

Transicions de 1er ordre en un Gas de van der Waals: $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$

Algunes indicacions.

Derivem l'equació a v constant obtenint $(\frac{\partial p}{\partial T})_v = \frac{R}{v-b}$

Reescrivim l'equació: $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ i derivem, a T constant, obtenint $(\frac{\partial p}{\partial v})_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$

Fem ús de la identitat $(\frac{\partial v}{\partial T})_p (\frac{\partial T}{\partial p})_v (\frac{\partial p}{\partial v})_T = -1$ per obtenir $(\frac{\partial v}{\partial T})_p = \frac{R v^3 (v-b)}{R T v^3 - 2a (v-b)^2}$

Des de $du = c_v dT + [T (\frac{\partial p}{\partial T})_v - p] dv = c_v dT + [\frac{RT}{v-b} - p] dv = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$,

Si considerem constant la capacitat calorífica a volum constant trobem:

$$u = u_0 + c_v T - \frac{a}{v}$$

Des de $ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv = (c_v dLnT + \frac{a}{T} \frac{dv}{v^2}) + (\frac{R}{v-b} - \frac{a}{T v^2}) dv = c_v dLnT + R \frac{dv}{v-b}$
i considerem constant la c_v constant trobem:

$$s = s_0 + c_v LnT + R Ln(v - b)$$

Des de $h = u + pv = (u_0 + c_v T - \frac{a}{v}) + (\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}) v$ trobem:

$$h = u_0 + (c_v + \frac{R v}{v-b}) T - \frac{2a}{v}$$

Des de $f = u - Ts = u_0 + c_v T - \frac{a}{v} - Ts_0 - c_v T LnT - RT Ln(v - b)$ trobem:

$$f = u_0 + T(c_v - s_0 - c_v LnT) - \frac{a}{v} - RT Ln(v - b)$$

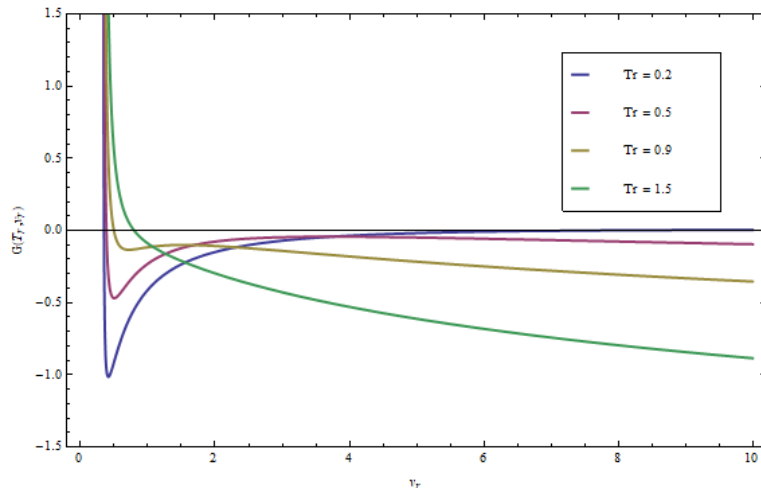
Des de $g = h - Ts = u_0 + (c_v + \frac{R v}{v-b}) T - \frac{2a}{v} - Ts_0 - c_v T LnT - RT Ln(v - b)$ trobem:

$$g = u_0 + (c_v - s_0 - c_v LnT) T - \frac{2a}{v} + RT \frac{v}{v-b} - RT Ln(v - b)$$

En termes de coordenades crítiques: $a = 3 p_c v_c^2$, $b = v_c/3$, $RT_c = \frac{8}{27} 9 p_c v_c$, assumint els orígens $u_0 = s_0 = 0$, considerant $c_v = \frac{3}{2} R$ (la c_v del gas monoatòmic), trobem:

$$g = \frac{a}{b} \left[\frac{2}{3 v_r} + \frac{8}{27} \frac{T_r v_r}{v_r - \frac{1}{3}} - \frac{8}{27} T_r \left(Ln \left[v_r - \frac{1}{3} \right] + \frac{3}{2} Ln T_r + C \right) \right] \quad \text{amb } C = \frac{3}{2} Ln T_c + Ln v_c - \frac{3}{2}.$$

La representació de g fent $\frac{a}{b} = 1$ i $C = 0$ és:



Diverses coses podem concloure de la gràfica:

- Més enllà de la temperatura crítica, l'entalpia lliure és monòtona: fixada la temperatura hi ha una g per cada v_r . En canvi si $T_r < 1$ hi ha dos volums compatibles amb un mateix valor de la g , és a dir hi ha dues possibles fases
- Per a $T_r > 1$ (i també per a valors fraccionaris majors que 0.5) el mínim absolut de g està a volums asimptòticament grans, cosa que vol dir que si partim d'un punt on la temperatura pressió del gas fa correspondre un volum determinat, si fixem la temperatura i eliminem la pressió (la lligadura) el sistema evolucionarà expandint-se contínuament i d'haver certa quantitat de fase líquida inicial, aquesta acabarà evaporant-se.
- Per a $T_r < 0.5$ l'eliminació de la lligadura fa que el sistema evolucione fins el mínim de g , el qual està a volums petits, per tant, la fase de volum molar gran (el vapor) condensa i desapareix formant una macro-gota, probablement sustentada per la tensió superficial, que conté fluid a una pressió finita.
- Si partim d'una temperatura $T_r > 1$ i una determinada pressió p_r i disminuïm la temperatura a volum constant, en travessar $T_r = 1$ se separen espontàniament dues fases.

Una consideració general: la transició de fases és un fenomen col·lectiu. No pot haver canvi de fase en un gas ideal, és a dir, en un sistema de partícules independents. De seguida ens adonem que l'entalpia lliure del gas ideal, $g = h_0 + (c_p - s_0) T - T c_v \ln T - RT \ln v$, és una funció monòtona, és a dir, fixada la temperatura, hi ha una g per cada v i per tant no hi ha possibilitat d'una segona fase. Una transició de fase és un fenomen macroscòpic en el que una munió de partícules, interactuant unes amb les altres, canvien orquestradament la seua disposició relativa en l'espai. Per això la necessitat d'incorporar aquestes interaccions moleculars en l'equació del gas ideal, almenys a través dels paràmetres a i b de van der Waals, per poder construir un model de gas que incorpore la transició i l'equilibri entre fases.

Transicions de segon ordre: Sistemes magnètics

La formulació conjunta de la primera i segon llei de Termodinàmica per sistemes magnètics, en els que considerem que no se realitza treball mecànic de compressió/expansió per ser sòlids, i únicament hi ha el treball del camp magnètic per generar magnetització $d'W = -HdM$, queda:¹

$$dU = TdS + HdM$$

i.e., $U(T, M)$. L'entalpia lliure, $G(T, M)$, que coincideix amb l'energia lliure $F(T, M)$ per no haver treball mecànic, té la temperatura i la magnetització del material com les variables naturals, $F(T, M)$. És un fet experimental conegut que els material paramagnètics² se converteixen en ferromagnètics³ davall d'una certa temperatura crítica T_c . En les rodalies de la temperatura crítica podem expandir l'energia lliure en sèrie Taylor:⁴ $F = F_0 + a(T) M^2 + b(T) M^4 + \dots$

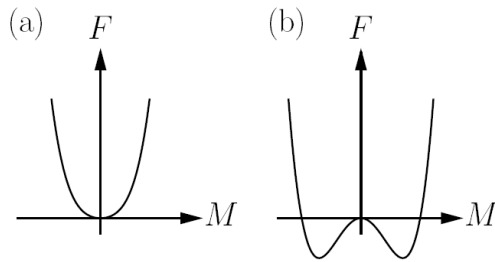
Si escrivim que en les rodalies de la temperatura crítica $a(T) = a_0(T - T_c)$ i que el menor coeficient del terme quàrtic és aproximadament constant, $b(T) \approx b_0 > 0$, podem visualitzar el cavi de fase:

¹ Fixem-nos en el signe: si $dM > 0$ és perquè el camp extern realitza treball que s'acumula fent créixer la magnetització i l'energia interna del sistema, per això el treball porta signe negatiu i hi ha un signe positiu en la formulació conjunta dels dos principis (el camp H marca la direcció positiva de l'eix).

² Els material paramagnètics tenen moments magnètics lliures (espín o orbitals) els quals tenen tendència a alinear-se paral·lelament a un camp magnètic aplicat. Tanmateix, en retirar-se el camp magnètic, l'entropia destrueix l'alineament magnètic, que ja no està afavorit energèticament.

³ Una volta magnetitzats, els materials ferromagnètics mantenen la magnetització encara que retirem el camp magnètic.

⁴ Fixem-nos que l'energia lliure presenta la simetria $M \rightarrow -M$, és a dir, revertir el signe de la magnetització no afecta l'energia. Per això les potències senars de l'expansió s'anul·len.



si $T > T_c$ el coeficient a és positiu i $F(T, M)$ presenta un mínim a $M = 0$ (figura a).⁵

si $T < T_c$ el coeficient a és negatiu i $F(T, M)$ presenta dos mínims a $M \neq 0$ i un màxim a $M = 0$ (figura b).⁶

Per això, si apliquem un camp sobre un material paramagnètic a $T > T_c$, aquest respon presentant magnetització M en la direcció del camp. En desconnectar el camp, però, el sistema evoluciona espontàniament cercant el mínim de l'energia lliure, cosa que el fa perdre la magnetització. Tanmateix si fem el mateix procés a $T < T_c$, igualment el material respon mostrant magnetització en la direcció del camp. En desconnectar el camp, també el sistema evoluciona espontàniament cercant el mínim de l'energia lliure, que ara acorre a un valor no nul de la magnetització.

Més interessant encara és minvar la temperatura en absència de camp aplicat. Inicialment $T > T_c$ i la magnetització és $M = 0$. Però en superar el llindar de $T = T_c$, aquesta configuració de magnetització zero és inestable i a la més petita i inevitable fluctuació el sistema evoluciona, perd la isotropia i apareix una magnetització $M = \pm \sqrt{\frac{a}{2b}}$, el signe concret de la qual serà determinat per la fluctuació inicial que separe el sistema del màxim inestable.

Transicions crítiques: De nou el gas real

Les variables naturals de l'energia lliure d'un gas són temperatura i volum molar, que és equivalent a usar temperatura i densitat $F(T, \rho)$. Si anomenem ρ_c a la densitat en el punt crític, fixem la temperatura (en les rodalies del punt crític) i expandim l'energia lliure al voltant de la densitat crítica, amb $\phi = \rho - \rho_c$, trobem $F(\phi) = F_0 + a(T) \phi^2 + b(T) \phi^4 \dots$ on les potències senars no estan presents perquè, en les rodalies del punt crític, fixada la temperatura, l'energia lliure és una funció parella, $F(\phi) = F(-\phi)$, perquè el sistema no mostra preferència per cap de les dues fases (líquid o gas): s'observa que la corba de coexistència és simètrica respecte a ρ_c , cosa que significa que les desviacions de densitat a esquerra i dreta de ρ_c són energèticament equivalents. Ara bé, aquesta equidistància de les densitats del líquid i el gas respecte de la densitat crítica únicament és certa en les rodalies del punt crític, i es trenca a temperatures més baixes on es produeix la transició de fase de primer ordre. Expandim també el coeficients al voltant de T_c : podem aproximar $a = a_0 (T - T_c)$, $a_0 > 0$, perquè aquest coeficient, que és el més gran, és qui determina si el sistema presenta una o dues fases i, per tant, cal esperar que canvie de signe a $T = T_c$ (i per això fem zero el terme constant de la seua sèrie Taylor). Tanmateix, aproximem el coeficient b per una constant positiva, atès que aquest ha d'estabilitzar l'energia lliure quan el terme quadràtic siga negatiu, evitant que els sistema se desintegre (i.e. F trobe el mínim a densitat infinita). Aleshores construïm el model $F(\phi) = F_0 + a_0 (T - T_c) \phi^2 + b_0 \phi^4$ i trobem el valor d'equilibri de ϕ minimitzant $F(\phi)$: $\frac{\partial F}{\partial \phi} = 0 \rightarrow 2a_0(T - T_c)\phi + 4b_0 \phi^3 = 0$. Si $T > T_c$ aleshores sols hi ha una solució real que és un mínim a $\phi = 0$ (una única fase). Si $T < T_c$ trobem tres solucions reals: $\phi = 0$, que és un màxim, i dos mínims (dos fases) a $\phi = \pm \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{2b_0}}$.

⁵ $F = F_0 + a M^2 + b M^4$, $F' = 2aM + 4b M^3 = 0 \rightarrow M = 0$, $F'' = 2a + 12 bM^2$, $F''(0) = 2a > 0$, mínim.

⁶ $F = F_0 - a M^2 + b M^4$, $F' = -2aM + 4b M^3 = 0 \rightarrow M = 0, \pm \sqrt{\frac{a}{2b}}$, $F'' = -2a + 12 bM^2$, i hi ha dos mínims $F''(\pm\sqrt{a/2b}) = 4a > 0$ i un màxim $F''(0) = -2a < 0$.

Model microscòpic de la transició de fase

Considerem un gas clàssic de N partícules interaccionant en una caixa 3D de volum V . L'energia cinètica de cada partícula és $T = \frac{p^2}{2m}$ i les interaccions podem representar-les amb el potencial:

$$V = \sum_{i<j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i<j<k} V_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \sum_{i<j<k<l} V_4(\dots) + \dots$$

on $V_n \sim \frac{\varepsilon_n}{(r_{ij}, r_{ik}, \dots)^\alpha}$ amb $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3 \dots$

Per entendre per què, malgrat que les interaccions són de dos cossos, hi poden haver termes de més de dos cossos⁷ cal tindre present que és cert que, en un ampli rang de pressions i temperatures, la interacció atractiva en un gas de van der Waals pot ser ben representada amb perturbacions fins de segon ordre, que donen com a resultat que la interacció és la suma d'interaccions entre parells d'àtoms:

$$E_0^{(2)} = - \sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i} H_{i0}}{E_i - E_0} \sim \frac{\alpha^2}{r_{12}^3 r_{12}^3},$$

l'última proporcionalitat (\sim) deriva del fet que els elements de matriu H_{0i} contenen factors tipus k/r_{12}^α ($\alpha = 3$ en el cas d'interaccions entre dipòls que donen lloc al potencial de dispersió de London $\sim 1/r^6$). Si la perturbació arriba a tercer ordre, tindriem anàlogament,

$$E_0^{(2)} = \sum_{j \neq 0} \sum_{i \neq 0} \frac{H_{0j} H_{ji} H_{i0}}{(E_i - E_0)(E_j - E_0)} \sim \frac{\alpha^3}{r_{12}^3 r_{23}^3 r_{31}^3}$$

En general, podem escriure el potencial en la forma:⁸

$$V = \sum_{i<j} \frac{\varepsilon_1}{r_{ij}^\alpha} + \sum_{i<j<k} \frac{\varepsilon_2}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^\beta} + \sum_{i<j<k<l} \frac{\varepsilon_3}{(r_{ij} r_{ik} r_{il} r_{jk} r_{jl} r_{kl})^\gamma} + \dots$$

On cal que:

$\alpha, \beta, \gamma > 0$ per assegurar que les interaccions són atractives a llargues distàncies.

$\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$ perquè el terme perturbatiu són progressivament menors i cosa que garanteix que les interaccions two-body dominen a temperatures altes, però les many-body ho facin a temperatures baixes.

Si $\alpha < 3$, les interaccions two-body divergeixen a llargues distàncies, mentre que si $\alpha > 3$ només actuen a curt abast.

Triant $\beta = 2\alpha$ i $\gamma = 3\alpha$, garantim que les interaccions many-body es manifesten només quan les partícules ja estan prou a prop.

Podem escriure l'energia interna aproximadament com:⁹

$$U = Nk_B T + N \frac{N}{V} \langle V_2 \rangle + N \left(\frac{N}{V} \right)^2 \langle V_3 \rangle + \dots$$

Com que les interaccions de molts cossos són menys probables en règims de temperatura alta, és natural modelar la seva intensitat relativa mitjançant un factor que decreix amb la temperatura. Per tant, podem aproximar $\varepsilon_n \sim \varepsilon_1 (T/T_0)^n$, on T_0 és una temperatura característica del sistema (pot ser la temperatura d'interacció dominant o la temperatura d'una transició de fase) i $\varepsilon_1 = k_B T_0$, de manera que l'energia interna del gas és:

$$U = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \varepsilon_n \left(\frac{N}{V} \right)^n = \varepsilon_1 \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \left(\frac{N}{V} \right)^n$$

A temperatura alta els excitons són bàsicament individuals (fins i tot les interaccions de dos cossos són rebutjables enfront de l'energia cinètica de les partícules $\sim Nk_B T$), però a mesura que baixa la temperatura davall un cert llindar T_0 , fins i tot les interaccions de dos cossos no són suficients per descriure bé el sistema i són les interaccions de tres i més cossos les que passen a dominar, creant-se agregats col·lectius de baixa energia, determinant així una nova fase del sistema.

⁷ Recomanable llegir B.M. Axilrod and E. Teller, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 299.

⁸ Físicament podem entendre que la presència d'un tercer cos pot polaritzar els dos cossos que estan interaccionant canviant-los el seu moment dipolar i per tant la interacció que tenien quan estaven aïllats.

⁹ Quan considerem interaccions de més d'un cos en un gas, la probabilitat que N partícules estiguen en un volum determinat depèn de la seva densitat: per interaccions de dos cossos, la probabilitat és proporcional a la densitat del sistema N/V , per interaccions de tres cossos, la probabilitat que tres partícules estiguen simultàniament en la regió d'interacció serà proporcional a $(N/V)^2$ etc.