

NOTE DI STRUTTURA DELLA MATERIA

MANUEL DEODATO

INDICE

1	Nozioni di meccanica statistica e termodinamica	3
1.1	Gas di particelle	3
1.2	Principi della termodinamica	3
1.3	Potenziali termodinamici	3
1.4	Modello per sistemi statistici	4
1.5	Calori specifici e compressibilità	4
1.6	Diagrammi di fase	4
1.7	Sistema in bagno termico	4

1 NOZIONI DI MECCANICA STATISTICA E TERMODINAMICA

1.1 Gas di particelle

Si considera gas di particelle non interagenti e puntiformi. Ciascuna particella soddisfa $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ con $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ e $E = \frac{\hbar^2}{2m}q^2$, quindi la soluzione generale è:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.1.1)$$

Imponendo condizione di periodicità al bordo della scatola $\Rightarrow q_i = \frac{2\pi}{L}l_i$, $l_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Si assumerà che particelle interagiscano abbastanza poco da rendere valida questa trattazione, e abbastanza tanto da permettere transizioni di fase.

1.2 Principi della termodinamica

- (a). **Primo principio:** per un sistema chiuso (niente scambio di particelle) e isolato, vi è conservazione dell'energia interna:

$$dE = \delta Q + \delta L \quad (1.2.1)$$

- (b). **Secondo principio:** l'entropia, data da $S = \kappa_B \log \Gamma^1$ (con Γ numero di microstati del sistema all'equilibrio), per un sistema isolato, soddisfa $\frac{dS}{dt} \geq 0$. L'uguaglianza vale quando è raggiunto l'equilibrio.

- (c). **Terzo principio:** l'entropia tende a 0 per sistemi perfettamente ordinati, cioè sistemi in cui tutte le particelle popolano un solo microstato $\Rightarrow S = \kappa_B \log 1 = 0$. Sistemi perfettamente ordinati sono cristalli perfetti a temperatura nulla; non tutti i materiali a $T = 0$ risultano perfettamente ordinati e alcuni presentano entropia residua.

1.3 Potenziali termodinamici

A seconda del caso, si usano diverse riscritture dell'energia.

- **Energia libera di Helmholtz:** $F = E - TS \Rightarrow dF = -SdT - PdV$. La sua variazione a temperatura costante restituisce lavoro compiuto sul sistema: $\delta F|_T = -P\delta V|_T = \delta L$.
- **Energia libera di Gibbs:** $\Phi = E - TS + PV = F + PV \Rightarrow d\Phi = VdP - SdT$. È adatta a descrivere transizioni di fase.
- **Entalpia:** $W = E + PV \Rightarrow dW = TdS + VdP$. La sua variazione a pressione costante è il calore scambiato dal sistema: $\delta W|_P = T\delta S|_P = \delta Q$.

Se è possibile scambio di particelle, la dipendenza da N nei potenziali si aggiunge con:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{SV} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{TV} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{SP} \quad (1.3.1)$$

μ è esso stesso un potenziale: $d\mu = -S/NdT + V/NdP = -sdT + vdP^2$. Un altro potenziale utile è il **potenziale di Landau**: $\Omega = F - \mu N \Rightarrow d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$.

¹Questa espressione è il caso limite della più generale $S = \kappa_B \sum_i p_i \log p_i$ che si ha quando il sistema non è all'equilibrio, cioè quando i microstati non sono popolati uniformemente.

²Aggiungendo particelle ferme ad un sistema, è ragionevole avere $\mu < 0$, visto che l'energia media diminuirebbe con l'aumentare di N .

1.4 Modello per sistemi statistici

Si tratteranno i sistemi dividendo l'Universo in sistema in esame (E, S, T) + parte complementare, chiamata **bagno termico** (E', S', T) . Quest'ultimo sarà assunto essere *sempre all'equilibrio e alla stessa temperatura del sistema*.

La variazione di energia del bagno termico dipende solo da variazione dell'entropia $\Rightarrow \delta E' = T \delta S'$; inoltre essendo l'Universo sempre isolato, la sua variazione di energia è nulla $\Rightarrow \delta E + \delta E' = 0$.

Unendo le due, si ha $\delta S' = -\delta E/T$; per il secondo principio, $\delta S + \delta S' \geq 0 \Rightarrow T \delta S - \delta E \geq 0 \Rightarrow \delta(E - TS) \leq 0$, da cui si deduce che un sistema a *temperatura fissata* è all'equilibrio quando $F = E - TS$ è al minimo.

Consentendo scambio di particelle, vale lo stesso principio con $\delta \Omega \leq 0$, quindi $\Omega = F - \mu N$ minimo.

1.5 Calori specifici e compressibilità

Calori specifici a volume e pressione costante:

$$\begin{aligned} c_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \\ c_P &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P \end{aligned} \quad (1.5.1)$$

Vale

$$c_P \geq c_V \quad (1.5.2)$$

Compressibilità per trasformazioni isoterma e adiabatica:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)_T ; \quad k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left[V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \right]^{-1} \quad (1.5.3)$$

1.6 Diagrammi di fase

Grafico che mostra stato fisico di una sostanza in funzione, solitamente, di temperatura e pressione. Assumendo di avere un sistema con due stati coesistenti $\Rightarrow N_1 + N_2 = \text{cost.} \Rightarrow \delta N_1 = -\delta N_2$, all'equilibrio:

$$\frac{\partial F}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} (F_1 + F_2) = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} - \frac{\partial F_2}{\partial N_2} = \mu_1 - \mu_2 = 0$$

da cui si ottiene relazione $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ che permette di tracciare grafico $P = f(T)$. Lo stesso si può fare per tre stati coesistenti, individuando *punto triplo*.

Da $d\mu_1 = d\mu_2$, si ha $-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT - v_2 dP$, quindi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (1.6.1)$$

1.7 Sistema in bagno termico