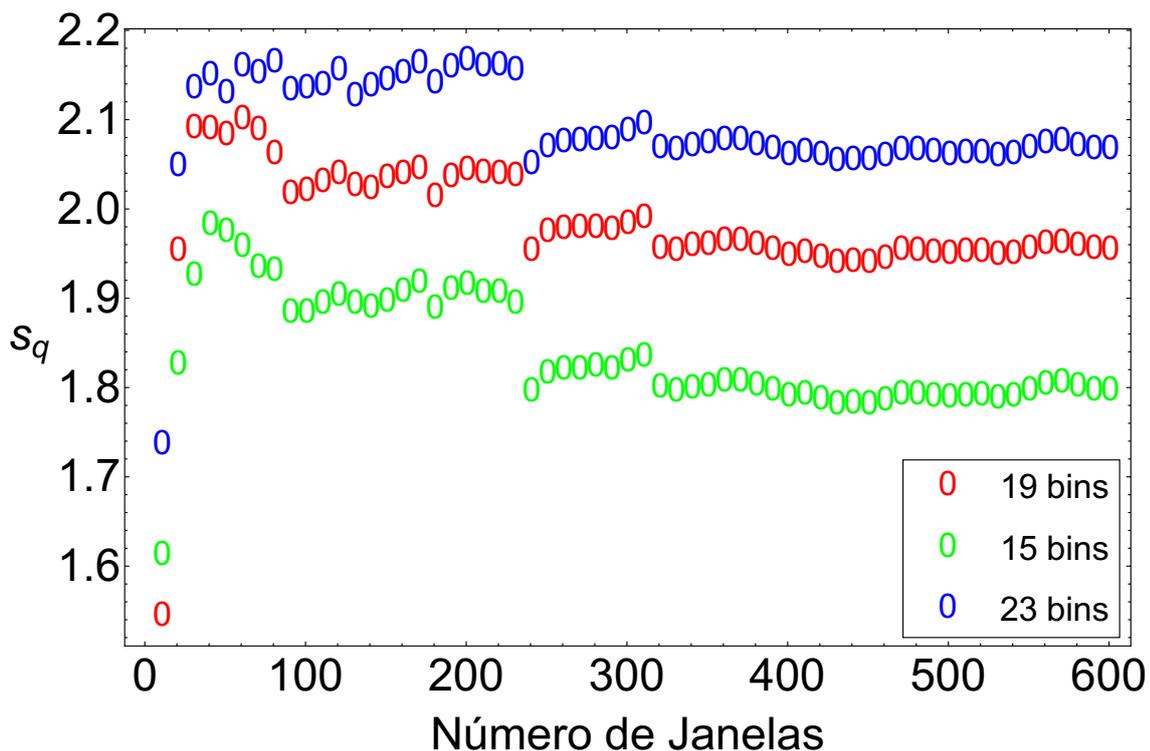


Figura 28 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$ e bins=15 e janela deslizante de tamanho 300.

Como observado nos dois últimos gráficos, a entropia vai tendendo a uma constante conforme aumentamos o tamanho das janelas deslizadas. Sendo assim, para estudos posteriores consideramos janelas com largura maior ou igual a 300 pontos.

Partindo disso, utilizamos uma janela deslizante de tamanho 300 pontos (24 mil anos) com passo de 10 pontos (800 anos), na qual começamos deslizando do período mais antigo para o tempo presente. Em cada etapa pegamos os últimos 300 pontos e fazemos todas as análises para essa janela depois deslizamos 10 pontos pra esquerda e novamente fizemos as mesmas análises para a nova janela. Para isso, fixamos o valor $q = 0.6$ e utilizamos o número de bins 19 (figura 29) para obter os valores da entropia.

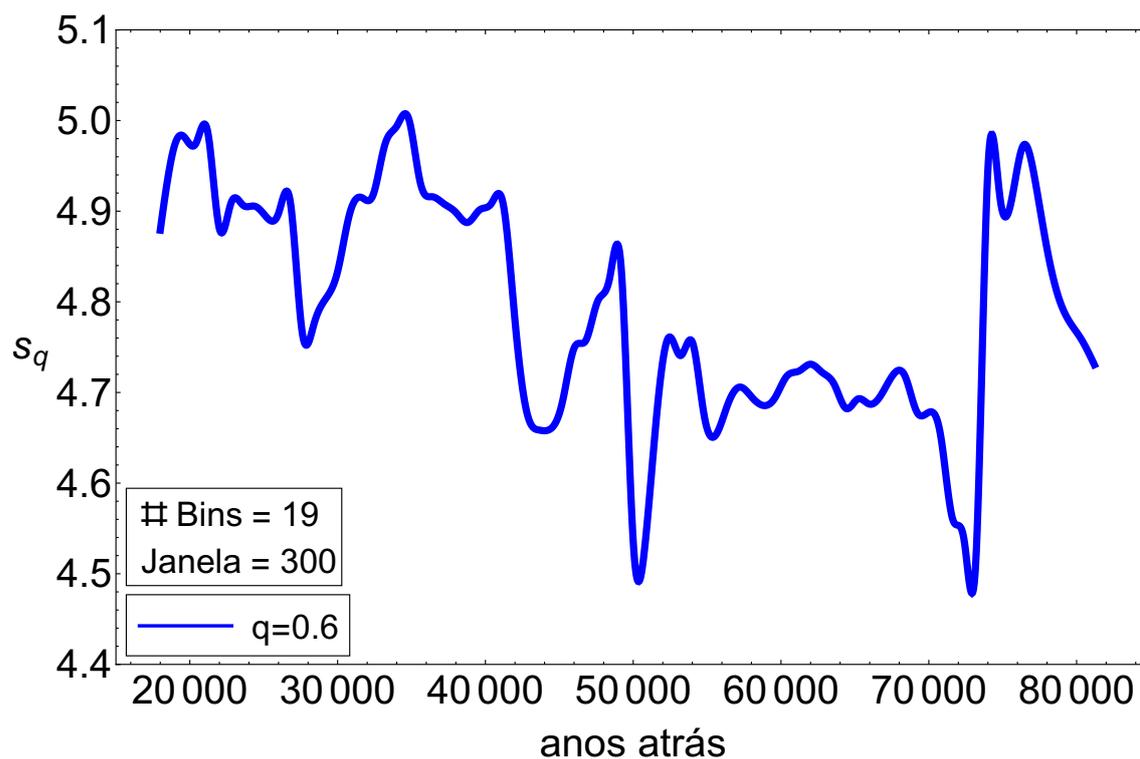


Figura 29 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$ e bins=19 e janela deslizante de tamanho 300.

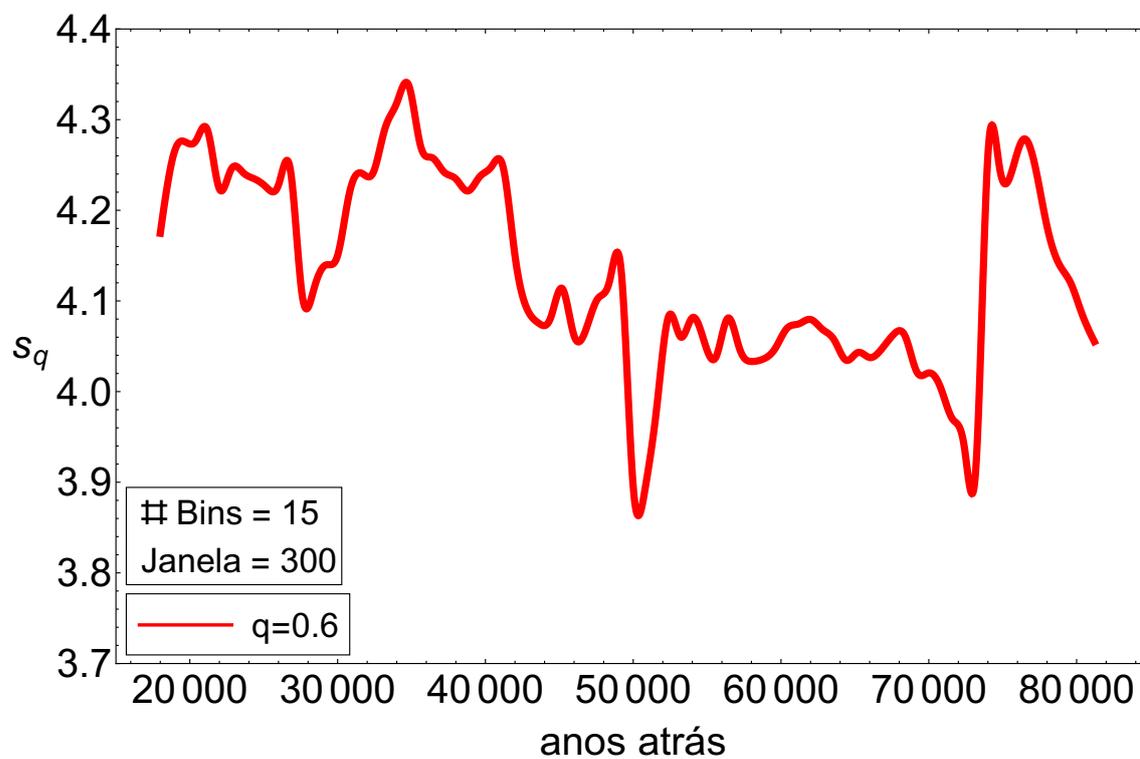


Figura 30 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando valores $q = 0.6$, bins=15 e janela deslizante de tamanho 300.

Podemos perceber com o gráfico obtido, que a entropia vai diminuindo ao longo do avanço temporal e tem bruscas quedas. Após a entropia passar um período de valores mais baixos, percebemos um crescimento do mesmo em direção ao último período interglacial, como visto no gráfico 9, é um período de ponto crítico onde ocorreu um bruto aumento da concentração de deutério, logo o aumento da temperatura climática. Mostrando que, para o nosso estudo, a entropia do sistema vem aumentando e acompanhando a aproximação do ponto crítico.

Para verificar a conclusões obtidas anteriormente, repetimos os mesmos cálculos com o mesmo valor de $q = 0.6$ mas agora utilizando o valor de bin igual a 15. O comportamento da entropia para essa quantidade de bins pode ser vista na figura 30. A figura mostra o mesmo comportamento obtido no gráfico anterior, em que a entropia do sistema tem seus pontos mínimos aproximadamente nos mesmos pontos, e um aumento conforme vai se aproximando do ponto crítico.

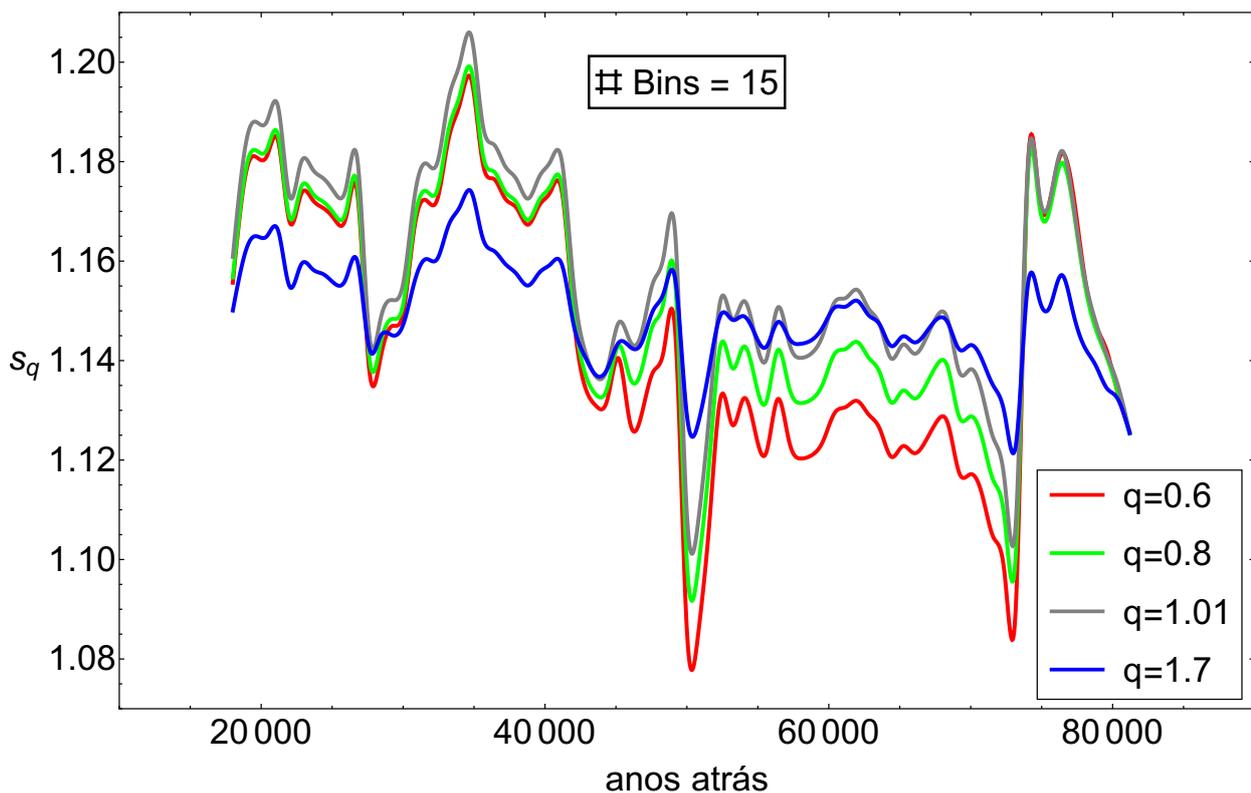


Figura 31 – Gráfico de S_q em função da série temporal, fixando um número de 15 bins e variando valores de q e deslizando uma janela de tamanho 300.

Em seguida, repetimos os mesmo cálculos feitos para obter os dois últimos gráficos, porém agora analisando o parâmetro q . Para isso, calculamos a entropia para diferentes

valores de q ao longo da série temporal, utilizando novamente uma janela de 300 pontos, passo de 10 pontos e fixando um número de bins igual a 19, que foi o obtido com o critério de Scott. A finalidade dessa análise, é verificar se o comportamento que vimos anteriormente depende do parâmetro q . Os valores de q utilizados para este cálculo, foram valores com diferentes graus de extensividade, valores acima e abaixo de $q = 1$. Plotamos o gráfico com diferentes valores de q (0.6, 0.8, 1.01 e 1.7) e fixando o número de bins 15, figura 31.

Na figura 31, observamos que, independente do valor escolhido do parâmetro q , teremos comportamentos extremamente similares para entropia. Para melhor comparação entre as entropias no gráfico, seus valores foram normalizados pelo valor das respectivas entropias no instante de tempo maior da série. As entropias obtidas, nos fornecem comportamentos similares do ponto de vista qualitativo.

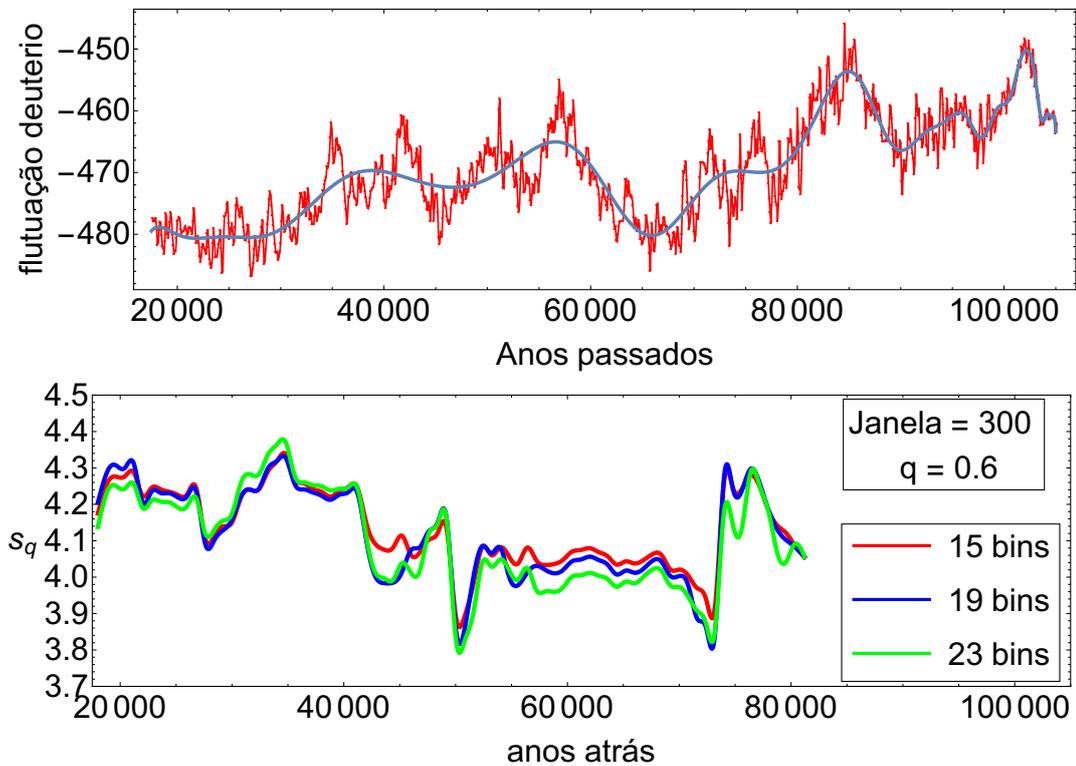


Figura 32 – Gráfico de S_q em função do tempo, fixando um valor de $q = 0.6$, variando número de bins (15, 19 e 23), e deslizando uma janela de tamanho 300.

Na figura 32, podemos perceber que nos momentos em que temos um aumento da entropia como em aproximadamente 35 mil anos, teremos também um leve, mas considerável aumento nas flutuações dos nossos dados no mesmo período da série temporal. E assim como foi visto nos gráficos anteriores e para ambas as séries de flutuações, percebemos claramente um aumento da entropia a caminho do período de tempo presente na série temporal.

3.3.3 Comparação entre ambos resultados

Neste ponto faremos uma breve comparação entre os resultados obtidos para ambas séries temporais das flutuações da concentração de deutério. Lembramos que ambas as séries temporais (identificadas como Série 1 e Série 2) foram obtidas a partir da série temporal da concentração de deutério, porém seguindo diferentes métodos matemáticos para eliminar as tendências na série original. A idéia deste ponto, é obter uma apreciação de como os resultados ou conclusões derivadas das análises podem ser consideradas genéricas ao sistema, ou decorrente do método empregado na sua obtenção e análises posteriores.

O primeiro ponto está relacionado com o grau de extensividade das séries temporais de flutuações estudadas. A série 1 mostrou um q_{sens} igual a 1.19, enquanto que as análises da série 2 mostraram um $q_{sens} = 1.02$, bem perto do valor associado à entropia clássica ($q_{sens} = 1$). Note que esta comparação é realizada usando um mesmo critério padronizado para construir os histogramas (critério de Scott). Com base nestes resultados inicialmente não podemos concluir definitivamente que o sistema analisado possa ser considerado, em toda a sua extensão temporal (base de tempo analisada), como não extensivo.

Entretanto, uma análise mais cuidadosa sobre a forma de extração das flutuações a partir da série original de deutério, sugere que a eliminação das tendências usando um ajuste com múltiplas funções lorentzianas (Série 1) permite a obtenção das flutuações intrínsecas ao sistema de uma maneira mais realista. Dito de outra forma, o método de ajuste citado elimina as tendências de uma forma mais eficiente, permitindo captar a existência de variações bruscas (picos e depressões) na série original de deutério, conforme pode ser observado da comparação das figuras 12 e 11. Também os dados na tabela 3 mostram que mesmo com diferentes tamanhos de bins a binarização dos dados correspondentes à Série 1 leva a um parâmetro q_{sens} diferente do clássico valor $q = 1$, desde que os tamanhos de bins estejam em torno do sugerido pelo critério de Scott.

Por tudo o anterior podemos sugerir que a série temporal das flutuações de deutério apresenta algum grau de não extensividade durante o período observado. Também não podemos esquecer que existe a possibilidade de que o sistema seja não extensivo em alguns períodos de tempo, ou seja, parcialmente.

Por outro lado, ambas as análises indicam que as séries temporais da entropia mostram um comportamento qualitativo que sugere a existência de mudanças de ordens ao longo do tempo. Os dados analisados sugerem que a entropia aumenta conforme o sistema se aproxima de um ponto crítico, identificado em nossos dados pela emergência do último período glacial. Este aspecto sugere que a entropia pode ser considerada como um indicador da emergência de uma transição crítica num sistema altamente não linear como o estudado neste trabalho.

3.4 Entropia como indicador para antecipar pontos críticos em séries temporais

A antecipação de pontos críticos representa um desafio no estudo de sistemas complexos. Conforme destacado na introdução, um aspecto importante nestes estudos consiste em estudar como a emergência ou aproximação a um ponto crítico por um sistema pode ser detectado através do estudo de indicadores ou parâmetros incluídos na resposta do sistema. Nesta linha de análises o fenômeno de critical slowing down sugere que, em geral, na vizinhança de uma transição abrupta a recuperação de um sistema a determinadas perturbações é muito lenta. Essa taxa diminuída de recuperação do sistema perante uma perturbação, pode ser inferida através de um aumento na memória do sistema quando o mesmo é perturbado ou afastado de seu estado. Isto sugere um aumento no coeficiente de autocorrelação com atraso unitário e/ou um aumento da variância nas flutuações do sistema.

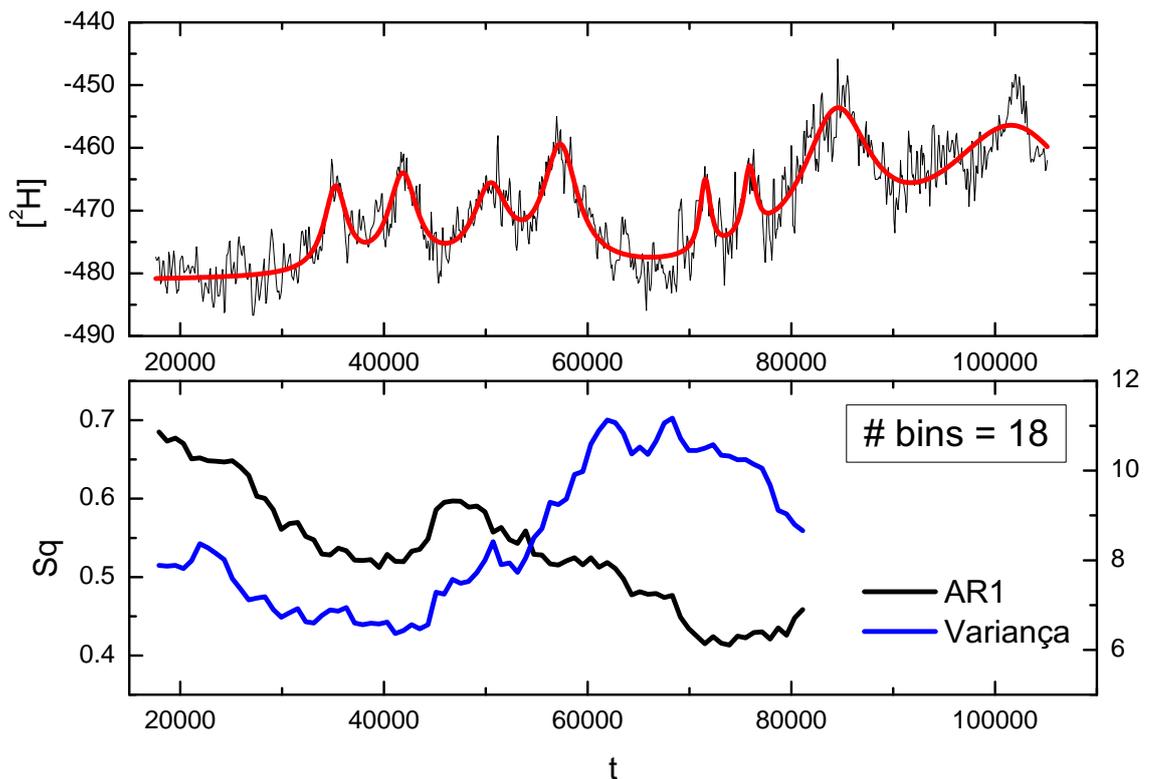


Figura 33 – Gráfico de $AR1$ e a variância em função do tempo.

Para verificar a equivalência entre as evoluções temporais destes coeficientes e compará-los com as variações das entropias verificadas ao longo da série temporal explora-

mos a série de flutuações, denominada Série 1. A escolha desta série de flutuações para realizar este trabalho esteve relacionada ao fato de que a mesma parece captar melhor as flutuações, dado o critério usado (múltiplas lorentzianas) para eliminar as tendências na série original de deutério.

Com base no anterior, nesta seção calculamos estes dois indicadores usando a técnica de deslizamento de janela, onde a janela de observação é deslocada para perto da transição ao estado interglacial. A largura da janela utilizada foi de 300 pontos (24000 anos), enquanto o passo de deslocamento foi de 800 anos, ou seja, 10 pontos. Os dados aparecem reportados na figura 33, onde também pode ser observada a série original de deutério. Na figura nota-se um aumento do coeficiente de autocorrelação conforme o sistema se aproxima da transição crítica. Note também a pequena mudança no coeficiente AR1 levemente acima de 40000 anos. Perto da época atual o coeficiente atinge um valor próximo de 0.7 o qual torna a ser algo significativo. Conforme destacado, isto sugere uma resiliência do sistema ao ser afastado de seu estado atual.

Na mesma figura pode-se observar a variação da variância das flutuações de 2H . Note que em torno de 40000 anos a variância começa a aumentar, porém de uma maneira menos significativa do que o coeficiente AR1. Esta fenomenologia pode ser interpretada como uma evidência de que o sistema está alternando entre dois estados mutuamente excludentes. Na parte superior é mostrada a série original de deutério em função do tempo para efeitos de comparação ou visualização da aproximação do sistema ao ponto crítico.

Por outro lado, os nossos dados sugerem uma forte indicação de que a entropia, sendo uma grandeza que pode caracterizar o grau de ordenamento de um sistema, pode também ser usada como um indicador da aproximação do sistema a um ponto crítico. De fato, os dados anteriores mostrados neste trabalho tem evidenciado esta suposição. Este efeito pode ser observado na figura 34 onde se observa a dependência temporal da entropia para $q = 0.6$, o coeficiente Ar1, além da variância. Todos os indicadores aumentam ou mudam de tendência significativamente conforme o sistema se encaminha para a transição crítica.

Por fim, e para efeitos de comparação as duas figuras seguintes 35 e 36 mostram a entropia não extensiva para $q = 0.6$ em função do tempo, acompanhada das respectivas variações dos parâmetros AR1 e variância. Em ambas as figuras é mostrado a série original de deutério e sua evolução temporal. Todos estes resultados poderiam ser discutido sob a luz de outras entropias com graus de extensividade diferentes, ou seja, tendo outros parâmetros de extensividade (q diferentes), além de tamanhos de janelas e número de bins diferentes. Estes testes não são mostrados neste trabalho mas os mesmos foram realizados e verificados os resultados [1].

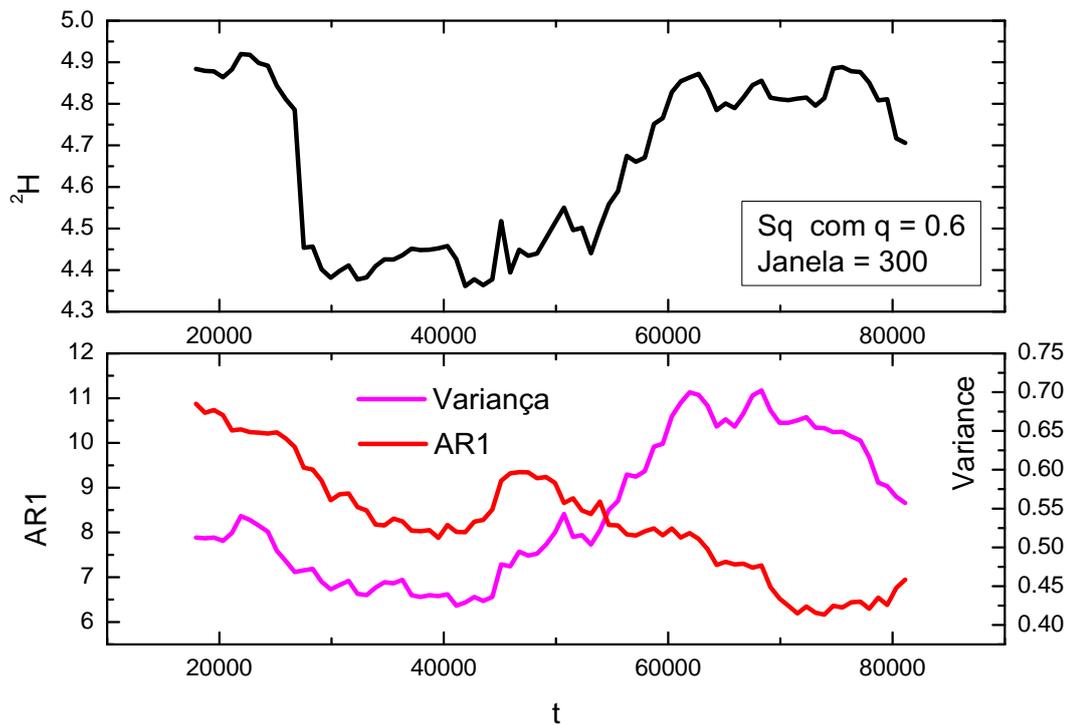


Figura 34 – Gráfico da entropia não extensiva S_q ($q = 0.6$) e o coeficiente $AR1$ em função do tempo.

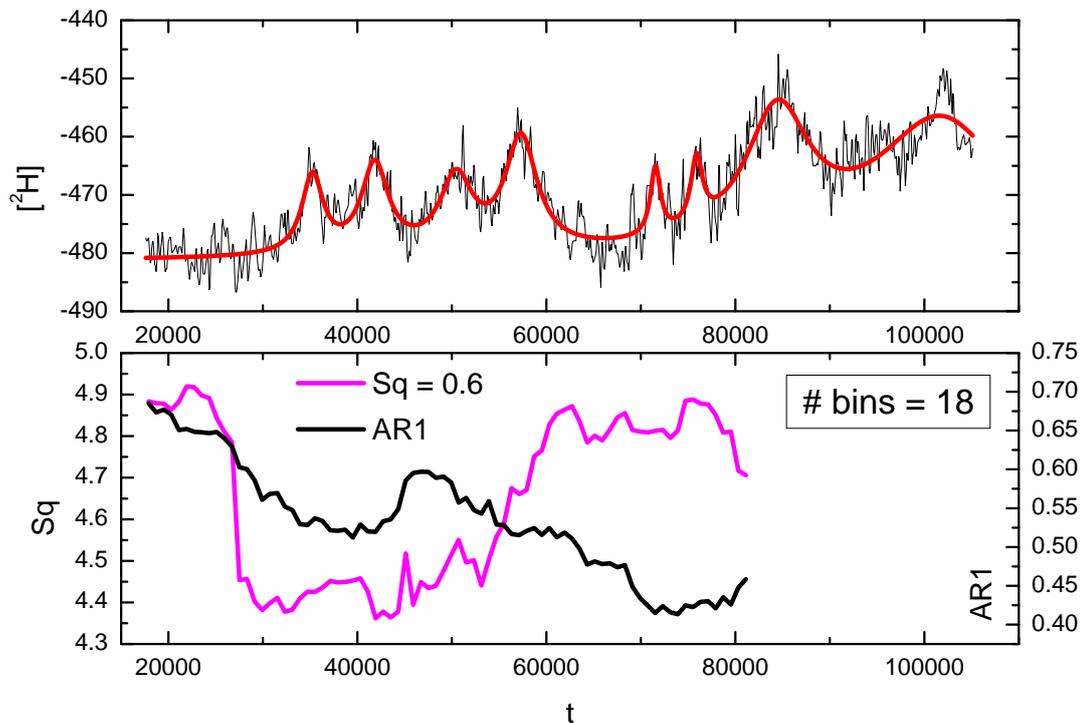


Figura 35 – Gráfico da entropia não extensiva S_q ($q = 0.6$) e o coeficiente $AR1$ em função do tempo.

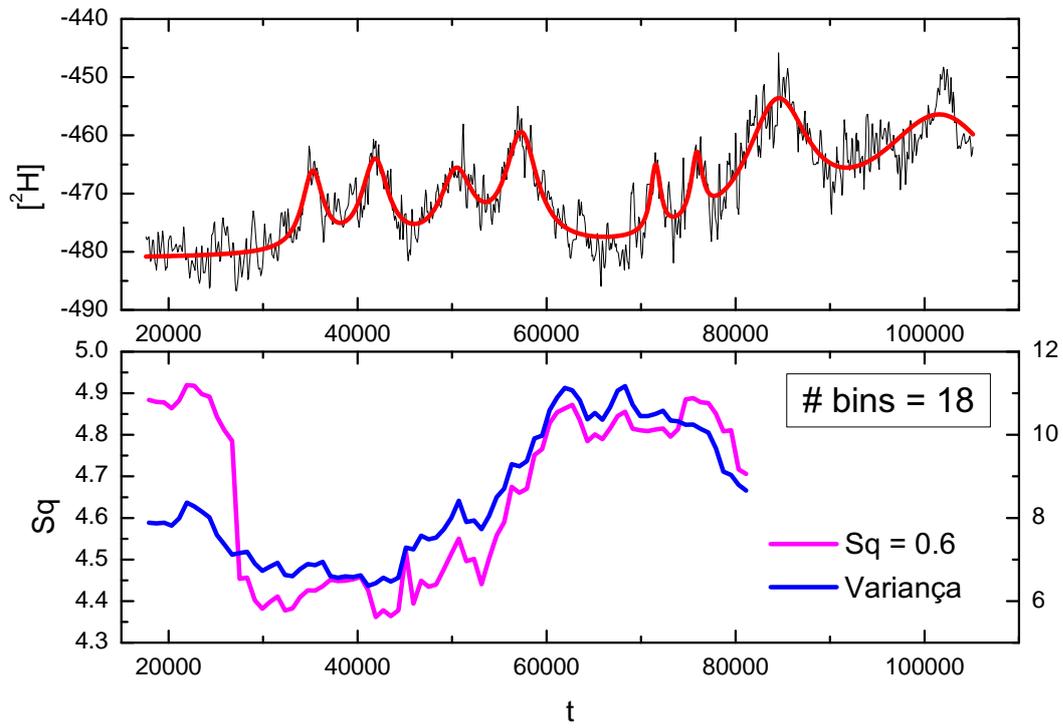


Figura 36 – Gráfico da entropia não extensiva S_q ($q = 0.6$) e o coeficiente $AR1$ em função do tempo.

4 Conclusão

Em resumo, nosso trabalho mostra que estatísticas não-extensivas podem ser úteis na análise das séries temporais do clima da Terra. Esse procedimento pode permitir uma análise mais precisa de fenômenos como o aquecimento global. Os dados interpolados da concentração de deutério correspondentes à concentração de deutério durante a última glaciação, foram divididos para duas séries de flutuações, obtidos usando duas funções diferentes. Vemos que os dados são distribuídos como uma q -gaussiana com valores $q = 1.19$ e $q = 1.09$, para Série 1 e Série 2, respectivamente. A análise das séries temporais de entropias de Tsallis correspondentes ao último período glacial-interglacial sugere a existência de diferentes níveis de complexidade durante a transição do último período glacial para o interglacial.

Quando feita as análises de entropia utilizando método de deslizamento de janelas, chegamos a conclusão que independente do parâmetro a ser analisado, a entropia sempre vai se comportar da mesma forma para a série temporal de concentração de deutério. No momento que a entropia sai de um período interglacial para o glacial, ela sofre uma visível diminuição nos seus valores. E quando ela vai se aproximando do período interglacial na escala de tempo, temos um aumento dos valores da entropia. Conclui-se então, que o comportamento da entropia em relação a série temporal, vai ser independente dos parâmetros (números de bins, valores de q e tamanho de janelas).

A dependência temporal da entropia de Tsallis mostra um comportamento consistente com o do coeficiente de autocorrelação e a variância. Isto sugere que também pode ser usado como um alerta precoce da proximidade de uma transição crítica no sistema climático da Terra, embora mais estudos e testes em diferentes sistemas continuem sendo necessários. As entropias S_q diminuem, passando por um mínimo, após o que elas aumentam novamente à medida que o sistema se aproxima da transição crítica [1].

Referências

- 1 GONZALEZ, J. et al. Nonadditive tsallis entropy applied to the earth's climate. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 390, n. 4, p. 587–594, 2011. Citado 7 vezes nas páginas 7, 9, 18, 43, 45, 78 e 81.
- 2 SALINAS, S. *Introdução a Física Estatística Vol. 09*. EDUSP, 1997. ISBN 9788531403866. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=cAIP3sc0K44C>>. Citado 3 vezes nas páginas 11, 32 e 88.
- 3 Disponível em: <<https://www.climate.gov/news-features/features/day-yesterday-when-abrupt-climate-change-came-chesapeake-bay>>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 44.
- 4 SCHEFFER, M. et al. Anticipating critical transitions. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 338, n. 6105, p. 344–348, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 11, 45, 46 e 47.
- 5 Disponível em: <<http://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/trends/temp/vostok/vostok.1999.temp.dat>>. Citado 3 vezes nas páginas 11, 49 e 50.
- 6 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica: fluidos, oscilações e ondas, calor*. [S.l.]: Editora Blucher, 2018. v. 2. Citado na página 17.
- 7 BOLTZMANN, L. On the relationship between the second fundamental theorem of the mechanical theory of heat and probability calculations regarding the conditions for thermal equilibrium. *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, p. 373–435, 1877. Citado na página 17.
- 8 TSALLIS, C. Possible generalization of boltzmann-gibbs statistics. *Journal of statistical physics*, Springer, v. 52, n. 1-2, p. 479–487, 1988. Citado na página 17.
- 9 CARTWRIGHT, J. Roll over, boltzmann. *Physics World*, IOP Publishing, v. 27, n. 05, p. 31, 2014. Citado na página 18.
- 10 PATHRIA, R.; BEALE, P. D. *Statistical mechanics*, 1996. *Butter worth*. Citado na página 32.
- 11 LEUBNER, M. P. A nonextensive entropy approach to kappa-distributions. *Astrophysics and space science*, Springer, v. 282, n. 3, p. 573–579, 2002. Citado na página 42.
- 12 SARIDAKIS, E. N.; BAMBA, K.; MYRZAKULOV, R. Holographic dark energy through tsallis entropy. *arXiv preprint arXiv:1806.01301*, 2018. Citado na página 42.
- 13 SHEYKHI, A. Modified friedmann equations from tsallis entropy. *arXiv preprint arXiv:1806.03996*, 2018. Citado na página 42.
- 14 GONZÁLEZ, J. A.; RONDÓN, I. Cancer and nonextensive statistics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 369, n. 2, p. 645–654, 2006. Citado na página 42.

- 15 QUEIROS, S. D. et al. A nonextensive approach to the dynamics of financial observables. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 55, n. 2, p. 161–167, 2007. Citado na página 42.
- 16 KAIZOJI, T. An interacting-agent model of financial markets from the viewpoint of nonextensive statistical mechanics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 370, n. 1, p. 109–113, 2006. Citado na página 42.
- 17 PENROSE, O. *Foundations of statistical mechanics: a deductive treatment*. [S.l.]: Courier Corporation, 2005. Citado na página 42.
- 18 SCHEFFER, M. et al. Early-warning signals for critical transitions. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 461, n. 7260, p. 53, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.
- 19 DAKOS, V. et al. Slowing down as an early warning signal for abrupt climate change. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 105, n. 38, p. 14308–14312, 2008. Citado na página 44.
- 20 MAY, R. Fragile dominion complexity and the commons. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 286, n. 5447, p. 2091–2091, 1999. Citado na página 45.
- 21 GHANAVATI, G. et al. Understanding early indicators of critical transitions in power systems from autocorrelation functions. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, IEEE, v. 61, n. 9, p. 2747–2760, 2014. Citado na página 45.
- 22 LADE, S. J.; GROSS, T. Early warning signals for critical transitions: a generalized modeling approach. *PLoS computational biology*, Public Library of Science, v. 8, n. 2, p. e1002360, 2012. Citado na página 45.
- 23 TU, C.; DODORICO, P.; SUWEIS, S. Critical slowing down associated with critical transition and risk of collapse in cryptocurrency. *arXiv preprint arXiv:1806.08386*, 2018. Citado na página 45.
- 24 Disponível em: <<http://climatechange.umaine.edu/icecores/IceCore/Home.html>>. Citado na página 49.
- 25 HEAD, M. J.; GIBBARD, P.; SALVADOR, A. The quaternary: its character and definition. *Episodes*, v. 31, n. 2, p. 234, 2008. Citado na página 49.
- 26 HELD, H.; KLEINEN, T. Detection of climate system bifurcations by degenerate fingerprinting. *Geophysical Research Letters*, Wiley Online Library, v. 31, n. 23, 2004. Citado na página 52.
- 27 FARIA, E. et al. Previsão de séries temporais utilizando métodos estatísticos. *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas–CBPF. Pontifícia Universidade Católica–PUC. Rio de Janeiro*, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 64.
- 28 PANZERI, S.; TREVES, A. Analytical estimates of limited sampling biases in different information measures. *Network: Computation in neural systems*, Taylor & Francis, v. 7, n. 1, p. 87–107, 1996. Citado na página 66.
- 29 ZEMANSKY-CALOR, M.; TERMODINÂMICA, E. Guanabara dois, 1978. *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE*. Citado na página 87.

Apêndices

APÊNDICE A – Revisão de Termodinâmica

A.1 Ponto de Vista Macroscópico e Microscópico

Na Física, quando fazemos um estudo de um fenômeno, iniciamos com a separação de uma parte a ser estudada, no qual será dada a maior atenção que chamamos de sistema. A parte que cerca o sistema é chamado de *vizinhança*, *meio externo* ou *meio ambiente*, e terá influência direta no comportamento do sistema.

No ponto de vista macroscópico, consideramos as características perceptíveis pelo nosso senso. Por exemplo, descrevemos um sistema contido no cilindro de um motor de um automóvel especificando quatro quantidades: composição, temperatura, volume e pressão. Estas quantidades referem-se a características "grosseiras", que são perceptíveis pelo nosso senso. Tais características fornecem uma descrição macroscópica do sistema, sendo chamadas de *coordenadas macroscópicas*.

Na Mecânica Estatística, ponto de vista microscópico, um sistema é formado por um grande número de moléculas, N moléculas, que interagem entre si por meio de colisões ou através de forças à distância. Tais moléculas podem existir cada uma num conjunto de estados com energias $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots$. O sistema de moléculas pode ser pensado de forma que ele pode ser isolado, ou também pode ser considerado fazendo parte de um agrupamento de sistemas similares, chamados de *Ensemble*.

Mesmo que os pontos de vista não sejam compatíveis, não sejam iguais, eles se interligam quando ambos são aplicados a um mesmo sistema. O ponto de vista macroscópico nada mais é que médias, durante um certo intervalo de tempo de um certo número de características microscópicas. Pressão é uma quantidade macroscópica, que é dada pela razão média da variação da quantidade de movimento devido a todas as colisões moleculares que ocorrem numa certa unidade de área. Porém, esta quantidade é perceptível pelo nosso senso. No ponto de vista microscópico, é admitida a existência de moléculas, suas interações, seus estados de energia, etc [29].

A.2 Postulados da Termodinâmica de Equilíbrio

Antes de introduzirmos os postulados da Termodinâmica de equilíbrio, precisamos definir um *sistema simples*. São sistemas homogêneos macroscopicamente, isotrópicos, não carregados, grandes o suficiente para que efeitos de superfície possam ser desprezados. Além disto, não estão sob efeito de campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais. E *Fluido Puro* vamos considerar sendo um sistema simples com um único componente e na

ausência de campos externos [2].

O problema fundamental da termodinâmica consiste em determinar o estado de equilíbrio dos sistemas após removermos alguns vínculos. Este problema será solucionado a partir dos *Postulados Termodinâmicos*.

Primeiro Postulado Existem estados específicos (chamados de estados de equilíbrio) de sistemas simples que, macroscopicamente, são inteiramente especificados através do conhecimento dos parâmetros extensivos: Energia Interna (U), Volume (V) e o Número de Partículas (N).

Um sistema composto é formado por um conjunto de sistemas simples separados por paredes ou vínculos.

Segundo Postulado Existe uma função, chamada *Entropia* $S = S(U; V; N)$, dos parâmetros extensivos (U, V, N), que é definida para todos os estados de equilíbrio. A entropia possui a propriedade de que os valores assumidos pelos parâmetros extensivos, na ausência de um vínculo interno, são aqueles que maximizam a entropia sobre os possíveis estados de equilíbrio.

Como função dos parâmetros extensivos, a entropia constitui uma equação fundamental de um dado sistema, e essa equação contém todo o conhecimento termodinâmico sobre esse sistema.

Terceiro Postulado A função entropia $S = S(U, V, N)$ é contínua, diferenciável e monotonicamente crescente com a energia interna. Além disto, esta função é aditiva sobre cada uma das componentes do sistema, isto é, supondo que existam dois sistemas representados por S_1 e S_2 , então a entropia do sistema composto é dada por

$$S(U_1, U_2, V_1, V_2, N_1, N_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2). \quad (\text{A.1})$$

O fato de que S (entropia) é monotonicamente crescente com U (energia interna), nos leva a concluir que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) > 0 \implies \text{Temperatura sempre positiva}^1. \quad (\text{A.2})$$

Podemos inverter a relação funcional acima e encontrar uma função $U = U(S, V, N)$. O fato de S ser aditiva, faz com que ela seja homogênea de grau um,

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = s(u, v) \quad (\text{A.3})$$

sendo $u = \frac{U}{N}$, $v = \frac{V}{N}$, $s = \frac{S}{N}$ as chamadas densidade de energia, volume e entropia, respectivamente.

Quarto Postulado A entropia é nula quando

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = 0. \quad (\text{A.4})$$

É equivalente à Terceira Lei da Termodinâmica, é o enunciado da Lei de Nernst e implica que no zero absoluto da temperatura a entropia é nula.

A.3 Teoremas Matemáticos

Existem alguns teoremas do cálculo de derivadas parciais que são simples e são utilizados com bastante frequência na Termodinâmica. Suas demonstrações são as seguintes:

Supondo que existe relação entre as variáveis x , y e z , tal como

$$f(x, y, z) = 0. \quad (\text{A.5})$$

TEOREMA 1: Imaginando então, x como função de y e z , escrevemos:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \quad (\text{A.6})$$

De modo equivalente, podemos fazer y como função de x e z e então teremos:

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad (\text{A.7})$$

Substituindo a equação A.7, em A.6, temos:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz, \quad (\text{A.8})$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz. \quad (\text{A.9})$$

Após fazermos as substituições, temos que das três coordenadas, somente duas são independentes x e y . Fazendo $dz = 0$ e $dx \neq 0$, concluímos que:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1. \quad (\text{A.10})$$

E agora, fazendo $dx = 0$ e $dz \neq 0$, concluímos que:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0. \quad (\text{A.11})$$

Rearranjando os termos da equação acima temos que:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad (\text{A.12})$$

o que nos dá

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (\text{A.13})$$

Este resultado será muito útil nos cálculos de termodinâmica. TEOREMA 2: Agora, imaginando então, z como função de x e y , temos:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{A.14})$$

definindo valores,

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y eN = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x, \quad (\text{A.15})$$

Substituindo esses valores na equação A.14, teremos

$$dz = Mdx + Ndy. \quad (\text{A.16})$$

Derivando parcialmente M e N em relação a y e a x , respectivamente, teremos:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad (\text{A.17})$$

e

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (\text{A.18})$$

Observando que suas derivadas de segunda ordem são iguais, podemos deduzir que:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (\text{A.19})$$

A.4 Parâmetros Intensivos da Termodinâmica

São denominadas *intensivas*, as propriedades do sistema que após dividir, permanecem com seus valores inalterados; e chamamos de *extensiva*, aquelas que alteram seu valor, como exemplo, a massa. Então temos como coordenadas intensivas de um sistema, pressão e temperatura que serão independentes da massa do sistema; e as coordenadas extensivas são proporcionais à massa. Na representação da energia interna, temos que a equação fundamental de um fluido puro é dada pela relação

$$U = U(S, V, N), \quad (\text{A.20})$$

sendo assim, temos então, a forma diferencial

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN. \quad (\text{A.21})$$

Esta equação descreve um processo termodinâmico. Fazendo comparação com a expressão da lei da conservação da energia,

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{mecanico} + \Delta W_{quimico} \quad (\text{A.22})$$

onde podemos reescrever da seguinte forma,

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N. \quad (\text{A.23})$$

A partir da equação acima, podemos obtemos as definições dos parâmetros intensivos:

$$\text{Temperatura} \rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N};$$

$$\text{Pressão} \rightarrow p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N};$$

$$\text{PotencialQuimico} \rightarrow \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Como $T = T(S, V, N)$, $P = P(S, V, N)$ e $\mu = \mu(S, V, N)$ são funções, elas fornecem as equações de estado na representação da energia. Partindo da representação da entropia $S = S(U, V, N)$, podemos obter os mesmo parâmetros intensivos

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN. \quad (\text{A.24})$$

Agora, fazendo a comparação com a expressão da lei da conservação da energia, definimos os seguintes parâmetros

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N \quad (\text{A.25})$$

rearranjando a equação acima, obtemos

$$T\Delta S = \Delta U + p\Delta V - \mu\Delta N \quad (\text{A.26})$$

Passando T para o outro lado da equação dividindo

$$\Delta S = \frac{1}{T}\Delta U + \frac{p}{T}\Delta V - \frac{\mu}{T}\Delta N. \quad (\text{A.27})$$

Agora, fazendo comparação entre as equações A.24 e A.27, obtemos as equações de estado na representação da entropia,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \quad (\text{A.29})$$

$$\frac{-\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}. \quad (\text{A.30})$$

Assim como também podemos escrever em termos de suas densidades $U(S, V, N = Nu(s, v))$. Temos que tanto a energia $U = U(S, V, N)$ como a entropia $S = S(U, V, N)$ são homogêneas de grau um, ou seja,

$$\text{Energia Interna } U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

$$\text{Entropia } S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N).$$

Sendo assim, quando $\lambda = \frac{1}{N}$, temos que:

$$\frac{1}{N}U(S, V, N) = U\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = U(s, v) \quad (\text{A.31})$$

Analogamente fazendo para a entropia, temos:

$$\frac{1}{N}S(U, V, N) = s(s, v) \quad (\text{A.32})$$

Dessa forma, podemos também escrever uma forma diferencial em termos das densidades

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial S} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv \quad (\text{A.33})$$

e também a expressão da lei da conservação da energia, em termos da densidade,

$$du = Tds - pdv \quad (\text{A.34})$$

A.5 Equilíbrio entre dois Sistemas Termodinâmicos

Consideramos inicialmente dois sistemas iniciais isolados por paredes adiabáticas, impermeáveis e fixas. Num certo instante, retiramos o vínculo adiabático. Qual o novo estado de equilíbrio alcançado pelo sistema? Para obtermos a resposta é necessário utilizarmos o postulado da entropia máxima e da aditividade da entropia

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) \quad (\text{A.35})$$

onde V_1, V_2, N_1, N_2 são parâmetros fixos. O sistema evolui de tal forma a conservar a energia

$$U_1 + U_2 = U_0 = \text{constante} \quad (\text{A.36})$$

onde U_0 é a energia total do sistema (que também está fixa). Como a entropia é máxima

$$dS = 0 \quad (\text{A.37})$$

da equação A.35, temos

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} dU_2 \quad (\text{A.38})$$

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2. \quad (\text{A.39})$$

Vemos que,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad (\text{A.40})$$

de modo que os sistemas irão procurar o equilíbrio de modo a igualar as temperaturas.

A.6 Potenciais Termodinâmicos

Muitas vezes, é mais conveniente trabalhar com variáveis independentes de acesso experimental mais fácil, como a temperatura T ou a pressão P , ao invés de trabalhar na representação da energia (em que S , V e N são variáveis independentes) ou da entropia (em que U , V e N são as variáveis independentes). Para resolver problemas deste tipo, consideramos uma função $y = y(x)$, com derivada $p = dy/dx$. Temos de encontrar uma função, da forma $\Psi = \Psi(p)$ que seja equivalente à $y = y(x)$. Isto é conseguido por meio da *Transformada de Legendre*. Consideremos então $y = y(x)$ com $p = \frac{dy}{dx}$. Queremos a função $\Psi(p)$ equivalente a $y(x)$, então:

$$y(x) = \Psi(p) + px \quad (\text{A.41})$$

temos $\Psi(p) = y(x) - px \rightarrow$ Transformada de Legendre de $y(x)$.

Exemplo: Função Quadrática

$$y = ax^2 + bx + c \quad (\text{A.42})$$

vendo pela equação A.41, a relação de Ψ com y , teremos

$$\Psi(p) = ax^2 + bx + c - px \quad (\text{A.43})$$

mas temos que $p = \frac{dy}{dx}$, logo temos que $p = 2ax + b$. Reescrevendo temos,

$$x = \frac{p - b}{2a} \quad (\text{A.44})$$

Agora substituindo na equação A.43, teremos

$$\Psi = a \left(\frac{p-b}{2a} \right)^2 + (b-p) \left(\frac{p-b}{2a} \right) + c \quad (\text{A.45})$$

$$= \frac{a}{4a^2} (p^2 - 2pb + b^2) + \frac{1}{2a} (bp - b^2 - p^2 + pb) + c \quad (\text{A.46})$$

$$= \frac{p^2}{4a} - \frac{pb}{2a} + \frac{b^2}{4a} + \frac{bp}{a} - \frac{b^2}{2a} - \frac{p^2}{2a} + c \quad (\text{A.47})$$

$$= \frac{-p^2}{4a} + \frac{bp}{2a} - \frac{b^2}{2a} + c \quad (\text{A.48})$$

Se $y(x)$ é convexa $\rightarrow \Psi(p)$ é côncava e vice-versa. A Transformada de Legendre inverte a convexidade da função.

Temos $S(U, V, N)$ ou $U(S, V, N)$, que são equações fundamentais. As variáveis experimentalmente mais acessíveis são T e P . Vamos agora construir as diversas transformadas de Legendre da energia $U = U(S, V, N)$. Lembrando que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (\text{A.49})$$

Temos os seguintes potenciais termodinâmicos:

1. Energia Livre de Helmholtz

$$U[T] = F(T, V, N) = U - TS \quad (\text{A.50})$$

onde foi realizado a troca da variável S pela temperatura T .

1. Entalpia

$$U[p] = H(S, p, N) = U + pV \quad (\text{A.51})$$

onde foi realizada a troca do volume V pela pressão p .

1. Energia Livre de Gibbs

$$U[T, p] = G(T, V, N) = U - TS + pV \quad (\text{A.52})$$

onde foi realizada uma dupla transformada de Legendre, em relação as variáveis S e V .

Como $U = U(S, V, N)$ é uma função homogênea de grau um das suas variáveis, fazendo a transformada de Legendre em relação à três variáveis independentes, obtemos uma função identicamente nula.

$$U(T, p, \mu) = U - TS + pV - \mu N \quad (\text{A.53})$$

usando a relação de Euler

$$U = TS - pV + \mu N \quad (\text{A.54})$$

Por fim teremos,

$$U(T, p, \mu) = TS - pV + \mu N - TS + pV - \mu N = 0 \quad (\text{A.55})$$

Usando a relação de Euler e a energia livre de Gibbs, podemos reescrever o seguinte

$$G(T, p, N) = U - TS + pV \quad (\text{A.56})$$

mas

$$U = TS - pV + \mu N \quad (\text{A.57})$$

$$\begin{aligned} G(T, p, N) &= TS - pV + \mu N - TS + pV \\ &= \mu N = n\mu(T, p) \end{aligned} \quad (\text{A.58})$$

isto significa que o potencial químico como função da temperatura e da pressão é a energia livre de Gibbs por partícula.

$$\mu(T, p) = \frac{1}{N}G(T, p, N) \rightarrow \text{Status de equação fundamental (Gibbs-Duhem).}$$

Da mesma maneira podemos encontrar uma expressão entre o grande potencial termodinâmico e a relação de Gibbs-Duhem

$$\begin{aligned} \Phi(T, V, \mu) &= U - TS - \mu N \\ &= TS - pV + \mu N - TS - \mu N \\ &= -pV = -Vp(T, \mu) \\ &= -\frac{1}{V}\Phi \end{aligned} \quad (\text{A.59})$$

$$p(T, \mu) = (T, V, \mu) \rightarrow \text{status da equação fundamental.}$$

Portanto, a pressão como função da temperatura e do potencial químico é o grande potencial termodinâmico por volume.