

## 9 Ensemble Grande-Canônico, Ensemble de Pressão e outros Ensembles

*Essas notas estão baseadas no capítulo 7 do Salinas (ref. 1), capítulo 4 do Gould&Tobochnik (ref. 2), capítulo 7 do Greiner (ref. 3) e no capítulo 6 do Reif (4). Ela utilizará também material das refs. 5 e 6, além de outras que serão citadas ao longo das notas.*

### 9.1 Ensemble Grande-Canônico

Consideramos até agora o caso do ensemble microcanônico e do ensemble canônico. Na descrição de ensemble microcanônico, consideramos um sistema isolado, não trocando nem energia nem partículas com o meio ambiente (na verdade, completamente isolado). O sistema é descrito por meio das grandezas  $E, V, N$ . Para o ensemble canônico, assumimos que o sistema encontra-se em contato com um reservatório muito grande, por paredes que permitem a troca de energia, mas em equilíbrio, ou seja, a temperatura  $T$  constante. O sistema entra em equilíbrio, atingindo uma energia mais provável, que identifica-se com a energia de equilíbrio no limite termodinâmico, exceto por flutuações. As grandezas  $T, V, N$  descrevem o sistema.

Vamos agora considerar sistemas *abertos*. O que entendemos por sistemas abertos? Nesse caso, o sistema está em contato com um reservatório mas pode trocar energia e partículas. Com isso, uma vez em equilíbrio, o sistema é descrito pelas grandezas  $T, V, \mu$ , onde  $\mu$  é o potencial químico, familiar da termodinâmica. Ele é o equivalente da temperatura para um banho térmico (reservatório no sistema canônico) para um reservatório de partículas muito grande e em contato com o sistema. Esse reservatório de partículas deve ser suficientemente grande para que o valor do potencial químico dependa somente das propriedades do reservatório. O sistema estará permanentemente trocando de partículas com o reservatório. Poderemos estabelecer um valor médio e um valor mais provável para o número de partículas no sistema, a partir de um potencial químico fixo, de forma semelhante a energia média e energia mais provável foram estabelecidas a partir de uma temperatura fixa no ensemble

canônico.

O tratamento estatístico que faremos para os sistemas abertos, caracterizados pelas grandezas  $T, V, \mu$ , será denominado de *ensemble grand canônico* ou *ensemble macrocanônico*. Esses sistemas têm grande interesse. Para distinguir a aplicabilidade dos diferentes ensembles vamos considerar um sistema físico prático. Consideremos um fluido que encontra-se em equilíbrio com seu vapor a uma certa temperatura e o conjunto *fluido+vapor* encontra-se em um banho térmico (reservatório que permite troca de calor). As moléculas fazem a transição entre o estado fluido e o gasoso e vice-versa continuamente. O sistema *banho térmico + fluido + vapor* pode ser descrito pelo ensemble microcanônico. O sistema *fluido+vapor* pode ser descrito pelo ensemble canônico (evitando a dificuldade de considerar todos os microestados envolvendo o banho térmico). No entanto, muitas vezes estamos interessados apenas em uma das fases (fluido ou vapor). Nesse caso, considerar o sistema como fluido+vapor é excessivo e trás dificuldades desnecessárias. É conveniente então considerar o ensemble macrocanônico para o sistema constituído da fase de interesse (a outra fase mais o banho térmico formarão o reservatório que permite troca de calor e partículas).

O procedimento para desenvolver a teoria no ensemble macrocanônico é semelhante a que foi feita para o ensemble canônico. Primeiro precisamos determinar a densidade de probabilidade no espaço de fase para o sistema uma vez fixado  $T, V, \mu$ . Nesse caso, precisamos da densidade no espaço de fase para um certo número de partículas  $N$ , mas observando que essa densidade deve fornecer também a probabilidade do sistema ter  $N$  partículas, uma vez que qualquer número de partículas ( $N = 0, 1, 2, \dots, \infty$ ) é permitido. Procedendo como no caso do ensemble canônico, designaremos por  $S$  o sistema físico de interesse e por  $R$  o reservatório. Utilizando os conceitos desenvolvidos para o ensemble microcanônico, a energia total

$$E = E_S + E_R \tag{1}$$

tem um valor fixo. Da mesma forma, o número total de partículas é fixado,

$$N = N_S + N_R \quad (2)$$

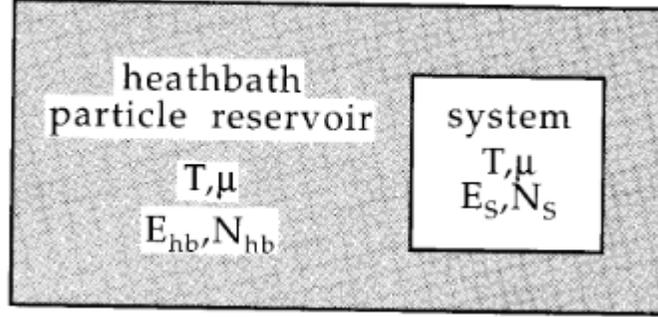


Figura 1: Esquema do sistema para o ensemble grande-canônico. (extraído da ref. 3)

Novamente, consideramos a condição que o reservatório é muito maior que o sistema, ou seja,

$$\frac{E_S}{E} = \left(1 - \frac{E_R}{E}\right) \ll 1 \quad (3)$$

e,

$$\frac{N_S}{N} = \left(1 - \frac{N_R}{N}\right) \ll 1 \quad (4)$$

O sistema pode assumir todo número possível de partículas,  $N_S \in [0, 1, \dots, N]$  e toda energia possível,  $E_S \in [0, \dots, E]$ . Consideremos que o sistema encontra-se em um certo microestado caracterizado por um número de partículas  $N_S$  e em um certo ponto do espaço de fase  $i$  com energia  $E_S = E_i$ . O reservatório terá a sua disposição um número muito grande,  $\Omega_R$ , de microestados diferentes com energia  $E_R = E - E_i$  e número de partículas  $N_R = N - N_S$ . A probabilidade  $p_{i, N_S}$  de encontrar o sistema no  $i$ -ésimo microestado com número de partículas  $N_S$  será proporcional a esse número de possibilidades,  $\Omega_R(E_R, N_R) = \Omega_R(E - E_i, N - N_S)$ , ou seja,

$$p_{i,N_S} \propto \Omega_R(E_R, N_R) = \Omega_R(E - E_i, N - N_S) \quad (5)$$

Podemos agora, partindo das condições estabelecidas nas equações 3 e 4, expandir em torno dos valores pequenos de  $E_i$  e  $N_S$ . Na prática, será mais conveniente (para identificação das derivadas) expandir  $\ln \Omega_R$ ,

$$k \ln \Omega_R(E - E_i, N - N_S) = k \ln \Omega_R(E, N) - \frac{\partial}{\partial E}(k \ln \Omega_R(E, N))E_i - \frac{\partial}{\partial N}(k \ln \Omega_R(E, N))N_S + \dots \quad (6)$$

onde identificamos,

$$\frac{\partial}{\partial E}(k \ln \Omega_R(E, N)) = \frac{\partial S_R}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial N}(k \ln \Omega_R(E, N)) = \frac{\partial S_R}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (8)$$

e, guardando os termos de primeira ordem na expansão,

$$\Omega_R(E - E_i, N - N_S) \propto \Omega_R(E, N) \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_S}{kT} \right\} \quad (9)$$

ou ainda, como  $\Omega_R(E, N)$  é um fator constante,

$$p_{i,N_S} \propto \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_S}{kT} \right\} \quad (10)$$

O fator de proporcionalidade é obtido pela normalização,

$$\sum_{N_S} \sum_i p_{i,N_S} = 1 \quad (11)$$

e então,

$$p_{i,N} = \frac{\exp\left\{-\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N}{kT}\right\}}{\sum_N \sum_i \exp\left\{-\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N}{kT}\right\}} \quad (12)$$

onde não explicitamos o sub-índice  $S$  em  $N$  para simplificar (e esperando que não haja confusão:  $N$  agora refere-se ao número de partículas do sistema). Da mesma forma que no ensemble canônico, a soma sobre  $i$  estende-se sobre todos os microestados do espaço de fase com número de partículas igual a  $N$ .

A extensão para um sistema contínuo é direta,

$$\rho_{gc}(N, q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp\{-\beta[\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) - \mu N]\}}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \exp\{-\beta[\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) - \mu N]\}} \quad (13)$$

As equações 12 ou 13 são chamadas de *distribuição macrocanônica (ou grande-canônica)*.

Analogamente ao ensemble canônico, a *função de partição grande-canônica* é

$$\mathbb{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \exp\{-\beta[\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) - \mu N]\} \quad (14)$$

### 9.1.1 Conexão Termodinâmica

Para encontrarmos a conexão termodinâmica, vamos mais uma vez recuperar a nossa formulação original para a entropia do sistema, calculada como uma média sobre o ensemble,

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle \quad (15)$$

Para o ensemble grande-canônico, temos,

$$S(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \rho_{gc}(N, q_\nu, p_\nu) [k \ln \mathbb{Z} + k\beta\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) - k\beta\mu N] \quad (16)$$

Observe que temos que integrar sobre todo o espaço de fase mas também somar sobre todo número possível de partículas. O primeiro termo não depende do ponto do espaço de

fase ou do número de partículas e, portanto, pode ser fatorado da integral (a qual iguala-se a normalização). O segundo termo é a energia média,

$$\langle \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \rho_{gc}(N, q_\nu, p_\nu) \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \quad (17)$$

e o último termo é o valor médio do número de partículas,

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \rho_{gc}(N, q_\nu, p_\nu) N \quad (18)$$

Reunindo os termos, encontramos,

$$S = k \ln \mathcal{Z} + \frac{1}{T} \langle \mathcal{H} \rangle - \frac{1}{T} \mu \langle N \rangle \quad (19)$$

e, identificando o valor médio da energia com a energia interna termodinâmica,  $\langle \mathcal{H} \rangle = U$ , e o valor médio do número de partículas com o número de partículas termodinâmico,  $\langle N \rangle = N$ , temos,

$$U - TS - \mu \langle N \rangle = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \quad (20)$$

de onde podemos escrever *o potencial grande-canônico  $\phi$  a partir da função de partição grande-canônica*,

$$\phi(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \quad (21)$$

Aqui, devemos recuperar as informações que possuímos da termodinâmica, de onde sabemos que o potencial grande-canônico  $\phi$  para um sistema com  $T, V, \mu$  determinados, tem o mesmo significado que a energia livre  $F$  para um sistema com  $T, V, N$  fixados ou a entropia quando  $E, V, N$  estão fixados para o sistema físico. Portanto, a função de partição grande-canônica permite encontrar todas as propriedades termodinâmicas do sistema.

Até aqui, não consideramos o fator de Gibbs. Esse pode ser introduzido como fizemos

anteriormente e a função de partição escreve-se na forma

$$\mathbb{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \exp \{-\beta[\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) - \mu N]\} \quad (22)$$

Podemos facilmente identificar na equação 22 a função de partição do ensemble canônico,  $Z$ . Podemos então escrever a relação,

$$\mathbb{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left( \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} \right)^N Z(T, V, N) \quad (23)$$

Ou seja, a função de partição grande-canônica nada mais é do que *a soma ponderada de todas as funções de partição canônicas*. O peso de ponderação,  $z = \exp \{\mu/kT\}$  é denominado *fugacidade*.

A equação 23 nos permite reconhecer mais uma vez a conexão entre os ensembles microcanônico, canônico e grande-canônico. A função de partição canônica  $Z$  é formada pela soma de todas as “funções de partição” microcanônicas  $g$  (lembrando que  $\Omega(E, N, V) = g(E, N, V)\Delta E$ ) a uma energia  $E$ , número de partículas  $N$  e volume  $V$ , ponderada pelo fator de Boltzmann,  $\exp \{-\beta E\}$ :

$$Z(T, V, N) = \sum_E \exp \{-\beta E\} g(E, N, V) \quad (24)$$

onde a energia  $E$  não é mais uma grandeza fixa, mas apenas seu valor médio  $\langle E \rangle = U$  é fixado, enquanto que a temperatura  $T$  é fixa pelo reservatório térmico.

A função de partição grande-canônica  $\mathbb{Z}$  é a soma de todas as funções de partição canônicas  $Z$  a temperatura  $T$ , volume  $V$  e número de partículas  $N$ , ponderadas pelo fator  $\exp \{\mu N\}$  (eq. 23). No entanto, o número de partículas  $N$  não é mais fixado, mas apenas o seu valor médio, enquanto que o potencial químico  $\mu$  é fixado pelo reservatório de partículas.

Para sistemas não-interagentes e com partículas indistinguíveis, temos para a função de partição canônica,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N \quad (25)$$

e então,

$$\begin{aligned} \mathbb{Z}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[ \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} Z(T, V, 1) \right]^N \\ &= \exp \left\{ \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} Z(T, V, 1) \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

Podemos, portanto, calcular diretamente  $\mathbb{Z}(T, V, \mu)$  para vários problemas já discutidos para o ensemble canônico.

### 9.1.2 Gás ideal clássico no ensemble grande-canônico

Vamos considerar o nosso “exemplo favorito”, o gás clássico ideal (não-interagente). Para a função de partição canônica, temos,

$$Z(T, V, 1) = V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (27)$$

e então,

$$\mathbb{Z}(T, V, \mu) = \exp \left\{ \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \quad (28)$$

O potencial grande-canônico é,

$$\phi(T, V, \mu) = -kT \ln \mathbb{Z}(T, V, \mu) = -kT \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (29)$$

A partir da equação 29 podemos calcular as equações de estado:

$$-\frac{\partial \phi}{\partial T} \Big|_{T, \mu} = S(T, V, \mu) = \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} k \left[ \frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right] \quad (30)$$

$$-\frac{\partial\phi}{\partial V}|_{T,\mu} = p(T, V, \mu) = kT \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (31)$$

$$-\frac{\partial\phi}{\partial\mu} = N(T, V, \mu) = \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (32)$$

Podemos ainda escrever o potencial grande-canônico na forma,

$$\phi = U - TS - \mu N \quad (33)$$

e, utilizando a equação de Euler (da Termodinâmica),

$$U = TS - pV + \mu N \quad (34)$$

temos,

$$-\frac{\phi}{kT} = \frac{pV}{kT} = \ln \mathbb{Z} \quad (35)$$

Para o gás ideal,

$$\ln \mathbb{Z} = N \quad (36)$$

Pela equação 35 vemos que podemos calcular aproximadamente a equação de estado para os gases reais fazendo uma expansão em série de  $\ln \mathbb{Z}$ .

### 9.1.3 Flutuações no ensemble macro-canônico

No ensemble grande-canônico a energia e o número de partículas flutuam em torno de um valor médio. O cálculo do valor médio pode ser obtido diretamente,

$$\langle E_j \rangle = \frac{1}{\mathbb{Z}} \sum_j E_j \exp\{-\beta E_j + \beta \mu N\} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathbb{Z} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathbb{Z} \quad (37)$$

$$\langle N_j \rangle = \frac{1}{\mathbb{Z}} \sum_j N_j \exp \{-\beta E_j + \beta \mu N\} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathbb{Z} \quad (38)$$

Podemos escrever essas expressões utilizando a fugacidade  $z$  e expressando a função de partição  $\mathbb{Z}$  em termos das novas variáveis independentes  $z$  e  $\beta$  (e  $V$ , que mantém-se constante e portanto, por simplicidade, não será mais explicitado). Nesse caso, temos,

$$\mathbb{Z} = \mathbb{Z}(z, \beta) = \sum_j z^{N_j} \exp \{-\beta E_j\} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(\beta, N) \quad (39)$$

A última soma pode ser identificada como um polinômio em  $z$  com um coeficiente geral dado pela função canônica de partição para um sistema com  $N$  partículas. Temos, agora, para os valores médios,

$$\langle E_j \rangle = \frac{1}{\mathbb{Z}} \sum_j E_j z^{N_j} \exp \{-\beta E_j\} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathbb{Z}(z, \beta) \quad (40)$$

que tem a mesma forma que o ensemble canônico se substituirmos  $Z$  por  $\mathbb{Z}$ . Para o número de partículas médio, temos,

$$\langle N_j \rangle = \frac{1}{\mathbb{Z}} \sum_j N_j z^{N_j} \exp \{-\beta E_j\} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathbb{Z}(z, \beta) \quad (41)$$

Podemos ainda calcular a densidade de probabilidade  $p(E, N)$  de encontrar o sistema do ensemble a uma energia  $E$  (em qualquer microestado  $i$  compatível com essa energia) e número de partículas  $N$ . Se  $g_N(E)\Delta E$  é o número de microestados  $i$  no intervalo de energia  $E$ ,  $E + \Delta E$  e número de partícula  $N$ , então,

$$p(E, N) = \frac{1}{\mathbb{Z}} g_N(E) \exp \{-\beta(E - \mu N)\} \quad (42)$$

e a função de partição é

$$\mathbb{Z} = \sum_{N=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dE g_N(E) \exp \{-\beta(E - \mu N)\} \quad (43)$$

Para um número fixo de partículas  $N$ , a distribuição de energias no ensemble macrocanônico é a mesma do ensemble canônico. Além disso, tem ainda a distribuição do número de partículas.

Podemos calcular os valores mais prováveis para a energia e para o número de partículas:

$$\left. \frac{\partial p(E, N)}{\partial E} \right|_{E=\tilde{E}} = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial g_N(E)}{\partial E} \right|_{E=\tilde{E}} = \beta g_N(\tilde{E}) \quad (44)$$

Lembrando que  $g_N(E)\Delta E \approx \Omega(E, V, N)$ , a energia mais provável no ensemble grandecanônico é semelhante ao ensemble canônico, ou seja,

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=\tilde{E}} = \frac{1}{T} \quad (45)$$

e a energia mais provável é idêntica a energia fixa do caso microcanônico.

Para as partículas, temos,

$$\left. \frac{\partial p(E, N)}{\partial N} \right|_{N=\tilde{N}} = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial g_N(E)}{\partial N} \right|_{N=\tilde{N}} = -\beta \mu g_N(E) \quad (46)$$

ou,

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{N=\tilde{N}} = -\frac{\mu}{T} \quad (47)$$

e o número de partículas mais provável,  $\tilde{N}$ , identifica-se com o número fixo de partículas do caso microcanônico. Ainda, temos, comparando com o caso canônico,

$$\begin{aligned} \tilde{N} &= \langle N \rangle = N_{gc} \\ \tilde{E} &= \langle E \rangle = E_{gc} \end{aligned} \quad (48)$$

uma vez que temos

$$\langle E \rangle = \phi + TS + \mu N \quad (49)$$

A energia média é obtida da transformação reversa de Legendre para  $\phi$  e coincide com a energia interna termodinâmica,  $U$  e também com a energia fixa  $E$  do microcanônico.

Da mesma forma, para o número médio de partículas,

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{i,N} N p_{i,N} = \frac{1}{\mathbb{Z}} \sum_{i,N} N \exp \{-\beta(E_i - \mu N)\} \\ &= \frac{\partial}{\partial \mu} (kT \ln \mathbb{Z})_{T,V} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mu} \Big|_{T,V} \end{aligned} \quad (50)$$

Ou seja, o valor médio do número de partículas é idêntico ao número de partículas termodinâmico ( $N = -\partial \phi / \partial \mu |_{T,V}$ ), o qual é igual ao valor fixo do microcanônico.

Vamos calcular agora os desvios em relação aos valores médios. Para o número de partículas, temos,

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (51)$$

Temos que calcular  $\langle N^2 \rangle$ :

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{i,N} N^2 p_{i,N} = \frac{1}{\mathbb{Z}} \sum_{i,N} N^2 \exp \{-\beta(E_i - \mu N)\} = \frac{(kT)^2}{\mathbb{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathbb{Z} \Big|_{T,V} \quad (52)$$

mas,

$$kT \frac{\partial \mathbb{Z}}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = \mathbb{Z} \langle N \rangle \quad (53)$$

e então,

$$\langle N^2 \rangle = \frac{kT}{\mathbb{Z}} \frac{\partial}{\partial \mu} (\mathbb{Z} \langle N \rangle)_{T,V} = \langle N \rangle^2 + kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T,V} \quad (54)$$

e temos,

$$\sigma_N^2 = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = kT \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{T,V} \quad (55)$$

onde substituímos o valor médio  $\langle N \rangle$  pelo número de partículas termodinâmico  $N$ .

Podemos ainda substituir a grandeza termodinâmica  $\partial N / \partial \mu \Big|_{T,V}$  pela compressibilidade  $\kappa$  do sistema. Para isso, vamos utilizar a relação (termodinâmica) de Gibbs-Duhem (p. 70, ref. 1) para as variáveis intensivas,

$$d\mu = v dp - s dT \quad (56)$$

onde, como usual,  $v = V/N$  e  $s = S/N$ . Nos sistemas que estamos considerando a temperatura e o volume são constantes. Logo,

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} \Big|_T = v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T \quad (57)$$

$T, V, N$  são variáveis independentes (que definem o estado físico do sistema). Portanto, a pressão  $p$  é função dessas variáveis, ou seja,  $p \rightarrow p(T, V, N)$ . No entanto, pressão e temperatura são grandezas intensivas enquanto que volume e número de partículas são grandezas extensivas. A pressão não pode depender de  $V, N$  explicitamente mas apenas da razão entre elas, ou seja,  $p \rightarrow p(T, V/N) = p(T, v)$ . Vamos reescrever a equação 57 explicitando  $V$  e  $N$ . Pela regra da cadeia, temos,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N} p(T, V/N) \Big|_{T,V} &= \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_T \times \frac{\partial \left(\frac{V}{N}\right)}{\partial N} \Big|_V \\ &= -\frac{V}{N^2} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_T \end{aligned} \quad (58)$$

e,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V}p(T, V/N)|_{T,N} &= \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)}p(T, V/N)|_T \times \frac{\partial \left(\frac{V}{N}\right)}{\partial V}|_N \\ &= \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)}p(T, V/N)|_T\end{aligned}\quad (59)$$

Comparando as duas equações, temos,

$$\frac{\partial p}{\partial N}|_{T,V} = -\frac{V}{N} \frac{\partial p}{\partial V}|_{T,N}\quad (60)$$

e substituindo na equação 57,

$$\frac{\partial \mu}{\partial N}|_{T,V} = -\left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{\partial p}{\partial V}|_{T,N}\quad (61)$$

A compressibilidade  $\kappa$  é definida por,

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}|_{T,N}\quad (62)$$

e substituindo na equação 55, temos,

$$\frac{\sigma_N^2}{N^2} = \frac{kT}{V} \kappa \Rightarrow \frac{\sigma_N}{N} = \sqrt{\frac{kT}{V} \kappa}\quad (63)$$

A compressibilidade é uma grandeza intensiva. Logo, as flutuações no número de partículas no ensemble canônico relativas a  $N$  tendem a zero para volume muito grande, na proporção  $1/\sqrt{V}$ , ou, no limite termodinâmico, como  $0(1/\sqrt{N})$  ( $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = \text{constante}$ ). Como no ensemble canônico, no ensemble grande-canônico, as flutuações no número de partículas tornam-se desprezíveis para sistemas com um grande número de partículas.

Esse resultado assume que a compressibilidade é finita. Em algumas situações, no entanto, ela pode ser infinita, como nas situações de coexistência de duas fases. Essa situação está

associada ao fenômeno de *opalescência* (ver p. 170, ref. 1 ou p. 251 ref. 3).

Podemos desenvolver também o cálculo de  $\sigma_E^2$ . Não faremos os detalhes (ver cap. 9 da ref. 3). O resultado que se obtém é,

$$\frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{\sigma_c^2}{U^2} + \frac{\sigma_N^2}{U^2} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{T,V} \right)^2 \quad (64)$$

ou seja, temos uma flutuação que já estava presente no caso canônico mais um termo cuja origem está nas flutuações no número de partículas. Ambas as contribuições anulam-se como  $0(1/\sqrt{N})$  quando  $N \rightarrow \infty$ .

Os resultados obtidos, nos ensembles canônico e grande-canônico, para as flutuações, nos permite afirmar que *todos os ensembles - microcanônico, canônico e grande-canônico - para sistemas termodinâmicos com um grande número de partículas fornecem o mesmo resultado.*

## 9.2 Ensemble de pressões e outros ensembles

O “receituário” que utilizamos para desenvolver o ensemble grande-canônico pode ser utilizado para deduzir outros ensembles. A diferença fundamental entre os ensembles está na forma como “olhamos” o sistema físico e as grandezas termodinâmicas que o descrevem. A relação entre os diferentes conjuntos de grandezas termodinâmicas é conhecida da termodinâmica, a transformação de Legendre. Conforme a situação física, podemos considerar mais conveniente trabalharmos com outro conjunto de grandezas termodinâmicas em vez de  $(E, V, N)$ ,  $(T, V, N)$  ou  $(T, V, \mu)$ , como por exemplo,  $(T, p, N)$ . A forma de desenvolvermos esse novo ensemble é semelhante a que já fizemos nos outros casos. Para esse ensemble, *ensemble de pressões*, consideramos um sistema  $S$  em contato com um reservatório  $R$  de calor e de trabalho (ou seja, mantendo fixas a temperatura e a pressão). Para isso, o sistema total,  $S+R$ , está isolado, com energia  $E_0$  e volume  $V_0$ . Os dois sub-sistemas, ou melhor, o sistema e o reservatório, estão separados por paredes diatérmica e móvel, mas impermeável a troca de partículas. A pressão do sistema (e do reservatório) é fixada e o volume flutua. A pressão desempenha para o volume o mesmo papel que a temperatura (potencial químico) desempenha para a energia (número de

partículas) no ensemble canônico (grande-canônico). A partir dessas considerações, podemos seguir o mesmo desenvolvimento feito para o caso grande-canônico. Esse desenvolvimento está feito no cap. 7 do Salinas (ref. 1). Uma outra forma de desenvolvermos esse ensemble é examinarmos a relação entre as diferentes funções de partição. A relação entre elas é uma transformada de Laplace. Podemos, portanto, buscar diretamente a função de partição do ensemble de pressões realizando uma transformada de Laplace da função de partição do ensemble canônico:

$$Y(T, p, N) = \sum_V \exp \{-\gamma V p\} Z(T, V, N) \quad (65)$$

onde  $\gamma$  é um multiplicador de Lagrange. Como nos outros casos, o logaritmo da função de partição está relacionado ao potencial termodinâmico do sistema. Para isso, vamos escrever a densidade de probabilidade no espaço de fase,  $\rho_Y$ , relacionada com  $Y$ :

$$\rho_Y = \frac{\exp \{-\beta \mathcal{H} - \gamma p V\}}{\sum_V \int d^{3N} q \int d^{3N} p \frac{1}{h^{3N}} \exp \{-\beta \mathcal{H} - \gamma p V\}} \quad (66)$$

Temos então,

$$\begin{aligned} S &= \langle -k \ln \rho_Y \rangle = \sum_V \int d^{3N} q \int d^{3N} p \frac{1}{h^{3N}} \rho_Y \{k \ln Y(T, p, N) + k\beta \mathcal{H} + k\gamma p V\} \\ &= k \ln Y + k\beta \langle \mathcal{H} \rangle + k\gamma p \langle V \rangle \end{aligned} \quad (67)$$

ou ainda,

$$-kT \ln Y = U - TS + k\gamma T p \langle V \rangle \quad (68)$$

Prosseguindo de forma análoga ao caso grande-canônico, podemos identificar  $\gamma$  com  $\beta$ . Teremos então,

$$G = -kT \ln Y \quad (69)$$

onde  $G$  é a *energia livre de Gibbs*, ou seja, o potencial termodinâmico correspondente a  $Y$ .

## Sumário dos diversos ensembles

ensemble	macroestado	função de partição	distribuição de probabilidade	termodinâmica
<i>microcanônico</i>	$E, V, N$		$p_i = 1/\Omega$	$S(E, V, N) = k \ln \Omega$
<i>canônico</i>	$T, V, N$	$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$	$p_i = e^{-\beta E_i} / Z$	$F(T, V, N) = -kT \ln Z$
<i>grande-canônico</i>	$T, V, \mu$	$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N)}$	$p_{i,N} = e^{-\beta(E_i - \mu N)} / \mathcal{Z}$	$\phi(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}$
<i>pressões</i>	$T, p, N$	$Y = \sum_V \sum_i e^{-\beta(E_i + pV)}$	$p_i = e^{-\beta(E_i + pV)} / Y$	$G = -kT \ln Y$

## Referências

- [1] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.
- [2] Harvey Gould e Jan Tobochnik, **Statistical and Thermal Physics**, Princeton University Press, 2010 e <http://www.compadre.org/stp> (Statistical and Thermodynamic Project, apoiado pela National Science Foundations – EUA).
- [3] Walter Greiner, Ludwig Neise e Horst Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.
- [4] Federik Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, McGraw-Hill, 1965.
- [5] Sylvie Vaclair, **Éléments de physique statistique: Hasard, organisation, évolution**, InterEditions, 1993.
- [6] James P. Sethna, **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity**, Oxford Master Series, 2006.
- [7] David Chandler, **Introduction to Modern Statistical Mechanics**, Oxford, 1987.