

Mecânica Estatística de um Sistema Isolado

(1)

O Ensemble Microcanônico

A primeira lei da termodinâmica é enunciada matematicamente como:

$$dE = Tds - dW$$

Desta relação temos o produto Tds tem dimensão de energia. Desta forma, a entropia na termodinâmica tem dimensão de energia dividida por temperatura. Na teoria da informação a entropia é adimensional. Portanto, adotaremos na mecânica estatística a seguinte definição para a entropia:

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, que possui a dimensão de energia por grau Kelvin.

A rigor, esta escolha não é a única possível. Poderíamos manter a entropia como adimensional e medir a temperatura em unidades de energia. Esta escolha não provocaria nenhuma alteração nas equações da termodinâmica, como por exemplo, a eficiência do ciclo de Carnot: $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$, que é usada na definição da escala absoluta de temperatura.

Sistema Isolado de Muitas Partículas

(2)

Consideremos um sistema isolado composto por N partículas. Vamos supor que o sistema possa ser tratado classicamente. Neste caso, a probabilidade de encontrarmos o sistema em um volume $d\vec{P}d\vec{Q}$ em torno do ponto (\vec{P}, \vec{Q}) no espaço de fase é $\rho(\vec{P}, \vec{Q})$, sendo que $\vec{P} = (\vec{P}_1, \vec{P}_2, \dots, \vec{P}_N)$ e $\vec{Q} = (\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$.

Como o sistema está isolado, consideramos que a sua energia seja igual a E , com uma incerteza ΔE . Esse fator ΔE é usado para facilitar o problema do ponto de vista matemático, além disso, não sentido em admitir que a energia seja conhecida com precisão absoluta.

Além disso, para evitarmos problemas de divergência na definição da entropia e, também, como não podemos precisar a posição e o momento das partículas com um grau infinito de precisão, vamos considerar que o espaço de fase para uma partícula seja dividido em células de volume h^{3N} , onde h é a constante de Planck.

Neste caso a entropia do sistema é dada por:

$$S = -k_B \int_{E \leq \mathcal{H}(\vec{P}, \vec{Q}) \leq E + \Delta E} \rho(\vec{P}, \vec{Q}) \ln \rho(\vec{P}, \vec{Q}) d\vec{P}d\vec{Q} - \ln h^{3N}$$

onde $\mathcal{H}(\vec{P}, \vec{Q})$ é a hamiltoniana do sistema.

(3)

Como o sistema é isolado, a única informação que possuímos sobre a densidade de probabilidade é que ela deve ser normalizada.

$$\int_{E \leq \mathcal{H}(\vec{P}, \vec{Q}) < E + \delta E} \rho(\vec{P}, \vec{Q}) d\vec{P} d\vec{Q} = 1$$

Pelo Princípio de Máxima Entropia temos que neste caso $\rho(\vec{P}, \vec{Q})$ deve ser uniforme na região acessível ao sistema. Desta forma temos:

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{A}, & \text{para } (\vec{P}, \vec{Q}) \text{ tal que } E < \mathcal{H}(\vec{P}, \vec{Q}) < E + \delta E \\ 0, & \text{para } (\vec{P}, \vec{Q}) \text{ fora dessa região.} \end{cases}$$

sendo que

$$A = \int_{E \leq \mathcal{H}(\vec{P}, \vec{Q}) \leq E + \delta E} d\vec{P} d\vec{Q} = \int [\theta(E + \delta E - \mathcal{H}(\vec{P}, \vec{Q})) - \theta(E - \mathcal{H}(\vec{P}, \vec{Q}))] d\vec{P} d\vec{Q}$$

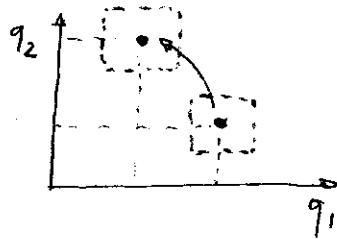
onde $\theta(x)$ é a função de Heaviside, $\theta(x) = 0$ para $x \leq 0$ e $\theta(x) = 1$ para $x > 0$.

Entretanto, apesar de estarmos tratando o sistema classicamente, ainda temos que levar em conta que as partículas nos sistemas de interesse (átomos) são indistinguíveis. Portanto, se duas células no espaço de fase diferem pela troca

de duas partículas, essas duas células são idênticas. No caso de N células, temos que considerar como idênticas as $N!$ células relacionadas por permutações de duas partículas. Portanto, o volume das células será $N! h^{3N}$. Assim sendo, a entropia fica dada por:

$$S = k_B \ln \left(\frac{A}{N! h^{3N}} \right) = k_B \ln \Omega$$

(Observação: note que a permutação de duas partículas clássicas e distinguíveis joga o sistema de um ponto no espaço de fase para outro)



Exemplo: Gás Ideal

Neste caso, as partículas não são interagentes, e a hamiltoniana fica:

$$\mathcal{H}(\vec{P}, \vec{Q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m}$$

O número de microestados $\Omega = A/N! h^{3N}$ pode ser determinado facilmente usando-se da quantidade auxiliar

$$\begin{aligned} \Omega'(E, V, N) &= \int d\vec{P} d\vec{Q} \Theta(E - \mathcal{H}(\vec{P}, \vec{Q})) \\ &= V^N \int d\vec{P} \Theta\left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m}\right) \end{aligned}$$

onde V é o volume ocupado pelo gás.

A integral nos momentos representa o volume de uma esfera em um espaço de $3N$ dimensões com um raio igual a $\sqrt{2mE}$.

O volume no espaço de fase é dado por,

$$\Omega'(E, V, N) = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{3N/2}$$

Desta forma em primeira ordem em ΔE teremos,

$$A = \Omega'(E + \Delta E, V, N) - \Omega'(E, V, N) = \frac{\partial \Omega'}{\partial E} \Delta E$$

multiplicando e dividindo por E temos,

$$A = E \frac{\partial \Omega'}{\partial E} \frac{\Delta E}{E}$$

mas,

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial E} = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \frac{3N}{2} (2mE)^{\frac{3N}{2} - 1} 2m$$

e

$$E \frac{\partial \Omega'}{\partial E} = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \frac{3N}{2} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

como

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

então

$$E \frac{\partial \Omega'}{\partial E} = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{(\frac{3N}{2} - 1)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}} = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

Finalmente temos,

$$A = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2} \left(\frac{\Delta E}{E}\right)$$

Vamos desprezar o fator $\frac{\Delta E}{E}$ porque ele é muito menor que $E^{3N/2}$ (deveremos notar que $\Delta E \ll E$ e $N \sim 10^{23}$). (O livro de J. Honerkamp considera que $\Delta E/E \sim 10^{-10}$ e $E^N \sim 10^{10^{23}}$). Ao tomarmos o logaritmo para calcularmos a entropia podemos desprezar $\ln\left(\frac{\Delta E}{E}\right)$.
Desta forma,

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2}$$

Usando a aproximação da função gama para argumentos muito grandes,

$$\ln \Gamma(x) = x(\ln(x) - 1) + \mathcal{O}(\ln x) \quad (\text{aqui } x \sim 1 \sim x)$$

Temos então que a entropia fica,

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right) \right] - k_B N (\ln N - 1) \\ &= k_B \frac{3}{2} N \left(\ln \left(\frac{3}{2} N \right) - 1 \right) + \mathcal{O}(\ln N) \end{aligned}$$

Juntando os termos, a entropia do gás ideal fica,

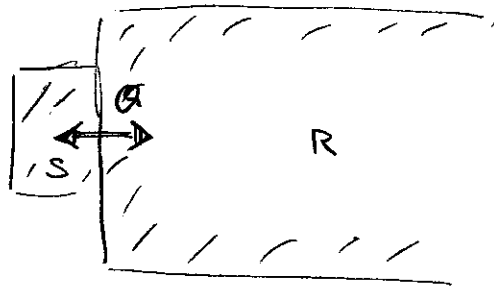
$$S(E, V, N) = k_B N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

onde devemos notar a extensividade da entropia.

Mecânica Estatística de um Sistema em contacto com um Reservatório Térmico

O Ensemble Canônico

Neste caso, o sistema físico de interesse troca calor com o reservatório térmico, desta forma a sua energia não será constante.



Entretanto, a energia média dada por $\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i$, onde p_i é a probabilidade do sistema se encontrar no nível de energia E_i , será bem definida.

Desta forma pelo Princípio de Máxima Entropia devemos maximizar a entropia sob a ação de dois vínculos:

$$\sum_i p_i = 1$$

$$\sum_i p_i E_i = \langle E \rangle$$

Assim sendo teremos que minimizar a função,

$$F = -k_B \sum_i p_i \ln p_i + \lambda k_B (\sum_i p_i - 1) - \beta k_B (\sum_i p_i E_i - \langle E \rangle)$$

Portanto, diferenciando com relação à probabilidade p_j teremos,

$$\frac{\partial F}{\partial p_j} = -k_B \ln p_j - k_B + \lambda k_B - \beta k_B E_j = 0$$

ou

$$\ln p_j = (\lambda - 1) - \beta E_j$$

ou

$$p_j = e^{\lambda - 1} e^{-\beta E_j}$$

Mas, pela normalização

$$\sum_j p_j = 1 = e^{\lambda - 1} \sum_j e^{-\beta E_j} \Rightarrow e^{\lambda - 1} = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

Portanto,

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

onde o fator de normalização $\sum_j e^{-\beta E_j}$ é usualmente chamado de função de partição, e utiliza-se a letra Z simbolizá-la.

Precisamos ainda determinar o significado físico de β .

A entropia estatística pode ser escrita como:

$$S = -k_B \sum_j \left(\frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \right) \ln \left(\frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \right) \quad (9)$$

ou

$$S = -k_B \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} (-\beta E_j) + k_B \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \ln Z$$

ou ainda,

$$S = k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln Z$$

Diferenciando a expressão acima temos

$$dS = k_B \langle E \rangle d\beta + k_B \beta d\langle E \rangle + k_B d(\ln Z)$$

Mas,

$$d(\ln Z) = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} d\beta$$

Usando-se a definição de Z temos,

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_j (-E_j) e^{-\beta E_j}$$

Desta forma,

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_j (-E_j) e^{-\beta E_j} = - \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} E_j = - \sum_j p_j E_j = - \langle E \rangle$$

Portanto,

$$dS = \cancel{k_B \langle E \rangle d\beta} + k_B \beta d\langle E \rangle - \cancel{k_B \langle E \rangle d\beta} \\ = k_B \beta d\langle E \rangle$$

Neste caso, supusemos que os níveis de energia E_j são constantes.

(10)

Com isto temos,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle}\right)_{V,N} = k_B \beta$$

Mas, pela termodinâmica sabemos que,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

Portanto,

$$k_B \beta = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Finalmente temos,

$$P_j = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}$$

Retornando à expressão,

$$S = k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln Z$$

temos,

$$S = \frac{1}{T} \langle E \rangle + k_B \ln Z$$

ou

$$TS - \langle E \rangle = k_B T \ln Z$$

ou

$$\langle E \rangle - TS = -k_B T \ln Z$$

(11)

Lembrando da termodinâmica que a energia livre de Helmholtz é definida como:

$$A = \langle E \rangle - TS$$

temos,

$$A = -k_B T \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

Exemplo:

Gas Ideal

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N e^{-[\sum_i \frac{p_i^2}{2m}] / k_B T}$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} (L)^{3N} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{p^2}{2m} / k_B T} \right]^{3N}$$

$$= \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h} L \sqrt{2\pi m k_B T} \right]^{3N} = \frac{1}{N!} \left[L \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} \right]^{3N}$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^{3N}, \text{ onde } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \text{ é comprimento de}$$

onda térmico de de Broglie

Portanto,

$$A = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^{3N} \right]$$

$$= -N k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) + k_B T \ln(N!)$$

$$\cong -N k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) + k_B T (N \ln N - N)$$

$$= -N k_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + 1 \right]$$

$$= N k_B T \left[\ln(\rho \lambda^3) - 1 \right]$$

$$\text{onde } \rho = \frac{N}{V}$$

Desta maneira podemos calcular, por exemplo, a entropia

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{\partial A}{\partial T} = -Nk_B [\ln(\rho\lambda^3) - 1] - Nk_B T \left[\frac{\partial}{\partial T} \ln \lambda^3 \right] \\
 &= -Nk_B [\ln(\rho\lambda^3) - 1] - Nk_B T \left[\frac{3}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right] \\
 &= -Nk_B [\ln(\rho\lambda^3) - 1] - Nk_B T \left[\frac{3}{\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \cdot \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \frac{\partial}{\partial T} (T^{-1/2}) \right] \\
 &= -Nk_B [\ln(\rho\lambda^3) - 1] - Nk_B T \left[3 \sqrt{T} \left(-\frac{1}{2}\right) T^{-3/2} \right] \\
 &= -Nk_B \ln(\rho\lambda^3) + \frac{5}{2} Nk_B \\
 &= Nk_B \left[\frac{5}{2} - \ln(\rho\lambda^3) \right]
 \end{aligned}$$

Podemos também calcular a energia interna,

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda} \right]^{3N} \\
 &= 3N \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \beta}
 \end{aligned}$$

$$\text{mas } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m}} \sqrt{\beta}$$

Portanto,

$$\langle E \rangle = 3N \frac{\sqrt{2\pi m}}{k\sqrt{\beta}} \frac{k}{\sqrt{2\pi m}} \frac{1}{2} \beta^{-1/2} = \frac{3}{2} N \beta^{-1}$$

ou

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Desta forma, podemos reescrever a entropia como,

$$\begin{aligned}
 S &= Nk_B \left[\frac{5}{2} - \ln \rho - \ln \lambda^3 \right] \\
 &= Nk_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \right) - \ln \left(\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \beta^{3/2} \right) \right] \\
 &= Nk_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \right) - \ln \left(\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \left(\frac{3}{2} \frac{N}{\langle E \rangle} \right)^{3/2} \right) \right] \\
 &= Nk_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \right) - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m} \frac{3}{2} \frac{N}{\langle E \rangle} \right) \right] \\
 &= Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left[\frac{4\pi m \langle E \rangle}{3 N h^2} \right] + \frac{5}{2} \right]
 \end{aligned}$$

que é idêntico ao resultado que obtivemos para a entropia no caso do ensemble microcanônico, lembrando que naquele caso a média da energia é a própria energia, uma vez que o sistema é considerado isolado,

Calor Específico

$$Nc_v = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right) = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}$$

$$= \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

Substituindo $\langle E \rangle$ por sua expressão explícita temos,

$$Nc_v = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \right]$$

$$= -\frac{1}{k_B T^2} \left[\frac{\sum_n -E_n^2 e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} + \frac{(\sum_n E_n e^{-\beta E_n})^2}{(\sum_n e^{-\beta E_n})^2} \right]$$

$$= -\frac{1}{k_B T^2} \left[-\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2 \right]$$

$$= \frac{1}{k_B T^2} \left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right] = \frac{1}{k_B T^2} \sigma_E^2$$

Esta expressão é notável porque relaciona uma susceptibilidade macroscópica c_v (calor específico) com as flutuações microscópicas.

A radiação eletromagnética, a vibração dos átomos em sólidos, e as excitações de muitos sistemas próximos do equilíbrio podem ser descritos por um conjunto de osciladores harmônicos.

Consideremos um conjunto de osciladores harmônicos clássicos unidimensionais, que interagem fracamente e podem ser considerados desacoplados, de massa m e frequência ω_0 . A hamiltoniana neste caso é dada por,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2} q_i^2$$

A função de partição fica:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^N} \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \dots dq_N \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots dp_N e^{-\beta \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2} q_i^2 \right]} \\ &= \frac{1}{h^N} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 e^{-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2} q_1^2 \right)} \right] \times \dots \times \\ &\quad \times \left[\int_{-\infty}^{\infty} dq_N \int_{-\infty}^{\infty} dp_N e^{-\beta \left(\frac{p_N^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2} q_N^2 \right)} \right] \\ &= \left[\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2} q^2 \right)} \right]^N \\ &= Z_1^N \end{aligned}$$

Como os osciladores são desacoplados, a função de partição do sistema pode ser escrita como um produto de funções de partição de um único oscilador. Desta forma,

$$Z = \left[\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2} q^2 \right]} \right]^N =$$

$$= \left[\frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega_0^2}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right]^N = \left[\frac{1}{\beta h \omega} \right]^N$$

onde $h = h/2\pi$.

Desta forma,

$$A = -k_B T \ln Z = N k_B T \ln \left(\frac{h \omega}{k_B T} \right)$$

e a energia interna,

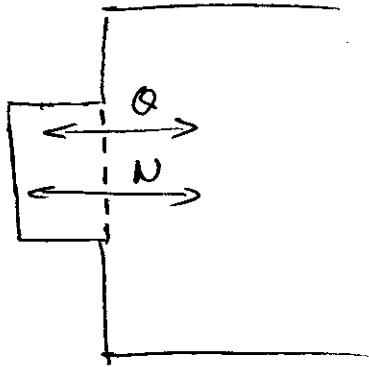
$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{\beta h \omega} \right)^N = \frac{N \partial}{\partial \beta} \ln(\beta h \omega)$$

$$= \frac{N}{\beta} = N k_B T$$

o que confirma a equipartição da energia.

Mecânica Estatística de um sistema em contacto com um reservatório de calor e de partículas

0 Ensemble Grande Canônico



Neste caso são bem definidos:

1) A energia média do sistema: $\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i$

2) O número médio de partículas: $\langle N \rangle = \sum_i P_i N_i$

Desta forma, a função a ser maximizada será:

$$F = -k_B \sum_i P_i \ln P_i + \lambda k_B \left(\sum_i P_i - 1 \right) - \beta k_B \left(\sum_i P_i E_i - \langle E \rangle \right) - \alpha k_B \left(\sum_i P_i N_i - \langle N \rangle \right)$$

Portanto, derivando com relação à probabilidade P_j teremos,

$$\frac{\partial F}{\partial P_j} = -k_B \ln P_j - k_B + \lambda k_B - \beta k_B E_j - \alpha k_B N_j = 0$$

ou

$$\ln P_j = (\lambda - 1) - \beta E_j - \alpha N_j$$

ou

$$P_j = e^{\lambda-1} e^{-\beta E_j - \alpha N_j}$$

Mas, pela normalização da distribuição de probabilidades temos,

$$\sum_j P_j = e^{\lambda-1} \sum_j e^{-\beta E_j - \alpha N_j} = 1$$

$$\text{ou } e^{\lambda-1} = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j - \alpha N_j}}$$

Portanto,

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j - \alpha N_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j - \alpha N_j}}$$

A soma $\sum_j e^{-\beta E_j - \alpha N_j}$ é chamada de grande Função de Partição.

Devemos ainda determinar o significado físico dos multiplicadores de Lagrange α e β .

Neste caso, a entropia fica dada por:

$$S = -k_B \sum_j \frac{e^{-\beta E_j - \alpha N_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j - \alpha N_j}} \ln \left[\frac{e^{-\beta E_j - \alpha N_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j - \alpha N_j}} \right]$$

ou

$$S = -k_B \sum_j \frac{e^{-\beta E_j - \alpha N_j}}{\Omega} [-\beta E_j - \alpha N_j] \\ + k_B \sum_j \frac{e^{-\beta E_j - \alpha N_j}}{\Omega} \ln \Omega$$

ou

$$S = k_B \beta \langle E \rangle + k_B \alpha \langle N \rangle + k_B \ln \Omega$$

Diferenciando S temos:

$$dS = k_B \langle E \rangle d\beta + k_B \beta d\langle E \rangle + k_B \langle N \rangle d\alpha + k_B \alpha d\langle N \rangle \\ + k_B d \ln \Omega$$

Mas,

$$d \ln \Omega = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} d\beta + \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \alpha} d\alpha$$

sendo que,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \beta} = \sum_j (-E_j) e^{-\beta E_j - \alpha N_j}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \alpha} = \sum_j (-N_j) e^{-\beta E_j - \alpha N_j}$$

Assim sendo,

$$d \ln \Omega = - \langle E \rangle d\beta - \langle N \rangle d\alpha$$

Portanto,

$$dS = k_B \langle E \rangle d\beta + k_B \beta d\langle E \rangle + k_B \langle N \rangle d\alpha + k_B \alpha d\langle N \rangle \\ - k_B \langle E \rangle d\beta - k_B \langle N \rangle d\alpha$$

ou

$$dS = k_B \beta d\langle E \rangle + k_B \alpha d\langle N \rangle$$

Desta forma,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} \right)_{V, \langle N \rangle} = k_B \beta$$

$$^e \left(\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right)_{V, \langle E \rangle} = k_B \alpha$$

Pela Primeira Lei da Termodinâmica

$$d\langle E \rangle = T ds - P dV + \mu d\langle N \rangle$$

ou

$$ds = \frac{1}{T} d\langle E \rangle + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} d\langle N \rangle$$

Portanto,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} \right)_{V, \langle N \rangle} = \frac{1}{T}$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right)_{V, \langle E \rangle} = -\frac{\mu}{T}$$

Podemos agora identificar,

(21)

$$k_B \beta = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$k_B \alpha = -\frac{\mu}{T} \Rightarrow \alpha = -\frac{\mu}{k_B T} = -\mu \beta$$

Desta forma, a distribuição de probabilidade fica,

$$P_j = \frac{e^{-\beta[E_j - \mu N_j]}}{\sum_j e^{-\beta[E_j - \mu N_j]}}$$

Voltando à expressão de entropia

$$\begin{aligned} S &= k_B \beta \langle E \rangle + k_B \alpha \langle N \rangle + k_B \ln \Xi \\ &= \frac{1}{T} \langle E \rangle - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle + k_B \ln \Xi \end{aligned}$$

ou

$$TS - \langle E \rangle + \mu \langle N \rangle = k_B T \ln \Xi$$

ou

$$\langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = -k_B T \ln \Xi$$

Lembrando que na termodinâmica

$$\Phi(T, \mu, \nu) = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - TS$$

é o chamado grande potencial

Teremos finalmente que,

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi$$

O número médio de partículas em um sistema é dado por:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{\sum_j N_j e^{-(E_j - \mu N_j)/k_B T}}{\sum_j e^{-(E_j - \mu N_j)/k_B T}} = \frac{k_B T}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \\ &= k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \end{aligned}$$

As flutuações por sua vez ficam:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\sum_j N_j e^{-(E_j - \mu N_j)/k_B T}}{\Xi} \right) \\ &= \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_j N_j^2 e^{-(E_j - \mu N_j)/k_B T}}{\Xi} + \\ &\quad - \frac{1}{\Xi^2} \frac{\left(\sum_j N_j e^{-(E_j - \mu N_j)/k_B T} \right)^2}{k_B T} \\ &= \frac{1}{k_B T} \left[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right] \end{aligned}$$

$$\text{ou } \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{\sigma_N^2}{k_B T}$$

ou seja, as flutuações no número de partículas estão relacionadas com a taxa de variação do número potencial químico.