

GENERALITÀ SULLE TRANSIZIONI DI FASE

Indice

1 Fluidi	1
2 Materiali magnetici	3
3 Transizioni di fase discontinue e continue	5
4 Variabili molari e funzioni di risposta	7
5 Il modello meccanico di Callen	8
6 Parametro d'ordine e rottura spontanea di simmetria	11
Appendice A Termodinamica dei materiali magnetici	12
A.1 Lavoro magnetico	12
A.2 Equazione di Gibbs per un materiale magnetico	14
A.3 Analogie tra un fluido e un materiale magnetico	16
A.4 Derivate seconde	17

1 Fluidi

Una **fase** è uno stato della materia in cui le proprietà fisiche macroscopiche della sostanza sono uniformi su una scala di lunghezza macroscopica. Esempi comuni sono ghiaccio, acqua liquida e vapore acqueo, ciascuno dei quali è una fase dell'acqua intesa come una collezione di un numero macroscopico di molecole di H_2O .

Una fase è caratterizzata come estremo di una funzione termodinamica, tipicamente come minimo di un potenziale termodinamico funzione di parametri (variabili intensive) come la temperatura T e/o la pressione p . Perciò la fase di una sostanza è determinata dai valori di queste parametri. Un **diagramma di fase** è un grafico con questi parametri come assi in cui è specificata la fase per ciascun punto. Un esempio di diagramma di fase è dato in fig. 1.

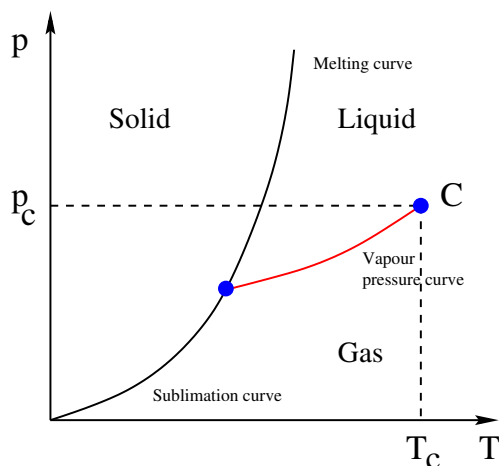


Figura 1: Diagramma delle fasi di un fluido nel piano $p - T$.

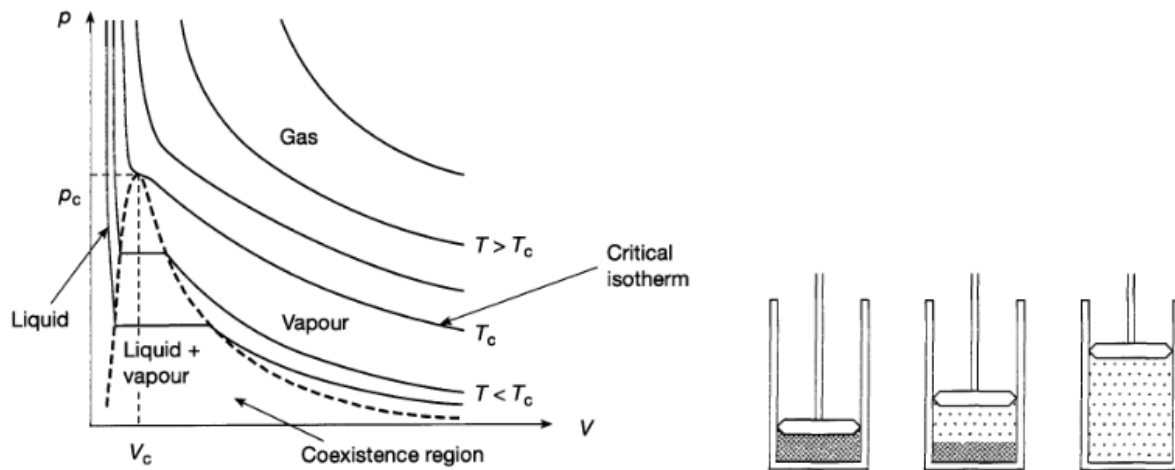


Figura 2: Vaporizzazione di un fluido per espansione.

Un tipico diagramma di fase ha diverse caratteristiche specifiche tra cui **curve di coesistenza delle fasi**, un **punto critico** (punto C in fig. 1), e un punto triplo. Un cambiamento nei parametri, come la temperatura attraverso un confine tra due fasi, provoca un cambiamento improvviso nella fase di una sostanza. Ad esempio, una fase solida si trasforma in una fase liquida alla temperatura di fusione. Questa è una **transizione di fase**.

Una curva di coesistenza a volte scompare in un punto critico (punto C in fig. 1), in cui le due fasi diventano indistinguibili e la sostanza mostra un comportamento anomalo. La teoria dei **fenomeni critici** mira a spiegare questo **comportamento anomalo**. Un tale comportamento si manifesta, per esempio, in un fluido. Vicino al punto critico, il fluido è sufficientemente caldo e compresso che la distinzione fra le due fasi è praticamente inesistente. Ciò è associato al fenomeno dell'**opalescenza critica**: il liquido ha un aspetto simile al latte, dovuto alle fluttuazioni della densità a tutte le lunghezze d'onda possibili, incluse quelle della luce visibile.

A temperature inferiori alla temperatura critica T_c un gas è usualmente chiamato vapore e la **pressione di vapore** è la pressione esercitata dal vapore in equilibrio termodinamico con le sue fasi condensate (solido o liquido) ad una determinata temperatura in un sistema chiuso. Grazie alla terminazione in C della curva di coesistenza tra liquido e vapore, è possibile passare dalla fase gassosa alla fase liquida in modo continuo (senza transizione di fase) andando intorno al punto critico. Così **non ci sono differenze fondamentali tra le fasi liquida e gassosa**.

Consideriamo il diagramma di fase per un fluido generico mostrato in fig. 2. Quando in questa regione il volume è aumentato, la pressione rimane costante e il liquido evapora. Ne segue che la pressione alla quale liquido e vapore coesistono è funzione della sola temperatura. Se la temperatura del liquido è aumentata tenendo costante la pressione sopra il liquido, non sarà più in equilibrio ed evaporerà. Se vogliamo mantenerlo in equilibrio dobbiamo aumentare la pressione. La pressione di equilibrio è quindi una funzione crescente della temperatura. Il grafico di questa funzione è una curva di coesistenza delle fasi del tipo mostrato in fig. 1.

L'immagine in fig. 3 mostra l'istaurarsi di un equilibrio liquido-vapore: aumentando la quantità di molecole che subiscono una transizione alla fase gassosa (cioè aumentando la temperatura), tenderà ad aumentare la pressione di vapore p di equilibrio. La

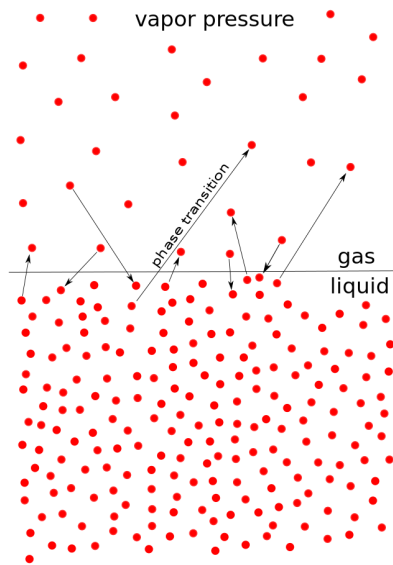


Figura 3: L'immagine mostra il passaggio di particelle, come risultato della loro tensione di vapore, dalla fase liquida alla fase gassosa e viceversa.

variazione di p al variare della temperatura è data dell'equazione di Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\lambda}{T\Delta v} \quad (1)$$

dove λ è il calore latente specifico, Δv è la variazione di volume specifico della transizione di fase e Δs la variazione di entropia della transizione di fase. L'equazione differenziale (1) permette di determinare, almeno in linea di principio, le curve di coesistenza di fase mostrate in fig. 1.

L'equazione di Clausius-Clapeyron è una conseguenza immediata della conservazione dell'energia libera di Gibbs in una trasformazione reversibile nella quale sono costanti la pressione e la temperatura. In una tale trasformazione $G_i = G_f$. Ciò significa che per un cambiamento infinitesimo della pressione e temperatura, da p a $p + dp$ e da T a $T + dT$ si avrà $G_i + dG_i = G_f + dG_f$. Da $dG_i = dG_f$ segue che

$$-S_i dT + V_i dp = -S_f dT + V_f dp \quad \Rightarrow \quad dp \Delta v = dT \Delta s,$$

che è proprio l'eq. (1).

Quando la temperatura di un liquido è ulteriormente diminuita, esso eventualmente solidifica (eccetto per l'elio che resta liquido a pressioni normali; per solidificare, oltre a essere raffreddato, deve essere anche essere compresso). Si osservi che non c'è punto critico per la transizione liquido-solido. La rappresentazione completa del diagramma di fase di una sostanza è un diagramma $p - V - T$ come riportato in fig. 4.

2 Materiali magnetici

Oltre ad un fluido, un altro semplice sistema che anche presenta una transizione di fase in certi casi è un materiale magnetico. I solidi possono mostrare diversi tipi di comportamento magnetico: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, anti-ferromagnetismo e ferrimagnetismo. Considereremo solo paramagnetismo e ferromagnetismo.

Ogni solido diventa magnetizzato quando è posto in un campo magnetico esterno h . Ciò significa che i momenti di dipolo magnetico microscopici interni hanno una

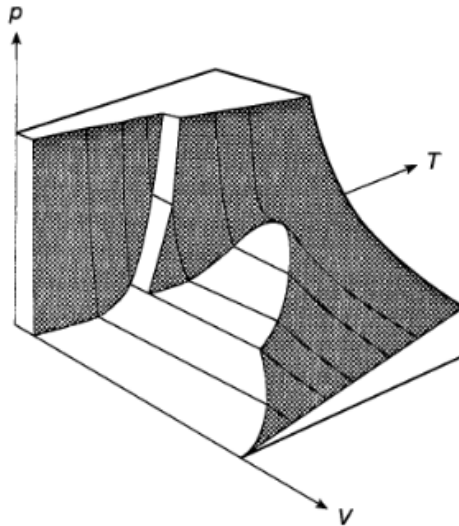


Figura 4: Superficie di equilibrio di una generica sostanza.

tendenza ad allinearsi in una certa direzione rispetto al campo esterno h . Il momento magnetico netto totale M è la somma vettoriale di tutti i momenti magnetici interni. Si chiama magnetizzazione e si denota con m momento magnetico per unità di volume. Se m ha la stessa direzione del campo applicato, allora il materiale è chiamato paramagnetico; se è opposto al campo, il materiale è chiamato diamagnetico. Il magnete comune ha la proprietà che è magnetico $m \neq 0$ anche quando non è in un campo magnetico; è **spontaneamente magnetizzato**. Questo fenomeno è chiamato **ferromagnetismo**.

La quantità χ data da

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} \quad (2)$$

è chiamata la **suscettibilità**. La suscettibilità dipende sulla temperatura per cui si richiede una descrizione termodinamica del magnetismo. Il magnetismo è un fenomeno cooperativo macroscopico cosicché la meccanica statistica è essenziale per la sua comprensione da un punto di vista microscopico.

Molti sali paramagnetici obbediscono la legge di Curie

$$m = C \frac{h}{T} \quad (3)$$

dove C è una costante che dipende dal materiale. C'è un'analogia tra la termodinamica di un materiale paramagnetico che obbedisce alla legge di Curie e la termodinamica di un gas ideale, con la legge di Curie che gioca un ruolo analogo a quello della equazione di stato del gas ideale. In particolare, si ha che l'energia interna di un materiale paramagnetico che obbedisce alla legge di Curie non dipende dalla magnetizzazione.

La magnetizzazione $m_0(T)$ di un ferromagnete dipende anche dal temperatura. Infatti, oltre una certa temperatura critica T_C , la cosiddetta **temperatura Curie**, $m_0(T)$ scompare e il materiale diventa paramagnetico, soddisfacendo la legge Curie generalizzata o **legge di Curie-Weiss**:

$$m = C \frac{h}{T - T_C} \quad (4)$$

L'analogia di un materiale magnetico con un fluido si spinge oltre. Le isoterme nello spazio $m - h$ sono come in fig. 5. Si osservi la somiglianza distinta con il diagramma

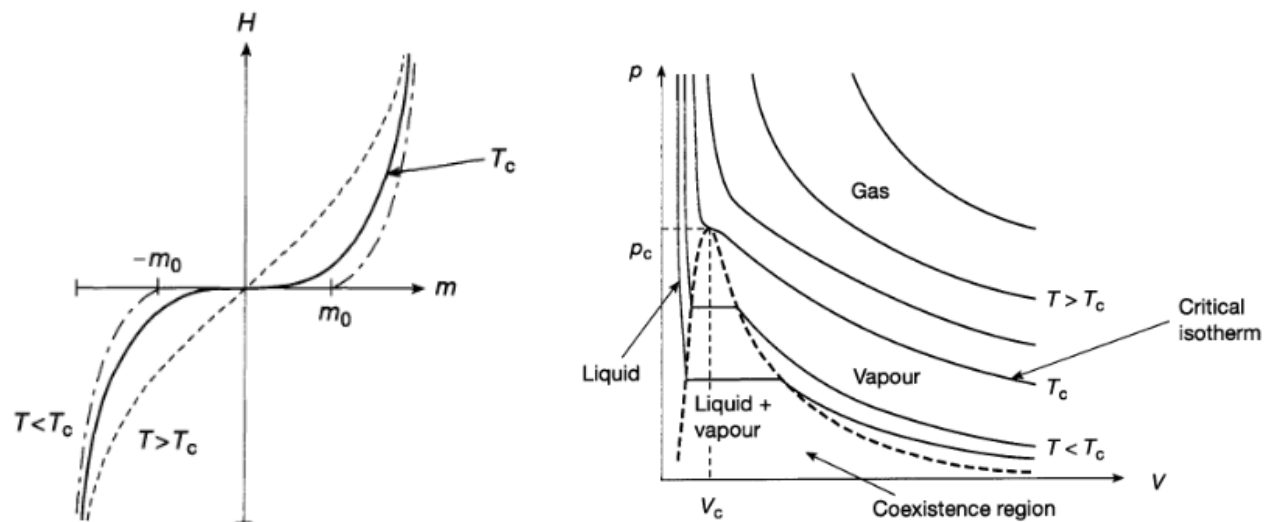


Figura 5: Confronto tra le isoterme di un materiale magnetico e quelle di un fluido.

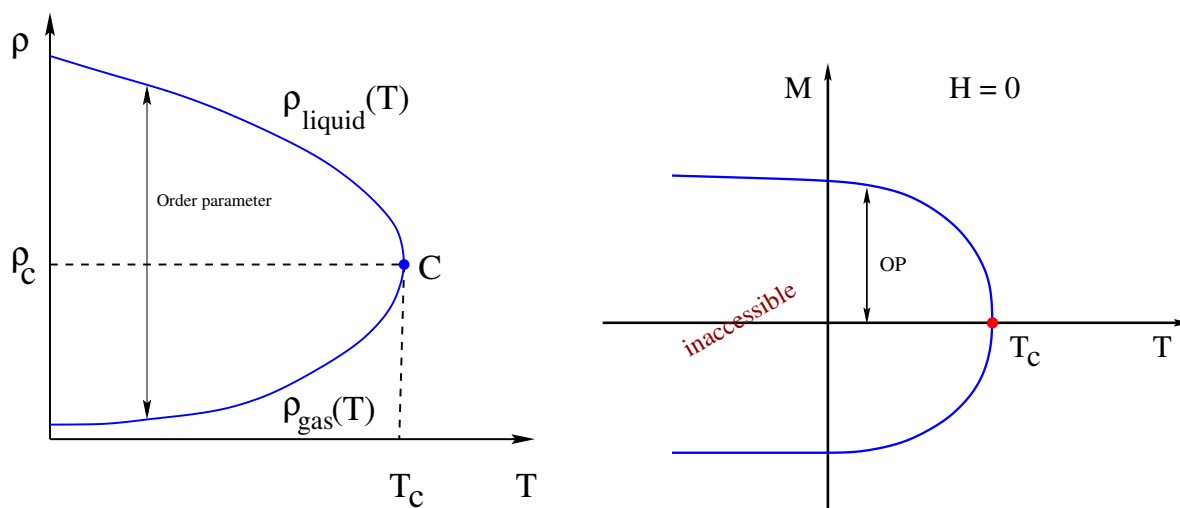


Figura 6: Confronto tra il diagramma di fase di un fluido nel piano $T - \rho$ e quello di un materiale magnetico nel piano $T - m$ ad $h = 0$.

$p - V$ di una transizione gas-liquido. Infatti, la magnetizzazione spontanea è un altro esempio di transizione di fase. Il campo magnetico h è l'analogo della pressione, e la magnetizzazione m è l'analogo della densità ρ . Particolarmente istruttivo è il confronto tra il diagramma di fase di un fluido nel piano $T - \rho$ e quello di un materiale magnetico nel piano $T - m$ ad $h = 0$ mostrato in figura fig. 6.

3 Transizioni di fase discontinue e continue

Una transizione di fase è il passaggio da una fase più ordinata ad una meno disordinata di una sostanza (o viceversa). Questo passaggio ha le seguenti caratteristiche:

- (1) Quando si passa da una fase più ordinata ad una meno ordinata, è necessario introdurre una o più nuove variabili macroscopiche per descrivere lo stato del sistema nella fase ordinata.

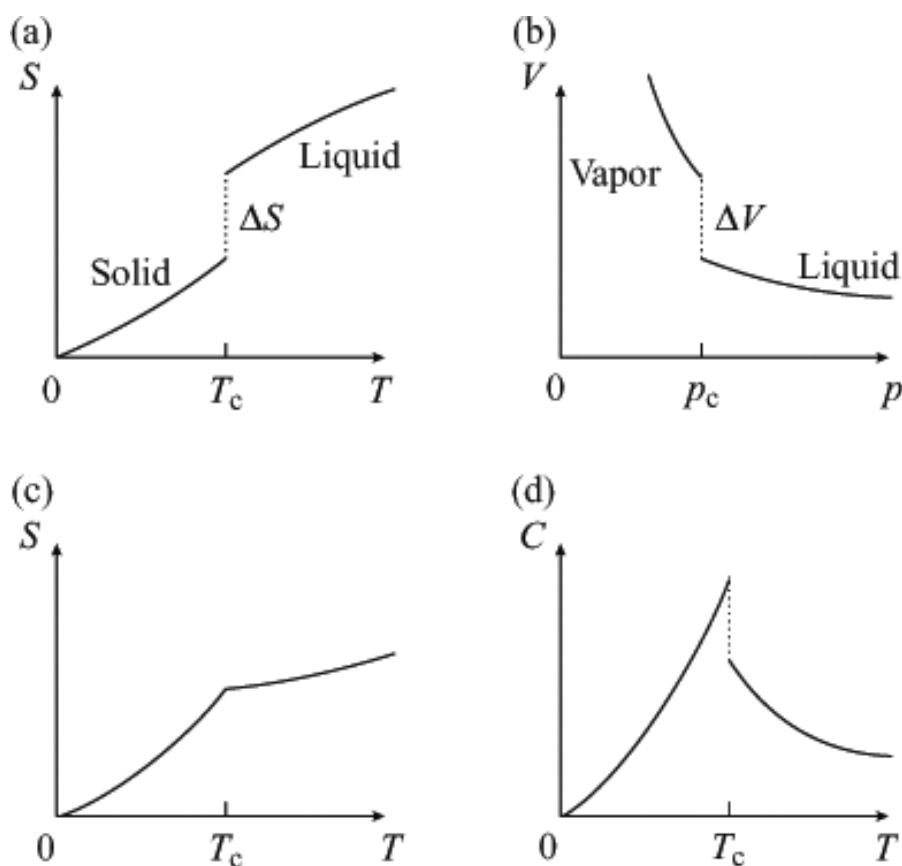


Figura 7: Comportamento singolare delle grandezze termodinamiche: (a) e (b) sono transizioni del primo ordine e (c) e (d) del secondo ordine

(2) Le variabili termodinamiche manifestano discontinuità o comportamento singolare.

Ad esempio, un fluido sopra la temperatura critica è descritto, dalla sua densità ρ (o dal suo volume specifico v) in funzione della temperatura e della pressione (equazione di stato), ma quando si scende sotto la temperatura critica occorre specificare la densità del liquido, ρ_l e quella del gas ρ_g . Così nella fase ferromagnetica si deve introdurre la magnetizzazione M , che è nulla sopra il punto di Curie, ma assume spontaneamente un valore non nullo quando il sistema viene raffreddato al di sotto del punto di Curie.

La caratterizzazione di una transizione di fase come un drastico cambiamento di proprietà macroscopiche si manifesta nel comportamento singolare nelle funzioni che rappresentano le grandezze fisiche. Come mostrato in fig. 7, grandezze quali l'entropia S , il volume V e il calore specifico C_v mostrano tali singolarità come una discontinuità (salti), una cuspidi o una divergenza. Un esempio è lo scioglimento del ghiaccio, in cui il calore latente deve essere fornito al sistema e di conseguenza l'entropia salta come illustrato in fig. 7 (a). Quando l'acqua bolle e diventa vapore, il volume cambia in modo discontinuo, come in fig. 7 (b).

Le transizioni di fase sono classificate in due classi sulla base del tipo di grandezza termodinamica che è singolare. Malgrado le apparenze, i casi (a) e (b) di fig. 7 riguardano singolarità (discontinuità) delle **derivate prime della relazione fondamentale**, mentre nei casi (c) e (d) si hanno singolarità delle **derivate seconde della relazione fondamentale**. Spieghiamo.

La relazione fondamentale che contiene tutta l'informazione termodinamica di un sistema può essere equivalentemente data dall'entropia o dall'energia o dalle sue trasformate di Legendre, cioè le energie libere. Quando si parla di derivate della relazione fondamentale ci si riferisce alle derivate rispetto alle variabili naturali della relazione fondamentale stessa e queste derivate forniscono l'equazione di stato del sistema. Per esempio, nella rappresentazione dell'energia libera le equazioni di stato del sistema sono

$$\begin{cases} S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V (T, V) \\ p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T (T, V) \end{cases}$$

Quindi S come funzione di T e V è in effetti una derivata prima della relazione fondamentale. Analogamente $V = V(T, p)$ è una derivata prima della relazione fondamentale nella rappresentazione del potenziale di Gibbs:

$$V(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T (T, p) \quad (5)$$

Quindi i casi (a) e (b) di fig. 7 riguardano singolarità (salti) delle derivate prime della relazione fondamentale.

D'altro canto nei casi (c) e (d) si hanno continuità nelle derivate prime e singolarità delle derivate seconde. Infatti, in (c) si ha una singolarità della derivata di $S = S(T, V)$ (o $S = S(T, p)$) rispetto a T , cioè una derivata seconda di F e in (d) si ha una singolarità del calore specifico

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

e quindi della derivata seconda di F .

Arriviamo così alla classificazione moderna (introdotta da M.E. Fisher):

- Una transizione di fase è detta **discontinua** o del primo ordine se una o più derivate prime della relazione fondamentale ha un salto, cioè una discontinuità finita.
- Una transizione di fase è detta **continua** o del secondo ordine se le derivate prime della relazione fondamentale sono continue e quelle del secondo ordine (o di ordine più elevato) sono singolari.

4 Variabili molari e funzioni di risposta

Le quantità fisiche di interesse primario per descrivere un sistema sono le **variabili molari** (di "bulk") come l'energia, il numero di particelle o il momento magnetico. Le loro densità microscopiche sono pressoché costanti all'equilibrio, come chiarito dal **limite termodinamico** che non è altro che la **legge dei grandi numeri**.

Un'equazione di stato permette di esprimere una variabile molare sono in funzioni delle altre variabili. Di particolare interesse è il caso in cui le altre variabili sono variabili intensive come la temperatura e la pressione, che possono essere più facilmente misurate e controllate. Questo è per esempio il caso dell'eq. (5) che esprime il volume in funzione di pressione e temperatura. Sia come sia, il modo in cui una variabile molare dipende dalle altre è data da una **derivate termodinamiche prima** dell'equazione fondamentale di un sistema (nella rappresentazione entropia o in una

delle rappresentazioni equivalenti ottenute per trasformata di Legendre). La ragione è che sono le derivate prime a fissare le condizioni di equilibrio (massimo dell'entropia o di minimo dei potenziali)

Come una variabile molare risponde ad una sollecitazione esterna è dato da **funzioni di risposta** che misurano come varia la quantità molare in conseguenza della variazione della quantità ad essa coniugata. Per esempio, la compressibilità isoterma misura la variazione di volume specifico per una variazione della pressione e la suscettività magnetica misura la variazione della magnetizzazione dovuta ad una variazione del campo magnetico applicato. Una funzione di risposta o suscettività generalizzata è una **derivate termodinamiche seconda** della relazione fondamentale. Le funzioni di risposta sono dunque l'approssimazione di **limite centrale** al principio di Einstein

$$\mathbb{P}(Y \leq Y \leq Y + dY) = C e^{S_{\text{tot}}(Y)} dY$$

(larghe deviazioni) che fornisce la distribuzione di probabilità della variabile (molare) Y .

I due tipi di transizioni di fase corrispondono allora alla

- In una transizione del primo ordine si ha una variazione brusca dell'equazione di stato del sistema (nuove variabili vengono introdotte quando si passa dalla fase più ordinata a quella meno ordinata).
- In una transizione di fase del secondo ordine le fluttuazioni non sono più normali ($O(N^{1/2})$), ma molto più ampie ($O(N^\alpha)$, $\alpha > 1/2$).

5 Il modello meccanico di Callen

Herbert Callen ha proposto un semplice modello meccanico per illustrare le caratteristiche salienti delle transizioni di fase.

Transizioni di fase del prim'ordine Si consideri un tubo semicircolare chiuso ad entrambe le estremità, come mostrato in fig. 8. Il tubo è posto verticalmente su un tavolo, a forma di U invertito. Il tubo contiene un pistone interno che può scorrere liberamente e che separa il tubo in due sezioni, ognuna delle quali contiene una mole di un gas. Come si vedrà, la **simmetria** del sistema ha importanti conseguenze. Per rompere questa simmetria assumiamo che ogni sezione del tubo contenga un piccolo

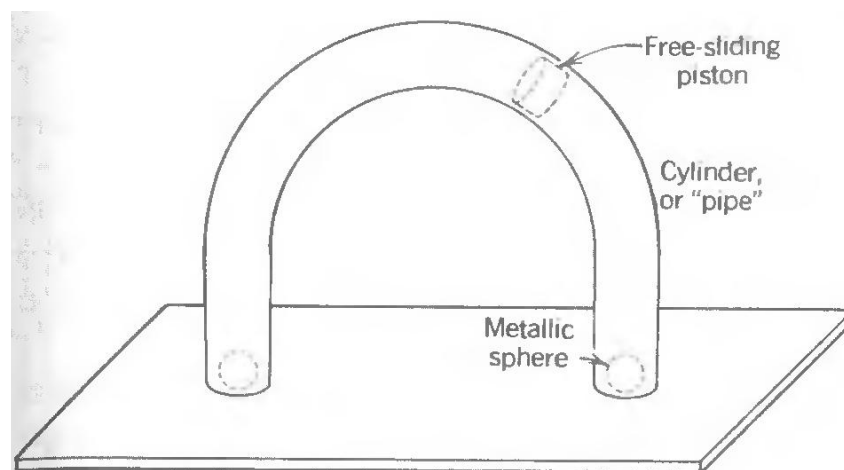


Figura 8: Modello meccanico di Callen.

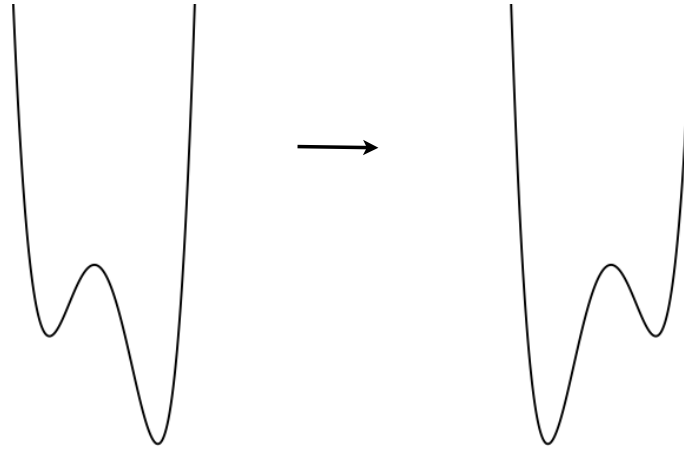


Figura 9: Grafici dell'energia libera per una transizione di fase del primo ordine.

cuscinetto metallico (cioè, una piccola sfera metallica). I due cuscinetti sono di metalli diversi, con diversi coefficienti di espansione termica. Ad una qualche temperatura particolare, che designiamo con T_A , le due sfere hanno raggi uguali; a temperature maggiori di T_A la sfera a destra è più piccola, mentre a temperature inferiori a T_A la sfera più piccola è a sinistra.

Il pistone, momentaneamente portato all'apice del tubo, può cadere in una delle "gambe", comprimendo il gas in quella gamba e espandendo il gas nell'altra gamba. In ciascuno di questi stati di equilibrio in competizione, la differenza di pressione compensa esattamente l'effetto del peso del pistone.

In assenza dei due cuscinetti, i due stati di equilibrio in competizione sarebbero interamente equivalenti. Ma con i due cuscinetti la posizione più stabile di equilibrio è quella a destra se $T > T_A$ ed è quella a sinistra se $T < T_A$.

Da un punto di vista termodinamico, l'energia libera del sistema è $F = E - TS$, e l'energia E contiene sia l'energia potenziale gravitazionale del pistone sia le familiari energie termodinamiche dei due gas (e, naturalmente, le energie termodinamiche dei due cuscinetti, che assumeremo piccole e/o uguali). Così l'energia libera del sistema ha due minimi locali, con il minimo più basso che corrisponde al pistone che si trova dal lato della sfera più piccola.

Quando la temperatura è abbassata sotto T_A , i due minimi dell'energia libera si scambiano, con il minimo assoluto che passa dal lato sinistro a quello destro, come mostrato in fig. 9. Lo spostamento dello stato di equilibrio da un minimo locale all'altro costituisce una **transizione di fase del primo ordine**, indotta da un cambiamento della temperatura oppure dal cambiamento di un qualche altro parametro termodinamico.

Stati tra i quali si verifica una transizione del primo ordine sono distinti e si verificano in regioni separate dello spazio delle configurazioni termodinamiche.

Supponiamo adesso che il pistone si trovi nello stato corrispondente al minimo più elevato, vale a dire nello stesso lato del tubo dove si trova il cuscinetto più grande. Trovandosi in un minimo dell'energia libera, il pistone rimarrà temporaneamente in quel minimo anche se sottoposto a fluttuazioni termodinamiche ("moto browniano"). Dopo un tempo sufficientemente lungo, una fluttuazione gigante porterà il pistone a superare la barriera e a stabilirsi nel punto di minimo stabile. E allora rimarrà in questo minimo più profondo fino a quando una anche più grande (e enormemente meno

probabile) fluttuazione lo riporterà indietro nel minimo meno stabile, dopo di che lo scenario si ripete. La probabilità di fluttuazioni decade così rapidamente con l'aumentare della loro ampiezza che **il sistema spende quasi tutto il tempo nel minimo stabile**. Tutta questa dinamica è ignorata dalla termodinamica macroscopica, che concerne solo gli stati di equilibrio stabile.

Il modello mette in luce una caratteristica delle transizioni di fase del primo ordine: ad un sistema che si trova in un minimo globale dell'energia libera sono precluse (per tempi esponenzialmente lunghi nelle dimensioni macroscopiche del sistema) le altre regioni dello spazio delle fasi che corrispondono a minimi locali (ma non globali): si ha così una **rottura dinamica dell'ergodicità**, cioè un'impossibilità del sistema a visitare regioni dello spazio delle fasi non dovuta a leggi di conservazione, ma a ragioni entropiche.

Transizioni di fase del second'ordine Consideriamo adesso il caso in cui i cuscinetti siano identici o assenti. Assumiamo che i gas nelle due parti siano ideali.

Se θ è l'angolo del pistone rispetto alla verticale, a è il raggio di curvatura del tubo, e Mg è il peso del pistone (trascuriamo effetti gravitazionali sul gas stesso), allora l'energia potenziale del pistone è $Mga \cos \theta$ e l'energia libera è

$$F = E - TS = Mga \cos \theta + F_1 + F_2$$

dove F_1 e F_2 sono le energie libere dei gas nelle parti destra e sinistra, rispettivamente. Queste (sotto l'ipotesi di gas perfetto) sono

$$F_{1,2} = A(T) - RT \log \left(\frac{V_{1,2}}{V_0} \right)$$

dove $A(T)$ è una funzione solo della temperatura. I volumi sono determinati dalla posizione θ del pistone,

$$V_1 = \left(1 - \frac{\theta}{\pi} \right) V_0, \quad V_2 = \left(1 + \frac{\theta}{\pi} \right) V_0$$

dove abbiamo preso V_0 metà del volume totale del tubo. Ne segue che, per piccoli θ ,

$$\begin{aligned} F(\theta, T) &= Mga \cos \theta + 2A(T) - 2RT \log \left[\left(1 - \frac{\theta}{\pi} \right) \left(1 + \frac{\theta}{\pi} \right) \right] \\ &= Mga \left[1 - \frac{1}{2}\theta^2 + \frac{1}{24}\theta^4 + \dots \right] + 2A(T) + RT \left[\left(\frac{2\theta}{\pi} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{2\theta}{\pi} \right)^4 + \dots \right] \\ &= [Mga + 2A(T)] + \left(\frac{4}{\pi^2} RT - \frac{1}{2} Mga \right) \theta^2 + \left(\frac{1}{24} Mga + \frac{8}{\pi^2} RT \right) \theta^4 + \dots \end{aligned}$$

Il coefficiente di θ^4 è intrinsecamente positivo, ma il coefficiente di θ^2 cambia segno a temperatura

$$T_C = \frac{\pi^2}{8R} Mga$$

e quindi:

- Per $T > T_C$ c'è solo un minimo singolo per $\theta = 0$.
- Per $T < T_C$ lo stato $\theta = 0$ è un massimo dell'energia libera e ci sono due minimi simmetrici per

$$\theta = \pm \sqrt{6\pi} \frac{T_C - T}{24T + \pi^2 T_C}$$

Allora a basse temperature il due minimi in competizione sono equivalenti.

- Per $T = T_C$ l'energia libera ha un minimo molto piatto, derivante solo dai termini del quarto ordine.

La situazione è dunque la seguente. Per temperature sopra la temperatura critica T_C c'è solo una configurazione di equilibrio: il pistone sta al vertice del tubo e i due gas hanno lo stesso volume. Quando la temperatura scende sotto il valore critico, il singolo stato di equilibrio si biforca in due stati di equilibrio (simmetrici).

Per $T = T_C$ si ha una **transizione di fase del secondo ordine**. Per questo valore della temperatura le fluttuazioni spontanee sono soggette solo a deboli forze di ripristino dell'equilibrio, perché il minimo è molto piatto, $F \sim \theta^4$ nell'intorno del minimo. Di conseguenza il moto browniano della posizione del pistone è altrettanto grande. Anche una piccola forza applicata al pistone indurrebbe un grande spostamento: la suscettibilità generalizzata (mobilità) diverge.

A questo punto è istruttivo riflettere sul modo in cui una transizione del primo ordine si verifica quando il sistema scende a temperature inferiori a T_C . Quando questo si verifica **è necessario introdurre nuove variabili per descrivere lo stato del sistema**, cioè per distinguere un minimo di F rispetto all'altro. Abbiamo realizzato sopra questa possibilità includendo nel modello due cuscinetti di diverso coefficiente di dilatazione termica (un modello più attraente sarebbe quello in cui i due gas sono diversamente non ideali).

Sebbene questo esempio si basa su un sistema piuttosto artificiale, l'equazione fondamentale del modello è analoga a quella di sistemi termodinamici omogenei e analisi di cui sopra anticipa molte caratteristiche della teoria classica di Landau classica che discuteremo più avanti. Infine, il modello mette in luce qual è la differenza sostanziale tra i due tipi di transizione di fase:

- **Stati tra i quali si verifica una transizione del primo ordine sono distinti e si verificano in regioni separate dello spazio delle configurazioni termodinamiche.**
- **Stati in cui si verifica una transizione di fase del secondo ordine sono stati contigui nello spazio delle configurazioni termodinamiche (macrostat).**

La separazione e la contiguità sono collegate ai diversi tipi di discontinuità delle funzioni termodinamiche: salti nelle derivate prime implicano salti nei valori medi (legge dei grandi numeri); discontinuità delle derivate seconde implicano divergenze delle suscettività (non validità del limite centrale, come segnalato nel modello meccanico dal termine quartico che caratterizza il minimo dell'energia libera).

6 Parametro d'ordine e rottura spontanea di simmetria

Le transizioni di fase spesso (ma non sempre) avvengono tra fasi a **differente simmetria**. Si consideri, ad esempio, la transizione tra un fluido (liquido o gas) e un cristallo. Un fluido, che è composto di atomi sistemati in modo disordinato ma omogeneo, possiede la simmetria traslazionale continua: ogni punto all'interno del fluido ha le stesse proprietà di qualsiasi altro punto. Un cristallo, d'altra parte, è formato da atomi sistemati in un reticolo regolare. Ogni punto nel solido non è simile agli altri, a meno che questi punti non siano separati da una stessa distanza reticolare.

Generalmente, in una transizione di fase, si può distinguere una fase più simmetrica rispetto alle altre. La transizione da una fase più simmetrica ad una meno simmetrica va sotto il nome di **rottura spontanea di simmetria**. Nella transizione fluido-solido, ad esempio, la simmetria rotta è la traslazione nel continuo. Quando

la simmetria è rotta, è necessario introdurre una o più nuove variabili per descrivere lo stato del sistema. Ad esempio, nella fase ferromagnetica si deve introdurre la magnetizzazione, la cui direzione è scelta spontaneamente quando il sistema viene raffreddato al di sotto del punto di Curie. Queste variabili definiscono il parametro ordine ϑ che quindi misura il **grado di asimmetria** nella fase di rottura di simmetria (che è la fase ordinata). In altre parole ϑ è diverso da zero nella fase ordinata (stato meno simmetrico) e scompare nella fase disordinata (fase simmetrica), dove vale zero.

Nei materiali magnetici la magnetizzazione M è il parametro d'ordine caratteristico. L'allineamento degli spin elettronici microscopici dà luogo al magnetismo macroscopico. La simmetria che si rompe spontaneamente è associata con la rotazione degli spin. Nei solidi, atomi o molecole occupano posizioni periodiche. In questo caso, la periodicità spaziale di molecole/atomi è il parametro ordine. Un esempio più astratto è la fase quantistica dei superconduttori. Un superconduttore è caratterizzato da una funzione d'onda macroscopica. Il fenomeno della superconduttività viene osservato quando la fase di questa funzione d'onda ha un valore costante in una regione macroscopicamente estesa.

Non è sempre facile determinare il parametro d'ordine. In effetti, alcune fasi non hanno nemmeno un parametro d'ordine locale per caratterizzarle. Inoltre, alcuni parametri d'ordine si accoppiano a campi esterni che sondano il sistema (ad es. accoppiamento della magnetizzazione ad un campo magnetico applicato esternamente), mentre altri no (ad esempio, la fase della funzione d'onda macroscopica, che è il parametro d'ordine superconduttivo, non si accoppia con forze esterne).

A Termodinamica dei materiali magnetici

A.1 Lavoro magnetico

Per introdurre il magnetismo in termodinamica occorre includere il contributo magnetico per l'energia interna. A tal fine occorre identificare il lavoro e descrivere la risposta magnetica della sostanza. La descrizione della risposta del mezzo è concettualmente il più difficile, quindi la consideriamo prima.

I campi elettromagnetici fondamentali sono l'intensità del campo elettrico E e l'induzione magnetica B che soddisfano le equazioni di Maxwell

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{1}{\epsilon_0} \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{J} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

dove ρ è la carica elettrica totale e \mathbf{J} la densità di corrente.

L'induzione elettrica D e l'intensità del campo magnetico H sono convenzionalmente introdotti separando la carica e la densità di corrente in parti indotte (ind), che descrivono la risposta del mezzo, e libere (lib), che fungono da termini di sorgente. Le parti indotte sono collegate alla polarizzazione P , o momento di dipolo elettrico per unità di volume, e la magnetizzazione m , o momento di dipolo magnetico per unità di volume,

$$\rho_{\text{ind}} = -\nabla \cdot \mathbf{P}, \quad \mathbf{J}_{\text{ind}} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{m},$$

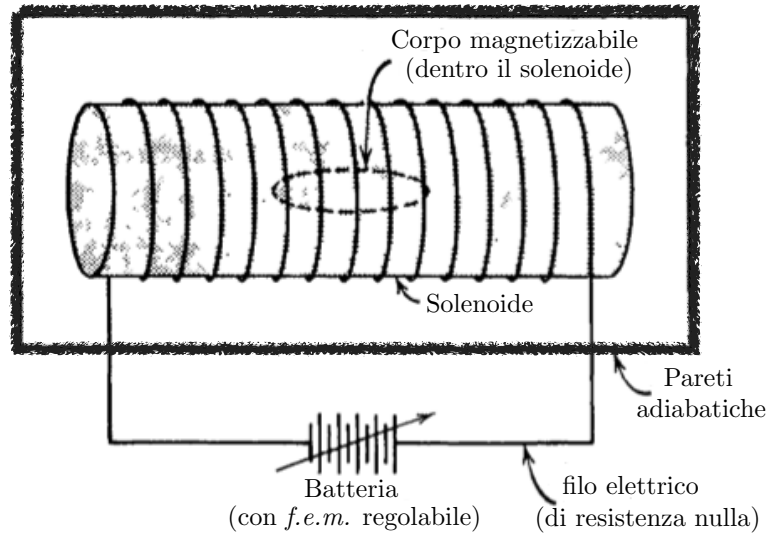


Figura 10: Materiale magnetico in un solenoide

mediante le definizioni

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{m} \quad (6)$$

Allora le equazioni di Maxwell possono essere riscritte come

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{lib}} \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (8)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{lib}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (10)$$

Occorre sottolineare che la separazione in parte indotta e parte libera dipende dal modello, e così la forma delle equazioni di Maxwell che coinvolgono i campi \mathbf{D} e \mathbf{H} è in base al modello.

I campi magnetici non fanno il lavoro. Non è quindi chiaro che vi sia un contributo magnetico per l'energia. In effetti, per questa ragione, la fisica classica non può descrivere il magnetismo, che è un effetto quantistico (nonché relativistico). Il lavoro magnetico, dunque, non può essere valutato direttamente. Per questo motivo, il lavoro magnetico, così come la variazione dell'energia corrispondente al campo magnetico all'interno del dominio considerato, sarà valutato dal lavoro elettrico sulle correnti prodotte dal campo elettrico che è stata indotta dalla variazione del campo magnetico, come nella situazione illustrata in fig. 10, dove un campo magnetico è prodotto per mezzo di un solenoide collegato ad una batteria.

La funzione della batteria è di fornire il lavoro necessario per creare o modificare il campo nel solenoide e può essere considerata in grado di fornire una *f.e.m.* che è variabile a piacimento. Il sistema termodinamico è tutto all'interno della linea solida in fig. 10 e consiste nel solenoide e nel corpo magnetizzabile. Le pareti del sistema sono assunte adiabatiche. Il lavoro fatto dalla batteria sul sistema nel tempo infinitesimo δt , per compensare una variazione $\delta \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \delta t \nabla \times \mathbf{E}$ del campo di induzione magnetica, è

$$\delta W = \delta t \int \mathbf{J}_{\text{lib}} \cdot \mathbf{E} d^3 r$$

Usando la (10), e l'identità vettoriale

$$\mathbf{A} \cdot \nabla \times \mathbf{B} = \nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{A},$$

otteniamo

$$\begin{aligned} J_{\text{lib}} \cdot \mathbf{E} &= \left(\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{E} \\ &= \nabla \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) + \mathbf{H} \cdot \nabla \times \mathbf{E} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \cdot \mathbf{E}, \end{aligned}$$

da cui

$$\delta W = \delta t \left[\int \nabla \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) d^3 \mathbf{r} + \int \mathbf{H} \cdot \nabla \times \mathbf{E} d^3 \mathbf{r} - \int \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \cdot \mathbf{E} d^3 \mathbf{r} \right]$$

Il primo integrale può essere trasformato in un integrale di superficie che fornisce il flusso di $\mathbf{H} \times \mathbf{E}$. Poiché siamo in approssimazione quasistatica, i campi non hanno termini radiativi e quindi decadono al più come $1/r^2$. Quindi il primo integrale è nullo. Per il secondo e terzo integrale usiamo le sostituzioni $\delta \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \delta t \nabla \times \mathbf{E}$ e $\delta \mathbf{D} = \delta t \partial \mathbf{D} / \partial t$ ottenendo così

$$\delta W = \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 \mathbf{r} + \int \mathbf{D} \cdot \delta \mathbf{E} d^3 \mathbf{r}, \quad (11)$$

dove gli integrali spaziali sono sul volume del campione e nel circostante spazio libero. Notare che le "delta" in $\delta \mathbf{B}(\mathbf{r})$ e $\delta \mathbf{D}(\mathbf{r})$ rappresentano cambiamenti funzionali dei campi nel tempuscolo δt .

A.2 Equazione di Gibbs per un materiale magnetico

Limitando la discussione a fenomeni magnetici, dalla eq. (11) leggiamo che il contributo magnetico al lavoro quasistatico è

$$\delta W_{\text{magn}} = \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 \mathbf{r}. \quad (12)$$

cosicché l'equazione di Gibbs per dE diventa

$$dE = T dS - p dV + \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 \mathbf{r} \quad (13)$$

Questa è l'equazione termodinamica fondamentale di un materiale magnetico.

Adesso assumiamo che la magnetizzazione \mathbf{m} in ogni punto \mathbf{r} sia una funzione univoca del campo \mathbf{H} nello stesso punto

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{f}[\mathbf{H}(\mathbf{r})] \quad (14)$$

Sistemi per i quali $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ non è una funzione ad un solo valore del campo \mathbf{H} esibiscono *isteresi*. L'isteresi è generalmente associata a una eterogeneità magnetica del campione e le regioni separate sono dette domini. La maggior parte dei sistemi ferromagnetici hanno questa proprietà. L'analisi che svilupperemo si applica *dentro* ogni dominio ferromagnetico, ma per semplicità trascureremo fenomeni di isteresi. I sistemi paramagnetici, diamagnetici e antiferromagnetici soddisfano la condizione che \mathbf{m} è una funzione ad un solo valore di \mathbf{H} . Allora la relazione (6), che riscriviamo così,

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{m}. \quad (15)$$

da equazione che definiva \mathbf{H} diventa un'**equazione costitutiva** che permette di esprimere \mathbf{B} in funzione di \mathbf{H} . Sostituendo la (15) nella (12), otteniamo

$$\delta W_{\text{magn}} = \mu_0 \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{H} d^3r + \mu_0 \int_V \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{m} d^3r, \quad (16)$$

dove abbiamo reso esplicito che il secondo integrale è solo sul volume V occupato dal corpo, essendo la magnetizzazione diversa da zero solo nel materiale.

Il significato della (16) diventa particolarmente trasparente se consideriamo la situazione illustrata in fig. 10 per il caso in cui la geometria è semplice e il corpo occupa tutto il cilindro contenuto nell'avvolgimento. Se ci sono N avvolgimenti e la corrente è aumentata di dI in un tempo dt , allora la *f.e.m.* è

$$\mathcal{E} = N d \frac{d\Phi}{dt} = NA \frac{dB}{dt},$$

dove Φ è il flusso magnetico e A è l'area della sezione trasversale del cilindro. La potenza erogata dalla batteria è $\mathcal{E}I$, e così il lavoro svolto nel tempo dt è

$$\delta W_{\text{magn}} = NAI dB.$$

L'intensità del campo magnetico H dovuto ad una lunghezza L è $H = NI/L$, per cui $NAI = HLA = HV$, dove $V = AL$ è il volume. Inoltre, $dB = \mu_0 dH + \mu_0 dM$. Quindi,

$$\delta W_{\text{magn}} = NAI dB = \mu_0 VH dH + VH dM = \mu_0 V d \left(\frac{1}{2} H^2 \right) + \mu_0 H dM.$$

dove $M = mV$ è il momento magnetico totale. Il primo termine può essere interpretato come la variazione di energia magnetica nel solenoide vuoto, cioè senza materiale, quando negli avvolgimenti circola una corrente I , e nel vuoto si ha un campo $B_0 = \mu_0 H = \mu_0 NI/L$. Similmente, l'ultimo termine rappresenta la variazione di energia di un dipolo magnetico nel un campo esterno $B_0 = \mu_0 H = \mu_0 NI/L$.

Se adesso si ridefinisce l'energia sottraendo l'energia del campo esterno

$$E \rightarrow E - \frac{\mu_0}{2} V H^2,$$

l'eq. (13) diventa

$$dE = T dS - p dV + h dM, \quad (17)$$

dove per comodità si è posto $h = \mu_0 H$. Questa è l'**equazione di Gibbs per un sistema magnetico omogeneo**. Da essa risulta che il parametro estensivo che descrive le proprietà magnetiche di un corpo è M , la **componente del momento magnetico totale parallelo al campo esterno** h , e che la sua variabile coniugata (nella rappresentazione energia) è il **campo esterno** h .

In generale, per una geometria più complicata, il campo \mathbf{H} nel materiale è differente dal *campo esterno applicato* generato dalle correnti libere I in assenza di materiale nel solenoide, che denoteremo con \mathbf{H}_{ext} . Questo campo è ottenuto dalla separazione di \mathbf{H} in due parti indipendenti,

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{ext}} + \mathbf{H}_s$$

con \mathbf{H}_{ext} il campo in assenza di materiale, dunque a divergenza nulla, e quindi vincolato alle correnti libere dall'equazione

$$\nabla \times \mathbf{H}_{\text{ext}} = \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{lib}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (18)$$

Il campo H_s è chiamato talvolta chiamato **campo magnetico smagnetizzante**. È utile disporre di un'espressione per il lavoro termodinamico δW_{magn} in cui compare espressamente il campo H_{ext} . Si può dimostrare che tale espressione è formalmente uguale alla (16) con H sostituito da H_{ext} , cioè che l'espressione per il lavoro magnetico può essere scritta come

$$\delta W_{\text{magn}} = \mu_0 \int \mathbf{H}_{\text{ext}} \bullet \delta \mathbf{H}_{\text{ext}} d^3r + \mu_0 \int \mathbf{H}_{\text{ext}} \bullet \delta \mathbf{m} d^3r. \quad (19)$$

Ridefinendo l'energia interna come sopra, si ottiene l'equazione di Gibbs generale

$$dE = T dS - p dV + \int \mathbf{h} \bullet \delta \mathbf{m} d^3r, \quad (20)$$

dove $\mathbf{h} = \mu \mathbf{H}_{\text{ext}}$.

A.3 Analogie tra un fluido e un materiale magnetico

Per semplicità, trascuriamo le variazioni di volume di un materiale magnetico, per cui l'eq. (17) diventa

$$dE = T dS + h dM. \quad (21)$$

Se la confrontiamo con l'equazione di Gibbs di un fluido,

$$dE = T dS - p dV$$

vediamo che le relazioni termodinamiche per un materiale magnetico si ottengono da quelle di un fluido mediante la corrispondenza formale

$$p \rightarrow h \quad \text{e} \quad V \rightarrow -M. \quad (22)$$

Abbiamo così le seguenti relazioni:

Equazione fondamentale	Fluidi	Materiali magnetici
Entropia	$S = S(E, V)$	$S = S(E, M)$
	$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$	$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{h}{T} dM$
Potenziale	Fluidi	Materiali magnetici
Energia	$E(S, V)$	$E(S, M)$
	$dE = T dS - p dV$	$dE = T dS + h dM$
Energia libera di Helmholtz	$F(T, V) = E - TS$	$F(T, M) = E - TS$
	$dF = -S dT - p dV$	$dF = -S dT + h dM$
Energia libera di Gibbs	$G(T, p) = F + pV$	$G(T, h) = F - Mh$
	$dG = -S dT + V dp$	$dG = -S dT - M dh$

Un'analogia più sostanziale è

$$p \rightarrow h \quad \text{e} \quad \rho = \frac{N}{V} \rightarrow m = \frac{M}{V}. \quad (23)$$

In effetti la legge di Curie e legge del gas perfetto sono analoghe,

$$m = C \frac{h}{T} \quad \Leftrightarrow \quad \rho = (1/R) \frac{p}{T}, \quad (24)$$

così come sono analoghi i diagrammi di fase di un fluido e di un materiale magnetico; si veda la fig. 6.

C'è però una differenza: **non abbiamo la capacità di vincolare il momento magnetico**; in pratica, il momento magnetico è sempre libero. Possiamo specificare e controllare il campo magnetico applicato ad un campione (come possiamo controllare la pressione), e quindi possiamo portare il momento magnetico a un valore desiderato. Possiamo anche mantenere costante il valore del momento magnetico monitorando il suo valore e adattando continuamente il campo-magnetico, proprio come potremmo mantenere il volume di un sistema costante mediante un meccanismo di feedback che regola continuamente la pressione esterna. Ma questo è molto diverso da vincolare il suo valore come facciamo per il volume. Non esistono "pareti restrittive" rispetto al momento magnetico—**il momento magnetico non è vincolabile**.

A.4 Derivate seconde

Le derivate termodinamiche seconde dell'equazione fondamentale descrivono le proprietà dei materiali che sono di diretto interesse sperimentale (di solito sono ben note per molti materiali e sono tabulate). Eccone due:

Derivata seconda

	Fluidi	Materiali magnetici
Calore specifico	$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$	$C_h = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_h = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_h$
Comprimibilità/suscettività	$K_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T$	$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial h^2} \right)_T$