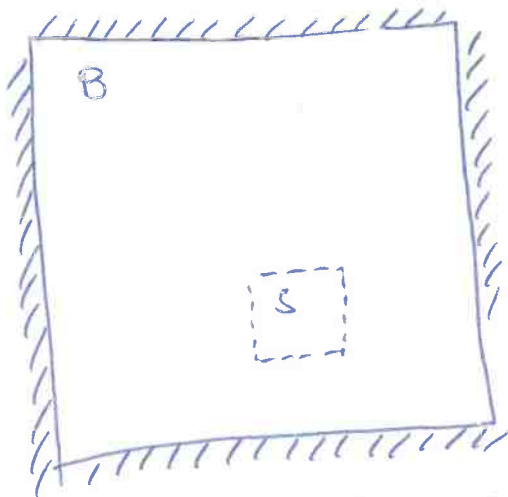


La distribuzione Gran-Canonica per i sistemi aperti



$B+S$ isolato

$B \gg S$

cioè tutte le grandezze estensive di $B \gg$ delle grandezze estensive di S

$N = N_B + N_S$ fissato ma N_S no! $\Rightarrow$ sistema aperto

grado di lib
di B

$$\underbrace{\{P_B, q_B; N_B\}}_{G_B}$$

grado di lib
di S

$$\underbrace{\{P_S, q_S; N_S\}}_{G_S}$$

distribuzione dei
gradi di libertà
di S

$$\rho(P_S, q_S; N_S) = \int dP_B dq_B \underbrace{\rho(P_S, P_B, q_S, q_B; N)}_{\text{distribuzione di } B+S}$$

distribuzione di $B+S$

superficie

$$\rho(P_S, q_S; N_S) \propto \int dP_B dq_B \Delta(H_S + H_B + \cancel{H_{SB}} - E)$$

$$\rightarrow \propto \Omega(E - H_S; N - N_S)$$

$$\Omega(E-H_S, N-N_S) = e^{\frac{S(E-H_S, N-N_S)}{k_B}}$$

Sviluppo S intorno a E ed N totale

$$H_S \sim N_S \quad e \quad E \sim N \quad N = N_B + N_S \gg N_S$$

$$S(E-H_S, N-N_S) \approx S(E, N) - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N_V} H_S - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E_V} N_S$$

$\frac{1}{T}$ $-\frac{\mu}{T}$

$$\mathcal{P}(P_S, q_S; N_S) \propto \underbrace{e^{-\frac{S(E, N)}{k_B}}}_{\text{const}} e^{-\beta(H_S - \mu N_S)}$$

per un sistema di Hamiltoniano H con N particelle definite

$$\mathcal{P}(\{p, q\}; N) \propto e^{-\beta[H(\{p, q\}) - \mu N]}$$

la distribuzione Gran Canonica -
 il potenziale termico di mezzo è

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{gc} = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_{gc}$$

Z_{ge} = # stati microscopici corrisp. ad uno stato macroscopico sistema aperto
variabili termodin. T, V, μ

/ somma sugli stati microscopici classici

$$Z_{ge} = \sum_0^\infty N \int \frac{d^3p d^3q}{h^{3N} N!} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

↑
somma su tutti i possibili numeri di particelle

Ω è il gran potenziale dato da

$$\Omega = F - \mu N$$

Questo si vede col metodo del punto di sella

$$Z_{ge} = \sum_0^\infty N e^{\beta \mu N} \underbrace{\int \frac{d^3p d^3q}{h^{3N} N!} e^{-\beta H}}_{\substack{Z(T, V, N) \\ \uparrow \\ \text{è la funzione di partizione CANONICA}}}$$

$$Z = e^{-\beta F(T, V, N)}$$

con la variabile sulla dipendente da N

$$Z_{ge} = \sum_0^\infty N e^{\beta(\mu N - F(N))}$$

troviamo $\bar{N}$ tale che $\frac{\partial}{\partial N} (\mu N - F(N)) = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\bar{N}} = \mu$

$$Z_{gc} = \sum_0^{\infty} e^{-\beta[F(N) - \mu N]}$$

espandiamo $F(N) - \mu N$ intorno a $\bar{N}$

$$F(N) - \mu N = F(\bar{N}) - \mu \bar{N} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 (F(N) - \mu N)}{\partial N^2} \right]_{\bar{N}} (N - \bar{N})^2 + \dots$$

supponiamo che $\left(\frac{\partial^2 (F - \mu N)}{\partial N^2} \right)_{\bar{N}} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \right)_{\bar{N}} > 0$

per cui definiamo

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

e quindi

$$Z_{gc} = e^{-\beta[F(\bar{N}) - \mu \bar{N}]} \sum_0^{\infty} e^{-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\sigma_N^2}} \quad \text{gaussiana}$$

per grandi valori di N la somma la calcoliamo integrando nell'intervallo da $N \sim \bar{N}$

$$\sum_0^{\infty} e^{-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\sigma_N^2}} \sim \sqrt{2\pi\sigma_N^2}$$

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z_{gc} \approx \underbrace{F(\bar{N}) - \mu \bar{N}}_{\substack{\text{estensivo} \\ \sim \bar{N}}} - \underbrace{\frac{1}{2\beta} \ln 2\pi\sigma_N^2}_{\substack{\text{subestensivo} \\ \sim \ln \bar{N}}} = \Omega$$

$F(\bar{N})$ è estensivo $\sim \bar{N}$

$\mu \bar{N}$ è estensivo $\sim \bar{N}$

$$\sigma_N^2 = \frac{k_B T}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \right)_{\bar{N}}}$$

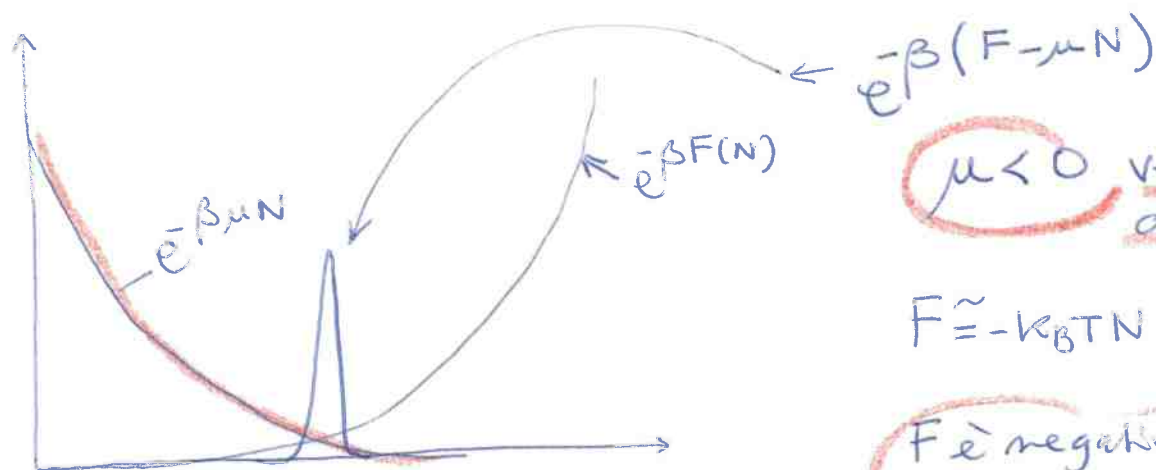
intensivo $\sim \bar{N}$
 $\sim \bar{N}^2$

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

$$\sigma_N^2 \sim \bar{N}$$

le fluttuazioni di N sono estensive ma

$$\frac{\bar{N}}{\sqrt{\sigma_N^2}} \sim \frac{\bar{N}}{\sqrt{\bar{N}}} = \sqrt{\bar{N}} \quad \text{ovvero} \quad \frac{\sqrt{\sigma_N^2}}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \ll 1$$



$\mu < 0$ vedi dopo

$$F \approx -k_B T N \ln \frac{V}{N \lambda_{DB}^3}$$

F è negativa lineare con N nel gas perfetto

Gas Perfetto

$$\mathcal{Z}(TVN) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{DB}^3} \right)^N \quad \lambda_{DB} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$$\mathcal{Z}_{gc} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda_{DB}^3} \right)^N$$

$$\mathcal{Z}_{gc} = \exp \left(e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda_{DB}^3} \right)$$

$$\Omega = -k_B T e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda_{DB}^3}$$

Relazioni Termodinamiche Importanti
(valide in generale...)

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\langle N \rangle \quad \text{numero medio di particelle in un sistema aperto}$$

in meccanica statistica vediamo che

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}_{gc}} \frac{\partial \mathcal{Z}_{gc}}{\partial \mu} = -k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}_{gc}} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_N e^{\beta \mu N} \mathcal{Z}(NVT)$$

$$= -k_B T \underbrace{\beta}_1 \frac{1}{\mathcal{Z}_{gc}} \sum_N N e^{\beta \mu N} \mathcal{Z}(NVT)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = - \frac{\sum_N N e^{\beta \mu N} Z(NVT)}{\sum_N e^{\beta \mu N} Z(NVT)} = - \langle N \rangle$$

la distribuzione del numero N è

$$P(N) = \frac{e^{\beta \mu N} Z(NVT)}{\sum_N e^{\beta \mu N} Z(NVT)}$$

Un'altra relazione importante è

$$\Omega = - PV$$

nel gas perfetto ha

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = - \frac{\partial}{\partial \mu} \left(- k_B T e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda_{DB}^3} \right) = \frac{k_B T}{1} e^{\frac{\beta \mu V}{\lambda_{DB}^3}}$$

$$PV = e^{\frac{\beta \mu V}{\lambda_{DB}^3}} k_B T$$

sostituendo

$$PV = \langle N \rangle k_B T \quad \text{legge di stato}$$

un'altra cosa legata al limite classico

$$\frac{e^3}{\lambda_{DB}^3} = \frac{V}{N \lambda_{DB}^3} \gg 1$$

è possibile esprimere la relazione di validità
del fronte classico come

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

da cui

$$\frac{V}{\langle N \rangle \lambda_{DB}^3} = e^{-\beta \mu} \gg 1 \Rightarrow \mu < 0 !!$$

o alternativamente

$$Z = e^{\beta \mu} \quad (\text{Fugacità})$$

$Z \rightarrow 0$ — condizione di validità del fronte
classico