

Termodinámica - Clase 15

Graeme Candlish

Instituto de Física y Astronomía, UV
graeme.candlish@ifa.uv.cl

Conceptos en esta clase

Transiciones de segundo orden

Discontinuidades en transiciones de segundo orden

Las ecuaciones de Ehrenfest

Parámetros de orden y simetría

Parentesis: quiebre de simetría en el Universo temprano

Resumen

- Transiciones de fase de segundo orden
- Discontinuidades en transiciones de segundo orden
- Las ecuaciones de Ehrenfest
- Parámetros de orden y simetría
- Ejemplos de transiciones de segundo orden
- Metaestabilidad

Conceptos en esta clase

Transiciones de segundo orden

Discontinuidades en transiciones de segundo orden

Las ecuaciones de Ehrenfest

Parámetros de orden y simetría

Parentesis: quiebre de simetría en el Universo temprano

Resumen

Transiciones de fase

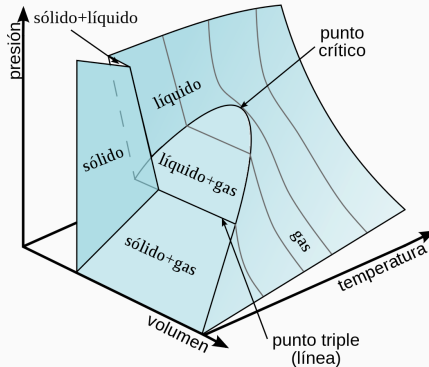
Transiciones de **primer** orden: se caracteriza la transición por los cambios de las propiedades en la frontera de fases. Tenemos $g_1 = g_2$ y...

$$\begin{aligned} s_1 \neq s_2 &\Rightarrow -\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P \neq -\left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P \\ v_1 \neq v_2 &\Rightarrow -\left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T \neq -\left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (1)$$

Transiciones de fase

Transiciones de **segundo** orden:

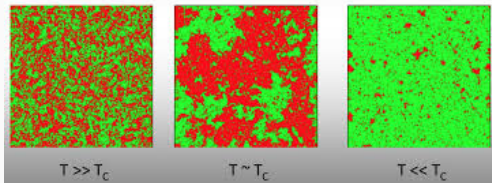
- La entropía es continua en la transición (no hay calor latente).
- Un ejemplo es la transición líquido-vapor a una temperatura mayor que la temperatura crítica.



Transiciones de fase de segundo orden

Proceso de transición de segundo orden:

- El sistema comienza en una fase **desordenada**, con muchas regiones mesoscópicas (de tamaño intermedio) ordenados que fluctúan en tamaño.
- Cerca a la transición estas regiones se acercan al tamaño macroscópico de la sustancia.
- Finalmente la fase ordenada ocupa toda (o casi toda) la sustancia.



Conceptos en esta clase

Transiciones de segundo orden

Discontinuidades en transiciones de segundo orden

Las ecuaciones de Ehrenfest

Parámetros de orden y simetría

Parentesis: quiebre de simetría en el Universo temprano

Resumen

Discontinuidades en transiciones de segundo orden

En una transición de segundo orden:

$$g_1(T, P) = g_2(T, P), \quad s_1(T, P) = s_2(T, P) \quad (2)$$

la entropía es *continua* ahora. Pero, su derivada no:

$$\left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_P \Rightarrow -\left(\frac{\partial^2 g_1}{\partial T^2}\right)_P \neq -\left(\frac{\partial^2 g_2}{\partial T^2}\right)_P \quad (3)$$

La capacidad calorífica a presión constante es $c_P = T(\partial s / \partial T)_P$.

Así que $c_{P,1} \neq c_{P,2}$.

Discontinuidades en transiciones de segundo orden

En un proceso a temperatura constante (la presión cambia):

$$\left(\frac{\partial s_1}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial s_2}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

con el uso de una relación de Maxwell. La discontinuidad en la primera derivada del volumen específico corresponde a una discontinuidad en la segunda derivada de g :

$$\left(\frac{\partial^2 g_1}{\partial T \partial P}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 g_2}{\partial T \partial P}\right). \quad (5)$$

Así que $\beta_1 \neq \beta_2$. Notese que $v_1 = v_2$. De $(\partial v_1 / \partial P)_T \neq (\partial v_2 / \partial P)_T$ vemos que $\kappa_1 \neq \kappa_2$.

Conceptos en esta clase

Transiciones de segundo orden

Discontinuidades en transiciones de segundo orden

Las ecuaciones de Ehrenfest

Parámetros de orden y simetría

Parentesis: quiebre de simetría en el Universo temprano

Resumen

Las ecuaciones de Ehrenfest

Consideremos dos puntos en la línea de transición: (T, P) y $(T + dT, P + dP)$:

$$s_1(T, P) = s_2(T, P) \quad s_1(T + dT, P + dP) = s_2(T + dT, P + dP) \quad (6)$$

Aplicando la serie de Taylor tenemos

$$\left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_2}{\partial P}\right)_T dP. \quad (7)$$

Las ecuaciones de Ehrenfest

De la ecuación anterior podemos obtener la primera ecuación de Ehrenfest:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{C_{P,1} - C_{P,2}}{TV(\beta_1 - \beta_2)} = \frac{C_{P,1} - C_{P,2}}{TV(\beta_1 - \beta_2)} \quad (8)$$

La segunda ecuación resulta del mismo desarrollo aplicado al volumen específico:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_2 - \kappa_1}. \quad (9)$$

Igualando las dos ecuaciones:

$$(C_{P,1} - C_{P,2})(\kappa_1 - \kappa_2) = TV(\beta_1 - \beta_2)^2. \quad (10)$$

Conceptos en esta clase

Transiciones de segundo orden

Discontinuidades en transiciones de segundo orden

Las ecuaciones de Ehrenfest

Parámetros de orden y simetría

Parentesis: quiebre de simetría en el Universo temprano

Resumen

Parámetros de orden

La forma moderna de analizar las transiciones de fase es con **parámetros de orden**. Se puede analizar transiciones de primer y segundo orden con estos parámetros.

Un parámetro de orden es una medición del grado de orden que hay en el sistema durante la transición. Típicamente es algo observable relacionado con una derivada primera de G . En una fase $\epsilon = 0$, y en la otra $\epsilon \neq 0$.

Ejemplos:

- La magnetización de una sustancia magnética.
- La diferencia en las densidades en una transición líquido-vapor.

Exponentes críticos

Como ejemplo, consideremos un sistema magnético:

$$\begin{aligned} M &= M_0 \left(\frac{T_c - T}{T} \right)^\beta \quad (T < T_c) \\ &= 0 \quad (T > T_c) \end{aligned}$$

- *Parámetro de orden*: la magnetización.
- El “ordenamiento” del sistema corresponde a la alineación de los dipolos magnéticos.
- El exponente β se llama el exponente *crítico* del sistema. Para una sustancia ferromagnética idealizada (cumple la ley de Curie), $\beta = 1/2$.

$$\vec{M} = C \frac{\vec{B}}{T} \quad \text{Ley de Curie}$$

Exponentes críticos

La **susceptibilidad magnética** es $\chi = M/H$. Justo encima de la temperatura crítica la susceptibilidad viene dada por:

$$\chi = \chi_0 \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^\gamma \quad (T > T_c) \quad (11)$$

donde $\gamma = 1$ para la ley (idealizada) de Curie. γ es otro exponente crítico del sistema. El calor específico del sistema, cerca a la temperatura crítica viene dado por:

$$C_V \sim |T - T_C|^{-\alpha} \quad (12)$$

donde α es otro exponente crítico. Finalmente la **longitud de correlación** es

$$\zeta \sim |T - T_C|^{-\nu} \quad (13)$$

Se puede clasificar las transiciones de fase en *clases de universalidad* según sus exponentes críticos.

- α : relaciona el calor específico con la temperatura.
- β : relaciona el parámetro de orden con la temperatura.
- γ : relaciona la temperatura con la reacción del sistema a una fuerza externa.
- ν : relaciona el tamaño de las correlaciones (los parches de la fase ordenada) a la temperatura.

Los exponentes críticos del sistema magnético: $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$.

Esta es la clase de **teoría de campo medio**. Corresponde a

- la transición metal-superconductor
- campo molecular de un cristal líquido

entre otros.

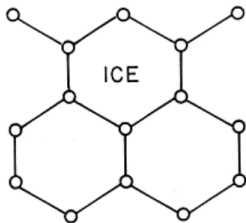
Quiebre de simetría

Asociado a una transición de fase, tenemos el concepto de **quiebre de simetría** (*symmetry breaking* en inglés).

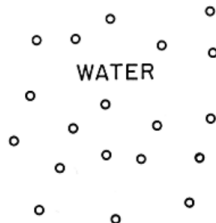
Típicamente en una transición de fase, el sistema cambia de una configuración con mucha simetría a otra con menos simetría. Es el parámetro de orden que describe el rompamiento de la simetría.

Quiebre de simetría

Ejemplo: la transición sólido-líquido.



Ordered Phase



Disordered Phase

Conceptos en esta clase

Transiciones de segundo orden

Discontinuidades en transiciones de segundo orden

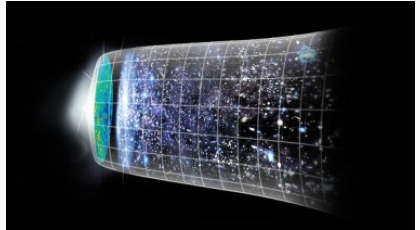
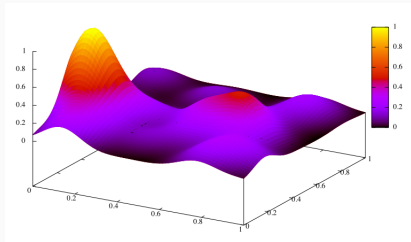
Las ecuaciones de Ehrenfest

Parámetros de orden y simetría

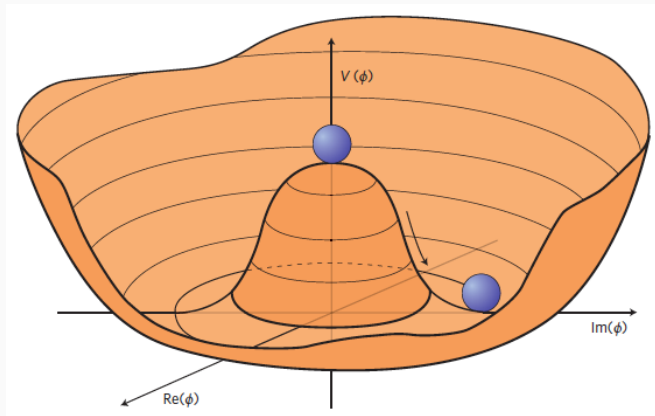
Parentesis: quiebre de simetría en el Universo temprano

Resumen

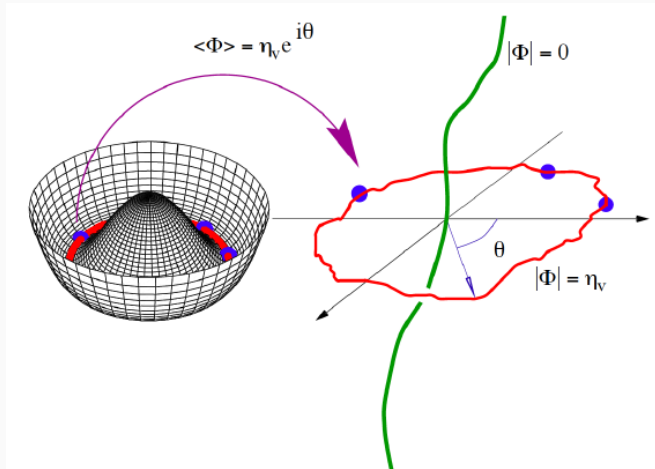
Quiebre de simetría en el Universo temprano



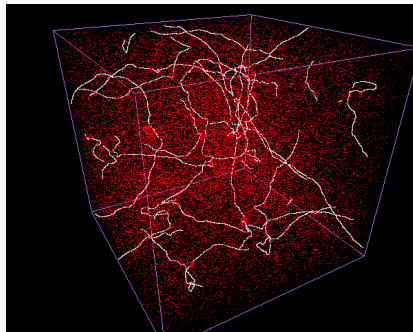
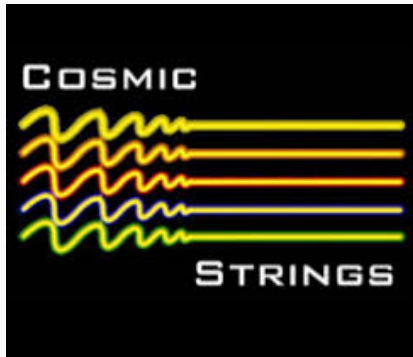
Quiebre de simetría en el Universo temprano



Quiebre de simetría en el Universo temprano



¡Cuerdas cósmicas!



Conceptos en esta clase

Transiciones de segundo orden

Discontinuidades en transiciones de segundo orden

Las ecuaciones de Ehrenfest

Parámetros de orden y simetría

Parentesis: quiebre de simetría en el Universo temprano

Resumen

- Transiciones de fase de primer orden: discontinuidad en la derivada primera de g , discontinuidad en la entropía (calor latente).
- Transiciones de fase de segundo orden: discontinuidad en la derivada segunda de g , continuidad en la entropía (no hay calor latente).
- Ecuaciones de Ehrenfest: relaciones entre variables termodinámicas en transiciones de segundo orden.

- Parámetros de orden: una variable que describe el grado de orden de la sustancia durante la transición.
- Exponentes críticos: la potencia en la ley de potencia que describe el cambio en el parámetro de orden cerca al punto de transición.
- Quiebre de simetría: la simetría del sistema típicamente cambia durante una transición de fase (pero no siempre).
- Metaestabilidad: un sistema puede existir en un estado metaestable donde g no está en su mínimo. Con una perturbación cambia a su estado de equilibrio “correcto”.