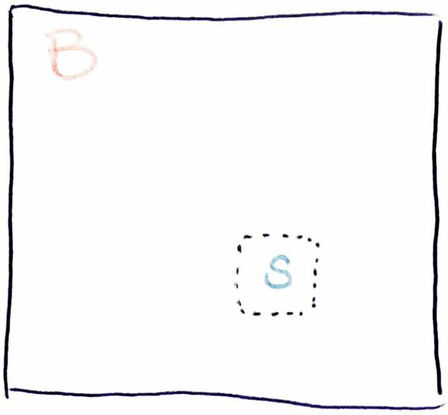
Distribuzione Gran Canonica



S scambia Materia con B

1) B+S isolato

2) $B \gg S$

3) Interazioni a corto raggio

$N = N_B + N_S$ è costante ma N_S no!

N_S è una variabile fluttuante come le variabili microscopiche di S che sono $\{p_s, q_s\}$

impulsi delle particelle di S — coordinate delle particelle di S

1) è isolato la sua distribuzione è Microcanonica

$$\Delta(E-H) = \Delta(E - H_S - H_B - \cancel{H_{SB}})$$

(3) interazioni a corto raggio

integro sui gradi di lib di B per ottenere la distribuzione dei gradi di libertà di S

$$\rho(p_S\, q_S; N_S) \propto \underbrace{\int dp_B\, dq_B\, \Delta(E - H_S - H_B)}_{\propto\, e^{\mathcal{S}(E-H_S,\, N-N_S)/k_B}}$$

$$\mathcal{S}(E-H_S, N-N_S) = \mathcal{S}(E,N) - \underbrace{\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E}}_{\frac{1}{T_B}} H_S - \underbrace{\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial N}}_{-\frac{\mu_B}{T_B}} N_S + O(E_S^2, N_S^2)$$

Nello sviluppo quando la dimensione di S è trascurabile allora il B coincide con B+S e quindi

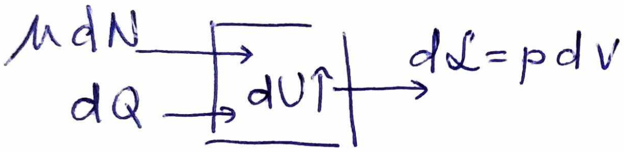
$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E_S=0} = \frac{1}{T_B}$$

Bagno

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{N_S=0} = \frac{\mu_B}{T_B}$$

potenziale chimico di B

La seconda deriva dal 1 e 2 principio sistemi aperti



$$dQ + \mu dN = dU + p dV$$

$$T dS = dU + p dV - \mu dN \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) = -\frac{\mu}{T}$$

La Funzione di Partizione Gran Canonica si ottiene sommando su p_s, q_s ed N_s e dividendo per $h^{3N_s} N_s!$ per particelle identiche

$$\mathcal{Z}_{gc} = \sum_{N_s=0}^{\infty} e^{\frac{\mu}{k_B T} N_s} \int \frac{d^{3N_s}p \, d^{3N_s}q}{h^{3N_s} N_s!} e^{-\frac{H_s}{k_B T}}$$

$$\mathcal{Z}_{gc}(T,V,\mu) = \sum_{0}^{\infty} {}_N\, e^{\beta\mu N} \mathcal{Z}_{con}(T,V,N)$$

$$\mathcal{Z}_{con}(T,V,N) = \int \frac{dp^{3N}\, dq^{3N}}{h^{3N} N!}\, e^{-\beta H}$$

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_{gc}$$

$$\Omega = -PV \rightarrow \text{eq di stato}$$

gas perfetto

$$\mathcal{Z}_{con} = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}}$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$$

$$\mathcal{Z}_{gcon} = \sum_N e^{\beta\mu N} \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} = \sum_{0}^{\infty} {}_N \frac{1}{N!}\left(e^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}\right)$$

$$= \exp\left(e^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}\right)$$

$$\Omega = -\frac{1}{\beta}\ln \mathcal{Z} = -\frac{e^{\beta\mu} V}{\beta \lambda^3} = -k_B T \frac{e^{\mu/k_B T}\, V}{\lambda^3}$$

estensiva

$$PV = e^{\beta\mu}\frac{V}{\beta\lambda^3}$$

eq di stato?

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_N N e^{\beta\mu N} \mathcal{Z}_{con}}{\sum_N e^{\beta\mu N} \mathcal{Z}_{con}} = -\frac{\partial}{\partial\mu}\Omega = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln \mathcal{Z}_{gcon}$$

$$-\frac{\partial}{\partial\mu}\Omega = \cancel{\beta}\, \frac{e^{\beta\mu} V}{\cancel{\beta}\lambda^3}$$

$$\langle N \rangle = e^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}$$

$$PV = \langle N \rangle k_B T$$

$$P(N) = \frac{e^{\beta\mu N} Z_{con}(N)}{\sum_N e^{\beta\mu N} Z_{con}(N)} = \frac{e^{-\beta(F-\mu N)}}{Z_{gcon}}$$

piccato intorno al massimo

$$F-\mu N = F(\bar{N}) - \mu\bar{N} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\Big|_{\bar{N}} (N-\bar{N})^2$$

distrib gauss di

$$\sigma^2 = \frac{1}{\beta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)}$$ fluttuazione del numero

$$\sum_N (N - \langle N\rangle)^2 P(N) = \sigma_N^2$$

$$\frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \ln Z_{gcon} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial\beta\mu} \frac{1}{Z_{gcon}} \sum_N N e^{\beta\mu N} Z_{con} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}$$

$$\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\frac{1}{Z_{gcon}} \sum_N N e^{\beta\mu N} Z_{con} =$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\sum_N \beta N^2 e^{\beta\mu N} Z_{con}}{Z_{gcon}} - \frac{1}{\beta Z_{gcon}^2}\left(\sum_N N e^{\beta\mu N} Z_{con}\right)\frac{\partial Z_{gcon}}{\partial\mu}$$

$$\frac{\partial Z_{gcon}}{\partial\mu} = \beta\sum_N N e^{\beta\mu N} Z_{con}$$

$$= \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2$$

$$\sigma_N^2 = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta\mu} = \langle N \rangle$$ nel gas perfetto

$$\langle N \rangle = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3} \qquad \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta\mu} = \langle N \rangle$$

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle \qquad \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{1}{\langle N \rangle} \longrightarrow 0$$

$$P(N) = \frac{e^{\beta\mu N} \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N}{\sum_N e^{\beta\mu N} \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N} = \frac{\frac{1}{N!}\left(\frac{V e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^N}{\sum_N \frac{1}{N!}\left(e^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}\right)^N} = \frac{x^N/N!}{\exp(x)}$$

$$P(N) = e^{-x} x^N / N!$$ poisson

Equivalenza fra canonico e gran canonico

I. f. T.

$$\mathcal{Z}(\mu,V,T) = \sum_N e^{\beta\mu N}\, \underset{\uparrow}{Z_N(V,T)}$$

funzione canonica

dal sistema

$$\mathcal{Z}(\mu,V,T) = \sum_N e^{-\beta[F_N(V,T)-\mu N]}$$

dal sistema dal bagno

$$\sum_N \longrightarrow \int dN$$

quando consideriamo variazioni di 1 particella su $N = 10^{23}$

$$\int dN\, e^{-\beta[F(N,V,T)-\mu N]} \simeq e^{-\beta[F(\bar N,V,T)-\mu\bar N]}\int dN\, e^{-\frac{(N-\bar N)^2}{2\sigma^2}}$$

continua

$\bar N$ si deriva da $\quad \frac{\partial}{\partial N} F(N,V,T) - \mu N = 0$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{N=\bar N} = \mu \quad \Rightarrow \quad \mu_S = \mu_B \quad \text{equilibrio di fase}$$

BAGNO

SISTEMA $= \mu_S$

la σ^2 si deriva da

$$\frac{1}{\sigma_N^2} = \frac{\partial^2}{\partial N^2}\left(F(N,V,T) - \mu N\right)\Big|_{N=\bar N} = \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial N}\right)_{N=\bar N}$$

$$\frac{1}{\sigma_N^2} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)$$

ma F è estensiva $\quad F = N f$ ← energia libera x particella intensiva

$$F(kV,T) = k\,F(V,T)$$

se poniamo $k = \frac{1}{N}$

$$F\left(\frac{V}{N},T\right) = \frac{1}{N} F(V,T) = f$$

dunque f è una funzione di $V/N = 1/\rho$ ← in numero

$$\frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} N f\left(\frac{V}{N},T\right) = f + N \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial N} \qquad v = \frac{V}{N}$$

$$\frac{\partial F}{\partial N} = f - v\frac{\partial f}{\partial v} \qquad \frac{\partial v}{\partial N} = -\frac{V}{N^2} = -\frac{v}{N}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} = \cancel{\frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial N}} - \cancel{\frac{\partial v}{\partial N}\frac{\partial f}{\partial v}} - v\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\frac{\partial v}{\partial N} = \frac{v^2}{N}\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}$$

ma

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = -P \qquad \left(\frac{\partial N f}{\partial N v}\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{NT} = -P$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} = \frac{v^2}{N}\left(-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{NT}\right) \qquad \text{ma } k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} = \frac{v}{N k_T}}$$

$$\boxed{\sigma_N^2 = \frac{N k_T kT}{v} = N\rho\, k_T kT} \quad \propto N$$

fluttuazioni numero

cfr $\quad \sigma_E^2 = k_B T^2 C_V \propto N$