

## Repaso de Termodinámica

Las tres leyes de la termodinámica.

Los potenciales termodinámicos y las relaciones de Maxwell.

## Descripción macroscópica de sistemas termodinámicos

Un *sistema termodinámico* es cualquier cantidad de materia o radiación lo suficientemente grande como para ser descrito por parámetros macroscópicos, sin ninguna referencia a sus componentes individuales (microscópicos).

Para una descripción completa del sistema también se necesita una descripción del *contorno (los límites)*, y de las interacciones que este permite con el *entorno*. Los contornos pueden permitir el paso de materia y energía.

Sistema *aislado*: no intercambia energía ni masa con su entorno.

Sistema *cerrado*: sólo puede intercambiar energía.

Sistema *abierto*: puede intercambiar materia y energía.

Sistema *móvil / rígido*: las paredes permiten (o no) transferir energía en forma de trabajo mecánico.

Sistema *diatérmico*: transferencia de calor sin trabajo.

Sistema *adiabático*: no hay transferencia de calor por las paredes.

Sistemas en *contacto térmico, permeables, en contacto difusivo, etc*

*Parámetros termodinámicos*: variables termodinámicas que describen el *macroestado* del sistema.

Los macroestados se pueden describir en términos de un pequeño número de variables de estado. (Ej: macroestado de un gas: masa, presión y volumen lo describen totalmente)

*Variables intensivas*: independientes de la masa (ej: temperatura)

*Variables extensivas*: proporcionales a la masa (ej: energía interna)

*Cantidades específicas*: expresadas por unidad de masa.

*Cantidades molares*: expresadas por mol.

(EJ: Capacidad calorífica específica y molar)

Un sistema está en *equilibrio termodinámico* cuando sus variables de estado son constantes a escala macroscópica.

No se requiere que los parámetros termodinámicos sean estrictamente independientes del tiempo.

Los parámetros termodinámicos son promedios macroscópicos del movimiento microscópico, por tanto habrá *fluctuaciones*. El valor relativo de estas fluctuaciones es casi despreciable en sistemas macroscópicos, excepto cerca de las transiciones de fase.

Sistema *homogéneo*: los parámetros intensivos son los mismos en todo el sistema.

Sistema *inhomogéneo*: uno o más de los parámetros intensivos presenta variaciones espaciales.

Un sistema inhomogéneo puede estar formado por distintas *fases*, separadas por contornos de fase, de forma que cada fase sea homogénea. (EJ: En el punto triple del agua coexisten hielo, agua y vapor de agua.)

Los contornos pueden ser arbitrarios, pero la termodinámica sigue siendo válida.

*Ecuación de estado*: es una relación funcional entre los parámetros de un sistema en equilibrio.

Un estado de un sistema descrito por los parámetros  $p, V$  y  $T$  tendrá una ecuación de estado  $f[p, V, T]=0$ , y por tanto reduce en uno el número de variables independientes.

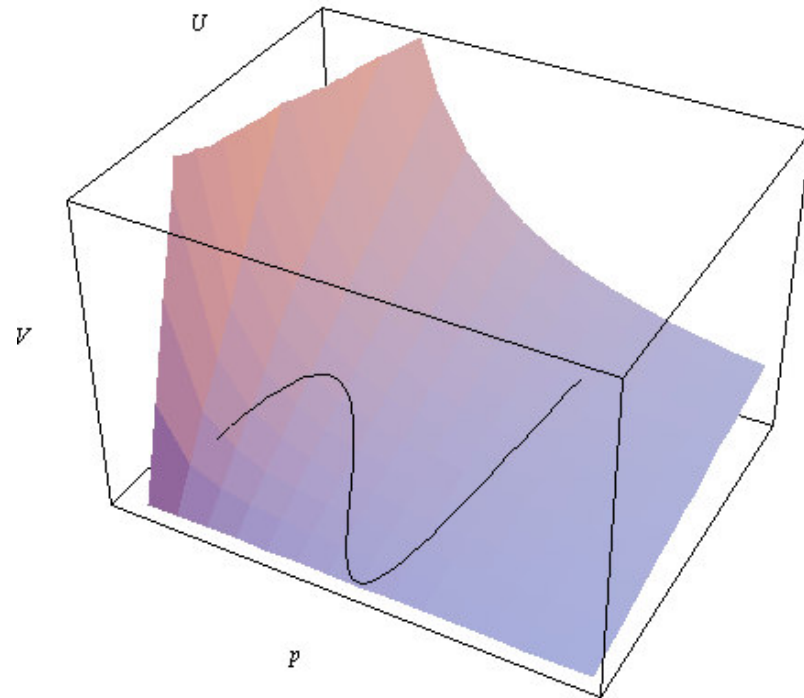
Esta ecuación describe una superficie, la superficie de equilibrio.

Un *estado de equilibrio* puede ser representado por un punto en esta superficie. Un punto fuera de ella es un estado de no-equilibrio.

*Diagrama de estado*: una proyección de una curva en la superficie de estado. (ej: diagrama  $P$ - $V$ )

**Superficie de equilibrio para un gas ideal con número fijo de partículas.**

$$U = \frac{3}{2} p V$$



# Leyes de la Termodinámica

## Ley Cero (o principio cero) de la Termodinámica

*Si dos sistemas están por separado en equilibrio con un tercero, entonces también deben estar en equilibrio entre ellos.*

*Si tres o mas sistemas están en contacto térmico y todos juntos en equilibrio, entonces cualquier par está en equilibrio por separado.*

El concepto de *temperatura* se basa en este principio cero.

# Primera Ley de la Termodinámica

Es una adaptación para la termodinámica de la ley de conservación de la energía.

Se define la energía interna del sistema,  $E$ , como su energía respecto del SR del centro de masa.

*El trabajo necesario para cambiar el estado de un sistema aislado depende únicamente de los estados inicial y final, y es independiente del método usado para realizar el cambio.*

Por tanto, existe una función de estado que identificamos como la energía interna. El trabajo realizado sobre el sistema es  $W$ . Por tanto, el cambio de la energía interna durante una transformación adiabática es  $\Delta E = W$ .

El sistema también puede variar su energía sin realizar trabajo mecánico, se transfiere de otra forma, como calor.

*Definición de calor: La cantidad de calor  $Q$  absorbido por un sistema es el cambio en su energía interna que no se debe al trabajo.*

La conservación de energía será:  $\Delta E = Q + W$ .

Si realizamos variaciones cuasiestáticas (p.ej., de volumen) escribiremos:  $\delta W = -p dV$ .

Si movemos el pistón muy rápido el gas no hará trabajo sobre el pistón y  $\delta W \rightarrow 0$  aunque varíe el volumen.

Usamos  $d$  para una diferencial (propia) que depende sólo del cambio de estado. Usamos  $\delta$  para indicar una diferencial (impropia) que también depende del proceso usado para cambiar el estado.

Por tanto se escribe:

$$dE = \delta Q + \delta W.$$

# Segunda Ley de la Termodinámica

La base de esta ley es el hecho de que si mezclamos partes iguales de dos gases nunca los encontraremos separados de forma espontánea en un instante posterior.

Enunciado de Clausius: *No hay ninguna transformación termodinámica cuyo único efecto sea transferir calor de un foco frío a otro caliente.*

Enunciado de Kelvin: *No hay ninguna transformación termodinámica cuyo único efecto sea extraer calor de un foco y convertirlo totalmente en trabajo.*

La segunda ley proporciona la base para el concepto termodinámico de entropía.

Principio de máxima entropía: *Existe una función de estado de los parámetros extensivos de cualquier sistema termodinámico, llamada entropía  $S$ , con las siguientes propiedades:*

- 1. los valores que toman las variables extensivas son los que maximizan  $S$  consistentes con los parámetros externos,*
- 2. la entropía de un sistema compuesto es la suma de las entropías de sus subsistemas.*

*(2º y 3º postulados de Callen)*

Introducción de la definición de temperatura. Sistema hidrostático:  $E=E(S, V, n_i)$

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right) dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right) dV + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right) dn_i = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} > 0 \Rightarrow \frac{1}{T} > 0 \Rightarrow T > 0$$

**Teorema de Clausius:**

Para cualquier ciclo cerrado  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

donde  $\delta Q$  es el calor absorbido por el sistema de un foco a temperatura  $T$ .

Si el ciclo es reversible

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$\delta Q_{\text{rev}} = T dS$  es el calor absorbido durante un proceso reversible el que la temperatura cambia en  $\delta T$

Podemos definir la capacidad calorífica:  $C_x = \left( \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{\delta T} \right)_x$

Relacionamos capacidad calorífica y entropía:  $C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$

$$dE = \delta Q + dW = T dS - p dV$$

Capacidad calorífica a volumen constante:  $dV = 0 \Rightarrow dE = T dS \Rightarrow C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$

Capacidad calorífica a presión constante:

(entalpía)  $H = E + pV \Rightarrow dH = T dS + V dp$

$$dp = 0 \Rightarrow dH = T dS \Rightarrow C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$



## Tercera Ley de la Termodinámica

Teorema de Nerst: *Una reacción química entre fases puras cristalinas que ocurre en el cero absoluto no produce ningún cambio de entropía.*

Enunciado de Nerst-Simon: *El cambio de entropía que resulta de cualquier transformación isoterma reversible de un sistema tiende a cero según la temperatura se aproxima a cero.*

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

Enunciado de Planck: *Para  $T \rightarrow 0$ , la entropía de cualquier sistema en equilibrio se aproxima a una constante que es independiente de las demás variables termodinámicas.*

Teorema de la inaccesibilidad del cero absoluto: *No existe ningún proceso capaz de reducir la temperatura de un sistema al cero absoluto en un número finito de pasos.*

4º Postulado de Callen: *La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual*

$$\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_i} = 0$$

## Potenciales termodinámicos

Necesitamos relaciones entre las funciones termodinámicas, definir diferentes potenciales termodinámicos dependiendo de qué se mantiene constante en el sistema.

Partimos de: 
$$dE = T dS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad E = E(S, V, n_i)$$

Definimos los potenciales termodinámicos: (todos con  $+ \sum_i \mu_i dn_i$ )

Energía interna:  $E = E(S, V) \quad dE = T dS - pdV$

Entalpía:  $H = E - PV \quad H(S, P) \quad dH = T dS + Vdp$

Energía libre de Helmholtz:  $F = E - TS \quad F(T, V) \quad dF = -SdT - pdV$

Energía libre de Gibbs (entalpía libre):  $G = H - TS \quad G(T, p) \quad dG = -SdT + Vdp$

Esto se obtiene usando las transformaciones de Legendre:

Sea:  $f(x, y) \rightarrow df = u dx + v dy$

Si definimos:  $g \equiv f - u x$

Entonces:  $g(u, y) \rightarrow dg = -x du + v dy$

**Principio de energía mínima:** (es un corolario del de S máxima):

El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace mínima la energía interna para el valor dado de la entropía.

**Principios extremales:**

Los valores de equilibrio de los parámetros internos sin ligadura minimizan los potenciales termodinámicos correspondientes:

F: sistema en contacto con foco térmico, T cte.

H: sistema en contacto con fuente de presión, P cte.

G: sistema en contacto con ambos focos, T y P ctes.

## Relaciones de Maxwell

Se obtienen usando las transformaciones de Legendre, más la diferencial exacta:

$$f(x, y) \rightarrow df = u dx + v dy$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \Leftrightarrow \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y$$

$$E = E(S, V) \quad dE = T dS - p dV \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$H = E - PV \quad dH = T dS + V dp \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$F = E - TS \quad dF = -S dT - p dV \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$G = H - TS \quad dG = -S dT + V dp \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Aplicaciones:

Relaciones entre capacidades caloríficas, y coeficientes de dilatación y de compresibilidad.

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) dV \rightarrow TdS = C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right) dP \rightarrow TdS = C_P dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \kappa_{T o S} \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T o S}$$

$$C_P - C_V = T V \frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \quad \text{Constante adiabática: } \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

## Ecuación de Gibbs-Duhem

Si comparamos la expresión diferencial para E con la relación fundamental:

$$dE = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i,$$

$$dE = T dS + S dT - V dp - p dV + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i,$$

... vemos que los parámetros intensivos no son independientes, sino que cumplen la relación de Gibbs-Duhem:

$$S dT - V dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Y para la energía libre de Gibbs tenemos:

$$E = TS - pV + \mu N,$$

$$G = E - TS + pV = \mu N$$

Es decir, la energía libre de Gibbs molar es igual al potencial químico.

# Estabilidad termodinámica.

*Principio de Le Chatelier:* Si un sistema está en equilibrio estable, cualquier perturbación produce procesos que tienden a devolver al sistema a su estado original de equilibrio.

Cómo responde el sistema a fluctuaciones locales de los distintos parámetros.

El principio de máxima entropía requiere:  $dS = 0$   
 $d^2S \leq 0$

La estabilidad térmica requiere:  $C_p \geq C_v \geq 0$

Partiendo de fluctuaciones de presión:

$$dT_i = 0 \Rightarrow dV_i = -V_i \kappa_{T,i} d p_i \Rightarrow d^2S \approx -\frac{1}{2} \sum_i \frac{V_i \kappa_{T,i}}{T_i} (d p_i)^2 \Rightarrow \kappa_T \geq 0$$

$$dS_i = 0 \Rightarrow dV_i = -V_i \kappa_{S,i} d p_i \Rightarrow d^2S \approx -\frac{1}{2} \sum_i \frac{V_i \kappa_{S,i}}{T_i} (d p_i)^2 \Rightarrow \kappa_S \geq 0$$

$$\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

## **TRANSICIONES DE FASE Y FENÓMENOS CRÍTICOS**

Transiciones de fase de primer orden.

Transiciones de fase de orden superior y fenómenos críticos.

Teoría de Landau y parámetro de orden.

Exponentes críticos y leyes de escala.

[CAL-9,10; HUA-16,17; YEO-1,2,4]



Transiciones de fase de primer orden.

Transiciones de fase de orden superior y fenómenos críticos.

## TRANSICIONES DE FASE

Si no se satisfacen los criterios de estabilidad por la ecuación fundamental del sistema, este se separa en dos o más fases.

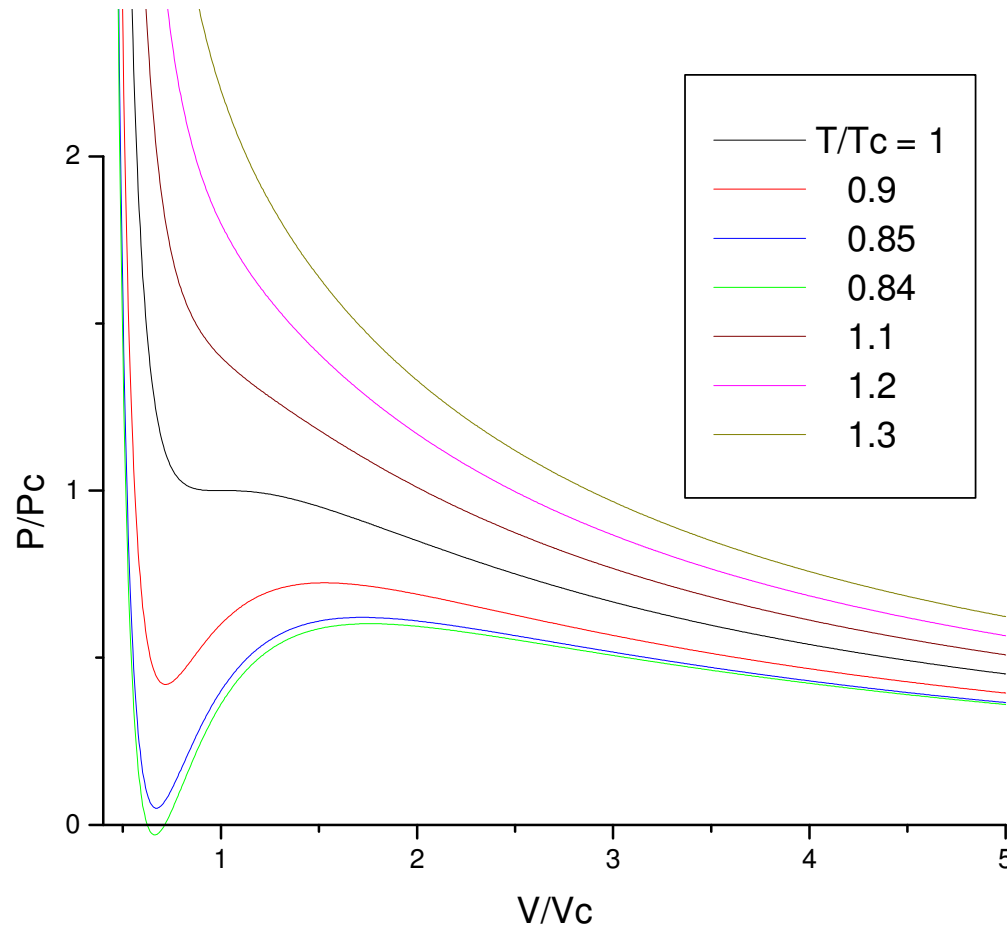
**Fase:** sistema o subsistema con composición química y estructura física homogénea, limitado por una superficie a través de la cual dichas propiedades cambian bruscamente.

En una fase los parámetros intensivos son uniformes.

## Ejemplo: Gas real

Ec. van der Waals

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$



$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{t}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}$$

Criterio de estabilidad:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \leq 0$$

Hay zonas de las curvas donde no se cumple, habrá un cambio de fase

El estado estable será el de menor G (o  $\mu$ ).

$$dg = d\mu = -sdT + vdp$$

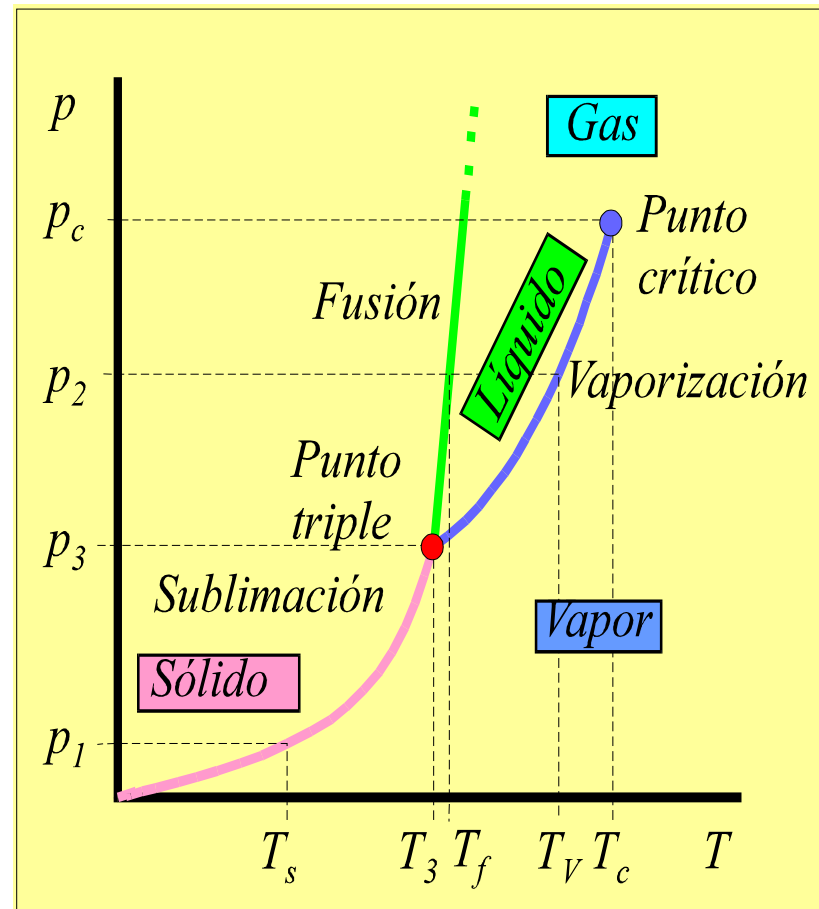
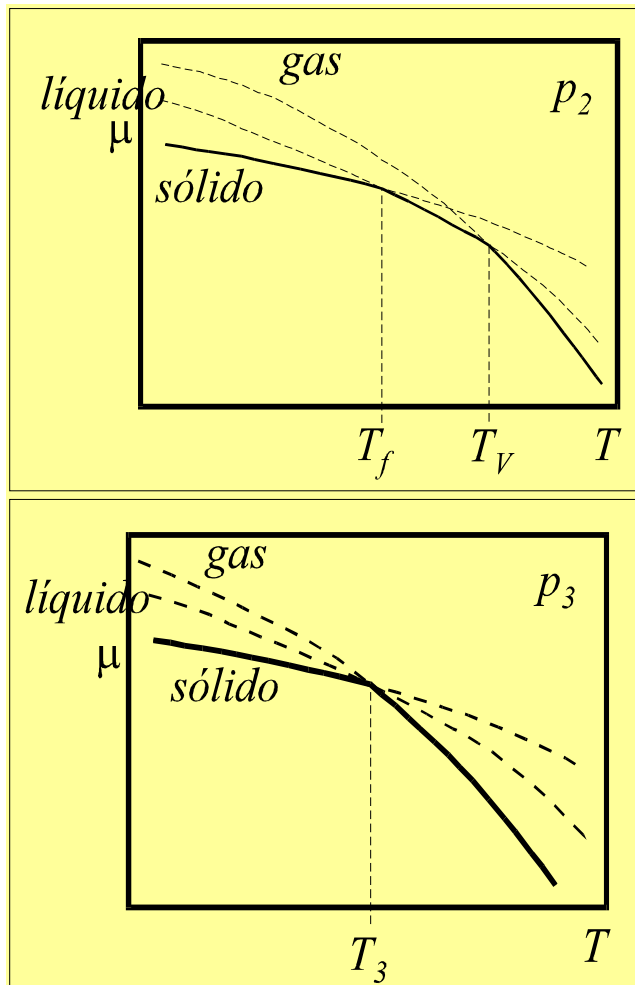
$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = v$$

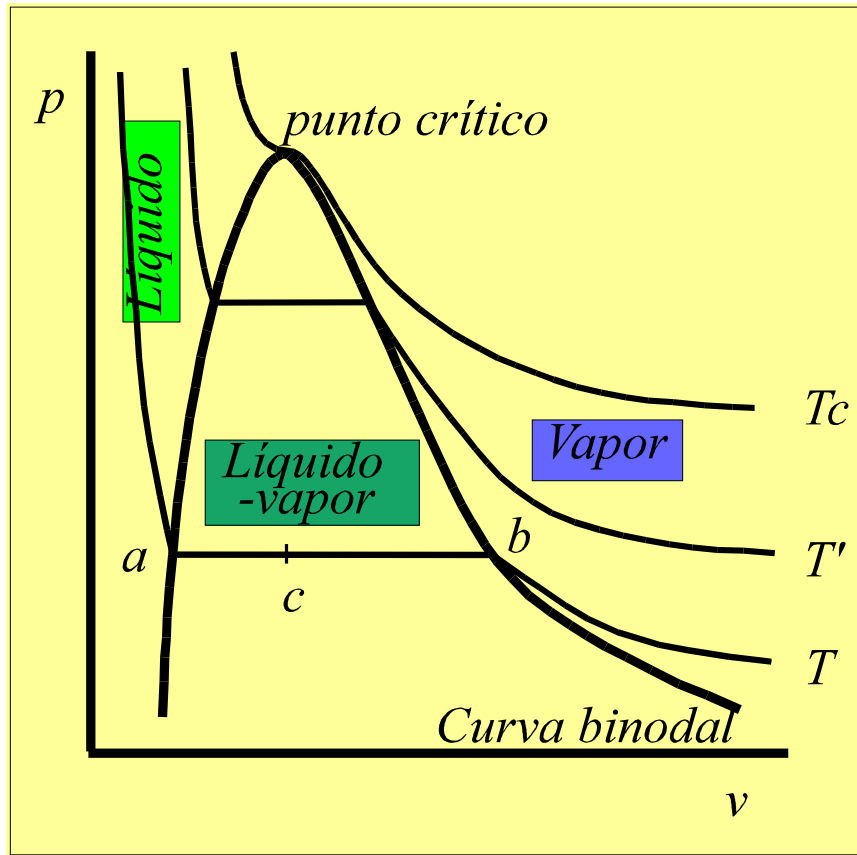
$$s_{\text{sólido}} < s_{\text{líquido}} < s_{\text{gas}}$$

$$v_{\text{sólido}} \approx v_{\text{líquido}} \lll v_{\text{gas}}$$

### Diagrama de fases



# Diagrama presión-volumen



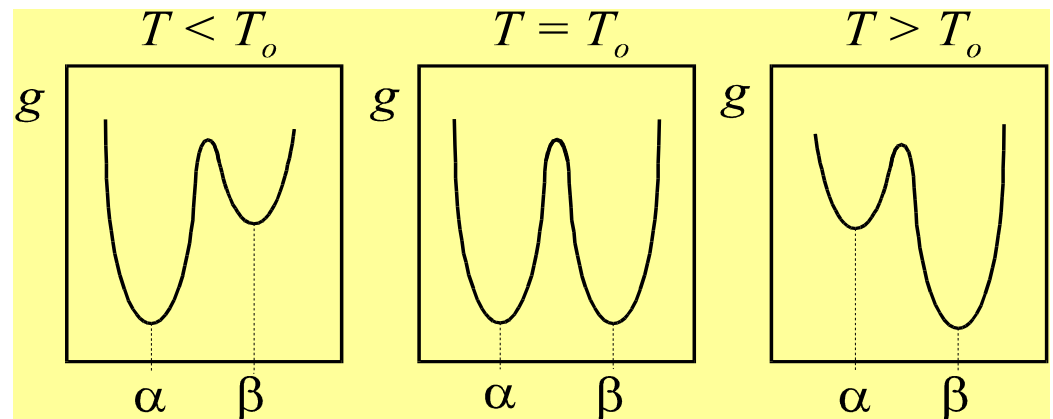
- En este diagrama se ve la influencia del cambio de fase en el volumen.
- Las isothermas se hacen horizontales durante el cambio de fase.
- El inverso de la pendiente de las isothermas es proporcional al coeficiente de compresibilidad de la fase.
- La curva binodal une los puntos de líquido saturado, como **a**, el punto crítico y los puntos de vapor seco, como **b**.
- Si  $y_a$  e  $y_b$  son las fracciones molares del líquido y del vapor:

$$\frac{y_a}{y_b} = \frac{\overline{bc}}{ac} = \frac{v_b - v}{v - v_a}$$

$$y_a + y_b = 1$$

## Estabilidad de las fases

$T_o$  es la temperatura de cambio de fase.  
 Los mínimos absolutos son los estados estables.  
 Los mínimos relativos estados "metaestables".



## Ecuación de Clapeyron

En el equilibrio de las fases 1 y 2 de un cuerpo puro se cumple  $d\mu_1 = d\mu_2$  y a lo largo de su línea de coexistencia:  $\mu_1 = \mu_2$

$$d\mu_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T dp = -s_i dT + v_i dp \quad (\text{Ec. Gibbs-Duhem})$$

Sustituyendo los potenciales químicos:  $-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$

donde  $\Delta s = s_2 - s_1 = (h_2 - h_1)/T = \Delta h / T$

y  $\Delta v = v_2 - v_1$

discontinuidades en S y V: transición de fase de 1<sup>er</sup> orden

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} = \frac{L}{T \Delta v} = -\rho_1 \rho_2 \frac{\Delta h}{T \Delta \rho}$$

Calor latente:  $L = T \Delta S$

## Aproximación de Clausius

- Aplicable sólo cuando una fase es vapor.
- El volumen específico de la fase condensada se desprecia frente al del vapor.
- La fase vapor se considera un gas ideal:

$$v_{sólido} \approx v_{líquido} \llll v_{vapor}$$

$$pv_{vapor} \approx RT$$

$$R = k_B / N_A$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \approx \frac{\Delta h}{Tv_{vapor}} = p \frac{\Delta h}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

Es la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$p = p_0 e^{-\Delta h/RT}$$

## Clasificación de Ehrenfest : orden de la transición

Criterios de estabilidad:

$$C_p \geq C_v \geq 0$$

$$\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0$$

$$c_p > 0 \Rightarrow T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P > 0$$

$$\kappa_T > 0 \Rightarrow -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T < 0$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = -SdT + VdP$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Las discontinuidades en S y V de las transiciones de fase de **primer orden** son **discontinuidades en las derivadas primeras de G**.

Hacemos derivadas segundas de G:

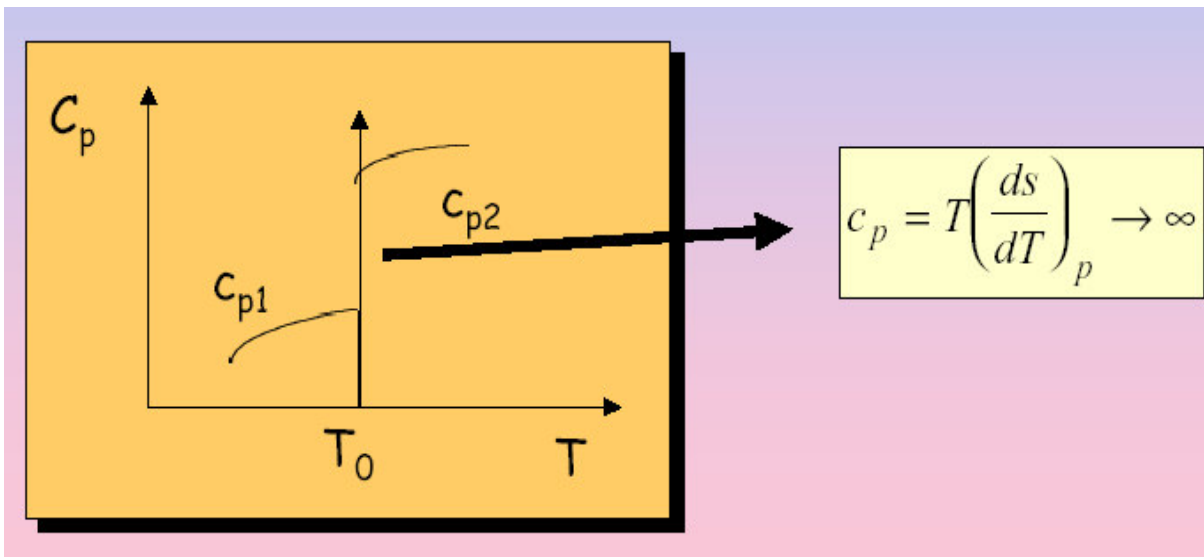
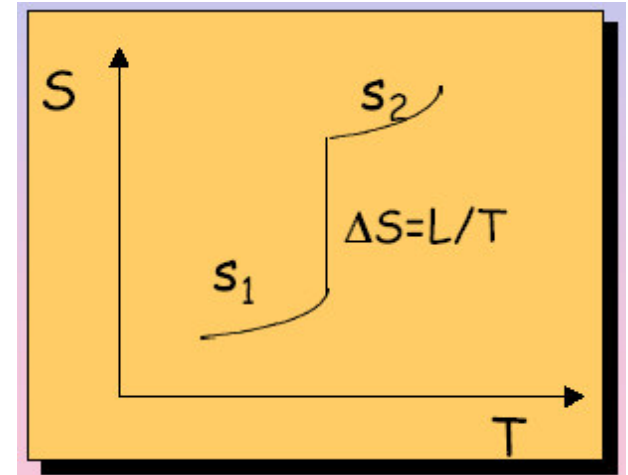
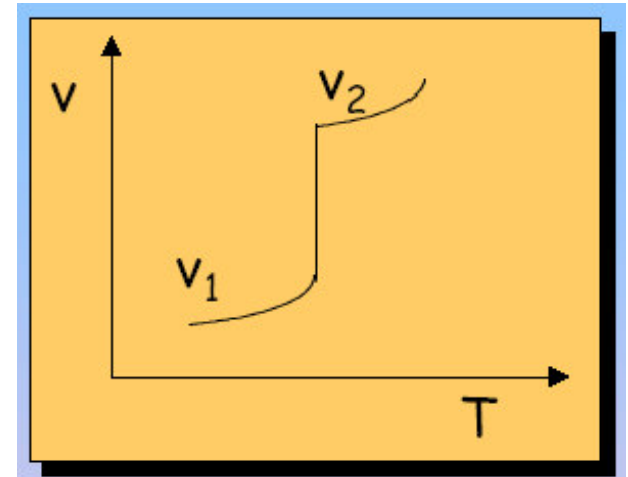


Las **discontinuidades en las derivadas primeras de G** implican **divergencias en las derivadas segundas**

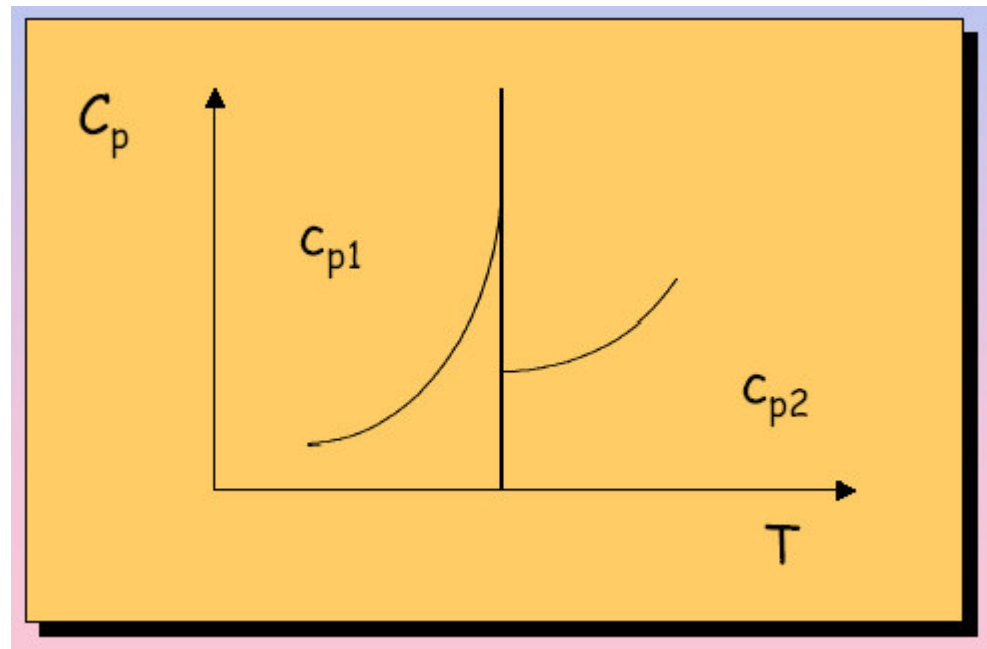
$$c_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_{P,T}$$



Si no hay discontinuidades en las derivadas primeras: Las **discontinuidades en las derivadas segundas de  $G$**  indican transiciones de fase de **segundo orden** (etc)



# Ecuaciones de Ehrenfest

(son análogas a la ecuación de Clausius-Clapeyron)

Si V y S son continuas en la transición:

$$dv_1 = dv_2 ; dS_1 = dS_2$$

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP = \alpha v dT - \kappa v dP$$

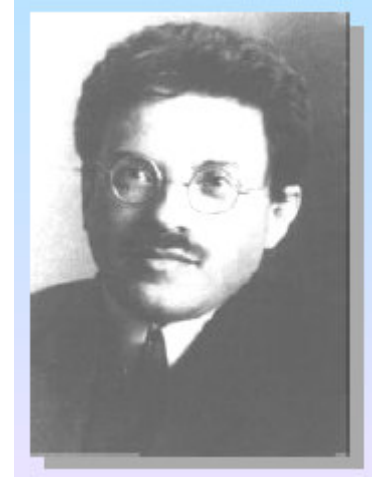
$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_2 - \kappa_1}$$

$$TdS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{C_{P,2} - C_{P,1}}{vT(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

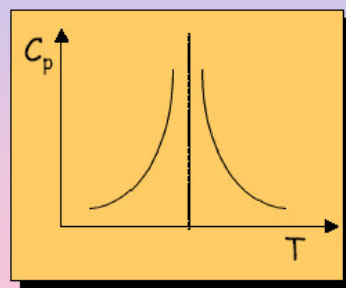
$$Tds = C_p dT - T \alpha v dP$$

$$\frac{vT(\Delta\alpha)^2}{\Delta C_P \Delta\kappa_T} = 1$$

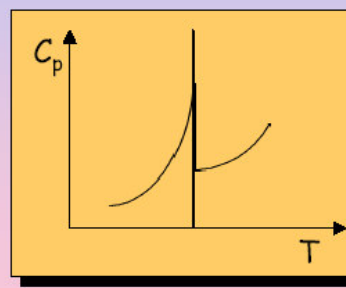


# Resumen de las transiciones de fase

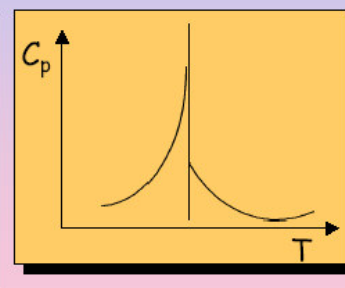
Magnitudes constantes	Orden de transición	Magnitudes variables	Ejemplos físicos
	1° orden	$v_1 \neq v_2$ $s_1 \neq s_2$ $c_p = \infty$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fusión</li> <li>• Vaporización</li> <li>• Sublimación</li> </ul>
$T_1 = T_2$ $P_1 = P_2$ $g_1 = g_2$	2° orden	$v_1 = v_2$ $s_1 = s_2$ $c_{p1} \neq c_{p2}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Paso de conductor a superconductor en ausencia de campo magnético.</li> </ul>
	transición $\lambda$	$v_1 = v_2$ $s_1 = s_2$ $c_{p1} \rightarrow \infty$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• He I-He II líquido.</li> <li>• Transición ferromagnético.</li> </ul>



de primer orden



de segundo orden

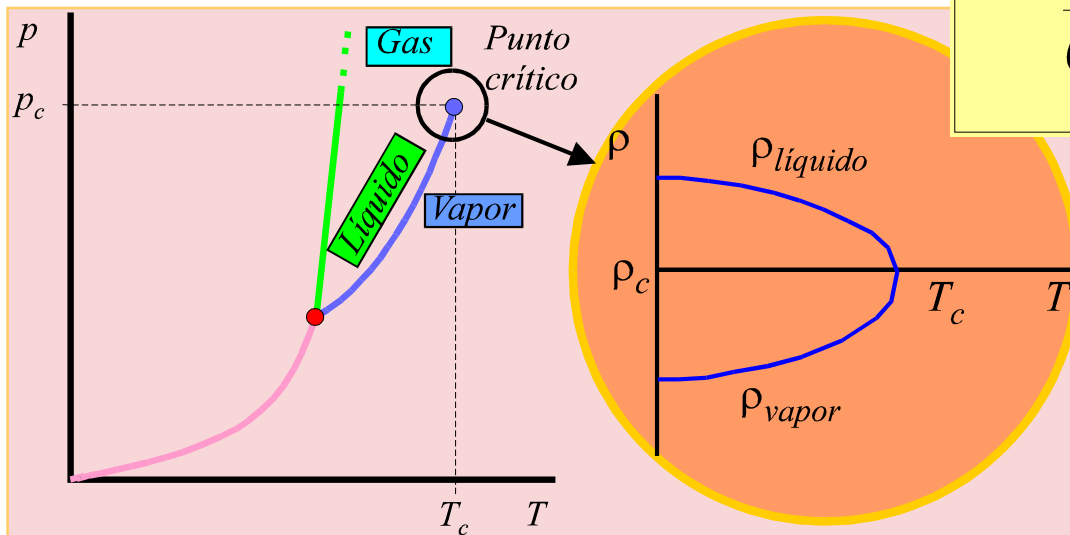
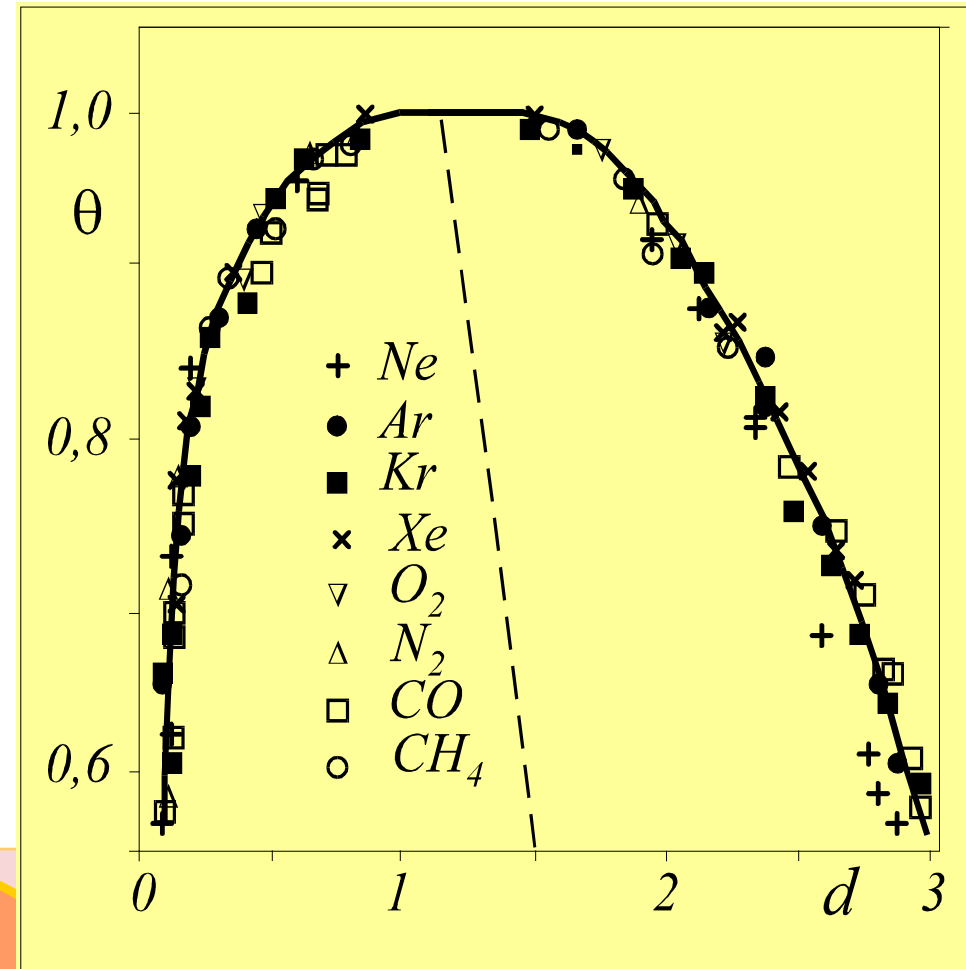


transición  $\lambda$

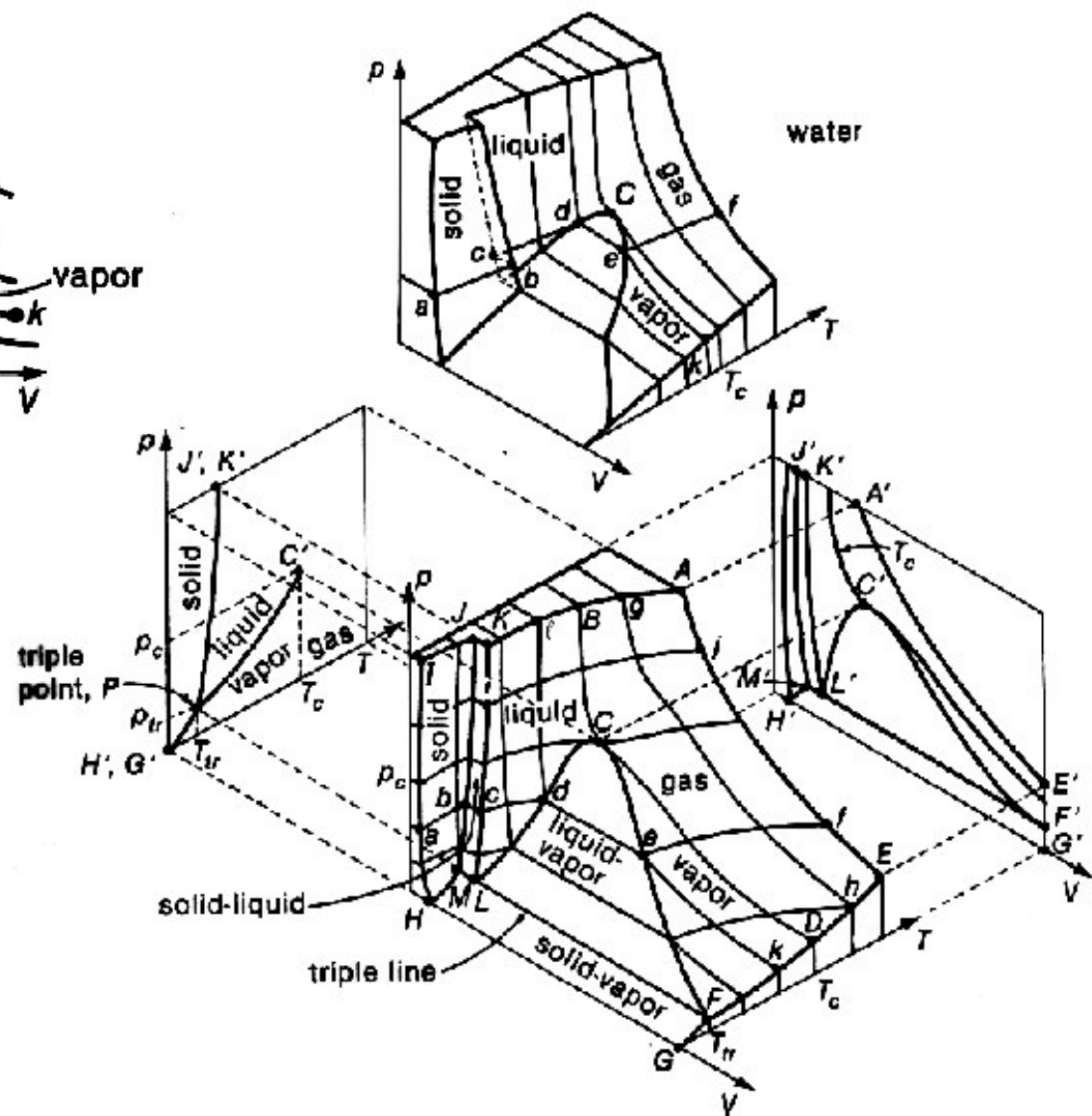
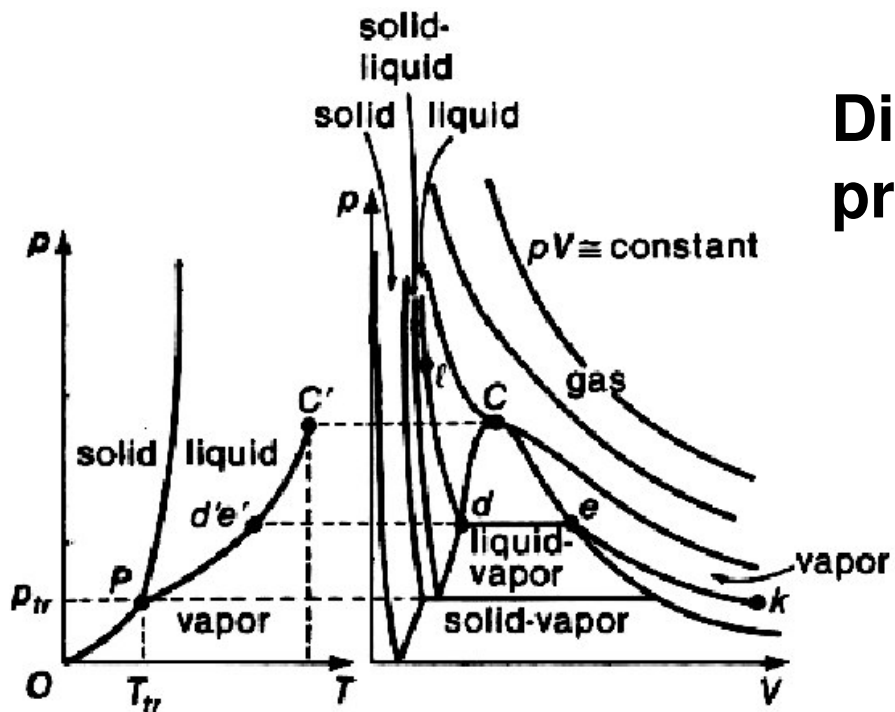
Muchos comportamientos son similares en el punto crítico.

Para ello, se usan las variables reducidas:

$$\pi = \frac{p}{p_c}; \quad \phi = \frac{v}{v_c}; \quad \theta = \frac{T}{T_c}; \quad \text{y} \quad d = \frac{\rho}{\rho_c}$$



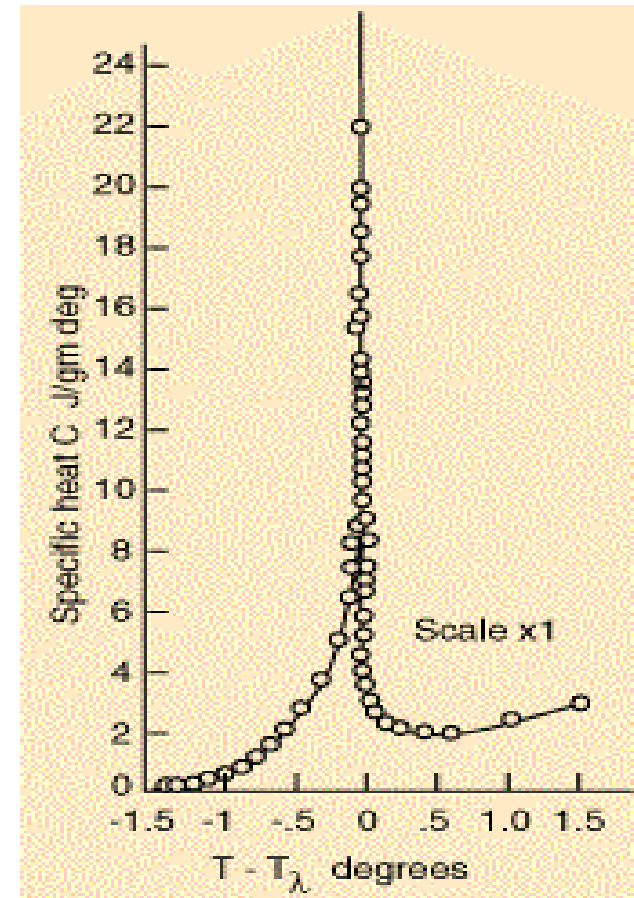
# Diagrama presión-volumen-temperatura



Teoría de Landau y parámetro de orden.  
Exponentes críticos y leyes de escala.

## Los fenómenos críticos

- Desde 1905, las técnicas de medida permitieron detectar saltos abruptos en el calor específico de ciertos cuerpos.
- Por ejemplo, el helio.
- Ese mismo comportamiento aparecía en otros coeficientes termodinámicos.
- Las primeras fueron “transformaciones”, porque se creyeron transiciones de fase.
- Así, la “transformación lambda” se le dio por la forma de la curva.
- Después, Ehrenfest creyó que su origen era una discontinuidad en la segunda derivada del potencial entalpía libre, de ahí el nombre de “transición de segundo orden”.
- La denominación actual es la de “fenómenos críticos”.
- Este nombre deriva de las similitudes que se han encontrado entre el punto crítico de los gases y ciertos puntos característicos de los líquidos y los sólidos, como el paso de helio normal a superfluido y el punto de Curie de los materiales ferromagnéticos.
- Los resultados experimentales ha inducido a creer que este comportamiento es universal.
- El fenómeno crítico es una característica general de la naturaleza, que se refleja con diversos parámetros en distintos cuerpos.
- Los sistemas mejor conocidos son los expansivos y los magnéticos, aunque hay muchos otros ejemplos.





## Características comunes

- La “temperatura crítica”,  $T_c$ , es aquella en la que se produce el máximo del coeficiente.
- Los fenómenos críticos se producen en un intervalo de temperatura pequeño,  $\Delta T < 5$  K. La “desviación relativa de temperatura” es:

$$t = \frac{(T - T_c)}{T_c}$$

La temperatura crítica separa la “forma ordenada” y la “forma desordenada”.

*La forma ordenada se conoce porque posee porciones internas distinguibles, no fases. Siempre se presenta a las temperaturas inferiores a la crítica:*

$$T < T_c , \quad t < 0$$

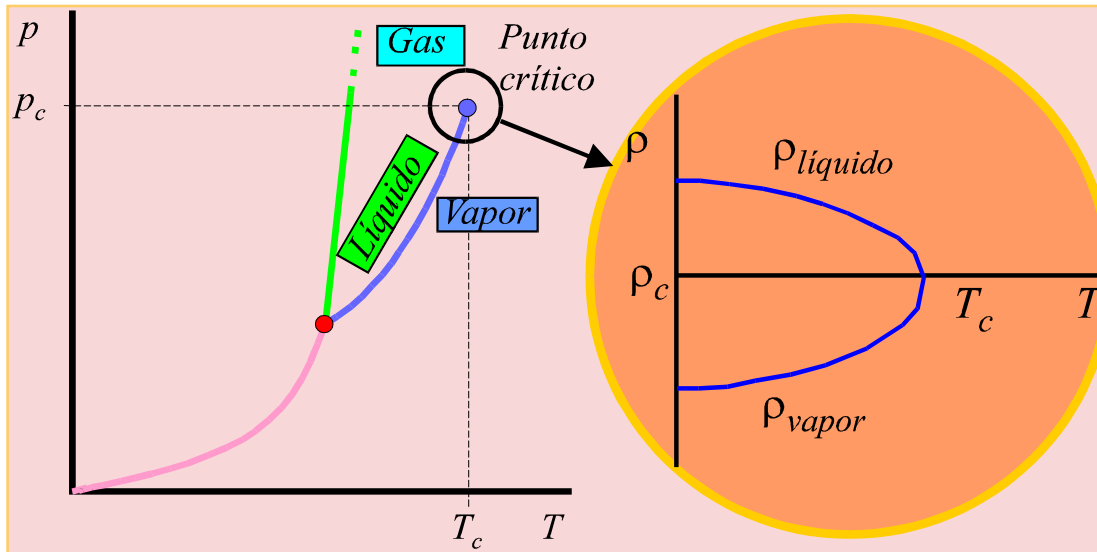
*La forma desordenada es homogénea y carece de porciones internas distinguibles. Siempre se presenta a las temperaturas mayores que la crítica:*

$$T > T_c , \quad t > 0$$

## Parámetro de orden

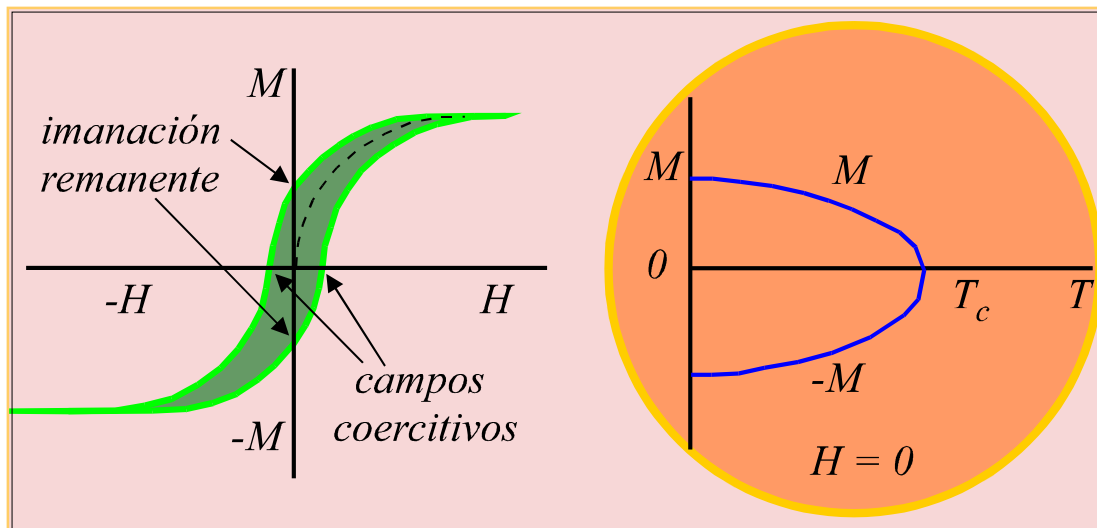
- Con el fin de describir lo dicho antes, se introduce el “parámetro de orden”,  $\phi$ , con las siguientes propiedades:
- Es una característica interna del sistema que no puede imponerse desde el exterior.
- Posee valor en la fase ordenada y se anula en la desordenada.
- Debe definirse en cada problema.

## Ejemplos de parámetro de orden



- Alrededor del punto crítico de una gas hay dos fases que llegan a confundirse.
- El parámetro de orden puede ser la diferencia de densidades de las fases:

$$\phi = \rho_{\text{líquido}} - \rho_{\text{vapor}}$$



- Un material ferromagnético pueden tener dos imanaciones remanentes opuestas.
- Tras el punto de Curie, se hace paramagnético. El parámetro de orden es:

$$\phi = M$$

# Exponentes críticos

- Alrededor del punto crítico las propiedades tienden a depender de  $t$  exponencialmente. Por ejemplo, el parámetro de orden:

$$\phi = B (-t)^\beta \{1 + C (-t)^x + \dots\}$$

donde  $x$  tiende a cero cuando  $t$  lo hace, y  $\beta$  se conoce como “exponente crítico”:

$$\beta = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln \phi}{\ln (-t)}$$

• Obsérvese que  $\phi$  sólo existe para  $t < 0$ .

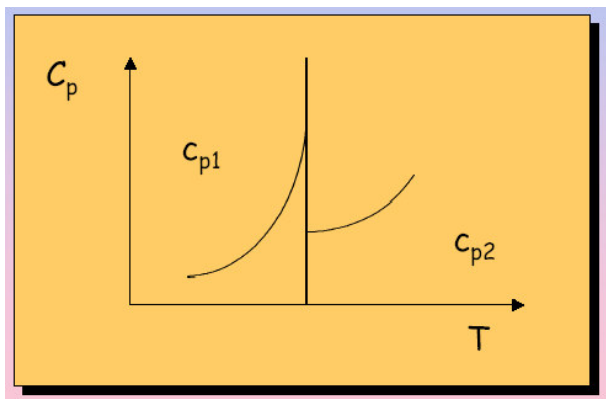
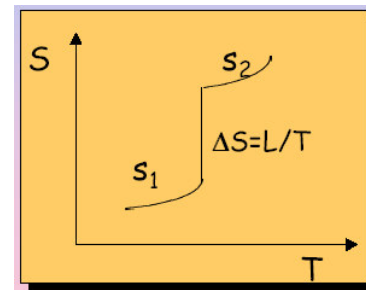
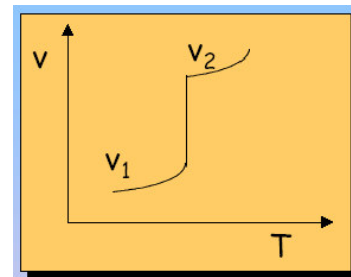
# Exponentes críticos: fluidos

Las **discontinuidades en las derivadas primeras de G** implican **divergencias en las derivadas segundas**

$$c_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_{P,T}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$



Divergencias del calor específico en la transición:

$$C_{P,V} \propto |T - T_C|^{-\alpha}$$

y de la compresibilidad:

$$\kappa_T \propto |T - T_C|^{-\gamma}$$

# Exponentes críticos: fluidos

La forma de la isoterma crítica cerca del punto crítico es:

$$P - P_c \propto |\rho - \rho_c|^\delta \text{ signo} (\rho - \rho_c) \quad \delta > 0$$

La forma de la curva de coexistencia en el plano  $\rho$ - $T$  cerca del punto crítico, para  $T < T_c$  es:

$$\rho_L - \rho_G \propto (T - T_c)^\beta$$

Diagrama P-V

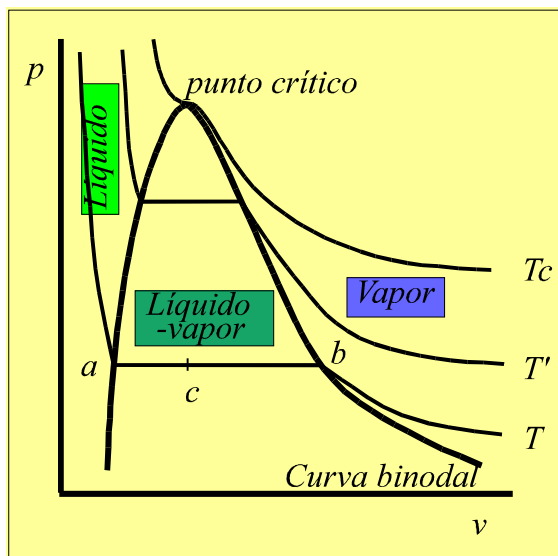
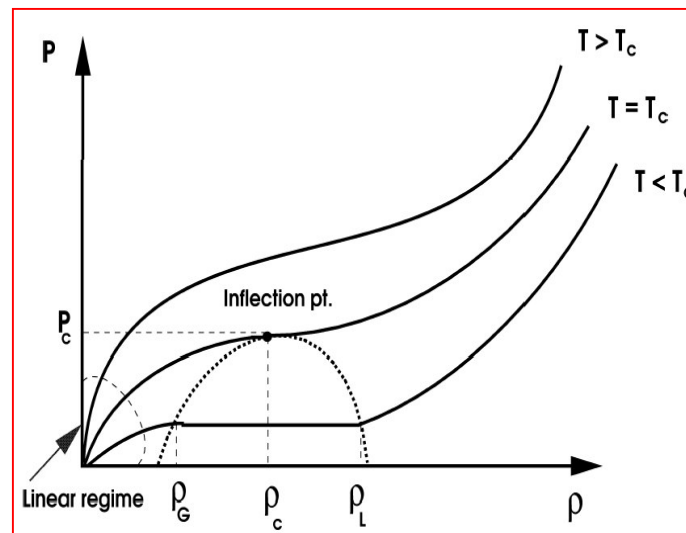


Diagrama P- $\rho$



Estos son los exponentes críticos primarios que nos indican como divergen las distintas magnitudes en la transición de fase.

$$\alpha, \beta, \delta, \gamma$$

Para un sistema ferromagnético en presencia de campo magnético:

$$C_h \sim |T - T_c|^{-\alpha} \quad h = 0 \text{ limit}$$

$$\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad h = 0 \text{ limit}$$

$$h \sim |m|^\delta \text{sign}(m) \quad \text{at } T = T_c$$

$$m \sim (T_c - T)^\beta \quad T < T_c$$

# Teoría de Landau

En 1937, Lev Landau propuso una teoría en la que el potencial termodinámico del sistema se hacía función continua del parámetro de orden.

Para un sistema expansivo se cumple:  $G = G(p, T, \phi)$

y en el equilibrio:  $\left( \frac{\partial G}{\partial \phi} \right)_{p, T} = 0$

En el entorno del punto crítico, Landau aceptó como válido el desarrollo ( $\phi$  es pequeño):

$$G(T, p, \phi) = G_o(T, p) + \alpha\phi + A\phi^2 + B\phi^3 + C\phi^4 + \dots$$

donde los coeficientes  $\alpha, A, \dots$  son funciones de la temperatura y de la presión. Como la entalpía libre es un mínimo, debe ser una función par de  $\phi$ , es decir:

$$G(\phi) = G(-\phi)$$

por lo que:

$$G(T, p, \phi) = G_o(T, p) + A\phi^2 + C\phi^4 + \dots$$

Aceptando la cuarta potencia como una aproximación suficiente, en el equilibrio:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \phi}\right)_{T,p} = 2A\phi + 4C\phi^3 = 0$$

que tiene dos tipos de soluciones:

$$\phi = 0$$

$$T \geq T_c$$

$$\phi = \pm \sqrt{-\frac{A}{2C}}$$

$$T < T_c$$

Aplicando la condición de estabilidad:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2}\right)_{T,p} = 2A + 12C\phi^2 \geq 0$$

Llevando las dos soluciones anteriores:

$$\phi = 0$$

$$T \geq T_c$$



$$A \geq 0$$

$$\phi = \pm \sqrt{-\frac{A}{2C}}$$

$$T < T_c$$



$$A \leq 0$$



Se debe cumplir:

$$A \geq 0$$

$$T \geq T_c$$

y

$$A \leq 0$$

$$T < T_c$$

Además  $A$  debe ser una función continua. Por tanto, en  $T_c$ :  $A(p, T) = 0$

Así que Landau hizo la siguiente aproximación:

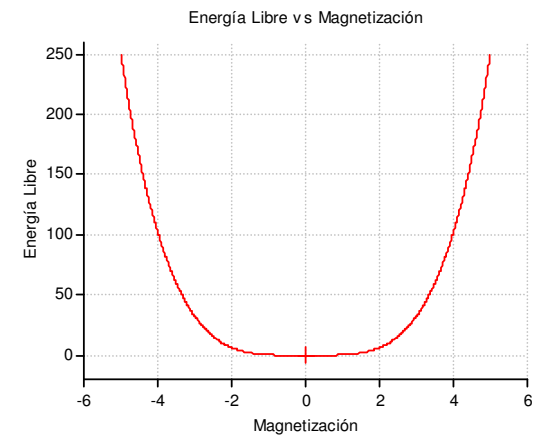
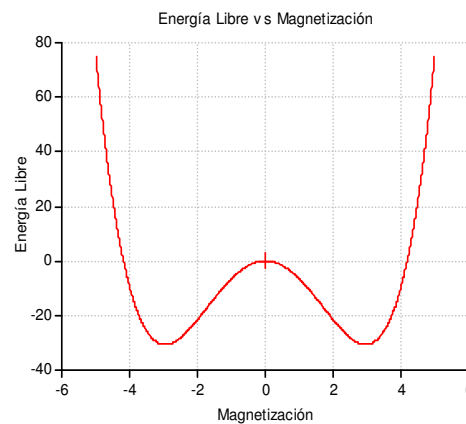
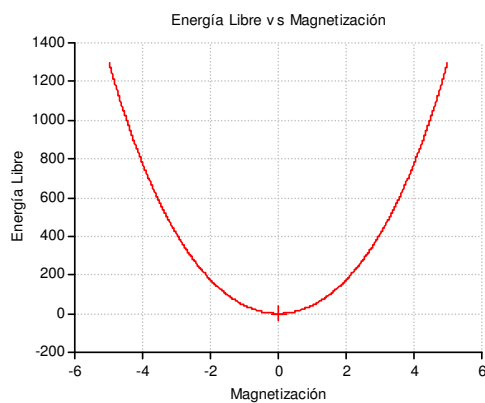
$$A = a(T - T_c) = Bt$$

$$B = \text{const.}$$

$$C = \text{const.}$$

$$G(T, p, \phi) = G_o(T, p) + Bt\phi^2 + C\phi^4 = \begin{cases} G_o(T, p) & t \geq 0 \\ G_o(T, p) - \frac{B^2 t^2}{4C} & t < 0 \end{cases}$$

## Representación gráfica:



Si  $T > T_c$  hay una forma estable, si  $T < T_c$  hay dos y si  $T = T_c$  existen infinitas entre las que el sistema fluctúa.

Exponente  $\beta$  del parámetro de orden:

$$\phi = \sqrt{-\frac{A}{2C}} = \sqrt{-\frac{Bt}{2C}} = \sqrt{\frac{B}{2C}}(-t)^{1/2} \Rightarrow \beta = \frac{1}{2}$$

Exponentes  $\alpha$  y  $\alpha'$  de las capacidades caloríficas:

$$C_\phi = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_\eta \approx -T_c \left( \frac{\partial^2 G_o}{\partial T^2} \right)_\phi + T_c \left( \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left( \frac{B^2 t^2}{2C} \right) \right)_\phi = C_\phi^o + \frac{B}{CT_c} \Rightarrow \alpha = \alpha' = 0$$

Exponentes  $\gamma$  y  $\gamma'$  del coeficiente de compresibilidad, si  $\phi = \Delta\rho$ , y de la susceptibilidad magnética, si  $\phi = M$ :

$$\chi_T = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} \right)_T = - \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} (Bt\phi^2) \right) = 2 B(-t) \Rightarrow \gamma' = 1$$

Los exponentes experimentales se aproximan a estos valores, pero en ningún caso se hacen iguales a ellos.

Se cumplen las siguientes relaciones:

Relación de Rushbrooke:  $\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2$

Relación de Griffiths:  $\alpha' + \beta(\delta + 1) \geq 2$

Relación de Widom:  $\beta(\delta - 1) \leq \gamma'$

Relación de Fisher:  $\gamma = \nu(2 - \eta)$

Relación de Josephson:  $\nu n = 2 - \alpha$

Longitud de correlación y  
Fluctuaciones del  
parámetro de orden

	Landau	Experimental
$\alpha$	0	- 0.2 ... 0.2
$\beta$	1 / 2	0.3 ... 0.4
$\gamma$	1	1 ... 1.4
$\delta$	3	4 ... 5
$\nu$	1 / 2	0.6 ... 0.7
$\eta$	0	$\approx 0.05$

## Fluctuaciones y funciones de correlación

$\chi_T$  y  $\kappa_T$  divergen justo por encima de  $T_c$ , por tanto habrá grandes fluctuaciones en el parámetro de orden (densidad o magnetización)

Gas cerca del punto crítico: muy denso, índice de refracción muy alto, fluctuaciones grandes en la escala de la luz visible (500nm), opalescencia crítica.

Longitud de correlación: tamaño de los 'bloques' del sistema en los que fluctúa el parámetro de orden.

Por ejemplo, para un sistema de momentos magnéticos:  $m(\vec{r})$   $M = \langle \int d^3r m(\vec{r}) \rangle$

Se define la función de correlación:  $\Gamma(\vec{r}) = \langle m(\vec{r})m(0) \rangle - \langle m(\vec{r}) \rangle \langle m(0) \rangle$ .

Se asume que cerca del punto crítico varía de la forma:  $\Gamma(r) \rightarrow r^{-p} \exp(-r/\xi)$

Donde  $\xi$  es la **longitud de correlación**

*Experimentalmente, se encuentra que la longitud de correlación diverge en el punto crítico:*

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad t = \frac{T - T_c}{T}$$

Esto implica que puntos lejanos están correlacionados, es decir, dominan las fluctuaciones con longitud de onda grande. Por tanto, el sistema cerca de una transición de fase de segundo orden pierde memoria de su estructura microscópica y comienza a presentar nuevas correlaciones macroscópicas de largo alcance.

Justo en el punto crítico la función de correlación sigue una ley de potencias:

$$\sim r^{-p} \quad p \equiv d - 2 + \eta$$

Donde  $d$  es la dimensionalidad espacial del sistema.

Estos exponentes críticos,  $\nu$  y  $\eta$  no se pueden obtener a partir de la teoría de Landau, pues es una teoría de campo medio y no considera las correlaciones entre los valores microscópicos.

Esta pérdida del detalle microscópico en la transición hace que sistemas distintos tenga el mismo tipo de comportamiento: Universalidad