

Introduzione alla Fisica dei Sistemi Complessi

Fulvio Baldovin
fulvio.baldovin@unipd.it

Dip. Fisica e Astronomia, Sezione INFN e CNISM, Università di Padova

November 13, 2017

Sommario

- Termodinamica classica: la manifestazione delle simmetrie fondamentali della fisica
- Il non-equilibrio e la materia attiva
- Uno sguardo ai sistemi complessi: biofisica ed econofisica

Termodinamica classica: la manifestazione delle simmetrie fondamentali della fisica

Fenomeni emergenti

Simmetrie continue dello spazio-tempo e quantità conservate

Simmetrie di gauge e quantità conservate

Rottura spontanea della simmetria

I postulati della termodinamica di equilibrio

Parametri intensivi ed equazioni di stato

Funzioni di risposta

Trasformazioni di Legendre e potenziali termodinamici

Reservoirs

Meccanica statistica e termodinamica

Transizioni di fase e fenomeni critici: l'esigenza del gruppo di rinormalizzazione

Bibliografia

Fenomeni emergenti

- ▶ Simulazioni di un gas: <http://www.falstad.com/gas/>
- Quando un sistema composto da entità più piccole/semplici mostra delle proprietà che non sono presenti a livello delle entità piccole/semplici, si dice che queste proprietà sono dovute a un fenomeno emergente
- Le grandezze termodinamiche:
 - Entropia
 - Temperatura
 - Pressione
 - Potenziale chimico
 - ...

sono proprietà emergenti

Fenomeni emergenti

- Tipicamente un sistema **macroscopico** è caratterizzato da $2d \cdot 6 \cdot 10^{23}$ **coordinate microscopiche** (d : dimensione spaziale del sistema)
- Le misure macroscopiche sono **estremamente lente** rispetto alla scala temporale atomica (molecolare)
- Le misure macroscopiche sono **estremamente grossolane** rispetto alla scala spaziale atomica (molecolare)

La natura temporale delle misure macroscopiche

- La velocità tipica di una molecola d'acqua è $v \simeq 10^3 \text{ m s}^{-1}$
- La grandezza di una molecola d'acqua è di circa $0.3 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 0.3 \text{ nm}$ e due molecole d'acqua sono tipicamente distanti $10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$



L'intervallo di tempo tra due collisioni è dunque

$$\frac{10^{-9} \text{ m}}{10^3 \text{ m s}^{-1}} = 10^{-12} \text{ s}$$

Equivalentemente, per una molecola d'acqua: $10^{12} \frac{\text{collisions}}{\text{s}}$
I nostri occhi possono risolvere al piu' $30 \frac{\text{collisions}}{\text{s}}$

La natura temporale delle misure macroscopiche

- Solo quelle particolare combinazioni di coordinate molecolari che sono essenzialmente indipendenti dal tempo sono macroscopicamente osservabili
- Ad ogni simmetria continua dello spazio-tempo è associata una grandezza fisica conservata (teorema di Emmy Noether)



- Traslazioni nel tempo \leftrightarrow Energia U
- Traslazioni nello spazio \leftrightarrow Momento lin. tot. $\mathbf{P} \equiv (P_x, P_y, P_z)$
- Rotazioni nello spazio \leftrightarrow Momento ang. tot. $\mathbf{L} \equiv (L_x, L_y, L_z)$

Simmetrie di gauge

- Esiste un'altra classe di simmetrie fondamentali derivanti dalla teoria quantistica dei campi, chiamate **simmetrie dinamiche** o **simmetrie di gauge**, rispetto alle quali il teorema di Emmy Noether garantisce l'esistenza di quantità conservate:
 - Simmetria di gauge dell'elettrodinamica \leftrightarrow Carica elettrica Q
 - Simmetrie di gauge dei campi sub-nucleari \leftrightarrow Numero di barioni



Numero di moli delle varie specie chimiche "a", N_a

Una delle caratteristiche microscopiche delle leggi della fisica è
l'invarianza per riflessioni temporali (reversibilità nel tempo)

La reversibilità nel tempo viene persa nei processi macroscopici dei
processi a causa della perdita di coerenza

Modi normali di oscillazione

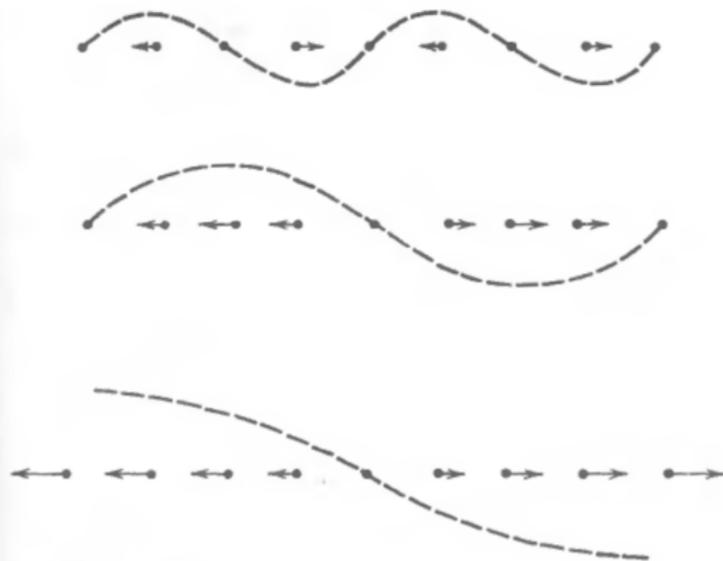


FIGURE 1.1

Three normal modes of oscillation in a nine-atom model system. The wave lengths of the three modes are four, eight and sixteen interatomic distances. The dotted curves are a transverse representation of the longitudinal displacements.

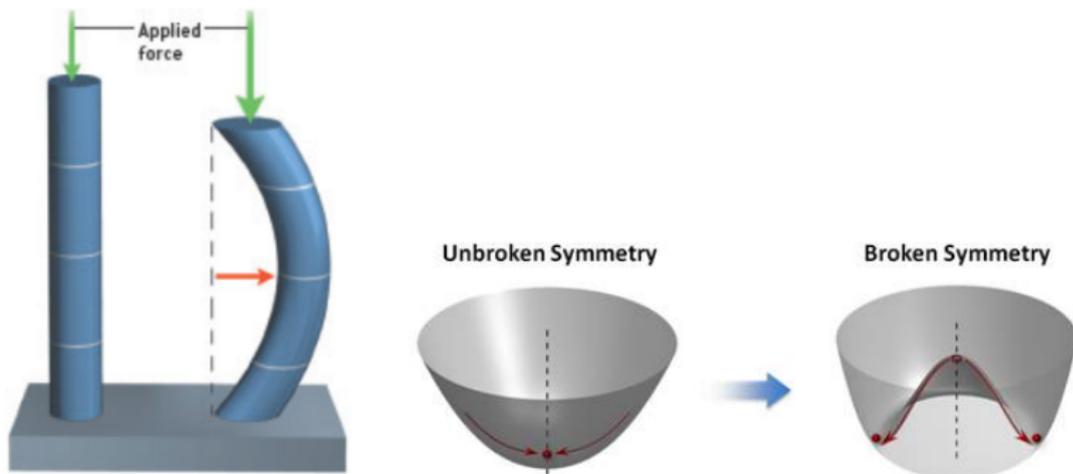
Modi normali di oscillazione

È possibile dimostrare che se eccitiamo alcuni modi normali di un sistema macroscopico, in tempi estremamente rapidi l'energia di questi modi si ripartisce equamente tra tutti i modi normali del sistema (**teorema di equipartizione dell'energia**)

La ripartizione dell'energia tra tutti i modi normali del sistema comporta una perdita di coerenza

Grazie a un meccanismo chiamato **rottura spontanea della simmetria**, i modi a grande lunghezza d'onda possono però scambiare energia con l'esterno in modo macroscopico

Rottura spontanea della simmetria



Il **teorema di Goldstone** assicura che quando una simmetria globale continua si rompe spontaneamente, le eccitazioni di grande lunghezza d'onda (modi di Goldstone) hanno **frequenza tendente a zero**

Rottura spontanea della simmetria

Il **teorema di Goldstone** assicura che quando una simmetria globale continua si rompe spontaneamente, le eccitazioni di grande lunghezza d'onda (modi di Goldstone) hanno **frequenza tendente a zero**

I modi di Goldstone sono allora caratterizzati da lunghezze spaziali sufficientemente grandi e scale di evoluzione temporale sufficientemente lente da poter essere rilevati macroscopicamente

Inoltre, l'energia immagazzinata in questi modi può essere scambiata con l'esterno, divenendo reversibile

Variabili termodinamiche emergenti dalla rottura spontanea della simmetria:

- Volume V
- Momento di dipolo elettrico (Polarizzazione) $\vec{\mathcal{P}} = (\mathcal{P}_x, \mathcal{P}_y, \mathcal{P}_z)$
- Momento di dipolo magn. (Magnetizz.) $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$

Energia scambiata attraverso i modi a grande lunghezza d'onda corrisponde a

- Lavoro meccanico: $-P dV$
- Lavoro elettrico $-\mathbf{E} \cdot d\vec{\mathcal{P}} = -(E_x d\mathcal{P}_x + E_y d\mathcal{P}_y + E_z d\mathcal{P}_z)$
- Lavoro magnetico $\mathbf{B} \cdot d\mathbf{M} = B_x dM_x + B_y dM_y + B_z dM_z$

Energia scambiata attraverso gli altri modi corrisponde a

- Calore

Prima legge della termodinamica

Sommario dei parametri termodinamici

$\underbrace{U, \mathbf{P}, \mathbf{L}}$ $\underbrace{V, \vec{\mathcal{P}}, \mathbf{M}}$ $\underbrace{Q, N_1, N_2, \dots, N_s}$
simm. cont. dello spazio-tempo rott. spont. simm. simm. di gauge

- Sistema semplice:

\underbrace{U} \underbrace{V} $\underbrace{N_1, N_2, \dots, N_s}$
simm. cont. dello spazio-tempo rott. spont. simm. simm. di gauge

- Sistema semplice (a componente singola):

\underbrace{U} \underbrace{V} \underbrace{N}
simm. cont. dello spazio-tempo rott. spont. simm. simm. di gauge

Si tratta in tutti i casi di *parametri estensivi*

Esistenza degli stati di equilibrio

Postulato I. Esistono particolari stati macroscopici indipendenti dal tempo, chiamati *stati di equilibrio*, che per sistemi semplici sono caratterizzati da $(U, V, N_1, N_2, \dots, N_s)$

stato macroscopico $\leftrightarrow (U, V, N_1, N_2, \dots, N_s)$

Vincoli:

- Attraverso pareti o vincoli adiabatici (diatermici), rigidi (o mobili), impermeabili (o permeabili) è possibile o meno vincolare questi parametri estensivi
- Pareti adiabatiche + rigide + impermeabili: sistema isolato

Il problema fondamentale della termodinamica di equilibrio

- Tutta la termodinamica di equilibrio è contenuta nella soluzione del seguente problema:
determinare lo stato di equilibrio risultante dalla rimozione di un vincolo interno in un sistema isolato composto

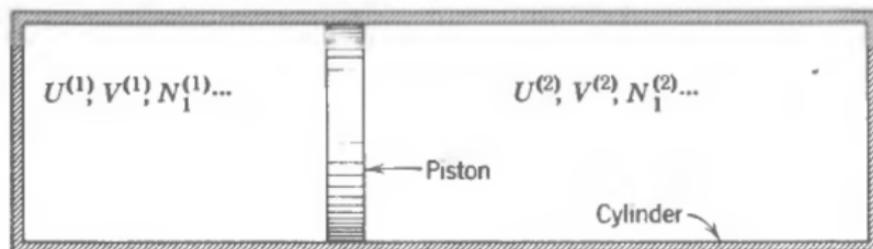


FIGURE 1.2

I postulati entropici

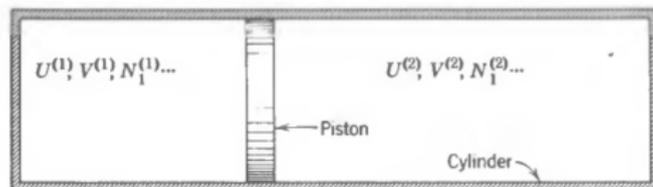


FIGURE 1.2

$$\underbrace{U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots}_{X_k^{(1)}} \quad \underbrace{U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots}_{X_k^{(2)}}$$

I postulati entropici

Postulato II. Esiste una funzione dei parametri estensivi $X_k^{(\alpha)}$ di un qualsiasi sistema chiuso composito, l'entropia condizionata S_c , definita per tutti gli stati di equilibrio vincolati e avente la seguente proprietà:

- I valori assunti dai parametri estensivi in assenza di un vincolo interno sono quelli che massimizzano S_c nella sottovarietà dei valori di equilibrio vincolati
- Inoltre, il valore massimo di S_c definisce l'entropia (termodinamica) S del sistema in assenza del vincolo

I postulati entropici

Postulato II.

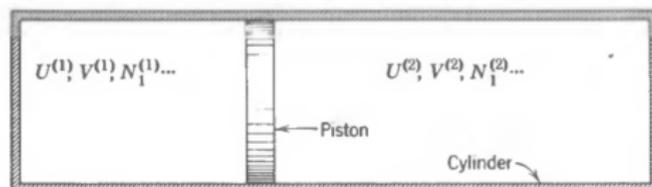


FIGURE 1.2

$$\underbrace{U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots}_{X_k^{(1)}} \quad \underbrace{U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots}_{X_k^{(2)}}$$

$$X_k = X_k^{(1)} + X_k^{(2)} \Rightarrow X_k^{(2)} = X_k - X_k^{(1)}$$

$$S_c(X_k^{(1)}, X_k^{(2)}) = S_c(X_k^{(1)}, X_k) = S_c(X_k^{(1)} | X_k)$$

$$S(X_k) = \max_{X_k^{(1)}} \left\{ S_c(X_k^{(1)} | X_k) \right\}$$

I postulati entropici

Postulato III. L'entropia condizionata di un sistema composito è *addittiva* rispetto alle entropie termodinamiche dei sotto-sistemi. L'entropia è continua e differenziabile.

L'entropia è una funzione monotona crescente dell'energia?

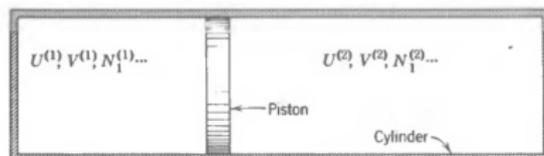


FIGURE 1.2

$$S_c(X_k^{(1)}, X_k^{(2)}) = S^{(1)}(X_k^{(1)}) + S^{(2)}(X_k^{(2)})$$

\Downarrow

$$S(X_k) = \max_{X_k^{(1)}} \left\{ S^{(1)}(X_k^{(1)}) + S^{(2)}(X - X_k^{(1)}) \right\}$$

I postulati entropici

Postulato III – conseguenze

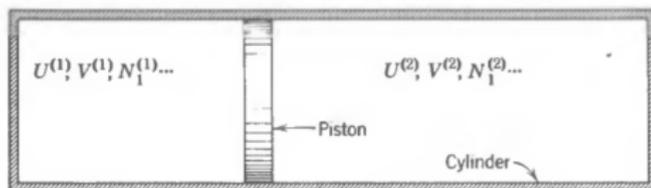


FIGURE 1.2

Se (1) = (2) $\Rightarrow S(U, V, N)$ è come in assenza di vincoli

$$\begin{aligned} \underbrace{S(U, V, N)}_{\text{entropia (1) + (2)}} &= \underbrace{S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)})}_{\text{entropia (1)}} + \underbrace{S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)})}_{\text{entropia (2)}} \\ &= S(U/2, V/2, N/2) + S(U/2, V/2, N/2) \\ &= 2 S(U/2, V/2, N/2) \end{aligned}$$

I postulati entropici

Postulato III – conseguenze

Più in generale,

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_s) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$\lambda > 0$$

(estensività dell'entropia)

L'entropia è una *funzione omogenea del primo ordine* dei parametri estensivi

I postulati entropici

Postulato III – conseguenze

L'estensività permette di riscrivere le proprietà di un sistema di N moli da quelle di un sistema di 1 mole

- Prendendo $\lambda = \frac{1}{N}$

- segue

$$S(U, V, N) = N S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right)$$

- Definendo $u \equiv U/N$, $v \equiv V/N$, $s(u, v) \equiv S(u, v, 1)$

- si ha

$$S(U, V, N) = N s(u, v)$$

I postulati entropici

Postulato III – conseguenze

Se l'entropia è una funzione monotona crescente dell'energia

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_s} > 0$$

⇓

La funzione

$$S(U, V, N_1, \dots, N_s)$$

(rappresentazione in entropia della termodinamica)

può essere univocamente risolta per U

$$U(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

(rappresentazione in energia della termodinamica)

I postulati entropici

Postulato III – conseguenze

Anche nella rappresentazione in energia

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_s) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$\lambda > 0$$

(estensività dell'energia)

L'energia è una *funzione omogenea del primo ordine* dei parametri estensivi

I postulati entropici

Postulato IV. L'entropia di un qualsiasi sistema è nulla nello stato per cui

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_s} = 0$$

(temperatura zero)

Riepilogo dei postulati

Postulato I. Esistono particolari stati macroscopici indipendenti dal tempo, chiamati *stati di equilibrio*, che per sistemi semplici sono caratterizzati da $(U, V, N_1, N_2, \dots, N_s)$

stato macroscopico $\leftrightarrow (U, V, N_1, N_2, \dots, N_s)$

Postulato II. Esiste una funzione dei parametri estensivi $X_k^{(\alpha)}$ di un qualsiasi sistema chiuso composito, l'**entropia condizionata** S_c , definita per tutti gli **stati di equilibrio vincolati** e avente la seguente proprietà:

- I valori assunti dai parametri estensivi in assenza di un vincolo interno sono quelli che massimizzano S_c nella sottovarietà dei valori di equilibrio vincolati
- Inoltre, il valore massimo di S_c definisce l'**entropia (termodinamica)** S del sistema in assenza del vincolo

Riepilogo dei postulati

Postulato III. L'entropia condizionata di un sistema composito è *addittiva* rispetto alle entropie termodinamiche dei sotto-sistemi. L'entropia è continua e differenziabile.

L'entropia è una funzione monotona crescente dell'energia?

Postulato IV. L'entropia di un qualsiasi sistema è nulla nello stato per cui

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_s} = 0$$

(temperatura zero)

Parameteri intensivi – rappresentazione in energia

Equazione fondamentale nella rappresentazione in energia:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$\begin{aligned}dU &= \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \sum_{a=1}^s \frac{\partial U}{\partial N_a} dN_a \\ &\equiv T dS - P dV + \sum_{a=1}^s \mu_a dN_a \\ &= \delta Q + \delta W_m + \delta W_c\end{aligned}$$

Funzioni omogenee di grado zero. Ad esempio:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_s) = \lambda^0 T(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

(parametri intensivi)

Equazione di Eulero – Relazione di Gibbs-Duhem

$$\lambda U(S, V, N_1, \dots, N_s) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_s)$$

⇓

$$U = TS - PV + \sum_{a=1}^s \mu_a N_a$$

(equazione di Eulero)

⇓

$$S dT - V dP + \sum_{a=1}^s N_a d\mu_a = 0$$

(relazione di Gibbs-Duhem)

Equazioni di stato – rappresentazione in energia

Equazione fondamentale nella rappresentazione in energia:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \Rightarrow T = T(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} \Rightarrow P = P(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$\mu_a = \frac{\partial U}{\partial N_a} \Rightarrow \mu_a = \mu_a(S, V, N_1, \dots, N_a)$$

Un parametro intensivo può essere espresso in funzione dei rimanenti

Parameteri intensivi – rappresentazione in entropia

Equazione fondamentale nella rappresentazione in entropia:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \sum_{a=1}^s \frac{\partial S}{\partial N_a} dN_a \\ &\equiv \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \sum_{a=1}^s \left(-\frac{\mu_a}{T} \right) dN_a \end{aligned}$$

Funzioni omogenee di grado zero. Ad esempio:

$$\frac{1}{T}(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_s) = \lambda^0 \frac{1}{T}(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

(parametri intensivi)

Equazione di Eulero – Relazione di Gibbs-Duhem

$$\lambda S(U, V, N_1, \dots, N_s) = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_s)$$

⇓

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \sum_{a=1}^s \frac{\mu_a}{T} N_a$$

(equazione di Eulero)

⇓

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{a=1}^s N_a d\left(\frac{\mu_a}{T}\right) = 0$$

(relazione di Gibbs-Duhem)

Equazioni di stato – rappresentazione in entropia

Equazione fondamentale nella rappresentazione in entropia:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{1}{T}(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{P}{T}(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

$$\frac{\mu_a}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N_a} \Rightarrow \frac{\mu_a}{T} = \frac{\mu_a}{T}(S, V, N_1, \dots, N_s)$$

Un parametro intensivo può essere espresso in funzione dei rimanenti

Esempio: il gas ideale

$$P V = N R T$$

$$U = c N R T$$

$$\frac{P}{T} = \frac{P}{T}(U, V, N) = \frac{N R}{V}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, V, N) = \frac{c N R}{U}$$

↓

$$S(U, V, N) = N s_0 + N R T \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right]$$

Condizioni di equilibrio

Notazione:

$$P_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k}$$

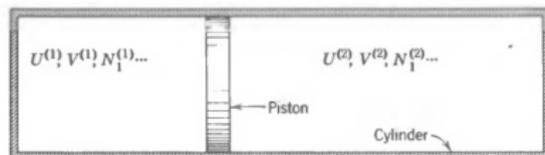


FIGURE 1.2

$$X_k = X_k^{(1)} + X_k^{(2)} \Rightarrow X_k^{(2)} = X_k - X_k^{(1)}$$

$$S(X_k) = \max_{X_k^{(1)}} \left\{ S^{(1)}(X_k^{(1)}) + S^{(2)}(X_k - X_k^{(1)}) \right\}$$

⇓

$$\frac{\partial S^{(1)}(X_k^{(1)})}{\partial X_k^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}(X_k^{(2)})}{\partial X_k^{(2)}} = 0$$

⇓

$$P_k^{(1)} = P_k^{(2)}$$

Funzioni di risposta

Equazione fondamentale nella rappresentazione in energia a N fissato:

$$U = U(S, V, N) = U(S, V)$$

Abbiamo

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_S} \equiv \frac{T}{C_V} \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = +\frac{1}{V \kappa_S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} = \frac{1}{V \alpha_S}\end{aligned}$$

con

- $C_V > 0$: capacità termica a volume costante
- $\kappa_S > 0$: compressibilità isoentropica
- α_S : coefficiente espansione termica isoentropica

Trasformazioni di Legendre e potenziali termodinamici

- Lavorare con quantità definite, ad esempio, a entropia costante è improponibile da un punto di vista pratico
- In generale, dal punto di vista sperimentale è più facile e conveniente controllare parametri intensivi quali T e P

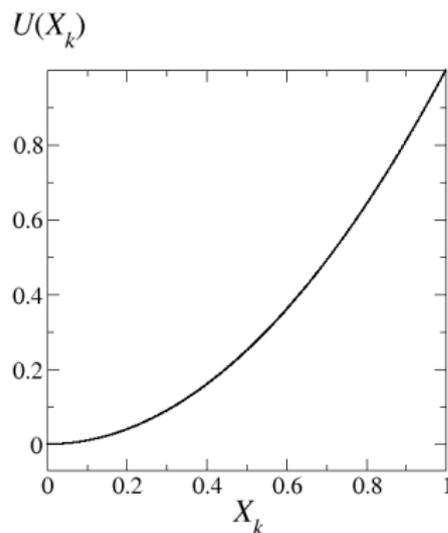
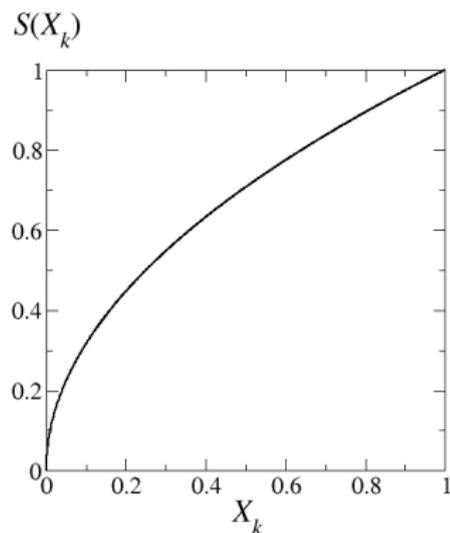


Oltre a

$$S(U, V, N), \quad U(S, V, N)$$

è necessario avere altre rappresentazioni equivalenti della termodinamica di un sistema

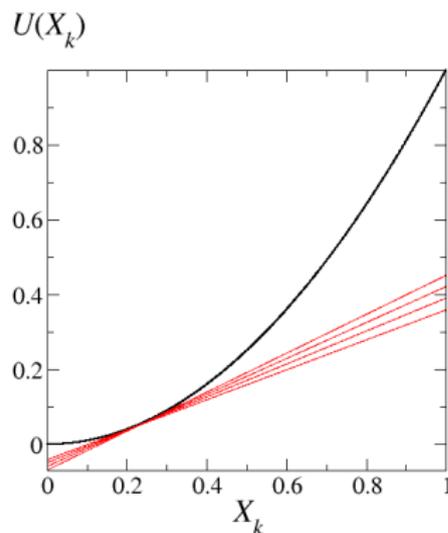
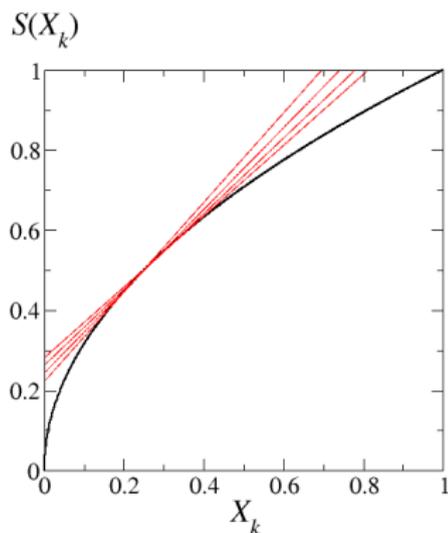
Trasformazioni di Legendre



Data una funzione $Y = Y(X)$ a concavità definita, è possibile rappresentarla attraverso le coppie cartesiane

$$(X, Y) \in \mathbb{R}^2 \mid Y = Y(X),$$

Trasformazioni di Legendre



oppure attraverso il coefficiente angolare P e l'intercetta ψ della famiglia di rette tangenti alla curva:

$$(P, \psi) \in \mathbb{R}^2 \mid Y(X) = P X + \psi$$

Trasformazioni di Legendre

Invertendo la funzione $P(X)$:

$$P(X) = \frac{\partial Y(X)}{\partial X} \quad \Rightarrow \quad X = X(P)$$

otteniamo

$$\psi(P) = Y(X(P)) - P X(P),$$

ossia una rappresentazione equivalente della curva $Y(X)$ dove abbiamo rimpiazzato **la variabile estensiva X** con **la variabile**

intensiva P ad essa associata, $P = \frac{\partial Y(X)}{\partial X}$

$\psi(P)$ è chiamata la trasformata di Legendre di $Y(X)$

Una notazione conveniente è

$$\psi(P) \equiv Y[X](P)$$

Potenziali termodinamici

Nella rappresentazione in energia $U = U(S, V, N)$ si definiscono quindi i potenziali termodinamici:

- $F(T, V, N) = U[S](T, V, N) = U - TS$
(energia libera di Helmholtz)
- $H(S, P, N) = U[V](S, P, N) = U + PV$
(entalpia)
- $G(T, P, N) = U[S, V](T, P, N) = U - TS + PV$
(energia libera di Gibbs)
- $\mathcal{F}(T, V, \mu) = U[S, N](T, V, \mu) = U - TS - \mu N$
(potenziale gran canonico)
- ...

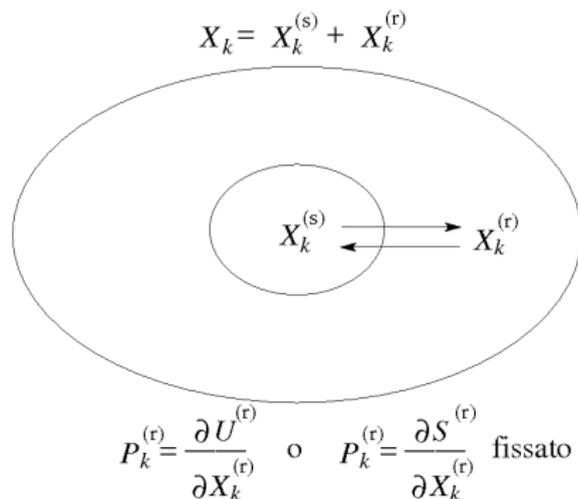
Potenziali di Massieu

Nella rappresentazione in entropia $S = S(U, V, N)$ si definiscono invece i potenziali di Massieu:

- $S[U] \left(\frac{1}{T}, V, N \right) = S - \frac{1}{T} U = -\frac{1}{T} F$
- $S[V] \left(U, \frac{P}{T}, N \right) = S - \frac{P}{T} V$
- $S[U, V] \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) = S - \frac{1}{T} U - \frac{P}{T} V = -\frac{1}{T} G$
- $S[U, N] \left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T} \right) = S - \frac{1}{T} U + \frac{\mu}{T} N = -\frac{1}{T} \mathcal{F}$
- ...

Reservoirs

I potenziali termodinamici sono estremamente utili quando il sistema che si vuole studiare è a contatto con un **reservoir**



- Un reservoir è un sistema molto più grande di quello che si vuole studiare, a contatto con esso, con parametro intensivo $P_k^{(r)}$ fissato, indipendentemente dalla quantità di parametro estensivo $X_k^{(r)}$ scambiata con il sistema in esame

Reservoirs

Sfruttando il fatto che il reservoir è molto più grande del sistema, $X_k^{(r)} \simeq X_k$, e ricordando che $X_k^{(r)} - X_k = -X_k^{(s)}$, possiamo fare uno sviluppo in serie di Taylor dell'**entropia del reservoir in funzione di $X_k^{(s)}$** :

$$\begin{aligned} S^{(r)}(X_k^{(s)}) &= S^{(r)}(X_k) + \left. \frac{\partial S^{(r)}(X_k)}{\partial X_k^{(r)}} \right|_{X_k^{(r)}=X_k} (-X_k^{(s)}) + \dots \\ &\simeq \text{cost.} - P_k^{(r)} X_k^{(s)} \end{aligned}$$

L'entropia del **sistema + reservoir condizionata al valore $P_k^{(r)}$** per il parametro intensivo del reservoir, in funzione di $X_k^{(s)}$, diventa dunque particolarmente semplice:

$$\begin{aligned} S_c(X_k^{(s)} | P_k^{(r)}) &= S^{(s)}(X_k^{(s)}) + S^{(r)}(X_k^{(s)}) \\ &\simeq S^{(s)}(X_k^{(s)}) - P_k^{(r)} X_k^{(s)} \end{aligned}$$

Reservoirs

$$S_c \left(X_k^{(s)} \mid P_k^{(r)} \right) = S^{(s)} \left(X_k^{(s)} \right) - P_k^{(r)} X_k^{(s)}$$

Il massimo di questa entropia corrisponde alla situazione di equilibrio, in cui

$$0 = \frac{\partial S_c \left(X_k^{(s)} \mid P_k^{(r)} \right)}{\partial X_k^{(s)}} = \frac{\partial S^{(s)} \left(X_k^{(s)} \right)}{\partial X_k^{(s)}} - P_k^{(r)} \Rightarrow P_k^{(s)} = P_k^{(r)}$$

$$\max_{X_k^{(s)}} \left\{ S_c \left(X_k^{(s)} \mid P_k^{(r)} \right) \right\} = S^{(s)} \left(\bar{X}_k^{(s)} \right) - P_k^{(s)} \bar{X}_k^{(s)} = S \left[X_k^{(s)} \right] \left(P_k^{(s)} \right)$$

(potenziale di Massieu)

Reservoirs

Considerando invece l'energia del sistema + reservoir,

$$U_c \left(X_k^{(s)} \mid P_k^{(r)} \right) = U^{(s)} \left(X_k^{(s)} \right) - P_k^{(r)} X_k^{(s)}$$

il suo minimo corrisponde ai potenziali termodinamici classici

$$\min_{X_k^{(s)}} \left\{ U_c \left(X_k^{(s)} \mid P_k^{(r)} \right) \right\} = U^{(s)} \left(\bar{X}_k^{(s)} \right) - P_k^{(s)} \bar{X}_k^{(s)} = U \left[X_k^{(s)} \right] \left(P_k^{(s)} \right)$$

Esempio:

$$X_k = S, \quad P_k = \frac{\partial U}{\partial S} = T$$

⇓

$$\min_{S^{(s)}} \left\{ U_c \left(S^{(s)} \mid T^{(r)} \right) \right\} = U^{(s)} \left(\bar{S}^{(s)} \right) - T^{(s)} \bar{S}^{(s)} = F$$

(energia libera di Helmholtz)

Reservoirs

$$\mathcal{S}_c \left(X_k^{(s)} \mid P_k^{(r)} \right) = \mathcal{S}^{(s)} \left(X_k^{(s)} \right) - P_k^{(r)} X_k^{(s)}$$

Al di fuori del punto di massimo,

$$\frac{\partial \mathcal{S}_c \left(X_k^{(s)} \mid P_k^{(r)} \right)}{\partial X_k^{(s)}} = P_k^{(s)} - P_k^{(r)}$$

corrisponde ad una **forza termodinamica generalizzata** che tende a portare il sistema in equilibrio

Meccanica statistica e termodinamica

- Dopo oltre un secolo di indagine, il legame tra la dinamica microscopica di un sistema e il suo comportamento macroscopico (termodinamico) è tutt'ora oggetto di discussione scientifica
- Anche per situazioni di equilibrio, in particolare quelle caratterizzate da **temperature negative**, la definizione dell'entropia su base microscopica non trova consenso unanime
- La possibilità di definire un'entropia per **sistemi fuori equilibrio** è una questione ancora più aperta
- In questi seminari, senza addentrarci troppo nei dettagli di queste discussioni, presenteremo il modo più semplice di legare dinamica microscopica e termodinamica

Meccanica statistica e termodinamica

- La dinamica microscopica del sistema avviene nello **spazio delle fasi del sistema** (spazio di Gibbs), il quale può essere pensato essere suddiviso in **microstati**
- Come abbiamo detto all'inizio, le osservazioni macroscopiche sono estremamente lente e grossolane rispetto alla scala di evoluzione molecolare
- Durante questi (lunghi) tempi di osservazione macroscopica, molti microstati vengono visitati dal sistema
- Chiamando Z il peso dei microstati visitati (nel senso della teoria della misura), seguendo Boltzmann l'entropia può essere definita come

$$S = k_B \ln Z$$

Meccanica statistica e termodinamica

Per un sistema isolato i microstati sono tra loro equiprobabili, può essergli assegnato un peso unitario, e l'entropia può essere pensata come il logaritmo del numero di configurazioni molecolari del sistema

Meccanica statistica e termodinamica

Per un sistema in contatto con reservoir il peso dei microstati si fattorizza:

$$Z_c \left(X_k^{(s)} \middle| P_k^{(r)} \right) = Z^{(s)} \left(X_k^{(s)} \right) Z^{(r)} \left(X_k^{(s)} \right)$$

coerentemente,

$$\begin{aligned} k_B \ln Z_c \left(X_k^{(s)} \middle| P_k^{(r)} \right) &= k_B \ln Z^{(s)} \left(X_k^{(s)} \right) + k_B \ln Z^{(r)} \left(X_k^{(s)} \right) \\ S_c \left(X_k^{(s)} \middle| P_k^{(r)} \right) &= S^{(s)} \left(X_k^{(s)} \right) - P_k^{(r)} X_k^{(s)} \end{aligned}$$

o,

$$Z_c \left(X_k^{(s)} \middle| P_k^{(r)} \right) = e^{S^{(s)} \left(X_k^{(s)} \right) / k_B} \underbrace{e^{-P_k^{(r)} X_k^{(s)} / k_B}}_{\text{fattore di Boltzmann}}$$

Meccanica statistica e termodinamica

$$Z_c \left(X_k^{(s)} \mid P_k^{(r)} \right) = e^{S^{(s)}(X_k^{(s)})/k_B} \underbrace{e^{-P_k^{(r)} X_k^{(s)}/k_B}}_{\text{fattore di Boltzmann}}$$

Per un sistema in contatto con un reservoir, il parametro estensivo $X_k^{(s)}$ non è in realtà vincolato e può fluttuare.

L'entropia del sistema + reservoir risulta allora essere

$$\begin{aligned} \underbrace{S_{\text{MS}}(P_k)}_{\text{entr. mecc. stat.}} &= k_B \ln Z(P_k) = k_B \ln \left[\int dX_k^{(s)} Z_c \left(X_k^{(s)} \mid P_k^{(r)} \right) \right] \\ &= k_B \ln \left[\int dX_k^{(s)} e^{S^{(s)}(X_k^{(s)})/k_B} e^{-P_k^{(r)} X_k^{(s)}/k_B} \right] \\ &\simeq k_B \ln \left[\max_{X_k^{(s)}} \left\{ e^{S^{(s)}(X_k^{(s)})/k_B} e^{-P_k^{(r)} X_k^{(s)}/k_B} \right\} \right] \\ &= \underbrace{S_{\text{TD}}(P_k)}_{\text{entr. termodin.}} = S \left[X_k^{(s)} \right] \left(P_k^{(s)} \right) \end{aligned}$$

Meccanica statistica e termodinamica

Andando a valutare la correzione al “saddle point” nell’integrale precedente, si trova più precisamente

$$\begin{aligned} S_{\text{MS}}(P_k) &= k_B \ln \left[\int dX_k^{(s)} e^{S^{(s)}(X_k^{(s)})/k_B} e^{-P_k^{(r)} X_k^{(s)}/k_B} \right] \\ &\simeq S^{(s)}(\bar{X}_k^{(s)}) - P_k^{(r)} \bar{X}_k^{(s)} + \frac{k_B}{2} \ln \left[-\frac{2\pi k_B}{\frac{\partial^2 S^{(s)}(\bar{X}_k^{(s)})}{\partial \bar{X}_k^{(s)2}}} \right] \\ &= S_{\text{TD}}(P_k) + \frac{k_B}{2} \ln \left[-\frac{2\pi k_B}{\frac{\partial^2 S^{(s)}(\bar{X}_k^{(s)})}{\partial \bar{X}_k^{(s)2}}} \right] \\ &\propto S_{\text{TD}}(P_k) + \ln [N] \end{aligned}$$

Meccanica statistica e termodinamica

Esempio 1:

$$X_k = U, \quad P_k = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

Abbiamo

$$\begin{aligned} S_{\text{MS}} \left(\frac{1}{T}, V, N \right) &= k_B \ln Z \left(\frac{1}{T}, V, N \right) \\ &= k_B \ln \left[\int dU^{(s)} e^{\frac{s^{(s)}(U^{(s)}, V^{(s)}, N^{(s)})}{k_B}} e^{-\frac{U^{(s)}}{k_B T^{(r)}}} \right] \\ &\simeq S^{(s)} \left(\bar{U}^{(s)}, V^{(s)}, N^{(s)} \right) - \frac{\bar{U}^{(s)}}{T^{(r)}} + \frac{k_B}{2} \ln [c C_V] \\ &= S_{\text{TD}} \left(\frac{1}{T}, V, N \right) + \frac{k_B}{2} \ln [c C_V] \\ &= -\frac{1}{T} F(T, V, N) + \frac{k_B}{2} \ln [c C_V] \end{aligned}$$

Meccanica statistica e termodinamica

Esempio 2:

$$X_1 = U, \quad P_1 = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}; \quad X_2 = V, \quad P_2 = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

Abbiamo

$$\begin{aligned} S_{\text{MS}} \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) &= k_B \ln Z \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) \\ &= k_B \ln \left[\int dU^{(s)} dV^{(s)} Z_c \left(U^{(s)}, V^{(s)} \mid \frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) \right] \\ &\approx S^{(s)} - \frac{\overline{U}^{(s)}}{T^{(r)}} - \frac{P^{(r)} \overline{V}^{(s)}}{T^{(r)}} + \frac{k_B}{2} \ln [c C_p \kappa_T] \\ &= S_{\text{TD}} \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) + \frac{k_B}{2} \ln [c C_p \kappa_T] \\ &= -\frac{1}{T} G_{\text{TD}} (T, P, N) + \frac{k_B}{2} \ln [c C_p \kappa_T] \end{aligned}$$

Transizioni di fase

Il passaggio da uno stato all'altro di un sistema termodinamico viene studiato più facilmente attraverso l'energia libera di Gibbs

$$G(T, P, N) = U - TS + PV$$

Grazie alla relazione di Eulero,

$$U = TS - PV + \mu N,$$

per un sistema mono-componente il potenziale di Gibbs è essenzialmente una variabile intensiva:

$$G(T, P, N) = \mu(T, P) N \quad \Rightarrow \quad g \equiv \frac{G}{N} = \mu$$

Ciò implica che i potenziali molari di Gibbs di due fasi distinte durante una transizione siano tra loro uguali. Es.

$$g_{\text{liq}} = g_{\text{gas}}$$

Transizioni di fase

Questo è in netto contrasto con quanto accade agli altri parametri estensivi: alle transizioni di fase essi presentano tipicamente delle discontinuità (es. calori latenti)

Transizioni di fase

$$G_c(V|T, P, N)$$

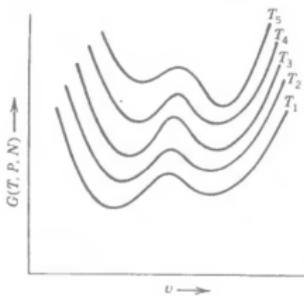


FIGURE 94

Schematic variation of Gibbs potential with volume (or reciprocal density) for various temperatures ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$). The temperature T_4 is the transition temperature. The high density phase is stable below the transition temperature.

$$G(T, P, N)$$

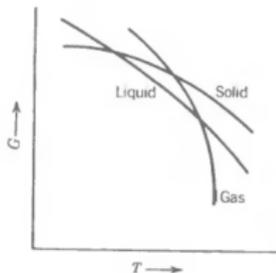


FIGURE 95

Minima of the Gibbs potential as a function of T .

Estendendosi lungo l'asse P , i punti di transizione divengono **linee di coesistenza**

Transizioni di fase

Linee di coesistenza:

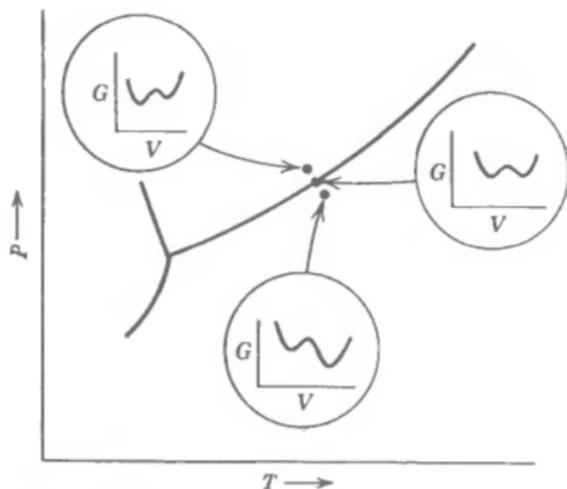


FIGURE 10.1

Competition of two minima of the Gibbs potential near the coexistence curve.

Si noti che è possibile partire con un liquido e terminare con un gas senza incontrare nessuna transizione di fase



Assieme, liquidi e solidi costituiscono la **fase fluida**

Fenomeni critici

Muovendosi lungo la linea di coesistenza:

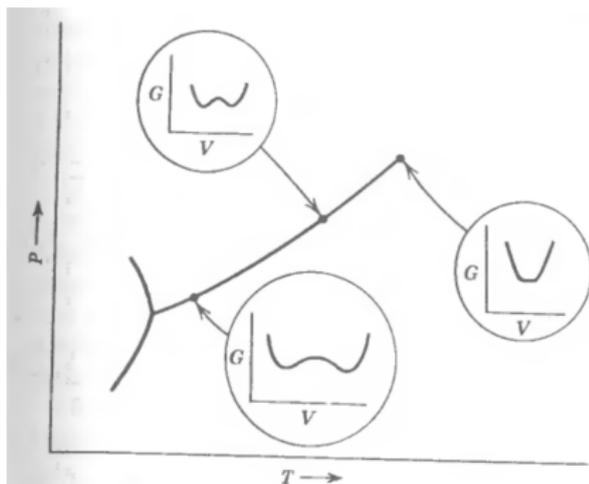


FIGURE 10.2

The coalescence of the minima of the Gibbs potential as the critical point is approached.

Al punto critico

$$C_P \rightarrow \infty, \quad \kappa_T \rightarrow \infty$$

Fenomeni critici

Esempio 2:

$$X_1 = U, \quad P_1 = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}; \quad X_2 = V, \quad P_2 = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

Abbiamo

$$\begin{aligned} S_{\text{MS}} \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) &= k_B \ln Z \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) \\ &= k_B \ln \left[\int dU^{(s)} dV^{(s)} Z_c \left(U^{(s)}, V^{(s)} \mid \frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) \right] \\ &\simeq S^{(s)} - \frac{\overline{U}^{(s)}}{T^{(r)}} - \frac{P^{(r)} \overline{V}^{(s)}}{T^{(r)}} + \frac{k_B}{2} \ln [c C_p \kappa_T] \\ &= S_{\text{TD}} \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) + \frac{k_B}{2} \ln [c C_p \kappa_T] \\ &= -\frac{1}{T} G_{\text{TD}} (T, P, N) + \frac{k_B}{2} \ln [c C_p \kappa_T] \end{aligned}$$

Fenomeni critici

$$S_{\text{MS}} \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, N \right) \neq S_{\text{TD}} \left(\frac{1}{T}, V, N \right)$$

$$k_B \ln \left[\int dU^{(s)} dV^{(s)} e^{\frac{s^{(s)}(U^{(s)}, V^{(s)}, N^{(s)})}{k_B}} e^{-\frac{U^{(s)}}{k_B T^{(r)}}} e^{-\frac{P^{(r)} V^{(s)}}{k_B T^{(r)}}} \right]$$

\neq

$$k_B \ln \left[\max_{U^{(s)}, V^{(s)}} \left\{ e^{\frac{s^{(s)}(U^{(s)}, V^{(s)}, N^{(s)})}{k_B}} e^{-\frac{U^{(s)}}{k_B T^{(r)}}} e^{-\frac{P^{(r)} V^{(s)}}{k_B T^{(r)}}} \right\} \right]$$

È necessario tener conto delle fluttuazioni attorno al valore
massimo

⇓

Gruppo di rinormalizzazione

Bibliografia

- Termodinamica:

- *H.B. Callen,*

- Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics*
(1985 Second Edition, Wiley)

- Anche se un pò datato riguardo alcuni dettagli (es. temperature negative), resta una delle più lucide presentazioni della termodinamica classica

- Termodinamica e meccanica statistica:

- *P. Attard,*

- Thermodynamics and statistical mechanics: equilibrium by entropy maximisation*
(2002 Academic Press)

- Una moderna, suggestiva visione unitaria della termodinamica e della meccanica statistica, con una visione contro-corrente della definizione di entropia. Particolarmente interessante per la possibile estensione al non-equilibrio – vedere *P. Attard, Non-equilibrium Thermodynamics and Statistical Mechanics: Foundations and Applications, (2012, Oxford University Press)*

Bibliografia

- Meccanica statistica:

- *M. Kardar,*
Statistical Physics of Particles
(2007 Cambridge, Cambridge University Press)
- *M. Kardar,*
Statistical Physics of Fields
(2007 Cambridge, Cambridge University Press)

Due agili volumi contententi la visione moderna della meccanica statistica (di equilibrio) sia nella visione di sistema di particelle che nella visione di teoria dei campi. Rimarchevole l'esposizione del gruppo di rinormalizzazione nel secondo volume. La parte finale del secondo volume dedicata a tematiche specifiche.

Bibliografia

- Sistemi con temperatura negativa

- *E. M. Purcell and R. V. Pound,
A Nuclear Spin System at Negative Temperature
Phys. Rev. **81**, 279 (1951).*

Classico lavoro sperimentale (del 1951!) che ha sollevato la questione della temperatura negativa.

- *S. Braun, et al.,
Negative Absolute Temperature for Motional Degrees of
Freedom
Science **339**, 52 (2013)*

Recente esperimento realizzato con atomi ultra-freddi che ripropone la questione della temperatura negativa.

Bibliografia

- Sistemi con temperatura negativa

- *J. Dunkel and S. Hilbert,*
Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures
Nature Physics **10**, 67 (2014).

Lavoro teorico che richiama l'attenzione sul fatto che la definizione di Gibbs per l'entropia evita, per costruzione, la possibilità di avere temperature negative.

- *D. Frenkel, P.B Warren,*
Gibbs, Boltzmann, and negative temperatures
American Journal of Physics **83**, 163 (2015)

Una delle (tante) critiche all'articolo di Dunkel e Hilbert. Particolarmente interessante a fini didattici.

- *Robert H. Swendsen,*
Resolving the debate about proposed expressions for the classical entropy
arXiv:1702.05810 (2017)

Recentissima proposta che propone una soluzione della controversia. Nuovamente si conclude che temperature negative sono valide termodinamicamente.

