

# 1 Introduzione alla fisica dei liquidi (meccanica statistica di sistemi classici disordinati)

## 1.1 Gas ideale classico (in a Nutshell)

La funzione di partizione di un sistema di  $N$  particelle in un volume fisso  $V$  ed a temperatura costante  $T$  (insieme canonico) si scrive come

$$Q_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp -\beta V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1)$$

dove abbiamo già effettuato l'integrazione sui momenti che ha dato origine alla lunghezza d'onda di de Broglie  $\lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ . La densità di probabilità  $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  di osservare il sistema con la particella 1 in  $\vec{r}_1$ , la 2 in  $\vec{r}_2$  etc è

$$f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{\exp -\beta V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp -\beta V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}$$

Nel caso del gas ideale,  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = 0$  e

$$Q_N = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} = \frac{Q_1^N}{N!} \quad (2)$$

dove  $Q_1 = \frac{V}{\lambda^3}$ . L'energia libera  $F$  può essere scritta come

$$\beta F_N = -\ln Q_N = -\left[N \ln \frac{V}{\lambda^3} - N \ln N + N\right] = N[\ln \rho \lambda^3 - 1] \quad (3)$$

Per trovare la pressione occorre derivare  $\beta F_N$  a  $T$  costante

$$\beta P = -\frac{\partial \beta F_N}{\partial V} = \frac{N}{V} = \rho \quad (4)$$

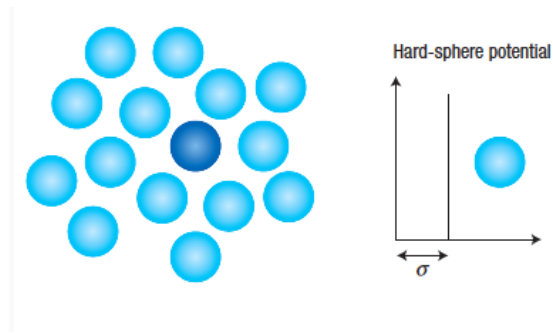
Le isoterme sono dunque iperboli.  $P(V)$  è una funzione monotona decrescente. Per trovare il potenziale chimico  $\mu$  del gas ideale possiamo scrivere

$$\beta \mu = \frac{\beta G}{N} = \frac{\beta F + \beta P V}{N} = \ln \rho \lambda^3 \quad (5)$$

L'attività (dimensionalmente l'inverso di un volume) è definita come  $z = e^{\beta \mu} / \lambda^3 = \rho$ .

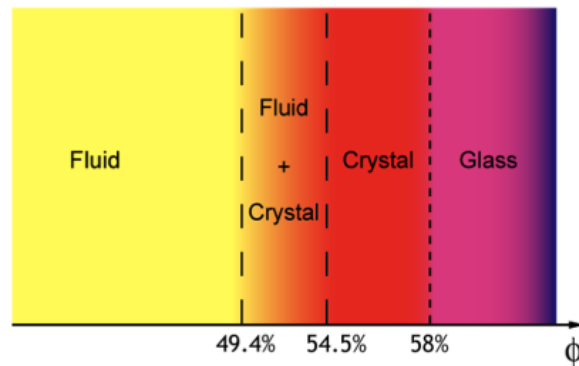
## 1.2 Sfere dure

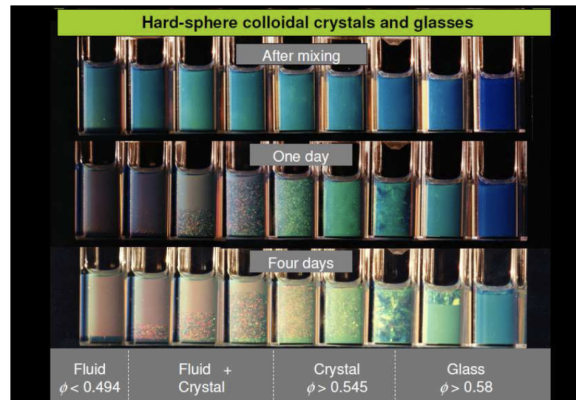
Le sfere dure sono il primo tentativo di aggiungere il concetto di volume escluso al gas ideale. Il potenziale di sfera dura è definito dalla seguente espressione  $V(r) = 0$  per  $r > \sigma$  e  $V(r) = \infty$  per  $r < \sigma$ , dove  $\sigma$  indica il diametro della sfera dura.



Il potenziale di sfera dura e' un potenziale cosiddetto atermico. Infatti il fattore di Boltzmann e' uno (quando la configurazione non presenta sfere con sovrapposizioni e  $V(r) = 0$ ) o zero (quando la configurazione ha almeno una coppia di sfere a distanza relativa minore di  $\sigma$  e  $V(r) = \infty$ ). Questi valori, uno e zero, non dipendono dalla temperatura del sistema e dunque la funzione di partizione dipende solo (nella sua parte configurazione) dalla frazione di volume occupata  $\phi \equiv \frac{\pi}{6}\sigma^3\rho$ .

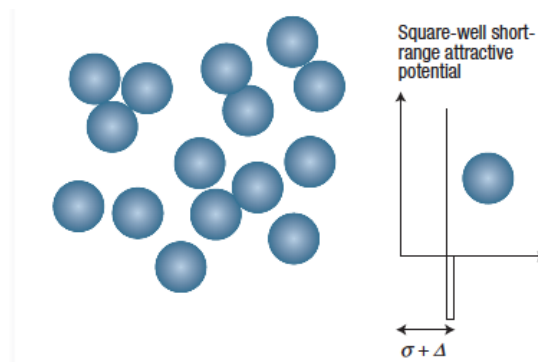
Il diagramma di fase delle sfere dure predice soltanto una fase fluida (non esiste il liquido di sfere dure !) ed una fase cristallina (fcc). Il massimo impacchettamento e'  $\phi = 0.74$ . Esperimenti con particelle colloidali, sistema modello per le sfere dure, mostrano anche una fase vetrosa.



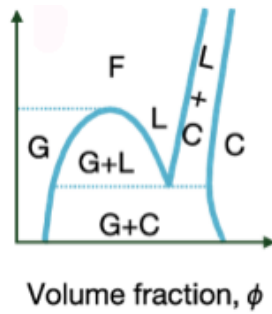


### 1.3 L' attrazione:

Il passo successivo e' la presenza di una parte attrattiva nel potenziale, che complementi il volume escluso. Sappiamo infatti che i calcoli quantomeccanici fra atomi e/o molecole predicono la presenza di un minimo nel potenziale di interazione a coppia e di una coda attrattiva per grandi distanze la cui origine e' dovuta alle fluttuazioni di dipolo elettrico. La maniera pi semplice per modernizzare l' attrazione e' quella di aggiungere al modello di sfera dura una buca attrattiva quadrata, di profondita'  $\epsilon$  e di larghezza  $\Delta$ .



L'aggiunta di attrazione determina la presenza di un punto critico liquido-gas e dunque la nascita della fase liquida. Il diagramma  $T = \rho$  mostra ora non solo una regione di coesistenza tra fluido e cristallo ma anche una regione di coesistenza tra gas e liquido e tra gas e cristallo. Nel diagramma  $T - P$ , troviamo ora 3 linee di coesistenza.



### 1.4 Potenziale Lennard Jones

Uno dei potenziali piú comuni, che modella bene gli atomi nobili, e' il potenziale di Lennard-Jones

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

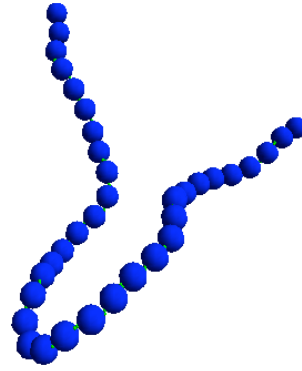
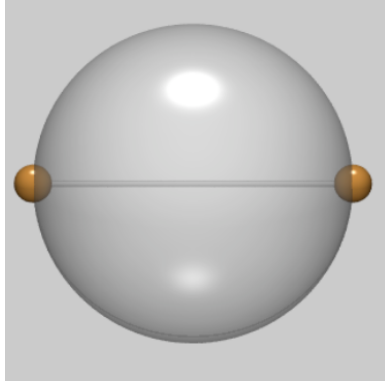
Si vede qui chiaramente la legge degli stati corrispondenti a livello microscopico. Infatti, in unita' di  $\beta\epsilon$  ed in unita' di  $\rho\sigma^3$ , atomi descritti da diverse attrazioni e diversi diametri si comportano nello stesso modo.

### 1.5 Basta l'attrazione per generare un liquido ?

Effetto del range.....



Effetto del numero di legami..... se ci sono solo 2 legami per particella, si ha solo polimerizzazione di equilibrio....



## 1.6 C'e' di piu'...

Micelle, Vescicole, Liquidi Complessi...

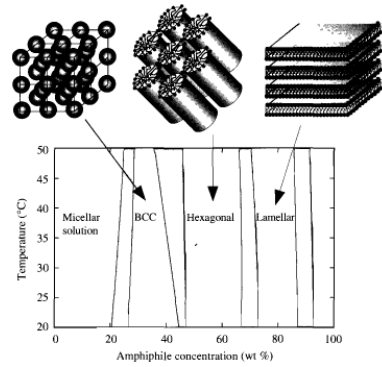


Fig. 9.7 The phase diagram of an amphiphilic copolymer in water, showing schematically the structures of the ordered phase. The material is a short triblock copolymer of ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO), with the structure  $(EO)_{37}(PO)_{58}(EO)_{37}$ . Data from P. Alexandris, D. Zhou, and A. Khan, *Langmuir*, 12, 2690 (1996).

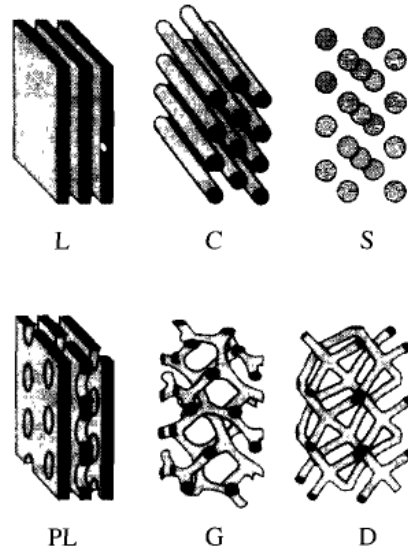


Fig. 9.12 Some block copolymer morphologies. The most commonly observed phases are shown as L, C, and S—lamellae, cylinders, and spheres respectively. PL, G, and D (perforated lamellae, gyroid, and double diamond respectively) are more complex phases that have been more recently identified. Diagram courtesy of M. Matsen.

## 1.7 Van der Waals (1873) in a nut-shell (dopo lo vedremo in modo formale)

Lo stato liquido (come stato di equilibrio) esiste in un intervallo limitato di temperature, dalla temperatura critica alla temperatura tripla. E' solo alla meta' dell'ottocento che viene proposta una teoria che spieghi la differenziazione dello stato fluido in fase liquida e gassosa. Questa teoria, contenuta nella tesi di dottorato di van der Waals, e' oggi riconosciuta come una teoria di campo medio (interazione infinitesima di range infinito). Nella lezione, partiamo dalla derivazione euristica della equazione di vdW e ne studiamo le proprieta', lasciando alle future lezioni il compito di mostrare come questa teoria puo' essere derivata formalmente nell'ambito della teoria perturbativa.

Il punto di partenza e' la generazione dell'equazione di stato per gas ideale di  $N$  particelle in due tempi. Il primo passo e' andare da un gas di particelle puntiformi ad un gas di particelle (sfere dure di diametro  $\sigma$ ). vdW suggerisce di continuare a considerare il sistema un gas ideale ma in un volume ristretto  $V - V_0$ , dove  $V_0 = Nv_0$  e' una misura del volume totale escluso. L'equazione  $PV = Nk_B T$  diviene cosi'  $P(V - V_0) = Nk_B T$ . Considerando che il centro di ogni particella non puo' avvicinarsi piu' di  $\sigma$  al centro delle altre, vdW propone di scrivere  $V_0 = 4/3\pi\sigma^3 N/2$  (nota il 2 che serve a simmetrizzare il calcolo), dando cosi' vita alla prima equazione di stato approssimata per sfere dure (indicando con  $\phi$  la frazione di volume occupata, i.e.  $\phi = N\frac{\pi}{6}\sigma^3/V$ ), del tipo

$$\beta P/\rho = \frac{1}{1 - 4\phi} \quad (6)$$

che prevede una divergenza della pressione al "close packing"  $\phi = 1/4$ . Vedremo piu' avanti, che questa equazione di stato per sfere dure ha il corretto primo coefficiente del viriale. Il secondo passo consiste nel considerare la presenza di forze attrattive tra le particelle. Dal punto di vista dimensionale questo vuol dire aggiungere a  $PV$  un contributo energetico (negativo) che scali come  $N\rho$ , dovendo essere lineare in  $N$  ed essendo l'energia proporzionale a  $N^2$ . Chiamando  $a$  il coefficiente (positivo) di proporzionalita', vdW scrive una equazione di stato per fluidi del tipo

$$\beta P/\rho = \frac{1}{1 - 4\phi} - a\beta\rho \quad (7)$$

od in una forma equivalente, forse a voi piu' familiare

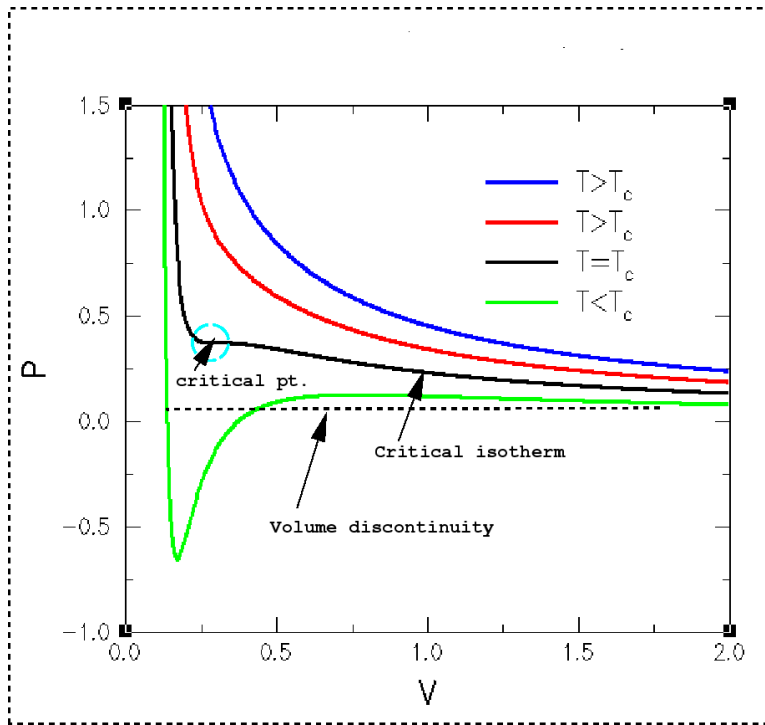
$$P = \frac{NK_B T}{V - V_0} - a\frac{N^2}{V^2}$$

E' importante notare che l'equazione di stato  $P(V)$  assume a basse  $T$  un andamento non monotono. Infatti

$$PV^2(V - Nv_0) = Nk_B T V^2 - aN^2(N - Nv_0)$$

$$V^3P + V^2(-PNv_0 - Nk_B T) + VaN^2 - aN^3v_0 = 0$$

Il fatto che sia una cubica ci insegna che possono esserci od una o tre soluzioni, cioè può esistere un intervallo di temperature dove, per lo stesso valore di  $P$ , il volume può avere 3 distinti valori. Ad alta  $T$  c'è una sola soluzione (il termine di sfera dura è dominante ed il volume diverge a  $V_0$ ). A bassa  $T$ , ci sono tre regioni in  $V$  distinte. Per  $V \approx V_0$ ,  $P$  diverge indipendentemente da  $T$  ed è dunque il termine dominante per piccoli volumi. Per grandi volumi  $V \gg V_0$ , il termine dominante è  $\frac{kT}{v}$ , cioè il comportamento di gas ideale. Per valori intermedi di  $V$ , specificamente per valori di  $V_0 < V < V_{cross-over} = \frac{a}{k_B T}$ , a bassa  $T$ , il termine  $-\frac{a}{v^2}$  domina. Dunque questa espressione prevede tre soluzioni nelle isoterme di bassa temperatura.



Passando per comodità a  $\rho = N/V$  e da  $V$  a  $Nv$ , dove  $v$  è il volume per particella otteniamo

$$P = \frac{kT\rho}{1 - v_0\rho} - a\rho^2 = \frac{kT}{v - v_0} - \frac{a}{v^2} \quad (8)$$

dove  $v_0$  è il volume occupato da una particella.

Calcoliamo ora il punto critico, cioè il punto dove derivata prima e seconda, a  $T$  costante, si annullano.

Poiche'

$$\frac{\partial P}{\partial v} = -\frac{kT}{(v-v_0)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (9)$$

e

$$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = +\frac{2kT}{(v-v_0)^3} - \frac{6a}{v^4} \quad (10)$$

Imponendo che a  $T_c, P_c, v_c$  entrambe le derivate si annullino abbiamo (da  $\partial^2 P/\partial v^2 = 0$ )

$$+\frac{2kT_c}{(v_c-v_0)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (11)$$

con (da  $\partial P/\partial v = 0$ )

$$\frac{kT_c}{(v_c-v_0)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \quad (12)$$

Si ha cosi'

$$\frac{2}{v_c-v_0} = \frac{3}{v_c} \quad (13)$$

da cui

$$v_c = 3v_0 \quad (14)$$

Sostituendo si trova facilmente

$$kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{v_0} \quad (15)$$

e

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{v_0^2} \quad (16)$$

E' possibile utilizzare questi valori per scrivere una forma ridotta della equazione di vdW, che chiarisce la possibilita' di stati corrispondenti. Definendo  $\pi = P/P_c$ ,  $\eta = V/V_c$  e  $\theta = T/T_c$ , si trova

$$\pi = \frac{8\theta}{(3\eta-1)} - \frac{3}{\eta^2} \quad (17)$$

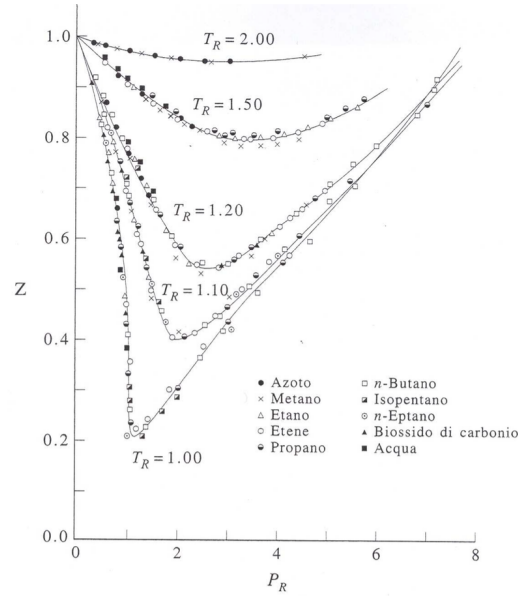
$$(\pi + 3/\eta^2)(3\eta-1) = 8\theta \quad (18)$$

La figura seguente mostra, per alcuni gas reali, il fattore di compressibilita'  $Z \equiv \beta P/\rho$  a varie temperature ridotte  $\theta$  (chiamata  $T_R$  nella figura). Gas diversi si dispongono sulle stesse curve, una volta che le loro pressioni, densita' e temperature sono scalate dai corrispondenti valori al punto critico. Questo collasso di dati e' previsto dell' equazione di van der Waals. Infatti

$$Z = \frac{\beta P}{\rho} = \frac{1}{1-v_0\rho} - a \frac{\rho}{kT} = \frac{1}{1-\frac{3v_0}{3v}} - \frac{27kT_c v_0}{8} \frac{\rho}{kT} = \frac{1}{1-\frac{1}{3\eta}} - \frac{9}{8} \frac{1}{\eta\theta}$$



$Z$  e' dunque solo funzione di 2 variabili scalate, che tramite l'equazione di stato possono essere scelte come  $\theta, \eta, \theta, \pi, \pi, \eta$ . Nella figura che segue si e' scelto di mostrare  $Z$  in funzione di  $\pi$  per vari valori di  $\theta$ .



Una quantita' utile per definire il limite di stabilita' dello stato liquido in campo medio e' data dalla cosi-detta curva spinodale, definita da  $\partial\pi/\partial\eta = 0$ . Nel caso di vdW,

$$\frac{-24\theta}{(3\eta - 1)^2} + \frac{6}{\eta^3} = 0 \quad (19)$$

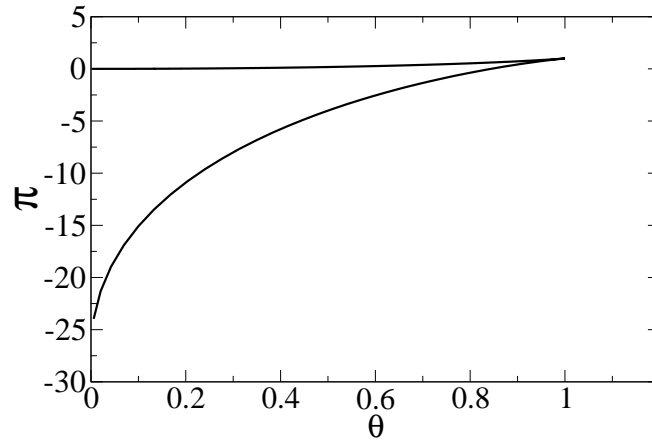
che fornisce una relazione tra  $\theta$  e due distinti valori di  $\eta$  lungo la curva spinodale.

$$\theta_s = \frac{(3\eta_s - 1)^2}{4\eta_s^3} \quad (20)$$

A  $\theta_s = 0$ , i due valori sono rispettivamente il valore di close-packing secondo vdW ( $\eta = 1/3$ ) e  $\eta = 0$  (gas ideale).

Inserendo  $\theta_s$  e  $\eta_s$  nella equazione di stato (Eq.18) otteniamo la pressione spinodale.

La curva spinodale nel piano  $\pi, \theta$  e'



$$\pi_s = \frac{3\eta_s - 2}{\eta_s^3} \quad (21)$$

E' interessante notare che  $\pi_s$  diviene negativo, suggerendo che il liquido di vdW e' capace di sopportare pressioni negative (in equilibrio metastabile). Esiste anche un limite alla massima pressione negativa sostenibile dal liquido, per  $\theta = 0$ . In questo caso,  $\eta_s = 1/3$  e  $\pi_s = -27$ .

### 1.7.1 Coesistenza

La coesistenza tra due fasi prevede uguaglianza della  $T$ , della  $P$  e del potenziale chimico  $\mu$ , cioe' della energia libera di Gibbs per particella.

Questa condizione impone

$$(F + PV)_{fase1} = (F + PV)_{fase2}$$

e dunque

$$P(V_2 - V_1) = F_1 - F_2$$

Poiche'

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T$$

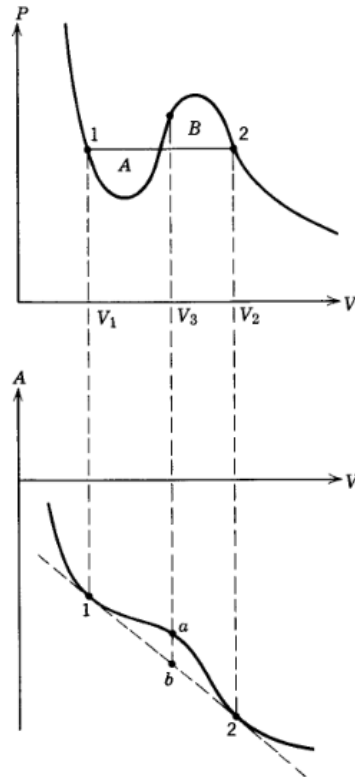
integrando a  $T$  costante

$$F(V, T) = F(V_0, T) - \int_{V_0}^V P dV$$

la condizione di uguaglianza del potenziale chimico diviene

$$P(V_2 - V_1) = F_1 - F_2 = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

in cui a sinistra si puo' riconoscere l' area di un rettangolo e dunque concludere che la condizione di equilibrio di fase e' data dalla condizione di aree uguali tra l' equazione di stato e la retta indicante il valore della pressione di equilibrio.



**Fig. 2.11** The Maxwell construction.

### 1.7.2 Compressibilita'... esponenti critici

Guardiamo il comportamento della compressibilita' isoterma, una delle importanti funzioni di risposta, definita come

$$k_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T = -\frac{1}{P_c} \frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial \pi} \Big|_\theta$$

lungo l' isocora critica,  $\eta = 1$ .

$$\frac{\partial \pi}{\partial \eta} |_{\theta} = 8\theta \frac{-3}{(3\eta - 1)^2} + \frac{6}{\eta^2} = \frac{-3}{4} 8\theta + 6 = 6(1 - \theta) \quad (22)$$

per cui la compressibilita' diverge con un esponente critico (di campo medio) di meno uno

$$k_T P_c = -\frac{1}{6(1 - \theta)} = \frac{1}{6(\theta - 1)} = \frac{1}{6}(\theta - 1)^{-1}.$$

Analogamente possiamo mostrare che

$$v_{gas} - v_{liq} \sim (1 - \theta)^{1/2},$$

anche questo esponente di campo medio ( $\beta = 1/2$ ). Per fare ciò si uguagliano le soluzioni della Eq. 18 e si assume che siano simmetriche, i.e.  $v_{gas} = (1 + \epsilon)/2$  e  $v_{liq} = (1 - \epsilon)/2$ , perchè siamo vicino al punto critico. Si risolve dunque all'ordine più basso (quadratico) in  $\epsilon = v_{gas} - v_{liq}$ .