

SISTEMI APERTI: L'INSIEME GRANCANONICO

V.1. Potenziali termodinamici come funzioni omogenee.

Le funzioni di stato che caratterizzano lo stato di equilibrio termodinamico di un sistema macroscopico si suddividono in due categorie: *estensive* ed *intensive*. Allo scopo di definire matematicamente queste due categorie, conviene considerare il limite in cui il volume V in cui è racchiuso il sistema macroscopico all'equilibrio ed il numero N di costituenti elementari del sistema stesso tendono entrambi all'infinito, in modo tale che il rapporto $V/N \equiv v$ e la temperatura assoluta T rimangano fissati. Così facendo, pertanto, la condizione di equilibrio termodinamico non viene alterata nel processo di limite. Si ottiene in questo modo il cosiddetto *limite termodinamico* per il sistema in oggetto.

Le funzioni di stato e le grandezze termodinamiche che tendono ad un limite finito sono dette intensive, mentre quelle che nel limite crescono come N sono dette estensive. Chiaramente N e $V = Nv$ sono estensive, mentre il rapporto fra due grandezze estensive è una quantità intensiva. In altre parole una grandezza macroscopica estensiva è tale che, aumentando in condizioni di equilibrio la quantità di materia, cioè il numero N di costituenti elementari del sistema, la grandezza stessa varia in proporzione, nel limite in cui N è molto grande. Da un punto di vista termodinamico, relativo cioè a sistemi macroscopici all'equilibrio termico, potremo pertanto considerare le grandezze macroscopiche estensive come *funzioni omogenee di primo grado* delle quantità estensive da cui dipendono. Dalle formule (7.20) e (7.21) del Cap.II abbiamo già visto che l'entropia microcanonica $\sigma(U, V, N)$

è una quantità che gode della proprietà di additività. Dovremo pertanto considerare il limite

$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow \infty} S(U, V, N)/V, \quad V/N \equiv v = \text{costante}, \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \sigma(U, V, N)/N, \quad N/V \equiv n = \text{costante}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

dove si è fatto uso della proprietà espressa dalla relazione (7.21) del Cap.II. L'esistenza di questo limite è stata dimostrata in modo rigoroso nei casi più interessanti⁵, scegliendo opportunamente la costante C_N nella definizione (7.4) del Cap.II.

A partire dall'insieme canonico, la funzione di stato che si calcola più direttamente è l'energia libera di Helmholtz; anche in questo caso si mostra, teorema di *van Hove*, l'esistenza del limite

$$\lim_{V \rightarrow \infty} F(T, V, N)/V, \quad v = \text{costante}, \quad (1.2)$$

a patto di scegliere convenientemente il fattore arbitrario c_N come, per esempio, nella (4.10) del Cap.III. Si vede dunque che l'entropia e l'energia libera sono grandezze estensive e potremo quindi scrivere

$$S(U, V, N) = Ns(u, v), \quad u \equiv (U/N); \quad (1.3a)$$

$$F(T, V, N) = U - TS = Nf(T, v). \quad (1.3b)$$

Dalla inversione della (1.3a) ricaviamo $U(S, V, N) = Nu(s, v)$; considerando ora anche il numero di costituenti elementari N come variabile indipendente, il differenziale che esprime il primo principio assume la forma

$$dU = \delta Q - \delta \mathcal{L} = \mu dN + T dS - p dV, \quad (1.4)$$

dove

$$\mu(s, v) = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}, \quad T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, \quad p = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s, \quad (1.5)$$

da cui è evidente che T e p sono grandezze intensive. Analogamente, dalla (1.3b), passando a variabili indipendenti N, T, V , otteniamo

$$dF = dU - TdS - SdT = \mu(T, v)dN - pdV - SdT, \quad (1.6)$$

da cui

$$\mu(T, v) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}, \quad s(T, v) = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v, \quad p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T. \quad (1.7)$$

Se si vogliono impiegare le grandezze intensive p e T come variabili indipendenti, allora il contenuto dei primi due principi della termodinamica si esprime attraverso il differenziale del potenziale termodinamico o *entalpia libera di Gibbs* definito da

$$\Phi(T, p, N) = F + pV = N\phi(T, p); \quad (1.8)$$

in questo caso infatti

$$d\Phi = dF + pdV + Vdp = \phi dN - SdT + Vdp. \quad (1.9)$$

Dalle equazioni (1.4), (1.6) e (1.9) si vede che il *potenziale chimico*, cioè il potenziale per costituente elementare del sistema all'equilibrio, può essere scritto in funzione delle diverse scelte per le variabili indipendenti come

$$\mu \equiv \phi(p, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (1.10)$$

Vale la pena osservare che, per esempio, la relazione tra il potenziale chimico e l'energia libera di Helmholtz per molecola si ricava facilmente dalla (1.7a) e risulta consistentemente

$$\mu(T, v) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = f(T, v) + N \frac{\partial f}{\partial v} \left(-\frac{v}{N} \right) = f + pv = \phi(p, T).$$

Nel caso di un gas ideale monoatomico di molecole puntiformi avremo

$$F(T, V, N) = -NkT \left\{ 1 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) + \ln \frac{V}{N} \right\}$$

e di conseguenza

$$\mu(T, v) = -\frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{mkTv^{2/3}}{2\pi\hbar^2} \right)$$

che risulta una funzione monotona decrescente della temperatura e del volume per molecola, ovvero una funzione monotona crescente della densità del gas. Da quest' ultima formula e dall' equazione di stato del gas perfetto discende immediatamente l' espressione dell' entalpia libera per molecola del gas

$$\mu(T, p) = -\frac{3}{2} kT \ln \left[\frac{m(kT)^{5/3}}{2\pi\hbar^2 p^{2/3}} \right] .$$

Una ulteriore possibilità è quella di impiegare proprio la quantità intensiva μ come variabile indipendente; a questo scopo conviene, per esempio, riscrivere la (1.6) nella forma

$$dF = -pdV + d(\mu N) - Nd\mu - SdT , \quad (1.11)$$

da cui

$$d(\mu N - F) = pdV + Nd\mu + SdT . \quad (1.12)$$

D'altra parte $\Phi \equiv \mu N$, mentre $pV = \Phi - F$ e, pertanto, è possibile definire un nuovo potenziale termodinamico detto *granpotenziale*

$$\Omega(\mu, T, V) \equiv \Phi - F = pV , \quad (1.13)$$

in maniera tale che

$$p = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\mu, T} , \quad N = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T} , \quad S = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} .$$

Si osservi che il sistema

$$\begin{aligned} pV &= \Omega(\mu, T, V) , \\ N &= N(\mu, T, V) = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T} \end{aligned} \tag{1.15}$$

rappresenta l'equazione di stato in forma parametrica: infatti, eliminando μ si ottiene $p = p(N, T, V)$. Osserviamo, infine, che tutte le formule fin qui ottenute si possono immediatamente generalizzare al caso in cui, oltre al volume V , siano presenti altri parametri esterni $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_r)$.

V.2. Sistemi aperti: l'insieme grancanonico.

Abbiamo visto che le medie temporali delle grandezze riguardanti un sistema macroscopico isolato si possono calcolare (sotto certe ipotesi) attraverso la media microcanonica. Abbiamo poi visto che se il sistema, invece di essere isolato, può scambiare energia con un termostato, le medie temporali coincidono con le medie canoniche. Mentre nel primo caso si fissa l'energia $E \pm \Delta E$ del sistema, nel secondo caso si fissa la temperatura T del termostato. In entrambi i casi, rimane fissato il numero N di particelle.

Vogliamo ora considerare il caso in cui il sistema macroscopico in esame possa scambiare non solo energia ma anche materia con un *serbatoio* di capacità termica molto più grande. In questo caso non è più fissato il numero N di particelle del sistema macroscopico considerato, ma una caratteristica del serbatoio e cioè il potenziale chimico μ .

Per trattare un sistema macroscopico chiuso in contatto termico con un termostato, abbiamo considerato il sistema complessivo, comprendente anche il termostato, come un sistema isolato. Analogamente, per trattare un sistema che può scambiare particelle con un serbatoio, consideriamo il sistema complessivo, comprendente anche il serbatoio, come un sistema chiuso con un numero fissato A di particelle in equilibrio termico con un termostato a temperatura T . Dovremo dunque calcolare le medie canoniche per il sistema fisico in oggetto, che chiameremo sottosistema, in cui però il numero di costituenti elementari non è determinato. In questo caso diremo che il sottosistema considerato costituisce un sistema macroscopico aperto.

Per fissare le idee, consideriamo due recipienti comunicanti attraverso un condotto molto piccolo. Uno di essi costituisce il serbatoio e l'altro, che chiameremo semplicemente il *recipiente*, contiene il sottosistema che ci interessa. Lo spazio delle fasi del sistema complessivo può essere decomposto in 2^A regioni fissando, per ogni regione, quali particelle

stanno nel recipiente e quali stanno nel serbatoio. Se le prime N particelle stanno nel recipiente e le altre $A - N$ stanno nel serbatoio, la hamiltoniana complessiva del sistema sarà

$$H_A(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_A) = H_N(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N) + H'_{A-N}(\mathbf{z}_{N+1}, \dots, \mathbf{z}_A), \quad (2.1)$$

dove H_N è la hamiltoniana di un sistema di N particelle contenute nel recipiente mentre H'_{A-N} è la hamiltoniana di un sistema di $A - N$ particelle contenute nel serbatoio; abbiamo poi al solito indicato con \mathbf{z}_i le tre coordinate ed i tre momenti della particella i -esima. Si noti inoltre che, come sempre, abbiamo supposto che, una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico, la hamiltoniana di interazione tra serbatoio e recipiente possa essere trascurata nel calcolo dei valori medi di grandezze macroscopiche: ciò è del tutto ragionevole a causa delle piccole dimensioni del condotto attraverso il quale comunicano i due contenitori. In tali condizioni, diremo pertanto che i sottosistemi macroscopici del recipiente e del serbatoio sono *statisticamente indipendenti*.

Vogliamo ora calcolare il valor medio canonico di una funzione f che dipende solo dalle coordinate e dai momenti delle particelle che stanno nel recipiente. Se nel recipiente stanno proprio le prime N particelle, avremo

$$f \equiv f_N(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N). \quad (2.2)$$

Per calcolare la media canonica di f , consideriamo i contributi delle 2^A regioni nello spazio delle fasi. Notando che per ogni valore del numero N di particelle che stanno nel recipiente ci sono $C_N^A \equiv A!/N!(A - N)!$ di queste regioni che danno lo stesso contributo, si ottiene

$$\begin{aligned} & \frac{\sum_{N=0}^A C_N^A \int d\mathbf{z}_{N+1} \dots \int d\mathbf{z}_A \exp\{-\beta H'_{A-N}\} N! h^{3N} Z_N \langle f_N \rangle}{\sum_{N=0}^A C_N^A \int d\mathbf{z}_{N+1} \dots \int d\mathbf{z}_A \exp\{-\beta H'_{A-N}\} N! h^{3N} Z_N} \\ &= \frac{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N \langle f_N \rangle}{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N} = \langle f \rangle, \end{aligned} \quad (2.3)$$

dove abbiamo posto

$$\begin{aligned}
Z_N &\equiv C_N \int d\mathbf{z}_1 \dots \int d\mathbf{z}_N \exp \{-\beta H_N(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N)\} , \\
C_N &\equiv (1/N! h^{3N}) , \\
\langle f_N \rangle &= (C_N/Z_N) \int d\mathbf{z}_1 \dots \int d\mathbf{z}_N \\
& f_N(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N) \exp \{-\beta H_N(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N)\} , \\
Z'_{A-N} &= \exp \{-\beta F'(A-N, \beta, V')\} \equiv \\
C_{A-N} &\int d\mathbf{z}_{N+1} \dots \int d\mathbf{z}_A \exp \{-\beta H_{A-N}\} . \tag{2.4}
\end{aligned}$$

Nell'ultima formula $F'(A-N, \beta, V')$ è l'energia libera di un sistema di $A-N$ particelle contenute nel serbatoio di volume V' .

Supporremo ora che la temperatura del termostato in cui sono contenuti i sottosistemi sia molto diversa dalle temperature critiche relative ai sottosistemi medesimi – si veda il successivo § V.4. Potremo allora assumere che, in condizioni di equilibrio termodinamico e per A sufficientemente grande, il numero N di molecole presenti nel recipiente si discosti relativamente di poco da un valore privilegiato $N_* \ll A$. Se ciò si verifica, soltanto un numero relativamente ristretto di termini delle sommatorie nell'equazione (2.3) sarà rilevante al fine del calcolo della media $\langle f \rangle$. Si potrà quindi porre con $N \ll A$, A e V' molto grandi e tali che A/V' sia fissato,

$$\begin{aligned}
F'(A-N, \beta, V') &\approx (A-N) f' \left(\beta, \frac{V'}{A-N} \right) \\
&= (A-N) f' \left(\beta, \frac{V'}{A} \right) + O \left(\frac{N}{A} \right) \approx (A-N) \mu \tag{2.5}
\end{aligned}$$

dove il parametro μ ivi definito è il potenziale chimico, che rappresenta pertanto una caratteristica del serbatoio - vale a dire la sua energia libera per molecola - e dove si è tenuto conto del fatto che l'energia libera di Helmholtz è una grandezza estensiva. Si

vede in questo modo che il significato fisico della grandezza μ è quello dell'energia media necessaria per rimuovere una molecola dal recipiente e portarla nel serbatoio. Per esempio, nel caso di elettroni in un metallo, la quantità μ corrisponde alla funzione di lavoro del metallo, la quale può essere determinata attraverso un regolatore di voltaggio. In generale, aumentando μ aumenterà il valore di aspettazione medio $\langle N \rangle$ delle molecole nel recipiente. Se siamo in grado di determinare $\langle N \rangle$ in funzione di μ , noi potremmo, in linea di principio, selezionare un valore di μ tale che un qualsivoglia desiderato numero medio di molecole si trovi nel recipiente. Quanto sopra ottenuto si generalizza immediatamente al caso in cui siano presenti campi esterni.

Il valor medio di f prende dunque la forma, per $A \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} \langle f \rangle = & \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp\{N\beta\mu\}}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{z}_1 \dots \int d\mathbf{z}_N \\ & \times f_N(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N) \exp\{-\beta H_N(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N; \alpha)\} , \end{aligned} \quad (2.6)$$

dove

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, \mu, \alpha) \equiv & \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp\{N\beta\mu\}}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{z}_1 \dots \int d\mathbf{z}_N \exp\{-\beta H_N(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N; \alpha)\} = \\ & \sum_{N=0}^{\infty} \exp\{N\beta\mu\} Z_N(\beta, \alpha) . \end{aligned} \quad (2.7)$$

Abbiamo al solito indicato con Z_N la funzione di partizione canonica e con $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r)$ i parametri di controllo del sistema. Questa formula definisce il valor medio di f rispetto ad un nuovo insieme statistico, detto *grancanonico* in cui il numero di particelle N non è fissato. La grandezza \mathcal{Z} è chiamata *funzione di partizione grancanonica*. Si può usare la (2.6) per calcolare il valor medio di N e di N^2 :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} N \exp\{N\beta\mu\} Z_N = \frac{\partial}{\partial \mu} [kT \ln \mathcal{Z}] , \quad (2.8a)$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \exp\{N\beta\mu\} Z_N = \frac{1}{\beta^2 \mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} . \quad (2.8b)$$

Segue la formula per il quadrato della fluttuazione quadratica media di N :

$$(\Delta N)^2 \equiv \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = (kT)^2 \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} . \quad (2.9)$$

Dalla (2.6) otteniamo inoltre

$$\langle N\mu - H_N \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} , \quad (2.10)$$

ed abbiamo dunque la seguente espressione per l'energia media:

$$\langle H_N \rangle \equiv U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} + \mu kT \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} . \quad (2.11)$$

Teniamo conto ora che le funzioni di Hamilton H_N dipendono da parametri di controllo, per esempio dal volume V del recipiente attraverso il potenziale che tiene conto della interazione delle molecole con le pareti del recipiente. Ponendo nella (2.6)

$$f_N = -\frac{\partial}{\partial V} H_N(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N; \alpha) , \quad (2.12)$$

si ottiene, in assenza di campi esterni, il valor medio della pressione:

$$\begin{aligned} p &= \left\langle -\frac{\partial H_N}{\partial V} \right\rangle \\ &= kT \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} [kT \ln \mathcal{Z}] , \end{aligned} \quad (2.13)$$

e formule del tutto analoghe per i valori medi delle forze generalizzate.

Nel caso di un gas ideale monoatomico abbiamo

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp\{N\beta\mu\}}{N! h^{3N}} (2\pi m kT)^{3N/2} V^N \\ &= \exp \left\{ e^{\beta\mu} \left(V \sqrt{\frac{2\pi m kT}{h^2}} \right)^3 \right\} \\ &\equiv \exp\{\xi V\} , \end{aligned} \quad (2.14)$$

dove abbiamo introdotto l'attività ξ definita da

$$\xi \equiv e^{\beta\mu} \left(\sqrt{\frac{2\pi mkT}{h^2}} \right)^3 . \quad (2.15)$$

Si ha dunque

$$\langle N \rangle = \xi V . \quad (2.16)$$

Si vede che per un gas perfetto l'attività coincide con il numero medio di particelle per unità di volume. Dalla (2.13) si ha anche

$$pV = \langle N \rangle kT , \quad (2.17)$$

in accordo con l'equazione di stato dei gas ideali. Dalla (2.9) otteniamo poi immediatamente

$$\Delta N = \sqrt{\langle N \rangle} , \quad (2.18)$$

che corrisponde a piccole *fluttuazioni relative* del numero di particelle, nel limite in cui N è molto grande.

In generale si può scrivere

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\xi^N}{N!} \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \exp \{ -\beta\Phi_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \} . \quad (2.19)$$

Questa formula può essere usata come punto di partenza per una trattazione dei gas reali che va sotto il nome di *sviluppo ad ammassi* per un gas reale diluito. A questo proposito si rimanda il lettore alle referenze [2-4].

V.3. Funzioni di stato termodinamiche.

Allo scopo di stabilire una connessione fra la distribuzione che caratterizza l'insieme grancanonico e la termodinamica per un sistema aperto all'equilibrio, poniamo

$$\mathcal{Z}(z, T, \alpha) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, \alpha) , \quad (3.1)$$

dove

$$z \equiv \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} , \quad (3.2)$$

è la *fugacità*, mentre al solito $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_r)$ sono i parametri di controllo esterni da cui dipende la hamiltoniana. Risulta ora evidente la connessione tra funzione di partizione grancanonica e granpotenziale termodinamico Ω

$$\Omega(\mu, T, \alpha) \equiv kT \ln \mathcal{Z}(\mu, T, \alpha) . \quad (3.3)$$

Abbiamo infatti

$$\Phi = \langle N \rangle \mu = \langle N \rangle kT \ln z , \quad (3.4a)$$

$$F = \Phi - pV = \Phi - \Omega = \langle N \rangle kT \ln z - kT \ln \mathcal{Z} ; \quad (3.4b)$$

e differenziando dalla (3.3)

$$\begin{aligned} d[\beta\Omega(z, \beta, \alpha)] &= \\ \beta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} \right)_{T, \alpha} dz + \left[\Omega + \beta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta} \right)_{\mu, \alpha} \right] d\beta + \beta \sum_{j=0}^r \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \alpha_j} \right)_{T, \mu} d\alpha_j & \quad (3.5) \\ = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} \right) dz + \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right) d\beta + \sum_{j=0}^r \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha_j} \right) d\alpha_j \end{aligned}$$

da cui

$$\beta z \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} \right)_{T, \alpha} = z \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} = \langle N \rangle , \quad (3.6)$$

in accordo con la (2.8a), mentre

$$\Omega + \beta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta} \right)_{\mu, \alpha} = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \langle N \rangle \mu - U , \quad (3.7a)$$

$$\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha_j} = \beta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \alpha_j} \right)_{T, \mu} , \quad (3.7b)$$

in accordo con le formule (2.11) e la generalizzazione della (2.13) rispettivamente. A partire poi dalle (3.4) e (3.7a) si ricava la entropia gran canonica

$$\begin{aligned} S(z, \beta, \alpha) &\equiv \frac{U - F}{T} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} \\ &= k \left(1 + T \frac{\partial}{\partial T} \right) \ln \mathcal{Z}(\mu, T, \alpha) , \end{aligned} \quad (3.8)$$

mentre l'equazione di stato parametrica assume la forma

$$\begin{aligned} pV &= kT \ln \mathcal{Z}(z, T, \alpha) , \\ \langle N \rangle &= z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}(z, T, \alpha) . \end{aligned} \quad (3.9)$$

da cui, eliminando z , si può ottenere l'equazione di stato termodinamica $p = p(\langle N \rangle, T, \alpha)$.

V.4. Fluttuazioni del numero di particelle.

Abbiamo visto che, nel caso di un gas ideale monoatomico, la funzione di partizione grancanonica è data dalla (2.14), cioè

$$\mathcal{Z}(z, T, V)|_{\text{gas ideale}} = \exp \left\{ zV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\}. \quad (4.1)$$

Dalle formule

$$\langle N \rangle = z(\partial/\partial z) \ln \mathcal{Z} = zV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (4.2a)$$

$$(\Delta N)^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = z(\partial/\partial z) \langle N \rangle = \langle N \rangle \quad (4.2b)$$

segue subito che il numero di particelle N è una *variabile normale*, vale a dire

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}; \quad (4.3)$$

questo significa che le fluttuazioni relative del numero di particelle nel volume V saranno tanto più trascurabili, quanto più il numero medio di particelle nel volume del recipiente è grande.

Da queste considerazioni segue che, se indichiamo in generale con

$$P(N) \equiv \mathcal{Z}^{-1} z^N Z_N(\beta, V) = \mathcal{Z}^{-1} \exp \{ \beta \mu N - \beta F_N(T, V) \} \quad (4.4)$$

la probabilità di trovare N particelle nel volume V , questa sarà molto concentrata, per un sistema *omogeneo*, intorno al valore $N \simeq N_* \simeq \langle N \rangle$, cioè le fluttuazioni relative della densità $n \equiv N/V$ saranno molto piccole per N_* macroscopico. Esaminiamo le condizioni in virtù delle quali $P(N)$ avrà un massimo molto pronunciato.

(i) la condizione di stazionarietà è data da

$$\frac{\partial}{\partial N} [\beta \mu N - \beta F_N(T, V)]_{N=N_*} = 0, \quad (4.5)$$

che equivale a

$$\mu = \left[\frac{\partial F_N(T, V)}{\partial N} \right]_{N=N_*} \quad (4.6)$$

cioè

$$\mu_{\text{serbatoio}} \equiv \mu = \mu_{\text{recipiente}} . \quad (4.7)$$

(ii) La condizione che l'estremo corrisponda ad un massimo si esprime come

$$\left[\frac{\partial^2 F_N(T, V)}{\partial N^2} \right]_{N=N_*} \geq 0 ; \quad (4.8)$$

tenendo conto del fatto che l'energia libera è una grandezza estensiva e dunque

$$F_N(T, V) = Nf \left(T, \frac{V}{N}, \alpha \right) = Nf(T, v, \alpha) , \quad (4.9)$$

segue che

$$\left[\frac{\partial F_N(T, V)}{\partial N} \right] = f(T, v, \alpha) - v \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{T, \alpha} . \quad (4.10)$$

Inoltre abbiamo

$$\left[\frac{\partial^2 F_N(T, V)}{\partial N^2} \right] = \frac{\partial f}{\partial N} + \left[\frac{v}{N^2} \frac{\partial f}{\partial v} + v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \frac{V}{N^2} \right] = \frac{v^2}{N} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_{T, \alpha} . \quad (4.11)$$

Ora, poichè

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{T, \alpha} , \quad (4.12)$$

si ha in definitiva

$$\left[\frac{\partial^2 F_N(T, V)}{\partial N^2} \right]_{N=N_*} = - \frac{v^2}{N_*} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T, \alpha} . \quad (4.13)$$

Pertanto la richiesta che la distribuzione di probabilità $P(N)$ abbia un massimo per $N \simeq N_* \simeq \langle N \rangle$ corrisponde alla *condizione di stabilità*

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T, \alpha} \leq 0 . \quad (4.14)$$

La temperatura $T = T_c$ in corrispondenza della quale si verifica che

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0, \quad (4.15)$$

è detta *temperatura critica* relativa alla forza generalizzata in oggetto; al di sotto di tale temperatura il sistema in esame cessa di essere omogeneo, ma si presenta sotto forma di più fasi coesistenti di diversa natura. Nel caso in cui valga la disuguaglianza

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T>T_c} < 0, \quad (4.16)$$

tenendo conto che la semi-larghezza assoluta w della distribuzione di probabilità viene espressa da

$$[w(N_*, T, v, \alpha)]^{-1} \equiv \sqrt{\frac{\beta \partial^2}{\partial N^2} F_N(T, V)} \Big|_{N=N_*} \quad (4.17)$$

potremo quindi esprimere il fatto che la distribuzione di probabilità $P(N)$ abbia un massimo molto pronunciato per $N \simeq N_* \simeq \langle N \rangle$ approssimando la distribuzione di probabilità con una distribuzione continua gaussiana (teorema del limite centrale), vale a dire:

$$P(N) \sim P(N_*) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{N - N_*}{w} \right)^2 \right\}. \quad (4.18)$$

In tali condizioni, dalla (4.13) otteniamo che

$$\Delta N \simeq w(N_*, T, v, \alpha) \simeq \sqrt{\frac{\langle N \rangle kT}{v^2 (-\partial p / \partial v)_T}}. \quad (4.19)$$

Da queste ultime relazioni segue di nuovo che, quando la (4.16) è verificata e cioè supponendo che il sistema si trovi all'equilibrio termico ad una temperatura sufficientemente al di sopra della temperatura critica, il numero di particelle nel recipiente risulta essere una variabile normale in quanto

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \sim O \left(\langle N \rangle^{-1/2} \right). \quad (4.20)$$

Al contrario, le fluttuazioni del numero di particelle divengono molto grandi, o *anomale*, quando ci si avvicina al punto critico definito dalla (4.15). Infatti, in prossimità del punto critico, le particelle del sistema non si comportano più secondo la legge (4.20) che esprime la *indipendenza statistica* dei costituenti elementari di un sistema macroscopico.

Si assiste invece all'insorgere di *fenomeni cooperativi*, in cui frazioni macroscopiche dei costituenti elementari appaiono fortemente correlate fra loro invece che statisticamente indipendenti. In presenza di tali fenomeni, che vanno sotto il nome di *fenomeni critici*, le grandi fluttuazioni di una grandezza macroscopica estensiva vengono segnalate dalla crescita anomala di un ben preciso parametro intensivo caratteristico; è questo il contenuto di un risultato affatto generale detto *teorema fluttuazione-dissipazione*. Vediamo brevemente qualche esempio.

(i) L'equazione (2.4) del Cap.III si può riscrivere nella forma

$$\Delta H_N = \sqrt{NkT^2 \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V} ; \quad (4.21)$$

in questo caso la grandezza macroscopica estensiva in oggetto è l'energia, la cui media all'equilibrio è l'energia interna, la grandezza intensiva associata è la temperatura, cioè l'energia cinetica media per particella, mentre il parametro intensivo caratteristico corrispondente, che aumenta in modo anomalo al crescere delle fluttuazioni dell'energia, è il calore specifico a volume costante per particella $c_V \equiv \partial u(T, v)/\partial T$.

(ii) Possiamo riscrivere la relazione (4.19) nella forma

$$\Delta N = \sqrt{\frac{\langle N \rangle \kappa_T}{\beta v}} , \quad (4.22)$$

dove abbiamo introdotto la *compressibilità isoterma* κ_T definita da

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{v (-\partial p/\partial v)_T} = \frac{1}{n (\partial p/\partial n)_T} \geq 0 . \quad (4.23)$$

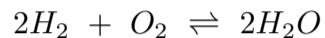
Si vede pertanto che, in questo caso, la grandezza macroscopica che fluttua è rappresentata dal numero di molecole (oppure, dividendo per il volume, dalla densità di molecole), la grandezza intensiva associata essendo il volume specifico. Il parametro intensivo caratteristico corrispondente, che aumenta in maniera anomala in presenza di fenomeni cooperativi, è la compressibilità isoterma.

Bibliografia

1. L.D. Landau, E.M. Lifshitz (1969): *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford.
2. R.P. Feynman (1972): *Statistical Mechanics. A set of Lectures*, Benjamin, Reading.
3. R.K. Pathria (1972): *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford.
4. K. Huang (1987): *Statistical Mechanics*, Wiley, New York.
5. G. Gallavotti (1995): *Meccanica Statistica*, Quaderni CNR, Firenze.

PROBLEMI

Problema V.1. Si consideri un recipiente di volume V contenente un sistema gassoso composto di una miscela di idrogeno, ossigeno e vapor d'acqua all'equilibrio termico a temperatura assoluta T . I componenti di questo sistema possono reagire chimicamente secondo la seguente reazione chimica:



dove il simbolo \rightleftharpoons indica che la reazione può avvenire da sinistra a destra (formazione d'acqua) o da destra a sinistra (dissociazione dell'acqua) mentre i coefficienti interi che compaiono nella reazione sono detti *coefficienti stechiometrici*. Si studi la termodinamica della reazione in condizioni di equilibrio tali che i gas della miscela si possano considerare gas ideali non relativistici.

[*cfr.* Enrico Fermi (1972): *Termodinamica*, Boringhieri, Torino, pp. 110–126]

Soluzione

L'energia libera di Helmholtz del sistema gassoso sarà data da

$$F(N, T, V) = \sum_{i=1}^3 F_i(N_i, T, V)$$

in cui gli indici 1,2,3 corrispondono rispettivamente all'idrogeno, all'ossigeno ed al vapor d'acqua. Avremo poi la legge della conservazione della massa che implica

$$N = \sum_{i=1}^3 N_i$$

Poichè il volume e la temperatura risultano fissati, la condizione d'equilibrio si riduce a

$$\delta F = 0 = \sum_{i=1}^3 \delta N_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \sum_{i=1}^3 \mu_i(T, v_i) \delta N_i$$

dove v_i sono i volumi per molecola dei tre gas e μ_i i corrispondenti potenziali chimici. Tenendo conto della legge di conservazione della massa e dei coefficienti stechiometrici della reazione, avremo che

$$\delta N_1 = 2\Delta\nu; \quad \delta N_2 = \Delta\nu; \quad \delta N_3 = -2\Delta\nu$$

avendo posto uguale a $\Delta\nu(T, V)$ la variazione del numero medio delle molecole di idrogeno nel corso della reazione – si osservi che, quando l'equilibrio termico viene raggiunto, le reazioni di formazione e dissociazione del vapor d'acqua avvengono mediamente con la stessa frequenza. Risulta pertanto

$$(\delta F)_{T,V} = 0 = (2\mu_1 + \mu_2 - 2\mu_3)\Delta\nu$$

vale a dire

$$\frac{z_1^2 z_2}{z_3^2} = 1$$

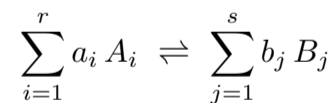
ove z_i sono le fugacità dei tre gas. Nel caso di gas perfetti abbiamo

$$z_i = n_i \lambda_i^3 \equiv \frac{N_i}{V} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

e, di conseguenza, i numeri di molecole per cm^3 saranno tali che

$$\frac{n_1^2 n_2}{n_3^2} = \lambda_1^{-6} \lambda_2^{-3} \lambda_3^6 \equiv \mathcal{K}(T)$$

Questa relazione è nota come *la legge dell'azione di massa*, in cui la funzione $\mathcal{K}(T)$ viene detta *costante della legge dell'azione di massa* supponendo, ovviamente, la temperatura d'equilibrio fissata. Si osservi che l'equilibrio chimico risulta essere un *equilibrio cinetico* nel senso che, una volta stabilitosi, le reazioni chimiche continuano ad avvenire. In generale, se si scrive una reazione chimica nella forma



dove A_1, A_2, \dots, A_r e B_1, B_2, \dots, B_s sono i simboli che rappresentano rispettivamente le molecole reagenti e le molecole dei prodotti della reazione, mentre i numeri naturali $a_1, a_2, \dots, a_r, b_1, b_2, \dots, b_s$ sono i coefficienti stechiometrici, la legge dell'azione di massa si scrive

$$\frac{\prod_{i=1}^r [A_i]^{a_i}}{\prod_{j=1}^s [B_j]^{b_j}} = \mathcal{K}(T)$$

dove $[A_1][A_2], \dots, [A_r], [B_1], [B_2], \dots, [B_s]$ rappresentano le *concentrazioni* delle diverse sostanze, cioè il numero medio di molecole per unità di volume di ogni sostanza coinvolta nella reazione. Tornando alla reazione di formazione–dissociazione del vapor d'acqua, prendendo la derivata logaritmica della funzione $\mathcal{K}(T)$ otteniamo

$$\frac{d \ln \mathcal{K}(T)}{dT} = \frac{3}{2T} = \frac{H}{RT^2} > 0$$

essendo $R = 8,314 \cdot 10^7$ erg/grado = 1,986 cal/grado la costante dei gas ed essendo $H \equiv -\Delta U$ il calore ceduto dal sistema – il sistema non compie lavoro in quanto V è fissato. La funzione $\mathcal{K}(T)$ risulta crescente o decrescente con la temperatura di reazione a seconda che la reazione sia *esotermica o endotermica*. Nel caso in esame, la reazione risulta esotermica da sinistra a destra, in quanto il legame polare che permette la formazione della molecola d'acqua è ovviamente attrattivo e l'energia potenziale di formazione dell'acqua negativa. Si vede facilmente che un aumento di $\mathcal{K}(T)$ implica uno spostamento dell'equilibrio da destra a sinistra (diminuzione della concentrazione di vapor d'acqua), mentre una diminuzione di $\mathcal{K}(T)$ implica uno spostamento dell'equilibrio da sinistra a destra (aumento della concentrazione di vapor d'acqua). L'effetto di una variazione nelle condizioni esterne, sull'equilibrio di una reazione chimica, viene sinteticamente espresso nel *principio di Le Chatelier*:

se si alterano le condizioni esterne di un sistema termodinamico, l'equilibrio del sistema tende a spostarsi in modo da opporsi al cambiamento delle condizioni esterne.

Problema V.2. Si consideri un gas ideale relativistico di N molecole monoatomiche di massa m , tali cioè che la hamiltoniana sia data da

$$H_N = \sum_{j=1}^N \sqrt{\mathbf{p}_j^2 c^2 + m^2 c^4} ,$$

dove c è la velocità della luce. Il gas è racchiuso entro un recipiente di volume V , all'equilibrio termico a temperatura assoluta T e si suppongano completamente trascurabili gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda. Posto $\sigma \equiv \beta m c^2$, si determinino:

- (i) l'energia interna e i suoi valori approssimati per σ molto grande (limite non relativistico) e molto piccolo (limite ultrarelativistico);
- (ii) l'energia libera di Helmholtz, l'equazione di stato e il potenziale chimico del gas.
- (iii) Si consideri la reazione $e^+ + e^- \rightleftharpoons \gamma$ che avviene all'interno delle stelle e che determina le densità di elettroni, positroni e fotoni all'equilibrio termico. Assumendo di trovarsi nelle condizioni in cui elettroni e positroni costituiscano gas ideali relativistici tali che gli effetti quantistici siano trascurabili, si trovi la condizione di equilibrio e si commenti eventualmente il risultato.

Soluzione

- (i) La funzione di partizione canonica di singola molecola nel caso relativistico risulta

$$Z_1^{(\text{relativistica})}(T, V) = V \frac{kT}{4\pi i} \frac{m^2 c}{\hbar^3} H_2^{(1)} \left(i \frac{mc^2}{kT} \right) ,$$

per cui la funzione di partizione canonica relativistica del gas si scrive, trascurando gli effetti quantistici,

$$Z_N(\beta, V) = \frac{V^N}{N! (4\pi i \sigma)^N} \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^{3N} \left[H_2^{(1)}(i\sigma) \right]^N , \quad \sigma \equiv \beta m c^2 .$$

Da questa espressione segue subito l'energia interna

$$U_N(\beta, V) \equiv - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(\beta, V) = NkT \left[1 - i\sigma \frac{H_2'^{(1)}(i\sigma)}{H_2^{(1)}(i\sigma)} \right] .$$

La funzione cilindrica di Hankel di primo tipo e di ordine due é definita da

$$H_2^{(1)}(z) = \frac{z}{\pi} \int_0^\infty dt \sqrt{t} \exp \{ iz\sqrt{1+t} \} , \quad \Im m(z) > 0 ,$$

e valgono gli andamenti

$$H_2^{(1)}(z) \stackrel{|z| \ll 1}{\sim} \frac{z^2}{2} - \frac{4i}{\pi z^2} , \quad H_2^{(1)}(z) \stackrel{|z| \gg 1}{\sim} - \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \exp \left\{ iz - \frac{i\pi}{4} \right\} .$$

Nel limite non relativistico, tenendo conto dell'andamento asintotico della funzione cilindrica di Hankel, si ricava subito

$$U_N(\beta, V) \stackrel{\sigma \gg 1}{\sim} NkT \left(\sigma + \frac{3}{2} \right) = Nmc^2 + \frac{3}{2} NkT ,$$

in accordo con il teorema di equipartizione. Si osservi che nel caso degli elettroni e dei positroni $mc^2/k = T_* \approx 6 \times 10^9 \text{ }^\circ\text{K}$ per cui il gas di e^+e^- risulta non relativistico anche alle temperature molto alte corrispondenti ai nuclei di stelle come il sole. Nel limite ultrarelativistico otteniamo invece

$$U_N(\beta, V) \stackrel{\sigma \ll 1}{\sim} 3NkT .$$

(ii) L'energia libera di Helmholtz si ricava subito dalla funzione di partizione canonica

$$F_N(T, V) \stackrel{N \gg 1}{\sim} - NkT \left[1 - \frac{i\pi}{2} + \ln \left(\frac{vm^2c}{4\pi\beta\hbar^3} \right) + \ln H_2^{(1)}(i\sigma) \right] ,$$

dove v é il volume specifico, da cui si ottiene l'equazione di stato del gas perfetto anche nel caso relativistico

$$PV = NkT .$$

Il potenziale chimico del gas relativistico é definito dalla termodinamica come

$$\mu(T, v) \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} ,$$

per cui

$$\mu(T, v) = kT \left[\frac{i\pi}{2} - \ln \left(\frac{vm^2c}{4\pi\beta\hbar^3} \right) - \ln H_2^{(1)}(i\sigma) \right] .$$

(iii) La funzione di partizione grancanonica di un gas ideale relativistico risulta

$$\mathcal{Z}(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) = \exp \left\{ z \frac{Vm^3c^3}{4\pi i\sigma\hbar^3} H_2^{(1)}(i\sigma) \right\} , \quad z \equiv e^{\beta\mu} ,$$

mentre per il numero medio delle particelle otteniamo

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}(\mu, T, V) = z \frac{Vm^3c^3}{4\pi i\sigma\hbar^3} H_2^{(1)}(i\sigma) .$$

La condizione termodinamica, che regola l'equilibrio tra le coppie e^+e^- e la radiazione γ a temperatura e volume fissati, non é altro che la condizione di minimo per l'energia libera di Helmholtz totale del sistema e cioé

$$\delta F = \mu_+ \delta \langle N_+ \rangle + \mu_- \delta \langle N_- \rangle = 0 ,$$

dove μ_{\pm} , $\langle N_{\pm} \rangle$ denotano il potenziale chimico ed il numero medio di positroni ed elettroni rispettivamente, mentre si é tenuto in conto del fatto che il potenziale chimico della radiazione é nullo. D'altra parte, la conservazione della carica elettrica totale implica che

$$\delta Q = |e| (\delta \langle N_+ \rangle - \delta \langle N_- \rangle) = 0 ,$$

dove e é la carica elettrica dell'elettrone, per cui all'equilibrio $\delta \langle N_+ \rangle = \delta \langle N_- \rangle$ e quindi $\mu_+ + \mu_- = 0$, cioé $z_+ z_- = 1$, dove z_+ e z_- indicano rispettivamente le fugacitá dei positroni e degli elettroni. Indicando poi con n_- ed n_+ il numero di

elettroni e positroni per cm^3 rispettivamente, la condizione di equilibrio può essere posta nella forma

$$n_- n_+ = - \frac{m^6 c^6}{16\pi^2 \sigma^2 \hbar^6} \left[H_2^{(1)}(i\sigma) \right]^2 \equiv \mathcal{K}(T) ,$$

che corrisponde alla *legge dell'azione di massa* per la reazione. Abbiamo poi

$$\frac{d}{dT} \ln \mathcal{K}(T) = \frac{2}{T} \left[1 - i\sigma \frac{H_2^{(1)'}(i\sigma)}{H_2^{(1)}(i\sigma)} \right] = \frac{\mathcal{H}}{kT^2} > 0 ,$$

dove \mathcal{H} è il *calore di reazione* della reazione di annichilazione (da sinistra a destra $e^+ + e^- \rightarrow \gamma$) che risulta evidentemente positivo in quanto il sistema cede calore – l'annichilazione è *esotermica*. Si osservi che, come naturale,

$$\mathcal{H} = \frac{U_+}{N_+} + \frac{U_-}{N_-} = 2 \frac{U}{N} .$$

Poiché $\mathcal{K}(T)$ è una funzione monotona crescente della temperatura, un aumento di quest'ultima sposta la reazione verso sinistra – creazione di coppie – ciò che comporta un assorbimento di calore da parte del sistema e, quindi, si oppone all'innalzamento della temperatura medesima (*principio di Le Chatelier*). Nel limite non relativistico otteniamo

$$\mathcal{H} \approx 2\sigma kT = 2mc^2 \approx 10^{-6} \text{ erg} .$$

Problema V.3. Un gas biatomico polare ha A molecole composte di due atomi di massa m e di cariche $\pm q$, vincolati a rimanere ad una distanza a tra di loro. Il gas è racchiuso entro due recipienti comunicanti aventi volumi V e V' ed immersi in due campi elettrici costanti di intensità E ed E' rispettivamente. Il sistema è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T . Trascurando le interazioni tra le molecole, si determini:

- (i) la probabilità che una molecola si trovi nel recipiente di volume V ;

- (ii) il numero medio $\langle N_V \rangle$ di molecole che si trovano nel recipiente di volume V ;
- (iii) l'energia libera del sistema;
- (iv) la pressione sulle pareti ed i momenti di dipolo elettrico medi nei due recipienti.

Soluzione

- (i) Il sistema considerato è un gas ideale di molecole a *manubrio* con cinque gradi di libertà (tre di traslazione e due di rotazione) per ogni molecola. Siano $I = 2m(a/2)^2$ il momento di inerzia rispetto al baricentro del manubrio, Φ_0 e Θ_0 gli assi di rotazione e $p_\phi = I\dot{\phi}\sin^2\theta$ e $p_\theta = I\dot{\theta}$ i rispettivi momenti, \mathbf{P} il momento della quantità di moto del baricentro, \mathbf{r} le coordinate baricentriche ed $\mathbf{E} = E\Theta_0$, $\mathbf{E}' = E'\Theta_0$ i campi elettrici esterni. Trascurando l'interazione tra le molecole la hamiltoniana per un solo manubrio avrà l'espressione

$$H_j = \frac{\mathbf{P}_j^2}{4m} + \frac{1}{2I} \left(p_{\theta j}^2 + \frac{p_{\phi j}^2}{\sin^2\theta_j} \right) - Eaq \cos\theta_j \chi_V(\mathbf{r}_j) - E'aq \cos\theta_j \chi_{V'}(\mathbf{r}_j), \quad (1)$$

dove abbiamo al solito indicato con $\chi_V(\mathbf{r}_j)$ e $\chi_{V'}(\mathbf{r}_j)$ le funzioni caratteristiche relative ai recipienti di volume V e V' rispettivamente. Facendo uso delle seguenti identità

$$(a) \chi_V(\mathbf{r}_j) + \chi_{V'}(\mathbf{r}_j) = 1 \quad \text{essendo} \quad V \cap V' = \emptyset,$$

$$(b) \exp\{x\chi_V(\mathbf{r})\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} (\chi_V(\mathbf{r}))^n = \chi_V(\mathbf{r})(e^x - 1) + 1$$

in quanto $(\chi_V(\mathbf{r}))^n = \chi_V(\mathbf{r})$ con $n > 0$,

$$(c) \exp\{x\chi_V(\mathbf{r})\} \exp\{y\chi_{V'}(\mathbf{r})\} = e^x \chi_V(\mathbf{r}) + e^y \chi_{V'}(\mathbf{r})$$

in quanto $\chi_V(\mathbf{r})\chi_{V'}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in V \cup V'$,

$$(d) \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \exp\{x \cos\vartheta\} = \frac{2}{x} \sinh x,$$

possiamo calcolare la funzione di partizione canonica per la j -esima molecola. Per

alleggerire la notazione poniamo $x = Eaq$, $x' = E'aq$

$$\begin{aligned}
Z_j(\beta, V, V', E, E') &= \frac{1}{h^5} \int d^{10}z_j \exp\{-\beta H_j\} \\
&= \frac{1}{h^5} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta_j} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\phi_j} \int d^3P_j \int_0^{2\pi} d\phi_j \int_0^{\pi} d\theta_j \\
&\times \exp\left\{-\beta \left[\frac{\mathbf{P}_j^2}{4m} + \frac{1}{2I} \left(p_{\theta_j}^2 + \frac{p_{\phi_j}^2}{\sin^2 \theta_j} \right) \right]\right\} \\
&\times (V \exp\{\beta x \cos \theta_j\} + V' \exp\{\beta x' \cos \theta_j\}) \\
&= \frac{4\pi^2 I}{h^5 \beta} \left(\sqrt{\frac{4m\pi}{\beta}} \right)^3 \int_0^{\pi} d\theta_j \sin \theta_j \\
&\times (V \exp\{\beta x \cos \theta_j\} + V' \exp\{\beta x' \cos \theta_j\}) \\
&= \frac{4\pi I}{\beta} (2m)^{3/2} \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta h^2}} \right)^5 \left[\frac{V}{x} \sinh(\beta x) + \frac{V'}{x'} \sinh(\beta x') \right].
\end{aligned} \tag{2}$$

Pertanto la probabilità $p(V)$ che una molecola si trovi nel volume V è data da

$$\begin{aligned}
p(V) \equiv \langle \chi_V(\mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{Z_j h^5} \int d^{10}z_j \chi_V(\mathbf{r}_j) \exp\{-\beta H_j\} \\
&= \frac{(V/E) \sinh(\beta x)}{(V/E) \sinh(\beta x) + (V'/E') \sinh(\beta x')}
\end{aligned} \tag{3}$$

dove si è tenuto conto delle identità (a)–(d).

(ii) Il numero medio $\langle N_V \rangle$ di molecole che si trovano nel recipiente di volume V può essere ottenuto dalla (2.3) ponendo $f = f_N = N$; si ha infatti

$$\langle N_V \rangle \equiv \frac{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N N}{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N}, \tag{4}$$

dove

$$\begin{aligned}
Z_N &= \frac{1}{N! h^{5N}} \prod_{j=1}^N \\
&\int d^3P_j \int d^3r_j \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta_j} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\phi_j} \int_0^{2\pi} d\phi_j \int_0^{\pi} d\theta_j \\
&\times \chi_V(\mathbf{r}_j) \exp\{-\beta H_j\} \\
&= \frac{1}{N!} \left(\gamma \frac{V}{E} \sinh(\beta x) \right)^N,
\end{aligned} \tag{5.a}$$

$$\begin{aligned}
Z'_{A-N} &= \frac{1}{(A-N)! h^{5(A-N)}} \prod_{j=1}^{A-N} \\
&\int d^3 P_j \int d^3 r_j \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta_j} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\phi_j} \int_0^{2\pi} d\phi_j \int_0^{\pi} d\theta_j \\
&\times \chi_{V'}(\mathbf{r}_j) \exp\{-\beta H_j\} \\
&= \frac{1}{(A-N)!} \left(\gamma \frac{V'}{E'} \sinh(\beta x') \right)^{A-N}, \tag{5.b}
\end{aligned}$$

in cui

$$\gamma \equiv \left(\frac{4\pi I}{\beta a q} \right) (2m)^{3/2} \left(\frac{2\pi}{\beta h^2} \right)^{5/2}. \tag{6}$$

Per avere una visione più intuitiva della espressione (4), si può osservare che la densità di probabilità $P(N) = Z'_{A-N} Z_N$ presenta, nel limite in cui A ed N sono molto grandi, un massimo estremamente pronunciato. Per calcolarlo, in analogia a quanto già ottenuto nel paragrafo I.7., è sufficiente considerare il logaritmo di $P(N)$ facendo uso della formula asintotica di Stirling

$$\ln P(N) \approx A(1 + \ln \gamma) + (A-N) \ln \frac{v'}{A-N} + N \ln \frac{v}{N}, \tag{7}$$

dove, evidentemente,

$$v \equiv \frac{V}{E} \sinh(\beta x), \tag{8.a}$$

$$v' \equiv \frac{V'}{E'} \sinh(\beta x'). \tag{8.b}$$

Dalla condizione di stazionarietà $(\partial \ln P(N)/\partial N) = 0$ si ottiene subito il massimo (asintotico)

$$N_* \approx \frac{Av}{v+v'} = A p(V), \tag{9}$$

in accordo con l'interpretazione intuitiva suggerita dalla (3). Vale la pena notare che, nel limite $E = E' = 0$, $V = V'$ la formula (9) si riduce al corretto valore $N_* \approx (A/2)$;

d'altro canto è necessario riferirsi alla formula originale (4) se si vogliono calcolare anche le fluttuazioni del numero di particelle contenute nel volume V .

(iii) Dall' equazione (2) otteniamo che il valore della funzione di partizione per le A molecole è

$$\begin{aligned} Z_A(T, V, V', E, E') &= \prod_{j=1}^A Z_j(\beta, V, V', E, E') \\ &= \frac{1}{A!} \left(\frac{4\pi I}{\beta} \right)^A (2m)^{3A/2} \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta h^2}} \right)^{5A} \\ &\quad \times \left[\frac{V}{x} \sinh(\beta x) + \frac{V'}{x'} \sinh(\beta x') \right]^A \end{aligned} \quad (10)$$

e quindi, facendo uso dell'ultima equazione nella formula (2.4), si ottiene l'espressione dell' energia libera del sistema

$$F_A(T, V, V', E, E') = -kT \ln Z_A(T, V, V', E, E') . \quad (11)$$

(iv) Secondo la (2.3) il valor medio delle pressioni sulle pareti dei due recipienti è dato, rispettivamente, da

$$\begin{aligned} p &= \left\langle -\frac{\partial H_A}{\partial V} \right\rangle \\ &= \frac{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N \langle -\partial H_N / \partial V \rangle}{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N} \\ &= kT \frac{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N (\partial / \partial V) \ln Z_N}{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N} \\ &= \frac{kT}{V} \frac{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N N}{\sum_{N=0}^A Z'_{A-N} Z_N} = \frac{kT}{V} \langle N_V \rangle \\ &\approx \frac{kT}{V} A p(V) = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_A , \end{aligned} \quad (11.a)$$

$$p' = \frac{kT}{V'} \langle N_{V'} \rangle = \frac{kT}{V'} (A - \langle N_V \rangle) , \quad (11.b)$$

dove l'approssimazione si riferisce, come già osservato, al limite asintotico in cui N ed A sono molto grandi. Analogamente i momenti di dipolo elettrico nei due recipienti

saranno, sempre nel limite di cui sopra, rispettivamente

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_V &\approx kT \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_A \\ &= A \frac{V}{E} \left[\frac{\cosh(\beta x) - (1/\beta x) \sinh(\beta x)}{(V/x) \sinh(\beta x) + (V/x') \sinh(\beta x')} \right]\end{aligned}\quad (12.a) ,$$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{V'} &\approx kT \frac{\partial}{\partial E'} \ln Z_A \\ &= A \frac{V}{E'} \left[\frac{\cosh(\beta x') - (1/\beta x') \sinh(\beta x')}{(V/x) \sinh(\beta x) + (V/x') \sinh(\beta x')} \right]\end{aligned}\quad (12.b).$$

Problema V.4. Dato un sistema macroscopico aperto, che può scambiare materia con un serbatoio molto grande, si calcoli la fluttuazione quadratica media $(\Delta U)^2$ dell'energia del sistema, detta anche scarto quadratico medio o anche varianza dell'energia, assumendo la fugacità z , la temperatura assoluta T ed il volume V in cui è racchiuso il sistema macroscopico come variabili di stato indipendenti.

Soluzione

Secondo la (2.11) l'energia media del sistema, a z , V fissati, è data da

$$\langle H \rangle = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \right)_{z,V} = - \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{z,V} \equiv U(T, z, V) \quad (1)$$

dove

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta, V), \quad z = \exp\{\beta\mu\} \\ Z_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 p_1 \cdots \int d^3 p_N \int_V d^3 r_1 \cdots \int_V d^3 r_N e^{-\beta H_N}\end{aligned}\quad (2)$$

mentre il valore medio all'equilibrio termico del quadrato dell'energia risulta essere

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \right)_{z,V} . \quad (3)$$

Facendo uso delle equazioni (1) e (2) otteniamo che la fluttuazione quadratica media dell'energia del sistema aperto assume la forma

$$(\Delta U)^2 \equiv \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} . \quad (4)$$

Risulta particolarmente istruttivo esprimere la varianza dell'energia assumendo come variabili di stato indipendenti il numero medio $\langle N \rangle$ di molecole del sistema aperto, la temperatura termodinamica assoluta T ed il volume del recipiente V in cui si trova il sistema macroscopico aperto. Ricordiamo infatti che il sistema può scambiare materia con il serbatoio e, di conseguenza, il numero di molecole del sistema aperto non è fissato esattamente. In quanto segue, per non appesantire la notazione useremo semplicemente N in luogo di $\langle N \rangle$.

La variazione di U rispetto a T con z e V fissati assumerà la forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} \\ &= C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} . \end{aligned} \quad (5)$$

Facendo uso delle equazioni (1.5) e (1.10), otteniamo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N,V} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} \\ &= \mu(s, v) + T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} . \end{aligned} \quad (6)$$

Osserviamo inoltre che

$$N(T, z, V) = N(T, e^{\beta\mu}, V) , \quad \mu = kT \ln z \quad (7)$$

e quindi

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} &= \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{z,V} \\ &= \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} + \frac{\mu}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} . \end{aligned} \quad (8)$$

Ora, secondo la (1.15) possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right) \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} . \end{aligned} \quad (9)$$

Tenendo poi conto della relazione (V.2.9)

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

abbiamo in definitiva

$$kT^2 \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} = (\Delta N)^2 \left\{ \mu + T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} \right\} = (\Delta N)^2 \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (10)$$

da cui il risultato finale

$$(\Delta U)^2 = kT^2 C_V + (\Delta N)^2 \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}^2$$

dove il secondo termine sta proprio ad indicare che il sistema aperto può scambiare molecole con il serbatoio.

Problema V.5. Si consideri un sistema di molecole biatomiche non interagenti contenute in un volume V alla temperatura T . Sia $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ la hamiltoniana della singola molecola:

$$H_{12} \equiv H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \frac{K}{2} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 ;$$

si studi la termodinamica del sistema e si calcoli $\langle r_{12}^2 \rangle$ in funzione di T , dove r_{12} è la distanza interatomica.

Soluzione

Siano $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ e $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ le coordinate baricentriche e le coordinate relative rispettivamente, \mathbf{P} e \mathbf{p} i momenti coniugati. La hamiltoniana relativa alla j -esima molecola assumerà la forma

$$H_j(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{4m} \mathbf{P}_j^2 + \frac{1}{m} \mathbf{p}_j^2 + \frac{K}{2} \mathbf{r}_j^2 \quad (1)$$

e quindi, la funzione di partizione canonica per N molecole sarà

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{1}{h^{6N} N!} \prod_{j=1}^N \int d^3 R_j \int d^3 P_j \int d^3 r_j \int d^3 p_j e^{-\beta H_j} \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^6} \left(2m\pi kT \sqrt{\frac{2\pi kT}{K}} \right)^3 \right]^N . \end{aligned} \quad (2)$$

Facendo uso della (2.7) otteniamo la funzione di partizione grancanonica

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left[\frac{V}{h^6} \left(2m\pi kT \sqrt{\frac{2\pi kT}{K}} \right)^3 \right]^N \\ &= \exp \left\{ \frac{zV}{h^6} \left(2m\pi kT \sqrt{\frac{2\pi kT}{K}} \right)^3 \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

e, ricordando la (3.3) il granpotenziale termodinamico Ω

$$\Omega(\mu, T, K) = kT \frac{zV}{h^6} \left(2m\pi kT \sqrt{\frac{2\pi kT}{K}} \right)^3 . \quad (4)$$

Nota la funzione di partizione grancanonica, facendo uso delle equazioni (2.8a), (2.11), (3.4a-b) e (3.8) possiamo ricavare rispettivamente il valor medio di N , l' energia media del sistema, l'entalpia libera di Gibbs, l' energia libera di Helmholtz e l' entropia del sistema:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= V\xi = \frac{Vz}{h^6} \left(2m\pi kT \sqrt{\frac{2\pi kT}{K}} \right)^3 , \\ \langle H_N \rangle &\equiv U = \frac{9}{2} kTV\xi , \\ \Phi &= \mu V\xi , \\ F &= (\mu - kT)V\xi , \\ S &= \left(\frac{11}{2}k - \frac{\mu}{T} \right) V\xi \end{aligned} \quad (5)$$

dove ξ è l' attività. Calcoliamo infine, facendo uso della (2.6), il valore di $\langle r_{12}^2 \rangle \equiv \langle \mathbf{r}^2 \rangle$ in

funzione della temperatura T

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{r}^2 \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{6N} N!} \\
 &\prod_{j=1}^N \int d^3 R_j \int d^3 P_j \int d^3 r_j \int d^3 p_j r_j^2 \exp\{-\beta H_j\} = \\
 &\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z}{h^6}\right)^N \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \int d^3 R_j \int d^3 P_j \int d^3 r_j \int d^3 p_j \\
 &\times \left[-2 \frac{\partial}{\partial K} \exp\{-\beta H_j\} \right] = \frac{3V\xi(T)}{K} .
 \end{aligned} \tag{6}$$

ESERCIZI

Esercizio V.1. Si consideri un sistema di molecole biatomiche non interagenti contenute in un volume V alla temperatura T . Sia $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ la hamiltoniana della singola molecola:

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \varepsilon |r_{12} - r_0| ,$$

dove r_{12} rappresenta la distanza fra gli atomi di una molecola mentre r_0 è una costante. Si studi la termodinamica del sistema e si calcoli $\langle r_{12}^2 \rangle$ in funzione di T .

Esercizio V.2. Una superficie con N_0 centri di assorbimento ha assorbito su di sè $N \leq N_0$ molecole di gas. Mostrare che il potenziale chimico per le molecole assorbite è dato da

$$\mu = kT \ln \frac{N}{(N_0 - N) a(T)} ,$$

dove $a(T)$ è la funzione di partizione di una singola molecola assorbita. Si risolva il problema costruendo le funzioni di partizione canonica e gran canonica del sistema.

Esercizio V.3. Sia definita la quantità J_N come

$$J_N \equiv H_N - N\mu ,$$

in modo tale che

$$\langle J_N \rangle = TS - pV .$$

Mostrare che per un sistema aperto all'equilibrio termico vale la relazione

$$(\Delta J)^2 = kT^2 C_V + (\Delta N)^2 \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} - \mu \right\}^2 .$$