BOLLETTINO
UNIONE MATEMATICA ITALIANA

Sezione A – La Matematica nella Società e nella Cultura

ANNA MARIA CAUCCI

Modelli matematici per transizioni di fase

Bollettino dell'Unione Matematica Italiana, Serie 8, Vol. **9-A**—*La Matematica nella Società e nella Cultura* (2006), n.2 (Fascicolo dedicato alle tesi di dottorato), p. 231–234.

Unione Matematica Italiana

<http://www.bdim.eu/item?id=BUMI_2006_8_9A_2_231_0>

Bollettino dell'Unione Matematica Italiana, Unione Matematica Italiana, 2006.

Bollettino U. M. I.
La Matematica nella Società e nella Cultura
Serie VIII, Vol. IX-A, Agosto 2006, 231-234

Modelli matematici per transizioni di fase

ANNA MARIA CAUCCI

1. – Introduzione.

Per transizione di fase si intende la trasformazione di un sistema termodinamico da una fase ad un'altra.

Nel moderno schema di classificazione, le transizioni di fase sono divise in due categorie.

- Le **transizioni di fase di I ordine** coinvolgono un *calore latente*; durante tali trasformazioni un sistema termodinamico assorbe o rilascia una quantità di energia fissa, e generalmente grande, nella forma di calore latente. In una transizione di fase di I ordine il sistema passa da uno stato all'altro bruscamente e completamente. Le transizioni solido/liquido/gas sono incluse in questa categoria.
- La seconda classe è detta delle **transizioni di fase di II ordine** (o **transizioni di fase continue**): queste non sono associate ad un calore latente e sono caratterizzate da *discontinuità* di tipo "salto" della compribilità isotermica, del coefficiente di espansione termica e del calore specifico. Esempio di transizioni di II ordine sono la transizione superfluida, la superconduttività e la transizione di una sostanza ferromagnetica in una paramagnetica alla temperatura di Curie.

La derivazione di una teoria fenomenologica per una particolare transizione di fase richiede due passi. Il primo consiste nell'identificare una quantità fisica che caratterizza la differenza tra le fasi; nell'ambito della teoria di Landau, questa prende il nome di *parametro d'ordine* (φ). Nel secondo passo, le equazioni di stato sono determinate costruendo l'*energia libera di Helmholtz* F come funzione del parametro d'ordine e della temperatura assoluta T; l'ordine della transizione è fissato dalla definizione di F.

Nota l'energia libera, le relazioni tra le quantità fisiche coinvolte nella transizione di fase sono derivate dai princìpi generali della Termodinamica.

In assenza di campi esterni, gli stati di equilibrio di un sistema isotermico sono dati dai punti di minimo dell'energia libera rispetto al parametro d'ordine, [1].

Questa tesi si propone di studiare alcuni modelli matematici per transizioni di fase ed analizzare alcuni esempi.

2. – Problemi studiati.

– *Teoria di Landau per transizioni di fase di II ordine*

L'idea di base della teoria di Landau per transizioni di fase di II ordine consiste nell'assumere che, nell'intorno della *temperatura di transizione* (o *critica*) T_c, l'energia libera F sia sviluppabile in serie di potenze del parametro d'ordine φ:

$$F(\varphi, T) = \sum_{i=0}^{\infty} F_i(T)\varphi^i,$$

dove i coefficienti F_i sono funzioni analitiche della temperatura T, specificate per ogni particolare transizione di fase.

In questa tesi, la teoria di Landau viene descritta in modo generale ed in seguito applicata ad un modello di transizione di fase in una sostanza cristallina, [5].

– *Modelli di campo di fase. Teoria di Ginzburg-Landau*

La teoria di Landau non tiene conto di effetti spaziali non locali e di energie d'interfaccia; questa restrizione è giustificata solamente nel caso in cui il parametro d'ordine vari poco. Per tenere conto di effetti non locali e di energie d' interfaccia non nulle, si elimina l'ipotesi di piccole variazioni spaziali del parametro d'ordine e si assume che questo sia un campo, funzione della variabile spaziale $\boldsymbol{x}$ e della variabile temporale t, $\varphi = \varphi(\boldsymbol{x}, t)$ (*campo di fase*).

Nell'ipotesi di temperatura costante, l'espressione più semplice per l'energia libera totale, che tenga conto di effetti spaziali non locali, è rappresentata dal *funzionale di Ginzburg-Landau*:

$$\mathcal{F}(\varphi) = \int_{\Omega} \left(F(\varphi(\boldsymbol{x}), T) + \frac{1}{2}\gamma(\varphi(\boldsymbol{x}), T)|\nabla\varphi(\boldsymbol{x})|^2 \right) \mathrm{d}\boldsymbol{x}\,,$$

dove γ è una funzione a valori positivi ed il termine in gradiente di φ tiene conto delle influenze dei punti vicini a $\boldsymbol{x} \in \Omega$.

I *modelli di campo di fase* consistono di un'equazione di evoluzione per il parametro d'ordine e di un'equazione di bilancio per l'energia (che fornisce l'equazione di evoluzione per il campo di temperatura, nei casi non isotermici). In questa tesi, sono state derivate le equazioni di evoluzione di *Cahn-Allen*, per dinamiche non conservative, e di *Cahn-Hilliard* per dinamiche conservative; come casi particolari, sono stati ottenuti i modelli di campo di fase introdotti da *Penrose-Fife* e da *Caginalp*, [1].

– *Superconduttività*

Il fenomeno della superconduttività è il primo esempio di transizione di fase analizzato in questa tesi.

Il modello per la superconduttività proposto da Ginzburg e Landau è in grado di descrivere la transizione di fase (di II ordine) che si verifica in un metallo superconduttore, quando la temperatura è costante ma inferiore al valore critico T_c. In questa ipotesi, il materiale passa dallo stato normale allo stato superconduttore se il valore del campo magnetico esterno è al di sotto della soglia critica H_c.

Alla base della teoria di Ginzburg-Landau, vi è l'introduzione di un parametro d'ordine *complesso* ψ, il cui modulo è legato alla densità degli elettroni superconduttori all'interno del materiale. Nell'ambito della teoria di Ginzburg-Landau, si assume che, nell'intorno della temperatura critica, l'energia libera possa essere sviluppata in serie di potenze di $|\psi|$ e $|\nabla\psi|$. Le *equazioni di Ginzburg-Landau* e le successive estensioni al caso dinamico permettono di descrivere la transizione di fase in superconduttività, tenendo conto di effetti termici e magnetici, [3].

– *Collisioni e transizioni di fase*

Un secondo esempio di transizione di fase è un problema che lega la teoria delle collisioni di corpi rigidi e la teoria delle transizioni di fase, [4]. Precisamente, tale problema riguarda le conseguenze termiche di collisioni di materiali che possono subire una transizione di fase (per fissare le idee, si pensi alla collisione di due biglie di ghiaccio che si muovono lungo un asse, \figurename 3).

In questa tesi, viene sviluppata una teoria termo-meccanica per le collisioni di corpi rigidi che possono cambiare di fase; in seguito, questa è applicata ad alcune situazioni particolari: collisioni di due pezzi di ghiaccio, collisione di una goccia di pioggia che cade sul suolo ghiacciato. In questi casi, sono state determinate le condizioni sulle quantità di stato coinvolte, che assicurano il verificarsi della transizione di fase ghiaccio/acqua, [2].

L'idea chiave della teoria termo-meccaniche delle collisioni (che possono coinvolgere una transizione di fase) consiste nel tener conto della potenza dei *moti microscopici* – responsabili della transizione di fase e che quindi hanno effetti macroscopici – nella potenza delle forze interne, [4]. Così viene modificata l'espressione della potenza delle forze interne, assumendo che dipenda dalla *frazione di volume d'acqua* β, quantità evidentemente legata ai moti microscopici ($\beta = 0$ nella fase puramente solida, $\beta = 1$ in quella puramente liquida e $0 < \beta < 1$ quando si ha una miscela delle due fasi). Come conseguenza di tale assunzione, sono state ottenute le equazioni fondamentali del moto, una per il moto macroscopico ed una per quello microscopico.

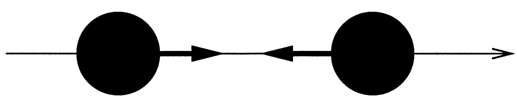

Fig. 1. – Due biglie di ghiaccio identiche si muovono lungo un asse e collidono.

3. – **Risultati.**

I risultati contenuti nella tesi riguardano principalmente l'ultimo problema descritto.

È stata studiata la collisione di due pezzi di ghiaccio: quando due pezzi di ghiaccio alla stessa temperatura ϑ^- collidono, il lavoro dissipato $\mathcal{T}$, dovuto alla colisione, può essere sufficientemente grande da produrre una transizione di fase (cioè i pezzi di ghiaccio si sciolgono). Le condizioni sulle quantità di stato (prima della collisione) e sul lavoro dissipato tali che questo fenomeno avvenga sono espresse dal seguente teorema, [2].

Siano L il calore latente dell'acqua alla temperatura di transizione $T_0 = 273\text{K}$ e C la capacità termica.

TEOREMA 1. – *Abbiamo i casi seguenti:*

i) *se* $\mathcal{T} \leq -2C\vartheta^-$, *allora* $\beta^+ = 0$ *ed è presente la fase solida (ghiaccio);*
ii) *se* $\mathcal{T} \geq 2(L - C\vartheta^-)$, *allora* $\beta^+ = 1$ *ed è presente la fase liquida (acqua);*
iii) *se* $-2C\vartheta^- < \mathcal{T} < 2(L - C\vartheta^-)$, *allora* $0 < \beta^+ < 1$ *e si ha una miscela di ghiaccio ed acqua alla temperatura* $\vartheta^+ = 0$.

Il risultato è in accordo con quanto ci si aspetta: una collisione violenta produce una transizione di fase, ciò non avviene in caso contrario; violenta significa dissipativa.

Successivamente, viene analizzato il problema di una goccia di pioggia che cade sul suolo gelato; lo scopo è ottenere le condizioni tali che la goccia di pioggia cambi di stato, congelandosi, ed il suolo resti ghiacciato. Sotto l'ipotesi di collisione adiabatica, si prova che la goccia di pioggia gela se il suolo è molto freddo, cioè, se la sua temperatura T_g è sufficientemente negativa; inoltre, come ci si aspetta, il valore T_g diminuisce quando il lavoro dissipato, $\mathcal{T}$, e la temperatura della goccia di pioggia, T_r, aumentano:

$$T_g = -\frac{\mathcal{T} + 2L}{\lambda T_0} - \frac{2C}{\lambda T_0} T_r \,.$$

Questi risultati sono stati ottenuti nell'ipotesi di piccole perturbazioni della temperatura (rispetto a quella di transizione) e supposto che la conducibilità termica sia trascurabile; lo studio è stato poi generalizzato, rimuovendo quest'ultima ipotesi, [2].

BIBLIOGRAFIA

[1] BROKATE M. e SPREKELS J., *Hysteresis and phase transitions*, Appl. Math. Sci., **121** (1996), 150-174.
[2] CAUCCI A.M. e FRÉMOND M., *Phase change and collisions, Free Boundary Problems: theory and applications, International Conference, Coimbra* (2005).
[3] FABRIZIO M. e MORRO A., *Electromagnetism of continuous media: mathematical modelling and applications*, Oxford University Press (2003).
[4] FRÉMOND M., *Non-smooth thermomechanics*, Springer-Verlag (2001).
[5] TOLÉDANO J.C. e TOLÉDANO P., *The Landau theory of phase transitions: application to structural, incommensurate, magnetic and liquid systems*, World Scientific (1987).

Dipartimento di Matematica, Università degli Studi di Bologna
e-mail: caucci@dm.unibo.it
Dottorato di Ricerca in Matematica (sede amministrativa: Bologna) - Ciclo XVIII
Direttore di Ricerca: Prof. Mauro Fabrizio, Università di Bologna