

# 5. Transiciones de fase

## 1. Teoría de Van der Waals de transiciones de fase

- **Isotermas por debajo de la temperatura crítica:** tienen una zona de pendiente negativa, no permitida por la termodinámica.
- **Construcción de Maxwell:** unir los dos brazos de las isotermas por una zona plana en aquel punto donde el área de cada bulbo es igual (se elige la rama de menor potencial químico en cada)
- **Estados metaestables:** zonas de las isotermas con potencial químico mínimo local (no absoluto). Al cabo del tiempo, el sistema se relaja al estado estable.
  - ♦  $\Delta g(p, T) = -(s_{II} - s_I)(T - T_0) + (v_{II} - v_I)(p - p_0)$
  - ♦ **Transición en equilibrio:**  $\Delta g = 0$
  - ♦ **Teoría de fluctuaciones:** la transición se produce cuando hay fluctuaciones suficientemente grandes como para que el sistema encuentre el mínimo de  $g$ . Al alejarse del punto de la transición, la barrera de energía a superar decrece y es más probable el cambio de fase.
- **Ley de la palanca (discontinuidad del volumen):** durante la transición de fase,  $\frac{x_{II}}{x_I} = \frac{v_I - v_T}{v_T - v_{II}}$
- **Calor latente (discontinuidad a la entropía):**  $\Delta s = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \Delta v \neq 0 \Rightarrow q = l \neq 0$
- **Transiciones de 1r orden (discontinuidad a las derivadas de  $g$ ):** derivadas de primer orden ( $s$  i  $v$ ) discontinuas, derivadas de segundo orden ( $c_p$ ,  $\beta$ ,  $\kappa_T$ )
- **Ecuación de Classius–Clapeyron:** a las coexistencia,  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{coex}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$

## 2. Transiciones de 2º orden

- **Segundas derivadas de  $g$ :** no analíticas
- **Punto crítico:** opalescencia crítica (fluctuaciones de la densidad y de la opacidad)
- **Sistema ferromagnético:**
  - ♦ **Temperatura crítica:** por encima de la cual nunca hay imantación.
  - ♦ **Imantación:** parámetro de orden, al pasar por el punto crítico puede tener dos (o más) valores arbitrarios. Ruptura de una simetría
  - ♦ **Modelo de los exponentes:**
    - $m = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ m \propto (T - T_c) & T < T_c \end{cases}$
    - $c_p = \begin{cases} c_p \propto (T - T_c)^{-\alpha} & T > T_c \\ c_p \propto (T - T_c)^{-\alpha'} & T < T_c \end{cases}$
    - Los exponentes sólo dependen de razones fundamentales (número de dimensiones, simetrías, etc.), pero son iguales para todos los sistemas.