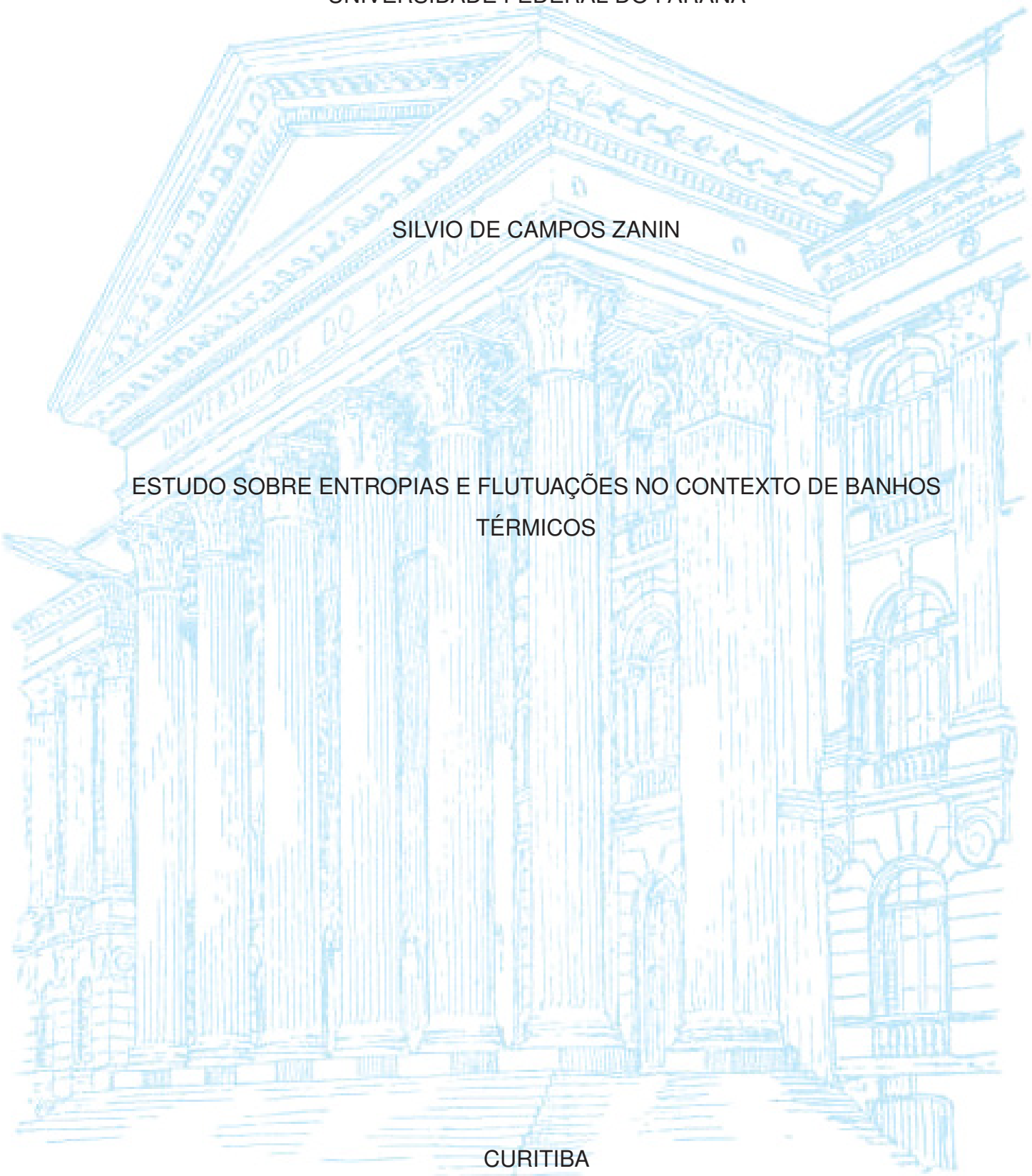
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SILVIO DE CAMPOS ZANIN



ESTUDO SOBRE ENTROPIAS E FLUTUAÇÕES NO CONTEXTO DE BANHOS TÉRMICOS

CURITIBA

2025

SILVIO DE CAMPOS ZANIN

ESTUDO SOBRE ENTROPIAS E FLUTUAÇÕES NO CONTEXTO DE BANHOS TÉRMICOS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Marcus Werner Beims, PhD.

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Zanin, Silvio de Campos
Estudo sobre entropias e flutuações no contexto de banhos térmicos / Silvio de Campos Zanin. – Curitiba, 2025.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Marcus Werner Beims

1. Entropia. 2. Termodinâmica. 3. Mecânica Estatística. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Beims, Marcus Werner. IV . Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **SILVIO DE CAMPOS ZANIN**, intitulada: **"Estudo sobre entropias e flutuações no contexto de banhos térmicos"**, sob orientação do Prof. Dr. MARCUS WERNER BEIMS, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Fevereiro de 2025.

Assinatura Eletrônica
27/02/2025 13:01:03.0
MARCUS WERNER BEIMS
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
27/02/2025 14:44:34.0
GIOVANI LOPES VASCONCELOS
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
27/02/2025 16:31:41.0
CARLOS EDUARDO FIORE DOS SANTOS
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 424214
Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 424214

Este trabalho é dedicado aos meus familiares, amigos, professores e leitores de forma geral.

Agradecimentos

Neste espaço, não posso deixar de agradecer primeiramente aos meus familiares pelo apoio e incentivo na busca de um estágio importante na minha vida, que se trata da realização do mestrado. Gostaria de prestar um agradecimento especial à minha tia Janete Zanin, por ter me acolhido em sua residência em Curitiba e me ajudado sob muitas formas.

Também gostaria de agradecer a todos os professores do Programa da Pós-Graduação de Física da Universidade Federal do Paraná, bem como colegas (do meu grupo de pesquisa bem como fora dele) e demais funcionários. As memórias de nossas interações dentro e fora do prédio de ciências exatas, seja em conversas formais ou triviais, não serão por mim jamais esquecidas.

Gostaria de agradecer ao meu orientador de mestrado, professor Marcus Werner Beims, pela amizade e por ter me auxiliado em todos os sentidos possíveis, bem como por ter me acolhido no início dos estudos do mestrado e ter me deixado estudar um tema da Física pelo qual nutro muita paixão, que se trata do estudo a respeito da entropia. Agradeço também ao meu orientador da graduação, professor Ervin Lenzi, pelas sugestões salutares em nossas conversas no evento de Física Estatística e também aos membros da banca (professores Viana, Marcos Gomes, Giovani e Fiore) por suas sugestões também igualmente construtivas. Também agradeço imensamente à CAPES pelo fomento para realizar essa pesquisa. E por fim, a um dos meus mentores, que mesmo a distância, me ensinou muito, que é o professor Ernesto von Rückert.

"Sentimos que, mesmo que todas as questões científicas possíveis
sejam respondidas, os problemas da vida
ainda não foram tocados"
Ludwig Wittgenstein

RESUMO

Neste trabalho buscamos estudar vários tipos de banhos térmicos empregando conceitos variados de Termodinâmica e Mecânica Estatística. No contexto da existência de resultados conhecidos a respeito dos formalismos usuais dessas áreas, buscamos efetuar uma aplicação da Termoestatística generalizada no estudo de desigualdades de relevância na Física. O objetivo foi não apenas conseguir resultados inéditos a respeito dos banhos térmicos, mas também um melhor entendimento a respeito das diferenças desses modelos no que diz respeito principalmente às propriedades referentes ao conceito de entropia. Desse modo, a presente dissertação discute primeiramente o surgimento de algumas das principais ideias da Termodinâmica e também, da formulação matemática da segunda lei da Termodinâmica dentro desse contexto. Posteriormente, partimos de um resultado já conhecido na literatura a respeito de uma capacidade térmica não dependente da temperatura, e realizamos algumas simulações numéricas a fim de ressaltar um resultado referente à desigualdade de Jensen. Como consequência disso, também como motivação de propor a ideia da possibilidade de extrair resultados matemáticos estabelecendo uma conexão com princípios e leis da Física. Foi também abordada uma revisão a respeito da Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs, destacando as principais diferenças entre os formalismos microcanônico e canônico bem como introduzindo as principais ideias associadas às flutuações de energia que os sistemas podem apresentar. A partir disso, foi apresentada uma generalização da teoria mencionada previamente, estabelecendo as principais diferenças em relação aos aspectos formais apresentados anteriormente. A generalização se trata da Mecânica Estatística não extensiva, que generaliza a Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs e possui várias aplicações como no caso de interações de longo alcance, sistemas conservativos e dissipativos e aplicações na Termodinâmica de osciladores harmônicos. [1]. A q-Termoestatística foi considerada, isto é, uma das ramificações da Mecânica Estatística não extensiva. Tal modelo considera uma generalização das funções logarítmicas e exponenciais, de modo que o parâmetro q diz respeito a uma deformação de tais funções, o que resulta na não aditividade da entropia e outros resultados. Aplicamos o formalismo generalizado com resultados analíticos derivados a respeito de uma expressão para capacidade térmica generalizada dependente da temperatura. Tal formulação está diretamente associada aos estudos das flutuações devido a presença

do desvio quadrático médio das energias do sistema interagindo com um certo reservatório, com ambos em equilíbrio térmico. Foi considerado também o limite de $q \to 1$ para recuperarmos as expressões já conhecidas a respeito e que são referentes às flutuações e desigualdades.
Palavras-chaves: Entropia; Segunda lei da Termodinâmica; Banho térmico; Flutuações; Mecânica Estatística Não Extenstiva; Termoestatística generalizada; Desigualdade de Jensen

ABSTRACT

In this work we aim to study several types of thermal baths using various concepts of Thermodynamics and Statistical Mechanics. In the context of the existence of known results regarding the usual formalisms of these areas, we seek to apply generalized Thermostatistics to the study of inequalities of relevance in Physics. The objective was not only to obtain new results regarding thermal baths, but also to better understand the differences between these models, mainly with regard to the properties related to the concept of entropy. Thus, this dissertation first discusses the emergence of some of the main ideas of Thermodynamics and also the mathematical formulation of the second law of Thermodynamics within this context. Subsequently, we start from a result already known in the literature regarding a heat capacity that is not dependent on temperature, and we perform some numerical simulations in order to highlight a result regarding Jensen's inequality. As a consequence of this, we also propose the idea of the possibility of extracting mathematical results by establishing a connection with principles and laws of Physics. A review of Boltzmann-Gibbs Statistical Mechanics was also presented, highlighting the main differences between the microcanonical and canonical formalisms, as well as introducing the main ideas associated with the energy fluctuations that systems can present. From this, a generalization of the previously mentioned theory was presented, establishing the main differences in relation to the formal aspects presented previously. The generalization is non-extensive Statistical Mechanics, which generalizes Boltzmann-Gibbs Statistical Mechanics and has several applications such as in the case of long-range interactions, conservative and dissipative systems and applications in the Thermodynamics of harmonic oscillators. [1]. The q-Thermostatistics was considered, that is, one of the branches of non-extensive Statistical Mechanics. This model considers a generalization of logarithmic and exponential functions, so that the parameter q concerns a deformation of such functions, which results in the non-additivity of entropy and other results. We apply the generalized formalism with analytical results derived regarding an expression for generalized heat capacity which has dependence on temperature. This formulation is directly associated with the studies of fluctuations due to the presence of the root-mean square deviation of the energies of the system interacting with a certain reservoir, with both in thermal equilibrium. We also considered the limit of $q \to 1$ to recover the expressions already known in this regard and that refer

to fluctuations and inequalities.

Keywords: Entropy; Second law of Thermodynamics; Thermal bath; Fluctuations; Nonexstensive Statistical Mechanics; Generalized Thermostatistics; Jensen's Inequality

Lista de ilustrações

FIGURA 1 – Diagrama de temperatura por entropia ilustrando dois processos diferentes - Entropy and the Second Law of Thermodynamics — The Nonequilibrium Perspectives, A. Madhlopa, 2022 [37]. 29

FIGURA 2 – Transformada de Legendre - Fractal dimensions of networks, E. Rosenberg, 2020 [15]. 33

FIGURA 3 – Caracterização de uma função convexa - Introduction to Optimum Design (Second Edition), Jasbir S. Arora, 2004 [18]. 35

FIGURA 4 – Resultados referentes às evoluções dos valores das médias aritméticas (preto) e geométricas (roxo) de modo cumulativo. 45

FIGURA 5 – Entropia $S_{q=1}$ (multiplicada por $\frac{1}{k}$) em função de valores da relação entre o termo kT e a energia A para dois níveis de energia ϵ_2 e ϵ_1. 74

FIGURA 6 – Entropia $S_{q=1}$ em função de valores da relação entre o termo kT e a energia A para dois níveis de energia ϵ_1 e ϵ_0. 74

FIGURA 7 – Entropia $S_{q=2}$ (multiplicada por $\frac{1}{k}$) em função de valores da relação entre o termo kT e a energia A para dois níveis de energia ϵ_2 e ϵ_1. 77

FIGURA 8 – Entropia $S_{q=2}$ (multiplicada por $\frac{1}{k}$) em função de valores da relação entre o termo kT e a energia A para dois níveis de energia ϵ_1 e ϵ_0. 78

FIGURA 9 – Energia interna $U_{q=\frac{1}{4}}$ em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$. 80

FIGURA 10 – Entropia $S_{q=\frac{1}{4}}$ em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$. 81

FIGURA 11 – Entropia $S_{q=\frac{1}{4}}$ em função de valores da energia interna U_q obtidos em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$. 81

FIGURA 12 – Energia interna $U_{q=\frac{3}{2}}$ em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$. 81

FIGURA 13 – Entropia $S_{q=\frac{3}{2}}$ em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$. 82

FIGURA 14 – Entropia $S_{q=\frac{3}{2}}$ em função de valores da energia interna U_q obtidos em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$. 82

SUMÁRIO

1 ENTROPIA DE CLAUSIUS E A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA 19

1.1 Diferenciais exatas e diferenciais inexatas 19

1.2 Teorema da desigualdade de Clausius e representação da segunda lei da Termodinâmica 22

1.3 Relações termodinâmicas 30

2 APLICAÇÕES NO ESTUDO DAS FLUTUAÇÕES CONSIDERANDO A DESIGUALDADE DE JENSEN 39

2.1 Desigualdades aplicadas na Física 39

2.2 Variação de entropia para N-reservatórios com capacidade térmica constante 43

2.3 Resultados numéricos da Desigualdade de Jensen para $N = 1000$ . . . 44

3 ENTROPIA E FLUTUAÇÕES NO ÂMBITO DA MECÂNICA ESTATÍSTICA 47

3.1 Postulados da Mecânica Estatística e ensemble microcanônico 48

3.2 Introdução ao ensemble canônico 56

3.3 Entropia de Gibbs e extremização com multiplicadores de Lagrange . . 57

3.4 Flutuações no ensemble canônico 61

4 MECÂNICA ESTATÍSTICA E TERMODINÂMICA GENERALIZADAS . . 62

4.1 Entropia de Clausius generalizada 63

4.2 Relações termodinâmicas generalizadas 65

5 RESULTADOS 69

5.1 Capacidade térmica e entropia generalizadas para $n = 1$ 69

5.2 Capacidade térmica e entropia generalizadas para $n = 2$ níveis de energia 71

5.3 Soluções com $q = \frac{1}{2}$ e $q = 2$ no caso quântico da partícula livre numa caixa 74

5.4 Soluções com $q = \frac{1}{4}$ e $q = \frac{3}{2}$ para o oscilador harmônico clássico 78

5.5 Soluções gerais aproximadas para $n = 2$ 82

5.6 Desigualdade a partir do q-logaritmo 84

5.7 Discussões 90

6 CONCLUSÕES 91

REFERÊNCIAS 94

APÊNDICES **99**

A SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO S_q PARA O CASO DE $n = 1$ 100

B SOLUÇÕES PARA $n = 2$ NÍVEIS DE ENERGIA 107

Introdução

A entropia é um dos conceitos basilares da Termodinâmica e Mecânica Estatística. Primeiramente, considerando a sequência histórica do desenvolvimento das teorias da Física, a entropia surgiu como uma quantidade associada ao estudo das máquinas térmicas e de como funcionava o comportamento de sistemas mecânicos quando estes eram pensados em termos de situações envolvendo trocas de energia por meio de calor. Dentro desse contexto, alguns enunciados foram propostos a fim de atuarem como princípios ou postulados donde toda teoria mecânica do calor poderia ser erigida, com base também nas leis descobertas e nas definições estabelecidas no arcabouço teórico. Assim, formulações matemáticas sólidas consoantes com os resultados empíricos foram derivadas e exatamente nesse cenário que o conceito entrópico primeiramente proposto pelo cientista Rudolf Clausius no século XVIII, desempenha um papel importante, como exposto em [2–10]. Destaca-se como uma primeira formulação, a entropia considerada como um "valor equivalente", a fim de se estabelecer uma relação entre a quantidade de energia por meio de calor que um sistema poderia doar ou receber quando considerado suas interações com outros elementos e a temperatura em que se encontrava. Como consequência disso, poderia se estudar a eficiência relativas aos funcionamentos dos motores térmicos, certamente que limitados fenomenologicamente pelos enunciados, postulados e leis da Termodinâmica, mas de modo a considerar o cômputo de uma quantidade disponível para realizar trabalho e também, inversamente, uma quantidade de energia não recuperável associada aos efeitos dissipativos, o que culminou no teorema da desigualdade derivado por Clausius

e a formulação da segunda lei da Termodinâmica.

Diante desses fatos, é mister esclarecer que há certas grandezas em Termodinâmica cuja representação em termos de suas variações, diferem das demais propriedades, nesse caso, havendo sutilezas matemáticas [11] associadas ao comportamento de certos elementos, que no caso desta dissertação, refere-se às quantidades de trabalho, calor, entropia, energia e temperatura. As duas primeiras são representadas por diferenciais inexatas [12], isto é, em linhas gerais, as integrais associadas são dependentes do caminho em que se percorre os valores infinitesimais que nesse caso, referem-se as transferências de energia associadas ao aumento ou diminuição de certas quantidades de energia do sistema. As demais grandezas supracitadas são representadas por diferenciais exatas pois se referem a funções de estado, que embora no contexto da segunda lei da Termodinâmica, ao menos no caso das desigualdades consideradas, apenas a variação da entropia seja importante, é possível considerar uma ferramenta matemática que se trata da transformada de Legendre [13–15]. A partir de considerações formais da estrutura matemática da Termodinâmica [16–20], pode-se construir uma representação da entropia sem associá-la apenas às suas variações, desse modo, permitindo deduzir várias relações termodinâmicas.

A partir disso, um dos objetivos deste trabalho foi aplicar o arcabouço teórico mencionado previamente, para se buscar derivar expressões associadas à desigualdades, como é o caso das considerações realizadas no segundo capítulo, onde se mostrou primeiramente algumas desigualdades matemáticas conhecidas, a saber, as desigualdades de Cauchy-Schwarz e Levinson [21–24]. Neste capítulo também foi exposto uma primeira consequência da segunda lei da Termodinâmica, que se trata da relação entre as médias aritméticas e geométricas partindo da consideração de vários banhos térmicos com capacidade térmica constante [25], o que resultou numa expressão associada à chamada desigualdade de Jensen [26]. Tal expressão, nesse caso, ilustra o comportamento das médias dos sistemas considerando também os casos de flutuações (que são em relação à média geométrica no caso termodinâmico e associado à variância das energias na distribuição no âmbito mecânico-estatístico). A partir de tais resultados, prosseguiu-se com a exposição das formulações da Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs a fim de expor algumas nuances associadas ao conceito de entropia, principalmente no que diz respeito às distinções entre os ensembles microcanônico e canônico. No estudo deste em particular, foram expostas considera-

ções a respeito das flutuações considerando uma capacidade térmica não constante no contexto dos banhos térmicos, isto é, uma função da temperatura de equilíbrio entre o reservatório finito e o sistema interagindo com ele [20, 27–30]. É importante salientar que nenhum caso de não equilíbrio foi estudado especificamente. Restringiu-se ao estudo de sistemas estacionários, sendo o estado intermediário considerado apenas matematicamente no caso da variação positiva da entropia.

Por conseguinte, nos quartos e quintos capítulos, consideramos o formalismo da Mecânica Estatística generalizada que utiliza as funções q-logaritmo e q-exponencial, as quais tratam de deformações das funções logarítmicas e exponenciais usuais, a fim de analisarmos como essas flutuações se comportam dentro de tal estrutura e se é possível derivar outros tipos de desigualdades além da que já foi considerada. Como a entropia de Clausius foi fundamental para o resultado obtido pelo autor Landsberg [25], buscou-se primeiramente algum tipo de relação entre a entropia generalizada (q-entropia) e a relação entre calor e temperatura, que está associada à primeira formulação entrópica. A partir desses resultados [1] e [31–36], mostrou-se relações certamente mais complexas que a primeira desigualdade exposta, principalmente devido ao fato da q-entropia não ser aditiva, além da expressão para a capacidade térmica generalizada também envolver mais complexidades matemáticas.

Além disso, resultados numéricos associados às resoluções das integrais para certos casos particulares ($q = 1$, $q = \frac{1}{4}$, $q = \frac{1}{2}$, $q = \frac{3}{2}$ e $q = 2$) foram apresentados bem como gráficos referentes ao comportamento de algumas funções da entropia pelas energias dos sistemas. O objetivo é que tais resultados sirvam como motivação da aplicação da teoria generalizada para casos mais complexos. Foram apresentadas três escolhas para a definição do valor esperado no contexto da q-estatística, sendo a versão não normalizada estudada no caso quântico de partículas livres no interior de uma caixa e a outra escolha aplicada nos osciladores harmônicos clássicos. No primeiro caso, trata-se de sistemas quânticos com dois níveis de energia ($n = 2$), o que não deve ser confundido com o número de banhos térmicos N que se referem aos sistemas compostos por um reservatório R e o sistema S em que se associa os níveis de energia e suas respectivas flutuações, considerando novamente o ensemble canônico.

Desse modo, a partir das considerações teóricas a respeito do conceito de entropia, calor e energia interna apresentados no primeiro capítulo, aplicou-se no

estudo da desigualdade de Jensen resultando em gráficos para ilustrar a conexão com a Física. No terceiro capítulo foram apresentados os modelos microcanônico e canônico da Mecânica Estatística, ressaltando também o caso das flutuações, com o objetivo de proceder com uma generalização no quarto capítulo. Por fim, no quinto capítulo, foi proposta uma extensão do que foi considerado no segundo capítulo, em que não foi abordado a conexão da Termodinâmica com a Mecânica Estatística e a desigualdade derivada associada às médias das temperaturas, foi obitda a partir de uma equação simples da entropia.

CAPÍTULO 1

Entropia de Clausius e a segunda lei da Termodinâmica

Neste capítulo, serão apresentados conceitos referentes ao surgimento do primeiro conceito de entropia, historicamente falando, bem como as conexões com a Física. Após a exposição conceitual, a definição do conceito de entropia no contexto da Termodinâmica e também, pressupondo a aplicação no Ciclo de Carnot, será apresentado a demonstração da conhecida "Desigualdade de Clausius", que de fato é um teorema que foi demonstrado por Rudolf Clausius [2], cuja derivação será necessário para proceder com a computação de resultados referentes ao estudo do banho térmico e os aspectos matemáticos associados.

Desse modo, esse capítulo está dividido em seções que abordam algumas propriedades e conceitos matemáticos fundamentais para se compreender o significado do conceito físico de entropia, bem como suas propriedades e teoremas associados, nesse caso, ressaltando que se trata da Termodinâmica, sem ainda qualquer relação com outras áreas da Física tal como a Física Estatística.

1.1 Diferenciais exatas e diferenciais inexatas

Em Matemática [11], nem todas as representações de elementos diferenciais que são utilizados nos procedimentos de integração, referem-se a um mesmo tipo de conceito matemático. Geralmente, o elemento diferencial (denotado simplesmente

por dx no caso da derivada de uma função $f(x)$ por exemplo) utilizado se trata da denominada "diferencial exata", isto é, refere-se a um elemento diferencial que, quando computado na integral, resulta em soluções "exatas", a saber, quando percorremos diferentes caminhos de integração, o resultado da variação provido pela integração permanece o mesmo. Um exemplo de tal objeto matemático, trata-se do cálculo associado ao deslocamento de um ponto (que em Física pode ser a representação de um sistema). Se considerarmos um movimento a partir de uma localização no plano cartesiano é denotada pelo ponto A, e que chega até uma localização representada pelo ponto B, após o retorno até A, temos o seguinte cálculo partindo da definição de deslocamento e considerando um caminho γ

$$\Delta f = x_f - x_i, \tag{1.1}$$

$$\Delta f = \int_\gamma dx. \tag{1.2}$$

Como nesse caso tal caminho $\gamma[0, x']$, com $x' \in \mathbb{R}$, se refere a um ciclo (no sentido de retorno de posições se deslocando no eixo x), a saber, do ponto A até o retorno ao mesmo, temos

$$\Delta f = \int_A^A dx, \tag{1.3}$$

$$\Delta f = \int_A^B dx + \int_B^A dx, \tag{1.4}$$

$$\Delta f = \int_A^B dx - \int_A^B dx, \tag{1.5}$$

$$\Delta f = x_f - x_i = B - A + A - B = 0. \tag{1.6}$$

Claramente, devido à própria definição de deslocamento, considerando esse tipo de intervalo percorrido, o deslocamento será sempre igual a zero. Por isso, o deslocamento é uma grandeza que pode ser expressa em termos de uma diferencial exata, que será representada genericamente neste trabalho pelo elemento dx.

Todavia, pode-se analisar um problema similar considerando o conceito de distância. Como é necessário que tal grandeza seja positiva ou igual a zero, para

se calcular a distãncia percorrida por um ponto, é necessário considerar o módulo do deslocamento associado. No entanto, como no caso anterior, em que o caminho é cíclico, é necessário dividir o deslocamento em dois segmentos, cujas distâncias são representadas por $\overline{AB}$ e $\overline{BA}$. Nesse caso, como a distância vale o módulo do deslocamento, temos

$$d_x = \int_A^A |dx|, \tag{1.7}$$

$$d_x = \int_A^B |dx| + \int_B^A |dx|, \tag{1.8}$$

$$d_x = \int_A^B dx - \int_A^B (-dx), \tag{1.9}$$

$$d_x = 2\overline{AB}. \tag{1.10}$$

Como o elemento $|dx|$ não tem uma antiderivada pois é o módulo do deslocamento infinitesimal (assim como a função $f(x) = |x|$ possui duas expressões diferentes quando dividimos os intervalos do domínio nas partes reais positivas e reais negativas), ao se percorrer todo o caminho do ponto A, passando pelo ponto B e então retornando ao ponto A, ao somar os módulos dos deslocamentos envolvidos, considerando o movimento ao longo de um tempo $t[0, t']$, em que o caminho γ aumenta quando se percorre da posição inicial $x_i = 0$ até x' e diminui quando o inverso é considerado, isto é, chegando em B e retornando até A.

Se considerarmos um caminho em que t está compreendido no mesmo intervalo mencionado, as distâncias podem variar pois os deslocamentos ao longo do caminho podem variar dependendo da taxa, pois pode haver alternâncias nas direções percorridas além da única inversão após chegar ao ponto B, ou ainda, as distâncias nem sempre serão as mesmas considerando outro intervalo $t[0, t'']$ diferente do inicialmente considerado, pois pode haver mais deslocamentos envolvidos desde a saída o ponto A até o retorno ao mesmo, mesmo que a taxa da mudança de posição do ponto seja igual ao caso do intervalo $t[0, t']$. Nesse caso, denomina-se diferencial inexata para se referir à existência dessa dependência em relação ao caminho considerado na integração e a representação utilizada para tal elemento será $đx$.

1.2 Teorema da desigualdade de Clausius e representação da segunda lei da Termodinâmica

Historicamente, no século dezenove, a entropia foi primeiramente proposta pelo cientista Rudolf Clausius no contexto de seus estudos a respeito do Ciclo de Carnot e das máquinas térmicas [3]. No entanto, a formulação da segunda lei da Termodinâmica também se deve ao próprio Nicolas Sadi Carnot e ao cientista William Thomson (também conhecido como Lord Kelvin), como por exemplo, suas contribuições descritas em termos dos enunciados fundamentais do funcionamento do motor térmico [4] e [5].

De fato, em 1854, Clausius primeiramente concebeu o conceito de "equivalente mecânico do calor"[6], que se tratava de um "valor de equivalência" associado às transferências de energia por meio de calor e trabalho, no contexto das observações de Clausius a respeito da distinção de um "trabalho interior" (entre os átomos) e um "trabalho exterior" (associado a interação de fluidos, macroscopicamente entendido). Considerando então uma quantidade de calor gerada a partir de uma certa energia transferida por trabalho, em uma certa temperatura T, tal relação de equivalência pode ser expressa como

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \tag{1.11}$$

Em 1856 [7], com o objetivo de formular uma expressão a respeito do chamado (na época) "segundo teorema fundamental na teoria mecânica do calor", o valor de equivalência foi definido como

$$-\oint \frac{đ\, Q}{T}. \tag{1.12}$$

Tal "valor de equivalência" está associado a todas as tranformações associadas a um processo cíclico (onde há diversos tipos de transferência de energia por meio de calor e trabalho).

Em 1865 [8] e [9], Clausius finalmente propôs o conceito de entropia como representado pela letra "S", no contexto da análise da "perda de energia por meio de calor" durante as transformações que ocorrem numa máquina térmica. Em suas palavras "Proponho que S seja tirado das palavras gregas, 'en-tropie' [direção intrínseca].

Escolhi deliberadamente a palavra entropia para ser o mais semelhante possível à palavra energia as duas quantidades a serem nomeadas por essas palavras estão tão intimamente relacionadas em significado físico que uma certa semelhança em seus nomes parece ser apropriada". A entropia pode ser então expressa da seguinte maneira

$$dS = \frac{đ\, Q}{T}. \tag{1.13}$$

É importante notar que a quantidade de entropia que varia em um sistema, é uma quantidade definida como sendo do mesmo sinal que a quantidade de energia recebida ou dada por meio de calor. Nesse caso, a variação de entropia de um sistema será positiva se receber energia por meio de calor ($Q > 0$) e negativa se doar uma certa quantidade de energia por meio de calor ($Q < 0$).

A entropia é caracterizada como sendo uma grandeza extensiva, esta designada como aquela em que a quantidade depende do tamanho ou quantidade de matéria de um sistema (por exemplo, o número N de partículas no interior de um gás). Grandezas intensivas, por outro lado, não dependem. A temperatura é uma grandeza intensiva e pode ser entendida como uma propriedade quantificável que permanece constante num sistema em equilíbrio térmico. Dessa forma, a lei zero da Termodinâmica pode ser expressa como: "Se um corpo A estiver em equilíbrio térmico com um corpo B e este por sua vez estiver em equilíbrio térmico com um corpo C, então A estará em equilíbrio térmico com C"[16]. Desse modo, a temperatura é uma variável de estado e um campo escalar de temperatura consiste em valores dessa quantidade que dependem dos valores das coordenadas espaciais que localizam um ponto no espaço.

O calor, por outro lado, não é uma variável de estado e está associado à transferência de energia entre dois corpos de diferentes temperaturas, sendo o fluxo direcionado do sistema de maior temperatura para o de menor. Quando os corpos atingem o equilíbrio térmico, precisamente, não há troca de energia entre os sistemas por meio de calor. Tal grandeza depende do processo realizado e, portanto, sua representação se dá por diferenciais inexatas [12] (página 78), que estarão associadas não a uma taxa de variação de certa propriedade, mas sim, a uma "porção infinitesimal" da mesma. Finalmente, a entropia é uma função de estado sendo representada por diferenciais exatas.

Antes de prosseguir com a aplicação da equação (1.2), é importante distinguir dois tipos de processos que são associados às mudanças de estados de um sistema. Em Termodinâmica, existem processos irreversíveis e reversíveis. Estes podem ser entendidos como processos em que, se invertermos o caminho percorrido para se alcançar um estado final a partir de um estado inicial, é possível retornar às mesmas condições relativas ao estado inicial. Será simétrico caso se percorra valores contrários de uma grandeza (como o tempo) e não haja diferença no resultado das leis que descrevem o fenômeno. No entanto, pode-se considerar que processos reversíveis sejam ideais, uma vez que além do requisito associado ao retorno do sistema ao estado inicial, que é descrito por determinadas variáveis, tem-se que as condições de estado relativas ao ambiente também deveriam regressar ao estado original.

Desse modo, se tivermos um gás confinado e movermos um pistão para cima, então o gás se espalhará para uma região onde há vácuo, havendo mudanças no volume ocupado por esse gás e também, possivelmente, outras variáveis, como a pressão. Todavia, pode-se mover o pistão no sentido contrário de modo a restaurar o volume do gás para a quantidade inicial, de modo que outras grandezas também voltariam ao valor inicial. Porém, ao longo do caminho, haverão trocas de energia entre o sistema e o ambiente por meio de calor, de modo que as condições pertinentes ao sistema dificilmente são restauradas. Apesar disso, a expansão e a contração do gás ainda são processos irreversíveis, pois houve transferência de energia por meio de calor durante o processo, o que idealmente não deveria ocorrer para ser caracterizado como reversível.

A partir dessas considerações, é possível enunciar o teorema de Carnot, referente às limitações das eficiências das máquinas térmicas, da seguinte forma [10]

i) "Todas as máquinas irreversíveis operando entre as temperaturas T_H e $T_C < T_H$ são menos eficientes que uma máquina de Carnot operando entre as mesmas temperaturas".

ii) "Todas as máquinas reversíveis operando entre as temperaturas T_H e $T_C < T_H$ são igualmente eficientes como as máquinas de Carnot operando entre as mesmas temperaturas".

Dessa maneira, conclui-se que há um dispositivo ideal, a saber, uma máquina térmica descrita pelo Ciclo de Carnot, cuja eficiência é máxima, não havendo nenhum outro possível com motor com eficiência maior, no caso de processos reversíveis.

Considerando novamente o Ciclo de Carnot, partindo do princípio de aditividade da entropia [17], como há interação apenas entre o sistema (gás ideal inserido no êmbolo) com os reservatórios, pode-se expressar a variação total de entropia (referente ao sistema total) da seguinte forma

$$dS_{Tot} = dS_{Sys} + dS_{Res}. \tag{1.14}$$

Tal equação apenas diz que, a variação de entropia total, do "universo"em questão que se trata de um sistema isolado composto idealmente dos sistemas, a saber, gás ideal inserido no êmbolo e os reservatórios (finitos) com diferentes temperaturas, com a condição de $T_C < T_H$, é igual a soma das variações das entropias de cada sistema, no caso. Por "sistema isolado", entende-se, em Termodinâmica e em Mecânica, um sistema que não interage com nada fora dele, justamente por não haver nada para que seja possível haver transferência de energia (nem por calor e nem por trabalho) entre os possíveis dois sistemas, ou ainda, no caso de uma aproximação, havendo outros sistemas na vizinhança do primeiro, assume-se por exemplo, uma parede que é isolante térmica (ao menos idealmente), para que pelo menos não haja transferência de energia por meio de calor. Considerando primeiramente a formulação discreta da variação de entropia, temos

$$\Delta S = \sum_i^n \frac{Q_i}{T_i}. \tag{1.15}$$

Ressaltando que nesse caso, apresenta-se a variação da entropia, o que em seções posteriores desse trabalho, será contrastado pela consideração da entropia como uma função de estado e como possuindo outras propriedades. Leva-se em conta, ainda, no contexto de todas as somas de todas as variações ocorridas, nesse caso sim, como expresso pela equação do "valor de equivalência" proposto por Clausius, é o negativo da soma de todas as trocas de energia por meio de calor em relação a uma certa temperatura. No Ciclo de Carnot, computando todas as integrais cíclicas referentes a todos processos em todas as etapas, obtemos a seguinte expressão para a variação de entropia do sitema

$$\Delta S_{Sys} = \oint \frac{đ\, Q_{Sys}}{T} = \int_1^2 \frac{đ\, Q_{12}}{T_1} + \int_2^3 \frac{đ\, Q_{23}}{T_2} + \int_3^4 \frac{đ\, Q_{34}}{T_3} + \int_4^1 \frac{đ\, Q_{41}}{T_4}. \tag{1.16}$$

Como a transformação de 2 para 3 bem como de 4 para 1 são processos adiabáticos e portanto, não envolvem trocas de energia por meio de calor ($Q_{23} = Q_{41} = 0$), e como a quantidade de calor no processo da mudança de estado de 3 para 4 é negativo no caso do sistema (pois ele vai ceder para o reservatório com temperatura T_C), obtém-se

$$\Delta S_{Sys} = \oint \frac{đ\, Q_{Sys}}{T} = \int_1^2 \frac{đ\, Q_{12}}{T_1} + \int_3^4 \frac{đ\, Q_{34}}{T_3}, \tag{1.17}$$

$$\Delta S_{Sys} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C}. \tag{1.18}$$

Considerando um resultado de proporção de volumes numa transformação adiabática, isto é, $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$, é possível deduzir que as quantidades de calor Q_H e Q_C são iguais, ou seja

$$\Delta S_{Sys} = \frac{nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_H} - \frac{nRT_C \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_C}. \tag{1.19}$$

Como num processo reversível, o sistema de fato retorna ao seu estado inicial que nesse caso pode ser pensado como no volume $V_i = V_1$ e também, considerando o teorema demonstrado da relação de proporção entre os volumes no caso do Ciclo de Carnot que já foi mencionado, obtém-se

$$\Delta S_{Sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0. \tag{1.20}$$

É importante ressaltar que essa variação corresponde à variação de entropia do sistema interagindo termicamente com os reservatórios, ou seja, ainda não foi computada a entropia do sistema total. No caso dos reservatórios, como quando o sistema recebe energia por meio de calor, um dos reservatórios doa a mesma quantidade, e no caso do sistema ceder, o inverso acontece, isto é, considerando as transformações isotérmicas nas etapas envolvidas, temos uma relação simétrica, de modo que a variação de entropia para os reservatórios é

$$\Delta S_{Res} = -\oint \frac{đ\, Q_{Sys}}{T} = -\int_1^2 \frac{đ\, Q_{12}}{T_1} + \int_3^4 \frac{đ\, Q_{34}}{T_3}, \tag{1.21}$$

$$\Delta S_{Res} = -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0. \tag{1.22}$$

A variação de entropia do sistema total, portanto, se torna

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_{Sys} + \Delta S_{Res} = 0. \tag{1.23}$$

Como afirma o teorema de Carnot, a eficiência de uma máquina térmica operando em um processo irreversível é menor do que no caso reversível, isto é, denominando ε_I como a eficiência térmica associada ao caso irreversível e ε_R correspondente ao caso reversível, temos

$$\varepsilon_R > \varepsilon_I, \tag{1.24}$$

assumindo uma mesma quantidade de energia Q_H fornecida pelo reservatório com temperatura T_H

$$1 - \left(\frac{Q_C}{Q_H}\right)_R > 1 - \left(\frac{Q_C}{Q_H}\right)_I, \tag{1.25}$$

$$\left(\frac{Q_C}{Q_H}\right)_R < \left(\frac{Q_C}{Q_H}\right)_I. \tag{1.26}$$

Ou seja, a quantidade de energia por meio de calor que é transferida para o reservatório com menor tempartura T_C, no caso de um process reversível, só pode ser menor que no caso irreversível.

Dessa maneira, considerando a equação (1.21), agora no caso do processo irreversível, o módulo da quantidade de energia que o sistema doa por meio de calor para o reservatório, no processo irreversível, é maior ($|Q_{CI}| > |Q_{CR}|$), obtemos

$$\Delta S = \left(\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{CI}}{T_C}\right)_I < \left(\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{CR}}{T_C}\right)_R, \tag{1.27}$$

$$\Delta S = \left(\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{CI}}{T_C}\right)_I < 0, \tag{1.28}$$

$$\oint \frac{đ\, Q}{T} \leq 0. \tag{1.29}$$

Tal resultado é conhecido como desigualdade de Clausius. É importante notar que, a quantidade de energia transferida por meio de calor, do reservatório para o sistema, no processo irreversível, ainda sim é a mesma quando comparada com o caso reversível, havendo diferença apenas quando se considera a quantidade de energia

transferida por meio de calor de alguma parte dos sistemas para o reservatório de menor temperatura, que pode ser devido a uma quantidade extra de energia que vai ser transferida termicamente devido a existência de fricção, por exemplo.

Considerando agora a variação de entropia no caso dos reservatórios, no processo irreversível, nesse caso, a temperatura que o reservatório estará na primeira etapa, será maior que a que o sistema possuirá, isto é, $T_H > T_1$, em que T_1 é a temperatura que o sistema terá na primeira etapa isotérmica do processo irreversível. De modo contrário, na segunda etapa isotérmica, a temperatura do reservatório que receberá energia por meio de calor do sistema, é que será menor que a do sistema, isto é, $T_{CI} < T_3$, em que T_3 é a temperatura que o sistema possui após alcançar o terceiro estado. Desse modo, para o processo irreversível, temos

$$-\Delta S_{Res1} = \int_1^2 \frac{đ\, Q_{12}}{T_H} < \int_1^2 \frac{đ\, Q_{12}}{T_1} = \Delta S_{Sys1}, \tag{1.30}$$

$$-\Delta S_{Res2} = \int_3^4 \frac{đ\, Q_{34}}{T_{CI}} < \int_3^4 \frac{đ\, Q_{34}}{T_3} = \Delta S_{Sys2}. \tag{1.31}$$

Considerando a variação total das entropias dos reservatórios, de modo genérico, obtém-se

$$\oint dS_{Res} \geq \oint dS_{Sys}, \tag{1.32}$$

$$\oint \frac{đ\, Q_{Res}}{T_{Res}} \geq \oint \frac{đ\, Q_{Sys}}{T_{Sys}}, \tag{1.33}$$

$$\Delta S_{Res} \geq \Delta S_{Sys}. \tag{1.34}$$

A desigualdade acima se refere aos processos irreversíveis e reversíveis (este vale se for mantida a igualdade). Substituindo tal resultado na expressão (1.14) e considerando uma transformação cíclica para o sistema, obtém-se

$$\oint dS_{Sys} = 0, \tag{1.35}$$

$$\oint dS_{Tot} = \oint dS_{Sys} + \oint dS_{Res} \geq 0. \tag{1.36}$$

É importante notar que a variação de entropia ΔS é definida em termos de um processo reversível, que se trata do caso mais simples possível e ideal. Considerando novamente a desigualdade de Clausius (equação 1.2), pode-se dividir a integral cíclica em duas partes e nesse caso, temos um ciclo irreversível composto por dois estados 1 e 2 (inicial e final) que representam situações de equilíbrio. O processo de $1 \to 2$ é irreversível e de $2 \to 1$ é reversível como ilustrado na figura a seguir

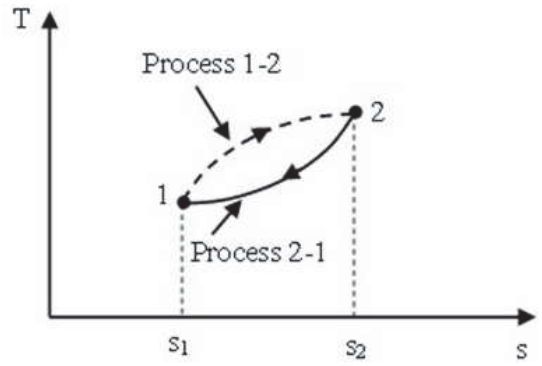


Figura 1 – Diagrama de temperatura por entropia ilustrando dois processos diferentes - Entropy and the Second Law of Thermodynamics — The Nonequilibrium Perspectives, A. Madhlopa, 2022 [37].

Considerando os dois processos como expressos em duas integrais separadas, como o resultado referente a desigualdade de Clausius requer, temos

$$\oint \frac{đ\,Q}{T_{Sour}} = \int_1^2 \left(\frac{đ\,Q}{T_{Sour}}\right)_{Irr} + \int_2^1 \left(\frac{đ\,Q}{T}\right)_{Rev} \leq 0, \tag{1.37}$$

$$\int_1^2 \left(\frac{đ\,Q}{T_{Sour}}\right)_{Irr} \leq -\int_2^1 \left(\frac{đ\,Q}{T}\right)_{Rev}, \tag{1.38}$$

Como afirmado anteriormente, a entropia é definida em termos do processo reversível, de modo que considerando a equação (1.38)

$$S(2) - S(1) \geq \int_1^2 \left(\frac{đ\,Q}{T_{Sour}}\right)_{Irr}, \tag{1.39}$$

É importante observar que um processo irreversível não implica necessariamente numa desigualdade referente à integração. Se considerarmos um sistema isolado num processo adiabático percorrendo o caminho $1 \to 2$, $\Delta S = 0$. Como o processo é irreversível, 2 é sempre posterior a 1. Finalmente pode-se expressar a segunda lei da Termodinâmica como

$$\Delta S_{Tot} \geq 0. \tag{1.40}$$

A segunda lei da Termodinâmica afirma, então, que a entropia de um sistema isolado não pode decair, isto é, em processos reversíveis, numa transformação cíclica, a entropia retorna ao mesmo valor do estado inicial, e no caso de um processo irreversível, ela é maior que a correspondente ao estado inicial. De fato, mesmo que a expressão (1.35) que é concernente a uma transformação cíclica, for considerada no caso geral, a saber, no caso expresso pela desigualdade de Clausius na equação (1.2), ainda sim, a variação da entropia total do sistema será maior ou igual a zero pois, quando um dos reservatórios receber energia por meio de calor do sistema, ele terá uma temperatura maior que no caso reversível, redundando num aumento de entropia que compensa a variação negativa do sistema.

1.3 Relações termodinâmicas

Nesta seção, apresentar-se-ão algumas relações termodinâmicas referentes às grandezas como energia interna, temperatura e entropia. O objetivo é esclarecer como pode ser possível associar uma quantidade de entropia ao estado de um sistema, isto é, representá-la como uma função de estado, distinguindo a abordagem na seção anterior em que se estava interessado em calcular as variações de tal quantidade, dividindo o sistema total (isolado por definição) em suas partes que, ainda sim, tratou-se de suas respectivas variações entrópicas.

É extremamente importante apresentar e esclarecer conceitos referentes à propriedades físicas que, apesar de serem relacionados e apresentados com certa simplicidade, estão no fulcro da Termodinâmica. Desse modo, o formalismo matemático fundamental que nos permite computar derivadas associadas às relações termodinâmicas de um modo geral, trata-se da transformada de Legendre [13] e [14]. Sem o devido rigor matemático por trás do conceito, considerando para os fins práticos desse trabalho, pode-se determinar algumas relações úteis para aplicar nos casos termodinâmicos. Primeiramente, considerar-se-á uma função $f(x)$ assumida como convexa, contínua e diferenciável (bem comportada), de tal modo que

$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = p. \tag{1.41}$$

Mas pela definição de derivada, considerando $\Delta x \to 0$ temos

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}. \tag{1.42}$$

Considerando $f(x + \Delta x) = h(x, x_0)$, isto é, a função avaliada em x com um acréscimo de um intervalo que envolve x_0, obtém-se

$$f(x) = h(x, x_0) - (x - x_0)f'(x). \tag{1.43}$$

A partir disso, o objetivo é tentar determinar uma função $g(p)$ que "retenha" as informações da função inicial $f(x)$. Para se determinar a inversa da derivada p em função de x, tem-se que

$$p(x) = f'(x), \tag{1.44}$$

$$x(p) = (f')^{-1}(p). \tag{1.45}$$

Como exemplo de aplicação da transformada, considere $f(x) = x^2$, desse modo, $p = 2x$ e a equação (1.43), para $x_0 = 0$, torna-se

$$g(x) = x^2 - 2x^2 = -x^2. \tag{1.46}$$

O significado matemático é que, se considerar a função $f(x) = x^2$, cuja derivada é inversível para funções monótonas (condição necessária), a partir das funções "tangentes"aos pontos em que se toma a derivada, é possível encontrar um ponto de intersecção de tais expressões com pontos no eixo y (onde a função $f(x)$ toma seus valores como imagem). Existe uma função $g(x)$ que corresponde a aplicação dos valores do domínio em x que, após a aplicação da função, temos valores de imagens no eixo y correspondentes às intersecções já mencionadas. A partir desse resultado, pode-se determinar uma função $g(p)$ de modo que

$$x(p) = \frac{p}{2}, \tag{1.47}$$

$$f(x(p)) = \frac{p^2}{4}, \tag{1.48}$$

$$g(p) = g(x(p)) = -\frac{p^2}{4}. \tag{1.49}$$

A partir dessa substituição, a equação (1.43) se torna

$$g(p) = f(x(p)) - x(p)p. \tag{1.50}$$

Desse modo, a partir da equação (1.44), isto é, $p = f'(x)$, obtém-se

$$g'(p) = \frac{dg}{dp} = \pm x(p), \tag{1.51}$$

$$g'(f'(x)) = \pm x. \tag{1.52}$$

Computando a diferencial total, obtemos

$$\frac{dg}{dp} = \frac{\partial g}{\partial p}, \tag{1.53}$$

$$dg = \frac{\partial g}{\partial p}dp = \pm x dp, \tag{1.54}$$

$$\frac{df}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x}, \tag{1.55}$$

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx = p dx. \tag{1.56}$$

Pode-se calcular a derivada do produto px de modo que

$$\pm d(px) = \pm \left(\frac{\partial (px)}{\partial p}dp + \frac{\partial (px)}{\partial x}dx \right), \tag{1.57}$$

$$\pm d(px) = \pm \left(p dx + x dp \right), \tag{1.58}$$

$$\pm d(px) = \pm df + dg, \tag{1.59}$$

$$\pm d(px) = \pm d(f \pm g), \tag{1.60}$$

$$px = \pm(f \pm g), \tag{1.61}$$

$$g = \pm(px - f). \tag{1.62}$$

Tal resultado é de extrema importância e pode ser aplicado para uma série de variáveis termodinâmicas. O objetivo é utilizar tal ferramental matemático para se proceder com derivadas parciais a respeito das variáveis de estado na Termodinâmica, como será visto posteriormente. Determinar-se-á uma derivada de uma função $f(x)$ que será p e como mostra a equação (1.62), pode-se obter uma função g que representa as variações dos valores da intersecção da reta tangente com o eixo das ordenadas no qual estão os valores fornecidos pela função $f(x)$. O gráfico a seguir ilustra a representação da transformada de Legendre distinguindo as funções $f(x)$ e $g(p)$

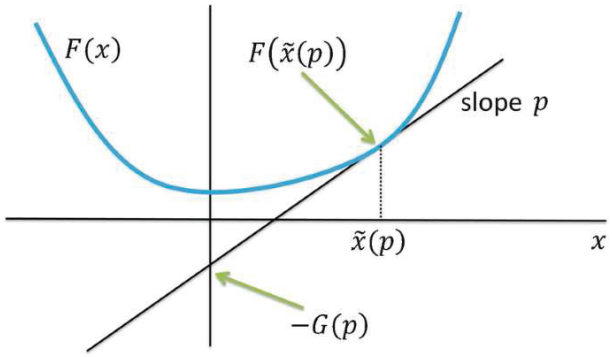


Figura 2 – Transformada de Legendre - Fractal dimensions of networks, E. Rosenberg, 2020 [15].

Como neste trabalho o interesse é sobre especificamente as variáives associadas à energia interna, entropia e temperatura, as relações termodinâmicas apresentadas serão referentes à tais propriedades, como no caso que será discutido posteriormente, pode-se tomar derivadas em relação a função de estado da energia interna U em relação a outra função do mesmo tipo, como a entropia S, e obter a temperatura T (o "p" da transformada de Legendre), o que permite obter uma função inversa como mostrado na equação (1.45) e aplicar na equação (1.49) e obter uma nova função como no exemplo da equação (1.62).

Começando com a análise da energia interna, em Termodinâmica, tal propriedade refere-se a uma quantidade de energia disponível para realizar trabalho (e no contexto deste trabalho, para dissipar em forma de calor) que advém da soma de todas as contribuições de energias cinéticas (translacionais, rotacionais e vibracionais) e

potenciais (desde intermoleculares até intramoleculares) medidas no respectivo centro de massa do sistema. Portanto, não se trata de uma energia medida por um referencial externo na análise de movimentos e interações macroscópicas, como movimentos "em bloco" de um sistema. Como é uma função de estado que depende de outras variáveis (no caso da equação para os gases ideais, depende da temperatura e do número de mols), podemos representá-la da seguinte maneira

$$U = U(S, V, N). \tag{1.63}$$

Temos então, uma equação com a dependência assinalada pela entropia, volume e número de partículas que compõem o sistema. Como a entropia possui dependência com a temperatura, em relação a esta, a energia interna depende implicitamente. Os postulados da Termodinâmica podem ser enunciados da seguinte maneira [17]

i) "Existem estados particulares de sistemas simples que, macroscopicamente, são caracterizados completamente pela energia interna U, volume V e os números molares N_1, N_2,...,N_r, dos componentes químicos".

ii) "Existe uma função chamada entropia, de variáveis extensivas de qualquer sistema composto, definida para todos os estados em equilíbrio e tendo a seguinte propriedade Os valores assumidos pelos parâmetros extensivos na ausência de uma restrição interna são aqueles que maximizam a entropia sobre a variedade de estados de equilíbrio restritos".

O primeiro postulado, também apresentado pelo autor Ralph Baierlein [19], refere-se aos estados macroscópicos dos sistemas físicos, como foi discutido anteriormente. O elemento N_r também pode denotar o número de partículas ao invés do número de mols. O terceiro e o quarto postulado são

iii) "A entropia de um sistema composto é aditiva sobre os seus componentes. A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente de energia".

A exempo da equação (1.63), a entropia pode ser representada da seguinte maneira

$$S = S(U, V, N). \tag{1.64}$$

A aditividade da entropia pode ser expressa matematicamente como (para um sistema composto cujas partes são j e k)

$$S_{j,k}(U_j, V_j, N_j; U_k, V_k, N_k) = S_j(U_j, V_j, N_j) + S_k(U_k, V_k, N_k). \tag{1.65}$$

Finalmente, o quarto postulado diz

iv) "A entropia de qualquer sistema desaparece no estado em que vale a seguinte equação"

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 0 \tag{1.66}$$

Para volumes e números de moles constante, a derivada parcial da energia interna em relação à entropia, é zero. Isso quer dizer que U não é uma função de S. Esse postulado expressa a terceira lei da Termodinâmica que não será abordada nesse trabalho.

Atendo-se mais profundamente ao terceiro postulado referente à propriedade de monotocidade da entropia, podemos verificar a razão da entropia ser representada por uma função monótona côncava. Supomos, como uma tentativa de redução ao absurdo, que a entropia é uma função da energia (consideremos o número de partículas e o volume como constantes) cuja variação é monótona, crescente e bem comportada (e portanto, continuamente diferenciável), mas cuja representação seja convexa de modo parecido com a seguinte figura

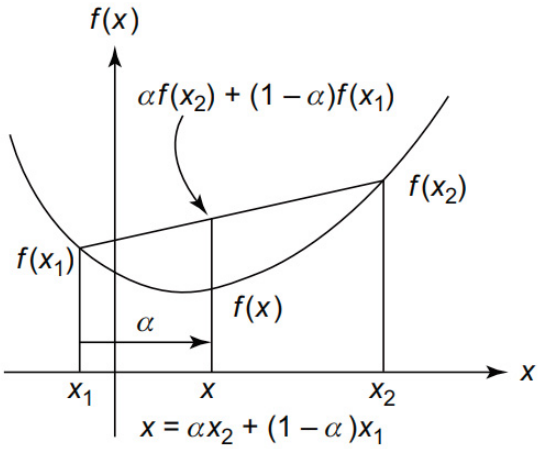


Figura 3 – Caracterização de uma função convexa - Introduction to Optimum Design (Second Edition), Jasbir S. Arora, 2004 [18].

No caso de relevância física, $f(x) = S(E)$ e os valores do conjunto do domínio são $x = E$. Se $x_2 = E_0 + \Delta E$, $x_1 = E_0 - \Delta E$ e $x = E_0$, isto é, considerando dois

pontos em que temos um certo acréscimo e decréscimo, respectivamente, da energia interna E do sistema, se traçarmos uma reta secante $s[x_1, x_2]$ entre os dois pontos considerados, cujas imagens são $S(E_0 - \Delta E)$ e $S(E_0 + \Delta E)$, pode-se obter um "valor médio"da função que é justamente, um ponto $(x, g(x')) \in \ s$, com $x' = E_0$, nesse caso, $g(x')$ se trata de uma função diferente da $S(E)$, pois seus valores tomados no conjunto imagem se intersectam com a reta secante s.

Considerando agora a propriedade da aditividade expressa em (1.3), entendendo por "sistema simples" aqueles que são macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, descarregados, quimicamente inertes e suficientemente grandes [20] (página 61), considerando também dois sistemas simples cujos volumes são fixos e iguais a V, bem como o número de partículas N e suas energias internas E_0, a entropia total (referente ao sistema composto) é

$$S_{1,2}(E_1, V_1, N_1; E_2, V_2, N_2) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2), \tag{1.67}$$

$$S_T = 2S(E_0, V, N). \tag{1.68}$$

Considerando a função $S(E)$ descrita anteriormente, se avaliarmos o valor $S(E_0)$, que no caso da Figura 2 se refere simplesmente a $f(x)$, concluímos que

$$S(E_0) < \frac{1}{2}\left[S(E_0 - \Delta E) + S(E_0 + \Delta E)\right], \tag{1.69}$$

$$2S(E_0) < \left[S(E_0 - \Delta E) + S(E_0 + \Delta E)\right]. \tag{1.70}$$

Fisicamente, há uma inconsistência da expressão (1.70) com os aspectos associados às variações de entropia. Se imaginarmos dois sistemas isolados separados por uma parede adiabática (que é o único elemento que os restringe), cada um (como já considerado) com energia interna E_0, se levarmos em conta que um deles transfere energia por meio de trabalho (imaginemos um pistão acoplado na parede que os separa, contrai um deles de modo a expandir o outro), de maneira que o sistema que realiza trabalho (sem haver dissipação) possui agora uma energia interna igual a $E_0 - \Delta E$ e o outro $E_0 + \Delta E$. Como consideramos um sistema simples, por exemplo, um gás ideal e

como o que recebeu energia por meio de trabalho teve sua energia interna acrescida, sua temperatura T também aumentou, criando inomogeneidades antes inexistentes.

Nesse caso, o sistema poderá interagir com um outro sistema fora dele (que não seja o primeiro), transferindo energia por meio de calor, diminuindo a entropia do total do sistema composto inicialmente considerado. Pode-se pensar nesse "terceiro sistema" como um sistema de uma única parte, como por exemplo, um reservatório que antes estava em equilíbrio térmico com o sistema que foi empurrado pelo movimento do pistão. Desse modo, a entropia após as variações de energia intera, de acordo com a segunda lei da Termodinâmica, vale

$$2S(E_0) \geq [S(E_0 - \Delta E) + S(E_0 + \Delta E)]\,. \tag{1.71}$$

Logo, a melhor função que descreve a entropia é aquela cuja concavidade é positiva, isto é, não é convexa. De modo geral, a equação (1.3) pode ser escrita como

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N). \tag{1.72}$$

Em que $S = S(U, V, N)$ é uma função homogênea de primeiro grau de suas variáveis. Isso também reitera a propriedade de aditividade, (para λ vezes os valores dos parâmetros que a função entrópica depende, ela vai ser igual a λ vezes o seu valor primário). Como consequência de (1.3), temos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} > 0. \tag{1.73}$$

Mas como a representação da função entrópica na Termodinâmica considera como possuindo concavidade positiva, obtemos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} < 0. \tag{1.74}$$

Considerando agora as transformações de Legendre já discutidas, aplicando para o caso da energia interna U

$$U = U(S, V, N) = -PV + TS + \mu N. \tag{1.75}$$

Como as variáveis de interesse nesse trabalho, além da energia interna U, são a temperatura T e a entropia S, sendo P, V, μ e N respectivamente a pressão, o volume,

o potencial químico e o número de partículas do sistema. A partir das derivadas parciais de U, pode-se obter os chamados "parâmetros intensivos" do sistema, e para o propósito desse trabalho, temos

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \tag{1.76}$$

$$S = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}. \tag{1.77}$$

Nesses casos, o "p" correspondente à derivada da função $f(x)$ no exemplo da transformada de Legendre, equivale respectivamente à temperatura T e à entropia S. Realizando as transformadas a partir da integral da expressão para a temperatura, obtém-se

$$U[T] = F(T, V, N) = U - TS. \tag{1.78}$$

Tal equação é conhecida como "Energia livre de Helmholtz". Em tal representação, temos a seguinte forma diferencial [20] (páginas 77 e 71)

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN, \tag{1.79}$$

de modo que

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}. \tag{1.80}$$

Finalmente, a capacidade térmica a volume constante C_V pode ser obtida por

$$C_V = \lim_{\Delta T \to \infty} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{V,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}. \tag{1.81}$$

CAPÍTULO 2

Aplicações no estudo das flutuações considerando a Desigualdade de Jensen

Neste capítulo, todos os conceitos, relações físico-matemáticas e desigualdades anteriormente desenvolvidos, serão aplicados em um caso particular de flutuação, a saber, para N sistemas com o mesmo calor específico e mesma massa (e portanto, mesma capacidade térmica).

O objetivo é verificar a segunda lei da Termodinâmica para esse caso bem como a sua relação com um resultado matemático conhecido como "Desigualdade de Jensen". Por fim, alguns resultados numéricos serão elencados para ilustrar o comportamento da evolução das médias das temperaturas para $N = 1000$ reservatórios.

2.1 Desigualdades aplicadas na Física

Uma das desigualdades matemáticas que possui muitas aplicações na Física se trata da desigualdade de Cauchy-Schwarz [21]. A desigualdade de Schwarz está presente no cálculo vetorial considerando espaços vetoriais sob os números reais, que pode ser também derivada para os casos de números complexos. Para dois vetores $\vec{u}$ e $\vec{v}$, considerando o produto interno representado por $\langle ., . \rangle$, temos

$$| \langle \vec{u}, \vec{v} \rangle |^2 \leq \langle \vec{u}, \vec{u} \rangle . \langle \vec{v}, \vec{v} \rangle , \tag{2.1}$$

com a norma canônica do vetor $\vec{u}$ dada por

$$||\vec{u}|| = \sqrt{\langle \vec{u}, \vec{u} \rangle}. \tag{2.2}$$

Reescrevendo a equação 2.1, obtém-se

$$| \langle \vec{u}, \vec{v} \rangle | \leq ||\vec{u}|| \, ||\vec{v}||. \tag{2.3}$$

Outra desigualdade conhecida é a chamada "desigualdade de Jensen"[22], [26], que afirma que, considerando uma variável aleatória X e uma função convexa φ

$$\varphi(\langle X \rangle) \leq \langle \varphi(X) \rangle . \tag{2.4}$$

Considerando novamente a função convexa φ aplicada aos valores do domínio $x_1, x_2, ..., x_n$, com pesos positivos a_i, temos

$$\varphi \left(\frac{\sum\limits_i a_i x_i}{\sum\limits_i a_i} \right) \leq \frac{\sum\limits_i a_i \varphi(x_i)}{\sum\limits_i a_i}, \tag{2.5}$$

para uma função φ que seja côncava

$$\varphi \left(\frac{\sum\limits_i a_i x_i}{\sum\limits_i a_i} \right) \geq \frac{\sum\limits_i a_i \varphi(x_i)}{\sum\limits_i a_i}. \tag{2.6}$$

A igualdade na expressão é verificada quando $x_1 = x_2 = ... = x_n$. Considerando agora que os pesos a_i são iguais, isto é, $\sum\limits_i a_i = n$, aplicando para o caso da função logarítmica como um exemplo de função côncava, isto é, $\varphi(x) = \ln(x)$, obtemos

$$\varphi \left(\frac{\sum\limits_i x_i}{n} \right) \geq \frac{\sum\limits_i \varphi(x_i)}{n}, \tag{2.7}$$

$$\ln \left(\frac{\sum\limits_i x_i}{n} \right) \geq \frac{\sum\limits_i \ln(x_i)}{n}, \tag{2.8}$$

aplicando a exponencial nos dois lados da equação e utilizando as propriedades $\ln(ab) = \ln a + \ln b$ e $\ln a^c = c \ln a$, obtém-se

$$\exp\left\{ \ln\left(\frac{\sum\limits_i x_i}{n} \right) \right\} \geq \exp\left\{ \frac{\sum\limits_i \ln(x_i)}{n} \right\}, \tag{2.9}$$

$$\frac{\sum\limits_i x_i}{n} \geq \exp\left\{ \ln\left(\prod_i x_i \right)^{\frac{1}{n}} \right\}, \tag{2.10}$$

$$\frac{\sum\limits_i x_i}{n} \geq \left(\prod_i x_i \right)^{\frac{1}{n}}. \tag{2.11}$$

Tal desigualdade corresponde a uma relação entre as médias aritméticas e geométricas. Aplicando no caso da desigualdade de Cauchy-Schwarz, considerando os vetores $\vec{u} = (u_1, u_2)$ e $\vec{v} = (v_1, v_2)$, com $u_i \in \mathbb{R}^+$ e $v_i \in \mathbb{R}^+$, temos

$$\langle u.u \rangle = (u_1^2 + u_2^2), \tag{2.12}$$

$$\langle v.v \rangle = (v_1^2 + v_2^2), \tag{2.13}$$

$$\langle u.v \rangle = (u_1 v_2 + u_2 v_2), \tag{2.14}$$

Considerando $x_1 = u_1^2 v_2^2$ e $x_2 = u_2^2 v_1^2$

$$\frac{u_1^2 v_2^2 + u_2^2 v_1^2}{2} \geq \sqrt{(u_1^2 v_2^2)(u_2^2 v_1^2)}, \tag{2.15}$$

$$u_1^2 v_2^2 + u_2^2 v_1^2 \geq 2 u_1 v_2 u_2 v_1, \tag{2.16}$$

considerando a equação 2.1, temos

$$|\langle \vec{u}, \vec{v} \rangle|^2 = (u_1 v_1 + u_2 v_2)^2, \tag{2.17}$$

$$\langle \vec{u}, \vec{u} \rangle = (u_1^2 + u_2^2), \tag{2.18}$$

$$\langle \vec{v}, \vec{v} \rangle = (v_1^2 + v_2^2), \tag{2.19}$$

desse modo, adicionando a soma $u_1^2 v_1^2 + u_2^2 v_2^2$ aos dois lados da equação 2.16

$$u_1^2 v_1^2 + u_2^2 v_2^2 + u_1^2 v_2^2 + u_2^2 v_1^2 \geq u_1^2 v_1^2 + u_2^2 v_2^2 + 2u_1 v_2 u_2 v_1, \tag{2.20}$$

$$(u_1^2 + v_1^2)(u_2^2 + v_2^2) \geq (u_1 v_1 + u_2 v_2)^2. \tag{2.21}$$

Esse resultado mostra uma relação entre duas desigualdades matemáticas, a saber, a desigualdade de Jensen e a desigualdade de Cauchy-Schwarz.

Outra desigualdade associada a valores médios, trata-se da desigualdade de Levinson [23]. Considerando um número $a > 0$ e uma função f que possui a terceira derivada em relação a x no intervalo $(0, 2a)$, de modo que $f'''(x) \geq 0$, para todo $x \in (0, 2a)$, e que $0 < x_i \leq a$, $0 < p_i$, para $i = 1, ..., n$, temos

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} p_i f(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} p_i} - f\left(\frac{\sum_{i=1}^{n} p_i x_i}{\sum_{i=1}^{n} p_i}\right) \leq \frac{\sum_{i=1}^{n} p_i f(2a - x_i)}{\sum_{i=1}^{n} p_i} f\left(\frac{\sum_{i=1}^{n} p_i (2a - x_i)}{\sum_{i=1}^{n} p_i}\right). \tag{2.22}$$

A expressão acima generaliza a desigualdade de Ky Fan [23], que vale para as condições de $p_i = 1$, $a = \frac{1}{2}$ e $f(x) = \log(x)$. Para se prosseguir com uma aplicação, considera-se primeiramente a definição da entropia de Shannon (que se distingue da entropia de Boltzmann-Gibbs pelo fato de ser aplicada no contexto da teoria da informação)

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i, \tag{2.23}$$

como mostrado em [24], considerando as distribuições de probabilidade $\mathbf{r} = (r_1, ..., r_n)$ e $\mathbf{w} = (w_1, ..., w_m)$, $\mathbf{k} = (k_1, ..., k_n)$ esteja em $(0, \infty)^n$ e $\mathbf{t} = (k_1, ..., k_m)$ esteja em $(0, \infty)^m$, temos a seguinte aplicação para a entropia de Shannon

$$S_r = -\sum_{v=1}^{n} r_v \log(r_v). \tag{2.24}$$

$$S_w = -\sum_{u=1}^{m} w_u \log(w_u). \tag{2.25}$$

$$J_S(r,w,k,t) = \frac{1}{\sum_{u=1}^{m} t_u}\left[S_w + \sum_{u=1}^{n} w_u \log\left(t_u\right)\right] + \left[\sum_{u=1}^{m} \frac{w_u}{\sum_{u=1}^{m} t_u} \log\left(\sum_{u=1}^{m} \frac{w_u}{\sum_{u=1}^{m} t_u}\right)\right] -$$

$$\frac{1}{\sum_{v=1}^{n} k_v}\left[S_r - \sum_{v=1}^{n} k_v \log\left(r_v\right)\right] - \left[\sum_{v=1}^{n} \frac{k_v}{\sum_{v=1}^{n} k_v} \log\left(\sum_{v=1}^{n} \frac{r_v}{\sum_{i=1}^{n} k_v}\right)\right] \leq 0. \quad (2.26)$$

Se a base da função logarítmica for menor que 1, $J_S(r,w,k,t) \geq 0$. Conclui-se que uma função do tipo $f(x) = -x\log(x)$ (como a entropia de Shannon-Boltzmann-Gibbs) é uma função 3-convexa para uma base logarítmica maior que 1.

2.2 Variação de entropia para N-reservatórios com capacidade térmica constante

Considerando um número N de reservatórios finitos com o mesmo valor de capacidade térmica C [25], cada um com uma temperatura inicial T_i. Tais sistemas entrarão em contato térmico até alcançar uma situação de equilíbrio onde a temperatura é a mesma para todos. A primeira lei da Termodinâmica diz que, como nesse caso há apenas transferência de energia por meio de calor, o tanto de energia por meio de calor doada por um reservatório é a mesma que o total de energia recebida pelos outros, de forma que

$$-Q_1 = Q_2 + Q_3 + ... + Q_N, \quad (2.27)$$

$$C\sum_{i=1}^{N}(T_i - T_f) = 0. \quad (2.28)$$

após o contato térmico, o estado de equilíbrio é atingido com uma temperatura final dada por

$$T_f = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} T_i. \quad (2.29)$$

Como a segunda lei da Termodinâmica requer $\Delta S \geq 0$, obtemos

$$\Delta S = C \sum_{i=1}^{N} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} \geq 0, \tag{2.30}$$

o que resulta, para $N = 2$ por exemplo

$$\Delta S = C \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + C \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} \geq 0, \tag{2.31}$$

$$\Delta S = C[\ln T_f + \ln T_f - (\ln T_1 + \ln T_2)] \geq 0, \tag{2.32}$$

$$\Delta S = 2C(\ln T_f - \frac{1}{2} \ln T_1 T_2) \geq 0, \tag{2.33}$$

$$\Delta S = 2C \ln \frac{T_f}{(T_1 T_2)^{\frac{1}{2}}} \geq 0. \tag{2.34}$$

Desse modo, generalizando para N sistemas, obtém-se

$$\Delta S = NC \ln \frac{T_f}{(T_1 T_2 ... T_N)^{\frac{1}{N}}} \geq 0, \tag{2.35}$$

considerando a equação (2.29)

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} T_i \geq \left(\prod_{i=1}^{N} T_i \right)^{\frac{1}{N}} \tag{2.36}$$

Onde temos as médias aritméticas e geométricas respectivamente. Tal resultado é conhecido matematicamente como Desigualdade de Jensen [26] e estabelece a igualdadade entre as médias no caso de equilíbrio térmico entre os reservatórios. Algumas ilustrações gráficas referentes a tal desigualdade serão apresentadas e discutidas na próxima seção.

2.3 Resultados numéricos da Desigualdade de Jensen para $N = 1000$

Para ilustrar o resultado obtido na seção anterior, uma simulação numérica considerando 1000 temperaturas aleatórias gaussianas entorno de uma média aritmética referente a uma temperatura de $302,010528K$ foi realizada. Considerando as definições das médias aritméticas e geométricas respectivamente, temos

$$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} T_i, \tag{2.37}$$

$$\left(\prod_{i=1}^{N} T_i\right)^{\frac{1}{N}}. \tag{2.38}$$

A figura a seguir ilustra a evolução das médias aritméticas e geométricas calculadas de modo cumulativo, isto é, agrupando os valores a partir de $N = 1$ até os mesmos 1000 valores de temperatura

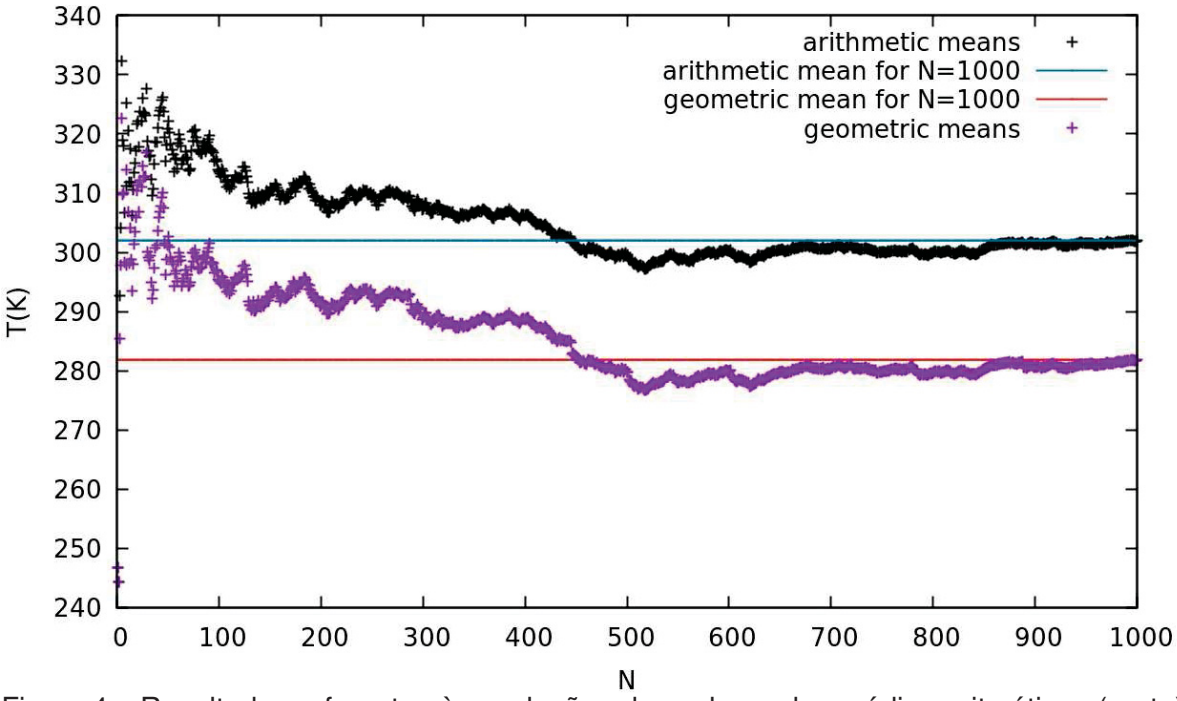


Figura 4 – Resultados referentes às evoluções dos valores das médias aritméticas (preto) e geométricas (roxo) de modo cumulativo.

Tais resultados mostram que, na medida que as médias aritméticas e geométricas vão sendo calculadas cumulativamente, para um número N cada vez maior de temperaturas, maior é a proximidade com o valor médio para o $N = 1000$, que nesse caso é o número total de reservatórios. Como é uma distribuição aleatória gaussiana de valores entorno da média, para poucos valores considerados, espera-se que haja flutuações entorno do valor médio, como ilustrado nas figuras.

Para valores de temperatura próximos ao da média ou sem haver um desvio expressivo, a média aritmética coincide com a média geométrica aproximadamente. E como mostrado na equação (2.7), no caso de $x_1 = x_2 = ... = x_n$, que nesse caso se

tratam dos valores da temperatura T, o sistema se encontra no estado de equilíbrio térmico sem haver variação da entropia e flutuações.

CAPÍTULO 3

Entropia e flutuações no âmbito da Mecânica Estatística

Neste capítulo, o arcabouço teórico referente ao conceito de entropia na Mecânica Estatística será apresentado com o objetivo de buscar uma conexão com a Termodinãmica, especialmente no que diz respeito ao cálculo da capacidade térmica em termos do desvio quadrático médio das energias do sistema no ensemble canônico. As flutuações devem ser entendidas dentro desse contexto, isto é, não mais apenas considerando a situação de não equilíbrio das temperaturas iniciais descritas por médias geométricas, mas nesse caso, havendo a variância das energias do sistema.

As primeiras seções consideram as introduções aos ensembles microcanônico e canônico, abordando como as primeiras equações da entropia foram propostas e como é possível derivar uma generalização da entropia de Boltzmann (que se refere ao âmbito microcanônico) conhecida como entropia de Gibbs. Toda a carga teórica será apresentada também com o objetivo de se proceder com sua generalização no próximo capítulo.

3.1 Postulados da Mecânica Estatística e ensemble microcanônico

Em Mecânica Estatística, diferenciam-se dois conceitos importantes associados à entropia, que são o de macroestado e microestado. O macroestado corresponde ao estado macroscópico de um sistema termodinâmico descrito em termos de grandezas macroscopicamente mensuráveis ou que descrevem o estado macroscópico, tais como volume, pressão, temperatura e outras. O microestado trata-se do estado microscópico de um sistema termodinâmico que é descrito valendo-se de grandezas cuja quantidade associada corresponde a uma propriedade microscópica, tais como número de partículas e quantidade de movimento. Um sistema como um gás constituído de n moléculas, pode apresentar vários microestados diferentes que são compatíveis com um mesmo macroestado.

Considerando que as moléculas se movem e se chocam com as paredes onde o gás está envolvido, tais moléculas terão, além de certa posição, uma quantidade de movimento linear. A evolução de um sistema específico em termos de sua quantidade de movimento linear e sua posição pode ser analisada num "espaço de fase", que se trata do espaço de quantidades de movimentos e posições de um dado sistema. As moléculas dentro de um gás podem exibir uma distribuição de valores dessas grandezas, de modo que para cada conjunto de valores específicos de cada grandeza, pode-se associar um único microestado. A razão do número de microestados que correspondem a um dado macroestado (descrito por propriedades como pressão, temperatura e volume) pelo número de microestados correspondentes a todos os macroestados do sistema é a probabilidade. Mais adiante, será mostrado que a entropia, no âmbito mecânico-estatístico, é uma grandeza que é proporcional a essa probabilidade.

Antes das considerações a respeito da entropia de Boltzmann (e sua generalização conhecida por entropia de Gibbs), é conveniente expor algumas proposições que se assumirão como verdadeiras, para se abordar tais tópicos. Antes de tudo, a entropia de Boltzmann se aplica a sistemas em equilíbrio térmico, que são definidos como aqueles em que a probabilidade de encontrar o sistema em um estado específico é independente do tempo.

Os microestados correspondentes ao macroestado que descreve o estado

macroscópico do sistema, possuem uma probabilidade invariável, de modo que se tratará apenas da probabilidade relativa ao estado macroscópico do sistema. Todos os estados acessíveis do sistema tem a mesma probabilidade de serem ocupados por esse sistema. O sistema então, que se considera isolado (definido anteriormente como aquele que não interage com nada fora dele, não trocando nem energia, massa, carga e quaisquer outros atributos), se distribui uniformemente ao longo de tais estados. Um primeiro postulado da Mecânica Estatística pode ser expresso assim "Um sistema isolado em equilíbrio é igualmente provável para estar em qualquer um dos seus estados acessíveis".

Uma exemplificação conveniente desse postulado, isto é, do fato de aceitarmos sua validade não resultar em inconsistências em resultados experimentais, é se considerarmos a energia total de um sistema isolado descrito classicamente, como um oscilador harmônico (em uma dimensão) com massa m preso a uma mola de constante de elasticidade k. A energia de tal sistema é dada por

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}. \tag{3.1}$$

Em que se tem, simplesmente, a energia total igual à soma dos termos cinético e potencial. No entanto, o espaço de fase desse sistema pode ser representado por uma elipse no plano dos valores de quantidade de movimento por valores de deslocamento dessa massa pontual ao longo do eixo x. Se considerarmos que a energia desse oscilador encontra-se faixa de valores $E + \delta E$, então, entre as duas elipses associadas às energias E e $E + \delta E$, temos um conjunto de valores possíveis de quantidade de movimento e posição. Ao considerar o valor específico de energia mostrado anteriormente, então o oscilador terá igual probabilidade de ter valores de quantidade de movimento e posição ao longo da área entre as duas células, que representa a região acessível do espaço de fase [12] (página 56).

Como discutido anteriormente, na situação em que o sistema se encontra distribuído uniformemente ao longo dos estados acessíveis, a saber, quando a probabilidade para cada estado acessível é a mesma, o sistema se encontra em equilíbrio térmico. Todavia, pode-se imaginar casos em que a probabilidade do sistema se encontrar em cada um dos macroestados varie com o tempo, o que significa que os valores parâmetros macroscópicos descritivos também evoluem temporalmente. Nesse caso,

temos uma situação de não equilíbrio.

Quanticamente, um sistema pode se encontrar em um auto-estado correspondente ao estado observado na mensuração, mas antes, tal sistema se encontrava numa superposição de auto-estados, de modo que existe uma probabilidade do sistema ser encontrado em um estado específico num certo instante de tempo após o colapso da função de onda. Mas também existe uma probabilidade não nula do sistema ser encontrado em outro auto-estado num instante posterior, devido às possíveis interações residuais das partículas umas com as outras [12] (página 57).

Analogamente, estatisticamente, pode-se descrever um sistema isolado de várias partículas em termos de sua evolução para um subconjunto de macroestados acessíveis. Se considerar que o sistema se encontra num estado específico, num dado instante inicial, uma vez não violando a lei da conservação de energia (a energia total é constante no sistema isolado) e que a evolução do sistema seja consistente com as restrições possivelmente existentes, o sistema poderá evoluir para outro subconjunto de macroestados num instante de tempo posterior. Nesse caso, não há nenhum impedimento em termos das leis da mecânica do sistema se encontrar preferencialmente num estado em relação a outro. Será extremamente improvável o sistema continuar no subconjunto de estados acessíveis que se encontrava no momento inicial. O sistema evoluirá de forma que passará a possuir vários estados diferentes de todos os estados possíveis. Isso é explicado pelo fato de existir interações entre as partículas que compõem tal sistema.

Se considerarmos dois sistemas interagentes inicialmente encontrados em algum estado de um subconjunto de estados acessíveis, distribuídos uniformemente ao longo de tais estados, espera-se que os dois sistemas evoluirão de modo a ocuparem cada um dos estados possíveis de serem ocupados. Em um dado instante final, tais sistemas se encontrarão distribuídos uniformemente ao longo de certo conjunto de estados acessíveis, em que finalmente, o sistema isolado atingirá o estado de equilíbrio.

Um caso para exemplificar tal situação [12] (páginas 58 e 59) é partindo da consideração de dois sistemas pertencentes a um sistema isolado. Tais sistemas se encontram separados por uma parede. De um lado há um gás e do outro, há vácuo. Ao remover a restrição, espera-se que devido às interações das partículas com as paredes do gás e possivelmente, havendo colisão de umas com as outras, as moléculas passem a ocupar o outro lado do sistema, sendo imensamente improvável

que continue ocupando o mesmo macroestado inicial. As moléculas certamente não estarão distribuídas uniformemente ao longo dos estados acessíveis, de modo que existirão diferentes probabilidades para cada macroestado possível. Desse modo, como há muito mais microestados correspondentes ao macroestado da molécula se distribuir uniformemente no sistema total, a probabilidade do sistema evoluir para um estado de equilíbrio onde a densidade do gás seja uniforme ao longo do sistema total, é apreciavelmente maior.

É importante salientar que o tempo para se alcançar o estado de equilíbrio, chamado "tempo de relaxação", nem sempre é o mesmo, variando para cada conjunto de sistemas e condições impostas, que tem a ver com as interações entre as partículas de um dado sistema e com a taxa associada à transição do sistema para os estados acessíveis possíveis.

O postulado anteriormente apresentado é fundamental em Mecânica Estatística de equilíbrio. Se considerarmos um sistema isolado em equilíbrio, onde sua energia total é constante e se encontra entre os valores E e $E + \delta E$. Se considerarmos que $\Omega(E)$ é o número total de microestados correspondentes a todos os macroestados consistentes com esse valor de energia para o sistema e que $\Omega(E; y_k)$ são o subconjunto de microestados que atendem o valor de certo parâmetro y que assume, especificamente, um valor y_k. De acordo com o postulado fundamental da Mecânica Estatística, a probabilidade de todos os estados acessíveis pertencentes ao conjunto total $\Omega(E)$, é a mesma. O número de microestados consistente com um dado macroestado pode ser chamado de multiplicidade ou peso estatístico. Dividindo o peso estatístico correspondente ao macroestado descrito pelo valor y_k do parâmetro y, temos

$$P(y_k) = \frac{\Omega(E; y_k)}{\Omega(E)}. \tag{3.2}$$

Para calcular o valor médio do parâmetro y para o sistema, realiza-se a média de todos os sistemas no conjunto, de modo que

$$\langle y_k \rangle = \frac{\sum_k \Omega(E; y_k) y_k}{\Omega(E)}. \tag{3.3}$$

Em que o índice k denota a soma sobre todos os possíveis valores que o parâmetro y pode ter.

A partir disso, pode-se definir uma fórmula para a entropia, apresentada primeiramente pelo físico austríaco Ludwig Boltzmann no século 19. Juntamente com o físico James Clerk Maxwell, acreditava-se na chamada "hipótese ergódica", que diz que um sistema mecânico, se não for perturbado, passará por cada ponto do espaço de fase (definido anteriormente) encontrando-se em certa superfície de energia [27]. Isso significa que, dentro de certo intervalo de tempo, os constituintes do sistema (representados por massas pontuais) passarão por todos os valores possíveis de quantidade de movimento e posição consistentes com a energia total. Caso assumamos a validade dessa hipótese, então, em outras palavras, se considerarmos as quantidades físicas associadas às propriedades do sistema ao longo de certa trajetória longa (também chamado "história", que pode ser representada no espaço de fase), pode-se substituir a média de um único sistema ao longo dessa trajetória pela média de todos os pontos da superfície de energia.

No entanto, Boltzmann [28], derivou algumas equações para a entropia, abordando interações entre moléculas e a probabilidade associada. No entanto, nesse trabalho, não será abordada uma discussão histórica aprofundada, que pode ser conferida na literatura a respeito. A equação entrópica do âmbito microcanônico pode ser expressa por

$$S = k \ln \Omega. \tag{3.4}$$

Na qual k é a constante de Boltzmann, Ω é o número microestados consistentes com um dado macroestado e S é a entropia. No caso do ensemble microcanônico, a energia total do sistema (que no caso de interesse da Termodinâmica, considera-se a energia interna) é fixada e não varia. O significado físico dessa expressão pode ser entendido em termos do contexto histórico em que foi formulada [29], que se trata de definir uma propriedade que diga a respeito de como um estado macroscópico de um sistema se comporta na medida em que o mesmo evolui, a partir do comportamento das propriedades microscópicas de seus constituintes. Como Ω pode ser expresso em termos de probabilidade, a quantidade entrópica é, então, proporcional à probabilidade. Isso significa que, num sistema em equilíbrio, como cada estado acessível é equiprovável, a entropia é uma constante. Configurações correspondentes a estados mais aleatórios são mais prováveis na evolução de um sistema, uma vez que o peso

estatístico é maior, resultando num valor de logaritmo maior, o que implica em maior entropia.

Boltzmann defendia que a energia de uma molécula é obtida a partir da multiplicação de números inteiros por uma quantidade ϵ finita. Uma lista de números inteiros $\mathcal{N}$, correspondentes aos elementos para cada molécula, define o microestado. Para Boltzmann, o macroestado é definido como o valor discreto da distribuição de energia o que dá, para cada valor possível de energia $i\epsilon$, o número $\mathcal{N}_i$ de moléculas com essa energia. A probabilidade de um macroestado é proporcional à "permutabilidade", expressa por

$$P \propto \frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_1!\mathcal{N}_2!...\mathcal{N}_i!}. \tag{3.5}$$

Para um dado valor do número total de moléculas $\sum_i \mathcal{N}_i$ e do total de energia $\sum_i \mathcal{N}_i i\epsilon$ e valendo-se da aproximação Stirling para os fatoriais, a permutabilidade atinge um valor máximo quando $\mathcal{N}_i$ é proporcional a $e^{\beta i\epsilon}$, onde β é o multiplicador de Lagrange associado à restrição sobre o total de energia. Como argumentado por Olivier Darrigol, Boltzmann substituiu a divisão uniforme do eixo de energia pelo divisão uniforme do espaço de velocidade e tomou o limite contínuo da distribuição N_i. Esse procedimento produziu a distribuição de velocidade maxwelliana. O logaritmo da permutabilidade para qualquer distribuição de número de moléculas é $\sum_i \mathcal{N}_i \ln \mathcal{N}_i$ (a menos de uma constante). Então, tem-se a expressão combinatorial analítica da entropia, também expressa pela equação (3.4), escrita por Max Planck, mas chamada "equação de Boltzmann da entropia", que associou então, a probabilidade a uma distribuição de Maxwell para as velocidades. A constante de Boltzmann k é um valor que possui unidade de medida de calor por temperatura (isto é, joule por kelvin) e isso dá o caráter de grandeza para a propriedade entrópica.

Como visto anteriormente, para sistemas isolados cuja energia total é uma constante, pode-se descrevê-los macroscopicamente em termos de subníveis de energia microscópicos, em termos dos seus $\mathcal{N}$ constituintes. Cada constituinte poderá apresentar diferentes valores de energia, que resultam numa mesma energia que especifica o macroestado (e que é constante). Assim, pode-se expressar o número de microestados como função das variáveis de energia, volume e número de partículas, de tal modo que

$$\Omega = \Omega(E, V, N). \tag{3.6}$$

Considerando dois sistemas separados por uma parede, cujas energias são, respectivamente, E_1 e E_2, temos que a energia total dos dois sitemas será a soma das energias associadas E_T. Os dois sistemas interagirão termicamente, ao submetê-los a uma parede condutora (diatérmica). Todavia, os volumes e número de partículas de cada sistema serão fixos, considerando que tais sistemas estarão separados por uma parede rígida e impenetrável. Suas energias serão, portanto, variáveis. Pode-se escrever o número de microestados do sistema total em termos do número de microestados de cada sistema isoladamente, dado que são indendependentes, isto é, para dois sistemas independentes A e B, temos que $p(A \cup B) = p_A p_B$, o que resulta em [30]

$$\Omega_T(E_1, E_2) = \Omega(E_1)\Omega(E_2), \tag{3.7}$$

$$\Omega_T(E_1, E_2) = \Omega(E_1)\Omega(E_T - E_1), \tag{3.8}$$

$$\Omega_T(E_1, E_2) = \Omega(E_T, E_1). \tag{3.9}$$

Tais relações revelam que o número de microestados para o sistema total é proporcional e varia com o número de microestados do primeiro sistema. De acordo com o postulado fundamental mecânico-estatístico, o sistema 1 tem igual probabilidade de estar em qualquer um dos microestados cujos valores de energia são consistentes com dado macroestado. Desse modo, o sistema total também. O valor de energia E_1 através do qual o sistema estará em equilíbrio será tal que maximiza a quantidade dada pela relação (3.9). O estado de equilíbrio do sistema será tal que o sistema passe a maior parte da fração do seu tempo e será também, o mais provável. Considerando os valores de energia E_1 como sendo $\langle E_1 \rangle$ no caso do equilíbrio alcançado e reciprocamente para E_2, temos

$$\frac{d\Omega_T(E_1, E_2)}{dE_T} = 0 \tag{3.10}$$

$$\Omega(\langle E_2\rangle)\left(\frac{\partial\Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right)dE_1+\Omega(\langle E_1\rangle)\left(\frac{\partial\Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right)dE_2=0, \tag{3.11}$$

multiplicando os dois lados da equação por $\frac{1}{\Omega_1\Omega_2}$ bem como considerando que $E_T = E_1 + E_2$ implica que $dE_1 = -dE_2$ e conisderando que $E_1 = \langle E_1\rangle$ e $E_2 = \langle E_2\rangle$, obtemos

$$\frac{1}{\Omega(\langle E_1\rangle)}\left(\frac{\partial\Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right)dE_1-\frac{1}{\Omega(\langle E_2\rangle)}\left(\frac{\partial\Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right)dE_1=0, \tag{3.12}$$

certamente que os resultados correspondem à derivação da função $\ln\Omega_i(E_i)$, de modo que

$$\frac{\partial\ln\Omega_1(E_1)}{\partial E_1}=\frac{\partial\ln\Omega_2(E_2)}{\partial E_2}, \tag{3.13}$$

mas como já mostrado, a equação acima corresponde à derivada da equação da entropia do ensemble microcanônico, tomada no caso do equilíbrio térmico atingido após o contato térmico entre os sistemas. Como a conexão com a Termodinâmica requer o resultado expresso anteriormente, a saber, da equação (3.4), obtemos

$$\frac{1}{T}=k\frac{\partial\ln\Omega(E,V,N)}{\partial E}, \tag{3.14}$$

nesse caso, introduz-se um parâmetro associado à condição de equilíbrio do sistema ($\frac{1}{T_1}=\frac{1}{T_2}$), expresso por

$$\beta=\frac{\partial\ln\Omega(E,V,N)}{\partial E}. \tag{3.15}$$

Sendo a entropia proporcional ao número de microestados (ao logaritmo desse número), e sendo tal número proporcional a uma certa probabilidade do sistema se encontrar em dado macroestado, ao realizar as derivadas em relação aos valores de energias dos sistemas, tentou-se encontrar um valor máximo da entropia em relação aos valores de energia, isto é, buscou-se maximizar a mesma. Pode-se inferir que no caso de equilíbrio termodinâmico, o número de microestados compatível com um número de macroestados indistinguíveis, atinge um valor máximo e igualmente, a probabilidade associada.

3.2 Introdução ao ensemble canônico

No chamado "ensemble canônico", os postulados da Mecânica Estatística ainda podem ser considerados com a diferença de que agora, buscar-se-á fixar a variável macroscópica da temperatura T. Nesse caso, temos um sistema composto por pelo menos um reservatório R e um outro sistema S, sendo este um sistema simples. Ambos estão em contato térmico e o reservatório é considerando "muito grande" em relação ao sistema (possui muito mais graus de liberdade). Se o sistema total é isolado, então valerão os postulados e as considerações apresentadas na seção anterior para o caso de equilíbrio, e a probabilidade p_i de encontrar o subsistema S num estado microscópico específico é dada por

$$p_i = c\Omega_R(E_T - E_i), \tag{3.16}$$

onde c é uma constante de normalização, E_i é a energia do subsistema S associada a um certo microestado i e Ω_R é o número de microestados acessíveis ao reservatório E_R que possui energia E_R. Como já mencionado, o reservatório é muito maior que o subsistema com o qual está acoplado, de modo que $E_R \gg E_i$. Expandindo a função associada à probabilidade dada pela equação (3.16) em séries de Taylor entorno da energia total E_T, obtemos

$$\ln p_i = \ln c + \ln \Omega_R(E_T) + \left[\frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E}\right]_{E=E_T}(-E_i) + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2}\right]_{E=E_T}(-E_i)^2. \tag{3.17}$$

Novamente, empregando a definição da entropia no contexto do ensemble microcanônico fornecida pela equação (3.4) e considerando (3.15), temos

$$\frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} = \frac{1}{kT} \tag{3.18}$$

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} = \frac{1}{k}\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T}\right) \to 0. \tag{3.19}$$

Nesse caso, como T é considerada uma quantidade fixa (por definição no ensemble canônico), a sua derivada em relação a energia deve se anular. Desse modo, a expansão se torna

$$\ln p_i = \ln \left[c\Omega_R(E_T) \right] - \frac{1}{kT} E_i, \tag{3.20}$$

o que imediatamente resulta em

$$p_i = e^{\ln \left[c\Omega_R(E_T) \right] - \frac{1}{kT} E_i}, \tag{3.21}$$

$$p_i = e^{\ln \left[c\Omega_R(E_T) \right]} e^{\frac{-E_i}{kT}}, \tag{3.22}$$

como um dos vínculos associados à Teoria das Probabilidades (e por conseguinte, à Mecânica Estatística) é que $\sum_i p_i = 1$, para valores constantes de energias dos microestados E_i do subsistema, a constante de normalização é $c = \frac{1}{\sum_i \Omega_R(E_T - E_i)}$ como garantia da permanência do vínculo, de modo que a equação se torna

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}, \tag{3.23}$$

com a chamada "função de partição" definida por

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \tag{3.24}$$

Dessa forma, pode-se declarar que, no contexto do ensemble canônico [20] (página 119) "O ensemble canônico é constituído pelo conjunto de microestados j, associados à distribuição de probabilidades dada pela equação $p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$, acessíveis a um sistema S, em contato com um reservatório térmico a temperatura T".

3.3 Entropia de Gibbs e extremização com multiplicadores de Lagrange

Para se proceder com a derivação da generalização da entropia estudada no âmbito do ensemble microcanônico, isto é, a entropia de Boltzmann, é necessário esclarecer alguns conceitos referentes ainda ao caso do ensemble canônico. Primeiramente, a função de partição Z se refere a um cômputo associado aos valores acessíveis de energia do sistema correspondentes a todos os microestados distintos, no contexto

do equilíbrio térmico de tal sistema com um reservatório, como já visto. Como a energia livre de Helmholtz é definida por $F = E - TS$, maximizando o valor da entropia S, minimiza-se o valor dessa energia livre. Como o sistema pode se distribuir com um mesmo valor de energia resultando em vários termos iguais, que se referem a microestados com esse mesmo valor específico, é preciso considerar um "fator de degenerescência", de modo que

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}, \tag{3.25}$$

onde $\Omega(E)$ é o número de microestados acessíveis ao sistema S com energia E. Mas no limite do equilíbrio termodinâmico considerado, isto é, com a maximização da entropia e portanto, minimização da energia livre de Helmholtz, temos

$$Z = \sum_E e^{[\ln \Omega(E) - \beta E]}, \tag{3.26}$$

$$Z = e^{[-\beta min_E \{E - TS(E)\}]}, \tag{3.27}$$

onde min_E corresponde ao valor mínimo da energia livre. Desse modo, temos

$$Z \to e^{-\beta F}, \tag{3.28}$$

e também

$$F = -kT \ln Z. \tag{3.29}$$

Tal relação entre a energia livre de Helmholtz e a função de partição pode ser verificada considerando a primeira derivada de F como segue

$$S = \frac{E - F}{T} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \tag{3.30}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -k \ln Z - \frac{kT}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V,N}, \tag{3.31}$$

mas $\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial Z}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T}$ e $\frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{-1}{kT^2}$, de modo que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -k \ln Z - kT\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}\left(\frac{-1}{kT^2}\right), \tag{3.32}$$

com $\frac{\partial Z}{\partial \beta} = E$, temos

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{-(k \ln Z + U)}{T}. \tag{3.33}$$

No entanto, no limite $T \to 0$, $F = E$, de modo que a equação 3.29 avaliada nesse mesmo limite, se torna

$$\lim_{T\to 0} F = \lim_{T\to 0} -kT \ln Z, \tag{3.34}$$

mas como discutido no capítulo anterior referente às leis e aos postulados da Termodinâmica, a entropia para $T \to 0$ também tende a 0, ou seja, a multiplicidade do sistema é mínima e a função de partição contém apenas um termo referente ao único estado de energia do sistema que nesse caso, é E_0, de modo que $E = E_0$, ou seja

$$\lim_{T\to 0} -kT \ln Z = -kT \ln e^{-\beta E_0}, \tag{3.35}$$

$$\lim_{T\to 0} F = \frac{-kT}{-kT} E. \tag{3.36}$$

A partir disso, pode-se derivar uma nova equação da entropia como segue

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k\beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}, \tag{3.37}$$

$$S = k \ln Z + k\beta \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j}, \tag{3.38}$$

como $p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$, isto é, como mostrado na equação (3.23), obtém-se

$$-\beta E_j = \ln Z p_i, \tag{3.39}$$

substituindo na equação (3.38), obtemos

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i, \tag{3.40}$$

ou no limite do contínuo

$$S = -k \int \rho \ln \rho \, d\Omega. \tag{3.41}$$

Tal equação é conhecida como "Entropia de Gibbs" ou ainda, "Entropia de Boltzmann-Gibbs" no sentido de que generaliza a entropia de Boltzmann pois considera diferentes "pesos estatísticos" para os diferentes microestados com energias distintas que o sistema pode ter como é o caso do ensemble canônico, mesmo que este *não seja* uma generalização do anterior, mas apenas um outro cenário em que a descrição física dos sistemas muda pois a variável fixa é outra. Se a distribuição de energia do sistema corresponde a microestados equiprováveis, no caso do equilíbrio termodinâmico com energia total E fixa, a equação (3.40) se torna

$$S = -k \sum_i \left[\left(\frac{1}{\Omega} \right) \ln \left(\frac{1}{\Omega} \right) \right]_i , \tag{3.42}$$

$$S = -k \ln \left(\frac{1}{\Omega} \right) \left[\sum_i^{\Omega} \left(\frac{1}{\Omega} \right)_i \right] . \tag{3.43}$$

Ao realizar a soma de todas as probabilidades com pesos estatísticos iguais até o número total de microestados, recupera-se a expressão (3.4) referente ao ensemble microcanônico. A partir da expressão (3.38), pode-se derivar uma equação para probabilidade partindo do método dos multiplicadores de Lagrange, isto é, o objetivo é extremizar a equação da entropia de Gibbs a partir dos seguintes vínculos

$$\sum_i p_i = 1, \tag{3.44}$$

$$U = \langle E \rangle = \sum_i E_i p_i . \tag{3.45}$$

Nesse caso, temos uma função f sujeita aos dois vínculos acima, isto é

$$f(\{p_i\}, \alpha, \beta) = -k \sum_i p_i \ln p_i - \alpha \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i E_i p_i - U \right) . \tag{3.46}$$

$$\delta f(\{p_i\}, \alpha, \beta) = -k\delta \left(\sum_i p_i \ln p_i \right) - \alpha\delta \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \beta\delta \left(\sum_i E_i p_i - U \right) = 0. \tag{3.47}$$

$$\delta f(\{p_i\}, \alpha, \beta) = -k \ln p_i - k - \alpha - \beta E_i = 0, \tag{3.48}$$

$$p_i = e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_i}, \tag{3.49}$$

considerando o vínculo $\sum_i p_i = 1$, temos

$$\sum_i e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_i} = 1, \tag{3.50}$$

e finalmente, combinando as duas equações anteriores para eliminar α, obtém-se novamente a equação (3.23).

3.4 Flutuações no ensemble canônico

Como visto anteriormente, a energia interna é obtida calculando o valor esperado da quantidade E e também pode ser obtida da seguinte maneira

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \tag{3.51}$$

Calculando o desvio quadrático, obtemos

$$\left\langle E_i^2 \right\rangle - \langle E_i \rangle^2 = Z^{-1} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} - \left[Z^{-1} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right]^2. \tag{3.52}$$

$$\left\langle E_i^2 \right\rangle - \langle E_i \rangle^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_i \rangle, \tag{3.53}$$

relembrando as equações 1.76 e 1.81, obtemos

$$\left\langle E_i^2 \right\rangle - \langle E_i \rangle^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} U = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V, \tag{3.54}$$

$$C_V = \frac{\left\langle E_i^2 \right\rangle - \langle E_i \rangle^2}{kT^2}. \tag{3.55}$$

CAPÍTULO 4

Mecânica Estatística e Termodinâmica generalizadas

Neste capítulo, uma parte da teoria referente a uma proposta de generalização da Mecânica Estatística é apresentada com o objetivo de expressar uma conexão com a Termodinâmica generalizada, que de modo conjunto pode ser referida como "q-Termoestatística". Três escolhas referentes à definição do valor esperado são destacadas a fim de esclarecer a adoção específica de cada caso. Tal diferença também implica numa distinção importante nos resultados referentes às expressões da capacidade térmica e entropia.

Nesse caso, outras propriedades serão consideradas, estas que não são informadas pela Termoestatística apresentada nos capítulos anteriores. Alguns resultados numéricos também serão apresentados a fim de distinguir as abordagens no caso em que $q \to 1$ em relação a outros valores de q.

Historicamente, modelos associados a q-deformações foram desenvolvidos, como os casos das q-deformadas séries hipergeométricas [38]. Tais construções levaram ao surgimento de funções e outros objetos matemáticos deformados, tais como a q-exponencial e a q-derivada, o primeiro caso podendo se referir a dois conceitos distintos, um associado a uma autofunção da q-derivada e o outro que será de extrema importância para as próximas considerações que seguem nos capítulos posteriores. O último é aplicado no estudo de dinâmicas caóticas considerando expoentes de Lyapunov a partir de jacobianos deformados (q-jacobianos) [39].

4.1 Entropia de Clausius generalizada

A primeira lei da Termodinâmica generalizada pode ser expressa pelas q-grandezas de trabalho, calor e energia interna [31]

$$dU_q = đ\, Q_q - đ\, W_q, \tag{4.1}$$

onde, da esquerda para direita, temos a diferencial exata da q-energia interna, as diferenciais inexatas ($đ$) do q-trabalho e do q-calor. Observa-se que a primeira lei da Termodinâmica generalizada mantém sua forma matemática em relação à forma da teoria usual, exceto que nesse caso conta com a presença das quantidades generalizadas.

A quantidade generalizada da energia interna é definida pelo valor esperado generalizado do hamiltoniano H do sistema, isto é

$$U_q = \langle H \rangle_q = \frac{\sum_i p_i^q \epsilon_i}{\sum_j p_j^q}, \tag{4.2}$$

em que ϵ_i é o i-ésimo valor de energia do sistema e p_i^q é a i-ésima probabilidade generalizada. O valor esperado do hamiltoniano generalizado corresponde a uma densidade de probabilidade generalizada. É conveniente introduzir as funções logaritmo e exponencial generalizados para expressar as demais quantidades. O q-logaritmo é obtido por [1]

$$\ln_q x = \frac{x^{1-q} - 1}{1-q}. \tag{4.3}$$

Aplicando a relação inversa da equação (4.3), obtém-se a função exponencial generalizada

$$e_q^x = [1 - (1-q)x]^{\frac{1}{1-q}}. \tag{4.4}$$

No limite de $q = 1$, esse par de equações retorna às formas usuais das funções logaritmo e exponencial, respectivamente. Aplicando a definição da generalização q-exponencial para o caso da distribuição de probabilidade presente na equação (4.2), temos

$$p_i = \frac{\left[1 - (1-q)\frac{\beta}{c_q}(\epsilon_i - U_q)\right]^{\frac{1}{1-q}}}{Z_q}. \tag{4.5}$$

Com a função de partição Z_q e o elemento c_q dados por

$$Z_q = \sum_j \left[1 - (1-q)\frac{\beta}{c_q}(\epsilon_j - U_q)\right]^{\frac{1}{1-q}}, \tag{4.6}$$

$$c_q = Z_q^{1-q} = \sum_j p_j^q. \tag{4.7}$$

Nesse caso, a partir da função q-exponencial dada pela equação (4.4), $x = \frac{\beta}{c_q}(\epsilon_i - U_q)$. Para extremizar a equação (4.2) usamos $\delta U_q = 0$ de forma que

$$\begin{aligned}
\delta U_q &= \langle \delta H \rangle_q + \frac{q\sum_i p_i^{q-1}\epsilon_i \delta p_i}{c_q} + \sum_i p_i^q \epsilon_i \frac{d}{dp_j}\left(\sum_j p_j^q\right)^{-1}, \\
\delta U_q &= \langle \delta H \rangle_q + \frac{q\sum_i p_i^{q-1}\epsilon_i \delta p_i}{c_q} - \frac{q}{c_q^2}\sum_i p_i^q \epsilon_i \left(\sum_j p_j^{q-1}\delta p_j\right), \\
\delta U_q &= \langle \delta H \rangle_q + \frac{q\sum_i p_i^{q-1}\epsilon_i \delta p_i}{c_q} - q\langle H \rangle_q \frac{\sum_i p_i^{q-1}\delta p_i}{c_q} = 0.
\end{aligned} \tag{4.8}$$

A diferencial inexata do trabalho generalizado é identificada como o negativo do valor esperado do hamiltoniano generalizado no caso quase-reversível

$$đ\, W_q = -\langle \delta H \rangle_q . \tag{4.9}$$

Preservando a forma da primeira lei da Termodinâmica dada pela equação (4.1), substituindo a equação (4.9) na relação (4.8), obtém-se o elemento de calor generalizado

$$đ\, Q_q = \frac{q\sum_i p_i^{q-1}(\epsilon_i - U_q)\delta p_i}{c_q}, \tag{4.10}$$

utilizando as Eqs. (4.5) e (4.7), obtém-se

$$đ\, Q_q = \frac{qc_q}{(1-q)\beta}\sum_i [1-(1-q)\frac{\beta}{c_q}(\epsilon_i - U_q)]^{-1}\delta p_i. \tag{4.11}$$

Desse modo, pode-se obter a relação de entropia e calor generalizados. A equação da entropia generalizada é (assumindo a constante de Boltzmann como sendo igual a 1)

$$S_q = \frac{1}{1-q}\left(\sum_i p_i^q - 1\right), \tag{4.12}$$

em $q \to 1$ a equação se torna a entropia de Boltzmann-Gibbs. Tomando a variação da equação (4.12), obtém-se

$$\delta S_q = \frac{q}{1-q} c_q \sum_i [1-(1-q)\frac{\beta}{c_q}(\epsilon_i - U_q)]^{-1} \delta p_i. \tag{4.13}$$

Comparando com a Eq. (4.11) do elemento do calor generalizado, obtém-se a seguinte relação

$$\delta S_q = \beta đ\, Q_q. \tag{4.14}$$

Essa expressão se trata exatamente da relação de Clausius para a entropia se considerar que β é o inverso da temperatura, lembrando que a constante de Boltzmann é assumida como unitária.

4.2 Relações termodinâmicas generalizadas

Ao longo do desenvolvimento da q-Mecânica Estatística, três versões do valor esperado foram apresentadas [1]. A primeira escolha é a mais natural vide que, uma vez que a probabilidade é definida como sendo proporcional a função exponencial, é plausível pensar em somar produtos de tal função (generalizada nesse caso) e da variável O através da qual se calcula o valor esperado de certa grandeza física, ou seja

$$\langle O \rangle = \sum_i p_i O_i, \tag{4.15}$$

a partir de tal definição é possível extrair a seguinte relação utilizando o procedimento de extremização [1]

$$p_i^{(1)} = \frac{[1-(q-1)\beta^* \epsilon_i]^{\frac{1}{q-1}}}{\sum_j [1-(q-1)\beta^* \epsilon_j]^{\frac{1}{q-1}}}. \tag{4.16}$$

O problema é que o parâmetro β nesse caso não é o multiplicador de Lagrange associado ao vínculo da energia interna, além do fato de que há problemas de divergência em questões matemáticas associadas ao estudo de certos sistemas físicos [1].

A segunda escolha do valor esperado de uma certa grandeza O é dada por

$$\langle O \rangle = \sum_i p_i^q O_i. \tag{4.17}$$

Como discutido [1], pelo menos dois problemas estão associados com a expressão acima. O primeiro deles é que implica que, considerando dois sistemas com as condições de que $p_{ij}(A+B) = p_i(A)p_j(B)$ e $\epsilon_{ij}(A+B) = \epsilon_i(A)\epsilon_j(B)$, a energia interna é uma quantidade não aditiva dada por

$$U_q(A+B) = U_q(A) + U_q(B) + (1-q)\left[\frac{U_q(A)S_q(B)}{k} + \frac{U_q(B)S_q(A)}{k}\right], \tag{4.18}$$

isto é, nesse caso, a formulação da primeira lei da Termodinâmica referente à conservação de energia para o caso microscópico difere do caso macroscópico (em que a energia interna é aditiva).

O segundo é que, para valores constantes das energias ϵ_i ou no caso de aplicarmos 4.17 para o operador $\mathbb{1}$, o valor esperado não é normalizado, o que implica na correção utilizando a seguinte expressão

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_i p_i^q O_i}{\sum_j p_j^q}, \tag{4.19}$$

o que justifica o emprego de 4.2 para deduzir a entropia de Clausius generalizada como exposto anteriormente.

As relações termodinâmicas que seguem não mudam *em forma* para o caso das duas escolhas para o valor esperado, com a diferença de que as as probabilidades p_i e as funções de partição são dadas por

$$Z_q^{(2)} = \sum_j \left[1 - (1-q)\beta\epsilon_j)\right]^{\frac{1}{1-q}}, \tag{4.20}$$

$$Z_q^{(3)} = \sum_j \left[1 - (1-q)\frac{\beta}{c_q}(\epsilon_j - U_q)\right]^{\frac{1}{1-q}}. \tag{4.21}$$

$$p_i^{(2)} = \frac{\left[1 - (1-q)\beta\epsilon_i\right]^{\frac{1}{1-q}}}{Z_q^{(2)}}, \tag{4.22}$$

$$p_i^{(3)} = \frac{\left[1 - (1-q)\frac{\beta}{c_q}(\epsilon_i - U_q)\right]^{\frac{1}{1-q}}}{Z_q^{(3)}}, \tag{4.23}$$

Similarmente ao caso da Termodinâmica usual, o inverso da temperatura pode ser obtido por derivadas triviais. No caso da q-entropia, temos

$$\frac{\partial S_q}{\partial U_q} = \frac{1}{T}. \tag{4.24}$$

Com a q-energia interna e a equação da energia livre de Helmholtz generalizadas dadas por [32]

$$U_q = -\frac{\partial}{\partial \beta}\frac{Z_q^{1-q}-1}{1-q}, \tag{4.25}$$

$$U_q = \langle H \rangle_q = \sum_i p_i^q \epsilon_i \tag{4.26}$$

$$F_q = U_q - TS_q = -kT\frac{Z_q^{1-q}-1}{1-q}. \tag{4.27}$$

A capacidade térmica generalizada pode ser obtida pelas seguintes equações

$$C_q = T\frac{\partial S_q}{\partial T}, \tag{4.28}$$

$$\frac{\partial F_q}{\partial T} = -S_q, \tag{4.29}$$

$$\frac{\partial^2 F_q}{\partial T^2} = -\frac{\partial S_q}{\partial T}, \tag{4.30}$$

substituindo a equação (4.2) na relação (4.28), temos

$$C_q = -T\frac{\partial^2 F_q}{\partial T^2}, \tag{4.31}$$

isolando o termo da temperatura dado em (4.24) e substituindo na relação (4.28), obtemos

$$C_q = \frac{\partial U_q}{\partial S_q}\frac{\partial S_q}{\partial T}, \tag{4.32}$$

mas a energia interna é dada pela equação (4.25), de modo que

$$C_q = \frac{\partial \langle H \rangle_q}{\partial T}, \tag{4.33}$$

$$C_q = \frac{kq}{(kT)^2}\left[\sum_i \left(\frac{p_i^q \epsilon_i^2}{1-(1-q)\beta\epsilon_i}\right) - (\sum_i p_i^q \epsilon_i)\sum_i \left(\frac{p_i^q \epsilon_i}{1-(1-q)\beta\epsilon_i}\right)\right], \tag{4.34}$$

$$C_q = \frac{qZ_q^{1-q}\left\langle (E_i - \langle E_i \rangle)^2 \right\rangle}{kT^2}. \tag{4.35}$$

Seguindo [32], foi utilizado $p_i = \frac{[1-(1-q)\beta\epsilon_i]^{\frac{1}{1-q}}}{Z_q}$. A energia E_i é dada por

$$E_i = \frac{\epsilon_i}{1-(1-q)\beta\epsilon_i}. \tag{4.36}$$

Partindo das mesmas relações termodinâmicas apresentadas, mas agora utilizando a terceira escolha para a definição do valor esperado, a seguinte equação para a capacidade térmica pode ser deduzida considerando uma temperatura efetiva dada por $T_{eff} = \frac{\sum_j p_j^q}{\beta}$ e a energia total dada pelo hamiltoniano H [33]

$$C_{q,eff} = \frac{qZ_q^{2q-2}\sum_i p_i^{2q-1}\left(H - \langle H \rangle_q\right)^2}{T_{eff}^2 - q(1-q)Z_q^{2q-2}\sum_i p_i^{2q-1}\left(H - \langle H \rangle_q\right)^2}, \tag{4.37}$$

o que resulta em uma forma para a capacidade térmica mais complexa do que a apresentada utilizando a segunda escolha devido ao fato de que a função de partição $Z_q^{(3)}$ definida em 4.21 depender de $U_q^{(3)}$, que por sua vez também depende da função anterior.

CAPÍTULO 5

Resultados

5.1 Capacidade térmica e entropia generalizadas para $n = 1$

Primeiramente, destaca-se que a entropia de Clausius usual nos permite exprimir uma relação entre médias das temperaturas (médias geométricas e aritméticas) como é mostrado em [25] e nos resultados numéricos presentes no capítulo 2. Pelo fato da capacidade térmica generalizada depender da temperatura, pode-se esperar de antemão que a integral associada à entropia forneça um resultado diferente. Desse modo, temos

$$S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{đ\, Q}{T} = C_v \sum \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}. \tag{5.1}$$

A integral fornecida pela equação (5.1) não mantém sua forma quando se considera o cálculo da q-entropia. Como visto na relação termodinâmica (4.28), podemos expressar a relação entre entropia e capacidade térmica generalizadas da seguinte forma

$$S_q = \int_{T_i}^{T_f} \frac{đ\, Q_q}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_q dT}{T}, \tag{5.2}$$

considerando a não aditividade da entropia generalizada, para um dado sistema composto por N reservatórios (com seus respectivos sistemas com dois níveis de energia acoplados), temos

$$S_q(1,2,...,N) = S_q(1) + S_q(2) + ... + S_q(N) + \Lambda(1,...,N), \tag{5.3}$$

onde Λ se refere aos vários produtos cruzados existentes entre as entropias dos sistemas, que no caso de $N = 2$, se reduz a $\frac{(1-q)}{k} S_q(1)S_q(2)$. Se considerarmos por exemplo, um sistema composto por dois sistemas com as entropias dadas por $S_q(1)$ e $S_q(2)$, para se obter a entropia total considerando outros sistemas que não fazem parte da composição do primeiro e são independentes, consegue-se apenas definir a entropia total recursivamente

$$S_q(1,...,N) = S_q(N) + S_q(1,...,N-1) + \frac{(1-q)}{k^{N-1}} S_q(N)S_q(1,...,N-1), \tag{5.4}$$

o que corresponde a uma soma de todas as integrais 5.2 para cada sistema acrescido de um termo Λ' associado aos vários produtos cruzados existentes

$$S_q(1,...,N) = \sum_i^N \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_q dT}{T} + \Lambda'(1,...,N), \tag{5.5}$$

$$\Lambda'(1,...,N) = \frac{(1-q)}{k} \left[S(2)S(1) + S(3)S(1,2) + ... + S(N)S(1,2,...,N-1) \right]. \tag{5.6}$$

A expressão (equação 5.2) confirma a afirmação de que para o cálculo da entropia generalizada, a integral possui outra forma, neste caso, a função generalizada da capacidade térmica é integrável.

Os seguintes resultados serão apresentados partindo primeiramente dos cálculos realizados no apêndice A em que foi considerado a segunda escolha do valor esperado discutida anteriormente, que implica na fórmula para a capacidade térmica dada pela equação (4.35). Considerando tais resultados e lembrando que $u'_f = \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right]$ e $u'_i = \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right]$, temos

$$I_1 = \kappa_2 \left(\ln \left[\frac{kT_i - (1-q)\epsilon_1}{kT_f - (1-q)\epsilon_1} \right] + \ln \frac{T_f}{T_i} + \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right] - \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right] \right), \tag{5.7}$$

$$I_2 = -\kappa_2 \left(\ln \left[\frac{kT_i - (1-q)\epsilon_1}{kT_f - (1-q)\epsilon_1} \right] + \ln \frac{T_f}{T_i} + \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right] - \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right] \right), \tag{5.8}$$

concluiu-se que, com $q \neq 1$, com $\kappa_2 = -\kappa_3$, para qualquer valor de ϵ_i, a entropia é

$$S_q = I_1 + I_2, \tag{5.9}$$

$$I_1 = -\frac{kq}{(1-q)^2}\left(-\ln u'_f + u'_f + \ln u'_i - u'_i\right), \tag{5.10}$$

$$I_2 = +\frac{kq}{(1-q)^2}\left(-\ln u'_f + u'_f + \ln u'_i - u'_i\right), \tag{5.11}$$

e portanto

$$S_q = I_1 + I_2 = 0. \tag{5.12}$$

É importante destacar que, ao considerarmos N banhos térmicos, a menos que todos estejam considerados em conjunto com apenas um nível de energia $n = 1$ é que o resultado permanece nulo.

5.2 Capacidade térmica e entropia generalizadas para $n = 2$ níveis de energia

Primeiramente, para o caso de $q \to 1$ (em que se recupera a descrição pela entropia de Boltzmann-Gibbs), aplicando a equação (1.81), temos

$$S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\langle E_i^2\rangle - \langle E_i\rangle^2}{kT^3} dT, \tag{5.13}$$

$$S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{kT^3}\left[\frac{\epsilon_1^2 e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + \epsilon_2^2 e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}}}{e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}}} - \left(\frac{\epsilon_1 e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + \epsilon_2 e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}}}{e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}}}\right)^2\right] dT. \tag{5.14}$$

Considerando dois níveis de energia no caso quântico de uma partícula livre em uma caixa, em que a energia total é $\epsilon_i = An_i^2 + B$, em que A e B são parâmetros positivos e n_i corresponde aos números associados aos níveis de energia [32], utilizando o software Wolfram Mathematica e avaliando o resultado da integral para N sistemas interagindo em banho térmico, cada um composto por um reservatório e o sistema com dois níveis de energia ϵ_1 e ϵ_2, obtemos a seguinte expressão para a entropia

$$S = \sum_{i}^{N} \left[\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2) e^{\frac{\epsilon_2}{kT}}}{T\left(e^{\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{\frac{\epsilon_2}{kT}}\right)} + k \ln\left(e^{\frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{kT}} + 1\right) \right]_{T_i}^{T_f}, \tag{5.15}$$

onde $\epsilon_2 - \epsilon_1 = \epsilon$. Considerando a segunda lei da Termodinâmica

$$S = N \left[\frac{-\epsilon}{T_f\left(e^{\frac{-\epsilon}{kT_f}} + 1\right)} + k \ln\left(e^{\frac{\epsilon}{kT_f}} + 1\right) - \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} \frac{-\epsilon}{T_i\left(e^{\frac{-\epsilon}{kT_i}} + 1\right)} - \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} k \ln\left(e^{\frac{\epsilon}{kT_i}} + 1\right) \right] \geq 0, \tag{5.16}$$

$$S = \left[\frac{-\epsilon}{T_f\left(e^{\frac{-\epsilon}{kT_f}} + 1\right)} - \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} \frac{-\epsilon}{T_i\left(e^{\frac{-\epsilon}{kT_i}} + 1\right)} + k \ln \frac{\left(e^{\frac{\epsilon}{kT_f}} + 1\right)}{\left(\prod_{i=1}^{N}\left(e^{\frac{\epsilon}{kT_i}} + 1\right)\right)^{\frac{1}{N}}} \right] \geq 0, \tag{5.17}$$

$$k \ln \frac{\left(e^{\frac{\epsilon}{kT_f}} + 1\right)}{\left(\prod_{i=1}^{N}\left(e^{\frac{\epsilon}{kT_i}} + 1\right)\right)^{\frac{1}{N}}} \geq \left[\frac{\epsilon}{T_f\left(e^{\frac{-\epsilon}{kT_f}} + 1\right)} - \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} \frac{\epsilon}{T_i\left(e^{\frac{-\epsilon}{kT_i}} + 1\right)} \right], \tag{5.18}$$

definindo $\tau_f = \frac{-\epsilon}{\left(e^{\frac{-\epsilon}{kT_f}} + 1\right)}$, $\tau_i = \frac{-\epsilon}{\left(e^{\frac{-\epsilon}{kT_i}} + 1\right)}$ e aplicando a exponencial nos dois lados da desigualdade, obtemos

$$k\left(e^{\frac{\epsilon}{kT_f}} + 1\right) \geq \left(\prod_{i=1}^{N}\left(e^{\frac{\epsilon}{kT_i}} + 1\right)\right)^{\frac{1}{N}} e^{\left(\frac{\tau_f}{T_f} - \frac{1}{N}\sum_{i}^{N}\frac{\tau_i}{T_i}\right)}, \tag{5.19}$$

expandindo em séries de Taylor (entorno de 0) referente aos termos exponenciais considerando o caso de que $kT > \epsilon$ de modo que a aproximação $1 + x + \frac{x^2}{2}$ possa ser feita

$$k\frac{\sum_l \frac{\left(\epsilon\left[k\frac{1}{N}\sum_i^N T_i\right]^{-1}\right)^l}{l!}+1}{\sum_l \frac{\left(\tau_f\left[\frac{1}{N}\sum_i^N T_i\right]^{-1}\right)^l}{l!}\sum_l \frac{\left(-\frac{1}{N}\sum_i^N \frac{\tau_i}{T_i}\right)^l}{l!}} \geq \left\{\prod_{i=1}^N\left(\left[\sum_l \frac{\left(\frac{\epsilon}{kT_i}\right)^l}{l!}\right]+1\right)\right\}^{\frac{1}{N}}. \tag{5.20}$$

No caso de dois níveis de energia sendo um correspondente ao estado fundamental (ϵ_0) e outro em estado excitado (ϵ_1) com $N = 1$

$$S = \left[\frac{\epsilon_1}{T}\left(\frac{1}{e^{\frac{\epsilon_1}{kT}}+1}-1\right)+k\ln\left(e^{\frac{\epsilon_1}{kT}}+1\right)\right]_{T_i}^{T_f}, \tag{5.21}$$

$$Nk\ln\frac{\left(e^{\frac{\epsilon_1}{kT_f}}+1\right)}{\left(\prod_i^N\left(e^{\frac{\epsilon_1}{kT_i}}+1\right)\right)^{\frac{1}{N}}}-\sum_i^N\frac{\epsilon_1}{T_i}\left(\frac{1}{e^{\frac{\epsilon_1}{kT_i}}+1}-1\right)\geq -N\frac{\epsilon_1}{T_f}\left(\frac{1}{e^{\frac{\epsilon_1}{kT_f}}+1}-1\right). \tag{5.22}$$

Os seguintes gráficos foram obtidos considerando as condições apresentadas anteriormente e com o parâmetro de energia B arbitrariamente escolhido como zero Assim como em [32], foram plotados valores da relação entre o termo kT (proporcional à energia do reservatório) e do termo A associado aos níveis de energia, nesse caso certamente considerando gráficos de valores da entropia e especificamente tomando valores da razão $\frac{kT}{A}$ para estudar os casos de quando as energias das partículas livres (proporcionais ao parâmetro A) são menores, iguais ou maiores a um termo de energia proporcional a kT. Para $q = 1$ nos casos dos níveis de energia ϵ_2 e ϵ_1 e ϵ_1 e ϵ_0 respectivamente

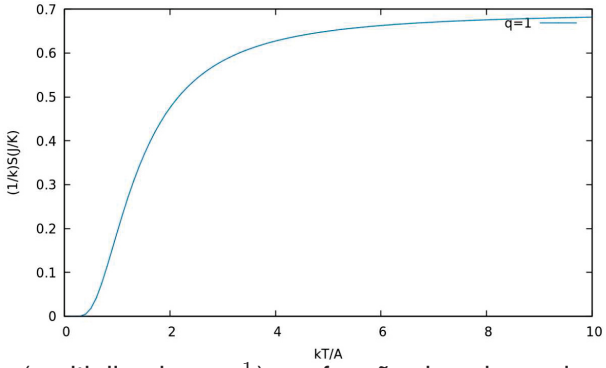


Figura 5 – Entropia $S_{q=1}$ (multiplicada por $\frac{1}{k}$) em função de valores da relação entre o termo kT e a energia A para dois níveis de energia ϵ_2 e ϵ_1.

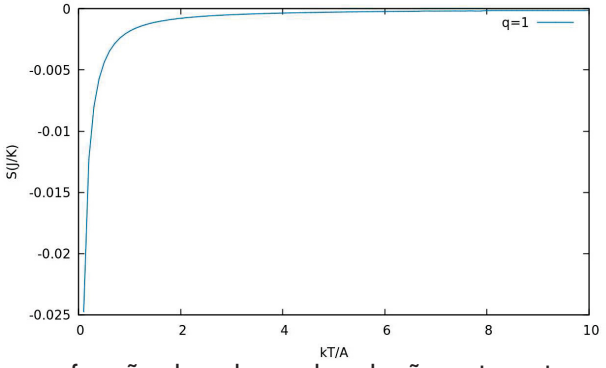


Figura 6 – Entropia $S_{q=1}$ em função de valores da relação entre o termo kT e a energia A para dois níveis de energia ϵ_1 e ϵ_0.

5.3 Soluções com $q = \frac{1}{2}$ e $q = 2$ no caso quântico da partícula livre numa caixa

Resolvendo a equação A.20 para $n = 2$ e $q = \frac{1}{2}$ com o auxílio do software Wolfram Mathematica, utilizando as mesmas condições aplicadas na equação (5.15), obtém-se

$$S_{q=\frac{1}{2}} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{2kT^3} \left[\left(\frac{\epsilon_1^2}{u_1} + \frac{\epsilon_2^2}{u_2} \right) - \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^2}{(u_1^2 + u_2^2)^{\frac{1}{2}}} \right] dT, \tag{5.23}$$

$$S_{q=\frac{1}{2}} = \left[f_1(\epsilon_1, \epsilon_2, T) + f_2(\epsilon_1, \epsilon_2, T) \right]_{T_i}^{T_f}, \tag{5.24}$$

em que as funções f_1 e f_2 são respectivamente, as soluções das duas integrais da equação (5.23), dadas por

$$f_1(\epsilon_1, \epsilon_2, T) = 2k \ln(\epsilon_1 - 2kT) + \frac{\epsilon_1}{T} + 2k \ln(2kT - \epsilon_2) + \frac{\epsilon_2}{T} - 4k \ln T, \tag{5.25}$$

$$f_2(\epsilon_1,\epsilon_2,T)=\left[kT^2(\epsilon_1^2+\epsilon_2^2)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\frac{\phi}{k^2T^2}}\right]^{-1}(\epsilon_1^2+\epsilon_2^2)\sqrt{\epsilon_1^2+\epsilon_2^2}(\epsilon_1^2-4kT(\epsilon_1+\epsilon_2)+\epsilon_2^2+8k^2T^2)+$$
$$\left[kT^2(\epsilon_1^2+\epsilon_2^2)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\frac{\phi}{k^2T^2}}\right]^{-1}2kT(\epsilon_1^2+\epsilon_2^2)(\epsilon_1+\epsilon_2)\sqrt{\phi}\tanh^{-1}\left(\frac{\epsilon_1^2-2kT(\epsilon_1+\epsilon_2)+\epsilon_2^2}{\sqrt{\epsilon_1^2+\epsilon_2^2}\sqrt{\phi}}\right). \tag{5.26}$$

Com $\phi=\epsilon_1^2+-4kT(\epsilon_1+\epsilon_2)+\epsilon_2^2+8k^2T^2$. Considerando N banhos térmicos interagindo, no caso da entropia generalizada não aditiva, aplicando a expressão (5.5, e levando em conta que como nesse caso temos $q=\frac{1}{2}>0$, isto é, $C_{q=\frac{1}{2}}>0$ e $S_{q=\frac{1}{2}}>0$, como mostrado em [32], e também que $\epsilon_1>2kT$ e $\epsilon_2<2KT$, para garantir que não haja indefinição nos valores dos logaritmos, obtemos

$$2Nk\left[\ln\left(\frac{\epsilon_1-2k\frac{1}{N}\sum_i^N T_i}{\left(\prod_{i=1}^N(\epsilon_1-2kT_i)\right)^{\frac{1}{N}}}\right)+\ln\left(\frac{2k\frac{1}{N}\sum_i^N T_i-\epsilon_2}{\left(\prod_{i=1}^N(2kT_i-\epsilon_2)\right)^{\frac{1}{N}}}\right)-2\ln\frac{\left(\prod_i^N T_i\right)^{\frac{1}{N}}}{\frac{1}{N}\sum_i^N T_i}\right]+$$
$$N^2\frac{1}{\sum_i T_i}(\epsilon_1+\epsilon_2)+Nf_2(\epsilon_1,\epsilon_2,T_f)+\Lambda_{T_f}(S_1,...,S_N)$$
$$\geq\sum_{i=1}^N\frac{1}{T_i}(\epsilon_1+\epsilon_2)+\sum_{i=1}^N f_2(\epsilon_1,\epsilon_2,T_i)+\Lambda_{T_i}(S_1,...,S_N). \tag{5.27}$$

Se considerarmos similarmente ao caso da solução (5.21), avaliando a integral 5.23 para um nível de energia no estado fundamental ϵ_0 e outro num estado excitado ϵ_1

$$S_{q=\frac{1}{2}}=\left[2k^2\ln(\epsilon_1-2kT)+\frac{k\epsilon_1}{T}-2k^2\ln T\right]_{T_i}^{T_f}+$$
$$\left[\frac{2kT\sqrt{\epsilon_1^2-4\epsilon_1kT+8k^2T^2}\tanh^{-1}\left(\frac{\epsilon_1-2kT}{\sqrt{\epsilon_1^2-4\epsilon_1kT+8k^2T^2}}\right)+\epsilon_1^2-4\epsilon_1kT+8k^2T^2}{T^2\sqrt{\frac{\epsilon_1^2}{k^2T^2}-\frac{4\epsilon_1}{kT}+8}}\right]_{T_i}^{T_f}. \tag{5.28}$$

Considerando agora $q=2$ com dois níveis de energia ϵ_2 e ϵ_1, utilizando o software Wolfram Mathematica, obtém-se

$$S_{q=2} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{2}{kT^3} \left[\frac{\epsilon_1^2 u_1^{-4} + \epsilon_2^2 u_2^{-4}}{\left(u_1^{-1} + u_2^{-1}\right)^3} - \frac{\left(\epsilon_1 u_1^{-3} + \epsilon_2 u_2^{-3}\right)^2}{\left(u_1^{-1} + u_2^{-1}\right)^5} \right] dT, \tag{5.29}$$

com $\epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon$ e $\epsilon_1 - \epsilon_2 = \Delta\epsilon$

$$\begin{aligned} S_{q=2} = -\frac{1}{48\epsilon^6} \left[\frac{-16k\epsilon^3(\epsilon_1^2 + 4\epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_2^2)(\Delta\epsilon)^4}{(\epsilon + 2kT)^3} + \frac{768\epsilon_1^2\epsilon_2^2 k\epsilon\Delta\epsilon^2}{\epsilon + 2kT} \right]_{T_i}^{T_f} - \\ \frac{1}{48\epsilon^6} \left[384k\epsilon_1^2\epsilon_2^2(3\epsilon_1^2 - 4\epsilon_1\epsilon_2 - 3\epsilon_2^2) \left(\ln T - \ln\left[\epsilon + 2kT\right]\right) \right]_{T_i}^{T_f} - \\ \frac{1}{48\epsilon^6} \left[\frac{192\epsilon_1^2\epsilon_2^2\epsilon(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)}{T} + \frac{6k\epsilon^2(3\epsilon_1^4 + 16\epsilon_1^3\epsilon_2 + 74\epsilon_1^2\epsilon_2^2 + 16\epsilon_1\epsilon_2^3 + 3\epsilon_2^4)\Delta\epsilon^2}{(\epsilon + 2kT)^2} + \frac{3k\epsilon^4\Delta\epsilon^6}{(\epsilon + 2kT)^4} \right]_{T_i}^{T_f}, \end{aligned} \tag{5.30}$$

com as seguintes funções

$$f_3(\epsilon_1, \epsilon_2, T) = -\frac{1}{48\epsilon^6} \left[\frac{-16k\epsilon^3(\epsilon_1^2 + 4\epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_2^2)(\Delta\epsilon)^4}{(\epsilon + 2kT)^3} \right], \tag{5.31}$$

$$f_4(\epsilon_1, \epsilon_2, T) = -\frac{1}{48\epsilon^6} \left[\frac{768\epsilon_1^2\epsilon_2^2 k\epsilon\Delta\epsilon^2}{\epsilon + 2kT} \right] \tag{5.32}$$

$$f_5(\epsilon_1, \epsilon_2) = -\frac{1}{48\epsilon^6} \left[384k\epsilon_1^2\epsilon_2^2(3\epsilon_1^2 - 4\epsilon_1\epsilon_2 - 3\epsilon_2^2) \right], \tag{5.33}$$

$$\begin{aligned} f_6(\epsilon_1, \epsilon_2, T) = -\frac{1}{48\epsilon^6} \frac{192\epsilon_1^2\epsilon_2^2\epsilon(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)}{T} - \\ \frac{1}{48\epsilon^6} \left[\frac{6k\epsilon^2(3\epsilon_1^4 + 16\epsilon_1^3\epsilon_2 + 74\epsilon_1^2\epsilon_2^2 + 16\epsilon_1\epsilon_2^3 + 3\epsilon_2^4)\Delta\epsilon^2}{(\epsilon + 2kT)^2} + \frac{3k\epsilon^4\Delta\epsilon^6}{(\epsilon + 2kT)^4} \right], \end{aligned} \tag{5.34}$$

obtemos

$$\left[f_3(\epsilon_1, \epsilon_2, T) + f_4(\epsilon_1, \epsilon_2, T) + f_5(\epsilon_1, \epsilon_2, T) \left(\ln T - \ln\left[\epsilon + 2kT\right]\right) + f_6(\epsilon_1, \epsilon_2, T) \right]_{T_i}^{T_f} \geq 0, \tag{5.35}$$

$$Nf_3(\epsilon_1,\epsilon_2,T_f)+\sum_i^N f_4(\epsilon_1,\epsilon_2,T_i)+Nf_5(\epsilon_1,\epsilon_2)\left(\ln\frac{\frac{1}{N}\sum_i^N T_i}{\left(\prod_i^N T_i\right)^{\frac{1}{N}}}-\ln\frac{\left(\prod_i^N[\epsilon+2kT_i]\right)^{\frac{1}{N}}}{[\epsilon+2k\frac{1}{N}\sum_i^N T_i]}\right)+$$

$$\sum_i^N f_6(\epsilon_1,\epsilon_2,T_i)+\Lambda_{T_f}(S_1,...,S_N)-\Lambda_{T_i}(S_1,...,S_N)$$

$$\geq\sum_i^N f_3(\epsilon_1,\epsilon_2,T_i)+Nf_4(\epsilon_1,\epsilon_2,T_f)+Nf_6(\epsilon_1,\epsilon_2,T_f), \quad (5.36)$$

no caso de $q=2$ com dois níveis de energia ϵ_1 e ϵ_0 (um no estado fundamental e outro no primeiro estado excitado), obtém-se

$$S_{q=2}=\int_{T_i}^{T_f}\frac{2}{kT^3}\left[\frac{\epsilon_1^2u_1^{-4}}{\left(1+u_1^{-1}\right)^3}-\frac{\left(\epsilon_1u_1^{-3}\right)^2}{\left(1+u_1^{-1}\right)^5}\right]dT, \quad (5.37)$$

$$S_{q=2}=-\left[\frac{k\epsilon_1^2(5\epsilon_1^2+40\epsilon_1kT+72k^2T^2)}{48(\epsilon_1+2kT)^4}\right]_{T_i}^{T_f}. \quad (5.38)$$

Valendo-se das mesmas condições mostradas anteriormente, com S_q em função de $\frac{kT}{A}$, mas agora considerando $q=2$ nos casos dos níveis de energia ϵ_2 e ϵ_1 e ϵ_1 e ϵ_0

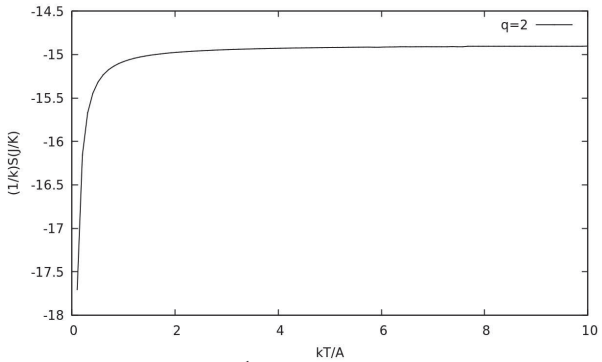


Figura 7 – Entropia $S_{q=2}$ (multiplicada por $\frac{1}{k}$) em função de valores da relação entre o termo kT e a energia A para dois níveis de energia ϵ_2 e ϵ_1.

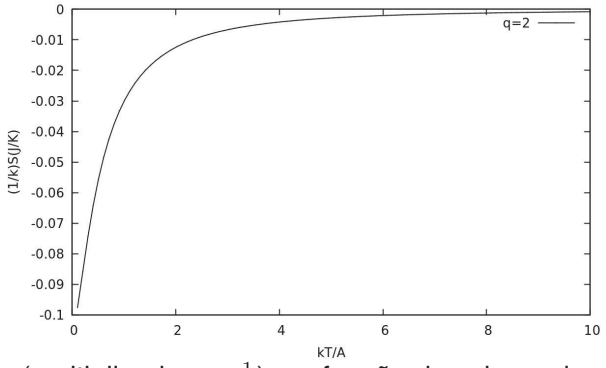


Figura 8 – Entropia $S_{q=2}$ (multiplicada por $\frac{1}{k}$) em função de valores da relação entre o termo kT e a energia A para dois níveis de energia ϵ_1 e ϵ_0.

Começando com a figura 5, observa-se a concavidade positiva da entropia, como discutido nas seções anteriores, exceto que a função assume valores negativos (ainda sim crescentes) no caso de um dos níveis de energia considerados como fundamental (ϵ_0), como ilustrado no gráfico 6.

No caso de $q = \frac{1}{2}$, não foi possível construir gráficos pois no caso das energias referentes à partícula livre em uma caixa, os termos logarítmicos se tornam indefinidos pois ϵ_2 e ϵ_1 dependem do parâmetro A, e os valores plotados em [32] são em relação ao termo $\frac{kT}{A}$, de modo que se $\epsilon_1 - kT > 0$ por exemplo, $kT - \epsilon_2 < 0$.

Finalmente, no caso de $q = 2$ (figuras 7 e 8), em ambos os casos é evidenciado o crescimento da entropia, mas diferentemente do caso usual da Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs, trata-se de uma curva com concavidade positiva deformada, em que os valores da função entrópica são negativos. Todavia, tais resultados se referem a apenas um sistema a uma dada temperatura T, com energias dadas pela expressão referente ao caso quântico de uma partícula livre [32].

5.4 Soluções com $q = \frac{1}{4}$ e $q = \frac{3}{2}$ para o oscilador harmônico clássico

Seguindo novamente [1], nesta seção, as relações termodinâmicas apresentadas anteriormente serão utilizadas considerando a terceira escolha a respeito da definição do valor esperado (equação 4.21), a fim de apresentar alguns resultados numéricos refentes às soluções correspondentes ao caso do oscilador harmônico clássico.

É importante esclarecer que, nesse caso, o sistema em questão é descrito por uma energia total considerada em um espectro contínuo de valores, isto é, há uma função contínua $\epsilon(n)$ em termos de n que é $\epsilon(n) = \epsilon n$, onde ϵ é uma constante arbitrária. Diferentemente do caso quântico, o valor esperado pode ser obtido por integração, e como a energia é proporcional a valores constantes, o aspecto autoreferencial da função U_q não provê dificuldades. Desse modo, temos as seguintes expressões para a probabilidade, função de partição e energia interna generalizadas

$$p_i^q(t) = \frac{1}{Z_q^{(3)}(t)} \left[1 - \frac{(1-q)(n - u_q(t))}{t(Z_q^{(3)})^{1-q}}\right]^{\frac{1}{1-q}}, \tag{5.39}$$

$$Z_q^{(3)}(t) = \int_0^{n_{max}} dn\, n \left[1 - \frac{(1-q)(n - u_q(t))}{t(Z_q^{(3)})^{1-q}}\right]^{\frac{1}{1-q}}, \tag{5.40}$$

$$u_q(t) = \frac{1}{Z_q^{(3)}(t)} \int_0^{n_{max}} dn\, n \left[1 - \frac{(1-q)(n - u_q(t))}{t(Z_q^{(3)})^{1-q}}\right]^{\frac{1}{1-q}}, \tag{5.41}$$

onde temos $t = \frac{\epsilon}{kT}$, $u_q = \frac{U_q}{\epsilon}$, com $n_{max} = \infty$ se $q \geq 1$, tem-se que $\frac{(1-q)(n_{max} - u_q(t))}{t} \geq 0$ e caso $q < 1$, $\frac{(1-q)(n_{max}+1-u_q(t))}{t} < 0$. Além disso, é importante notar que para valores de $q \geq 2$, a integral presente na equação (5.41) diverge, de modo que há essa restrição de aplicabilidade dos valores de q. Resolvendo a integral fornecida pela equação (5.40) e substituindo nas demais equações, obtém-se

$$Z_q^{(3)} = \frac{t(Z_q^{(3)})^{1-q}}{2-q} \left[1 + \frac{(1-q)u_q}{t(Z_q^{(3)})^{1-q}}\right]^{\frac{2-q}{1-q}}, \tag{5.42}$$

$$u_q = \frac{t^2(Z_q^{(3)})^{1-2q}}{2-q} \left[1 + \frac{(1-q)u_q}{t(Z_q^{(3)})^{1-q}}\right]^{\frac{2-q}{1-q}}, \tag{5.43}$$

$$\frac{u_q}{Z_q^{(3)}} = t(Z_q^{(3)})^{-q}, \tag{5.44}$$

$$Z_q^{(3)} = (2-q)^{\frac{1}{q(1-q)}} t^{\frac{1}{q}}, \tag{5.45}$$

$$u_q = (2-q)^{\frac{1}{q}} t^{\frac{1}{q}}, \tag{5.46}$$

mas $C_q = \frac{\partial U_q}{\partial T}$, de modo que

$$C_q = \frac{k}{q}(2-q)^{\frac{1}{q}} t^{\frac{1-q}{q}}. \tag{5.47}$$

Portanto, a entropia pode ser imediatamente obtida, isto é

$$S_q = \frac{k^{\frac{1-q}{q}}}{q\epsilon^{\frac{1-q}{q}}}(2-q)^{\frac{1}{q}} \int_{T_i}^{T_f} T^{\frac{1-2q}{q}} dT, \tag{5.48}$$

$$S_q = \frac{k^{\frac{1-q}{q}}(2-q)^{\frac{1}{q}}}{\epsilon^{\frac{1-q}{q}}(1-q)} \left[T^{\frac{1-q}{q}}\right]_{T_i}^{T_f}, \tag{5.49}$$

o que resulta na seguinte desigualdade considerando N banhos térmicos e empregando as equações da mesma maneira como realizado anteriormente

$$S_q = N\frac{k^{\frac{1-q}{q}}(2-q)^{\frac{1}{q}}}{\epsilon^{\frac{1-q}{q}}(1-q)} \left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} T_i\right)^{\frac{1-q}{q}} + \Lambda_{osc}(T_f) - \Lambda_{osc}(T_i) \geq \frac{k^{\frac{1-q}{q}}(2-q)^{\frac{1}{q}}}{\epsilon^{\frac{1-q}{q}}(1-q)} \sum_{i=1}^{N} (T_i)^{\frac{1-q}{q}}. \tag{5.50}$$

Os seguintes gráficos foram obtidos considerando a constante $\epsilon = 1$ e $k = 1$ para a energia interna U_q e entropia S_q em função da temperatura T e entropia em função da energia interna para $q = \frac{1}{4}$ e $q = \frac{3}{2}$ respectivamente

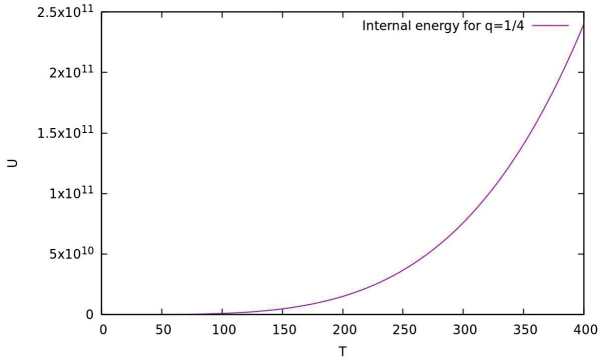


Figura 9 – Energia interna $U_{q=\frac{1}{4}}$ em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$.

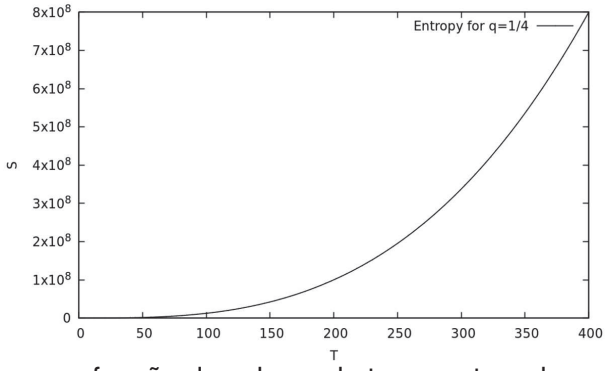


Figura 10 – Entropia $S_{q=\frac{1}{4}}$ em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$.

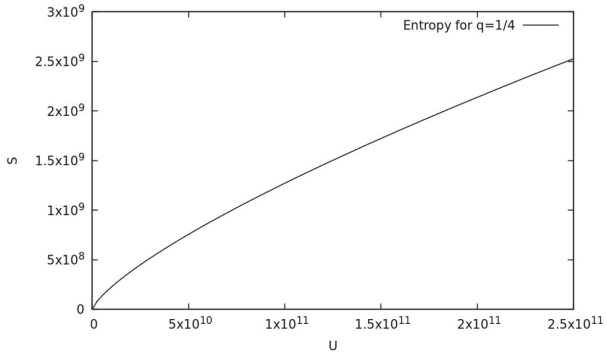


Figura 11 – Entropia $S_{q=\frac{1}{4}}$ em função de valores da energia interna U_q obtidos em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$.

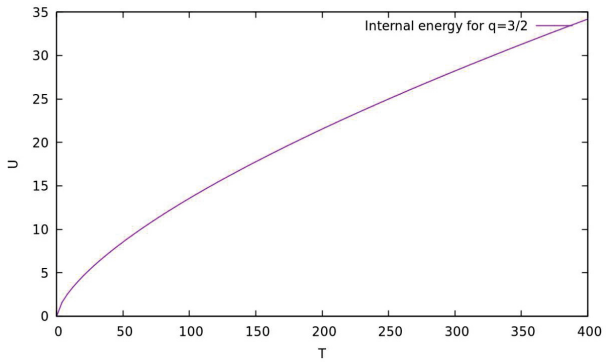


Figura 12 – Energia interna $U_{q=\frac{3}{2}}$ em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$.

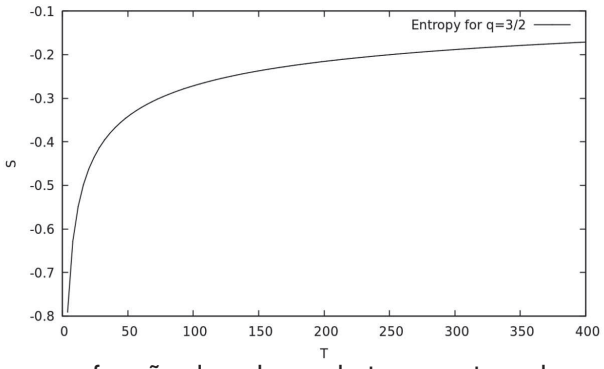


Figura 13 – Entropia $S_{q=\frac{3}{2}}$ em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$.

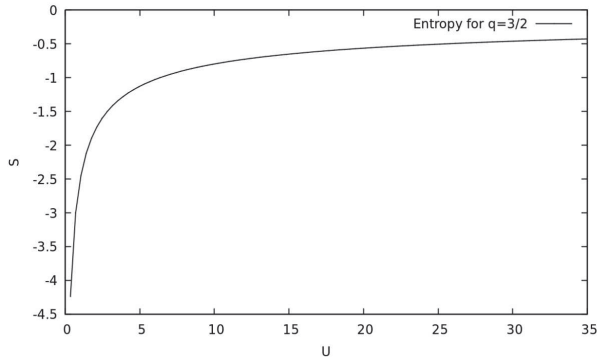


Figura 14 – Entropia $S_{q=\frac{3}{2}}$ em função de valores da energia interna U_q obtidos em função de valores da temperatura do reservatório T no intervalo de $0 \leq T \leq 400$.

As figuras evidenciam que, no caso da energia interna U_q, seus valores apresentam um crescimento com concavidade negativa para $q = \frac{1}{4}$ em relação aos valores de temperatura dentro do intervalo $0 \leq T \leq 400$ e com concavidade positiva para $q = \frac{3}{2}$ quando considerado o mesmo domínio de valores.

A entropia, por outro lado, apresentou um crescimento com concavidade negativa para $q = \frac{1}{4}$ (assim como no caso da energia interna), no entanto, para $q = \frac{3}{2}$, evidencia-se que a entropia decresce quando a função toma valores do intervalo mencionado da temperatura T. Em relação aos valores da energia interna U_q tomadas em relação aos valores de temperatura no intervalo $0 \leq T \leq 400$, a entropia apresenta concavidade positiva sendo que para $q = \frac{3}{2}$, seus valores são negativos.

5.5 Soluções gerais aproximadas para $n = 2$

No apêndice B foram mostradas algumas soluções para um banho térmico com dois níveis de energia $n = 2$ sem especificar o valor de q. A partir de tais resultados,

pode-se avaliar as integrais considerando $a = -\alpha = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$, para $0 < x < 1$, em que podemos realizar uma aproximação de modo que

$$g(x) = (x+a)^{-1} = a^{-1}\left(1 - \frac{x}{a}\right), \tag{5.51}$$

$$h(x) = (x+a)^{-2} = a^{-2}\left(1 - \frac{2x}{a}\right). \tag{5.52}$$

Nesse caso, combinando todas as integrais e aplicando a desigualdade (considerando $q \geq 0$), obtemos

$$\begin{aligned}\varsigma_1 \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}} h(x)dx + \varsigma_2 \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{3q+k-2}{1-q}} h(x)dx + \varsigma_3 \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{3q+k-2}{1-q}} g(x)dx + \\ \varsigma_4 \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{2q+k-1}{1-q}} g(x)dx + \varsigma_5 \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{4q+k-2}{1-q}} g(x)dx + \\ \varsigma_6 \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{2q+k-1}{1-q}} g(x) + \varsigma_7 \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{4q+k-2}{1-q}} g(x)dx \geq 0,\end{aligned} \tag{5.53}$$

onde os seguintes parâmetros são definidos

$$\varsigma_1 = a^{-1}\left[\left(\gamma_1 \sum_k \lambda_k - \epsilon_1^2 \gamma_1 \sum_k \zeta_k\right) + \left(\gamma_5 \sum_k \lambda_k - \epsilon_1^2 \gamma_5 \sum_k \zeta_k\right)\right], \tag{5.54}$$

$$\varsigma_2 = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^2 (-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k, \tag{5.55}$$

$$\varsigma_3 = \frac{-\kappa_1 \epsilon_1^2 (-\alpha+1)}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k, \tag{5.56}$$

$$\varsigma_4 = \frac{-2\kappa_1 \epsilon_1^2 \epsilon_2^2 (-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k, \tag{5.57}$$

$$\varsigma_5 = \frac{-\kappa_1 \epsilon_2^4 (-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k, \tag{5.58}$$

$$\varsigma_6 = \frac{2\kappa_1 \epsilon_1^2 \epsilon_2^2 (-\alpha+1)}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k, \tag{5.59}$$

$$\varsigma_7 = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^4 (-\alpha+1)}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k, \tag{5.60}$$

resolvendo as integrais dadas pela equação (5.53) com as aproximações e com a condição $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$\sigma_1 \left(\frac{x^{\frac{-q+k+1}{1-q}}}{-q+k+1} - \frac{2a^{-1}x^{\frac{-2q+k+2}{1-q}}}{-2q+k+2} \right)_{x_i}^{x_f} + \sigma_2 \left(\frac{x^{\frac{2q+k-1}{1-q}}}{2q+k-1} \right)_{x_i}^{x_f} + (\sigma_3+\sigma_4) \left(\frac{x^{\frac{q+k}{1-q}}}{q+k} \right)_{x_i}^{x_f} + \sigma_5 \left(\frac{x^{\frac{k+1}{1-q}}}{k+1} \right)_{x_i}^{x_f} + \sigma_6 \left(\frac{x^{\frac{3q+k-1}{1-q}}}{3q+k-1} \right)_{x_i}^{x_f} + \sigma_7 \left(\frac{x^{\frac{2q+k}{1-q}}}{2q+k} \right)_{x_i}^{x_f} \geq 0, \quad (5.61)$$

onde temos os seguintes parâmetros

$$\sigma_1 = a^{-1} \left[\left(\gamma_1 \sum_k \lambda_k - \epsilon_1^2 \gamma_1 \sum_k \zeta_k \right) + \left(\gamma_5 \sum_k \lambda_k - \epsilon_1^2 \gamma_5 \sum_k \zeta_k \right) \right], \quad (5.62)$$

$$\sigma_2 = \left[\left(\frac{\epsilon_1^2 - (a+1)\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2} \right) \gamma_3 \sum_k \lambda_k (a^{-2} + a^{-1}) \right], \quad (5.63)$$

$$\sigma_3 = \left[- \left(\frac{\epsilon_1^2 - (a+1)\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2} \right) \gamma_3 \sum_k \lambda_k (2a^{-3} + a^{-2}) \right], \quad (5.64)$$

$$\sigma_4 = \left[[1-(a+1)]\gamma_{11} \sum_k \zeta_k (a^{-2} + a^{-1}) \right], \quad (5.65)$$

$$\sigma_5 = \left[-[1-(a+1)]\gamma_{11} \sum_k \zeta_k (2a^{-3} + a^{-2}) \right], \quad (5.66)$$

$$\sigma_6 = \left[[1-(a+1)]\gamma_{13} \sum_k \zeta_k (a^{-2} + a^{-1}) \right], \quad (5.67)$$

$$\sigma_7 = \left[-[1-(a+1)]\gamma_{13} \sum_k \zeta_k (2a^{-3} + a^{-2}) \right]. \quad (5.68)$$

5.6 Desigualdade a partir do q-logaritmo

Nesta seção buscar-se-á derivar uma desigualdade associada à entropia a partir das definições empregadas pela terceira escolha de definição do valor esperado como discutido nas seções anteriores. Como já visto, as equações apresentadas na seção 4.2 são invariantes quanto a sua forma independente das escolhas supracitadas referentes à equação do valor esperado. Todavia, como também já ressaltado, existe um aspecto autoreferencial da equação da energia interna generalizada $U_q^{(3)}$ pois é

proporcional a si mesma. Desse modo, ao invés de integrar a expressão da capacidade térmica generalizada $C_{q,eff}$ (equação 4.37), o método de integração por partes será usado. Considerando a equação (5.2) e também relembrando que $C_q = \frac{\partial U_q}{\partial T}$ para as duas escolhas mencionadas, temos que

$$S_q = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_q dT}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T}\frac{\partial U_q}{\partial T} dT, \tag{5.69}$$

definindo $\mu = \frac{1}{T}$ e $d\vartheta = \frac{\partial U_q}{\partial T}$ e assumindo a dependência unicamente explícita da energia interna em relação à temperatura, obtemos

$$\vartheta = U_q, \tag{5.70}$$

$$\frac{d\mu}{dT} = -\frac{1}{T^2}, \tag{5.71}$$

$$S_q = \left[\frac{U_q}{T}\right]_{T_i}^{T_f} + \int_{T_i}^{T_f} \frac{U_q}{T^2}. \tag{5.72}$$

Como os cálculos que derivaram a entropia de Clausius generalizada consideraram a constante de Boltzmann k como unitária, nesse caso $\beta = \frac{1}{T}$, de modo que $\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{T^2}$. Mas a energia interna a partir da terceira escolha é

$$U_q = -\frac{\partial \ln_q Z_q^{(3)}}{\partial \beta}, \tag{5.73}$$

o que resulta em

$$S_q = \left[\frac{U_q}{T}\right]_{T_i}^{T_f} + \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T^2}\frac{d \ln_q Z_q^{(3)}}{d\beta} T^2 d\beta, \tag{5.74}$$

$$S_q = \left[\frac{U_q}{T}\right]_{T_i}^{T_f} + \left[\ln_q Z_q^{(3)}\right]_{T_i}^{T_f}, \tag{5.75}$$

$$S_q = N\left[\ln_q\left(\sum_{i=1}^{N}\left[1 - \frac{(1-q)\Delta\epsilon_j}{T_f}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right) - \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\ln_q\left(\sum_j\left[1 - \frac{(1-q)\Delta\epsilon_j}{T_i}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)\right] + \frac{NU_q}{T_f} - \sum_{i=1}^{N}\frac{U_q}{T_i} + \Lambda(T_f) - \Lambda(T_i), \tag{5.76}$$

onde $\Delta\epsilon_j = \frac{\epsilon_j - U_q}{Z^{1-q}}$. Antes de prosseguir com a derivação da desigualdade, é importante considerar as seguintes propriedades da função q-logarítmica, com as condições $\forall(x, y)$ e $\forall q$ [34]

$$\ln_q xy = \ln_q x + \ln_q y + (1-q)\ln_q x \ln_q y, \tag{5.77}$$

$$\ln_q \frac{x}{y} = \frac{1}{y^{1-q}}\left[\ln_q x - \ln_q y\right], \tag{5.78}$$

de forma geral, o q-logaritmo de um produto de variáveis x_k para $n \geq 1$ é dado por [35]

$$\ln_q \prod_{i=1}^{N} x_k = \sum_{i=1}^{N}(1-q)^{k-1} \sum_{i_k>...>i_1=1}^{N} \ln_q x_{i_1} ... \ln_q x_{i_k}. \tag{5.79}$$

Desse modo, como a q-entropia é definida em termos do q-logaritmo, a não aditividade no caso de um produtório de probabilidades corresponde a uma soma de vários produtos cruzados existentes entre as entropias para N banhos térmicos, de modo que como visto anteriormente, tal soma referente aos produtos cruzados será representada por Λ.

Como $\frac{dS_q}{dT} \geq 0$ para $q \geq 0$ [36], considerando N banhos térmicos e a equação (5.5) e as propriedade acima, temos

$$S_q = N\left\{\ln_q\left(\sum_j\left[1 - \frac{(1-q)\Delta\epsilon_j}{T_f}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right) - \frac{1}{N}\left[\ln_q\left(\prod_{i=1}^{N} Z_q(T_i)\right) - (1-q)\prod \ln_q[...]\right]\right\} + N\left[\frac{\sum_i \epsilon_i p_i^q(T_f)}{T_f \sum_j p_j^q(T_f)} - \frac{1}{N}\sum_i^N\left(\frac{\sum_i \epsilon_i p_i^q(T_i)}{T_i \sum_j p_j^q(T_i)}\right)\right] + \Lambda(T_f) - \Lambda(T_i) \geq 0, \tag{5.80}$$

onde $\prod \ln_q[...]$ significa todos os produtos cruzados associado a propriedade do q-logaritmo do produto como dado pela equação 5.79, de modo que

$$S_q = N[Z_q(T_i)]^{1-q}\left\{\ln_q \frac{\sum_j \left[1-\frac{(1-q)\Delta\epsilon_j}{T_f}\right]^{\frac{1}{1-q}}}{\left[\prod_{i=1}^{N}\left(\sum_j\left[1-\frac{(1-q)\Delta\epsilon_j}{T_i}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)\right]^{\frac{1}{N}}}\right\}$$
$$\frac{-(1-q)}{N}\prod \ln_q[...] + N\left[\frac{\sum_i \epsilon_i p_i^q(T_f)}{T_f\sum_j p_j^q(T_f)} - \frac{1}{N}\sum_i^N\left(\frac{\sum_i \epsilon_i p_i^q(T_i)}{T_i\sum_j p_j^q(T_i)}\right)\right] +$$
$$+\Lambda(T_f)-\Lambda(T_i)\geq 0, \quad (5.81)$$

$$S_q = N[Z_q(T_i)]^{1-q}\left\{\ln_q \frac{\sum_j \left[1-\frac{(1-q)\Delta\epsilon_j}{T_f}\right]^{\frac{1}{1-q}}}{\left[\prod_{i=1}^{N}\left(\sum_j\left[1-\frac{(1-q)\Delta\epsilon_j}{T_i}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)\right]^{\frac{1}{N}}}\right\} + N\frac{\sum_i \epsilon_i p_i^q(T_f)}{T_f\sum_j p_j^q(T_f)}$$
$$+\Lambda(T_f) \geq \frac{(1-q)}{N}\prod \ln_q[...] +$$
$$\frac{1}{N}\sum_i^N\left(\frac{\sum_i \epsilon_i p_i^q(T_i)}{T_i\sum_j p_j^q(T_i)}\right) + \Lambda(T_i), \quad (5.82)$$

valendo-se da condição particular de que $U_q = cte$ e que a energia interna se conserva mesmo após o contato térmico que leve ao estado de equilíbrio onde os reservatórios atingem a temperatura T_f, temos

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{U_q(T_f)}{T_f} - \sum_{i=1}^{N}\frac{U_q(T_i)}{T_i} = \frac{N}{T_f} - \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{T_i}, \quad (5.83)$$

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{U_q(T_f)}{T_f} - \sum_{i=1}^{N}\frac{U_q(T_i)}{T_i} = \frac{N}{T_f} - \left(\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}+...+\frac{1}{T_N}\right)\leq 0, \quad (5.84)$$

o que implica em

$$S_q = N[Z_q(T_i)]^{1-q} \ln_q \left\{ \frac{\sum_j \left[1 - \frac{(1-q)\Delta\epsilon_j}{T_f}\right]^{\frac{1}{1-q}}}{\left[\prod_{i=1}^{N}\left(\sum_j \left[1 - \frac{(1-q)\Delta\epsilon_j}{T_i}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)\right]^{\frac{1}{N}}} \right\} + \Lambda(T_f) + \Delta\Theta$$
$$\geq \frac{1-q}{N} \prod \ln_q [...] + \Lambda(T_i). \quad (5.85)$$

Considerando $q \to 1$, $\Delta\epsilon_j(T_f) = \frac{\epsilon_j - U_q(T_f)}{Z(T_f)^{1-q}} = \Delta\epsilon_j(T_i) = \frac{\epsilon_j - U_q(T_i)}{Z(T_i)^{1-q}}$ e que $\Delta\epsilon_j(T_i)$ é o mesmo valor para todos os sistemas em banho térmico com suas respectivas temperaturas T_i e que $\Delta\Theta = \frac{N}{T_f} - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{T_i} \leq 0$, temos

$$S_{q=1} = N \ln \left\{ \frac{\sum_j e^{-\frac{\Delta\epsilon_j(T_f)}{T_f}}}{\left[\prod_{i=1}^{N}\left(\sum_j e^{-\frac{\Delta\epsilon_j(T_i)}{T_i}}\right)\right]^{\frac{1}{N}}} \right\} + \Delta\Theta \geq 0, \quad (5.86)$$

$$S_{q=1} = N \ln \left\{ \frac{Ne^{-\frac{\Delta\epsilon_j(T_f)}{T_f}}}{\left[\prod_{i=1}^{N}\left(Ne^{-\frac{\Delta\epsilon_j(T_i)}{T_i}}\right)\right]^{\frac{1}{N}}} \right\} + \Delta\Theta \geq 0, \quad (5.87)$$

como $\Delta\Theta$ é uma quantidade negativa, o logaritmo não pode fornecer valores negativos para satisfazer a desigualdade, de modo que

$$\frac{Ne^{-\frac{\Delta\epsilon_j(T_f)}{T_f}}}{\left[N^N e^{-\Delta\epsilon_j(T_i)\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{T_i}\right)}\right]^{\frac{1}{N}}} \geq 1, \quad (5.88)$$

$$\frac{-\frac{\Delta\epsilon_j(T_f)}{T_f}}{-\Delta\epsilon_j(T_i)\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{T_i}\right)} \geq 1, \quad (5.89)$$

o que resulta na seguinte desigualdade

$$\frac{1}{T_f} \leq \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{T_i}\right), \quad (5.90)$$

para $N = 2$, obtém-se

$$T_f \frac{1}{2}\left(\frac{T_1 + T_2}{T_1 T_2}\right) \geq 1, \tag{5.91}$$

$$T_f^2 \geq T_1 T_2, \tag{5.92}$$

$$\left(\frac{1}{2}\sum_i^2 T_i\right)^2 \geq T_1 T_2, \tag{5.93}$$

$$\frac{1}{2}\sum_i^2 T_i \geq \sqrt{T_1 T_2}, \tag{5.94}$$

Tal resultado foi derivado na segunda seção e corresponde a um caso particular da desigualdade entre as médias aritméticas e geométricas derivadas a partir da desigualdade de Jensen. Para $N \geq 2$, obtém-se

$$T_f \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{T_i}\right) \geq 1, \tag{5.95}$$

$$T_f \frac{1}{N}\left(\frac{T_1 ... T_N + \Upsilon_{l,...,s}(T_l ... T_s)}{T_1 T_2 ... T_N}\right) \geq 1, \tag{5.96}$$

onde $\Upsilon_{l,...,s}(T_l ... T_s)$ corresponde a todas as permutações dos produtos existentes entre os valores da temperatura (por exemplo, para $N = 3$, $\Upsilon = T_2 T_3 + T_2 T_1$). Todavia, existem relações dos valores de temperatura que podem ser escritos em termos de coeficientes ϖ, isto é

$$T_f \frac{T_1 + T_2 + ... + T_N}{N}\left(\varpi_1 + \varpi_2 + ... + \varpi_N\right) \geq T_1 T_2 ... T_N, \tag{5.97}$$

$$\frac{1}{N}\sum_i^N T_i \geq \sqrt{\frac{\prod_{i=1}^{N} T_i}{(\varpi_1 + \varpi_2 + ... + \varpi_N)}}. \tag{5.98}$$

É importante salientar que tal resultado não se trata de uma desigualdade obtida pela segunda lei da Termodinâmica que está associada a todos os casos da desigualdade de Jensen como foi demonstrado no segundo capítulo. A equação (5.85) generaliza apenas para o caso de $0 < N \leq 2$. No entanto, para $q \to 1$ e $N \geq 3$, uma nova desigualdade foi obtida que está associada aos produtos cruzados entre os valores de temperatura.

5.7 Discussões

É importante salientar que caso a solução dessas integrais seja avaliada para outros limites, por exemplo, para $0 < \epsilon_i < 1$, $\epsilon_2 > \epsilon_1$, com a condição também de que $-1 < q < 0$, nesse caso, com a diferença de que agora $\epsilon_i > kT$, para que as expansões possam ser feitas, é necessário mudar todas as constantes associadas aos resultados pois nesse caso, por exemplo, $(\alpha)_{\epsilon_i > kT} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$, $\epsilon_1 \to \epsilon_2$, $du_1 \to du_2$ e $\chi = \frac{u_1}{u_2}$ ao invés de $x = \frac{u_2}{u_1}$. Nesse caso, os resultados *não mudam* em forma, apenas temos $|\chi| < 1$ e alterações nas constantes. Essas alterações valem também caso permaneça o limite $\epsilon_i < kT$, mas agora $\epsilon_1 > \epsilon_2$ para $0 < \epsilon_i < 1$. Certamente que, caso duas mudanças nesses parâmetros seja feito concomitantemente, para certos valores de q, os resultados são os mesmos em relação aos já apresentados para as condições específicas descritas.

As expansões realizadas dos termos $(x-\alpha)^{-1}$ e $(x-\alpha)^{-2}$ foram feitas almejando boas precisões já que, de fato, no primeiro caso considerado, temos a condição $\epsilon_2 > \epsilon_1$, resultando em $\alpha > 1$ e $|a| > x$ pois $0 < \left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}} < 1$ para $q \in \mathbb{R}$.

Outro ponto é que, se considerarmos, por exemplo, a última integral resolvida I_{8c} (B.157), o termo $\sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \frac{1}{a^\nu} x^{\frac{4q+k+\nu-\nu q-2}{1-q}} dx$ corresponde a uma soma que, de fato, $\frac{4q+k+\nu-\nu q-2}{1-q} = -1$ para algum valor de $q \in \mathbb{R}$ ao se percorrer valores dos índices dos somatórios. Ora, nesse caso, certamente o resultado da integração fornece um termo logarítmico. Todavia, os resultados apresentados das integrações consideram os valores das potências de x como diferentes de -1 quando se percorrem os valores dos índices dos somatórios.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Nesta dissertação, um estudo considerando diferentes formalismos a respeito da entropia foi realizado com o objetivo de buscar um melhor entendimento de como as flutuações que os sistemas físicos podem apresentar, mudam quando outros modelos são considerados, em especial, nesse caso, a Mecânica Estatística não extensiva que abrange a q-Termoestatística. Tendo como referência primeiramente a aplicação da entropia de Clausius no contexto de banhos térmicos macroscópicos, um dos escopos do trabalho foi buscar outros tipos de desigualdades associadas aos valores da temperatura, empregando a segunda lei da Termodinâmica. Uma classe de diferentes desigualdades foram derivadas considerando uma progressão em termos de complexidade matemática dos modelos. Começando com a entropia de Clausius na Termodinâmica usual, posteriormente considerando o formalismo canônico da Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs ($q \to 1$), a Termoestatística generalizada com o emprego da segunda escolha da definição do valor esperado e finalmente, a utilização da definição normalizada de tal quantidade. Todos esses diferentes modelos estatísticos possuem conexões com a Termodinâmica e suas respectivas formas de flutuações, o que possibilitou extrair diferentes relações de desigualdade entre as temperaturas.

Conclui-se primeiramente que, considerando a segunda lei da Termodinâmica (variação positiva da entropia para sistemas isolados nos processos irreversíveis), é possível derivar uma relação entre as temperaturas que está associada à desigualdade

de Jensen. O gráfico apresentado no segundo capítulo exibe o comportamento da evolução cumulativa dos valores das médias geométricas e aritméticas para um número consideravelmente grande de reservatórios, onde se observa que na medida que se calcula os valores médios para um número de sistemas que se aproxima cada vez mais do número total em que elas foram computadas, os valores cumulativos tendem ao valor da média final (considerada para todos os sistemas).

Considerando a definição de entropia no âmbito canônico bem como a formulação da capacidade térmica em sua forma de flutuação e como uma função da temperatura para $q = 1$, para o caso da segunda escolha da definição do valor esperado, foi possível constatar uma desigualdade diferente da exposta para o primeiro caso simples. Para dois níveis de energia ϵ_2 e ϵ_1 correspondentes às energias $An_i^2 + B$ sendo $B = 0$, o comportamento da evolução da entropia na medida que se aumentou a relação entre o termo kT e o parâmetro A associada às energias dos níveis do sistema em contato com o reservatório, foi de um crescimento monótono e positivo. No caso de um dos níveis de energia considerado como sendo o do estado fundamental ϵ_0 e o outro do primeiro estado excitado ϵ_1, a variação da entropia tendeu a zero, percorrendo valores negativos, destacando-se que em ambos os casos a concavidade da função foi positiva.

Tendo em vista a escolha do valor esperado na sua forma normalizada, considerando o sistema de osciladores harmônicos clássicos, observou-se que, para $q = \frac{1}{4}$, a entropia aumenta da mesma forma quando comparada com a evolução da função da energia interna em relação aos valores da temperatura. No caso de $q = \frac{3}{2}$, a entropia é decrescente com os valores da temperatura e a energia interna apresenta um crescimento com concavidade negativa. Em ambos os casos do parâmetro q, a entropia apresenta concavidade positiva em função de valores da energia interna.

No caso do formalismo da Termoestatística generalizada, considerando a segunda escolha da definição do valor esperado, para o primeiro caso em que $q = \frac{1}{2}$, uma desigualdade mais complexa foi verificada e o gráfico para dois níveis de energia ϵ_2 e ϵ_1 não foi possível ser realizado devido ao fato de que os termos logarítmicos da função resultante do método de integração não ser definida (pois resultou em valores negativos no argumento). No caso de $q = 2$, o comportamento foi semelhante ao do caso $q = 1$, exceto que se notou um crescimento monótono percorrendo valores negativos nos dois casos de pares de valores de níveis de energia, não implicando que

a variação de entropia seja negativa para $q > 0$ pois foi considerado apenas um banho térmico. A desigualdade derivada para tal valor também difere em muitos aspectos das apresentadas anteriormente, estabelecendo uma relação complexa entre a temperatura final (de equilíbrio) e as temperaturas iniciais.

Com o emprego do método de integração por partes sem especificar C_q, foi possível obter uma generalização da desigualdade de Jensen para $0 < N \leq 2$ e uma nova desigualdade para $N \geq 3$ que envolve produtos cruzados entre os valores da temperatura. De fato, a desigualdade generalizada foi obtida a partir das propriedades do q-logaritmo e se reduz aos casos supracitados com as condições de invariância da energia interna e igualdade das energias ϵ_j dos subsistemas.

Finalmente, sem especificar o valor de q, é importante ressaltar que as integrais disponíveis nos apêndices, exceto para o caso de $n = 1$ em que de fato a entropia apresenta um valor nulo, foram resolvidas de uma forma aproximada considerando as desigualdades entre os valores das energias dos sistemas. Isso implica que, com o auxílio das expansões binomiais, é possível estabelecer para certos casos que a entropia (para um banho térmico) se trata de uma expansão de vários monômios, podendo haver também um termo logarítmico para certo valor de q.

REFERÊNCIAS

1 TSALLIS, C.; MENDES, R.; PLASTINO, A. R. The role of constraints within generalized nonextensive statistics. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, Elsevier, v. 261, n. 3-4, p. 534–554, 1998. Citado 9 vezes nas páginas 7, 9, 17, 63, 65, 66, 78.

2 MÜLLER, I.; WEISS, W. Origin of entropy in the work of Clausius. **Entropy and Energy: A Universal Competition**, Springer, p. 1–12, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 15, 19.

3 OLIVEIRA, M. J. d. The two parts of the second law of thermodynamics. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 41, n. 1, e20180174, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 15, 22.

4 KARWA, R. Clausius statement of second law of thermodynamics: A review and engineering perspective of the law. **International Journal of Mechanical Engineering Education**, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 50, n. 4, p. 1025–1033, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 15, 22.

5 KOIZUMI, Y.; OKAWA, T.; MORI, S. **Fundamentals of thermal and nuclear power generation**. [S.l.]: Elsevier, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 15, 22.

6 CLAUSIUS, R. **The mechanical theory of heat**. [S.l.]: Macmillan, 1879. Citado 2 vezes nas páginas 15, 22.

7 _____. XXXIII. On the application of the mechanical theory of heat to the steam-engine. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 12, n. 79, p. 241–265, 1856. Citado 2 vezes nas páginas 15, 22.

8 BAIERLEIN, R. How entropy got its name. **American Journal of Physics**, AIP Publishing, v. 60, n. 12, p. 1151–1151, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 15, 22.

9 CLAUSIUS, R. **Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie: vorgetragen in der naturforsch. Gesellschaft den 24. April 1865**. [S.l.]: Verlag nicht ermittelbar, 1865. Citado 2 vezes nas páginas 15, 22.

10 GÜÉMEZ, J.; FIOLHAIS, C.; FIOLHAIS, M. Sadi Carnot on Carnot's theorem. **American Journal of Physics**, American Association of Physics Teachers, 70: 1, p. 83–91, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 15, 24.

11 RUDIN, W. et al. **Principles of mathematical analysis**. [S.l.]: McGraw-hill New York, 1964. v. 3. Citado 2 vezes nas páginas 16, 19.

12 REIF, F. **Fundamentals of statistical and thermal physics**. [S.l.]: Waveland Press, 2009. Citado 5 vezes nas páginas 16, 23, 49, 50.

13 ZIA, R. K.; REDISH, E. F.; MCKAY, S. R. Making sense of the Legendre transform. **American Journal of Physics**, AIP Publishing, v. 77, n. 7, p. 614–622, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 16, 30.

14 BEEGLE, B. L.; MODELL, M.; REID, R. C. Legendre transforms and their application in thermodynamics. **AIChE Journal**, Wiley Online Library, v. 20, n. 6, p. 1194–1200, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 16, 30.

15 ROSENBERG, E. **Fractal dimensions of networks**. [S.l.]: Springer, 2020. v. 1. Citado 1 vezes nas páginas 16, 33.

16 SEARS, F. W.; SALINGER, G. L. Thermodynamics, kinetic theory, and statistical thermodynamics. **(No Title)**, 1975. Citado 2 vezes nas páginas 16, 23.

17 SWENDSEN, R. H. Thermodynamics, statistical mechanics and entropy. **Entropy**, MDPI, v. 19, n. 11, p. 603, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 16, 25, 34.

18 ARORA, J. S. **Introduction to optimum design**. [S.l.]: Elsevier, 2004. Citado 1 vezes nas páginas 16, 35.

19 BAIERLEIN, R. **Thermal physics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 16, 34.

20 SALINAS, S. R. **Introdução à física estatística**. [S.l.]: Edusp, 1999. Citado 5 vezes nas páginas 16, 17, 36, 38, 57.

21 STEELE, J. M. **The Cauchy-Schwarz master class: an introduction to the art of mathematical inequalities**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 16, 39.

22 GAO, X.; SITHARAM, M.; ROITBERG, A. E. Bounds on the Jensen gap, and implications for mean-concentrated distributions. **arXiv preprint arXiv:1712.05267**, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 16, 40.

23 LEVINSON, N. Generalization of an inequality of Ky Fan. **Journal of Mathematical Analysis and Applications**, Elsevier, v. 8, n. 1, p. 133–134, 1964. Citado 3 vezes nas páginas 16, 42.

24 ADEEL, M.; KHAN, K.; PEČARIĆ, Đ.; PEČARIĆ, J. Generalization of the Levinson inequality with applications to information theory. **Journal of Inequalities and**

Applications, Taylor & Francis, v. 2019, n. 1, p. 212–212, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 16, 42.

25 LANDSBERG, P. A thermodynamic proof of the inequality between arithmetic and geometric mean. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 67, n. 1, p. 1, 1978. Citado 4 vezes nas páginas 16, 17, 43, 69.

26 ALDAZ, J. Selfimprovemvent of the inequality between arithmetic and geometric means. **arXiv preprint arXiv:0807.1788**, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 16, 40, 44.

27 BRUSH, S. G. Foundations of Statistical Mechanics 1845—1915. **Archive for History of Exact Sciences**, JSTOR, v. 4, n. 3, p. 145–183, 1967. Citado 2 vezes nas páginas 17, 52.

28 DARRIGOL, O. The origins of the entropy concept. **PROGRESS IN MATHEMATICAL PHYSICS**, BIRKHAUSER BOSTON, C/O SPRINGER-VERLAG NEW YORK, v. 38, p. 101, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 17, 52.

29 FLORES CAMACHO, F.; ULLOA LUGO, N.; COVARRUBIAS MARTÍNEZ, H. The concept of entropy, from its origins to teachers. **Revista mexicana de física E**, Sociedad Mexicana de Física, v. 61, n. 2, p. 69–80, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 17, 52.

30 PATHRIA, R. **Statistical mechanics p. 184**. [S.l.]: Pergamon Press, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 17, 54.

31 ABE, S. Temperature of nonextensive systems: Tsallis entropy as Clausius entropy. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, Elsevier, v. 368, n. 2, p. 430–434, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 17, 63.

32 DA SILVA, E.; TSALLIS, C.; CURADO, E. Specific heat of a free particle in a generalized Boltzmann-Gibbs statistics. **Physica A: Statistical Mechanics and**

its Applications, Elsevier, v. 199, n. 1, p. 137–153, 1993. Citado 8 vezes nas páginas 17, 67, 68, 71, 73, 75, 78.

33 LENZI, E.; LENZI, M.; BELICH, H.; LUCENA, L. Specific heat in the nonextensive statistics: effective temperature and Lagrange parameter β. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 292, n. 6, p. 315–319, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 17, 68.

34 ABE, S.; OKAMOTO, Y. **Nonextensive statistical mechanics and its applications**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2001. v. 560. Citado 2 vezes nas páginas 17, 86.

35 YAMANO, T. Some properties of q-logarithm and q-exponential functions in Tsallis statistics. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, Elsevier, v. 305, n. 3-4, p. 486–496, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 17, 86.

36 CURADO, E. M.; TSALLIS, C. Generalized statistical mechanics: connection with thermodynamics. **Journal of Physics a: mathematical and general**, IOP Publishing, v. 24, n. 2, p. l69, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 17, 86.

37 MADHLOPA, A. **Solar receivers for thermal power generation: fundamentals and advanced concepts**. [S.l.]: Academic Press, 2022. Citado 0 vez na página 29.

38 HEINE, E. **Handbuch der Kugelfunctionen, Theorie und Anwendungen**. [S.l.]: Walter De Gruyter Incorporated, 1878. v. 1. Citado 1 vez na página 62.

39 OLIVEIRA, T. M.; WIGGERS, V.; SCAFI, E.; ZANIN, S.; MANCHEIN, C.; BEIMS, M. W. Nonlinear stability (q-stability) under dilatation or contraction of coordinates. **Chaos, Solitons & Fractals**, Elsevier, v. 194, p. 116215, 2025. Citado 1 vez na página 62.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Soluções da equação S_q para o caso de $n = 1$

Para o cálculo da capacidade térmica, temos

$$S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{đ\, Q}{T} = C_v \sum \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}. \tag{A.1}$$

O resultado mencionado é a relação entre as médias aritméticas e geométricas devido ao fato da integral resultar na função logarítmica da temperatura. Para calcular a q-entropia através da integral da capacidade térmica generalizada, é necessário calcular os valores esperados da expressão (4.35), o que resulta em

$$(E_i - \langle E_i \rangle)^2 = E_i^2 - 2E_i \langle E_i \rangle + \langle E_i \rangle^2 , \tag{A.2}$$

$$\left\langle (E_i - \langle E_i \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle E_i^2 \right\rangle - 2 \langle E_i \rangle \left\langle \langle E_i \rangle \right\rangle + \left\langle \langle E_i \rangle^2 \right\rangle , \tag{A.3}$$

$$\left\langle (E_i - \langle E_i \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle E_i^2 \right\rangle - 2 \langle E_i \rangle^2 + \langle E_i \rangle^2 , \tag{A.4}$$

$$\left\langle (E_i - \langle E_i \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle E_i^2 \right\rangle - \langle E_i \rangle^2 . \tag{A.5}$$

Calculando separadamente cada um dos valores esperados, considerando que E_i é dado pela equação (4.36) e que a definição da generalização do valor esperado é dado pela equação (4.26) , obtém-se

$$\langle E_i^2 \rangle = \sum_i \left(\frac{\epsilon_i^2 [1-(1-q)\beta\epsilon_i]^{\frac{q}{1-q}}}{[1-(1-q)\beta\epsilon_i]^2} \right) \frac{1}{\left(\sum_j [1-(1-q)\beta\epsilon_j]^{\frac{1}{1-q}} \right)^q}, \tag{A.6}$$

$$\langle E_i \rangle = \sum_i \left(\frac{\epsilon_i [1-(1-q)\beta\epsilon_i]^{\frac{q}{1-q}}}{[1-(1-q)\beta\epsilon_i]} \right) \frac{1}{\left(\sum_j [1-(1-q)\beta\epsilon_j]^{\frac{1}{1-q}} \right)^q}, \tag{A.7}$$

$$\langle E_i \rangle^2 = \left[\sum_i \left(\frac{\epsilon_i [1-(1-q)\beta\epsilon_i]^{\frac{q}{1-q}}}{[1-(1-q)\beta\epsilon_i]} \right) \right]^2 \frac{1}{\left(\sum_j [1-(1-q)\beta\epsilon_j]^{\frac{1}{1-q}}) \right)^{2q}}. \tag{A.8}$$

Substituindo a relação (A.5) na equação (4.35), obtemos a seguinte forma para a capacidade térmica generalizada

$$C_q = \frac{q Z_q^{1-q} (\langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2)}{kT^2}. \tag{A.9}$$

Como os resultados dos valores esperados obtidos a partir de (A.6) e considerando que $u_i = [1-(1-q)\beta\epsilon_i]$ e que $v_j = [1-(1-q)\beta\epsilon_j]$, a equação (4.35) se torna

$$C_q = \frac{q \left(\sum_i u_i^{\frac{1}{1-q}} \right)^{1-q} (\langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2)}{kT^2}, \tag{A.10}$$

$$C_q = \frac{q \left(\sum_i u_i^{\frac{1}{1-q}} \right)^{1-q}}{kT^2} \left[\sum_i \left(\frac{\epsilon_i^2 u_i^{\frac{q}{1-q}}}{u_i^2} \right) \frac{1}{\left(\sum_j v_j^{\frac{1}{1-q}} \right)^q} - \left[\sum_i \left(\frac{\epsilon_i u_i^{\frac{q}{1-q}}}{u_i} \right) \right]^2 \frac{1}{\left(\sum_j v_j^{\frac{1}{1-q}} \right)^{2q}} \right], \tag{A.11}$$

$$C_q = \frac{q \left(\sum_i u_i^{\frac{1}{1-q}} \right)^{1-q}}{kT^2} \left[\sum_i \left(\epsilon_i^2 u_i^{\frac{3q-2}{1-q}} \right) \frac{1}{\left(\sum_j v_j^{\frac{1}{1-q}} \right)^q} - \left[\sum_i \left(\epsilon_i u_i^{\frac{2q-1}{1-q}} \right) \right]^2 \frac{1}{\left(\sum_j v_j^{\frac{1}{1-q}} \right)^{2q}} \right], \tag{A.12}$$

identificando a igualdade $u_i = v_j$, em que v_j foi usado previamente para distinguir o somatório referente à função de partição, temos

$$C_q = \frac{q}{kT^2}\left[\frac{\sum_i \left(\epsilon_i^2 u_i^{\frac{3q-2}{1-q}}\right)}{\left(\sum_i u_i^{\frac{1}{1-q}}\right)^{2q-1}} - \frac{\left[\sum_i \left(\epsilon_i u_i^{\frac{2q-1}{1-q}}\right)\right]^2}{\left(\sum_i u_i^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right]. \tag{A.13}$$

A integral fornecida pela equação (5.1) não mantém sua forma quando se considera o cálculo da q-entropia. Como visto na relação termodinâmica (4.28), podemos expressar a relação entre entropia e capacidade térmica generalizadas da seguinte forma

$$S_q = \int_{T_i}^{T_f} \frac{đ\, Q_q}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_q dT}{T}. \tag{A.14}$$

A expressão acima confirma a afirmação de que para o cálculo da entropia generalizada, a integral possui outra forma, neste caso, a função generalizada da capacidade térmica é integrável. Para que o cálculo seja possível, é necessário derivar a expressão $u_1 = [1 - (1-q)\beta\epsilon_1]$, isto é

$$\frac{du_1}{dT} = \left[\frac{(1-q)\epsilon_1}{kT^2}\right], \tag{A.15}$$

$$dT = \left[\frac{kT^2}{(1-q)\epsilon_1}\right] du_1. \tag{A.16}$$

Pode-se obter T a partir de u_i , de modo que

$$T = -\frac{(1-q)\epsilon_1}{k(u_1 - 1)}. \tag{A.17}$$

Fazendo as mudanças de variáveis mostradas a partir de (A.15) e computando a equação (A.14) assumindo o resultado obtido em (A.13), obtém-se

$$dS_q = \frac{qkT^2}{kT^3(1-q)\epsilon_1}\left[\frac{\sum_i \left(\epsilon_i^2 u_i^{\frac{3q-2}{1-q}}\right)}{\left(\sum_i u_i^{\frac{1}{1-q}}\right)^{2q-1}} - \frac{\left[\sum_i \left(\epsilon_i u_i^{\frac{2q-1}{1-q}}\right)\right]^2}{\left(\sum_j u_i^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right] du_1, \tag{A.18}$$

$$dS_q = \frac{q}{T(1-q)\epsilon_1}\left[\frac{\sum_i\left(\epsilon_i^2 u_i^{\frac{3q-2}{1-q}}\right)}{\left(\sum_i u_i^{\frac{1}{1-q}}\right)^{2q-1}} - \frac{\left[\sum_i\left(\epsilon_i u_i^{\frac{2q-1}{1-q}}\right)\right]^2}{\left(\sum_j u_i^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right] du_1. \tag{A.19}$$

Substituindo a temperatura T obtida na equação (A.17) em (A.19), e considerando uma constante $\kappa_1 = -\frac{kq}{(1-q)^2\epsilon_1^2}$, temos

$$S_q = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} (u_1 - 1)\left[\frac{\sum_i\left(\epsilon_i^2 u_i^{\frac{3q-2}{1-q}}\right)}{\left(\sum_i u_i^{\frac{1}{1-q}}\right)^{2q-1}} - \frac{\left[\sum_i\left(\epsilon_i u_i^{\frac{2q-1}{1-q}}\right)\right]^2}{\left(\sum_i u_i^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right] du_1. \tag{A.20}$$

Como é uma integral que contém vários somatórios, é conveniente buscar soluções com os primeiros valores de n, que se trata dos valores de energia dos sistemas, a partir dos quais é possível expressar os valores esperados. Considerando apenas um sistema, isto é, $n = 1$, temos

$$S_q = -\frac{kq}{(1-q)^2(\epsilon_1)^2}\int_{u_i'}^{u_f'} (u_1 - 1)\left[\frac{\left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}}\right)}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}\right)^{2q-1}} - \frac{\left(\epsilon_1 u_1^{\frac{2q-1}{1-q}}\right)^2}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right] du_1. \tag{A.21}$$

O resultado acima mostra que a integral pode ser expressa em duas integrais, cada uma com dois fatores que dependem de u_1 e portanto, a integral acima pode ser realizada por partes. Considerando a primeira destas integrais, temos

$$I_1 = -\frac{kq}{(1-q)^2(\epsilon_1)^2}\int_{u_i'}^{u_f'} (u_1 - 1)\left[\frac{\left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}}\right)}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}\right)^{2q-1}}\right] du_1. \tag{A.22}$$

Considerando as seguintes variáveis de integração como $w = u_1$, $dw = du_1$ e $dz_1 = \frac{\left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}}\right)}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}\right)^{2q-1}} du_1$, temos a seguinte equação para resolver

$$I_1 = -\frac{kq}{(1-q)^2(\epsilon_1)^2}\left[wz_1 - \int z_1 dw\right]_{u_i'}^{u_f'}, \tag{A.23}$$

em que os limites u_f e u_i nos colchetes referem-se aos limites das integrais calculadas bem como ao limite avaliado no produto wz da integral por partes. Calculando z, obtém-se

$$z_1 = \int \left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}}\right)\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-2q+1} du_1, \tag{A.24}$$

$$z_1 = \epsilon_1^2 \int u_1^{\frac{q-1}{1-q}} du_1 = \epsilon_1^2 \int u_1^{\frac{-(1-q)}{1-q}} du_1, \tag{A.25}$$

$$z_1 = \epsilon_1^2 \ln u_1. \tag{A.26}$$

Substituindo (A.26) bem como as demais relações w e dw na integral (A.23), obtém-se

$$I_1 = -\frac{kq}{(1-q)^2 (\epsilon_1)^2}\left[(u_1 - 1)\left(\epsilon_1^2 \ln u_1\right) - \epsilon_1^2 \int \ln u_1 du_1\right]_{u_i'}^{u_f'}, \tag{A.27}$$

considerando a constante $\kappa_2 = -\frac{kq}{(1-q)^2}$ e avaliando o resultado nos limites u_f' e u_i'

$$I_1 = \kappa_2 \left[(u_f' - 1)\left(\ln u_f'\right) - \left(u_f' \ln u_f' - u_f'\right) - (u_i' - 1)\left(\ln u_i'\right) + \left(u_i' \ln u_i' - u_i'\right)\right], \tag{A.28}$$

$$I_1 = -\frac{kq}{(1-q)^2}\left[-\ln u_f' + u_f' + \ln u_i' - u_i'\right]. \tag{A.29}$$

Como $u_f' = \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right]$ e $u_i' = \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right]$, a equação (A.29) se torna

$$I_1 = \kappa_2 \left(-\ln\left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right] + [1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}] + \ln\left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right] - [1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}]\right), \tag{A.30}$$

$$I_1 = \kappa_2(-\ln\left[kT_f - (1-q)\epsilon_1\right] + \ln kT_f + [1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}] + \ln\left[kT_i - (1-q)\epsilon_1\right] - \ln kT_i - \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right]), \tag{A.31}$$

utilizando as propriedades $\ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln a - \ln b$ e $\ln(ab) = \ln a + \ln b$, obtém-se

$$I_1 = \kappa_2(-\ln\left[kT_f - (1-q)\epsilon_1\right] + \ln T_f + \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right] + \ln\left[kT_i - (1-q)\epsilon_1\right] - \ln T_i - \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right]), \tag{A.32}$$

$$I_1 = \kappa_2 \left(\ln \left[\frac{kT_i - (1-q)\epsilon_1}{kT_f - (1-q)\epsilon_1} \right] + \ln \frac{T_f}{T_i} + \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f} \right] - \left[1 - (1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i} \right] \right). \tag{A.33}$$

A segunda integral a ser computada (também pelo método de integração por partes) é obtida a partir da equação (A.21), de modo que

$$I_2 = \frac{kq}{(1-q)^2 (\epsilon_1)^2} \int_{u_i'}^{u_f'} (u_1 - 1) \frac{\left(\epsilon_1 u_1^{\frac{2q-1}{1-q}} \right)^2}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} \right)^{3q-1}} du_1, \tag{A.34}$$

as variáveis de integração são $w = u_1 - 1$, $dw = du_1$ e $dz_2 = \frac{\left(\epsilon_1 u_1^{\frac{2q-1}{1-q}} \right)^2}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} \right)^{3q-1}} du_1$, de modo que temos

$$I_2 = \frac{kq}{(1-q)^2 (\epsilon_1)^2} \left[w z_2 - \int z_2 dw \right]_{u_i'}^{u_f'}. \tag{A.35}$$

Avaliando a integral para computar z_2, obtém-se

$$z_2 = \int \left(\epsilon_1 u_1^{\frac{2q-1}{1-q}} \right)^2 \left(u_1^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-(3q-1)} du_1, \tag{A.36}$$

$$z_2 = \epsilon_1^2 \int u_1^{\frac{q-1}{1-q}} du_1, \tag{A.37}$$

$$z_2 = \epsilon_1^2 \ln u_1, \tag{A.38}$$

substituindo em (A.35), temos

$$I_2 = \frac{kq}{(1-q)^2} \left[(u_1 - 1) \ln u_1 - \int \ln u_1 du_1 \right]_{u_i'}^{u_f'}, \tag{A.39}$$

$$I_2 = \frac{kq}{(1-q)^2} \left[(u_1 - 1) \ln u_1 - u_1 \ln u_1 + u_1 \right]_{u_i'}^{u_f'}. \tag{A.40}$$

Considerando $\kappa_2 = -\frac{kq}{(1-q)^2}$ e substituindo os limites da integral u_f' e u_i', obtém-se

$$I_2 = -\kappa_2 \left[(u_f' - 1) \left(\ln u_f' \right) - \left(u_f' \ln u_f' - u_f' \right) - (u_i' - 1) \left(\ln u_i' \right) + \left(u_i' \ln u_i' - u_i' \right) \right], \tag{A.41}$$

$$I_2 = \frac{kq}{(1-q)^2}\left[-\ln u'_f + u'_f + \ln u'_i - u'_i\right]. \tag{A.42}$$

$$I_2 = -\kappa_2\left(-\ln\left[1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right] + \left[1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right] + \ln\left[1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right] - [1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}]\right), \tag{A.43}$$

$$I_2 = -\kappa_2(-\ln\left[kT_f-(1-q)\epsilon_1\right] + \ln kT_f + \left[1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right] + \ln\left[kT_i-(1-q)\epsilon_1\right] - \ln kT_i - \left[1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right]), \tag{A.44}$$

utilizando as propriedades $\ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln a - \ln b$ e $\ln(ab) = \ln a + \ln b$, obtém-se

$$I_2 = -\kappa_2(-\ln\left[kT_f-(1-q)\epsilon_1\right] + \ln T_f + \left[1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right] + \ln\left[kT_i-(1-q)\epsilon_1\right] - \ln T_i - \left[1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right]), \tag{A.45}$$

$$I_2 = -\kappa_2\left(\ln\left[\frac{kT_i-(1-q)\epsilon_1}{kT_f-(1-q)\epsilon_1}\right] + \ln\frac{T_f}{T_i} + \left[1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_f}\right] - \left[1-(1-q)\frac{\epsilon_1}{kT_i}\right]\right). \tag{A.46}$$

A partir desse resultado, pode-se concluir que, com $q \neq 1$, como $\kappa_2 = -\kappa_3$, para qualquer valor de ϵ_i, a entropia será

$$S_q = I_1 + I_2, \tag{A.47}$$

$$I_1 = -\frac{kq}{(1-q)^2}\left(-\ln u'_f + u'_f + \ln u'_i - u'_i\right), \tag{A.48}$$

$$I_2 = +\frac{kq}{(1-q)^2}\left(-\ln u'_f + u'_f + \ln u'_i - u'_i\right), \tag{A.49}$$

e portanto

$$S_q = I_1 + I_2 = 0. \tag{A.50}$$

APÊNDICE B

Soluções para $n = 2$ níveis de energia

Considerando novamente a equação (A.20), computando o somatório para $n \geq 2$ e dividindo em duas integrais I_3 e I_4, obtém-se

$$I_3 = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} (u_1 - 1) \left[\frac{\left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}} + \epsilon_2^2 u_2^{\frac{3q-2}{1-q}} + ... + \epsilon_n^2 u_n^{\frac{3q-2}{1-q}} \right)}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + u_2^{\frac{1}{1-q}} + ... + u_n^{\frac{1}{1-q}} \right)^{2q-1}} \right] du_1, \tag{B.1}$$

$$I_4 = -\kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} (u_1 - 1) \left[\frac{\left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{2q-1}{1-q}} + \epsilon_2^2 u_2^{\frac{2q-1}{1-q}} + ... + \epsilon_n^2 u_n^{\frac{2q-1}{1-q}} \right)^2}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + u_2^{\frac{1}{1-q}} + ... + u_n^{\frac{1}{1-q}} \right)^{3q-1}} \right] du_1. \tag{B.2}$$

Considerando $n = 2$, há que se expressar u_2 em termos de u_1. Substituindo a temperatura T encontrada na equação (A.17) na expressão u_2, temos quatro integrais, de modo que

$$I_5 = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1 \left[\frac{\left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}} + \epsilon_2^2 \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{3q-2}{1-q}} \right)}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{2q-1}} \right] du_1, \tag{B.3}$$

$$I_6 = -\kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} \left[\frac{\left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}} + \epsilon_2^2 \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{3q-2}{1-q}} \right)}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{2q-1}} \right] du_1, \tag{B.4}$$

$$I_7 = -\kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1 \left[\frac{\left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{2q-1}{1-q}} + \epsilon_2^2 \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{2q-1}{1-q}} \right)^2}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{3q-1}} \right] du_1, \tag{B.5}$$

$$I_8 = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} \left[\frac{\left(\epsilon_1^2 u_1^{\frac{2q-1}{1-q}} + \epsilon_2^2 \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{2q-1}{1-q}} \right)^2}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{3q-1}} \right] du_1. \tag{B.6}$$

A integral I_5, que pode ser dividida em duas integrais, pode ser expressa por

$$I_5 = I_{5a} + I_{5b}, \tag{B.7}$$

onde cada uma das integrais é

$$I_{5a} = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1 \left[\frac{\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{2q-1}} \right] du_1, \tag{B.8}$$

$$I_{5b} = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1 \left[\frac{\epsilon_2^2 \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{3q-2}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{2q-1}} \right] du_1, \tag{B.9}$$

Para a integral I_6, temos

$$I_{6a} = -\kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} \left[\frac{\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{2q-1}} \right] du_1, \tag{B.10}$$

$$I_{6b} = -\kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} \left[\frac{\epsilon_2^2 \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{3q-2}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{2q-1}} \right] du_1. \tag{B.11}$$

É importante esclarecer que os seguintes cálculos serão feitos considerando as condições, primeiramente, $0 < \epsilon_i < 1$ (devido ao fato de que como se trata de uma

partícula livre, $m \ll v_i$, para $0 < m < 1$). Como primeiro caso, serão considerados $\epsilon_2 > \epsilon_1$ e $kT > \epsilon_i$, além disso, a condição de que $q \in \mathbb{R}$ desse modo, garantindo que $|x| < 1$. Resolvendo primeiramente I_{5a} sem especificar o valor de q, obtém-se

$$I_{5a} = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1 \left[\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}} \left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1 - 1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-2q+1} \right] du_1, \tag{B.12}$$

$$I_{5a} = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} \left[\epsilon_1^2 u_1^{\frac{2q-1}{1-q}} u_1^{\frac{-2q+1}{1-q}} \left(1 + \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-2q+1} \right] du_1, \tag{B.13}$$

$$I_{5a} = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} \left[\epsilon_1^2 \left(1 + \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1 - 1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-2q+1} \right] du_1. \tag{B.14}$$

Considerando $x = \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1 - 1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}}$ e como $\left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}} < 1$ para $\epsilon_1 < \epsilon_2$ e $q \in \mathbb{R}$, pode-se usar a seguinte expansão binomial válida para $|x| < 1$

$$(1 + x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)x^2}{2!} + O(3), \tag{B.15}$$

em que $O(3)$ corresponde ao somatório de termos de terceira ordem ou maior. A expansão acima vale para $n \in \mathbb{R}$. Considerando $r = 2q - 1$ com $r \in \mathbb{N}$, podemos representar em termos da combinação

$$(1 + x)^r = \sum_{k=0}^{2q-1} \binom{2q-1}{k} x^k, \tag{B.16}$$

$$\binom{2q-1}{k} = \frac{(2q-1)!}{(2q-1-k)!k!}. \tag{B.17}$$

Mas como nesse caso $q \in \mathbb{R}$ e portanto, $r \in \mathbb{R}$ (ressaltando que com a condição de que $0 < \epsilon_i < 1$), temos

$$(1 + x)^{-r} = \sum_{k=0}^{m} \lambda_k x^k, \tag{B.18}$$

onde λ_k se refere a cada um dos coeficientes que acompanham os monômios x^k, por exemplo, $\lambda_0 = 1$, $\lambda_1 = -r$, $\lambda_2 = \frac{-r(-r-1)}{2!}$. Utilizando a expansão na expressão (B.14), obtém-se

$$I_{5a} = \kappa_1 \int_{u_i'}^{u_f'} \epsilon_1^2 \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r} dx, \tag{B.19}$$

$$I_{5a} = \kappa_1 \epsilon_1^2 \int_{x_i}^{x_f} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k x^{\frac{k}{1-q}} dx. \tag{B.20}$$

Realizando a substituição de variáveis, temos

$$\frac{dx}{du_1} = \frac{d\left(\frac{\epsilon_1 + (u_1 - 1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1}\right)}{du_1}, \tag{B.21}$$

$$du_1 = \frac{u_1^2}{(\alpha - 1)} dx, \tag{B.22}$$

$$u_1 = \frac{-\alpha + 1}{(x - \alpha)}, \tag{B.23}$$

em que $\alpha = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$. Substiituindo em (B.20), obtém-se

$$I_{5a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^2}{(\alpha - 1)} \int_{x_i}^{x_f} u_1^2 \sum_{k=0}^{m} \lambda_k x^{\frac{k}{1-q}} dx, \tag{B.24}$$

$$I_{5a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^2 (-\alpha + 1)^2}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}} (x - \alpha)^{-2} dx. \tag{B.25}$$

Considerando que $a = -\alpha$ e como primeiro caso, $|a| > x$, utilizando novamente a expansão binomial generalizada, obtemos

$$I_{5a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^2 (-\alpha + 1)^2 a^{-2}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \left(\frac{x}{a}\right)^j dx, \tag{B.26}$$

$$I_{5a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^2 (-\alpha + 1)^2 a^{-2}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \frac{1}{a^j} x^{\frac{k+j-jq}{1-q}} dx. \tag{B.27}$$

Realizando a integral, pode-se ver que, por exemplo, para que houvesse um termo logarítmico, $k + j - q(j + 1) = -1$, o que só é satisfeito para um dado valor de q e em um determinado termo do somatório, como por exemplo, para $k = 1$ e $j = 1$, $q = \frac{3}{2}$ resulta num termo x^{-1}. Logo, as integrais abaixo serão realizadas a menos desse termo logarítmico ou para algum valor de q que não gere esse tipo de termo. Considerando que $\gamma_1 = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^2 (-\alpha+1)^2 a^{-2}}{(\alpha-1)}$, obtém-se

$$I_{5a} = \gamma_1(1-q)\left[\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\sum_{j=0}^{l}\eta_j\frac{1}{a^j}\frac{x^{\frac{k+j-jq-q+1}{1-q}}}{k+j-jq-q+1}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.28}$$

A presença dos dois somatórios significa que, primeiramente, é realizada a integração considerando as somas dos coeficientes j e há também um somatório de k integrais, resultando então num somatório de uma expressão primeiro variando j com k fixo e depois variando os valores de k. Considerando agora a possibilidade de $x > |a|$, obtém-se a partir da equação (B.25)

$$I_{5a} = \frac{\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{k}{1-q}}(x-\alpha)^{-2}dx, \tag{B.29}$$

$$I_{5a} = \frac{\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{k}{1-q}}x^{-2}(\frac{a}{x}+1)^{-2}dx, \tag{B.30}$$

$$I_{5a} = \frac{\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{2q+k-2}{1-q}}\sum_{j=0}^{l}\eta_j\left(\frac{a}{x}\right)^j dx, \tag{B.31}$$

$$I_{5a} = \gamma_2\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}\sum_{j=0}^{l}\eta_j a^j x^{\frac{2q-j+jq+k-2}{1-q}}dx, \tag{B.32}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{5a} = \gamma_2(1-q)\left[\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\sum_{j=0}^{l}\eta_j a^j\frac{x^{\frac{q-j+jq+k-1}{1-q}}}{q-j+jq+k-1}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.33}$$

Realizando o cômputo da integral I_{5b}, obtemos

$$I_{5b} = \kappa_1\int_{u_i'}^{u_f'}u_1\left[\epsilon_2^2\left(1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right)^{\frac{3q-2}{1-q}}\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left(1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r}\right]du_1, \tag{B.34}$$

$$I_{5b} = \kappa_1\int_{u_i'}^{u_f'}\left[\epsilon_2^2 u_2^{\frac{3q-2}{1-q}}u_1^{\frac{-3q+2}{1-q}}\left(1+\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r}\right]du_1, \tag{B.35}$$

$$I_{5b} = \kappa_1\epsilon_2^2\int_{u_i'}^{u_f'}\left[\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{3q-2}{1-q}}\left(1+\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r}\right]du_1. \tag{B.36}$$

Considerando novamente $x = \left(\frac{\epsilon_1+(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}$ sob as mesmas condições do cálculo anterior, pode-se usar a seguinte expansão binomial válida para $|x| < 1$

$$I_{5b} = \kappa_1 \epsilon_2^2 \int_{u_i'}^{u_f'} \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1 - 1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right)^{\frac{3q-2}{1-q}} \left(1 + \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1 - 1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-r} du_1, \tag{B.37}$$

$$I_{5b} = \kappa_1 \epsilon_2^2 \int_{u_i'}^{u_f'} x^{\frac{3q-2}{1-q}} \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-r} du_1, \tag{B.38}$$

$$I_{5b} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^2}{(\alpha - 1)} \int_{x_i}^{x_f} u_1^2 x^{\frac{3q-2}{1-q}} \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-r} dx, \tag{B.39}$$

$$I_{5b} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^2 (-\alpha + 1)^2}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{3q-2}{1-q}} x^{\frac{k}{1-q}} (x - \alpha)^{-2} dx. \tag{B.40}$$

Considerando que $a = -\alpha$ e como primeiro caso, $|a| > x$, utilizando novamente a expansão binomial generalizada, obtemos

$$I_{5b} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^2 (-\alpha + 1)^2 a^{-2}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{3q+k-2}{1-q}} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \left(\frac{x}{a} \right)^j dx, \tag{B.41}$$

$$I_{5b} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^2 (-\alpha + 1)^2 a^{-2}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \frac{1}{a^j} x^{\frac{3q+k+j-jq-2}{1-q}} dx. \tag{B.42}$$

Realizando a integral, considerando que $\gamma_3 = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^2 (-\alpha+1)^2 a^{-2}}{(\alpha-1)}$, com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{5b} = \gamma_3 (1 - q) \left[\sum_{k=0}^{m} \lambda_k \sum_{j=0}^{l} \eta_j \frac{1}{a^j} \frac{x^{\frac{2q+k+j-jq-1}{1-q}}}{2q + k + j - jq - 1} \right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.43}$$

Considerando agora a possibilidade de $x > |a|$, obtém-se

$$I_{5b} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^2 (-\alpha + 1)^2}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{3q+k-2}{1-q}} (x - \alpha)^{-2} dx, \tag{B.44}$$

$$I_{5b} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^2 (-\alpha + 1)^2}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{3q+k-2}{1-q}} x^{-2} (\frac{a}{x} + 1)^{-2} dx, \tag{B.45}$$

$$I_{5b} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^2 (-\alpha + 1)^2}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{5q+k-4}{1-q}} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \left(\frac{a}{x} \right)^j dx, \tag{B.46}$$

$$I_{5b} = \gamma_4 \sum_{k=0}^{m} \lambda_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{j=0}^{l} \eta_j a^j x^{\frac{5q+k+jq-j-4}{1-q}} dx, \tag{B.47}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{5b} = \gamma_4(1-q)\left[\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\sum_{j=0}^{l}\eta_j a^j \frac{x^{\frac{4q+k+jq-j-3}{1-q}}}{4q+k+jq-j-3}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.48}$$

Considerando agora a integral I_{6a}, obtemos

$$I_{6a} = -\kappa_1\int_{u_i'}^{u_f'}\left[\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}}\left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r}\right]du_1, \tag{B.49}$$

$$I_{6a} = -\kappa_1\int_{u_i'}^{u_f'}\left[\epsilon_1^2 u_1^{\frac{3q-2}{1-q}} u_1^{\frac{-2q+1}{1-q}}\left(1+\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r}\right]du_1, \tag{B.50}$$

$$I_{6a} = -\kappa_1\int_{u_i'}^{u_f'}\left[\epsilon_1^2 u_1^{-1}\left(1+\left(\frac{\epsilon_1+(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r}\right]du_1, \tag{B.51}$$

$$I_{6a} = -\kappa_1\epsilon_1^2\int_{u_i'}^{u_f'} u_1^{-1}\left(1+x^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-q}du_1, \tag{B.52}$$

$$I_{6a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^2}{(\alpha-1)}\int_{x_i}^{x_f} u_1\sum_{k=0}^{m}\lambda_k x^{\frac{k}{1-q}}dx, \tag{B.53}$$

$$I_{6a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}}(x-\alpha)^{-1}dx. \tag{B.54}$$

Considerando que $a = -\alpha$ e como primeiro caso, $|a| > x$, utilizando novamente a expansão binomial generalizada, obtemos

$$I_{6a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)a^{-1}}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\left(\frac{x}{a}\right)^\nu dx, \tag{B.55}$$

$$I_{6a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)a^{-1}}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\frac{1}{a^\nu}x^{\frac{k+\nu-\nu q}{1-q}}dx. \tag{B.56}$$

Realizando a integral, considerando que $\gamma_5 = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)a^{-1}}{(\alpha-1)}$, com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{6a} = \gamma_5(1-q)\left[\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\frac{1}{a^\nu}\frac{x^{\frac{k+\nu-\nu q-q+1}{1-q}}}{k+\nu-\nu q-q+1}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.57}$$

Se $x > |a|$, obtém-se

$$I_{6a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}}x^{-1}(\frac{a}{x}+1)^{-1}dx, \tag{B.58}$$

$$I_{6a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k+q-1}{1-q}}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\left(\frac{a}{x}\right)^\nu dx, \tag{B.59}$$

$$I_{6a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu a^\nu x^{\frac{k+q-\nu+\nu q-1}{1-q}}dx, \tag{B.60}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{6a} = \gamma_6(1-q)\left[\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu a^\nu\frac{x^{\frac{k-\nu+\nu q}{1-q}}}{k-\nu+\nu q}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.61}$$

Finalmente, para integral I_{6b}, obtém-se

$$I_{6b} = -\kappa_1\int_{u_i'}^{u_f'}\left[\epsilon_2^2 u_1^{\frac{-2q+1}{1-q}}\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{3q-2}{1-q}}\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r}\right]du_1, \tag{B.62}$$

multiplicando a equação acima por $\frac{u_1^{\frac{q-1}{1-q}}}{u_1^{\frac{q-1}{1-q}}}$, obtemos

$$I_{6b} = -\kappa_1\epsilon_2^2\int_{u_i'}^{u_f'}\left[u_1^{\frac{q-1}{1-q}}\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{3q-2}{1-q}}\left(1+\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r}\right]du_1, \tag{B.63}$$

$$I_{6b} = -\kappa_1\epsilon_2^2\int_{u_i'}^{u_f'}\left[u_1^{-1}x^{\frac{3q-2}{1-q}}\left(1+x^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-r}\right]du_1, \tag{B.64}$$

$$I_{6b} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^2}{(\alpha-1)}\int_{x_i}^{x_f}u_1\sum_{k=0}^{m}\lambda_k x^{\frac{3q-2}{1-q}}x^{\frac{k}{1-q}}dx, \tag{B.65}$$

$$I_{6b} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{3q+k-2}{1-q}}(x-\alpha)^{-1}dx. \tag{B.66}$$

Considerando que $a = -\alpha$ e como primeiro caso, $|a| > x$, utilizando novamente a expansão binomial generalizada, obtemos

$$I_{6b} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^2(-\alpha+1)a^{-1}}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{3q+k-2}{1-q}}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\left(\frac{x}{a}\right)^\nu dx, \tag{B.67}$$

$$I_{6b} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^2(-\alpha+1)a^{-1}}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\frac{1}{a^\nu}x^{\frac{3q+k+\nu-\nu q-2}{1-q}}dx. \tag{B.68}$$

Realizando a integral, considerando que $\gamma_7 = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^2(-\alpha+1)a^{-1}}{(\alpha-1)}$, com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{6b} = \gamma_7(1-q)\left[\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\frac{1}{a^\nu}\frac{x^{\frac{2q+k+\nu-\nu q-1}{1-q}}}{2q+k+\nu-\nu q-1}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.69}$$

Se $x > |a|$, obtém-se

$$I_{6b} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{3q+k-2}{1-q}}x^{-1}(\frac{a}{x}+1)^{-1}dx, \tag{B.70}$$

$$I_{6b} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{4q+k-3}{1-q}}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\left(\frac{a}{x}\right)^\nu dx, \tag{B.71}$$

$$I_{6b} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\int_{x_i}^{x_f}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu a^\nu x^{\frac{4q+k-\nu+\nu q-3}{1-q}}dx, \tag{B.72}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{6b} = \gamma_8(1-q)\left[\sum_{k=0}^{m}\lambda_k\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu a^\nu\frac{x^{\frac{3q+k-\nu+\nu q-2}{1-q}}}{3q+k-\nu+\nu q-2}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.73}$$

Para resolver a integral I_7, pode-se dividi-la nas seguintes integrais

$$I_{7a} = -\kappa_1\epsilon_1^4\int_{u_i'}^{u_f'}u_1\left[\frac{u_1^{\frac{4q-2}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right]du_1, \tag{B.74}$$

$$I_{7b} = -2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2\int_{u_i'}^{u_f'}u_1\left[\frac{u_1^{\frac{2q-1}{1-q}}\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{2q-1}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right]du_1, \tag{B.75}$$

$$I_{7c} = -\kappa_1\epsilon_2^4\int_{u_i'}^{u_f'}u_1\left[\frac{\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{4q-2}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right]du_1. \tag{B.76}$$

Começando com a solução da integral I_{7a}, de modo similar ao caso da integral I_{5a} e considerando $s = 3q-1$, obtém-se

$$I_{7a} = -\kappa_1\epsilon_1^4\int_{u_i'}^{u_f'}\left[u_1^{\frac{3q-1}{1-q}}\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s}\right]du_1, \tag{B.77}$$

$$I_{7a} = -\kappa_1 \epsilon_1^4 \int_{u_i'}^{u_f'} \left[\left(1 + \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1 - 1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} \right] du_1, \tag{B.78}$$

Considerando novamente $x = \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1 - 1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}}$ com exatamente as mesmas condições utilizadas para as soluções das integrais I_5 e I_6, obtemos

$$(1 + x)^{-s} = \sum_{k=0}^{t} \zeta_k x^k, \tag{B.79}$$

onde ζ_k se refere a cada um dos coeficientes que acompanham os monômios x^k, por exemplo, $\zeta_0 = 1$, $\zeta_1 = -s$, $\zeta_2 = \frac{-s(-s-1)}{2!}$. Utilizando a expansão na expressão (B.78), obtém-se

$$I_{7a} = -\kappa_1 \epsilon_1^4 \int_{u_i'}^{u_f'} \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} du_1, \tag{B.80}$$

$$I_{7a} = -\kappa_1 \epsilon_1^4 \int_{x_i}^{x_f} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k x^{\frac{k}{1-q}} du_1. \tag{B.81}$$

Realizando a substituição de variáveis, exatamente como nos casos anteriores, obtemos

$$I_{7a} = \frac{-\kappa_1 \epsilon_1^4}{(\alpha - 1)} \int_{x_i}^{x_f} u_1^2 \sum_{k=0}^{t} \zeta_k x^{\frac{k}{1-q}} dx, \tag{B.82}$$

$$I_{7a} = \frac{-\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha + 1)^2}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}} (x - \alpha)^{-2} dx. \tag{B.83}$$

Considerando que $a = -\alpha$ e como primeiro caso, $|a| > x$, utilizando novamente a expansão binomial generalizada, obtemos

$$I_{7a} = \frac{-\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha + 1)^2 a^{-2}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \left(\frac{x}{a} \right)^j dx, \tag{B.84}$$

$$I_{7a} = \frac{-\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha + 1)^2 a^{-2}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \frac{1}{a^j} x^{\frac{k+j-jq}{1-q}} dx. \tag{B.85}$$

Realizando a integral, considerando que $\gamma_9 = \frac{-\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha+1)^2 a^{-2}}{(\alpha-1)}$, com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{7a} = \gamma_9(1-q)\left[\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\sum_{j=0}^{l}\eta_j\frac{1}{a^j}\frac{x^{\frac{k+j-jq-q+1}{1-q}}}{k+j-jq-q+1}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.86}$$

Considerando agora a possibilidade de $x > |a|$, obtemos

$$I_{7a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^4(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{k}{1-q}}(x-\alpha)^{-2}dx, \tag{B.87}$$

$$I_{7a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^4(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{k}{1-q}}x^{-2}(\frac{a}{x}+1)^{-2}dx, \tag{B.88}$$

$$I_{7a} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^4(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{2q+k-2}{1-q}}\sum_{j=0}^{l}\eta_j\left(\frac{a}{x}\right)^j dx, \tag{B.89}$$

$$I_{7a} = \gamma_{10}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}\sum_{j=0}^{l}\eta_j a^j x^{\frac{2q-j+jq+k-2}{1-q}}dx, \tag{B.90}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{7a} = \gamma_{10}(1-q)\left[\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\sum_{j=0}^{l}\eta_j a^j\frac{x^{\frac{q-j+jq+k-1}{1-q}}}{q-j+jq+k-1}\right]_{x_i}^{x_f}, \tag{B.91}$$

em que $\gamma_{10} = \frac{-\kappa_1\epsilon_1^4(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}$. Resolvendo agora a integral I_{7b}, de modo similar ao caso da integral I_{5b}, obtém-se

$$I_{7b} = -2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2\int_{u_i'}^{u_f'}u_1\left[u_1^{\frac{2q-1}{1-q}}\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{2q-1}{1-q}}\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s}\right]du_1, \tag{B.92}$$

$$I_{7b} = -2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2\int_{u_i'}^{u_f'}\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{2q-1}{1-q}}\left[1+\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}\right]^{-s}du_1. \tag{B.93}$$

Considerando novamente $x = \left(\frac{\epsilon_1+(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}$ sob as mesmas condições do cálculo anterior, pode-se usar a seguinte expansão binomial válida para $|x| < 1$

$$I_{7b} = -2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2\int_{u_i'}^{u_f'}\left(\frac{\epsilon_1+(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1}\right)^{\frac{2q-1}{1-q}}\left(1+\left(\frac{\epsilon_1+(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1}\right)^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s}du_1, \tag{B.94}$$

$$I_{7b} = -2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2\int_{u_i'}^{u_f'}x^{\frac{2q-1}{1-q}}\left(1+x^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s}du_1, \tag{B.95}$$

$$I_{7b} = \frac{-2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2}{(\alpha-1)} \int_{x_i}^{x_f} u_1^2 x^{\frac{2q-1}{1-q}} \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s} dx, \tag{B.96}$$

$$I_{7b} = \frac{-2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{2q+k-1}{1-q}} (x-\alpha)^{-2} dx. \tag{B.97}$$

Considerando que $a = -\alpha$ e como primeiro caso, $|a| > x$, utilizando novamente a expansão binomial generalizada, obtemos

$$I_{7b} = \frac{-2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)^2 a^{-2}}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{2q+k-1}{1-q}} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \left(\frac{x}{a}\right)^j dx, \tag{B.98}$$

$$I_{7b} = \frac{-2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)^2 a^{-2}}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \frac{1}{a^j} x^{\frac{2q+k+j-jq-1}{1-q}} dx. \tag{B.99}$$

Realizando a integral, considerando que $\gamma_{11} = \frac{-2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)^2 a^{-2}}{(\alpha-1)}$, com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{7b} = \gamma_{11}(1-q) \left[\sum_{k=0}^{t} \zeta_k \sum_{j=0}^{l} \eta_j \frac{1}{a^j} \frac{x^{\frac{q+k+j-jq+}{1-q}}}{q+k+j-jq} \right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.100}$$

Considerando agora a possibilidade de $x > |a|$, obtém-se

$$I_{7b} = \frac{-2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{2q+k-1}{1-q}} (x-\alpha)^{-2} dx, \tag{B.101}$$

$$I_{7b} = \frac{-2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{2q+k-1}{1-q}} x^{-2} (\frac{a}{x}+1)^{-2} dx, \tag{B.102}$$

$$I_{7b} = \frac{-2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{4q+k-3}{1-q}} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \left(\frac{a}{x}\right)^j dx, \tag{B.103}$$

$$I_{7b} = \gamma_{12} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{j=0}^{l} \eta_j a^j x^{\frac{4q+k+jq-j-3}{1-q}} dx, \tag{B.104}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{7b} = \gamma_{12}(1-q) \left[\sum_{k=0}^{t} \zeta_k \sum_{j=0}^{l} \eta_j a^j \frac{x^{\frac{3q+k+jq-j-2}{1-q}}}{3q+k+jq-j-2} \right]_{x_i}^{x_f}, \tag{B.105}$$

em que $\gamma_{12} = \frac{-2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}$. Computando a integrai I_{7c}, novamente, de modo similar com os casos anteriores, obtém-se

$$I_{7c} = -\kappa_1\epsilon_2^4 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1 \left[u_2^{\frac{4q-2}{1-q}} \left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} \right] du_1, \tag{B.106}$$

$$I_{7c} = -\kappa_1\epsilon_2^4 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1^{\frac{-4q+2}{1-q}} \left[u_2^{\frac{4q-2}{1-q}} \left(1 + \left[\epsilon_1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} \right] du_1, \tag{B.107}$$

$$I_{7c} = -\kappa_1\epsilon_2^4 \int_{u_i'}^{u_f'} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{\frac{4q-2}{1-q}} \left[1 + \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}} \right]^{-s} du_1, \tag{B.108}$$

$$I_{7c} = -\kappa_1\epsilon_2^4 \int_{u_i'}^{u_f'} \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right)^{\frac{4q-2}{1-q}} \left(1 + \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} du_1, \tag{B.109}$$

$$I_{7c} = -\kappa_1\epsilon_2^4 \int_{u_i'}^{u_f'} x^{\frac{4q-2}{1-q}} \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} du_1, \tag{B.110}$$

$$I_{7c} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^4}{(\alpha-1)} \int_{x_i}^{x_f} u_1^2 x^{\frac{4q-2}{1-q}} \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} dx, \tag{B.111}$$

$$I_{7c} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^4(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{4q+k-2}{1-q}} (x-\alpha)^{-2} dx. \tag{B.112}$$

Considerando que $a = -\alpha$ e como primeiro caso, $|a| > x$, utilizando novamente a expansão binomial generalizada, obtemos

$$I_{7c} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^4(-\alpha+1)^2 a^{-2}}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{4q+k-2}{1-q}} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \left(\frac{x}{a} \right)^j dx, \tag{B.113}$$

$$I_{7c} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^4(-\alpha+1)^2 a^{-2}}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{j=0}^{l} \eta_j \frac{1}{a^j} x^{\frac{4q+k+j-jq-2}{1-q}} dx. \tag{B.114}$$

Realizando a integral, considerando que $\gamma_{13} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^4(-\alpha+1)^2 a^{-2}}{(\alpha-1)}$, com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{7c} = \gamma_{13}(1-q) \left[\sum_{k=0}^{t} \zeta_k \sum_{j=0}^{l} \eta_j \frac{1}{a^j} \frac{x^{\frac{3q+k+j-jq-1}{1-q}}}{3q+k+j-jq-1} \right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.115}$$

Considerando agora a possibilidade de $x > |a|$, obtém-se

$$I_{7c} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^4(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{4q+k-2}{1-q}}(x-\alpha)^{-2}dx, \tag{B.116}$$

$$I_{7c} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^4(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{4q+k-2}{1-q}}x^{-2}(\frac{a}{x}+1)^{-2}dx, \tag{B.117}$$

$$I_{7c} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^4(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{6q+k-4}{1-q}}\sum_{j=0}^{l}\eta_j\left(\frac{a}{x}\right)^j dx, \tag{B.118}$$

$$I_{7c} = \gamma_{14}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}\sum_{j=0}^{l}\eta_j a^j x^{\frac{6q+k+jq-j-4}{1-q}}dx, \tag{B.119}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{7c} = \gamma_{14}(1-q)\left[\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\sum_{j=0}^{l}\eta_j a^j\frac{x^{\frac{5q+k+jq-j-3}{1-q}}}{5q+k+jq-j-3}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.120}$$

onde $\gamma_{14} = \frac{-\kappa_1\epsilon_2^4(-\alpha+1)^2}{(\alpha-1)}$. Considerando a integral I_8, pode-se decompô-la nas seguintes integrais

$$I_{8a} = \kappa_1\epsilon_1^4\int_{u_i'}^{u_f'}\left[\frac{u_1^{\frac{2q-1}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right]du_1, \tag{B.121}$$

$$I_{8b} = 2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2\int_{u_i'}^{u_f'}u_1\left[\frac{u_1^{\frac{2q-1}{1-q}}\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{2q-1}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right]du_1, \tag{B.122}$$

$$I_{8c} = \kappa_1\epsilon_2^4\int_{u_i'}^{u_f'}\left[\frac{\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{2q-1}{1-q}}}{\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{3q-1}}\right]du_1. \tag{B.123}$$

Resolvendo a integral I_{8a} de modo similar ao caso da integral I_{6a}, obtemos

$$I_{8a} = \kappa_1\epsilon_1^4\int_{u_i'}^{u_f'}\left[u_1^{\frac{4q-2}{1-q}}\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s}\right]du_1, \tag{B.124}$$

$$I_{8a} = \kappa_1\epsilon_1^4\int_{u_i'}^{u_f'}\left[u_1^{-1}\left(1+\left[\frac{\epsilon_1+(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s}\right]du_1, \tag{B.125}$$

$$I_{8a} = \kappa_1 \epsilon_1^4 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1^{-1} \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s} du_1, \tag{B.126}$$

$$I_{8a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^4}{(\alpha - 1)} \int_{x_i}^{x_f} u_1 \sum_{k=0}^{t} \zeta_k x^{\frac{k}{1-q}} dx, \tag{B.127}$$

$$I_{8a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha + 1)}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}} (x - \alpha)^{-1} dx. \tag{B.128}$$

Considerando que $a = -\alpha$ e como primeiro caso, $|a| > x$, utilizando novamente a expansão binomial generalizada, obtemos

$$I_{8a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha + 1) a^{-1}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \left(\frac{x}{a}\right)^\nu dx, \tag{B.129}$$

$$I_{8a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha + 1) a^{-1}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \frac{1}{a^\nu} x^{\frac{k+\nu-\nu q}{1-q}} dx. \tag{B.130}$$

Realizando a integral, considerando que $\gamma_{15} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^2 (-\alpha+1) a^{-1}}{(\alpha-1)}$, com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{8a} = \gamma_{15}(1 - q) \left[\sum_{k=0}^{t} \zeta_k \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \frac{1}{a^\nu} \frac{x^{\frac{k+\nu-\nu q-q+1}{1-q}}}{k + \nu - \nu q - q + 1} \right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.131}$$

Se $x > |a|$, obtém-se

$$I_{8a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha + 1)}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k}{1-q}} x^{-1} (\frac{a}{x} + 1)^{-1} dx, \tag{B.132}$$

$$I_{8a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha + 1)}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{k+q-1}{1-q}} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \left(\frac{a}{x}\right)^\nu dx, \tag{B.133}$$

$$I_{8a} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha + 1)}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu a^\nu x^{\frac{k+q-\nu+\nu q-1}{1-q}} dx, \tag{B.134}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{8a} = \gamma_{16}(1 - q) \left[\sum_{k=0}^{t} \zeta_k \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu a^\nu \frac{x^{\frac{k-\nu+\nu q}{1-q}}}{k - \nu + \nu q} \right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.135}$$

Com $\gamma_{16} = \frac{\kappa_1 \epsilon_1^4 (-\alpha+1)}{(\alpha-1)}$. Realizando o cômputo da integral I_{8b}, obtém-se

$$I_{8b} = 2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2 \int_{u_i'}^{u_f'} \left[u_1^{\frac{2q-1}{1-q}} \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{q}{1-q}} \left(u_1^{\frac{1}{1-q}} + \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} \right] du_1, \tag{B.136}$$

$$I_{8b} = 2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2 \int_{u_i'}^{u_f'} \left[u_1^{\frac{-q}{1-q}} \left[1 + \frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^{\frac{2q-1}{1-q}} \left[1 + \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}} \right]^{-s} \right] du_1, \tag{B.137}$$

multiplicando a equação acima por $\frac{u_1^{\frac{q-1}{1-q}}}{u_1^{\frac{q-1}{1-q}}}$, o resultado se torna

$$I_{8b} = 2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1^{\frac{q-1}{1-q}} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{\frac{2q-1}{1-q}} \left[1 + \left(\frac{u_2}{u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}} \right]^{-s} du_1. \tag{B.138}$$

$$I_{8b} = 2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1^{-1} \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right)^{\frac{2q-1}{1-q}} \left(1 + \left(\frac{\epsilon_1 + (u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1} \right)^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} du_1, \tag{B.139}$$

$$I_{8b} = 2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2 \int_{u_i'}^{u_f'} u_1^{-1} x^{\frac{2q-1}{1-q}} \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} du_1, \tag{B.140}$$

$$I_{8b} = \frac{2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2}{(\alpha-1)} \int_{x_i}^{x_f} u_1 x^{\frac{2q-1}{1-q}} \left(1 + x^{\frac{1}{1-q}} \right)^{-s} dx, \tag{B.141}$$

$$I_{8b} = \frac{2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{2q+k-1}{1-q}} (x-\alpha)^{-1} dx. \tag{B.142}$$

Considerando $|a| > x$, temos

$$I_{8b} = \frac{2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)a^{-1}}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{2q+k-1}{1-q}} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \left(\frac{x}{a} \right)^\nu dx, \tag{B.143}$$

$$I_{8b} = \frac{2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)a^{-1}}{(\alpha-1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \frac{1}{a^\nu} x^{\frac{2q+k+\nu-\nu q-1}{1-q}} dx. \tag{B.144}$$

Computando a integral, definindo $\gamma_{17} = \frac{2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)a^{-1}}{(\alpha-1)}$, com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{8b} = \gamma_{17}(1-q)\left[\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\frac{1}{a^\nu}\frac{x^{\frac{q+k+\nu-\nu q}{1-q}}}{q+k+\nu-\nu q}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.145}$$

Se $x > |a|$, obtém-se

$$I_{8b} = \frac{2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{2q+k-1}{1-q}}(x-\alpha)^{-1}dx, \tag{B.146}$$

$$I_{8b} = \frac{2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{2q+k-1}{1-q}}x^{-1}(\frac{a}{x}+1)^{-1}dx, \tag{B.147}$$

$$I_{8b} = \frac{2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{3q+k-2}{1-q}}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu\left(\frac{a}{x}\right)^\nu dx, \tag{B.148}$$

$$I_{8b} = \gamma_{18}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_\nu a^\nu x^{\frac{3q+k+\nu q-\nu-2}{1-q}}dx, \tag{B.149}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{8b} = \gamma_{18}(1-q)\left[\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\sum_{\nu=0}^{\tau}\xi_j a^\nu\frac{x^{\frac{2q+k+\nu q-\nu-1}{1-q}}}{2q+k+\nu q-\nu-1}\right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.150}$$

em que $\gamma_{18} = \frac{2\kappa_1\epsilon_1^2\epsilon_2^2(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}$. Finalmente, para o caso da integral I_{8c}, temos

$$I_{8c} = \kappa_1\epsilon_2^4\int_{u_i'}^{u_f'}\left[u_2^{\frac{4q-2}{1-q}}\left(u_1^{\frac{1}{1-q}}+\left[1+\frac{(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s}\right]du_1, \tag{B.151}$$

$$I_{8c} = \kappa_1\epsilon_2^4\int_{u_i'}^{u_f'}\left[u_2^{\frac{4q-2}{1-q}}u_1^{\frac{-3q+1}{1-q}}\left(1+\left[\frac{\epsilon_1+(u_1-1)\epsilon_2}{\epsilon_1 u_1}\right]^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s}\right]du_1, \tag{B.152}$$

multiplicando a equação acima por $\frac{u_1^{\frac{q-1}{1-q}}}{u_1^{\frac{q-1}{1-q}}}$, obtém-se

$$I_{8c} = \kappa_1\epsilon_2^4\int_{u_i'}^{u_f'}u_1^{-1}\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{\frac{4q-2}{1-q}}\left(1+x^{\frac{1}{1-q}}\right)^{-s}du_1, \tag{B.153}$$

$$I_{8c} = \frac{\kappa_1\epsilon_2^4}{(\alpha-1)}\int_{x_i}^{x_f}u_1x^{\frac{4q-2}{1-q}}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k x^{\frac{k}{1-q}}dx, \tag{B.154}$$

$$I_{8c} = \frac{\kappa_1\epsilon_2^4(-\alpha+1)}{(\alpha-1)}\sum_{k=0}^{t}\zeta_k\int_{x_i}^{x_f}x^{\frac{4q+k-2}{1-q}}(x-\alpha)^{-1}dx. \tag{B.155}$$

Considerando $|a| > x$, obtém-se

$$I_{8c} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^4 (-\alpha + 1) a^{-1}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{4q+k-2}{1-q}} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \left(\frac{x}{a}\right)^\nu dx, \tag{B.156}$$

$$I_{8c} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^4 (-\alpha + 1) a^{-1}}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \frac{1}{a^\nu} x^{\frac{4q+k+\nu-\nu q-2}{1-q}} dx. \tag{B.157}$$

Realizando a integral, considerando que $\gamma_{19} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^4 (-\alpha+1) a^{-1}}{(\alpha-1)}$, com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{8c} = \gamma_{19}(1-q) \left[\sum_{k=0}^{t} \zeta_k \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \frac{1}{a^\nu} \frac{x^{\frac{3q+k+\nu-\nu q-q-1}{1-q}}}{3q+k+\nu-\nu q-q-1} \right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.158}$$

Se $x > |a|$, com $\gamma_{20} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^4 (-\alpha+1)}{(\alpha-1)}$, obtemos

$$I_{8c} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^4 (-\alpha + 1)}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{4q+k-2}{1-q}} x^{-1} (\frac{a}{x} + 1)^{-1} dx, \tag{B.159}$$

$$I_{8c} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^4 (-\alpha + 1)}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} x^{\frac{5q+k-3}{1-q}} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu \left(\frac{a}{x}\right)^\nu dx, \tag{B.160}$$

$$I_{8c} = \frac{\kappa_1 \epsilon_2^4 (-\alpha + 1)}{(\alpha - 1)} \sum_{k=0}^{t} \zeta_k \int_{x_i}^{x_f} \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu a^\nu x^{\frac{5q+k-\nu+\nu q-3}{1-q}} dx, \tag{B.161}$$

com a condição de que $\exists q \in \mathbb{R}$ tal que

$$I_{8c} = \gamma_{20}(1-q) \left[\sum_{k=0}^{t} \zeta_k \sum_{\nu=0}^{\tau} \xi_\nu a^\nu \frac{x^{\frac{4q+k-\nu+\nu q-2}{1-q}}}{4q+k-\nu+\nu q-2} \right]_{x_i}^{x_f}. \tag{B.162}$$