



4302401 – Mecânica Estatística

Potencial Químico*

e

Ensemble Grande-Canônico**

Referências: *Reif, Secs. 8.7 e 8.8; Salinas: Secs. 3.2 e 3.3

**Reif, Sec. 6.9 Salinas: Sec. 7.2

Sistemas com Número Variável de Partículas

– Iremos considerar sistemas constituídos por diferentes tipos de partículas, de forma que o número total seja $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$, isto é, a soma dos números de partículas de cada tipo. Havendo m tipos distintos:

$$N = \sum_{j=1}^m N_j$$

– Há situações de interesse em que o número de partículas pode variar, tais como reações químicas (diminui o número de moléculas de reagentes e aumenta o de produtos) e transições de fase (aumenta o número de moléculas na fase gasosa e diminui na fase líquida, por exemplo).

– A entropia do sistema, com energia E e volume V , poderá ser escrita na forma

$$S = S(E, V, N_1, N_2, \dots, N_m)$$

– A variação de entropia em um processo quase-estático infinitesimal será:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right) dN_j$$

Lembre-se que nas derivadas parciais acima, as demais variáveis são mantidas constantes. De acordo com as definições discutidas anteriormente,

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right) dN_j$$

– **Potencial Químico:** iremos definir o potencial químico por partícula da espécie j na forma

$$\mu_j \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right) \equiv -T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{E, V, \{N'_j\}}}_{\{N'_j\} = (N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_m)}$$

– Perceba que a definição impõe unidades de energia ao potencial químico. É imediato obter:

$$dE = TdS - pdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j$$

– A expressão acima generaliza a Primeira Lei para sistemas com números variáveis de partículas. Segue também

$$\mu_j = \left(\frac{\partial E}{\partial N_j} \right) \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N_j} \right)_{S, V, \{N'_j\}}$$

– O potencial químico caracteriza a *variação da energia interna em função do número de partículas de uma dada espécie* (mantidas constantes as demais variáveis).

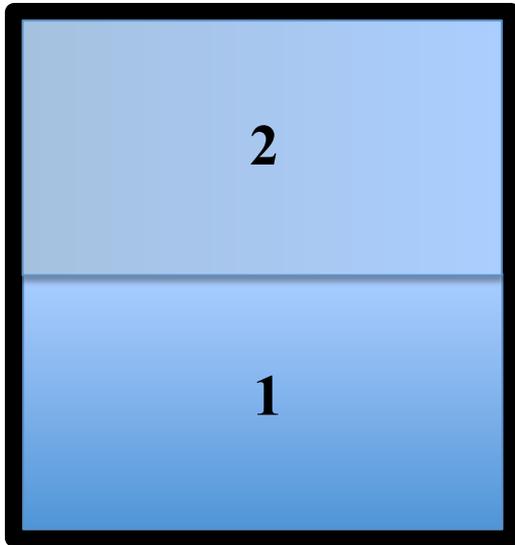
– Com vistas à discussão sobre gases ideais quânticos, que realizaremos nas próximas aulas, será interessante relacionar o potencial químico e a energia livre de Helmholtz, $F = E - TS$:

$$\begin{aligned}dE &= TdS - pdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \\ &= [d(TS) - SdT] - pdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j\end{aligned}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right) \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T, V, \{N'_j\}}$$

Exemplo: Equilíbrio entre fases. Vamos considerar um sistema isolado, no qual existem N_1 partículas na fase 1 (digamos, líquida) e N_2 partículas na fase 2 (digamos, gasosa):



$$E = E_1 + E_2 = \text{const.}$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{const.}$$

$$N = N_1 + N_2 = \text{const.}$$

– As condições de equilíbrio poderão ser obtidas da maximização da entropia:

$$S = S(N, V, E) = S_1(N_1, V_1, E_1) + S_2(N_2, V_2, E_2)$$

$$dS = 0 \implies \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_2 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right) dV_1 + \\ + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_2 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right) dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_2 = 0$$

– Portanto:

$$\frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{1}{T_2} dE_2 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{1}{T_1} \mu_1 dN_1 - \frac{1}{T_2} \mu_2 dN_2 = 0$$

– Uma vez que $(dE_1+dE_2) = 0$, $(dV_1+dV_2) = 0$, e $(dN_1+dN_2) = 0$, teremos:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{1}{T_1} \mu_1 - \frac{1}{T_2} \mu_2 \right) dN_1 = 0$$

– Sendo dE_1 , dV_1 e dN_1 variações arbitrárias:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 = 0 \implies T_1 = T_2$$

$$\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 = 0 \implies \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \implies p_1 = p_2$$

$$\left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 = 0 \implies \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \implies \mu_1 = \mu_2$$

– Além das condições de equilíbrio já conhecidas, a variação do número de partículas dá origem à condição $\mu_1 = \mu_2$ para o equilíbrio entre fases. Caso tenhamos líquido e vapor de uma substância simples em equilíbrio, essa condição impõe que a variação de energia da fase líquida quando uma molécula evapora ($\partial E_1/\partial N_1$) seja igual à variação de energia da fase gasosa quando uma molécula condensa ($\partial E_2/\partial N_2$).

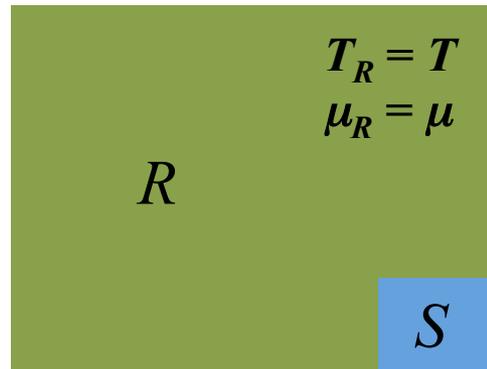
Ensemble Grande-Canônico

– Iremos retomar a situação em que um sistema de interesse S (microscópico ou macroscópico) encontra-se em contato térmico com um reservatório, R , cuja temperatura é $T_R = T$. Porém, iremos relaxar o vínculo impermeável, isto é, poderá haver *trânsito de energia e de partículas* entre S e R , sendo o reservatório também caracterizado pelo potencial químico, $\mu_R = \mu$. O sistema global, $R+S$, é admitido isolado (N, V, E constantes):

$$E_S + E_R = E$$

$$V_S + V_R = V$$

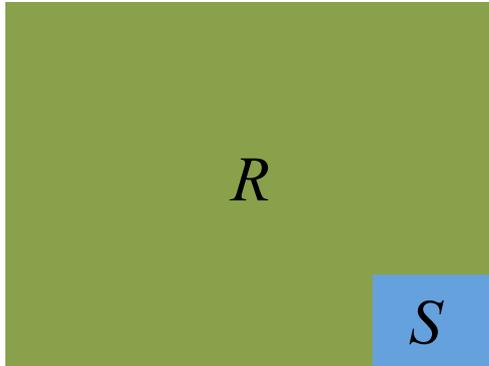
$$N_S + N_R = N$$



$$f_R \gg f_S$$

(O reseratório se caracteriza por um número de graus de liberdade, f_R , muito maior que o do sistema, f_S .)

–Postulado Fundamental: para o sistema ($R+S$), a probabilidade de encontrar o sistema (S) em *um particular microestado*, definido pela energia E_j e número de partículas N_j , será



$$P_j = \frac{1}{\Omega(E, N)} \Omega_S(E_j, N_j) \Omega_R(E - E_j, N - N_j)$$

$$= c \Omega_R(E - E_j, N - N_j)$$

– Sendo $f_S \ll f_R$, praticamente toda a energia e todas as partículas estarão no reservatório. Fazendo uma expansão de Taylor de primeira ordem em torno de $E_R = E$ e $N_R = N$:

$$\ln(P_j) = \ln(c) + \ln[\Omega_R(E)] + \left. \frac{\partial \ln[\Omega_R(E_R, N_R)]}{\partial E_R} \right|_E (-E_j) +$$

$$+ \left. \frac{\partial \ln[\Omega_R(E_R, N_R)]}{\partial N_R} \right|_E (-N_j)$$

– Reconhecendo as definições (para o reservatório):

$$\left. \frac{\partial \ln[\Omega_R(E_R, N_R)]}{\partial E_R} \right|_E = \beta_R = \frac{1}{k_B T_R} = \frac{1}{k_B T} \equiv \beta$$

$$\left. \frac{\partial \ln[\Omega_R(E_R, N_R)]}{\partial N_R} \right|_E = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S_R}{\partial N_R} \right|_E = -\beta \mu_R \equiv -\beta \mu$$

– Nas expressões acima, foi admitido que R estão S em *equilíbrio*, de forma que $T_S = T_R = T$ e $\mu_S = \mu_R = \mu$. Assim:

$$\ln(P_j) \propto -\beta (E_j - \mu N_j)$$

$$P_j = \text{const} \times e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$$

Função de Partição Grande-Canônica

– A normalização da probabilidade P_j poderá ser escrita em termos da *função de partição grande-canônica* (\mathcal{Z}):

$$P_j = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$$

– Os microestados de um sistema em equilíbrio térmico e químico com um reservatório (caracterizado pela temperatura T e pelo potencial químico μ) define o *ensemble grande-canônico*.

– Os microestados do sistema não são equiprováveis. Não há conflito com o Postulado Fundamental, pois não se trata de um sistema isolado.

– **Número médio de partículas:**

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \sum_j P_j N_j = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_j N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} = \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \mu}\end{aligned}$$

– **Energia Média:**

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} &= \sum_j -(E_j - \mu N_j) e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} \\ \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} &= - \underbrace{\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_j E_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}_{\bar{E}} + \underbrace{\frac{\mu}{\mathcal{Z}} \sum_j N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}_{\mu \bar{N}}\end{aligned}$$

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \beta} + \mu \bar{N}$$

– **Relação com a função de partição canônica:** Vamos rearranjar a soma sobre todos os microestados na função de partição grande-canônica da seguinte forma:

$$\underbrace{\sum_j}_{\text{soma sobre todos os microestados (MEs)}} \longrightarrow \underbrace{\sum_N}_{\text{soma o n}^\circ \text{ de partículas}} \underbrace{\sum_{j_N}}_{\text{soma os MEs com } N \text{ partículas}}$$

– A energia de um microestado com N partículas será denotada na forma $E_{j_N} = E_j(N)$. Assim:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z} &= \sum_j e^{-\beta(E_j - N\mu)} = \sum_N \sum_{j_N} e^{-\beta(E_{j_N} + \mu N)} = \\
 &= \sum_N e^{\beta\mu N} \underbrace{\sum_{j_N} e^{-\beta E_{j_N}(N)}}_{Z(N)} = \sum_N e^{\beta\mu N} Z(N)
 \end{aligned}$$