



# 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).

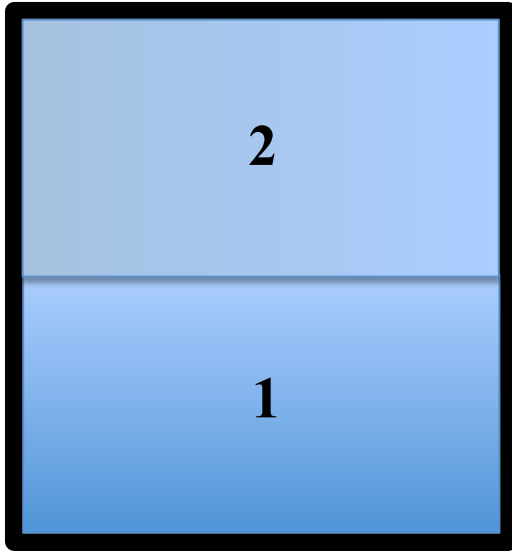
– Com vistas à discussão sobre gases ideais quânticos, que realizaremos nas próximas aulas, será interessante relacionar o potencial químico e a energia livre de Helmholtz,  $F = E - TS$ :

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

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

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

**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 ( $\partial E_2/\partial N_2$ ).



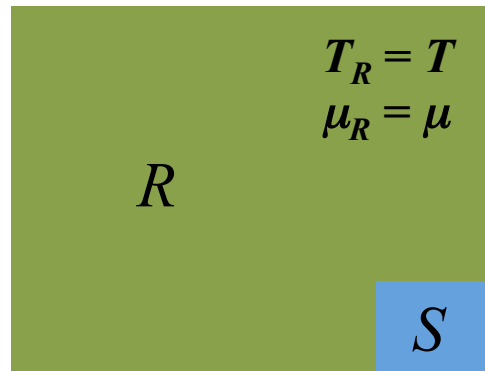
## Ensemble Grande-Canônico

– 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):

$$E_S + E_R = E$$

$$V_S + V_R = V$$

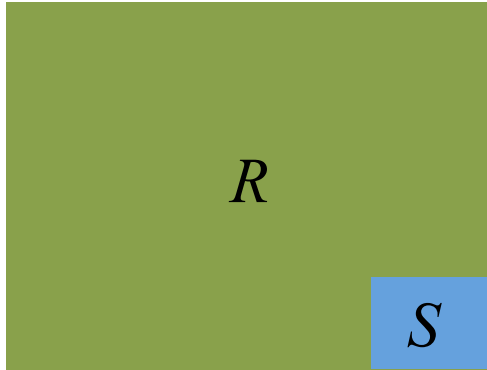
$$N_S + N_R = N$$



$$f_R \gg f_S$$

(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  $\mu$ ) 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 reorganizar a soma sobre todos os microestados na função de partição grande-canônica da seguinte forma:

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

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

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