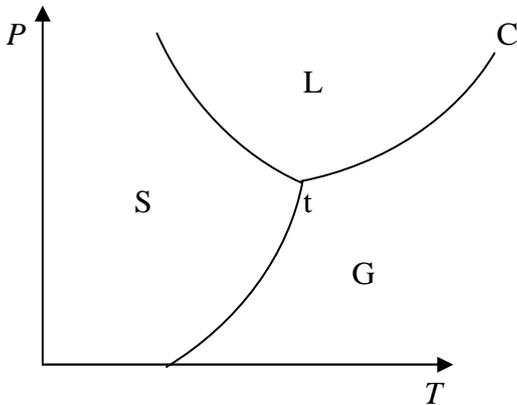


Clase 8: Transformaciones de fase

Tercer principio

Las sustancias simples son capaces de existir en tres (o cuatro) tipos de fases: sólida, líquida y gaseosa. También pueden existir varias fases sólidas, amorfa y diferentes estructuras cristalinas. Las líneas de equilibrio

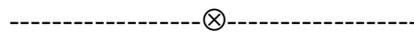
(conjunto de estados donde coexisten dos fases) que separan los estados que corresponden a las diferentes fases tienen el siguiente aspecto:



$t \equiv$ punto triple: solo para (T_t, p_t) pueden coexistir las tres fases.

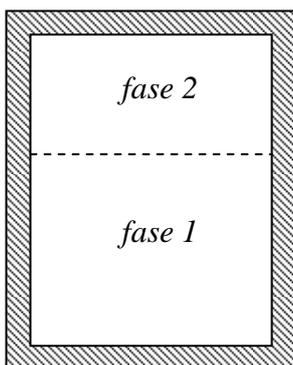
$C \equiv$ punto crítico: termina la línea de equilibrio L-G \Rightarrow la variación de volumen entre el líquido y el gas tiende a cero. Más allá de C no hay posterior transformación de fases, puesto que existe una única fase fluida (la presión es tan grande que el gas muy denso no puede distinguirse del líquido). Es claro que un punto crítico solo puede existir para fases, por ej. L y G, que

solamente difieren en el grado de interacción entre las moléculas, es decir, donde la diferencia sea meramente cuantitativa. Cuando la transición entre fases se puede hacer en forma continua, se dice que son *transiciones de fase de primera especie*. Para fases como L-S o diferentes estructuras cristalinas no puede existir, ya que tienen una simetría totalmente diferente: esta aparece o desaparece, no puede desaparecer gradualmente (obviamente, hay estados intermedios fuera del equilibrio, inestables, entre una fase y otra; la transición es continua, pero la simetría cambia en forma discontinua). Este tipo de transiciones se denominan *transiciones de fase de segunda especie*. También son transiciones de segunda especie cuando lo que cambia es una propiedad, por ejemplo un material que, bajo ciertas condiciones se comporta como conductor y, bajo otras condiciones, como superconductor. Otros ejemplos: transiciones de fase paramagnético-ferromagnético, fluido-superfluido.



Condiciones de equilibrio entre dos fases

Vamos a ver cuáles son las condiciones de equilibrio entre dos fases, desde un punto de vista general. Supongamos que el sistema total está aislado.



Si hay N moléculas en total, repartidas entre ambas fases, las condiciones de vínculo que tendremos serán:

$$\left. \begin{aligned} E_1 + E_2 &= E \equiv cte \\ V_1 + V_2 &= V \equiv cte \\ N_1 + N_2 &= N \equiv cte \end{aligned} \right\} (1)$$

Como el sistema está aislado en equilibrio:

$$S = S(E_1, V_1, N_1; E_2, V_2, N_2) \equiv \text{máximo}$$

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

Por ser un máximo:

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \text{ con las condiciones (1)} \begin{cases} dE_1 + dE_2 = 0 \\ dV_1 + dV_2 = 0 \\ dN_1 + dN_2 = 0 \end{cases}$$

- Vamos a calcular para dS_i para cada componente:

$$dS_i = \left. \frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right|_{V_i, N_i} dE_i + \left. \frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right|_{E_i, N_i} dV_i + \left. \frac{\partial S_i}{\partial N_i} \right|_{V_i, E_i} dN_i \quad (2)$$

Notemos que esta expresión es más general que las que hemos usado hasta ahora, pues contempla que el número de partículas puede variar.

A partir de aquí, omito los subíndices para que la notación no sea tan pesada. El primer principio nos provee de las dos primeras derivadas:

$$dS|_N = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \Rightarrow \text{esta expresión del primer principio es a } N = cte$$

Entonces:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} = \frac{p}{T}$$

Falta calcular $\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{V, E}$; voy a llamar $\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{V, E} \equiv \text{potencial químico}$

Con esto:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \Rightarrow \boxed{dE = TdS - pdV + \mu dN} \quad \text{Hemos encontrado una forma más general del primer principio, que tiene en cuenta que el número de partículas puede variar. Así, el potencial químico } \mu \text{ se puede interpretar como:}$$

interpretar como:

$$\boxed{\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V}} \quad \text{que nos dice que la energía interna puede variar porque entran o salen partículas del sistema, y completa el primer principio.}$$

completa el primer principio.

Sin embargo, para este caso particular que estamos estudiando, vamos a usar otra interpretación. Vamos a ver que las variables termodinámicas adecuadas para estudiar transformaciones/equilibrio de fases (llamadas *variables de control*) son T y p ; por ello, introducimos la función de Gibbs, ya que justamente $G = G(T, p)$.

Calculemos su diferencial:

$$dG = d(E - TS + pV) = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp = \underbrace{TdS - pdV + \mu dN}_{=dE} - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$\boxed{dG = \mu dN - SdT + Vdp} \quad \text{Otra expresión más general para (ahora) } G = G(T, p, N).$$

Pero entonces:

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p}$$

y, como la función de Gibbs es una función extensiva:

$$G(T, p, N) = Ng(T, p) \Rightarrow \mu = g(T, p)$$

O sea, μ es la función de Gibbs por molécula, y es función de T y p (obviamente, no puede ser función de N).

Entonces, en (2):

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{g(T, p)}{T} dN$$

Si ahora sumamos para ambas fases (vuelvo a poner subíndices):

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{g_1}{T_1} dN_1 \right) + \left(\frac{1}{T_2} dE_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{g_2}{T_2} dN_2 \right) = 0$$

Por las condiciones de vínculo (1):

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{g_1}{T_1} - \frac{g_2}{T_2} \right) dN_1 = 0$$

Como dE_1, dV_1, dN_1 son independientes y arbitrarios, para que toda la expresión sea 0 debe cumplirse

$T_1 = T_2$ \Rightarrow esta condición garantiza que no haya transferencia de calor entre ambas fases (equilibrio térmico).

$p_1 = p_2$ \Rightarrow para que no haya trabajo de una fase sobre la otra (fuerzas iguales y opuestas).

$g_1 = g_2$ \Rightarrow esto garantiza que la energía transportada por partícula debe ser la misma en ambos sentidos. Es importante recalcar que, en el equilibrio va a haber moléculas que pasen de una fase a la otra, pero debe existir un balance en la energía que transportan para que no haya un flujo neto de energía en un solo sentido.

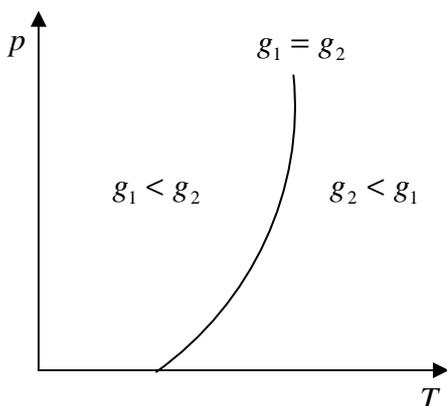
-----⊗-----

Curva de Clausius-Clapeyron

En el diagrama de fases de una sustancia, cada punto (T, p) representa un estado de equilibrio de alguna fase, mientras que las curvas “frontera” entre la zona de estados de una y la zona de estados de otra fase representa el conjunto de estados (T, p) para los cuales coexisten ambas fases. Pero, cómo sabemos qué fase

tenemos a cada lado de la curva de equilibrio?

La sustancia en un estado de equilibrio (T, p) es como si estuviera en contacto con una fuente a esa temperatura T y esa presión p . Por lo tanto, esos estados de equilibrio van a estar caracterizados porque la función de Gibbs, $G(T, p)$, va a ser un mínimo.



Ahora bien, supongamos que $g_1(T, p)$ y $g_2(T, p)$ son las funciones de Gibbs por molécula para la fase 1 y para la fase 2, respectivamente. Por lo tanto, la función de Gibbs total, evaluada para un determinado estado (T, p) , tiene dos posibilidades:

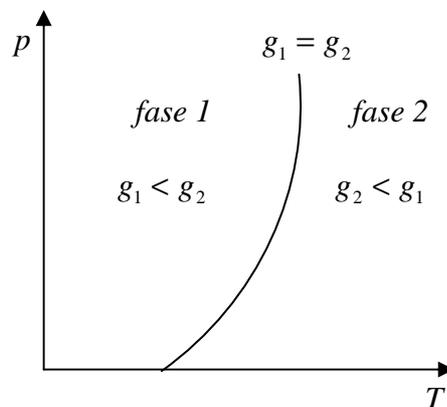
$$G(T, p) = \begin{cases} Ng_1(T, p) & \text{si } (T, p) \text{ corresponde a un estado de fase 1} \\ Ng_2(T, p) & \text{si } (T, p) \text{ corresponde a un estado de fase 2} \end{cases}$$

Entonces, cómo sabemos si ese estado (T, p) corresponde a fase 1 ó 2? Simplemente, viendo cuál de las dos posibles expresiones de $G(T, p)$ tiene menos valor para ese estado (T, p) . Entonces:

Si $g_1(T, p) < g_2(T, p) \Rightarrow (T, p)$ corresponde a fase 1

Si $g_2(T, p) < g_1(T, p) \Rightarrow (T, p)$ corresponde a fase 2

Y ya sabemos que el conjunto de estados (T, p) sobre la curva de coexistencia son tales que $g_1(T, p) = g_2(T, p)$. Por lo tanto, nuestro diagrama se completa así:



- Vamos a encontrar la curva de coexistencia de las fases:

Sea (T, p) un estado sobre la curva; entonces:

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) \quad (3)$$

Diferenciando esta expresión:

$$dg_1 = dg_2 ; \text{ como } g_i = \frac{G_i}{N_i} \Rightarrow dg_i = \frac{dG_i}{N_i} = -\frac{S_i}{N_i} dT + \frac{V_i}{N_i} dp = -s_i dT + v_i dp$$

donde las letras minúsculas representan las magnitudes por molécula. Entonces, en (3):

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

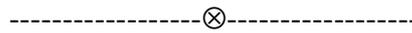
$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}}$$

Esta expresión nos da la pendiente de la curva de equilibrio y se denomina *ecuación de Clausius-Clapeyron*. Como existe un cambio de entropía asociado a la transformación de fase, debe absorberse/cederse calor. Como el proceso tiene lugar a una temperatura dada, el cambio de entropía está relacionado con el calor absorbido/cedido cuando se transforma una cantidad dada de sustancia de fase 1 a fase 2. A ese calor se lo

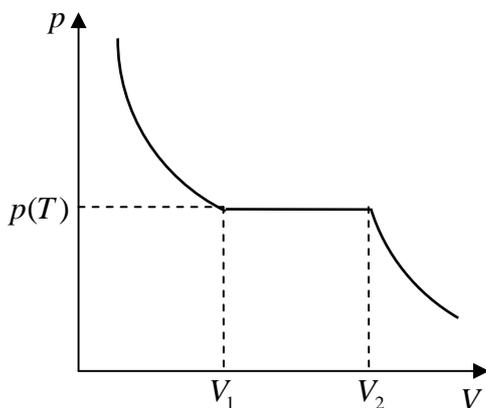
llama *calor latente de la transformación* q_{12} . Entonces, la ecuación de Clausius Clapeyron también puede escribirse como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Por ejemplo, si fase 1 \equiv líquido y fase 2 \equiv sólido, $q_{LS} < 0$ y $(v_S - v_L) < 0$, por lo que la pendiente de la curva de coexistencia S-L es positiva. El agua es una excepción, ya que $v_S > v_L$, por lo que la pendiente, en ese caso es negativa.



Transiciones de fase en un diagrama P-V

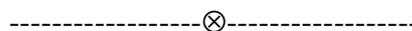


Supongamos una transición de líquido a vapor. La transición se produce a una $T = cte$ y $p = cte$. La presión $p(T)$ se llama presión de vapor a la temperatura T . Supongamos que el sistema se encuentra todo en estado líquido (estado 1). Cuando se le entrega Q , parte del líquido se transforma en gas, hasta alcanzar el estado 2, donde todo es gas. Sin embargo, la coexistencia de ambas fases se produce manteniéndose $T = cte$ y $p = cte$, por lo que la isoterma es horizontal durante la transición. Como la fase gaseosa tiene una densidad mucho menor que la fase líquida,

cuando una cierta masa de líquido se convierte en gas, el volumen total aumenta, aunque la presión y la temperatura permanezcan constantes. Esto es característico de las transiciones de primera especie.

Nota sobre el mecanismo de la condensación:

Debido a la presión superficial de las gotas de líquido, solo pueden coexistir en equilibrio con el gas a una cierta temperatura y presión, aquellas gotas que tengan cierto radio. Las gotas demasiado grandes sienten una presión externa que, para ellas, es muy alta. Para equilibrarse, aumentan el número de moléculas a su alrededor, pero eso las hace crecer aún más. Por el contrario, las gotas muy chicas experimentan, para ellas, una presión muy baja, por lo que tienden a evaporarse, haciéndose cada vez más chicas, hasta desaparecer. Entonces, a menos que todas las gotas tengan exactamente el mismo radio (lo que muy improbable), el tamaño de las gotas tiende a aumentar, por lo que disminuye la cantidad de gas y, por lo tanto, disminuyendo la presión y todo el proceso recomienza. Se produce entonces un proceso autosostenido que favorece la formación de gotas más y más grandes, hasta que todo el vapor pasa a líquido.



Consideremos un sistema formado por un solo componente. La ecuación de estado será:

$$p = p(N, V, T)$$

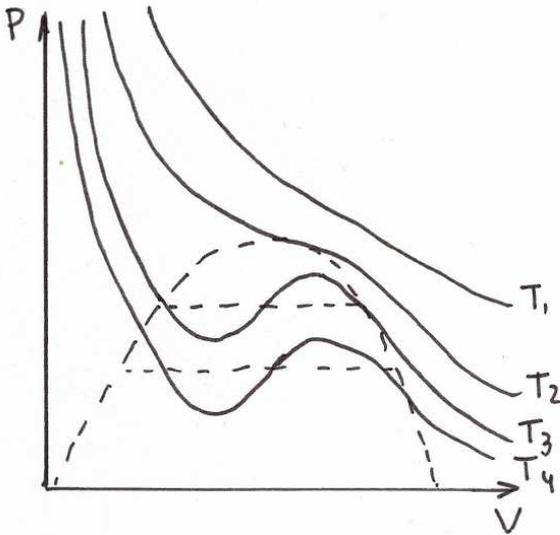
conocida para la región de las variables en que la sustancia es un gas o un líquido.

Por ejemplo, supongamos una ecuación de estado de van der Waals:

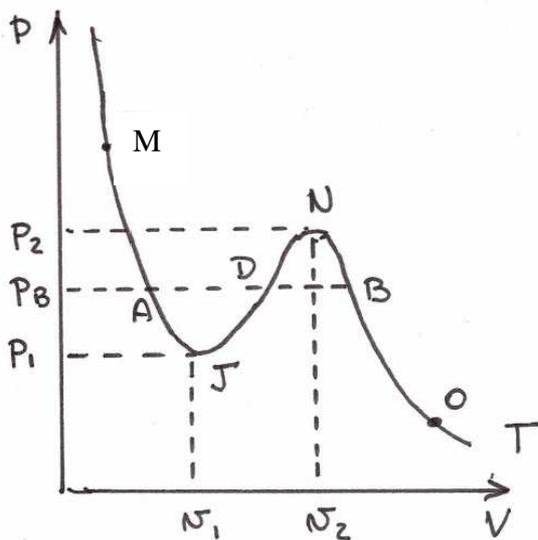
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (\text{para 1 mol})$$

(multiplicando por v^2 , la ecuación es cúbica en v)

$$T_1 > T_2 > T_3 > T_4$$



Supongamos un sistema que está en contacto con una fuente a temperatura T y presión p dadas. Vamos a considerar a T y p las variables independientes del sistema. Analicemos una isoterma particular y vamos a ver que contiene mucha información. Queremos saber a qué p se produce la transformación y, por lo tanto, por dónde pasa la isoterma.



1) Si a T , la presión es suficientemente baja ($p < p_1$), la curva tiene un único valor de $v \Rightarrow \exists$ una única fase bien definida y $\frac{dp}{dv} \leq 0$ (condición de estabilidad ya encontrada). También $\left|\frac{dp}{dv}\right|$ es chico, lo cual implica que la compresibilidad es bastante grande \Rightarrow tenemos fase gaseosa.

2) Para $p > p_2$, otra vez existe una única fase, con un único valor de v . Otra vez $\frac{dp}{dv} \leq 0$, pero $\left|\frac{dp}{dv}\right|$ es grande \Rightarrow tenemos fase líquida.

3) $p_1 < p_B < p_2$: hay tres valores posibles de v para cada p . Vamos a ver cuál es el más estable.

En la zona $v_1 < v < v_2$ (J - N), no se cumple que $\frac{dp}{dv} \leq 0$, por lo que es una zona inestable.

Todavía quedan dos valores entre los cuales hay que decidir, por ej., si $v = v_A$ o $v = v_B$. Como estamos trabajando a p, T , hay que ver la magnitud relativa entre las energías de Gibbs por mol $g_A(T, p)$ y $g_B(T, p)$.

Los cambios de $g = \epsilon - Ts + pv$ pueden calcularse fácilmente a lo largo de la curva a $T = cte$:

$$dg = d(\epsilon - Ts + pv) = -sdT + vdp = vdp$$

Las diferencias de g entre cualquier punto de la curva y algún punto patrón O están dadas por:

$$g - g_O = \int_{p_O}^p vdp$$

o sea, el área entre la curva y el eje p , entre p_O y p . Partiendo de O y realizando la integral, el valor de esta integral aumenta primero hasta que se alcanza el punto N, luego disminuye hasta J, y luego vuelve a aumentar

hacia M:

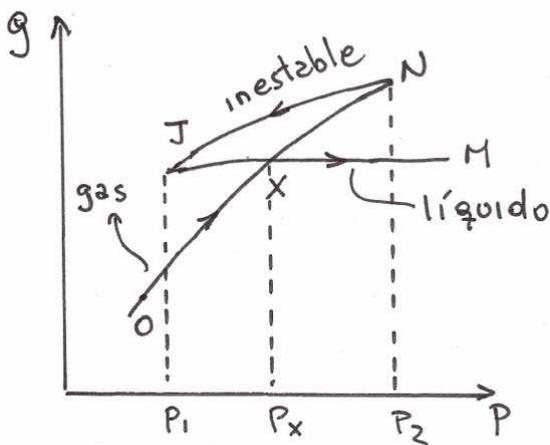
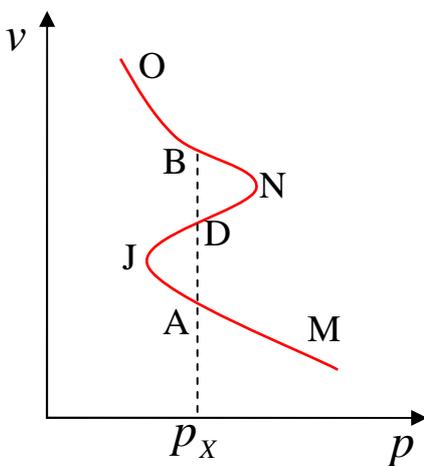
En O tenemos una única fase de alta compresibilidad \Rightarrow gas.

Cuando la presión aumenta hasta $p_1 < p < p_2$, tenemos 3 valores de g :

OXN: $v > v_2$ y alta compresibilidad \Rightarrow gas

JXM: $v < v_1$ y baja compresibilidad \Rightarrow líquido

A lo largo de JN: región inestable.



En X se cortan las dos ramas $\Rightarrow g_L = g_G \Rightarrow$ equilibrio líquido-gas y, por lo tanto, p_X es la presión a la que se produce la transformación de fase.

Notar que en X, la curva se desplaza de la rama OXN a la JXR $\Rightarrow p_X$ es la presión a la que se produce la transformación. Entonces:

$$g_B = g_A \Rightarrow \int_{p_O}^{p_B} vdp = \int_{p_O}^{p_A} vdp \Rightarrow \int_{p_A}^{p_B} vdp = 0$$

$$\Rightarrow \int_A^J vdp + \int_J^D vdp + \int_D^N vdp + \int_N^B vdp = 0$$

Reordenando:

$$\left(\int_J^D vdp - \int_J^A vdp \right) - \left(\int_B^N vdp - \int_D^N vdp \right) = 0$$

$$\Rightarrow \text{área(AJD)} = \text{área(DNB)}$$

-----⊗-----

Ejemplo: *Transición de fase conductor-superconductor.*

Muchos metales, a temperaturas cercanas al cero absoluto, pasan a un estado especial cuya propiedad más notable es la llamada *superconductividad*, que consiste en la desaparición total de la resistencia eléctrica a una corriente continua. La aparición de la superconductividad se produce a una T determinada, que se denomina *temperatura de la transición*.

La ausencia de resistencia no es, sin embargo, una propiedad fundamental del superconductor. Los cambios más profundos al pasar al estado superconductor se producen en las propiedades magnéticas del metal. Las variaciones en las propiedades eléctricas son consecuencia de esos cambios.

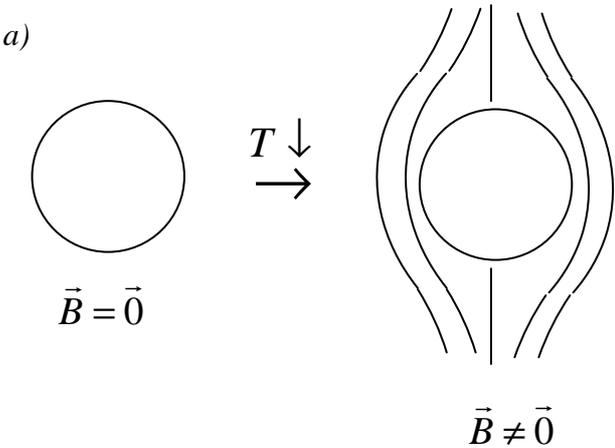
Las propiedades magnéticas de un superconductor se pueden describir de la siguiente manera: un campo magnético nunca penetra en el interior de un superconductor, ie $\vec{B} = \vec{0}$ (inducción magnética) en el interior (salvo en un delgado espesor en el que $\vec{B} \neq 0$). Esta propiedad se presenta con independencia de en qué condiciones tuvo lugar la transición al estado superconductor. Así, si el enfriamiento se produce en presencia de \vec{B} , en el momento de la transición, las líneas de campo son expulsadas fuera del cuerpo. Este efecto se denomina *efecto Meissner*.

Notar que, si la superconductividad se pensara como conductividad $\sigma \rightarrow \infty$ (=conductor perfecto) en la ley de Ohm $\vec{J} = \sigma \vec{E}$, de la ley de inducción de Faraday se desprendería:

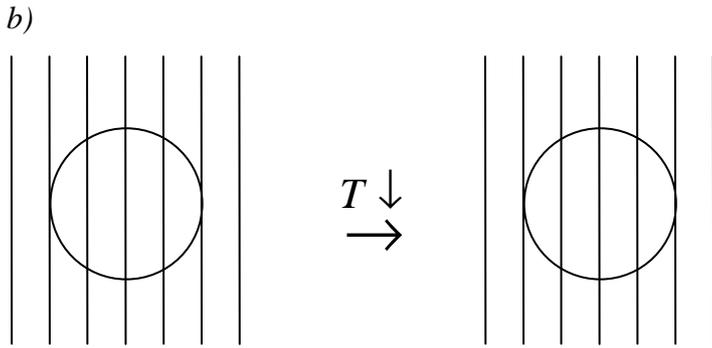
$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \Rightarrow \dot{\vec{B}} = 0 \text{ ie } \vec{B} = c\vec{t}\vec{e}$$

Esto significaría que, si un conductor perfecto se somete a un \vec{B} variable en el tiempo, se inducirían corrientes superficiales que mantendrían $\vec{B} = c\vec{t}\vec{e}$ en el interior. De acuerdo a esto, el campo presente en el conductor perfecto se “congelaría”:

Conductor perfecto

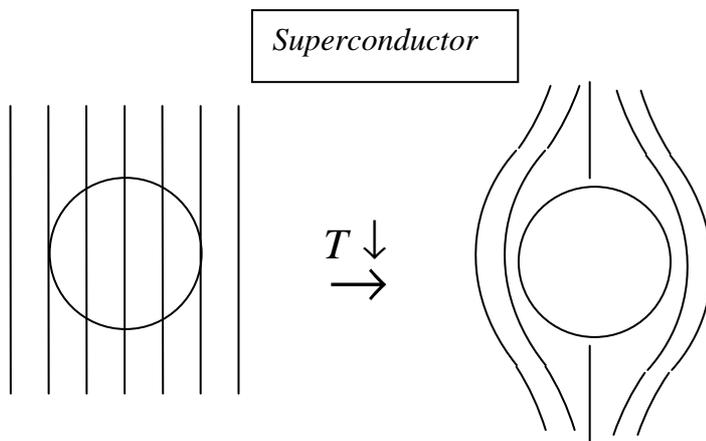


a) Se baja la temperatura T a $\vec{B} = \vec{0}$. Al ponerlo en un campo externo $\vec{B} \neq \vec{0}$, el campo adentro sigue siendo nulo



b) Se produce la transición en presencia de campo. El material “congela” el campo en su interior.

Esto no es lo que se observa en el superconductor:



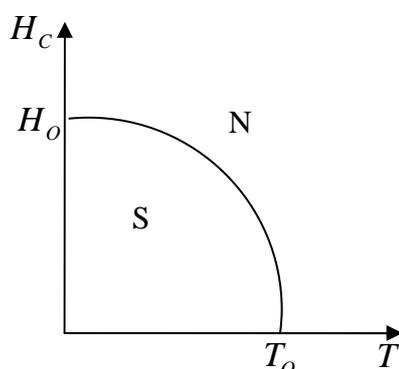
Al producirse la transición, el material “expulsa” el campo de su interior. Se dice que es un material diamagnético perfecto ($\mu \rightarrow 0$).

Notar que el hecho que $\vec{B} = \vec{0}$ dentro del conductor hace que no existan corrientes en volumen sino solo superficiales. Esto se ve pues:

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}_T \quad \text{si } \vec{B} = \vec{0} \Rightarrow \vec{J}_T = \vec{0}$$

Estas corrientes superficiales generan un campo \vec{B}_{int} que exactamente cancela el campo externo. Notar que la circulación de corriente en un superconductor resulta ser posible sin la presencia de campo eléctrico, por lo que no va acompañada de disipación de energía por efecto Joule. Esta propiedad puede describirse diciendo que la resistencia es nula, lo que resulta consecuencia de sus propiedades magnéticas.

Las propiedades superconductoras se destruyen en presencia de un campo magnético suficientemente grande. Este campo crítico \vec{H}_C depende de la temperatura y se anula a la temperatura de transición T_0 :



$$H_c \cong H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_0^2} \right) \quad (4)$$

\Rightarrow la transición de fase se puede representar en un plano (H_c, T) , por lo que se necesita un potencial termodinámico cuyas variables independientes sean H y T . La curva de separación entre los estados del

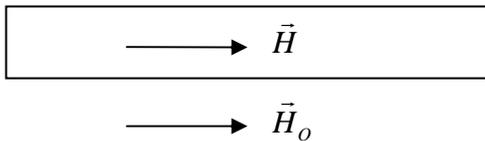
conductor normal (N) y del superconductor (S) es la curva de equilibrio entre ambas fases.

Notemos lo siguiente: el hecho que $\vec{B} = \vec{0}$ dentro del material superconductor implica que hay una magnetización \vec{M} que se opone a \vec{H} :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \frac{\vec{M}_s}{V} = \vec{0} \Rightarrow \vec{M}_s = -\frac{V}{4\pi} \vec{H} \quad \text{donde } \vec{M}_s \equiv \text{momento magnético total del superconductor.}$$

- Vamos a calcular, entonces, el *trabajo de magnetización*.

Consideremos un sistema de volumen V en un campo \vec{H}_o magnético aplicado exteriormente. Vamos a suponer que \vec{H}_o , aunque variable en el espacio, es aproximadamente uniforme en el volumen V (suponemos V suficientemente pequeño). Suponemos una muestra cilíndrica alargada, paralela a \vec{H}_o , tal que la magnetización va a ser prácticamente uniforme y paralela a \vec{H}_o .



En esas condiciones, como \vec{H}_{ig} es continuo:

$$\vec{H} = \vec{H}_o$$

Además, con toda generalidad:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \frac{\vec{M}}{V} = \mu \vec{H}$$

El punto de partida, para aplicar termodinámica a este sistema magnético es el primer principio:

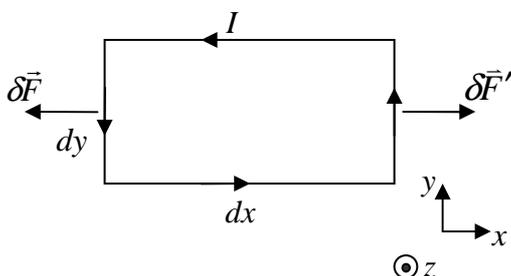
$$dQ = TdS = dE + dW = dE + pdV + dW_{mag}$$

donde dW_{mag} es el trabajo que hace el sistema cuando \vec{H} varía.

Vamos a suponer un campo magnético crítico $\vec{H}_o = H_o \hat{z}$ y que la muestra cilíndrica siempre está orientada paralela al campo (en una dirección que llamamos z). Supongamos que la muestra tiene un momento magnético $\vec{M} = M \hat{z}$ y que el campo exterior en la posición de la muestra se cambia en una pequeña cantidad. El trabajo realizado en este proceso no puede depender de cómo varía el campo. Entonces, hacemos lo siguiente: movemos la muestra desde una posición x en que $\vec{H} = H(x) \hat{z}$ hasta $(x+dx)$, en la que

$\vec{H} = H(x+dx) \hat{z} = \left(H + \frac{\partial H}{\partial x} dx \right) \hat{z}$. Para hacer eso, tenemos que aplicar a la muestra una fuerza $-\vec{F}_x$ (contraria a la que ejerce el campo), y se hace un trabajo dW_{ext} que aumenta la energía de la muestra.

Calculemos \vec{F}_x . Viendo la muestra de frente, se puede pensar como una superposición de espiras:



El momento magnético de una espira:

$$d\vec{m} = \frac{1}{c} I dx dy \hat{z}$$

La energía de interacción con el campo:

$$U = -\vec{m} \cdot \vec{H}$$

$$\left. \begin{aligned} \delta \vec{F} &= -\frac{dU}{dx} \hat{x} = -\frac{1}{c} IdyH\hat{x} \\ \delta \vec{F}' &= \frac{1}{c} Idy \left(H + \frac{\partial H}{\partial x} dx \right) \hat{x} \end{aligned} \right\} d\vec{F}'_x = \frac{1}{c} Idy \frac{\partial H}{\partial x} dx \hat{x} = dm \frac{\partial H}{\partial x} \hat{x}$$

Con lo que:

$$dW_{ext} = -dF'_x dx = -dm \frac{\partial H}{\partial x} dx = -dmdH$$

Para todas las espiras:

$$dW_{ext} = -MdH$$

Con lo que, el trabajo de magnetización del sistema:

$$\boxed{dW_{mag} = MdH}$$

• Entonces:

$$TdS = dE + MdH \quad (\text{podemos considerar que el trabajo de volumen es despreciable})$$

Como necesitamos un potencial termodinámico cuyas variables independientes sean T y H , hacemos:

$$TdS = d(TS) - SdT = dE + MdH$$

$$d(E - TS) = -SdT - MdH$$

$$\Rightarrow \boxed{dF^* = -SdT - MdH}$$

Esta es un energía libre de Helmholtz magnética, donde $M \rightarrow p$ y $H \rightarrow V$.

Se puede ver que esta energía libre es la que se hace mínima si el sistema se mantiene a $T = cte$ y $H = cte$:

La condición de aumento de la entropía para un sistema aislado cuando el sistema toma Q de una fuente a

$T_o = cte$ y $H = cte$ (cf. clase 6):

$$dS + dS_F \geq 0$$

$$dS - \frac{dQ}{T_o} \geq 0$$

$$T_o dS \geq dQ = dE + dW = dE + MdH$$

$$0 \geq dE + MdH - T_o dS$$

Si $T = cte$ y $H = cte$: $0 \geq dE - T_o dS$

Integrando:

$$0 \geq \Delta E - T_o \Delta S = \Delta F^* \Rightarrow F_1^* \geq F_2^*$$

En el equilibrio entre las fases: $F_1^* = F_2^*$

• Ya tenemos el potencial termodinámico para estudiar esta transición y el equilibrio entre ambas fases.

Sobre la curva de equilibrio:

$$F_N^*(T, H) = F_S^*(T, H)$$

Diferenciando:

$$dF_N^*(T, H) = dF_S^*(T, H)$$

$$-S_N dT - M_N dH = -S_S dT - M_S dH$$

$$\Rightarrow S_N - S_S = -(M_N - M_S) \frac{dH}{dT}$$

Como la magnetización del material normal es $M_N \cong 0$:

$$S_N - S_S = M_S \frac{dH}{dT} = \frac{V}{4\pi} H \frac{dH}{dT} \quad (\text{cf. Clausius Clapeyron})$$

Introduciendo la expresión de la curva de equilibrio (4):

$$\Rightarrow \boxed{S_N - S_S = \frac{V}{2\pi} H_o^2 \left(1 - \frac{T^2}{T_o^2}\right) \frac{T}{T_o} \geq 0}$$

Notemos que $S_N \geq S_S$: el estado superconductor es más ordenado que el normal. Luego vamos a ver por qué.

Si la transición se produce a $H = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

Asociado a ΔS hay un calor latente (notar que la transición es isotérmica):

$$Q_{NS} = T(S_N - S_S) > 0$$

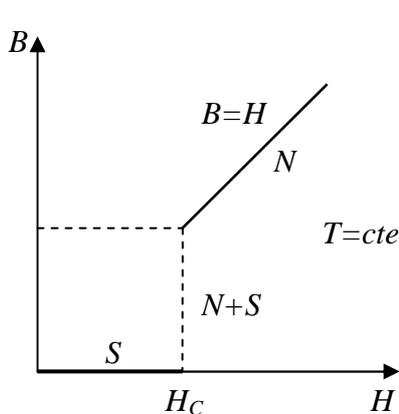
es decir que el metal absorbe calor al pasar de $S \rightarrow N$. El calor específico sufre un salto:

$$\Delta C_H = T \left(\left. \frac{dS_N}{dT} \right|_H - \left. \frac{dS_S}{dT} \right|_H \right) = -\frac{H_o^2}{2\pi T_o} \left[\frac{T}{T_o} - 3 \left(\frac{T}{T_o} \right)^3 \right] = \frac{T}{4\pi} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)^2 + \frac{T}{4\pi} H \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$$

Este salto es característico de las transiciones de 2da especie.

$$\text{Para } \begin{cases} H = 0, T = T_o \rightarrow C_S > C_N \\ T \rightarrow 0 \rightarrow C_N > C_S \end{cases}$$

El efecto Meissner puede representarse en un diagrama (B, H) (confrontar con el diagrama (p, V) para gas-líquido):



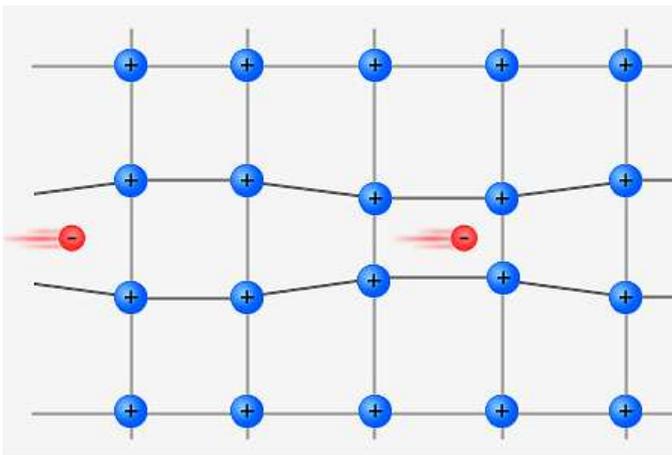
$$B(H) = \begin{cases} 0 & \text{para } |\vec{H}| < H_c \\ H & \text{para } |\vec{H}| > H_c \end{cases}$$

- Vamos a dar una idea (muuy simplificada) de por qué el estado superconductor es más ordenado que el de conductor normal.

La conducción eléctrica se debe a la presencia de electrones ($\equiv e^-$) que se desplazan entre los átomos del metal. Estos electrones de conducción se comportan como un gas de e^- libres. Los e^- son lo que se llaman fermiones (al final del curso vamos a ver de qué se trata), que son partículas que cumplen el principio de exclusión, ie, no puede haber dos e^- en el mismo estado. Como se comportan como un gas de partículas libres, su estado, en principio, puede estar representado por su impulso \vec{p} . La resistencia del material se debe a la interacción de los e^- con las impurezas, los defectos, las vibraciones atómicas y el mismo desorden térmico, que hace que los e^- “choquen” entre sí y cambien su \vec{p} . Estas interacciones conspiran contra la conductividad, y esto es tanto más notable al aumentar la T , ya que esta aumenta la agitación térmica. En presencia de un campo eléctrico, este gas se orienta produciendo una corriente. Si apagamos el campo, ya no hay una dirección privilegiada y los choques al azar de los e^- hacen que la corriente neta sea nula.

Cómo se explica la superconductividad? Tres físicos, Bardeen, Cooper y Schrieffer, propusieron una teoría (hoy llamada teoría BCS) para explicarlo. Esta sería la idea (insisto, muy simplificada):

Supongamos un e^- pasando por la red cristalina de iones positivos. Al pasar, el e^- atrae estos centros positivos, que se acercan al e^- , produciendo, al paso de este, una mayor densidad positiva.



Como los centros positivos son mucho más másicos que el e^- , por inercia tardan un cierto tiempo en volver a su posición original. El resultado es que el e^- va dejando una “huella” de densidad positiva. Un segundo e^- va a moverse hacia las zonas de mayor densidad positiva. El resultado neto es que ambos e^- se mueven en forma correlacionada, *como si* existiera una fuerza atractiva entre ellos. Por supuesto, el efecto es recíproco. Se forma

así un par de e^- (llamado par de Cooper) que actúan en forma conjunta. Este par de e^- ya no se comporta como un fermión, sino como un bosón, donde los bosones, a diferencia de los fermiones, no cumplen el principio de exclusión y, por lo tanto, pueden estar todos en el mismo estado. O sea, el gas de e^- se comporta como un gas de bosones (estos pares de Cooper) y, a bajas temperaturas, pueden estar todos en el mismo estado, o sea con el mismo impulso. Por lo tanto, se mueven como si no interactuaran, ya que no intercambian \vec{p} . Ni las impurezas, ni las vibraciones atómicas, podrán detener a estos pares que se mueven con igual \vec{p} (salvo que la energía térmica sea suficiente como para separar los pares) y, por lo tanto, la corriente fluye sin nada que la perturbe.

Tercer principio de la Termodinámica – Principio de Nernst

El tercer principio, a nivel de la termodinámica macroscópica, es un postulado sin demostración. Se puede enunciar de varias maneras, pero quizá la más conocida sea:

En el cero absoluto, la entropía de un sistema puede siempre considerarse igual a cero.

Como hasta ahora siempre hemos considerado ΔS , físicamente se puede interpretar como que todos los estados posibles de un sistema a $T = 0$ tienen la misma entropía. Esto hace que sea natural elegir uno de estos estados como estado de referencia.

Estadísticamente (y más aún, cuánticamente) el teorema de Nernst se puede demostrar. Vamos a dar algunas ideas. Del primer principio:

$$dS = \frac{dQ_R}{T} = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV$$

$$\text{Podemos considerar que } S = S(E, V) \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{T} > 0$$

O sea que la entropía es una función monótonamente creciente de la energía.

Por otra parte, sabemos que, para una sustancia estable:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = C_V(T) > 0$$

Es decir que la energía es una función monótonamente creciente de la temperatura. Por lo tanto:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V > 0$$

lo cual muestra que la entropía también es una función monótonamente creciente de la temperatura. Como el mínimo valor de T es $T = 0$, también S tendrá su mínimo valor en $T = 0$. Como S está definida a menos de una constante, puede tomarse esa constante tq $S(T = 0) = 0$. Por supuesto, esto no es una demostración pues no es totalmente general, ya que estamos considerando el caso particular en que $V = cte$.

Estadísticamente, recordemos que la entropía estadística es $S = k \ln \Omega(E)$, donde, si al sistema lo caracterizamos por su energía, $\Omega(E)$ es el número de configuraciones (o estados) compatibles con esa energía. Luego, si $S = 0$, el número de estado con esa energía mínima es 1 (o, al menos, un número muy chico).

Este tercer principio tiene la siguiente consecuencia:

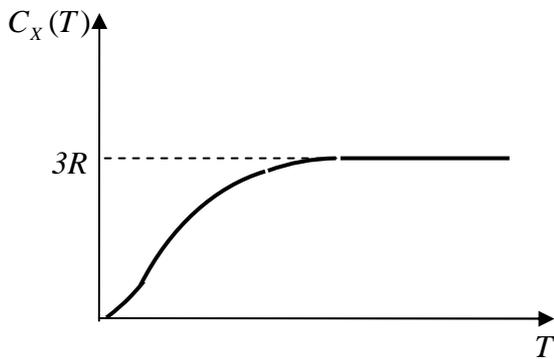
Supongamos que calculamos la variación de la entropía entre dos estados, A y B, caracterizados por temperaturas T_A y T_B :

$$\Delta S = \int_A^B \left. \frac{dQ}{T} \right|_R = \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_X(T)}{T} dT = S(B) - S(A)$$

donde X es un camino reversible y $C_X(T)$ la capacidad calorífica correspondiente a ese proceso X. Pero supongamos ahora que el estado A corresponde a $T_A = 0^\circ K$:

$$\Delta S = \int_{T_A=0}^{T_B} \frac{C_X(T)}{T} dT = S(T_B) - S(0)$$

Para que la integral no diverja, se ve que $C_X(T) \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$, cualquiera sea X. Esto está de acuerdo con la evidencia experimental, en la que se ve que las capacidades caloríficas se comportan más o menos así:



Por ejemplo, para un mol de sólido, a temperaturas altas,

$$C_X \rightarrow 3R$$

El cálculo clásico (como vamos a ver en las próximas clases) reproduce este valor de $3R$, pero no reproduce que

$$C_X(T \rightarrow 0) \rightarrow 0.$$

Este fue el primer problema que surgió que mostraba que la física clásica no explicaba todo.

Pasaron 50 años antes de que un segundo problema,

también termodinámico, reflotara la necesidad de pensar en nuevas ideas.