

7.2 ENSEMBLE GRANDE CANÔNICO

Vamos agora considerar um sistema S em contato com um reservatório R de calor e de partículas (isto é, com a temperatura e o potencial químico fixos). O sistema composto está isolado, com energia total E_0 e número total de partículas N_0 (por simplicidade, consideramos um sistema puro, com um único tipo de componente). A parede ideal que separa os subsistemas é diatérmica e permeável, mas permanece fixa, impedindo quaisquer alterações de volume. Utilizando o postulado fundamental da mecânica estatística, a probabilidade de o sistema S ser encontrado num *particular estado microscópico* j , com energia E_j e número de partículas N_j , pode ser escrita na forma

$$P_j = c \Omega_R(E_0 - E_j, N_0 - N_j), \quad (33)$$

onde c é uma constante e $\Omega_R(E, N)$ é o número de estados microscópicos acessíveis ao reservatório R com energia E e número de partículas N (estamos omitindo a dependência com o volume, que sempre permanece fixo). Podemos, então, escrever a expansão de Taylor

$$\begin{aligned} \ln P_j = \text{constante} + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E_0, N_0} (-E_j) + \\ + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)_{E_0, N_0} (-N_j) + \dots \end{aligned} \quad (34)$$

Usando a definição de entropia proporcionada pelo segundo postulado da mecânica estatística, temos

$$\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \quad \text{e} \quad \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad (35)$$

onde T e μ são a temperatura e o potencial químico do reservatório. No limite de um reservatório suficientemente grande, podemos abandonar os termos de segunda ordem na expansão (34). Portanto, temos

$$\ln P_j = \text{constante} - \frac{E_j}{k_B T} + \frac{\mu N_j}{k_B T}, \quad (36)$$

ou seja,

$$P_j = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j), \quad (37)$$

onde a grande função de partição Ξ é dada por

$$\Xi = \sum_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j). \quad (38)$$

O ensemble grande canônico é constituído pelo conjunto $\{j, P_j\}$, de microestados j com as suas respectivas probabilidades P_j dadas pela equação (37). No caso de um fluido puro, a grande função de partição Ξ depende das variáveis T , V e μ .

(A) CONEXÃO COM A TERMODINÂMICA

Como no caso do ensemble das pressões, a soma sobre os microestados na equação (38) pode ser rearranjada. Somando-se primeiro sobre os estados com um número fixo de partículas e depois efetuando uma soma sobre todos os valores de N , temos

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N) \sum_j \exp[-\beta E_j(N)], \quad (39)$$

onde a soma em j deve ser restrita aos microestados com um determinado número N de partículas. Essa soma, no entanto, é uma função de partição canônica. Portanto, utilizando a notação $Z = Z(\beta, N)$, para evidenciar a dependência com β e N , também podemos escrever

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N) Z(\beta, N). \quad (40)$$

Para estabelecer a conexão com a termodinâmica, vamos substituir a soma na equação (40) pelo seu termo máximo,

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N + \ln Z) \sim \exp \left[-\beta \min_N (-k_B T \ln Z - \mu N) \right]. \quad (41)$$

Reconhecendo a identificação entre $-k_B T \ln Z$ e a energia livre de Helmholtz F , também podemos escrever

$$\Xi \sim \exp\left[-\beta \min_N \{F - \mu N\}\right], \quad (42)$$

onde o processo de minimização é equivalente a uma transformação de Legendre da função energia livre de Helmholtz F em relação ao número de partículas N , produzindo o grande potencial termodinâmico Φ (que deve depender da temperatura e do potencial químico). Esse raciocínio heurístico sugere que a conexão entre o ensemble grande canônico e a termodinâmica seja dada pela correspondência

$$\Xi \rightarrow \exp(-\beta \Phi). \quad (43)$$

No caso de um fluido puro, podemos explicitar as variáveis independentes,

$$\Phi = \Phi(T, V, \mu) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (44)$$

Na realidade, a conexão deve ser definida no limite termodinâmico, que, nesse caso, corresponde ao limite $V \rightarrow \infty$, com a temperatura e o potencial químico fixos,

$$\phi(T, \mu) = -\frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu), \quad (45)$$

onde $\phi = \phi(T, \mu)$ é o grande potencial termodinâmico por volume. Utilizando a relação de Euler da termodinâmica, mostra-se que $\Phi = U - TS - N\mu = -pV$. Portanto, o grande potencial termodinâmico por volume, $\phi = \Phi/V$, corresponde ao valor negativo da pressão (como função da temperatura e do potencial químico).

(B) FLUTUAÇÕES DA ENERGIA E DO NÚMERO DE PARTÍCULAS

No grande ensemble, a energia e o número de partículas podem flutuar em torno dos valores esperados,

$$\langle E_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \quad (46)$$

e

$$\langle N_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j N_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi. \quad (47)$$

O valor esperado da energia pode ser escrito de uma maneira mais simples, semelhante à forma adotada no ensemble canônico, se usarmos a definição de fugacidade (também chamada atividade),

$$z = \exp(\beta \mu), \quad (48)$$

a fim de expressar a grande função de partição Ξ em termos das novas variáveis independentes z e β (e do volume V , que permanece fixo e vai ser omitido para simplificar a notação). Assim, temos

$$\Xi = \Xi(z, \beta) = \sum_j z^{N_j} \exp(-\beta E_j) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(\beta, N), \quad (49)$$

onde a última soma é um polinômio em z , cujo coeficiente do termo genérico z^N é uma função canônica de partição para um sistema com N partículas. Em termos dessas novas variáveis, podemos, então, escrever

$$\langle E_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j E_j z^{N_j} \exp(-\beta E_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(z, \beta). \quad (50)$$

que é análoga (mudando Ξ por Z) à fórmula do valor esperado da energia no ensemble canônico. Também temos

$$\langle N_j \rangle = \Xi^{-1} \sum_j N_j z^{N_j} \exp(-\beta E_j) = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, \beta). \quad (51)$$

Utilizando a equação (44) para o grande potencial termodinâmico, é fácil mostrar que os valores esperados $\langle E_j \rangle$ e $\langle N_j \rangle$ correspondem, de fato, aos valores termodinâmicos da energia interna U e do número de partículas N do sistema sob consideração.

O desvio quadrático médio do número de partículas é dado pela expressão

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (N_j - \langle N_j \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right]. \quad (52)$$

Portanto, utilizando a identificação dada pela equação (44) para o grande potencial termodinâmico, temos

$$\left\langle \left(N_j - \langle N_j \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{\beta} \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{T,V}, \quad (53)$$

onde N é o número termodinâmico de partículas (que corresponde ao valor esperado $\langle N_j \rangle$). Como o desvio quadrático médio é positivo (e o volume está fixo), mantendo a temperatura constante, a concentração $\rho = N/V$ deve aumentar com o potencial químico. Vamos agora escrever a expressão do desvio quadrático médio em termos de grandezas mais conhecidas. Utilizando a relação de Gibbs-Duhem da termodinâmica, temos

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp. \quad (54)$$

Portanto,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (55)$$

Utilizando agora a representação de Helmholtz da termodinâmica, podemos escrever a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (56)$$

Portanto, temos

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{V}{N} \right)^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{V}{N^2 \kappa_T}, \quad (57)$$

onde κ_T é a compressibilidade isotérmica. Então, podemos, finalmente, escrever

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = \left\langle \left(N_j - \langle N_j \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = N \frac{k_B T \kappa_T}{v} \geq 0, \quad (58)$$

mostrando que a positividade do desvio quadrático médio está relacionada com o sinal da compressibilidade isotérmica (ou seja, com requisitos bastante profundos de estabilidade termodinâmica). O desvio relativo será dado por

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N_j \rangle} = \left(\frac{k_B T \kappa_T}{v} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (59)$$

que tende a zero com \sqrt{N} para N suficientemente grande. As flutuações da densidade, no entanto, tornam-se exageradamente grandes nas vizinhanças de um ponto crítico, quando $\kappa_T \rightarrow \infty$. Há um fenômeno espetacular de opalescência crítica, que permite uma visualização direta das flutuações de densidade em um fluido. Nas experiências de opalescência, joga-se luz monocromática sobre uma ampola contendo um determinado fluido. Acima da temperatura crítica, quando existe apenas uma fase homogênea, ou abaixo dela, quando existe um menisco bem definido separando duas fases com densidades distintas, a luz é espalhada de forma homogênea e uniforme. A opalescência começa a ocorrer nas vizinhanças da temperatura crítica, quando o desvio quadrático da densidade é muito grande, ocasionando a existência de uma enorme variedade de regiões macroscópicas do fluido, caracterizadas por diferentes valores da densidade. A luz, com um comprimento de onda bem definido, é refletida de forma diferente pelas regiões de densidades distintas, produzindo um tipo de brilho e luminosidade que é conhecido como opalescência crítica.

(C) EXEMPLO: GÁS IDEAL MONOATÔMICO CLÁSSICO

A função canônica de partição de um gás ideal monoatômico clássico pode ser escrita na forma

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} V^N. \quad (60)$$

Utilizando a equação (49), temos

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} V^N = \exp \left[z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V \right], \quad (61)$$

com a fugacidade $z = \exp(\beta\mu)$. Portanto,

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}. \quad (62)$$

A partir dessa expressão podemos calcular o valor esperado da energia,

$$\langle E_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(\beta, z) = \frac{3}{2} z \frac{1}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V, \quad (63)$$

que deve ser idêntico ao valor da energia interna termodinâmica U , e o valor esperado do número de partículas,

$$\langle N_j \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, z) = z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V = \ln \Xi, \quad (64)$$

que deve ser identificado com o número N de partículas do sistema termodinâmico. A partir das equações (63) e (64), com as identificações $\langle E_j \rangle = U$ e $\langle N_j \rangle = N$, recuperamos a equação de estado

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (65)$$

do gás ideal monoatômico clássico.

Utilizando a equação (62), que não apresenta nenhuma dependência com o volume, podemos escrever diretamente o grande potencial termodinâmico do gás ideal,

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi = -V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} \right). \quad (66)$$

As equações de estado na representação do grande potencial são dadas por

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = V \left(\frac{5}{2} k_B - \frac{\mu}{T} \right) \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} \right), \quad (67)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \quad (68)$$

e

$$p = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} \right). \quad (69)$$

Essa última equação, para a pressão em termos da temperatura e do potencial químico, já tem o *status* de uma equação fundamental, pois poderia ter sido obtida de maneira imediata pela razão entre o grande potencial termodinâmico e o volume. Agora é fácil eliminar o potencial químico a fim de recuperar todas as equações mais comuns para o gás ideal monoatômico clássico.

*(D) REPRESENTAÇÃO COMPLEXA DA GRANDE FUNÇÃO DE PARTIÇÃO

Vimos que a grande função de partição pode ser escrita como um polinômio em termos das potências da fugacidade z ,

$$\Xi = \Xi(\beta, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(\beta, N), \quad (70)$$

em que o coeficiente do termo genérico z^N é uma função canônica de partição para um sistema com N partículas. A grande função de partição constitui, portanto, uma geratriz para as funções canônicas de partição. Vale a pena observar que no caso de um sistema real a soma nunca se estende até infinito, pois o volume V está fixo e sempre há um número máximo de partículas que podem ser colocadas dentro de um dado volume. Vamos agora considerar esse polinômio no plano z complexo. Como $Z(\beta, N)$ não depende da fugacidade, podemos utilizar o teorema de Cauchy para escrever

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{\Xi(\beta, z)}{z^{N+1}} dz, \quad (71)$$

onde $i = \sqrt{-1}$ e o contorno C deve envolver a origem. Calculando essa integral, é possível obter a função canônica de partição Z a partir do conhecimento de uma expressão para a grande função de partição Ξ (em situações muito simples, como no caso do gás ideal monoatômico clássico, a integral pode ser calculada explicitamente).

A integral da equação (71) pode ser escrita de uma forma ligeiramente diferente,

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \exp \left\{ N \left[\frac{1}{N} \ln \Xi - \frac{N+1}{N} \ln z \right] \right\} dz. \quad (72)$$

Utilizando a conexão do grande ensemble com a termodinâmica, e lembrando que estamos interessados no limite assintótico de $Z(\beta, N)$ para N muito grande, também podemos escrever

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \exp\{Nf(z)\} dz, \quad (73)$$

onde a função $f(z)$ tem a forma assintótica

$$f(z) \sim -\beta v \phi(\beta, z) - \ln z. \quad (74)$$

A integral da equação (73) lembra muito as formas assintóticas que podem ser tratadas pelo método de Laplace, como no caso da equação (28) para o gás ideal no ensemble das pressões. A generalização do método de Laplace para o espaço complexo, que tem grande utilidade em cálculos de mecânica estatística, é conhecida como *método do ponto de sela* (ver apêndice A.6 ou capítulo 3 de *Mathematical Methods of Physics*, J. Mathews e R. L. Walker, Amsterdam, W. A. Benjamin, 1965).

No caso específico do gás ideal monoatômico clássico, utilizando a forma $\phi(\beta, z) = \Phi/V$ dada pela equação (66), a função $f(z)$ pode ser escrita como

$$f(z) = v \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} z - \ln z. \quad (75)$$

O ponto de sela z_0 será dado por

$$f'(z_0) = v \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} - \frac{1}{z_0} = 0, \quad (76)$$

ou seja,

$$z_0 = \frac{1}{v} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2}, \quad (77)$$

que é um número real e positivo. Observando que

$$f''(z_0) = \frac{1}{z_0^2} = \frac{1}{v^2} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^3 > 0, \quad (78)$$

a contribuição do ponto de sela vai ser dada por um contorno paralelo ao eixo imaginário, de $z_0 - i\infty$ a $z_0 + i\infty$ (ver apêndice A.6). Então, temos

$$Z \sim \frac{1}{2\pi i} \int_{x_0 - i\infty}^{x_0 + i\infty} \exp\left\{Nf(z_0) + N\frac{1}{2}f''(z_0)(z - z_0)^2\right\} dz =$$

$$= \left[2\pi N|f''(z_0)|\right]^{-1/2} \exp[Nf(z_0)], \quad (79)$$

de onde obtemos

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = f(z_0) = 1 + \ln v - \frac{3}{2} \ln\left(\frac{\beta h^2}{2\pi m}\right), \quad (80)$$

em plena concordância com o resultado que pode ser obtido diretamente a partir da função de partição canônica do gás ideal monoatômico clássico.

*(E) TEORIA DE YANG E LEE DAS TRANSIÇÕES DE FASES

Utilizando o formalismo do ensemble grande canônico para um gás clássico de partículas interagentes, C. N. Yang e T. D. Lee [ver *Phys. Rev.* **87**, 404-419 (1952)] propuseram uma teoria geral para a ocorrência de transições de fases, inaugurando a era dos resultados matemáticos rigorosos em mecânica estatística. Vamos considerar um gás clássico de partículas monoatômicas dentro de um volume V , sujeitas a um potencial intermolecular do tipo esfera rígida com uma parte atrativa ($|V_0| < \infty$), como indicado nas figuras 6.4 ou 6.5. De acordo com a equação (70), a grande função de partição pode ser escrita como um polinômio em termos das potências da fugacidade,

$$\Xi(\beta, V, z) = \sum_{N=0}^{M(V)} z^N Z(\beta, V, N), \quad (81)$$

onde os coeficientes $Z(\beta, V, N)$ são funções canônicas de partição e o valor $M(V)$ depende do volume (pois há um número máximo de partículas que podem ser empacotadas dentro de um determinado volume).

Na fase pura de um sistema fluido, as isotermas (pressão p contra o volume específico v a uma dada temperatura T) são funções analíticas, bem-comportadas.

No formalismo do grande ensemble, a equação de estado $p = p(T, v)$ é dada pelas formas paramétricas

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z) \quad (82)$$

e

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, V, z), \quad (83)$$

de onde podemos eliminar a fugacidade z . Vamos considerar o polinômio (81) em termos de uma variável z que pode assumir valores complexos. Como todos os coeficientes são positivos, as raízes deste polinômio são pares de números complexos, sem qualquer possibilidade de ocorrência de uma raiz real (isto é, para valores físicos da fugacidade), que poderia conduzir a algum tipo de anomalia na equação de estado. Essa situação deve corresponder a uma fase pura, em que a função $p = p(T, v)$ é bem-comportada. Na presença de uma transição de fases, no entanto, as isotermas têm um comportamento singular: a curva da pressão p contra o volume específico v pode apresentar um patamar, para um determinado valor da pressão, assinalando a coexistência de duas fases, com volumes específicos distintos (ver o esquema da figura 7.1). Yang e Lee mostraram que uma singularidade deste tipo pode realmente ocorrer no *limite termodinâmico* das equações (82) e (83).

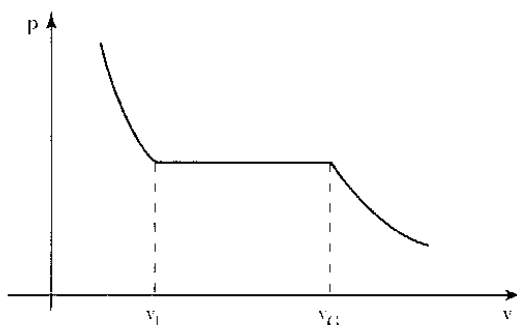


Figura 7.1 Isoterma (pressão contra o volume específico) de um fluido simples abaixo da temperatura crítica. A uma determinada pressão, há coexistência de duas fases distintas, com volumes específicos v_L e v_G , respectivamente.

No trabalho de Yang e Lee fica demonstrada a existência do limite

$$\frac{p}{k_B T} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z), \quad (84)$$

para qualquer $z > 0$, onde a pressão é uma função contínua e decrescente de z (portanto, com a convexidade correta!). Também fica demonstrado que, dada uma região R do plano complexo z , incluindo parte do eixo real e livre de zeros do polinômio (81), a grandeza $\ln \Xi(\beta, V, z)/V$ converge uniformemente para seu valor no limite, permitindo o estabelecimento da relação

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, V, z) = z \frac{\partial}{\partial z} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z), \quad (85)$$

onde podem ser intercambiadas as operações de derivação e de limite. Portanto, em cada região R do plano complexo z , podemos, de fato, utilizar as formas paramétricas (84) e (85) no limite termodinâmico a fim de obter a equação de estado. Se a região R incluir todo o eixo real, o sistema só pode existir numa única fase. Havendo duas regiões R_1 e R_2 , separadas por um zero real do polinômio, como indicado na figura 7.2, podem ocorrer formas paramétricas distintas, dando origem a ramos distintos da equação de estado, como acontece nas transições de fases. No exercício 7 damos um exemplo de uma situação desse tipo, em que os zeros do polinômio cruzam o eixo real no limite termodinâmico.

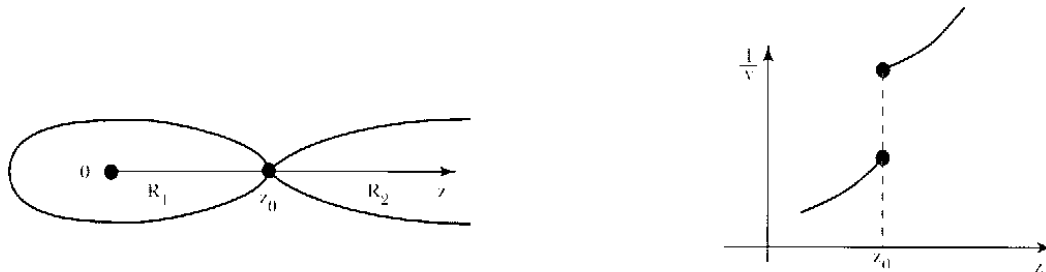


Figura 7.2 As regiões R_1 e R_2 , que não têm zeros no eixo real do plano z , dão origem a dois ramos distintos do gráfico de $1/v$ contra z (que explicam a isoterma da figura 7.1).

EXERCÍCIOS

1. Mostre que a entropia no ensemble grande canônico pode ser escrita na forma

$$S = - \sum_j P_j \ln P_j,$$

com a probabilidade P_j dada pela equação (37),

$$P_j = \Xi^{-1} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j).$$

Mostre que essa mesma forma da entropia também funciona no ensemble das pressões (com a distribuição de probabilidades adequada).

2. Considere um gás clássico ultra-relativístico, definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N c |\bar{p}_i| ,$$

onde a constante c é positiva, dentro de uma região de volume V , em contato com um reservatório de calor e de partículas (que define a temperatura T e o potencial químico μ). Obtenha a grande função de partição e o grande potencial termodinâmico associados a esse sistema. Obtenha a energia livre de Helmholtz por meio de uma transformação de Legendre do grande potencial termodinâmico. Confira seu resultado mediante um cálculo assintótico da função canônica de partição dada pela forma integral da equação (71).

3. Obtenha a grande função de partição para um sistema clássico de partículas, dentro de uma região de volume V , definido pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} \bar{p}_i^2 + u(\bar{r}_i) \right] .$$

Escreva as equações de estado na representação do grande potencial termodinâmico. Mostre que tanto a energia quanto a pressão obedecem as equações típicas do gás ideal para qualquer forma do potencial de partícula única $u(\vec{r})$.

4. Mostre que o desvio quadrático médio do número de partículas no ensemble grande canônico pode ser expresso pela fórmula

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N_j^2 \rangle - \langle N_j \rangle^2 = z \frac{\partial}{\partial z} \left[z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(\beta, z) \right] .$$

Obtenha uma expressão para o desvio relativo

$$\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle} / \langle N_j \rangle$$

no caso de um gás ideal monoatômico clássico.

5. Mostre que o desvio quadrático médio da energia no ensemble grande canônico pode ser escrito na forma

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 = - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{z,V},$$

onde $U = \langle E_j \rangle$ é a energia interna termodinâmica em termos das variáveis β , z e V . Mostre, portanto, que também podemos escrever

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mu,V} + \frac{\mu}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right].$$

Sugestão: utilize as transformações jacobianas do apêndice A.5. A partir dessa última expressão mostre que

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (\Delta E)^2 \rangle_{can} + k_B T^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} - \right. \\ \left. - \frac{\mu}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right], \end{aligned}$$

onde

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_{can} = N k_B T^2 c_V$$

é o desvio quadrático da energia no ensemble canônico. Finalmente, mostre que

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} - \frac{\mu}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right] = \\ = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2 > 0, \end{aligned}$$

pois

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} > 0 .$$

6. A uma determinada temperatura T , uma superfície com N_0 centros de adsorção tem $N \leq N_0$ moléculas adsorvidas. Supondo que não haja interações entre as moléculas, mostre que o potencial químico do gás adsorvido pode ser escrito na forma

$$\mu = k_B T \ln \frac{N}{(N_0 - N)a(T)} .$$

Qual seria a interpretação da função $a(T)$?

7. A grande função de partição para um modelo estatístico simplificado é dada pela expressão

$$\Xi(z, V) = (1 + z)^V (1 + z^{\alpha V}) ,$$

onde α é uma constante positiva. Encontre as formas paramétricas da equação de estado. Elimine z graficamente para esboçar a curva da pressão contra o volume específico. Mostre que há uma transição de fase (de primeira ordem): calcule o volume específico das fases em coexistência. Encontre os zeros do polinômio $\Xi(z, V)$ no plano complexo z e mostre que há um zero em $z = 1$ no limite $V \rightarrow \infty$.