

La teoría de Bragg-Williams como caso exacto de la teoría de Landau

Alberto Francisco Sandino Hernández* and José Luis Del Río Correa†

*Departamento de Física
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina,
Delegación Iztapalapa, C.P. 09340
México, D.F.*

La teoría de Bragg-Williams describe las transiciones de fase en aleaciones por medio de un parámetro de orden η que cuantifica el ordenamiento de la red cristalina. De manera general, esta teoría consiste en encontrar la entropía del sistema en términos de este parámetro a través de la fórmula de Boltzmann, evaluar la energía promedio asociada a la interacción entre dos especies de átomos que conforman la aleación, y obtener los valores de η que caracterizan el estado de equilibrio al minimizar la energía libre de Helmholtz F . Al realizar el estudio de estabilidad de los puntos críticos de F , se encuentra la dependencia de η con respecto a la temperatura T , mostrando una bifurcación en el comportamiento de este parámetro para una temperatura crítica T_c , además de que durante la transición de fase, F como función de T es continua y el calor específico presenta una discontinuidad. El análisis anterior se lleva a cabo sin recurrir a desarrollos en serie, pero cuando los resultados se expresan de esta manera, se obtiene la teoría de Landau para transiciones de fase de segundo orden lo que nos permite entender los diferentes argumentos de Landau para describir este tipo de transiciones.

Palabras clave: aleaciones, bifurcación, transiciones de fase de segundo orden.

PACS: 05.70.Fh, 61.66.Dk, 05.45.-a

I. INTRODUCCIÓN

Las transiciones de fase han sido motivo de estudio desde el siglo XIX, uno de los primeros en estudiar el fenómeno fue J. D. van der Waals, cuando presentó como parte de su tesis doctoral las correcciones de la ecuación de estado de los gases ideales, al considerar el volumen de las partículas y las interacciones que hay entre ellas. Otro suceso importante es el intento de clasificarlas, el primero en realizarlo fue Paul Ehrenfest al tomar en cuenta la relación que existe entre la energía libre de Gibbs G y el cambio de algunas propiedades térmicas durante el punto de transición, que sucede cuando el sistema se encuentra a una temperatura crítica T_c ; propuso una clasificación en la que el orden de la transición es el mismo que el de la derivada de G con respecto a la temperatura que presenta una discontinuidad durante el cambio de fase [12]. En la clasificación moderna, existen transiciones de fase de primer y segundo orden; en lo que respecta a la primera, dos estados de agregación distintos se encuentran en equilibrio (líquido-gas, líquido-sólido, etc.) y se produce un cambio abrupto en la simetría que se traduce en un cambio discontinuo en la entropía, además de presentar un calor latente, es decir, el sistema absorbe o cede energía durante la transición; un ejemplo de esto es la fusión o ebullición del agua. Mientras que en la segunda, los estados de agregación de las dos fases son idénticos y la simetría cambia de una manera continua; en el caso

de las aleaciones, el cambio de fase se presenta cuando la simetría en la red cristalina cambia; además este tipo de transiciones se caracterizan por la ausencia de calor latente y la existencia de una discontinuidad finita en el calor específico [9].

En 1934, W. L. Bragg y E. J. Williams describieron una transición de fase observada en una aleación de cobre y zinc, la cual se manifiesta por la manera en que estos grupos de átomos están ordenados en una red cristalina. A través del uso de rayos X, encontraron que debajo de una cierta temperatura de transición, los átomos de zinc se encuentran en una red de simetría cúbica y los de cobre en otra, intercaladas entre sí. La descripción teórica dada a esta situación fue utilizada como base para varios estudios sobre fenómenos de transición y es conocida como la *teoría de Bragg-Williams*. La idea principal de esta teoría es obtener una expresión para la entropía configuracional en términos de un parámetro que cuantifique el orden del sistema y encontrar su dependencia con la temperatura [1, 3, 7, 11].

Por otro lado, en 1937 Lev Landau presenta su teoría general para transiciones de fase de segundo orden, en la cual propone expresar la energía libre de Helmholtz F en serie de potencias de un parámetro de orden para describir el comportamiento de un sistema en la vecindad del punto de transición, además de realizar distintas hipótesis para obtener la entropía y demostrar una discontinuidad en el calor específico [5].

El propósito de este artículo es presentar ambas teorías y demostrar que son equivalentes cuando la temperatura se aproxima a la del punto de transición. Todo esto para poder entender de manera sencilla los argumentos dados por Landau a través de los resultados obtenidos por

*afsandino@gmail.com

†jlrc@xanum.uam.mx

Bragg y Williams.

II. TEORÍA DE BRAGG-WILLIAMS

A. Parámetro de orden

Supongamos que tenemos el mismo número de átomos distintos A y B, con dos tipos de sitios α y β . Cada sitio α está rodeado únicamente por sitios β y viceversa. Los sitios idénticos (α o β) son los vecinos más cercanos, así se tienen dos estructuras cúbicas, una caracterizada por sitios α y otra caracterizada por sitios β intercalada a la anterior (Fig. 1).

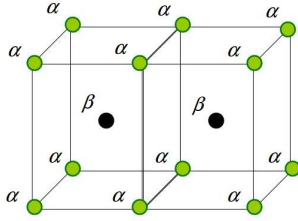


FIG. 1. Esquema de una estructura cristalina

Designemos a $p_\alpha = \frac{N_A^\alpha}{N}$ como la probabilidad de que un sitio α sea ocupado por un átomo A y $w_\alpha = 1 - p_\alpha$ como la probabilidad de que este sitio sea ocupado por un átomo B; análogamente $p_\beta = \frac{N_B^\beta}{N}$ y $w_\beta = 1 - p_\beta$ son las probabilidades de ocupación asociadas a los sitios β . N es el número total de sitios, N_A^α el número de átomos A en un sitio α , N_B^β número de átomos B en un sitio β , N_A^β número de átomos A en un sitio β y N_B^α número de átomos B en un sitio α . A continuación, introducimos los parámetros de orden para los sitios α y β respectivamente:

$$\eta_\alpha = \frac{N_A^\alpha - N_B^\alpha}{N_A^\alpha + N_B^\alpha} = \frac{p_\alpha - \frac{1}{2}}{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\eta_\beta = \frac{N_B^\beta - N_A^\beta}{N_A^\beta + N_B^\beta} = \frac{p_\beta - \frac{1}{2}}{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Enseguida demostraremos que estos parámetros son iguales entre si. Sea N_A el número de átomos A y N_B el número de átomos B. Entonces, como $N_A = N_A^\alpha + N_A^\beta = \frac{N}{2}$ y $w_\beta = \frac{N_A^\beta}{N}$ se tiene que $p_\alpha + w_\beta = 1$; de manera que $p_\alpha = 1 - w_\beta = p_\beta$. Lo que implica que

$$\eta_\alpha = \eta_\beta = \eta, \quad (3)$$

por lo que tenemos solo un parámetro de orden, donde hemos utilizado que $N_A = N_B = \frac{N}{2}$.

El estado más ordenado corresponde a las siguientes situaciones:

1. Todos los átomos A (ó B) se encuentran en los sitios α , entonces $p_\alpha = 1$ (ó $p_\beta = 0$) y $\eta = +1$.
2. Todos los átomos B (ó A) están en los sitios β , entonces $p_\beta = 1$ (ó $p_\alpha = 0$) y $\eta = -1$.

Mientras que en el estado de desorden total $p_\alpha = p_\beta = w_\alpha = w_\beta = \frac{1}{2}$ y el parámetro de orden es $\eta = 0$.

B. Entropía configuracional

Para obtener la ecuación de la entropía configuracional, expresamos N_A^α , N_B^β , N_A^β y N_B^α en términos del parámetro de orden η , utilizando las ecuaciones (1) a (3):

$$N_A^\alpha = \frac{N}{2} p_\alpha = \frac{N}{4} (\eta + 1)$$

$$N_B^\beta = \frac{N}{2} p_\beta = \frac{N}{4} (\eta + 1) \quad (4)$$

$$N_A^\beta = \frac{N}{2} w_\beta = \frac{N}{4} (1 - \eta)$$

$$N_B^\alpha = \frac{N}{2} w_\alpha = \frac{N}{4} (1 - \eta) \quad (5)$$

El número de configuraciones W , es el número de maneras en que los átomos A y B pueden ser distribuidos en los sitios α y β , es dado por:

$$W = \frac{(\frac{N}{2})!}{N_A^\alpha! N_B^\alpha!} \frac{(\frac{N}{2})!}{N_A^\beta! N_B^\beta!} \quad (6)$$

$$= \frac{(\frac{N}{2})!}{(\frac{N}{4}(\eta + 1))! (\frac{N}{4}(1 - \eta))!} \frac{(\frac{N}{2})!}{(\frac{N}{4}(1 - \eta))! (\frac{N}{4}(\eta + 1))!}$$

La entropía configuracional S está relacionada con W por medio de la ecuación de Boltzmann: $S = k \ln W$. Haciendo uso de la ecuación de Stirling para $N!$ obtenemos:

$$S = \frac{kN}{2} \left[2 \ln 2 - [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)] \right] \quad (7)$$

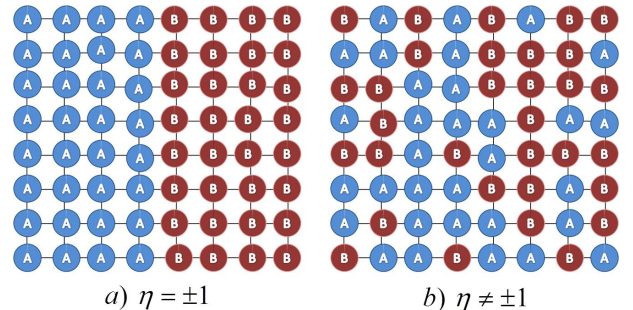


FIG. 2. a) Estado más ordenado b) Estado desordenado

En el estado más ordenado ($\eta = \pm 1$) (Fig. 2), la entropía es nula. Mientras que en el estado de desorden total ($\eta = 0$) es $S = kN \ln 2$, resultado semejante a la entropía de mezcla de gases.

C. Energía libre de Helmholtz

Para encontrar la energía libre de Helmholtz: $F = U - TS$, se determinará primero la forma en que depende la energía interna U del parámetro de orden. U está determinada por el número de vecinos más cercanos, ya que es una función de las energías de interacción entre las especies. Definimos el número de coordinación z , como el número de sitios β alrededor de un sitio α , la probabilidad de tener pares AA y BB en sitios cercanos es el producto de las probabilidades de ocupación de estos sitios veces z , por lo que los números de pares AA y BB son dados por:

$$N_{AA} = \frac{zp_\alpha(1-p_\beta)N}{2} = \frac{zN(1-\eta^2)}{8} = N_{BB} \quad (8)$$

Si consideramos una red cúbica centrada en el cuerpo, entonces $z = 8$ y tenemos:

$$N_{AA} = N_{BB} = N(1-\eta^2) \quad (9)$$

Análogamente, el número de pares AB y BA están dados por:

$$N_{AB} = \left[p_\alpha p_\beta + (1-p_\alpha)(1-p_\beta) \right] z \frac{N}{2} = 2N(1+\eta^2) \quad (10)$$

Para calcular U consideramos solamente las interacciones entre vecinos más cercanos y que son independientes del entorno de los átomos. Entonces, usando (9) y (10) la energía interna se expresa en términos del parámetro de orden como:

$$U = N_{AA}V_{AA} + N_{BB}V_{BB} + N_{AB}V_{AB} = U_0 + N\eta^2V \quad (11)$$

donde

$$\begin{aligned} U_0 &= N(V_{AA} + V_{BB} + 2V_{AB}) \\ V &= 2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB} \end{aligned} \quad (12)$$

Cuando $V < 0$, se puede demostrar que la configuración de mínima energía corresponde a que los átomos A(B) prefieren estar rodeados por átomos B(A), lo que conduce a una red de átomos A intercalada dentro de otra de átomos B, con $\eta = \pm 1$.

Así, utilizando (7) y (11) la energía libre de Helmholtz en términos del parámetro de orden es:

$$\begin{aligned} F &= U_0 - TS_1 + VN\eta^2 \\ &- \frac{kTN}{2} \left[2\ln 2 - [(1+\eta)\ln(1+\eta) + (1-\eta)\ln(1-\eta)] \right] \end{aligned} \quad (13)$$

donde S_1 es la entropía de los átomos A y B en su red.

D. Relación del parámetro de orden con la temperatura

En el equilibrio termodinámico, la energía libre F debe ser mínima; este mínimo se obtiene para valores de η que

son solución de la expresión:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta} &= 2N\eta V + \frac{NkT}{2} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} = 0 \\ \Rightarrow \frac{4|V|}{kT} \eta &= \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} \end{aligned} \quad (14)$$

Esta relación nos proporciona la dependencia del parámetro de orden con la temperatura. En la Fig. 3, se observa que la función $\frac{4|V|}{kT} \eta$ es una recta de pendiente $\frac{4|V|}{kT}$ que cambia con la temperatura. Para temperaturas altas la recta interseca a la función $\ln \frac{1+\eta}{1-\eta}$ solamente en el origen, obteniéndose la solución $\eta = 0$, que corresponde al estado desordenado; cuando se disminuye la temperatura la recta eventualmente interseca en tres puntos a la función logaritmo: $\eta = 0, \pm\eta^*$. Claramente existe una temperatura crítica T_c tal que para $T < T_c$ se obtienen tres soluciones y para $T > T_c$ una solución. T_c está determinada por la pendiente de la recta cuando esta es igual a la tangente de la función logaritmo en el origen, es decir:

$$\frac{4|V|}{kT_c} = \left. \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\ln \frac{1+\eta}{1-\eta} \right] \right|_{\eta=0} = 2 \quad (15)$$

de manera que

$$T_c = \frac{2|V|}{k} \quad (16)$$

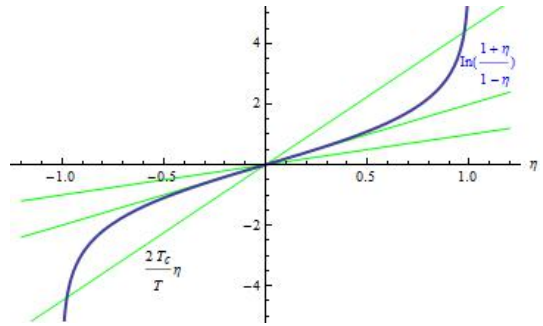


FIG. 3.

Para determinar la estabilidad de las soluciones, recurrimos a la segunda derivada de F con respecto a η :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = Nk \left(\frac{T}{1-\eta^2} - T_c \right) \quad (17)$$

a) F tiene un mínimo en $\eta = 0$ si $T > T_c$, entonces:

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} = Nk(T - T_c) > 0 \quad (18)$$

b) F tiene un máximo si $T < T_c$, entonces:

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} = Nk(T - T_c) < 0 \quad (19)$$

c) F tiene un mínimo en $\eta = \pm\eta^*$ si

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=\eta^*} = NkT \left(\frac{1}{1-\eta^{*2}} - \frac{T_c}{T} \right) = NkTB(\eta^*) > 0 \quad (20)$$

la forma explícita de $B(\eta^*)$ se obtiene al expresar T/T_c como función de η^* :

$$\frac{T_c}{T} = \frac{1}{2\eta^*} \ln \frac{1+\eta^*}{1-\eta^*} \quad (21)$$

que se encuentra al igualar a 0 la expresión (14) y usando a su vez (16), de manera que

$$B(\eta^*) = \frac{1}{1-\eta^{*2}} - \frac{1}{2\eta^*} \ln \frac{1+\eta^*}{1-\eta^*} \quad (22)$$

$B(\eta^*)$ es una función simétrica y siempre positiva (Fig. 4), por lo tanto para $T < T_c$, F tiene un máximo en el origen y dos mínimos en $\eta = \pm\eta$ (Fig. 5).

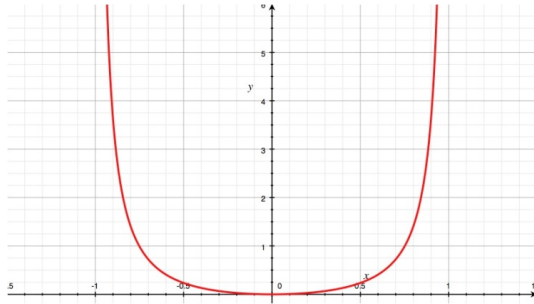


FIG. 4. Función $B(\eta^*)$

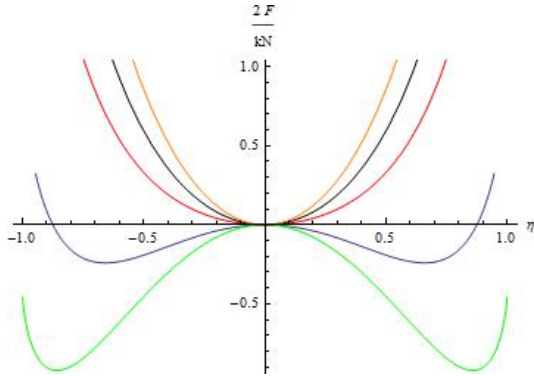


FIG. 5. Función F para distintas temperaturas

El parámetro de orden $\eta = \eta(T/T_c)$ es dado por la solución de la ecuación (14) cuya gráfica, obtenida numéricamente, muestra una *bifurcación supercrítica de tipo trinche* (Fig. 6). Este tipo de bifurcación [14] es común en problemas físicos que presentan una simetría.

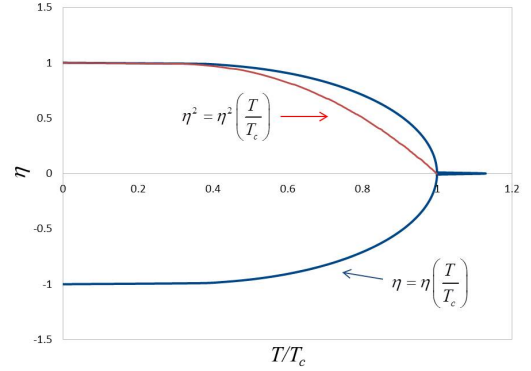


FIG. 6. Bifurcación supercrítica tipo trinche

E. Continuidad de la entropía y ausencia de calor latente en la temperatura de transición

La entropía como función de T/T_c se encuentra al sustituir $\eta = \eta(T/T_c)$ en la expresión (7). En la Fig. 6 se observa que $\eta = 0$ para $T > T_c$, de manera que $S = Nk \ln 2$, para $T < T_c$ se tiene que $S(\eta^*) = S(-\eta^*)$, y además la entropía es una función continua de η para cualquier valor del parámetro, en particular $\lim_{T \rightarrow T_c^-} S(\eta) = \lim_{T \rightarrow T_c^+} S(\eta) = S(\eta = 0) = Nk \ln 2$, por lo que es nulo el calor de transición para $T = T_c$, esta es una de las características de las transiciones de fase de segundo orden.

F. Discontinuidad finita en el calor específico

La existencia de una discontinuidad finita en el calor específico C_p se muestra expresándolo en términos del parámetro de orden:

$$\begin{aligned} C_p &= T \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \\ &= C_{p0} - \frac{Nk}{2} \left(\frac{\partial \eta^2}{\partial (T/T_c)} \right)_p \end{aligned} \quad (23)$$

donde

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \left(\frac{\partial S}{\partial \eta} \right)_p \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_p \\ &= -Nk \frac{T_c}{T} \eta \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_p = -\frac{Nk}{2T} \left(\frac{\partial \eta^2}{\partial (T/T_c)} \right)_p \end{aligned}$$

y $S_0 = S_1 + Nk \ln 2$. De la gráfica de bifurcación (Fig. 6), se observa que para $T > T_c$, $\eta^2 = 0$ entonces $C_p = C_{p0}$; en tanto que para $T \leq T_c$, la pendiente de $\eta^2 = \eta^2(T/T_c)$ es negativa y el calor específico es dado por la expresión (23). De esta manera demostramos que C_p tiene una discontinuidad en $T = T_c$.

III. TEORÍA DE LANDAU

A. Energía libre de Landau

Landau propone realizar un desarrollo en serie del potencial termodinámico $F(P, T, \eta)$ en términos del parámetro de orden η , conocida como *expansión de Landau*, alrededor del punto de transición [5]:

$$F(P, T, \eta) = F_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots \quad (24)$$

donde α , A , B y C son funciones de P y T . Sin embargo, debemos considerar que la presión y la temperatura pueden tener valores arbitrarios, pero el valor de η debe ser determinado posteriormente a partir de las condiciones de equilibrio térmico, es decir, F debe ser mínima para P y T dado.

La entropía es una función continua de η para cualquier valor del parámetro, por lo que la energía libre F también lo es y debe ser una función par del mismo, lo que nos lleva a deducir que los coeficientes de los términos con potencias impares en η son iguales a cero:

$$\alpha(P, T) = B(P, T) = \dots = 0 \quad (25)$$

de tal manera que (24) toma la siguiente forma:

$$F(P, T, \eta) = F_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + C(P, T)\eta^4 + \dots \quad (26)$$

En el equilibrio termodinámico F es mínima si $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$, considerando términos hasta cuarto orden de (26), se obtiene que:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \eta \left[2A(P, T) + 4C(P, T)\eta^2 \right] = 0, \quad (27)$$

cuyas soluciones son:

$$\eta^* = \begin{cases} 0, \\ \pm \sqrt{-\frac{A(P, T)}{2C(P, T)}}. \end{cases} \quad (28)$$

La estabilidad de estas soluciones es dada por la segunda derivada de F con respecto a η evaluada en cada uno de estos puntos:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{\eta^*=0} &= 2A(P, T) \\ \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{\eta^*=\pm\sqrt{-\frac{A}{2C}}} &= -4A(P, T), \end{aligned} \quad (29)$$

de la cual se deduce que:

1. Si $A > 0$ (fase desordenada), F tiene un mínimo en $\eta^* = 0$ siendo la única solución cuando $C > 0$.
2. Si $A < 0$ (fase ordenada), F tiene un máximo en $\eta^* = 0$ y dos mínimos en $\eta^* = \pm\sqrt{-\frac{A}{2C}}$ cuando $C > 0$.

Por otro lado, el cambio de fase ocurre cuando $A(P, T) = 0$ por lo que la expresión $A(P, T_c) = 0$ define una temperatura de transición entre fases. Si consideramos una región para un valor dado de P cercano al punto de transición cuya temperatura es T_c tenemos que

$$A(T) = a(T - T_c) \quad (30)$$

donde $a = \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{T=T_c}$ y $C(T) = C(T_c)$ son constantes. Así llegamos a una expresión general de la energía libre F en serie de potencias pares de η , conocida como *energía libre de Landau*:

$$F(P, T, \eta) = F_0 + a(T - T_c)\eta^2 + C\eta^4 + \dots \quad (31)$$

B. Relación del parámetro con la temperatura

Para obtener la relación explícita de η con T , basta calcular $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$ directamente de (31) considerando términos hasta cuarto orden:

$$\eta \left[a(T - T_c) + 2C\eta^2 \right] = 0 \quad (32)$$

la cual tiene tres soluciones:

$$\eta = \begin{cases} 0 & \text{si } T > T_c; \\ \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2C}} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (33)$$

donde la primera solución corresponde a la fase más desordenada.

C. Continuidad de la entropía y discontinuidad en el calor específico

Para determinar la entropía cerca del punto de transición también despreciamos términos de orden mayor en el parámetro de orden y derivamos con respecto a la temperatura la expresión de la energía libre F :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_0 - a\eta^2 \quad (34)$$

donde $S_0 = -\frac{\partial F_0}{\partial T}$ y el término asociado a $\frac{\partial \eta}{\partial T}$ se anula debido a que $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$. Entonces, la entropía en ambas fases es dada por:

$$S = \begin{cases} S_0 & \text{si } T > T_c; \\ S_0 + \frac{a^2(T - T_c)}{2C} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (35)$$

En el punto de transición ($T = T_c$) la segunda expresión se reduce a S_0 , por lo que la entropía es continua en este punto.

Por otro lado, el calor específico $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ está determinado de la siguiente manera:

$$C_p = \begin{cases} C_{p0} & \text{si } T > T_c; \\ C_{p0} + \frac{a^2 T}{2C} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (36)$$

donde $C_{p0} = T(\frac{\partial S_0}{\partial T})_p$.

Así se concluye que en el punto de transición ($T = T_c$), el calor específico sufre un salto de C_{p0} a $C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2C}$, es decir, hay una discontinuidad. C_p aumenta cuando pasa de la fase desordenada a la fase ordenada debido a que el coeficiente de Landau $C > 0$.

IV. DISCUSIÓN

Para poder demostrar que ambas teorías dan los mismos resultados cerca del punto de transición ($T \approx T_c$), a continuación realizaremos un desarrollo en serie de los términos $\ln(1 + \eta)$ y $\ln(1 - \eta)$ de la ecuación (13) para $|\eta| \ll 1$ haciendo uso de (16). De esta manera se obtiene una expresión de F para la teoría de Bragg-Williams similar a la energía libre de Landau:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}kN(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{12}kNT\eta^4 + \dots \quad (37)$$

donde $F_0 = U_0 - TS_1 - NkT \ln 2$. Si consideramos términos hasta cuarto orden, las expresiones para el parámetro η , la entropía y el calor específico cerca del punto de transición son:

$$\eta = \begin{cases} 0 & \text{si } T > T_c; \\ \pm \sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T}} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (38)$$

$$S = \begin{cases} S_0 & \text{si } T > T_c; \\ S_0 + \frac{3kN(T - T_c)}{2T} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (39)$$

$$C_p = \begin{cases} C_{p0} & \text{si } T > T_c; \\ C_{p0} + \frac{3kN}{2} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (40)$$

donde $S_0 = S_1 + Nk \ln 2$.

Al comparar (37) con (31), obtenemos relaciones entre los coeficientes de Landau y los de Bragg-Williams:

$$a = \frac{1}{2}kN \quad (41)$$

$$C = \frac{1}{12}kNT$$

que al sustituirlos directamente en (33), (35) y (36) se llega a (38), (39) y (40), demostrando así que ambas teorías dan los mismos resultados.

V. CONCLUSIONES

Como se puede observar, ambas teorías son equivalentes cuando $T \approx T_c$ pero existen diferencias entre ellas. La teoría de Landau describe de manera general las transiciones de fase de segundo orden solamente en la vecindad del punto de transición, en cambio, la teoría de Bragg-Williams lo hace de manera exacta para el caso de la transición orden-desorden en aleaciones a distintas temperaturas. Los resultados obtenidos por Bragg y Williams cerca de T_c nos ayudan a comprender de manera práctica la teoría de Landau.

-
- [1] W. L. Bragg and E. J. Williams, *The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys*, Proc. Roy. Soc. A, 145, (1934), 699-730. *The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys II*, Proc. Roy. Soc. A, 151, (1935), 540-566.
- [2] L. García-Colín Scherer, *Introducción a la Termodinámica Clásica*, (Editorial Trillas, México, 1990).
- [3] Guru, *Classics in Materials Science: The Bragg-Williams model of order-disorder transformations*, (Materialia Indica, 2009).
<http://materialiaindica.wordpress.com/2009/02/13/classics-in-materials-science-the-bragg-williams-model-of-order-disorder-transformations/>
- [4] R. Honegger, *Landau Theory, Fluctuations and Break Down Landau Theory*, (ETH Zürich, L^AT_EX Slide, 2007).
- [5] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Física Teórica Vol. V: Física Estadística*, (Editorial Reverté, Madrid, 1969).
- [6] B. P. Nayak, *Bragg-Williams theory of phase transition: Ising model and black hole*, Prayas Student's Journal of Physics Vol. 3, No. 1 (2008).
- [7] P. Papon, J. Ledlond and P. H. E. Meijer, *The Physics of Phase Transitions. Concepts and Applications*, (Springer-Verlag, Heidelberg, 2006).
- [8] E. Piña Garza, *Termodinámica*, (Editorial Limusa, México, 1978).
- [9] A. B. Pippard, *Response and Stability. An Introduction to the Physical Theory*, (Cambridge Univeristy Press, London, 1985).
- [10] S. H. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and Chaos with Applications to Physics, Biology, Chemistry and Engineering*, (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1994).
- [11] E. J. Williams, *The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys III*, Proc. Roy. Soc. A, 152, (1935), 231-252.
- [12] H. S. Wio Beitelmaier, *Historia y Panorama de Investigación y Aplicaciones de la Física. Termodinámica y Física Estadística IV*. (Instituto de Física de Cantabria, UC-CSIC, Santander. Presentación PDF, 2012).
<http://www.ifca.unican.es/users/wio>
- [13] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th edition. (McGraw-Hill, 1968).
- [14] En el estudio de sistemas dinámicos, una bifurcación es un proceso de creación o destrucción de puntos fijos que provoca un cambio en su estabilidad debido a la variación de un parámetro; se dice que una función $f(x)$ tiene puntos fijos x^* si $f(x^*) = 0$. Existen distintos tipos de bifurcaciones, para más detalle ver [10].