

Física estatística

Potencial químico e o conjunto grande canónico

MEFT, IST

“The theory of probabilities is at bottom nothing but common sense reduced to calculus”

Laplace

Potencial químico

De volta à termodinâmica macroscópica...

- *Potencial químico* μ : define-se como a alteração $dA = \mu dN$ na energia livre de Helmholtz se o número de partículas do sistema se altera dN , mantendo T e V constantes.

$$dA = -PdV - SdT + \mu dN$$

- Temos ainda $U = A + TS$, $dU = dA + TdS + SdT$,

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN$$

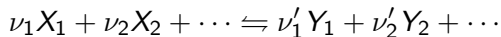
- e $G = A + PV$, $dG = dA + PdV + VdP$,

$$dG = VdP - SdT + \mu dN$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} \quad ; \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} \quad ; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Equilíbrio químico

Numa reacção química



onde os ν_i são os *coeficientes estequiométricos*, quais as fracções de cada espécie presentes numa mistura em equilíbrio?

- Chamando W_i à espécie i (incluindo os X_i 's e os Y_i 's) e considerando os coeficientes ν_i de uma espécie Y_i como $-\nu'_i$, reescrevemos a reacção na forma

$$\sum_{i=1}^K \nu_i W_i = 0$$

- A conservação do número de partículas obriga a que

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_K}{\nu_K}$$

Equilíbrio químico (cont.)

- O quociente dN_i/ν_i é independente de i !

$$\frac{dN_i}{\nu_i} = d\xi$$

ξ designa-se por *extensão da reacção*.

- A volume e temperatura constante, a situação de equilíbrio (que corresponde ao mínimo da energia de Helmholtz) é dada por

$$dA = \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i = \sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i d\xi = 0$$

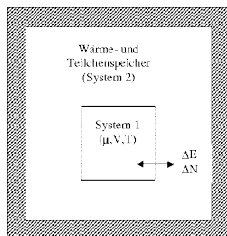
- Como $d\xi$ é arbitrário, o equilíbrio químico é definido por

$$\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i = 0$$

Necessidade do conjunto grande canónico

- Os conjuntos microcanónico e canónico dão resultados equivalentes, mas são conceptualmente diferentes.
- O número de partículas também é difícil (impossível?) de especificar num sistema macroscópico!
- ⇒ *Conjunto grande canónico*: os sistemas podem ter qualquer número de partículas, sendo o seu número médio determinado pelas condições externas do sistema.
- O espaço de fase do conjunto grande canónico abrange os momentos e coordenadas dos sistemas com 0, 1, 2, partículas.
- A função densidade $\rho(p, q, N)$ dá a densidade de pontos representativos com N partículas e momentos e coordenadas (p, q)

Equilíbrio com um reservatório de energia e de partículas



Já sabemos tratar este sistema! 😊

- Consideramos um sistema de N partículas, volume V e temperatura T (e portanto descrito pelo conjunto canónico!) e concentramo-nos num pequeno subvolume V_1 de V .

O sistema em estudo

- À partida E_1 pode tomar qualquer valor entre 0 e E e N_1 qualquer valor entre 0 e N ...
- ... mas esperamos que só um conjunto (\bar{E}_1, \bar{N}_1) seja verdadeiramente importante.
- Assumimos que $E \gg \bar{E}_1$ e $N \gg \bar{N}_1$
- As interações entre as partículas em V_1 e em V_2 são “efeitos de superfície”, negligenciáveis se V_1 tiver dimensões macroscópicas:

$$\mathcal{H}(p, q, N) = \mathcal{H}_1(p_1, q_1, N_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2, N_2)$$

- A função de partição do sistema composto é

$$Q_N(V, T) = \int \frac{dp dq}{h^{3N} N!} \exp[-\beta \mathcal{H}(p, q, N)]$$

A função de partição Q_N

- Separamos a integração para os vários valores de N_1 em V_1 .
- Não nos interessa *quais* partículas estão em V_1 , desde que sejam N_1 .
- Designamos as coordenadas das partículas que estão em V_1 por (p_1, q_1) (o que nos obriga a mudar as variáveis de integração!):

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 dp_2 \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \times$$
$$\int_{V_1} dq_1 \int_{V_2} dq_2 \exp \{ -\beta [\mathcal{H}(p_1, q_1, N_1) + \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2)] \}$$

A função de partição Q_N e probabilidade relativa ρ

- Separamos os termos que dependem de 1 e 2,

$$Q_N(V, T) = \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int dp_1 \int_{V_1} dq_1 \exp[-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)] \\ \times \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int dp_2 \int_{V_2} dq_2 \exp[-\beta \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2)]$$

- Se definirmos $\rho(p_1, q_1, N_1)$ como

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{\exp[-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)]}{h^{3N_1} N_1!} \times \\ \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int dp_2 \int_{V_2} dq_2 \exp[-\beta \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2)]$$

Probabilidade relativa $\rho(p_1, q_1, N_1)$

- Temos, directamente das expressões na página anterior,

$$\sum_{N_1=0}^N \int dp_1 dq_1 \rho(p_1, q_1, N_1) = 1$$

⇒ Integrando $\rho(p_1, q_1, N_1)$ em (dp_1, dq_1) para N_1 fixo temos a probabilidade de termos N_1 partículas no sistema 1.

- A segunda linha da última equação da página anterior é $Q_{N_2}(V_2, T)$, pelo que

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} \frac{\exp[-\beta\mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)]}{h^{3N_1} N_1!}$$

Probabilidade relativa $\rho(p_1, q_1, N_1)$ (cont.)

- Como $Q_N(V, T) = \exp[-\beta A(V, T)]$,

$$\frac{Q_{N_2}}{Q_N(V, T)} = \exp\{-\beta [A(N - N_1, V - V_1, T) - A(N, V, T)]\}$$

- Notando que $N \gg N_1$ e $V \gg V_1$,

$$A(N_2 = N - N_1, V_2 = V - V_1, T) - A(N, V, T) \simeq$$
$$\left[\frac{\partial A(N_2, V, T)}{\partial N_2} \right]_{N_2=N} (N_2 - N) + \left[\frac{\partial A(N, V_2, T)}{\partial V_2} \right]_{V_2=V} (V_2 - V)$$

Probabilidade relativa $\rho(p_1, q_1, N_1)$ (cont.)

- Mas

$$\mu = \left[\frac{\partial A(N_2, V, T)}{\partial N_2} \right]_{N_2=N} ; \quad P = - \left[\frac{\partial A(N_2, V, T)}{\partial V_2} \right]_{V_2=V}$$

onde μ e P são o potencial químico e a pressão do sistema exterior.

- Juntando os termos, definimos a *fugacidade*

$$z = \exp(\beta\mu)$$

e omitimos os índices 1,

$$\rho(p, q, N) = \frac{z^N}{N! h^{3N}} \exp[-\beta PV - \beta \mathcal{H}(p, q, N)]$$

Termodinâmica no conjunto grande canônico

Se o volume do reservatório tender para infinito, $0 \leq N < \infty$.

Receita para obter as funções termodinâmicas no conjunto grande canônico:

- Definimos a *função de grande partição*, Ξ ,

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)$$

- Da definição de $\rho(p, q, N)$ (integrando em (dp, dq) para N fixo, e somando em N),

$$\frac{PV}{kT} = \log \Xi(z, V, T)$$

Termodinâmica no conjunto grande canônico (cont.)

- O número médio de partículas, \bar{N} , será igual à média no conjunto estatístico $\langle N \rangle$,

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \frac{\sum_N N z^N Q_N(V, T)}{\sum_N z^N Q_N(V, T)} = z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi(z, V, T)$$

- A equação de estado (P em função de V , T e N) obtém-se eliminando z e substituindo na expressão de PV/kT
- A energia interna permite calcular todas as outras quantidades termodinâmicas:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi(z, V, T)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad ; \quad S = \int_0^T dT \frac{C_V}{T} \quad ; \quad A = U - TS$$

Antecipando os sistemas quânticos

- Se tratarmos dum sistema com níveis de energia discretos, a probabilidade de encontrar o sistema num dado *estado* i é

$$p_i = \frac{z^{N_i} \exp(-\beta E_i)}{\Xi} = \frac{\exp\left[-\frac{(E_i - \mu N_i)}{kT}\right]}{\Xi},$$

com

$$\Xi = \sum_j \exp\left[-\frac{(E_j - \mu N_j)}{kT}\right].$$

- Podemos indexar a N e r ,

$$P_{r,N} = \frac{z^N \exp(-\beta E_r)}{\Xi} = \frac{\exp[\beta(\mu N - E_r)]}{\Xi}$$

Antecipando os sistemas quânticos

- Se tratarmos dum sistema com níveis de energia discretos, a probabilidade de encontrar o sistema num dado *estado* i é

$$p_i = \frac{z^{N_i} \exp(-\beta E_i)}{\Xi} = \frac{\exp\left[-\frac{(E_i - \mu N_i)}{kT}\right]}{\Xi},$$

com

$$\Xi = \sum_j \exp\left[-\frac{(E_j - \mu N_j)}{kT}\right].$$

- Podemos indexar a N e r ,

$$P_{r,N} = \frac{z^N \exp(-\beta E_r)}{\Xi} = \frac{\exp[\beta(\mu N - E_r)]}{\Xi}$$

Equivalência entre os conjuntos canônico e grande-canônico

Queremos tentar estabelecer a equivalência entre o conjunto grande canônico e o conjunto canônico \Rightarrow calculamos as flutuações da densidade.

- Temos que

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z \frac{\partial}{\partial z} \left[z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi(z, V, T) \right]$$

- Por outro lado

$$z \frac{\partial}{\partial z} \left[z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi(z, V, T) \right] = kTV \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$$

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\bar{N}^2} = \frac{kTV}{\bar{N}^2} \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$$

Flutuações de densidade

- Em termos de $v = V/\bar{N}$,

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\bar{N}^2} = \frac{kTV}{\bar{N}^2} \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$$

- A é uma quantidade extensiva: $A(V, T, N) = Na(v, T)$.
- De $\mu = (\partial A / \partial N)_{V, T}$ e $P = -(\partial A / \partial V)_{N, T}$, temos

$$\mu = a - v \frac{\partial a}{\partial v} \quad ; \quad P = -\frac{\partial a}{\partial v}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = -v \frac{\partial^2 a}{\partial v^2} \quad ; \quad \frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{1}{v}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = \frac{1}{v^2 (v \partial^2 a / \partial v^2)} = -\frac{1}{v^3 \partial P / \partial v}$$

Flutuações de densidade (cont.)

- Finalmente,

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\bar{N}^2} = \frac{kT}{\bar{N}v} \kappa_T$$

que tende para zero no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ e $N/V = \text{const.}$), se a compressibilidade isotérmica $\kappa_T = -1/v(\partial P/\partial v)$ for finita.

- A probabilidade de um sistema do conjunto grande canônico ter N partículas é proporcional a

$$W(N) = z^N Q_N(V, T)$$

Quando as flutuações da densidade são pequenas, $W(N)$ é muito picada em torno de $N = \bar{N}$!

⇒ Excelente, mas... $(\frac{\partial P}{\partial v})_T$ pode ser nula nas transições de fase!!!

- Pode mostrar-se que a flutuação na energia é igual à que temos no conjunto canónico *adicionada* de um termo que vem das flutuações no número de partículas.
- Nas transições de fase o sistema tem duas ou mais fases com densidades diferentes.
- O número de partículas num dado volume depende da fracção de partículas em cada fase.
- Apesar das flutuações serem grandes, as propriedades termodinâmicas previstas pelo conjunto grande-canónico continuam a estar de acordo com as do conjunto canónico.
- Ver exercício 2. do teste de 27 de Abril de 2015.
- Ver exercício 1.b. do teste de 27 de Maio de 2015

$$A(N, V, T) = Nk_B T \log z - k_B T \log \Xi$$