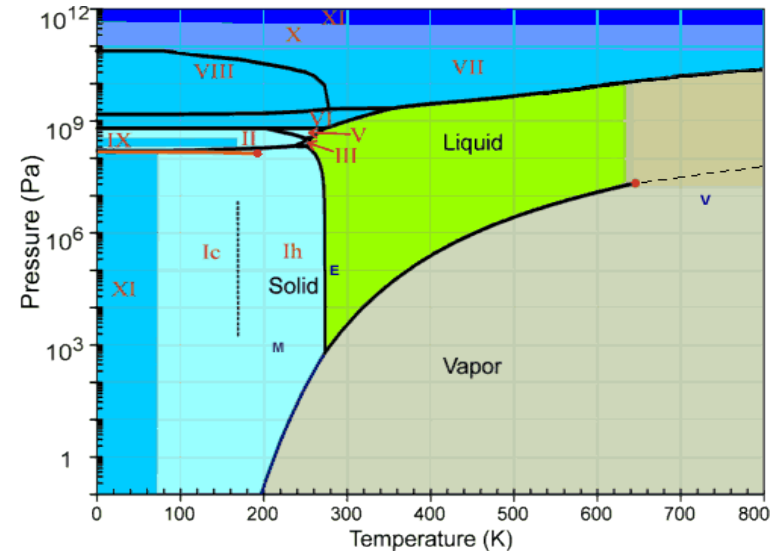
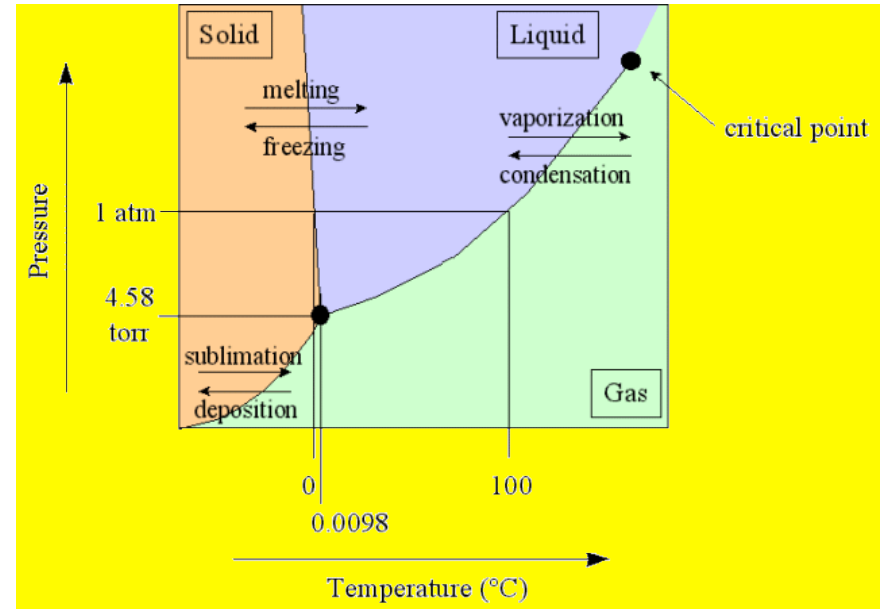
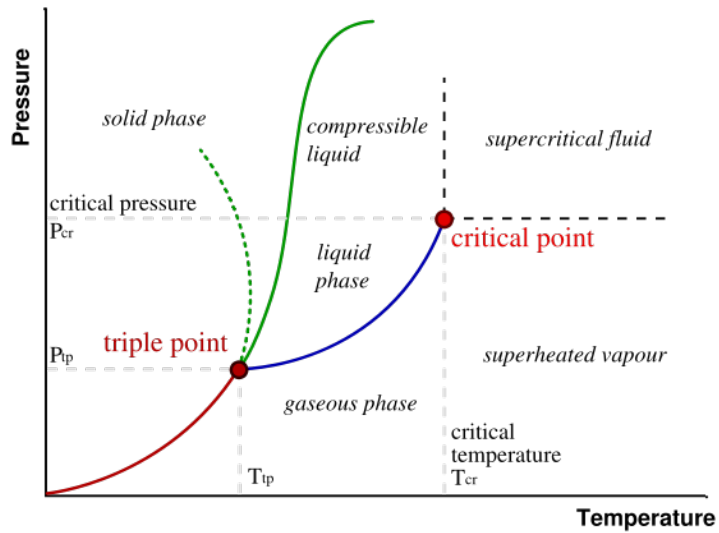
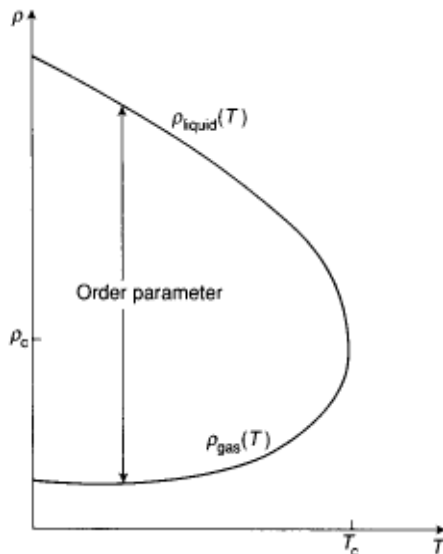


TRANSICIONES DE FASE.



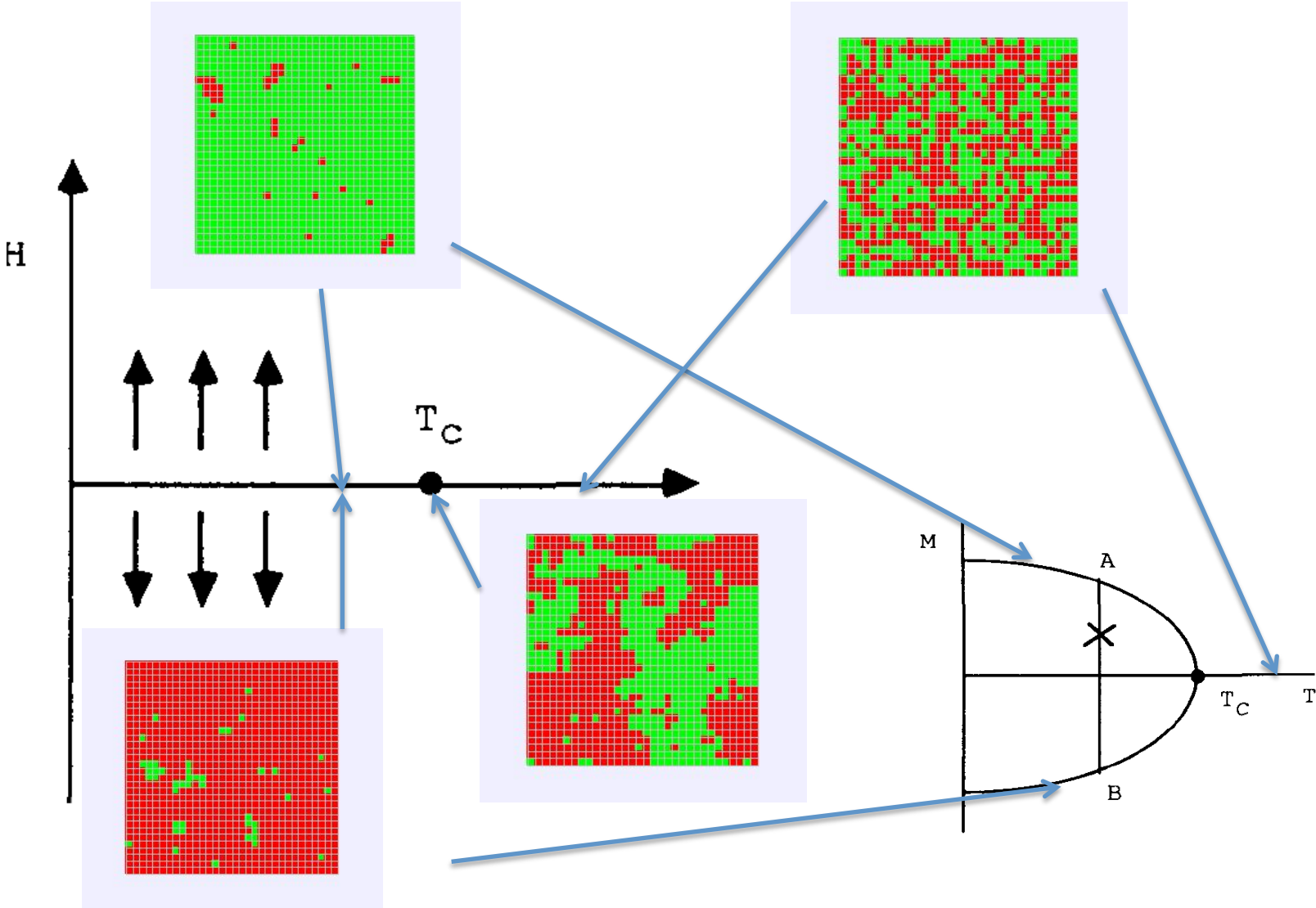
¿ Qué podemos decir de estos diagramas (**Diagramas de Fase**) ?

- Una misma sustancia (agua en este caso) puede presentarse en muchas formas posible (**Fases**: Gas o vapor, líquida, o solida y esta a su vez en múltiples fases).
- Los cambios se producen en puntos o líneas muy bien definidos.
- El agua coexiste en distintas fases a en estas líneas. Incluso en algunos puntos coexisten 3 fases (puntos triples).
- Para pasar de una fase a otra es necesario transferir energía aunque no nos movamos de punto (**calor latente**).
- La línea de coexistencia líquido-gas termina en un punto (**punto crítico**) donde el agua muestra unas propiedades especiales (**opalescencia crítica**).
- Más allá del punto crítico no hay diferencia entre vapor y líquido.



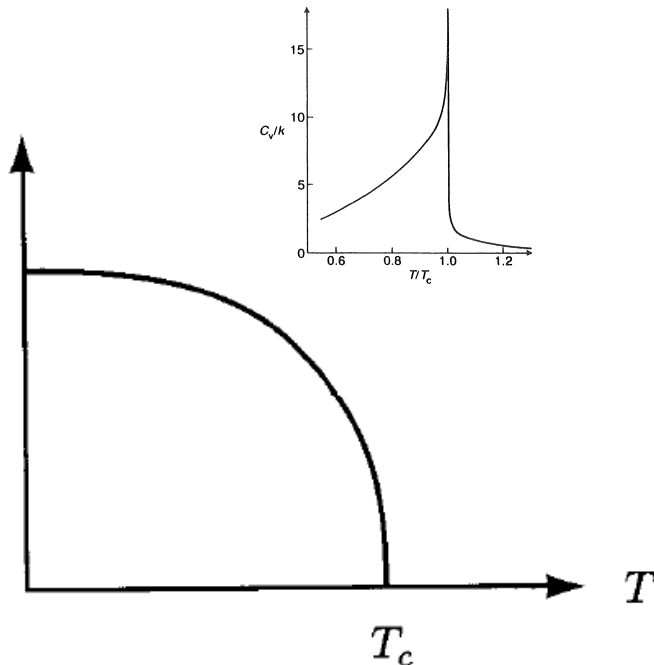
- A lo largo de la línea de coexistencia vapor líquido podemos definir una cantidad (**parámetro de orden**) que distingue una fase de otra.

Un diagrama de fase más sencillo: un material ferromagnético (imán).



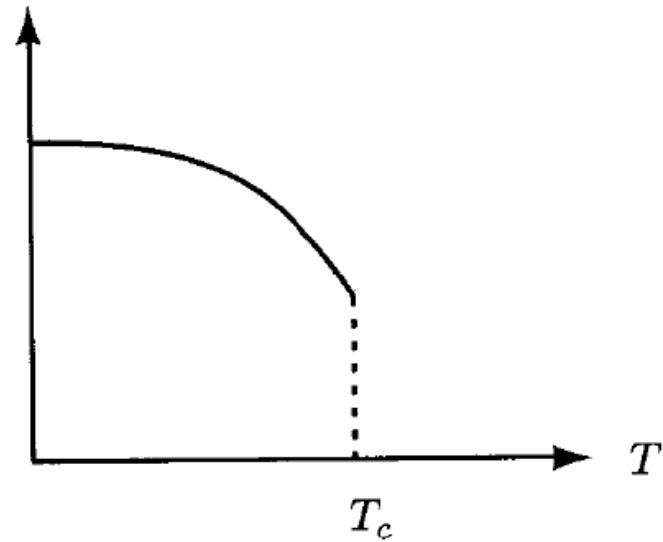
Clasificación de las transiciones de fase:

- Cambio del parámetro de orden con la variable de control (temperatura, presión, campo magnético, etc)
- Si es discontinuo : Transición discontinua o de 1º orden. Lleva asociada (en general) un “calor latente”. Pueden presentar histéresis térmica.
- Si es continuo: Transición continua o de segundo orden. Discontinuidad en C_v y en k_T . (Exponentes críticos, Universalidad)



Continua o 2º orden

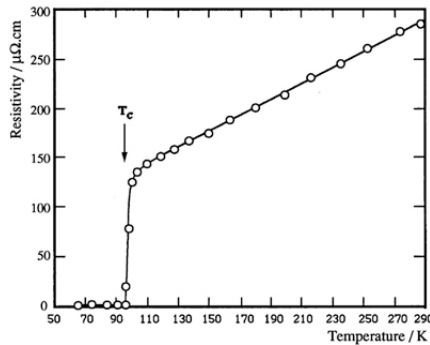
(b)



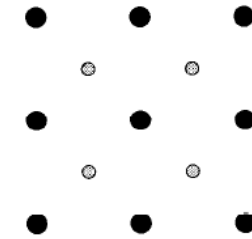
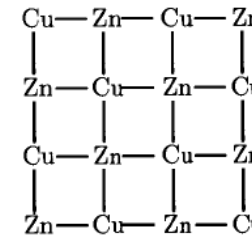
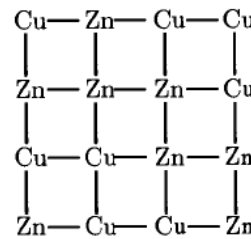
Discontinua o 1º orden

Podemos fijarnos en otras propiedades. Y tenemos otras transiciones:

Transición superconductor



Transición orden-desorden



(a)

(b)

(c)

Cristales líquidos.

Transición “por desplazamiento”:
Ferroelectricos.

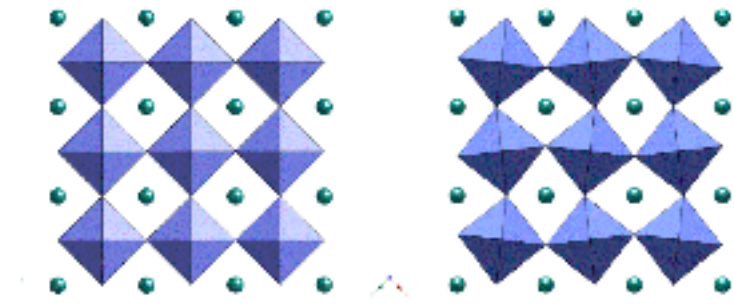
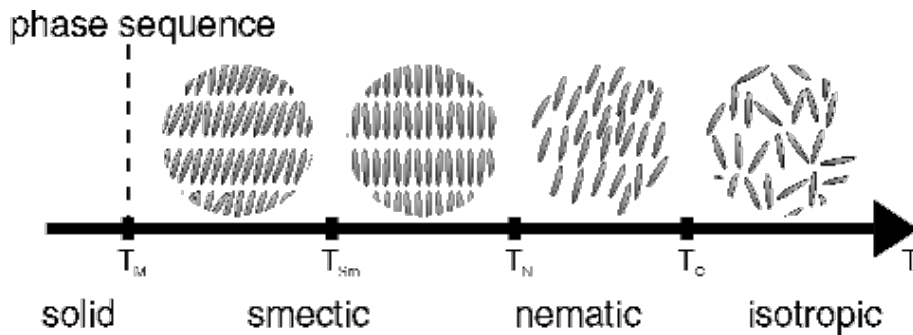
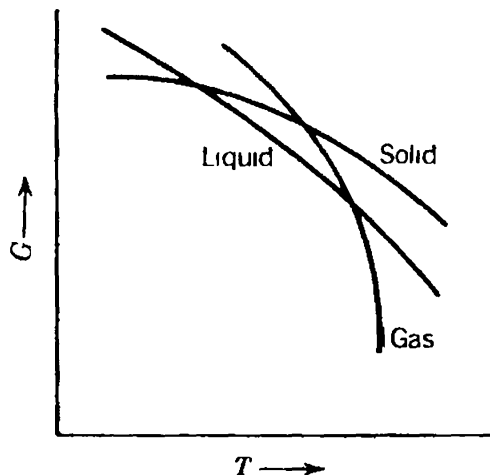
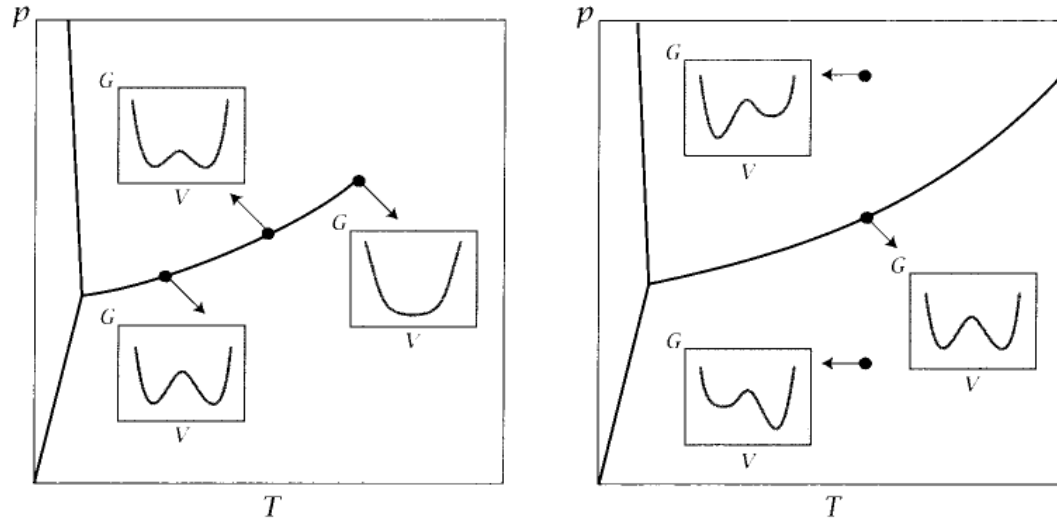


Table 1.1. Examples of the diversity of phase transitions found in nature

Transition	Example	Order parameter
ferromagnetic ^a	Fe	magnetization
antiferromagnetic ^a	MnO	sublattice magnetization
ferrimagnetic ^a	Fe ₃ O ₄	sublattice magnetization
structural ^b	SrTiO ₃	atomic displacements
ferroelectric ^b	BaTiO ₃	electric polarization
order-disorder ^c	CuZn	sublattice atomic concentration
phase separation ^d	CCl ₄ + C ₇ F ₁₆	concentration difference
superfluid ^e	liquid ⁴ He	condensate wavefunction
superconducting ^f	Al, Nb ₃ Sn	ground state wavefunction
liquid crystalline ^g	rod molecules	various

Punto de vista de los potenciales termodinámico: consideremos un sistema (vasija de agua) que está en contacto con un reservorio de P y T . El volumen de equilibrio será aquel que minimiza la Energía de Gibbs. Podemos representar $G(V)$ a P y T cte. (en general en función del parámetro de orden). **Energía de Gibbs subyacente (virtual).**



Si fijamos P y representamos los mínimos de $G(v)$ en función de T . El potencial de Gibbs real es la envolvente inferior de esta representación. *Los puntos de transición son aquellos en los que la funciones de Gibbs de las distintas fase se igualan.*

$$G_{\text{Líquido}}(T_0, P_0) = G_{\text{Gas}}(T_0, P_0) \text{ y recordad que } \mu = G/N$$

Curva de coexistencia (transición de 1^{er} orden): **Calor latente.**

Cuando calentamos hielo necesitamos 2.1 kJ/kg para subir un 1 K. Cuando llegamos hasta la temperatura de fundido necesitamos 335 kJ/kg para licuarlo y la temperatura no cambia (calor latente). A partir de ahí hay que suministrar 4.2 kJ/kg (C del agua).

$$\ell_{LS} = T [s^{(L)} - s^{(S)}] = T\Delta s$$

$$\ell = \Delta h \quad (\text{Ya que } h = Ts + g \text{ y la función de Gibbs molar es la misma})$$

Transición sólido-líquido: *calor latente de fusión.*

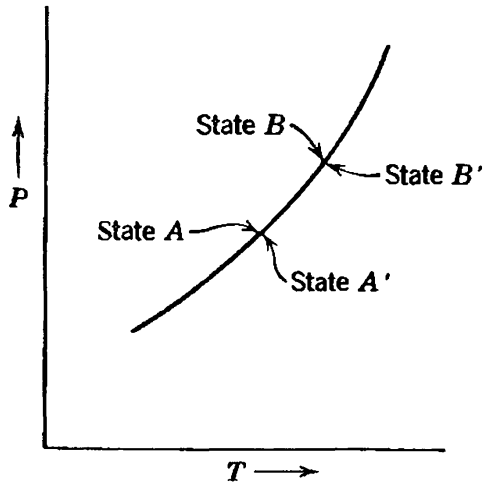
Transición líquido-gas: *calor de vaporización .*

Transición Sólido-gas: *Calor de vaporización.*

Estos calores son independientes del camino por el que se llegue a la transición.

Curva de coexistencia (transición de 1^{er} orden): **Ecuación de Clapeyron.**

La pendiente de la curva de coexistencia $(dP/dT)_{cc}$ está determinada por las propiedades de las dos fase que coexisten.



$$\mu_A = \mu_{A'} \quad \mu_B = \mu_{B'}$$

$$\mu_B - \mu_A = \mu_{B'} - \mu_{A'}$$

$$\mu_B - \mu_A = -s dT + v dP$$

$$\mu_{B'} - \mu_{A'} = -s' dT + v' dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s' - s}{v' - v} = \frac{\ell}{T\Delta v}$$

Aproximación de Clausius-Clapeyron (líquido-gas o sólido-gas):

$$v_g - v_l \approx v_g \quad v_g \approx RT/P \quad \frac{dP}{dT} \approx \frac{LP}{RT^2}$$

(Paréntesis) **Presión de Vapor (P_v)**: Es la presión de la fase gaseosa en la curva de coexistencia.

¿Qué ocurre cuando tenemos un recipiente con un líquido o sólido a presión menor que su presión de vapor a $T=\text{cte}$? El líquido es inestable, se forman burbujas de vapor (entra en ebullición) hasta que el gas evaporado alcanza la presión de vapor.

Si introducimos gas a $P > P_v$. El gas es inestable y condensa formando gotas de líquido.

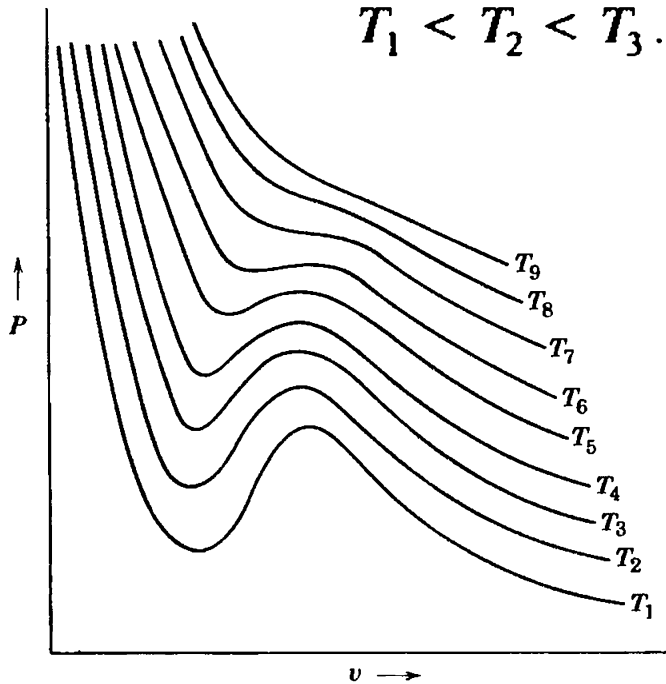
Si el recipiente está aislado adiabáticamente y disminuimos la presión, disminuye la temperatura (si la pendiente de la curva de coexistencia es positiva). Es un método de enfriamiento.

A presión atmosférica el agua se evapora hasta que la presión parcial del gas (sobre la superficie del líquido) alcanza P_v a la temperatura de trabajo. La humedad relativa del aire se define como $100 P_{\text{gas}}/P_v(T)$. A humedades de 100% no hay evaporación. El líquido está a $P > P_v$ y permanece estable (salvo que $T=100\text{ C}$).

Isotermas Inestables y Transiciones de Fases discontinuas (1^{er} orden). (Van der Waals)

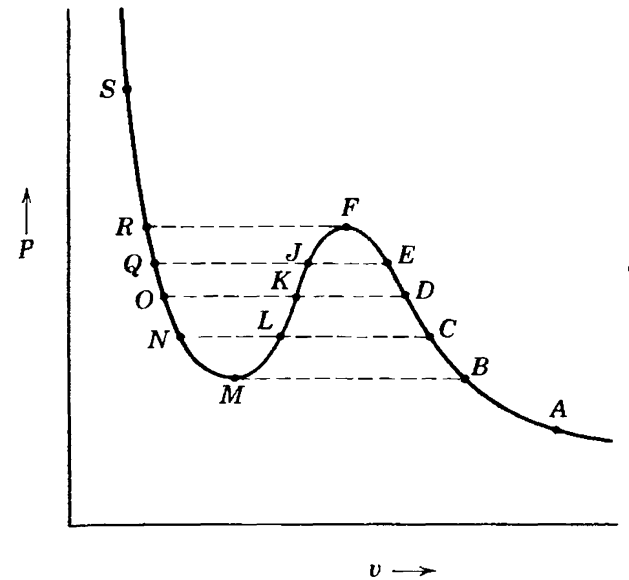
$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}$$

$$T_1 < T_2 < T_3 \dots$$



Condición de estabilidad:

$$\kappa_T > 0. \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

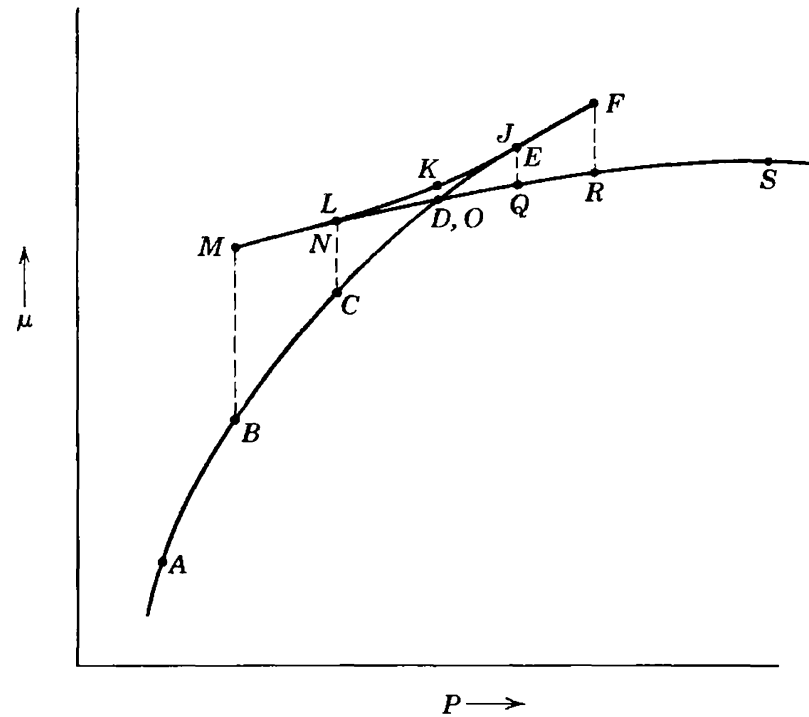
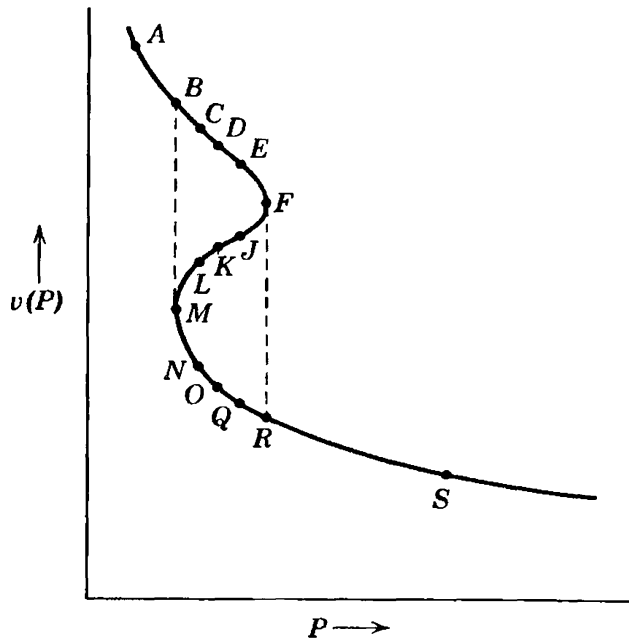


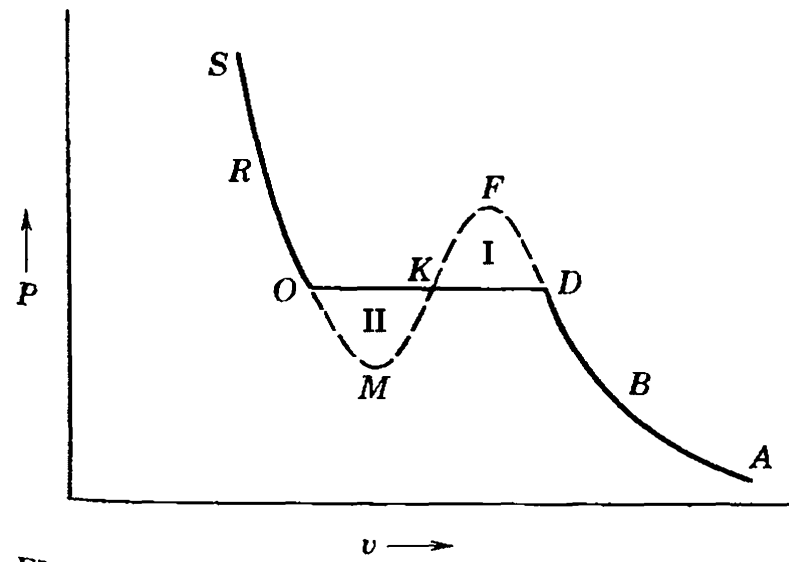
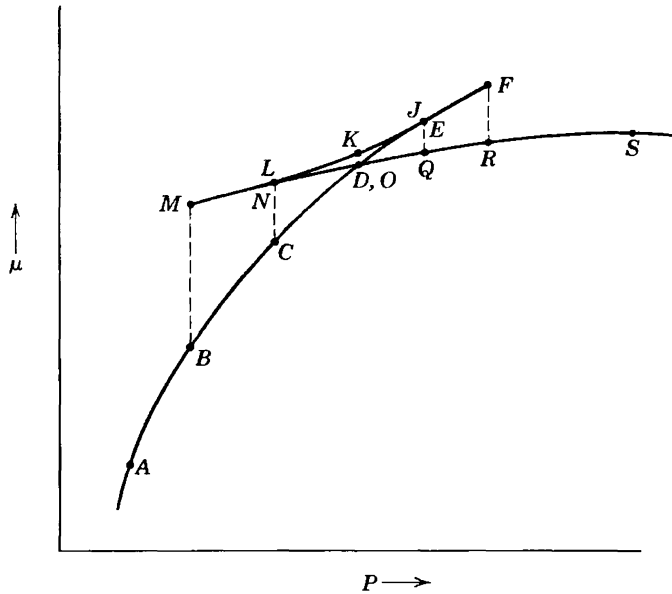
Para una presión dada tenemos 3 valores posibles del volumen molar ¿cuál es el correcto? (mínima función de Gibbs)

La función molar de Gibbs (μ) esta determinada por la forma de la isoterma

$$d\mu = -s dT + v dP$$

Integrando a $T = \text{cte}$ $\mu = \int v dP + \phi(T)$ $\mu_B - \mu_A = \int_A^B v(P) dP$





Los puntos D y O está determinados por la condición

$$\int_D^O v(P) dP = 0 \quad \int_D^F v dP + \int_F^K v dP + \int_K^M v dP + \int_M^O v dP = 0$$

$$\int_D^F v dP - \int_K^F v dP = \int_M^K v dP - \int_M^O v dP$$

area I = area II

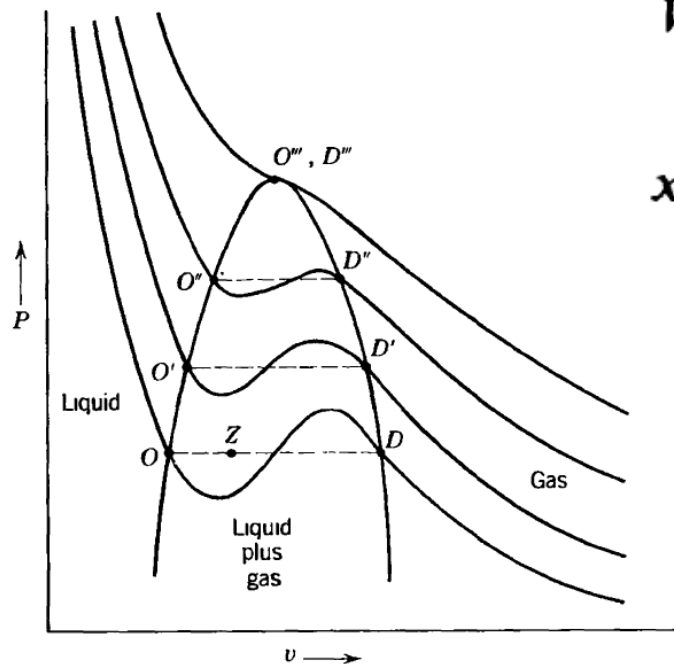
(construcción de Maxwell)

O y D representan los puntos de equilibrio de fase con volúmenes molares v_O (líquido) y v_D (gas). El cambio en volumen lleva asociado un cambio en entropía (y, por tanto, un calor latente) y en energía.

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \quad \Delta s = s_D - s_O = \int_{OMKFD} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

$$\Delta u = u_D - u_O = T\Delta s - P\Delta v$$

¿Cuál es la composición en un punto de coexistencia (Z) de volumen molar v ?



$$V = Nv = Nx_\ell v_\ell + Nx_g v_g$$

$$x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} \quad x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$

(regla de la palanca, no se restringe al sistema líquido-gas)

El punto (O''' D''') es el **punto crítico**.

Ley de estados correspondientes: la condición que cumple el punto crítico es,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_{cr}} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_{cr}} = 0.$$

Estas dos ecuaciones junto la ecuación de estado mecánica nos da:

$$v_{cr} = 3b \quad P_{cr} = \frac{a}{27b^2}, \quad RT_{cr} = \frac{8a}{27b}$$

Definimos las variables adimensionales $\tilde{T} \equiv T/T_{cr}$, $\tilde{P} \equiv P/P_{cr}$ $\tilde{v} \equiv v/v_{cr}$.

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}$$

Esta es una relación **UNIVERSAL**, la cumplen diversas sustancias independientemente de su composición.

¿Qué tal se cumple esta ley ? La cumplen muy bien aunque no sigan las ecuaciones de Van der Waals. Luego esta propiedad de universalidad es más general que el fluido de VdW

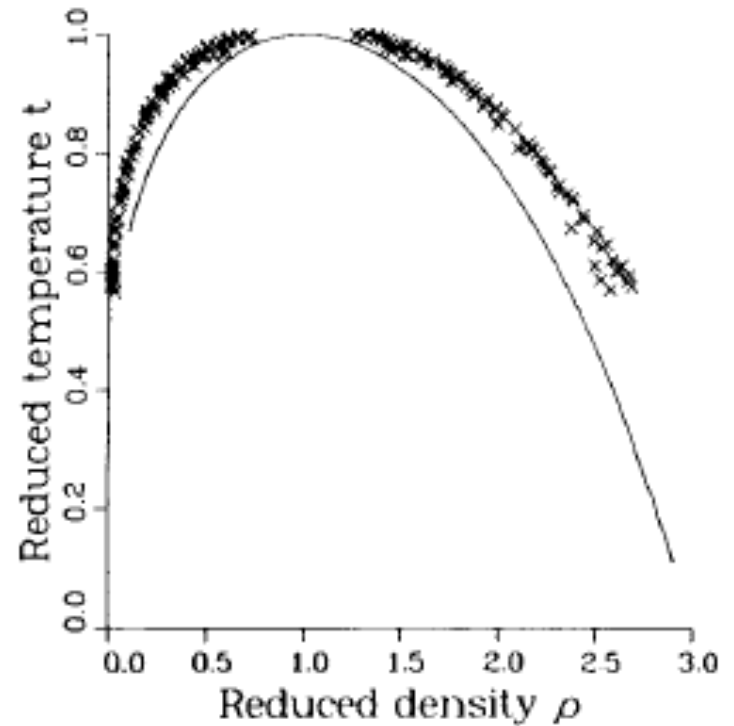
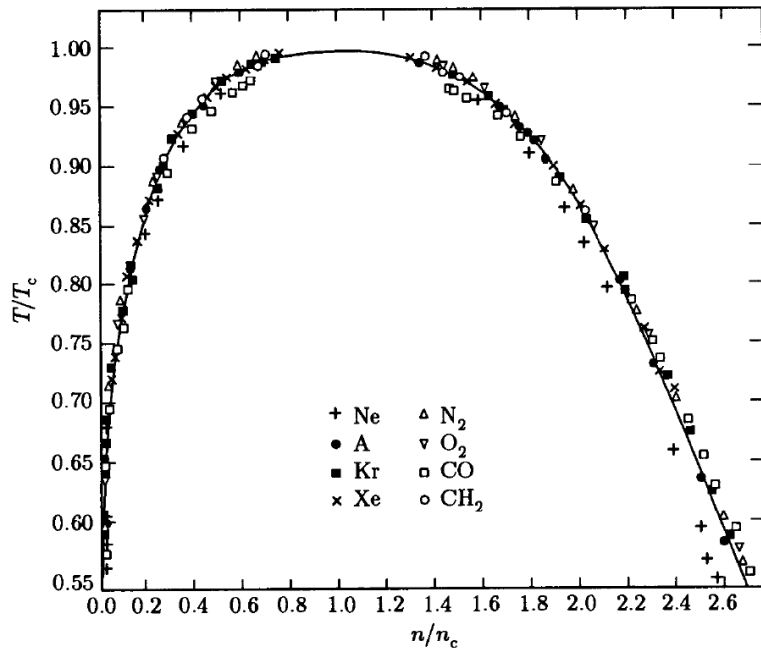
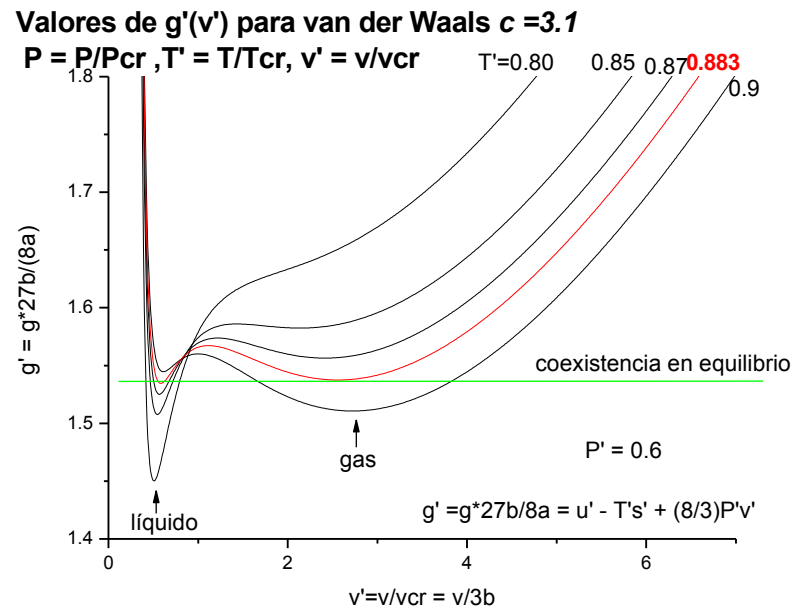


Fig. 4.4.4. Phase boundary in units of reduced temperature and density for eight different molecular fluids near their liquid-gas transitions. Note the universal behavior and the fact that the solid line is $\Delta\phi \propto (T_c - T)^\beta$ with $\beta = 1/3$ rather than the mean-field result $\beta = 1/2$. [E.A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).]

Energía subyacente (virtual) para el fluido de VdW:

$$u = cRT - \frac{a}{v}; s = s_0 + cR \ln T + R \ln(v - b)$$

$$g = u - Ts + Pv = cRT - \frac{a}{v} - T \left[s_0 + cR \ln T + R \ln(v - b) \right] + Pv$$



a $P, T = ctes; \left(\frac{\partial g}{\partial v} \right)_{eq} = \frac{a}{v^2} - \frac{RT}{v-b} + P = 0 \Rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

Sistemas multicomponentes: Regla de las fases de Gibbs.

Para un sistema simple: $U = U(S, V, N)$ $u = u(s, v)$

Para un sistema multicomponentes: $U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$
 $u = u(s, v, x_1, x_2, \dots, x_{r-1})$

La ecuación fundamental depende de $r + 1$ variables ya que $\sum_i x_i = 1$.

En equilibrio las funciones termodinámicas (U, F, H, G) son funciones convexas de $x_1, x_2 \dots$. Si en algún momento no se cumplen los criterios de estabilidad ocurrirá una transición de fase y las fracciones molares diferirán en cada fase. Las distintas fases pueden tener distinta composición. P.e. Una mezcla de agua y sal llevada a su punto de ebullición se separará en una fase (gaseosa) rica en agua y una líquida rica en sal.

Consideraremos cada fase como un sistema simple y el sistema total como un sistema compuesto con paredes no restrictivas.

Concretando, supongamos que tenemos un sistema de **dos componentes** a T y P ctes. El sistema puede estar en **dos fases** (líquida y sólida). Queremos determinar la composición en cada fase. La condición de equilibrio entre los componentes en cada fase es

$$\begin{aligned}\mu_1^S(T, P, x_1^S) &= \mu_1^L(T, P, x_1^L) \\ \mu_2^S(T, P, x_1^S) &= \mu_2^L(T, P, x_1^L)\end{aligned}$$

Estas ecuaciones nos permiten determinar X_1^S y X_2^L para cualquier P y T . Hay 4 variables luego puedo tomar **2 independientes**.

Si tuviéramos tres fases (I, II, III) obtendríamos 4 ligaduras (y 5 variables $P, T, X_1^I, X_1^{II}, X_1^{III}$):

$$\begin{aligned}\mu_1^I(T, P, x_1^I) &= \mu_1^{II}(T, P, x_1^{II}) = \mu_1^{III}(T, P, x_1^{III}) \\ \mu_2^I(T, P, x_1^I) &= \mu_2^{II}(T, P, x_1^{II}) = \mu_2^{III}(T, P, x_1^{III})\end{aligned}$$

Luego solo me queda un parámetro independiente. Si es T la presión queda fijada.

Con 4 fases tengo 6 condiciones con seis variables luego todas queda fijas.

Finalmente, 5 fases no son posibles en un sistema de dos componentes.
(8 ecuaciones para 7 variables)

En general si hay r componentes, M fases, sea $f = n^\circ$ de variables que podemos fijar a voluntad (grados de libertad), se tiene:

$$\begin{aligned} \mu_1^I(T, P, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{r-1}^I) &= \mu_1^{II}(T, P, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{r-1}^{II}) = \dots = \mu_1^M(T, P, x_1^M, x_2^M, \dots, x_{r-1}^M) \Rightarrow M-1 \text{ ecuaciones} \\ \mu_2^I(T, P, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{r-1}^I) &= \mu_2^{II}(T, P, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{r-1}^{II}) = \dots = \mu_2^M(T, P, x_1^M, x_2^M, \dots, x_{r-1}^M) \Rightarrow M-1 \text{ ecuaciones} \\ &\vdots \\ \mu_r^I(T, P, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{r-1}^I) &= \mu_r^{II}(T, P, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{r-1}^{II}) = \dots = \mu_r^M(T, P, x_1^M, x_2^M, \dots, x_{r-1}^M) \Rightarrow M-1 \text{ ecuaciones} \end{aligned}$$

Hay: $r(M-1)$ ecuaciones

T, P y $M(r-1)$ fracciones molares: $2+M(r-1)$ variables

$$f = [2+M(r-1)] - r(M-1) = r - M + 2$$

$$f = r - M + 2$$

Regla de la fases de Gibbs.

Diagramas de Fase de sistemas binarios (dos componentes):

El potencial de Gibbs es función de T, P y x_1

Las fases puras (liquido o gas) $f = r - M + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$ grados de libertad (volumen)

La coexistencia de dos fases (p.e liquido y gas), $f = r - M + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$ grados de libertad Termodinámica (los puntos de coexistencia serán superficies en el espacio 3d (T, P y x_1))

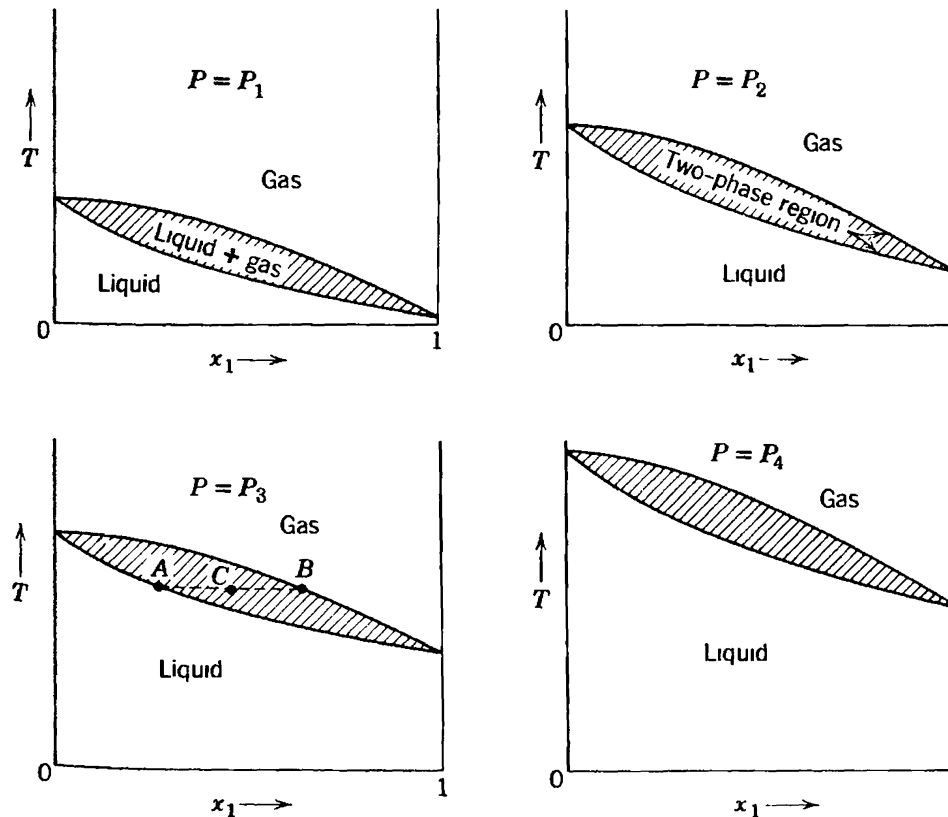


FIGURE 9 17

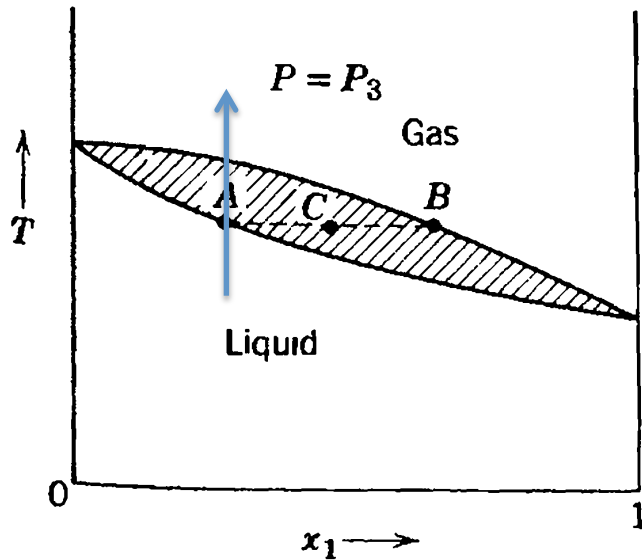
The three-dimensional phase diagram of a typical gas-liquid binary system. The two-dimensional sections are constant pressure planes, with $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$

Si nos fijamos únicamente en una sección a $P = \text{cte}$.

El punto C está en una zona inestable. En el punto C la mezcla se descompone en líquido con composición x_A y gas de composición x_B . La fracciones de líquido y gas de la componente son (regla de la palanca).

$$\frac{N_{liq}}{N_{liq} + N_{gas}} = \frac{X_B - X_C}{X_B - X_A}$$

$$\frac{N_{gas}}{N_{liq} + N_{gas}} = \frac{X_C - X_A}{X_B - X_A}$$

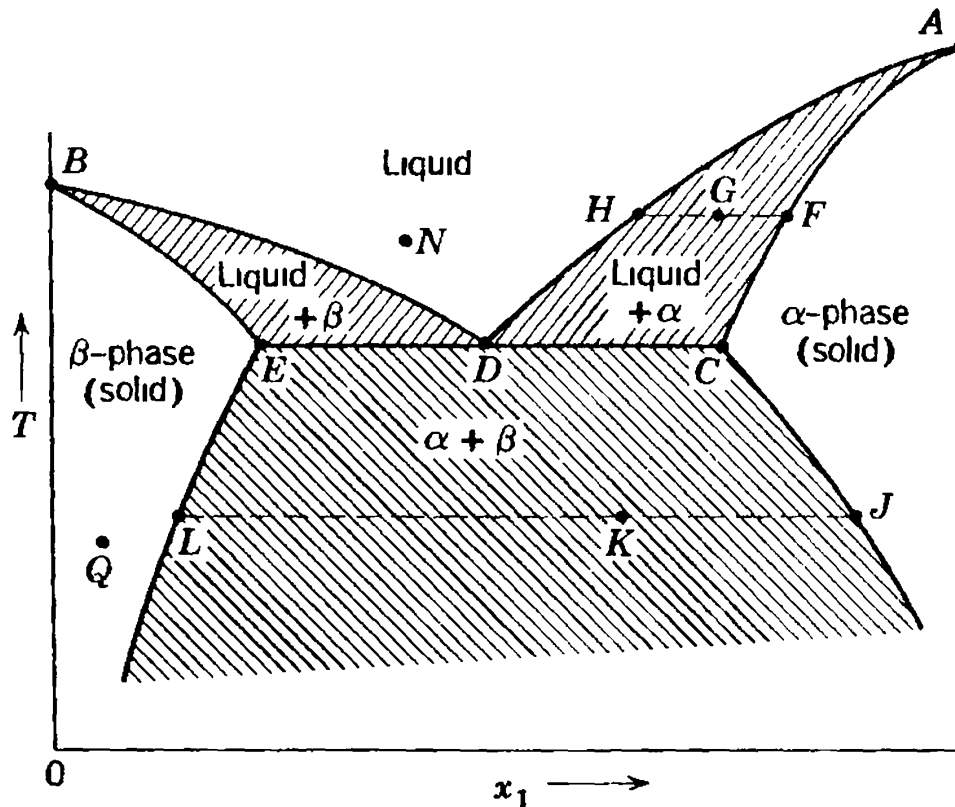


¿qué ocurre cuando nos movemos a lo largo de la línea azul?

¿cómo conseguir una de las sustancias puras a partir de la mezcla ?

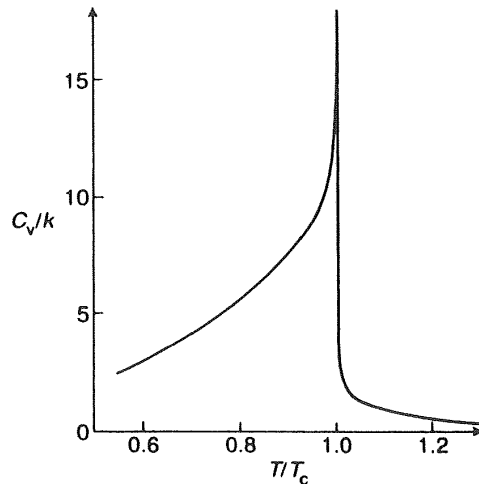
Diagrama binario líquido-sólido (a P=cte):

- BDHA, línea líquida
- BEH y ACH línea sólida
- G presenta una mezcla de líquido (H) y sólido a (F)
- K presenta una mezcla de sólido b (L) y sólido a (J).
- El punto D (Eutéctico). Coexisten 3 fase líquido (D) y sólidos (D y E). $f = 1$ (línea). Punto de temperatura más bajo para el sólido.



Transiciones de fase continuas (2º orden):

- Parámetro de orden varía continuamente en la transición.
- Las derivadas segundas divergen.
- La divergencias esta caracterizadas por exponentes críticos.



Specific heat at constant volume V_c	$C_V \sim t ^{-\alpha}$	$t = \frac{T - T_c}{T_c}$
Liquid-gas density difference	$(\rho_l - \rho_g) \sim (-t)^\beta$	
Isothermal compressibility	$\kappa_T \sim t ^{-\gamma}$	
Critical isotherm ($t = 0$)	$P - P_c \sim$ $ \rho_l - \rho_g ^\delta \text{sgn}(\rho_l - \rho_g)$	
Correlation length	$\xi \sim t ^{-\nu}$	
Pair correlation function at T_c	$G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$	

Sustancias muy distintas presentan el mismo comportamiento crítico (exponentes).
CLASES DE UNIVERSALIDAD. Dependiente de la dimensionalidad del sistema.

Teorías que lo explican: Teoría de campo medio (Landau). Aproximada.
Grupo de Renormalización.