La Desigualdad de Griffiths

Solución del problema 3.2 de la guía 1 de *Introducción a la Teoría de Fenómenos Críticos.*

Rushbrooke [1] propuso un método alternativo al originalmente seguido por Griffiths [2] (que es el desarrollado en el libro de Stanley [3]). Esta deducción no utiliza propiedades de convexidad de la energía libre, si no que se basa en escribir una igualdad termodinámica de la cual se obtiene la desigualdad entre exponentes, de una manera similar a la deducción de la desigualdad de Rushbrooke [4].

Para obtener una igualdad que nos permita deducir la desigualdad entre exponentes críticos utilizamos el ciclo mostrado en la figura 1. Estudiemos primeramente el ciclo $CABDC$, por ser ciclo se tiene:

$$\int_C^A P\,dV \;-\; \int_D^B P\,dV \;=\; T_c(S_A - S_C) - \int_{T_1}^{T_C} C_{V_g}\,dT \;-\; T_1(S_B - S_D) \;+\; \int_{T_1}^{T_C} C_{V_c}\,dT \tag{1}$$

Usando que $S_A - S_C = (S_A - S_B) + (S_B - S_D) + (S_D - S_C)$ y $TdS \;=\; C_V dT$ obtenemos de Ec.(1)

$$\int_C^A P\,dV \;-\; \int_D^B P\,dV \;=\; \int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C - T}{T}\, C_{V_g}\,dT \;-\; \int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C - T}{T}\, C_{V_C}\,dT \;+\; (T_C - T_1)\,(S_B - S_D)\,. \tag{2}$$

Utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} \;=\; \frac{dP}{dT} \quad \text{sobre coexistencia} \Rightarrow S_B - S_D \;=\; (V_g - V_c)\;\left.\frac{dP(T_1)}{dT_1}\right|_{coex}$$

llegamos a

$$\begin{aligned} &\textstyle\int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C-T}{T}\, C_{V_C}\,dT \;=\; \int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C-T}{T}\, C_{V_g}\,dT \,+ \\ &\textstyle\int_C^A (P_C - P)\,dV \;+\; (T_c - T_1)\,(V_g - V_C)\,\left[\frac{dP(T_1)}{dT_1} \;-\; \frac{P_C - P(T_1)}{T_C - T_1}\right]_{coex}\,. \end{aligned} \tag{3}$$

Repitiendo las cuentas para el ciclo $A'CDB'A$ obtenemos una ecuación similar a la Ec.(3):

$$\begin{aligned} &\textstyle\int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C-T}{T}\, C_{V_C}\,dT \;=\; \int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C-T}{T}\, C_{V_L}\,dT \,+ \\ &\textstyle\int_{A'}^C (P - P_C)\,dV \;-\; (T_c - T_1)\,(V_C - V_L)\,\left[\frac{dP(T_1)}{dT_1} \;-\; \frac{P_C - P(T_1)}{T_C - T_1}\right]_{coex}\,, \end{aligned} \tag{4}$$

donde es importante notar el signo del último término, asi dividiendo la Ec.(3) por $V_g - V_C$ y la Ec.(4) por $V_C - V_L$ y sumando ambas eliminamos los términos ente corchetes, obteniendo:

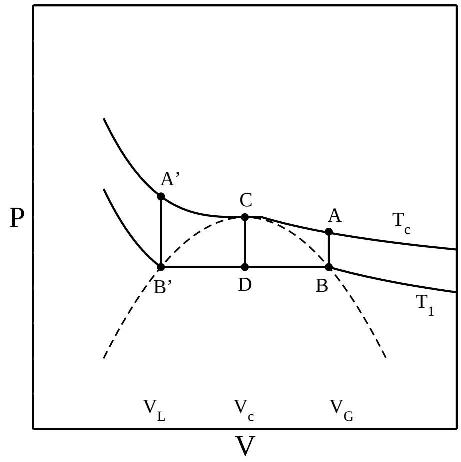

Figure 1: Diagrama de los ciclos usados para deducir la desigualdad de Griffiths

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{1}{V_g-V_C} + \frac{1}{V_C-V_L}\right) \int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C-T}{T}\, C_{V_C}\, dT = \\
&\frac{1}{V_g-V_C} \left(\int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C-T}{T}\, C_{V_g}\, dT + \int_{V_C}^{V_g} (P_C-P) dV\right) + \\
&\frac{1}{V_C-V_L} \left(\int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C-T}{T}\, C_{V_L}\, dT + \int_{V_L}^{V_C} (P-P_C) dV\right) .
\end{aligned}
\tag{5}
$$

La Ec. (5) es la igualdad termodinámica básica de la cual deducimos la desigualdad de Griffits de manera análoga a la deducción de la desigualdad de Rusbrooke. Para esto notamos que los dos términos que involucran el calor específico del lado derecho de la Ec.(5) son definido positivos, por lo que podemos escribir

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{1}{V_g-V_C} + \frac{1}{V_C-V_L}\right) \int_{T_1}^{T_C} \frac{T_C-T}{T}\, C_{V_C}\, dT \geq \\
&\frac{1}{V_g-V_C} \int_{V_C}^{V_g} (P_C-P) dV + \frac{1}{V_C-V_L} \int_{V_L}^{V_C} (P-P_C) dV ,
\end{aligned}
\tag{6}
$$

Luego, usando las formas asimptoticas

$$
\begin{aligned}
&(V_g - V_C) \sim (-t)^{\beta} \;\; ; \;\; (V_C - V_L) \sim (-t)^{\beta} \quad t \to 0^- \\
&P - P_C \sim |V - V_C|^{\delta}\, sgn(V - V_C) \;\; ; \;\; C_V \sim (-t)^{-\alpha'}
\end{aligned}
\tag{7}
$$

obtenemos

$$
C_1\, (-t)^{2-\alpha'} \geq C_2\, (V_g - V_C)^{\delta}\, (V_g - V_C) + C_3\, (V_C - V_L)^{\delta}\, (V_C - V_L) , \tag{8}
$$

donde C_1, C_2, C_3 son constantes positivas. Expresando las diferencias de volúmenes en funcion de T, tomando logaritmo y dividiendo por $\log -t$ obtenemos la desigualdad buscada:

$$
2 - \alpha' \leq \delta\, \beta + \beta \quad \text{ó} \quad \alpha' + \beta\, (1 + \delta) \geq 2 \tag{9}
$$

References

[1] G. S. Rushbrooke, J. Chem. Phys. **43**, 3439 (1965).

[2] R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **14**, 623 (1965).

[3] E. Stanley, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*, Oxford University Press (1971).

[4] G. S. Rushbrooke, J. Chem. Phys. **39**, 842 (1963).