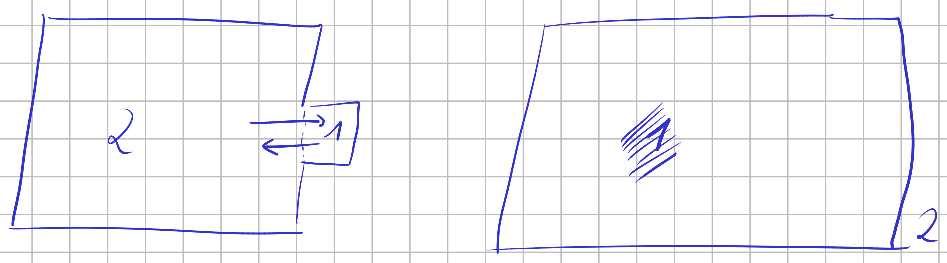
1.13 L'insieme gran canonico

Consideriamo la situazione in cui permettiamo il serbatoio (sistema 2) e il sistema piccolo (sistema 1) di scambiare energia e particelle.



Allora abbiamo $N = N_1 + N_2$, $E = E_1 + E_2$, e separatamente i volumi V_1 e V_2 fissi.

Come fatto per la derivazione dell'insieme canonico possiamo contare il numero di realizzazioni microscopiche:

$$\Omega_{1+2}(N, E, V_1, V_2) = \sum_{N_1=0}^{N} \int_0^E dE_1 \, \Omega_1(N_1, E_1, V_1)\, \Omega(N-N_1, E-E_1, V_2).$$

Allora la probabilità di avere N_1 particelle ed energia E_1 nel sistema 1 (sistema piccolo) è:

$$\mathbb{P}_1(N_1, E_1) = \frac{\Omega_1(N_1, E_1, V_1)\, \Omega_2(N-N_1, E-E_1, V_2)}{\Omega_{1+2}(N, E, V_1, V_2)}.$$

Qua abbiamo usato l'insieme microcanonico per il sistema "1+2".
Adesso scriviamo questa probabilità usando l'entropia del serbatoio (sistema 2):

$$\Omega_2(N-N_1, E-E_1, V_2) = e^{S_2(N-N_1, E-E_1, V_2)/k_B}.$$

Sviluppando l'entropia con la formula di

Taylor:

$$S_2(N-N_1, E-E_1, V_2)$$

$$= S_2(N, E, V_2) + \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial N}(N, E, V_2)}_{=: -\frac{\mu_2}{T_2}}(-N_1) + \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial E}(N, E, V_2)}_{=\frac{1}{T_2}}(-E_1)$$

convenzione

$\boxed{\mu: \text{ potenziale chimico}}$

$$= S_2(N, E, V_2) + \frac{\mu_2}{T_2} N_1 - \frac{1}{T_2} E_1 .$$

Allora $\mathcal{N}_2(N-N_1, E-E_1, V_2)$

$$= e^{S_2(N,E,V_2)/k_B} \, e^{-\frac{1}{T_2 k_B}(E_1 - \mu_2 N_1)}$$

Così la probabilità di avere N_1 particelle ed energia E_1 diventa:

$$\mathbb{P}_1(N_1, E_1) = \frac{\mathcal{N}_1(N_1, E_1, V_1)\, e^{-\frac{1}{T_2 k_B}(E_1 - \mu_2 N_1)}}{\Xi}$$

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^{N} \int_0^E dE_1 \, \mathcal{N}_1(N_1, E_1, V_1)\, e^{-\frac{1}{T_2 k_B}(E_1 - \mu_2 N_1)}$$

$$= \Xi(\mu_2, T_2, V_1).$$

Se anche il sistema piccolo è sufficientemente grande per avere una temperatura e un μ, sono equilibrati, e allora

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu$$

$$T_1 = T_2 = T.$$

Usando che tutte le configurazioni microscopiche con la stessa energia e lo stesso numero di particelle hanno la stessa probabilità possiamo scriverlo come una misura di probabilità sullo spazio di configurazioni:

$$\bigoplus_{i=0}^{\infty} \left(\Lambda^N \times \mathbb{R}^{3N} \right).$$

$\Rightarrow$ L'insieme gran canonico

$$\mu^{\text{grancanonico}}_{\mu,T,V}(dp, dq) := e^{-\beta(H^{(N)}(p^{(N)}, q^{(N)}) - \mu N)} \times \frac{dp^{3N}\, dq^{3N}}{N!} \times \Xi(\mu,T,V)^{-1}$$

dove $p = (p^{(0)}, p^{(1)}, p^{(2)}, p^{(3)}, \dots)$

con $p^{(m)} \in \Lambda^m \times \mathbb{R}^{3m}$.

con la funzione di partizione grancanonica

$$\Xi(\mu,T,V) := \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Lambda^N \times \mathbb{R}^{3N}} \frac{dp^{3N}\, dq^{3N}}{N!} e^{-\beta(H^{(N)}(p^{(N)}, q^{(N)}) - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \underbrace{\int_{\Lambda^N \times \mathbb{R}^{3N}} \frac{dp^{3N}\, dq^{3N}}{N!} e^{-\beta H^{(N)}(p^{(N)}, q^{(N)})}}_{}$$

Definiamo la pressione gran canonica

$$P(\mu, \beta, V) := \beta^{-1} \log \Xi(\mu, \beta, V)$$

oppure il potenziale gran canonico

$$\Phi(\mu, \beta, V) := -\beta^{-1} \log \Xi(\mu, \beta, V).$$

La relazione con l'entropia:

Usando l'approssimazione di tenere solo l'energia più probabile $\overline{E}$ e il numero di particelle più probabile $\overline{N}$ otteniamo:

$$\Xi(\mu,\beta,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \int dE\, \mathcal{N}(N,E,V)\, e^{-\beta(E-\mu N)}$$

$$\approx \mathcal{N}(\bar{N},\bar{E},V)\, e^{-\beta(\bar{E}-\mu\bar{N})}.$$

Allora la pressione gc:

$$P(\mu,\beta,V) = \beta^{-1}\log\left(\mathcal{N}(\bar{N},\bar{E},V)\right) - \beta^{-1}\beta(\bar{E}-\mu\bar{N})$$

$$= T\,S(\bar{N},\bar{E},V) - \bar{E} + \mu\bar{N}$$

$$\frac{P(\mu,\beta,V)}{T} = S(\bar{N},\bar{E},V) - \frac{1}{T}\bar{E} + \frac{\mu}{T}\bar{N}.$$

Da $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}(\bar{N},\bar{E},V)$ e da $-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}(\bar{N},\bar{E},V)$

ottengo $\bar{E} = \bar{E}(\mu,T,V)$ e $\bar{N} = \bar{N}(\mu,T,V)$

Allora $\frac{P(\mu,T,V)}{T}$ è la trasformata di Legendre dell'entropia $S(\bar{N},\bar{E},V)$ cambiando variabili indipendenti E per $\frac{1}{T}$ e N per $-\frac{\mu}{T}$.

Attenzione: ci sono delle quantità che dipendono dall'insieme!

Per esempio: $\mathbb{E}(N^2) - (\mathbb{E}(N))^2 = N^2 - N^2 = 0$ per l'insieme microcanonico e canonico.

Invece per l'insieme grancanonico:

$$\mathbb{E}(N^2) - (\mathbb{E}(N))^2 \neq 0.$$

Come calcolare questa quantità?

$$\frac{\partial P(\mu,T,V)}{\partial\mu} = \frac{\partial}{\partial\mu}\beta^{-1}\log\Xi(\mu,T,V)$$

$$= \beta^{-1}\, \Xi(\mu,T,V)^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu} \Xi(\mu,T,V)$$

$$= \beta^{-1}\, \Xi(\mu,T,V)^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \int \frac{dp\, dq}{N!} e^{-\beta H(p,q)}$$

$$= \Xi(\mu,T,V)^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} N \underbrace{e^{\beta\mu N} \int \frac{dp\, dq}{N!} e^{-\beta H(p,q)}}$$

la misura dell'insieme g.c.

$$= \mathbb{E}(N).$$

Con lo stesso trucco ottengo $\mathbb{E}(N^2)$.

<u>Compito:</u> fare questo conto per il gas ideale.

(Usate $\Xi(\mu,T,V) = \exp\left(e^{\beta\mu} V \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2}\right)$.

<u>Inoltre:</u> da $\mathbb{P}$ calcolate la entropia S andando indietro con la trasformata di Legendre (in dipendenza da N, E, V).

Risultato uguale al risultato dell'insieme microcanonico?