

Termodinámica

Materia optativa de las carreras de Lic. en Física y Lic. en Astronomía
Depto. de Física, Facultad de Cs. Exs., UNLP

Programa detallado* 2021.

1. El lugar de la Termodinámica en la Física. Termodinámica y Mecánica Estadística. Contacto con Física General. Primera Ley. Segunda Ley: postulados de Kelvin y Clausius (1854). Máquinas térmicas y procesos reversibles. Ciclo y eficiencia de Carnot; temperatura absoluta.

2. Desigualdad de Clausius. Caminos reversibles y la entropía como nueva variable termodinámica. La Segunda Ley, en forma cuantitativa: postulado de Clausius (1865). Procesos espontáneos y entropía. Orden y entropía. Entropía e información. La entropía y la flecha del tiempo. Barreras al crecimiento de entropía. Irreversibilidad, microscopía, y fenómenos emergentes.

3- Relaciones de Maxwell a partir del ciclo de Carnot. Fuerzas entrópicas: presión de un gas, tensión en una banda elástica. La irreversibilidad desde un punto de vista mesoscópico: corona y triquete de Feynman. *Un rectificador mecánico; analogía con el diodo de Schottky.*

4- Formalización de la termodinámica para sistemas simples: nuevos postulados. Temperatura, presión y potencial químico en pie de igualdad. Variables intensivas y flujos. Representación entrópica y energética: vínculo entre los principios extremales.

5- Relaciones formales. Ecuaciones de estado. Aditividad y extensividad de la entropía. Ecuación de Euler. Variables conjugadas. Ecuación fundamental. Termodinámica del cuerpo negro. El gas ideal clásico; validez del límite clásico: longitud de onda térmica. Grados de libertad termodinámicos; la ecuación de Gibbs-Duhem. El potencial químico: su significado. Aplicación a superfluidez: fenomenología, modelo de dos fluidos y efecto fuente. Mezcla de gases ideales. El potencial químico en una mezcla ideal. Entropía de mezcla. La paradoja de Gibbs.

6- Interpretación microscópica a través de ejemplos simples. ¿Qué es un microestado y qué es un macroestado? La entropía. Un gas de partículas distinguibles; configuraciones de máxima probabilidad. *Fluctuaciones; órdenes de magnitud: el camino hacia la irreversibilidad y la termodinámica.* Modelo sencillo para una solución ideal; conteo de microestados y entropía de mezcla.

7- El espacio de configuración termodinámico. Procesos; procesos cuasiestáticos, procesos reales y procesos espontáneos reversibles. Cuasiestática: el tiempo de relajación de un sistema vs. el tiempo característico de un proceso. Ejemplos: gases, sólidos, sistemas magnéticos. *Sistemas con dinámica lenta (vidrios).* Cuasiestática, fuerzas viscosas y reversibilidad. El lenguaje en termodinámica: la conexión entre los procesos reversibles y procesos espontáneos reversibles. Teorema del Trabajo Máximo. La energía interna como un potencial para el trabajo. Ejemplos: cálculo del mínimo trabajo necesario para separar dos gases ideales. Eficiencia de Carnot.

8- Potenciales termodinámicos y transformadas de Legendre. La energía libre de Helmholtz, la entalpía, la energía libre de Gibbs. Variables naturales y principios extremales. Su aplicación como potenciales para el trabajo. La energía libre de Helmholtz: balance entre energía interna y entropía; orden a bajas temperaturas. *Interpretación microscópica de su principio extremal: máximo de probabilidad y fluctuaciones. Valores medios y máximo de probabilidad.*

9- La ecuación de Van der Waals; su importancia. Interpretación de los parámetros y deducción a partir de campo medio. Energía del fluido de Van der Waals y coherencia interna. Enfriamiento y licuefacción de gases. El método de Joule-Thomson como caso intermedio entre el refrigerador de expansión y la expansión libre de Joule. Curvas isentálpicas y temperatura de inversión. La temperatura de inversión para un fluido de Van der Waals.

10- Física y matemática: nuevamente las relaciones de Maxwell. Reducción de derivadas segundas; el método de los jacobianos. Aplicación a casos sencillos. Relaciones entre funciones respuesta.

11- Estabilidad intrínseca de un sistema termodinámico. Condiciones globales y locales de estabilidad. Convexidad de los distintos potenciales y funciones respuesta. Vínculo entre estabilidad y el principio de Le Chatelier. Aplicación a reacciones químicas exotérmicas y endotérmicas.

12- Transiciones de Fase de Primer Orden. Inestabilidad, y el nuevo estado de equilibrio: coexistencia. La regla de la palanca. Discontinuidades en las variables extensivas: calor latente. Metaestabilidad. La curva de inestabilidad y la curva espinodal. Variables intensivas: diagramas de fase. Regla de las fases de Gibbs. Potenciales termodinámicos y sus derivadas en la transición. Ecuación de Clausius y Clapeyron. ¿Qué información puede extraerse sobre las fases mirando un diagrama de fase? *El diagrama de fases para el He3 y He4; enfriamiento de Pomeranchuk*. La transición de fase desde una ecuación de estado; la construcción de Maxwell. Discontinuidades a partir de una isoterma. Construcción y minimización de la energía libre de Gibbs de prueba, $g^*(T,p,v)$, como función del volumen molar: metaestabilidad, discontinuidades y coexistencia. Fluctuaciones; su importancia en el punto crítico.

13- El punto crítico: inestabilidad y fluctuaciones. Energía libre de Gibbs y sus derivadas en una transición de fase de segundo orden. Opalescencia crítica. Ley de Estados correspondientes. Criticalidad desde la ecuación de Van der Waals. Exponentes críticos asociados a campo medio. ¿Cómo se mide experimentalmente un exponente crítico? Algunas dificultades; *el caso del exponente alfa para la transición superfluida*. Parte regular y parte singular de una cantidad termodinámica. Exponentes críticos medidos en fluidos reales. Exponentes críticos en sistemas magnéticos. Primer acercamiento a clases de universalidad: campo medio vs. fluidos reales.

14- Sistemas binarios. Soluciones ideales; el potencial químico de una solución ideal. La presión osmótica. Curvas de coexistencia para sistemas binarios: soluciones débiles. Propiedades coligativas. Estabilidad de mezclas binarias. Brechas de solubilidad: mezclas con interacciones a primeros vecinos; mezclas de sólidos con estructura cristalina distinta; *mezcla de He3 y He4*. Diagramas de fase para mezclas binarias: equilibrio entre sólidos y líquidos. Refinamiento por zonas. Eutécticos, compuestos intermedios; puntos críticos y fases de igual concentración. Curvas de enfriamiento para medir diagramas de fase.

15- Sistemas magnéticos. Trabajo magnético. El campo demagnetizante. Peculiaridades de la magnetización como variable extensiva; inexistencia de paredes que permitan su control. Entalpía magnética; relaciones formales para el caso magnético. Energías libres, relaciones de Maxwell, funciones respuesta. Paramagnetismo; magnetización y entropía de un paramagneto como funciones de B/T . Demagnetización adiabática. *Otros sistemas con dependencia en B/T : líquidos de spin*. Fases magnéticas. Ferromagnetismo; anisotropía magnética. Teoría molecular de Weiss. Dominios magnéticos. Analogía entre la transición de fase líquido-gas y la ferromagnética; diagramas de fase, isothermas. *Metamagnetismo. Dominios, histéresis, y energía magnetostática*.

16- Diamagnetismo y levitación magnética. Superconductividad: conductor perfecto vs. diamagnetismo perfecto: efecto Meissner. Temperatura crítica y campo crítico. Superconductores tipo I y II. El estado intermedio. Energía de condensación, el campo crítico y los pares de Cooper.

La ecuación de Clausius y Clapeyron para el caso superconductor. Discontinuidad en el calor específico.

17- Ruptura espontánea de simetría. Exponentes críticos para el caso magnético; desigualdades cumplidas por los exponentes, y los resultados de los experimentos. Teoría de Landau para las transiciones de fase como metamodelo. La importancia de las simetrías. Otra visita a las fluctuaciones desde la teoría de Landau. Los exponentes críticos de Landau, campo medio, o "clásicos". Aplicación a un caso sin ruptura de simetría espontánea (líquido-vapor).

18- Criticalidad e hipótesis de escala estática. Reducción de variables en un entorno del punto crítico. Pérdida de la extensividad. Hipótesis de escala de Widom: solo dos exponentes críticos independientes. Desigualdades valen como igualdades. Ecuación de estado magnética: el colapso de las curvas. Qué implica físicamente la hipótesis de escala? Invariancia de escala y leyes de potencia. *Leyes de potencia en transiciones que no son termodinámicas: la percolación. Conexión entre escaleo en el espacio de configuración termodinámico y el espacio real. Auto-similaridad en el punto crítico, fractales. Escalas en el espacio real y temperatura relativa al punto crítico: la longitud de correlación $\xi(T)$.*

19- Tercera Ley de la Termodinámica. Consecuencias sobre las funciones respuesta. Calor específico a baja temperaturas para varios casos paradigmáticos: sólidos aislantes (gases de bosones no conservados), sistemas con "gap" de energía, gases o líquidos de fermiones, el gas ideal de bosones conservados en tres dimensiones, helio-4 superfluido. Interpretación del postulado de Planck. Postulado de Planck y sistemas desordenados a baja temperatura: vidrios, sistemas magnéticos frustrados: entropía residual, y apartamiento del equilibrio.

* *Notamos en itálica temas que fueron vistos en forma más informativa.*

Bibliografía.

- Mendoza Zélis, Luis A. "Termodinámica", notas de clase.
- Callen, H. "Termodinámica". Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible.
- Feynman, R. "Física". Vol I, mecánica, radiación y calor.
- Fermi, E. "Termodinámica".
- García Canal, C. "Termodinámica", notas de clase.
- Kittel, Ch. "Thermal Physics".
- Reichl, L. E. "A Modern Course in Statistical Physics".
- Reif, F. "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics".
- Hook, J. R., y Hall, H. E., "Solid State Physics".
- Blundell, S. y Blundell, K., "Thermal Physics".
- E. Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena".
- M. Plischke, "Statistical Physics".
- R. K. Pathria y P. D. Beale, "Statistical Mechanics".

Cronograma semanal.

Semana 1: Motivación. Repaso de Termodinámica básica. Desigualdad de Clausius. Irreversibilidad: corona y trinquete.

Semana 2: Formulación de la Termodinámica en postulados. Variables intensivas. Fórmula de Euler, relación de Gibbs-Duhem. Cuerpo negro y gas ideal.

Semana 3: Aplicación de Gibbs-Duhem a He superfluido. Mezclas de gases ideales. Interpretación microscópica de la entropía.

Semana 4: Conexión entre el formalismo y los procesos reales. Trabajo máximo: generalización. Potenciales termodinámicos.

Semana 5: Más sobre potenciales. El gas de Van der Waals; teoría de campo medio. Métodos de enfriamiento con fluidos. Enfriamiento de Joule-Thomson.

Semana 6: Reducción de derivadas segundas. Aplicación a Joule-Thomson. Estabilidad de los sistemas termodinámicos.

Semana 7: Transiciones de Fase de Primer Orden. Diagramas de fase. Energía libre de Gibbs. Regla de las fases de Gibbs y ecuación de Clausius y Clapeyron.

Semana 8: La transición de fase desde la ecuación de estado; Van der Waals. El punto crítico y la opalescencia crítica. Nociones de universalidad. Cómo se miden los exponentes críticos?

Semana 9: Soluciones binarias. Soluciones débiles. Ósmosis. Brecha de solubilidad. Energía y entropía de mezcla.

Semana 10: Diagramas de fase de mezclas binarias. Sistemas eutécticos y diagramas de fase más complejos.

Semana 11: Sistemas magnéticos. Trabajo magnético, entalpía magnética. Relaciones formales. Paramagnetismo. Ferromagnetismo.

Semana 12: Diamagnetismo y Superconductividad. Equilibrio termodinámico: conductor perfecto vs. Diamagneto perfecto. El efecto Meissner

Semana 13: Energía de condensación. Superconductores tipo I y II. Clausius-Clapeyron para Superconductores.

Semana 14: Fenómenos críticos. Leyes de potencia y desigualdades satisfechas por los exponentes críticos. Ruptura espontánea de simetría. Teoría de Landau y Ginzburg. Aplicaciones.

Semana 15: Más sobre la teoría de Landau y Ginzburg. Introducción a la teoría de escaleo de Widom.

Semana 16: Teoría de escaleo de Widom. La tercera Ley (o el tercer Postulado) de la termodinámica.