

Transiciones de Fase

Por Víctor Fuenzalida

#1 Fases

i) Definición

Se entenderá por fase una porción de materia con propiedades homogéneas, es decir, que no dependen de las coordenadas. (Eventualmente, algunas propiedades intensivas como la presión o la densidad podrían variar *continuamente* con las coordenadas. Es el caso, por ejemplo, de un fluido o un sólido en equilibrio termodinámico en el campo gravitatorio, en cuyo caso la densidad y la presión son más elevadas en la parte inferior. En este capítulo se despreciarán los efectos cuantitativos asociados al campo gravitatorio

La materia puede encontrarse en una gran variedad de fases, siendo las más conocidas las asociadas con los estados de agregación.

ii) Estados de agregación (sólidos, líquidos y gases)

Aunque no completamente taxativas, los estados de agregación suelen describirse a través de las siguientes propiedades:

a) Gases

- Llenan el recipiente
- (Generalmente) poseen elevada compresibilidad
- Las moléculas ocupan posiciones al azar (a menos que estén muy cercanas)
- Esas posiciones varían rápidamente en el tiempo
- Las distancias intermoleculares están dadas por el azar (aproximación que falla al acercarse a una separación del orden de sus propio diámetro)

b) Líquidos

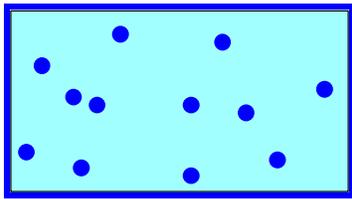
- poseen volumen "propio" (son poco compresibles)
- carecen de forma propia
- las moléculas ocupan posiciones al azar
- las posiciones varían en el tiempo
- las distancias intermoleculares no están al azar: son más bien constantes dentro de un estrecho margen

c) Sólidos

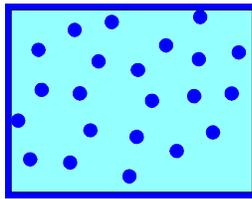
- forma propia
- volumen propio (poco compresibles)
- los átomos ocupan posiciones más o menos fijas

-vibran en torno a la posición de equilibrio y experimentan movimientos discontinuos responsables de la difusión

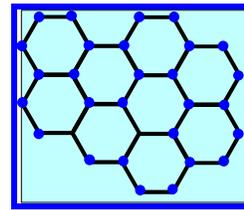
Desde el punto de vista de este curso lo esencial es notar que la entropía *crece* al pasar de sólido a líquido y de este a gas



S(gas)>



S(líquido)>



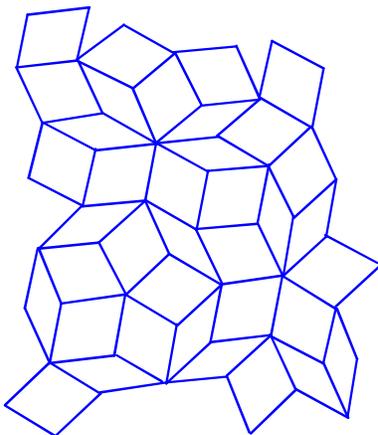
S(sólido)

También existen varios tipos de sólido:

Cristalino: orden regular periódico, como el del cuadro de la derecha

Amorfo o **vidrio:** desordenado y, en muchos aspectos, equivalente a un líquido de alta viscosidad. Las posiciones atómicas podrían describirse como las del cuadro del centro, fijas, al azar, pero con distancias interatómicas aproximadamente constantes

Cuasicristalino: orden regular no periódico, cuya existencia se acepta desde principios de la década de los 80. Si bien puede resultar algo difícil imaginar un orden de largo alcance no periódico, la figura inferior muestra que esto sí es posible. En efecto, la figura puede imaginarse como un embaledado a realizarse usando solamente dos tipos de rombos, uno estrecho y el otro más ancho. Una vez colocado el primero, hay una y sólo una manera de llenar el plano con ellos sin dejar huecos, pero no hay ninguna traslación ni rotación no triviales) que hagan coincidir la figura consigo misma.



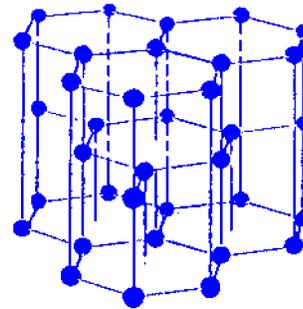
Desde el punto de vista del orden (y también de la entropía) el sólido monocristalino tiene la entropía mínima, seguido por el cuasicristalino (hay más configuraciones dependiendo de la posición de la primera baldosa) siendo máxima la del sólido amorfo. Se concluye que las dos últimas fases (cuasicristal y sólido amorfo) son fases metaestables, siendo el sólido cristalino la fase termodinámicamente estable. No se conoce, no obstante, una demostración general. Las fases metaestables pueden tener tiempos de relajación indefinidamente largos: los vidrios egipcios continúan siendo tales.

iii Fases cristalográficas

Muchos materiales, incluyendo elementos puros, pueden existir en diferentes estructuras cristalográficas con propiedades muy distintas. Un ejemplo es el carbono, con tres fases bien definidas:

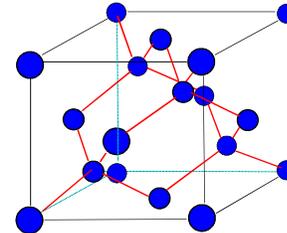
Grafito

- negro
- conductor eléctrico
- blando, se exfolia en láminas
- estructura: plano de anillos hexagonales unidos débilmente entre si
- barato



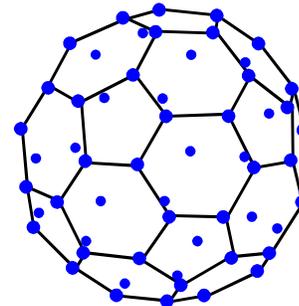
Diamante

- transparente
- muy aislante (eléctricamente)
- muy duro
- estructura: red tetragonal
- caro



Backminster fullereno, fullerenos o futboleno

- aislante, las impurezas lo hacen superconductor
- esferas duras independientes (rodamientos ideales)
- estructura: C60: polihedro cuyas caras son hexágonos y pentágonos con átomos de carbono en los vértices
- carísimo

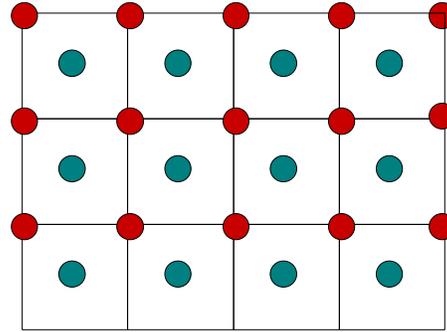


En general los sólidos tienen varias fases diferentes que dependen de la temperatura y la presión (existe una decena de formas de hielo, incluso hielo caliente a poco menos de 100°C).

iv) Orden-desorden

a) El latón- β es una aleación que contiene un 50% de átomos de Cu y un 50% de átomos de Zn, que se pueden ubicar en los vértices o en los centros de la red indicada en la figura. La aleación puede encontrarse en varios estados macroscópicos diferentes:

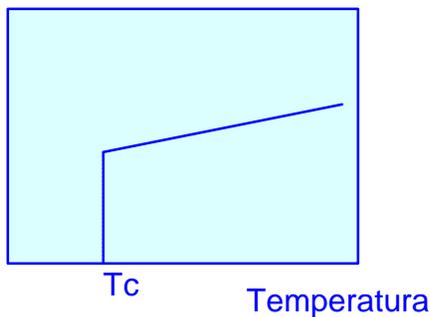
- a) Completamente ordenada, como en la figura: los átomos de Cu en los vértices y los de Zn en los centros (o exactamente al revés)
- b) Completamente desordenada: los átomos de Cu y de Zn indistintamente en los vértices o en los centros
- c) Parcialmente ordenada: una fracción x de los átomos de Cu en los vértices y el resto en los centros



Las fases se describen por el "parámetro de orden" x .

b) Dentro del mismo tipo se encuentra una transición de fases bastante espectacular: la superconductividad. Los metales poseen resistencia eléctrica, lo que significa que se disipa energía cuando circula una corriente eléctrica (efecto Joule). En algunos metales la resistencia eléctrica desaparece por completo por debajo de una cierta temperatura de transición T_c . La superconductividad desaparece por efecto de un campo magnético intenso o una corriente elevada.

Resistencia



El descubrimiento de la superconductividad data de 1911, cuando Kammerling Onnes enfrió una muestra de mercurio con helio líquido. Las aplicaciones prácticas de la superconductividad están limitadas por las bajas temperaturas necesarias para alcanzar este estado, como lo indica la tabla. Uno de los usos más difundidos es en medicina, donde el intenso campo magnético usado en la tomografía de resonancia magnética nuclear es generado por imanes superconductores enfriados con helio líquido.

Material	Temperatura crítica	Año del descubrimiento
Hg	4,15 K	1911
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	92 K	1987
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x}	150 K	1993

Muy similar, desde el punto de vista termodinámico, es la transición superfluida del helio (IV) a 2,17 K. Por encima de esta temperatura el helio es un líquido normal. Por debajo es un "superlíquido", líquido superfluido en el que se anula la viscosidad, con varias consecuencias notables:

- una cuchara revolviendo una tasa de helio superfluido no lo arrastrará en su movimiento
- al revés, si el líquido se hace girar en su estado normal ($T > 2,17$ K) y se enfría por debajo de esa temperatura rotando, permanecerá rotando indefinidamente.
- el helio encerrado en la tasa trepará por las paredes y se derramará hacia el exterior, hasta que el nivel (altura) del líquido sea igual por ambos lados

v) Otras transiciones

Existen muchas otras transiciones de fases:

- ferromagnética a paramagnética
- ferroeléctrica a paraeléctrica (asociado a una transición cristalográfica)
- ordenamiento de cristales líquidos bajo un campo eléctrico externo
- sistemas bidimensionales (capas adsorbidas en superficies, estructura superficial, etc.)

vi) Definición

En los ejemplos anteriores se muestra que las propiedades de muchos sistemas físicos cambian apreciablemente frente a la variación pequeña de un parámetro externo (temperatura, presión, campo magnético). Se dice que un sistema experimenta una *transición de fase* si alguna de sus propiedades cambia *discontinua* frente a la variación de un parámetro intensivo.