

Capítulo 5

Ensemble macrocanônico

5.1 Sistema em contato com um reservatório térmico e de partículas

Vamos procurar um ensemble que seja apropriado para descrever sistemas não-isolados, que estejam em contato com um reservatório térmico e de partículas, caracterizado por uma temperatura T e um potencial químico μ (ver Fig. 4.1).

O sistema está caracterizado pelas grandezas E_s , V_s e N_s e o reservatório por E_r , V_r e N_r , onde:

$$V_s, V_r \quad \text{são fixos,} \quad (5.1)$$

$$E_s + E_r = E_{total} = \text{constante,} \quad (5.2)$$

$$N_s + N_r = N_{total} = \text{constante.} \quad (5.3)$$

O sistema está em equilíbrio, logo, a temperatura é a mesma no reservatório e no sistema $T_r = T_s \equiv T$. O mesmo acontece com o potencial químico, i.e. $\mu_r = \mu_s \equiv \mu$. O reservatório é por definição muito maior que o sistema, i.e.:

$$E_s \ll E_r, N_s \ll N_r. \quad (5.4)$$

Em princípio, tanto a energia quanto o número de partículas do sistema podem ter flutuações ao longo do tempo. Mas, se em um instante dado o sistema está com energia E_s e número de partículas N_s , o reservatório deve estar necessariamente com uma energia $E_{total} - E_s$ e um número de partículas $N_{total} - N_s$, onde E_{total} e N_{total} são constantes.

A probabilidade de encontrar o sistema no estado caracterizado por E_s e N_s é igual à probabilidade de encontrar o reservatório no estado caracterizado por $E_{total} - E_s$ e $N_{total} - N_s$. Essas probabilidades são proporcionais ao número de microestados em hipercasas com energias E_s (sistema) e $E_{total} - E_s$ (reservatório); logo,

$$\omega_s(E_s, N_s) \propto \omega_r(E_{total} - E_s, N_{total} - N_s). \quad (5.5)$$

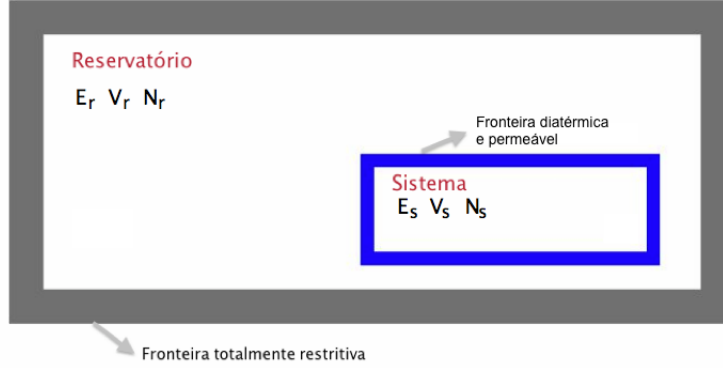


Figura 5.1: Sistema em contato com um reservatório térmico e de partículas.

Temos então,

$$\begin{aligned}
 k \ln \omega(E_s, N_s) &\stackrel{\text{Eq.(5.5)}}{\propto} k \ln \omega_r(E_{total} - E_s, N_{total} - N_s) \equiv S_r(E_{total} - E_s, N_{total} - N_s) \approx \\
 &\stackrel{\text{Taylor}}{\approx} S_r(E_{total}, N_{total}) - \left. \frac{\partial S_r}{\partial E} \right|_{E=E_{total} \approx E_r} E_s - \left. \frac{\partial S_r}{\partial N} \right|_{N=N_{total} \approx N_r} N_s + \dots \\
 &\propto k \ln \omega_r(E_{total}, N_{total}) - \frac{1}{T} E_s + \frac{\mu}{T} N_s. \tag{5.6}
 \end{aligned}$$

Note-se que a entropia utilizada na expressão anterior segue a definição de Boltzmann $S_B \equiv k \ln \omega$. Portanto, a temperatura e o potencial químico também são os correspondentes a essa definição, como já explicado no capítulo sobre o ensemble microcanônico. Como na imensa maioria dos casos as grandezas de Boltzmann e de Gibbs coincidem, não utilizaremos o índice B , para simplificar a notação.

Na Eq. (5.6), $\omega_r(E_{total}, N_{total})$ é constante e podemos escrever:

$$k \ln \omega(E_s, N_s) \propto \text{constante} - \frac{E_s}{T} + \frac{\mu N_s}{T}. \tag{5.7}$$

Exponenciando a relação anterior temos:

$$\omega_s(E_s, N_s) \propto e^{-\beta E_s + \beta \mu N_s}. \tag{5.8}$$

A probabilidade P_s de encontrar o sistema com energia E_s e número de partículas N_s é proporcional ao número de estados $\omega_s(E_s, N_s)$ acessíveis ao sistema no espaço das fases:

$$P_s \propto e^{-\beta E_s + \beta \mu N_s}. \tag{5.9}$$

Para escrever uma igualdade, devemos introduzir um fator de normalização tal que $0 < P_s < 1$ e $\sum_{\{E_s, N_s\}} P_s = 1$. Assim,

$$P_s = \frac{e^{-\beta E_s + \beta \mu N_s}}{\sum_{\{E_s, N_s\}} e^{-\beta E_s + \beta \mu N_s}} \tag{5.10}$$

O denominador desta expressão recebe o nome de *função de partição macrocanônica* $\Xi(T, V, \mu)$:

$$\Xi(T, V, \mu) \equiv \sum_{\{E_s, N_s\}} e^{-\beta E_s + \beta \mu N_s}. \quad (5.11)$$

Para simplificar a notação, omitiremos a partir de agora o subíndice s na energia e no número de partículas. Introduzindo a *fugacidade* definida por

$$z \equiv e^{\beta \mu}, \quad (5.12)$$

a função de partição macrocanônica pode ser reescrita da seguinte forma

$$\Xi(T, V, z) \equiv \sum_{E, N} e^{-\beta E + \beta \mu N} = \sum_{E, N} z^N e^{-\beta E} = \sum_N z^N \sum_E e^{-\beta E(N)} = \sum_N z^N Q_N(V, T). \quad (5.13)$$

5.2 Conexão com a termodinâmica

A termodinâmica de um sistema no ensemble macrocanônico é obtida a partir de

$$\Omega = -kT \ln \Xi \quad (5.14)$$

onde Ω é o grande potencial termodinâmico definido por $\Omega \equiv U - TS - \mu N$. Outras relações úteis para estabelecer o vínculo com a termodinâmica são as seguintes:

$$\begin{aligned} U(T, V, z) &= \langle E \rangle = \frac{1}{\Xi(T, V, z)} \sum_{E, N} E z^N e^{-\beta E} = \frac{1}{\Xi} \sum_{E, N} -z^N \frac{\partial e^{-\beta E}}{\partial \beta} = \\ &= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{E, N} z^N e^{-\beta E} = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$N(T, V, z) = \langle N \rangle = \frac{1}{\Xi(T, V, z)} \sum_{E, N} N z^N e^{-\beta E} = z \frac{\partial}{\partial z} (\ln \Xi). \quad (5.16)$$

5.3 Flutuações no ensemble macrocanônico

5.3.1 Flutuações de energia:

Usando um raciocínio similar ao utilizado no contexto do ensemble canônico, é fácil mostrar que o desvio quadrático das flutuações de energia é dado por

$$\begin{aligned}
 \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{E,N} E^2 z^N e^{-\beta E} - \left[\frac{1}{\Xi} \sum_{E,N} E z^N e^{-\beta E} \right]^2 = \\
 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{E,N} z^N \frac{\partial^2 e^{-\beta E}}{\partial \beta^2} - \left[\frac{1}{\Xi} \sum_{E,N} z^N \frac{\partial e^{-\beta E}}{\partial \beta} \right]^2 = \\
 &= \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_{E,N} z^N e^{-\beta E} - \left[\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{E,N} z^N e^{-\beta E} \right]^2 = \\
 &= \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2} - \frac{1}{\Xi^2} \left[\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right]^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) = \\
 &= -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V,N} = kT^2 C_V. \tag{5.17}
 \end{aligned}$$

Assim como foi demonstrado para o ensemble canônico, obtemos agora que o desvio relativo é:

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{U} = \frac{\sqrt{kT^2 N c_V}}{Nu} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{5.18}$$

onde c_V é o calor específico por partícula a volume constante e u é a energia interna por partícula. No limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$, o desvio relativo se anula, desde que c_V seja finito. Isto significa que, embora o sistema possa adotar muitos valores diferentes de energia, ele praticamente não se afasta da energia média.

5.3.2 Flutuações no número de partículas:

Analisemos agora as flutuações no número de partículas. Temos:

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\Xi} \sum_{E,N} N^2 z^N e^{-\beta E} - \left[\frac{1}{\Xi} \sum_{E,N} N z^N e^{-\beta E} \right]^2 = z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} (\ln \Xi) \tag{5.19}$$

Usando a seguinte relação

$$z \frac{\partial}{\partial z} = z \frac{\partial \mu}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \mu} = kT \frac{\partial}{\partial \mu}, \tag{5.20}$$

temos,

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k^2 T^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} (\ln \Xi) = kTV \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}, \tag{5.21}$$

onde foi utilizada a relação $PV = kT \ln \Xi$. Definindo a densidade de número de partículas n e o volume específico v por meio de

$$v \equiv \frac{1}{n} \equiv \frac{V}{N}, \quad (5.22)$$

podemos escrever

$$\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{V^2} = \frac{kT}{V} \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}. \quad (5.23)$$

A derivada $\partial P / \partial \mu$ pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial P}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \mu} = \frac{\partial P}{\partial v} \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)^{-1} = \frac{1}{v} \quad (5.24)$$

onde foi usada a relação de Gibbs-Duhem $d\mu = v dP - s dT$ para T constante; i.e. $d\mu = v dP \Rightarrow \partial \mu / \partial v = v \partial P / \partial v$. Derivando novamente em relação a μ temos:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = \frac{\kappa_T}{v^2} \quad (5.25)$$

onde introduzimos a compressibilidade isotérmica

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T. \quad (5.26)$$

Assim, a flutuação relativa no número de partículas é:

$$\frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} = \frac{\sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{kT \kappa_T}{V}}. \quad (5.27)$$

No limite termodinâmico, $V \rightarrow \infty$, o desvio relativo se anula, desde que κ_T seja finito. Em princípio, o número de partículas do sistema pode variar devido à parede permeável que o limita. Porém, como mostra a Eq. (5.27), o número de partículas praticamente não se afasta do valor médio $\langle N \rangle$ no limite termodinâmico. Uma exceção a este comportamento surge nas transições de fase líquido-sólido: a compressibilidade isotérmica fica divergente e as flutuações no número de partículas se tornam relevantes.