

TERMODINAMICA DE LAS TRANSICIONES DE FASES EN SISTEMAS CON UNO Y VARIOS COMPONENTES

Por Dr. LUIS A. ROMO S.

Introducción

Cuando en un sistema varían las funciones (P , T , V , etc.) que determinan el equilibrio lo que sucede es que dos fases coexistentes varían de tal modo que eventualmente se vuelven idénticas dando así origen a la fase crítica.

En sistemas constituidos por 1 componente, el número de grados de libertad se reduce a cero y por lo tanto, una fase crítica se representa mediante un punto que se denomina crítico. En cambio, cuando es irrelevante la dependencia de la fase crítica de las variables de estado que determinan el equilibrio es válido referirse a los puntos críticos en sistemas con dos o más componentes.

La investigación de las fases críticas es importante por la naturaleza de los fenómenos críticos que deben ser explicados satisfactoriamente. Citaremos algunos ejemplos que justifican las aseveraciones que quedan hechas.

1. La entalpía molar, el coeficiente de expansión isobárica y la compresibilidad isotérmica en sistemas aún con un componente tienden hacia el infinito a medida que el sistema tiende hacia el estado crítico.

En un sistema con un componente (Fig. 1) en el que la temperatura

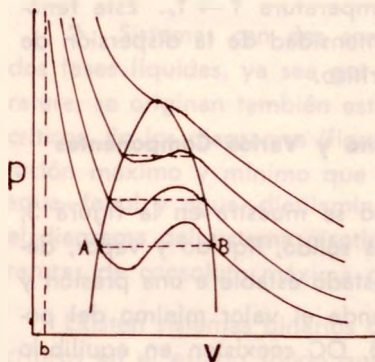


Figura 1

$T < T_c$, la compresión del gas se opera a lo largo de las asotermas. La condensación se efectúa a una cierta densidad. El aumento de la compresión ocasiona un aumento de la cantidad de líquido digamos de $B \rightarrow A$ hasta que la concentración del gas se reduce a cero.

2. Los fenómenos de retrovaporización y retrocondensación en sistemas binarios pueden observarse cerca del punto de vaporización crítico. Pues si se comprime



el sistema binario isotérmicamente se alcanza una presión a la cual el gas se convierte en líquido. Empero, bajo ciertas condiciones de temperatura y composición (Fig. 2) a mayor compresión de la mezcla de gases corresponde una reducción en la cantidad de líquido hasta tal punto que desaparece. A este fenómeno, se denomina la retrocondensación de la primera clase.

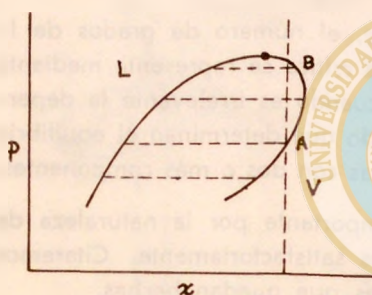


Figura 2

La compresión se efectúa a lo largo de una de las líneas discontinuas. La condensación se inicia en el punto A, observándose el hecho de que a un aumento de la compresión corresponde un aumento de la formación de la fase líquida que luego decrece hasta que ésta finalmente se reduce a cero, tal como indica el punto B. Se observa un fenómeno análogo variando la temperatura en el sistema isobárico. A

este fenómeno, se denomina retrocondensación de la segunda clase.

3. La opalescencia crítica es un fenómeno muy interesante. Cuando un gas se acerca al estado crítico, tan pronto como la temperatura está a 1°K de la crítica, el gas emite una luz azulina opalescente. La intensidad de la luz aumenta abruptamente a medida que la temperatura $T \rightarrow T_c$. Este fenómeno se origina por un aumento enorme de la intensidad de la dispersión de la luz a medida que el fluido alcanza el estado crítico.

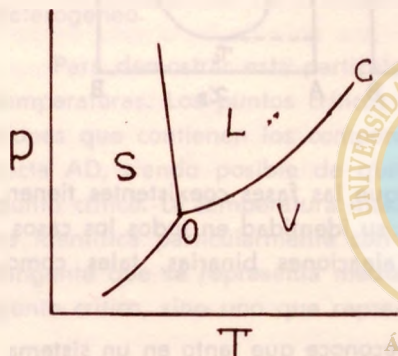
Consideraciones Específicas sobre Sistemas con Uno y Varios Componentes

1. Sistemas con un componente.— Tal como se muestra en la figura 3, una substancia como el agua existe en los estados sólido, líquido y vapor, dependiendo de la presión y temperatura. Pues, el estado estable a una presión y una temperatura dadas, es aquél al que corresponde el valor mínimo del potencial químico, $\mu(T, P)$. En cada línea, OA, OB, OC coexisten en equilibrio S-V, S-L y L-V respectivamente, situación que se satisface cuando los poten-



ciales químicos de la sustancia en cada fase a T y P constantes son iguales. El punto O que señala la presión y temperatura bajo las cuales los potenciales químicos de las tres fases son iguales: $\mu^s = \mu^l = \mu^v$ es el punto triple.

En un sistema con un componente, el equilibrio líquido-vapor está siempre caracterizado por un punto crítico. Tal como se muestra en la figura 3, el equilibrio líquido-vapor es continuo entre el punto O y el punto crítico, C.



La conversión de gas en líquido, tal como se muestra en la figura 1, es gradual. La isobara A-B que indica esta conversión, se llama curva de coexistencia o curva binodal que como se ve une a las fases, gas A y líquido B.

El equilibrio sólido-vapor está caracterizado por una presión y temperatura máximas que corresponden al punto triple. Vale anotar que no existe un punto crítico para el equilibrio sólido-líquido porque no existe una temperatura y presión a las cuales las energías moleculares de una sustancia en estado sólido y líquido sean iguales.

Figura 3

2. Sistemas con dos componentes.— Cuando una solución se separa en dos fases líquidas, ya sea por modificación de la concentración o de la temperatura, se originan también estados críticos que se representan mediante puntos críticos. En los diagramas (figuras 4a, 4b) se muestran los puntos críticos de solución máximo y mínimo que son característicos de tales sistemas como el de agua-fenol y agua-dietilamina, respectivamente. En la figura 4c, se muestra el diagrama del sistema nicotina-agua que está caracterizado tanto por temperaturas de consolute máxima como mínima.

Existen sistemas binarios que se caracterizan porque también tienen puntos críticos en el estado sólido que son, en la realidad, puntos de consolute como se observa en los sistemas binarios líquidos. Debemos anotar que estos puntos

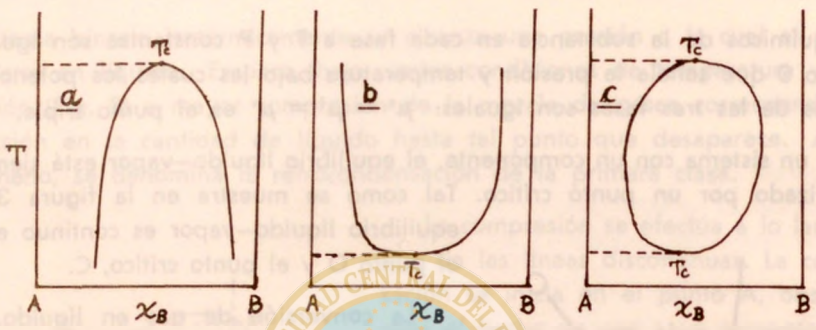
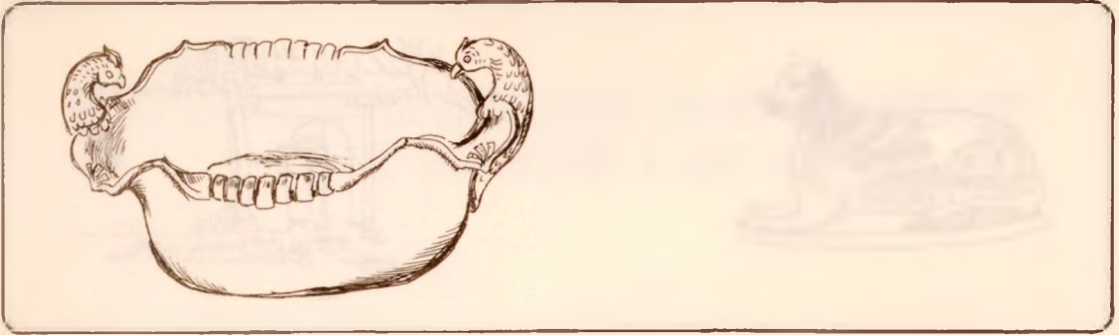


Figura 4

de consoluta en el estado sólido son raros porque las fases coexistentes tienen diferentes estructuras reticulares que mantienen su identidad en todos los casos. Sin embargo, se registran estos puntos en aleaciones binarias, tales como Ni-Au, Zn-Al, etc.

3. Sistemas con tres componentes. Se reconoce que tanto en un sistema con 1 componente y en un sistema binario en el que se mantiene la presión constante que la temperatura crítica es la máxima temperatura a la cual el sistema homogéneo se torna heterogéneo. En un sistema ternario, una fase crítica tiene dos grados de libertad. Si se mantiene constante la presión, se puede trazar en un diagrama tridimensional curvas isotérmicas de la energía libre de Gibbs, G versus las fracciones molares x_1 y x_2 (figura 5).

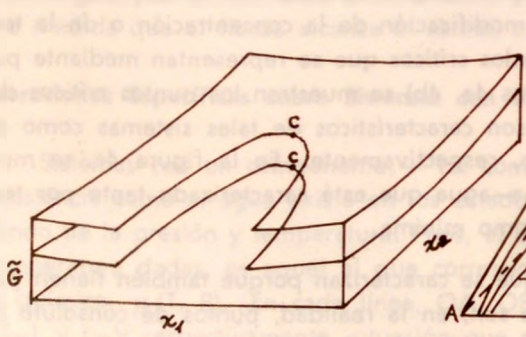


Figura 5

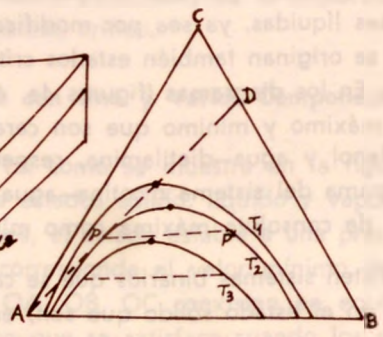
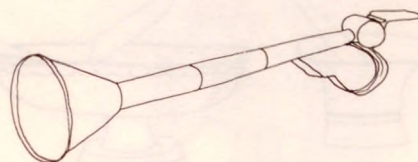


Figura 6



Se observa que cada superficie de G está asociada con una curva binodal en la que se localiza un punto crítico. Así queda 1 grado de libertad para fijar la presión y si se utiliza este grado de libertad para fijar el cociente x_1/x_2 , se puede de hecho definir el punto crítico. En la figura 6, se aprecia que la temperatura crítica no es la máxima temperatura en la cual el sistema se vuelve heterogéneo.

Para demostrar esta particularidad, se trazan las curvas binodales a varias temperaturas. Los puntos críticos se señalan con las letras a , b y c . Las soluciones que contienen los componentes en la proporción x_1/x_2 fija están en la recta AD , siendo posible de que esta línea pase únicamente a través de un punto crítico. La temperatura máxima a la cual el sistema se torna heterogéneo se identifica particularmente con la curva binodal con la cual la recta AD es tangente que se representa mediante el punto P' que no es necesariamente un punto crítico, sino uno que representa el equilibrio con la fase P'' .

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

Breves Reflexiones Acerca del Teorema de Gibbs

Los conceptos que quedan puntualizados se generalizan mediante la aplicación de uno de los teoremas de Gibbs. Si un sistema contiene un número C de componentes, una fase crítica que no coexiste con otras fases tiene $C-1$ grados de libertad.

Consideremos un sistema ternario con dos fases coexistentes. Pues según esta regla, este sistema tiene 3 grados de libertad, dos de los cuales se congelan cuando se mantienen la presión y temperatura constantes. Así es como se caracterizan las variaciones del sistema mediante los diagramas de las superficies G . El grado de libertad restante nos permite variar el potencial químico μ_i sin que desaparezca ninguna de las dos fases; pues tal como se indica en la figura 5, a estas variaciones corresponden fases coexistentes que al fin terminan en un punto crítico. Si además se varía la presión y la temperatura de P y T a $(P + dP)$ y $(T + dT)$ se obtiene de modo similar una serie de pares de fases que terminan en el punto crítico que difiere del original de modo infinitesimal.



Consideremos dos fases coexistentes de un sistema con C componentes que tienen un número de grados de libertad, $F = C$. Seleccionemos un número C de variables independientes a partir de las variables intensivas $P, T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c$ sin que se produzca la desaparición de las dos fases. Siguiendo este procedimiento, se obtiene una serie de fases críticas que terminan en un punto crítico. Si se cambian de modo infinitesimal las magnitudes de las $(C-1)$ variables intensivas, se obtiene de nuevo una serie de fases coexistentes mediante la variación del parámetro intensivo independiente. Se reconoce que cada par de fases coexistentes de la primera serie debe corresponder a un par que difiere infinitesimalmente en la segunda serie. Por consiguiente, la segunda serie debe concluir en un punto crítico cuya posición difiere del primero infinitesimalmente. Así es como se varía libremente los valores de $C-1$ variables intensivas dadas por la posición de una fase crítica. Cada set de estos valores corresponde exclusivamente a una sola fase crítica. Por consiguiente, se establece de modo general que una fase crítica con C componentes tiene $C-1$ grados de libertad.

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

Ecuaciones Termodinámicas de las Fases Críticas

Recordemos que según las Reglas de las Fases una fase normal tiene $C + 1$ grados de libertad, pero que como queda establecido, una fase crítica tiene $C - 1$ grados de libertad. Esto significa que una fase crítica se define mediante dos ecuaciones. Acorde con las condiciones de equilibrio:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\sigma \quad (1)$$

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\sigma \quad (2)$$

Las fases coexistentes deben siempre corresponder a la misma isoterma y las nodales deben ser paralelas a la abscisa (figura 1). El punto crítico se define por la coincidencia de las fases coexistentes que debe corresponder a un punto de inflexión en las isotermas con tangente horizontal. Matemáticamente esta situación se define mediante:



$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T = 0 \quad (3) \quad \text{y} \quad \left[\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right]_T = 0 \quad (3a)$$

En el caso que se utilice el diagrama del potencial químico, versus la fracción molar, x en lugar del diagrama de P versus V , el punto crítico en un sistema binario satisface la condición:

$$\left[\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right]_{P, T} = 0 \quad (4) \quad \text{y} \quad \left[\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2} \right]_{P, T} = 0 \quad (4a)$$

Nos referiremos a la figura 7 en la que en cada curva connodal que une a dos fases coexistentes hay estados para los cuales el sistema homogéneo es absolutamente inestable.

Estos argumentos justifican plenamente la forma de la isoterma de van der Waals; pues los estados que definen la isoterma entre límites mínimo y máximo son necesariamente inestables. La curva que une a este mínimo y máximo limita la zona inestable, razón por la que se la denomina curva espinodal. Además, la región entre las curvas binodal y espinodal corresponde a los estados metaestables (vapor supersaturado, líquido sobrecalentado, etc.).

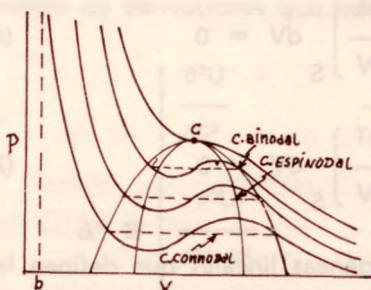
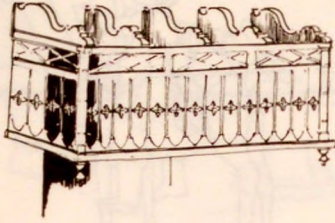


Figura 7

Si imaginamos que dos fases coexistentes están tan cerca como sea posible al punto crítico y como deben existir estados absolutamente inestables entre estas dos fases coexistentes, de hecho el punto crítico debe estar localizado en el límite entre las regiones estable y absolutamente inestable. En tal caso, se deduce que las curvas binodal y espinodal se tocan en el punto crítico.

La teoría termodinámica señala que el límite entre las regiones estable e inestable



se define por el requisito de que por lo menos una de las segundas derivadas de la energía interna U se reduzca a cero. Habíamos advertido que el punto crítico se define mediante dos ecuaciones. Si se considera que $\delta^2 U(S, V)$ tiene signo positivo resulta que para que esto sea cierto es necesario y suficiente que satisfaga la condición:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

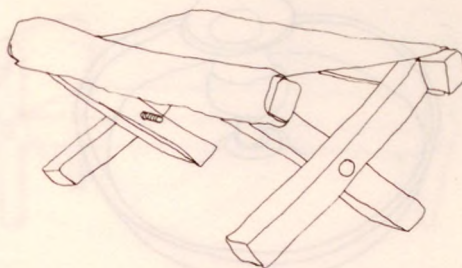
Para obtener la segunda ecuación se mantiene la temperatura constante y se considera la variación de la fase crítica a lo largo de la isoterma. Las curvas de la figura 7 indican que tal variación no conduce hacia una zona de inestabilidad lo cual significa que la variación del determinante no puede ser negativa. Esto significa también que la variación no puede tampoco ser positiva porque si así fuera se volvería negativa por un simple cambio de signo.

En tal caso, para la variación bajo consideración, las dos ecuaciones son:

$$d\Delta = \left(\frac{\partial \Delta}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial V} \right)_S dV = 0 \quad (6)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV = 0 \quad (7)$$

que representa el sistema de ecuaciones homogéneas lineales que definen las incógnitas dS y dV . La condición que debe satisfacerse para que estas ecuaciones tengan solución es



$$\Delta' \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_S \\ \left(\frac{\partial \Delta}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial \Delta}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

que representa la segunda ecuación del punto crítico.

Se aprecia que las ecuaciones 5 y 8 se derivan partiendo de las ecuaciones fundamentales de $U = U(S, V)$ que nos trae complicaciones en tanto se trate de demostrar la identidad de estas ecuaciones con las derivadas parciales 3 y 3a. Para allanar esta dificultad conviene formular la condición de estabilidad mediante el concurso de un potencial termodinámico adecuado que es la función de energía libre, A de Helmholtz. Así la condición de estabilidad se define mediante:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (9)$$

Se aprecia que la primera desigualdad es irrelevante para la determinación del punto crítico. Si se aplican los argumentos ya citados a la segunda desigualdad, el resultado es la segunda derivada 3ª.

Para referirnos a un sistema con un número C de componentes, generalizaremos las derivaciones que hemos realizado. Así:

$$\Delta^* \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial x_{C-1}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_{C-1} \partial S} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{C-1}^2} \end{vmatrix} \quad (11)$$



Se escribe también el determinante Δ^{**} que difiere de Δ^* porque los elementos de una fila arbitrariamente seleccionada se reemplazan por las derivadas parciales que definen la expresión:

$$d\Delta^* = \left[\frac{\partial \Delta^*}{\partial S} \right] dS + \left[\frac{\partial \Delta^*}{\partial V} \right] dV + \left[\frac{\partial \Delta^*}{\partial x_1} \right] dx_1 + \dots + \left[\frac{\partial \Delta^*}{\partial x_{C-1}} \right] dx_{C-1} \quad (12)$$

El límite de la región de estabilidad se define por el requisito de que la forma cuadrática:

$$\delta^2 U(S, V, x) \geq 0 \quad (13)$$

La condición necesaria y suficiente es de que el determinante $\Delta^* \rightarrow 0$ y así se encuentra la primera ecuación de la fase crítica.

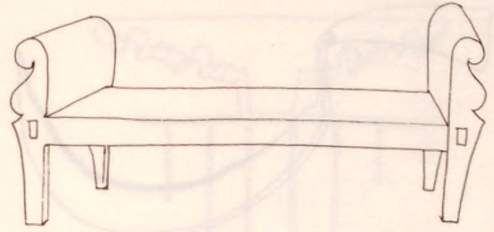
Para obtener la segunda ecuación debe variar la fase crítica. La condición secundaria para esto es de que el número de derivadas igual a $C + 1$.

$$\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V}, \frac{\partial U}{\partial x_1}, \frac{\partial U}{\partial x_{C-1}} \quad (14)$$

se mantengan constantes un número igual a C . La selección es arbitraria y define, en cada caso, tal como indican las igualdades que siguen

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^\sigma \\ \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\sigma \quad (i = 1, \dots, C) \end{aligned} \quad (14a)$$

un camino en la hipersuperficie de C dimensiones. Este camino une a dos fases coexistentes; por tanto, una variación en la fase crítica no puede jamás conducirlo a una región inestable. Si se supone, por ejemplo, que las primeras C derivadas dadas en el numeral 14 se mantienen constantes, se tiene la siguiente condición secundaria para la variación de la fase crítica.



$$d\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right) dS + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial x_{c-1}}\right) dx_{c-1} = 0$$

$$d\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right) dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial x_{c-1}}\right) dx_{c-1} = 0$$

(15)

$$d\left(\frac{\partial U}{\partial x_1}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_{c-1}}\right) dx_{c-1} = 0$$

$$d\left(\frac{\partial U}{\partial x_{c-1}}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_{c-1} \partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_{c-1} \partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_{c-1} \partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_{c-1}^2}\right) dx_{c-1} = 0$$

Se aprecia que la variación no tiene acceso a la región inestable; por lo tanto, es evidente que se debe satisfacer la condición que hace que la ecuación 12 sea igual a cero, o sea que

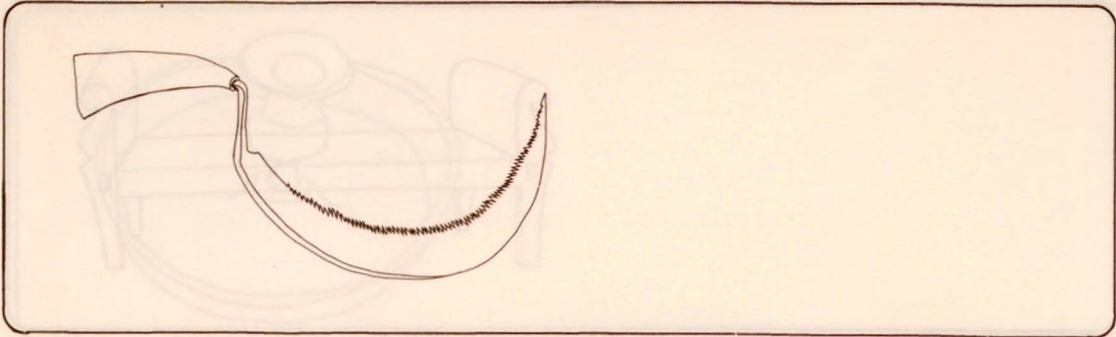
$$d\Delta^* = 0 \quad (16)$$

Los sistemas de ecuaciones homogéneas lineales 15 y 16 tienen una solución no trivial solo en el caso de que los coeficientes del determinante tiendan a cero. Así se logra establecer las ecuaciones generales:

$$\Delta^* = 0 \quad (17) \quad \text{y} \quad \Delta^{**} = 0 \quad (18)$$

para una fase crítica de un sistema con C componentes.

Hemos enfatizado que para sistemas con un componente, la condición de estabilidad térmica, $C_V > 0$ ó $C_P > 0$ conserva su validez hasta el límite de estabilidad. Resulta conveniente operar con la función de energía libre, A de Helmholtz que permite separar las condiciones definidas por variables intensivas y extensivas.



Si se define el determinante:

$$\Delta_A^* \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial x_1} & \dots & \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial x_{C-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 A}{\partial x_1 \partial V} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 A}{\partial x_{C-1} \partial V} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 A}{\partial x_{C-1}^2} \end{vmatrix} \quad (19)$$



ÁREA HISTÓRICA

DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

de hecho se define también el determinante Δ_A^* mediante el reemplazo de los elementos de una hilera arbitrariamente seleccionada por

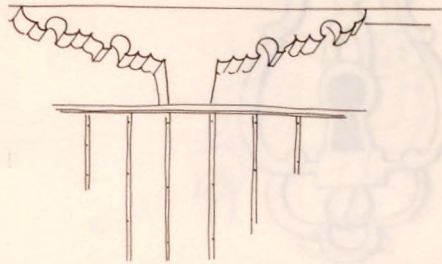
$$\frac{\partial A}{\partial V}, \quad \frac{\partial A}{\partial x_1}, \quad \dots, \quad \frac{\partial A}{\partial x_{C-1}}$$

siendo las ecuaciones que definen la fase crítica:

$$\Delta_A^* = 0 \quad (20) \quad \text{y} \quad \Delta_A^{*'} = 0 \quad (20a)$$

Se aprecia que todas las derivadas parciales son válidas cuando se mantiene la temperatura constante. Fácil es además apreciar que para un sistema con un componente, las ecuaciones (20) y (20a) se reducen a las ecuaciones (3) y (3a).

En el caso de referirnos a fases condensadas se detecta una interesante simplificación en virtud de que también se satisface la condición de estabilidad mecánica hasta el límite de la región de estabilidad.



$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_T > 0 \quad (21)$$

En el caso indicado se opera también convenientemente con la función de energía libre G de Gibbs, partiendo de las condiciones:

$$\delta^2 G(x_1, \dots, x_{C-1})_{P,T} > 0 \quad (22) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_j} \right)_T > 0 \quad (23)$$

Esta última, en el caso de aplicarse a un sistema binario se reduce a

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (24)$$

Por razonamientos análogos, se define el determinante

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right) & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \right) & \dots & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_{C-1}} \right) \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_1} \right) & \dots & \dots & \dots \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_{C-1} \partial x_1} \right) & \dots & \dots & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_{C-1}^2} \right) \end{vmatrix} \quad (25)$$

Así mismo, el determinante Δ_G^{**} que se forma a partir de 25 mediante el reemplazo de los elementos de una fila arbitrariamente seleccionados por las derivadas parciales:



$$\frac{\partial \Delta_G^*}{\partial x_1}, \frac{\partial \Delta_G^*}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial \Delta_G^*}{\partial x_{C-1}}$$

siendo las ecuaciones que definen la fase crítica:

$$\Delta_G^* = 0 \quad (26) \quad \Delta_G^{*'} = 0 \quad (26a)$$

Se anota que todas las derivadas se establecen con respecto a las fracciones molares, manteniendo constantes la presión y la temperatura.

Transiciones de Orden Superior

1.— Una apreciación preliminar. El ejemplo más simple de una transición se refiere a la formación de una fase a expensas de la desaparición de otra (vaporización, sublimación, etc.). La región en la que coexisten las dos fases constituye un equilibrio heterogéneo. En este caso, el volumen molar, la entropía y la entalpía molares de las dos fases coexistentes difieren por una cantidad finita. Pues, de acuerdo con las ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (27) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (27a) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \mu_i \quad (27b)$$

Se aprecia que estas primeras derivadas en el instante que se produce la transición de fase se vuelven discontinuas en la entropía y el volumen y por tanto las segundas derivadas se vuelven infinitas. Los cambios de fase que se caracterizan mediante las derivadas 27a, b y c representan transiciones de fase de primer orden.

2.— Consideraciones específicas.— Existen transiciones en las cuales la entropía y el volumen son funciones continuas en el punto de transición mientras que las segundas derivadas y las de mayor grado son discontinuas; pues a



este tipo de transformaciones se denominan transiciones de segundo orden. En estas transiciones se detectan cambios discontinuos en la capacidad calorífica y la compresibilidad que se definen mediante las segundas derivadas del potencial químico o de la función de energía libre de Gibbs, una vez que $\mu = (\partial G/\partial n)_{P, T} = G/n$ para un sistema con un componente.

Un ejemplo típico de esta forma de transiciones representa la transición lambda que se observa en el helio líquido a 2,19°K y 1 atmósfera de presión, (figura 8a).

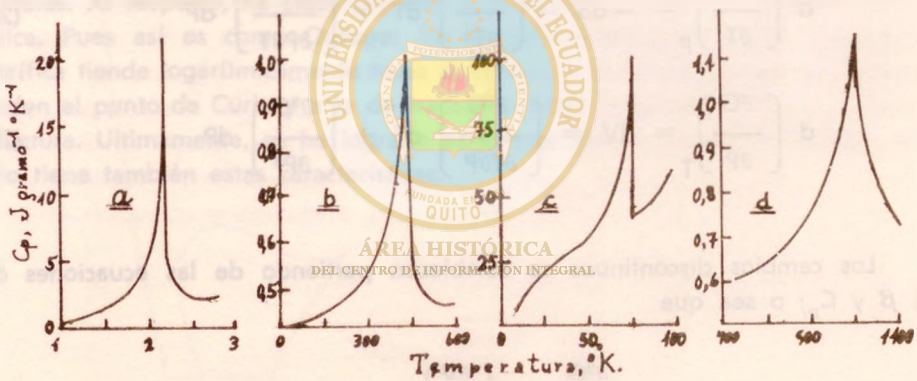
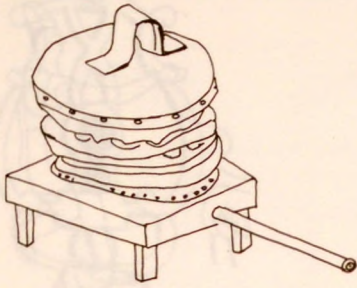


Figura 8

La otra forma de transición es la de conversión de hiperestructura que se relaciona a la aparición de las líneas de hiperestructura en los rcentgenogramas de difracción da rayos X. Un ejemplo interesante es el que se observa con el estaño, (figura 8b).

En otros sólidos cristalinos constituidos por iones poliatómicos se observan las transiciones de rotación, tal como es el caso del ácido yodhídrico (figura 8c). La otra transformación de orden superior corresponde a una transición que conduce al punto de Curie (figura 8d).

3.— Aportes de Ehrenfest y Onsager.— La teoría termodinámica propuesta por Ehrenfest representa una generalización de la definición de cambios de fase



y define un cambio de fase del orden n basado en la afirmación de que la energía libre de Gibbs y sus derivadas hasta del orden $n-1$ son continuas mientras que la enava derivada muestra una discontinuidad finita. Se aprecia que cuando $n = 1$, el cambio de fase representa una transición de primer orden. En el caso de que $n = 2$, si se asume que las primeras derivadas de G son continuas sobre un ámbito de la curva de equilibrio, se tiene:

$$d \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -dS = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right] dT + \left[\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right] dP \quad (28)$$

y

$$d \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = dV = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right] dT + \left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right] dP \quad (29)$$

Los cambios discontinuos se establecen partiendo de las ecuaciones de α , β y C_p ; o sea que

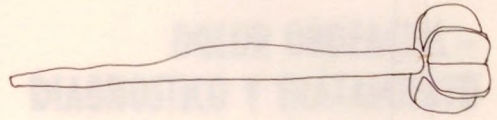
$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V\alpha \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V\beta \quad (31) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = - \frac{C_p}{T} \quad (32)$$

Además, si se representa la presión y temperatura de una transición de segundo orden por P' y T' resulta que

$$\frac{dT'}{dP'} = \frac{VT(\alpha_2 - \alpha_1)}{C_{P_2} - C_{P_1}} \quad (33)$$

WILSON
ASTUDILLO A.
EDGAR
ASTUDILLO A.
MARIA DEL C.
MENDINUETA A.



y

$$\frac{dT'}{dP'} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\alpha_2 - \alpha_1} \quad (34)$$

que son válidas debido a la continuidad de S y V y también por la validez de las ecuaciones 29, 30, 31, 32 y 33.

La investigación de las transiciones de segundo orden y de orden superior es un problema complejo a causa tanto de limitaciones teóricas como experimentales. Al respecto, ha sido muy útil el concurso de la Termodinámica estadística. Pues así es como Onsager ha logrado establecer que la capacidad calorífica tiende logarítmicamente hacia el infinito a las temperaturas que corresponden al punto de Curie y a la de transición hacia la formación de una hiperestructura. Ultimamente, se ha logrado establecer que la transición lambda del helio tiene también estas características.

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

