



Università del Salento

DIPARTIMENTO DI MATEMATICA E FISICA "ENNIO DE GIORGI"
Laurea Magistrale in Fisica Teorica

**Dispense del corso di Fisica Statistica
tenuto dal Prof. Boris Konopelchenko**

Autore:
Matteo Maria Maglio

Anno Accademico 2014/2015

1	Premesse e Richiami	5
1.1	Distribuzione di Gibbs	5
1.2	Distribuzione di Boltzmann	9
1.3	Distribuzione di Fermi-Dirac	11
1.4	Distribuzione di Bose-Einstein	12
1.5	Gas di Fermi e di Bose in non equilibrio	13
1.6	Gas elettronico degenere	18
1.7	Gas di Fermi e di Bose di particelle elementari	21
2	Solidi	27
2.1	Solidi a basse temperature	29
2.2	Solidi ad alte temperature	30
2.3	Formula di interpolazione di Debye	31
2.4	Dilatazione termica dei solidi	34
3	Gas non ideale	37
3.1	Formula di Van der Waals	42
3.2	Termodinamica del plasma classico	47
4	Equilibrio delle fasi	51
4.1	Transizione di fase del I ordine	55
4.2	Punto critico	57
4.3	Transizione di fase ghiaccio-acqua	58
4.4	Legge degli stati corrispondenti	59
4.5	Transizione di fase del secondo ordine	61
4.6	Teoria di Landau	67
5	Fluttuazioni termodinamiche	73
5.1	Fluttuazioni delle grandezze termodinamiche	77
5.1.1	T e V variabili indipendenti	79
5.1.2	S e P variabili indipendenti	80
5.1.3	P e V variabili indipendenti	81

5.1.4	T e S variabili indipendenti	82
5.2	Fluttuazione del numero di particelle	83
5.3	Fluttuazioni di un gas perfetto	84
5.4	Formula di Poisson	86
6	Modelli Risolubili	89
6.1	Equivalenza del modello di Ising con altri modelli	91
6.1.1	Gas su reticolo	91
6.1.2	Lega binaria	93
6.1.3	Liquido su reticolo	94
6.2	Modello di Ising unidimensionale	95
6.2.1	Assenza di magnetizzazione spontanea in una dimensione	100
6.2.2	Esistenza di magnetizzazione spontanea in due dimensioni	100
6.3	Modello di Ising bidimensionale	101
7	Teoria cinetica	107
7.1	Interazione binaria	108
7.2	Teorema H di Boltzmann	109
A	Metodo delle caratteristiche	115

1.1 Distribuzione di Gibbs

Riprendiamo brevemente il discorso sulla distribuzione di Gibbs. Consideriamo un corpo macroscopico considerato come piccola parte (sottosistema) di un grande sistema isolato e cerchiamo di calcolare la funzione di distribuzione associata. Separiamo quindi il sistema isolato composto da una parte sotto studio e la regione restante, che chiameremo 'ambiente' rispetto al parte da studiare. Utilizzando la distribuzione microcanonica per il corpo in esame si può dire

$$d\omega = \text{cost} \cdot \delta(E + E' - E^{(0)})d\Gamma d\Gamma', \quad (1.1)$$

dove $E, d\Gamma$ e $E', d\Gamma'$ si riferiscono, rispettivamente, al corpo e all'ambiente, e $E^{(0)}$ è l'energia assegnata al sistema isolato. Qual è la probabilità ω_n per cui il corpo in esame si trovi in un determinato stato quantistico con energia E_N ?

Suppiamo che l'ambiente sia descritto macroscopicamente e chiamiamo $\Delta\Gamma'$ il peso statistico dello stato macroscopico dell'ambiente, e $\Delta E'$ l'intervallo di valori di energia dell'ambiente, corrispondente all'intervallo degli stati quantistici.

La probabilità ω_n si ottiene utilizzando la (1.1) integrando sugli stati dell'ambiente

$$\omega_n = \text{cost} \cdot \int \delta(E_n + E' - E^{(0)})d\Gamma'. \quad (1.2)$$

Sia $\Gamma'(E')$ il numero totale di stati quantistici dell'ambiente, la cui energia è minore o uguale a E' . È possibile effettuare una sostituzione della variabile d'integrazione ponendo

$$d\Gamma'(E') = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'}dE', \quad (1.3)$$

e poichè, per definizione, il peso statistico è una funzione dell'energia media del sottosistema, come lo è anche l'entropia, allora è possibile sostituire nella (1.3) ai differenziali i valori alle differenze finite, per cui

$$d\Gamma'(E') = \frac{\Delta\Gamma'(E')}{\Delta E'}dE' = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'}dE' \quad (1.4)$$

dove $S'(E')$ è l'entropia dell'ambiente in funzione della sua energia. Quindi

$$\omega_n = \text{cost} \cdot \int \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'} \delta(E_n + E' - E^{(0)})dE' = \text{cost} \cdot \left(\frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'} \right)_{E'=E^{(0)}-E_n}. \quad (1.5)$$

Essendo il corpo più piccolo rispetto all'ambiente, la sua energia E_n è piccola rispetto a $E^{(0)}$, per l'argomento dell'esponenziale nella (1.5) va sviluppato in serie di potenze di E_n conservando anche il termine lineare

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}. \quad (1.6)$$

Ma la derivata dell'entropia rispetto all'energia è la temperatura del sistema (la temperatura del corpo e dell'ambiente sono le stesse, poichè il sistema è supposto in equilibrio).

Quindi, otteniamo

$$\omega_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \quad (1.7)$$

dove A è una costante di normalizzazione indipendente da E_n . Questa è una delle formule più importanti della statistica; essa dà la distribuzione statistica di ogni corpo macroscopico che è una parte relativamente piccola di un grande sistema isolato. La distribuzione (1.7) si chiama *distribuzione di Gibbs* o *distribuzione canonica*; è stata scoperta da J. W. Gibbs nel 1901. La costante di normalizzazione A si determina dalla condizione $\sum_n \omega_n = 1$, da cui

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-E_n/T} \quad (1.8)$$

In statistica classica la distribuzione di Gibbs assume la forma

$$\rho(p, q) = A e^{-E(p, q)/T} \quad (1.9)$$

Dall'equazione (1.7) è possibile calcolare l'entropia del corpo

$$S = -\overline{\ln(\omega_n)}. \quad (1.10)$$

Sostituendovi la distribuzione di Gibbs otteniamo

$$S = -\ln A + \frac{\bar{E}}{T} \quad \Rightarrow \quad A = \frac{(E - TS)}{T} = \frac{F}{T} \quad (1.11)$$

in quanto l'energia media \bar{E} è proprio quello che si intende con energia in termodinamica. F è l'energia libera. Avendo ricavato la costante di normalizzazione A , possiamo riscrivere la distribuzione (1.7) nella forma

$$\omega_n = \exp\left(\frac{F - E_n}{T}\right) \quad (1.12)$$

Allo stesso modo otteniamo l'analogo nel caso classico

$$\rho = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \exp\left[\frac{F - E(p, q)}{T}\right]. \quad (1.13)$$

con s si intendono i gradi di libertà del sistema. La condizione di normalizzazione della distribuzione (1.12) si scrive

$$\sum_n \omega_n = e^{F/T} \sum_n e^{-E_n/T} = 1 \quad \Rightarrow \quad F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T} \quad (1.14)$$

Questa formula permette di calcolare le funzioni termodinamiche di ogni corpo se è noto lo spettro energetico. La somma che figura all'interno del logaritmo prende il nome di *somma*

statistica. Essa rappresenta la traccia dell'operatore $\exp(-\hat{H}/T)$, dove \hat{H} è l'operatore di Hamilton del corpo

$$Z \equiv \sum_n e^{-E_n/T} = \text{Tr}(e^{-\hat{H}/T}) \quad (1.15)$$

Passando al caso classico la somma diverrà un'integrale su gli stati fisici del sistema. Qui c'è da fare una precisazione: l'integrale sulla distribuzione andrà fatto tenendo conto di ogni stato una sola volta. In altre parole, si deve integrare solo sulle regioni dello spazio delle fasi che corrispondono a degli stati fisicamente diversi del corpo; indicheremo questo fatto con un apice al segno dell'integrale. Quindi, otteniamo la formula

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,q)/T} \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s} \quad (1.16)$$

La somma statistica viene sostituita con l'*integrale statistico*. L'energia classica $E(p, q)$ può sempre essere rappresentata sotto forma di somma dell'energia cinetica $K(p)$ e dell'energia potenziale $U(q)$. L'energia cinetica è una funzione quadratica degli impulsi e l'integrazione può essere eseguita in forma generale. Pertanto il problema del calcolo dell'integrale statistico si riduce in realtà al problema dell'integrazione della funzione $\exp(-U(q)/T)$ rispetto alle coordinate.

Quando si calcola l'integrale statistico, è di solito più conveniente allargare il dominio di integrazione introducendo un fattore di correzione corrispondente. Supponiamo, ad esempio, che si tratti di un gas composto di N atomi identici. In questo caso si può integrare rispetto alle coordinate di ciascun atomo indipendente, estendendo l'integrazione a tutto il volume occupato dal gas; ma occorrerà dividere il risultato per il numero di permutazioni possibili di N atomi, cioè per $N!$. In altre parole

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma. \quad (1.17)$$

Poniamoci il problema di generalizzare la distribuzione di Gibbs ai corpi con un numero variabile di particelle. La funzione di distribuzione dipenderà ora non solo dall'energia dello stato quantistico, ma anche dal numero N di particelle nel corpo; è ovvio che i livelli di energia $E_{n,N}$ sono in questo caso diversi per diversi N . Indichiamo con $w_{n,N}$ la probabilità che il corpo contenga N particelle e si trovi nell' n -esimo stato.

La forma di questa funzione può essere determinata esattamente allo stesso modo di come è stata ottenuta (1.12). La sola differenza è che l'entropia dell'ambiente sarà ora una funzione non solo della sua energia E' , ma anche del numero N' di particelle in esso. Scrivendo $E' = E^{(0)} - E_{n,N}$ e $N' = N^{(0)} - N$ (N è il numero di particelle nel corpo, $N^{(0)}$ il numero totale assegnato di particelle in tutto il sistema isolato, maggiore di N), avremo

$$w_{n,N} = \text{cost} \cdot \exp S'(E^{(0)} - E_{n,N}, N^{(0)} - N). \quad (1.18)$$

Sviluppando in serie di potenze in $E_{n,N}$ e di N la funzione entropia dell'ambiente, limitandoci ai termini lineari si ottiene

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (1.19)$$

$$S'(E^{(0)} - E_{n,N}, N^{(0)} - N) \approx S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \frac{E_{n,N}}{T} + \frac{\mu N}{T}, \quad (1.20)$$

dove il potenziale chimico μ (come anche la temperatura) per il corpo e l'ambiente coincidono in virtù delle condizioni d'equilibrio.

Quindi si ottiene

$$\omega_{n,N} = A \exp\left(\frac{\mu N - E_{n,N}}{T}\right). \quad (1.21)$$

La costante di normalizzazione A può essere espressa mediante le grandezze termodinamiche

$$S = -\overline{\ln(\omega_{n,N})} = -\ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}}{T}, \quad (1.22)$$

da cui

$$T \ln A = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}. \quad (1.23)$$

Ma $\bar{E} - TS = F$, e la differenza $F - \mu \bar{N}$ è il potenziale termodinamico Ω . Quindi

$$\omega_{n,N} = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{n,N}}{T}\right). \quad (1.24)$$

Questa è la formula di distribuzione di Gibbs definitiva per un numero variabile di particelle. Dalla condizione di normalizzazione della distribuzione, che ora prende la forma

$$\sum_N \sum_n \omega_{n,N} = e^{\Omega/T} \sum_N \left(e^{\mu N/T} \sum_n e^{E_{n,N}/T} \right) = 1, \quad (1.25)$$

si ottiene per il potenziale termodinamico Ω la seguente espressione

$$\Omega = -T \ln \sum_N \left[e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{n,N}/T} \right]. \quad (1.26)$$

Questa formula insieme alla (1.12) permette di calcolare le grandezze termodinamiche di certi corpi. In statistica classica la distribuzione delle probabilità ha la forma

$$d\omega_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - E_N(p, q)}{T}\right] dp^{(N)} dq^{(N)}. \quad (1.27)$$

1.2 Distribuzione di Boltzmann

Consideriamo un gas in cui l'interazione tra le particelle (molecole) sia così debole da poter essere trascurata. Questo è realizzato fisicamente se l'interazione tra le particelle è piccola, qualunque siano le distanze tra loro, o se il gas è sufficientemente rarefatto. In quest'ultimo caso la rarefazione del gas fa sì che le sue molecole si trovino quasi sempre a distanze notevoli le une dalle altre, quando le forze di interazione sono già sufficientemente piccole. Questo tipo di gas prende il nome di *gas perfetto*.

L'assenza d'interazione tra le molecole permette di ridurre il problema della determinazione dei livelli di energia E_n di tutto il gas al problema della determinazione dei livelli di energia di una singola molecola. Indicheremo questi livelli con ϵ_k dove l'indice k rappresenta l'insieme di numeri quantici che determinano lo stato della molecola. Le energie E_n si esprimono allora come le somme di energia di ciascuna molecola.

Tuttavia è da tener presente che, anche in assenza di forze di interazione diretta, in meccanica quantistica si manifesta un'originale mutua influenza tra le particelle che si trovano in uno stesso stato quantistico (i cosiddetti effetti di scambio). Per esempio, se le particelle sono regolate dalla statistica di Fermi, questa influenza corrisponde al fatto che in ogni stato quantistico vi si può trovare contemporaneamente non più di una particella; un'influenza analoga che si manifesta in un altro modo ha luogo anche per le particelle che sono regolate dalla statistica di Bose.

Indichiamo con n_k il numero di particelle del gas che si trova nel k -esimo stato quantistico; n_k si chiamano *numeri di occupazione* dei diversi stati quantistici. Proponiamoci di calcolare i valori medi \bar{n}_k di questi numeri e studiamo in dettaglio un caso di estrema importanza in cui tutti i numeri

$$\bar{n}_k \ll 1 \quad (1.28)$$

Fisicamente questo corrisponde a un gas sufficientemente rarefatto. La condizione suddetta per i numeri di occupazione medi significa che ad ogni istante in ogni stato quantistico vi si trova in realtà non più di una particella. Ciò permesso, si possono trascurare non solo le forze d'interazione diretta tra le particelle, ma anche la loro mutua influenza quantomeccanica indiretta, di cui si è parlato sopra. A sua volta, questa circostanza permette di applicare a singola molecola la distribuzione di Gibbs. Nel caso della distribuzione di Gibbs si è detto infatti che la distribuzione è applicabile a quei corpi che pur essendo macroscopici, sono piccoli rispetto alle dimensioni del sistema. Questo permetteva di considerare questi corpi quasi-isolati, cioè di trascurare in certo senso la loro interazione con le altre parti del sistema. In questo caso, le singole molecole sono quasi-isolate, anche se non sono affatto corpi macroscopici.

Applicando la formula di distribuzione di Gibbs alle molecole, possiamo affermare che la probabilità che la molecola si trovi nel k -esimo stato, e quindi anche il numero medio \bar{n}_k delle molecole in questo stato sono proporzionali a $\exp(-\epsilon_k/T)$

$$\bar{n}_k = a e^{-\epsilon_k/T}, \quad (1.29)$$

dove a è una costante determinata dalla condizione di normalizzazione

$$\sum_k \bar{n}_k = N. \quad (1.30)$$

La distribuzione delle molecole di un gas perfetto nei diversi stati, data dalla forma (1.29), si chiama *distribuzione di Boltzmann*.

Il coefficiente costante a può essere espresso mediante le variabili termodinamiche del gas. A tale scopo ricaviamo la distribuzione di Boltzmann utilizzando la distribuzione grancanonica. Consideriamo quindi

$$\omega_{n_k} = \exp \left\{ \frac{\Omega_k + n_k(\mu - \epsilon_k)}{T} \right\}. \quad (1.31)$$

In particolare, $\omega_0 = \exp(\Omega_k/T)$ è la probabilità dell'assenza totale di particelle nel dato stato. Nel caso che qui ci interessa, in cui $\bar{n}_k \ll 1$, la probabilità ω_0 è prossima a 1; pertanto nell'espressione ω_1 per la probabilità di una particella di trovarsi nel k -esimo stato si può porre, omettendo gli infinitesimi di ordine superiore, $\exp(\Omega_k/T) = 1$. Allora

$$\omega_1 = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}. \quad (1.32)$$

Per quanto concerne le probabilità dei valori $n_k > 1$, esse devono essere poste con la stessa approssimazione, uguali a zero. Pertanto

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} \omega_{n_k} n_k = \omega_1 \Rightarrow \bar{n}_k = \exp \left(\frac{\mu - \epsilon_k}{T} \right). \quad (1.33)$$

Cerchiamo di ottenere il criterio di applicabilità della statistica di Boltzmann. Abbiamo detto che $\bar{n}_k \ll 1$ quindi

$$e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \ll 1 \quad (1.34)$$

e questo comporta che

$$e^{\frac{\mu}{T}} \ll 1 \quad (1.35)$$

Per il potenziale chimico si trova la relazione $\mu = T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]$ per cui

$$\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (1.36)$$

Questa condizione richiede che per una data temperatura il gas sia sufficientemente rarefatto. È opportuno dare la seguente interpretazione del criterio ottenuto. Poiché la maggior parte degli atomi godono di un'energia dell'ordine di T e, quindi, di impulso \sqrt{mT} , si può dire che tutti gli atomi occupano nello spazio delle fasi un volume $\sim V(mT)^{3/2}$. A questo volume corrispondono $\sim V(mT)^{3/2}\hbar^3$ degli stati quantistici. Nel caso di Boltzmann questo numero deve essere grande rispetto al numero di particelle N , da cui si ottiene immediatamente la condizione suddetta.

Calcoliamo l'energia libera di un gas perfetto di Boltzmann. Utilizziamo la formula generale

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T} \quad (1.37)$$

scrivendo l'energia E_n come la somma dell'energie ϵ_k . Per cui è possibile ridurre la sommatoria su tutti gli stati del gas a quella su tutti gli stati di una molecola. Ciascuno stato del gas è determinato dall'insieme N di valori di ϵ_k che, nel caso di Boltzmann, si possono considerare tutti diversi. Otteniamo quindi l'espressione

$$\left(\sum_k e^{\epsilon_k/T} \right)^N. \quad (1.38)$$

L'insieme dei valori possibili di ϵ_k per tutte le molecole del gas è lo stesso e pertanto sono le stesse le somme nelle parentesi. Tuttavia è da tener conto della seguente circostanza, Tutti gli insiemi N dei diversi valori di ϵ_k , che si distinguono solo per la distribuzione delle molecole identiche del gas secondo i livelli di ϵ_k , corrispondono allo stesso stato quantistico del gas. Ma nella somma statistica della formula (1.37) si deve tener conto una sola volta di ciascuno degli stati. Pertanto dobbiamo dividere l'espressione (1.38) per il numero di permutazioni possibili di N molecole, cioè per $N!$. Quindi

$$\sum_n e^{-E_N/T} = \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\epsilon_k/T} \right)^N. \quad (1.39)$$

Sostituendo questa espressione nella (6.3), otteniamo

$$F = -NT \sum_k e^{-\epsilon_k/T} + T \ln N!. \quad (1.40)$$

Poichè N è un numero molto grande, si può utilizzare per il $\ln N!$ la formula di Stirling, ottenendo

$$F = -NT \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\epsilon_k/T} \right], \quad (1.41)$$

che permette di calcolare l'energia libera di un gas qualsiasi composto di particelle identiche e regolato dalla statistica di Boltzmann.

1.3 Distribuzione di Fermi-Dirac

Se la temperatura di un gas perfetto (per densità data) è sufficientemente bassa, la statistica di Boltzmann diventa inapplicabile e si deve costruire allora un'altra statistica in cui i numeri medi di occupazione dei diversi stati quantistici delle particelle non si suppongono piccoli.

Tuttavia questa statistica differisce a seconda del tipo di funzioni d'onda descrittive il gas che è supposto come un sistema di N particelle identiche. Com'è noto queste funzioni devono essere o antisimmetriche o simmetriche rispetto agli scambi di una coppia di particelle qualsiasi; il primo caso si verifica per le particelle a spin semintero, il secondo a spin intero.

Per un sistema di particelle descritto dalle funzioni d'onda antisimmetriche è valido il principio di esclusione di Pauli: in ogni stato quantistico può trovarsi contemporaneamente non più di una particella. La statistica basata su questo principio si chiama *statistica di Fermi*.

Applichiamo la distribuzione di Gibbs all'insieme di tutte le particelle del gas che si trovano in un dato sistema quantistico. Indichiamo con Ω_k il potenziale termodinamico di questo sistema di particelle e secondo la formula generale avremo

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right)^{n_k}, \quad (1.42)$$

poichè l'energia di n_k particelle nel k -esimo stato è semplicemente $n_k \epsilon_k$. Secondo il principio di Pauli i numeri d'occupazione di ogni stato possono assumere solo i valori 0 e 1. Pertanto otteniamo

$$\Omega_k = -T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right). \quad (1.43)$$

Poichè il numero medio di particelle del sistema è pari alla derivata del potenziale Ω rispetto al potenziale chimico μ presa con il segno opposto, il numero medio richiesto di particelle nel k -esimo stato si scrive nella forma della derivata

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}}{1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} + 1}. \quad (1.44)$$

Questa è la funzione di distribuzione per un gas perfetto regolato dalla statistica di Fermi o, come si dice brevemente, per un gas di Fermi. Si vede che tutti i numeri \bar{n}_k sono minori di 1. Nel limite in cui l'esponentiale a denominatore è piccolo, riotteniamo la distribuzione di Boltzmann. La distribuzione di fermi è normalizzata dalla condizione

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} + 1} = N \quad (1.45)$$

dove N è il numero totale di particelle del gas. Questa uguaglianza definisce in modo implicito il potenziale chimico in funzione di T e N . Il potenziale termodinamico Ω di tutto il gas si ottiene sommando Ω_k su tutti gli stati quantistici.

1.4 Distribuzione di Bose-Einstein

Un gas perfetto composto di particelle descritte da funzioni d'onda simmetriche obbedisce alla *statistica di Bose*. I numeri di occupazione degli stati quantistici descritti dalle funzioni d'onda non sono limitati da niente e possono assumere valori arbitrari. La funzione di distribuzione può essere ricavata come nel paragrafo precedente; scriviamo

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right)^{n_k}, \quad (1.46)$$

dove la somma è stata estesa a $N \rightarrow \infty$ grazie all'andamento della funzione esponenziale in parentesi. Questa progressione geometrica è convergente nel solo caso in cui l'esponentiale sia minore di uno. Poichè questa condizione deve essere verificata per tutte le ϵ (compresa anche $\epsilon_k = 0$), è evidente che in ogni caso deve essere

$$\mu < 0. \quad (1.47)$$

Ricordiamo che per un gas di Boltzmann il potenziale chimico assume sempre valori negativi, e per un gas di Fermi può essere sia negativo che positivo. Sommando la progressione geometrica, otteniamo

$$\Omega_k = T \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right). \quad (1.48)$$

Di qui troviamo i numeri medi di occupazione $\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}$

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} - 1}. \quad (1.49)$$

Questa è la funzione di distribuzione per un gas perfetto regolato dalla statistica di Bose. Essa si distingue dalla funzione di distribuzione di Fermi per il segno davanti a 1 al denominatore.

Come quest'ultima, essa si trasforma ovviamente per $\exp[(\mu - \epsilon_k)/T] \ll 1$ nella funzione di distribuzione di Boltzman. Il numero totale di particelle del gas è dato dalla formula

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} - 1}, \quad (1.50)$$

e il potenziale termodinamico Ω di tutto il gas si ottiene sommando Ω_k su tutti gli stati quantistici

$$\Omega = T \sum_k \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right). \quad (1.51)$$

1.5 Gas di Fermi e di Bose in non equilibrio

Si può ricavare la distribuzione di Fermi e di Bose con un altro metodo del tutto diverso partendo immediatamente dalla condizione di massimo dell'entropia del gas intero considerato come un sistema isolato. Questo metodo presenta di per sé un interesse essenziale in quanto permette di calcolare l'entropia del gas che si trova in uno stato macroscopico in non equilibrio.

Ogni stato macroscopico di un gas perfetto si può caratterizzare nel seguente modo. Ripartiamo tutti gli stati quantistici di una particella del gas in gruppi, ciascuno dei quali contiene stati vicini (dotati, in particolare, di energie vicine); sia il numero di stati in ciascuno dei gruppi che il numero di particelle sono assunti grandi. Enumeriamo questi gruppi di stati con i numeri $j = 1, 2, \dots$; siano G_j il numero di stati nel j -esimo gruppo, N_j il numero di particelle in questi stati ed E_j l'energia associata al j -esimo stato. Essendo il sistema isolato, ci saranno due vincoli che dovranno essere rispettati: il primo riguarda l'energia dell'intero sistema macroscopico $E_{tot} = \sum_j E_j N_j$; il secondo riguarda il numero di particelle totali che compongono il sistema macroscopico $N_{tot} = \sum_j N_j$.

Il problema del calcolo dell'entropia del gas si riduce al problema della determinazione del peso statistico $\Delta\Gamma$ dello stato macroscopico in esame, cioè del numero di procedimenti microscopici con cui questo stato può essere realizzato. Considerando ogni gruppo di N_j particelle come un sistema indipendente e indicando con $\Delta\Gamma_j$ il suo peso statistico, possiamo scrivere

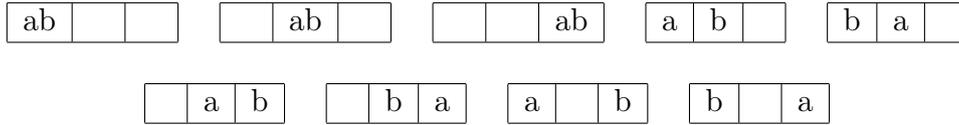
$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j, \quad (1.52)$$

per cui l'entropia di una certa configurazione sarà

$$S = \ln \Delta\Gamma = \ln \left(\prod_j \Delta\Gamma_j \right). \quad (1.53)$$

Da notare che N_j e G_j sono molto grandi dal momento che si sta considerando un sistema macroscopico, ma vedremo che a seconda del tipo di gas considerato questi numeri soddisferanno delle relazioni ben precise. Se consideriamo la statistica di Boltzmann, possiamo dire che i numeri di occupazione medi di tutti gli stati quantistici sono piccoli rispetto a 1. Questo permette di ritenere che tutte le particelle vengano distribuite nei diversi stati in modo assolutamente indipendente le une dalle altre.

Supponiamo inizialmente che vi siano $G_j = 3$ stati e $N_j = 2$ particelle. Chiamo per comodità le due particelle a e b . Si può pensare agli stati quantistici come delle scatole e poichè le due particelle sono libere, allora non ci sarà alcun vincolo nel modo di disporle all'interno di queste



scatole. Quindi potremmo avere le seguenti configurazioni

e si avranno $3^2 = 9$ stati nel caso di particelle distinte. Queste sono proprio il numero di disposizioni con ripetizione di classe 2 su 3 oggetti.

Se avessimo dei fermioni identici allora le prime tre configurazioni sarebbero inammissibili per il principio di esclusione di Pauli, ed inoltre essendo particelle identiche non avrebbe senso considerare lo scambio di particelle. Quindi nel caso di fermioni identici si avranno 3 stati possibili. Nel caso bosonico invece si aggiungono le configurazioni in cui le due particelle si trovano nello stesso stato energetico. Inoltre questo caso è equivalente a considerare una scatola con due particelle e di poter fare tutte le combinazioni possibili nella disposizione delle 2 pareti. È come se fosse la disposizione di ordine due (pareti) in 4 oggetti (numero totale tra particelle e pareti). Quindi ricapitolando

Fermioni	Bosoni						
a	a	aa		a	a		
a	a		aa		a	a	
	a	a			aa	a	a

$$C_2^3 = \binom{3}{2} = 3 \qquad C_2^4 = \binom{4}{2} = 6$$

Se consideriamo un gas di Fermi, in ciascuno degli stati quantistici si può trovare non più di una particella, ma i numeri N_j non sono piccole e, in generale, sono dello stesso ordine di grandezza dei numeri G_j . Dal nostro caso specifico possiamo estrapolare una formula più generale per valutare il peso statistico. Infatti il numero di ripartizioni possibili di N_j particelle identiche in G_j stati (non più di una particella in ogni stato) non è altro che il numero di modi con cui si possono scegliere N_j tra G_j stati, cioè il numero di combinazioni di G_j elementi N_j . Così, abbiamo

$$\Delta\Gamma_j = C_{N_j}^{G_j} = \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!} \quad (1.54)$$

e prendendo il logaritmo di questa espressione otteniamo

$$\begin{aligned} S &= \ln \left(\prod_j \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!} \right) = \sum_j \ln \left(\frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!} \right) \\ &= \sum_j [\ln(G_j!) - \ln((G_j - N_j)!) - \ln(N_j!)] \quad (1.55) \end{aligned}$$

ma G_j e N_j sono molto grandi per cui è possibile applicare la formula di Stirling

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (1.56)$$

quindi

$$\begin{aligned}
S &= \sum_j [G_j \ln G_j - G_j - (G_j - N_j) \ln(G_j - N_j) + G_j - N_j - N_j \ln N_j + N_j] \\
&= \sum_j \left[G_j \ln \left(\frac{G_j}{G_j - N_j} \right) + N_j \ln \left(\frac{G_j - N_j}{N_j} \right) \right] \\
&= \sum_j \left[G_j \ln \left(\frac{1}{1 - \bar{n}_j} \right) - N_j \ln \left(\frac{1}{1 - \bar{n}_j} \right) - N_j \ln \bar{n}_j \right] \\
&= \sum_j \left[(G_j - N_j) \ln \left(\frac{1}{1 - \bar{n}_j} \right) - N_j \ln \bar{n}_j \right] \\
&= - \sum_j G_j [(1 - \bar{n}_j) \ln(1 - \bar{n}_j) + \bar{n}_j \ln \bar{n}_j] \tag{1.57}
\end{aligned}$$

avendo introdotto il numero d'occupazione medio dello stato quantistico j -esimo definito come $\bar{n}_j = N_j/G_j$. La (1.57) rappresenta l'entropia per un gas di Fermi in non equilibrio.

Quando il sistema si trova in una configurazione d'equilibrio, l'entropia assume un massimo. In questo caso abbiamo dei vincoli dati dalla costanza del numero di particelle totali e dell'energia totale del sistema. Queste vengono espresse da

$$N = \sum_j G_j \bar{n}_j, \quad E = \sum_j E_j G_j \bar{n}_j. \tag{1.58}$$

Per trovare la condizione di massimo dell'entropia vincolato a queste due condizioni, bisogna utilizzare il metodo dei moltiplicatori di Lagrange che ci portano a definire una nuova funzione entropia che tenga conto delle equazioni dei vincoli

$$S^* = - \sum_j G_j [(1 - \bar{n}_j) \ln(1 - \bar{n}_j) + \bar{n}_j \ln \bar{n}_j] + \alpha \left(\sum_j G_j \bar{n}_j - N \right) + \beta \left(\sum_j E_j G_j \bar{n}_j - E \right). \tag{1.59}$$

La condizione di massimo vincolato sarà

$$\frac{\partial S^*}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial S^*}{\partial \beta} = 0, \quad \frac{\partial S^*}{\partial \bar{n}_k} = 0. \tag{1.60}$$

Le prime due definiscono l'equazioni dei vincoli mentre dalla terza si ottiene

$$\begin{aligned}
- \sum_j G_j \left[-\delta_{jk} \ln(1 - \bar{n}_j) - \frac{(1 - \bar{n}_j)}{(1 - \bar{n}_j)} \delta_{jk} + \delta_{jk} \ln \bar{n}_j + \delta_{jk} \right] + \alpha \sum_j G_j \delta_{jk} + \beta \sum_j E_j G_j \delta_{jk} = 0 \\
- G_k \left[\ln \left(\frac{\bar{n}_k}{1 - \bar{n}_k} \right) - \alpha - \beta E_k \right] = 0
\end{aligned}$$

da cui si ottiene

$$\bar{n}_k = \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta E_k}}. \tag{1.61}$$

Da ricordare che

$$\frac{\partial S^*}{\partial N} = -\alpha = -\frac{\mu}{T} \tag{1.62}$$

$$\frac{\partial S^*}{\partial E} = -\beta = -\frac{1}{T} \tag{1.63}$$

e quindi si ottiene

$$\bar{n}_k = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_k - \mu}{T}}} \quad (1.64)$$

che è proprio la distribuzione di Fermi-Dirac, la quale da un massimo alla funzione entropia. Questa quindi è una distribuzione limite per il caso di equilibrio termodinamico.

Nel caso della statistica di Bose, tenendo a mente l'esempio trattato, si nota che il peso statistico sarà dato da

$$\Delta\Gamma_j = C_{G_j-1}^{G_j-1+N_j} = \frac{(G_j-1+N_j)!}{(G_j-1)!N_j!} = \frac{(G_j-1)!}{N_j!(G_j-N_j-1)!} = C_{N_j}^{G_j-1} \quad (1.65)$$

da cui si trova che l'entropia assume la forma

$$\begin{aligned} S &= \ln \left(\prod_j C_{N_j}^{G_j-1} \right) = \sum_j \ln \left(C_{N_j}^{G_j-1} \right) \\ &= \sum_j [\ln((G_j-1)!) - \ln(N_j!) - \ln((G_j-N_j-1)!)] \\ &= \sum_j [(G_j-1) \ln(G_j-1) - (G_j-1) - N_j \ln N_j + N_j \\ &\quad - (G_j-N_j-1) \ln(G_j-N_j-1) + G_j - N_j - 1] \end{aligned} \quad (1.66)$$

Possiamo trascurare 1 rispetto ai termini G_j, N_j essendo molto più grandi, e dopo aver introdotto il numero d'occupazione medio \bar{n}_j otteniamo

$$\begin{aligned} S &= \sum_j \left[G_j \ln \left(\frac{G_j}{G_j - N_j} \right) - N_j \ln \left(\frac{N_j}{G_j - N_j} \right) \right] \\ &= \sum_j G_j [(1 + \bar{n}_j) \ln(1 + \bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j] \end{aligned} \quad (1.67)$$

Come nel caso fermionico definiamo una nuova funzione entropia S^* introducendo i moltiplicatori di lagrange α e β

$$S^* = S + \alpha \left(\sum_j G_j \bar{n}_j - N \right) + \beta \left(\sum_j G_j E_j \bar{n}_j - E \right) \quad (1.68)$$

e dalla condizione di massimo di questa entropia otterremo la distribuzione di Bose-Einstein

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{T}} - 1}. \quad (1.69)$$

Il nostro sistema si trova in stato di equilibrio in quanto questa distribuzione porta a un massimo della funzione entropia.

Con questo metodo è possibile anche trovare la distribuzione di Boltzmann. In statistica di Boltzmann sappiamo che i numeri d'occupazione medi di tutti gli stati quantistici sono minori di 1 da cui si ottengono le condizioni

$$\bar{n}_j \ll 1 \quad \Rightarrow \quad N_j \ll G_j \quad (1.70)$$

anche se di per sè sono molto grandi. Il fatto che i numeri medi d'occupazione siano piccoli permette di ritenere che tutte le particelle vengono distribuite nei diversi stati in modo assolutamente indipendente le une dalle altre. In questo caso avremo che il peso statistico della distribuzione di N_j particelle in G_j stati è

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} \quad (1.71)$$

in quanto coolocando ciascuna delle N_j particelle in uno dei G_j stati, otteniamo in tutto $G_j^{N_j}$ distribuzioni possibili tra le quali vi sono, però, quelle identiche che differiscono solo per la permutazione delle particelle (tutte le particelle sono identiche, quindi $N_j!$).

L'entropia del gas sarà

$$\begin{aligned} S &= \ln \prod_j \Delta\Gamma_j = \sum_j \ln \Delta\Gamma_j = \sum_j \ln \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} = \sum_j (N_j \ln G_j - N_j \ln N_j + N_j) \\ &= \sum_j N_j \ln \left(\frac{e G_j}{N_j} \right) = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \left(\frac{e}{\bar{n}_j} \right). \end{aligned} \quad (1.72)$$

Anche in questo caso abbiamo dei vincoli sull'energia e il numero di particelle del sistema espresso dalla (1.58). Quindi definiamo la funzione entropia

$$S^* = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \left(\frac{e}{\bar{n}_j} \right) + \alpha \left(\sum_j G_j \bar{n}_j - N \right) + \beta \left(\sum_j G_j E_j \bar{n}_j - E \right). \quad (1.73)$$

Dalla condizioni di massimo vincolato (1.60) si ottengono le equazioni dei vincoli e l'equazione

$$\begin{aligned} 0 &= G_k \ln \left(\frac{e}{\bar{n}_k} \right) + \frac{e G_k \bar{n}_k}{\bar{n}_k} \left(-\frac{1}{\bar{n}_k^2} \right) + \alpha G_k + \beta G_k E_k \\ &= G_k (-\ln \bar{n}_k + \alpha + \beta E_k) \end{aligned} \quad (1.74)$$

da cui si ottiene

$$\bar{n}_k = e^{\alpha + \beta E_k}, \quad (1.75)$$

ma in stato d'equilibrio sappiamo che

$$\frac{\partial S^*}{\partial N} \equiv -\frac{\mu}{T} = -\alpha, \quad \frac{\partial S^*}{\partial E} \equiv \frac{1}{T} = -\beta \quad (1.76)$$

e quindi otteniamo la distribuzione di Boltzman per un gas ideale in stato d'equilibrio

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \ll 1. \quad (1.77)$$

Che succede quando le particelle sono tutte distinte?

In questo caso il peso statistico sarà

$$\Delta\Gamma = N! \prod_j \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} = \prod_j \frac{N!}{N_j!} G_j^{N_j}, \quad (1.78)$$

e quindi l'entropia sarà

$$S = \ln \Delta\Gamma = \ln N! + \ln \Delta\Gamma_{identiche} \quad (1.79)$$

quindi l'unica cosa che cambia è la costante di normalizzazione della distribuzione che è la stessa di quella di Boltzmann.

Possiamo chiederci che succede quando $\bar{n}_j \gg 1$ e soprattutto quando può accadere. Sicuramente non può accadere per i fermioni i quali hanno numero di occupazione medio del singolo stato minore di 1, ma può accadere per i bosoni. Se $\bar{n}_j \gg 1$ allora $N_j \gg G_j$. Come abbiamo già discusso il peso statistico sarà

$$\Delta\Gamma_j = C_{N_j}^{N_j+G_j-1} = \frac{(N_j + G_j - 1) \dots (N_j + 1)}{(G_j - 1)!} \quad (1.80)$$

e nel limite $N_j \gg G_j$ si ottiene

$$\Delta\Gamma_j = \frac{N_j^{G_j-1}}{(G_j - 1)!} \quad (1.81)$$

quindi l'entropia sarà

$$\begin{aligned} S &= \sum_j \ln \frac{N_j^{(G_j-1)}}{(G_j - 1)!} = \sum_j -j \{ (G_j - 1) \ln N_j - (G_j - 1) \ln(G_j - 1) + (G_j - 1) \} \\ &= \sum_j (G_j - 1) \ln \left(\frac{N_j e}{G_j - 1} \right) \end{aligned} \quad (1.82)$$

ma $G_j \gg 1$ quindi $G_j - 1 \simeq G_j$.

$$S = \sum_j G_j \ln(\bar{n}_j e). \quad (1.83)$$

Si definisce l'entropia che i moltiplicatori di Lagrange

$$S^* = \sum_j G_j \ln(\bar{n}_j e) + \alpha \left(\sum_j G_j \bar{n}_j - N \right) + \beta \left(\sum_j G_j E_j \bar{n}_j - E \right) \quad (1.84)$$

e le condizioni di massimo vincolato per S^* portano alla distribuzione

$$\frac{\partial S^*}{\partial \bar{n}_k} = \frac{G_k}{\bar{n}_k} + \alpha G_k + \beta E_k G_k = 0 \quad (1.85)$$

$$\bar{n}_k = -\frac{1}{\alpha + \beta E_k} = -\frac{1}{\frac{\mu - E_k}{T}} = \frac{T}{E_k - \mu(T)} \quad (1.86)$$

1.6 Gas elettronico degenere

Partiamo dallo studio del gas elettronico degenere allo zero assoluto (gas di Fermi *completamente degenere*). Gli elettroni in un tale gas saranno ripartiti nei diversi stati quantistici in modo tale che l'energia totale del gas abbia il valore minimo possibile. Poichè in ogni stato quantistico vi si può trovare non più di un elettrone, gli elettroni occupano tutti gli stati cominciando dall'energia minima (uguale a zero) fino a una certa energia massima la cui grandezza è determinata dal numero di elettroni nel gas.

Tenendo conto della doppia ($g_s = 2s + 1 = 2$) degenerazione di spin dei livelli, il numero di stati quantistici di un elettrone con un impulso il cui modulo è compreso tra p e $p + dp$ e la cui posizione è compresa tra q e $q + dq$, è

$$dN_p = g_s \frac{d^3 p d^3 q}{(2\pi\hbar)^3} \quad (1.87)$$

e non essendoci dipendenza esplicita dalle coordinate è possibile integrare nelle coordinate ottenendo il volume V nel quale si muove l'elettrone.

$$dN_p = \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} \quad (1.88)$$

e poichè

$$\epsilon = \epsilon(|\vec{p}|) \quad (1.89)$$

allora è possibile passare in coordinate sferiche e integrando

$$dN_p = \frac{g_s V p^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3}. \quad (1.90)$$

Gli elettroni occupano tutti gli stati con impulsi da zero al valore di frontiera $p = p_F$; questo valore si chiama raggio della *sfera di Fermi* nello spazio degli impulsi.

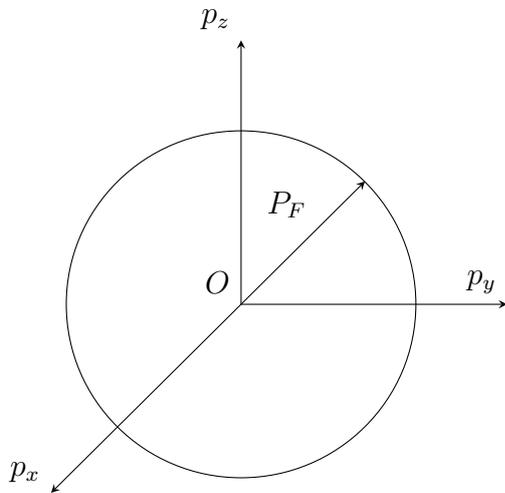


Figura 1.1 Sfera di Fermi nello spazio dei momenti.

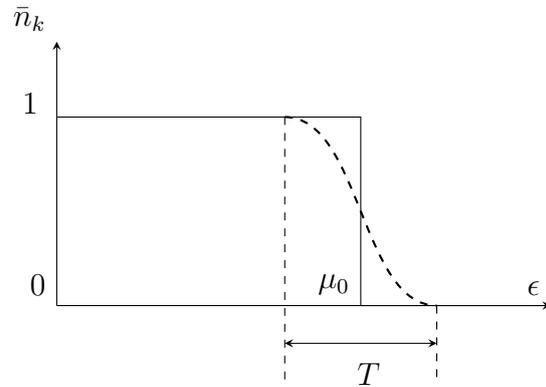


Figura 1.2 Distribuzione di Fermi per $T = 0$ e T generica.

Il numero totale di elettroni in questi stati è

$$N = \int_0^{P_F} dN_p = \frac{V g_s}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{P_F^3}{3} \quad (1.91)$$

da cui si ottiene il valore del raggio della sfera di fermi e dell'energia di Fermi

$$P_F = (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar, \quad \epsilon_F = \frac{P_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (1.92)$$

Questa energia ha un semplice significato termodinamico. In accordo con quanto detto in precedenza, la distribuzione di Fermi in stati quantistici (con determinati valori dell'impulso e della proiezione di spin)

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1}$$

si trasforma nel limite $T \rightarrow 0$ in una funzione a gradini come si può vedere anche dalla figura(1.2): per $\epsilon < \mu$ vale 1 e per $\epsilon > \mu$ vale 0. Si vede che il potenziale chimico del gas per $T = 0$ coincide con l'energia di frontiera degli elettroni

$$\mu = \epsilon_F.$$

L'energia totale del gas si ottiene dalla relazione

$$E = \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} dN_p = \frac{1}{2m} \frac{g_s V}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{p_F^5}{5} = \frac{g_s V}{20\pi^2 \hbar^3 m} \left(\frac{6\pi^2 \hbar^3}{g_s} \right)^{\frac{5}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \quad (1.93)$$

Questa è l'energia della sfera di Fermi. Per calcolare la pressione esercitata dal gas ricordiamo l'equazione di stato

$$PV = \frac{2}{3} E \quad (1.94)$$

da cui otteniamo

$$P = \frac{2}{3} \frac{g_s}{20\pi^2 \hbar^3 m} \left(\frac{6\pi^2 \hbar^3}{g_s} \right)^{\frac{5}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}. \quad (1.95)$$

Quindi, nello stato fondamentale la pressione non è nulla ma è proporzionale alla densità del gas. La pressione poteva anche essere ricavata dalla prima legge della termodinamica e tenendo conto anche della terza

$$dE = T dS - P dV, \quad S(T=0) = 0 \quad \Rightarrow \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad (1.96)$$

Queste formule sull'energia e la pressione del gas di Fermi sono applicabili approssimativamente anche a temperature sufficientemente vicine (per una data densità del gas) allo zero assoluto. La condizione della loro applicabilità (condizione di *degenerazioni intensa* del gas) richiede che T sia piccola rispetto all'energia di frontiera

$$T \ll \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.97)$$

Questa condizione è opposta alla condizione di Boltzmann. La temperatura $T_F \approx \epsilon_F$ si chiama *temperatura di degenerazione*. Un gas elettronico degenerare ha la particolarità specifica di diventare tanto più perfetto quanto più grande è la sua densità.

Diamo ora una stima della temperatura di degenerazione. Dalla relazione (6.3), sostituendo i valori numerici si ottiene

$$\epsilon_F \sim \frac{(10^{-27})^2}{(10^{-27})} (10^{23})^{\frac{2}{3}} \sim 10^{-12} \text{ erg} = 10^{-12} \frac{1}{k_B} K = 10^{-12} 10^{16} K = 10^4 K \quad (1.98)$$

$$p \sim \frac{(10^{-27})^2}{(10^{-27})} (10^{23})^{\frac{5}{3}} \sim 10^6 \text{ atm} \quad (1.99)$$

Consideriamo un *plasma*, cioè un gas composto di elettroni e di un numero corrispondente di nuclei carichi positivamente che compensano la carica degli elettroni (un gas composto da soli elettroni sarebbe, evidentemente, instabile). L'energia di interazione coulombiana tra gli elettroni e i nuclei (riferita ad un elettrone) è dell'ordine di grandezza di Ze^2/a , dove Ze è la carica del nucleo, e $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ la distanza media tra gli elettroni e i nuclei. Perché il gas sia perfetto è necessario che questa energia sia piccola rispetto all'energia cinetica media degli elettroni, il cui ordine di grandezza coincide con l'energia di frontiera ϵ_F . Quindi

$$\frac{\epsilon_{int}}{\epsilon_F} \sim \left(\frac{N}{V}\right)^{-\frac{1}{3}} \ll 1 \quad (1.100)$$

e questa condizione si verifica tanto meglio quanto più grande è la densità del gas.

1.7 Gas di Fermi e di Bose di particelle elementari

Consideriamo un gas composto di particelle elementari o di particelle che in date condizioni si possono assumere come elementari. Il numero di particelle nell'elemento infinitesimo dello spazio delle fasi $d^3p dV$ sarà

$$dN = \frac{g_s d^3p dV}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} \quad (1.101)$$

dove il \pm si riferisce al fatto che il gas può essere di fermioni (segno superiore) o di bosoni (segno inferiore). L'energia di una particella elementare si riduce all'energia cinetica del suo moto traslatorio, che è sempre quasi-classico, e quindi sarà una funzione quadratica omogenea degli impulsi. Non dipendendo dalle coordinate è possibile integrare la relazione (1.101) in dV e passando alle coordinate sferiche nello spazio degli impulsi e integrando sugli angoli, troviamo la distribuzione del valore assoluto dell'impulso

$$dN_p = \frac{g_s V p^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3 (e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1)}. \quad (1.102)$$

Passiamo alla distribuzione dell'energia utilizzando le precedenti considerazioni

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad dp = \frac{m}{\sqrt{2m\epsilon}} d\epsilon \quad (1.103)$$

per cui si ottiene

$$dN_\epsilon = \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1}. \quad (1.104)$$

Queste formule sostituiscono la distribuzione classica di Maxwell. Per calcolare l'energia totale o il numero di particelle totale del gas utilizzeremo le espressioni

$$E = \int_0^\infty \epsilon dN_\epsilon = \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} \quad (1.105)$$

$$N = \int_0^\infty dN_\epsilon = \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} \quad (1.106)$$

Da notare che l'estremo superiore di integrazione fisicamente non può essere ∞ , ma è possibile estendere il limite vedendo che la funzione scende esponenzialmente. Da queste relazioni si capisce come sia importante valutare l'integrale

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} \quad (1.107)$$

dove $f(\epsilon)$ è una certa funzione dell'energia. Possiamo scomporre l'integrale nel seguente modo

$$\begin{aligned}
I &= \int_0^\mu \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} + \int_\mu^\infty \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} \\
&= \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + \int_0^\mu \left[\frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} - f(\epsilon) \right] + \int_\mu^\infty \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} \\
&= \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + \int_0^\mu f(\epsilon) \left[\frac{1 \mp 1 - e^{(\epsilon-\mu)/T}}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1} \right] d\epsilon + \int_\mu^\infty \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1}.
\end{aligned} \tag{1.108}$$

A questo punto è bene portare i due casi separatamente.

Nel caso fermionico

$$\begin{aligned}
I &= \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon - \int_0^\mu f(\epsilon) \frac{1}{e^{\frac{\mu-\epsilon}{T}} + 1} d\epsilon + \int_\mu^\infty \frac{f(\epsilon)}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{T}} + 1} d\epsilon \\
&= \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + T \int_{\frac{\mu}{T}}^0 \frac{f(\mu - Tx)}{e^x + 1} dx + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Ty)}{e^y + 1} dy
\end{aligned}$$

avendo effettuato la sostituzione $\frac{\mu-\epsilon}{T} = x$. Per valori di T piccoli si ottiene

$$\begin{aligned}
&= \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + T \int_\infty^0 \frac{f(\mu - Tx)}{e^x + 1} dx + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Ty)}{e^y + 1} dy \\
&= \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tx) - f(\mu - Tx)}{e^x + 1} dx
\end{aligned}$$

Osserviamo che il contributo principale proviene da $x \sim 1$ per cui $Tx \ll \mu$. Pertanto è possibile sviluppare la funzione integranda in serie di Taylor, ottenendo così

$$\begin{aligned}
&= \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon \\
&\quad + T \int_0^\infty \frac{\left(f(\mu) + f'(\mu)Tx + \frac{f''(\mu)}{2}(Tx)^2 + \dots \right) - \left(f(\mu) - f'(\mu)Tx + \frac{f''(\mu)}{2}(Tx)^2 + \dots \right)}{e^x + 1} dx \\
&= \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + 2T \int_0^\infty \frac{f'(\mu)Tx}{e^x + 1} dx = \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + T^2 f'(\mu) \frac{\pi^2}{6}
\end{aligned} \tag{1.109}$$

quest'ultimo integrale è stato valutato utilizzando le proprietà della funzione Γ di Eulero.

Dalla (1.106), utilizzando i risultati precedenti, si ottiene

$$\begin{aligned}
\frac{N}{V} &= \frac{g_s m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \left(\int_0^\mu \epsilon^{1/2} d\epsilon + \frac{T^2 \pi^2}{12} \mu^{-1/2} \right) \\
&= \frac{g_s m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \left(\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{T^2 \pi^2}{12\sqrt{\mu}} \right) \\
&= \frac{g_s m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{\mu} \right)^2 + \dots \right)
\end{aligned} \tag{1.110}$$

e si vede che per $T \rightarrow 0$ si ottiene

$$\mu_0 = \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{3\pi^2 \hbar^3}{\sqrt{2} g_s m^{3/2}} \right)^{2/3} = \epsilon_F. \tag{1.111}$$

Abbiamo dimostrato ciò che precedentemente avevamo osservato euristicamente. Concentrandosi però al caso $T \neq 0$ si ha $\mu = \mu_0 + \delta\mu$ con $\delta\mu/\mu \ll 1$. In questo caso si otterrà

$$\begin{aligned}
\frac{N}{V} &= \frac{g_s m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \left(\frac{2}{3} (\epsilon_F + \delta\mu)^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (\epsilon_F + \delta\mu)^{-1/2} T^2 + \dots \right) \\
&= \frac{g_s m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \left(\frac{2}{3} \left(\epsilon_F^{3/2} + \frac{3}{2} \epsilon_F^{1/2} \delta\mu \right) + \frac{\pi^2}{12} \left(\epsilon_F^{-1/2} - \frac{1}{2} \epsilon_F^{-3/2} \delta\mu \right) T^2 + \dots \right) \\
&= \frac{g_s m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \left(\frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} + \epsilon_F^{1/2} \delta\mu + \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{\epsilon_F^{1/2}} - \frac{\pi^2}{24} \frac{T^2}{\epsilon_F^{3/2}} \delta\mu \right) \\
&= \frac{g_s m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \epsilon_F^{3/2} \left(\frac{2}{3} + \frac{\delta\mu}{\epsilon_F} + \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{\epsilon_F^2} - \frac{\pi^2}{24} \frac{T^2}{\epsilon_F} \frac{\delta\mu}{\epsilon_F} \right)
\end{aligned}$$

l'ultimo termine scritto come si vede è del secondo ordine, pertanto non è da considerarsi. Si ottiene quindi

$$\frac{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3} N}{g_s m^{3/2} V} = \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} + \epsilon_F^{-1/2} \delta\mu + \frac{\pi^2 T^2}{12 \epsilon_F^{1/2}} \quad (1.112)$$

ed utilizzando la relazione (1.111), si ottiene

$$\delta\mu = -\frac{\pi^2 T^2}{12 \epsilon_F} \Rightarrow \boxed{\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2 T^2}{12 \epsilon_F}} \quad (1.113)$$

Valutiamo l'energia utilizzando al relazione (1.105)

$$\begin{aligned}
E &= \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1} \\
&= \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \left(\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} \mu^{1/2} T^2 \right) \\
&= \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \left(\frac{2}{5} \left(\epsilon_F^{5/2} + \frac{5}{2} \epsilon_F^{3/2} \delta\mu \right) + \frac{\pi^2 T^2}{4} \left(\epsilon_F^{1/2} + \frac{1}{2} \epsilon_F^{-1/2} \delta\mu \right) \right) \\
&= E_0 + \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \left(-\epsilon_F^{3/2} \frac{\pi^2 T^2}{12 \epsilon_F} + \frac{\pi^2}{4} T^2 \epsilon_F^{1/2} \right)
\end{aligned}$$

per cui

$$\boxed{E = E_0 + \frac{V g_s (2m)^{3/2}}{24 \hbar^3} T^2 \epsilon_F^{1/2}} \quad (1.114)$$

Da quest'ultima relazione ricaviamo il calore specifico a volume costante dato da

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{V g_s (2m)^{3/2}}{12 \hbar^3} \epsilon_F^{1/2} T = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (1.115)$$

e questa quantità va a zero quanto la temperatura va allo zero assoluto. Questo ci sta a dire che l'entropia sarà una funzione lineare della temperatura. Infatti si vede che

$$S = \frac{V g_s (2m)^{3/2}}{12 \hbar^3} \epsilon_F^{1/2} T \quad (1.116)$$

Tutte queste espressioni sono valide nel limite $T/\epsilon_F \ll 1$ e in questo caso sappiamo che il gas di elettroni ideali è regolato dalla statistica di Fermi-Dirac, la quale abbiamo visto viene schematizzata come in figura (1.2). In questo caso può accadere che il gas composto da $N + 1$ elettroni abbia N elettroni con energia inferiore a ϵ_F mentre il restante ha un'energia di poco superiore. In questo scenario l'energia del sistema sarà

$$E(D) = E_0(N) + \frac{p^2}{2m}. \quad (1.117)$$

Confrontando queste energie con quella a temperatura nulla si ottiene

$$\begin{aligned} E(D) - E_0(N + 1) &= E_0(N) + \frac{p^2}{2m} - E_0(N + 1) = E_0(N) + \frac{p^2}{2m} - \left(E_0(N) + \frac{p_F^2}{2m} \right) \\ &= \frac{(p^2 - p_F^2)}{2m} = \frac{(p - p_F)(p + p_F)}{2m} = \frac{(p - p_F)(2p_F)}{2m} = \frac{p_F}{m}(p - p_F) \end{aligned}$$

La condizione sulla temperatura $T/\epsilon_F \ll 1$ si traduce nel caso dei momenti nella condizione $(p - p_F)/p_F \ll 1$. Con questa condizione otteniamo lo stato eccitato di un gas composto da $N + 1$ elettroni. Questa situazione è l'eccitazione *tipo particella* che viene espressa dalla relazione

$$E = E_0(N + 1) + v_F(p - p_F) \quad (1.118)$$

Consideriamo ora che vi siano due particelle con un'energia superiore ad ϵ_F . In questo caso avremo un sistema con un'energia

$$E(D) = E_0(N) + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} \quad (1.119)$$

e dal confronto con l'energia nello stato fondamentale osserviamo

$$\begin{aligned} E(D) - E_0(N + 2) &= E_0(N) + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - E_0(N) - \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \\ &= \frac{p_1^2 - p_F^2}{2m} + \frac{p_2^2 - p_F^2}{2m} = v_F(p_1 - p_F) + v_F(p_2 - p_F) \end{aligned} \quad (1.120)$$

Successivamente è possibile generalizzare il caso a N particelle con energia superiore a ϵ_F ottenendo una serie di termini $v_f(p_i - p_F)$ con i che corre da 1 a N . Possiamo pensare anche di togliere elettroni dalla sfera di Fermi per cui, nel caso di un singolo elettrone rimosso, ci sarà

$$E(D) = E_0(N) - \frac{p^2}{2m} \quad (1.121)$$

$$\begin{aligned} E(D) - E_0(N - 1) &= E_0(N) - \frac{p^2}{2m} - \left(E_0(N) - \frac{p_F^2}{2m} \right) \\ &= \frac{p_F^2 - p^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_F + p)(p_F - p) = v_F(p_F - p) \end{aligned} \quad (1.122)$$

Da quest'ultima relazione si vede che questo è uno stato eccitato della sfera di Fermi in quanto possiede un'energia maggiore (e positiva) di quella dello stato fondamentale. Questo stato si ottiene mediante un'eccitazione elementare di *tipo buco*. Allo stesso modo di quanto fatto

precedentemente si può pensare di considerare due buchi e ottenere

$$E(D) = E_0(N) - \frac{p_1^2}{2m} - \frac{p_2^2}{2m} \quad (1.123)$$

$$\begin{aligned} E(D) - E_0(N-1) &= E_0(N) - \frac{p_1^2}{2m} - \frac{p_2^2}{2m} - \left(E_0(N) - \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \right) \\ &= \frac{p_F^2 - p_1^2}{2m} + \frac{p_F^2 - p_2^2}{2m} = v_F(p_F - p_1) + v_F(p_F - p_2) \end{aligned} \quad (1.124)$$

Generalizzando per N buchi si otterrà $\delta E = \sum_{i=1}^N v_F(p_F - p_i)$.

In generale notiamo che, sia nel caso di un'eccitazione di tipo buco o nel caso di tipo particella, l'energia d'eccitazione elementare sarà $\mathcal{W} = v_F|p - p_F|$. Ovviamente si può trattare il caso misto in cui compaiono entrambe le eccitazioni. Per esempio consideriamo un'eccitazione di tipo buco e una di tipo particella

$$E(D) = E_0(N) + \frac{p_1^2}{2m} - \frac{p_2^2}{2m} \quad (1.125)$$

$$\begin{aligned} E(D) - E_0(N-1) &= E_0(N) + \frac{p_1^2}{2m} - \frac{p_2^2}{2m} - \left(E_0(N) + \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \right) \\ &= \frac{p_1^2}{2m} - \frac{p_2^2}{2m} = \frac{p_1^2 - p_F^2}{2m} + \frac{p_F^2 - p_2^2}{2m} = v_F(p_1 - p_F) + v_F(p_F - p_2) \end{aligned}$$

In generale per N eccitazioni di tipo particella e M eccitazioni di tipo buco otterremo

$$\mathcal{W}_{N,M} = \sum_{i=1}^N v_F(p_i - p_f) + \sum_{i=1}^M v_F(p_f - p_i) = \sum_{k=1}^{N+M} |v_F(p_k - p_f)| \quad (1.126)$$

Abbiamo quindi un gas composto da eccitazioni elementari

$$\mathcal{W} = \sum_k^{N+M} \mathcal{W}_k \quad (1.127)$$

e ciò vale perchè siamo nell'intorno della sfera di Fermi. Consideriamo ora le implicazioni di queste considerazioni sulla statistica di Fermi-Dirac. Nell'intorno della sfera di Fermi accade che

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{T}} + 1} \quad (1.128)$$

ma a seconda che l'energia ϵ sia maggiore o minore di ϵ_F otterremo due casi differenti. Infatti

$$\begin{cases} \text{per } \epsilon > \epsilon_F & \bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\omega_{part}}{T}} + 1} \\ \text{per } \epsilon < \epsilon_F & \bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\omega_{hole}}{T}} + 1} \end{cases} \rightarrow \bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\omega}{T}} + 1} \quad \text{con } \omega = v_F|p - p_F| \quad (1.129)$$

Se consideriamo l'entropia del gas eccitato, questa assumerà un valore massimo, da cui

$$\frac{\partial S^*}{\partial n}(n) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S^*}{\partial n}(n) = -\frac{\mu^*}{T} = 0 \quad (1.130)$$

Per considerare il numero di particelle eccitate, necessitiamo della misura d'integrazione che sarà della forma

$$dn_p = \frac{V g_s}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{p^2 dp}{e^{\frac{\omega}{T}} + 1}, \quad \omega = v_F|p - p_F| \quad (1.131)$$

e dal momento che $\epsilon^2 = \epsilon_F^2 + \omega$, allora

$$dn_\omega = \frac{Vg_s}{2\pi^2\hbar^3} \frac{\epsilon_F d\omega}{v_F(e^{\omega/T} + 1)} \quad (1.132)$$

da cui si ottiene

$$\begin{aligned} n^* &= \int_0^\infty dn_\omega = \frac{Vg_s p_F^2}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty (e^{\omega/T} + 1)^{-1} d\omega \\ &= A \int_0^\infty \frac{1}{e^z + 1} dz = \frac{Vg_s p_F^2}{4\pi^2\hbar^3} T \ln 2 \end{aligned} \quad (1.133)$$

e quindi $n^* \propto T$. Facendo tutti i calcoli, si vede che l'energia dello stato eccitato è proporzionale a $E^* \propto T^2$.

I solidi sono un altro oggetto su cui si possono applicare con successo i metodi statistici di calcolo delle grandezze termodinamiche. La peculiarità caratteristica di questi corpi è che i loro atomi compiono solo delle piccole oscillazioni in prossimità di certe posizioni di equilibrio, che sono i nodi del reticolo cristallino. La mutua disposizione dei nodi corrispondente all'equilibrio termico del corpo è privilegiata rispetto alle altre disposizioni possibili e, quindi, è regolare. In altre parole, un corpo in equilibrio termico deve essere *cristallizzato*.

In accordo con la meccanica classica, tutti gli atomi allo zero assoluto sono immobili e la loro energia potenziale di interazione deve essere minima in equilibrio. Pertanto a temperature sufficientemente basse gli atomi devono in ogni caso compiere solo delle piccole oscillazioni, vale a dire che tutti i corpi devono essere solidi. Ma in realtà gli effetti quantistici possono causare delle eccezioni a questa regola: un esempio è l'elio liquido, l'unica sostanza che resta liquida a zero assoluto (a pressioni non troppo alte); tutte le altre sostanze si solidificano molto prima che gli effetti quantistici diventino sensibili in essi. Gli effetti quantistici sono importanti quando la lunghezza d'onda di De Broglie corrispondente all'agitazione termica degli atomi diventa confrontabile con le distanze tra gli atomi. Nell'elio liquido questo avviene per 2-3°K.

Affinchè un corpo sia solido la sua temperatura deve essere piccola in ogni caso rispetto all'energia di interazione tra gli atomi (infatti, a temperature più alte tutti i solidi fondono o si decompongono). Conseguentemente, le oscillazioni degli atomi del solido attorno alla loro posizione d'equilibrio sono sempre piccole.

Oltre ai cristalli, esistono in natura anche dei solidi *amorfi* in cui gli atomi oscillano attorno a punti caoticamente disposti. Dal punto di vista termodinamico, tali corpi sono metastabili e con il tempo si devono cristallizzare. Tuttavia i tempi di rilassamento sono in effetti così grandi che i corpi amorfi praticamente si comportano per un lungo tempo come corpi stabili. Tutti i calcoli che seguono si riferiscono in misura uguale sia ai corpi cristallini che a quelli amorfi, l'unica differenza è che ai corpi amorfi, che non sono in equilibrio, è inapplicabile il teorema di Nerst e per $T \rightarrow 0$ la loro entropia tende ad un valore diverso da zero. Pertanto, nel caso dei corpi amorfi, alla formula dell'entropia avremmo dovuto aggiungere una certa costante S_0 (e all'energia libera un termine corrispondente TS_0); questa costante poco essenziale che, in particolare, non incide sul calore specifico del corpo, sarà omessa.

L'entropia restante che non scompare per $T \rightarrow 0$ può essere osservata anche nei corpi cristallini in seguito al cosiddetto effetto di *ordinamento* dei cristalli. Se il numero di nodi di un reticolo cristallino in cui si possono trovare gli atomi, coincide con il numero di questi atomi, nell'intorno di ogni nodo si trova un atomo; in altre parole, la probabilità che nell'intorno di ogni nodo si trovi un atomo (del tipo in questione) è pari a uno. Tali cristalli sono detti

completamente ordinati. Esistono tuttavia dei cristalli in cui gli atomi si possono trovare non solo nei 'loro' posti (che occupano se sono completamente ordinati), ma anche in certi posti 'altrui'. In questo caso, il numero di nodi in cui si può trovare l'atomo del tipo in esame, è maggiore del numero di questi atomi; è evidente allora che la probabilità che gli atomi si trovino sia nei nodi vecchi che in quelli nuovi sarà diversa da uno.

Così, l'ossido di carbonio solido rappresenta un cristallo molecolare in cui la molecola CO può avere due orientazioni opposte che si ottengono l'una dall'altra per una mutua trasposizione degli atomi C e O ; il numero di posti che possono occupare gli atomi C (oppure O) è allora il doppio del numero di questi atomi.

All'equilibrio termodinamico completo allo zero assoluto, ogni cristallo deve essere completamente ordinato e gli atomi di ogni tipo devono occupare dei posti ben determinati. A essere rigorosi, questa affermazione è altrettanto valida se si trascurano gli effetti quantistici. Questi ultimi possono diventare importanti (per $T = 0$) se l'ampiezza delle oscillazioni nulle degli atomi nel reticolo è confrontabile con le distanze tra gli atomi. In linea di principio, in un tale 'cristallo quantistico' è possibile la situazione in cui nel suo stato ondamentale (stato per $T = 0$) il numero di nodi sia maggiore del numero di atomi. I difetti 'nulli' (le vacanze libere) che si verificano nel reticolo non sono però localizzati in determinati nodi (come accade nel reticolo 'classico') e rappresentano una proprietà collettiva del reticolo senza violarne la periodicità rigorosa. Poichè il processo di riorganizzazione del reticolo è lento (in particolare alle basse temperature), un cristallo che a temperature alte è non completamente ordinato, può di fatto restare tale anche a temperature molto basse. Un tale 'congelamento' dei difetti di ordine conduce alla comparsa di un'entropia residuale del cristallo. Così, nell'esempio citato sopra del cristallo CO , se le molecole CO occupano con equiprobabilità le due orientazioni, l'entropia residuale sarà pari a $S_0 = \ln 2$.

Sia N il numero di celle elementari del reticolo cristallino e sia ν il numero di atomi in una cella. Allora il numero totale di atomi è $N\nu$. Del numero totale $3N\nu$ di gradi di libertà tre corrispondono al moto di traslazione e tre al moto di rotazione del corpo. Pertanto il numero di gradi di libertà vibratori è $3N\nu - 6$; ma essendo $3N\nu$ una quantità molto grande, si può trascurare il numero 6 e ritenere il numero di gradi di libertà vibratori pari semplicemente a $3N\nu$.

Sottolineiamo che considerando i solidi trascureremo completamente i gradi di libertà 'interni' (elettronici) degli atomi. Pertanto se questi gradi di libertà sono essenziali (come può essere, ad esempio, nei metalli), tutte le formule che seguono si riferiranno solo a quella parte (detta parte *reticolare*) delle grandezze termodinamiche del solido che è legata alle oscillazioni degli atomi. Per ottenere i valori totali di queste grandezze, si deve aggiungere alla parte reticolare la parte elettronica.

Dal punto di vista meccanico, un sistema con $3N\nu$ gradi di libertà vibratori si può considerare come un insieme di $3N\nu$ oscillatori indipendenti, ciascuno dei quali corrisponde a un'oscillazione normale. L'energia associata ad ogni oscillatore sarà

$$\epsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha \left(n_\alpha + \frac{1}{2} \right) \quad (2.1)$$

da cui si ricava l'energia libera dell'intero solido

$$F = - \ln \left(\sum_{states} e^{-\sum_\alpha \frac{\epsilon_\alpha}{T}} \right) = -T \sum_\alpha \ln \left(\sum_{n_\alpha=0}^{n_{\alpha 0}} e^{-\frac{\hbar\omega_\alpha (n_\alpha + \frac{1}{2})}{T}} \right) \quad (2.2)$$

dove n_{α_0} non può essere troppo grande. La (2.2) può essere riscritta nella forma

$$F = -T \sum_{\alpha} \ln \left(e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2T}} \sum_{n_{\alpha}=0}^{n_{\alpha_0}} e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha} n_{\alpha}}{T}} \right) = -T \sum_{\alpha} \ln \left(e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2T}} \sum_{n_{\alpha}=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}} \right)^{n_{\alpha}} \right) \quad (2.3)$$

dove abbiamo esteso la somma a ∞ per il comportamento della funzione esponenziale. Sviluppiamo ulteriormente l'espressione utilizzando la formula di Gauss

$$\begin{aligned} F &= -T \sum_{\alpha} \ln \left[e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2T}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}}} \right) \right] = -T \sum_{\alpha} \ln \left[\frac{e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}}} \right] \\ &= -T \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2T} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}} \right) \right) = \sum_{\alpha} \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2} + T \sum_{\alpha=1}^{3N\nu} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}} \right) \\ &= E_0 + T \sum_{\alpha=1}^{3N\nu} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}} \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

dove E_0 corrisponde all'energia dello stato fondamentale, quando tutti gli atomi si trovano negli stati di oscillazione nulla (questo termine dipende dal numero di particelle e non dalla temperatura).

2.1 Solidi a basse temperature

Consideriamo il caso limite delle basse temperature. Per T piccolo nella somma su α hanno importanza solo i termini con basse frequenze $\hbar\omega_{\alpha} \sim T$. Ma le oscillazioni a basse frequenze non sono altro che le *onde sonore* ordinarie. La lunghezza di un'onda sonora è legata alla frequenza mediante $\lambda \sim u/\omega$, dove u è la velocità del suono. Nelle onde sonore la lunghezza d'onda è grande rispetto alla costante a del reticolo ($\lambda \gg a$); questo vuol dire che $\omega \ll u/a$. In altre parole, le oscillazioni si possono considerare come le onde sonore a temperature $T \ll \frac{\hbar u}{a}$. Dalla relazione $\hbar\omega = up$ ricaviamo la relazione tra il momento e la frequenza. Il numero di oscillazioni proprio nello spettro delle onde sonore il cui modulo della frequenza sia compreso nell'intervallo $[\omega, \omega + d\omega]$ è

$$dN_{\omega} = \frac{d^3 p d^3 q}{(2\pi\hbar)^3} = g \frac{4\pi V p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = g \frac{V \omega^2 d\omega}{2\pi^2 u^3} \quad (2.5)$$

e per le onde sonore $g = 3$. Con l'ausilio di quest'ultima espressione passiamo nella (2.4) dalla sommatoria all'integrazione ed otteniamo (in conseguenza della convergenza rapida dell'integrale per le piccole T si può integrare da 0 a ∞)

$$\begin{aligned} F &= E_0 + T \int_0^{\omega_0} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 u^3} = E_0 + \frac{3VT}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\infty} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) \omega^2 d\omega \\ &= E_0 + \frac{3VT}{2\pi^2 u^3} \frac{T^3}{\hbar^3} \int_0^{\infty} \ln \left(1 - e^{-x} \right) x^2 dx = E_0 - \frac{3VT^4}{2\pi^2 u^3 \hbar^3} \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \\ &= E_0 - \frac{3VT^4}{2\pi^2 u^3 \hbar^3} \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = E_0 - \frac{VT^4}{2\pi^2 u^3 \hbar^3} \frac{\pi^4}{15} = E_0 - \frac{VT^4 \pi^2}{30(u\hbar)^3} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Questa espressione (a prescindere dal termine E_0) differisce dalla formula dell'energia libera dell'irraggiamento nero solo per la sostituzione della velocità della luce c con la velocità del

suono u e per il fattore supplementare $3/2$. Una tale analogia è qui del tutto naturale. Infatti, la frequenza delle oscillazioni sonore è legata al vettore d'onda dalla stessa relazione lineare valida per i fotoni. La comparsa del fattore supplementare $3/2$ è dovuta al fatto che le oscillazioni sonore hanno tre direzioni possibili di polarizzazione in luogo delle due dei fotoni. L'entropia del solido si ricava dall'energia libera

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{2}{15} \frac{\pi^2 V T^3}{(u\hbar)^3} \quad (\rightarrow 0 \quad \text{per } T \rightarrow 0) \quad (2.7)$$

mentre la sua energia

$$E = F + TS = E_0 + \frac{\pi^2}{10} \frac{VT^4}{(u\hbar)^3} \quad (2.8)$$

e il suo calore specifico

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{2}{5} \frac{\pi^2 V T^3}{(u\hbar)^3}. \quad (2.9)$$

Quindi, il calore specifico di un solido alle basse temperature è proporzionale al cubo della temperatura (*P. Debye*, 1912). Da notare che alle basse temperature la differenza $c_p - c_V$ è un infinitesimo di ordine più elevato del calore specifico stesso. Per i solidi con un reticolo cristallino semplice (elementi o composti) la legge T^3 per il calore specifico comincia di fatto a verificarsi a temperature dell'ordine di qualche decina di gradi. Per solidi con reticolo composto questa legge si verifica solo a temperature molto più basse.

2.2 Solidi ad alte temperature

Passiamo ora al caso limite opposto delle alte temperature $T \gg \hbar\omega = \hbar u/a$. In questo caso sviluppiamo in serie di Taylor l'esponenziale nella equazione (2.13) ottenendo

$$1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T} \approx \frac{\hbar\omega_\alpha}{T} \quad (2.10)$$

e quindi

$$F = E_0 + T \sum_{\alpha=1}^{3N\nu} \ln \frac{\hbar\omega_\alpha}{T} = E_0 + T \sum_{\alpha=1}^{3N\nu} \ln \hbar\omega_\alpha - T \sum_{\alpha=1}^{3N\nu} \ln T \quad (2.11)$$

Ovviamente la temperatura non deve essere troppo elevata dal momento che il corpo deve rimanere solido. Introduciamo le 'media geometrica' $\bar{\omega}$ in accordo con la definizione

$$\ln \bar{\omega} \equiv \frac{1}{3N\nu} \sum_{\alpha=1}^{3N\nu} \ln \omega_\alpha \quad (2.12)$$

e quindi l'energia libera del solido sarà

$$F = E_0 + 3N\nu T \ln \hbar\bar{\omega} - 3N\nu T \ln T. \quad (2.13)$$

La frequenza media $\bar{\omega}$ è una certa funzione della densità del solido.

Ricaviamo ora tutte le altre variabili termodinamiche, per l'entropia

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - (-3N\nu \ln T - 3N\nu + 3N\nu \ln \hbar\bar{\omega}) = 3N\nu (-\ln \hbar\bar{\omega} + \ln T + 1), \quad (2.14)$$

mentre per l'energia

$$E = F + TS = E_0 + 3N\nu T. \quad (2.15)$$

Vediamo che E non dipende dalla frequenza di oscillazione ma solo dai gradi di libertà. Il caso delle alte temperature corrisponde allo studio classico delle oscillazioni degli atomi; è perciò naturale che questa formula sia in pieno accordo con la legge dell'equipartizione: ogni variabile (grado di libertà) porta un contributo $T/2$ all'energia, ma in questo caso l'hamiltoniana $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x$ dipende da 6 variabili e quindi ogni singola particella darà un contributo all'energia totale pari a $6 \cdot T/2 = 3T$.

Il calore specifico è

$$c_V = 3N\nu \quad (2.16)$$

quindi si vede a temperature sufficientemente alte il calore specifico di un solido è costante e dipende solo dal numero di atomi del solido. In particolare, il calore specifico dei diversi atomi deve essere lo stesso ($\nu = 1$) e pari a 3 nel caso di un semplice reticolo cristallino (la cosiddetta *legge di Dulong e Petit*).

2.3 Formula di interpolazione di Debye

Abbiamo visto che in entrambi i casi limite, a temperature basse e alte, risulta possibile eseguire un calcolo sufficientemente completo delle grandezze termodinamiche di un solido. Ma in un dominio intermedio un tale calcolo in forma generale è impossibile poiché la somma sulle frequenze nella relazione (2.4) dipende essenzialmente dalla distribuzione concreta delle frequenze in tutto lo spettro delle oscillazioni del solido in esame.

In conseguenza di ciò, è importante costruire un'unica formula di interpolazione che darebbe valori esatti delle grandezze termodinamiche in entrambi i casi limite. È ovvio che la soluzione del problema della costruzione di tale formula non è univoca. Tuttavia è da aspettarsi che una formula di interpolazione costruita in modo opportuno descriverà esattamente, almeno qualitativamente, il comportamento del solido in tutto il dominio intermedio.

La forma delle grandezze termodinamiche del solido alle basse temperature è determinata dalla distribuzione (2.5) delle frequenze nello spettro delle oscillazioni

$$dN_\omega = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 u^3}, \quad F = E_0 + \frac{3VT}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_m} \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right) \omega^2 d\omega \quad (2.17)$$

mentre ad alte temperature è invece importante che siano eccitate tutte le $3N\nu$ oscillazioni. Pertanto costruendo la formula d'interpolazione richiesta è opportuno partire da un modello in cui le frequenze siano distribuite su tutto lo spettro delle oscillazioni secondo la legge (2.5) e che lo spettro partendo da $\omega = 0$ si interrompa per una certa frequenza finita $\omega = \omega_m$; quest'ultima è determinata dalla condizione di uguaglianza del numero totale di oscillazioni al valore esatto di $3N\nu$

$$\int_0^{\omega_m} dN_\omega = \frac{V}{2\pi^2 u^3} \omega_m^3 = 3N\nu \quad \Rightarrow \quad \omega_m = \left(\frac{6\pi^2 u^3 N\nu}{V}\right)^{1/3} \quad (2.18)$$

Per l'energia libera sappiamo che

$$F = E_0 + \frac{3VT}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_m} \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right) \omega^2 d\omega \quad (2.19)$$

ed effettuando la sostituzione

$$\frac{\hbar\omega}{T} = x \quad \Rightarrow \quad dx = \frac{\hbar}{T} d\omega \quad (2.20)$$

e introducendo la *temperatura di Debye* o *temperatura caratteristica del solido*

$$\theta \equiv \hbar\omega_m \quad (2.21)$$

si ottiene allora per l'energia libera (tenendo conto che $x_m = \theta/T$)

$$\begin{aligned} F &= E_0 + \frac{3VT^4}{2\pi^2(u\hbar)^3} \int_0^{\theta/T} \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx \\ &= E_0 + \frac{3VT^4}{2\pi^2(u\hbar)^3} \left[\frac{1}{3} x^3 \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^{\theta/T} - \frac{1}{3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \right] \\ &= E_0 + \frac{3VT^4}{2\pi^2(u\hbar)^3} \left[\frac{\theta^3}{3T^3} \ln(1 - e^{-\theta/T}) - \frac{1}{3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] \end{aligned}$$

ed introducendo la *funzione di Debye*

$$D(z) = \frac{3}{z^3} \int_0^z \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

si ottiene

$$\begin{aligned} F &= E_0 + \frac{3VT^4}{2\pi^2(u\hbar)^3} \left[\frac{\theta^3}{3T^3} \ln(1 - e^{-\theta/T}) - \frac{1}{3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] \\ &= E_0 + \frac{3VT^4}{2\pi^2(u\hbar)^3} \frac{\theta^3}{3T^3} \left[\ln(1 - e^{-\theta/T}) - \frac{1}{3} D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \\ &= E_0 + \frac{VT}{2\pi^2(u\hbar)^3} \left(\frac{6\pi^2 u^3 N \nu \hbar^3}{V} \right) \left[\ln(1 - e^{-\theta/T}) - \frac{1}{3} D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \\ &= E_0 + 3N\nu T \left[\ln(1 - e^{-\theta/T}) - \frac{1}{3} D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (2.22) \end{aligned}$$

Ricaviamo il valore dell'entropia

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ &= - \left\{ 3N\nu \left[\ln(1 - e^{-\theta/T}) - \frac{1}{3} D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] + 3N\nu T \left[\frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \left(-\frac{\theta}{T^2} \right) - \frac{1}{3} \left(\frac{\partial D(\theta/T)}{\partial T} \right)_V \right] \right\} \\ &= N\nu D(\theta/T) - 3N\nu \ln(1 - e^{-\theta/T}) - \frac{N\nu\theta}{T} D'(\theta/T) + \frac{3N\nu\theta}{T(1 - e^{-\theta/T})} \quad (2.23) \end{aligned}$$

e infine il valore dell'energia

$$\begin{aligned} E = F + TS &= E_0 - N\nu\theta D'(\theta/T) + \frac{3N\nu\theta}{(1 - e^{-\theta/T})} \\ &= E_0 - \frac{3N\nu\theta}{(1 - e^{-\theta/T})} + \frac{3N\nu\theta}{(1 - e^{-\theta/T})} + 3N\nu T D(\theta/T) \\ &= E_0 + 3N\nu T D(\theta/T) \quad (2.24) \end{aligned}$$

in quanto

$$D'(z) = -\frac{9}{z^4} \int_0^z \frac{x^2}{e^x - 1} dx + \frac{3}{z^3} \frac{z^3}{e^z - 1} = \frac{3}{e^z - 1} - \frac{3}{z} D(z) \quad (2.25)$$

Infine ricaviamo il calore specifico

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N\nu D(\theta/T) - \frac{3N\nu\theta}{T} D'(\theta/T) \\
 &= 3N\nu D(\theta/T) - \frac{3N\nu\theta}{T} \left(\frac{3}{e^{\theta/T} - 1} - \frac{3T}{\theta} D(\theta/T) \right) \\
 &= 12N\nu D(\theta/T) - \frac{9N\nu\theta}{T} \frac{1}{e^{\theta/T} - 1}
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Vediamo se queste relazioni sono in accordo con i risultati precedenti nei casi limite. Per T basse accade che $\theta/T \gg 1$ per cui

$$\lim_{\theta/T \rightarrow \infty} D(\theta/T) = \frac{3\pi^4 T^3}{15 \theta^3} \Rightarrow C_V \rightarrow 12N\nu \frac{3\pi^4 T^3}{15 \theta^3} \tag{2.27}$$

mentre per T alte, quando $\theta/T \ll 1$, si può sviluppare in serie la funzione di Debye e si ottiene

$$f(z) = \int_0^z \frac{x^3}{e^x - 1} dx \simeq f(0) + f'(z) \Big|_{z=0} z + \frac{1}{2} f''(z) \Big|_{z=0} z^2 \cdots = \frac{z^3}{3} + \dots \tag{2.28}$$

$$D(z) \simeq \frac{3}{z^3} \left(\frac{z^3}{3} + \dots \right) = 1 + \dots \tag{2.29}$$

e quindi

$$E = E_0 + 3N\nu T \tag{2.30}$$

$$C_V = 12N\nu - 9N\nu = 3N\nu \tag{2.31}$$

e si riottengono così i risultati trovati in precedenza.

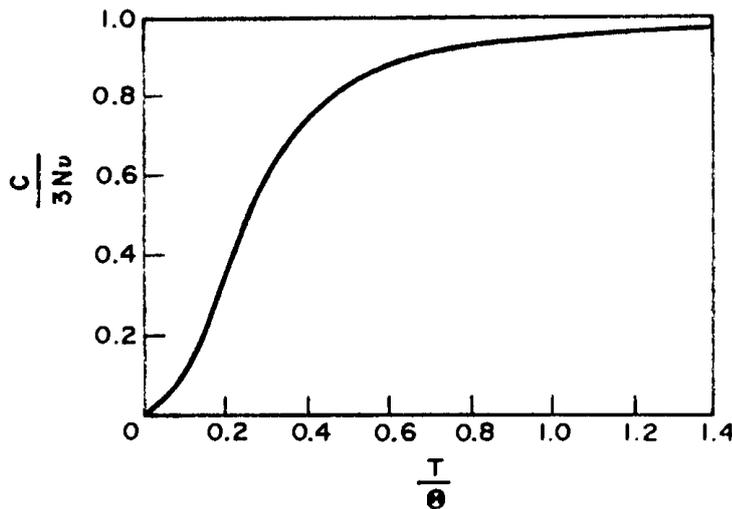


Figura 2.1 Andamento del calore specifico di un solido nel modello di Debye.

In accordo con la formula di Debye, il calore specifico è una funzione universale del rapporto θ/T . In altre parole, secondo questa formula i calori specifici dei diversi corpi devono essere gli stessi se i corpi si trovano, come si dice, in *stati corrispondenti*, cioè se hanno gli stessi rapporti θ/T .

La formula di Debye descrive bene (in misura in cui lo si può in generale richiedere a una funzione di interpolazione) l'andamento del calore specifico in funzione della temperatura solo per alcuni solidi con reticoli cristallini semplici: la maggior parte degli elementi ed alcuni composti semplici (per esempio, i sali aloidi). Essa è infatti inapplicabile a solidi di struttura più complicata in quanto lo spettro delle oscillazioni di tali solidi è estremamente complicato.

2.4 Dilatazione termica dei solidi

Il termine proporzionale a T^4 nell'energia libera (2.6) alle basse temperature può essere considerato come una piccola correzione a $F_0 = N\epsilon_0(V/N)$. D'altra parte, la piccola correzione all'energia libera (per V e T dati) è pari alla piccola correzione (per P e T dati) al potenziale termodinamico Φ in quanto

$$\Phi = F + PV \quad \Rightarrow \quad d\Phi = -SdT - PdV + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad (2.32)$$

e quindi

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 T^4 V(P)}{30\hbar^3 u^3}. \quad (2.33)$$

$\Phi_0(P)$ è qui la parte del potenziale termodinamico indipendente dalla temperatura e $V = V(P)$ dipende solo dalla pressione. In linea di principio possiamo calcolare V ad una fissata temperatura T

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T \quad (2.34)$$

Per cui

$$V = V_0 - \frac{\pi^2 T^4}{30\hbar^3} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{V}{u^3} \right)_T. \quad (2.35)$$

Il coefficiente di dilatazione termica è

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{4\pi^2 T^3}{30\hbar^3} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{V}{u^3} \right)_T \left(V_0 - \frac{\pi^2 T^4}{30\hbar^3} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{V}{u^3} \right)_T \right)^{-1} \quad (2.36)$$

La correzione al volume V_0 è una grandezza infinitesima, quindi sviluppabile in serie di potenze. Sviluppando si ottengono i primi termini in T non nulli di ordine maggiore a 4 quindi vanno trascurati stando nel limite d'approssimazione di T piccole. Da ciò segue che $1/V \simeq 1/V_0$ e quindi

$$\alpha = -\frac{4\pi^2 T^3}{30\hbar^3 V_0} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{V}{u^3} \right)_T \quad (2.37)$$

Si vede che alle basse temperature il coefficiente di dilatazione termica è proporzionale al cubo della temperatura. Questo fatto è, del resto, evidente a priori dal teorema di Nerst. Per avere un $\alpha > 0$ necessariamente deve accadere che

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{V}{u^3} \right)_T < 0 \quad (2.38)$$

ed è ovviamente così in quanto V diminuisce con l'aumentare di P mentre u aumenta.

Analogamente alle alte temperature consideriamo il secondo e il terzo termine della (2.13) come piccola correzione al primo (perchè il corpo sia solido deve essere in ogni caso $T \ll \epsilon_0$) e otteniamo

$$\begin{aligned} F &= F_0 - 3N\nu T \ln T + 3N\nu T \ln(\hbar\bar{\omega}) \\ \Phi &= \Phi_0(P) - 3N\nu T \ln T + 3N\nu T \ln(\hbar\bar{\omega}(P)) \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$V = V_0 + \frac{3N\nu T}{\bar{\omega}(P)} \left(\frac{\partial \bar{\omega}(P)}{\partial P} \right)_T \quad (2.40)$$

e il coefficiente di dilatazione termica sarà

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \simeq \frac{3N\nu}{V_0 \bar{\omega}(P)} \left(\frac{\partial \bar{\omega}(P)}{\partial P} \right)_T. \quad (2.41)$$

Notiamo che esso sia indipendente dalla temperatura. All'aumentare della pressione gli atomi nel solido si avvicinano, l'ampiezza delle loro oscillazioni (per lo stesso valore dell'energia) diminuisce; in altre parole, la frequenza cresce. Pertanto si ha che $d\bar{\omega}/dP > 0$, cosicchè anche $\alpha > 0$, cioè all'aumentare della temperatura i solidi si dilatano.

Infine, utilizziamo la legge degli stati corrispondenti indicata nel paragrafo precedente. L'affermazione secondo la quale il calore specifico è una funzione solo del rapporto T/θ è equivalente all'affermazione che, per esempio, il potenziale termodinamico è una funzione della forma

$$\Phi = \Phi_0 + \theta f \left(\frac{T}{\theta} \right), \quad \text{con } \theta = \hbar\omega_{max}(P). \quad (2.42)$$

In questo caso, il volume è

$$\begin{aligned} V &= V_0(P) + \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T f \left(\frac{T}{\theta} \right) + \theta f' \left(\frac{T}{\theta} \right) \left(-\frac{T}{\theta^2} \right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \\ &= V_0(P) + \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T f \left(\frac{T}{\theta} \right) - \frac{T}{\theta} f' \left(\frac{T}{\theta} \right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (2.43)$$

e quindi per il coefficiente di dilatazione termica

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \left(\frac{f'}{\theta} - \frac{f'}{\theta} - \frac{T}{\theta^2} f'' \right) = - \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \left(\frac{T}{\theta^2} \right) f'' \left(\frac{T}{\theta} \right) \\ \alpha &= - \frac{T}{V_0 \theta^2} f'' \left(\frac{T}{\theta} \right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} (\Phi - T(\partial\Phi/\partial T)) = -\frac{T}{\theta} f''(T/\theta). \quad (2.45)$$

Confrontando le due espressioni (per C_P e α), otteniamo la seguente relazione

$$\frac{\alpha}{C_P} = \frac{1}{\theta V_0} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \quad (2.46)$$

Quindi, nei limiti di applicabilità della legge degli stati corrispondenti, il rapporto tra il coefficiente di dilatazione termica e il calore specifico del solido non dipende dalla temperatura (*legge di Grüneisen*).

Abbiamo già accennato che nei solidi la differenza tra i calori specifici C_P e C_V è molto piccola. Per le basse temperature, questa è una conseguenza generale del teorema di NERst che si riferisce in generale a tutti i solidi. Per le alte temperature, utilizzando la relazione termodinamica

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -T \frac{\alpha^2 V_0^2}{\left(\frac{\partial V_0}{\partial P}\right)_T} \quad (2.47)$$

Si vede che la differenza dei calori specifici è proporzionale a T ; questo significa in realtà che il suo sviluppo in serie di potenze di T/ϵ_0 inizia dal termine del primo ordine, mentre lo sviluppo del calore specifico stesso inizia da un termine nullo (costante). Ne segue che alle alte temperature nei solidi si ha che $C_P - C_V \ll C$.

Gas non ideale

Le equazioni di un gas perfetto spesso si possono applicare con sufficiente approssimazione ai gas reali. Ma questa approssimazione può risultare insufficiente, e allora si deve tener conto delle deviazioni del gas reale dallo stato perfetto, legate all'interazione tra le molecole che lo compongono.

È ciò che faremo qui, partendo però dall'ipotesi che il gas sia sufficientemente rarefatto in modo da poter trascurare le collisioni ternarie, quaternarie, ecc, tra le molecole e supponendo quindi che l'interazione sia realizzata solo per mezzo delle collisioni tra due molecole.

Per semplificare la scrittura delle formule, consideriamo prima un gas monoatomico reale. Il moto delle sue particelle si può considerare classicamente, cosicché la sua energia si scrive nella forma

$$E(p, q) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}^2} + U(q_1, \dots, q_N), \quad (3.1)$$

dove il primo termine è l'energia cinetica di N atomi del gas e U l'energia di interazione tra gli atomi. Per un gas monoatomico U è una funzione soltanto delle mutue distanze tra gli atomi. L'integrale statistico

$$\int e^{-E(p,q)/T} d\Gamma$$

si separa in un prodotto di due integrali, uno sugli impulsi degli atomi e uno sulle coordinate. Quest'ultimo integrale ha la forma

$$\int \dots \int e^{-\frac{U}{T}} dV_1 \dots dV_N,$$

dove l'integrazione in ciascuno dei $dV_{\alpha} = dx_{\alpha} dy_{\alpha} dz_{\alpha}$ è estesa a tutto il volume V occupato dal gas. Per un gas perfetto, $U = 0$ e questo integrale è semplicemente pari a V^N . È chiaro quindi che calcolando l'energia libera con la formula generale, otterremo

$$\begin{aligned} F &= -T \ln \left(\frac{1}{N!} \int e^{-\frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}^2}} dp \frac{V^N}{V^N} \int e^{-\frac{U(q_1, \dots, q_N)}{T}} dq \right) \\ &= -T \ln \left(\int e^{-\frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}^2}} dp \right) + T \ln(N!) - T \ln V^N - T \ln \left(\frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U(q_1, \dots, q_N)}{T}} dq \right) \\ &= F_{id} - T \ln \left(\frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U(q_1, \dots, q_N)}{T}} dq \right) = F_{id} - T \ln \left(1 - 1 + \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U(q_1, \dots, q_N)}{T}} dq \right) \\ &= F_{id} - T \ln \left[1 + \frac{1}{V^N} \int \left(e^{-\frac{U(q_1, \dots, q_N)}{T}} - 1 \right) dq \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

Per eseguire i calcoli ulteriori, ricorriamo al seguente artificio formale. Supponiamo che il gas sia non solo sufficientemente rarefatto, ma che la sua quantità sia sufficientemente piccola in modo tale da poter ritenere che nel gas si urtino contemporaneamente non più di due atomi. Questa ipotesi non incide affatto sulla generalità delle formule che si ottengono, poichè in virtù dell'additività dell'energia libera è noto a priori che essa deve avere la forma $F = Nf(T, V/N)$, e quindi le formule ricavata per una piccola quantità di gas sono automaticamente valide per una quantità qualsiasi.

L'interazione tra gli atomi non è molto piccola solo nel caso in cui i due atomi corrispondenti siano molto vicini l'uno all'altro, cioè praticamente se entrano in collisione. Pertanto l'espressione integranda nella (3.2) è sensibilmente diversa da zero solo nei casi in cui due atomi qualunque sono molto vicini l'uno all'altro. Secondo la nostra ipotesi, questa condizione si verifica solo per una coppia di atomi, questa coppia potendo essere scelta tra N atomi, verrà scelta in $N(N-1)/2 = \binom{N}{2}$ modi. Di conseguenza, l'integrale nella (3.2) si può scrivere nella forma

$$\frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \left(e^{-\frac{U_{12}(q_1, q_2)}{T}} - 1 \right) dq \quad (3.3)$$

dove U_{12} è l'energia di interazione tra due atomi (non importa quali poichè gli atomi sono identici); U_{12} dipende soltanto dalle coordinate di due atomi qualunque. Si può quindi integrare tutte le altre, il che darà V^{N-2} . Inoltre, si può ovviamente scrivere N^2 in luogo di $N(N-1)$, poichè N è un numero molto grande; sostituendo l'espressione ottenuta al posto dell'integrale che vi figura e utilizzando il fatto che $\ln(1+x) \sim x$ per $x \ll 1$, abbiamo

$$\begin{aligned} F &= F_{id} - T \ln \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int dq_1 dq_2 \left(e^{-\frac{U_{12}(q_1, q_2)}{T}} - 1 \right) \right] \\ &= F_{id} - \frac{T}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int dq_1 dq_2 \left(e^{-\frac{U_{12}(q_1, q_2)}{T}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Ma U_{12} è una funzione solo della mutua distanza tra due atomi, cioè la differenza delle loro coordinate. Quindi, se introduciamo in luogo delle coordinate di ciascun atomo le coordinate del loro centro di massa (\vec{R}) e le loro coordinate relative (\vec{r}), U_{12} dipenderà solo da quest'ultime. Si può quindi integrare sulle coordinate del centro di massa comune, il che dà di nuovo il volume V . Ottiamo quindi

$$U_{12} = U_{12}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) \quad \Rightarrow \quad U_{12} = U_{12}(\vec{r}) \quad (3.5)$$

$$F = F_{id} - \frac{T}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 V \int d\vec{r} \left(e^{-\frac{U_{12}(\vec{r})}{T}} - 1 \right) = F_{id} + \frac{N^2 T B(T)}{V}, \quad (3.6)$$

dove

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-U_{12}(r)/T}) dr. \quad (3.7)$$

Da qui si trova il valore della pressione

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial F_{id}}{\partial V} \right)_T - \frac{N^2 T B(T)}{V^2} \Big|_T \\ &= \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{N}{V} B(T) \right) = P_{id} \left(1 + \frac{N}{V} B(T) \right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Questa è l'equazione di stato del gas nell'approssimazione considerata.

Tutto quanto detto si riferisce a gas monoatomici. Le stesse formule restano però valide anche per i gas poliatomici. In questo caso l'energia potenziale di interazione tra le molecole dipende non solo dalle loro mutue distanze, ma anche dalla mutua orientazione. Se il moto delle molecole si può supporre classico, il che è sempre possibile, si può dire allora che U_{12} è una funzione delle coordinate dei centri di massa delle molecole e di certe coordinate di rotazione (degli angoli) che ne determinano l'orientazione nello spazio. È facile capire che la differenza da un gas monoatomico è che bisogna intendere ora con dq_α il prodotto dei differenziali di tutte le suddette coordinate della molecola. Ma le coordinate di rotazione si possono sempre scegliere tali che l'integrale $\int dq_\alpha$ resti come prima uguale al volume V occupato dal gas. Infatti, l'integrazione sulle coordinate del centro di massa dà questo volume, e l'integrazione sugli angoli dà una certa costante; gli angoli si possono normalizzare in modo tale che questa costante sia uguale a uno. Pertanto tutte le formule ricavate in questo paragrafo conservano la stessa forma anche per i gas poliatomici, con la sola differenza che nella (3.7) dq è ora il prodotto dei differenziali delle coordinate che determinano la distanza relativa tra due molecole e la loro orientazione relativa. Se le particelle del gas sono dotate di spin, la forma della funzione U_{12} dipende, in generale, dalla direzione degli spin. In questo caso, all'integrazione in dq si aggiunge la sommatoria sulle direzioni dello spin.

Tutte le formule ricavate hanno senso, ovviamente, se l'integrale (3.7) converge. A tale scopo è in ogni caso indispensabile che le forze di interazione tra le molecole decrescano assai rapidamente con la distanza: alle grandi distanze U_{12} deve decrescere più rapidamente che non $1/r^3$. Per tutti i gas atomici o molecolari questa condizione è sempre verificata; le forze di interazione tra gli atomi elettricamente neutri o tra le molecole (comprese quelle dipolari), una volta presa la media sulle mutue orientazioni delle particelle, decrescono alle grandi distanze secondo la legge $U_{12} \propto 1/r^3$.

Se questa condizione non è soddisfatta, il gas composto di particelle identiche non può in generale esistere come corpo omogeneo. In questo caso, ogni porzione della sostanza sarà soggetta a forze molto grandi provenienti dalle parti lontane del gas. Pertanto le porzioni situate vicino e lontano dal confine del volume occupato dal gas vengono a trovarsi in condizioni nettamente diverse, il che ha per effetto la rottura della omogeneità del gas.

Per i gas monoatomici la funzione $U_{12}(r)$ ha la forma rappresentata nella figura 3.1; sull'asse delle ascisse è rappresentata la distanza r tra gli atomi. Alle piccole distanze U_{12} cresce al diminuire della distanza, il che corrisponde alle forze di repulsione tra gli atomi; la curva, a partire pressappoco dal punto in cui interseca l'asse delle ascisse, va bruscamente in alto, cosicché U_{12} diventa ben presto estremamente grande, corrispondentemente alla mutua 'non penetrabilità' degli atomi (per questo motivo la distanza R_0 è detta talvolta raggio dell'atomo).

Alle grandi distanze U_{12} aumenta lentamente, tendendo asintoticamente a zero. L'aumento di U_{12} con la distanza corrisponde alla mutua attrazione degli atomi. Il punto minimo di U_{12} corrisponde a un certo equilibrio stabile. Allora il valore assoluto dell'energia, U_0 , in questo punto in generale non è grande (U_0 è dell'ordine di grandezza della temperatura critica della sostanza in esame).

Nel caso di un gas poliatomico, l'energia di interazione ha un andamento analogo, benché non possa, ovviamente, essere rappresentata come la curva della figura 3.1, in quanto è funzione di un numero più grande di variabili.

Questi dati sull'andamento della funzione U_{12} sono sufficienti per determinare il segno di $B(T)$ nei casi limite delle temperature alte e basse. Alle alte temperature $\frac{U_0}{T} \ll 1$ in tutta

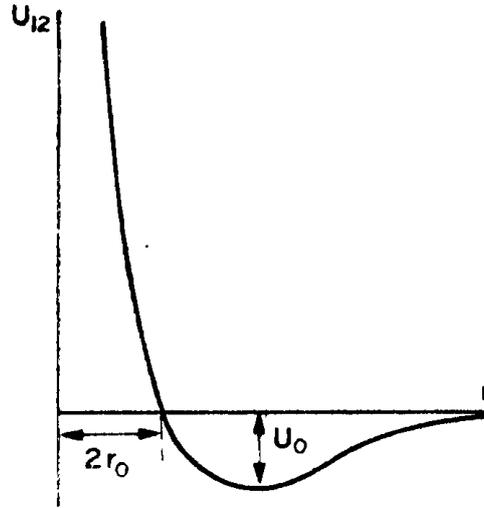


Figura 3.1

la regione $r > 2r_0$ si ha $|U_{12}|/T \ll 1$ e l'espressione integranda in $B(T)$ è prossima a zero. Pertanto il valore dell'integrale è determinato essenzialmente dalla regione $r < 2r_0$ in cui U_{12}/T è positivo e grande; in questa regione l'espressione integranda è quindi positiva e, di conseguenza, è positivo anche tutto l'integrale. Così, alle alte temperature $B(T)$ è positivo.

$$\begin{aligned}
 B(T) &= 2\pi \int_0^\infty (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr = 2\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^\infty (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr \\
 e^{-U_{12}/T} &\simeq 1 - \frac{U_{12}}{T} \quad \Rightarrow \quad 2\pi \int_{2r_0}^\infty (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr \simeq \frac{1}{T} \int_{2r_0}^\infty U_{12}(r) r^2 dr \\
 \Rightarrow B(T) &> 0, \quad \text{con} \quad \frac{U_0}{T} \ll 1
 \end{aligned}$$

Viceversa alle basse temperature $\frac{U_0}{T} \gg 1$, è la regione $r > 2r_0$, in cui ora U_{12}/T è negativo e grande in modulo, a giocare un ruolo dominante nell'integrale. Quindi a temperature sufficientemente basse $B(T)$ deve essere negativo, e la dipendenza di $B(T)$ dalla temperatura è del tipo esponenziale $e^{U_0/T}$

$$\begin{aligned}
 r > 2r_0 : \quad -U_{12} < U_0 &\Rightarrow e^{-U_{12}/T} < e^{U_0/T} \\
 r < 2r_0 : \quad \frac{U_{12}}{T} > \frac{U_0}{T} \gg 1 &\Rightarrow e^{-U_{12}/T} \sim 0 \\
 \Rightarrow B(T) < 0, \quad \text{con} \quad \frac{U_0}{T} \gg 1
 \end{aligned}$$

Essendo positivo alle alte temperature e negativo a quelle basse, $B(T)$ deve passare, a una determinata temperatura, per lo zero. La temperatura T_B per cui $B(T_B) = 0$ si chiama *punto di Boyle*.

L'equazione di stato (3.8) rappresenta di fatto i primi due termini dello sviluppo della pressione in serie di potenze $1/V$

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2C(T)}{V^2} + \dots \right). \quad (3.9)$$

Il primo termine dello sviluppo corrisponde al caso di un gas perfetto. Il secondo si ottiene tenendo conto dell'interazione a coppie tra le molecole, mentre ai termini successivi corrisponde l'interazione tra tre, quattro, ecc, molecole. Il piccolo parametro adimensionale su cui si esegue lo sviluppo è in realtà il rapporto $N\nu_0/V$ tra il 'volume' di una molecola ν_0 e il volume del gas V/N riferito ad una molecola.

I coefficienti B, C, \dots nello sviluppo si chiamano secondo, terzo, ecc, *coefficienti del viriale*. Nel caso in cui non sia possibile considerare le sole interazioni binarie

$$F = F_{id} - T \ln \left[1 + \frac{1}{V^N} \int \left(e^{-\frac{U(r)}{T}} - 1 \right) dr_1 \dots dr_N \right] \quad (3.10)$$

Si considera anche il potenziale $U_{123}(r_1, r_2, r_3)$ stando attenti a non considerare i contributi binari tra le tre particelle del tipo $U_{12}(r_1, r_2)$. Il contributo dall'interazione ternaria sarà

$$\left(e^{-\frac{U_{123}(r_1, r_2, r_3)}{T}} - e^{-\frac{U_{12}(r_1, r_2)}{T}} - e^{-\frac{U_{13}(r_1, r_3)}{T}} - e^{-\frac{U_{23}(r_2, r_3)}{T}} + 2 \right) \quad (3.11)$$

da cui si ricaverà

$$P = P_{id} \left(1 + \frac{N}{V} B(T) + \frac{N^2}{V^2} C(T) \right),$$

con $C(T) = \binom{N}{3} \int \left(e^{-\frac{U_{123}(r_1, r_2, r_3)}{T}} - e^{-\frac{U_{12}(r_1, r_2)}{T}} - e^{-\frac{U_{13}(r_1, r_3)}{T}} - e^{-\frac{U_{23}(r_2, r_3)}{T}} + 2 \right) dr_1 dr_2 dr_3$

(3.12)

Allo stesso modo si ricavano i termini successivi nello sviluppo del viriale

$$P = P_{id} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{N}{V} \right)^k A_k \quad (3.13)$$

con la condizione che gli integrali convergano.

3.1 Formula di Van der Waals

Nei gas l'interazione tra le molecole è molto debole. All'aumentare di essa le proprietà del gas si allontanano sempre di più da quelle dei gas perfetti e, in fin dai conti, il gas si trasforma in un corpo condensato, un liquido. In quest'ultimo l'interazione tra le molecole è grande, e le proprietà di questa interazione (come le proprietà del liquido) dipendono fortemente dal tipo di liquido. Per questo motivo è impossibile, come è già stato detto, ricavare delle formule generali che descrivano qualitativamente le proprietà del liquido.

Tuttavia si può trovare una certa *formula di interpolazione* che descriva qualitativamente il passaggio dal gas al liquido. Questa formula deve fornire dei risultati esatti in due casi limite. Per i gas rarefatti essa deve trasformarsi in formule valide per i gas perfetti. All'aumentare della densità, quando il gas si approssima a liquido, essa deve invece tener conto della compressibilità limitata della materia. Una tale formula descriverà allora qualitativamente il comportamento del gas anche nella fase intermedia.

Per ricavare una tale formula, studiamo in dettaglio la deviazione di un gas dallo stato perfetto alle alte temperature. Come nei paragrafi precedenti, considereremo prima un gas monoatomico; per le stesse considerazioni di prima, tutte le formule ricavate saranno applicabili ugualmente ai gas poliatomici.

Il carattere dell'interazione tra gli atomi del gas descritto nel paragrafo precedente (Fig. 3.1) permette di determinare la forma dei primi termini dello sviluppo di $B(T)$ in serie di potenze dell'inverso della temperatura; in questo caso, considereremo piccolo il rapporto

$$\frac{U_0}{T} \ll 1. \quad (3.14)$$

Tenendo conto che $U(r)$ è una funzione solo della distanza r tra gli atomi, scriviamo

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-U/T})r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1 - e^{-U/T})r^2 dr. \quad (3.15)$$

Ma per i valori di r compresi tra 0 e $2r_0$ l'energia potenziale $U(r)$ è in generale molto grande. Pertanto si può trascurare nel primo integrale il termine $e^{-U/T}$ rispetto ad 1. Nel secondo integrale si ha dappertutto $|U|/T \leq U_0/T \ll 1$. Pertanto si può sviluppare la sua espressione integranda in serie di potenze di U/T , limitandosi al primo termine che non si annulla. Allora si otterrà

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi \int_0^{2r_0} r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1 - 1 + U(r)/T)r^2 dr \\ &= \frac{16\pi r_0^3}{3} - \frac{2\pi}{T} \int_{2r_0}^{\infty} |U(r)|r^2 dr \equiv b - \frac{a}{T} \end{aligned} \quad (3.16)$$

dove b è il volume occupato da una singola molecola, e a è una costante positiva. Sostituendo questa espressione nelle (3.6) e (3.8), troviamo

$$F = F_{id} + \frac{N^2}{V} (bT - a) \quad (3.17)$$

$$P = P_{id} + \left(\frac{N}{V}\right)^2 (Tb - a) \quad (3.18)$$

e il suo potenziale termodinamico

$$\Phi = \Phi_{id} + NP \left(b - \frac{a}{T}\right). \quad (3.19)$$

La formula di interpolazione richiesta può essere ricavata dall'equazione (3.17) che di per sé non soddisfa alle condizioni necessarie in quanto non tiene conto della compressibilità limitata della materia. Ossia deve succedere qualcosa quando $V \rightarrow Nb$. In particolare in questo limite la pressione $P \rightarrow \infty$. Sostituendo nella (3.17) l'espressione della F_{id} , otteniamo

$$\begin{aligned} F &= Nf(T) - NT \ln \left(\frac{e}{N} \right) - NT \ln V + \frac{N^2}{V} T b - \frac{N^2 a}{V} \\ &= Nf(T) - NT \ln \left(\frac{e}{N} \right) - NT \left(\ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Nel ricavare la forma dell'energia libera di un gas, abbiamo supposto che il gas, pur non essendo così rarefatto da potersi considerare perfetto, avesse però un volume sufficientemente grande (tale da poter trascurare le collisioni a tre a tre, ecc, tra le molecole), cioè che le distanze tra le molecole in generale fossero di gran lunga maggiori dello loro dimensioni. Si può dire quindi che il volume V del gas è in ogni caso notevolmente più grande di Nb . Questa condizione si esprime come $Nb/V \ll 1$. Quindi

$$\ln(V - Nb) = \ln V + \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) \approx \ln V - \frac{Nb}{V}. \quad (3.21)$$

Di conseguenza, si può scrivere la (3.20) nella forma

$$\begin{aligned} F &= Nf(T) - NT \ln \left(\frac{e}{N} \right) - NT \ln(V - Nb) - \frac{N^2 a}{V} \\ &= F_{id} - NT \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Scritta così, questa formula soddisfa alle condizioni poste sopra, poichè per V grandi essa si trasforma nella formula che dà l'energia libera di un gas perfetto, e per V piccoli essa rivela che il gas non può indefinitamente comprimersi (per $V < Nb$ l'argomento del logaritmo diventa negativo).

Se l'energia è nota, si può determinare la pressione del gas

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (3.23)$$

ossia

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NT. \quad (3.24)$$

Questa è l'equazione di stato di interpolazione richiesta di un gas reale, detta *equazione di Van der Waals*. Essa è, ovviamente, una delle numerose formule d'interpolazione possibile che soddisfano alle condizioni poste, e non esiste nessun motivo fisico per preferire una alle altre. La formula di Van der Waals è solo la più semplice e pratica. Si può trovare l'entropia del gas

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{id} + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) \quad (3.25)$$

e poi la sua energia $E = F + TS$

$$E = E_{id} - \frac{N^2 a}{V}. \quad (3.26)$$

Il secondo termine in quest'ultima equazione corrisponde all'energia di interazione tra le molecole del gas; è ovvio che esso è negativo, poiché tra le molecole prevalgono in media le forze di attrazione.

Si vede qui che il calore specifico $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ di un gas di Van der Waals coincide con il calore specifico di un gas perfetto; esso dipende solo dalla temperatura e, in particolare, può essere costante. Il calore specifico C_P , invece, dipende non solo dalla temperatura, ma anche dal volume e perciò non può essere costante. Considero

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad (3.27)$$

per cui si ottiene

$$C_P - C_V = -T \frac{\frac{N^2}{(V-Nb)^2}}{-\frac{NT}{(v-Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3}} = \frac{N}{1 - \frac{2Na}{TV^3}(V - Nb)}. \quad (3.28)$$

Nei processi adiabatici, l'entropia di ogni sottosistema resta invariata. Per cui si ottiene

$$(V - Nb)T^{C_V} = \text{cost.} \quad (3.29)$$

Vediamo ora l'andamento dell'equazione di stato. Per trovare i massimi e i minimi della

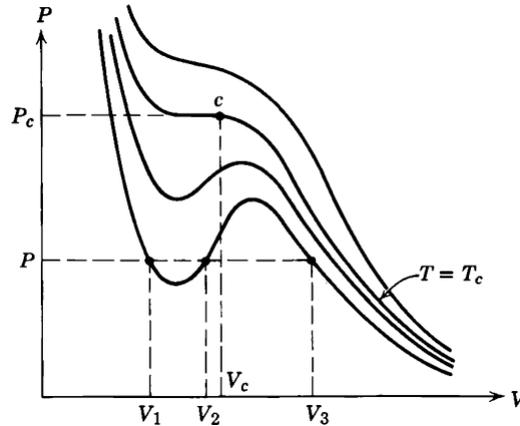


Figura 3.2 Diagramma $P - V$ dell'equazione di stato di Van der Waals

funzione $P(V)$ consideriamo la derivata della pressione in funzione del volume a una data temperatura

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{NT}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3} = 0 \quad (3.30)$$

$$NTV^3 - 2N^2a(V - Nb)^2 = 0 \quad (3.31)$$

$$(3.32)$$

Da quest'ultima relazione troviamo i valori di V che rendono stazionaria la pressione, con la condizione aggiuntiva che $V \in \mathbb{R}$ e $V > 0$ (una soluzione è $V \rightarrow \infty$).

$$TV^3 - 2Na(V - Nb)^2 = 0 \quad (3.33)$$

Se T è grande l'equazione non ha soluzione. Pertanto definisco un T_{cr} critico, la quale mi definisce il limite superiore per avere due soluzioni reali oppure nessuna. Quindi se $T < T_{cr}$ devo avere due soluzioni. Ho prima un massimo e poi un minimo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (3.34)$$

ma tra V_1 e V_2

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \quad (3.35)$$

pertanto non può essere reale.

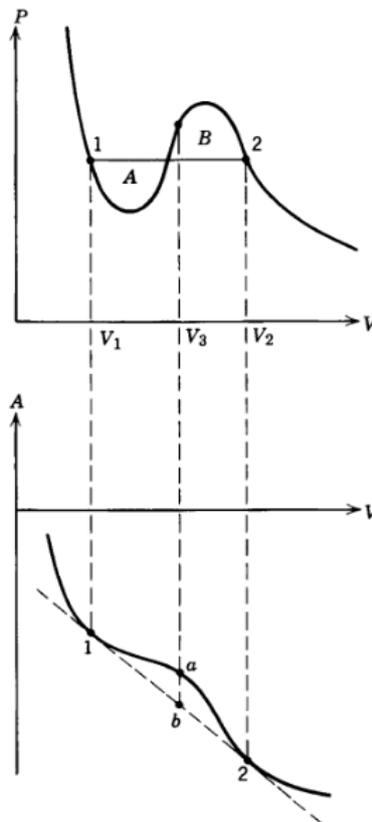


Figura 3.3 La costruzione di Maxwell

Guardando alle isoterme dell'equazione di stato di Van der Waals notiamo che il 'nodo' in una isoterma tipica non è fisico, per esso implica una compressibilità negativa. La sua presenza può essere attribuita all'assunzione implicita che il sistema è omogeneo, con nessuna assunzione fatta per la possibile coesistenza di due fasi. La situazione può essere migliorata agendo con la *costruzione di Maxwell*, agendo nel seguente modo. Chiediamo quando è possibile avere due stati del sistema di Van der Waals che coesistano in equilibrio. È immediatamente ovvio che affinché ciò sia possibile i due stati devono avere la stessa pressione P e temperatura T . Quindi solo stati come quelli ai volumi V_1 , V_2 , V_3 in Fig.(3.2) devono essere considerati come candidati. Il principio ulteriore che utilizziamo è la minimizzazione dell'energia libera. Supponiamo che sia fissato il volume totale e la temperatura del sistema. Quindi assumiamo che il sistema sia o in una fase omogenea, o che sia composto da più di una fase. La situazione con il valore di energia libera minimo corrisponde alla situazione di equilibrio.

L'energia libera può essere calcolata integrando $-PdV$ lungo un'isoterma

$$A(T, V) = - \int_{isotherm} PdV \quad (3.36)$$

Questo potrebbe essere fatto graficamente, come mostrato in Fig.(3.3). Si vede che lo stato 1 e 2 coesistono in quanto hanno la stessa T e P . Inoltre, il punto b , che si trova tra 1 e 2 sulla tangente comune che passa da 1 e 2, rappresenta uno stato in cui parte del sistema è nello stato 1 e parte nello stato 2, in quanto l'energia libera di questo stato è ovviamente una combinazione lineare di quella di 1 e 2. Notiamo che il punto b si trova più in basso del punto a , che rappresenta l'energia libera di un sistema omogeneo alla stessa T e V . Quindi b , il caso di separazione di fase, è la situazione di equilibrio. Così tra i punti 1 e 2 sull'isoterma il sistema si separa in due fasi, con la pressione che rimane costante. In altre parole il sistema è sottoposto ad una transizione di fase. Nel diagramma $P - V$ i punti 1 e 2 sono posizionati in modo che le aree A e B siano uguali. Per dimostrare ciò, scriviamo le condizioni che determinano i punti 1 e 2

$$-\frac{\partial A}{\partial V_1} = -\frac{\partial A}{\partial V_2} \quad (\text{pressione uguale}) \quad (3.37)$$

$$\frac{A_2 - A_1}{V_2 - V_1} = \frac{\partial A}{\partial V_1} \quad (\text{tangenti uguali}) \quad (3.38)$$

Combinando queste due condizioni possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial A}{\partial V_1}\right)(V_2 - V_1) &= -(A_2 - A_1) \\ P_1(V_2 - V_1) &= \int_{V_1}^{V_2} PdV \end{aligned} \quad (3.39)$$

il cui significato geometrico è proprio $A = B$. Questa costruzione geometrica è nota come *costruzione di Maxwell*.

Gli stati che hanno derivata negativa tra V_1 e V_2 si chiamano stati *metastabili*. Nel passaggio tra liquido e gas la pressione resta costante. Quando $T = T_{cr}$ si ottiene il grafico della pressione mostrato in Fig.(3.2) in cui V_{cr} rappresenta il punto in cui sparisce lo stato di gas e lo stato di liquido (in corrispondenza di V_{cr} vi è un punto di flesso).

Infine per $T > T_{cr}$ non ci sarà nulla. Non si riesce a distinguere tra gli stati.

Troviamo il valore esplicito di T_{cr} . Imponiamo che la derivata prima e seconda siano nulle

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2NT}{(V-Nb)^3} - \frac{6N^2a}{V^4} = 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{NT}{(V-Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3} = 0 \end{cases} \quad (3.40)$$

da cui si ottiene

$$T_{cr} = \frac{8}{27}a, \quad V_{cr} = 3Nb, \quad P_{cr} = \frac{a}{27b^2} \quad (3.41)$$

Questo valore critico sarà molto vicino a Nb , quindi abbastanza basso. È valido per sistemi semplici.

3.2 Termodinamica del plasma classico

Il metodo di calcolo delle grandezze termodinamiche di un gas reale è inapplicabile per un gas composto di particelle cariche interagenti secondo la legge di Coulomb, poichè in questo caso gli integrali che figurano nelle formule sono divergenti. Pertanto un gas di questo tipo necessita di uno studio particolare.

Consideriamo un gas completamente ionizzato (*plasma*). Indichiamo con $z_a e$ le cariche delle sue particelle, dove l'indice a distingue i vari tipi di ioni (e è la carica elementare, z_a sono gli interi positivi e negativi). Sia poi n_{a0} il numero di ioni dell' a -esimo tipo nell'unità di volume del gas. È ovvio che il gas nel suo insieme è elettricamente neutro, ossia

$$\sum z_a n_{a0} = 0. \quad (3.42)$$

Supporremo che il gas devii debolmente dallo stato perfetto. A tale scopo è indispensabile in ogni caso che l'energia media dell'interazione coulombiana tra due ioni ($\sim (ze)^2/r$, dove $r \sim n^{-1/3}$ è la distanza media tra gli ioni) sia piccola rispetto all'energia cinetica media degli ioni ($\sim T$). Quindi, deve essere $(ze)^2 n^{1/3} \ll T$ ossia

$$n \ll \left(\frac{T}{z^2 e^2} \right)^3. \quad (3.43)$$

Poiché il plasma è elettricamente neutro, il valore medio dell'energia di interazione coulombiana tra le sue particelle, se esse fossero tutte uniformemente distribuite nello spazio l'una indipendentemente dall'altra, si annullerebbe. Pertanto le prime correzioni alle grandezze termodinamiche del plasma (rispetto ai loro valori in un gas perfetto) compaiono solo se si tiene conto della correzione tra le posizioni delle diverse particelle. Per ricordarsi di questo fatto, chiameremo *correlative* queste correzioni.

Cominciamo dalla definizione di correzione E_{cor} all'energia del plasma. Se consideriamo l'interazione coulombiana

$$\sum_{i \neq k} \frac{ez_i ez_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \quad (3.44)$$

abbiamo un numero di termini elevatissimo ($\sim 10^{23}$). Cerchiamo un altro approccio. Come è noto dall'elettrostatica, l'energia dell'interazione elettrica di un sistema di particelle cariche può essere descritta come la semisomma dei prodotti delle cariche per i potenziali del campo creato da tutte le altre cariche nei punti in cui si trovano. Nel caso in esame si ha

$$E_{cor} = \frac{V}{2} \sum_a ez_a n_{a0} \phi_a, \quad (3.45)$$

dove ϕ_a è il potenziale del campo creato dalle altre cariche e agente sullo ione dell' a -esimo tipo. Si considera la semisomma per non contare due volte la stessa interazione. Per calcolare questi potenziali si utilizza un metodo esposto e applicato da *P. Debye* e *E. Hückel* (1923) al calcolo delle grandezze termodinamiche degli elettroni forti.

Ciascuno ione crea attorno a sé una certa *nube elettronica* carica non uniformemente (in media a simmetria sferica). In altre parole, se si sceglie uno ione qualunque del gas e si considera la densità di distribuzione degli altri ioni rispetto a quello dato, questa densità di distribuzione dipenderà soltanto dalla distanza r dal centro. Indichiamo con n_a la densità di distribuzione

degli ioni (dell' a -esimo tipo) in questa nube ionica. L'energia potenziale di ciascuno ione dell' a -esimo tipo nel campo elettrico esistente attorno al dato ione è $z_a e \phi$, dove ϕ è il potenziale del campo. Pertanto, in accordo con la formula di Boltzmann, abbiamo

$$n_a = n_{a0} \exp\left(-\frac{z_a e \phi}{T}\right). \quad (3.46)$$

Il coefficiente costante si è posto uguale a n_{a0} , poiché lontano dal centro ($|r| \rightarrow \infty$, dove $\phi \rightarrow 0$) la densità della nube ionica deve diventare la densità ionica del gas.

Il potenziale ϕ del campo nella nube ionica è legato alla densità di cariche in essa (uguale a $\sum z_a n_a$) dall'equazione elettrostatica di Poisson

$$\Delta\phi = -4\pi\rho \quad \Rightarrow \quad \Delta\phi = -4\pi e \sum_a z_a n_a. \quad (3.47)$$

Queste ultime due formule costituiscono il sistema di equazioni del campo elettrico *autocompatibile* di elettroni e ioni. In seguito alla nostra ipotesi sulla debolezza relativa dell'interazione tra gli ioni, l'energia $e z_a \phi \ll T$, e la formula (3.46) può essere scritta approssimativamente come segue

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0} e z_a}{T} \phi. \quad (3.48)$$

Sostituendo questa espressione nella (3.47) e tenendo conto che il plasma è elettricamente neutro, otteniamo l'equazione

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= -4\pi e \sum_{a=1}^n z_a n_{0a} \left(1 - \frac{e z_a}{T} \phi\right) = -4\pi e \sum_{a=1}^n z_a n_{a0} + \frac{4\pi e^2}{T} \sum_{a=1}^n z_a^2 n_{a0} \phi = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_{a=1}^n z_a^2 n_{a0} \phi \\ \Rightarrow \quad &\boxed{\Delta\phi - \chi^2 \phi = 0, \quad \text{con} \quad \chi^2 = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_{a=1}^n z_a^2 n_{a0}} \end{aligned} \quad (3.49)$$

La quantità χ ha la dimensione dell'inverso di una lunghezza.

Passando in coordinate sferiche $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$, l'equazione diventa

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \phi = \chi^2 \phi \quad (3.50)$$

e introducendo $\phi \equiv \psi/r$ si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\psi}{r} \right) \right) &= \chi^2 \frac{\psi}{r} \\ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\psi}{r^2} \right) \right) &= \chi^2 \frac{\psi}{r} \\ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} - \psi \right) &= \chi^2 \frac{\psi}{r} \\ \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + r \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) &= \chi^2 \frac{\psi}{r} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} &= \chi^2 \psi \end{aligned} \quad (3.51)$$

da cui si ottiene la soluzione

$$\psi(r) = Ae^{Xr} + Be^{-Xr}. \quad (3.52)$$

Dalle condizioni fisiche ($\phi = 0$ per $r \rightarrow \infty$) trovo che $A = 0$ e quindi $\phi = \frac{B}{r}e^{-Xr}$.

In prossimità immediata del centro, il campo deve trasformarsi in un campo propriamente coulombiano di una data carica (che indichiamo con $z_b e$). In altre parole, per r sufficientemente piccolo deve essere $\phi \approx ez_b/r$; di qui si vede che bisogna porre $B = z_b e$, cosicchè la distribuzione del potenziale richiesta è data dalla formula

$$\phi = ez_b \frac{e^{-Xr}}{r}. \quad (3.53)$$

Di qui si vede, tra l'altro, che il campo diventa molto piccolo a distanze grandi rispetto a $1/\chi$. Pertanto la lunghezza $1/\chi$ può essere considerata come determinante le dimensioni della nube ionica creata da un dato ione (essa si chiama anche *raggio di Debye*). In tutti i calcoli qui eseguiti si suppone, ovviamente, che questo raggio sia grande rispetto alla distanza media tra gli ioni (condizione che coincide evidentemente con quella (3.43)).

Sviluppando il potenziale ϕ in serie di valori piccoli χr , troviamo che

$$\phi = ez_b \frac{1}{r} (1 - \chi r + \chi^2 r^2 + \dots) \simeq \frac{ez_b}{r} - ez_b \chi \quad (3.54)$$

I termini omissi si annullano per $r = 0$. Il primo termine è il campo coulombiano dello ione stesso in esame. Il secondo è, evidentemente, il potenziale creato da tutti gli altri ioni della nube nel punto in cui si trova il dato ione; questa è proprio la quantità che deve essere sostituita nella formula (3.45). Quindi otteniamo la seguente espressione per la parte 'correlativa' dell'energia del plasma

$$E_{cor} = -\frac{V}{2} \chi e^2 \sum_a n_{a0} z_a^2 = -V e^3 \sqrt{\frac{\pi}{T}} \left(\sum_a n_{a0} z_a^2 \right)^{3/2}, \quad (3.55)$$

ossia, introducendo il numero totale dei diversi ioni del gas $N_a = n_{a0} V$

$$E_{cor} = -e^3 \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (3.56)$$

Questa energia è inversamente proporzionale alla radice quadrata della temperatura e del volume del gas. Integrando la relazione termodinamica $\frac{E}{T^2} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, si può ricavare da E_{cor} , la correzione corrispondente all'energia libera

$$F = F_{id} - \frac{2e}{3} \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2} \quad (3.57)$$

(la costante d'integrazione va posta uguale a zero, poiché per $T \rightarrow \infty$ deve essere $F = F_{id}$). Di qui la pressione è

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_V = \frac{NT}{V} - \frac{e^3}{3V^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{T}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2} \quad (3.58)$$

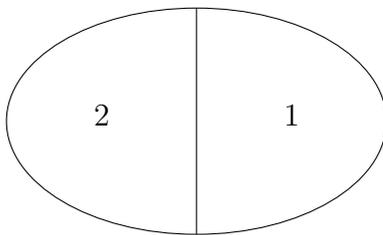
dove $N = \sum_a N_a$. Infine il calore specifico sarà

$$C_V = C_{V_{id}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{VT^{3/2}}} \left(\sum_{a=1}^n N_a (ez_a)^2 \right)^{3/2}. \quad (3.59)$$

Equilibrio delle fasi

Lo stato (di equilibrio) di un corpo omogeneo è caratterizzato da due grandezze termodinamiche qualsiasi, per esempio dal volume V e dall'energia E . Tuttavia non c'è alcun motivo di affermare che per ogni coppia di valori assegnati V e E all'equilibrio termico corrisponderà esattamente lo stato omogeneo del corpo. Può risultare che per un volume e un'energia assegnati il corpo non è omogeneo all'equilibrio termico e si separa in due parti omogenee a contatto che si trovano in stati diversi. Tali stati della materia, che possono esistere contemporaneamente in mutuo equilibrio ed essere a contatto, si chiamano *fasi* della materia.

Consideriamo un sistema macroscopico isolato che si trova in due fasi distinte.



Consideriamo l'entropia del sistema

All'equilibrio termodinamico le temperature T_1 e T_2 delle due fasi devono essere uguali, come anche lo sono le pressioni delle due fasi P_1 e P_2 in quanto sulla superficie di contatto le forze su cui le fasi agiscono l'una sull'altra devono essere uguali e opposte

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2. \quad (4.1)$$

Analizziamo ora la condizione sui potenziali chimici $\mu_1(T_1, P_1) = \mu_1(T, P)$ e $\mu_2(T_2, P_2) = \mu_2(T, P)$.

$$S = S_1 + S_2 \quad (4.2)$$

e la condizione di stato di equilibrio implica che l'entropia abbia un valore stazionario

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (4.3)$$

Esprimendo l'entropia delle due fasi per mezzo del primo principio della termodinamica, è possibile ottenere la condizione di equilibrio

$$\begin{aligned} dS_1 &= \frac{1}{T}dE_1 + \frac{P}{T}dV_1 - \frac{\mu_1}{T}dN_1 \\ dS_2 &= \frac{1}{T}dE_2 + \frac{P}{T}dV_2 - \frac{\mu_2}{T}dN_2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

con le condizioni al contorno

$$E_1 + E_2 = E_0 = \text{cost} \quad (4.5)$$

$$N_1 + N_2 = N_0 = \text{cost} \quad (4.6)$$

$$V_1 + V_2 = V_0 = \text{cost} \quad (4.7)$$

Quindi

$$\begin{aligned} dS = dS_1 + dS_2 &= \frac{1}{T}(dE_1 + dE_2) + \frac{P}{T}(dV_1 + dV_2) - \frac{1}{T}(\mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2) \\ &= -\frac{1}{T}(\mu_1 dN_1 - \mu_2 dN_1) = 0 \\ &\Rightarrow \boxed{\mu_1 = \mu_2} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Se i potenziali sono espressi in funzione della pressione e della temperatura, avendo indicato con T e P le temperature e pressioni uguali delle due fasi, otteniamo l'equazione

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P), \quad (4.9)$$

da cui la pressione e la temperatura delle fasi in equilibrio si possono esprimere come funzioni l'una dell'altra. Quindi, due fasi non si possono trovare in mutuo equilibrio a pressioni e temperature qualsiasi; l'assegnazione di una di queste grandezze determina completamente l'altra.

Portando la pressione e la temperatura sugli assi coordinati, i punti in cui è possibile l'equilibrio delle fasi giacciono su una certa curva (curva di equilibrio delle fasi). I punti che si trovano all'esterno di questa curva rappresenteranno allora stati omogenei del corpo. Al variare dello stato del corpo lungo una linea che interseca la curva di equilibrio si ha una separazione delle fasi (nel punto d'intersezione della curva) e il corpo passa poi ad un'altra fase. Osserviamo che variando lentamente lo stato del corpo quest'ultimo può talvolta restare omogeneo anche nel caso in cui, all'equilibrio completo, dovrebbe iniziare la separazione delle fasi (tali sono, per esempio, un vapore surraffreddato e un liquido surriscaldato). Tali stati sono tuttavia metastabili.

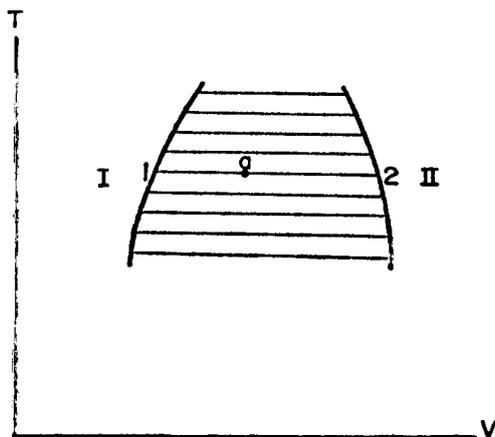
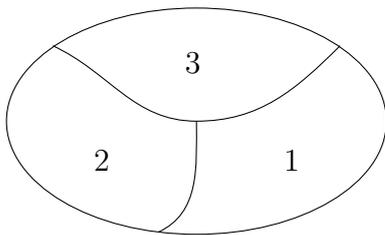


Figura 4.1

Rappresentando l'equilibrio delle fasi con un diagramma in cui la temperatura e il volume (riferito a una certa quantità di materia) si portano sugli assi coordinati, gli stati contenenti

contemporaneamente due fasi occuperanno un intero dominio del piano e non soltanto una curva; questa differenza dal diagramma P, T è dovuta al fatto che, contrariamente alla pressione, il volume V non è lo stesso nelle due fasi, e si ottiene come risultato il diagramma rappresentato in Fig.(4.1). I punti dei domini I e II situati da ambo le parti del dominio tratteggiato corrispondono alla prima e alla seconda fase omogenea. Il dominio tratteggiato rappresenta gli stati in cui le due fasi sono in mutuo equilibrio: in un punto a qualunque si trovano in equilibrio le fasi I e II i cui volumi specifici sono determinati dalle ascisse dei punti 1 e 2 che si trovano su una orizzontale passante per il punto a . Dalla conservazione della quantità di materia è facile concludere che le quantità delle fasi I e II sono allora inversamente proporzionali alle lunghezze dei segmenti $a1$ e $a2$ (*regola della leva*).

Considero ora un sistema macroscopico isolato costituito da tre fasi.



Analogamente alle condizioni di equilibrio di due fasi, l'equilibrio di tre fasi di una stessa materia è determinato dalle uguaglianze

$$P_1 = P_2 = P_3, \quad T_1 = T_2 = T_3, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3. \quad (4.10)$$

Indicando ancora con P e T i valori generali della pressione e della temperatura delle tre fasi, otteniamo le condizioni

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P). \quad (4.11)$$

Queste sono due equazioni a due incognite P e T ; esse hanno per soluzioni determinate coppie di valori di P e T . Gli stati in cui esistono contemporaneamente tre fasi (i cosiddetti *punti tripli*) saranno rappresentati nel diagramma P, T da punti che sono i punti di intersezione delle curve di equilibrio a due a due (Fig.(4.2); i domini I, II, III sono domini di tre fasi omogenee). L'equilibrio di più di tre fasi di una stessa materia è, evidentemente, impossibile.

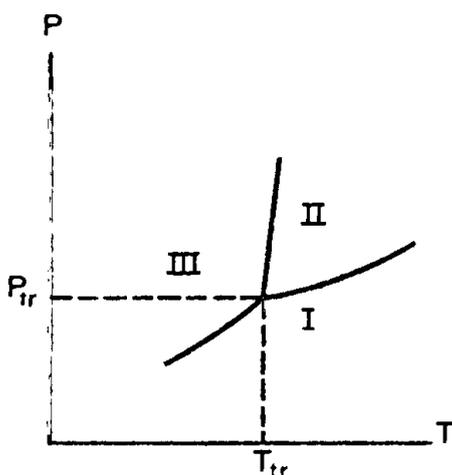


Figura 4.2

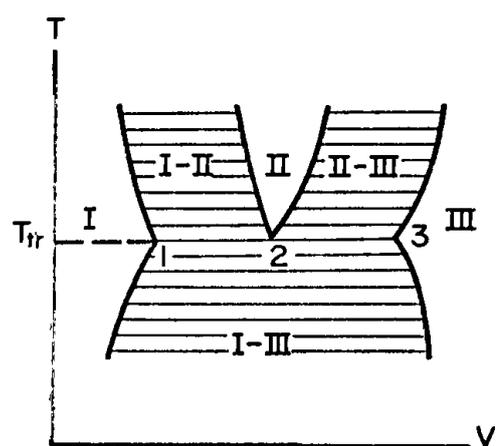


Figura 4.3

Nel diagramma T, V l'intorno di un punto triplo ha la forma rappresentata nella Fig(4.3), dove i domini tratteggiati sono domini di equilibrio delle fasi a due a due; i volumi specifici delle tre fasi che sono in equilibrio nel punto triplo (a temperatura T_{tr}) sono determinati dalle ascisse dei punti 1, 2, 3.

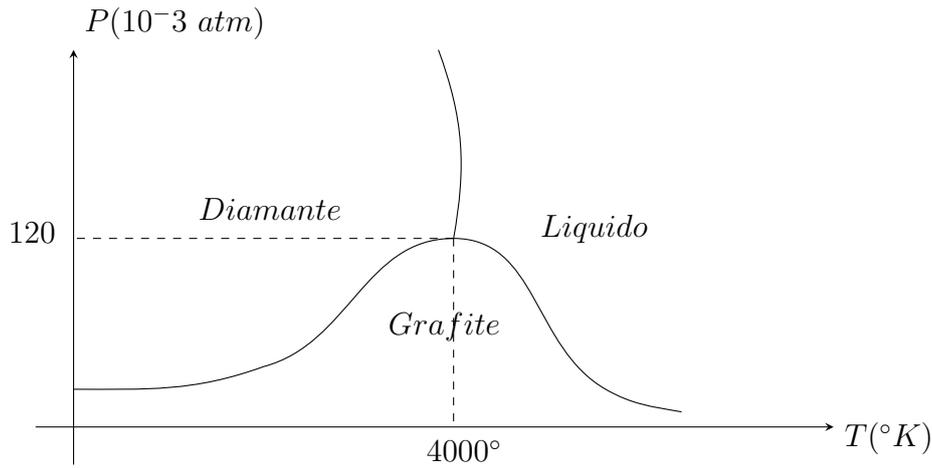


Figura 4.4 Diagramma di stato del carbonio

La transizione da una fase nell'altra è accompagnata da emanazione o assorbimento di una certa quantità di calore (*calore della transizione*). In accordo con le condizioni di equilibrio, una tale transizione avviene a pressione e temperatura costanti. Ma in un processo che avviene a pressione costante la quantità di calore assorbita dal corpo è pari alla variazione della sua funzione termica. Pertanto il calore della transizione riferito ad una molecola è

$$q = \omega_2 - \omega_1, \quad (4.12)$$

dove ω_1 e ω_2 sono funzioni termiche delle due fasi, riferite a una molecola. La grandezza q è positiva se nella transizione dalla prima alla seconda il calore si assorbe, e negativa se il calore si emana.

Poichè μ (per i corpi composti di una stessa sostanza) è il potenziale termodinamico per una molecola, si può scrivere: $\mu = \tilde{E} - T\tilde{S} + P\tilde{V}$ (\tilde{E} , \tilde{S} , \tilde{V} sono, rispettivamente, l'energia, l'entropia, e il volume molecolari). Pertanto la condizione $\mu_1 = \mu_2$ dà

$$(\tilde{E}_1 - \tilde{E}_2) - T(\tilde{S}_1 - \tilde{S}_2) + P(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) = (\omega_2 - \omega_1) - T(\tilde{S}_1 - \tilde{S}_2) = 0, \quad (4.13)$$

dove T e P sono la temperatura e la pressione delle due fasi, da cui

$$q = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1). \quad (4.14)$$

Osserviamo che questa formula deriva direttamente dal fatto che $q = \int T ds$ e la temperatura è costante (questa formula è qui applicabile, poichè la transizione è reversibile: le due fasi nella transizione restano in mutuo equilibrio).

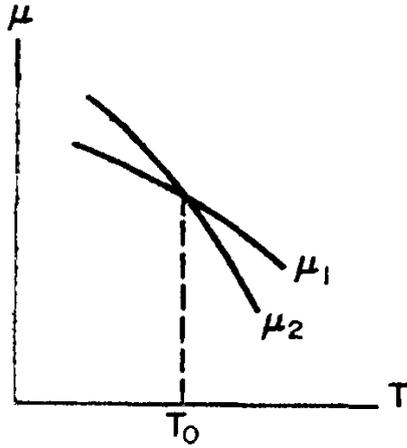


Figura 4.5

Supponiamo che le curve della Fig(4.5) rappresentino i potenziali chimici di due fasi come funzioni della temperatura (per una data pressione). Il punto di intersezione delle due curve determina la temperatura T_0 per cui (a una data pressione) le due fasi si possono trovare in mutuo equilibrio. Per tutte le altre temperature può esistere o una o l'altra fase. È facile vedere che a temperature minori di T_0 esiste, cioè è stabile, la prima fase, e a temperature maggiori di T_0 la seconda. Questo segue dal fatto che è stabile lo stato in cui μ è minore (poiché il potenziale termodinamico tende a un minimo per P e T date). D'altra parte, nel punto d'intersezione delle due curve il valore della derivata $\partial\mu_1/\partial T$ è maggiore di $\partial\mu_2/\partial T$, cioè l'entropia della prima fase $S_1 = -\partial\mu_1/\partial T$ è minore dell'entropia della seconda, $S_2 = -\partial\mu_2/\partial T$. Pertanto il calore della transizione, $q = T(S_2 - S_1)$, è positivo.

Quindi, possiamo concludere che se all'aumentare della temperatura il corpo passa da una fase in un'altra vi è assorbimento di calore. Questo risultato si potrebbe ottenere anche dal principio di *Le Chatelier* (il sistema va verso lo stato per cui il potenziale chimico è il minore possibile).

4.1 Transizione di fase del I ordine

Definiamo *transizione di fase del I ordine* una transizione di fase in cui la derivata prima del potenziale chimico è discontinua. Prima di trattare questo caso facciamo un'analisi preliminare sulla relazione di μ con l'entropia e il volume

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV + \mu dN \\ d\Phi &= -SdT + Vdp + \mu dN \end{aligned} \quad (4.15)$$

sapendo che $\Phi = E - TS + PV$. Ma $\Phi = \mu N$ per cui $d\Phi = \mu dN + Nd\mu$. Per cui

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP. \quad (4.16)$$

Definiamo

$$\tilde{S} \equiv \frac{S}{N} = -\left.\frac{\partial\mu}{\partial T}\right|_P, \quad \tilde{V} \equiv \frac{V}{N} = \left.\frac{\partial\mu}{\partial P}\right|_T \quad (4.17)$$

l'entropia e il volume della singola molecola. Per cui nel caso di una transizione del I ordine

$$\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1 = \left.\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P\right| - \left.\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P\right| \neq 0 \quad (4.18)$$

$$\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1 = \left.\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T\right| - \left.\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T\right| \neq 0 \quad (4.19)$$

Sappiamo che in condizioni di equilibrio $d\mu_1 = d\mu_2$, per cui

$$\left. \begin{aligned} d\mu_1 &= -\tilde{S}_1 dT + \tilde{V}_1 dP \\ d\mu_2 &= -\tilde{S}_2 dT + \tilde{V}_2 dP \end{aligned} \right\} \Rightarrow (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)dT = (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)dP.$$

Per cui lungo la curva di transizione si trova la formula di *Clausius-Clapeyron*

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}} \quad (4.20)$$

con $q = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$. Questa formula determina la variazione della pressione delle fasi in equilibrio al variare della temperatura o, in altre parole, la variazione della pressione con la temperatura lungo la curva di equilibrio delle fasi. La stessa formula scritta così

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{q} \quad (4.21)$$

determina la variazione della temperatura di transizione tra le due fasi (per esempio, del punto di congelamento o del punto di ebollizione) al variare della pressione. Poiché il volume molecolare del gas è sempre maggiore del volume del liquido e poiché quando il liquido si trasforma in vapore il calore è assorbito, la temperatura di ebollizione, all'aumentare della pressione, aumenta sempre ($dT/dP > 0$). Il punto di congelamento, invece, si innalza o si abbassa, all'aumentare della pressione, a seconda che aumenti o diminuisca il volume del corpo in fusione (fa eccezione un isotopo liquido di elio He^2 , per il quale il calore di fusione in certo intervallo di temperatura è negativo). Tutte queste conseguenze della formula (4.20) sono in pieno accordo con il principio di Le Chatelier. Consideriamo, ad esempio, un liquido in equilibrio con il suo vapore saturo. All'aumentare della pressione la temperatura di ebollizione deve aumentare e, di conseguenza, una parte del vapore si trasformerà in liquido, il che implicherà a sua volta una diminuzione della pressione, cioè il sistema sembra opporsi all'azione tendente a rompere l'equilibrio.

Consideriamo il caso particolare della formula (4.20), in cui si tratta dell'equilibrio del solido o liquido con il suo vapore. La formula (4.20) determina la variazione della pressione del vapore saturo in funzione della temperatura.

Il volume del gas è in generale notevolmente maggiore di quello di un corpo condensato contenente lo stesso numero di particelle. Pertanto possiamo trascurare nella (4.20) il volume \tilde{V}_1 rispetto al volume V_2 (assumiamo il gas come seconda fase), cioè possiamo ritenere che

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qN}{TV_2}. \quad (4.22)$$

Considerando il calore come un gas perfetto, esprimiamone il volume in funzione della pressione e della temperatura secondo la formula $PV = NT$, per cui

$$\frac{dP}{dT} = q \frac{P}{T^2}, \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{P} dP = \frac{q}{T^2} dT \quad (4.23)$$

e negli intervalli di temperatura nei quali il calore di transizione di può assumere costante, la pressione del vapore saturo varia secondo la legge

$$P = P_0 e^{-q/T} \quad (4.24)$$

Sperimentalmente si trova

$T^{\circ}C$	0	50	100	120	200
$P(atm)$	6×10^{-3}	0.126	1.03	2.02	15.9

Tabella 4.1

4.2 Punto critico

La curva di equilibrio di fase (nel piano P, T) può arrestarsi in un certo punto (Fig(4.6)); un tale punto si chiama *punto critico*, la temperatura e la pressione corrispondenti sono dette *temperatura critica* e *pressione critica*. A temperature maggiori di T_{cr} e a pressioni maggiori di P_{cr} non esistono fasi diverse e il corpo è sempre omogeneo.

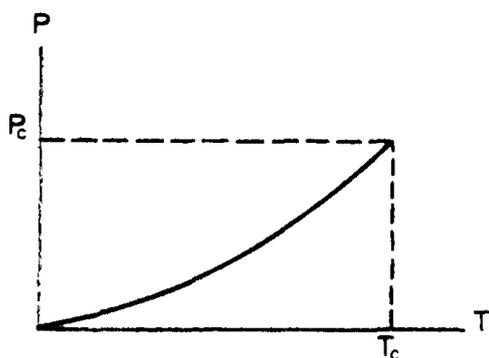


Figura 4.6

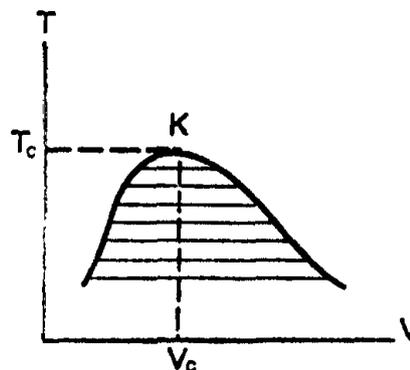


Figura 4.7

Si può dire che nel punto critico la differenza tra le due fasi scompare. Il concetto di punto critico è stato introdotto originariamente da *D. I. Mendeleev* (1860).

In presenza di un punto critico il diagramma di equilibrio nelle coordinate T e V ha la forma data nella Fig.(4.7). All'avvicinarsi della temperatura al suo valore critico, i volumi specifici delle fasi in mutuo equilibrio si avvicinano sino a coincidere nel punto critico (K nella Fig(4.7)). Il diagramma, nelle coordinate P, V , ha una forma analoga.

Se si ha un punto critico, tra due stati qualsiasi della materia può esservi una transizione continua in cui non avviene mai la separazione in due fasi. Perché ciò accada occorrerebbe cambiare lo stato lungo una qualunque curva contornante il punto critico e non intersecante in nessun punto la curva di equilibrio. In questo senso la presenza di un punto critico rende convenzionale il concetto stesso di fasi diverse, ed è impossibile, in tutti i casi, indicare quali stati siano relativi a una fase e quali all'altra. A essere rigorosi, si può parlare di due fasi solo nel caso in cui esistono tutte e due contemporaneamente e sono a contatto, cioè in punti appartenenti alla curva di equilibrio.

È evidente che il punto critico può esistere solo per fasi che differiscono quantitativamente. Tali sono, ad esempio, un liquido e un gas che differiscono solo per una maggiore o minore interazione tra le molecole.

Viceversa, fasi come un liquido e un solido (cristallo) o le diverse modificazioni cristalline della materia sono qualitativamente distinte poiché la loro simmetria interna è diversa. È chiaro che di ogni proprietà (o elemento) di simmetria si può dire che o esiste o non esiste; essa può comparire o scomparire solo bruscamente, e non gradualmente. In ogni stato il corpo gode o di una o dell'altra simmetria, e quindi si può sempre indicare una delle due fasi alla quale si riferisce. Pertanto il punto critico non può esistere per tali fasi, e la curva di equilibrio deve o andare all'infinito o arrestarsi intersecandosi con le curve di equilibrio delle altre fasi.

4.3 Transizione di fase ghiaccio-acqua

Consideriamo una transizione di fase tra ghiaccio e acqua. In questo caso si avrà

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} < 0 \quad (4.25)$$

questo perchè per un grammo di acqua e ghiaccio

$$\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1 = (1.00 - 1.09) \text{ cm}^3 = -0.091 \text{ cm}^3. \quad (4.26)$$

A una temperatura $T \sim 273^\circ K$ si vede che il calore latente (per 1 grammo di sostanza) è pari a $q = 80 \text{ cal} \sim 80 \times 42.7 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3$, per cui

$$\frac{dP}{dT} \sim -\frac{80 \times 43}{273 \times 10^{-1}} \sim -138 \text{ atm}/^\circ K \quad (4.27)$$

e ottengo la Fig(4.8).

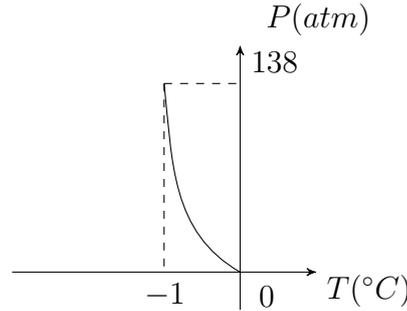


Figura 4.8

Se ho una grandezza $A(P, T)$, potrei valutare la sua variazione lungo la curva di transizione secondo la formula

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P \frac{\partial T}{\partial P} = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{q} \quad (4.28)$$

oppure

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T \frac{\partial P}{\partial T} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T \frac{q}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \quad (4.29)$$

Consideriamo ora la derivata del calore $q = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\mu &= (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) + T \left(\frac{\partial(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)}{\partial T}\right)_\mu \\ &= \frac{q}{T} + T \left[\left(\frac{\partial(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)}{\partial P}\right)_T \frac{q}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \right] \\ &= \frac{q}{T} + T \frac{\tilde{C}_{P,2} - \tilde{C}_{P,1}}{T} + \frac{q}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \left(\frac{\partial(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (4.30)$$

e sapendo che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial V \partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right) = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4.31)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP, \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T \quad (4.32)$$

$$(4.33)$$

si ottiene

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\mu = \frac{q}{T} + \tilde{C}_{P,2} - \tilde{C}_{P,1} - \frac{q}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \left(\frac{\partial(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{\partial T}\right)_P. \quad (4.34)$$

Consideriamo la transizione acqua-vapore per cui $V_2 \gg V_1$ e V_2 soddisfa l'equazione di stato dei gas perfetti (si suppone che il vapore si comporti come un gas perfetto)

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\mu = \frac{q}{T} + \tilde{C}_{P,2} - \tilde{C}_{P,1} - \frac{qP}{T} \frac{1}{P} = \tilde{C}_{P,2} - \tilde{C}_{P,1}. \quad (4.35)$$

Valutiamo ora come varia lungo la curva di transizione il coefficiente

$$\alpha = \frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_\mu. \quad (4.36)$$

Come abbiamo già detto il vapore si comporta come un gas perfetto per cui

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial P}\right)_\mu = \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial T}\right)_P \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{q} = -\frac{T}{P^2} + \frac{1}{P} \frac{T^2}{Pq} = \frac{T}{P^2} \left(\frac{T}{q} - 1\right) \quad (4.37)$$

e infine si ottiene

$$\alpha = \frac{P}{T} \frac{T}{P^2} \left(\frac{T}{q} - 1\right) = \frac{1}{P} \left(\frac{T}{q} - 1\right) \quad (4.38)$$

Calcoliamo ora la variazione del calore specifico del vapore lungo la curva di transizione liquido vapore. Il calore specifico sarà

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_\mu &= T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_P + T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P}\right)_T \frac{\partial P}{\partial T} \\ &= \tilde{C}_P - T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P \frac{\partial P}{\partial T} = \tilde{C}_P - \frac{q}{T}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

4.4 Legge degli stati corrispondenti

L'equazione di interpolazione di Van der Waals

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (4.40)$$

è in accordo qualitativo con le proprietà di transizione tra il liquido e il vapore descritte sopra.

Le isoterme determinate da questa equazione sono rappresentate nella Fig(4.9). Le curve passanti sopra il punto critico K rappresentano le funzioni monotone decrescenti $P(V)$ per $T > T_{cr}$. L'isoterma passante per il punto critico ha in esso un flesso. A temperature $T < T_{cr}$ ogni isoterma ha un minimo e un massimo tra cui è compreso l'intervallo contenente $(\partial P/\partial V)_T > 0$; questi intervalli (tratteggiati nella Fig.(4.9)) non corrispondono a nessuno stato omogeneo della materia esistente realmente in natura.

Come è stato già detto precedentemente, alla transizione di equilibrii liquido-gas corrisponde un segmento di retta orizzontale intersecante l'isoterma. Il livello su cui si deve tracciare questo segmento è determinato dalla condizione di equilibrio di fase $\mu_1 = \mu_2$ che scriviamo nella forma

$$\int_1^2 d\mu = 0, \quad (4.41)$$

dove l'integrale è esteso al cammino della transizione dallo stato di una fase allo stato dell'altra. Integrando lungo le isoterme, abbiamo

$$d\mu = \tilde{V} dP \quad (4.42)$$

cosicché

$$\int_1^2 \tilde{V} dP = 0 \quad (4.43)$$

Dal punto di vista geometrico, questa condizione significa l'uguaglianza delle aree tratteggiate nella Fig.(4.9) per una delle isoterme (*regola di Maxwell*).

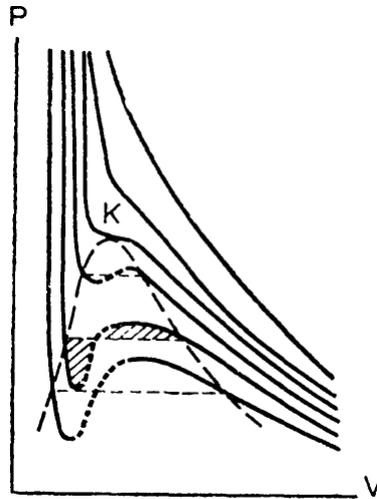


Figura 4.9

La temperatura, il volume e la pressione critici si possono esprimere in funzione dei parametri a e b che figurano nell'equazione di Van der Waals. A tale scopo deriviamo l'espressione (4.40) e scriviamo le equazioni

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (4.44)$$

che determinano il punto di flesso dell'isoterma. Insieme all'equazione (4.40) esse danno

$$T_{cr} = \frac{8a}{27b}, \quad V_{cr} = 3Nb, \quad P_{cr} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (4.45)$$

Introduciamo ora la temperatura, la pressione e il volume ridotti secondo la definizione

$$T' = \frac{T}{T_{cr}}, \quad P' = \frac{P}{P_{cr}}, \quad V' = \frac{V}{V_{cr}} \quad (4.46)$$

L'equazione di Van der Waals espressa in funzione di questa grandezza assume la forma

$$\left(P' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T' \quad (4.47)$$

In questa equazione figurano soltanto V' , P' , T' e non entrano altre grandezze che caratterizzino la materia in questione. Pertanto questa è l'equazione di stato di tutti i corpi cui in generale è applicabile l'equazione di Van der Waals. Gli stati in cui due corpi hanno gli stessi T' , P' e V' si chiamano *stati corrispondenti* (sono evidentemente corrispondenti gli stati critici di tutti i corpi). Inoltre segue che se due corpi hanno due delle tre grandezze V' , P' , T' uguali, allora hanno uguale anche la terza di queste grandezze, vale a dire che essi si trovano in stati corrispondenti (*legge degli stati corrispondenti*).

Le isoterme 'ridotte' $P' = P'(V')$ sono le stesse per tutte le sostanze. Quindi, sono le stesse anche le posizioni dei segmenti di retta che determinano i punti di transizione del liquido in gas. Pertanto si può concludere che alle stesse temperature ridotte tutte le sostanze devono avere: la stessa pressione ridotta del vapore saturo, lo stesso volume specifico ridotto del vapore saturo, lo stesso volume specifico ridotto del liquido che si trova in equilibrio con il vapore saturo.

In conclusione, osserviamo che la legge degli stati corrispondenti non è specifico per l'equazione di Van der Waals. I parametri che caratterizzano un corpo scompaiono passando alle grandezze ridotte da qualsiasi equazione di stato contenente in tutto due parametri. La legge degli stati corrispondenti, intesa come un'asserzione generale non legata propriamente a questa o a quell'altra forma dell'equazione di stato, è di per sé un pò più esatta dell'equazione di Van der Waals. Ciò nonostante la sua applicazione è in generale assai limitata.

4.5 Transizione di fase del secondo ordine

Considero un sistema macroscopico isolato caratterizzato da due fasi distinte. In condizioni di equilibrio

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad (4.48)$$

e abbiamo visto che in una transizione del primo ordine le derivate prime del potenziale chimico sono discontinue. Supponiamo ora che le derivate prime siano continue

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \quad (4.49)$$

e che ci sia discontinuità nelle derivate seconde

$$\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2}, \quad \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial P}. \quad (4.50)$$

In queste condizioni si parla di *transizione del II ordine*. In questo caso il volume e l'entropia non sono funzioni con discontinuità e quindi $q = 0$ non vi è variazione dell'energia del sistema. In generale quando

$$\begin{aligned} \frac{\partial^m \mu_1}{\partial x_i^m} &= \frac{\partial^m \mu_2}{\partial x_i^m} \quad \text{con } m = 1, \dots, n-1 \\ \frac{\partial^n \mu_1}{\partial x_i^n} &\neq \frac{\partial^n \mu_2}{\partial x_i^n} \end{aligned} \quad (4.51)$$

con $x_i = T, P$, si parla di *transizione di fase di ordine n* (Paul Herenfest).

Consideriamo una transizione di fase del secondo ordine, per cui

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP \quad (4.52)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T} \quad (4.53)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T \quad (4.54)$$

$$\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial P} = -\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P \quad (4.55)$$

quindi c'è un collegamento con il cambio di simmetria. Vogliamo ottenere un'equazione simile a quella di Clausius-Clapeyron e per fare ciò sviluppiamo i potenziali chimici fino al secondo ordine e consideriamo la variazione del salto. Definendo la variazione del potenziale chimico come

$$[\mu] \equiv \mu_2(T, P) - \mu_1(T, P) \quad (= 0) \quad (4.56)$$

e allo stesso modo si utilizza la notazione delle parentesi quadre per indicare il salto. Si ottiene quindi

$$\begin{aligned} \delta[\mu] &= [\mu] + \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T\right] dP \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P\right] (dT)^2 + \left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial P}\right)\right] dTdP + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)\right] (dP)^2 \\ &= -\frac{1}{2} \frac{[\tilde{C}_P]}{T} (dT)^2 + \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dTdP + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] (dP)^2 \end{aligned} \quad (4.57)$$

in quanto le derivate prime sono continue. P e T non sono indipendenti ma sono legati dalla relazione $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$.

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{[\tilde{C}_P]}{T} (dT)^2 + \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dTdP + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] (dP)^2 &= 0 \\ \Rightarrow \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] \left(\frac{dP}{dT}\right)^2 + 2 \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] \frac{dP}{dT} - \frac{[\tilde{C}_P]}{T} &= 0 \end{aligned} \quad (4.58)$$

La derivata deve essere sempre definita e deve avere un unico valore. L'equazione può essere vista come un'equazione di secondo grado che ammette un'unica soluzione nel caso in cui il determinante è nullo, ossia

$$\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]^2 + \frac{[\tilde{C}_P]}{T} \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] = 0 \quad (4.59)$$

e dal vincolo

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]}{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right]} \quad (4.60)$$

si ottiene

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] &= - \frac{T}{[\tilde{C}_P]} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]^2 \\ \Rightarrow \frac{dP}{dT} &= \frac{[\tilde{C}_P]}{T \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]} \end{aligned} \quad (4.61)$$

questa è l'equazione di Ehrenfest (equivalente all'equazione di Clapeyron-Clausius).

La transizione di fase del secondo ordine è più rara rispetto a quella del primo. Un esempio di transizione del secondo ordine è legato alla *superconduttività*. Questo fenomeno fu scoperto per la prima volta nel 1911 da Heike Kamerlingh Onnes, il quale notò che alcuni particolari materiali, detti superconduttori, assumono resistenza nulla al passaggio di corrente elettrica al di sotto di una certa temperatura critica ed espellono (completamente o in parte) i campi magnetici presenti al loro interno (Effetto Meissner).

La resistività di un conduttore elettrico convenzionale decresce proporzionalmente al decrescere della temperatura. La proporzionalità lascerebbe intendere che a temperature prossime allo zero assoluto la resistività tenda a zero: questo non avviene. Anche in ottimi conduttori come l'oro, il rame o l'argento permane una sensibile resistenza anche a valori prossimi allo zero assoluto.

Nei superconduttori, invece, si manifesta una improvvisa e totale caduta della resistività a zero quando il conduttore è raffreddato a temperature inferiori alla sua temperatura di transizione allo stato di superconduzione, detta anche temperatura critica. Tale temperatura è tipica per ogni materiale superconduttore. La condizione di superconduzione permane se le condizioni che la inducono sono mantenute. L'assenza di resistività, insieme all'espulsione del campo magnetico, sono i fenomeni che definiscono il superconduttore.

Come abbiamo già anticipato, il passaggio dallo stato normale a quello superconduttivo è una transizione di fase di secondo ordine. La temperatura critica della transizione dipende dalla natura del materiale, dalla presenza di campi magnetici e dalla densità di corrente che attraversa il materiale. In particolare il campo elettro-magnetico ostacola l'instaurarsi della superconduttività e abbassa la temperatura di transizione.

La teoria generalmente accettata come spiegazione di tale fenomeno, nota come teoria BCS, dalle iniziali dei tre fisici che l'hanno proposta (Bardeen, Cooper, Schrieffer), spiega il fenomeno come dovuto alle interazioni degli elettroni col reticolo cristallino, risultanti in un effetto netto di attrazione tra gli elettroni con spin opposti. Essi formano delle coppie, dette coppie di Cooper, che si comportano come una particella di spin 0. Tutte le particelle di spin 0 sono bosoni, al pari dei fotoni, e tendono a raggrupparsi in un unico stato quantistico, con ampiezza di probabilità proporzionale a \sqrt{n} , dove n è il numero di particelle nello stesso stato. La probabilità che una tale coppia sia distrutta dai moti termici obbedisce alla distribuzione di Maxwell-Boltzmann, ed è quindi proporzionale a $e^{-\frac{E_{coppia}}{kT}}$.

L'energia di legame di queste coppie è normalmente molto bassa, tanto che per metalli normali bastano temperature di pochi kelvin per romperle. Quando però si è al di sotto della

temperatura critica, ecco che tutte le coppie di elettroni hanno lo stesso stato quantistico, e sono dunque indistinguibili. Ora, dato che questi sono gli effetti netti dell'interazione tra elettroni e reticolo cristallino, in pratica è come se il reticolo non ci fosse, e si avesse una corrente libera di elettroni, che fluisce senza resistenza da parte del reticolo.

Poiché l'energia di legame è piccola, la distanza tra gli elettroni in una coppia è ampia, tanto da superare la distanza media tra le stesse coppie. Non tutti gli elettroni liberi formano coppie, e il numero degli elettroni normali sarà tanto maggiore quanto più la T è vicina alla temperatura di superconduzione.

Analizziamo ora l'effetto Meissner, ossia il meccanismo attraverso il quale un superconduttore è in grado di escludere (o di espellere) dal suo interno un campo magnetico esterno. Consideriamo una barra di metallo a una certa temperatura all'interno di un campo magnetico.

All'interno del metallo il campo magnetico sarà

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (4.62)$$

dove \vec{H} è il campo magnetico applicato dall'esterno e \vec{M} rappresenta la magnetizzazione della barra di metallo.

In uno stato di superconduttività si trova che $\vec{B} = 0$ per cui $\vec{M} = -\frac{1}{4\pi}\vec{H}$. Al di sotto di una temperatura critica T_{cr} si realizza questa condizione e il campo magnetico viene 'espulso' dall'interno del corpo (in realtà vi è una regione interna al corpo dell'ordine di qualche nm nella quale è presente il campo \vec{B}). Al di sopra di questa temperatura critica, invece, il corpo è immerso nel campo magnetico.

Vediamo che succede da un punto di vista termodinamico. Considero Φ^* come il potenziale di Gibbs in presenza di campo magnetico esterno per cui

$$d\Phi^* = -SdT + VdP - V\vec{M} \cdot d\vec{H}, \quad (4.63)$$

e per il potenziale chimico si ottiene

$$d\mu = \frac{d\Phi^*}{N} = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP - \tilde{V}\vec{M} \cdot d\vec{H}. \quad (4.64)$$

Consideriamo il caso in cui il sistema si trovi in stato di superconduttore, per il quale $\vec{B} = 0$ e quindi $\vec{H} = -4\pi\vec{M}$, e il potenziale chimico risulterà

$$\begin{aligned} d\mu_S &= -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP + \frac{1}{4\pi}\tilde{V}\vec{H} \cdot d\vec{H} = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP + \frac{1}{8\pi}\tilde{V}d\vec{H}^2 \\ &= -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP + \frac{1}{8\pi}d(\tilde{V}\vec{H}^2) \end{aligned} \quad (4.65)$$

e si vede che in questa situazione

$$\mu_S(T, P, H) = \mu_S(T, P, H = 0) + \frac{1}{8\pi}\tilde{V}H^2. \quad (4.66)$$

L'interazione del campo magnetico con il momento magnetico del metallo produce un termine aggiuntivo nel potenziale chimico. In stato di equilibrio di fase si deve avere

$$\mu_S(T, P, H = 0) + \frac{1}{8\pi}\tilde{V}H_{cr}^2 = \mu_N(T, P) \quad (4.67)$$

dove il pedice N sta ad indicare lo stato 'normale' del sistema prima dello stato di superconduttività. Questa relazione ci definisce una curva di transizione di fase. Per certi valori di

$H > H_{cr}$ il sistema sceglierà μ_N in quanto è il minore possibile tra i due (per il principio di Le Chatelier), mentre per $H < H_{cr}$ il sistema sceglierà lo stato di superconduttività.

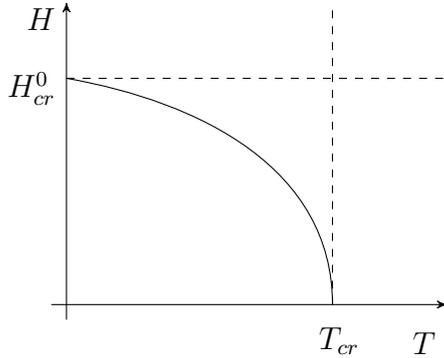


Figura 4.10

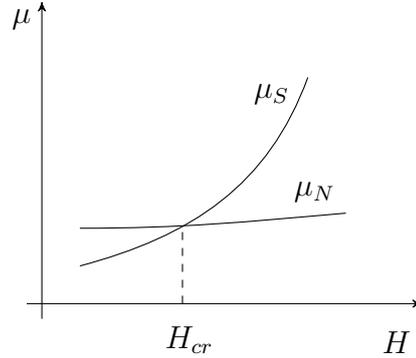


Figura 4.11

Calcoliamo le derivate prime del potenziale chimico per vedere di che tipo di transizione di fase si tratta.

$$\begin{aligned}\tilde{S}_S - \tilde{S}_N &= - \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} (\mu_N - \mu_S) \Big|_P \\ &= \frac{1}{8\pi} \frac{\partial}{\partial T} (\tilde{V} H_{cr}^2) \Big|_P = \frac{1}{8\pi} 2\tilde{V}_S H_{cr}(T) \left(\frac{\partial H_{cr}}{\partial T} \right)_P\end{aligned}\quad (4.68)$$

$$\begin{aligned}\tilde{V}_S - \tilde{V}_N &= \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial P} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial P} (\mu_N - \mu_S) \Big|_T \\ &= - \frac{1}{8\pi} \frac{\partial}{\partial P} (\tilde{V} H_{cr}^2) \Big|_T = - \frac{1}{4\pi} \tilde{V}_S H_{cr}(T) \left(\frac{\partial H_{cr}}{\partial P} \right)_T\end{aligned}\quad (4.69)$$

Da queste relazioni segue che se $T < T_{cr}$, $H_{cr} \neq 0$, $\frac{\partial H_{cr}}{\partial T} < 0$ e

$$\tilde{S}_S - \tilde{S}_N < 0, \quad \tilde{V}_S - \tilde{V}_N > 0. \quad (4.70)$$

Pertanto per $T < T_{cr}$ si ha una transizione di fase del primo ordine e quindi ci sarà un'equazione di Clapeyron Clausius per la quale

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(\tilde{V}_S - \tilde{V}_N)}. \quad (4.71)$$

Se invece $H = 0$, $T \rightarrow T_{cr}$ e si ha una transizione di ordine successivo, infatti si ha che

$$\tilde{S}_S - \tilde{S}_N = \tilde{V}_S - \tilde{V}_N = 0. \quad (4.72)$$

e ci sarà una variazione dei calori specifici

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{P,S} - \tilde{C}_{P,N} &= T \left(\frac{\partial}{\partial T} (\tilde{S}_S - \tilde{S}_N) \right)_P \\ &= \frac{T}{4\pi} \tilde{V}_S \left\{ \left(\frac{\partial H_{cr}}{\partial T} \right)_P^2 + \left(\frac{\partial^2 H_{cr}}{\partial T^2} \right)_P H_{cr} \right\} \Big|_{\substack{T=T_{cr} \\ H_{cr}=0}} \\ &= \frac{T}{4\pi} \tilde{V}_S \left(\frac{\partial H_{cr}}{\partial T} \right)_P^2 > 0,\end{aligned}\quad (4.73)$$

mentre la variazione dei volumi sarà

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_s}{\partial P} - \frac{\partial \tilde{V}_N}{\partial P} \right)_T = -\frac{T}{4\pi} \tilde{V}_S \left(\frac{\partial H_{cr}}{\partial P} \right)_{T=T_{cr}}^2 < 0. \quad (4.74)$$

Quindi, come si può vedere, si ha una transizione di fase del secondo ordine per la quale ci sarà un'equazione di Ehrenfest della forma

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{C}_{P,S} - \tilde{C}_{P,N}}{T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P} \quad (4.75)$$

dove il segno non è sempre positivo dal momento che dipende dal segno della derivata di H_{cr}

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{4\pi} \tilde{V}_S \left(\frac{\partial H_{cr}(T)}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial H_{cr}}{\partial P} \right)_T \quad (4.76)$$

A livello microscopico questo fenomeno è legato alla presenza o assenza di (un gruppo) simmetria (coppie di Cooper).

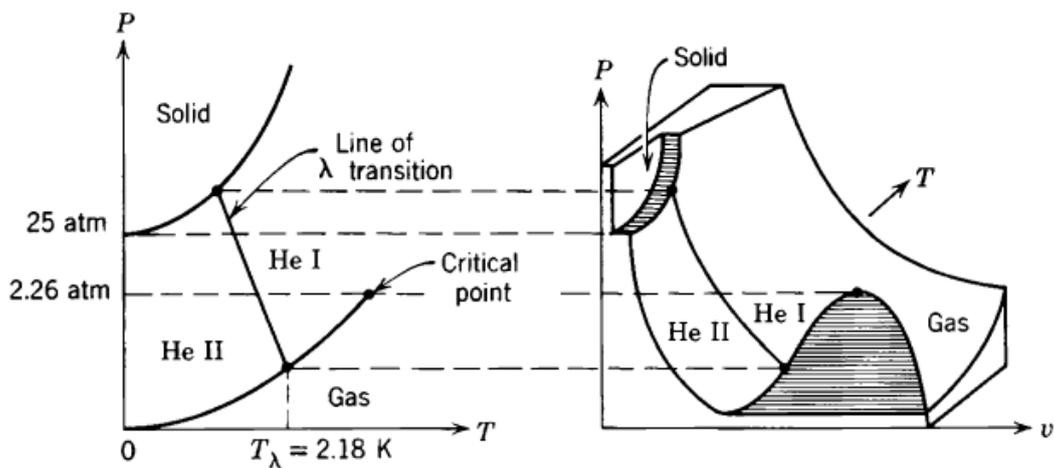


Figura 4.12 Diagramma di stato dell' He^4

Nella Fig(4.12) è rappresentato il diagramma di stato dell' He^4 . Nello stato di liquido si ha una transizione di fase del secondo ordine.

4.6 Teoria di Landau

Le transizioni fra le fasi di simmetria diversa (cristallo, liquido, diverse modificazioni cristalline) non possono avvenire in modo continuo, come invece è possibile per un liquido e un gas. Il corpo gode in ogni stato di una o di un'altra simmetria, e pertanto si può sempre indicare a quale delle due fasi esso si riferisce.

Il passaggio fra le diverse modificazioni cristalline si effettua di solito mediante una transizione di fase, con un brusco cambiamento del reticolo cristallino, e lo stato del corpo subisce un salto. Tuttavia accanto a tali transizioni discontinue sono possibili altre transizioni, legate a un cambiamento di simmetria.

Per esplicitare la natura di queste transizioni riferiamoci ad un esempio. Ad alte temperature $BaTiO_3$ ha un reticolo cubico con la cella rappresentata nella Fig(4.9) (gli atomi di Ba si trovano ai vertici, gli atomi di O nei centri delle facce e gli atomi di Ti nei centri delle celle). Al diminuire della temperatura, per un determinato valore di questa, gli atomi di Ti e di O cominciano a spostarsi rispetto agli atomi di Ba lungo uno degli spigoli del cubo. È evidente che appena inizia questo spostamento la simmetria del reticolo cambia immediatamente trasformandosi da cubica in tetragonale. Questo esempio caratterizza il cambiamento di stato del corpo senza salto.

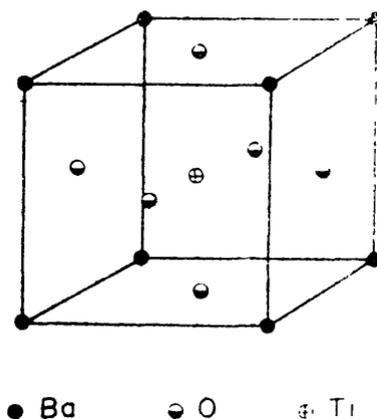


Figura 4.13

La disposizione degli atomi nel cristallo (in realtà bisognerebbe parlare della distribuzione delle probabilità delle diverse posizioni degli atomi nello spazio e della simmetria di questa distribuzione) cambia in modo continuo. Ma già uno spostamento infinitesimo degli atomi dalla loro disposizione simmetrica iniziale è sufficiente perchè la simmetria del reticolo cambi immediatamente. Un tale passaggio da una modificazione cristallina ad un'altra si chiama *transizione di fase di seconda specie*. Le transizioni di fase di seconda specie si chiamano anche *punti di Curie* (soprattutto nei casi in cui sono legate al cambiamento della struttura magnetica del corpo).

Quindi, una transizione di fase di seconda specie è continua nel senso che lo stato del corpo cambia in modo continuo. Sottolineiamo, però, che la simmetria nel punto di transizione cambia, evidentemente, con salti e si può indicare ad ogni istante a quale delle due fasi il corpo si riferisce. Mentre nel punto di transizione di prima specie i corpi si trovano in equilibrio nei due stati diversi, nel punto di transizione di seconda specie gli stati delle due fasi coincidono.

Oltre i casi in cui il cambiamento di simmetria del corpo è realizzato mediante uno spostamento degli atomi, il cambiamento di simmetria durante la transizione di fase di seconda specie può essere legato al cambiamento dell'*ordine* del cristallo. Il concetto di ordine compare se il numero di nodi del reticolo, in cui possono trovarsi gli atomi di una data sorta, supera il numero di questi atomi. Chiameremo 'propri' i punti in cui si trovano gli atomi di una data sorta in un cristallo perfettamente ordinato, a differenza dei punti 'impropri' in cui passano parzialmente gli atomi quando il cristallo risulta 'disordinato'. Parlando delle transizioni di seconda specie, vedremo che in molti casi, che ci interessano, i nodi propri e impropri sono geometricamente del tutto simili e si distinguono soltanto per il fatto che le probabilità di trovare atomi di una data sorta sono diverse. Se ora queste probabilità nei punti propri ed impropri sono le stesse tutti questi nodi sono equivalenti, di conseguenza, compaiono nuovi elementi di simmetria, vale a dire che la simmetria del reticolo aumenta. Chiameremo *disordinato* un tale cristallo.

Abbiamo parlato soltanto di transizioni fra le modificazioni cristalline diverse. Ma le transizioni di fase di seconda specie non devono essere necessariamente legate al cambiamento di simmetria della disposizione degli atomi nel reticolo. Mediante una transizione di seconda specie può essere realizzata anche la mutua trasformazione di due fasi che differiscono per un'altra proprietà di simmetria. Tali sono i punti di Curie delle sostanze ferromagnetiche o antiferromagnetiche; in questo caso si ha a che fare con il cambiamento di simmetria della disposizione dei momenti magnetici elementari nel corpo (e precisamente con la scomparsa di correnti j in esso). Il passaggio di un metallo allo stato superconduttore (in assenza di campo magnetico) e il passaggio dell'elio liquido allo stato superfluido sono anche transizioni di fase di seconda specie (come abbiamo già visto). In questi due casi lo stato del corpo cambia in modo continuo, ma nel punto di transizione il corpo acquista una proprietà qualitativamente nuova.

Poiché gli stati delle due fasi nel punto di transizione di seconda specie coincidono, è chiaro che la simmetria del corpo nel punto stesso di transizione deve comunque contenere tutti gli elementi di simmetria di entrambe le fasi. Il cambiamento di simmetria del corpo in una transizione di fase di seconda specie gode della seguente proprietà generale molto importante: la simmetria di una fase è più alta che la simmetria dell'altra. Sottolineiamo che in una transizione di fase di prima specie il cambiamento di simmetria del corpo non è soggetto a nessuna restrizione, e le simmetrie delle due fasi possono non avere niente in comune.

Nella maggioranza dei casi di transizione di fase di seconda specie la fase più simmetrica corrisponde alle temperature più alte, e la fase meno simmetrica alle temperature più basse. In particolare, una transizione di seconda specie da uno stato ordinato in quello disordinato è accompagnata sempre da un aumento di temperatura. Questa regola, però, non è legge termodinamica e ammette quindi delle eccezioni.

Facciamo un passo indietro e riprendiamo il fenomeno del paramagnetismo e quello del ferromagnetismo. In particolare se consideriamo un corpo macroscopico in presenza di un campo magnetico esterno, tutti gli atomi avranno un certo momento magnetico e l'interazione sarà della forma $-\vec{M} \cdot \vec{H}$. Quasi tutti gli \vec{M} degli atomi si orienteranno in direzione del campo magnetico. In assenza di campo esterno, in generale, gli \vec{M} sono orientati casualmente in modo da produrre un corpo macroscopicamente privo di magnetizzazione. Sotto una certa temperatura, però, ci sarà un certo momento magnetico macroscopico (ferromagnetismo).

Il parametro d'ordine che regola la transizione di fase in questo fenomeno è il \vec{M} . Se, infatti, $\vec{M} \neq 0$ allora siamo in presenza di una fase simmetrica; se $\vec{M} = 0$ allora siamo in presenza di una fase 'asimmetrica'.

Per dare una caratteristica quantitativa al cambiamento di transizione di fase, *L. D. Landau* introdusse la grandezza η , nota come *parametro d'ordine*, e definita in modo tale da assumere

valori diversi da zero (positivi o negativi) nella fase asimmetrica e da essere nulla nella fase simmetrica.

La teoria quantitativa delle transizioni di fase di seconda specie parte dallo studio delle grandezze termodinamiche del corpo per deviazioni date dallo stato di simmetria (cioè per valori dati del parametro d'ordine η); così, il potenziale termodinamico del corpo si presenta come funzione di P , T e η . In questo caso, bisogna evidentemente tener conto che nella funzione $\Phi(P, T, \eta)$ la variabile η è diversa, in un certo senso, dalle altre due variabili; mentre la pressione e la temperatura possono essere assegnate arbitrarie, il valore realmente realizzato di η deve essere determinato di per sé dalla condizione di equilibrio termico, cioè dalla condizione di minimo di Φ (per P e T date).

La continuità della variazione dello stato in una transizione di fase di seconda specie si traduce matematicamente nel fatto che nell'intorno del punto di transizione la grandezza η assume valori piccoli a piacere. Considerando l'intorno del punto di transizione, sviluppiamo $\Phi(P, T, \eta)$ in serie di potenze di η

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(T, P) + \alpha(T, P)\eta + A(T, P)\eta^2 + C(T, P)\eta^3 + B(T, P)\eta^4 + \dots \quad (4.77)$$

È da sottolineare, però, che Φ scritta nella forma dello sviluppo regolare (4.77) non tiene conto del già menzionato fatto che il punto di transizione è un punto singolare per il potenziale termodinamico; lo stesso si riferisce allo sviluppo ulteriore dei coefficienti nella stessa equazione in serie di potenze della temperatura. La teoria di Landau si basa sulla supposizione che la presenza della singolarità non influisca sui termini dello sviluppo.

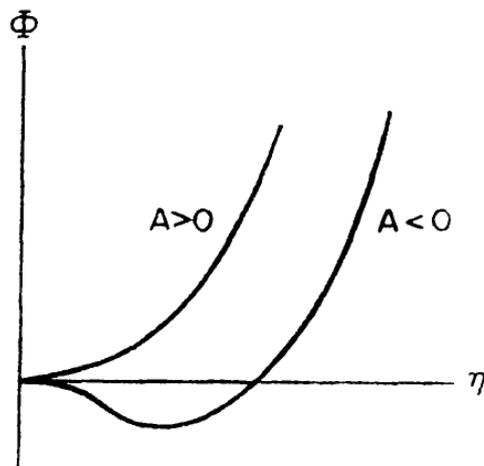


Figura 4.14

Si può mostrare che se gli stati con $\eta = 0$ e $\eta \neq 0$ si distinguono per la loro simmetria (cosa che supponiamo), il termine del primo ordine nello sviluppo si annulla identicamente: $\alpha = 0$. Per quanto riguarda il coefficiente $A(T, P)$ nel termine del primo ordine, è facile vedere che esso deve annullarsi nel punto stesso di transizione. Infatti, nella fase simmetrica al minimo di Φ deve corrispondere il valore $\eta = 0$; è evidente a tale scopo che si abbia $A > 0$. Viceversa, dall'altro lato del punto di transizione, nella fase asimmetrica, allo stato stabile (cioè al minimo di Φ) devono corrispondere valori di η diversi da zero; questo è possibile soltanto per $A < 0$ (nella Fig(4.14) è rappresentata la forma della funzione $\Phi(\eta)$ per $A > 0$ e $A < 0$). Essendo positivo da un lato del punto di transizione e negativo dall'altro, A deve annullarsi nel punto stesso: $A_c(P, T) = 0$.

Ma perchè il punto di transizione stesso sia uno stato stabile, cioè perchè in esso Φ come funzione di η abbia un minimo (per $\eta = 0$), è necessario che in questo punto si annulli anche il termine del terzo ordine, e il termine del quarto ordine sia positivo. Si deve quindi avere

$$A_c(P, T) = 0, \quad C_c(P, T) = 0, \quad B_c(P, T) > 0 \quad (4.78)$$

(l'indice c distingue il punto di transizione). Essendo positivo nel punto di transizione stesso il coefficiente B , ovviamente, è positivo anche nel suo intorno.

Sono possibili due casi. Il termine del terzo ordine può essere identicamente uguale a zero in virtù delle proprietà di simmetria del corpo: $C(P, T) \equiv 0$. Allora per il punto di transizione resta la sola condizione $A(P, T) = 0$ che definisce P e T come funzione l'una dell'altra. Esiste quindi (nel piano P, T) tutta una linea di punti di transizione di fase di seconda specie.

Se invece C non si annulla identicamente, i punti di transizione sono determinati a partire da due equazioni: $A(P, T) = 0$, $C(P, T) = 0$. In questo caso, i punti di transizione di fase continua possono essere soltanto punti isolati.

È evidente che maggiore interesse presenta il caso in cui esiste tutta una linea di punti di transizioni continue, e nel seguito intenderemo con transizioni di fase di seconda specie soltanto questo caso. Ne fanno parte, in particolare, le transizioni legate alla comparsa o scomparsa della struttura magnetica. Questa circostanza è conseguenza della simmetria rispetto a un cambiamento del segno del tempo. Il potenziale termodinamico del corpo non può cambiare in questa trasformazione, mentre il momento magnetico (che funge qui da parametro dell'ordine) cambia segno. È evidente quindi che in questi casi lo sviluppo di Φ non contiene in generale nessun termine dispari.

Riterremo quindi che $C \equiv 0$, cosicché lo sviluppo del potenziale termodinamico abbia la forma

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^3. \quad (4.79)$$

Qui $B > 0$, e il coefficiente A è positivo nella fase simmetrica e negativo in quella asimmetrica; i punti di transizione sono determinati dall'equazione $A(P, T) = 0$.

Nella teoria in esposizione si suppone che la funzione $A(P, T)$ non abbia singolarità nel punto di transizione, cosicché nell'intorno di esso la si può sviluppare in serie di potenze della 'distanza' da questo punto

$$A(P, T) = a(P)(T - T_c), \quad (4.80)$$

dove $T_c = T_c(P)$ è la temperatura della transizione. Quanto al coefficiente $B(P, T)$, si può sostituire con $B(P) = B(P, T_c)$. Lo sviluppo del potenziale termodinamico assume quindi la forma

$$\Phi(P, T) = \Phi_0(P, T) + a(P)(T - T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4, \quad (4.81)$$

dove $B(P) > 0$.

La dipendenza di η dalla temperatura nell'intorno del punto di transizione nella fase asimmetrica è determinata dalla condizione di minimo di Φ come funzione di η . Eguagliando a zero la derivata

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0 \quad \Rightarrow \quad 2A\eta + 4B\eta^3 = 0 \quad (4.82)$$

da cui segue

$$\eta = 0 \quad \vee \quad \eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B}(T_c - T) \quad (4.83)$$

(la radice di $\eta = 0$ corrisponde alla fase simmetrica; per $A < 0$ non si ha un minimo, ma un massimo di Φ). È da notare che la disposizione delle due fasi secondo la scala di temperature

dipende dal segno di a : per $a > 0$ alla fase asimmetrica corrispondono le temperature $T < T_c$, e per $a < 0$ le temperature $T > T_c$. Per fissare le idee supporremo dappertutto che la fase simmetrica sia disposta per $T > T_c$, come questo avviene nella maggioranza dei casi, e riterremo, quindi, $a > 0$.

Troviamo l'entropia

$$\begin{aligned}
S &= - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = S_0 - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P \eta^2 - A2\eta \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_P \eta^4 - 4B\eta^3 \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_P \\
&= S_0 - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P \eta^2 - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_P \eta^4 - (2A\eta + 4B\eta^3) \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_P \\
&= S_0 - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P \eta^2 - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_P \eta^4
\end{aligned} \tag{4.84}$$

Nella fase simmetrica $\eta = 0$ e $S = S_0$; nella fase asimmetrica invece si ha

$$S = S_0 - \frac{a^2}{2B}(T_c - T) - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_P \frac{a^2}{4B^2}(T_c - T)^2 \tag{4.85}$$

e si può trascurare l'ultimo termine essendo piccolo rispetto a quello di ordine precedente. Si vede che

$$(S_{Asym} - S_{Sym})|_{T=T_c} = 0 \tag{4.86}$$

per cui l'entropia resta, come doveva essere, continua.

Infine, determiniamo il calore specifico $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$ delle due fasi nel punto di transizione. Derivando la (4.85), abbiamo per la fase asimmetrica

$$C_P = C_{P,0} + \frac{a^2 T_c}{2B}. \tag{4.87}$$

Per la fase simmetrica abbiamo $S = S_0$, e pertanto $C_P = C_{P,0}$. Quindi, nel punto di transizione di fase di seconda specie il calore specifico subisce un salto. Siccome $B > 0$, si ha nel punto di transizione $C_P > C_{P,0}$, cioè il calore specifico aumenta passando dalla fase simmetrica in quella asimmetrica (a prescindere dalla loro disposizione secondo la scala di temperature).

Oltre a C_P , anche le altre grandezze, C_V , il coefficiente di dilatazione termica, la compressibilità, ecc., fanno salti. È facile esprimere questi salti di tutte le grandezze gli uni rispetto agli altri. Partiamo dal fatto che il volume e l'entropia nel punto di transizione sono continui, cioè che i loro salti $[S]$ e $[V]$ sono nulli. Essendo una transizione del secondo ordine varrà l'equazione di Ehrenfest-Keesom, e di fatti si ottiene

$$\frac{[C_P]}{T} - \frac{dP}{dT} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = 0 \tag{4.88}$$

Consideriamo ora il caso di un metallo posto in un campo magnetico esterno. Sappiamo che

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP - MdH \tag{4.89}$$

da cui, applicando una trasformata di Legendre, si ottiene

$$\mu^* = \mu + MH \tag{4.90}$$

$$d\mu^* = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP + HdM \tag{4.91}$$

Applicando la teoria di Landau esprimiamo il potenziale chimico in serie di potenze del parametro d'ordine M

$$\mu^* = \mu_0(T, P) + A(P, T)M^2 + B(P, T)M^4 \quad (4.92)$$

$$\Rightarrow \mu(T, P, M) = \mu^* - MH = \mu_0 + AM^2 + BM^4 - MH \quad (4.93)$$

Dalla condizione che il potenziale abbiamo un valore minimo come funzione del parametro d'ordine, si ottiene

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial M} \right)_{T,P} = 2AM + 4BM^3 - H = 0 \quad (4.94)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial M^2} \right)_{T,P} = 2A + 12BM^2 > 0 \quad (4.95)$$

Se $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ ci sono due fasi dipendenti dal parametro d'ordine: $M = 0$, $M \neq 0$. Si avrà una temperatura critica e quindi una transizione di fase del secondo ordine.

$$[C_P] = \frac{a^2}{2B} T_c, \quad \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] = - \frac{1}{4B} \left(\frac{\partial a}{\partial P} \right)^2 \Big|_{T=T_c}, \quad (4.96)$$

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = - \frac{2}{B} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_{T=T_c} \left(\frac{\partial a}{\partial P} \right)_{T=T_c} \quad (4.97)$$

Si ha quindi una transizione di fase del secondo ordine e in particolare una transizione dallo stato paramagnetico a quello ferromagnetico.

Se $\mathbf{H} \neq \mathbf{0}$ si ottiene la formula di Cardano per cui

$$\begin{cases} 2AM + 4BM^3 - H = 0 \\ 2A + 12BM^2 > 0 \end{cases} \quad (4.98)$$

la quale ha una radice se $\frac{27}{8}H^2 > -\frac{A^3}{13}$, mentre ha 3 radice se $\frac{27}{8}H^2 \leq -\frac{A^3}{13}$.

$$M = 2 \left(-\frac{A}{6B} \right)^{1/2} \cos \phi \quad (4.99)$$

dove $\cos 3\phi = \frac{3\sqrt{3}}{2} \left(-\frac{B}{2A^3} \right)^{1/2} H$ con $0 \leq \phi \leq \pi/6$. Per qualsiasi T c'è sempre un M positivo o negativo, ossia, c'è sempre una magnetizzazione.

Fluttuazioni termodinamiche

Le grandezze fisiche, che caratterizzano un corpo macroscopico in equilibrio, sono quasi sempre, con buona approssimazione, uguali ai loro valori medi. Ma, pur essendo piccole, le deviazioni dai valori medi si verificano (si dice che i valori medi *fluttuano*) e si pone il problema di determinare la distribuzione delle probabilità di queste deviazioni.

Consideriamo un sistema isolato, e sia x una grandezza fisica che caratterizza il sistema intero o una sua parte (nel primo caso è ovvio che essa non deve essere una grandezza rigorosamente costante per il sistema isolato, come, per esempio, la sua energia). Si parlerà di fluttuazione infinitesima della grandezza se è verificata la relazione $(x - \bar{x})/x \ll 1$.

Ricordando la distribuzione microcanonica

$$d\omega = \text{cost} \delta(E - E_0) d\Gamma = \text{cost} \delta(E - E_0) e^{S(E)} dE \quad (5.1)$$

che mi descrive la probabilità di trovare un sottosistema con un'energia compresa nell'intervallo $[E, E + dE]$. Ma nel caso in cui il sistema sia isolato la sua energia totale sarà costante e quindi non ci saranno fluttuazioni dal valor medio. Considero quindi che il sistema non sia isolato o chiuso oppure che sia chiuso e isolato ma che le grandezze possano fluttuare infinitesimalmente. Chiamiamo x una grandezza additiva e ci chiediamo quale sia la probabilità di trovare la grandezza x nell'intervallo $[x, x + dx]$. Le stesse considerazioni ci permettono di concludere che la probabilità della grandezza x di trovarsi nell'intervallo fra $[x, x + dx]$ è proporzionale a $e^{S(x)}$, dove $S(x)$ è l'entropia considerata formalmente come funzione del valore esatto di x . Quindi

$$d\omega = \text{cost} d\Gamma \quad (5.2)$$

e successivamente si vede che

$$d\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial x} dx = \frac{\Delta \Gamma}{\Delta x} dx = \frac{e^{S(x)}}{\Delta x} dx \quad (5.3)$$

per cui

$$d\omega = \text{cost} e^{S(x)} dx. \quad (5.4)$$

Prima di iniziare lo studio di questa formula, soffermiamoci sui limiti della sua applicabilità. Tutte le considerazioni che hanno condotto a questa formula partono da dall'ipotesi che la grandezza x sia classica. Occorre quindi trovare una condizione che permette di trascurare gli effetti quantistici.

Come è noto dalla meccanica quantistica, fra le indeterminazioni quantistiche dell'energia e una grandezza x si ha la relazione

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x} \quad (5.5)$$

in quanto $[\hat{H}, \hat{X}] = i\hbar \dot{\hat{x}}$.

Sia τ il tempo che caratterizza la velocità di variazione della grandezza in esame x avente un valore fuori dall'equilibrio; in questo caso, $\dot{x} \sim x/\tau$, cosicchè

$$\Delta E \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}. \quad (5.6)$$

Il tempo τ può non coincidere con il tempo di rilassamento necessario perchè si stabilisca l'equilibrio rispetto a x , e può essere minore di questo tempo se la grandezza x si avvicina a x fluttuando. Così, se si tratta di variazione della pressione in un piccolo dominio del corpo (di dimensioni lineari $\sim a$), τ sarà dell'ordine di grandezza del periodo delle oscillazioni sonore di lunghezza d'onda $\lambda \sim a$, cioè $\tau \sim a/v$, dove v è la velocità del suono.

È ovvio che si può parlare di un determinato valore di x soltanto a condizione che la sua indeterminazione quantistica sia piccola: $\Delta x \ll x$, da cui

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau} \quad (5.7)$$

Quindi l'indeterminazione quantistica dell'energia deve essere grande rispetto a \hbar/τ . Quanto all'entropia del sistema, la sua indeterminazione sarà allora

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T} \quad (5.8)$$

in quanto $\Delta E \sim T \Delta S$. Quindi dalla condizione che $\Delta x/x \ll 1$ si ottiene

$$\frac{\hbar}{\Delta E \tau} = \frac{\hbar}{\Delta S T \tau} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar}{\tau T} \ll 1 \quad (5.9)$$

questo perchè ΔS rappresenta la fluttuazione quantistica dell'entropia e deve essere $\Delta S \ll 1$.

Questa è la condizione richiesta. A temperature troppo basse o per variazioni troppo rapide della grandezza x (per τ troppo piccolo) le fluttuazioni non possono essere considerate dal punto di vista termodinamico, e al primo piano compaiono le fluttuazioni quantistiche pure.

Torniamo alla formula (5.4). Chiamo $\Delta x = x$ e suppongo che $\bar{x} = 0$ per ragioni di notazione. Sappiamo che l'entropia S ammette un massimo per $x = \bar{x} = 0$, quindi

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_{x=0} < 0. \quad (5.10)$$

Le fluttuazioni della grandezza x sono molto piccole: sviluppando $S(x)$ in serie di potenze di x e limitandoci al termine del secondo ordine, otteniamo

$$S(x) = S(0) - \frac{\beta}{2} x^2, \quad (5.11)$$

dove β è una costante positiva. Sostituendo nella (5.4), otteniamo una distribuzione delle probabilità nella forma

$$d\omega = A e^{-\frac{\beta}{2} x^2} dx \quad (5.12)$$

dove la costante di normalizzazione A è determinata dall'condizione di normalizzazione

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} A e^{-\frac{\beta}{2}x^2} dx = A \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} = 1 \quad (5.13)$$

da cui segue che la distribuzione di probabilità assume la forma

$$d\omega = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\frac{\beta}{2}x^2} dx \quad (5.14)$$

che si vede essere una funzione di Gauss normalizzata. Questa assume un massimo per $x = 0$ e decresce rapidamente al crescere di $|x|$ simmetricamente dai due lati. Da questa distribuzione è possibile ricavare i valori di aspettazione di qualsiasi grandezza del tipo $f(x) = \sum_n^N c_n x^n$.

Fino ad ora abbiamo considerato la probabilità di deviazione di una grandezza termodinamica dal suo valore medio, senza badare ai valori delle altre grandezze, ritenendo cioè arbitrari i valori di queste ultime. Analogamente si può determinare la probabilità delle deviazioni contemporanee di una serie di grandezze termodinamiche dai loro valori medi; indichiamo queste deviazioni con x_1, x_2, \dots, x_n . Allo stesso modo consideriamo $\bar{x}_i = 0$ cosicché $x_i = \Delta x_i$.

Introduciamo l'entropia $S(x_1, \dots, x_n)$ come funzione delle grandezze in esame. Sviluppiamo S in serie di potenze di x_i sapendo che per $x_i = \bar{x}_i = 0$ l'entropia assume un valore massimo. Quindi otteniamo

$$\begin{aligned} S(x) &= S(0) + \sum_{i=0}^N \frac{\partial S}{\partial x_i} \Big|_{x_i=0} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{x_{i,j}=0} x_i x_j \\ &= S(0) - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \beta_{ij} x_i x_j \end{aligned} \quad (5.15)$$

(è evidente che $\beta_{ij} = \beta_{ji}$). Sostituendo questa espressione nella (5.4), troviamo per la distribuzione delle probabilità richiesta la seguente forma

$$d\omega = A e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \beta_{ij} x_i x_j} dx_1 \dots dx_N \quad (5.16)$$

dove anche in questo caso la costante A deriva dalla condizione di normalizzazione.

La matrice β_{ij} , essendo simmetrica a coefficienti reali, può essere diagonalizzata per cui è possibile scrivere

$$\sum_{i,j=1}^N \beta_{ij} x_i x_j = \sum_{i=1}^N b_i^2 y_i^2 \quad (5.17)$$

ottenuta mediante l'azione di una matrice ortogonale O (ossia $OO^T = O^T O = \mathbf{1}$) tale per cui

$$x_i = \sum_{l=1}^N O_{il} y_l. \quad (5.18)$$

Infatti vediamo che

$$\begin{aligned} \sum_{i,j=1}^N \beta_{ij} x_i x_j &= \sum_{i,j=1}^N \beta_{ij} \sum_{l=1}^N O_{il} y_l \sum_{m=1}^N O_{jm} y_m = \sum_{m,l} \sum_{i,j} \beta_{ij} O_{il} y_l O_{jm} y_m \\ &= \sum_{m,l} \sum_{i,j} \beta_{ij} O_{il} O_{jm} y_l y_m = \sum_{lm} B_{lm} y_l y_m \end{aligned} \quad (5.19)$$

Con questa trasformazione si ottiene

$$d\omega = A e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N b_i^2 y_i^2} dy_1 \dots dy_N = A \prod_i e^{-\frac{1}{2} b_i^2 y_i^2} dy_1 \dots dy_N \quad (5.20)$$

e quindi si riduce a un prodotto di distribuzioni di Gauss. La costante di normalizzazione è facile da valutare ora in quanto

$$\int d\omega = 1 = A \int \prod_i e^{-\frac{1}{2} b_i^2 y_i^2} dy_1 \dots dy_N = A \prod_i \sqrt{\frac{2\pi}{b_i^2}} = a \sqrt{\frac{(2\pi)^N}{\det\beta}}. \quad (5.21)$$

Quindi, troviamo finalmente la distribuzione di Gauss per più grandezza nella forma

$$d\omega = \frac{(\det\beta)^{1/2}}{(2\pi)^{N/2}} \prod_i e^{-\frac{1}{2} b_i^2 y_i^2} dy_1 \dots dy_N. \quad (5.22)$$

Ora che è nota la funzione di distribuzione, possiamo valutare ad esempio il valor medio della quantità $x_n x_l$

$$\begin{aligned} \overline{x_n x_l} &= \frac{(\det\beta)^{1/2}}{(2\pi)^{N/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} x_n x_l e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \beta_{ij} x_i x_j} dx_1 \dots dx_N \\ &= \frac{(\det\beta)^{1/2}}{(2\pi)^{N/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{p,q} O_{np} y_p O_{lq} y_q e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N b_i^2 y_i^2} dy_1 \dots dy_N \\ &= \frac{(\det\beta)^{1/2}}{(2\pi)^{N/2}} \sum_{p,q} O_{np} O_{lq} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} y_p y_q e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N b_i^2 y_i^2} dy_1 \dots dy_N \end{aligned}$$

e si vede che l'unico integrale non nullo è quello con $y_p = y_q$. Ricordiamo che

$$\int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-\alpha y^2} dy = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \quad (5.23)$$

per cui

$$\begin{aligned} \overline{x_n x_l} &= \frac{(\det\beta)^{1/2}}{(2\pi)^{N/2}} \sum_{p,q} O_{np} O_{lq} \delta_{pq} \int_{-\infty}^{\infty} y_p^2 e^{-\frac{1}{2} b_p^2 y_p^2} dy_p \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i \neq p} b_i^2 y_i^2} dy_1 \dots dy_N \\ &= \frac{(\det\beta)^{1/2}}{(2\pi)^{N/2}} \sum_{p,q} O_{np} O_{lq} \delta_{pq} \frac{\sqrt{2\pi}}{b_p^3} \sqrt{\frac{(2\pi)^{N-1} b_p^2}{\det\beta}} = \sum_{p,q} O_{np} O_{lq} \frac{\delta_{pq}}{b_p^2} \\ &= (OB^{-1}O^T)_{nl} = (\beta^{-1})_{nl} \end{aligned} \quad (5.24)$$

dove β^{-1} in questo caso non è la matrice inversa ma è la matrice costruita con i reciproci di tutti gli elementi della matrice β . Da quest'ultima relazione si evince che le x non sono statisticamente indipendenti. Definendo le grandezze

$$X_i = \sum_{k=1}^N \beta_{ik} x_k \quad (5.25)$$

notiamo che

$$\overline{X_i X_l} = \overline{\sum_{n,m} \beta_{in} x_n \beta_{lm} x_m} = \sum_{n,m} \beta_{in} \beta_{lm} \overline{x_n x_m} = \sum_{n,m} \beta_{in} \beta_{lm} (\beta^{-1})_{nm} = \beta_{il} \quad (5.26)$$

5.1 Fluttuazioni delle grandezze termodinamiche

Passiamo ora al calcolo delle fluttuazioni quadratiche medie delle grandezze termodinamiche fondamentali riferite a una piccola parte del corpo. È ovvio che questa piccola parte deve contenere ancora molte particelle. Tuttavia a temperature molto basse questa condizione può risultare più debole della condizione che garantisce la presunta assenza di fluttuazioni quantistiche; in questo caso, le dimensioni minime possibili dei domini del corpo saranno determinate proprio dall'ultima condizione. A scanso di equivoci bisogna sottolineare che la questione dell'importanza delle fluttuazioni quantistiche non ha niente a che fare con la questione dell'influenza esercitata dagli effetti quantistici sulle grandezze termodinamiche (equazione di stato) della sostanza; le fluttuazioni possono essere classiche, mentre l'equazione di stato del corpo può essere definita dalle formule quantomeccaniche.

Per le grandezze, come l'energia, il volume, ecc., che accanto a un significato termodinamico hanno anche quello meccanico puro, il concetto di fluttuazioni è di per sé evidente. Ma esso deve essere precisato per grandezze come l'entropia e la temperatura, la cui definizione è inevitabilmente legata allo studio del corpo negli intervalli di tempo finiti. Sia, per esempio $S(E, V)$ l'entropia di equilibrio del corpo come funzione della sua energia e del volume (medi). Intenderemo con fluttuazione dell'entropia la variazione della funzione $S(E, V)$ considerata formalmente come funzione dei valori esatti (fluttuanti) dell'energia e del volume.

Sappiamo che S ha un massimo quando il sistema si trova in stato di equilibrio. La fluttuazione dell'entropia quindi dovrà abbassare il valore di S . Chiamo $S(\epsilon, V)$ la variazione dell'entropia dal suo stato di equilibrio (come si vede in Fig.(5.1)). Dalla formula di Einstein segue che

$$d\omega \sim e^{\Delta S}. \quad (5.27)$$

dove ΔS sarà valutato dalla Fig.(5.1).

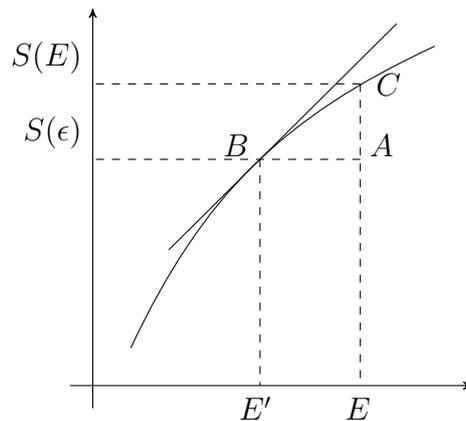


Figura 5.1

Consideriamo i punti A e B per costruzione. B rappresenta uno stato di equilibrio con una certa E' e V . Dalle formule trigonometriche si trova che la variazione dell'entropia ΔS sarà

$$\Delta S = -\overline{AB} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_B = -\frac{\overline{AB}}{T}. \quad (5.28)$$

Qual è il significato del segmento \overline{AB} ? Il segmento \overline{AB} rappresenta la variazione dell'energia totale nel passaggio reversibile del corpo dallo stato di equilibrio con l'ambiente in uno stato

corrispondente al punto A . In altre parole, questo segmento rappresenta il lavoro minimo che una determinata sorgente esterna deve compiere per far passare il corpo dallo stato di equilibrio con l'ambiente nel dato stato; lo stato di equilibrio in questione (il punto B) non coincide, ovviamente, con lo stato di equilibrio corrispondente al valore dato E (il punto C).

Poichè il corpo rappresenta una parte molto piccola dell'intero sistema, i processi cui è soggetto implicano variazioni trascurabili dell'energia e dell'entropia totali. Segue che

$$\Delta S = -\frac{R_{min}}{T} \quad (5.29)$$

e quindi

$$d\omega \sim e^{-\frac{R_{min}}{T}}. \quad (5.30)$$

In generale sappiamo che il lavoro R è

$$R = \Delta\epsilon + \Delta\epsilon_{amb} \quad (5.31)$$

da cui, utilizzando la prima legge della termodinamica, segue

$$R = \Delta\epsilon + T_{amb}\Delta S_{amb} - P_{amb}\Delta V_{amb} = \Delta\epsilon + T\Delta S_{amb} + P\Delta V \quad (5.32)$$

in quanto il volume dell'ambiente, compreso il corpo, resta invariato $\Delta V + \Delta V_{amb} = 0$ e inoltre T_{amb} e P_{amb} sono la temperatura e pressione del 'mezzo', cioè i valori medi della temperatura e pressione del corpo (sono valutati quindi nello stato di equilibrio). Inoltre in virtù della legge dell'aumento di entropia, abbiamo $\Delta S + \Delta S_{amb} \geq 0$ (l'entropia di una sorgente di lavoro termoisolata non varia). Quindi

$$R = \Delta\epsilon + T\Delta S_{amb} + P\Delta V \geq \Delta\epsilon - T\Delta S + P\Delta V \quad (5.33)$$

che evidentemente sarà il lavoro minimale. Abbiamo quindi

$$d\omega \sim \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon - T\Delta S + P\Delta V}{T}\right). \quad (5.34)$$

Osserviamo che la formula così scritta è applicabile a tutte le fluttuazioni, sia piccole che notevoli; con notevoli intendiamo fluttuazioni tali per cui, ad esempio, ΔE è comparabile all'energia della più piccola parte del corpo, ma resta, ovviamente, sempre piccola rispetto all'energia di tutto il corpo. Siamo interessati allo studio delle piccole fluttuazioni, pertanto sviluppiamo in serie di Taylor $\Delta\epsilon$ ottenendo

$$\Delta\epsilon = T\Delta S - P\Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial S^2}\right)_V \Delta S^2 + \left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial S\partial V}\right) \Delta S\Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial V^2}\right)_S \Delta V^2 \quad (5.35)$$

$$\Rightarrow d\omega \sim \exp\left\{-\frac{1}{T}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial S^2}\right)_V \Delta S^2 + \left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial S\partial V}\right) \Delta S\Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial V^2}\right)_S \Delta V^2\right]\right\}. \quad (5.36)$$

È possibile riscrivere l'argomento dell'esponenziale nel seguente modo

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial S^2}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial S\partial V}\right) \Delta V\right] \Delta S + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial V^2}\right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial V\partial S}\right) \Delta S\right] \Delta V \\ &= \frac{1}{2}\left[\frac{\partial T}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial T}{\partial V} \Delta V\right] \Delta S - \frac{1}{2}\left[\frac{\partial P}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial P}{\partial S} \Delta S\right] \Delta V \\ &= \frac{1}{2}\Delta T \Delta S - \frac{1}{2}\Delta P \Delta V \end{aligned} \quad (5.37)$$

e si ottiene così la funzione di distribuzione statistica della fluttuazione

$$d\omega \sim \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T}\right) \quad (5.38)$$

Queste quattro variabili non sono tutte indipendenti. Al massimo ce ne saranno due in quanto sono legate fra di loro dalle equazioni di stato che caratterizzano il processo in esame.

5.1.1 T e V variabili indipendenti

Prendiamo T e V come variabili indipendenti. Bisogna esprimere ΔP e ΔS in funzione di queste due variabili. Allora abbiamo

$$\Delta S = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T \Delta V + \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V \Delta T, \quad \Delta P = \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T \Delta V + \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V \Delta T \quad (5.39)$$

Consideriamo l'argomento dell'esponenziale (5.38)

$$\begin{aligned} \Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S &= \left(\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T \Delta V + \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V \Delta T\right) \Delta V - \left(\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T \Delta V + \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V \Delta T\right) \Delta T \\ &= \frac{\partial P}{\partial V} \Delta V^2 - \frac{\partial S}{\partial T} \Delta T^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial T} - \frac{\partial S}{\partial V}\right) \Delta T \Delta V \\ &= \frac{\partial P}{\partial V} \Delta V^2 - \frac{\partial S}{\partial T} \Delta T^2 \end{aligned} \quad (5.40)$$

in quanto si vede che

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - PdV \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = 0. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Otteniamo

$$d\omega \sim e^{\frac{1}{2T} \left[\frac{\partial P}{\partial V} \Delta V^2 - \frac{\partial S}{\partial T} \Delta T^2 \right]} \quad (5.42)$$

e dal momento che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} > 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (5.43)$$

allora la distribuzione ottenuta è realmente una distribuzione di Gauss a due variabili. Questa espressione si separa in due fattori dipendenti solo da ΔT e ΔV . In altre parole, le fluttuazioni della temperatura e del volume sono statisticamente indipendenti, e pertanto $\overline{\Delta V \Delta T} = 0$. La forma della distribuzione delle fluttuazioni è già in una forma diagonale, pertanto è facile valutare

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{1}{\beta_{11}} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T T, \quad \overline{(\Delta T)^2} = \frac{1}{\beta_{22}} = \frac{T^2}{C_V} \quad (5.44)$$

avendo utilizzato la relazione studiata $X_i X_k = (\beta^1)_{ik}$. Infatti in questo quadro la distribuzione delle fluttuazioni prendeva la forma

$$d\omega \sim e^{\frac{1}{2T} \left[\frac{\partial P}{\partial V} \Delta V^2 - \frac{\partial S}{\partial T} \Delta T^2 \right]} = e^{-\frac{1}{2}\beta_{11} X_1^2 - \frac{1}{2}\beta_{22} X_2^2} \quad (5.45)$$

Se la temperatura aumenta il sistema diventerà caotico e le fluttuazioni diverranno grandi. Andando avanti si possono determinare le quantità

$$\begin{aligned}\overline{\Delta T \Delta P} &= \overline{\Delta T \left(\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T \Delta V + \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \Delta T \right)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \overline{\Delta T^2} + \frac{\partial P}{\partial V} \overline{\Delta T \Delta V} \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \overline{\Delta T^2} = \frac{T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \neq 0\end{aligned}\quad (5.46)$$

$$\overline{\Delta V \Delta P} = \overline{\Delta V \left(\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T \Delta V + \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \Delta T \right)} = \frac{\partial P}{\partial T} \overline{\Delta V^2} = -\frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial V} T = -T \quad (5.47)$$

$$\overline{\Delta S \Delta T} = \overline{\left(\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \Delta V + \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \Delta T \right) \Delta T} = \frac{\partial S}{\partial T} \overline{\Delta T^2} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \frac{T^2}{C_V} = T \quad (5.48)$$

Infine valutiamo $\overline{\Delta E^2}$. Confrontando le relazioni

$$\begin{aligned}\Delta E &= T \Delta S - P \Delta V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Delta T + T \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V - P \Delta V \\ \Delta E &= \frac{\partial E}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial E}{\partial T} \Delta T\end{aligned}$$

si ottiene che

$$\Delta E = C_V \Delta T + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) \Delta V \quad (5.49)$$

da cui segue

$$\overline{\Delta E^2} = C_V T^2 - \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right)^2 T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (5.50)$$

5.1.2 S e P variabili indipendenti

Prendiamo ora come variabili indipendenti P e S . Abbiamo allora

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S, \quad (5.51)$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S = \frac{T}{C_P} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P \quad (5.52)$$

Ma in base alla formula dell'entalpia $dW = TdS + VdP$ abbiamo

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \quad (5.53)$$

e quindi l'argomento dell'esponenziale

$$\begin{aligned}&\Delta P \left(\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S \right) - \left(\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S \right) \Delta S \\ &= \frac{\partial V}{\partial P} (\Delta P)^2 - \frac{\partial T}{\partial S} (\Delta S)^2\end{aligned}\quad (5.54)$$

Quindi la funzione di distribuzione statistica delle fluttuazioni sarà

$$d\omega \sim \exp \left\{ \frac{1}{2T} \left[\frac{\partial V}{\partial P} (\Delta P)^2 - \frac{\partial T}{\partial S} (\Delta S)^2 \right] \right\} = \exp \left\{ \frac{1}{2T} \left[\frac{\partial V}{\partial P} (\Delta P)^2 - \frac{T}{C_P} (\Delta S)^2 \right] \right\} \quad (5.55)$$

e si vede che anche in questo caso $C_P > 0$ e $\partial V/\partial P < 0$, per cui si ha a che fare con una distribuzione di Gauss a due variabili. Valutando i valori medi delle fluttuazioni si ottiene

$$\overline{\Delta P} = 0, \quad \overline{\Delta S} = 0, \quad \overline{\Delta P \Delta S} = 0 \quad (5.56)$$

$$\overline{(\Delta P)^2} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) T, \quad \overline{(\Delta S)^2} = C_P \quad (5.57)$$

$$\overline{\Delta V \Delta P} = \overline{\Delta P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial V}{\partial S} \Delta S \right)} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial V} \right) (-T) = -T \quad (5.58)$$

$$\overline{\Delta S \Delta T} = \overline{\Delta S \left(\frac{\partial T}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial T}{\partial S} \Delta S \right)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right) C_P = \frac{\partial T}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} T = T \quad (5.59)$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta V \Delta T} &= \overline{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial V}{\partial S} \Delta S \right) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial T}{\partial S} \Delta S \right)} \\ &= \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial T}{\partial P} \overline{(\Delta P)^2} + \frac{\partial V}{\partial S} \frac{\partial T}{\partial S} \overline{(\Delta S)^2} = -T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) + T \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right) = 0 \end{aligned} \quad (5.60)$$

Da queste relazioni si vede che si ottengono gli stessi valori che sono stati ottenuti precedentemente. In effetti le grandezze fisiche valutate non devono dipendere dalla scelta delle variabili indipendenti. Una riprova di questo fatto è il prossimo caso.

5.1.3 P e V variabili indipendenti

Consideriamo ora P e V come variabili indipendenti. In questo caso le variabili non sono statisticamente indipendenti e lo dimostreremo a breve. Riscriviamo l'argomento dell'esponenziale nella formula di Einstein

$$\begin{aligned} \Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S &= \Delta P \Delta V - \left(\frac{\partial T}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial T}{\partial V} \Delta V \right) \left(\frac{\partial S}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V \right) \\ &= - \frac{\partial T}{\partial P} \frac{\partial S}{\partial P} (\Delta P)^2 - \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial V} (\Delta V)^2 - \Delta P \Delta V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial P} + \frac{\partial T}{\partial P} \frac{\partial S}{\partial V} - 1 \right) \end{aligned} \quad (5.61)$$

Si può dimostrare che l'ultimo termine è negativo. Come si vede ci sono termini misti nell'esponenziale e la dw non sarà una distribuzione di Gauss

$$dw \sim \exp \left[\frac{1}{2T} \left(- \frac{\partial T}{\partial P} \frac{\partial S}{\partial P} (\Delta P)^2 - \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial V} (\Delta V)^2 - \Delta P \Delta V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial P} + \frac{\partial T}{\partial P} \frac{\partial S}{\partial V} - 1 \right) \right) \right]. \quad (5.62)$$

Valutiamo i valori medi delle fluttuazioni

$$\overline{(\Delta P)^2} = (\beta^{-1})_{11} = T \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial P}{\partial S} = -C_V \frac{\partial T}{\partial S} \frac{\partial P}{\partial V} = -T \frac{\partial P}{\partial V} \quad (5.63)$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = (\beta^{-1})_{22} = T \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial S} = -T \frac{\partial S}{\partial P} \frac{\partial V}{\partial S} = -T \frac{\partial V}{\partial P} \quad (5.64)$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta V \Delta P} &= (\beta^{-1})_{21} = T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial P} + \frac{\partial T}{\partial P} \frac{\partial S}{\partial V} + 1 \right)^{-1} \\ &= T \left(- \frac{T}{C_V} \frac{\partial S}{\partial T} - \frac{T}{C_V} \frac{\partial S}{\partial T} + 1 \right)^{-1} = -T \end{aligned} \quad (5.65)$$

$$\overline{\Delta V \Delta T} = \overline{\Delta V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial T}{\partial P} \Delta P \right)} = T \frac{\partial T}{\partial P} - T \frac{\partial T}{\partial P} = 0 \quad (5.66)$$

$$\overline{\Delta S \Delta T} = \overline{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial S}{\partial P} \Delta P \right) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial T}{\partial P} \Delta P \right)} = \dots = T \quad (5.67)$$

$$(5.68)$$

5.1.4 T e S variabili indipendenti

A questo punto, analogamente ai casi precedenti, si può trattare il caso in cui le variabili indipendenti sono T e S . Riscrivendo l'argomento dell'esponentiale nella formula di Einstein si ottiene

$$\begin{aligned} \Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S &= \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \Delta S \right) \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \Delta S \right) - \Delta T \Delta S \\ &= \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial T} (\Delta T)^2 + \frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial S} (\Delta S)^2 - \Delta T \Delta S \left(1 - \frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial V}{\partial S} \frac{\partial P}{\partial T} \right) \end{aligned} \quad (5.69)$$

Da ciò segue che la funzione di distribuzione delle fluttuazioni è della forma

$$d\omega \sim \exp \left[\frac{1}{2T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial T} (\Delta T)^2 + \frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial S} (\Delta S)^2 - \Delta T \Delta S \left(1 - \frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial V}{\partial S} \frac{\partial P}{\partial T} \right) \right) \right]. \quad (5.70)$$

A questo punto verifichiamo che i valori medi delle fluttuazioni sia proprio uguali a quelli ricavati in precedenza.

$$\overline{(\Delta T)^2} = (\beta^{-1})_{11} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial T} \right)^{-1} = -T \frac{\partial T}{\partial P} \frac{\partial T}{\partial V} = T \frac{T}{C_V} \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{T^2}{C_V} \quad (5.71)$$

$$\overline{(\Delta S)^2} = (\beta^{-1})_{22} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial S} \right)^{-1} = -T \frac{\partial S}{\partial P} \frac{\partial S}{\partial V} = T \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} = C_P \quad (5.72)$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta T \Delta S} &= (\beta^{-1})_{12} = T \left(1 - \frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial V}{\partial S} \frac{\partial P}{\partial T} \right)^{-1} \\ &= T \left(1 - \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial T}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial T} \right)^{-1} = T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta V \Delta T} &= \overline{\left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \Delta S \right) \Delta T} = \frac{\partial V}{\partial T} \frac{T^2}{C_V} + \frac{\partial V}{\partial S} T \\ &= -\frac{\partial S}{\partial P} \frac{T^2}{C_V} + \frac{\partial T}{\partial P} T = -\frac{\partial T}{\partial P} T + \frac{\partial T}{\partial P} T = 0 \end{aligned} \quad (5.73)$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta V \Delta P} &= \overline{\left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \Delta S \right) \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \Delta S \right)} \\ &= \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial T} \overline{(\Delta T)^2} + \frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial S} \overline{(\Delta S)^2} + \left(\frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial S} \right) \overline{\Delta T \Delta S} \\ &= \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial T} \frac{T^2}{C_V} + \frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial S} C_P + \left(\frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial S} \right) T \\ &= -T \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial P} - \frac{T}{C_P} C_P + T = -T \end{aligned} \quad (5.74)$$

5.2 Fluttuazione del numero di particelle

Studiamo il caso in cui il numero di particelle fluttua dal suo valore medio. La relazione (5.44) determina la fluttuazione del volume di una determinata parte del corpo, contenente un numero N di particelle. Dividendo entrambi i membri dell'uguaglianza per N^2 , determiniamo la fluttuazione del volume riferito a una particella

$$\overline{\left[\Delta\left(\frac{V}{N}\right)\right]^2} = -\frac{T}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (5.75)$$

È evidente che questa grandezza non può dipendere dal fatto che la fluttuazione sia supposta per un volume costante o per un numero costante di particelle. Si può quindi ricavare da questa espressione la fluttuazione del numero di particelle che si trovano in un determinato volume del corpo. Poiché V è allora una grandezza assegnata, otteniamo

$$\begin{aligned} \overline{\left[\Delta\left(\frac{V}{N}\right)\right]^2} &= \frac{V^2}{N^4} \overline{(\Delta N)^2} = -\frac{T}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ \Rightarrow \overline{(\Delta N)^2} &= -\frac{N^2}{V^2} T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (5.76)$$

È possibile ottenere un'altra espressione per questa quantità. Consideriamo la definizione di scarto quadratico medio

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 \quad (5.77)$$

Consideriamo il valore medio \bar{N} . Partendo dalla distribuzione di Gibbs $\Omega_{\mu,N}$ si ottiene

$$\bar{N} = \sum_N N \Omega_{\mu,N} = e^{\frac{\Omega}{T}} \sum_N \left(N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{n,N}}{T}} \right) \quad (5.78)$$

Ricordando che $\Omega = \Omega(\mu)$, differenziamo la (5.78) rispetto a μ

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} &= \frac{1}{T} e^{\frac{\Omega}{T}} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \sum_N \left(N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{n,N}}{T}} \right) + e^{\frac{\Omega}{T}} \sum_N \left(\frac{N^2}{T} e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{n,N}}{T}} \right) \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \bar{N} + \frac{1}{T} \bar{N}^2 = \frac{1}{T} \left(-\bar{N}^2 + \bar{N}^2 \right) \end{aligned} \quad (5.79)$$

dal momento che, per la definizione del potenziale Ω , si ottiene

$$\begin{aligned} d\Omega &= dF - \mu d\bar{N} - \bar{N} d\mu = -SdT - PdV - \bar{N}d\mu \\ \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} &= -\bar{N}. \end{aligned} \quad (5.80)$$

Da queste considerazioni segue che il valore medio delle fluttuazioni del numero di particelle risulta essere

$$\overline{(\Delta N)^2} = T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (5.81)$$

Proviamo ora che le relazioni (5.76) e (5.81) sono in realtà la stessa espressione.

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial P} \right)_{T,V} \frac{\partial P}{\partial \mu} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial P} \right)_{T,V} \frac{\bar{N}}{V} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{1}{V} \right)_{T,N} \bar{N}^2 = -\frac{\bar{N}^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (5.82)$$

per cui

$$\overline{(\Delta N)^2} = T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -T \frac{\bar{N}^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (5.83)$$

5.3 Fluttuazioni di un gas perfetto

Per calcolare la fluttuazione quadratica media del numero di particelle di un gas perfetto ordinario, che si trovano in un volume relativamente piccolo, sostituiamo nella fomula (5.83) $V = NT/P$, il che dà il seguente risultato semplice

$$\overline{(\Delta N)^2} = T \frac{\bar{N}^2}{V^2} \frac{\bar{N}T}{P^2} = \bar{N} \frac{(\bar{N}T)^2}{(PV)^2} = \bar{N} \quad (5.84)$$

La fluttuazione relativa del numero di particelle è, quindi, semplicemente uguale all'inverso della radice quadrata del numero medio di particelle

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{N} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}. \quad (5.85)$$

Queste relazioni valgono per fluttuazioni piccole, quindi

$$d\omega_N = A e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}} dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}} dN \quad (5.86)$$

rappresenta la probabilità che N fluttui in maniera infinitesima ($\Delta N/N \ll 1$) attorno al valor medio.

Per calcolare la fluttuazione del numero di particelle di un gas perfetto di Bose o di Fermi, occorre utilizzare la formula (5.81) sostituendovi l'espressione di N , relativo alla data distribuzione considerata, come funzione di μ , T , V , che si ottiene integrando la funzione distribuzione corrispondente.

In un un gas di Bose a temperature $T < T_0$ la pressione non dipende dal volume; in altre parole, la sua compressività diventa infinita. In accordo con la formula (5.76) ne seguirebbe che anche la fluttuazione del numero di particelle diventa infinita. Questo vuol dire che, calcolando le fluttuazioni in un gas di Bose alle temperature basse, non si può trascurare l'interazione fra le sue particelle per debole che sia; se si fosse tenuto conto dell'interazione che deve esistere in ogni gas reale, si avrebbero fluttuazioni finite.

Consideriamo ora le fluttuazioni nella distribuzione delle particelle di un gas secondo i diversi stati quantistici. Prendiamo di nuovo in considerazione gli stati quantistici delle particelle (introducendo in questo concetto anche i diversi stati del loro movimento traslatorio), e siano n_k i loro numeri di occupazione.

Consideriamo l'insieme di n_k particelle che si trovano nel k -esimo stato quantistico; data l'indipendenza statistica totale di questo sistema di particelle dalle altre particelle del gas, si può applicare ad esso la formula (5.76), ottenendo

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta \bar{n}_k)^2} &= T \left(\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu} \right)_{T,P} = T \frac{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} \pm 1 \right)^2 T} \\ &= \bar{n}_k^2 e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} = \bar{n}_k^2 \left(\frac{1}{\bar{n}_k} \mp 1 \right) = \bar{n}_k (1 \mp \bar{n}_k) \end{aligned} \quad (5.87)$$

in quanto

$$e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} \pm 1 = \frac{1}{\bar{n}_k}. \quad (5.88)$$

Nella (5.87) il segno superiore si riferisce al caso fermionico, mentre quello inferiore al caso bosonico.

Per un gas di Boltzmann, dopo la sostituzione $\bar{n}_k = \exp[(\mu - \epsilon_k)/T]$ si ottiene, ovviamente, la formula

$$\overline{(\Delta \bar{n}_k)^2} = T \left(\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu} \right)_{T,P} = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} = \bar{n}_k \quad (5.89)$$

nella quale si trasformano le relazioni per le distribuzioni di Bose ed Einstein nel caso $\bar{n}_k \ll 1$.

Consideriamo il caso in cui si hanno G_i stati di energia E_i ed N_i rappresenta il numero di particelle nell' i -esimo stato. Quindi

$$\bar{N}_i = G_i \bar{n}_i \quad (5.90)$$

e i livelli energetici sono indipendenti in quanto $\Delta n_i \Delta n_k = 0$. Si ottiene

$$\overline{(\Delta N_i)^2} = G_i \overline{(\Delta n_i)^2} = G_i \bar{n}_i (1 \mp \bar{n}_i) = \bar{N}_i \left(1 \mp \frac{\bar{N}_i}{G_i} \right). \quad (5.91)$$

Le formule ottenute si possono applicare, in particolare, all'irraggiamento nero (gas di Bose di fotoni in equilibrio). Bisogna imporre la condizione che l'entropia S del gas, che si trova in stato di equilibrio, sia massimale, per cui

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} = 0 \quad (5.92)$$

e questa condizione comporta che $\mu = 0$. Da ciò segue che

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\epsilon_k/T} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \quad (5.93)$$

ed introducendo la misura di integrazione

$$2 \frac{d^3 p d^3 q}{(2\pi\hbar)^2} = \frac{p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} 2V 2\pi = \frac{8\pi V \hbar^3}{8\pi^3 \hbar^3 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (5.94)$$

è possibile esprimere il numero di fotoni che hanno una frequenza ω compresa tra $[\omega, \omega + d\omega]$

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \quad (5.95)$$

$$dE_\omega = \hbar\omega dN_\omega = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \quad (5.96)$$

che rappresenta la formula di irraggiamento del corpo nero di Plank.

In questo contesto consideriamo l'insieme degli stati quantistici dei fotoni (nel volume V) con i valori vicini delle frequenze, compresi in un piccolo intervallo $\Delta\omega_i$; il numero di questi stati è

$$G_i = \frac{V \omega_i^2 \Delta\omega_i}{\pi^2 c^3}. \quad (5.97)$$

L'energia generale dei quanti in questo intervallo di frequenze è

$$E_{\Delta\omega_i} = \frac{\hbar \omega_i^3 V}{\pi^2 c^3} \Delta\omega_i = \hbar \omega_i \bar{N}_i. \quad (5.98)$$

Otteniamo così la formula per le fluttuazioni dell'energia $E_{\Delta\omega}$ dell'irraggiamento nero nel dato intervallo di frequenze $\Delta\omega$ (trovata originariamente da *A. Einstein*, 1909)

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta E_{\Delta\omega_i})^2} &= \overline{(\hbar\omega_i\Delta N_i)^2} = (\hbar\omega_i)^2\overline{(\Delta N_i)^2} = (\hbar\omega_i)^2\bar{N}_i \left(1 + \frac{\bar{N}_i}{G_i}\right) \\ &= \hbar\omega_i E_{\Delta\omega_i} \left(1 + \frac{\bar{N}_i}{G_i}\right) = \hbar\omega_i E_{\Delta\omega_i} + \frac{E_{\Delta\omega_i}^2}{G_i} \\ &= \hbar\omega_i E_{\Delta\omega_i} + \frac{E_{\Delta\omega_i}^2}{V\omega_i^2\Delta\omega_i}\pi^2c^3 = \hbar\omega_i E_{\Delta\omega_i} + \frac{\pi^2c^3}{V\omega_i^2\Delta\omega_i}E_{\Delta\omega_i}^2 \end{aligned} \quad (5.99)$$

Consideriamo ora un gas elettronico degenere per il quale sappiamo che

$$\mu \simeq \epsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^{2/3} \quad (5.100)$$

$$\bar{N} = V\mu^{3/2} \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \quad (5.101)$$

per cui si ottiene che le fluttuazioni dell'energia nel caso del gas elettronico degenere sono

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N)^2} &= T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = T \frac{3}{2} V \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \epsilon_F^{1/2} \\ &= T \frac{V}{2} \frac{(2m)^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \left(\frac{(3\pi^2)^{1/3}\hbar}{(2m)^{1/2}} \left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^{1/3}\right) = \frac{TmV^{2/3}3^{1/3}}{\hbar^2\pi^{4/3}} \bar{N}^{1/3} \end{aligned} \quad (5.102)$$

5.4 Formula di Poisson

Precedentemente abbiamo ricavato la distribuzione di Gauss delle probabilità delle fluttuazioni quadratiche medie del numero di particelle in un dato volume di gas (5.86). Ma questa formula è applicabile soltanto a piccole fluttuazioni. È interessante considerare anche le fluttuazioni grandi per cui $N - \bar{N}$ sia confrontabile con \bar{N} . Osserviamo che questa questione ha significato soltanto in volumi così iccoli per cui diventano importanti le fluttuazioni quantistiche.

Per risolvere il problema posto, è più facile procedere nel seguente modo. Siano V_0 e N_0 il volume totale del gas e il numero di particelle in esso, e V la parte del volume piccola rispetto a V_0 . Siccome il gas è omogeneo, è evidente che la probabilità per una determinata particella di trovarsi nel volume V è pari semplicemente al rapporto V/V_0 , e la probabilità che esso contenga contemporaneamente N determinate particelle è pari a $(V/V_0)^N$. Analogamente, la probabilità per una particella di non trovarsi nel volume V è $(V_0 - V)/V_0$ e la stessa probabilità per $N - N_0$ particelle è $(1 - V/V_0)^{N - N_0}$. Quindi la probabilità $P_N^{N_0}$ che nel volume V si trovino in tutto N molecole qualsiasi è data dall'espressione

$$P_N^{N_0} = C_N^{N_0} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N - N_0} = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N - N_0} \quad (5.103)$$

dove il coefficiente binomiale determina il numero di diversi modi possibili di scegliere N fra N_0 particelle. Per applicare questa formula bisogna considerare un certo limite, quando $N_0 \rightarrow \infty$,

$\frac{V}{V_0} \rightarrow 0$ ma in modo che $\frac{V}{V_0} N_0 \rightarrow \bar{N}$ numero finito. Quindi si ottiene

$$\begin{aligned}
\lim_{N_0 \rightarrow \infty} P_N^{N_0} &= \lim_{N_0 \rightarrow \infty} \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N} \\
&= \frac{(\bar{N})^N}{N!} \lim_{N_0 \rightarrow \infty} \frac{N_0(N_0 - 1) \dots (N_0 - N + 1)(N_0 - N)(N_0 - N - 1) \dots 1}{(N_0 - N)(N_0 - N - 1) \dots 1 (N_0)^N} \left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0 - N} \\
&= \frac{(\bar{N})^N}{N!} \lim_{N_0 \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0 - N} = \frac{(\bar{N})^N}{N!} \lim_{N_0 \rightarrow \infty} e^{(N_0 - N) \ln\left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0}\right)} \\
&= \frac{(\bar{N})^N}{N!} \lim_{N_0 \rightarrow \infty} e^{-\frac{\bar{N}}{N_0}(N_0 - N)} = \frac{(\bar{N})^N}{N!} e^{-\bar{N}} \tag{5.104}
\end{aligned}$$

avendo sviluppato il logaritmo in serie di Taylor. Si poteva utilizzare anche la relazione

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n = e^{-x}. \tag{5.105}$$

La distribuzione richiesta per le probabilità sarà della forma

$$\omega_N = \frac{(\bar{N})^N}{N!} e^{-\bar{N}}. \tag{5.106}$$

Questa è la cosiddetta *distribuzione di Poisson*. Da questa formula si vede che per N molto grande otteniamo una distribuzione molto diversa da quella di Gauss e che ha un andamento del tipo

$$\omega_N \sim \left(\frac{e\bar{N}}{N}\right)^N \tag{5.107}$$

dal momento che per la formula di Stirling

$$\ln N! = N \ln N - N = N \ln \left(\frac{N}{e}\right) = \ln \left(\frac{N}{e}\right)^N. \tag{5.108}$$

È facile provare che la (5.106) verifica la condizione di normalizzazione

$$\sum_N \omega_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\bar{N})^N}{N!} e^{-\bar{N}} = e^{-\bar{N}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\bar{N})^N}{N!} = e^{-\bar{N}} e^{\bar{N}} = 1 \tag{5.109}$$

Questa distribuzione non dipende esplicitamente dal volume, ma la dipendenza è implicita attraverso $\bar{N} = \bar{N}(V)$. Calcoliamo la fluttuazione quadratica media del numero di particelle.

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 \tag{5.110}$$

$$\begin{aligned}
\bar{N}^2 &= \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \omega_N = \sum_{N=1}^{\infty} N^2 \frac{(\bar{N})^N}{N!} e^{-\bar{N}} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(\bar{N})^N}{(N-1)!} N e^{-\bar{N}} \\
&= \sum_{N=1}^{\infty} (\bar{N})^N \left(\frac{N-1}{(N-1)!} + \frac{1}{(N-1)!}\right) e^{-\bar{N}} \\
&= \sum_{N=2}^{\infty} \frac{(\bar{N})^N}{(N-2)!} e^{-\bar{N}} + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(\bar{N})^N}{(N-1)!} e^{-\bar{N}} = \bar{N}^2 - \bar{N} \tag{5.111}
\end{aligned}$$

$$\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 = \bar{N} \tag{5.112}$$

per cui $\frac{(\overline{\Delta N})^2}{\overline{N}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{N}}}$. Questa formula vale in generale per tutti i valori possibili di \overline{N} e per qualsiasi fluttuazione.

È da notare che la formula di Poisson può anche essere ricavata immediatamente dalla distribuzione di Gibbs. In accordo con quest'ultima, la distribuzione di N particelle del gas, considerate simultaneamente, secondo i diversi stati quantistici è data dall'espressione

$$\omega_{N,\epsilon_k} = \exp \left\{ \frac{\Omega + \mu N - \sum \epsilon_k}{T} \right\}, \quad (5.113)$$

dove $\sum \epsilon_k$ è la somma delle energie delle singole particelle. Per ottenere la probabilità richiesta ω_N , bisogna sommare questa espressione su tutti gli stati delle particelle, riferito al dato volume V . Sommando sugli stati di ciascuna particella indipendentemente, dobbiamo, al tempo stesso, dividere il risultato per $N!$ (numero di stati statisticamente indipendenti), cosicchè si ottiene

$$\frac{1}{N!} \sum_k e^{\left(\frac{\Omega + \mu N - \sum \epsilon_k}{T}\right)} = \frac{1}{N!} A \left(\sum_k e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right)^N = \frac{1}{N!} A \left(\sum_k \overline{n}_k \right)^N = A \frac{(\overline{N})^N}{N!} \quad (5.114)$$

e dalla condizione di normalizzazione otteniamo la costante $A = e^{-\overline{N}}$. Quindi possiamo concludere che per un gas ideale di Boltzmann la fluttuazione del valore di N è dato la distribuzione di Poisson ed inoltre le fluttuazioni sono del tutto generali. In questa trattazione abbiamo sempre supposto che le fluttuazioni quantistiche siano trascurabili.

Modelli Risolubili

Uno dei più interessanti fenomeni nella fisica dello stato solido è il ferromagnetismo. In alcuni metalli, come il Fe e Ni, una frazione finita degli spin degli atomi diventano spontaneamente polarizzati nella stessa direzione, dando vita a un campo magnetico macroscopico. Ciò accade, tuttavia, solo quando la temperatura è più bassa della temperatura di Curie. Al di sopra di questa temperatura gli spin sono orientati casualmente, non producendo alcun campo magnetico netto.

Il modello di Ising è un tentativo di simulare la struttura delle sostanze ferromagnetiche. In particolare questo modello simula un dominio in una sostanza ferromagnetica. L'aspetto importante di questo modello risiede nel fatto che il modello bidimensionale di Ising porta ad un'esatta trattazione in meccanica statistica.

Nel modello di Ising il sistema considerato è un array di N punti fissi chiamati punti reticolari (o nodi) che formano un reticolo n -dimensionale periodico ($n = 1, 2, 3$). La struttura geometrica di un reticolo può essere (per esempio) cubica o esagonale. Ad ogni punto reticolare è associata una variabile di spin s_i ($i = 1, \dots, N$), la quale può assumere solo i valori $+1$ o -1 . Non ci sono altre variabili. Se $s_i = 1$, l' i -esimo nodo si dice avere spin up, e se $s_i = -1$, si dice che esso ha spin down. Un dato insieme di numeri $\{s_i\}$ specifica una configurazione dell'intero sistema. L'energia del sistema nella configurazione specificata da $\{s_i\}$ è definita come

$$E = - \sum_{\{i,k\}} \epsilon_{ik} s_i s_k - H \mu_B \sum_{i=1}^N s_i \quad (6.1)$$

dove il simbolo $\{i, k\}$ indica le coppie di spin più vicine e $\mu_B = |e|\hbar/(2m_e c) = 0.927 \times 10^{-20}$ erg/gauss è il magnetone di Bohr. Non c'è distinzione tra $\{ik\}$ e $\{ki\}$. Così la somma su $\{ik\}$ contiene $\gamma N/2$ termini, dove γ è il numero di nodi più vicini di un dato nodo. Per esempio,

$$\gamma = \begin{cases} 2 & \text{(reticolo unidimensionale)} \\ 4 & \text{(reticolo bidimensionale quadrato)} \\ 6 & \text{(reticolo tridimensionale cubico semplice)} \\ 8 & \text{(reticolo tridimensionale cubico a corpo centrato)} \end{cases} \quad (6.2)$$

L'energia d'interazione ϵ_{ij} e il campo magnetico esterno H sono dati costanti. La geometria del reticolo condiziona il problema attraverso le variabili γ e ϵ_{ij} . Per semplicità consideriamo il modello nel caso di interazioni isotrope, di modo che tutti gli ϵ_{ij} siano uguali a un dato numero

ϵ . Così l'energia prenderà la forma

$$E = -\epsilon \sum_{\{ij\}} s_i s_j - H \mu_B \sum_{i=1}^N s_i \quad (6.3)$$

Il caso $\epsilon > 0$ corrisponde al ferromagnetismo e il caso $\epsilon < 0$ all'antiferromagnetismo. Consideriamo solo il caso $\epsilon > 0$. La funzione di partizione è

$$Z = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{-E/T} \quad (6.4)$$

dove ogni s_i varia indipendentemente sui valori ± 1 . Quindi ci sono 2^N termini nella somma. Le funzioni termodinamiche sono ottenute in maniera usuale dall'energia libera

$$F = -T \ln Z \quad (6.5)$$

Una funzione termodinamica interessante è

$$M_I = \overline{\sum_{i=1}^N s_i} = \sum_{\text{stati}} \sum_i \mu_B s_i \omega_{\text{stato}} \quad (6.6)$$

chiamata magnetizzazione spontanea. Se questa è non nulla allora il sistema si dice essere ferromagnetico. Si vede che $dE = TdS - PdV - MdH$.

Anche se una configurazione del sistema è specificata da N numeri s_1, \dots, s_N , l'energia è in generale degenere. C'è un altro modo di scrivere la (6.3) in modo da rendere questo fatto più evidente. In ogni data configurazione del reticolo, poniamo N_+ il numero totale di spin up, N_- il numero totale di spin down che è anche $N - N_+$.

Ogni coppia adiacente sarà una dei tre tipi $(++)$, $(--)$, o $(+-)$, dove $(+-)$ è indistinguibile da $(-+)$. Poniamo rispettivamente il numero di tali coppie con i simboli N_{++}, N_{--}, N_{+-} . Questi numeri non sono indipendenti tra di loro, come non lo sono N_+ e N_- . Scegliamo un particolare nodo reticolare con spin up e disegniamo una linea che connette questo a tutti gli altri nodi vicini. Dovrebbero esserci γ linee disegnate. Ripetiamo questa procedura per un altro nodo con spin up, e continuiamo in questo modo finché non si è esaurito il numero di nodi con spin up. Una volta che questa procedura ha avuto termine, il numero totale di linee disegnate sarà γN_+ . In Fig(6.1) si può osservare questa procedura nel caso di un reticolo bidimensionale quadrato.

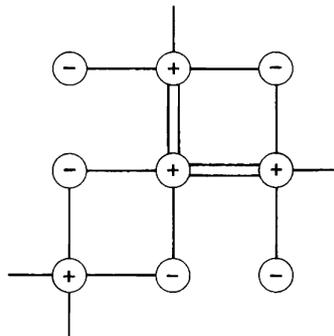


Figura 6.1 Costruzione per la derivazione della (6.7).

Il numero totale di linee disegnate può essere anche contato notando che tra ogni coppia $(++)$ ci sono due linee, tra ogni coppia $(+-)$ c'è una sola linea, e tra ogni coppia $(--)$ non ci sono linee. Quindi $\gamma N_+ = N_{++} + N_{+-}$. Questa relazione resta valida se scambiamo $+$ con $-$. Quindi abbiamo l'insieme di relazioni

$$\begin{aligned}\gamma N_+ &= 2N_{++} + N_{+-} \\ \gamma N_- &= 2N_{--} + N_{+-} \\ N_+ + N_- &= N\end{aligned}\tag{6.7}$$

per cui tre di questi cinque numeri N_+ , N_- , N_{++} , N_{--} , N_{+-} possono essere eliminati. Se scegliamo di eliminare N_{+-} , N_{--} , N_- , abbiamo

$$\begin{aligned}N_{+-} &= \gamma N_+ - 2N_{++} \\ N_- &= N - N_+ \\ N_{--} &= \frac{\gamma}{2}N + N_{++} - \gamma N_+\end{aligned}\tag{6.8}$$

Notiamo inoltre che

$$\sum_{\{ij\}} s_i s_j = N_{++} + N_{--} - N_{+-} = 4N_{++} - 2\gamma N_+ + \frac{\gamma}{2}N\tag{6.9}$$

$$\sum_{i=1}^N s_i = N_+ - N_- = 2N_+ - N\tag{6.10}$$

Per cui sostituendo questi risultati nell'espressione dell'energia otteniamo

$$E(N_+, N_{++}) = -4\epsilon N_{++} + 2(\epsilon\gamma - H)N_+ - \left(\frac{\gamma\epsilon}{2} - H\right)\tag{6.11}$$

Così anche se una configurazione del sistema dipende da N numeri, l'energia dello stato dipende solo da due numeri.

Il modello di Ising può essere implementato per simulare sistemi diversi da un ferromagnete. Per esempio si può utilizzare nel caso di una lega binaria e di un gas su reticolo.

6.1 Equivalenza del modello di Ising con altri modelli

6.1.1 Gas su reticolo

Un reticolo gassoso è un insieme di atomi le cui posizioni possono assumere solo valori discreti. Questi valori discreti formano un reticolo di una certa geometria con γ punti più vicini ad ogni nodo del reticolo. Ogni punto reticolare può essere occupato al più da un atomo. In Fig(6.2) si vede una configurazione di un gas reticolare bidimensionale in cui gli atomi sono rappresentati da cerchi pieni e i nodi vuoti con dei cerchi vuoti.

Trascuriamo l'energia cinetica di ogni atomo e assumiamo che l'interazione sia solo con gli atomi vicini, e consideriamo l'energia d'interazione per una coppia di atomi vicini come una costante $-\epsilon_0$. Così l'energia potenziale del sistema è equivalente a quella di un gas in cui gli atomi sono posti solo sui nodi reticolari e interagiscono attraverso un potenziale a due corpi $V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ con

$$V(r) = \begin{cases} \infty & (r = 0) \\ -\epsilon_0 & (r = r_0) \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}\tag{6.12}$$

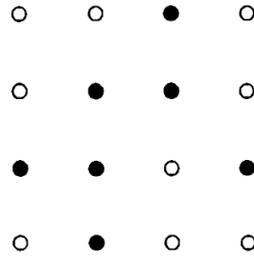


Figura 6.2 Configurazione di un gas reticolare

Sia N il numero totale di nodi reticolari, N_a il numero totale di atomi, N_{aa} il numero totale di coppie di atomi vicini. L'energia totale del gas reticolare è

$$E = -\epsilon_0 N_{aa} \quad (6.13)$$

e la funzione di ripartizione è

$$Z = \frac{1}{N_a!} \sum_{\{a\}} e^{-\epsilon_0 N_{aa}/T} \quad (6.14)$$

dove la somma è estesa a tutti i modi di distribuire N_a atomi distinguibili su N nodi reticolari. Per stabilire una corrispondenza di questo problema con il modello di Ising, facciamo corrispondere a $N_a \rightarrow N_+$. Quindi la presenza dell'atomo corrisponde allo spin up del modello di Ising originario. Nel modello di Ising un insieme di N numeri $\{s_1, \dots, s_N\}$ definisce unicamente una configurazione. Nel gas reticolare una enumerazione dei nodi occupati non determina una, bensì $N_a!$ configurazioni. La differenza deriva dalla supposizione che gli atomi possano muoversi da un nodo ad un altro. Questa differenza, tuttavia, è assorbita nell'aggiunta del conteggio corretto di Boltzmann.

<i>Ising Model</i>	\leftrightarrow	<i>Lattice Gas</i>
N_+	\leftrightarrow	N_a
N_-	\leftrightarrow	$N - N_a$
4ϵ	\leftrightarrow	ϵ_0
$e^{2\beta(\epsilon\gamma - H)}$	\leftrightarrow	z
$-\left(\frac{A_I}{N} + \frac{1}{2}\gamma\epsilon - H\right)$	\leftrightarrow	P_G
$\frac{1}{2}\left(\frac{M_I}{N} + 1\right)$	\leftrightarrow	$\frac{1}{v}$

Figura 6.3

Il gas su reticolo non corrisponde direttamente ad alcun sistema reale in natura. Se facciamo tendere la costante del reticolo a zero, tuttavia, e poi sommiamo alla risultante equazione di stato la pressione di un gas ideale, il modello corrisponderebbe a un gas reale di atomi interagenti con un altro mediante il potenziale di range nullo. In questo caso sarebbe interessante studiare la transizione di fase di un gas su reticolo

6.1.2 Lega binaria

Descriviamo preliminarmente alcune caratteristiche di una lega binaria, l'ottone β , che è un reticolo cubico a corpo centrato costituito da atomi di Zn e Cu. Un cella elementare di questo reticolo nel suo stato completamente ordinato, che esiste solo allo zero assoluto, è mostrato in Fig(6.4), dove un cerchio aperto indica l'atomo di Zn mentre un cerchio pieno l'atomo di Cu. All'aumentare della temperatura alcuni atomi di zinco scambiano la posizione con gli atomi di rame, ma la probabilità di trovare un atomo di zinco nel posto giusto è maggiore di $1/2$. Sopra la temperatura critica di 742 K , tuttavia, gli atomi di Zn e Cu sono mischiati, e la probabilità di trovare un atomo di Zn nel posto giusto diviene esattamente $1/2$.

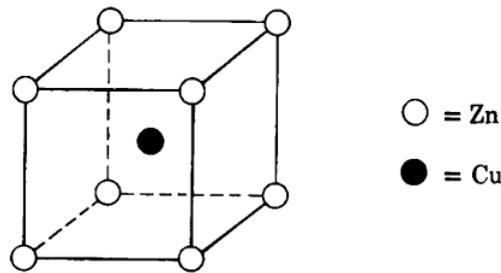


Figura 6.4 Reticolo cubico a corpo centrato di ottone β .

Questa transizione può essere scoperta sperimentalmente attraverso la riflessione Bragg di raggi X dal cristallo.

Cerchiamo ora di applicare il modello di Ising al caso in esame. Ci sono due tipi di atomi, che chiameremo 1 e 2, di cui ce ne sono un numero N_1 e N_2 rispettivamente. Siano le loro posizioni confinate nei nodi reticolari di un dato reticolo, con γ nodi vicini ad ogni nodo. In ogni nodo ci sarà uno e un solo atomo in modo che il numero totale di nodi sia $N = N_1 + N_2$. Ci sono tre tipi di coppie vicine (11), (22) e (12). La coppia (12) è indistinguibile dalla coppia (21). Sia una configurazione del sistema tale per cui il numero di coppie di ogni tipo presente è, rispettivamente, N_{11} , N_{22} , N_{12} . Trascurando l'energia cinetica degli atomi e tutte le interazioni a meno di quelle tra gli atomi più vicini, possiamo dire che l'energia del sistema sarà

$$E(N_{11}, N_{22}, N_{12}) = \epsilon_1 N_{11} + \epsilon_2 N_{22} + \epsilon_{12} N_{12} \quad (6.15)$$

Questa energia è in generale degenere. Quindi, i numeri N_{11} , N_{22} , N_{12} non sono indipendenti tra di loro. Per analogia con il caso del gas su reticolo avremo le relazioni

$$\begin{aligned} \gamma N_1 &= 2N_{11} + N_{12} \\ \gamma N_2 &= 2N_{22} + N_{12} \\ N_1 + N_2 &= N \end{aligned} \quad (6.16)$$

così si avrà

$$N_{12} = \gamma N_1 - 2N_{11} \quad (6.17)$$

$$N_{22} = \frac{1}{2}\gamma N + N_{11} - \gamma N_1 \quad (6.18)$$

Quindi l'energia dipende solo da una variabile, N_{11}

$$E = (\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2\epsilon_{12})N_{11} + \left[\gamma(\epsilon_{12} - \epsilon_2)N_1 + \frac{1}{2}\gamma\epsilon_2N \right] \quad (6.19)$$

dove il termine nelle parentesi è una costante. Una corrispondenza tra la lega binaria e il gas su reticolo può essere stabilita identificando N_1 con N_a , che a sua volta è identificata con N_+ del modello di Ising. Automaticamente otteniamo la corrispondenza

Gas Reticolare	\leftrightarrow	Lega Binaria
N_a	\leftrightarrow	N_1
$N - N_a$	\leftrightarrow	$N - N_1 = N_2$
$-\epsilon_0$	\leftrightarrow	$\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2\epsilon_{12}$

6.1.3 Liquido su reticolo

Il modello di Ising può essere utilizzato anche per la descrizione di un fluido. Consideriamo un fluido composto da molecole interagenti con un potenziale $\phi(r)$. Tipicamente questo potenziale sarà come il potenziale di Lennard-Jones

$$\phi(r) = 4\epsilon[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6] \quad (6.20)$$

come mostrato in Fig(6.5)(a).

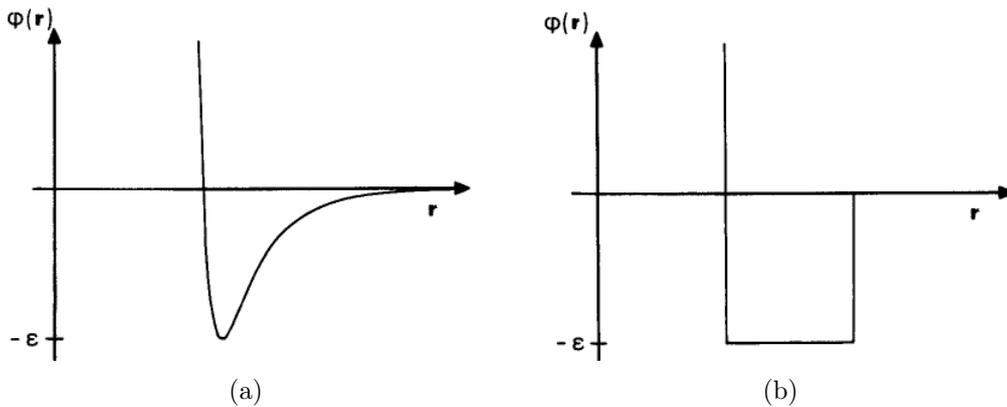


Figura 6.5 (a) Potenziale di Lennard-Jones. (b) Buca di potenziale quadra

Dal momento che $\phi(r)$ è infinitamente repulsivo in $r = 0$, due molecole non possono stare sullo stesso nodo reticolare. Ad ogni nodo i associamo una variabile s_i che è zero se il nodo è vuoto, mentre è uno se il nodo è pieno. Se ci sono N nodi, allora ogni disposizione spaziale delle molecole può essere specificata da $s = \{s_1, \dots, s_N\}$. Il numero di molecole in tale disposizione è

$$n = s_1 + \dots + s_N \quad (6.21)$$

e l'energia potenziale totale è

$$E = \sum_{\{ij\}} \phi_{ij} s_i s_j, \quad (6.22)$$

dove la somma è fatta su tutte le coppie sul reticolo (non necessariamente quelle più vicine) e $\phi_{ij} = \phi(r_{ij})$ è l'energia d'interazione tra i centri delle molecole sui nodi i e j .

La funzione di ripartizione grancanonica è

$$Z = \sum_s \exp[(n\mu - E)/T], \quad (6.23)$$

dove μ è il potenziale chimico effettivo (per sistemi classici il contributo dell'interazione nello spazio dei momenti può essere incorporato nel μ). Da questa funzione si possono valutare tutte le funzioni termodinamiche.

Il potenziale di Lennard-Jones è abbastanza realistico, ma le proprietà qualitative della transizione liquido-gas non ci si aspetta che dipendano in dettaglio dal potenziale: potrebbe essere sufficiente avere un potenziale con una piccola regione di repulsione e una buca attrattiva. Così ϕ_{ij} sarà grande e positivo quando i nodi i e j sono vicini tra loro; negativo quando sono moderatamente distanti; e zero quando sono lontani. La scelta più semplice è quella in Fig(6.5)(b). Da questa approssimazione segue che l'energia sarà

$$E = -\epsilon \sum_{\{ij\}} s_i s_j, \quad (6.24)$$

dove la somma ora viene fatta solo sulle coppie dei nodi vicini sul reticolo. A questo punto è banale mostrare che questo modello può essere messo corrispondenza con il modello di Ising.

6.2 Modello di Ising unidimensionale

Ising propose il suo modello nel 1925 e fu risolto per un sistema unidimensionale. Il modello unidimensionale non ha transizione di fase a qualsiasi temperatura non nulla, ma si può mostrare che ha un punto critico quando $T = H = 0$.



Figura 6.6 Reticolo unidimensionale di N nodi.

Il modello unidimensionale di Ising è una catena (Fig.(6.6)) di N spin, ognuno dei quali interagisce solo con i due più vicini e con il campo magnetico esterno. L'energia per la configurazione specificata da $\{s_1, \dots, s_N\}$ è

$$E = -\epsilon \sum_{k=1}^N s_k s_{k+1} - H\mu_B \sum_{k=1}^N s_k \quad (6.25)$$

Imponiamo la condizione di periodicità in modo da eliminare gli effetti ai bordi

$$s_{N+1} = s_1 \quad (6.26)$$

rendendo la topologia della catena quella di un cerchio, come mostrato in Fig.(6.7).

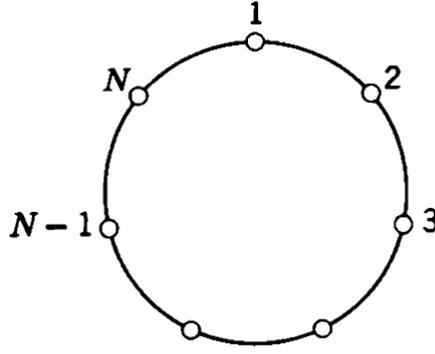


Figura 6.7 Topologia del reticolo unidimensionale di Ising.

La funzione di ripartizione sarà

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{\text{stati}} e^{-E/T} = \sum_{\text{stati}} \exp \left[\frac{\epsilon}{T} \sum_{j=1}^N s_j s_{j+1} + \frac{\mu_B H}{T} \sum_{j=1}^N s_j \right] \\
 &= \sum_{\text{stati}} \exp \left[\theta \sum_{j=1}^N s_j s_{j+1} + \tau \sum_{j=1}^N s_j \right]
 \end{aligned} \tag{6.27}$$

avendo ridefinito $\theta \equiv \epsilon/T$, $\tau \equiv (\mu_B H)/T$. Riordiniamo i termini ottenendo

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} \exp \left[\theta \sum_{j=1}^N s_j s_{j+1} + \tau \sum_{j=1}^N s_j \right] \\
 &= \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} \exp \left[\theta (s_1 s_2 + s_2 s_3 + \dots + s_N s_1) + \frac{\tau}{2} (s_1 + \dots + s_N + s_1) \right] \\
 &= \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} \exp \left[\theta s_1 s_2 + \frac{\tau}{2} (s_1 + s_2) + \theta s_2 s_3 + \frac{\tau}{2} (s_2 + s_3) + \dots + \theta s_N s_1 + \frac{\tau}{2} (s_N + s_1) \right] \\
 &= \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} \exp \left[\theta s_1 s_2 + \frac{\tau}{2} (s_1 + s_2) \right] \exp \left[\theta s_2 s_3 + \frac{\tau}{2} (s_2 + s_3) \right] \dots \exp \left[\theta s_N s_1 + \frac{\tau}{2} (s_N + s_1) \right]
 \end{aligned} \tag{6.28}$$

se chiamiamo

$$V_{ss'} = \exp \left[\theta s s' + \frac{\tau}{2} (s + s') \right] \tag{6.29}$$

dove $s, s' = \pm 1$. In forma esplicita questa matrice assume la forma

$$V = \begin{pmatrix} e^{\theta+\tau} & e^{-\theta} \\ e^{-\theta} & e^{\theta-\tau} \end{pmatrix} \tag{6.30}$$

In termini di questa matrice la funzione di ripartizione diventa

$$Z = \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} V_{s_1 s_2} V_{s_2 s_3} \dots V_{s_N s_1} = \sum_{s_1} (V^N)_{s_1 s_1} = \text{Tr}(V^N) \tag{6.31}$$

Per valutare questa traccia risulta particolarmente utile diagonalizzare la matrice V . Essendo V una matrice simmetrica allora ci sarà sicuramente una matrice ortogonale O per $V = OV_dO^{-1}$, con $V_d = \text{diag}(\lambda_+, \lambda_-)$. Questi λ saranno gli autovalori della matrice V . Facciamo il calcolo esplicitamente: risolviamo l'equazione agli autovalori $\det(V - \lambda \mathbb{1}) = 0$

$$(e^{\theta+\tau} - \lambda)(e^{\theta-\tau} - \lambda) - e^{-2\theta} = e^{\theta+\tau}e^{\theta-\tau} - \lambda e^{\theta}(e^{\tau} + e^{-\tau}) + \lambda^2 - e^{-2\theta} \quad (6.32)$$

Il determinante di questa equazione sarà

$$\Delta/4 = e^{2\theta} \cosh^2 \tau - (e^{2\theta} - e^{-2\theta}) = e^{2\theta} (\cosh^2 \tau - 1 + e^{-4\theta}) = e^{2\theta} (\sinh^2 \tau + e^{-4\theta}) > 0 \quad (6.33)$$

quindi ci saranno sicuramente due radici distinte reali che sono

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} &= \frac{e^{\theta}(e^{\tau} + e^{-\tau}) \pm \sqrt{e^{2\theta}(e^{\tau} + e^{-\tau})^2 - 4(e^{2\theta} - e^{-2\theta})}}{2} \\ &= e^{\theta} \cosh \tau \pm \sqrt{e^{2\theta} \cosh^2 \tau - 2 \sinh 2\theta} \end{aligned} \quad (6.34)$$

e si vede quindi che $\lambda_+ > \lambda_-$ per ogni valore di H . Da ciò ricaviamo che la funzione di partizione è

$$Z_N = \text{Tr}(V^N) = \text{Tr}(OV_d^N O^{-1}) = \text{Tr}(V_d^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N \quad (6.35)$$

Bisogna considerare il limite $N \rightarrow \infty$ per il quale si trova che

$$Z = \lim_{N \rightarrow \infty} Z_N = \lim_{N \rightarrow \infty} (\lambda_+^N + \lambda_-^N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \lambda_+^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right) = \lambda_+^N \quad (6.36)$$

Quindi l'energia libera sarà

$$\begin{aligned} F = -T \ln Z &= -TN\theta - NT \ln \left(\cosh \tau + \sqrt{\sinh^2 \tau + e^{-4\theta}} \right) \\ &= -TN \frac{\epsilon}{T} - NT \ln \left(\cosh \tau + \sqrt{\sinh^2 \tau + e^{-4\theta}} \right) \\ &= -N\epsilon - TN \ln \left(\cosh \frac{\mu_B H}{T} + \sqrt{\sinh^2 \frac{\mu_B H}{T} + e^{-4\frac{\epsilon}{T}}} \right) \end{aligned} \quad (6.37)$$

Che vale per l'intera configurazione di N spin: per il singolo spin infatti l'energia libera sarà F/N . Dall'energia libera si ricava l'energia

$$E = N \left\{ \epsilon + 2T \frac{\theta e^{-4\theta} - \frac{\tau}{2} \sinh \tau \left(\cosh \tau + \sqrt{\sinh^2 \tau + e^{-4\theta}} \right)}{\left(\cosh \tau + \sqrt{\sinh^2 \tau + e^{-4\theta}} \right) \sqrt{\sinh^2 \tau + e^{-4\theta}}} \right\} \quad (6.38)$$

e la magnetizzazione

$$M = \frac{N \mu_B \sinh \tau}{\sqrt{e^{2\theta} \sinh^2 \tau + e^{-2\theta}}} = \frac{M_0 \sinh \tau}{e^{\theta} \sqrt{\sinh^2 \tau + e^{-4\theta}}} \quad (6.39)$$

Queste funzioni non presentano singolarità (per esempio si può vedere il grafico della magnetizzazione in funzione della temperatura in Fig.(6.8)). Quando $H = 0$ si vede che la magnetizzazione $M = 0$, per cui possiamo affermare che non c'è effetto di magnetizzazione spontanea. Il

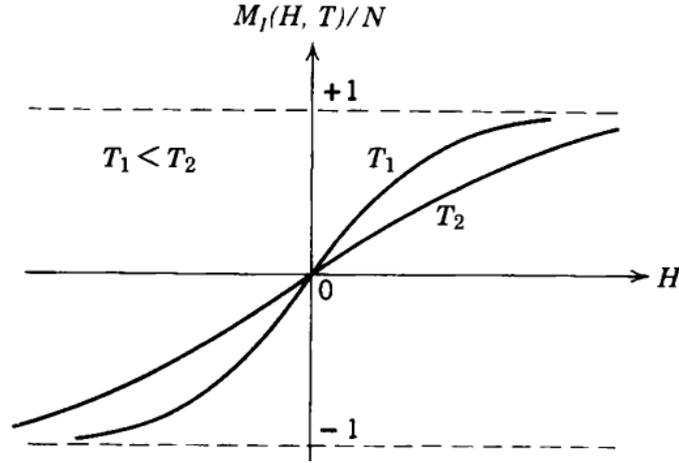


Figura 6.8 Magnetizzazione del modello di Ising unidimensionale. Non c'è magnetizzazione spontanea.

modello di Ising unidimensionale fa vedere che in questo caso non c'è effetto di magnetizzazione spontanea e non vi è transizione di fase del secondo ordine.

È possibile valutare il correlatore di due spin

$$\langle s_i s_k \rangle = \sum_{\{s\}} s_i s_k W_{\{s\}} \quad (6.40)$$

dove $W_{\{s\}} = (V_{s_1 s_2} \dots V_{s_N s_1}) / Z_N$ è la probabilità di avere il sistema nello stato $\{s\} \equiv \{s_1, \dots, s_N\}$. Quindi esplicitando tutti i termini

$$\begin{aligned} \langle s_i s_k \rangle &= \sum_{s_1 \dots s_N} \frac{s_i s_k}{Z_N} V_{s_1 s_2} \dots V_{s_i s_{i+1}} \dots V_{s_k s_{k+1}} \dots V_{s_N s_1} \quad (\text{supp. che } k > i) \\ &= \frac{1}{Z_N} \sum_{s_1 \dots s_N} V_{s_1 s_2} \dots s_i V_{s_i s_{i+1}} \dots s_k V_{s_k s_{k+1}} \dots V_{s_N s_1} \\ &= \frac{1}{Z_N} \sum_{s_1 \dots s_N} V_{s_1 s_2} \dots (\hat{S}V)_{i, i+1} \dots (\hat{S}V)_{k, k+1} \dots V_{s_N s_1} \\ &= \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left(V^{i-1} \hat{S} V V^{k-i-1} \hat{S} V^{N-k+1} \right) \\ &= \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left(\hat{S} V^{k-i} \hat{S} V^{N-k+i} \right) \\ &= \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left(\hat{S} O V_d^{k-i} O^{-1} \hat{S} O V_d^{N-k+i} O^{-1} \right) \\ &= \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left(O^{-1} \hat{S} O V_d^{k-i} O^{-1} \hat{S} O V_d^{N-k+i} \right) \end{aligned} \quad (6.41)$$

Studiamo la forma della matrice O . Questa è una matrice ortogonale ($OO^T = O^T O = \mathbb{1}$) che in generale sarà

$$O = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (6.42)$$

$$OO^T = \begin{pmatrix} a^2 + b^2 & ac + bd \\ ac + bd & c^2 + d^2 \end{pmatrix} = \mathbb{1}$$

da cui otteniamo il sistema lineare

$$\begin{cases} a^2 + b^2 = 1 \\ c^2 + d^2 = 1 \\ ac + bd = 0 \end{cases} \quad (6.43)$$

e ponendo $a = \cos \phi$, $b = \sin \phi$, $\chi = \cos \tilde{\phi}$, $d = \sin \tilde{\phi}$ si ottiene dalla terza equazione la condizione $\cos(\phi - \tilde{\phi}) = 0$, $\Rightarrow \tilde{\phi} = \phi - \frac{\pi}{2}$. Quindi una possibile parametrizzazione di una matrice ortogonale avrà la forma

$$O = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$

Dal sistema di equazioni $VO = OV_d$ si otterrà la condizione su parametro ϕ che sarà $\cot 2\phi = e^{2\theta} \sinh \tau$. Quindi possiamo valutare

$$O^{-1} \hat{S} O = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 2\phi & \sin 2\phi \\ \sin 2\phi & -\cos 2\phi \end{pmatrix} \quad (6.44)$$

Per cui otteniamo che

$$\begin{aligned} \langle s_i s_k \rangle &= \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} \cos 2\phi & \sin 2\phi \\ \sin 2\phi & -\cos 2\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_+^{k-i} & 0 \\ 0 & \lambda_-^{k-i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos 2\phi & \sin 2\phi \\ \sin 2\phi & -\cos 2\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_+^{N-k+i} & 0 \\ 0 & \lambda_-^{N-k+i} \end{pmatrix} \right] \\ &= \cos^2 2\phi + \sin^2 2\phi \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^{k-i} \end{aligned} \quad (6.45)$$

Ovviamente

$$\langle s_i s_{i+1} \rangle = \cos^2 2\phi + \sin^2 2\phi \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right) \quad (6.46)$$

che è il parametro d'ordine a distanza piccole, mentre

$$\langle s_i \rangle = \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left[O^{-1} \hat{S} O V_d^N \right] = \cos 2\phi \quad (6.47)$$

rappresenta il parametro d'ordine a distanze grandi. Per $H = T = 0$ si vede che $\cos 2\phi = 0$.

6.2.1 Assenza di magnetizzazione spontanea in una dimensione

Possiamo continuare con i calcoli per far vedere che non esiste transizione di fase del secondo ordine ma possiamo fare un'analisi qualitativa molto più semplice. Consideriamo il caso in cui

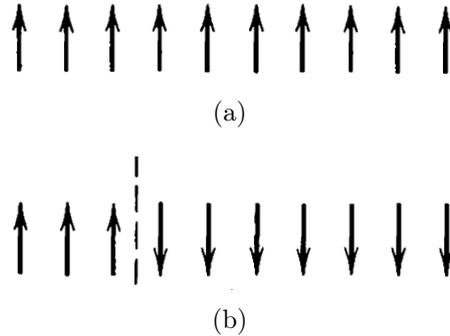


Figura 6.9

tutti gli spin siano allineati come mostrato in Fig.(6.9)(a), per cui l'energia sarà minima e l'entropia nulla. Consideriamo un 'muro di frontiera' invertendo tutti gli spin a destra di qualche nodo, come mostrato in Fig.(6.9)(b). Bisogna confrontare l'energia libera $F = E - TS$ di entrambi i casi. Vediamo che $\Delta F = F_2 - F_1 = \Delta E - T\Delta S$ e, dal momento che $E = -\epsilon \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1}$ e $\Delta E = E_2 - E_1 = 2\epsilon$, si ottiene

$$\Delta F = 2\epsilon - T \ln(N - 1) \quad (6.48)$$

avendo utilizzato il fatto che l'entropia $S = \ln \Delta \Gamma = \ln(N - 1)$ in quanto ci sono $N - 1$ scelte di posizionare il muro. Per $T > 0$ e $N \rightarrow \infty$, la creazione di un muro di frontiera diminuisce l'energia libera e quindi sarà il processo meno probabile non permettendo la presenza di una magnetizzazione spontanea.

In un modello antiferromagnetico in cui $\epsilon < 0$, l'analogo della magnetizzazione spontanea è la magnetizzazione sfalsata, in cui gli spin vicini sono alternati ± 1 . Di nuovo, non ci può essere magnetizzazione sfalsata in un modello antiferromagnetico unidimensionale con $T > 0$.

6.2.2 Esistenza di magnetizzazione spontanea in due dimensioni

R. Peierls dimostrò l'esistenza di una magnetizzazione spontanea sotto una temperatura finita nel caso bidimensionale. Seguiamo qui la prova fornita da R. B. Griffiths.

Consideriamo un'arbitraria configurazione in un reticolo bidimensionale quadrato. Un muro di frontiera sarà una linea continua disegnata tra spin up (+) e spin down (-). La lunghezza del muro è il numero di spazi nel reticolo che esso attraversa. Per rendere questa definizione unica disegniamo un muro di frontiera in un senso particolare, di modo che gli spin down siano sempre a destra di quelli up. C'è ancora un'ambiguità legata al fatto che il dominio può curvare a destra. Un esempio è mostrato in Fig.(6.10). Con questa definizione i muri non si incroceranno mai. Alcuni sono curve chiuse, mentre altri iniziano e finiscono sul contorno del reticolo. Nell'insieme di tutti i possibili muri di frontiera, due muri della stessa forma ma con differente posizione sono contati come due elementi distinti, come lo sono anche due muri di forma e posizione identiche ma percorsi in diversi sensi.

Imponiamo ora la condizione al contorno che tutti gli spin sul bordo siano tutti up (+). Questa assunzione simula l'effetto di un campo esterno, la cui influenza potrebbe diventare

arbitrariamente debole nel limite di un reticolo infinito. La condizione al contorno rompe la simmetria up-down del modello.

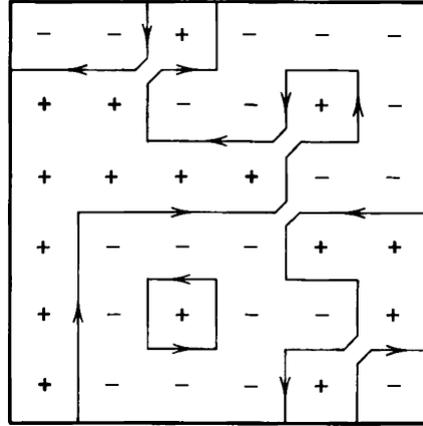


Figura 6.10 Muri di frontiera in un modello di Ising bidimensionale

Per mostrare che esiste una magnetizzazione spontanea consideriamo la variazione di energia tra la configurazione in cui tutti gli spin sono up e la configurazione in cui vi sono muri di frontiera. Se indichiamo con N il numero di spin sul contorno del muro avremo

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 2\epsilon N \quad (6.49)$$

$$\Delta S = \ln \Delta \Gamma = \ln 3^N = N \ln 3 \quad (6.50)$$

questo perchè in ogni nodo si possono scegliere tre possibili direzioni lungo cui far andare la curva che descrive il muro. Quindi possiamo dire che

$$\Delta F = 2\epsilon N - TN \ln 3 = N(2\epsilon - T \ln 3) \quad (6.51)$$

e se definisco $T_{cr} = 2\epsilon / \ln 3$ allora $\Delta F = n \ln 3(T_{cr} - T)$. Da questa relazione si vede che se $T > T_{cr}$ allora la seconda configurazione è quella privilegiata e pertanto non ci saranno effetti di magnetizzazione spontanea; mentre se $T < T_{cr}$ allora la prima configurazione è quella più probabile dando luogo a effetti di magnetizzazione. Nel punto $T = T_{cr}$ vi è una transizione di fase del secondo ordine.

6.3 Modello di Ising bidimensionale

L'energia libera per il modello di Ising bidimensionale nel caso di campo nullo fu ottenuta per la prima volta di Onsager nel 1944. Egli diagonalizzò la matrice di trasferimento studiando le rappresentazioni irriducibili dell'algebra matriciale associata. Un suo studente, Bruria Kaufman, semplificò questa derivazione nel 1949 dimostrando che la matrice di trasferimento apparteneva al gruppo degli operatori spinoriali (algebra di Clifford).

Da quel momento in poi furono date altre derivazioni alternative. Il metodo della matrice di trasferimento fu utilizzato da Schultz, Lieb (1964), Thompson (1965), Baxter (1972), Stephen e Mittag (1972).

Un tecnica completamente differente fu scoperta da Kac e Ward (1952) riguardante tecniche combinatorie per definire la funzione di partizione. Altre soluzioni furono date da Hurst e Green (1960), e Kasteleyn (1963), Vdovichenko (1965), Landau e Lifshitz (1968).

Nel 1978 baxter e Enting hanno dimostrato che il modello di Ising planare può essere risolto piuttosto direttamente utilizzando le riduzioni stella-triangolo.

In questa sezione formuliamo un modello di Ising bidimensionale in termini di matrici. Consideriamo un reticolo quadrato di $N = n^2$ spin costituito da n righe ed n colonne, come mostrato in Fig.(6.11)(a).

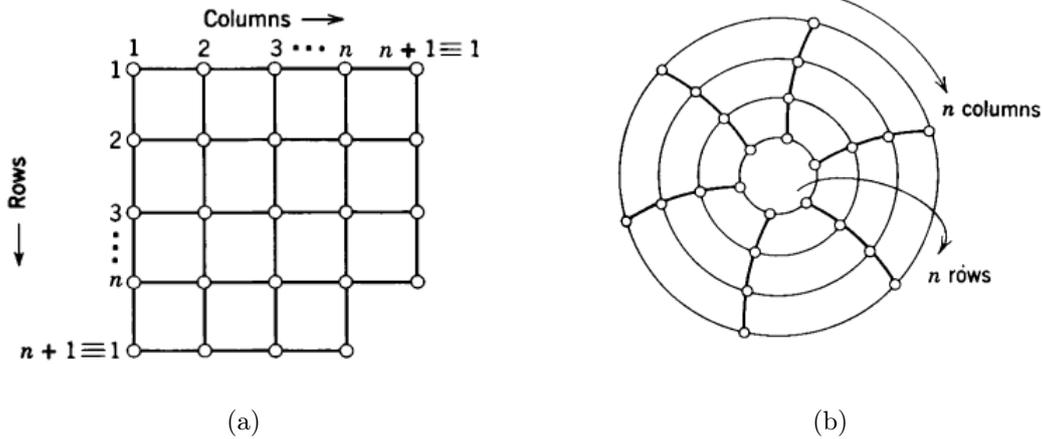


Figura 6.11

Immaginiamo il reticolo sia allargato di una riga e una colonna con la richiesta che la configurazione del $(n+1)$ -esima riga e colonna siano identiche a quelle della prima riga e colonna, rispettivamente. Questa condizione a contorno fornisce al reticolo una topologia toroidale, come mostrato in Fig.(6.11)(b). Sia μ_α ($\alpha = 1, \dots, n$) la quantità che indica il gruppo di tutte le coordinate di spin dell' α -esima riga

$$\mu_\alpha \equiv \{s_1, s_2, \dots, s_n\}_{\alpha\text{-esima riga}} \quad (6.52)$$

La condizione al contorno toroidale implica la definizione

$$\mu_{n+1} = \mu_1 \quad (6.53)$$

Una configurazione dell'intero reticolo è quindi specificata da $\{\mu_1, \dots, \mu_n\}$. Per assunzione, l' α -esima riga interagisce solo con quella $(\alpha - 1)$ -esima e $(\alpha + 1)$ -esima. Sia $E(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1})$ l'energia d'interazione degli spin all'interno dell' α -esima riga più l'energia d'interazione con il campo magnetico esterno. Possiamo scrivere

$$E(\mu, \mu') = -\epsilon \sum_{k=1}^n s_k s'_k \quad (6.54)$$

$$E(\mu) = \epsilon \sum_{k=1}^n s_k s_{k-1} - H \sum_{k=1}^n s_k \quad (6.55)$$

dove μ e μ' denotano rispettivamente l'insieme di coordinate di spin in due righe vicine

$$\mu \equiv \{s_1, \dots, s_n\}, \quad \mu' \equiv \{s'_1, \dots, s'_n\} \quad (6.56)$$

La condizione al contorno toroidale implica che in ogni riga

$$s_{n+1} \equiv s_1 \quad (6.57)$$

L'energia totale del reticolo per la configurazione $\{\mu_1, \dots, \mu_n\}$ è quindi data da

$$E = \sum_{\alpha=1}^n [E(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1}) + E(\mu_\alpha)] \quad (6.58)$$

da cui la funzione di partizione sarà

$$Z = \sum_{\mu_1, \dots, \mu_n} \exp \left[-\beta \sum_{\alpha=1}^n [E(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1}) + E(\mu_\alpha)] \right] \quad (6.59)$$

con $\beta = 1/T$. Introducendo la matrice

$$V(\mu, \mu') \equiv \exp [-\beta (E(\mu, \mu') + E(\mu))] \quad (6.60)$$

la funzione di partizione assume la forma

$$Z = \sum_{\mu_1, \dots, \mu_n} V(\mu_1, \mu_2) \dots V(\mu_n, \mu_1) = \text{Tr} (V^N) \quad (6.61)$$

La matrice $V(\mu, \mu')$ ha dimensioni $2^N \times 2^N$. La forma esplicita di $V(\mu, \mu')$ sarà

$$V(s_1, \dots, s_n, s'_1, \dots, s'_n) = \prod_{k=1}^n e^{\beta s_k H} e^{\beta \epsilon s_k s_{k+1}} e^{\beta \epsilon s_k s'_k} \quad (6.62)$$

Definiamo ora tre matrici $2^n \times 2^n$

$$V_1 = \prod_{\alpha=1}^n e^{\theta X_\alpha}, \quad V_2 = \prod_{\alpha=1}^n e^{\beta \epsilon Z_\alpha Z_{\alpha+1}}, \quad V_3 = \prod_{\alpha=1}^n e^{\beta H Z_\alpha} \quad (6.63)$$

con $X_\alpha = \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \dots \otimes \mathbf{1} \otimes \sigma_1 \otimes \mathbf{1} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}$, $Z_\alpha = \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \dots \otimes \mathbf{1} \otimes \sigma_3 \otimes \mathbf{1} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}$, dove le matrici σ sono le matrici di Pauli e si trovano nella posizione σ -esima del prodotto diretto. Questa è la rappresentazione dell'algebra di Clifford in 2^n dimensioni.

La matrice V potrà essere scritta in termini di queste tre matrici come

$$V = (2 \sinh(2\beta\epsilon))^{n/2} V_3 V_2 V_1 \quad (6.64)$$

La soluzione di questo modello fu data da Kaufmann nel caso $H = 0$ per cui $V_3 = \mathbf{1}$. Si ottiene

$$\begin{aligned} F &= -T \ln Z = -T \ln \left\{ [2 \sinh(2\beta\epsilon)]^{N/2} \text{Tr} \left[(V_1 V_2)^N \right] \right\} \\ &= -TN \left\{ \frac{1}{2} \ln(2 \sinh(2\beta\epsilon)) + \frac{1}{N} \ln(\lambda_{max}) \right\} \end{aligned} \quad (6.65)$$

da cui

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = -\frac{T}{2} \ln(2 \sinh(2\beta\epsilon)) - \frac{T}{2\pi} \int_0^\pi d\phi \ln \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \chi^2 \sin^2 \phi} \right) \right\} \quad (6.66)$$

dove

$$\chi = \frac{e^{2\beta\epsilon} - e^{-2\beta\epsilon}}{(e^{2\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon})^2} \quad (6.67)$$

Inoltre

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E(T)}{N} = -\epsilon \coth(2\beta\epsilon) \left[1 + \frac{2}{\pi} \chi' K_1(\chi) \right] \quad (6.68)$$

con $\chi' = 2 \tanh^2(2\beta\epsilon) - 1$ e $\chi'^2 + \chi^2 = 1$, $K_1 = \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{\sqrt{1 - \chi^2 \sin^2 \phi}}$. Si vede inoltre che andando a calcolare il calore specifico la condizione $\chi = 1$ comporta la comparsa di una divergenza: questo ci indica la presenza di una transizione di fase.

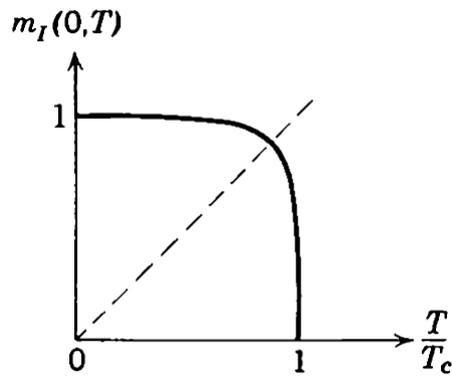


Figura 6.12 Magnetizzazione spontanea di un modello di Ising bidimensionale. La curva è simmetrica rispetto alla linea tratteggiata.

Per giustificare la transizione di fase a una certa temperatura critica T_{cr} si esamina la magnetizzazione spontanea. Questo calcolo fu effettuato da Yang nel 1952 trovando

$$M = \begin{cases} 0 & (T > T_{cr}) \\ [1 - (\sinh(2\beta\epsilon))^{-4}]^{1/8} & (T < T_{cr}) \end{cases} \quad (6.69)$$

Il grafico della magnetizzazione spontanea è mostrato in Fig.(6.12).

Infine ci sono dei modelli che sono stati studiati nella rappresentazione di Heisenberg. Riprendiamo il discorso iniziale. Ogni atomo ha un momento magnetico è proporzionale al suo spin e al magnetone di Bohr

$$\vec{M} = \mu_B \vec{S}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg/gauss} \quad (6.70)$$

il quale interagisce con un campo esterno o anche con un altro momento magnetico. Queste interazioni vengono caratterizzate da energie

$$E_{int} = - \sum_{\{a,b\}} g_{ab} (\vec{M}_a \cdot \vec{M}_b) - \vec{H} \cdot \sum_a \vec{M}_a \quad (6.71)$$

dove g_{ab} è una costante di accoppiamento e il contributo dominante proviene da quegli atomi che sono più vicini. Heisenberg introdusse questo modello d'interazione con qualche semplificazione. Assunse che il metallo fosse unidimensionale ed omogeneo (1928).

In questo schema d'interazione se vi è completa anisotropia, allora

$$\begin{aligned}
 E &= - \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \cdot \vec{s}_{i+1} - \mu_B \vec{H} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \\
 &= - \sum_{i=1}^N (\epsilon_x s_x^i s_{x+1}^{i+1} + \epsilon_y s_y^i s_y^{i+1} + \epsilon_z s_z^i s_z^{i+1})
 \end{aligned} \tag{6.72}$$

questo modello si chiama *XYZ-model*. Quando vi è isotropia allora le ϵ sono tutte uguali tra di loro.

È stato studiato il caso continuo, quando la distanza tra i vertici va a zero $d \rightarrow 0$ e $N \rightarrow \infty$ in modo che il loro prodotto sia costante $dN = \text{cost}$. In questo caso

$$s_{i+1} - s_i = a \frac{\partial s}{\partial x_i} \tag{6.73}$$

$$H = - \left(\frac{d\vec{s}}{dx} \right)^2 \Rightarrow \vec{s}_t = \vec{s} \wedge \vec{s}_{xx} \tag{6.74}$$

questa è l'equazione di Heisenberg classica. In caso quantistico l'Hamiltoniana ha la stessa forma. Nel limite anisotropo

$$H = - \left(\frac{d\vec{s}}{dx} \right)^2 + (\epsilon_1 s_1^2 + \epsilon_2 s_2^2 + \epsilon_3 s_3^2) \tag{6.75}$$

$$\vec{s}_t = \vec{s} \wedge \vec{s}_{xx} + \vec{s} \wedge J\vec{s} \tag{6.76}$$

con $J\vec{s} = (\epsilon_1 s_1, \epsilon_2 s_2, \epsilon_3 s_3)$.

Teoria cinetica

Il sistema analizzato nella teoria cinetica classica dei gas era un gas rarefatto di N molecole confinate in un volume finito V . La temperatura era sufficientemente alta e la densità sufficientemente bassa affinché le molecole potessero essere localizzate da pacchetti d'onda la cui estensione fosse piccola confrontata con la distanza intermolecolare. Per realizzare ciò la lunghezza d'onda media di De Broglie di una molecola deve essere più piccola della separazione media interparticellare

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mT}} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \ll 1 \quad (7.1)$$

Sotto queste condizioni ogni molecola può essere considerata una particella classica con una posizione e un momento piuttosto ben definiti. Inoltre due molecole sono indistinguibili dalle altre. Le molecole interagiscono con le altre attraverso collisioni la cui natura è specificata attraverso una sezione d'urto di scattering σ .

Un'importante semplificazione del problema sta nell'ignorare la struttura atomica delle superfici che contendono il gas. Nel nostro caso quindi supporremo che il gas interagisca con le superfici di contorno in maniera elastica.

Non siamo interessati al moto di ogni molecola nel dettaglio, piuttosto siamo interessati a una funzione di distribuzione $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$, definita in modo che

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p \quad (7.2)$$

sia il numero di molecole che, al tempo t , ha coordinate all'interno di un volume elementare d^3r centrato in \vec{r} e un impulso all'interno di un elemento dello spazio dei momenti d^3p intorno a \vec{p} . I volumi elementari non sono presi come matematicamente infinitesimi. Essi sono degli elementi di volume finito che sono grandi a sufficienza per contenere un numero molto grande di molecole e abbastanza piccolo da essere dei punti in confronto alle dimensioni macroscopiche. Tale scelta è sempre possibile e facciamone un esempio. In condizioni standard ci sono circa 3×10^{19} molecole/cm³ in un gas. Se scegliessimo $dr \sim 10^{-10}$ cm³, che è piccolo rispetto a ciò che noi indichiamo con punto, ci saranno 3×10^9 molecole in d^3r .

Per dare una definizione di $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ più precisa, consideriamo lo spazio delle fasi di una molecola. Un punto in questo spazio rappresenta uno stato della molecola. In ogni istante di tempo lo stato di un intero sistema composto da N molecole è rappresentato da N punti nello spazio delle fasi. Considerando un volume elementare in questo spazio allora il numero di punti contenuti in questo volume sarà proprio $f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$. Se la densità di questi punti non varia rapidamente da un elemento a quello vicino, allora $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ può essere considerata

una funzione continua dei suoi argomenti

$$\sum f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 r d^3 p \approx \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 p d^3 r. \quad (7.3)$$

Avendo definito la funzione di distribuzione, possiamo esprimere l'informazione che vi sono un numero N di molecole nel volume V attraverso la condizione di normalizzazione

$$\int_V f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 p d^3 r = N \quad (7.4)$$

Lo scopo della teoria cinetica è quello di trovare la funzione di distribuzione $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ per una data forma di interazione molecolare. Il limite di $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ quando $t \rightarrow \infty$ potrebbe quindi contenere tutte le proprietà di equilibrio del sistema.

La funzione di distribuzione cambia al variare del tempo, in quanto le molecole entrano ed escono costantemente da un dato elemento di volume μ nello spazio delle fasi. Supponiamo che non ci siano collisioni tra molecole. In questa semplificazione quindi deve accadere che al variare del tempo le molecole contenute nel volume siano le stesse, ossia

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 r d^3 p = f(\vec{r}', \vec{p}', t) d^3 r' d^3 p'. \quad (7.5)$$

Supponendo che la frazione di tempo considerata sia infinitesima $t' = t + \delta t$, allora $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v}\delta t$ e $\vec{p}' = \vec{p} + \vec{F}\delta t$ e quindi

$$\begin{aligned} f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{p} + \vec{F}\delta t, t + \delta t) d^3 r d^3 p &= f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 r d^3 p \\ f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v}\delta t + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F}\delta t + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t &= f(\vec{r}, \vec{p}, t) \\ \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} + \frac{\partial f}{\partial t} \right) \delta t &= 0 \end{aligned} \quad (7.6)$$

quindi in assenza di urti si ottiene la legge di conservazione

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} + \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (7.7)$$

7.1 Interazione binaria

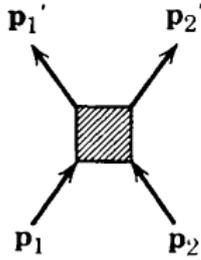
Supponiamo ora che il gas sia sufficientemente rarefatto in modo da poter considerare solo interazione binaria. Gli effetti delle forze esterne sulla collisione vengono ignorati con l'assunzione che queste forze, se presenti, potrebbero contribuire relativamente poco sul range del potenziale intermolecolare. In questo caso avremo

$$f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{p} + \vec{F}\delta t, t + \delta t) d^3 r d^3 p - f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 r d^3 p = \frac{df}{dt} d^3 r d^3 p \delta t = \Delta n d^3 r d^3 p \quad (7.8)$$

dove Δn rappresenta la variazione del numero di molecole contenute nell'elemento di volume finito. La variazione di questo numero può avvenire per due cause: la prima è quando l'interazione sottrae particelle al volume; la seconda è quando l'interazione porta nuove particelle al volume. Chiameremo il primo contributo R_- , mentre il secondo R_+ . Assumiamo che i momenti di due particelle nel volume elementare $d^3 r$ non siano correlati, di modo che la probabilità di trovarli simultaneamente è il prodotto delle probabilità di trovarli singolarmente. Questa è nota

come *assunzione del caos molecolare*.

Si ottengono così le quantità



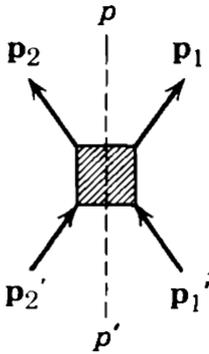
$$R_-(p_1) = \int P_{1'2' \rightarrow 12} f(p_1) f(p_2) dp_2 dp_1' dp_2' \quad (7.9)$$

$$R_+(p_1) = \int P_{12 \rightarrow 1'2'} f(p_1') f(p_2') dp_2 dp_1' dp_2' \quad (7.10)$$

dove le due probabilità sono le stesse se il sistema non ha caratteristiche particolari. Possiamo quindi considerare

$$\frac{df}{dt} \delta t = (R_+ - R_-) \delta t \quad (7.11)$$

da cui si ricava l'*equazione di Boltzmann* del trasporto



$$\begin{aligned} & \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} + \frac{\partial f}{\partial t} \\ &= \int P(p_1 p_2, p_1' p_2') [f(p_1') f(p_2') - f(p_1) f(p_2)] dp_2 dp_1' dp_2' \end{aligned} \quad (7.12)$$

Figura 7.1

che è un'equazione non lineare integro-differenziale per la funzione di distribuzione.

Abbiamo considerato solo il caso di una singola specie di molecole senza spin. Se considerassimo differenti tipi di molecole, allora dovremmo introdurre una funzione di distribuzione separata per ogni tipo, e il termine di collisione sarebbe accoppiato ad esse se i differenti tipi di molecole potessero scatterare l'un l'altra. Nel caso di molecole con spin, o considerando l'eccitazione delle molecole attraverso la diffusione, i differenti stati di spin o stati eccitati vanno considerati come specie differenti di molecole.

Possiamo fare delle altre osservazioni importanti. Se l'urto fra le molecole è di tipo elastico, allora ci saranno delle leggi di conservazione

$$\begin{cases} \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1' + \vec{p}_2' \\ p_1^2 + p_2^2 = p_1'^2 + p_2'^2 \end{cases} \quad (7.13)$$

e la probabilità che avvenga un urto è sicuramente diversa da zero quando sono soddisfatte queste proprietà. Quindi

$$P(p_1 p_2, p_1' p_2') = \delta(\vec{p}_2 - (\vec{p}_1' + \vec{p}_2')) \delta(p_2^2 - (p_1'^2 + p_2'^2)) |S_{if}|^2 \quad (7.14)$$

Nel caso di urti tra più molecole le quantità R_+ e R_- avranno delle f in numero proporzionale al numero di particelle coinvolte nel generico urto. Ovviamente gli urti tra più molecole saranno meno rilevanti del contributo principale dato dall'interazione binaria.

7.2 Teorema H di Boltzmann

Definiamo il funzionale di Boltzmann

$$H(t) = \int d^3v f(p, t) \ln f(p, t) \quad (7.15)$$

e si è dimostrato che se f soddisfa l'equazione del trasporto di Boltzmann, allora

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (7.16)$$

Si vede che c'è una certa somiglianza tra la funzione H e l'entropia che era stata definita a suo tempo come $S = -\ln \bar{\rho} = -\int \rho(E) \ln \rho(E) dE$. Dimostriamo ora il teorema H di Boltzmann. Sostituendo l'espressione esplicita di H otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int \left(\frac{df}{dt} \ln f + \frac{df}{dt} \right) d^3v = \int d^3v \frac{df}{dt} (\ln f + 1) \\ &= \int P(\tilde{v}'\tilde{v}, vv') [\tilde{f}\tilde{f}' - ff'] (\ln f + 1) dv dv' d\tilde{v}' d\tilde{v} \end{aligned} \quad (7.17)$$

dove abbiamo riscritto il risultato in termini delle velocità e non dei momenti e abbiamo fatto le sostituzioni dei pedici numerici con la tilde.

A questo punto possiamo fare la sostituzione $v' \rightarrow v$ ottenendo

$$\frac{dH}{dt} = \int P(\tilde{v}'\tilde{v}, v'v) [\tilde{f}\tilde{f}' - f'f] (\ln f' + 1) dv dv' d\tilde{v}' d\tilde{v}. \quad (7.18)$$

Sommando la (7.17) con la (7.18) si ottiene

$$\frac{dH}{dt} = \int P(\tilde{v}'\tilde{v}, v'v) [\tilde{f}\tilde{f}' - f'f] (\ln ff' + 2) dv dv' d\tilde{v}' d\tilde{v}. \quad (7.19)$$

A questo punto facciamo la sostituzione $v \rightarrow \tilde{v}$ e $\tilde{v} \rightarrow \tilde{v}'$

$$\frac{dH}{dt} = \int P(\tilde{v}'\tilde{v}, v'v) [f'f - \tilde{f}\tilde{f}'] (\ln \tilde{f}\tilde{f}' + 2) dv dv' d\tilde{v}' d\tilde{v}. \quad (7.20)$$

Infine sommando la (7.19) con la (7.20) si ottiene

$$\frac{dH}{dt} = \int P(\tilde{v}'\tilde{v}, v'v) [\tilde{f}\tilde{f}' - f'f] \ln \left(\frac{ff'}{\tilde{f}\tilde{f}'} \right) dv dv' d\tilde{v}' d\tilde{v} \leq 0 \quad (7.21)$$

e abbiamo così dimostrato il teorema H di Boltzmann. Quindi possiamo dire che in ogni processo la funzione H diminuisce e (di solito) avrà un limite inferiore. H avrà un minimo quando $dH/dt = 0$ ossia quando $df/dt = 0$ che si traduce nella condizione

$$f(\tilde{v})f(\tilde{v}') = f(v)f(v'). \quad (7.22)$$

Per risolvere questa equazione funzionale vediamo che f deve dipendere da quantità scalari e l'unica quantità scalare ammessa è $|\tilde{v}|^2$. Quindi

$$f(\tilde{v}^2)f(\tilde{v}'^2) = f(v^2)f(v'^2). \quad (7.23)$$

Ponendo $v = 0$ e utilizzando la conservazione dell'energia $v'^2 = \tilde{v}^2 + \tilde{v}'^2$ di ottiene

$$f(\tilde{v}^2)f(\tilde{v}'^2) = f(0)f(\tilde{v}^2 + \tilde{v}'^2). \quad (7.24)$$

chiamando $x = \tilde{v}^2$ e $y = \tilde{v}'^2$

$$f(x)f(y) = f(0)f(x+y)$$

$$\ln f(x) + \ln f(y) = \ln f(0) + \ln f(x+y) \quad (7.25)$$

$$\phi(x) + \phi(y) = \phi(0) + \phi(x+y) \quad (7.26)$$

avendo definito $\phi(x) \ln f(x)$. Quando $x = y$ abbiamo

$$2\phi(x) = \phi(0) + \phi(2x) \quad \Rightarrow \quad \phi(2x) = 2\phi(x) - \phi(0) \quad (7.27)$$

Supponiamo che ϕ sia un polinomio di grado N

$$\phi(x) = \sum_{n=0}^N a_n x^n \quad (7.28)$$

allora la (7.27) diventa

$$\begin{aligned} \phi(2x) &= \sum_{n=0}^N a_n 2^n x^n = 2 \sum_{n=0}^N a_n x^n - a_0 \\ 0 &= \sum_{n=0}^N a_n 2^n x^n - 2 \sum_{n=0}^N a_n x^n + a_0 \\ 0 &= \sum_{n=0}^N a_n (2^n - 2) x^n + a_0 \\ 0 &= x^2(2a_2 + a_3(2^3 - 2)x + \dots + a_N(2^N - 2)x^{N-2}) \end{aligned} \quad (7.29)$$

che è verificata se e solo se $a_i = 0$, $i = 2, \dots, N$. Quindi possiamo dire che $\phi(x) = a_0 + a_1 x$. Nel caso in cui la funzione $\phi(x)$ non è un polinomio potremmo considerarne lo sviluppo di Taylor.

Dall'equazione (7.27) si vede che derivando

$$\phi'(2x) = \phi'(x) \quad \Rightarrow \quad \psi(x) = \psi(2x) \quad (7.30)$$

quindi la soluzione di quest'ultima può essere solo una costante, quindi $\phi(x)$ deve essere lineare, come abbiamo visto. Possiamo concludere

$$\begin{aligned} \phi(x) &= \ln f(x) = a_0 + a_1 x \\ f(x) &= e^{a_0 + a_1 x} = A e^{a_1 x} \end{aligned} \quad (7.31)$$

che per l'appunto soddisfa l'equazione

$$\begin{aligned} f(x)f(y) &= f(0)f(x+y) \\ A e^x A e^y &= A A e^{x+y} \end{aligned} \quad (7.32)$$

e in realtà questa è proprio l'equazione che ci permette di definire l'esponenziale. La nostra funzione di distribuzione quindi dovendo dipendere dal quadrato della velocità avrà la forma

$$f(v^2) = A e^{-av^2}, \quad \text{con } a > 0 \quad (7.33)$$

la condizione sulla costante è necessaria affinché f sia una distribuzione. Si riconosce facilmente che questa è la distribuzione di Maxwell

$$f(v^2) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} \quad (7.34)$$

e rappresenta la funzione limite della distribuzione di Boltzmann quando $dH/dt \rightarrow 0$.

Questo risultato poteva essere ottenuto in maniera analoga considerando la relazione (7.23), infatti applicando il logaritmo

$$\ln f(\tilde{v}^2) + \ln f(\tilde{v}'^2) = \ln f(v^2) + \ln f(v'^2) \quad (7.35)$$

Da questa relazione si vede che $\ln f$ è un integrale additivo e poichè solo l'energia può esserlo in questo caso, si ottiene

$$\ln f(v^2) = \frac{mv^2}{2} \quad (7.36)$$

ottenendo lo stesso risultato.

Questo risultato ci dice che ci deve essere qualche relazione tra la funzione H e l'entropia S . Se f è proprio quella trovata allora

$$\begin{aligned} H &= \int f(v, t) \ln f(v, t) d^3v = \int d^3v \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} \left[-\frac{mv^2}{2T} + \ln\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\right] \\ &= \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m}{2\pi T}\right) \int d^3v e^{-\frac{mv^2}{2T}} - \frac{1}{T} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \int d^3v \frac{mv^2}{2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} \\ &= \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m}{2\pi T}\right) \end{aligned} \quad (7.37)$$

la distribuzione di Maxwell va normalizzata diversamente in quanto f va normalizzata a n . Quindi

$$\begin{aligned} f &= n \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} \\ H &= n \int d^3v \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} \left[\ln n - \frac{mv^2}{2T} + \ln\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\right] \\ &= n \ln n + \frac{3}{2} n \ln\left(\frac{m}{2\pi T}\right) - \frac{3}{2} n \\ &= \frac{N}{V} \left(\ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi T} - \frac{3}{2}\right) = -\frac{S}{V} \end{aligned} \quad (7.38)$$

Il teorema di Boltzmann è fondamentale quindi, esso ci da informazioni su tutte le variabili termodinamiche quando il sistema si trova in equilibrio. Vediamo ora che succede fuori dall'equilibrio. Trattiamo il caso più semplice

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = 0 \quad (7.39)$$

Questa equazione alle derivate parziali si risolve con il metodo delle caratteristiche (Appendice)

$$\begin{cases} \frac{\delta t}{d\tau} = 1 \\ \frac{d\vec{r}}{d\tau} = \vec{v} \\ \frac{d\vec{v}}{d\tau} = \frac{\vec{F}}{m} \end{cases} \quad (7.40)$$

queste sono proprio le equazioni cinematiche e di Newton. L'integrale del moto sarà $E = \frac{mv^2}{2} + U(\vec{r})$. Se prendiamo

$$f = \phi\left(\frac{mv^2}{2} + U(\vec{r})\right) \quad (7.41)$$

questa è soluzione dell'equazione differenziale

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = 0 + \vec{v} \phi' \frac{\partial U(r)}{\partial r} + \frac{\vec{F}}{m} \phi' m \vec{v} = -\vec{v} \phi' \vec{F} + \vec{v} \phi' \vec{F} = 0 \quad (7.42)$$

quindi in generale si può avere

$$f = A \exp \left[-\frac{mv^2}{2T} - \frac{U(r)}{T} \right] \quad (7.43)$$

Se ci sono dei contributi dovuti all'interazione considero uno sviluppo perturbativo

$$f = f_0 + \epsilon f_1 + \epsilon^2 f_2 + \dots, \quad \text{con } \epsilon \ll 1 \quad (7.44)$$

di modo che

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} + \epsilon \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{v}} \right) + \epsilon^2 (\dots) \\ &= \int P(\tilde{v}'\tilde{v}, v'v) \left[(\tilde{f}_0 + \epsilon \tilde{f}_1) (\tilde{f}'_0 + \epsilon \tilde{f}'_1) - (f_0 + \epsilon f_1) (f'_0 + \epsilon f'_1) \right] dv' d\tilde{v} d\tilde{v}' \\ &= \int P(\tilde{v}'\tilde{v}, v'v) \left[(\tilde{f}_0 \tilde{f}'_0 - f_0 f'_0) + \epsilon (\tilde{f}_1 \tilde{f}'_0 + \tilde{f}'_1 \tilde{f}_0 - f_0 f'_1 - f_1 f'_0) \right] dv' d\tilde{v} d\tilde{v}' \quad (7.45) \end{aligned}$$

Quindi al primo ordine

$$\epsilon \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{v}} \right) = \epsilon \int P(\tilde{v}'\tilde{v}, v'v) (\tilde{f}_1 \tilde{f}'_0 + \tilde{f}'_1 \tilde{f}_0 - f_0 f'_1 - f_1 f'_0) dv' d\tilde{v} d\tilde{v}' \quad (7.46)$$

che è un'equazione lineare in f_1 e f_0 che conosciamo dalla risoluzione dell'equazione di ordine zero. Si trova quindi f_1 da questa equazione e così via per tutti i termini dello sviluppo.

A

Metodo delle caratteristiche