

Questa parte delle lezioni segue il libro *Statistical Mechanics* di Huang e il libro *Statistical Physics* di Piazza

1 Insieme Gran Canonico

Abbiamo visto precedentemente gli insiemi microcanonico (a E, V, N fissato) e l'insieme canonico (a T, V, N fissato). In vari casi, il sistema fisico di interesse e' un sistema aperto, cioe' che scambia non solo calore con il mondo esterno, ma anche particelle (atomi, molecole, macromolecole, colloid). Condizioni in cui e' presente lo scambio di particelle include la coesistenza di fase (per esempio un liquido in equilibrio con il suo vapore), una soluzione in presenza di una membrana semi-impermeabile che consente al solvente di passare attraverso i pori della membrana, superfici decorate da siti attrattivi (pensate ad esempio alla membrana di una cellula sulla cui superficie possono attaccare, come ormai ben sappiamo tutti, virus), o ancora piu' semplicemente ad un sottoinsieme di un sistema dato (per esempio quando il sistema studiato e' la parte accessibile ad esperimenti di imaging).

Guardiamo ora dunque il caso in cui il sistema sia aperto, cioe' ammetta scambi di particelle con il reservoir, sempre considerato molto grande rispetto al sistema in oggetto, lavorando in analogia con quanto fatto nel passare dall'insieme microcanonico a quello canonico.

Consideriamo il sistema somma ($V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$) come un sistema canonico. Come abbiamo visto, la probabilita' di un microstato del sistema somma la possiamo scrivere come

$$P(q_N, p_N) = \frac{\frac{1}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p_N, q_N)}}{Q_N}$$

dove la funzione di partizione del sistema somma e'

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dp_N dq_N e^{-\beta \mathcal{H}(p_N, q_N)}$$

Se ora classifichiamo i microstati in base a quante particelle (distinguibili) sono nel volume V_1 , possiamo scrivere Q_N come (trascurando H_{12})

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \int dp_{N_1} dq_{N_1} e^{-\beta \mathcal{H}_1(p_{N_1}, q_{N_1})} \int dp_{N_2} dq_{N_2} e^{-\beta \mathcal{H}_2(p_{N_2}, q_{N_2})}$$

che possiamo riscrivere come somma della funzione di partizione per diversi numeri di particelle in 1 ed in 2:

$$Q_N(V, T) = \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{N_1! h^{3N_1}} \int dp_{N_1} dq_{N_1} e^{-\beta \mathcal{H}_1(p_{N_1}, q_{N_1})} \frac{1}{N_2! h^{3N_2}} \int dp_{N_2} dq_{N_2} e^{-\beta \mathcal{H}_2(p_{N_2}, q_{N_2})}$$

$$Q_N(V, T) = \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{N_1! h^{3N_1}} \int dp_{N_1} dq_{N_1} e^{-\beta \mathcal{H}_1(p_{N_1}, q_{N_1})} Q_{N-N_1}(V - V_1, T) \quad (1)$$

Possiamo ora esaminare il rapporto $Q_{N-N_1}(V - V_1, T)/Q_N(V, T)$, che possiamo scrivere come

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = \frac{e^{-\beta A(V_2, T, N_2)}}{e^{-\beta A(V, T, N)}} = \frac{e^{-\beta A(V - V_1, T, N - N_1)}}{e^{-\beta A(V, T, N)}}$$

e se espandiamo

$$A(V - V_1, T, N - N_1) = A(V, T, N) - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) V_1 - \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right) N_1$$

e definendo

$$\mu = \left(\frac{\partial A(V, T, N)}{\partial N} \right)_V$$

e

$$P = - \left(\frac{\partial A(V, T, N)}{\partial V} \right)_N$$

(derivate parziali calcolate per $V_1 = 0$ e $N_1 = 0$, cioè per $V_2 = V$ e $N_2 = N$) possiamo scrivere

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta(-\mu N_1 + P V_1)}$$

che possiamo sostituire in Eq. 1 definendo $z = e^{\beta \mu}$

$$1 = \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{N_1! h^{3N_1}} \int dp_{N_1} dq_{N_1} e^{-\beta \mathcal{H}_1(p_{N_1}, q_{N_1})} z^{N_1} e^{-\beta P V_1} = e^{-\beta P V} \sum_{N_1=0}^N z^{N_1} Q_{N-N_1}(V, T) \quad (2)$$

Questa espressione, uguale ad 1, e' di fatto la somma su tutte le probabilita' di trovare in un qualsiasi punto e con un qualsiasi momento il sistema con N_1 particelle. Eliminando il pedice 1, (essendo ormai le proprietá del sistema 2 contenute nei parametri z e P)

$$\rho(p_N, q_N, N, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)} z^N e^{-\beta P V}$$

dove $e^{+\beta P V}$ gioca il ruolo di normalizzazione.

$$\rho(p_N, q_N, N) = \frac{1}{\sum_{N=0}^{\infty} Q_N z^N} \frac{1}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p_N, q_N)} z^N$$

Per ottenere una ricetta formale e conveniente da cui derivare tutte le grandezze termodinamiche definiamo la funzione di partizione nel gran canonico come

$$\mathcal{Q}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = e^{\beta P V}$$

L'ultima eguaglianza mostra che la pressione in funzione di z e' calcolabile direttamente da $\ln \mathcal{Q}(z, V, T)$. Per quel che riguarda il numero medio di molecole, e dunque la densita', possiamo sfruttare la seguente relazione

$$z \frac{\partial \ln \mathcal{Q}(z, V, T)}{\partial z} = z \frac{1}{\mathcal{Q}(z, V, T)} \frac{\partial}{\partial z} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = z \frac{1}{\mathcal{Q}(z, V, T)} \sum_{N=0}^{\infty} N z^{N-1} Q_N(V, T) = \langle N \rangle$$

che consente di calcolare ρ in funzione di z . Insieme a $P(z)$, fornisce l'equazione di stato $P(\rho, T)$ del sistema.

Infine, possiamo calcolare U come

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Q}(z, V, T)$$

1.1 Potenziale chimico del gas ideale

Abbiamo visto che l'energia di Helmholtz per un gas ideale e'

$$A(V, T, N) = -k_B T N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \right] + 1 \right\}$$

Il potenziale chimico

$$\mu = \left(\frac{\partial A(V, T, N)}{\partial N} \right)_V = -k_B T \left\{ \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \right] + 1 \right\} - k_B T N \frac{-1}{N} = -k_B T \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \right]$$

da cui

$$\beta \mu = \ln \left[\frac{N \lambda^3}{V} \right] = \ln [\rho \lambda^3] \quad \rightarrow \quad z = \rho \lambda^3$$

Lavorando nel gran canonico avremmo scritto che la funzione di partizione del gas ideale e'

$$\mathcal{Q}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = e^{\frac{zV}{\lambda^3}}$$

da cui

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \ln \mathcal{Q}(z, V, T)}{\partial z} = z \frac{V}{\lambda^3}$$

2 Pressione in un gas ideale in presenza di un potenziale esterno

Guardiamo un gas ideale in presenza di un potenziale esterno $V(\vec{q})$. L'Hamiltoniana del sistema e'

$$H = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{q}_i) \right]$$

Assumiamo che il sistema, contenuto in un volume fisso V sia all'equilibrio e concentriamoci su un volume ΔV intorno al punto \vec{q}_0 . Assumiamo anche che ΔV sia piccolo così da poter considerare $V(\vec{q})$ costante [$V(\vec{q}) = V(\vec{q}_0)$] nel volume ΔV . Questa parte del sistema naturalmente scambia energia e particelle con il resto del sistema. Possiamo quindi descriverlo nell'ensemble gran canonico.

La funzione di partizione sarà

$$\mathcal{Q} = \sum_N z^N Q_N = \sum_N z^N \frac{Q_1^N}{N!}$$

con

$$Q_1 = \frac{\Delta V}{h^3} e^{-\beta V(\vec{q}_0)}$$

Come prima dunque troviamo

$$\mathcal{Q} = e^{\frac{z\Delta V}{\lambda^3} e^{-\beta V(\vec{q}_0)}}$$

per cui

$$\beta P(\vec{q}_0)\Delta V = \frac{z\Delta V}{\lambda^3} e^{-\beta V(\vec{q}_0)}$$

Se calcoliamo il numero medio di particelle dentro ΔV troviamo

$$\langle N(\vec{q}_0) \rangle = z \frac{\partial \ln \mathcal{Q}(z, V, T)}{\partial z} = z \frac{\Delta V}{\lambda^3} e^{-\beta V(\vec{q}_0)}$$

per cui

$$\beta P(\vec{q}_0)\Delta V = \langle N(\vec{q}_0) \rangle \quad \beta P(\vec{q}_0) = \rho(\vec{q}_0)$$

Vediamo così che, in un gas ideale in equilibrio, in presenza di un potenziale esterno, la pressione è funzione dello spazio, così come la densità, ma mantenendo sempre valida la relazione del gas ideale.

Questo esempio ci fa anche capire che, essendo z lo stesso in tutto il sistema che

$$z = e^{\beta\mu} = \rho(\vec{q}_0)\lambda^3 e^{\beta V(\vec{q}_0)}$$

per cui

$$\beta\mu = \ln \rho(\vec{q}_0)\lambda^3 + \beta V(\vec{q}_0)$$

Quindi, la densità compensa esattamente il potenziale esterno in modo che il potenziale chimico sia costante in tutto il sistema.

2.1 Fluttuazioni della densita' e significato della compressibilita' isoterma

Nell' insieme Gran Canonico, il volume e' fissato ma il numero di particelle e dunque la densita' fluttua. Per calcolare le fluttuazioni tipiche della densita' guardiamo

$$\begin{aligned}
 & z \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial \ln \mathcal{Q}(z, V, T)}{\partial z} \right) = \\
 & z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{\mathcal{Q}(z, V, T)} \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Q_N(V, T) = \\
 & = z \frac{\mathcal{Q}(z, V, T) \sum_{N=0}^{\infty} N^2 z^{N-1} Q_N(V, T) - \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{Q}(z, V, T) \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Q_N(V, T)}{\mathcal{Q}(z, V, T)^2} = \\
 & \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N^2 z^N Q_N(V, T)}{\mathcal{Q}(z, V, T)} - \langle N \rangle z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Q}(z, V, T) \\
 & \qquad \qquad \qquad \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2
 \end{aligned}$$

Poiche' $z \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial \ln z} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu}$ si trova che (sfruttando il fatto che $\ln \mathcal{Q}(z, V, T) = \beta PV$)

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} (\beta PV) = \frac{V}{\beta} \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$$

Per trovare il significato di $\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$ dobbiamo fare un po' di passaggi. Partiamo con lo scrivere l' energia libera di Helmholtz, una quantita' estensiva come (tralasciando di scrivere la dipenda dalla T)

$$A(N, V, T) = N a(v) \quad v = \frac{V}{N} \quad \frac{\partial v}{\partial N} = -\frac{V}{N^2} \quad \frac{\partial v}{\partial V} = \frac{1}{N}$$

Notiamo passando che $a(N, V, T)$ deve per forza contenere variabili intensive e l' unica possibile e' N/V . Dalla equazione precedente consegue che

$$\mu \equiv \frac{\partial A}{\partial N} = a(v) + N \frac{\partial a}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial N} = a(v) - v \frac{\partial a}{\partial v}$$

e

$$P \equiv -\frac{\partial A}{\partial V} = -N \frac{\partial a}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial V} = -\frac{\partial a}{\partial v}$$

Ora, dato che sia P che μ sono funzioni di v , derivando le espressioni trovate rispetto a v

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = \frac{\partial a}{\partial v} - \frac{\partial a}{\partial v} - v \frac{\partial^2 a}{\partial v^2}$$

e

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

e per finire

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

dove abbiamo definito la compressibilita' isoterma come

$$K_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$

Troviamo cosi' dunque

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T V \frac{K_T}{v^2} = N k_B T K_T \frac{N}{V}$$

e dunque

$$\frac{\Delta N^2}{\langle N \rangle} = k_B T K_T \rho \quad \rightarrow \quad \sqrt{\Delta N^2} \sim \sqrt{N} \quad \rightarrow \quad \frac{\sqrt{\Delta N^2}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Le fluttuazioni della densita' sono dunque trascurabili (se K_T e' una quantita' finita) e vanno a zero con \sqrt{N} .

Inoltre apprendiamo che la compressibilita' e' una misura delle fluttuazioni in numero

$$K_T \rho k_B T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

Nel caso del gas ideale, $PV = Nk_B T$, e dunque

$$K_{T_{ig}}^{-1} = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{Nk_B T}{V^2} = \rho k_B T$$

per cui

$$\frac{K_T}{K_{T_{ig}}} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

il che vuol anche dire che la distribuzione di particelle in un volume fissato in un gas ideale segue la statistica Poissoniana, poche' questa distribuzione e' quella per cui la varianza e' uguale alla media e dunque $\frac{K_T}{K_{T_{ig}}} = 1$.

2.2 Distribuzione di N

$$P(N) = \frac{z^N Q_N}{Z_{GC}} = \frac{e^{N\beta\mu - \beta A}}{Z_{GC}}$$

se chiamiamo \bar{N} il valore piu' probabile di $N\beta\mu + \beta A$ possiamo espandere

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

che ci da per $P(N)$ una gaussiana

$$\sim e^{-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \beta A}{\partial N^2} \Big|_{\bar{N}} (N - \bar{N})^2}$$

Per valutare piu' correttamente la normalizzazione della $P(N)$, possiamo scrivere

$$Z_{GC} = \sum_N z^N Q_N(V, T) = \sum_N e^{N \ln z} e^{-\beta A} =$$

e con il punto sella

$$Z_{GC} = e^{\bar{N}\beta\mu - \beta A(\bar{N})} \sum_N e^{\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \beta A}{\partial N^2} \Big|_{\bar{N}} (N - \bar{N})^2}$$

trasformando la sommatoria in un integrale, considerando che N e' grande

$$= e^{\bar{N}\beta\mu - \beta A(\bar{N})} \sqrt{2\pi \frac{\partial^2 \beta A}{\partial N^2} \Big|_{\bar{N}}}$$

Alternativamente, notiamo anche che $N\beta\mu = G = U - TS + PV = A + PV$ per cui $\bar{N}\beta\mu - A(\bar{N}, V, T) = PV = \ln Z_{GC}$, che consente di eliminare i pezzi non gaussiani dalla espressione precedente.

2.3 La trasformata di Legendre del potenziale

Abbiamo visto che $\Omega \equiv -PV$ agisce da energia libera nel caso grancanonico. Abbiamo anche visto che

$$e^{-\beta\Omega(\mu, V, T)} = Q^{GC} = \sum_N z^N Q_N$$

ma

$$Q^{GC} = \sum_N z^N Q_N(V, T) = \sum_N e^{N \ln z} e^{-\beta A} \approx e^{\bar{N}\beta\mu - \beta A(\bar{N})}$$

da cui

$$\begin{aligned} -\beta\Omega(\mu, V, T) &= \bar{N}\beta\mu - \beta A(\bar{N}, V, T) \\ \beta\Omega(\mu, V, T) &= \beta A(\bar{N}, V, T) - \bar{N}\beta\mu = \beta A(\bar{N}, V, T) - \bar{N}\beta \frac{\partial A}{\partial N} \Big|_{\bar{N}} \end{aligned}$$

Di nuovo, generiamo una funzione termodinamica eliminando la derivata della variabile coniugata.

2.4 Notarelle finali

Quello che abbiamo imparato dal gran canonico ci consente anche di affermare che se due fasi sono in equilibrio tra loro e possono dunque scambiare particelle, la temperatura, la pressione ed il potenziale chimico sono identici.

Abbiamo anche visto che

$$\mu = \frac{\partial A}{\partial N}$$

che dimostra che

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

Visto che $G = A + PV$,

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

consistente con il fatto che G e' funzione di P, T, N . Essendo funzione di queste tre variabili, G gode del fatto che, essendo estensiva, la dipendenza da N si fattorizza

$$G = Nf(P, T)$$

non potendoci essere quantita' estensive dentro f . Ne consegue che

$$\frac{\partial G}{\partial N} = f(P, T) = \frac{G}{N}$$

per cui

$$\mu = \frac{G}{N}$$

2.5 Coesistenza tra fasi

Abbiamo visto come la possibilita' di scambiare particelle richieda uguaglianza del potenziale chimico. La condizione di equilibrio termodinamico quindi richiede stessa T , stessa P e stesso μ (o equivalentemente stessa G/N). In quel che segue non indicheremo la dipendenza da T essendo per ipotesi fissata.

Graficamente, se rappresentiamo $A(V)/N$ a T fissata in funzione di V/N la possibilita' di una coesistenza appare come una regione di V per la quale $d^2A/dV^2 < 0$. Infatti $dA/dV = -P$, un punto critico $dP/dV = 0$ ed una regione di coesistenza $dP/dV > 0$.

Due fasi con la stessa T e P sono dunque due punti con volume diverso individuati dalla stessa pendenza $P = -dA/dV$. Tra tutte le coppie di punti con la stessa pendenza, una e' tangente alla stessa retta. Questi due punti sono dunque identificati dall' essere tangenti ad una retta con la stessa intercetta a $V = 0$. Chiamiamo $\frac{A^{coex}(0)}{N}$ il valore dell' intercetta. Allora possiamo scrivere per i due punti sulla stessa tangente

$$\frac{A(V_1)}{N} = \frac{A^{coex}(0)}{N} - P \frac{V_1}{N} \quad \frac{A(V_2)}{N} = \frac{A^{coex}(0)}{N} - P \frac{V_2}{N}$$

che mostra che i due volumi V_1 e V_2 hanno lo stesso valore di G per particella (oltre ad avere la stessa P).

Torniamo adesso alla equazione di stato $P(V, T)$ per mostrare come individuare i due volumi a coesistenza. Poiche'

$$A(V_2) = A(V_1) - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

possiamo scrivere

$$N\mu_1 = A(V_1) + P(V_1)V_1 \quad N\mu_2 = A(V_2) + P(V_2)V_2 = A(V_1) - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV + P(V_2)V_2$$

La condizione di uguaglianza di μ e P impone

$$\cancel{A(V_1)} + P_{coex} V_1 = \cancel{A(V_1)} - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV + P_{coex} V_2$$

da cui

$$\int_{V_1}^{V_2} P(V) dV + P_{coex} V_1 - P_{coex} V_2 = 0 \quad \rightarrow \quad \int_{V_1}^{V_2} (P(V) - P_{coex}) dV = 0$$

che prende il nome di costruzione di Maxwell.

2.6 Applicazioni del Gran-Canonico: Assorbimento su superficie

Come esempio del grand canonico consideriamo un sistema composto da N_s siti accessibili agli atomi di un gas. Ogni sito puo' legare un atomo, con una energia attrattiva $-\epsilon$. Possiamo considerare ogni sito in modo indipendente, e considerarlo come un sistema aperto, definito da due stati. Lo stato vuoto e lo stato legato. Poiche' al massimo si puo' legare una particella la funzione grand canonica del sito e'

$$\mathcal{Q}(z, V, T) = \sum_{N=0}^1 z^N Q_N(V, T) = 1 + z \frac{V_b}{\lambda^3} \exp \beta \epsilon$$

L' occupazione media del sito e'

$$\langle N \rangle = \frac{z \frac{V_b}{\lambda^3} \exp \beta \epsilon}{1 + z \frac{V_b}{\lambda^3} \exp \beta \epsilon}$$

Visto che il sito e' in contatto con un gas ideale,

$$z = \rho \lambda^3$$

per cui

$$\langle N \rangle = \frac{\rho V_b \exp \beta \epsilon}{1 + \rho V_b \exp \beta \epsilon}$$

Equivalentemente possiamo scrivere che la frazione f di siti occupati e'

$$f(z, \beta) = \langle N \rangle$$

e che l' energia del sistema e' $-\epsilon \langle N \rangle$ per sito.