



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

RELACIÓN FUNDAMENTAL TERMODINÁMICA DE UNA SUSTANCIA PURA CON FASES  
NORMALES, SUPERFLUIDA Y SUPERSÓLIDA

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:  
MANUEL MENDOZA LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL  
DR. VÍCTOR MANUEL ROMERO ROCHÍN  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. FERNANDO RAMÍREZ MARTÍNEZ  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM  
DR. DAVID PHILIP SANDERS  
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

MÉXICO, D. F. MARZO 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A Vito, a María Elena y a Nenis

# Agradecimientos

A mis padres, por su inconmensurable apoyo que es un punto de partida hacia las grandes hazañas a las que me he enfrentado y que muchas veces definen mi personalidad y la forma de ver la vida.

A María Elena, por brindarme la dicha y la buena camaradería que únicamente los hermanos mellizos comprendemos.

Al Dr. Víctor Manuel Romero Rochín, por el inigualable legado, varias veces no sólo académico, del cual me ha hecho partícipe. Maestro Víctor, gracias por darme el honor de sentarme incontables horas en el sillón de su oficina, en esas coordenadas me enseñó el sentido de la colaboración y que la física resulta ser alucinante.

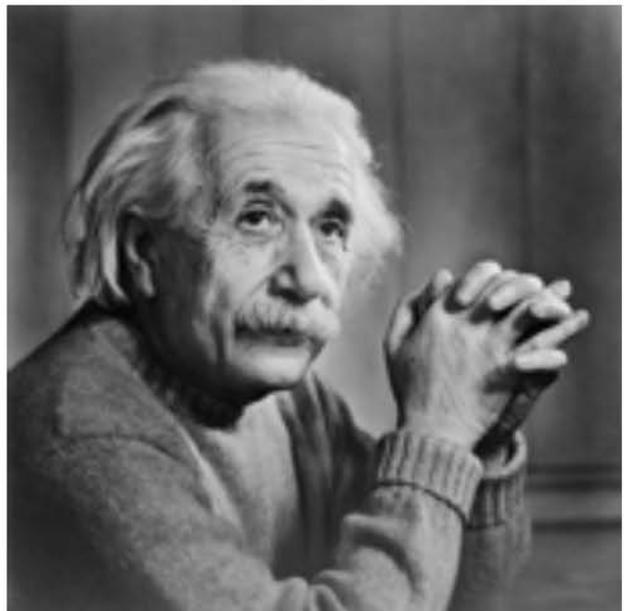
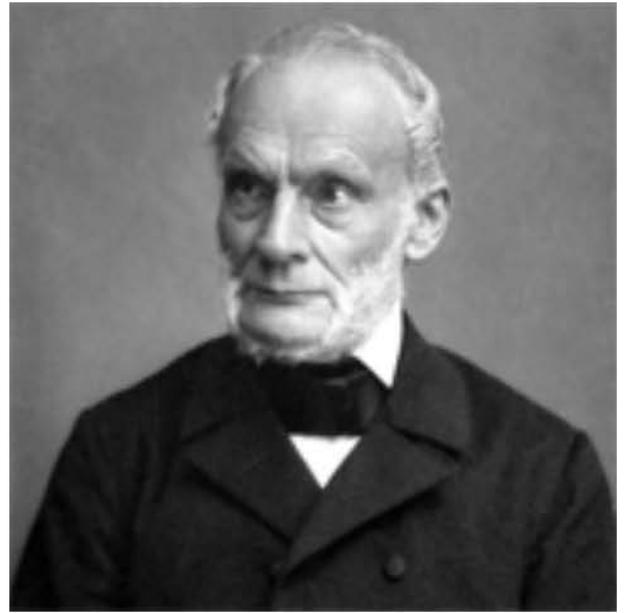
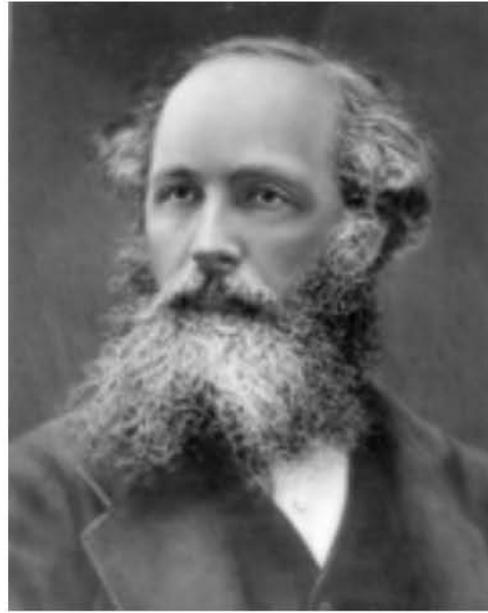
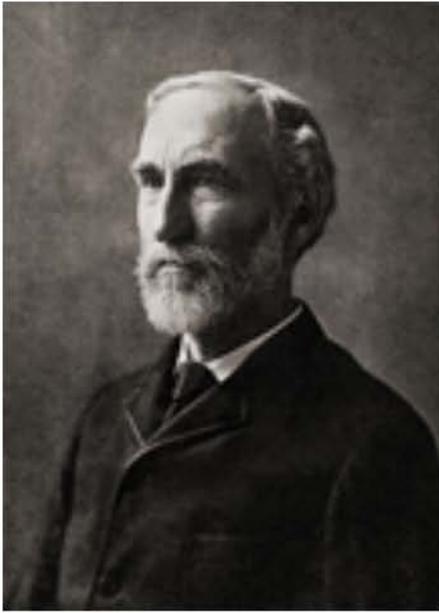
A la Dra. Rosario Paredes Gutiérrez, por ese empujón que me dio en algún momento de la maestría y por apoyarme en la conclusión de mi tesis de maestría.

A Melbi, por compartir lo singular de tu forma de ser.

A cada uno de los miembros del jurado revisor, por sus acertadas observaciones que hicieron de este trabajo uno mejor.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca de maestría otorgada en el periodo de agosto de 2012 a julio de 2014.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN107014 “Líquidos cuánticos de Bose y de Fermi”, por el apoyo económico concedido para la conclusión de este trabajo de investigación.



## Resumen

La construcción de la relación fundamental termodinámica de una sustancia pura es el objetivo principal de este trabajo. Con el entendido de que una sustancia pura puede clasificarse en dos categorías, sustancia normal y sustancia cuántica, se toma como punto de partida su diagrama de fases  $p$  vs  $T$ , cuya estructura es parcialmente conocida a partir de la evidencia experimental. Con este par de diagramas de naturaleza diferente y con el uso de argumentos puramente termodinámicos se logra obtener la entropía en función de sus variables naturales, es decir, son construidos los diagramas de fases  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$ , los cuales conforman la relación fundamental. La diferencia entre una sustancia normal y una cuántica radica en los estados de agregación: sólo en el segundo tipo se puede observar superfluidez. La presencia o no de la fase superfluida en una sustancia da lugar a dos superficies  $s = s(e, n)$  notablemente diferentes. En este estudio es relevante el papel que juega el potencial químico como parámetro en la construcción de la relación fundamental. En particular, se encuentra que en el diagrama  $s$  vs  $n$  las curvas a energía constante son monótonas en el caso normal, mientras que en el caso cuántico no son monótonas. El negativo de la derivada de estas curvas en el diagrama ya referido es proporcional al potencial químico. Al asumir estabilidad termodinámica en las fases de una sustancia pura, se encuentra que las fases de una sustancia normal están caracterizadas por tener sólo potencial químico negativo. Por el contrario, los estados de agregación de una sustancia cuántica no están restringidos a tener potencial químico negativo si se toma en cuenta la no monotonía de las curvas que representan procesos isoenergéticos en el diagrama  $s$  vs  $n$ . El hallazgo en este trabajo es la presencia de un sólido con potencial químico positivo, el cual surge de la coexistencia con un superfluido a baja temperatura que se sabe con potencial químico mayor que cero. La consecuencia inmediata es que se podría llamar región de supersolidez a la región de este sólido en los distintos diagramas de fases. Como corolario, las relaciones fundamentales obtenidas predicen que los procesos adiabáticos son monótonos en la energía en el caso normal, y pueden ser no monótonos en la energía en el caso cuántico.

## Abstract

The construction of the fundamental thermodynamic relation of a pure substance is the main goal of this work. On the understanding that a pure substance can be divided into two categories, a normal substance and a quantum substance, it is taken as a starting point their  $p$  vs  $T$  phase diagram, whose structure is partially known from the experimental evidence. With these pair of diagrams of different nature, and using purely thermodynamic arguments it is obtained the entropy as a function of its natural variables, that is to say, the  $s$  vs  $n$  and  $s$  vs  $e$  phase diagrams are built, which are the fundamental thermodynamic relation. The difference between a normal and a quantum substance lie in the aggregation states: only in the second type of substance can be observed superfluidity. The presence or not of the superfluid phase in a substance results in two  $s = s(e, n)$  surfaces which are remarkably different. In this study is relevant the role of the chemical potential as a parameter in the construction of the fundamental thermodynamic relation. Particularly, it is found that the isoenergetic curves in the  $s$  vs  $n$  phase diagram are monotonous in normal case, but non-monotonous in the quantum case. The derivative's negative of these curves in the  $s$  vs  $n$  is proportional to the chemical potential. Assuming thermodynamic stability in all the phases of a pure substance, it results that all the phases in the normal one have only negative chemical potential. On the contrary, the aggregation states of a quantum substance are not restricted to have negative chemical potential if it is taken into account the non-monotony of the curves representing constant-energy processes in the  $s$  vs  $n$  phase diagram. The real find in this work is the presence of a solid with positive chemical potential that arises from the coexistence with a superfluid at low temperature which is known to have chemical potential greater than zero. Immediately, the consequence is that the region of this solid in the different phase diagrams could be named supersolidity region. As a corollary, the obtained fundamental thermodynamic relations predict that the adiabatic processes are monotonous with the energy on the normal case, and could be non-monotonous with the energy in the quantum case.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Fenomenología termodinámica de una sustancia pura</b>	<b>5</b>
2.1. Evidencia experimental de argón . . . . .	6
2.2. Evidencia experimental de helio-4 . . . . .	9
<b>3. Fundamentos termodinámicos</b>	<b>14</b>
3.1. Ecuación de estado . . . . .	14
3.2. Relación fundamental y las leyes de la termodinámica . . . . .	16
3.3. La estabilidad de los sistemas termodinámicos . . . . .	18
3.4. Transiciones de fase . . . . .	19
3.5. Unicidad de los estados termodinámicos y sus consecuencias . . . . .	21
<b>4. Consideraciones de física estadística</b>	<b>24</b>
4.1. Equivalencia de ensambles . . . . .	24
4.2. Gas ideal . . . . .	25
4.2.1. Gas ideal cuántico . . . . .	28
4.3. Fluido de van der Waals . . . . .	32
4.4. Desambiguación del signo del potencial químico de una sustancia pura . . . . .	35
<b>5. Diagramas de fases de una sustancia normal</b>	<b>38</b>
5.1. Diagrama $p$ vs $T$ . . . . .	38
5.2. Diagrama $p$ vs $n$ . . . . .	39
5.3. Diagrama $s$ vs $n$ . . . . .	41
5.4. Diagrama $s$ vs $e$ . . . . .	46
5.5. El potencial químico de una sustancia normal . . . . .	49
<b>6. Diagramas de fases de una sustancia cuántica</b>	<b>52</b>
6.1. Diagrama $p$ vs $T$ . . . . .	52
6.2. Diagrama $p$ vs $n$ . . . . .	54
6.3. Diagrama $s$ vs $n$ . . . . .	57
6.4. Diagrama $s$ vs $e$ . . . . .	61

6.5. El potencial químico de una sustancia cuántica . . . . .	69
6.5.1. Un comentario acerca de la aproximación LDA . . . . .	72
<b>7. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>75</b>
<b>A. Implicación de las ecuaciones (3.11) y (3.12)</b>	<b>77</b>
<b>B. Demostración de que <math>\kappa_T</math> es positiva</b>	<b>78</b>

# Capítulo 1

## Introducción

En general, la termodinámica no conduce a discusiones en términos de modelos al no tomar en cuenta la estructura atómica o molecular de las sustancias. Los modelos son una herramienta valiosa en el razonamiento analítico. Esta carencia de la termodinámica pudiere parecer una vaguedad, pero en realidad no lo es si se toma en cuenta las dos grandes abstracciones que ha hecho. La primera de ellas es que prescinde de todas las variables que describen de manera completa a un sistema y sólo se queda con algunas cuantas que representan el comportamiento promedio de las sustancias, estas pocas variables son suficientes para decir cosas concretas acerca de un sistema. La segunda mejor abstracción de la termodinámica son los diagramas de fases, que son espacios que relacionan las distintas variables macroscópicas y en donde los métodos de la termodinámica toman su poderío para describir prácticamente cualquier sistema. En este trabajo se construye con argumentos puramente termodinámicos y a partir de evidencia experimental, la relación fundamental en términos de diagramas de fases para una sustancia sin fase superfluida, que se denota como sustancia normal, y para una con fase superfluida, que se denota como sustancia cuántica.

El término de sustancia cuántica surge, en este trabajo, del hecho de que sistemas como el helio-4 presentan comportamientos inusuales que son típicamente son descritos desde el punto de vista de la mecánica cuántica de muchos cuerpos, pero que también se han estudiado desde el punto de vista de la termodinámica. La condensación de Bose – Einstein y la superfluidez son ejemplos de fenómenos cuánticos macroscópicos cuya descripción termodinámica, y he aquí la importancia de los experimentos en sistemas ultrafríos [1, 2, 3], ha resultado ser una guía para la introducción de teorías microscópicas que detallan el comportamiento de estos sistemas a bajas temperaturas [4]. Este trabajo busca elucidar aspectos de carácter macroscópico, como aquellos relacionados con el potencial químico, que motiven pautas a seguir para el desarrollo de teorías microscópicas que describan a las sustancias puras en el régimen de temperaturas no sólo de temperaturas cercanas al cero absoluto, sino también en el de temperaturas finitas. Las teorías microscópicas de Bogoliubov y de BCS son una buena aproximación en el régimen de bajas temperaturas [5, 6]. No obstante, se busca describir más allá de este régimen y como se ve más adelante, el potencial químico juega un papel importante en la descripción de una

sustancia pura a cualquier temperatura y esta descripción es consistente con lo predicho por las teorías microscópicas ya referidas.

El punto de partida en la descripción aquí propuesta son los diagramas de fases de presión y temperatura para sustancias puras como argón y helio-4, Figura 1.1. La diferencia en estos diagramas son los estados de agregación, el argón puede observarse como sólido, como líquido o como gas, mientras que en el helio-4 existe un cuarto estado de agregación conocido como superfluido. Una característica notable en el caso del helio-4 es que a temperatura cero esta sustancia no se solidifica sino hasta presiones del orden de 2.5 MPa, vea Figura 1.1. Otra diferencia notable entre estos diagramas es que el del argón sí tiene un punto triple, el cual indica equilibrio termodinámico entre los tres estados de agregación sólido, líquido y gas. En cambio, el helio-4 carece de tal punto, pero se puede observar una línea que separa las fases líquida y superfluida cuyos extremos podrían ser interpretados como puntos triples no en el sentido del punto triple del argón. Por ejemplo, el punto lambda, ubicado a una temperatura de  $T = 2,1720$  K y una presión de 0,0497 atm podría interpretarse como un indicador de que las fases líquida, gaseosa y superfluida, se encuentran en coexistencia. Las características de esta línea ya se han estudiado y se han encontrado sutilezas que en este trabajo se toman muy en cuenta, por ejemplo, en esta línea no ocurren estrictamente transiciones de fase de segundo orden [7, 8, 9, 10].

Los diagramas en la Figura 1.1 son de suma importancia porque resumen las mediciones que se hacen en el laboratorio y estas mediciones pueden indicar aspectos de una ecuación de estado, con la cual se obtiene información termodinámica. Sin embargo, se quiere obtener la relación fundamental de una sustancia pura que es una forma funcional entre la entropía  $S$ , la energía  $E$ , el volumen  $V$  y el número de partículas  $N$ , y que proporciona toda la información termodinámica que de una sistema se puede obtener. La entropía es una cantidad extensiva, es decir, se escala con el tamaño del sistema, por lo que la entropía puede escribirse como  $S = Vs(\frac{E}{V}, \frac{N}{V})$  donde  $s$  es la entropía referida al volumen. Las variables relevantes en esta investigación son entonces la energía por unidad de volumen  $e$  y la densidad de partículas  $n$ . El objetivo de esta investigación es la construcción de los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$ , y para obtenerlos se utilizan las tres leyes de la termodinámica y se toman en cuenta los modelos que provee la física estadística en algunos regímenes, el gas ideal y el fluido de van der Waals. Estos modelos especifican comportamientos que son muy buenos precursores de aquellos que se espera que sucedan en los distintos diagramas de fases. La segunda ley de la termodinámica y sus consecuencias en términos de la estabilidad de los estados termodinámicos son esenciales en la obtención de estos diagramas. En particular, para que el estado de un sistema termodinámico sea estable, ese estado debe ser tal que la entropía  $s$  sea cóncava, en este caso, cóncava en las variables  $e$  y  $n$ .

Los diagramas de fases de las sustancias puras aquí descritos obedecen estos criterios de curvatura siempre y cuando no ocurra una transición de fase. No obstante, una transición de fase no es un requerimiento para encontrar características que son novedosas en una relación fundamental. Por un lado, las curvas a densidad constante en el diagrama  $s$  vs  $e$  tienen una pendiente bien definida: la temperatura, que es positiva por la tercera ley de la termodinámica.

Por otro lado, las curvas a energía constante en el diagrama  $s$  vs  $n$  no están restringidas en el signo de su derivada. La presencia de una región superfluida en estos diagramas modifica notablemente la estructura de la relación fundamental, y es en las curvas a energía constante donde se encuentra toda la diferencia entre una sustancia normal y una cuántica. Mientras que en el primer caso estas curvas nunca caen, en el segundo sí. Como corolario de los dos comportamientos anteriores, se tiene que la curva que resulta de intersecar la superficie termodinámica con un plano a entropía constante puede no ser monótona en el caso cuántico, pero necesariamente en el caso normal sí es monótona.

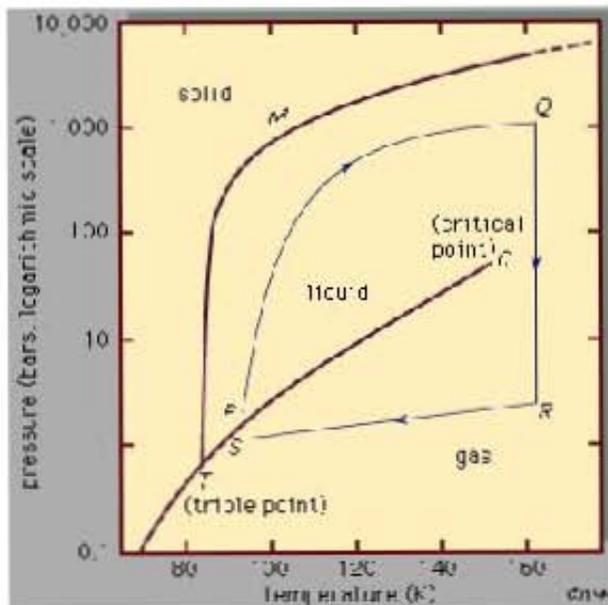
Una característica que destaca en la relación fundamental de una sustancia cuántica es la aparición de una región en la fase sólida que puede ser interpretada como una fase supersólida [11, 12, 13, 14]. Esta aseveración debería ser un motivo para estudiar más la fase sólida de una sustancia cuántica en el régimen de bajas temperaturas y altas presiones. Experimentalmente no se han obtenido los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  que incluyan el régimen de la supersolidez, pero sí se han realizado algunos intentos experimentales de obtener el diagrama  $p$  vs  $T$  en el régimen de gas a bajas temperaturas [15, 16], y es este diagrama el punto de partida para la construcción de la relación fundamental.

El grueso de esta investigación queda resumido en cinco capítulos. En el capítulo 2 se plantean características de importante relevancia que se observan en los diagramas de presión y temperatura que se obtienen en el laboratorio. Además, se detallan algunos aspectos de la relación fundamental en la región de coexistencia líquido-gas, los cuales se basan en el experimento. Las sustancias puras en consideración son argón y helio-4.

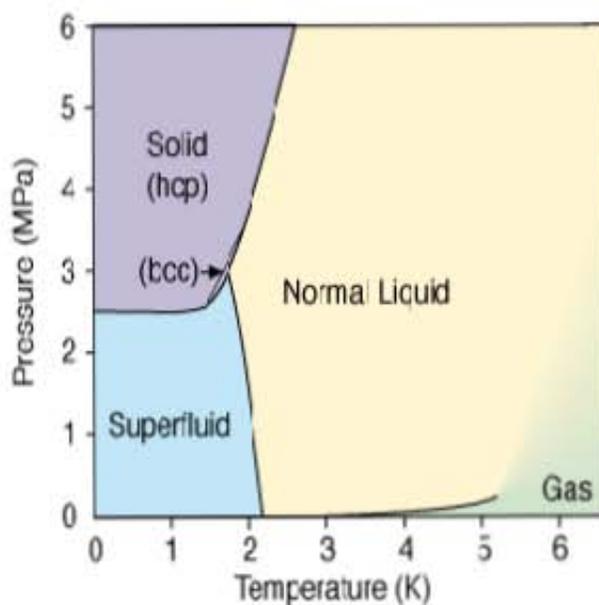
Los capítulos 3 y 4 constituyen el marco teórico sobre el cual se basa la elaboración de los diferentes diagramas de fases obtenidos. En el capítulo 3 se resume el formalismo de la termodinámica y se incluye una discusión acerca de lo importante que es suponer unicidad en los estados termodinámicos de un sistema. El capítulo 4 inicia arguyendo la equivalencia entre colectividades estadísticas, lo cual es un requerimiento para describir a un sistema en diferentes diagramas, y después se da una descripción somera de los modelos del gas ideal y del fluido de van der Waals en términos de ensambles. Esta descripción es consistente con las observaciones hechas en los experimentos, y es útil porque proporciona un punto de partida para la obtención de los diagramas en estos regímenes. El capítulo 4 termina con una discusión acerca del signo del potencial químico, que es una cantidad relevante en la construcción de la relación fundamental de una sustancia pura.

La aportación principal de esta investigación se encuentra en los capítulos 5 y 6. En tanto en el capítulo 5 se describe el procedimiento para construir la relación fundamental de una sustancia normal, el capítulo 6 está dedicado exclusivamente al caso cuántico. Los pasos lógicos en ambos casos son los mismos. Se inicia con el diagrama  $p$  vs  $T$  genérico, y utilizando las características de los distintos tipos de transiciones de fase, se construye el diagrama  $p$  vs  $n$ , el cual es una guía para la obtención del diagrama  $s$  vs  $n$ . Finalmente se obtiene el diagrama  $s$  vs  $e$  a partir del diagrama  $s$  vs  $n$ .

En las secciones 5.5 y 6.5 se examina el papel que juega el potencial químico como parámetro en la construcción de la relación fundamental y además en la caracterización de las fases de



(a) Argón



(b) Helio-4

**Figura 1.1:** Diagrama de fases de sustancias puras [17, 18]. En el inciso (a), las líneas TC y TM son fronteras entre las fases líquida y gaseosa y líquida y sólida, respectivamente. También se indica el proceso PQRS que inicia en un estado en la fase líquida y termina en uno en la fase gaseosa. Lo peculiar de este proceso es que no atraviesa ninguna línea de transición ni el punto crítico; sin embargo, este trabajo considera procesos que atraviesan las líneas TC y TM. En el inciso (b) se ilustra el diagrama  $p$  vs  $T$  del helio-4. Note que la fase sólida en realidad la constituyen dos tipos de estructura cristalina, la hcp y la bcc. En este trabajo se van a estudiar los diagramas de fases sin tomar sus características específicas. Únicamente se pondrá énfasis en los detalles genéricos.

una sustancia pura normal y una cuántica, respectivamente. Al término de la sección 6.5 se hace un breve comentario acerca de la aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés) que posibilita la obtención de diagramas de fases a partir de los experimentos con gases atómicos ultrafríos [16]. Se finaliza este trabajo con algunas conclusiones y perspectivas.

## Capítulo 2

# Fenomenología termodinámica de una sustancia pura

Un sistema isotrópico de composición constante que ejerce sobre los alrededores una presión hidrostática uniforme, es llamado un sistema hidrostático. De la variedad de sistemas hidrostáticos sólo un tipo son de interés en este trabajo: las sustancias puras. Una sustancia pura es un compuesto químico de una sola naturaleza en forma de sólido, líquido, gas, superfluido o cualquier combinación de fases. Ejemplos de sustancias puras es el agua  $\text{H}_2\text{O}$ , el argón Ar, el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ , los isótopos del helio como son el helio-4  $^4\text{He}$ , el helio-3  $^3\text{He}$ , entre otras. Los efectos gravitacionales, eléctricos y magnéticos no son tomados en cuenta en la descripción termodinámica de una sustancia pura.

Por simplicidad, las sustancias puras se pueden clasificar en dos: las sustancias normales y las sustancias cuánticas. Las sustancias puras normales sólo se pueden observar en las fases sólida, líquida y gaseosa, mientras que las sustancias puras cuánticas se pueden observar en una fase adicional: la fase superfluida.

Distinguir entre una sustancia cuántica y una sustancia normal no significa que la sustancia normal no se pueda describir en términos de la mecánica cuántica. En este trabajo, se denota como sustancia cuántica a la ya mencionada sólo por el hecho de que la superfluididad es un fenómeno cuántico macroscópico que está descrito principalmente en el marco de la mecánica cuántica. Por supuesto, existen otros sistemas que también podrían llamarse sustancias cuánticas, por ejemplo, el gas de Fermi o el aislante de Mott, o incluso un imán. El nombre de sustancia pura cuántica es una etiqueta para referirse a la sustancia que puede existir en fase superfluida. No obstante, a lo largo del trabajo sí se usa el nombre de sustancia pura al hablar de características compartidas entre estas dos categorías.

El estudio de la termodinámica inicia con las mediciones que se hacen en un laboratorio. Típicamente, la presión y la temperatura son cantidades controladas experimentalmente y son éstas las que proporcionan información acerca de las fases en las que se observa una sustancia pura. Existen valores de presión  $p$  y temperatura  $T$  para los cuales se da el equilibrio termodinámico entre distintas fases, y otros tantos que indican que la sustancia se encuentra en una

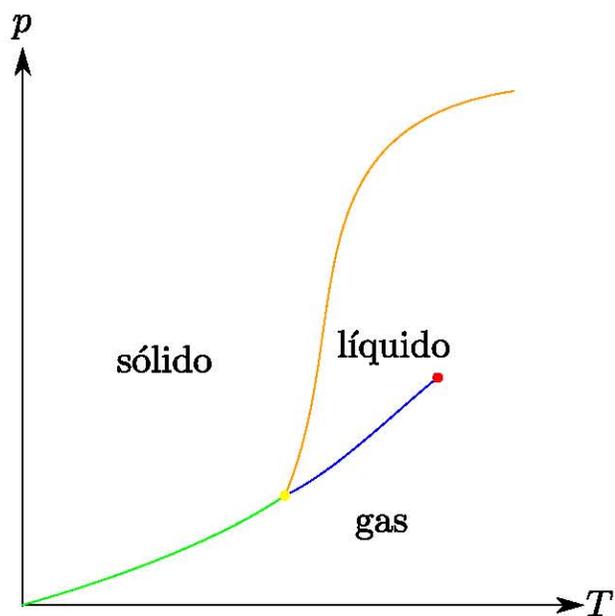
sola fase. Con la gráfica de estos valores en el plano  $p$  vs  $T$  se obtiene lo que se conoce como un diagrama de fases. La estructura de un diagrama de fases depende de la naturaleza de la sustancia pura.

## 2.1. Evidencia experimental de argón

Los diagramas de fases se van a ejemplificar utilizando dos sustancias puras: argón y helio-4. Para comenzar considere el caso de argón, el cual es una sustancia pura normal. El diagrama  $p$  vs  $T$  del argón se muestra en la Figura 2.1. Este diagrama está basado en mediciones experimentales y muestra características que son genéricas para el diagrama  $p$  vs  $T$  de cualquier sustancia normal [20].

La regla de las fases de Gibbs describe el número de grados libertad termodinámicos, está designado con la letra  $f$ . Para una sustancia pura esta regla es de la forma  $f = 1 + 2 - r$ , donde  $r$  es el número de fases en equilibrio termodinámico. Las áreas en un diagrama  $p$  vs  $T$  muestran únicamente una fase de la sustancia en equilibrio, por lo que son dos los grados de libertad necesarios para describir una sustancia en este diagrama; estos grados de libertad son típicamente la presión y la temperatura. En cambio, las líneas indican las combinaciones de presión y temperatura para las cuales existe equilibrio termodinámico entre dos fases; en el caso de una sustancia normal existen tres líneas. En las líneas, hay un solo grado de libertad termodinámico de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs, esto es, las líneas pueden expresarse como una función entre la presión y la temperatura. Finalmente, la unión de estas tres líneas es en un punto único llamado punto triple, punto amarillo en la Figura 2.1. El punto triple indica equilibrio entre las tres fases, por lo que no hay grados de libertad para describir a este punto. Los valores de presión  $p_t$  y temperatura  $T_t$  del punto triple especifican el equilibrio termodinámico entre las tres fases. El punto triple del argón se encuentra en las coordenadas  $p_t = 0.06895$  MPa y  $T_t = 83.804$  K [20]. Existe un punto llamado punto crítico de la sustancia, punto rojo en Figura 2.1, y los valores de presión  $p_c$  y temperatura  $T_c$  que le corresponden indican que a partir de este estado termodinámico las fases líquida y gaseosa no se pueden distinguir. Más aún, cuando la sustancia se encuentra en el punto crítico se observan grandes fluctuaciones en la densidad. En este régimen se dice que la sustancia se encuentra en su fase fluida. Se usa el término fluido en todo este trabajo para referirse al líquido y al gas en conjunto. El punto crítico del argón se localiza en  $p_c = 4.860$  MPa y  $T_c = 150.6633$  K [20].

En el diagrama  $p$  vs  $T$ , la línea que inicia en el punto  $(0,0)$  y termina en el punto  $(p_t, T_t)$  se le llama línea de sublimación, línea verde en Figura 2.1. Sobre esta línea, el equilibrio termodinámico es entre la fase sólida y la fase gaseosa. La línea que está acotada por los puntos  $(p_t, T_t)$  y  $(p_c, T_c)$  es la línea de evaporación, la cual especifica el equilibrio entre el líquido y el gas, línea azul en Figura 2.1. Finalmente, la línea que está acotada únicamente por el punto triple indica que el equilibrio termodinámico se observa entre el sólido y el líquido. Esta línea es conocida como línea de fusión, línea naranja en Figura 2.1; nótese que la derivada de esta línea es positiva.



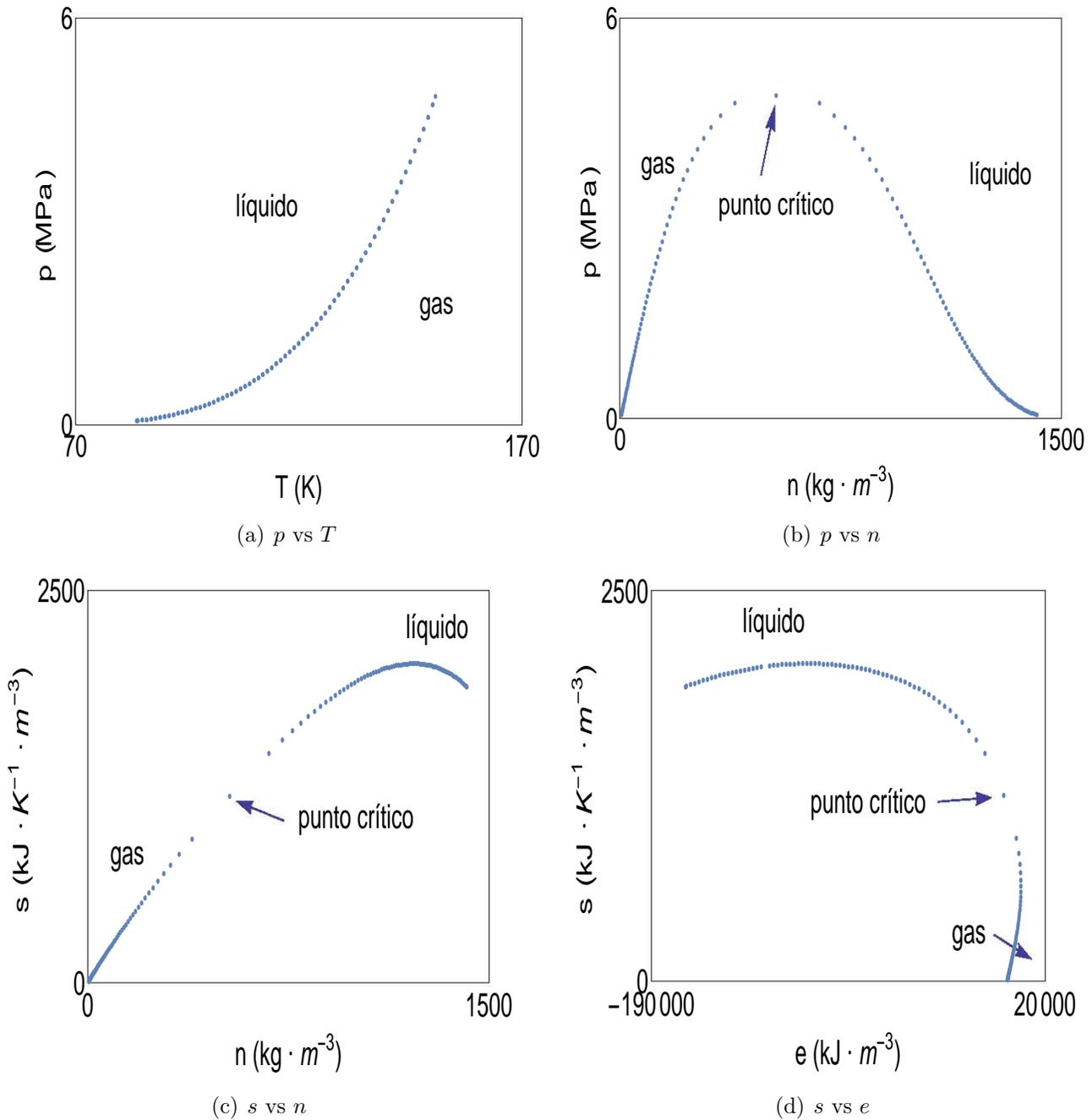
**Figura 2.1:** Diagrama  $p$  vs  $T$  genérico para una sustancia pura como el argón. Note que se ha supuesto que sólo las fases líquida, gaseosa y sólida son las observadas en el argón. Aunque no hay impedimento para suponer más de una fase.

Entre las sustancias normales existen algunas cuya línea de fusión, frontera entre el líquido y el sólido, tiene derivada negativa en algunos de sus puntos, el agua es un ejemplo de este tipo de sustancia pura. La derivada negativa en parte de la curva de fusión significa que la sustancia se expande al congelarse, o en otras palabras, se licua al aumentar la presión. No obstante, el escenario típico es que la sustancia normal se contraiga al solidificarse sobre la línea de fusión. Este último caso es el que se estudia en esta investigación.

El diagrama  $p$  vs  $T$  no es el único diagrama de fases. Cualquier combinación apropiada de magnitudes termodinámicas da lugar a un diagrama de fases. Los diagramas útiles en esta investigación son los de presión-temperatura  $p$  vs  $T$ , presión-densidad  $p$  vs  $n$ , entropía por unidad de volumen-densidad  $s$  vs  $n$  y entropía por unidad de volumen-energía por unidad de volumen  $s$  vs  $e$ .

La región más estudiada experimentalmente es la cercana al punto crítico, por lo que existen mediciones de presión, temperatura, densidad, entropía y energía; todas ellas sobre la línea de evaporación del argón [20]. Con estas mediciones se han obtenido parte de los diagramas mencionados en el párrafo anterior, Figura 2.2. La línea de evaporación también es conocida como línea binodal, su forma en el diagrama  $p$  vs  $n$  es como se muestra en la Figura 2.2 (b) y está formada por los puntos que indican equilibrio termodinámico entre las fases líquida y gaseosa. Como se aprecia en el resto de los diagramas, la forma de la línea binodal cambia en los diferentes diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$ .

Existen algunos aspectos referidos a la Figura 2.2 que se quieren enfatizar. Aunque la línea



**Figura 2.2:** Diagramas de fases de Ar correspondientes a la línea de evaporación. La curva de vapor saturado (líquido saturado) se encuentra a la izquierda (derecha) del punto crítico en los diagramas  $p$  vs  $n$  y  $s$  vs  $n$ . En cambio, la curva de vapor saturado (líquido saturado) se encuentra a la derecha (izquierda) del punto crítico en el diagrama  $s$  vs  $e$ .

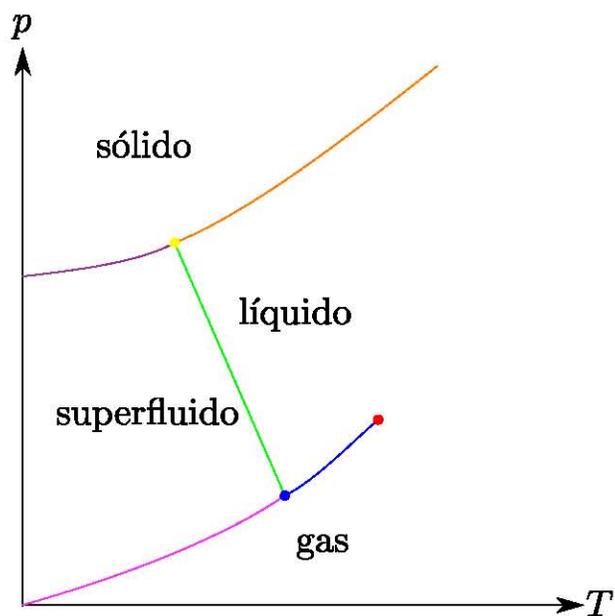
de evaporación se conoce como línea binodal, por simplicidad en la nomenclatura, ésta mantiene su nombre de línea de evaporación en los diagramas  $p$  vs  $n$ ,  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$ ; análogamente con las líneas de fusión y de sublimación. Como se aprecia en el diagrama  $p$  vs  $n$ , la línea de evaporación se transforma en una curva que no es monótona. El máximo que se observa en esta gráfica corresponde al punto crítico. De ahora en adelante, la parte de la línea de evaporación que se localiza a densidades menores que la densidad crítica se llama curva de vapor saturado, y la correspondiente a densidades por encima de la crítica se llama curva de líquido saturado, Figura 2.2 (b). En los diagramas que no son el  $p$  vs  $T$ , la línea de evaporación contiene las dos ramas que ya han sido especificadas. Como se aprecia en la Figura 2.2 (c), existen valores de la densidad sobre la curva de líquido saturado que tienen una entropía mayor que la del punto crítico. En lo que respecta al diagrama  $s$  vs  $e$ , lo notable lo tiene el punto, sobre la curva de gas saturado, que corresponde al máximo valor de energía, el cual nuevamente es mayor que el del punto crítico, vea Figura 2.2 (d). Esta información es de suma utilidad en los capítulos 5 y 6.

Las características de los distintos diagramas de fases para una sustancia pura normal que han sido mencionadas en esta sección se toman como genéricas y como guía en la construcción de los diagramas de fases completos. Las que se detallaron en el párrafo anterior se comparten en el caso de una sustancia pura cuántica. Sin embargo, el diagrama  $p$  vs  $T$  hace toda la diferencia en el caso cuántico debido a la presencia de la fase superfluida.

## 2.2. Evidencia experimental de helio-4

Como ejemplo de una sustancia pura cuántica se toma el caso de helio-4, el cual ha sido estudiado exhaustivamente desde inicios del siglo pasado. El helio es una sustancia que bajo ciertas condiciones de presión y temperatura tiene la propiedad de fluir sin presentar viscosidad. Esta propiedad es conocida como superfluidez, y fue observada por primera vez en helio-4, uno de los isótopos estables del elemento helio. Las primeras mediciones de la viscosidad del  $^4\text{He}$  las realizaron principalmente P. Kapitza [21], J. F. Allen y A. D. Misener [22]; los dos últimos en conjunto. Lo que ellos encontraron fue que el  $^4\text{He}$  fluye a través de capilares estrechos con una viscosidad tres órdenes de magnitud menor que la viscosidad del  $^4\text{He}$  líquido a presión normal. La superfluidez es un fenómeno que no sólo se ha estudiado desde el punto de vista experimental, sino también desde el punto de vista teórico, en particular, usando argumentos en el marco de la mecánica cuántica [23, 24, 25].

Típicamente, se distinguen cuatro fases del  $^4\text{He}$ : sólida, gaseosa, líquida (helio I) y superfluida (helio II). El equilibrio termodinámico puede ocurrir entre algunas de estas cuatro fases. El  $^4\text{He}$  exhibe características que son notables en el diagrama  $p$  vs  $T$  mostrado en la Figura 2.3, el cual se basa en mediciones experimentales [26]. La ausencia de la línea de sublimación indica que no existe equilibrio termodinámico entre las fases sólida y gaseosa del  $^4\text{He}$ . Por el contrario, la presencia de una línea que separa el helio I y el helio II hace toda la diferencia. Esta línea, llamada línea lambda, corresponde a valores de presión y temperatura para los cuales existen grandes fluctuaciones en la densidad del helio II que terminan cuando la sustancia se observa



**Figura 2.3:** Diagrama  $p$  vs  $T$  genérico para una sustancia pura como el helio-4.

en la región del helio I. La línea  $\lambda$  es en realidad una línea de puntos críticos, a excepción de uno de sus extremos.

Los extremos de la línea  $\lambda$  marcan dos puntos especiales. A uno se le conoce como punto lambda, que se puede suponer de naturaleza crítica, punto azul en la Figura 2.3. Los valores de presión y temperatura que le corresponden son  $p_\lambda = 0.0497$  atm y  $T_\lambda = 2.1720$  K para el caso del helio-4 [26]. Al otro punto se le puede considerar como punto triple, punto amarillo en la Figura 2.3.

El nombre de punto triple para el punto de menor temperatura en la línea  $\lambda$  ha sido apoyado por algunos trabajos [27, 28]. Las coordenadas de este punto en el diagrama  $p$  vs  $T$  indican que tres fases del  $^4\text{He}$  pueden encontrarse en equilibrio termodinámico: la sólida, la líquida y la superfluida. Sin embargo, esto es sólo una interpretación y se adopta en este trabajo porque no viola ninguna ley de la termodinámica. El punto triple del helio-4 tiene presión  $p_{tc} = 29.74$  atm y temperatura  $T_{tc} = 1.7633$  K [26]; note que los subíndices distinguen el punto triple de una sustancia cuántica del punto triple de una sustancia normal.

El diagrama  $p$  vs  $T$  contiene mayor contenido que el análogo normal debido a la presencia de la línea lambda, aunque en el caso cuántico también permanecen las líneas de evaporación y de fusión, y el punto crítico. Los valores del punto crítico del helio-4 son  $p_c = 2.2449$  atm para la presión y  $T_c = 5.2014$  K para la temperatura [26]. La frontera entre las fases sólida y superfluida es la línea SS, y la que separa la fase superfluida y la gaseosa es la línea GS. Al igual que la línea  $\lambda$ , la línea GS puede suponerse de naturaleza crítica en virtud de que las observaciones hechas en los experimentos con gases atómicos ultrafríos indican que hay divergencias en la compresibilidad isotérmica [29, 30].

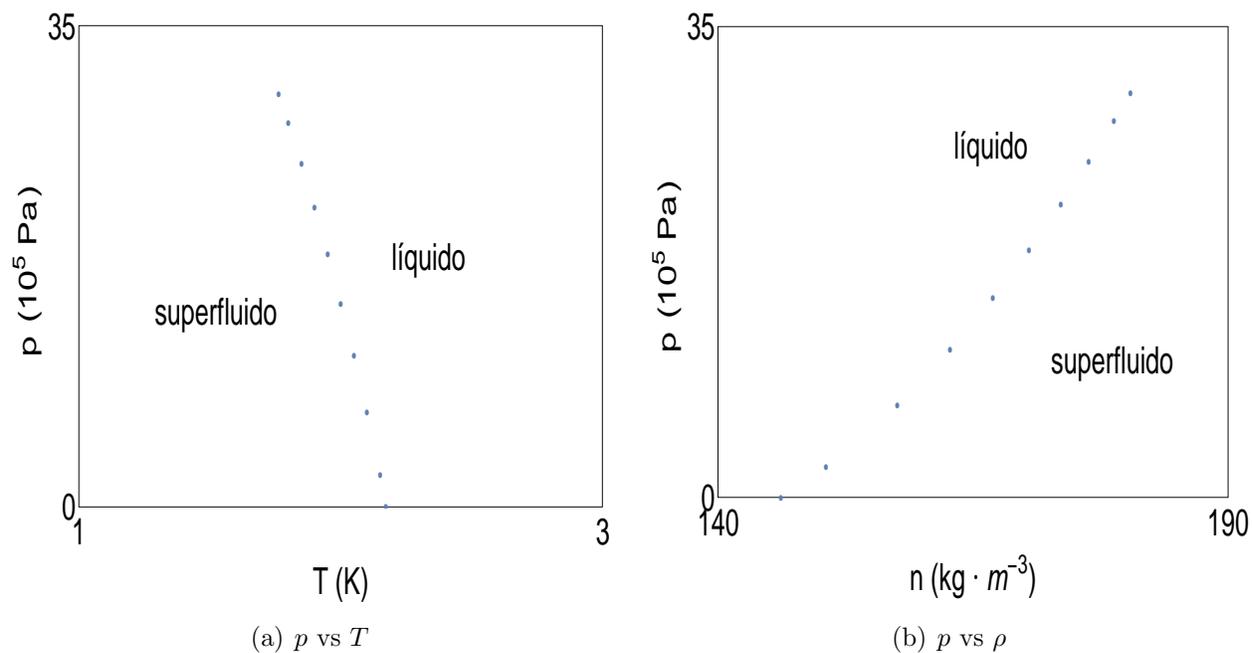
Aparte de lo ya mencionado hasta ahora, un punto o una línea críticos representan una transición de fase de segundo orden y se caracteriza por divergencias en las susceptibilidades; más adelante se describen con mayor detenimiento las transiciones de fase. La construcción de la relación fundamental en términos de diagramas de fases que se propone en este trabajo toma en cuenta que las líneas lambda y GS son de segundo orden. Sin embargo, esta no es la única solución en el caso de la línea GS. En algunos textos, como en [31, 32], se le da el carácter de primer orden a la transición que ocurre entre la fase gaseosa y la fase superfluida, por lo que la línea GS puede suponerse de primer orden. Esto significa que para temperaturas menores o iguales a la del punto lambda existe discontinuidad en la densidad, aunque en estos textos no se hace referencia a experimentos que corroboren que esto es lo que sucede. Cabe mencionar que esta solución no modifica de forma esencial los resultados de este trabajo. Por otro lado, los experimentos que se llevan a cabo a temperaturas del orden de  $10^{-9}$  K y la teoría que describe la condensación de Bose – Einstein, parecen indicar que el tipo de transición entre la fase gaseosa y la superfluida es de segundo orden. La proposición es extrapolar el comportamiento de la línea GS en el régimen de bajas temperaturas, hasta la temperatura del punto lambda, esto es, la línea GS es una línea de segundo orden.

La línea lambda tampoco carece de sutilezas. Si bien se ha supuesto que esta línea es de segundo orden, los experimentos muestran que esto no es del todo cierto. En una transición de fase de segundo orden se observan grandes fluctuaciones en la densidad, lo que equivale a observar que la compresibilidad isotérmica de la sustancia diverge. De acuerdo a la teoría de los fenómenos críticos, el comportamiento de la compresibilidad isotérmica está ligado al de la capacidad calorífica a presión constante: si la segunda diverge, la primera también lo hace [33]. En los experimentos se observa que la capacidad calorífica a presión constante es una cantidad finita en el punto lambda, pero la aproximación experimental al punto lambda muestra un comportamiento casi divergente [8]. La implicación es entonces que la compresibilidad isotérmica en el punto lambda es casi divergente. Sin embargo, la proposición en este trabajo es, como ya se mencionó, que la compresibilidad isotérmica es divergente en el punto lambda y en la línea lambda, esto es, la línea lambda es de segundo orden.

Experimentalmente, se han medido valores de presión, temperatura, densidad, energía y entropía del helio-4, incluso se ha obtenido la línea lambda en el diagrama  $p$  vs  $T$  [26]. La Figura 2.4 muestra la línea lambda experimental y la Figura 2.5 exhibe los diagramas  $p$  vs  $T$ ,  $p$  vs  $n$ ,  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  para el  $^4\text{He}$  en la región donde existe equilibrio termodinámico entre las fases líquida y gaseosa. Los detalles en el penúltimo párrafo de la sección 2.1 también son válidos en este caso.

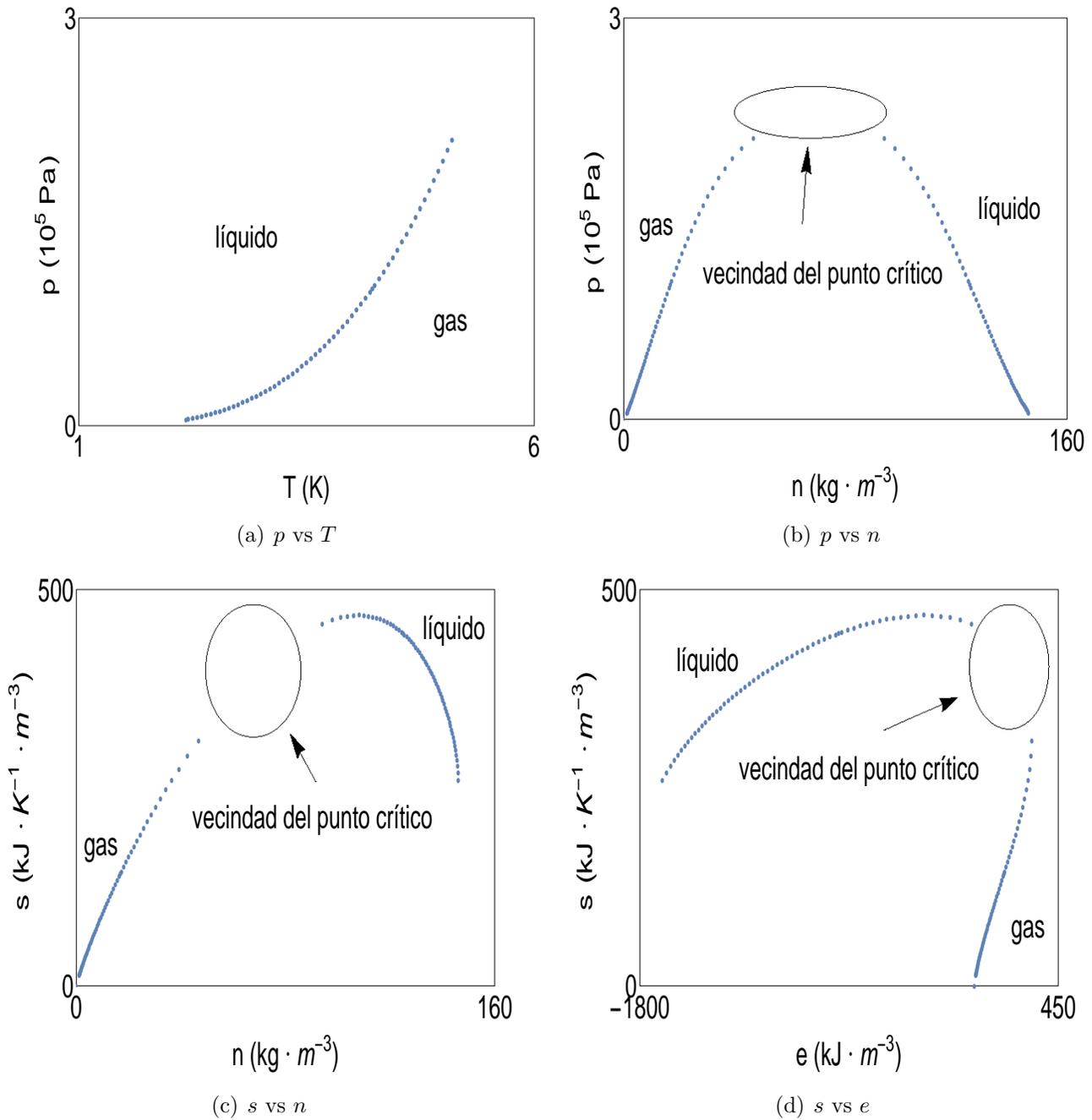
No sólo el helio-4 presenta superfluidez, también otras sustancias como el litio-6  $^6\text{Li}$ , el rubidio-87  $^{87}\text{Rb}$  y el helio-3  $^3\text{He}$  fluyen sin viscosidad. Sin embargo, nada impide que el diagrama  $p$  vs  $T$  aquí expuesto sirva como pauta para describir de manera genérica a una sustancia pura cuántica.

Las observaciones termodinámicas fenomenológicas que se han incluido en este capítulo son relevantes para conocer la forma de la curva binodal en los diferentes diagramas que se analizan en este trabajo. No obstante, las mediciones de entropía y de energía no son suficientes para



**Figura 2.4:** Diagramas de fases  $p$  vs  $T$  y  $p$  vs  $n$  de la línea lambda de  $^4\text{He}$ .

conocer, por ejemplo, la forma de una curva a energía constante en el diagrama  $s$  vs  $n$  cerca de la coexistencia líquido-vapor. Se necesita tomar un enfoque microscópico que posibilite la obtención de una relación fundamental analítica en este régimen, como lo es la teoría de van der Waals. Es en este sentido que la descripción estadística de una sustancia pura es relevante y más adelante, en el capítulo 4, se detallan algunos aspectos de este punto de vista no sólo para el fluido de van der Waals, sino también para el gas ideal.



**Figura 2.5:** Diagramas de fases de  ${}^4\text{He}$  correspondientes a la línea de evaporación. La curva de vapor saturado (líquido saturado) se encuentra a la izquierda (derecha) de la vecindad del punto crítico en los diagramas  $p$  vs  $n$  y  $s$  vs  $n$ . En cambio, la curva de vapor saturado (líquido saturado) se encuentra a la derecha (izquierda) de la vecindad del punto crítico en el diagrama  $s$  vs  $e$ .

# Capítulo 3

## Fundamentos termodinámicos

La termodinámica es una rama de las ciencias naturales que ayuda a racionalizar las observaciones experimentales sobre los sistemas macroscópicos, lo cual es útil para describirlos de manera concreta. En el capítulo anterior se mostró evidencia experimental basada en un concepto que se usa con soltura: equilibrio termodinámico.

Un sistema termodinámico aislado es uno que no interacciona de algún modo con sus alrededores y que además cualquier estado suyo está descrito por variables macroscópicas como la temperatura, el volumen, el número de partículas, entre muchas otras. Se habla de un estado de equilibrio termodinámico de este sistema, o sustancia de trabajo, cuando las siguientes condiciones se cumplen simultáneamente [31]: equilibrio mecánico, se refiere a la ausencia de fuerzas o torcas no balanceadas en el interior del sistema; equilibrio químico, indica que no hay transferencia neta de materia entre las diferentes partes que lo constituyen; y equilibrio térmico, el cual existe al no haber flujos netos de calor en el sistema. El equilibrio termodinámico está caracterizado por variables intensivas, las cuales tienen el mismo valor en las diferentes partes del sistema, estas variables son la temperatura  $T$ , la presión  $p$  y el potencial químico  $\mu$ . En este capítulo se tratan algunas formalidades de la termodinámica que se usan en la obtención de los diagramas de fases para una sustancia pura.

### 3.1. Ecuación de estado

Existen otras variables como la densidad  $n$ , el campo magnético  $H$ , la tensión superficial  $\gamma$ , que también determinan el estado de equilibrio termodinámico. Saber qué variables lo especifican depende de la naturaleza del sistema bajo estudio. Los sistemas hidrostáticos, en particular las sustancias puras, son los de interés en esta investigación.

Las sustancias puras se describen típicamente en términos de las variables  $p$ ,  $T$  y  $n$ . Estas cantidades se pueden controlar en el laboratorio, pero no las tres al mismo tiempo. Una vez que se fija el valor de la densidad, el valor de la temperatura puede ser elegido arbitrariamente, pero la naturaleza será la encargada de indicar el valor de la presión. De manera similar, si el valor de la presión y la temperatura se escogen arbitrariamente, el valor de la densidad

está determinado. En general, este comportamiento de las variables sugiere que dos de las tres son independientes. La dependencia entre estas cantidades queda resumida con una ecuación de estado, es decir, una ecuación de la forma  $p = p(n, T)$ . Por ejemplo, si el sistema es un gas a bajas densidades, la ecuación que lo describe es la del gas ideal,

$$p = \frac{NkT}{V}, \quad (3.1)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $N$  el número de partículas y  $V$  el volumen. Cerca del punto crítico de cualquier sustancia pura la ecuación de van der Waals es la mejor aproximación que es consistente con las observaciones experimentales. Esta ecuación tiene la forma

$$p = \frac{NkT}{V - N\bar{b}} - \bar{a} \frac{N^2}{V^2}, \quad (3.2)$$

donde  $\bar{a}$  y  $\bar{b}$  son parámetros específicos del gas.

La ecuación (3.2) no está escrita como usualmente se conoce. Es necesario hacer un cambio de notación. El número de partículas de una sustancia se puede expresar en términos del número de moles  $\tilde{n}$  de una sustancia:  $N = \tilde{n}N_0$  donde  $N_0$  es el número de Avogadro. Si  $v = V/\tilde{n}$  designa el volumen molar, la ecuación de van der Waals toma la forma

$$p = \frac{RT}{v - \bar{b}} - \frac{a}{v^2} \quad (3.3)$$

donde  $R = kN_0$  es la constante universal de los gases,  $b = \bar{b}N_0$  y  $a = \bar{a}N_0^2$ . La ecuación de gas ideal resulta ser

$$p = \frac{RT}{v} \quad (3.4)$$

Para escribir las ecuaciones (3.2) y (3.4) en la forma  $p = p(n, T)$  se reemplaza el volumen molar usando la relación  $v = M/n$  donde  $M$  es la masa molar de la sustancia.

Se pueden definir cantidades que tienen unidades de inverso de volumen y a todas ellas llamarlas densidad. La densidad de partículas  $n = N/V$  es la que se utiliza a lo largo de todo el trabajo y no se vuelve a hacer referencia a la definición típica de densidad: masa por unidad de volumen.

Uno de los objetivos de esta investigación es obtener la relación fundamental de una sustancia pura a partir de evidencia experimental. La única evidencia experimental de la cual se dispone son los diagramas de fases del capítulo 2. Un diagrama de fases puede ser interpretado como la representación gráfica de una ecuación de estado, por ejemplo, una ecuación de la forma  $p = p(n, T)$ .

## 3.2. Relación fundamental y las leyes de la termodinámica

Si el objetivo de estudiar un sistema es describir sus propiedades termodinámicas y no nada más es conocer los diferentes estados de equilibrio por los que pasa, una ecuación de estado no es suficiente. Se necesita una relación fundamental, que es una función cuya dependencia es en variables que determinan de manera única el estado termodinámico, no necesariamente de equilibrio. Cantidades como las capacidades caloríficas o incluso la misma ecuación de estado se pueden obtener si se conoce la relación fundamental.

No obstante, los estados de interés son los de equilibrio termodinámico, y la entropía  $S$  es la variable por excelencia que indica que un sistema ha alcanzado alguno de estos estados. La entropía es de suma importancia cuando se conoce su valor como función de la energía  $E$ , el volumen  $V$  y el número de partículas  $N$ . Estas variables siempre están definidas sin importar si el sistema está en equilibrio termodinámico o no. La dependencia de  $S$  en estas variables da lugar a la relación fundamental de la sustancia. Por lo tanto, los cambios de entropía están dados por

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN. \quad (3.5)$$

Nuevamente, la relación fundamental depende de la sustancia de trabajo. No hay impedimento para señalar como relación fundamental de una sustancia pura a aquella cuyos cambios están especificados por la ecuación (3.5).

La forma diferencial de la primera ley de la termodinámica resume los cambios en la energía de un sistema y puede resolverse en términos de la entropía, obteniéndose

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (3.6)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $p$  la presión y  $\mu$  el potencial químico.

La expresión dada por la ecuación (3.5) es de naturaleza matemática, pero tiene significado físico al compararla con la ecuación (3.6):

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad (3.7)$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (3.8)$$

y

$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (3.9)$$

Mientras la primera ley de la termodinámica restringe la posibilidad de crear o destruir energía, la segunda ley restringe el modo de utilizar la energía. Una consecuencia de la segunda ley es que la entropía siempre alcanza su valor máximo una vez que un sistema aislado ha alcanzado el equilibrio. Matemáticamente esto corresponde a que la entropía es una función cóncava de sus variables [34], lo que significa que la superficie  $S = S(E, V, N)$  tiene curvatura negativa, esto es, las segundas derivadas respecto a cada una de las variables independientes, son negativas.

La entropía es una función de dos variables si se toma en cuenta su carácter extensivo. Dado que el volumen se escala con el tamaño del sistema,  $V \sim N$ , la entropía se puede escribir como

$$S(E, V, N) = Vs(e, n) \quad (3.10)$$

donde  $s = S/V$ ,  $e = E/V$  y  $n = N/V$  son la entropía por unidad de volumen, la energía por unidad de volumen y la densidad de partículas, respectivamente. Por tanto, la condición de máximo de entropía se puede resumir con las desigualdades.

$$\left( \frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n < 0 \quad (3.11)$$

y

$$\left( \frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \right)_e - \frac{\left( \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \right)_n} < 0. \quad (3.12)$$

En el apéndice A se demuestra que las ecuaciones (3.11) y (3.12) implican que las segundas derivadas de la entropía respecto a cada una de sus variables, son negativas.

Las ecuaciones (3.7) y (3.9) se modifican como sigue:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial s}{\partial e} \right)_n \quad (3.13)$$

y

$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial s}{\partial n} \right)_e. \quad (3.14)$$

La presión se obtiene con la relación de Euler  $p = Ts + \mu n - e$ .

Finalmente, al estudiar un sistema termodinámico se realizan experimentos sobre éste en un intervalo de temperaturas que está restringido por la tercera ley de la termodinámica, pues establece que el cero absoluto es inalcanzable. Más aún, si el sistema tiene un espectro de energías no acotado por arriba, se puede concluir que la temperatura siempre es positiva [36].

La energía interna es una magnitud termodinámica que no se puede medir directamente, por lo que la relación fundamental no se puede obtener experimentalmente. Los datos reportados de la energía y también de la entropía son en realidad mediciones de las capacidades caloríficas, las

cuales al integrarse proporcionan valores de energía o de entropía relativos a una referencia de estas cantidades. Se requiere entonces de una teoría que tome en cuenta el carácter microscópico de una sustancia para obtener la función  $s = s(e, n)$  de forma analítica. Más adelante, con consideraciones de física estadística se logra bosquejar la obtención de la relación fundamental de un gas ideal y de un fluido de van der Waals.

### 3.3. La estabilidad de los sistemas termodinámicos

Las condiciones de máximo de entropía, resumidas con las desigualdades (3.11) y (3.12), se traducen en restricciones que deben obedecer susceptibilidades como la capacidad calorífica específica a volumen constante,  $c_v$ , y la compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  [35]. Estas condiciones deben cumplirse para asegurar que un estado termodinámico es estable. Se dice que un estado de un sistema es estable si ante cualquier perturbación, por muy pequeña que sea, garantiza que el sistema siempre regresa al estado de máxima entropía. A continuación se especifican las condiciones de estabilidad en términos de  $c_v$  y  $\kappa_T$ .

De la ecuación (3.13) se tiene que

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right)_n = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial e}\right)_n. \quad (3.15)$$

Si se nota que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial e}\right)_n = \frac{1}{\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_n} = \frac{1}{c_v}, \quad (3.16)$$

donde se ha usado la definición de la capacidad calorífica específica a volumen constante, se concluye de la condición (3.11) que

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right)_n = -\frac{1}{T^2 c_v} < 0, \quad (3.17)$$

por lo que  $c_v > 0$ . Esta condición significa que la temperatura de un objeto aumenta ante suministros de calor.

La compresibilidad isotérmica está definida como

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (3.18)$$

pero puede reescribirse en términos de  $n$ :

$$\kappa_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T. \quad (3.19)$$

Hay otra expresión de la compresibilidad isotérmica que es útil en las secciones 5.5 y 6.5 y que está escrita en términos del potencial químico:

$$\kappa_T = \frac{1}{n^2} \left( \frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T. \quad (3.20)$$

A partir de la desigualdad (3.12) se muestra de manera similar que la compresibilidad isotérmica, en cualquiera de sus expresiones, debe ser una cantidad positiva para garantizar que un estado termodinámico es estable, esto es,  $\kappa_T > 0$ , vea apéndice B. Esta condición significa que ante los aumentos isotérmicos en la presión, el volumen disminuye.

Las restricciones sobre  $c_v$  y  $\kappa_T$  se utilizan en el estudio de las transiciones de fase. Si el estado de un sistema termodinámico viola las condiciones de estabilidad, el sistema sufre una transformación de fase, garantizando que el nuevo estado vuelve a ser estable.

### 3.4. Transiciones de fase

En los diagramas de las Figuras 2.1 y 2.3 se muestran líneas que representan equilibrio termodinámico entre dos fases de una sustancia pura. Por ejemplo, las diferentes combinaciones de presión y temperatura para las cuales existe equilibrio termodinámico entre la fase sólida y la gaseosa dan lugar a la línea de sublimación. Otra manera de llamar a este tipo de equilibrio termodinámico es usando el término de coexistencia de fases. En la coexistencia de fases puede ocurrir un tipo particular de transiciones de fase, conocidas como transiciones de fase de primer orden.

Estas transformaciones entre fases se clasifican en transiciones de primer orden y de segundo orden. La clasificación se hace en términos de las variables extensivas, o aditivas, y las variables intensivas. Las primeras se escalan con el tamaño del sistema, mientras que las segundas permanecen constantes sin importar la cantidad de materia que constituye al sistema. En una transición de primer orden las cantidades extensivas se vuelven discontinuas, mientras que las intensivas permanecen continuas. Por ejemplo, un punto en la curva de evaporación da lugar a la coexistencia entre las fases líquida y gaseosa, cada una de la cuales ocupa un volumen diferente para el mismo valor de  $p$ ,  $T$  y  $\mu$ ; es un hecho experimental que el volumen de un líquido es mucho menor que el volumen que ocupa un gas. Por el contrario, una transición de fase de segundo orden es una transformación en la que las variables extensivas e intensivas son continuas. No obstante, en una transición de fase de segundo orden fallan las condiciones de estabilidad, es decir, la capacidad calorífica específica  $c_v$  y la compresibilidad isotérmica  $\kappa_T$  se vuelven infinitas. En términos matemáticos esto significa que

$$\left( \frac{\partial T}{\partial e} \right)_n = \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = 0. \quad (3.21)$$

Geoméricamente, si  $c_v \rightarrow \infty$  y  $\kappa_T \rightarrow \infty$ , es decir, si el sistema se encuentra en un estado termodinámico tal que ocurre una transición de fase de segundo orden, entonces la superficie representada por la relación fundamental  $s = s(e, n)$  es plana en el punto de ese estado termodinámico. En el caso de una sustancia pura la superficie  $s = s(e, n)$  es plana en el punto crítico.

Sin embargo, en el caso de helio-4 el escenario es diferente en la línea lambda. De acuerdo a lo dicho en el antepenúltimo párrafo de la sección 2.2, la compresibilidad isotérmica se supone divergente; no obstante, la capacidad calorífica a volumen constante es finita de acuerdo a la teoría desarrollada en [7], por lo que las propiedades de la superficie de una sustancia cuántica cambian. Estos cambios no modifican considerablemente la superficie termodinámica del caso cuántico como la propuesta en este trabajo, por lo tanto se asume que sobre la línea lambda la superficie  $s = s(e, n)$  es plana.

Las transformaciones de primer orden se pueden llamar coexistencia de fases o transiciones discontinuas, mientras que las de segundo orden se pueden llamar transiciones continuas. En el caso de una sustancia normal la única transición continua que se observa es la del punto crítico. Contrariamente, las transiciones de fase son más variadas al haber superfluidez en una sustancia pura. Por ejemplo, el helio superfluido atraviesa de manera continua a la región de helio líquido. Esta transición se conoce como transición lambda. Hay una transición discontinua adicional que se observa en el caso de helio-4, y es la que ocurre entre las fases sólida y superfluida [37].

La transición en un punto de naturaleza crítica es continua; no obstante, el comportamiento de las distintas magnitudes termodinámicas en una vecindad de este punto no es sencillo. Por ejemplo, considere el punto crítico de la transición líquido-gas. Todas las propiedades termodinámicas se pueden obtener en términos de derivadas de la energía libre de Gibbs por partícula. Suponga un proceso isobárico a presión  $p = p_c$ . Si se quieren saber las propiedades cerca del punto crítico uno se puede acercar al punto variando la temperatura por encima de  $T_c$ . Si la energía libre de Gibbs se supone de la forma

$$\mu(p = p_c, T) = \mu_0(T_c) + (T - T_c)^{2-\bar{\alpha}}, \quad (3.22)$$

donde  $\bar{\alpha}$  es un exponente entre cero y uno, todas las propiedades termodinámicas se pueden conocer analíticamente con derivadas sucesivas de la expresión de  $\mu$ , en particular, la capacidad calorífica a presión constante, la cual está definida como

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (3.23)$$

De acuerdo a la ecuación (3.22), la segunda derivada de  $\mu$  respecto a la temperatura es de la forma

$$\left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = (2 - \bar{\alpha})(1 - \bar{\alpha})(T - T_c)^{-\bar{\alpha}}, \quad (3.24)$$

que de acuerdo a la relación de Gibbs – Duhem y la ecuación (3.23), da lugar a que

$$-\frac{C_p}{T} = (2 - \bar{\alpha})(1 - \bar{\alpha})(T - T_c)^{-\bar{\alpha}}, \quad (3.25)$$

lo cual indica que la capacidad calorífica específica a presión constante diverge cerca del punto crítico. Por lo tanto, no se puede hacer un desarrollo en serie de Taylor de la energía libre de

Gibbs alrededor del punto crítico, esto es,  $\mu$  es una función no analítica; en la ecuación (3.22) el exponente  $\bar{\alpha}$  da lugar a la no analiticidad. En términos de la relación fundamental  $s = s(e, n)$ , un punto crítico da lugar a que  $s = s(e, n)$  sea no analítica en ese punto.

La transición lambda se ha supuesto que representa transiciones continuas, es decir,  $c_v \rightarrow \infty$  y  $\kappa_T \rightarrow \infty$  sobre esta línea. Sin embargo, lo que sí se acepta al prescindir de esta suposición es que la línea lambda es no analítica. La no analiticidad se debe a que la correlación del parámetro de orden se vuelve de largo alcance en el punto lambda, es decir, la longitud de correlación diverge.

Para finalizar esta sección es conveniente comentar acerca de la nomenclatura que se adopta a lo largo del trabajo. En el capítulo anterior se indicó que el nombre de línea de evaporación se mantiene en todos los diagramas  $p$  vs  $T$ ,  $p$  vs  $n$ ,  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$ , al igual que el nombre de línea de sublimación y línea de fusión. En los diagramas que no son el  $p$  vs  $T$  se tiene que la línea de evaporación está formada por dos ramas, la curva de vapor saturado y la curva de líquido saturado. En general, cualquier línea de coexistencia en el diagrama  $p$  vs  $T$  da lugar a curvas de saturación en el resto de los diagramas. Por ejemplo, la línea de sublimación da lugar a curvas de líquido saturado y de sólido saturado. Las curvas de saturación delimitan regiones prohibidas, esto significa que el sistema no puede observarse en tales regiones porque los estados termodinámicos ahí no son los de máxima entropía.

### 3.5. Unicidad de los estados termodinámicos y sus consecuencias

Cualquier sistema termodinámico es descrito con un número mínimo de variables extensivas. Para una sustancia pura este conjunto lo forman la energía  $E$ , el volumen  $V$  y el número de partículas  $N$ . En el caso de otros sistemas, por ejemplo sistemas magnéticos, el número de variables puede aumentar. Lo importante es que existe un conjunto mínimo de parámetros que son suficientes para determinar de manera única el estado termodinámico de un sistema. Una consecuencia inmediata es que el valor de la entropía, al ser una función de  $E$ ,  $V$  y  $N$ , también es único para el estado especificado. Más aún, las cantidades intensivas  $T$ ,  $p$  y  $\mu$ , que son derivadas parciales de la entropía, también toman un valor único al ser funciones de los mismos parámetros.

Sin embargo, la unicidad no está garantizada con otras variables. Para mostrarlo se va a estudiar la propiedad de monotonía de las magnitudes termodinámicas utilizando la monotonía de la relación fundamental. Matemáticamente hablando, se dice que una función es monótona si preserva el orden. Resulta ser que si una función es monótona entonces la función es biyectiva, por lo que existe la función inversa. En términos de la derivada, si una función tiene una derivada con signo, entonces es una función monótona y por lo tanto es biyectiva.

La primera ley de la termodinámica puede usarse en términos de cambios de energía  $dE$  o cambios de entropía  $dS$ . La función  $E = E(S, V, N)$  tiene la misma información matemática que  $S = S(E, V, N)$ , es decir, la energía como función de las variables  $S$ ,  $V$  y  $N$ , es una relación

fundamental. En este caso las variables  $S$ ,  $V$  y  $N$  determinan la energía de manera única. Por un lado, la primera ley de la termodinámica

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (3.26)$$

especifica que  $T = T(S, V, N)$ , que  $p = p(S, V, N)$  y que  $\mu = \mu(S, V, N)$ . Por otro lado, la segunda ley establece que  $S$  es cóncava en sus variables, tal propiedad implica una relación de convexidad para la energía [35], esto es,

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{V,N} > 0 \quad (3.27)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{S,N} > 0. \quad (3.28)$$

La consecuencia inmediata de las desigualdades (3.27) y (3.28) es que la temperatura y la presión tienen una derivada parcial con un signo bien definido, esto es,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} > 0 \quad (3.29)$$

y

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} < 0. \quad (3.30)$$

La desigualdad (3.29) implica que la capacidad calorífica a volumen constante  $C_V$  es positiva, mientras que la desigualdad (3.30) implica que la compresibilidad a entropía constante es positiva.

Ya se ha dicho que  $T$  y  $p$  tienen valores únicos cuando son funciones de  $S$ ,  $V$  y  $N$ . Pero que una de sus derivadas tenga un signo bien definido, ecuaciones (3.29) y (3.30), implica que  $T$  y  $p$  son funciones monótonas en  $S$  y  $V$ , respectivamente. De esta manera  $T$  y  $p$  se pueden invertir en términos de las variables respecto a las cuales se toma la derivada, es decir, se pueden obtener las relaciones  $S = S(T, V, N)$  y  $V = V(S, p, N)$ . Por lo tanto, si se sustituye la primera expresión en la segunda, se obtiene una relación funcional de la forma  $V = V(T, p, N)$ ; el volumen expresado en estos términos da lugar a una función univaluada.

Sin embargo, la monotonía de  $T$  y  $p$  no está asegurada respectivamente en las variables  $V$  y  $S$  pues no se sabe qué signo tienen las derivadas cruzadas de la energía. De este modo, si se busca realizar la inversión de la presión respecto de la entropía, es decir, obtener  $S = S(p, V, N)$  a partir de  $p = p(S, V, N)$ , y luego obtener  $T = T(p, V, N)$  cuando se sustituye la expresión  $S = S(p, V, N)$  en  $T = T(S, V, N)$ , entonces la unicidad no queda garantizada. Por ejemplo, el líquido más común, el agua, no se comporta como la mayoría de los líquidos. Encima de los 277 K, el agua se expande si se aumenta la temperatura. Por otro lado, entre 273 K y 277 K

el agua se contrae al aumentar la temperatura. Por lo tanto, alrededor de 277 K la densidad del agua pasa por un máximo. Esto significa que la temperatura es una función doblemente valuada cuando se supone función de  $p$ ,  $V$  y  $N$ : se tienen diferentes condiciones de temperatura para las mismas condiciones de presión y volumen.

En general, la monotonía de una magnitud termodinámica, intensiva o extensiva, no queda garantizada cuando un par de variables conjugadas forman parte del conjunto mínimo de parámetros que describen el estado termodinámico. Dos variables termodinámicas son conjugadas cuando su producto tiene unidades de energía. Para una sustancia pura los pares de variables canónicas conjugadas son  $(T, S)$ ,  $(p, V)$  y  $(\mu, N)$ .

Tomando en cuenta la identificación de las variables conjugadas, es posible describir al sistema de manera fundamental con otras funciones diferentes a  $E = E(S, V, N)$  y  $S = S(E, V, N)$ . Tales funciones reciben el nombre de potenciales termodinámicos. Los más usuales son la energía libre de Helmholtz, la entalpía, la energía libre de Gibbs y el gran potencial. Estas funciones son transformadas de Legendre de la energía que involucran el intercambio de una variable por su conjugada [34, 35]. De esta manera la nueva función será monótonica y únicamente valuada.

El número de variables que se pueden intercambiar a través de una transformada de Legendre está acotado por la regla de las fases. El número máximo de variables que se pueden intercambiar son dos para una sustancia formada por una especie química y con una fase. Sin embargo, cuando la misma sustancia sufre una transición de fase de primer orden sólo se puede intercambiar una variable. En este caso la energía libre de Helmholtz,  $F = F(T, V, N)$ , y la entalpía,  $H = H(S, p, N)$ , son los potenciales termodinámicos útiles. Una función cuya dependencia es en las variables  $(S, V, \mu)$  también juega el papel de potencial termodinámico cuando hay coexistencia de dos fases, sólo que éste no es utilizado típicamente.

# Capítulo 4

## Consideraciones de física estadística

El último objeto de la termodinámica es obtener una relación fundamental que describa concretamente a un sistema. Sin embargo, la termodinámica carece de consideraciones acerca de la estructura de la materia al ser una teoría macroscópica, y no es posible obtener una relación fundamental en esta aproximación. No obstante, la física estadística proporciona el punto de vista microscópico necesario. Las relaciones fundamentales que son de suma utilidad en este trabajo son la del gas ideal cuántico y la del fluido de van der Waals; más adelante se detalla un bosquejo de la obtención de ambas.

El método de la física estadística consiste en la utilización de ensambles, los cuales son un conjunto de copias del sistema que son iguales macroscópicamente pero son diferentes desde el punto de vista microscópico, y cada uno de ellos depende de variables termodinámicas que los vuelven en cierto sentido independientes. Con el diagrama  $p$  vs  $T$  puede entenderse que el estudio del sistema se basa en el ensamble gran canónico, pues se suponen como variables independientes a la temperatura y al potencial químico, es decir, la presión en el diagrama  $p$  vs  $T$  se supone de la forma  $p = p(T, \mu)$ . El diagrama  $p$  vs  $n$  puede referirse al ensamble canónico donde las variables independientes son la presión y la densidad. En estas condiciones  $p = p(T, n)$ . Finalmente, los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  pueden ser referidos al ensamble microcanónico donde las variables naturales son la energía y la densidad. Sin embargo, el límite termodinámico garantiza la equivalencia del ensamble microcanónico con los distintos ensambles [38]. Por lo tanto es válido, por ejemplo, utilizar el diagrama  $p$  vs  $T$  como guía para obtener el diagrama  $s$  vs  $n$ .

### 4.1. Equivalencia de ensambles

La equivalencia de los ensambles puede mostrarse si se toman en cuenta las fluctuaciones de la energía y del número de partículas. Las fluctuaciones en la energía están dadas por

$$\sigma_E^2 = kT^2 C_V, \quad (4.1)$$

donde  $C_V$  es la capacidad calorífica a volumen constante. En cambio, las fluctuaciones del número de partículas se expresan como

$$\sigma_N^2 = \frac{N^2 kT \kappa_T}{V}, \quad (4.2)$$

donde  $N$  es el número de partículas promedio.

La equivalencia entre el ensamble microcanónico y canónico se muestra a manera de ejemplo, pero antes se estima el orden de magnitud de la cantidad  $\sigma_E^2/\bar{E}$  donde  $\bar{E}$  es la energía promedio. Considere los órdenes de magnitud de  $\bar{E}$  y  $C_V$  para un gas ideal:  $\bar{E} \sim NkT$  y  $C_V \sim Nk$ . Al usar estos valores se ve de la ecuación (4.1) que  $\sigma_E^2/\bar{E} \sim N^{-1/2}$ , lo que significa que en el límite termodinámico las fluctuaciones relativas en la energía son despreciables.

La distribución de probabilidad de la energía es por lo tanto una gaussiana, por lo que en la función de partición

$$Z(T, V, N) = \sum_E \Delta\Gamma(E, V, N) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (4.3)$$

con  $\Delta\Gamma$  la degeneración de la energía, sólo un valor de la energía es el que aporta a la suma. Ese valor de la energía es la energía promedio. En estas condiciones, la ecuación (4.3) se puede escribir como

$$Z(T, V, N) = \Delta\Gamma(\bar{E}, V, N) \exp\left(\frac{-\bar{E}}{kT}\right) \quad (4.4)$$

y entonces al tomar logaritmo a esta ecuación se obtiene que

$$F = \bar{E} - kT \ln \Delta\Gamma(\bar{E}, N, V) \quad (4.5)$$

donde se identifica la entropía como  $S(\bar{E}, N, V) = k \ln \Delta\Gamma(\bar{E}, N, V)$ .

De manera similar, se puede probar, a partir de las fluctuaciones en el número de partículas y en la energía, la equivalencia entre el ensamble gran canónico y microcanónico.

## 4.2. Gas ideal

La relación fundamental que permite conocer algunas regiones de los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  analíticamente se puede obtener en el ensamble canónico. Estas regiones se caracterizan por representar estados termodinámicos de un sistema suficientemente diluido.

Considere el hamiltoniano de  $N$  átomos de masa  $m$  encerrados en una caja de volumen  $V$  en contacto con un baño térmico:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (4.6)$$

donde  $\mathbf{p}_i$  es el momento lineal de la partícula  $i$ -ésima y  $V_{ext}(\mathbf{r})$  el potencial de confinamiento de los átomos. En este caso  $V_{ext}(\mathbf{r}) = 0$  si  $\mathbf{r} \in V$  y  $V_{ext}(\mathbf{r}) = \infty$  si  $\mathbf{r} \notin V$ . Note que las partículas no interactúan entre sí. La función de partición del sistema da lugar a que la energía libre de Helmholtz sea

$$F(T, V, N) = -NkT \left[ \ln \left( \frac{V}{N\lambda_T^3} \right) + 1 \right] \quad (4.7)$$

donde  $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$  es la longitud de onda térmica de de Broglie. La entropía obtenida mediante la derivada

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.8)$$

no es una relación fundamental porque no depende de las variables  $E$ ,  $V$  y  $N$ . Para obtener la relación fundamental se usa que la energía de un gas ideal monoatómico está dada por  $E = \frac{3}{2}NkT$  y entonces al sustituir este valor en el resultado de la derivada dada por la ecuación (4.8), se obtiene la siguiente relación fundamental para un gas ideal:

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2E}{3N} \right)^{3/2} \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right) + \frac{5}{2} \right], \quad (4.9)$$

donde  $h$  es la constante de Planck. No obstante, en las variables  $s$ ,  $e$  y  $n$  la expresión en la ecuación (4.9) se reescribe como

$$s(e, n) = nk \left[ \ln \left( \frac{1}{n} \left( \frac{2e}{3n} \right)^{3/2} \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right) + \frac{5}{2} \right], \quad (4.10)$$

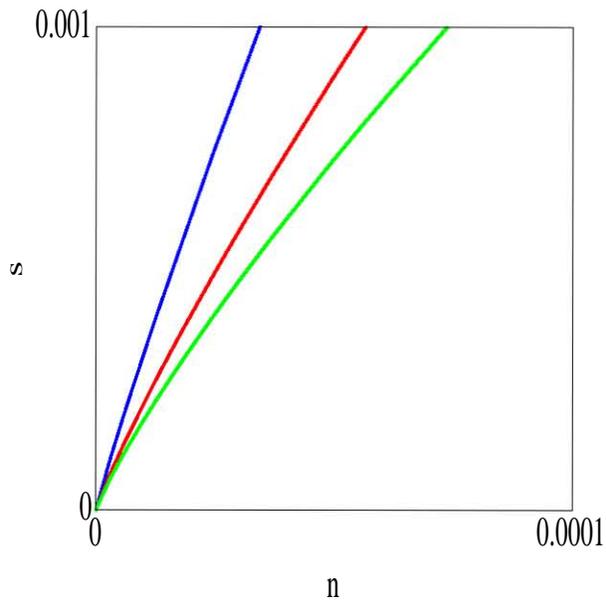
la cual es de mayor utilidad para hacer una estimación de cómo deberían ser los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$ . En el diagrama  $s$  vs  $n$  se pueden obtener curvas a energía constante fijando un valor para  $e$ , mientras que en el diagrama  $s$  vs  $e$  se obtienen curvas a densidad constante cuando se fija un valor para  $n$ , Figura 4.1.

De todas las cantidades termodinámicas, la de mayor interés en esta investigación es el potencial químico que puede ser obtenido mediante la ecuación (3.14) usando como relación fundamental la dada por la ecuación (4.10). Sin embargo, es más conveniente, y ya se verá en la sección 4.4, obtener el potencial químico a partir de la energía libre de Helmholtz dada por la ecuación (4.7):

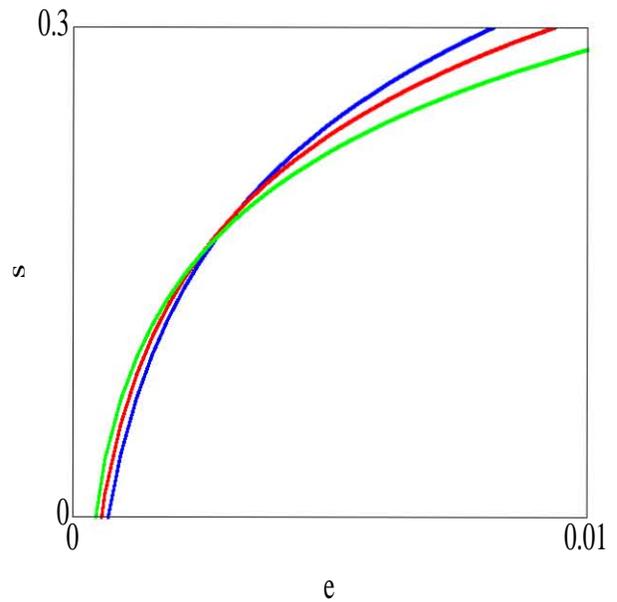
$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -kT \ln \left( \frac{V}{N\lambda_T^3} \right), \quad (4.11)$$

o bien,

$$\mu(T, n) = -kT \ln \left( \frac{1}{n\lambda_T^3} \right). \quad (4.12)$$



(a) Curvas a energía constante



(b) Curvas a densidad constante

**Figura 4.1:** Diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  en el régimen de densidades suficientemente bajas. La ecuación (4.10) es una buena aproximación de la relación fundamental en este caso. Se ha tomado  $h = m = k = 1$ . Los valores de energía son  $e = 1$  (línea azul),  $e = 0.001$  (línea roja) y  $e = 0.0001$  (línea verde). En cambio los de densidad son  $n = 0.06$  (línea azul),  $n = 0.07$  (línea roja) y  $n = 0.08$  (línea verde).

### 4.2.1. Gas ideal cuántico

Cuando la separación promedio entre partículas es comparable con la longitud de onda térmica de de Broglie, es decir, cuando  $n\lambda_T^3 \approx 1$ , la indistinguibilidad de las partículas se debe tomar en cuenta al calcular las diferentes magnitudes termodinámicas.

Considérese un sistema abierto de  $N$  partículas idénticas de masa  $m$ , no interactuantes y confinadas en una caja de longitud  $L$ . En este caso, el hamiltoniano del sistema está dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (4.13)$$

donde  $\nabla_i^2$  es el operador laplaciano actuando sobre la función de onda de la  $i$ -ésima partícula y  $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$  es el análogo cuántico del potencial externo en el hamiltoniano de la ecuación (4.6). Al tomar el logaritmo natural de la gran función de partición, resulta que el gran potencial es

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu) = \pm(2s + 1)kT \sum_{n_x, n_y, n_z} \ln \left[ 1 \mp \exp \left( \frac{\mu}{kT} - \frac{\epsilon_{n_x, n_y, n_z}}{kT} \right) \right], \quad (4.14)$$

donde  $s$  es el número de espín,  $\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$  es el nivel de energía de una partícula, y los números  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  toman valores en los números naturales. Nótese que se han tomado en cuenta las estadísticas de Bose – Einstein, signos de arriba, y la de Fermi – Dirac, signos abajo.

La densidad de estados permite calcular la suma en la ecuación (4.14), y para un gas ideal cuántico en tres dimensiones está dada por

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} L^3, \quad (4.15)$$

por lo que el gran potencial toma la forma

$$\Omega(T, V, \mu) = -(2s + 1)kT \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{\exp(x - \alpha) \mp 1} dx, \quad (4.16)$$

donde  $\alpha = \frac{\mu}{kT}$  es una cantidad adimensional y se ha usado explícitamente que  $V = L^3$ . Las funciones de Bose y de Fermi que están definidas como

$$g_n(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^{x-\alpha} - 1} dx, \quad (4.17)$$

y

$$f_n(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^{x-\alpha} + 1} dx, \quad (4.18)$$

y que cumplen con la propiedad  $\frac{d}{d\alpha} g_n(\alpha) = g_{n-1}(\alpha)$  y  $\frac{d}{d\alpha} f_n(\alpha) = f_{n-1}(\alpha)$ , dan lugar a que el gran potencial para un gas de partículas libres en una caja tome la forma

$$\Omega(T, V, \alpha) = -(2s + 1)kT \frac{V}{\lambda_T^3} \begin{cases} g_{5/2}(\alpha) \\ f_{5/2}(\alpha) \end{cases} \quad (4.19)$$

Siguiendo un procedimiento estándar se pueden obtener el número de partículas, la energía y la entropía:

$$N(T, V, \alpha) = (2s + 1) \frac{V}{\lambda_T^3} \begin{cases} g_{3/2}(\alpha) \\ f_{3/2}(\alpha) \end{cases}, \quad (4.20)$$

$$E(T, V, \alpha) = (2s + 1) \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} \begin{cases} g_{5/2}(\alpha) \\ f_{5/2}(\alpha) \end{cases} \quad (4.21)$$

y

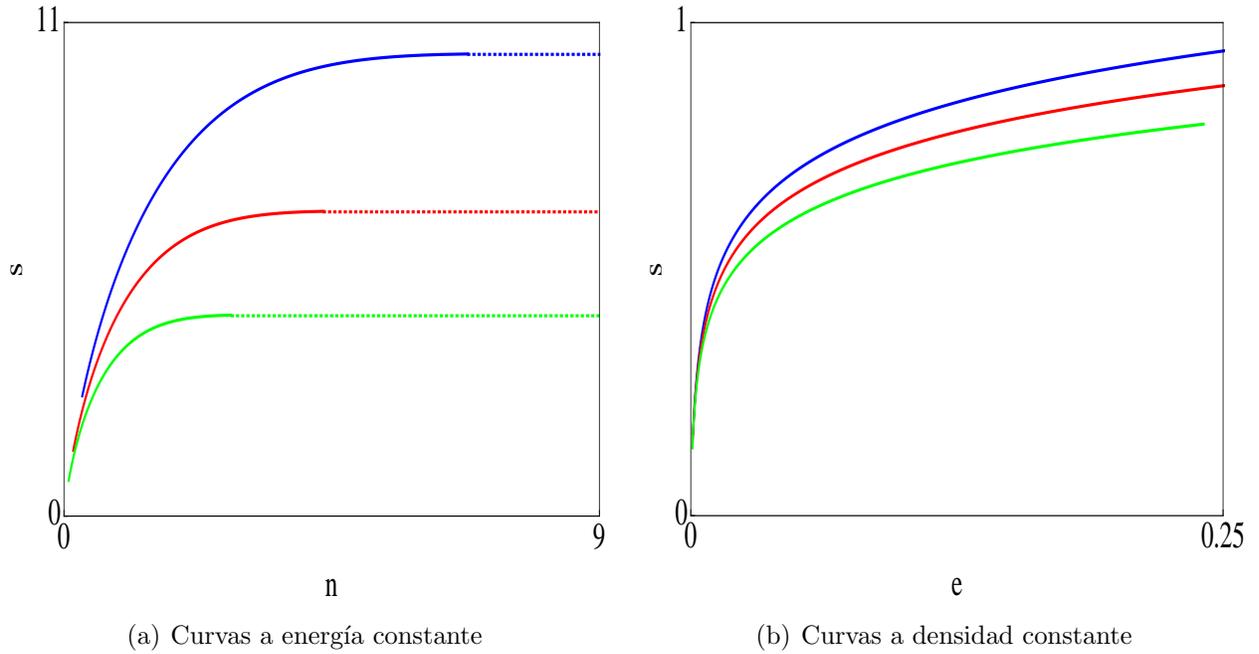
$$S(T, V, \alpha) = (2s + 1)k \frac{V}{\lambda_T^3} \begin{cases} \frac{5}{2}g_{5/2}(\alpha) - \alpha g_{3/2}(\alpha) \\ \frac{5}{2}f_{5/2}(\alpha) - \alpha f_{3/2}(\alpha) \end{cases} \quad (4.22)$$

De las ecuaciones obtenidas, (4.20)-(4.22), no se puede obtener una relación fundamental de forma analítica. Es necesario realizar un cálculo numérico para obtener gráficas en los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  para esclarecer un poco la estructura de la superficie  $s = s(e, n)$  de un gas ideal cuántico. Por ejemplo, dado un valor  $e_0$  de  $e$ , de la expresión  $e_0 = e(T, \alpha)$  se obtiene  $\alpha$  como función de  $T$ . Con esta función se calculan los valores de entropía y de densidad para obtener una curva a energía constante en el diagrama  $s$  vs  $n$ . De manera similar se obtienen las curvas a densidad constante en el diagrama  $s$  vs  $e$ . Con este procedimiento se obtienen las gráficas mostradas en la Figura 4.2, bosones, y en la Figura 4.3, fermiones.

Lo notable de las Figuras 4.2 y 4.3 se encuentra en el diagrama  $s$  vs  $n$ . Las curvas a energía constante en este diagrama carecen de una expresión analítica para el caso de bosones y de fermiones. No obstante, la importancia de estas curvas radica en su derivada, la cual está íntimamente ligada con el potencial químico de la sustancia:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial n} \right)_e = -\frac{\mu}{T}. \quad (4.23)$$

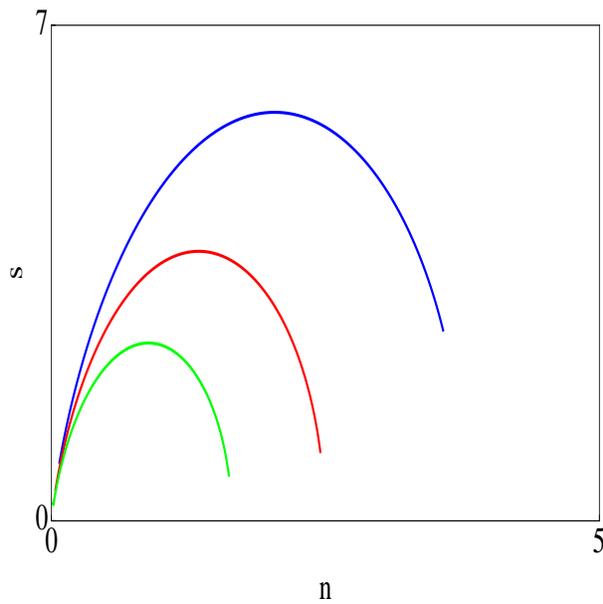
Los fenómenos que ocurren cuando la condición  $n\lambda_T^3 \gg 1$  se cumple dependen de la naturaleza de las partículas. En el caso de partículas con función de onda simétrica sucede la condensación de Bose – Einstein. Este fenómeno ocurre a una temperatura crítica definida por la condición de potencial químico cero. Para un gas ideal de Bose, las curvas a energía constante en el diagrama  $s$  vs  $n$  indican que cuando  $\mu = 0$ , es decir, cuando la pendiente de la curva a energía constante es nula, los bosones que se agregan al sistema ya no aportan al valor de la entropía, líneas punteadas en la Figura 4.2 (a). Esto indica que hay una ocupación macroscópica del estado base del sistema. Sin embargo, el escenario es completamente distinto



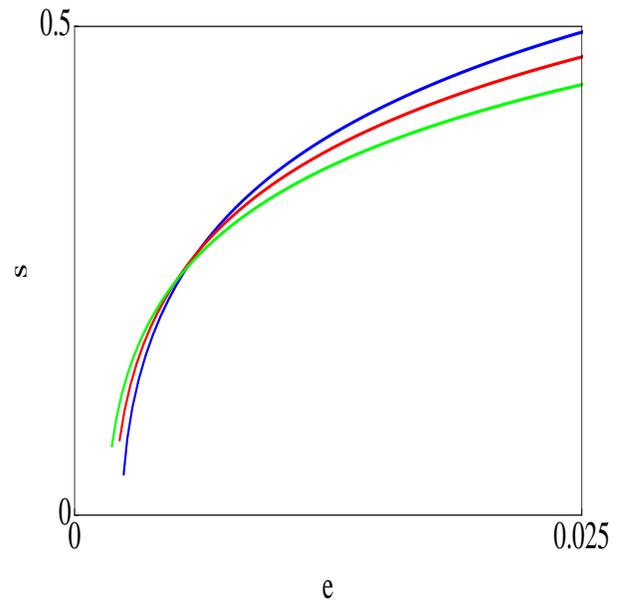
**Figura 4.2:** Diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  para un gas de Bose en el régimen de densidades suficientemente bajas y en el límite  $n\lambda_T^3 \gg 1$ . Se ha tomado  $h = m = k = 1$ . Los valores de energía son  $e = 1$  (línea azul),  $e = 0.5$  (línea roja) y  $e = 0.25$  (línea verde). En cambio los de densidad son  $n = 0.1$  (línea azul),  $n = 0.09$  (línea roja) y  $n = 0.08$  (línea verde).

con la estadística de Fermi – Dirac. En un proceso a energía constante, la entropía toma un valor máximo, y es en este valor de la densidad donde la pendiente de la curva pasa de ser positiva a ser nula. Lo crucial en este proceso es la disminución de la entropía conforme se agregan más fermiones al sistema alcanzado el máximo de entropía, es decir, la derivada de la curva se vuelve positiva. El estado termodinámico límite es uno de temperatura cero, que de acuerdo a la tercera ley de la termodinámica, corresponde a uno de entropía cero, Figura 4.3 (a).

Las observaciones anteriores se pueden interpretar en términos del potencial químico. A energía constante, en el caso de bosones el potencial químico es negativo hasta la temperatura crítica, a partir de la cual el potencial químico permanece con valor cero. En cambio, en el caso de fermiones el comportamiento del potencial químico no es monótono en un proceso a energía constante, esto es, si la densidad de partículas aumenta desde cero, el potencial químico es negativo, haciéndose cero cuando el sistema alcanza el valor máximo de entropía, y volviéndose positivo a partir de ese momento. Estas características son de mucha relevancia en los capítulos siguientes.



(a) Curvas a energía constante



(b) Curvas a densidad constante

**Figura 4.3:** Diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  para un gas de Fermi en el régimen de densidades suficientemente bajas y en el límite  $n\lambda_T^3 \gg 1$ . Se ha tomado  $h = m = k = 1$ . Los valores de energía son  $e = 1$  (línea azul),  $e = 0.5$  (línea roja) y  $e = 0.25$  (línea verde). En cambio los de densidad son  $n = 0.1$  (línea azul),  $n = 0.09$  (línea roja) y  $n = 0.08$  (línea verde).

### 4.3. Fluido de van der Waals

La ecuación del gas ideal monoatómico no describe las transiciones de fase porque predice que para  $T$  y  $p$  dados, el sistema siempre es uniforme; lo cual no se observa en una transición discontinua. En 1873, Johannes Diderik van der Waals realizó un par de correcciones a la ecuación de estado del gas ideal que toman en cuenta las interacciones entre los átomos. Estas correcciones se deducen formalmente en el marco de la física estadística.

El hamiltoniano de este sistema está dado por

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (4.24)$$

donde  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  es el potencial de interacción que sólo considera colisiones binarias. Suponga que el gas está confinado por una caja, es decir,  $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$  es como en el gas ideal. Bajo ciertas aproximaciones, la energía libre de Helmholtz toma la forma

$$F(T, V, N) = F_{ideal}(T, V, N) + kT \frac{N^2}{V} B(T), \quad (4.25)$$

donde  $F_{ideal}(T, V, N)$  es como en la ecuación (4.7) y  $B(T)$  es el segundo coeficiente del virial dado por

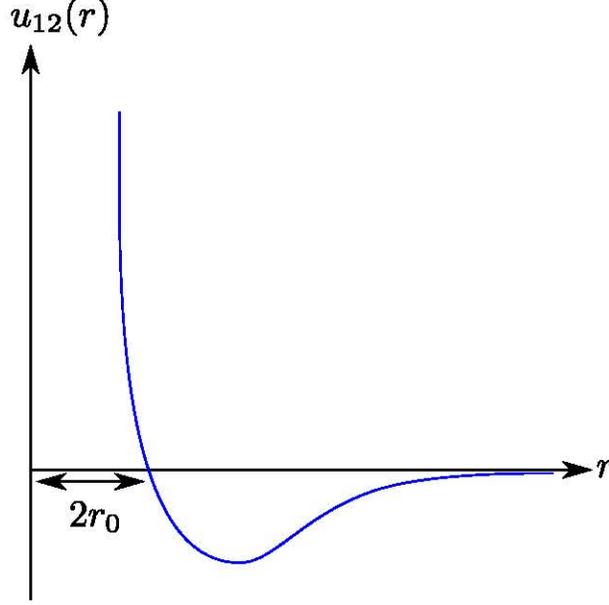
$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty [1 - \exp(-\beta u_{12}(r))] r^2 dr \quad (4.26)$$

con  $\beta = \frac{1}{kT}$  y  $u_{12}(r)$  el potencial de dos cuerpos que depende de la distancia  $r$  entre ellos. Las aproximaciones consideran que los estados más probables son aquellos en los que sólo dos átomos cualesquiera se encuentran muy próximos entre sí, y el límite termodinámico. Para que el segundo coeficiente del virial exista es necesario que la integral que lo define converja. La convergencia de esta integral se garantiza ante potenciales que dan lugar a fuerzas atractivas de largo alcance, en otras palabras,  $u_{12}(r)$  debe disminuir más rápido que  $r^{-3}$ . La forma típica de estos potenciales se bosqueja en la Figura 4.4. El segundo coeficiente del virial, bajo las aproximaciones anteriores, resulta ser

$$B(T) = \bar{b} - \frac{\bar{a}}{kT}, \quad (4.27)$$

donde  $\bar{b} = 4 \left(\frac{4}{3}\pi r_0^3\right)$  es cuatro veces el volumen de un átomo de radio  $r_0$  con  $r_0$  referido a la Figura 4.4, y  $\bar{a}$  es la integral

$$\bar{a} = -2\pi \int_{2r_0}^\infty u_{12}(r) r^2 dr. \quad (4.28)$$



**Figura 4.4:** Potencial típico que describe interacciones por pares entre átomos o moléculas.

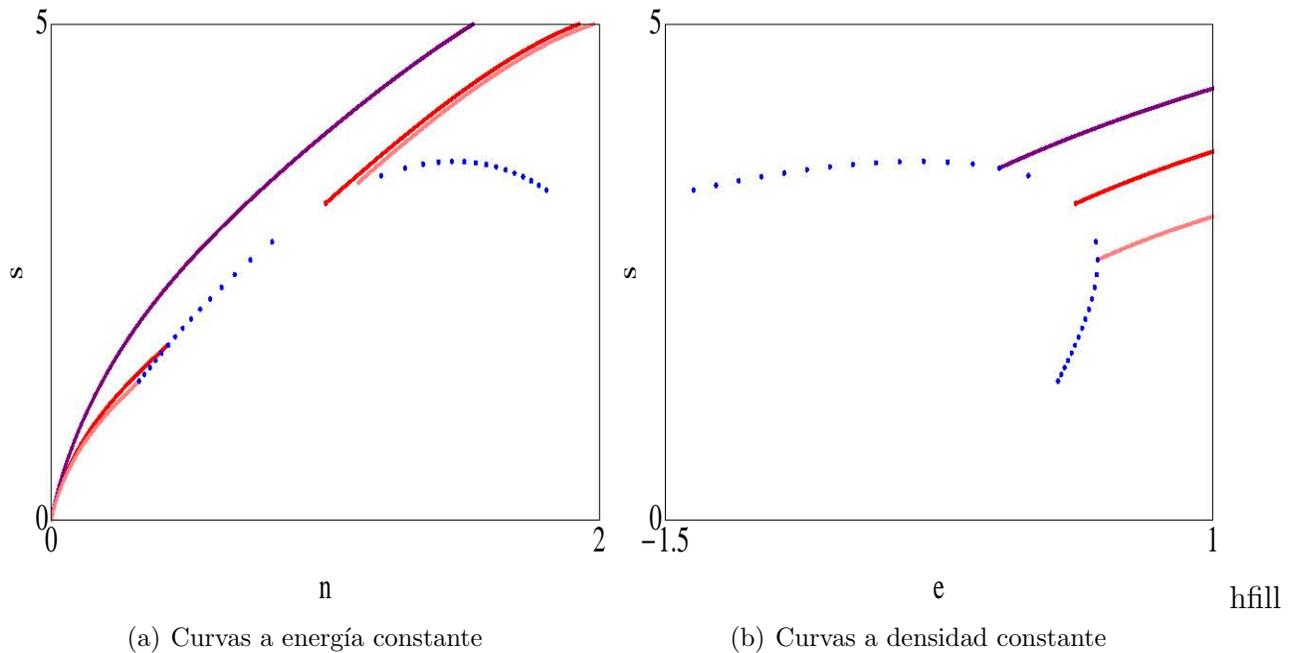
Para obtener la energía libre de Helmholtz de un fluido de van der Waals se toma en cuenta el efecto del tamaño de los átomos. Al tener tamaño no se pueden mover por todo el volumen del gas, por lo que un volumen efectivo  $V - N\bar{b}$  es el que se debe tomar en cuenta. El volumen  $V$  debe ser mucho mayor que  $N\bar{b}$  y entonces

$$F(T, V, N) = -NkT \left[ \ln \left( \frac{V - N\bar{b}}{N\lambda_T^3} \right) + 1 \right] - \bar{a}N \frac{N}{V}. \quad (4.29)$$

Con la ecuación (4.29) se puede obtener toda la termodinámica de un fluido de van der Waals. En particular, la entropía y la energía se pueden obtener mediante un procedimiento estándar. No obstante,  $S = S(T, V, N)$  y  $E = E(T, V, N)$  no son relaciones fundamentales. Para obtener una relación fundamental se necesita la relación  $T = T(E, V, N)$  y entonces, al introducir las variables  $s$ ,  $e$  y  $n$  se obtiene la relación fundamental de van der Waals,

$$s(e, n) = nk \left\{ \ln \left[ \frac{1 - n\bar{b}}{n} \left( \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \left( \frac{2e}{3n} + \frac{2}{3}\bar{a}n \right)^{3/2} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\}, \quad (4.30)$$

con la cual se pueden conocer las coordenadas del punto crítico:  $n_c = \frac{1}{3\bar{b}}$ ,  $p_c = \frac{1}{27} \frac{\bar{a}}{\bar{b}}$  y  $kT_c = \frac{8}{27} \frac{\bar{a}}{\bar{b}}$ . Estas coordenadas se obtienen típicamente a partir de la condición de nulidad de las primera y segunda derivadas de la ecuación de estado, la cual se puede deducir usando la expresión de la relación fundamental (4.30). En la Figura 4.5 se muestran curvas a energía constante en el diagrama  $s$  vs  $n$ , y curvas a densidad constante en el diagrama  $s$  vs  $e$ . Note que  $s = s(e, n)$  de van der Waals reproduce el comportamiento de la línea de evaporación en los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  de acuerdo a lo descrito en el penúltimo párrafo de la sección 2.1. Note además en la



**Figura 4.5:** Diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  para un fluido de van der Waals. Se ha tomado la ecuación (4.30) en forma adimensional usando las coordenadas del punto crítico. Los valores de energía son  $e = 1.275$  (línea morada),  $e = e_c = 0.375$  (línea roja) y  $e = 0.29265$  (línea rosa). En cambio los de densidad son  $n = 1.28943$  (línea morada),  $n = n_c = 1$  (línea roja) y  $n = 0.726691$  (línea rosa). Las líneas rosas en ambas figuras corresponden a estados sobre la curva de coexistencia líquido-vapor, puntos azules.

Figura 4.5 (a) que las curvas a energía constante tienen pendiente positiva cerca de la región de coexistencia, lo que significa que el potencial químico de una sustancia pura en la región de coexistencia líquido-vapor tiene signo negativo.

Hasta ahora no sólo se han sentado las bases teóricas que son pieza clave para elucidar cómo debería ser la relación fundamental de una sustancia pura, sino que se ha tomado muy en cuenta las mediciones que se hacen en el laboratorio, las cuales proveen intuición para proceder a la construcción de los diagramas  $p$  vs  $T$ ,  $p$  vs  $n$ ,  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$ . Antes de continuar con la construcción de los diagramas de fases para una sustancia pura se necesita hacer un breve comentario acerca de una característica del potencial químico de suma relevancia: el signo.

## 4.4. Desambiguación del signo del potencial químico de una sustancia pura

Las derivadas de la relación fundamental para una sustancia normal y para una sustancia cuántica son útiles en la obtención de los diagramas de fases  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$ . Las curvas que resultan con la intersección de la relación fundamental con planos a energía y a densidad constantes obedecen los criterios de las segundas derivadas de la entropía, las cuales indican que la curvatura de la relación fundamental debe ser negativa en cualquiera de sus variables  $n$  y  $e$ , ecuaciones (3.11) y (3.12).

De las primeras derivadas de la entropía resulta que sólo una carece de ambigüedades: la temperatura, ecuación (3.13), por lo que las curvas a densidad constante siempre tienen pendiente positiva. Contrariamente, al igual que las derivadas cruzadas, la derivada de la entropía que define al potencial químico de una sustancia pura, ecuación (3.14), también da lugar a ambigüedades porque no hay una ley de la termodinámica que establezca cómo debería ser está cantidad. La pendiente de una curva isoenergética no está restringida entonces a sólo tener valores positivos. Lo interesante que se halla en este trabajo es que el potencial químico  $\mu$  es negativo para una sustancia con fases normales, esto es, con fases sólida, líquida y gaseosa. Mientras que  $\mu > 0$  y  $\mu < 0$  para una sustancia con fase superfluida. En los siguientes capítulos se arguye la necesidad de una fase que podría llamarse supersólida en los diagramas de fases para una sustancia cuántica.

Una relación fundamental analítica proporciona toda la termodinámica de un sistema, pero una relación fundamental en términos de diagramas de fases sólo puede proporcionar aspectos cualitativos de las distintas magnitudes termodinámicas. En particular, el diagrama  $s$  vs  $n$  provee información acerca del signo del potencial químico. Anteriormente ya se ha argüido acerca del papel del potencial químico, y todo parece indicar que el signo de esta cantidad depende de la naturaleza de la sustancia pura, la cual puede ser observada como una sustancia normal o como una sustancia con fase superfluida [39].

La referencia para la energía de un sistema termodinámico es una arbitrariedad que conduce a que cantidades termodinámicas como el potencial químico se definan hasta una constante relativa al origen de la energía. Sin embargo, con la extensividad de la energía y el límite

termodinámico siempre se puede recuperar el límite del gas ideal del potencial químico, ecuación (4.12), el cual carece de constantes relativas adicionales. Por lo tanto, el signo del potencial químico está bien definido.

Considere una sustancia pura no relativista compuesta por  $N$  átomos cuyo hamiltoniano está dado por

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + c \right) + \sum_{i<j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (4.31)$$

donde  $V_{ext}(\mathbf{r})$  es el potencial de confinamiento de los átomos y  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  es el potencial de interacción por pares. La constante  $c$  es una referencia arbitraria para la energía, esto siempre se puede hacer porque no hay un instrumento que mida la energía. Además, supóngase que el potencial de interacción es de tipo Lennard – Jones, es decir, un potencial que predice fuerzas atractivas de largo alcance proporcionales al inverso de la distancia entre partículas elevada a la sexta potencia, esto es,  $U$  es de la forma  $U \sim -\frac{1}{r^6}$ . En la Figura 4.4 se muestra un potencial de este tipo.

Al calcular la función de partición con el hamiltoniano dado por la ecuación (4.31) resulta que en el límite en que la separación entre partículas se vuelve infinita y en el límite termodinámico, la energía por unidad de volumen del sistema está dada por

$$e = \frac{3}{2}nkT + nc \quad (4.32)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. El potencial químico  $\mu$  en este caso resulta ser

$$\mu = -kT \ln \left( \frac{1}{n\lambda_T^3} \right) + c \quad (4.33)$$

donde  $n$  es la densidad de partículas de la sustancia y  $\lambda_T$  es la longitud de onda térmica de de Broglie.

No obstante, el modelo que describe al sistema en este régimen debe ser el del gas ideal. La energía es de carácter cinético cuando la sustancia está lo suficientemente diluida y disminuye a medida que disminuye la temperatura, volviéndose cero cuando la temperatura es cero. Por lo tanto la constante  $c$  puede suponerse con valor cero. De este modo, la energía y el potencial químico están definidos de manera absoluta y entonces se puede hablar del signo del potencial químico sin ninguna ambigüedad.

Alternativamente, el potencial químico está definido en términos de la derivada de la entropía, la cual es una magnitud termodinámica absoluta cuando se expresa en las variables de energía y densidad. La cantidad de interés en este trabajo es entonces el negativo de la derivada de la entropía respecto de la densidad, aún cuando la definición del potencial químico sea relativa a una referencia de la energía.

De acuerdo a su definición, el potencial químico indica si la entropía disminuye o aumenta al agregar partículas a un sistema. Cuando la entropía aumenta o disminuye el potencial químico

es negativo o positivo, respectivamente. La física estadística provee un significado del potencial químico en términos de los estados microscópicos que un sistema puede tener.

Considere un sistema abierto de volumen fijo, la definición de la entropía en términos estadísticos está dada por

$$S(E, V, N) = k \ln \Delta\Gamma(E, V, N) \quad (4.34)$$

donde  $N$  puede ser el número de partículas promedio o constante,  $E$  es la energía promedio o constante y  $\Delta\Gamma(E, V, N)$  es el número de estados microscópicos que son consistentes con las condiciones macroscópicas de  $E$ ,  $V$  y  $N$ . Dado un valor de la energía, el número de estados resulta ser sólo función del número de partículas  $N$  y del volumen  $V$ ,  $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma(V, N)$ . Para esclarecer la dependencia de la entropía  $s$  en la densidad  $n$  considérese que el sistema se encuentra a temperatura ambiente. Entonces a energía  $e$  constante, si el número de partículas aumenta, el número de estados microscópicos también aumenta, por lo que la entropía aumenta y en consecuencia el potencial químico es una cantidad negativa. Se ha considerado un sistema a temperatura ambiente por no decir que su temperatura es cercana al cero absoluto.

# Capítulo 5

## Diagramas de fases de una sustancia normal

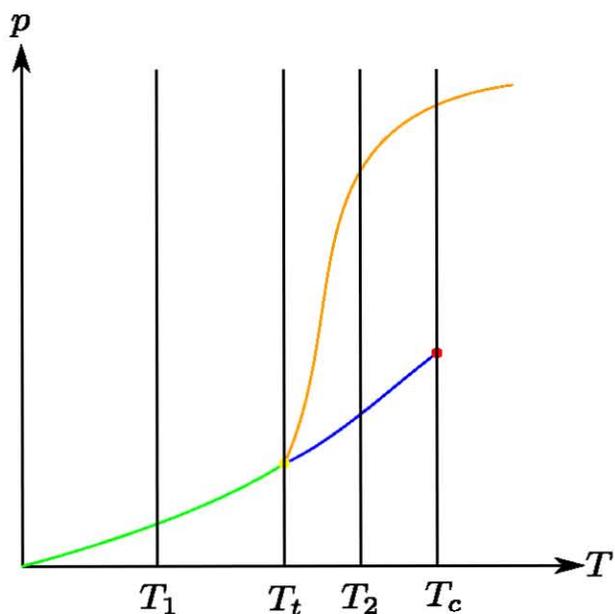
### 5.1. Diagrama $p$ vs $T$

El diagrama  $p$  vs  $T$ , que resume las mediciones que se realizan sobre un sistema termodinámico, es el punto de partida para inferir la relación fundamental de una sustancia normal. El tipo de relación fundamental que se busca obtener no es de naturaleza analítica, sino diagramática. Las condiciones de estabilidad de las sustancias puras y las tres leyes de la termodinámica proporcionan una herramienta para conocer la estructura de los diagramas de fases  $s$  vs  $n$ ,  $s$  vs  $e$ .

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama  $p$  vs  $T$  para una sustancia normal. Genéricamente, una sustancia normal puede existir en tres fases: sólido, líquido y gas. La frontera entre dos fases cualesquiera se le llama curva de coexistencia, todos los valores de presión y temperatura en dicha curva indican el equilibrio termodinámico entre las dos fases. Existen tres curvas de coexistencia, de las cuales sólo una termina en un punto llamado punto crítico, punto rojo en la Figura 2.1. Tal curva de coexistencia es la curva de evaporación, e indica que la fase líquida y la fase gaseosa de la sustancia se encuentran en equilibrio termodinámico. Otra característica de este diagrama es que las tres curvas de coexistencia se juntan en un único punto llamado punto triple, punto amarillo en la Figura 2.1. Los valores de presión y temperatura, únicos en el punto triple, indican que las fases sólida, líquida y gaseosa se encuentran en equilibrio termodinámico.

Las isotermas representan un proceso a temperatura constante. En el diagrama  $p$  vs  $T$  son líneas verticales, vea  $T_1$  y  $T_2$  en la Figura 5.1. Dada una isoterma en este diagrama, la densidad  $n$  debe quedar únicamente determinada para cada valor de la presión. Sin embargo, esto no es cierto si la isoterma cruza una curva de coexistencia.

Cuando una isoterma cruza una curva de coexistencia se habla de una transición de fase, que puede ser de primer o de segundo orden dependiendo de si la densidad toma uno, dos o tres valores; si  $n$  toma tres valores la sustancia se encuentra en su punto triple. Si la densidad toma dos valores se habla de transición de fase de primer orden, si toma un único valor se habla



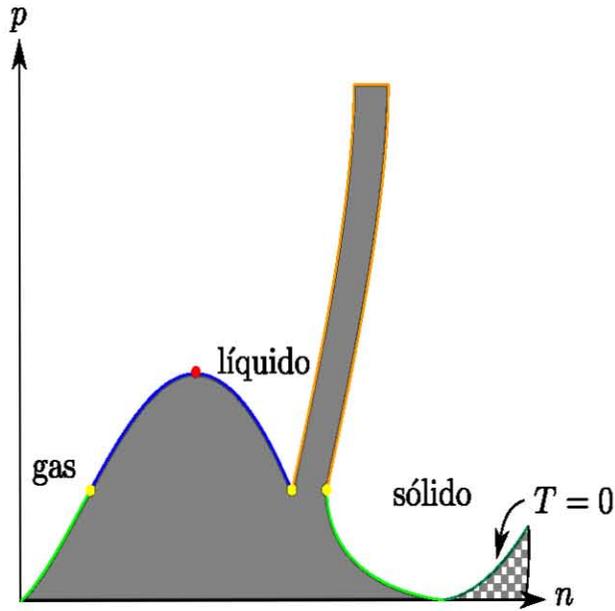
**Figura 5.1:** Diagrama  $p$  vs  $T$  que indica cuatro procesos isotérmicos a  $T_1 < T_t < T_2 < T_c$ .  $T_t$  corresponde a la temperatura del punto triple, y  $T_c$  a la del punto crítico. Para saber qué región ocupa cada fase véase Figura 2.1.

de transición de fase de segundo orden o continua. Sólo hay una transición de fase de segundo orden en una sustancia normal, y ocurre cuando la presión y temperatura toman los valores del punto crítico.

## 5.2. Diagrama $p$ vs $n$

Los cambios discontinuos en la densidad y el comportamiento de las isothermas se muestran de manera explícita si se conoce la estructura del diagrama  $p$  vs  $n$ . Para construir el diagrama  $p$  vs  $n$ , el cual es una guía para inferir el diagrama  $s$  vs  $n$ , se debe tomar en cuenta que un punto en el diagrama  $p$  vs  $T$  que pertenece a una curva de coexistencia se transforma en un par de puntos en el diagrama  $p$  vs  $n$ , indicando la ocurrencia de una transición de fase. La isoterma crítica es la más fría que muestra continuidad en la densidad al menos para un intervalo de presión; si se observa la isoterma crítica en el diagrama  $p$  vs  $T$  se puede notar que existe un valor de la presión que especifica la coexistencia entre la fase líquida y la fase sólida. En la Figura 5.2 se muestra la estructura del diagrama  $p$  vs  $n$ . La evidencia experimental proporciona una pauta para conocer la forma del diagrama  $p$  vs  $n$  de manera genérica [20].

Parte del comportamiento de las isothermas en el diagrama  $p$  vs  $n$  se puede conocer a partir de la definición de la compresibilidad de una sustancia pura en un proceso isotérmico:

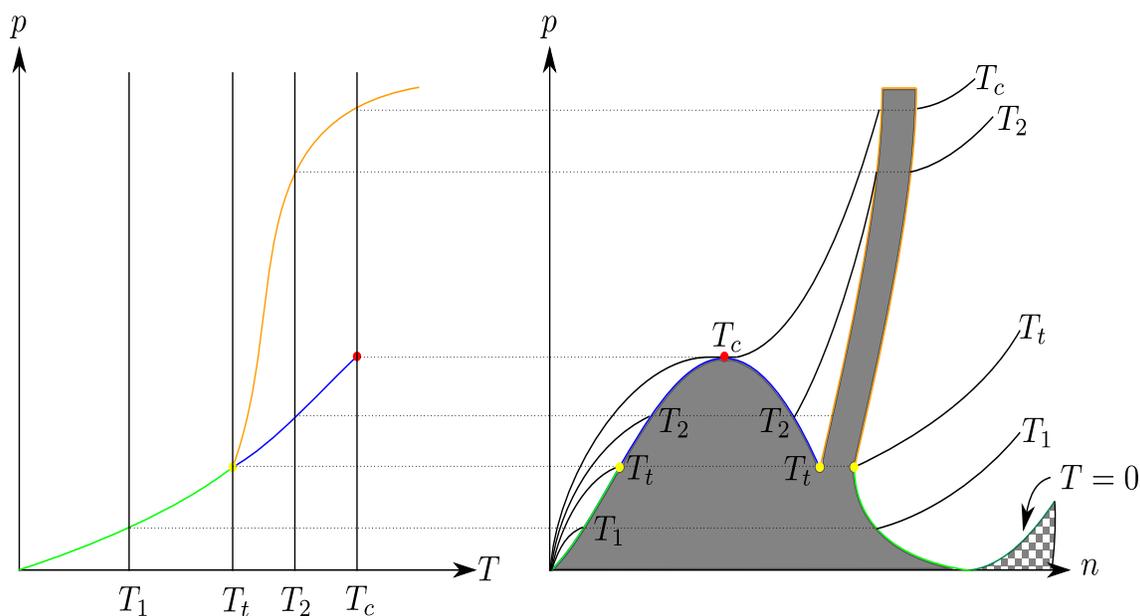


**Figura 5.2:** Diagrama  $p$  vs  $n$  de una sustancia pura normal. Note que se ha incluido la isoterma  $T = 0$ , que si bien la tercera ley de la termodinámica restringe la posibilidad de alcanzar experimentalmente esa temperatura, sí indica que hay un sólido a temperatura cero cuya presión varía con la densidad. Los estados por debajo de esta isoterma no existen.

$$\kappa_T = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial n}{\partial p} \right)_T. \quad (5.1)$$

La compresibilidad isotérmica determina el grado de estabilidad de una sustancia pura. Una de las consecuencias de la segunda ley de la termodinámica es que la compresibilidad isotérmica  $\kappa_T$  siempre es positiva, a menos que el sistema sufra una transición de fase, en cuyo caso  $\kappa_T$  se anula o se vuelve discontinua. La compresibilidad isotérmica puede considerarse como una función de la densidad y la temperatura, es decir,  $\kappa_T = \kappa_T(n, T)$ . Para una temperatura  $T_0$  dada, la compresibilidad isotérmica se vuelve una función sólo de la densidad, y cuando la presión toma el valor de la presión de coexistencia, la densidad toma dos valores,  $n_A$  y  $n_B$ . Por lo tanto, se definen dos valores de  $\kappa_T$ :  $\kappa_{T_A} = \kappa_T(n_A, T_0)$  y  $\kappa_{T_B} = \kappa_T(n_B, T_0)$ , que en general son diferentes. Cuando la temperatura dada es la crítica se halla que la compresibilidad isotérmica diverge pues la derivada de la presión como función de la densidad se anula al ser las densidades del líquido y del gas muy similares.

En la Figura 5.3 se muestran los diagramas  $p$  vs  $T$  y  $p$  vs  $n$ . Esta figura en conjunto detalla cómo a partir de puntos específicos en el primer diagrama se puede inferir la estructura del segundo. El diagrama  $p$  vs  $n$  mostrado de manera genérica exhibe las cuatro isotermas en el diagrama  $p$  vs  $T$  mostrado en la Figura 5.1. Cada una de las isotermas cruzan diferentes curvas de coexistencia. Por ejemplo, la isoterma  $T_2$  cruza la curva de evaporación y la curva de fusión.



**Figura 5.3:** Diagrama  $p$  vs  $T$  y  $p$  vs  $n$ . Se ilustra la utilidad del diagrama  $p$  vs  $T$  para inferir el diagrama  $p$  vs  $n$ .

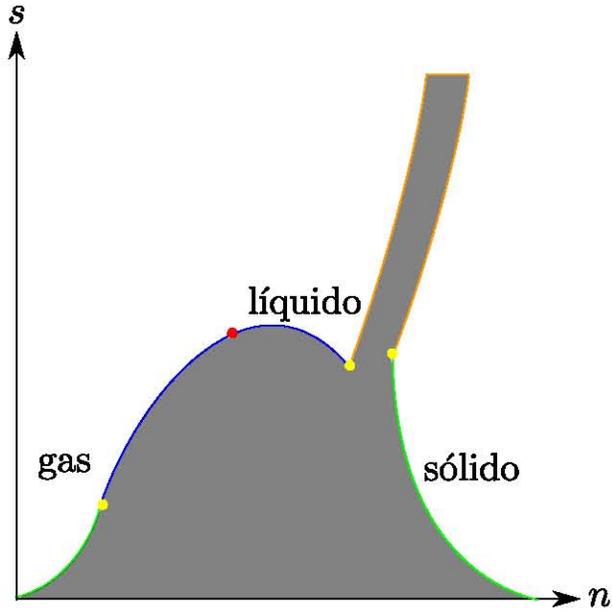
En particular, cuando la isoterma  $T_2$  cruza la curva de evaporación en el diagrama  $p$  vs  $T$ , la compresibilidad isotérmica se vuelve discontinua. En el caso de la isoterma crítica  $T_c$  la compresibilidad isotérmica diverge, como se espera en la transición líquido-vapor.

El diagrama  $p$  vs  $n$  es de mucha utilidad para inferir la estructura del diagrama  $s$  vs  $n$ , el cual ya es un preámbulo para obtener la relación fundamental. Con el diagrama  $s$  vs  $n$  es posible esclarecer el papel que juega el potencial químico cuando una sustancia normal presenta una transición de fase de primer orden.

### 5.3. Diagrama $s$ vs $n$

Para construir el diagrama  $s$  vs  $n$  se toma en cuenta la evidencia experimental cuya descripción se trata en el capítulo 2 y la concavidad de la entropía. Las curvas de coexistencia en el diagrama  $s$  vs  $n$  tienen cualitativamente la misma forma que en el diagrama  $p$  vs  $n$ . Esto es, la relación fundamental debe exhibir los estados termodinámicos en los cuales ocurre una transición de fase de primer o de segundo orden.

El diagrama mostrado en la Figura 5.4 se obtuvo entonces asignando a cada valor de la densidad sobre las curvas de coexistencia en el diagrama  $p$  vs  $n$ , un valor de la entropía que obedece de manera cualitativa las mediciones que se realizan en el laboratorio. Típicamente, se encuentra que la entropía del gas es mayor que la entropía del líquido, incluso cuando se trata de la entropía referida al número de moles. Sin embargo, la desigualdad se invierte cuando la cantidad de interés es la entropía por unidad de volumen, es decir,  $s_g < s_l$ . La relación



**Figura 5.4:** Diagrama  $s$  vs  $n$  genérico de una sustancia pura normal.

termodinámica que se obtiene con la teoría de van der Waals, ecuación (4.30), también predice la desigualdad anterior. En la Figura 5.5 se muestra cómo a partir del diagrama  $p$  vs  $n$  y de las consideraciones anteriores el diagrama  $s$  vs  $n$  puede ser inferido.

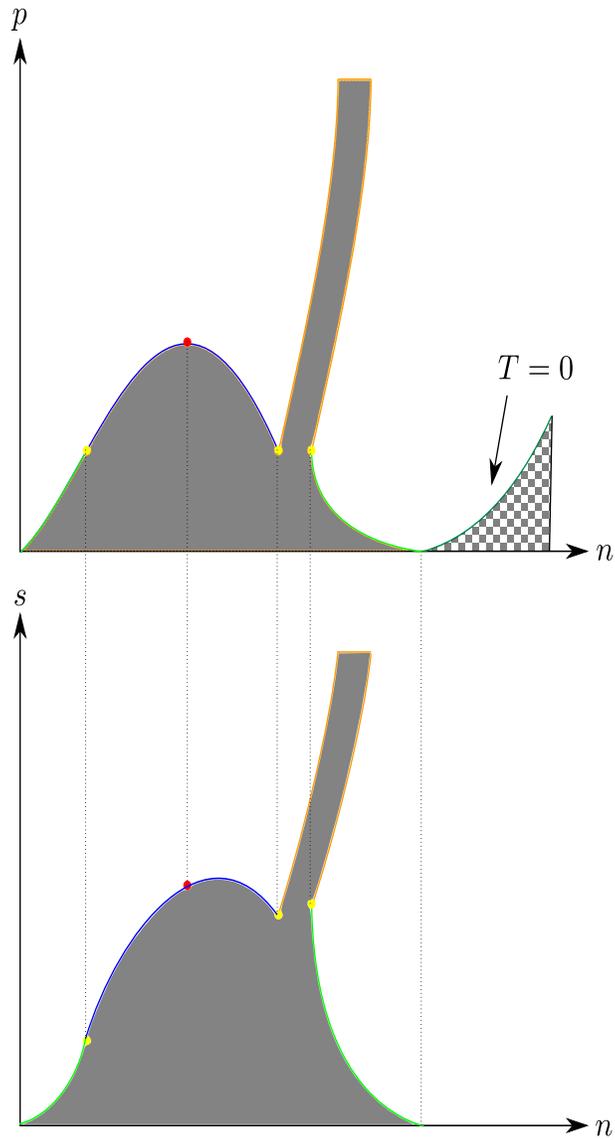
Un proceso a energía constante queda representado con una curva en el diagrama  $s$  vs  $n$ . Esta curva es llamada isoenergética y su forma funcional está dada por la relación  $s = s(e = e_0, n)$ ; donde  $e_0$  es la energía dada. Para conocer la forma de una isoenergética se debe tomar en cuenta la forma que toma ésta en los comportamientos límite: gas ideal y cerca del punto crítico. Cuando una sustancia es muy diluida y la longitud de onda térmica de de Broglie es mucho menor que la separación media entre los átomos, la relación fundamental toma la forma dada en la ecuación (4.10), por lo que el comportamiento esperado de una isoenergética a bajas densidades es como se muestra en la Figura 4.1. Por otro lado, la teoría que mejor describe el comportamiento de los estados termodinámicos cerca del punto crítico es la de van der Waals, ecuación (4.30), por lo que las isoenergéticas se comportan como se ilustra en la Figura 4.5.

De los comportamientos límite esperados se observa que la primera derivada de la entropía respecto de la densidad tiene signo positivo, es decir, la pendiente de una isoenergética es positiva. Al recordar la expresión

$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial s}{\partial n} \right)_e \quad (5.2)$$

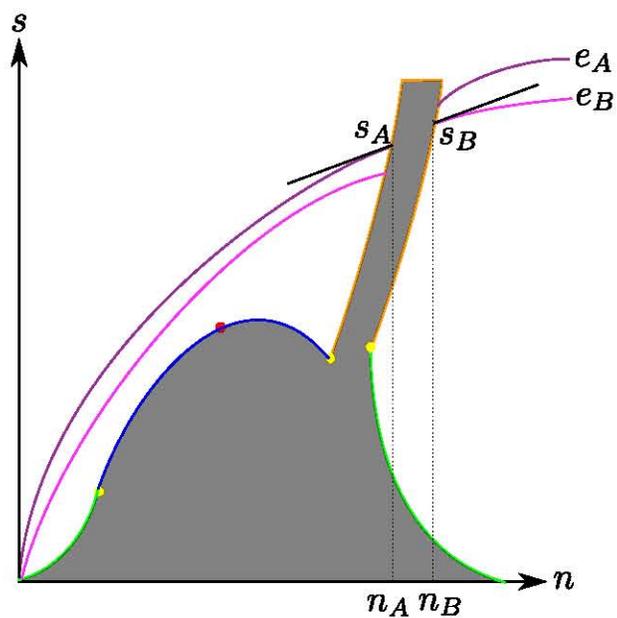
se concluye que el potencial químico de una sustancia pura es negativo en virtud de que la temperatura es positiva.

Las segundas derivadas de la entropía también proporcionan información acerca de las iso-



**Figura 5.5:** Diagramas  $p$  vs  $n$  y  $s$  vs  $n$ . Los valores de entropía del punto triple en el diagrama  $s$  vs  $n$  son tales que  $s_g < s_l < s_s$ . Note que el área debajo de la isoterma  $T = 0$  del diagrama  $p$  vs  $n$  ya no aparece en el diagrama  $s$  vs  $n$ : todos estos estados tienen temperatura cero y por lo tanto entropía cero.





**Figura 5.7:** Isoenergéticas  $s = s(e_A, n)$  y  $s = s(e_B, n)$  de una transición de fase de primer orden. Las líneas en color negro representan la derivada en  $n_A$  y  $n_B$  de las isoenergéticas respectivas. Esta igualdad indica la coexistencia de fases, en este caso entre el líquido y el sólido. La transición ocurre a temperatura  $T_0$ , presión  $p_0$  y potencial químico  $\mu_0$ . En este caso  $e_A > e_B$ .

de fase de primer orden en el diagrama  $s$  vs  $n$  en términos de isoenergéticas, se debe cumplir la igualdad

$$\left(\frac{\partial s}{\partial n}\right)_{n_A, e_A} = \left(\frac{\partial s}{\partial n}\right)_{n_B, e_B}, \quad (5.3)$$

es decir, los potenciales químicos se deben igualar:  $\mu_A = \mu_B$ , vea ecuación (3.14). No sólo eso, también las temperaturas se deben igualar:  $T_A = T_B$ . En la Figura 5.7 se ilustra la discontinuidad en la energía y en la entropía cuando ocurre una transición de fase de primer orden. Las isoenergéticas definidas por los puntos en la vecindad del punto crítico se describen con mayor detalle en el capítulo siguiente.

Para completar la relación fundamental se necesita construir el diagrama  $s$  vs  $e$  basándose en el diagrama  $s$  vs  $n$  y la evidencia experimental.

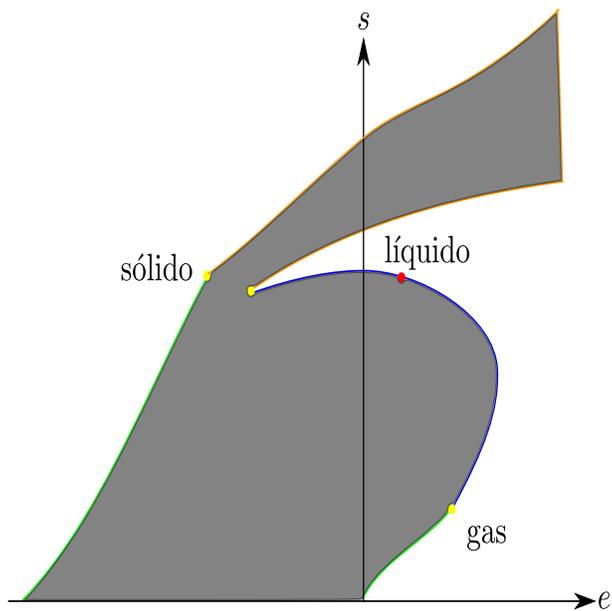
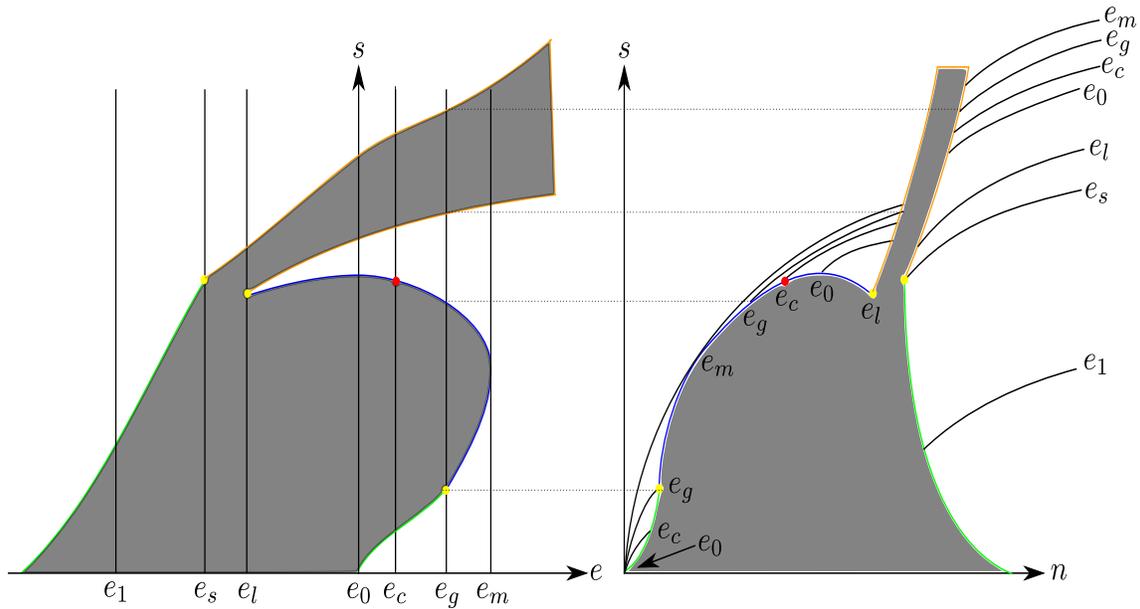


Figura 5.8: Diagrama  $s$  vs  $e$  de una sustancia normal.

## 5.4. Diagrama $s$ vs $e$

En la Figura 5.8 se ilustra la estructura del diagrama  $s$  vs  $e$ . La región de coexistencia, al menos entre las fases líquida y gaseosa, se ha inferido a partir de las mediciones que se realizan en el laboratorio [20]. El resto de las regiones de coexistencia se han obtenido a partir del diagrama  $s$  vs  $n$  como guía. En la Figura 5.9 se muestra cómo a partir de puntos específicos en el diagrama  $s$  vs  $n$  se puede esbozar la estructura del diagrama  $s$  vs  $e$ .

En la misma Figura 5.8 se muestra que la fase líquida y la fase sólida de una sustancia normal se pueden observar con energía positiva o negativa. Es una arbitrariedad definir una



**Figura 5.9:** Diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$ . Se ilustra la utilidad del diagrama  $s$  vs  $n$  para inferir el diagrama  $s$  vs  $e$ . Una isoenergética en el diagrama  $s$  vs  $e$  debe especificar lo que sucede en el diagrama  $s$  vs  $n$ . Las líneas punteadas entre los diagramas son auxiliares; se han omitido la mayoría.

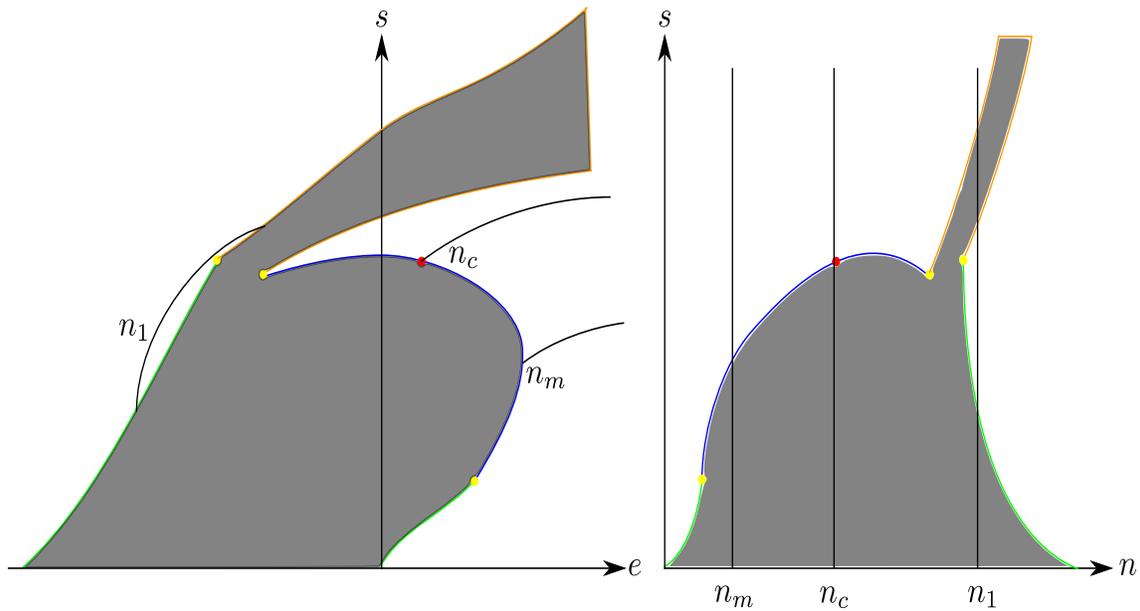
referencia para la energía pues no existe un instrumento capaz de medirla. Sin embargo, se busca recuperar el límite del gas ideal, por lo que  $e_0$  en la Figura 5.9 puede tomarse estrictamente cero,  $e_0 \equiv 0$ .

Las curvas que se pueden dibujar en el diagrama  $s$  vs  $e$  a partir de la relación fundamental representan procesos a densidad constante, su relación funcional es de la forma  $s = s(e, n = n_0)$  con  $n_0$  un valor fijo de la densidad. A estas curvas se les nombrará isodensitas. Las isodensitas deben heredar la concavidad de la entropía. No sólo eso, a diferencia de una isoenergética, la primera derivada de una isodensita carece de ambigüedad por ser esta derivada el inverso de la temperatura, que es una magnitud definida de manera absoluta y positiva. En símbolos,

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial s}{\partial e} \right)_n. \quad (5.4)$$

La tercera ley de la termodinámica restringe la obtención del cero absoluto de temperatura. Sin embargo, de alcanzarse este valor para la temperatura la entropía debe anularse. Por lo tanto, en la vecindad de la recta de entropía cero cualquier isodensita debe tener pendiente infinita. En la Figura 5.10 se muestran varias isodensitas.

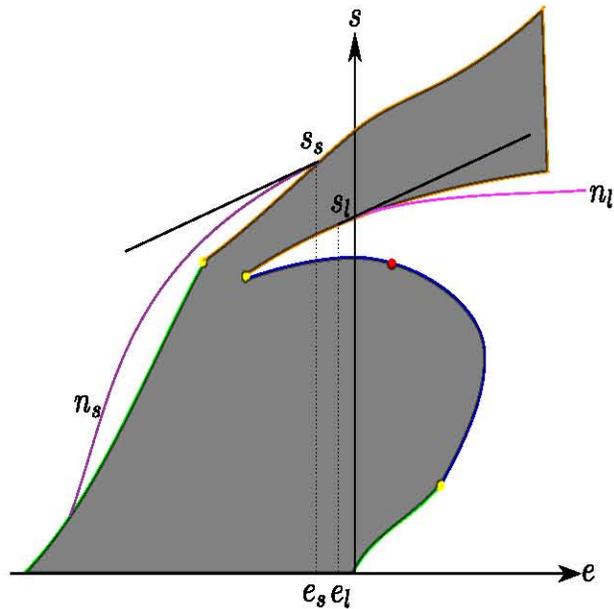
Al igual que una isoenergética, una curva a densidad constante en el diagrama  $s$  vs  $e$  no proporciona información acerca de una transición de fase; nuevamente se deben considerar pares de isodensitas. Supóngase una isoterma  $T_0$  en el diagrama  $p$  vs  $n$  cerca de la región de



**Figura 5.10:** Isodensitas en el diagrama  $s$  vs  $e$ . En este caso  $n_m < n_c < n_1$ .

coexistencia entre las fases líquida y sólida de la sustancia normal. Los valores de la densidad que se encuentran en equilibrio termodinámico,  $n_l$  y  $n_s$ , definen las isodensitas  $s = s(e, n = n_l)$  y  $s = s(e, n = n_s)$ . Para identificar la transición de fase en el diagrama  $s$  vs  $e$ , las pendientes de las isodensitas deben igualarse. En la Figura 5.11 se muestra un par de isodensitas que muestran una transición de fase.

Los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  son, en conjunto, la relación fundamental de una sustancia normal. La evidencia experimental y los métodos de la termodinámica permiten construirla de forma cualitativa. A partir de la relación fundamental construida así se pueden concluir aspectos importantes acerca de las transiciones de fase que pueden ocurrirle a una sustancia pura.



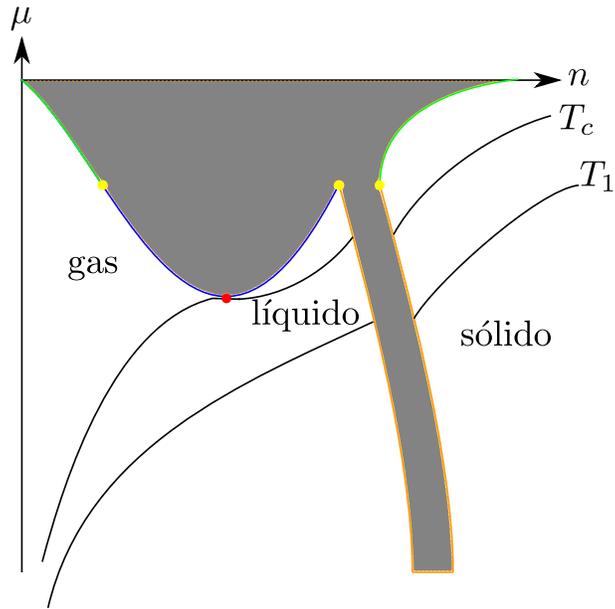
**Figura 5.11:** Dos isodensitas en el diagrama  $s$  vs  $e$  que ilustran la manera en que este par indica la coexistencia de líquido y sólido. En  $n_s$  y  $n_l$  las derivadas deben ser las mismas para referirse a la transición que ocurre en equilibrio termodinámico, líneas en color negro.

## 5.5. El potencial químico de una sustancia normal

Todo parece indicar que el potencial químico juega un papel importante en la construcción de los diagramas de fases. El énfasis que se quiere dar a  $\mu$  es en el papel que juega como parámetro para construir la superficie  $s = s(e, n)$  de una sustancia pura. Considere una sustancia pura en la que no se observa una fase superfluida, en cuyo caso la estructura de la relación fundamental es la que se muestra en las Figuras 5.4 y 5.8. Las isoenergéticas en el diagrama  $s$  vs  $n$  son cóncavas, pero lo que fija el signo de la derivada en una isoenergética es el signo del potencial químico. Las consideraciones hechas en el último párrafo de la sección 4.4 son válidas para una sustancia normal y fueron tomadas en cuenta previamente para dibujar las curvas isoenergéticas siempre con pendiente positiva aún en la ocurrencia de transiciones de fase a cualquier temperatura, incluso en el estado asintótico de temperatura cero.

Consecuentemente, todas las fases de una sustancia normal están caracterizadas con potencial químico negativo. A partir del diagrama  $s$  vs  $n$  puede construirse cualitativamente el diagrama  $\mu$  vs  $n$ , Figura 5.12. La compresibilidad isotérmica es una cantidad mayor a cero, siendo una cantidad divergente en el punto crítico. Esta condición la deben respetar las isothermas en el diagrama  $\mu$  vs  $n$ .

La siguiente predicción del diagrama  $s$  vs  $n$  está relacionada con una expansión o compresión adiabática en una sustancia normal. Para elucidar tal predicción se apela a los vectores normales en la superficie  $s = s(e, n)$ . En general, para una sustancia pura, los cambios diferenciales de la



**Figura 5.12:** Diagrama  $\mu$  vs  $n$  de una sustancia pura normal,  $T_1 < T_c$ . Para dibujar una isoterma en este diagrama es útil la ecuación (3.20) para la compresibilidad isotérmica. Cerca del punto crítico la mejor aproximación es la de van der Waals, y en el régimen diluido el gas ideal es el modelo adecuado.

entropía están dados por

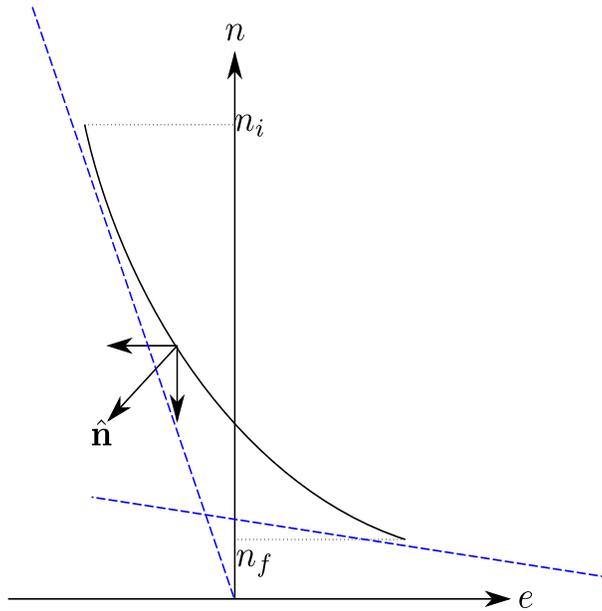
$$ds = \frac{1}{T}de - \frac{\mu}{T}dn \quad (5.5)$$

mientras que el vector normal unitario  $\hat{\mathbf{n}}$  a la superficie  $s = s(e, n)$  tiene la expresión

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{\sqrt{\mu^2 + T^2 + 1}}(-1, \mu, T) \quad (5.6)$$

La función que se utiliza para obtener el vector  $\hat{\mathbf{n}}$  es  $F(e, n, s) = s - s(e, n)$ ; todos los puntos cumplen con volver nula a la función F.

De la intersección de la superficie  $s = s(e, n)$  con un plano a entropía constante resulta una curva, llamada adiabata, en el diagrama  $e$  vs  $n$ . Esta curva representa una expansión o compresión a entropía constante dependiendo de la dirección de cambio de la densidad, Figura 5.13. Lo interesante del vector dado por la ecuación (5.6) es que sus componentes en el diagrama  $e$  vs  $n$  son negativas, lo que predice que la superficie  $s = s(e, n)$  es una superficie obtusa. Geométricamente, en este trabajo se llama superficie obtusa a aquella cuyas líneas asíntoticas en una adiabata, forman un ángulo mayor a  $90^\circ$ . Físicamente, por una superficie obtusa se va a entender que la energía es una función monótona en una expansión o compresión adiabática. De acuerdo a la Figura 5.13, las asíntotas referidas son las líneas que son tangentes cuando



**Figura 5.13:** Adiabata en el diagrama  $n$  vs  $e$ .  $n_i$  es el valor de la densidad inicial (final) en una expansión (compresión) adiabática, mientras que  $n_f$  es la densidad al final (inicio). Se indica el vector normal a la superficie en una adiabata. De acuerdo a la ecuación (5.6) el vector  $\hat{n}$  tiene componente negativas en el plano  $n$  vs  $e$ . Note además que se muestran en color azul las asintotas  $n \rightarrow \infty$  y  $e \rightarrow -\infty$ , y  $n \rightarrow 0$  y  $e \rightarrow \infty$ , las cuales forman un ángulo mayor a  $90^\circ$ .

$n \rightarrow \infty$  y  $e \rightarrow -\infty$ , y cuando  $n \rightarrow 0$  y  $e \rightarrow \infty$ .

# Capítulo 6

## Diagramas de fases de una sustancia cuántica

De manera similar a una sustancia normal, los diagramas de fases para una sustancia cuántica pueden ser obtenidos usando los métodos de la termodinámica y a partir de la evidencia experimental [26]. A diferencia del capítulo anterior, se va a prescindir de las generalidades de los diagramas de fases. No obstante, sí se detallarán los aspectos que hacen diferente a un diagrama de fases de una sustancia cuántica, de una sustancia normal.

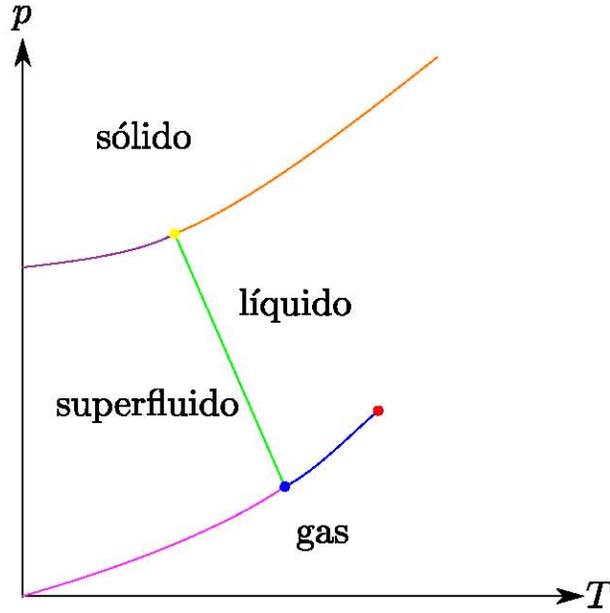
### 6.1. Diagrama $p$ vs $T$

Nuevamente, el diagrama  $p$  vs  $T$  de una sustancia cuántica es el punto de partida para la obtención de la relación fundamental. Una diferencia notable al caso normal es que una sustancia cuántica puede observarse en una cuarta fase, genéricamente llamada fase cuántica o superfluida; en el caso de  $^4\text{He}$  a esta fase se le conoce típicamente como helio II para diferenciarla de la fase líquida o helio I. En la Figura 6.1 se muestra el diagrama  $p$  vs  $T$  genérico para una sustancia pura con fase superfluida.

En el diagrama  $p$  vs  $T$  no se observa un punto triple como en el caso de la sustancia normal; en un punto triple se encuentran en equilibrio termodinámico el sólido, el líquido y el gas de la sustancia. Sin embargo, en el caso cuántico existe una línea que es la frontera entre las fases líquida y superfluida. La línea  $\lambda$  es un conjunto de valores de presión y temperatura para los cuales existe una transición de fase que se sabe que es continua y es no analítica, pero no diverge ni  $C_p$  ni  $C_V$ , por lo que  $\kappa_T$  no es divergente. Esto se sigue de la relación que hay entre las capacidades caloríficas y las compresibilidades:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}, \quad (6.1)$$

y del hecho de que siempre ocurre que  $C_p > C_V$ .



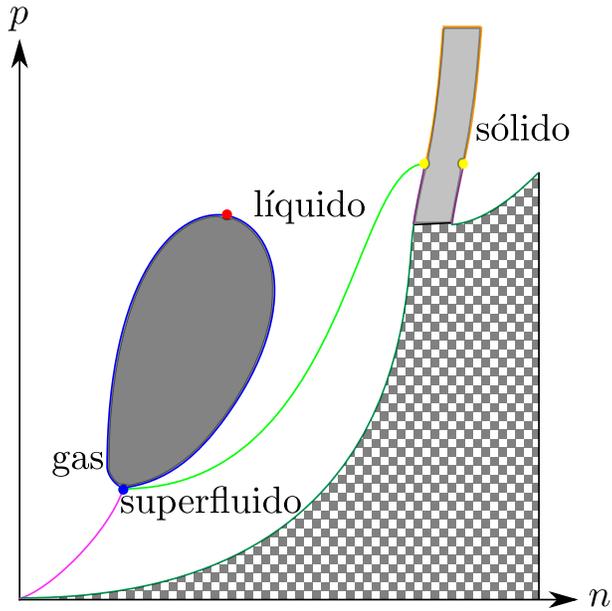
**Figura 6.1:** Diagrama  $p$  vs  $T$  genérico para una sustancia pura cuántica.

El comportamiento de la capacidad calorífica a presión constante cerca de la temperatura del punto lambda se acepta que es de la forma

$$C_p \sim |T - T_\lambda|^{-\alpha} \quad (6.2)$$

con  $\alpha = -0.0129$  [8, 9, 10]. Como la compresibilidad isotérmica del helio-4 no diverge, se toma la no analiticidad como indicativo de la transición que ocurre entre el líquido y el superfluido; en este caso ya no se puede decir que la superficie  $s = s(e, n)$  es plana en la línea lambda. No obstante, en virtud de lo dicho en la sección 3.4, se considera a la línea lambda como una sobre la que ocurren transiciones de segundo orden.

La línea  $\lambda$  termina en dos puntos, el punto lambda, punto azul en la Figura 6.1, y el punto triple cuántico, punto amarillo en la misma figura. Estos puntos pueden interpretarse de varias maneras, de las cuales algunas se van a prescindir. La interpretación que se adopta es la siguiente: el punto  $\lambda$  es un punto crítico, es decir, los valores de presión  $p_\lambda$  y temperatura  $T_\lambda$  indican una transición de fase de segundo orden; mientras que la presión  $p_{tc}$  y la temperatura  $T_{tc}$  del punto triple cuántico indican una transición de fase de primer orden. Sin embargo, la isoterma  $T_{tc}$  en el diagrama  $p$  vs  $n$  se supone con carácter de segundo orden, esto es, la isoterma es plana en la vecindad de los puntos de coexistencia. Cabe mencionar que los puntos extremos de la línea  $\lambda$  son puntos triples no en el sentido usual, sino en el sentido de que a la misma presión y temperatura existe la sustancia en las fases gaseosa, superfluida y líquida (punto lambda), y en las fases superfluida, sólida y líquida (punto triple cuántico); no obstante, la coexistencia en equilibrio no podría darse a menos que el potencial químico sea el mismo en las fases involucradas.



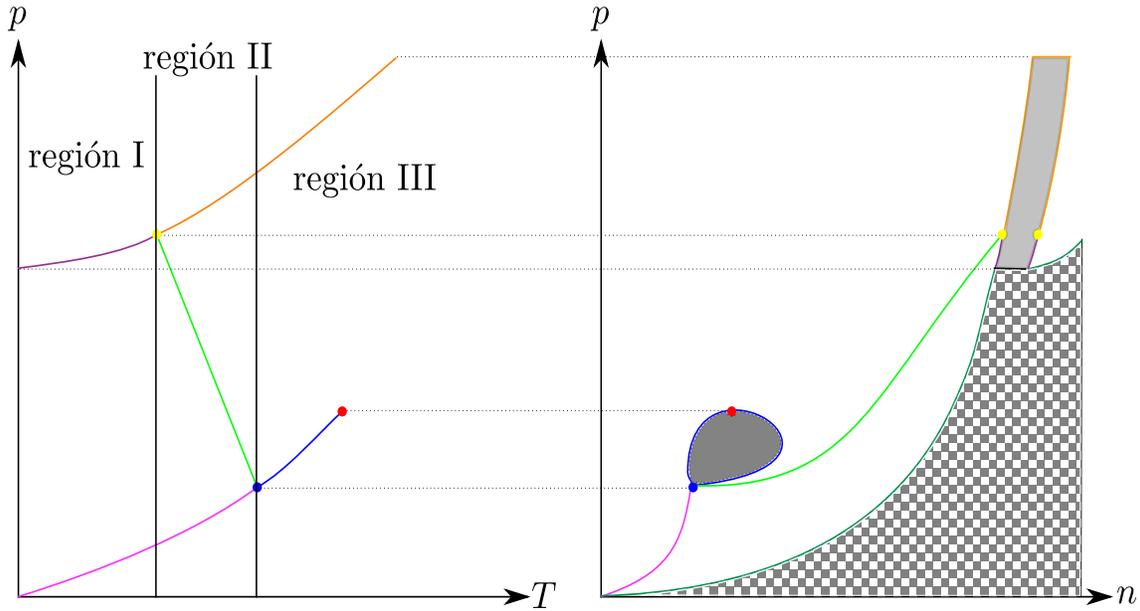
**Figura 6.2:** Diagrama  $p$  vs  $n$  para una sustancia pura cuántica. Las líneas en color verde fuerte corresponden a la isoterma  $T = 0$ , debajo de la cual no existen estados termodinámicos.

Para entender cada una de las fronteras entre fases en el diagrama  $p$  vs  $T$ , y más adelante entender la estructura del diagrama  $p$  vs  $n$ , se necesita especificar qué tipo de transición de fase ocurre entre las diferentes fases de una sustancia cuántica. Las transiciones de fase de segundo orden son las que ocurren entre el superfluido y el líquido, línea  $\lambda$  (línea verde en la Figura 6.1), entre el superfluido y el gas, línea GS (línea rosa en la misma figura), y el punto crítico (punto rojo). En cambio, la coexistencia de fases ocurre entre el líquido y el gas (línea azul), entre el superfluido y el sólido, línea SS (línea morada), y entre el sólido y el líquido (línea naranja). Nótese que en una sustancia cuántica no hay proceso de sublimación.

Aunque en algunos textos indican que la transición entre el gas y el superfluido es de primer orden [31, 32], la naturaleza de la línea GS, que es la que separa las fases superfluida y gaseosa, se ha estudiado experimentalmente al menos a temperaturas cercanas al cero absoluto. A partir de la observación de la condensación de Bose – Einstein, los resultados de algunas teorías sugieren que lo que se observa sobre la línea GS es una transición continua [40]. Aquí se supone que la línea GS es crítica. Si la línea GS fuere una transición discontinua, el cambio en los diagramas aquí construidos no sería crucial.

## 6.2. Diagrama $p$ vs $n$

El diagrama  $p$  vs  $n$  para una sustancia cuántica se muestra en la Figura 6.2, mientras que en la Figura 6.3 se muestra cómo a partir de líneas y puntos específicos en el diagrama  $p$  vs  $T$ , y a partir de la evidencia experimental reportada en [26], se puede construir la estructura del



**Figura 6.3:** Diagramas  $p$  vs  $T$  y  $p$  vs  $n$ . La isoterma  $T = 0$  ayuda a cerrar el diagrama  $p$  vs  $n$ , esta isoterma es frontera del superfluido y del sólido. En el diagrama  $p$  vs  $T$  se muestran tres regiones para analizar las isotermas.

diagrama  $p$  vs  $n$ .

Las isotermas en el diagrama  $p$  vs  $n$  exhiben características inherentes a la sustancia cuántica que se estudia en este trabajo. Dada una isoterma  $T_0$  que cruza la línea  $\lambda$ , el sistema se encuentra primero en su fase superfluida, y a medida que se aumenta la presión a partir de cero, el sistema termina en su fase líquida. Esta característica la comparten todas las isotermas en el rango de temperaturas  $(T_{tc}, T_\lambda)$  y trae como consecuencia que sea confuso distinguir las distintas fases en el diagrama  $p$  vs  $n$ .

Por simplicidad, para dibujar las isotermas en el diagrama  $p$  vs  $n$  es conveniente dividir el diagrama  $p$  vs  $T$  en tres regiones diferentes como se muestra en la Figura 6.3. La región I está delimitada por las isotermas  $T = 0$  y  $T = T_{tc}$ , la región II por las isotermas  $T = T_{tc}$  y  $T = T_\lambda$  y la región III está acotada sólo por la isoterma  $T = T_\lambda$ . La región II se nombrará región  $\lambda$ .

En la región I, una isoterma dada debe indicar la ocurrencia de dos transiciones de fase a medida que se aumenta la presión a partir de cero, Figura 6.4. La primera transición que ocurre es entre las fases gaseosa y superfluida. La segunda transición corresponde a la coexistencia entre el superfluido y el sólido.

Un proceso isotérmico dado en la región III muestra que la sustancia de trabajo puede comportarse de dos maneras diferentes. La sustancia puede sufrir dos transiciones de fase de primer orden, vea  $T_1$  en la Figura 6.5, o sólo puede sufrir una transición que vuelve a ser de primer orden,  $T_2$  en la Figura 6.5. De manera aislada, la isoterma definida por el punto crítico

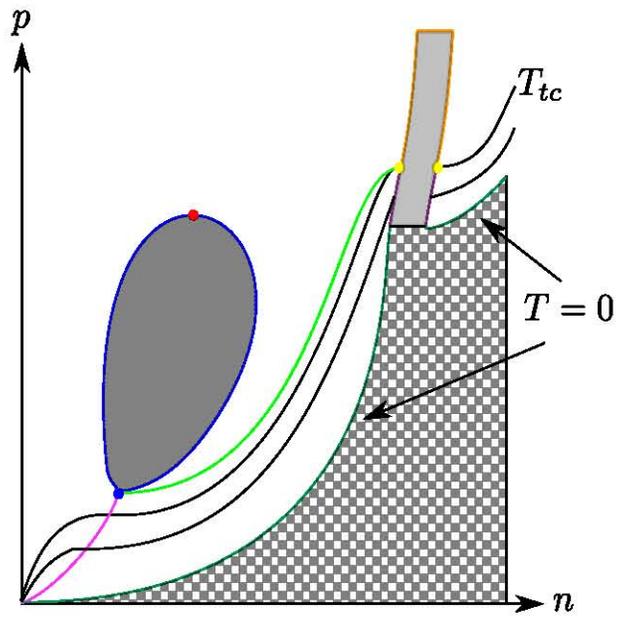


Figura 6.4: Isoterma en el digrama  $p$  vs  $n$  que corresponde a la región I.

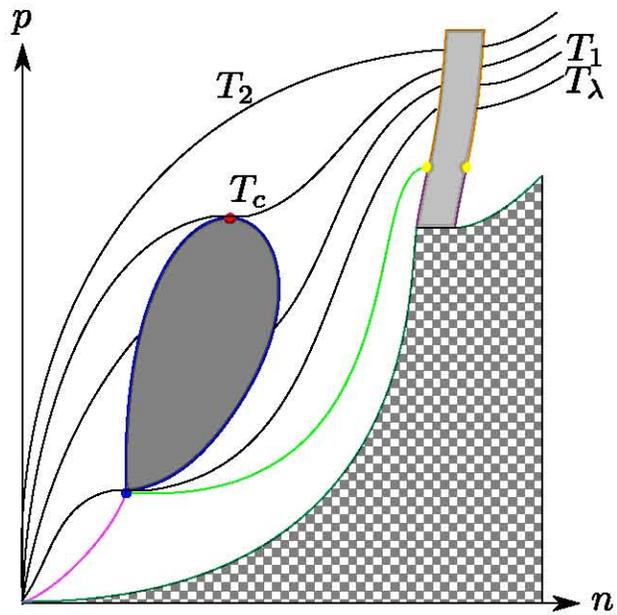
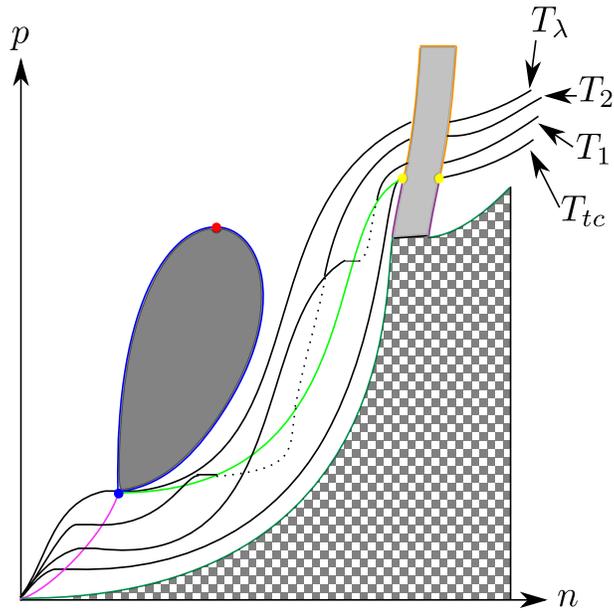


Figura 6.5: Isothermas en el diagrama  $p$  vs  $n$  que corresponden a la región III, la cual tiene como límite a la isoterma  $T_\lambda$ . Se muestra la isoterma crítica  $T_c$ . El orden de las temperaturas es  $T_\lambda < T_1 < T_c < T_2$ .



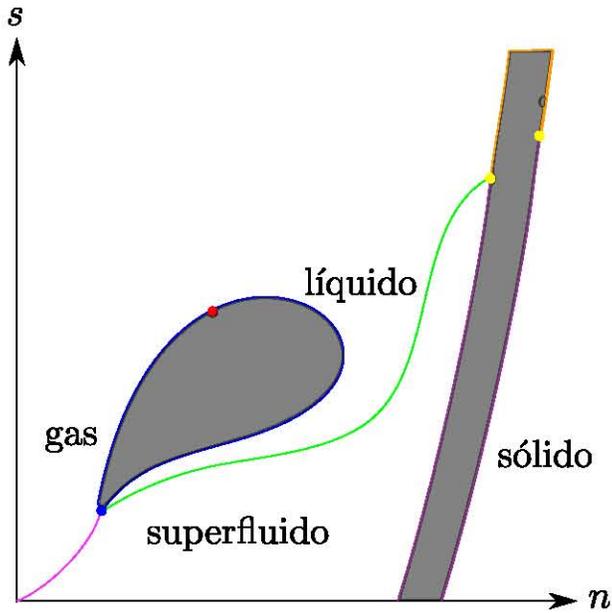
**Figura 6.6:** Isotermas en el digrama  $p$  vs  $n$  que corresponden a la región II. Los límites de esta región son las isotermas  $T_{tc}$  y  $T_\lambda$ . Se espera cruce de isotermas en esta región, lo que significa que parte del superfluido se antepone a parte del líquido, como se ilustra en las partes punteadas de las isotermas  $T_1$  y  $T_2$ . El orden de las temperaturas es  $T_{tc} < T_1 < T_2 < T_\lambda$ .

indica una combinación de transformaciones, la sustancia sufre una transición continua del líquido al gas, y sufre una transición discontinua entre el líquido y el sólido,  $T_c$  en la Figura 6.5.

La región II es la más interesante porque se debe tomar cuenta las consideraciones hechas en el segundo párrafo de esta sección y además los requerimientos de estabilidad de una sustancia pura. Las isotermas en la región  $\lambda$  se necesitan cruzar para respetar que la compresibilidad isotérmica sea una cantidad positiva. El cruce de isotermas en el diagrama  $p$  vs  $n$  no viola ninguna ley de la termodinámica ni la unicidad de los estados termodinámicos; sin embargo, es confuso la identificación de las distintas fases de una sustancia cuántica. En la Figura 6.6 se muestran algunas isotermas en la región  $\lambda$ . Note que alrededor de la línea  $\lambda$  hay una especie de trenzado de las isotermas, este comportamiento peculiar se debe a que la derivada de la presión en la línea lambda respecto de la temperatura es negativa en el diagrama  $p$  vs  $T$ . La relevancia del diagrama  $p$  vs  $n$  es que permite construir de manera cualitativa y genérica el diagrama  $s$  vs  $n$ , el cual es parte de la relación fundamental.

### 6.3. Diagrama $s$ vs $n$

Además del diagrama  $p$  vs  $n$ , la evidencia experimental también sirve como una guía para inferir la estructura del diagrama  $s$  vs  $n$ . Se vuelve a tomar en cuenta que la entropía por unidad de volumen del líquido es mayor que la entropía por unidad de volumen del gas; también, es

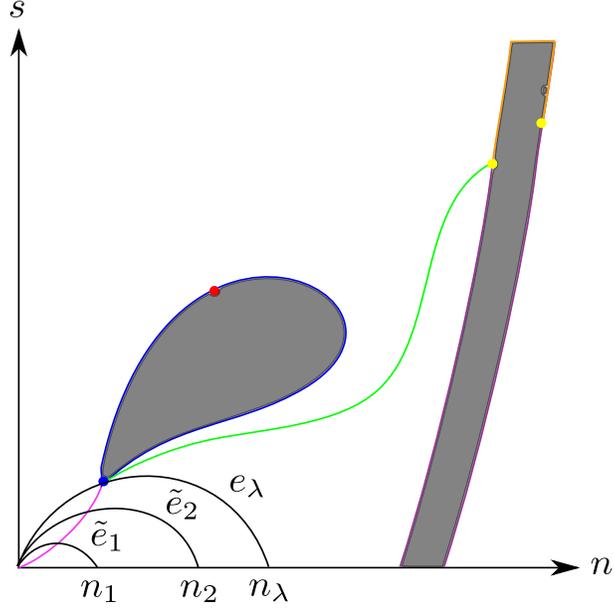


**Figura 6.7:** Diagrama  $s$  vs  $n$  genérico de una sustancia pura cuántica.

una suposición que la entropía por unidad de volumen en el líquido es menor que en el sólido. El diagrama  $s$  vs  $n$  es notablemente diferente al diagrama  $p$  vs  $n$  porque la región por debajo de la isoterma  $T = 0$  en el diagrama  $p$  vs  $n$ , desaparece en el diagrama  $s$  vs  $n$ . Más aún, se observa que en la región de coexistencia entre el líquido y el gas de una sustancia pura existen estados termodinámicos del líquido cuyo valor de entropía es mayor al punto crítico. En el diagrama mostrado en la Figura 6.7 se puede ver la estructura del diagrama  $s$  vs  $n$ .

Para dibujar curvas isoenergéticas que obedezcan los criterios de estabilidad termodinámica en el diagrama  $s$  vs  $n$  se utiliza la escala de energía obtenida a partir de los modelos que la física estadística provee cuando la sustancia de trabajo se observa diluida y la longitud de onda térmica de de Broglie es mucho mayor que la separación promedio de las partículas que la conforman. Las isoenergéticas en este régimen son consistentes con la terna de ecuaciones (4.20), (4.21) y (4.22). Además de que las isoenergéticas en esta parte del diagrama se comportan cualitativamente igual, todas ellas son continuas y terminan en la fase superfluida de la sustancia cuántica. Esta tendencia se observa hasta el valor de la energía del punto lambda  $e_\lambda$ . En la Figura 4.3 se muestran algunas curvas a energía constante en el régimen de gas ideal cuántico para fermiones, mientras que en la Figura 6.8 se muestran algunas por debajo del punto lambda.

Las isoenergéticas por debajo del punto lambda son notables a diferencia de una sustancia normal. Las isoenergéticas de una sustancia cuántica no son monótonas, por lo que existe un valor de la densidad tal que la entropía por unidad de volumen alcanza un extremo. Este valor extremo corresponde a un máximo, como se aprecia en las Figuras 4.3 y 6.8. La derivada de una isoenergética está íntimamente relacionada con el potencial químico a través de la ecuación



**Figura 6.8:** Isoenergéticas  $\tilde{e}_1 < \tilde{e}_2 < e_\lambda$  que alcanzan el estado de entropía cero en los valores  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_\lambda$ , respectivamente. El comportamiento de las isoenergéticas en esta región tiene su origen en el régimen de muy bajas densidades, Figura 4.3.

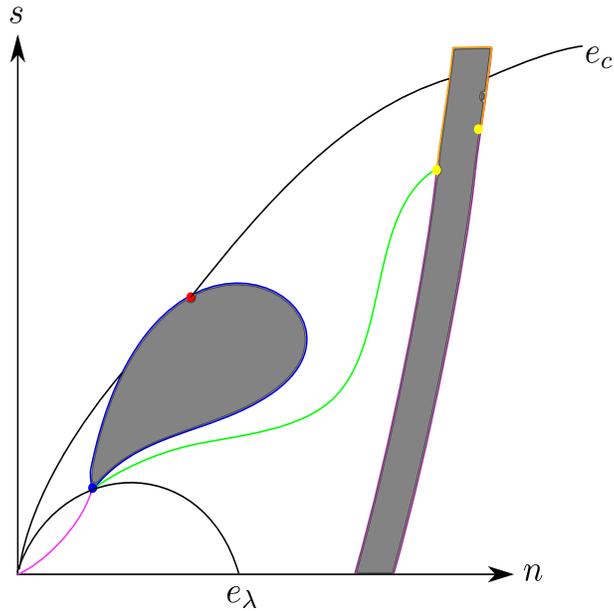
$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial s}{\partial n} \right)_e, \quad (6.3)$$

lo que indica que el potencial químico puede cambiar de signo en una sustancia cuántica. En el régimen ideal, sólo el gas de fermiones muestra esta característica, vea Figura 4.3 (a). En el gas de bosones el potencial químico siempre es negativo y se mantiene en cero una vez que se ha alcanzado la temperatura crítica de la transición al condensado, vea Figura 4.2 (a).

Las isoenergéticas mostradas en la Figura 6.8 muestran un punto esencial: cuando la entropía se vuelve cero en  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_\lambda$ , las energías  $\tilde{e}_1(n_1)$ ,  $\tilde{e}_2(n_2)$  y  $e_\lambda(n_\lambda)$  resultan ser el estado base que se espera que el sistema alcance en  $T = 0$ .

De acuerdo a las teorías microscópicas de Bogoliubov, para bosones, y BCS, para fermiones, cuando un gas con interacciones alcanza estados muy cercanos al de temperatura cero, el potencial químico es positivo, al igual que el gas de fermiones ideal. El cambio de signo de  $\mu$  hace toda la diferencia con el caso normal, pues sugiere que las curvas a energía constante no son monótonas. A continuación se describen con mayor detalle las isoenergéticas en el diagrama  $s$  vs  $n$ .

La energía del punto lambda  $e_\lambda$  y la energía del punto crítico  $e_c$  definen dos isoenergéticas que se comportan de manera diferente en el diagrama  $s$  vs  $n$ . En ambos puntos ocurre una transición de fase de segundo orden la cual se caracteriza por la continuidad en las magnitudes termodinámicas de energía, entropía y densidad. Sin embargo, mientras la isoenergética crítica



**Figura 6.9:** Isoenergéticas  $e_\lambda$  y  $e_c$ .

en el diagrama  $s$  vs  $n$  es discontinua en la región de coexistencia de las fases líquida y gaseosa, la isoenergética lambda es continua al pasar de la fase gaseosa a la fase superfluida. Adicionalmente, a diferencia de la isoenergética lambda, la isoenergética crítica sí cruza la región de coexistencia entre el líquido y el sólido. El comportamiento de ambas isoenergéticas se muestra en la Figura 6.9.

Todos los valores de energía a partir de  $e_\lambda$  definen curvas isoenergéticas en el diagrama  $s$  vs  $n$  que se comportan de manera similar a las del diagrama  $s$  vs  $n$  de una sustancia normal, es decir, son discontinuas en la coexistencia de fases y por sí solas no proporcionan información acerca de las transiciones de fase de primer orden. No obstante, en este intervalo existen isoenergéticas que exhiben distintos comportamientos, los cuales se dividen en distintos grupos para un mejor análisis del diagrama  $s$  vs  $n$ .

1. La familia de curvas definidas por energías en el intervalo  $(e_\lambda, e_1]$  terminan en la fase superfluida pero son discontinuas cuando pasan por la región de coexistencia líquido-gas, Figura 6.10 (a).
2. El siguiente grupo de isoenergéticas se caracteriza por comportarse igual que el grupo anterior, sólo que las isoenergéticas en este grupo terminan en estados termodinámicos cuya densidad corresponde al superfluido saturado; la energía en este caso toma los valores en el intervalo  $(e_1, e_2)$ , Figura 6.10 (b).
3. A partir de  $e = e_2$  en adelante, todas las isoenergéticas terminan en el sólido de la sustancia cuántica. Más aún, existe un valor de la energía  $e_A$  que es mayor que  $e_2$  y que

indica que cada curva a energía constante en el intervalo  $(0, e_A]$  alcanza el máximo de entropía con pendiente igual a cero, Figura 6.10 (c).

4. Las isoenergéticas dadas por  $s = s(n, e = e_0)$  con  $e_0$  en el intervalo  $(e_A, e_B)$  pasan por estados de máxima entropía pero con derivada distinta de cero. En este intervalo de energías se encuentra el punto triple cuántico, que en este caso se toma como el punto de mayor densidad en la línea lambda, Figura 6.10 (d).
5. Cuando la energía tiene un valor mayor o igual que  $e_B$ , las isoenergéticas especificadas toman el valor de entropía máxima en la fase sólida. En particular, en este intervalo de energías se encuentra el punto crítico, Figura 6.10 (e).
6. Finalmente, existe una energía  $e_3$  a partir de la cual la familia de curvas  $s = s(n, e = e_0)$  con  $e_0 \geq e_3$  son continuas en la región fluida de la sustancia cuántica, es decir, la única discontinuidad que tienen se debe a la coexistencia fluido-sólido, Figura 6.10 (f).

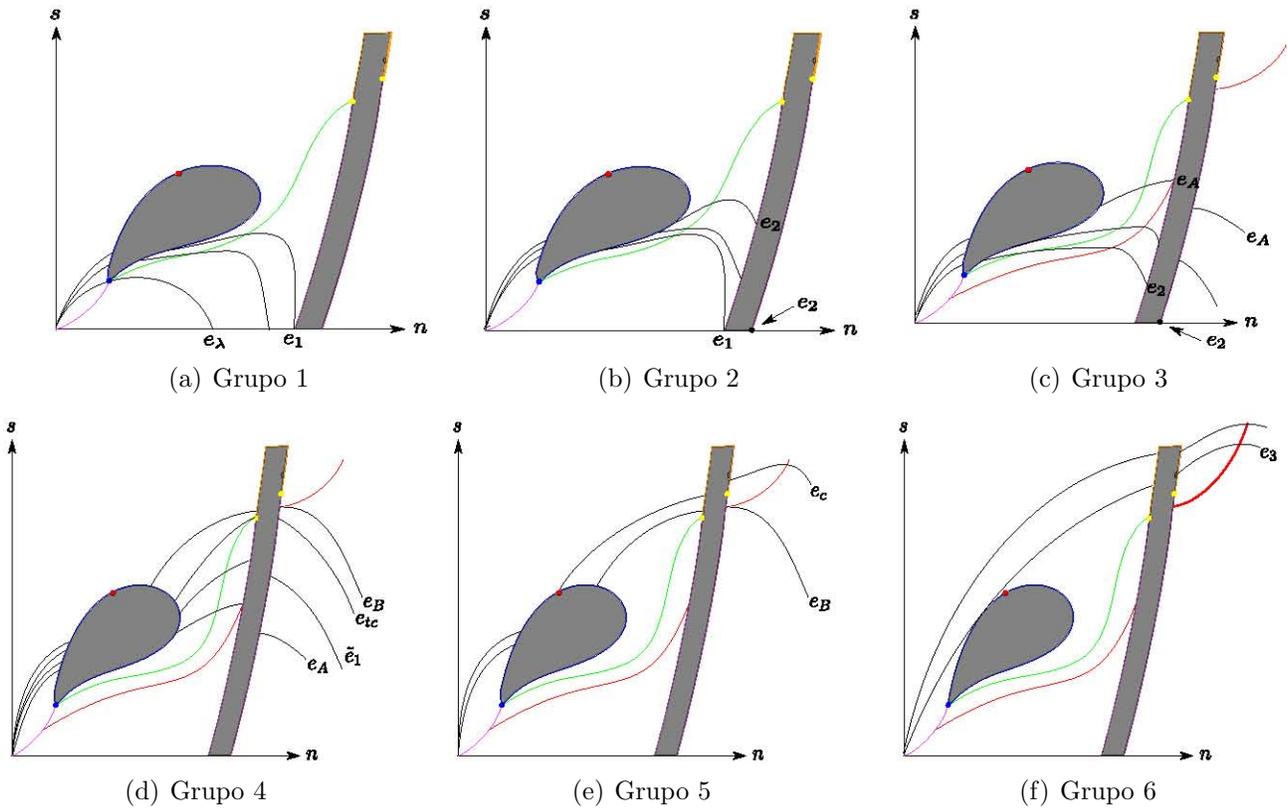
El diagrama  $s$  vs  $n$  es parte de la relación fundamental de una sustancia cuántica cuya descripción completa, en el sentido termodinámico, la proporciona en conjunto con el diagrama  $s$  vs  $e$ , el cual se construye en la siguiente sección.

## 6.4. Diagrama $s$ vs $e$

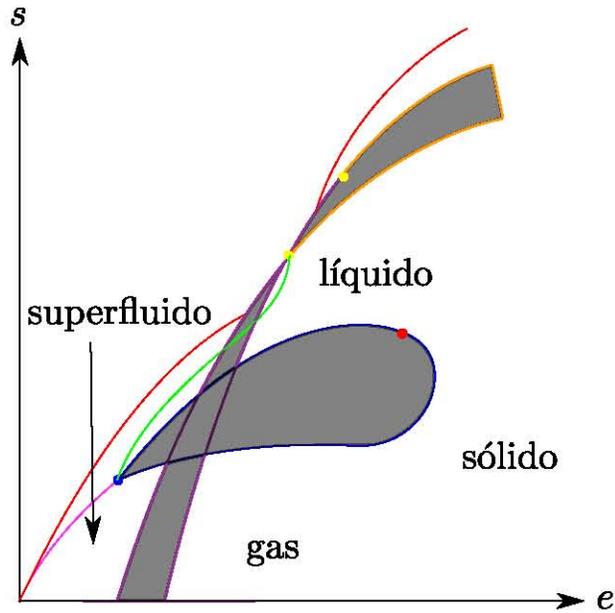
Los métodos termodinámicos que se utilizan para construir el diagrama  $s$  vs  $e$  son los mismos que se utilizan en la construcción del análogo para una sustancia normal. Sin embargo, el diagrama  $s$  vs  $e$  que se obtiene para una sustancia cuántica es completamente diferente al de una sustancia normal debido a que  $\mu < 0$  o  $\mu > 0$ , Figura 6.11.

La no monotonía de las isoenergéticas en el diagrama  $s$  vs  $n$  es una característica imprescindible para construir el diagrama  $s$  vs  $e$ . El gas ideal es un límite que se quiere recuperar en todo este análisis y en el régimen de densidades muy bajas la energía es una cantidad positiva, por lo que permanece positiva en cualquier proceso a energía constante que se realice con una sustancia cuántica. Esto se debe a que  $\mu$  cambia de signo en un proceso a energía constante, obligando que las curvas isoenergéticas no sean monótonas en la densidad.

Lo interesante en el diagrama  $s$  vs  $e$  es la presencia de la fase superfluida cuyas fronteras con las fases gaseosa y líquida son la línea GS y la línea lambda, respectivamente. Como se vio en la sección anterior, las curvas isoenergéticas alcanzan un valor de máxima entropía, y pueden hacerlo con pendiente cero o pendiente distinta de cero. En el intervalo  $(0, e_A]$  y para energías mayores o iguales a  $e_B$ , el máximo de entropía corresponde a una derivada nula en la isoenergética. Por el contrario, si la energía toma un valor en el intervalo  $(e_A, e_B)$ , la isoenergética alcanza un estado de máxima entropía con derivada distinta de cero. Los valores de la densidad donde las isoenergéticas alcanzan un máximo con derivada nula definen una curva en el diagrama  $s$  vs  $e$ . Hay dos curvas de este tipo, Figura 6.12: la primera corresponde al intervalo  $(0, e_A]$ , línea M1, y la segunda al intervalo con energías mayores que  $e_B$ , línea M2. En



**Figura 6.10:** Grupos de isoenergéticas que muestran distintos comportamientos en el diagrama  $s$  vs  $n$ . Note que las isoenergéticas en el intervalo  $(e_\lambda, e_3)$  cruzan la región de coexistencia líquido-gas. Las líneas en color rojo son los puntos donde las isoenergéticas toman el máximo de entropía con derivada nula.



**Figura 6.11:** Diagrama  $s$  vs  $e$  genérico para una sustancia pura cuántica.

cambio, las densidades de los estados termodinámicos cuya energía está en el intervalo  $(e_A, e_B)$  no definen una curva específica en el diagrama  $s$  vs  $e$  porque estas densidades se encuentran en las regiones de coexistencia superfluido-sólido y líquido-sólido.

Considere puras isoenérgicas del grupo 4 y además el punto triple, cuya energía está en el mismo intervalo  $(e_A, e_B)$ . Cuando una isoenérgica con energía menor que  $e_{tc}$  cruza la coexistencia superfluido-sólido, esta isoenérgica toma el máximo de entropía en el superfluido saturado y lo hace con pendiente positiva; en el punto de sólido saturado la isoenérgica tiene pendiente negativa. De este modo, la curva de superfluido saturado queda por encima de la curva de sólido saturado, Figura 6.13. Contrariamente, una isoenérgica con energía mayor que  $e_{tc}$  que cruza la coexistencia líquido-sólido, alcanza el máximo de entropía en el sólido saturado pero con pendiente negativa; en el líquido saturado la pendiente es positiva. En este último caso, la curva de sólido saturado queda por encima de la curva de líquido saturado, Figura 6.14.

La estabilidad termodinámica obliga que todas las isoenérgicas que crucen la línea  $\lambda$  lo hagan con pendiente negativa. De este modo, en el diagrama  $s$  vs  $e$ , la línea  $\lambda$  queda por debajo de la línea M1 para energías menores o iguales a  $e_A$ , y por debajo de la curva de superfluido saturado para energías en el intervalo  $(e_A, e_{tc})$ . En el diagrama  $s$  vs  $n$  la línea  $\lambda$  queda por arriba de la línea M1 y por arriba de una parte de la curva de superfluido saturado. En el régimen de gas ideal cuántico, la línea  $\lambda$  y la línea M1 son tangentes no sólo en el diagrama  $s$  vs  $e$ , sino también en el diagrama  $s$  vs  $n$ , Figura 6.15.

El diagrama  $s$  vs  $e$  es confuso al momento de distinguir las distintas fases en las que se puede observar a una sustancia cuántica. Para clarificar las fases en el diagrama  $s$  vs  $e$  se necesita

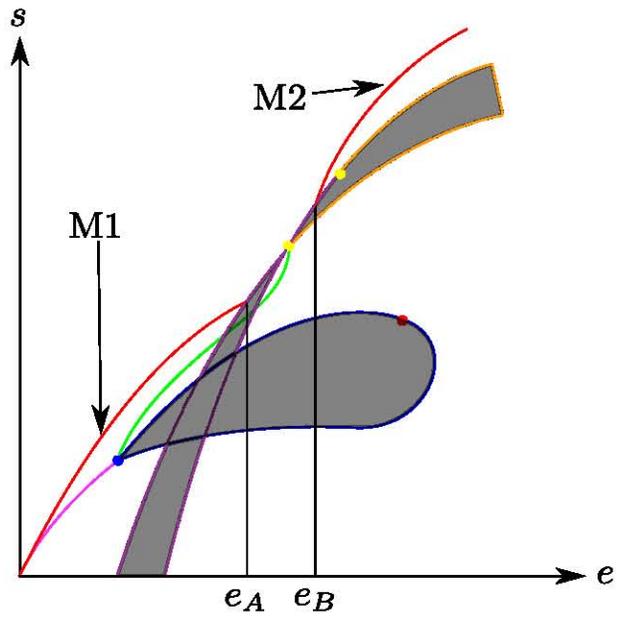


Figura 6.12: Líneas M1 y M2 en el diagrama  $s$  vs  $e$ .

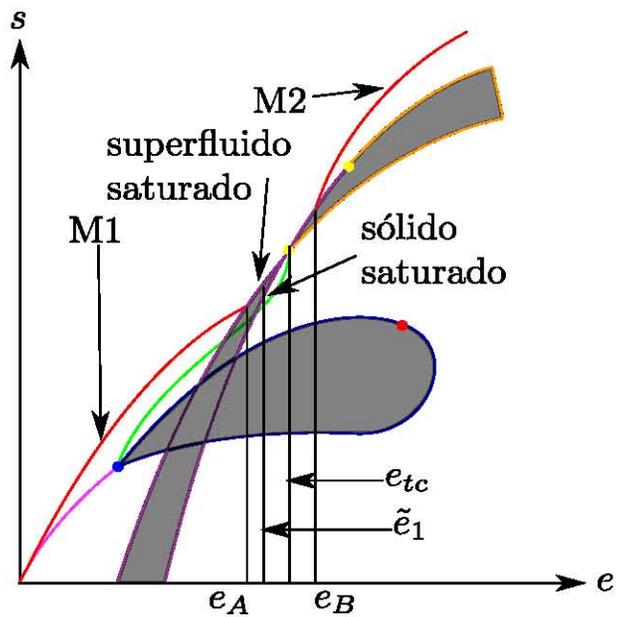


Figura 6.13: Isoenergética  $\tilde{e}_1$  en el diagrama  $s$  vs  $e$  que alcanza el máximo de entropía en la fase superfluida.

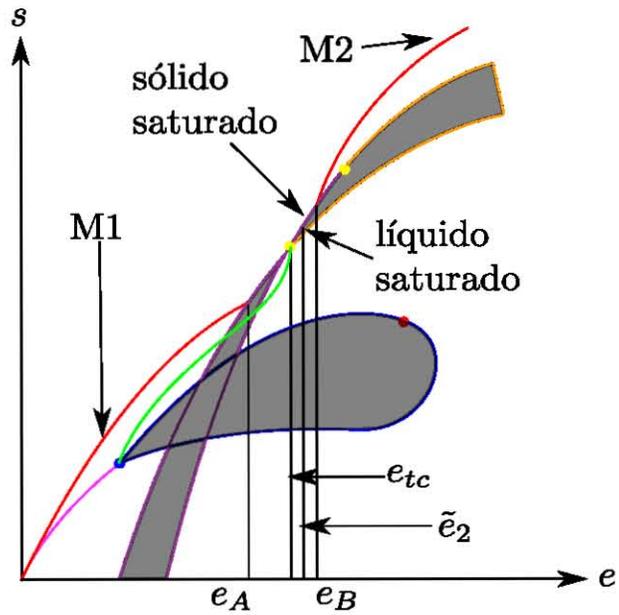


Figura 6.14: Isoenergética  $\tilde{e}_2$  en el diagrama  $s$  vs  $e$  que alcanza el máximo de entropía en la fase sólida.

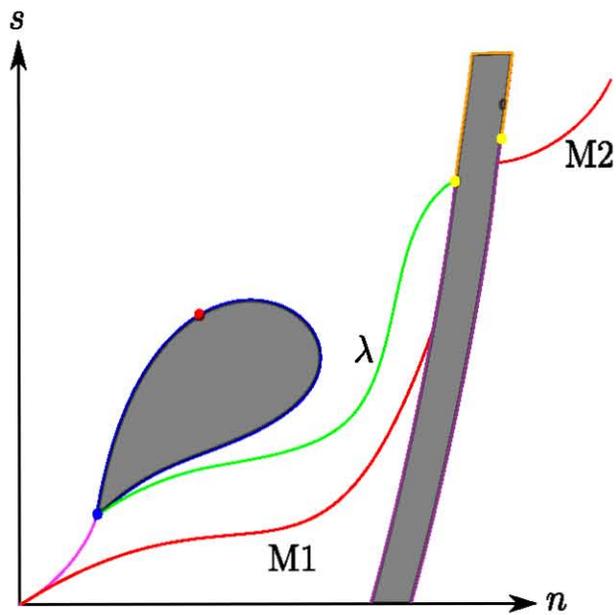
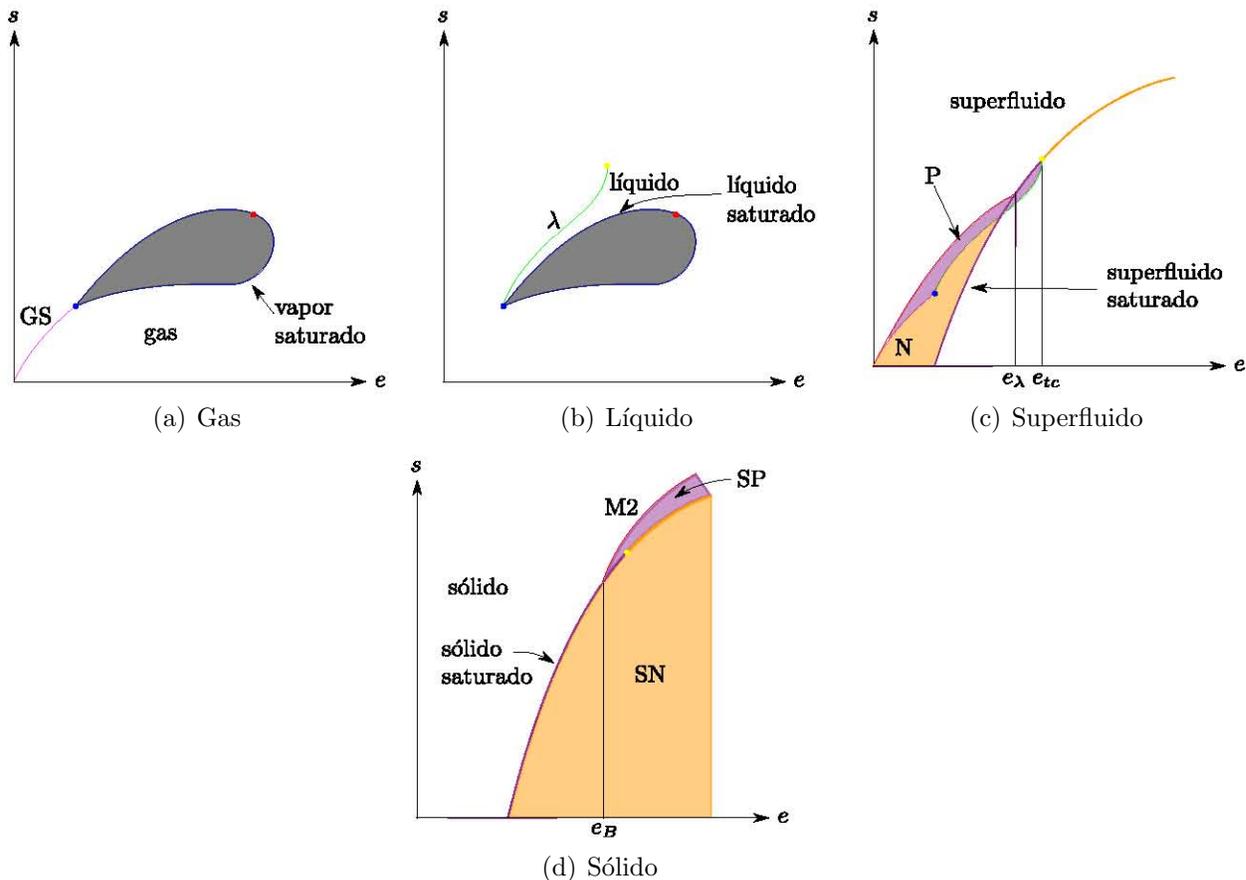


Figura 6.15: Líneas  $\lambda$ ,  $M1$  y  $M2$  en el diagrama  $s$  vs  $n$ .



**Figura 6.16:** Fases aisladas en el diagrama  $s$  vs  $e$  de una sustancia pura cuántica.

tomar en cuenta la dirección de crecimiento de la densidad la cual se supone hacia adentro de la página. También son útiles la concavidad de la entropía y el hecho notable de que en las líneas M1 y M2 la entropía toma un valor extremo y lo hace con pendiente cero en los planos a energía constante, la cual siempre es positiva.

Como resultado de que todas las intersecciones de la superficie  $s = s(e, n)$  con planos a energía constante están degeneradas en la línea de densidad cero, necesariamente se tiene que la fase gaseosa de la sustancia cuántica se antepone a cualquier otra fase. La fase gaseosa está acotada por la línea GS y la línea de vapor saturado, Figura 6.16 (a). Es fácil reconocer la fase líquida pues sus fronteras son la curva de saturación líquida y la línea lambda, las cuales son visibles sin ninguna ambüedad en el diagrama  $s$  vs  $e$ , Figura 6.16 (b). El escenario es diferente con la fase superfluida, la cual está limitada por las líneas GS, lambda y la de superfluido saturado hasta el valor  $e_{tc}$ . Lo interesante en esta fase es que parte de superfluido donde las isoenergéticas tienen pendiente positiva, región P (color morado), se antepone a parte de superfluido donde las isoenergéticas tienen pendiente negativa, región N (color naranja),

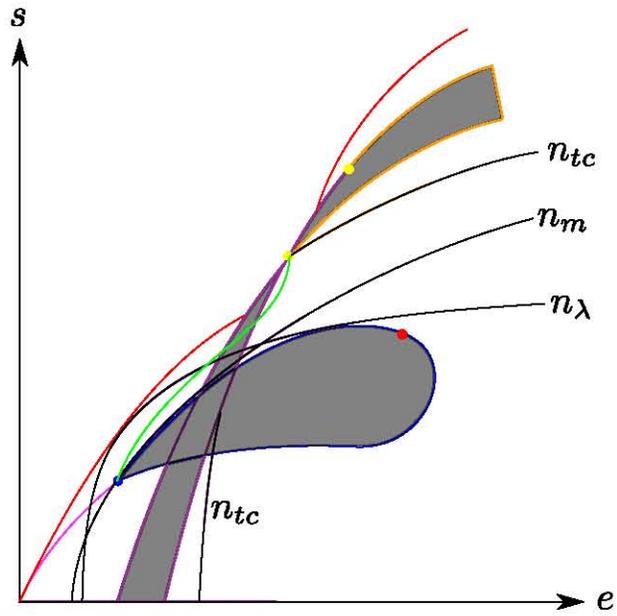
Figura 6.16 (c). La fase sólida está acotada por la línea de sólido saturado en el diagrama  $s$  vs  $n$ . Sin embargo, en el diagrama  $s$  vs  $e$  se pueden distinguir dos regiones distintas del sólido. La primera región, SP (color morado), está acotada por la línea M2 y por la curva de sólido saturado a partir de energías mayores o iguales a  $e_B$ . Las isoenergéticas en la región SP se caracterizan por tener pendiente positiva. La segunda región es la SN (color naranja) y su única frontera es toda la curva de sólido saturado. Las isoenergéticas en la región SN tienen pendiente negativa. En la Figura 6.16 (d) se indican las dos regiones de la fase sólida en el diagrama  $s$  vs  $e$ . Las fases gaseosa, líquida y parte de la región P se anteponen a la fase sólida en el diagrama  $s$  vs  $e$ .

Finalmente se detalla el comportamiento de las isodensitas, con las cuales se puede enfatizar la anteposición entre distintas fases de una sustancia cuántica. Con el diagrama  $s$  vs  $n$  como guía se pueden dibujar las isodensitas en el diagrama  $s$  vs  $e$ . También es útil el conocimiento de la derivada de una isodensita, la cual carece de ambigüedades por ser la temperatura. En el régimen de gas ideal cuántico, las isodensitas se pueden obtener numéricamente a partir de las ecuaciones (4.20), (4.21) y (4.22). Los diagramas  $s$  vs  $e$  en las Figuras 4.2 (b) y 4.3 (b) muestran algunas isodensitas en este régimen para bosones y fermiones, respectivamente.

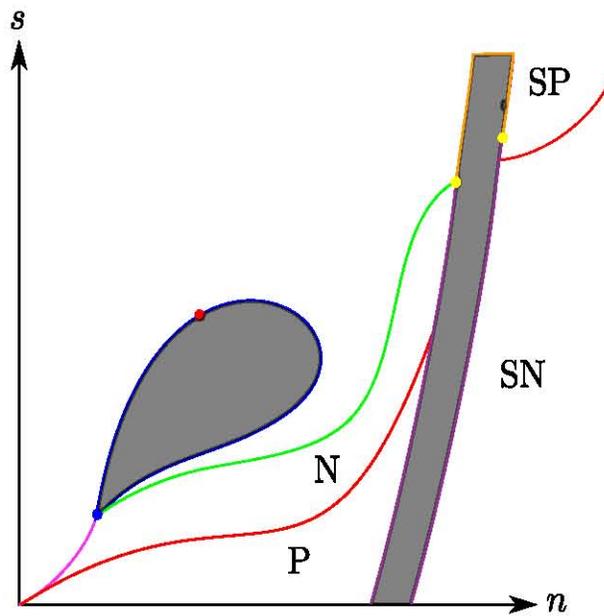
La región de coexistencia líquido-gas está acotada, en el diagrama  $s$  vs  $n$ , por las isodensitas  $n_\lambda$  y  $n_m$  donde  $n_\lambda$  es la densidad del punto lambda y  $n_m > n_\lambda$ . Las isodensitas definidas en los intervalos  $(0, n_\lambda]$  y  $[n_m, n_1]$  son curvas continuas en el diagrama  $s$  vs  $e$ ;  $n_1$  es la densidad del estado termodinámico con energía  $e_1$ , la cual es la cota superior de las isoenergéticas del grupo 1. El resto de las isodensitas son curvas discontinuas porque atraviesan regiones de coexistencia de fases, algunas isodensitas se muestran en la Figura 6.17. Como en el caso de una sustancia normal, las isodensitas también son verticales en la vecindad de la línea de entropía cero. Más aún, la igualdad en la derivada de dos isodensitas que toquen puntos en alguna región de coexistencia puede indicar equilibrio termodinámico entre dos fases diferentes siempre y cuando el potencial químico sea el mismo, vea Figura 5.11.

Finalmente, en la Figura 6.18 se muestra el diagrama  $s$  vs  $n$  indicando cada una de las regiones P, N, SP, SN y las líneas M1 y M2, todas ellas identificadas en el diagrama  $s$  vs  $e$ .

Los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  obtenidos en ésta y en la sección anterior son la relación fundamental de una sustancia cuántica, y por lo tanto proporciona parte de la información termodinámica que se busca obtener con una relación fundamental analítica; en particular, puede obtenerse información acerca del potencial químico. Uno de los objetivos de este trabajo es esclarecer un poco más el papel que juega el potencial químico en una sustancia pura.



**Figura 6.17:** Isodensitas en el diagrama  $s$  vs  $e$ ,  $n_\lambda < n_m < n_{tc}$ . La isodensita  $n_{tc}$  es discontinua y corresponde al punto triple cuántico.



**Figura 6.18:** Diagrama  $s$  vs  $n$  donde se indican las regiones P, N, SP y SN. Para referencia de las líneas M1, M2 vea Figura 6.15.

## 6.5. El potencial químico de una sustancia cuántica

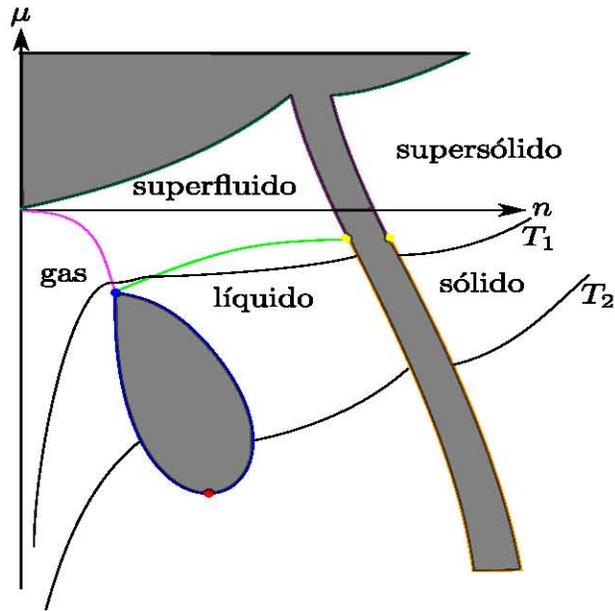
El escenario es completamente diferente cuando la sustancia pura se puede observar en fase superfluida. En este caso, la estructura de los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  es la que se ilustra en las Figuras 6.7 y 6.11. El signo de la derivada en cada una de las isoenergéticas no sólo está restringido a un valor negativo. Hay regiones en el diagrama  $s$  vs  $n$  donde las isoenergéticas tienen pendiente positiva, potencial químico negativo; pendiente negativa, potencial químico positivo; o incluso pendiente nula, potencial químico cero. La Figura 6.18 es útil para identificar cada una de estas regiones.

A continuación se da un significado al papel que desempeña el potencial químico en una sustancia cuántica. Para hacerlo se considera como sustancia de trabajo a un gas ideal cuántico en un volumen fijo y que obedece la estadística de Fermi. Al final de la sección 4.4 se mencionó que la temperatura y el potencial químico son magnitudes termodinámicas dependientes. Resulta más evidente esta dependencia cuando se trata de una sustancia cuántica. A temperatura finita, las isoenergéticas típicamente se comportan de manera similar a las de una sustancia normal. Sin embargo, las isoenergéticas muestran otras tendencias si la temperatura del sistema en consideración es tal que los fenómenos cuánticos se hacen presentes, esto es, si  $n\lambda_T^3 \approx 1$ . El espectro de energía para este sistema de muchos cuerpos se encuentra acotado por el estado base, el cual depende de la densidad:  $e_0 = e_0(n)$  donde  $e_0 = E_0/V$  [19, 41]. Dado un valor de la energía, la energía por partícula  $\epsilon = e/n$  disminuye al aumentar la densidad hasta un valor  $n_f$ , en cuyo caso  $e_0(n_f) = e$ . En estas condiciones, el sistema alcanza un estado de entropía cero:  $s = s(e, n_f) = 0$ .

La entropía aumenta al agregar partículas en el régimen diluido; no obstante, alcanza un estado de entropía cero cuando la densidad es  $n_f$ , lo que sugiere que debe existir un máximo de entropía cuando la densidad tiene un valor crítico,  $n_m$ . Arriba de  $n_m$  la entropía comienza entonces a disminuir a medida que se le agregan partículas, llegando al estado de entropía cero en  $n_f$ . Por lo tanto, el potencial químico es negativo en el régimen diluido, se vuelve cero en  $n_m$  y es positivo hasta  $n_f$ . Se desconoce en qué fase se encuentra la sustancia cuando la densidad toma el valor  $n_m$ . Sin embargo, de acuerdo a la teoría de Bogoliubov y la teoría BCS para la superfluidez, el potencial químico es positivo en la vecindad de temperatura cero, o en otras palabras, en la vecindad de entropía cero [42]. Por lo tanto, si el potencial químico de una sustancia cuántica es positivo, entonces la fase de la sustancia es la superfluida, al menos en el régimen de temperatura cero.

Según el diagrama en la Figura 6.18, no toda la región de superfluido está caracterizada con potencial químico positivo. La transición entre el líquido y el superfluido ocurre en estados termodinámicos cuyo potencial químico es negativo, por lo que necesariamente existe una región del superfluido donde el potencial químico es negativo.

Una predicción notable del diagrama  $s$  vs  $n$  de una sustancia cuántica es la existencia de una región en el sólido donde el potencial químico es positivo, región SP, Figura 6.18. En analogía con la fase superfluida con potencial químico positivo, la fase sólida en la región SP podría llamarse región de supersolidez de la sustancia. La frontera del sólido normal y el supersólido

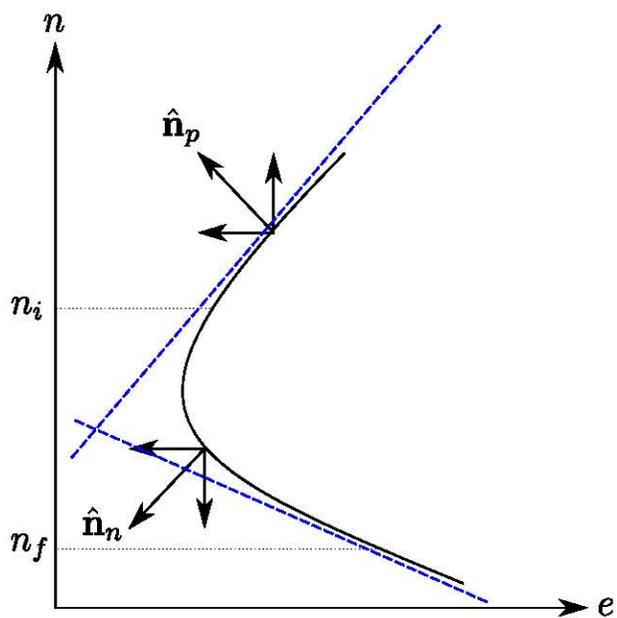


**Figura 6.19:** Diagrama  $\mu$  vs  $n$  para una sustancia pura cuántica. De acuerdo a la Figura 6.3, se muestran dos isotermas, una en la región  $\lambda$ ,  $T_1$ , y otra en la región III,  $T_2$ . En este diagrama es más evidente que el superfluido puede tener potencial químico positivo o negativo, al igual que el sólido. Note que se ha puesto explícitamente la existencia de una fase que podría llamarse supersólida.

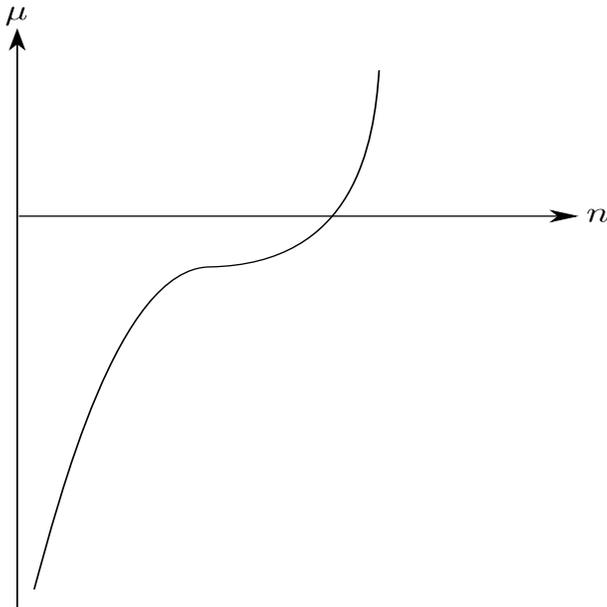
es una línea de potencial químico cero, línea M2 en Figura 6.12. A diferencia de una sustancia pura normal, no todas las fases de una sustancia cuántica están caracterizadas con potencial químico negativo. Esto se ilustra en el diagrama  $\mu$  vs  $n$ , Figura 6.19.

El potencial químico de una sustancia con fase superfluida modifica las componentes de cualquier vector normal a la superficie  $s = s(e, n)$ . De la ecuación (5.6) se puede ver que las componentes de  $\hat{n}$  en el diagrama  $e$  vs  $n$  pueden ser las dos negativas o una negativa y otra positiva. La existencia de estados termodinámicos con potencial químico positivo revela que la relación fundamental de una sustancia cuántica es una superficie oblicua, es decir, la energía no es una función monótona en compresiones o expansiones adiabáticas, Figura 6.20. En términos geométricos, una superficie oblicua es aquella cuyas adiabatas están encerradas por asíntotas que forman un ángulo menor a  $90^\circ$ . De acuerdo a la Figura 6.20, las asíntotas son las líneas tangentes a la adiabata cuando  $n \rightarrow \infty$  y  $e \rightarrow \infty$ , y cuando  $n \rightarrow 0$  y  $e \rightarrow \infty$ .

La presencia de una fase superfluida en una sustancia pura da lugar a que se distingan dos tipos de relación fundamental: la obtusa, que corresponde a una sustancia normal; y la oblicua, que corresponde a una sustancia cuántica. El potencial químico es el encargado de distinguir entre estos dos casos. La clave está en que un superfluido puede observarse con potencial químico positivo que al estar en equilibrio termodinámico con un sólido, el cual se observa con densidades altas, da lugar a una región de supersolidez. En cambio, la coexistencia



**Figura 6.20:** Adiabata en el diagrama  $n$  vs  $e$  de una sustancia cuántica. Se muestran dos vectores normales porque en el proceso, expansión o compresión adiabática, mostrado existen estados termodinámicos con potencial químico negativo,  $\hat{\mathbf{n}}_n$ , y otros con potencial químico positivo,  $\hat{\mathbf{n}}_p$ . Note que están incluidas cualitativamente las asíntotas  $n \rightarrow \infty$  y  $e \rightarrow \infty$ , y  $n \rightarrow 0$  y  $e \rightarrow \infty$ , las cuales forman un ángulo menor a  $90^\circ$ .



**Figura 6.21:** Isoterma real a temperatura finita en el diagrama  $\mu$  vs  $n$  cuántico en el régimen de la línea GS.

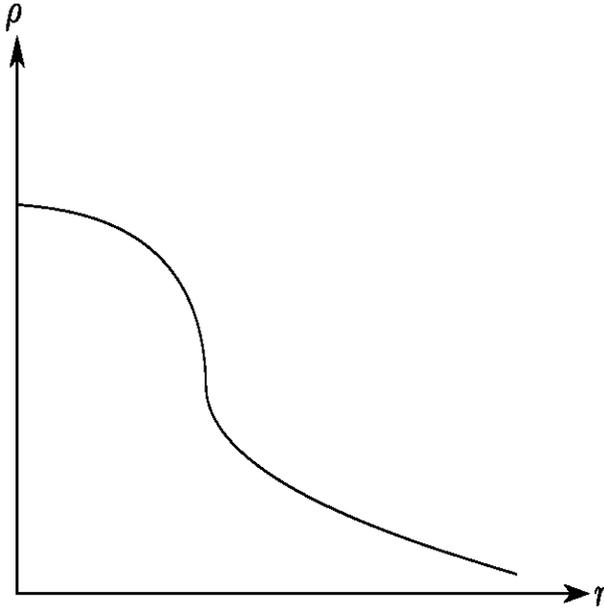
de la fase sólida con la líquida, o con la superfluida con potencial químico negativo, da lugar a un sólido normal.

### 6.5.1. Un comentario acerca de la aproximación LDA

Las teorías que describen sistemas de muchos cuerpos no son suficientes para describir las transiciones de las fases líquida y gaseosa a la fase superfluida a temperatura finita [29, 30]. Sin embargo, la evidencia experimental sugiere que estas transiciones pueden considerarse continuas. Con más razón, los experimentos con gases atómicos ultrafríos son una excelente coyuntura para probar que los diagramas de fases propuestos son correctos, al menos en las regiones de bajas temperaturas y presiones.

De acuerdo a la teorías de Bogoliubov y BCS [5, 6], las cuales toman en cuenta las interacciones entre átomos, el potencial químico a temperatura cero es una función positiva creciente con la densidad. Para el caso de bosones  $\mu(T = 0) \sim n$ , mientras que para los fermiones  $\mu(T = 0) \sim n^{2/3}$  [42]. La Figura 6.19 es consistente con lo anterior. Dada una temperatura  $T \neq 0$ , sobre la isoterma correspondiente existe un valor de la densidad donde el potencial químico cambia de signo. Cuando  $T \sim 0$  y para densidades lo suficientemente bajas, el punto donde  $\mu$  cambia de signo corresponde muy cercanamente a la transición del gas al superfluido.

A temperatura finita, la isoterma debe tener la forma que se muestra en la Figura 6.21 si se quiere recuperar el comportamiento de gas ideal para densidades bajas,  $\mu < 0$ , y el comportamiento que predicen las teorías de campo medio a  $T = 0$  para densidades altas. Note



**Figura 6.22:** Se muestra un perfil de densidad cualitativo usando la aproximación LDA. Este tipo de perfil se obtiene en los experimentos con gases atómicos ultrafríos.

en la Figura 6.21 que el punto donde cambia de signo el potencial químico tiene una derivada distinta de cero, esto es de esperarse porque la línea GS no es una línea de potencial químico cero para temperaturas alejadas del cero absoluto. En cambio, el valor donde la derivada de la isoterma es cero o casi cero sí indica la transición de fase del gas al superfluido.

Los experimentos con gases atómicos ultrafríos tienen la peculiaridad de usar potenciales de confinamiento que a primer orden son de tipo armónico [43, 44, 45]. Esto da lugar a que el sistema sea inhomogéneo. La aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés) es una herramienta de suma utilidad para obtener los perfiles de densidad que se obtienen a través de imágenes que se hacen a estos sistemas [15, 16]. La aproximación LDA consiste en suponer que el perfil de densidad está dado por

$$\rho(r) = n(\mu - V_{ext}(r), T), \quad (6.4)$$

donde  $V_{ext}(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$  es un potencial armónico isotrópico. La aproximación LDA significa que la ecuación de estado del sistema homogéneo,  $n = n(\mu, T)$ , es el perfil de densidad del sistema inhomogéneo cuando el potencial químico se recorre con el potencial externo. En la Figura 6.22 se muestra el perfil que le corresponde a un sistema con interacción a temperatura  $T$ , la cual define la isoterma mostrada en la Figura 6.21.

La aproximación LDA conduce a la siguiente hipótesis: el punto donde la derivada del potencial químico del sistema homogéneo se vuelve cero corresponde al punto donde el perfil de densidad cambia de comportamiento. Con la aproximación LDA se pueden obtener los diagramas de fases del sistema homogéneo y del inhomogéneo, este último usando el hecho de

que el número de partículas está dado por

$$N = \int \rho(r) d^3r. \quad (6.5)$$

La integral en la ecuación anterior (6.5) produce  $N = N(T, \mathcal{V}, \mu)$  con  $\mathcal{V} = \frac{1}{\omega^3}$ , que es la ecuación de estado del gas confinado [40]. Estrictamente, las variables naturales en el ensamble gran canónico son  $T$ ,  $V$  y  $\mu$ ; no obstante, en la ecuación de estado de un sistema inhomogéneo se ha puesto como variable la cantidad  $\mathcal{V}$  en lugar del volumen. La cantidad  $\mathcal{V}$  resulta ser una variable termodinámica generalizada que es apropiada para la descripción de estos sistemas [40, 46, 47, 48]. En la referencia [16] se reporta la obtención de un diagrama de fases, cerca de la línea GS en  $^{87}\text{Rb}$ , utilizando la aproximación LDA. Más aún, en [49] se propone un método sistemático, desarrollado a partir de la transformada de Fourier, que logra la obtención de perfiles de densidad realizando el menor ajuste de los datos que se obtienen en el laboratorio.

# Capítulo 7

## Conclusiones y perspectivas

Los métodos de la termodinámica y la evidencia experimental propiciaron la obtención de los diagramas de fases  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  que conforman la relación fundamental de una sustancia pura normal y una sustancia pura cuántica. Las teorías microscópicas que se conocen y que sólo son válidas a temperatura cero ayudaron a esclarecer el papel que juega el potencial químico en los distintos estados de agregación de una sustancia.

El carácter discontinuo de una transición de fase de primer orden y el carácter no analítico de una de segundo orden pueden interpretarse en términos de la geometría de la superficie  $s = s(e, n)$  usando el vector normal definido en la ecuación (5.6). El vector normal define un plano tangente a la superficie en cada punto termodinámico dependiendo de su temperatura y potencial químico. Supóngase dos isotermas, cada una a temperatura menor que la crítica. Los valores de  $e$  y  $n$  se encuentran en la región líquida para una isoterma, y para la otra se encuentran en la región gaseosa. Moviéndose por estas isotermas resulta que los planos tangentes llegan a ser paralelos cuando coexisten las fases, es decir, su vector normal es el mismo. Conforme los pares de isotermas se acercan al punto crítico, los planos tangentes en las curvas de saturación se degeneran en uno sólo, produciendo que la superficie sea plana localmente; en el caso del punto triple de una sustancia normal existen tres planos tangentes que son paralelos. En el caso cuántico, las líneas GS y  $\lambda$  están formadas por puntos críticos que dan lugar a que la superficie termodinámica sea no analítica, por lo que ésta es plana localmente en estas líneas.

Una predicción de las superficies fundamentales obtenidas tiene que ver con las expansiones adiabáticas. Mientras que en el caso normal las expansiones adiabáticas dan lugar a que la energía sea una función monótona decreciente, en el caso cuántico la energía no lo es: los estados al inicio y al final de una expansión adiabática pueden tener la misma energía, es decir, la energía tiene un extremo en este proceso. En términos geométricos, lo anterior significa que la relación fundamental del caso normal es obtusa, es decir, las asíntotas a una adiabatá forman un ángulo mayor a  $90^\circ$ , y la de una sustancia cuántica es oblicua, es decir, las asíntotas a una adiabatá forman un ángulo menor a  $90^\circ$ ; las isodensitas y las isenergéticas aseguran estas características. Las isodensitas son funciones monótonas crecientes en la energía. Pero las isenergéticas se comportan diferente en cada caso: en el caso normal vuelven a ser funciones

monótonas crecientes de la densidad, y en la caso cuántico no lo son, mostrando un máximo para la entropía. Más aún, la no monotonía de las isoenergéticas en el caso cuántico predicen que la sustancia con fase superfluida siempre debería tener energías mayores o iguales a cero, lo que significaría que la energía en un sólido es de carácter cinético.

El potencial químico es una cantidad adecuada, en algunos casos, para caracterizar las fases de una sustancia pura. En el caso normal todas las fases tienen potencial químico negativo. En el caso cuántico, la fase superfluida se puede observar con potencial químico de diferente signo. Consecuentemente la coexistencia del superfluido en la región N, Figura 6.18, con la fase sólida de la sustancia obliga el apareamiento de una región sólida con potencial químico positivo. Esta región podría interpretarse como la fase supersólida de la sustancia. Sin embargo, no hay certeza de que esta fase nueva sea la misma que se describe actualmente en el régimen de altas presiones y bajas temperaturas, [11, 12]. De ser un supersólido el sólido con potencial químico positivo, los diagramas  $p$  vs  $T$  y  $p$  vs  $n$  deben exhibir una línea de potencial químico cero que indique el entrecruzamiento entre la fase sólida y la supersólida. Una extensión de esta investigación consiste en argüir el lugar geométrico de las líneas M1 y M2 en los diagramas  $p$  vs  $T$  y  $p$  vs  $n$ .

Se han construido los diagramas  $s$  vs  $n$  y  $s$  vs  $e$  poniendo especial énfasis en el papel que juega el potencial químico pues la aproximación LDA, basada en esta cantidad, es una herramienta de suma utilidad para obtener el diagrama  $p$  vs  $T$  experimental, a partir del cual se podría obtener la relación fundamental. De este modo se podría verificar qué tan correctos son los diagramas aquí obtenidos. La recomendación es entonces que se le de la relevancia apropiada al potencial químico en los análisis que se hacen en los experimentos.

# Apéndice A

## Implicación de las ecuaciones (3.11) y (3.12)

La propiedad de concavidad de la entropía se traduce en que

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right)_n < 0 \quad (\text{A.1})$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2}\right)_e < 0. \quad (\text{A.2})$$

En este apéndice corto se verifica la segunda desigualdad (A.2) a partir de las ecuaciones (3.11) y (3.12).

De la ecuación (3.12) se tiene que

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial n^2}\right)_e < \frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right)_n}, \quad (\text{A.3})$$

por lo que falta verificar que el lado derecho de la expresión anterior es negativo. En efecto,

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n}\right)^2 > 0 \quad (\text{A.4})$$

implica que

$$\frac{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right)_n} < 0, \quad (\text{A.5})$$

dado que se multiplicó la expresión (A.4) por un número negativo en virtud de la ecuación (A.1). Por tanto, se sigue de (A.3) la ecuación (A.2).

# Apéndice B

## Demostración de que $\kappa_T$ es positiva

Para demostrar que la compresibilidad isotérmica es positiva se toma su definición

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (\text{B.1})$$

y se usa la desigualdad (3.12) en la forma

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{E,N} - \frac{\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,N}} < 0, \quad (\text{B.2})$$

donde se supone que la entropía está dada por  $S = S(E, V, N)$ . Luego, recordando que

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (\text{B.3})$$

y que

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad (\text{B.4})$$

se tiene que

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \right)^2 = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \right) \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial E} \right) = \left( \frac{\partial u}{\partial E} \right)_{V,N} \left[ -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{E,N} \right], \quad (\text{B.5})$$

donde  $u = \frac{p}{T}$  es una función de  $E$ ,  $V$  y  $N$ .

Al utilizar la ecuaciones (B.4) y (B.5), resulta que la expresión (B.2) toma la forma

$$\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_{E,N} - \left( \frac{\partial u}{\partial E} \right)_{V,N} \frac{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{E,N}}{\left( \frac{\partial T}{\partial E} \right)_{V,N}} < 0. \quad (\text{B.6})$$

Usando ahora la identidad de Jacobi

$$\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{E,N}}{\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{V,N}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad (\text{B.7})$$

se obtiene finalmente que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{E,N} + \left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} < 0. \quad (\text{B.8})$$

Al suponer que  $E = E(T, V, N)$  y que además  $u = u(T, V, N)$ , por la regla de la cadena se tiene que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{E,N} + \left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (\text{B.9})$$

Se sigue de la definición de  $u$  y de la desigualdad (B.8) que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0. \quad (\text{B.10})$$

Como la derivada se toma a  $T$  constante, se puede factorizar la temperatura en la desigualdad anterior; y en virtud de que  $T$  es positiva por la tercera ley de la termodinámica, se obtiene el siguiente resultado:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0. \quad (\text{B.11})$$

Por tanto, de la definición de la compresibilidad isortérmica, ecuación (B.1), se sigue que ésta es una cantidad positiva.

Las expresiones equivalentes de  $\kappa_T$ , ecuaciones (3.19) y (3.20), también conducen al mismo resultado al verificar que la derivada  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}$  es equivalente a las derivadas  $\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T$  y  $\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T$ . Para probarlo en la ecuación (3.19), se introduce la variable  $n = \frac{N}{V}$  y en la ecuación (3.20), se supone que  $n = n(p, T)$  y que  $n = n(\mu, T)$  y se utiliza la relación de Gibbs – Duhem.

# Literatura citada

- [1] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell, *Observation of Bose – Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor*, Science **269** 198 (1995).
- [2] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn & W. Ketterle, *Bose – Einstein Condensation in a gas of Sodium Atoms*, Phys. Rev. Lett. **75** 3969 (1995).
- [3] E. A. L. Henn, J. A. Seman, E. R. F. Ramos, A. H. Iavaronni, T. Amthor & V. S. Bagnato, *Evaporation in atomic traps: A simple approach*, Am. J. Phys. **75** 10 (2007).
- [4] A. Camacho-Guardian, M. Mendoza López, V. Romero Rochín, & R. Paredes, *Energetic cooling below the BEC transition: a quantum kinetic description within the Bogoliubov approximation*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **47** 215304 (2014).
- [5] N. N. Bogoliubov, *On the Theory of Superfluidity*, J. Phys. USSR **11**, 23 (1947).
- [6] J. Barden, L. N. Cooper & J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Physical Review **108**, 1175 (1957).
- [7] M. J. Buckingham & W. M. Fairbank, *The nature of the  $\lambda$ -transition in liquid helium*, Progress in Low Temperature Physics, Vol. 3, 80 (1961).
- [8] J. A. Lipa & T. C. P. Chui, *Very High-Resolution Heat-Capacity Measurements near the Lambda Point of Helium*, Physical Review Letters, **51** 2291 (1983).
- [9] Guenther Ahlers, *Heat capacity at constant pressure near the superfluid transition in  $^4\text{He}$* , Physical Review Letters, **23** 464 (1969).
- [10] Guenther Ahlers, *Heat capacity near the Superfluid Transition in  $^4\text{He}$  at Saturated Vapor Pressure*, Physical Review A, **3** 696 (1971).
- [11] E. Kim & M. H. W. Chan, *Probable observation of a supersolid helium phase*, Nature, **427** 225 (2004).
- [12] E. Kim & M. H. W. Chan, *Observation of Superflow in Solid Helium*, Science, **305** 1941 (2004).

- [13] E. Kim & M. H. W. Chan, *Observation of Non-Classical Rotational Inertia in Solid  $^4\text{He}$  Confined in Porous Gold*, Journal of Low Temperature Physics, **138** 859 (2005).
- [14] M. H. W. Chan, R. B. Hallock & L. Reatto, *Overview on Solid  $^4\text{He}$  and the Issue of Supersolidity*, J. Low Temp. Phys. **172** 317 (2013).
- [15] R. R. Silva, E. A. L. Henn, K. M. F. Magalhães, L. G. Marcassa, V. Romero-Rochín & V. S. Bagnato, *Definition and Measurement of Global Thermodynamic Variables for Laser-Cooled Trapped Gas*, Laser Physics **16** No. 4 687 (2005).
- [16] Victor Romero-Rochín, R. F. Shiozaki, M. Caracanhas, E. A. L. Henn, K. M. F. Magalhães, G. Roati & V. S. Bagnato, *Observation of Bose – Einstein condensation in an atomic trap in terms of macroscopic thermodynamic parameters*, Physical Review A **85** 023632 (2012).
- [17] La página web: <http://www.britannica.com/EBchecked/media/2255/Phase-diagram-of-argon>.
- [18] La página web: <http://tll.tkk.fi/research/theory/helium.html>.
- [19] E. M. Lifshitz & L. P. Pitaevskii, *Física Estadística Parte II*, Editorial Reverté, España (1986).
- [20] R. B. Stewart & R. T. Jacobsen, *Thermodynamics Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa*, J. Phys. Chem. Ref. Data **18** 2 (1989).
- [21] Kapitza, P. *Viscosity of Liquid Helium below the  $\lambda$ -Point*. Nature, **141**, 74 (1938).
- [22] Allen, J. F. & Misener, A. D. *Flow of Liquid Helium II*. Nature, **141**, 75 (1938).
- [23] London, F. *The  $\lambda$ -Phenomenon of Liquid Helium and the Bose-Einstein Degeneracy*. Nature, **141** 643 (1938).
- [24] Tisza, L. *Transport Phenomena in Helium II*. Nature, **141** 913 (1938).
- [25] Landau L. *Theory of the Superfluidity of Helium II*. Phys. Rev., **60**, 356 (1941).
- [26] McCarty R. D. *Thermodynamics Properties of Helium 4 from 2 to 1500 K at Pressures to  $10^8$  Pa*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **2**, 923 (1973).
- [27] Swenson, C. A. *The Liquid-Solid Transformation in Helium near Absolute Zero*. Phys. Rev., **79**, 4 (1950).
- [28] Swenson, C. A. *The Liquid-Solid Transformation in Helium from  $1.6^\circ$  to  $4^\circ$  K*. Phys. Rev., **86**, 6 (1952).

- [29] L. Olivares-Quiroz & V. Romero Rochín *On the orden of BEC transition in weakly interacting gases predicted by mean-field theory*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43** 205302 (2010).
- [30] L. Olivares-Quiroz & V. Romero Rochín *Isotermos, Order Parameter and Density Profiles for Weakly Interacting Bose Gases within Three Mean-Filed Theories*, J. Low Temp. Phys. **164** 23 (2011).
- [31] Zemansky, M. W. & Dittman, R. H. (1997). *Heat and Thermodynamics*. (7th ed.). New York: McGraw Hill, pág. 231.
- [32] Huang K. (1987). *Statistical Mechanics*. (2nd. ed.). John Wiley, New York, pág. 309.
- [33] M. E. Fisher, *The theory of equilibrium critical phenomena*, Rep. Prog. Phys. **30** 615 (1967).
- [34] Herbert B. Callen. (1985). *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. (2nd. ed.). Jonh Wiley & Sons.
- [35] Notas del curso de Termodinámica del Dr. Víctor Manuel Romero Rochín. Se pueden encontrar en la página web: <http://www.fisica.unam.mx/personales/romero/>.
- [36] Romero-Rochín, V. *Nonexistence of equilibrium states at absolute negative temperatures*. Physical Review E, **88**, 022144 (2013).
- [37] J. S. Dugdale & F. E. Simon *Thermodynamic Properties and Melting of Solid Helium* Proc. R. Soc. Lond. A **218** 291 (1953).
- [38] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics* University Science Books (2000).
- [39] Romero-Rochín, V. *Phase diagram of quantum fluids. The role of the chemical potential and the phenomenon of condensation*. Cond-mat arXiv:1109.1815.
- [40] Nadia Sandoval-Figueroa & Víctor Romero-Rochín, *Thermodynamics of trapped gases: Generalized mechanical variables, equation of state, and heat capacity* Physical Review E **78** 061129 (2008).
- [41] Notas del curso de Mecánica Cuántica de Muchos Cuerpos del Dr. Víctor Manuel Romero Rochín. Se pueden encontrar en la página web: <http://www.fisica.unam.mx/personales/romero/>.
- [42] C. J. Pethick & H. Smith, *Bose – Einstein Condensation in Dilute Gases*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).

- [43] Y. J. Lin, A. R. Perry, R. L. Compton, I. B. Spielman & J. V. Porto, *Rapid production of  $^{87}\text{Rb}$  Bose – Einstein condensates in a combined magnetic and optical potential*, Physical Review A **79** 063631 (2009).
- [44] T. Bergeman, Gidon Erez & Harold. J. Metcalf, *Magnetostatic trapping fields for neutral atoms*, Physical Review A, **35** 1535 (1987).
- [45] J. A. Seman, *Study of Excitations in a Bose – Einstein Condensate*, Tesis de Doctorado, Universidad de São Paulo, (2011).
- [46] Víctor Romero-Rochín, *Equation of State of an Interacting Bose Gas Confined by a Harmonic Trap: The Role of the Harmonic Pressure* Physical Review Letters **94** 130601 (2005).
- [47] Víctor Romero-Rochón, *Thermodynamics and Phase Transitions in a Fluid Confined by a Harmonic Trap*, J. Phys. Chem. B **109** 21364 (2005).
- [48] Víctor Romero-Rochín & V. Vanderlei Bagnato, *Thermodynamics of an Ideal Gas of Bosons Harmonically Trapped: Equation of State and Susceptibilities*, Brazilian Journal of Physics **35** No. 3A 607 (2005).
- [49] I. Reyes Ayala, *Reconstrucción de perfiles de densidad en condensados de Bose – Einstein*, Protocolo de Investigación, UNAM, (2015).