SISTEMAS REALES

· La idea de este capítulo es aprender a desarrollar en serie.

· A priori esto es un crisis: todas las partículas interaccionan con todas, hay apantallamiento...
↓
esto a bloque se conoce como "partícula vecina"

· Otra aproximación es considerar que los vecinos crean un campo promedio (p.ej., magnético si el sistema es magnético) y es ese campo promedio el que interacciona con las partículas.

· Por otra parte, cuando la energía de interacción es mucho menor que kT, la interacción no puede competir con el desorden térmico y aparece una transición de fase. (las transiciones de fase son intrínsecas a la interacción)
↓
p.ej.: fluido → gas

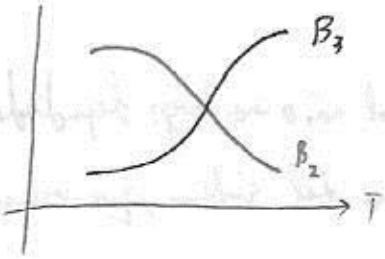
DESARROLLO DEL VIRIAL

→ un gas es un sistema muy interesante: las medidas son fáciles de realizar y se pueden deducir aspectos de los sistemas con interacción

· La idea es realizar la siguiente aproximación de la presión:

$$P = \frac{RT}{v}\left[1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \dots\right]$$

· Los coefisientes se pueden hallar tanto teórica como experimentalmente. Generalmente:



donde la escala de B_3 es ~2 órdenes de magnitud inferior a la de B_2

· Análogamente, se puede hacer:

$$v = \frac{RT}{P}\left[1 + B_2'(T)P + B_3'(T)P^2 + \dots\right]$$

$$B_2'(T) = \frac{B_2(T)}{RT}$$

$$B_3'(T) = \frac{B_3(T) - B_2^2(T)}{(RT)^2}$$

· La energía libre vale:

Término del gas perfecto

$$F = -\int P\,dV = F^{GP}(T) + NRT\sum_{n\geq 2}\frac{B_n(T)}{n-1}\frac{1}{v^{n-1}}$$

· Para hallar los coeficientes, usaremos un método desarrollado por M. G. Mayer:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

en el macrocanónico, $\mathcal{Z} = \sum_N \left[e^{\beta\mu N}\left(\sum_{\vec{p}_1,\dots,\vec{p}_N} e^{-\beta\sum\frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta U}\right)\right] = \sum_N e^{\beta\mu N}\frac{1}{N!\,h^{3N}}\underbrace{\int e^{-\beta\sum p_i^2/2m}\,d^{3N}p}_{A=(2\pi mkT)^{3N/2}}\cdot$

porque las partículas son indistinguibles

$$\cdot\underbrace{\int e^{-\beta U}\,d^{3N}r}_{B}$$

definimos $Q_N \equiv \frac{1}{V^N}\int e^{-\beta U(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_N)}\,d^{3N}r = \frac{B}{V^N}$, la integral de configuración (está relacionada con las configuraciones de la interacción)

esta integral tendrá un potencial más o menos largo dependiendo de la aproximación de vecinos, y por tanto de la configuración geométrica del sistema, que usemos.

Así,

$$Z = \sum \left(e^{\beta\mu} \frac{V (2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \right)^N \frac{1}{N!} Q_N \equiv \sum \frac{1}{N!} \xi^N Q_N$$

$$P \cdot V = kT \ln Z = kT \ln \Big[1 + \underbrace{\xi Q_1 + \frac{1}{2!} \xi^2 Q_2 + \frac{1}{3!} \xi^3 Q_3 + \dots}_{x} \Big]$$

de ahí que
uso el corchetón

x son correcciones al gas ideal $\Rightarrow$ pequeño $\Rightarrow$ desarrollo en serie

$$P \cdot V = kT \Big[\left(\xi Q_1 + \frac{1}{2} \xi^2 Q_2 + \dots \right) - \frac{1}{2} \left(\xi Q_1 + \frac{1}{2} \xi^2 Q_2 + \dots \right)^2 + \frac{1}{3!} (\dots)^3 + \dots \Big]$$

reagrupando:

$$P \cdot V = kT \Big[\xi Q_1 + \frac{1}{2} \xi^2 (Q_2 - Q_1) + \frac{Q_3 - 3 Q_1 Q_2 + 2 Q_1^3}{6} \xi^3 + \dots \Big] =$$

$$= kT \sum_n b_n \xi^n$$

$$b_1 = Q_1 = 1$$

$$b_2 = \frac{Q_2 - Q_1}{2}$$

$$b_3 = \frac{Q_3 - 3 Q_1 Q_2 + 2 Q_1^3}{6}$$

$$\dots$$

(en principio los b_i son calculables mediante integrales)

Para que esto tenga sentido manejable, necesitamos despejar el potencial químico. La variable relacionada con μ es N:

$$N = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial \mu}$$

$\xi = \sum a_n N^n$ y despejo

haciendo las cuentas: $N = \sum_n n b_n \xi^n$. Si despejamos ξ y sustituimos:

$$\xi = N - 2b_2 N^2 + (8b_2^2 - 3b_3)N^3 + \dots$$

$$PV = NkT - b_2 N^2 + (4b_2^2 - 2b_3)N^3 + \dots$$

· Sustituyendo en la ecuación del virial (el v que aparece ahí es volumen específico):

$$P = \frac{NRT}{V}\left[1 + \frac{B_2(T)}{V}N + \frac{B_3(T)}{V^2}N^2 + \dots\right]$$

$$\boxed{\begin{aligned} B_2(T) &= -Vb_2 \\ B_3(T) &= (4b_2^2 - 2b_3)V^2 \\ &\dots \end{aligned}}$$

(aquí va el volumen de toda la vida)

(habrá que coger más términos cuanto menos ideal sea el gas)

· Aquí entra Mayer: ¿cómo calculamos los coeficientes del virial?

Como se ve, Q_i es la interacción de i partículas. En lo que sigue, consideraremos que las interacciones son binarias (como consecuencia, p. ej., a colisiones)

$$\cdot\ Q_1 = \frac{1}{V}\int d\vec{r}_1 = \frac{V}{V} = 1$$

Una partícula no interacciona consigo misma

$$\cdot\ Q_2 = \frac{1}{V^2}\iint e^{-\beta \overbrace{U(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}^{=U_{12}}}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2$$

$\frac{1}{V^2}\int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2$ (lo que sumamos)

$$\Rightarrow b_2 = \frac{Q_2 - Q_1^2}{2} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{V^2}\iint e^{-\beta U_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \left(\frac{1}{V}\int d\vec{r}_1\right)^2\right]$$

así, $b_2 = \frac{1}{2V^2}\iint (e^{-\beta U_{12}} - 1)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \Rightarrow B_2 = -\frac{N_A}{2V}\iint (e^{-\beta U_{12}} - 1)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 =$

hecho que aparezca v es un volumen específico

$$= -\frac{N_A}{2V}\iint f_{12}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2$$

→ sólo las interacciones que consideramos (1 vecino, p.ej.)
↳ la geometría no va a limitar esto

así:

$$Q_n = \frac{1}{V^N} \int \cdots \int e^{-\beta \sum U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)} \, d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N$$

por tanto

$$b_3 = \frac{1}{6}\left[\frac{1}{V^3} \iiint \underbrace{e^{-\beta U_{12}}}_{1+f_{12}} \underbrace{e^{-\beta U_{13}}}_{1+f_{13}} \underbrace{e^{-\beta U_{23}}}_{1+f_{23}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 - \frac{3}{V^3} \underbrace{\iint e^{-\beta U_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_1}_{-\frac{3}{V^3}\iiint (1+f_{12})\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \;=\; -\frac{1}{V^3}\iiint [(1+f_{12})+(1+f_{13})+(1+f_{23})]\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3} \overset{\alpha_3}{\overset{\shortparallel}{}} + \right.$$

¿Cómo es?

$$\left. + \frac{2}{V^3}\Big[\underbrace{\int d\vec{r}_1}_{\iiint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3}\Big]^3 \right] =$$

$$= \frac{1}{6V^3} \iiint \left(f_{12} f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23}\right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

¿Cómo es?

Ahora, $B_3(T) = N_A^2 V^2 (4 b_2^2 - 2 b_3)$. Como $b_2^2 = \frac{1}{4V^4}\left(\iint f_{12}\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\right)\left(\iint f_{12}\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\right) =$

$$= \frac{1}{4V^3} \iiint f_{12} f_{13}\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \text{, se tiene:}$$

$$B_3(T) = -\frac{N_A^2}{3V} \iiint f_{12} f_{13} f_{23}\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

Como se puede ver:

$$b_n = \frac{1}{n!\,V^n} \int \cdots \int S_n \, d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n$$

$$B_n = -\frac{(n-1)\, N_A^{(n-1)}}{n!\; V} \int \cdots \int S_n' \, d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n$$

con S_n y S_n' la suma de todos los grafos simple y doblemente conectados, respectivamente, que se pueden hacer con n partículas

con f_{12} la función de Mayer. Pasando a coordenadas de C.M.:

$$f_{12} = e^{-\beta V_{12}} - 1 \equiv f(\vec{r}) = e^{-\beta V(\vec{r})} - 1$$

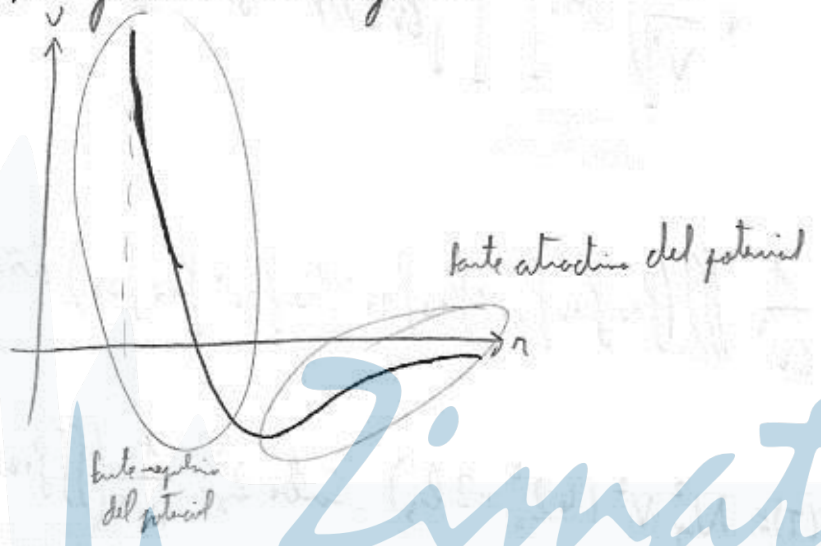
así, $B_2(T) = -\frac{N_A}{2V} \int d\vec{r}_1 \int f(\vec{r})\, d\vec{r} = -\frac{N_A}{2} \int f(\vec{r})\, d\vec{r} = B_2(T)$

Mayer del dos

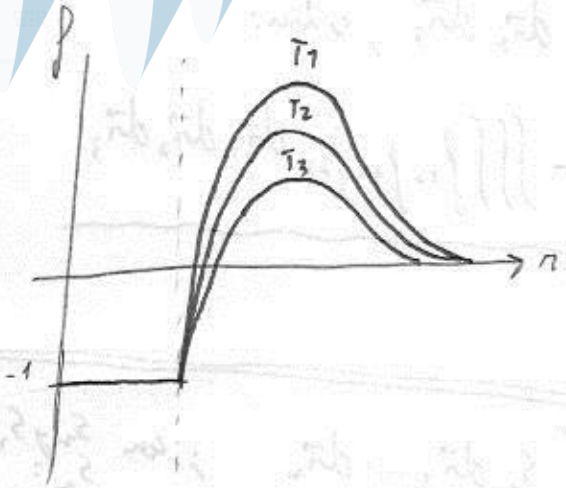
$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$

$\vec{r}_1 = \vec{r}_1$

análogamente con todas las integrales lineales. En general:



por tanto:



$T_1 < T_2 < T_3$

una función más manejable porque no estalla

· Para Q_3 necesitaríamos $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$. Si suponemos que las interacciones van a pares:

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

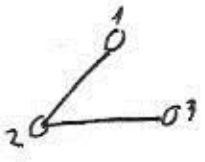
$i > j \rightarrow$ hacemos cuentas de más

hecho:

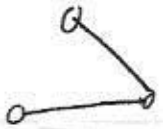
- Grafos simplemente conectados: al contarse ellos, puede quedar alguna partícula libre
- Grafos doblemente conectados: al contarse ellos, no queda partícula suelta

Ejemplo:

$n=3$:



$f_{12} f_{23}$

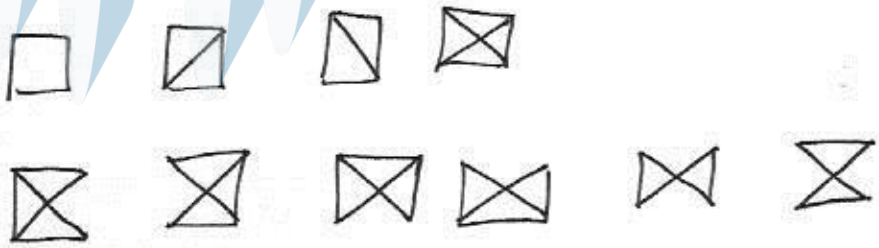


$f_{13} f_{23}$

$f_{12} f_{13}$

$f_{13} f_{12} f_{23}$

$n=4$. Luego sólo los doblemente conectados:



- Ahora viene la parte penosa: las integrales son del tipo $\int \cdots \int (f_{12} f_{13} \cdots) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n$

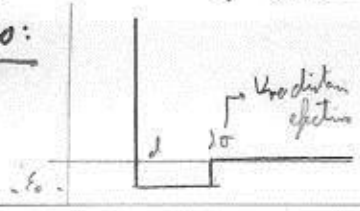
La pregunta del millón es: ¿cuál es la forma del potencial? Los más simples son:

- Potencial de esferas duras: $U(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq d \\ 0 & \text{si } r > d \end{cases}$ (d sería el diámetro de las esferas)

Se considera que alrededor de cada partícula hay una esfera de exclusión indefinida (e.g. la esfera de carga)

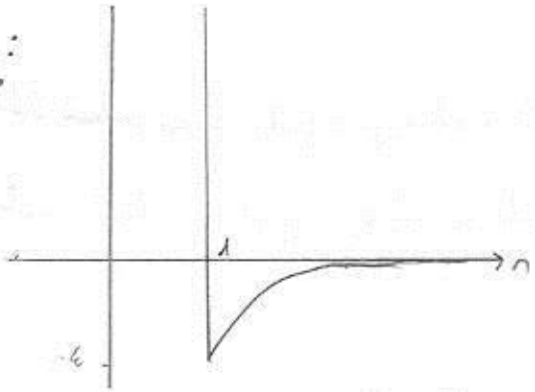
nótese que es totalmente repulsivo.

- Potencial de pozo cuadrado:



se le añade un término atractivo al potencial de esferas duras

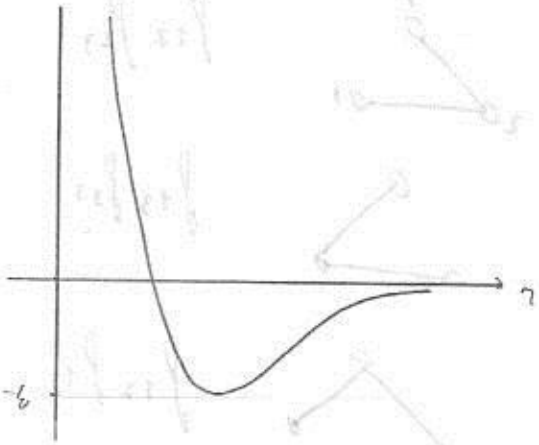
· Potentiel de Sutherland :



$$U(r) = -\varepsilon_0 \left(\frac{d}{r}\right)^6$$

Nécessaire

· Potentiel de Lennard-Jones : (06-12)



$$U(r) = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

ECUACIÓN DE VAN DER WAALS $\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=KT$

· El potencial es de tipo Sutherland con $n=6$: repulsión de esferas duras y atracción por fuerzas de Van der Waals (dipolo-dipolo):

$$V(r)=\begin{cases}\infty & r<d_0\\ -\varepsilon_0\left(\frac{d_0}{r}\right)^6 & r\geq d_0\end{cases}$$

· Hallamos la ecuación de Van der Waals tomando el primer término del virial y haciendo $\frac{\varepsilon_0}{kT}\ll 1$ ⇒ Las distancias intermoleculares son mayores que los diámetros moleculares

$$P=\frac{kT}{v}\left(1+\frac{B_2(T)}{v}\right)$$

haciendo las cuentas:

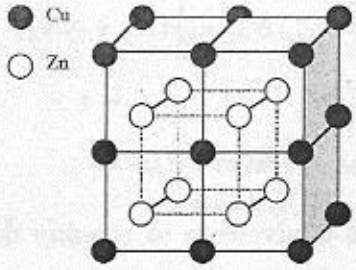
$$B_2(T)=\frac{2\pi d_0^3}{3}\left(1-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

y da. (solución $1+\frac{2\pi d_0^3}{3v}\simeq\left(1-\frac{2\pi d_0^3}{3v}\right)^{-1}$ ~ distancia media

$d_0 <<<< \sqrt[3]{v}$ ↳ el volumen libre para cada molécula.

Hay 2 tipos de orden: · Corto alcance: entre una molécula y vecinas próximas (p.ej., en un líquido)
· Largo alcance: globalmente

TRANSICIONES ORDEN-DESORDEN
MODELO DE BRAGG-WILLIANS



→ esto es a 0K (a ≠ 0K puede haber átomos de Zn en la red del Cu y viceversa)

ε_{AA} = energía de interacción (enlace) de A con A.
ε_{BB} = energía de interacción (enlace) de B con B.
ε_{AB} = energía de interacción (enlace) de A con B.

En la fase ordenada, los átomos A están en la subred 1 y los átomos B en la subred 2

N_A= Número de partículas A (también, número de sitios (nudos) en la subred 1).
N_B= Número de partículas B (también, número de sitios (nudos) en la subred 2).
$N_A + N_B = N$ (Número total de partículas, que coincide con el número de sitios (nudos) en las dos subredes.).
N_{A1}= Número de átomos A en la subred 1.
N_{A2}= Número de átomos A en la subred 2.
N_{B1}= Número de átomos B en la subred 1.
N_{B2}= Número de átomos B en la subred 2.

la fracción de átomos total que son de tipo A

$$N_A = N_{A1} + N_{A2} \equiv c_A N$$
$$N_B = N_{B1} + N_{B2} \equiv c_B N \qquad \text{(VII.1)}$$
$$N_{A1} + N_{B1} = N/2 = N_{A2} + N_{B2}$$ → en cada subredes cabe una n° de átomos
$$N_A + N_B = N$$

Hay dos tipos de aleación: α → Orden
β → Desorden

a 750°C hay una transición de fase: la mitad de la subred de Cu está ocupada por átomos de Zn y viceversa. En esto consiste la transición orden → desorden

Parámetro de orden

$$m = \frac{N_{A1} - N_{A2}}{N_A} \qquad \text{(VII.2)}$$

$m = 1 \Rightarrow$ Orden completo (todos los átomos en su sitio)

$$N_{A1} = \frac{1}{2} N_A (1+m) \quad ; \quad N_{B1} = \frac{1}{2}(N_B - mN_A)$$

$$N_{A2} = \frac{1}{2} N_A (1-m) \quad ; \quad N_{B2} = \frac{1}{2}(N_B + mN_A) \qquad \text{(VII.3)}$$

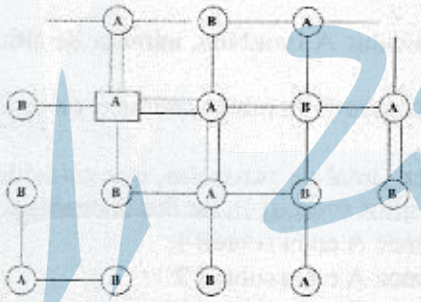
nº de enlaces A-A nº de enlaces A-B

$$E = N_{AA}\varepsilon_{AA} + N_{BB}\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB} \qquad \text{(VII.4)}$$

nº de enlaces B-B

el cual es a todos los efectos equivalente al término de interacción entre espines del modelo de Ising:

$$E = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \qquad \text{(VII.5)}$$



(una interacción cuando fijan ideas)

La interacción de los átomos A (así a A-A hay doble interacción)

$$qN_A \equiv 2N_{AA} + N_{AB} \qquad (.6)$$

→ el número de interacciones de átomos A (la N_{AA} suma doble)

$$qN_B = 2N_{BB} + N_{AB} \qquad (.7)$$

Trabajamos con la energía: $F = -kT \ln Z = U - TS$

→ la entropía de mezcla (cómo cuando trabajamos con gases)

$U \downarrow N_{AA}\varepsilon_{AA} + N_{BB}\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB}$

(no escribimos la parte cinética porque no interviene la temperatura)

pág. 17

el problema es que queremos $U = U(m)$

$$N_{AB} = qN_A - 2N_{AA}$$
$$N_{BB} = \frac{1}{2}qN + N_{AA} - qN_A \qquad (.8)$$

$$E = (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB})N_{AA} + [q(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_B)N_A + \frac{1}{2}q\varepsilon_{BB}N] =$$

$$= (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB})N_{AA} + \text{cte.} \qquad (.9)$$

Para hallar N_{AA}, planteamos la hipótesis de que orden de corto alcance y orden de largo alcance están relacionados:

$$\frac{N_{A1}}{\frac{N}{2}} \text{ y } \frac{N_{A2}}{\frac{N}{2}} \Rightarrow \text{Orden de largo alcance} \qquad (.10)$$

(cuántos átomos hay en cada subred)

$$\frac{N_{AA}}{q\frac{N}{2}} \Rightarrow \text{Orden de corto alcance} \qquad (.11)$$

(cuántas interacciones A-A hay $\Rightarrow$ cuántos de A rodeados hay átomos de A)

inducción de orden de corto alcance a partir del de largo alcance la escriben Bragg y Willians matemáticamente como:

$$\frac{N_{AA}}{q\frac{N}{2}} = \frac{N_{A1}}{\frac{N}{2}}\frac{N_{A2}}{\frac{N}{2}} \quad \text{(no existe desviación significativa)} \qquad (.12)$$

$$N_{AA} = qc_A^2\frac{N}{2}(1-m^2) \qquad (.13)$$

$$E = \text{cte} - qNc_A^2\varepsilon m^2 \qquad (.14)$$

con

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) - \varepsilon_{AB} \qquad (.15)$$

$$F = U - TS \tag{.16}$$

$$S = -k\left[N_{A1}\ln\frac{2N_{A1}}{N} + N_{A2}\ln\frac{2N_{A2}}{N} + N_{B1}\ln\frac{2N_{B1}}{N} + N_{B2}\ln\frac{2N_{B2}}{N}\right] \tag{.17}$$

→ Ecuación de estado m=m(T)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{T,V,\ldots} = \boxed{-2qc_A\varepsilon m + \frac{1}{2}kT\ln\frac{(1+m)(c_B+c_Am)}{(1-m)(c_B-c_Am)} = 0} \tag{.18}$$

Scontegbitoni

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial m^2}\right)_{\substack{(\text{para}\\ m=0)}} > 0 \tag{.19}$$

$$-2qc_A\varepsilon + kT\frac{(c_A+c_B)}{c_B} > 0 \tag{.20}$$

lo que, teniendo en cuenta que $c_A+c_B=1$,

$$T > \frac{2q\varepsilon c_Ac_B}{k} = T_c \tag{.21}$$

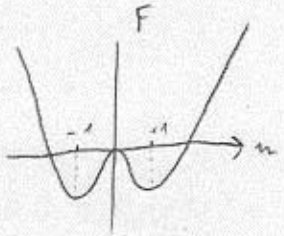
Si ahora particularizamos para la aleación CuZn ($c_A = c_B = 1/2$)

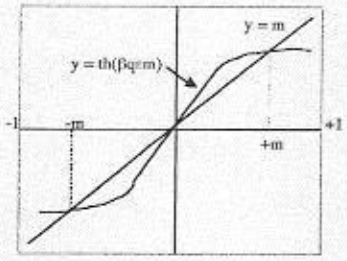
$$\boxed{-q\varepsilon m + \frac{1}{2}kT\ln\left(\frac{1+m}{1-m}\right)^2 = 0} \tag{.22}$$

$$\frac{1+m}{1-m} = e^{2\beta q\varepsilon m} \tag{.23}$$

$$m = \frac{e^{2\beta q\varepsilon m} - 1}{e^{2\beta q\varepsilon m} + 1} = \frac{e^{\beta q\varepsilon m} - e^{-\beta q\varepsilon m}}{e^{\beta q\varepsilon m} + e^{-\beta q\varepsilon m}} = \mathrm{th}\beta q\varepsilon m \quad (.24)$$

→ una ecuación trascendente a resolver gráficamente





⇒ Hay 3 puntos de corte!!!

m=0 es inestable ($\frac{\partial^2 F}{\partial m^2} < 0$) ⇒ Salto de fase 2

Por encima de T_c, sólo se corta en m=0

⇓

inestable ⇒ Transición de fase

$$m = 0 \qquad si \qquad \frac{q\varepsilon}{kT} \le 1$$

y (.25)

$$m = \begin{cases} +m_0 \\ 0 \\ -m_0 \end{cases} \qquad si \qquad \frac{q\varepsilon}{kT} > 1$$

$$T = \frac{q\varepsilon}{k} = T_c \quad (.26)$$