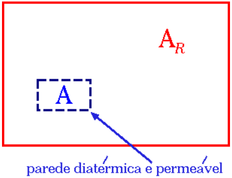
O ensemble grande canônico – 1

Alexandre Diehl

Departamento de Física – UFPel

Definição:

O ensemble grande canônico (ou grande ensemble) é usado na descrição de um sistema A que **não está isolado***, mas em* **contato** *com um reservatório A_R de calor (***temperatura fixa***) e de partículas (***potencial químico fixo***).*



- A_R atua como um reservatório ($A_R \gg A$):

$$\Delta T_R \ll T_R \quad \text{e} \quad \Delta \mu_R \ll \mu_R$$

- No equilíbrio, $T = T_R$ e $\mu = \mu_R$;
- queremos estudar apenas o sistema A:

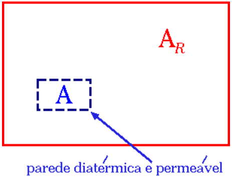
  → o potencial químico μ é fixo;

  → o volume V é fixo;

  → temperatura T é fixa;

- o ensemble é conhecido como μVT.

Formulação microcanônica para o sistema composto



$$A_T = A + A_R \begin{cases} E_T = E + E_R & \text{é fixa} \\ N_T = N + N_R & \text{é fixo} \end{cases}$$

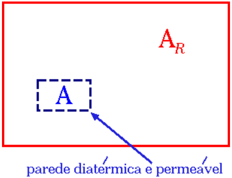
Os volumes V e V_R são fixos.

Densidade de estados (por unidade de energia) para o **sistema composto**

$$\begin{aligned} g_T(N_T, V, V_R, E_T) &= \int dE \sum_N g(N, V, E)\, g_R(N_R, V_R, E_R) \\ &= \int dE \sum_N g(N, V, E)\, g_R(N_T - N, V_R, E_T - E) \end{aligned}$$

Nota: dado g, o **número de microestados** no intervalo de energia Δ vale $\Omega = g\,\Delta$

Formulação microcanônica para o sistema composto



$$A_T = A + A_R \begin{cases} E_T = E + E_R & \text{é fixa} \\ N_T = N + N_R & \text{é fixo} \end{cases}$$

Os volumes V e V_R são fixos.

Número de microestados para o **sistema composto**

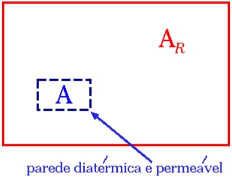
$$\Omega_T(N_T, V, V_R, E_T) = \int \frac{dE}{\Delta} \sum_N \Omega(N, V, E)\, \Omega_R(N_T - N, V_R, E_T - E)$$

Entropia para o reservatório: $S_R = k_B \ln \Omega_R$

$$\Omega_T(N_T, V, V_R, E_T) = \int \frac{dE}{\Delta} \sum_N \Omega(N, V, E)\, \exp\left[\frac{1}{k_B} S_R(N_T - N, V_R, E_T - E)\right]$$

Ensemble grande canônico: grande função de partição

Formulação microcanônica para o sistema composto



$$A_T = A + A_R \begin{cases} E_T = E + E_R & \text{é fixa} \\ N_T = N + N_R & \text{é fixo} \end{cases}$$

Os volumes V e V_R são fixos.

Pergunta:

Qual é a densidade de probabilidade $P(N, E)$ de encontrarmos o sistema A com energia E e número de partículas N, uma vez colocado em contato com o reservatório A_R?

$$P(N, E) \propto \frac{1}{\Delta}\,\Omega(N, V, E) \exp\left[\frac{1}{k_B} S_R(N_T - N, V_R, E_T - E)\right]$$

Formulação microcanônica para o sistema composto

Pergunta:

Qual é a densidade de probabilidade $P(N, E)$ de encontrarmos o sistema A com energia E e número de partículas N, uma vez colocado em contato com o reservatório A_R?

$$P(N,E) \propto \frac{1}{\Delta}\,\Omega(N,V,E)\exp\left[\frac{1}{k_B}S_R(N_T-N,V_R,E_T-E)\right]$$

Como $E \ll E_T$ e $N \ll N_T$ podemos expandir a entropia S_R em torno de E_T e N_T

$$\begin{aligned} S_R(N_T-N,V_R,E_T-E) &\approx S_R(N_T,V_R,N_T) + \left.\frac{\partial S_R}{\partial E}\right|_{E_T}(-E) + \left.\frac{\partial S_R}{\partial N}\right|_{N_T}(-N) \\ &\approx S_R - \frac{E}{T} + \frac{\mu}{T}N \quad \text{(onde usamos } T_R = T \text{ e } \mu_R = \mu\text{)} \end{aligned}$$

$$P(N,E) = C\,\frac{1}{\Delta}\,\Omega(N,V,E)\,e^{-(E-\mu N)/k_BT}$$

Formulação microcanônica para o sistema composto

Pergunta:

Qual é a densidade de probabilidade $P(N,E)$ de encontrarmos o sistema A com energia E e número de partículas N, uma vez colocado em contato com o reservatório A_R?

$$P(N,E) = C\,\frac{1}{\Delta}\,\Omega(N,V,E)\,e^{-(E-\mu N)/k_B T}$$

Normalização $\rightarrow \displaystyle\sum_N \int dE\, P(N,E) = 1 \quad \rightarrow C = \left[\sum_N \int \frac{dE}{\Delta}\,\Omega(N,V,E)\,e^{-(E-\mu N)/k_B T}\right]^{-1}$

$$P(N,E) = \frac{\frac{1}{\Delta}\,\Omega(N,V,E)\,e^{-E/k_B T}\;e^{\mu N/k_B T}}{\sum_N \int \frac{dE}{\Delta}\,\Omega(N,V,E)\,e^{-E/k_B T}\;e^{\mu N/k_B T}}$$

Função de partição canônica $\rightarrow \quad Z_N(V,T) = \displaystyle\int \frac{dE}{\Delta}\,\Omega(N,V,E)\,e^{-E/k_B T}$

Formulação microcanônica para o sistema composto

Pergunta:

> *Qual é a densidade de probabilidade $P(N,E)$ de encontrarmos o sistema A com energia E e número de partículas N, uma vez colocado em contato com o reservatório A_R?*

$$P(N,E) = \frac{\frac{1}{\Delta}\,\Omega(N,V,E)\,e^{-E/k_BT}\;e^{\mu N/k_BT}}{\sum_N Z_N(V,T)\;e^{\mu N/k_BT}}$$

Grande função de partição $\rightarrow$ $\Xi(\mu,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(V,T)\;e^{\mu N/k_BT}$

ou, em teremos da **fugacidade** $z = e^{\mu/k_BT}$,

Grande função de partição $\rightarrow$ $\Xi(z,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(V,T)\;z^N$

Formulação microcanônica para o sistema composto

Pergunta:

Qual é a probabilidade P_r de encontrarmos o sistema A num particular microestado r, com energia E_r e número de partículas N_r, uma vez colocado em contato com o reservatório A_R?

$$P_r = \frac{e^{-E_r/k_BT}\ e^{\mu N_r/k_BT}}{\sum_r e^{-E_r/k_BT}\ e^{\mu N_r/k_BT}}$$

Grande função de partição $\rightarrow$ $\Xi(\mu, V, T) = \sum_r e^{-E_r/k_BT}\ e^{\mu N_r/k_BT}$

fugacidade $z = e^{\mu/k_BT}$ $\rightarrow$ **Grande função de partição** $\rightarrow$ $\Xi(z, V, T) = \sum_r e^{-E_r/k_BT}\ z^{N_r}$

$$\left(\sum_r \rightarrow \sum_{N=0}^{\infty} \cdots \sum_j\right) \rightarrow \Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/k_BT} \sum_j e^{-E_j/k_BT}$$

(a soma sobre os microestados j é restrita aos microestados com um determinado número N)

Número de partículas médio

$$\boxed{\Xi = \Xi(z,V,T)} \quad \rightarrow \quad \Xi(z,V,T) = \sum_r z^{N_r}\, e^{-E_r/k_BT}$$

$$\begin{aligned}
\langle N\rangle &= \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\, z^{N_r}\, e^{-E_r/k_BT} = \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\, z^{N_r}\, e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\Xi}\sum_r z\left(\frac{\partial}{\partial z} z^{N_r}\right) e^{-\beta E_r} \\
&= z\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial z}\sum_r z^{N_r} e^{-\beta E_r} = z\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial z}\Xi \quad \rightarrow \quad \boxed{\langle N\rangle = z\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)_{V,\beta}}
\end{aligned}$$

$$\boxed{\Xi = \Xi(\mu,V,T)} \quad \rightarrow \quad \Xi(\mu,V,T) = \sum_r e^{\mu N_r/k_BT}\, e^{-E_r/k_BT}$$

$$\begin{aligned}
\langle N\rangle &= \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\, e^{\mu N_r/k_BT}\, e^{-E_r/k_BT} = \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\, e^{\beta\mu N_r}\, e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\Xi}\sum_r \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial}{\partial \mu} e^{\beta\mu N_r}\right) e^{-\beta E_r} \\
&= \frac{1}{\beta}\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial \mu}\sum_r e^{\beta\mu N_r} e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\beta}\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial \mu}\Xi \quad \rightarrow \quad \boxed{\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,\beta}}
\end{aligned}$$

Energia média

$$\boxed{\Xi = \Xi(z, V, T)} \quad \rightarrow \quad \Xi(z, V, T) = \sum_r z^{N_r}\, e^{-E_r/k_BT}$$

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \frac{1}{\Xi}\sum_r E_r\, z^{N_r}\, e^{-E_r/k_BT} = \frac{1}{\Xi}\sum_r E_r\, z^{N_r}\, e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\Xi}\sum_r z^{N_r}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right) e^{-\beta E_r} \\
&= -\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_r z^{N_r} e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial\beta}\Xi \quad \rightarrow \quad \boxed{\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{z,V}}
\end{aligned}$$

$$\boxed{\Xi = \Xi(\mu, V, T)} \quad \rightarrow \quad \Xi(\mu, V, T) = \sum_r e^{\mu N_r/k_BT}\, e^{-E_r/k_BT}$$

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= = \frac{1}{\Xi}\sum_r E_r\, e^{\beta\mu N_r}\, e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\Xi}\sum_r \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right) e^{\beta\mu N_r}\, e^{-\beta E_r} + \frac{1}{\Xi}\sum_r \mu N_r\, e^{\beta\mu N_r}\, e^{-\beta E_r} \\
&= -\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_r e^{\beta\mu N_r}\, e^{-\beta E_r} + \mu\frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\, e^{\beta\mu N_r}\, e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial\beta}\Xi + \mu\frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\, e^{\beta\mu N_r}\, e^{-\beta E_r} \\
&= -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{\mu,V} + \mu\frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\, e^{\beta\mu N_r}\, e^{-\beta E_r} \quad \rightarrow \quad \boxed{\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{\mu,V} + \mu\langle N \rangle}
\end{aligned}$$

Conexão com a Termodinâmica

Grande potencial Termodinâmico $\rightarrow$ $\Phi(\mu, V, T) = U - TS - \mu N$

$$U - \mu N = \Phi + TS \qquad \text{como} \quad S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{\mu,V} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{V,T} = -N$$

$$= \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{\mu,V} = \Phi + \beta\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \beta}\right)_{\mu,V} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\beta\Phi\right]_{\mu,V}$$

Médias grande canônicas $\rightarrow$ $\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{\mu,V} + \mu\langle N\rangle$ e $\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,T}$

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

Limite termodinâmico: $\langle E\rangle \rightarrow U$ e $\langle N\rangle \rightarrow N$ (a ser provado pelas flutuações)

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

Conexão com a Termodinâmica

Grande potencial Termodinâmico $\rightarrow$

$$\Phi(\mu, V, T) = U - TS - \mu N$$
$$TS + \mu N = U - \Phi$$

Relação de Euler $\rightarrow$

$$U = TS - pV + \mu N$$
$$U = -pV + U - \Phi$$
$$\Phi(\mu, V, T) = -pV$$

Como no ensemble grande canônico

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

teremos como equação de estado para o ensemble

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

Flutuação no número de partículas

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle(N-\langle N\rangle)^2\rangle = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 \qquad \rightarrow \qquad \langle N\rangle = z\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)_{V,\beta}$$

$$\begin{aligned}
\langle N^2\rangle &= \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r^2\, z^{N_r}\, e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\, N_r\, z^{N_r}\, e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\left(z\frac{\partial}{\partial z}z^{N_r}\right)e^{-\beta E_r} \\
&= \frac{1}{\Xi}z\frac{\partial}{\partial z}\left[\sum_r N_r\, z^{N_r}\, e^{-\beta E_r}\right] = \frac{1}{\Xi}z\frac{\partial}{\partial z}\left[\Xi\,\langle N\rangle\right] = \frac{1}{\Xi}z\left[\langle N\rangle\frac{\partial \Xi}{\partial z} + \Xi\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial z}\right] \\
&= z\langle N\rangle\frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial z}\left[z\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle(\Delta N)^2\rangle &= z\langle N\rangle\frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial z}\left[z\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right] - z^2\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)^2 \\
&= z^2\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial z}\left[z\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right] - z^2\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)^2 \\
&= z^2\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)^2 + z\frac{\partial}{\partial z}\left[z\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right] - z^2\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)^2
\end{aligned}$$

Flutuação no número de partículas

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle(N-\langle N\rangle)^2\rangle = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 \qquad \rightarrow \qquad \langle N\rangle = z\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)_{V,\beta}$$

$$\begin{aligned}
\langle N^2\rangle &= \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r^2\, z^{N_r}\, e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r\, N_r\, z^{N_r}\, e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\Xi}\sum_r N_r \left(z\frac{\partial}{\partial z} z^{N_r}\right) e^{-\beta E_r} \\
&= \frac{1}{\Xi} z\frac{\partial}{\partial z}\left[\sum_r N_r\, z^{N_r}\, e^{-\beta E_r}\right] = \frac{1}{\Xi} z\frac{\partial}{\partial z}\left[\Xi\,\langle N\rangle\right] = \frac{1}{\Xi} z\left[\langle N\rangle \frac{\partial \Xi}{\partial z} + \Xi\,\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial z}\right] \\
&= z\langle N\rangle \frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial z}\left[z\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle(\Delta N)^2\rangle &= z\langle N\rangle \frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial z}\left[z\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right] - z^2\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)^2 \\
&= z^2\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial z}\left[z\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right] - z^2\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)^2
\end{aligned}$$

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

Flutuação no número de partículas

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

Se $\Xi = \Xi(\mu, V, \beta)$ onde $z = e^{\beta\mu}$, $\quad \rightarrow \quad dz = e^{\beta\mu}\,\beta\, d\mu = z\beta d\mu$

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\left[\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right]_{V,\beta} \qquad \text{Como} \quad \langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,\beta}$$

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial \mu}\right)_{V,\beta}$$

Definindo a **flutuação (ou variância)** em N como σ_N^2

$$\sigma_N^2 \equiv \langle(\Delta N)^2\rangle \quad \rightarrow \quad \sigma_N^2 = z\frac{\partial}{\partial z}\left[z\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right]_{V,\beta} \quad \text{ou} \quad \sigma_N^2 = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial \mu}\right)_{V,\beta}$$

Desvio padrão em N $\quad \rightarrow \quad \sigma_N = \sqrt{\sigma_N^2}$

Flutuação no número de partículas

O comportamento das flutuações no limite termodinâmico é dado pelo **desvio relativo**

$$\text{desvio relativo} \quad \rightarrow \quad \frac{\sigma_N}{\langle N \rangle}$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,\beta} \quad \text{onde} \quad \ln \Xi = -\frac{1}{k_B T}\,\Phi$$

O grande potencial Φ é extensivo ($\sim N$), ou seja, $\ln \Xi$ é extensivo ($\sim N$). Com isto,

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,\beta} \sim N \quad \text{(é extensivo)}$$

A variância em N é extensiva também, $\quad \rightarrow \quad \sigma_N^2 = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{V,\beta} \sim N$

O desvio relativo se anula $\quad \rightarrow \quad \frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0\,,$ quando $N \rightarrow \infty$

Ensemble grande canônico: flutuações

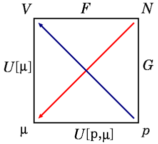
Flutuação no número de partículas

No limite termodinâmico podemos associar $\langle N \rangle$ com o N. Com isto,

$$\sigma_N^2 = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}$$

Para relacionar σ_N^2 com alguma propriedade termodinâmica, usamos Gibbs-Duhem

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} = \frac{V}{N}\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{V,T} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{V}{N}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \end{cases}$$



Relação de Maxwell $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$ $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} = -\frac{V}{N}\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$

Ensemble grande canônico: flutuações

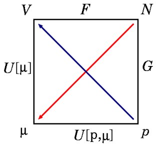
Flutuação no número de partículas

No limite termodinâmico podemos associar $\langle N \rangle$ com o N. Com isto,

$$\sigma_N^2 = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}$$

Para relacionar σ_N^2 com alguma propriedade termodinâmica, usamos Gibbs-Duhem

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp \quad \begin{cases} \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} = \dfrac{V}{N}\left(\dfrac{\partial p}{\partial N}\right)_{V,T} \\ \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = \dfrac{V}{N}\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \end{cases}$$



Relação de Maxwell $\rightarrow$ $\left(\dfrac{\partial p}{\partial N}\right)_{V,T} = -\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$ $\rightarrow$ $\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} = -\left(\dfrac{V}{N}\right)^2\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}$

Flutuação no número de partículas

No limite termodinâmico podemos associar $\langle N\rangle$ com o N. Com isto,

$$\sigma_N^2 = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{V,T} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{V,T} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{V,T} = -\left(\frac{V}{N}\right)^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}$$

Compressibilidade isotérmica $\rightarrow$ $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$ $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{V}{N^2K_T}$

Variância (flutuação) em N $\rightarrow$ $\sigma_N^2 = k_BT\frac{N^2K_T}{V}$

Desvio relativo $\rightarrow$ $\frac{\sigma_N}{\langle N\rangle} = \frac{\sqrt{k_BTN^2K_T/V}}{N} = \sqrt{\frac{k_BTK_T}{V}}$

Em termos do **volume molar** $v = V/N$

$$\frac{\sigma_N}{\langle N\rangle} = \left(\frac{k_BTK_T}{v}\right)^{1/2}\frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \qquad \text{quando } N \rightarrow \infty$$