

$$T_1 = T_2 \quad (1)$$

$$p_1 = p_2 \quad (2)$$

$$g_1 = g_2 \quad (3)$$

en las cuales el subíndice 1 representa la fase inicial y el subíndice 2 la fase final

En cambio, hay otras magnitudes que en las transiciones de fase ordinarias, fusión, vaporización, sublimación, transformaciones polimórficas, etc.) experimentan un cambio discontinuo. Tales son la entropía y el volumen específico, como lo demuestra la presencia en estas transiciones de manifestaciones energéticas y cambios importantes de densidad.

Teniendo en cuenta que la variación de la entalpía libre, dg , puede expresarse mediante la fórmula:

$$dg = -s dT + v dP \quad (4)$$

en donde s y v representan los correspondientes valores de la entropía y volumen específico y dT y dP las variaciones de temperatura y presión, resulta:

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T \quad (6)$$

Por consiguiente, podemos caracterizar las transiciones de fase ordinaria por cualquiera de las siguientes afirmaciones que son equivalentes:

1.ª) Hay un cambio discontinuo de entropía y volumen.

2.ª) Las derivadas de primer orden de las entalpías libres o funciones específicas de Gibbs cambian discontinuamente. Precisamente por esta razón cualquier cambio de fase que satisfaga estos requisitos es conocido como *cambio de fase de primer orden*.

Lógicamente las derivadas de segundo orden también experimentarán el cambio discontinuo en el punto de transición. La entalpía libre de una fase pura es una función unívoca de P y T , es decir, $g = f(P, T)$ representa una superficie espacial, análoga a la superficie PVT de los gases ideales. Las curvas representadas en la figura 1 a, representan las intersecciones de un plano isobaro o isoterma con las superficies g de ambas fases, es decir, las funciones $g_P = f(T)$ o $g_T = f(P)$. El punto donde se cortan corresponde a la coexistencia de fases y las líneas de puntos corresponden a los estados metaestables.



Como se desprende de la figura 1 a, la curva de las entalpías libres presenta en el punto de transición un cambio de pendiente sin discontinuidad. De ello resulta que la derivada primera de g y las derivadas superiores presentan en el punto de transición un salto discontinuo, como se ve en las figuras 1 b a 1 d. Por tanto en un cambio de fase de primer

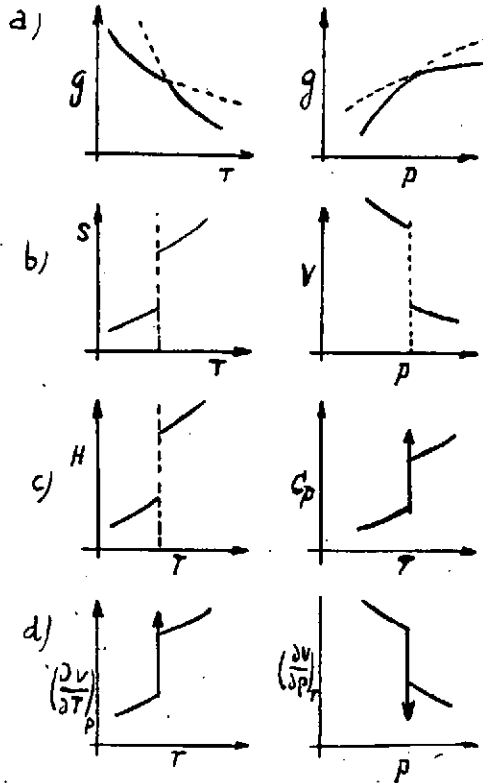


Fig. 1.—Variación de las funciones termodinámicas en los cambios de fase de primer orden.

orden, se cumplirán no sólo las igualdades (1), (2) y (3) y la discontinuidad de las funciones (5) y (6), sino que también presentarán un salto discontinuo la función entalpía, h y las derivadas de segundo orden de g , ligadas al calor específico C_p y a los coeficientes de dilatación, y compresibilidad, k , según las siguientes expresiones:

$$h = g - T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = g + TS \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} \quad (8)$$



$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -kv \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha v \quad (10)$$

Las magnitudes $C_p, \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ y $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ son infinitamente grandes en

el punto de transición. Además, como puede verse en la figura 1 el calor molar y los coeficientes de compresibilidad y dilatación varían muy suavemente en las proximidades del cambio de fase.

En contraste con estas transiciones de primer orden, existen otras transformaciones que se verifican sin discontinuidad en los valores específicos del volumen, entalpía y entropía. No hay variación en las magnitudes termodinámicas fundamentales, P, V y T y además no se presentan manifestaciones energéticas que implicarían variaciones entrópicas. En cambio, otras magnitudes como el coeficiente de dilatación, el coeficiente de compresibilidad y el calor específico experimentan un cambio discontinuo en la transición. Y con ellas, la viscosidad, la conductividad térmica, las propiedades magnéticas, conductoras, etc. Las más importantes de estas transiciones son las siguientes:

Las transiciones orden-desorden de algunas aleaciones.

La transformación del Helio-I líquido en Helio-II líquido en el punto «lambda».

El cambio de una sustancia ferromagnética en paramagnética en su punto de Curie.

La transición del estado superconductor al conductor en ausencia de un campo magnético.

Estas transiciones se denominan también de *segundo orden* porque en ellas las derivadas de segundo orden de la función específica de Gibbs presentan una discontinuidad a la temperatura de transición. En efecto, teniendo en cuenta (4) y las definiciones del coeficiente de dilatación, α , del coeficiente de compresibilidad k y del calor específico a presión constante, C_p , resulta:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}\right) \quad (11)$$

$$k = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T \quad (12)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p \quad (13)$$

En estas transiciones una o más de estas magnitudes experimenta cambios discontinuos. Igualmente podrían definirse transformaciones de tercer y cuarto orden o de grado superior. Las de segundo orden se denominan también transiciones «lambda» porque la variación del calor específico a presión constante con la temperatura en las proximidades del punto de transición, suele presentar la forma de la letra griega mayúscula «lambda» (fig. 10). Antes de alcanzar el punto de transición, C_p crece bruscamente, mientras que la correspondiente variación en las transiciones de primer orden es muy pequeña y solamente en el mismo punto de transición tiene lugar el salto discontinuo.

En la fig. 2 viene representada la variación que experimenta la entalpía libre de Gibbs y sus dos derivadas, el volumen y la entropía específi-

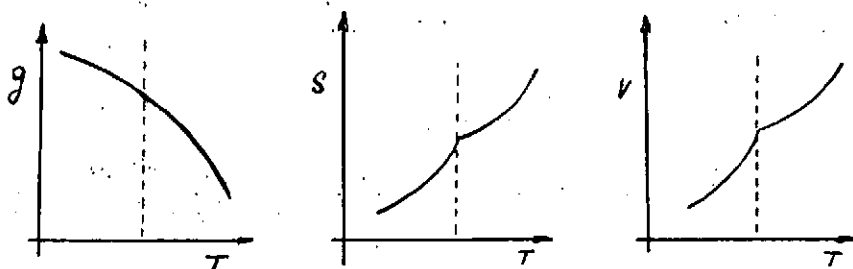


Fig. 2.—Variación de g , s y v con la temperatura para un cambio de fase de segundo orden.

ca en una transición de 2.º orden. En las de primer orden existe un cambio de pendiente de la función de Gibbs a la temperatura de transición y por tanto discontinuidades en el volumen y la entropía. En las de segundo orden no cambia la pendiente de la función de Gibbs, pero se presentan puntos singulares con cambios de pendiente en sus derivadas primeras, el volumen y la entropía. Por tanto, las derivadas segundas y las magnitudes relacionadas con ellas, α , k y C_p presentan un cambio discontinuo.

2. GENERALIZACION A SISTEMAS NO QUIMICOS

En el caso que el sistema realice un trabajo distinto al $p dv$ (fenómenos eléctricos, magnéticos o de tensión superficial) la fórmula (1) toma una forma general algo distinta. En efecto, sean x_k , y_k pares de magnitudes acopladas, como las indicadas en la Tabla I.

TABLA I

Variables extensivas e intensivas de un sistema

x_k	y_k	Sistema
Volumen, v	presión, $-p$	sistema químico
polarización, p	campo eléctrico, E	sistema eléctrico
imaneación, M	intensidad de campo, B	sólidos paramagnéticos
superficie, σ	tensión superficial, θ	película superficial

En Termodinámica, x_k se denomina comúnmente como la variable extensiva y y_k como la correspondiente coordenada intensiva. La variación de energía interna, dU se escribirá así:

$$dU = Tds - pdv + Edp + BdM + \theta d\sigma \quad (14)$$

expresión que presupone que tratamos con procesos reversibles.

Por consiguiente, introduciendo las siguientes funciones de estado:

$$f(T, x_k) = \text{energía libre específica de Helmholtz}$$

$$g(T, y_k) = \text{entalpía libre específica de Gibbs}$$

y teniendo en cuenta que:

$$f = u - Ts \quad (15)$$

$$g = f - \sum y_k x_k \quad (16)$$

resulta:

$$df = -s dT + \sum y_k dx_k \quad (17)$$

$$dg = -s dT - \sum x_k dy_k \quad (18)$$

Todas las variables de estado, s , p , E , B , T , v , P y M , resultan como simples derivadas del tipo:

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} = + y_k \quad (19)$$

$$\frac{\partial g}{\partial y_k} = - x_k \quad (20)$$

Con esta generalización las transiciones de fase de primer orden en el punto $(T_c, y_{k,c})$ vendrán caracterizadas por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 & s_1 &\neq s_2 \\ g_1 &= g_2 & x_1 &\neq x_2 \end{aligned} \quad (21)$$

Una transición de segundo orden vendrá definida por las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 & s_1 &= s_2 \\ g_1 &= g_2 & x_1 &= x_2 \end{aligned} \quad (22)$$

y por lo menos una de las siguientes desigualdades:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 g_1}{\partial T_1^2} &\neq \frac{\partial^2 g_2}{\partial T_2^2}, \text{ es decir, } \frac{\partial s_1}{\partial T} \neq \frac{\partial s_2}{\partial T} \\ \frac{\partial^2 g_1}{\partial T \partial y} &\neq \frac{\partial^2 g_2}{\partial T \partial y}, \text{ es decir, } \frac{\partial x_1}{\partial T} \neq \frac{\partial x_2}{\partial T} \\ \frac{\partial^2 g_1}{\partial y_k \partial y_c} &\neq \frac{\partial^2 g_2}{\partial y_k \partial y_c}, \text{ es decir, } \frac{\partial x_1}{\partial y_c} \neq \frac{\partial x_2}{\partial y_c} \end{aligned} \quad (23)$$

En general, una transición de fase en el punto $(T_c, y_{k,c})$ se dice que es de orden n cuando:

$$g_1 = g_2$$

y todas las derivadas parciales de g , de un orden inferior a n son iguales entre sí.

3. EL CALOR ESPECIFICO EN LOS CAMBIOS DE FASE

En los cambios de fase ordinarios o de primer orden el calor específico se hace infinito a la temperatura de transición. El comportamiento teórico responde a una curva del tipo indicado en la fig. 3.^a Sin embargo, existe una causa importante de desviación en el caso de las sustancias cristalinas debida a las interacciones mecánicas de regiones de diferente orientación cristalográfica. Tales son, por ejemplo, las sustancias ferromagnéticas y ferroeléctricas que presentan dominios con diferentes direc-

ciones de polarización y como este fenómeno está ligado con la estructura existen muchas orientaciones cristalográficas diferentes. La temperatura de transición se distribuye entonces dentro de un intervalo de temperaturas ΔT y la curva experimental $C_p(T)$ toma la forma de la fig. 3 b.

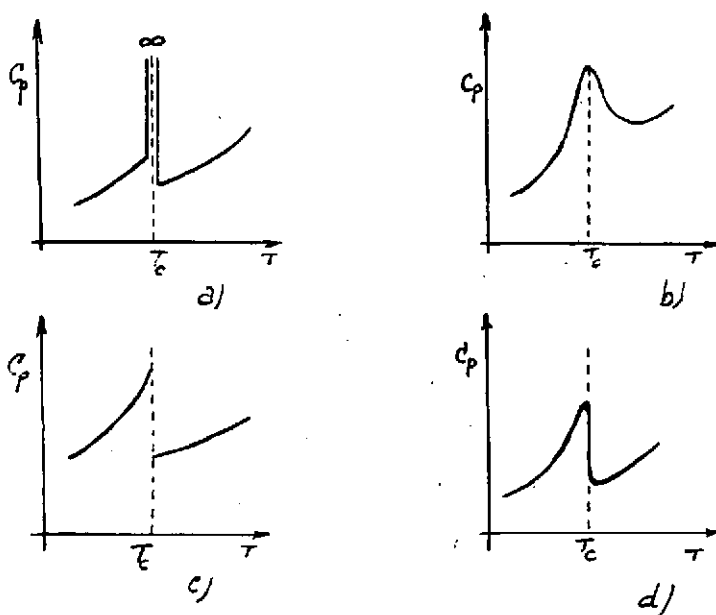


Fig. 3.—El calor específico en los cambios de fase.

En el caso de las transiciones de 2.º orden ya hemos indicado que existe un cambio discontinuo del calor específico en el punto de transformación. El comportamiento teórico responde a la gráfica de la fig. 3 c, pero de igual modo que en el caso anterior, debido a las interacciones mecánicas de diferentes orientaciones cristalográficas la curva experimental $C_p(T)$ se parece más a la indicada en la fig. 3 d, como lo demuestran los estudios realizados con TiO_3Ba , $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$, sal de Rochelle, etc. Los superconductores suministran numerosos ejemplos prácticos de transformaciones ideales de 2.º orden. Estos metales muestran una discontinuidad abrupta en el calor específico semejante a la indicada en la fig. 3 d

4. ECUACIONES DE CLAPEYRON Y EHRENFEST

Indicando las dos fases en cuestión por los subíndices 1 y 2 tendremos a una presión y temperatura determinada, P y T :

$$g_1 = g_2 \quad (24)$$

Si el cambio de fase tiene lugar en las condiciones $P + dP$ y $T + dT$, resulta:

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2 \quad (25)$$

Restando (24) y (25) resulta:

$$dg_1 = dg_2 \quad (26)$$

o sea:

$$-s_1dT + v_1dP = -s_2dT + v_2dP \quad (27)$$

de donde resulta:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (28)$$

y si la transformación es reversible, en virtud del segundo principio de la Termodinámica, se verifica:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} \quad (29)$$

que es la conocida *ecuación de Clapeyron*, que determina el cambio de presión con la temperatura a lo largo de la curva de equilibrio de las dos fases. L es el calor de transformación.

Las consecuencias inmediatas que se deducen de esta ecuación son numerosas. Por ejemplo, en los procesos de vaporización y sublimación, siempre ocurre que el volumen específico de la fase vapor, v_2 es mayor que el de la fase líquida o sólida, v_1 y además $L > 0$ (hay absorción de calor); por tanto, la pendiente de la curva $p = f(T)$ será siempre positiva (curva creciente). En cambio, en el fenómeno de fusión $v_2 \approx v_1$ y por tanto dp/dT tiende a valer infinito, es decir, la curva $P = f(T)$ será prácticamente vertical y con una pendiente ligeramente positiva si $v_2 > v_1$ (caso ordinario) o ligeramente negativa si $v_2 < v_1$ (caso del agua y del bismuto).

La misma fórmula puede escribirse también en la forma:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{L} \quad (30)$$

que determina la variación de la temperatura con la presión para la transición de una a otra fase. Por las mismas razones expuestas anteriormen-



te, los puntos de ebullición y sublimación se incrementarán siempre con la presión ($dT/dP > 0$). En cambio, el punto de fusión se eleva o disminuye al crecer la presión según que el volumen específico aumente o disminuya durante la fusión. Como de todos modos la diferencia $v_2 - v_1$ será siempre muy pequeña la curva $T = f(P)$ será prácticamente una línea horizontal y para variar el punto de fusión en un solo grado se requieren generalmente presiones superiores al centenar de atmósferas.

La ecuación de Clapeyron no es aplicable a los cambios de fase de segundo orden, porque si bien la hemos deducido a partir de la condición $g_1 = g_2$, que es cierta para ambos tipos de transición, conduce en este caso a una expresión indeterminada ya que $s_1 = s_2$ y $v_1 = v_2$.

En su lugar se utilizan las ecuaciones de Ehrenfest cuya deducción es bien simple:

De acuerdo con las condiciones expuestas:

$$ds_1 = ds_2 \quad (31)$$

y por tanto si T es la temperatura de transición:

$$Tds_1 = Tds_2 \quad (32)$$

De acuerdo con el segundo principio de la Termodinámica:

$$Tds = C_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (33)$$

y por tanto teniendo en cuenta la definición del coeficiente de dilatación α :

$$C_{p_1} dT - Tv\alpha_1 dp = C_{p_2} dT - Tv\alpha_2 dp \quad (34)$$

es decir:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{vT(\alpha_2 - \alpha_1)} \quad (35)$$

primera ecuación de Ehrenfest

Del mismo modo en las transiciones de segundo orden se verifica que:

$$dv_1 = dv_2 \quad (36)$$

y como:

Estudio termodinámico de los cambios de fase de segundo orden

POR

JOSE AGUILAR PERIS

Catedrático de Termología de la Facultad de Ciencias

1. INTRODUCCION

Es bien sabido que el estado de equilibrio de un cuerpo homogéneo se determina especificando dos magnitudes termodinámicas cualesquiera, por ejemplo, el volumen y la energía interna. Sin embargo, no hay razón ninguna para suponer que a cada par de valores V y U , el equilibrio corresponda a un estado uniforme del cuerpo. Puede ocurrir que para determinados valores de estas variables el cuerpo no sea homogéneo en equilibrio térmico, sino que exista en dos partes uniformes en contacto una con la otra y en estados diferentes. Tales estados de una sustancia que pueden existir simultáneamente en equilibrio unos con otros, mientras están en contacto, reciben el nombre de *fases*.

Las condiciones de equilibrio de ambas fases son bien conocidas. En primer lugar la temperatura debe ser la misma en los puntos de contacto. Igualmente, las presiones deben ser idénticas, ya que las dos fases deben ejercer fuerzas iguales y opuestas una sobre la otra en su superficie de contacto. Por último, las entalpías libres específicas de Gibbs de las dos fases (y por tanto, los respectivos potenciales químicos) deben ser también iguales como se deduce fácilmente aplicando el primero y segundo principio de la Termodinámica a una de estas transiciones. Estas condiciones pueden resumirse con las expresiones:



$$T_1 = T_2 \quad (1)$$

$$p_1 = p_2 \quad (2)$$

$$g_1 = g_2 \quad (3)$$

en las cuales el subíndice 1 representa la fase inicial y el subíndice 2 la fase final

En cambio, hay otras magnitudes que en las transiciones de fase ordinarias, fusión, vaporización, sublimación, transformaciones polimórficas, etc.) experimentan un cambio discontinuo. Tales son la entropía y el volumen específico, como lo demuestra la presencia en estas transiciones de manifestaciones energéticas y cambios importantes de densidad.

Teniendo en cuenta que la variación de la entalpía libre, dg , puede expresarse mediante la fórmula:

$$dg = -s dT + v dP \quad (4)$$

en donde s y v representan los correspondientes valores de la entropía y volumen específico y dT y dP las variaciones de temperatura y presión, resulta:

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T \quad (6)$$

Por consiguiente, podemos caracterizar las transiciones de fase ordinaria por cualquiera de las siguientes afirmaciones que son equivalentes:

- 1.^a) Hay un cambio discontinuo de entropía y volumen.
- 2.^a) Las derivadas de primer orden de las entalpías libres o funciones específicas de Gibbs cambian discontinuamente. Precisamente por esta razón cualquier cambio de fase que satisfaga estos requisitos es conocido como *cambio de fase de primer orden*.

Lógicamente las derivadas de segundo orden también experimentarán el cambio discontinuo en el punto de transición. La entalpía libre de una fase pura es una función unívoca de P y T , es decir, $g = f(P, T)$ representa una superficie espacial, análoga a la superficie PVT de los gases ideales. Las curvas representadas en la figura 1 a, representan las intersecciones de un plano isobaro o isoterma con las superficies g de ambas fases, es decir, las funciones $g_P = f(T)$ o $g_T = f(P)$. El punto donde se cortan corresponde a la coexistencia de fases y las líneas de puntos corresponden a los estados metaestables.



Como se desprende de la figura 1 a, la curva de las entalpías libres presenta en el punto de transición un cambio de pendiente sin discontinuidad. De ello resulta que la derivada primera de g y las derivadas superiores presentan en el punto de transición un salto discontinuo, como se ve en las figuras 1 b a 1 d. Por tanto en un cambio de fase de primer

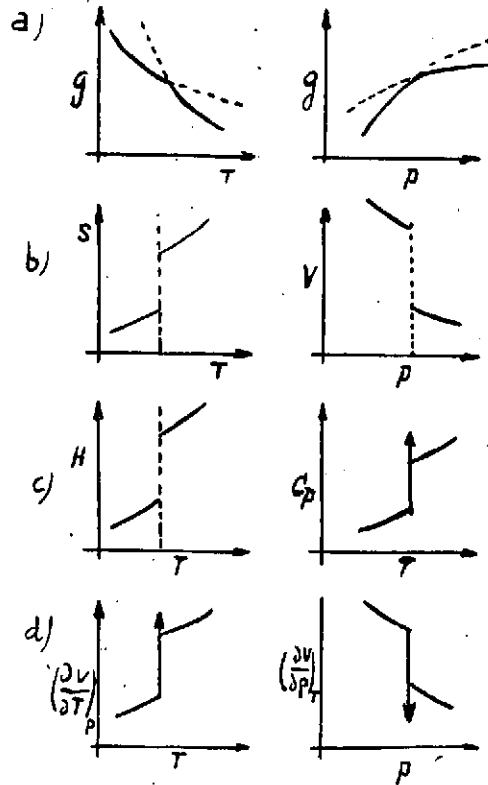


Fig. 1.—Variación de las funciones termodinámicas en los cambios de fase de primer orden.

orden, se cumplirán no sólo las igualdades (1), (2) y (3) y la discontinuidad de las funciones (5) y (6), sino que también presentarán un salto discontinuo la función entalpía, h y las derivadas de segundo orden de g ; ligadas al calor específico C_p y a los coeficientes de dilatación, y compresibilidad, k , según las siguientes expresiones:

$$h = g - T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = g + Ts \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} \tag{8}$$



$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -kv \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha v \quad (10)$$

Las magnitudes C_p , $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ y $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ son infinitamente grandes en

el punto de transición. Además, como puede verse en la figura 1 el calor molar y los coeficientes de compresibilidad y dilatación varían muy suavemente en las proximidades del cambio de fase.

En contraste con estas transiciones de primer orden, existen otras transformaciones que se verifican sin discontinuidad en los valores específicos del volumen, entalpía y entropía. No hay variación en las magnitudes termodinámicas fundamentales, P, V y T y además no se presentan manifestaciones energéticas que implicarían variaciones entrópicas. En cambio, otras magnitudes como el coeficiente de dilatación, el coeficiente de compresibilidad y el calor específico experimentan un cambio discontinuo en la transición. Y con ellas, la viscosidad, la conductividad térmica, las propiedades magnéticas, conductoras, etc. Las más importantes de estas transiciones son las siguientes:

Las transiciones orden-desorden de algunas aleaciones.

La transformación del Helio-I líquido en Helio-II líquido en el punto «lambda».

El cambio de una sustancia ferromagnética en paramagnética en su punto de Curie.

La transición del estado superconductor al conductor en ausencia de un campo magnético.

Estas transiciones se denominan también de *segundo orden* porque en ellas las derivadas de segundo orden de la función específica de Gibbs presentan una discontinuidad a la temperatura de transición. En efecto, teniendo en cuenta (4) y las definiciones del coeficiente de dilatación, α , del coeficiente de compresibilidad k y del calor específico a presión constante, C_p , resulta:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}\right) \quad (11)$$

$$k = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T \quad (12)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = - T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p \quad (13)$$

En estas transiciones una o más de estas magnitudes experimenta cambios discontinuos. Igualmente podrían definirse transformaciones de tercer y cuarto orden o de grado superior. Las de segundo orden se denominan también transiciones «lambda» porque la variación del calor específico a presión constante con la temperatura en las proximidades del punto de transición, suele presentar la forma de la letra griega mayúscula «lambda» (fig. 10). Antes de alcanzar el punto de transición, C_p crece bruscamente, mientras que la correspondiente variación en las transiciones de primer orden es muy pequeña y solamente en el mismo punto de transición tiene lugar el salto discontinuo.

En la fig. 2 viene representada la variación que experimenta la entalpía libre de Gibbs y sus dos derivadas, el volumen y la entropía específi-

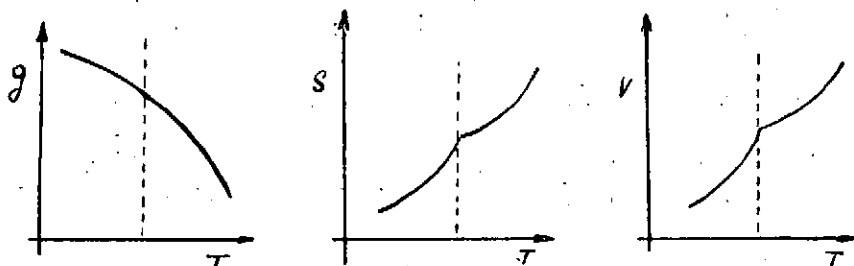


Fig. 2.—Variación de g , s y v con la temperatura para un cambio de fase de segundo orden.

ca en una transición de 2.º orden. En las de primer orden existe un cambio de pendiente de la función de Gibbs a la temperatura de transición y por tanto discontinuidades en el volumen y la entropía. En las de segundo orden no cambia la pendiente de la función de Gibbs, pero se presentan puntos singulares con cambios de pendiente en sus derivadas primeras, el volumen y la entropía. Por tanto, las derivadas segundas y las magnitudes relacionadas con ellas, α , k y C_p presentan un cambio discontinuo.

2. GENERALIZACION A SISTEMAS NO QUIMICOS

En el caso que el sistema realice un trabajo distinto al $p dv$ (fenómenos eléctricos, magnéticos o de tensión superficial) la fórmula (1) toma una forma general algo distinta. En efecto, sean x_k , y_k pares de magnitudes acopladas, como las indicadas en la Tabla I.

TABLA I

Variables extensivas e intensivas de un sistema

x_k	y_k	Sistema
Volumen, v	presión, $-p$	sistema químico
polarización, p	campo eléctrico, E	sistema eléctrico
imaneación, M	intensidad de campo, B	sólidos paramagnéticos
superficie, σ	tensión superficial, θ	película superficial

En Termodinámica, x_k se denomina comúnmente como la variable extensiva y y_k como la correspondiente coordenada intensiva. La variación de energía interna, dU se escribirá así:

$$dU = Tds - pdv + Edp + BdM + \theta d\sigma \quad (14)$$

expresión que presupone que tratamos con procesos reversibles.

Por consiguiente, introduciendo las siguientes funciones de estado:

$$\begin{aligned} f(T, x_k) &= \text{energía libre específica de Helmholtz} \\ g(T, y_k) &= \text{entalpía libre específica de Gibbs} \end{aligned}$$

y teniendo en cuenta que:

$$f = u - Ts \quad (15)$$

$$g = f - \sum y_k x_k \quad (16)$$

resulta:

$$df = -s dT + \sum y_k dx_k \quad (17)$$

$$dg = -s dT - \sum x_k dy_k \quad (18)$$

Todas las variables de estado, s , p , E , B , T , v , P y M , resultan como simples derivadas del tipo:

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} = + y_k \quad (19)$$

$$\frac{\partial g}{\partial y_k} = - x_k \quad (20)$$

Con esta generalización las transiciones de fase de primer orden en el punto $(T_c, y_{k,c})$ vendrán caracterizadas por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 \\ g_1 &= g_2 \end{aligned} \quad \begin{aligned} s_1 &\neq s_2 \\ x_1 &\neq x_2 \end{aligned} \quad (21)$$

Una transición de segundo orden vendrá definida por las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 \\ g_1 &= g_2 \end{aligned} \quad \begin{aligned} s_1 &= s_2 \\ x_1 &= x_2 \end{aligned} \quad (22)$$

y por lo menos una de las siguientes desigualdades:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 g_1}{\partial T_1^2} &\neq \frac{\partial^2 g_2}{\partial T_2^2}, \text{ es decir, } \frac{\partial s_1}{\partial T} \neq \frac{\partial s_2}{\partial T} \\ \frac{\partial^2 g_1}{\partial T \partial y} &\neq \frac{\partial^2 g_2}{\partial T \partial y}, \text{ es decir, } \frac{\partial x_1}{\partial T} \neq \frac{\partial x_2}{\partial T} \\ \frac{\partial^2 g_1}{\partial y_k \partial y_c} &\neq \frac{\partial^2 g_2}{\partial y_k \partial y_c}, \text{ es decir, } \frac{\partial x_1}{\partial y_c} \neq \frac{\partial x_2}{\partial y_c} \end{aligned} \quad (23)$$

En general, una transición de fase en el punto $(T_c, y_{k,c})$ se dice que es de orden n cuando:

$$g_1 = g_2$$

y todas las derivadas parciales de g , de un orden inferior a n son iguales entre sí.

3. EL CALOR ESPECIFICO EN LOS CAMBIOS DE FASE

En los cambios de fase ordinarios o de primer orden el calor específico se hace infinito a la temperatura de transición. El comportamiento teórico responde a una curva del tipo indicado en la fig. 3.^a Sin embargo, existe una causa importante de desviación en el caso de las sustancias cristalinas debida a las interacciones mecánicas de regiones de diferente orientación cristalográfica. Tales son, por ejemplo, las sustancias ferromagnéticas y ferroeléctricas que presentan dominios con diferentes direc-

ciones de polarización y como este fenómeno está ligado con la estructura existen muchas orientaciones cristalográficas diferentes. La temperatura de transición se distribuye entonces dentro de un intervalo de temperaturas ΔT y la curva experimental $C_p(T)$ toma la forma de la fig. 3 b.

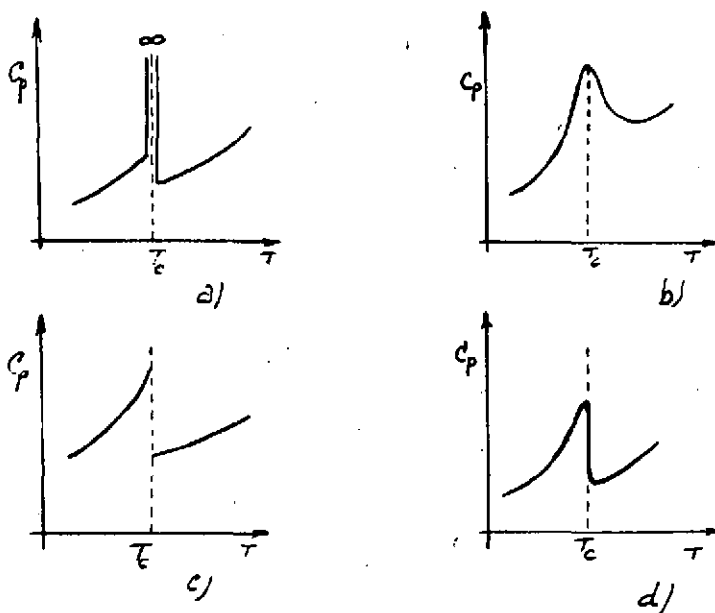


Fig. 3.—El calor específico en los cambios de fase.

En el caso de las transiciones de 2.º orden ya hemos indicado que existe un cambio discontinuo del calor específico en el punto de transformación. El comportamiento teórico responde a la gráfica de la fig. 3 c, pero de igual modo que en el caso anterior, debido a las interacciones mecánicas de diferentes orientaciones cristalográficas la curva experimental $C_p(T)$ se parece más a la indicada en la fig. 3 d, como lo demuestran los estudios realizados con TiO_3Ba , $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$, sal de Rochelle, etc. Los superconductores suministran numerosos ejemplos prácticos de transformaciones ideales de 2.º orden. Estos metales muestran una discontinuidad abrupta en el calor específico semejante a la indicada en la fig. 3 d

4. ECUACIONES DE CLAPEYRON Y EHRENFEST

Indicando las dos fases en cuestión por los subíndices 1 y 2 tendremos a una presión y temperatura determinada, P y T :

$$g_1 = g_2 \quad (24)$$

Si el cambio de fase tiene lugar en las condiciones $P + dP$ y $T + dT$, resulta:

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2 \quad (25)$$

Restando (24) y (25) resulta:

$$dg_1 = dg_2 \quad (26)$$

o sea:

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \quad (27)$$

de donde resulta:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (28)$$

y si la transformación es reversible, en virtud del segundo principio de la Termodinámica, se verifica:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} \quad (29)$$

que es la conocida *ecuación de Clapeyron*, que determina el cambio de presión con la temperatura a lo largo de la curva de equilibrio de las dos fases. L es el calor de transformación.

Las consecuencias inmediatas que se deducen de esta ecuación son numerosas. Por ejemplo, en los procesos de vaporización y sublimación, siempre ocurre que el volumen específico de la fase vapor, v_2 es mayor que el de la fase líquida o sólida, v_1 y además $L > 0$ (hay absorción de calor); por tanto, la pendiente de la curva $p = f(T)$ será siempre positiva (curva creciente). En cambio, en el fenómeno de fusión $v_2 \approx v_1$ y por tanto dp/dT tiende a valer infinito, es decir, la curva $P = f(T)$ será prácticamente vertical y con una pendiente ligeramente positiva si $v_2 > v_1$ (caso ordinario) o ligeramente negativa si $v_2 < v_1$ (caso del agua y del bismuto).

La misma fórmula puede escribirse también en la forma:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_2 - v_1)}{L} \quad (30)$$

que determina la variación de la temperatura con la presión para la transición de una a otra fase. Por las mismas razones expuestas anteriormen-



te, los puntos de ebullición y sublimación se incrementarán siempre con la presión ($dT/dP > 0$). En cambio, el punto de fusión se eleva o disminuye al crecer la presión según que el volumen específico aumente o disminuya durante la fusión. Como de todos modos la diferencia $v_2 - v_1$ será siempre muy pequeña la curva $T = f(P)$ será prácticamente una línea horizontal y para variar el punto de fusión en un solo grado se requieren generalmente presiones superiores al centenar de atmósferas.

La ecuación de Clapeyron no es aplicable a los cambios de fase de segundo orden, porque si bien la hemos deducido a partir de la condición $g_1 = g_2$, que es cierta para ambos tipos de transición, conduce en este caso a una expresión indeterminada ya que $s_1 = s_2$ y $v_1 = v_2$.

En su lugar se utilizan las ecuaciones de Ehrenfest cuya deducción es bien simple:

De acuerdo con las condiciones expuestas:

$$ds_1 = ds_2 \quad (31)$$

y por tanto si T es la temperatura de transición:

$$Tds_1 = Tds_2 \quad (32)$$

De acuerdo con el segundo principio de la Termodinámica:

$$Tds = C_p dT - T \left(\frac{\delta \bar{v}}{\delta T} \right)_p dp \quad (33)$$

y por tanto teniendo en cuenta la definición del coeficiente de dilatación α :

$$C_{p_1} dT - T v \alpha_1 dp = C_{p_2} dT - T v \alpha_2 dp \quad (34)$$

es decir:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{v T (\alpha_2 - \alpha_1)} \quad (35)$$

primera ecuación de Ehrenfest

Del mismo modo en las transiciones de segundo orden se verifica que:

$$dv_1 = dv_2 \quad (36)$$

y como:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dp \quad (37)$$

introduciendo los coeficientes de dilatación y compresibilidad resulta:

$$\alpha_1 v dT - k_1 v dp = \alpha_2 v dT - k_2 v dp \quad (38)$$

es decir:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{k_2 - k_1} \quad (39)$$

o segunda ecuación de Ehrenfest.

Estas ecuaciones juegan el mismo papel que las de Clapeyron en las transiciones de primer orden. Los incrementos de α y C en la primera ecuación y los de α y k en la segunda tienen en general el mismo signo. Por tanto $dT/dp > 0$, es decir, la temperatura de transición crece al aumentar la presión, lo mismo que en la mayor parte de las transiciones de primer orden.

Como ejemplos de estas transiciones estudiamos a continuación las transiciones orden-desorden de algunos cristales y el cambio de fase del He I en He II líquido en el punto «lambda»

5. TRANSICIONES ORDEN-DESORDEN

Consideremos una aleación binaria compuesta de números iguales de dos tipos de átomos metálicos A y B. La aleación se dice que está ordenada si los átomos A y B están en una disposición periódica regular uno con respecto al otro como indica la fig. 4 a. La aleación está desordenada si los átomos A y B están desordenados al azar como indica la fig. 4 b.

El sistema se considera completamente ordenado en el cero absoluto. Se hace menos ordenado a medida que crece la temperatura, hasta que alcanza un valor por encima del cual el desorden es completo. Todos estos procesos de segundo orden tienen en común que, dentro de un amplio intervalo de temperaturas o presiones el sistema se transforma de una a otra fase y la transformación termina en el punto «lambda». Esto contrasta en las transformaciones de primer orden, en las cuales la transición tiene lugar a una temperatura y presión determinada.

Si la aleación se enfría rápidamente desde altas temperaturas puede producirse por debajo del valor de transición un estado metastable en el cual el estado de desorden está prácticamente «congelado». También

puede darse el caso de pasar de un estado ordenado a otro desordenado a temperatura constante mediante una irradiación intensa con partículas nucleares.

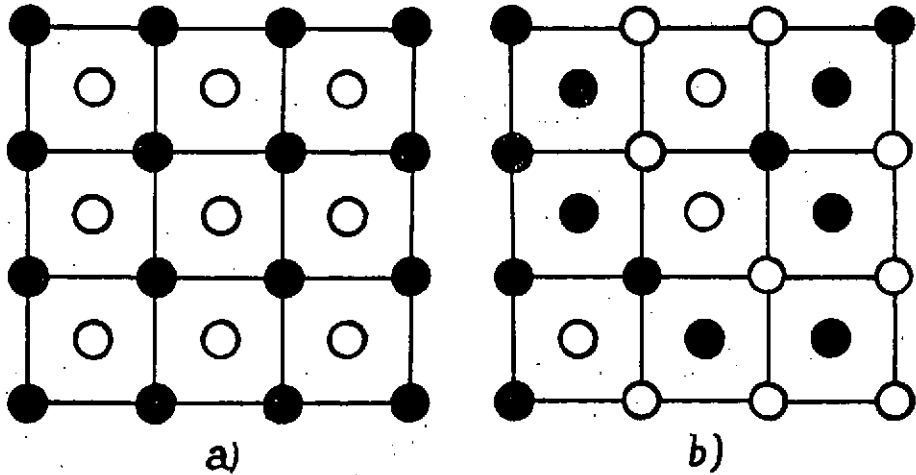


Fig. 4.—Estructura ordenada (a) y desordenada (b) de una aleación binaria.

El grado de ordenamiento puede investigarse experimentalmente por diversos métodos, siendo indudablemente el más apropiado el de difracción por rayos X. La estructura desordenada de la fig. 4 b tendrá líneas de difracción en las mismas posiciones que si los puntos reticulares estuvieran ocupados por un solo tipo de átomo, ya que la fuerza dispersora efectiva de cada plano es igual a la media de las correspondientes a A y B. En cambio, la estructura ordenada dá lugar a líneas «extra» de difracción que no poseen la estructura desordenada: son las llamadas «líneas de superestructura» que caracterizan la difracción de las redes A y B por separado.

En las redes cristalinas se denominan «correctos» aquellos puntos en los cuales se sitúan átomos de una clase determinada cuando el cristal está perfectamente ordenado y «falsos» aquellos a donde se dirigen algunos de los átomos cuando el cristal se desordena.

En muchos de los casos que nos afectan en conexión con las transiciones de segundo orden, resulta que los puntos reticulares «correctos y falsos» son geoméricamente indistinguibles y sólo difieren en las diferentes probabilidades de ocupación por un átomo de una clase determinada.

Si estas probabilidades se hacen iguales para los puntos correctos y falsos, estos puntos se hacen equivalentes y por tanto, ocurrirán nuevos ele-

mentos de simetría, es decir, la simetría de la red se incrementará. Tal cristal se halla *desordenado*.

El ejemplo mejor conocido de las transiciones orden-desorden es el que tiene lugar en la aleación cobre-zinc con una composición aproximada del 50 % de cada componente. La aleación completamente ordenada está formada por una red cúbica con los átomos de Zn en los vértices y los átomos de Cu en los centros de las celdas (o viceversa) dando una estructura en la cual cada átomo de cobre está rodeado por ocho de Zn y cada átomo de zinc por ocho de cobre.

Cuando tiene lugar el desorden (debido a un incremento de temperatura) los átomos de Cu y Zn cambian de lugar, es decir, en todos los puntos de la red hay una probabilidad (no nula) para la presencia de cualquiera de los dos átomos, de tal modo que cada átomo de cobre por término medio estará rodeado por cuatro de cobre y cuatro de zinc. En tanto los átomos de Cu y Zn no tienen la misma posibilidad de estar en los vértices o en los centros (cristal ordenado parcialmente) estos puntos no son equivalentes y la simetría de la red continúa como antes. Pero tan pronto como estas posibilidades se hacen iguales, todos los puntos de la red se hacen equivalentes y la simetría de la red se incrementa: ha tenido lugar la transición de segundo orden. La capacidad calorífica del cristal presenta una anomalía «lambda» como indica la fig. 5. Esta anomalía está ligada con la energía interna extra requerida para desordenar la estructura cristalina.

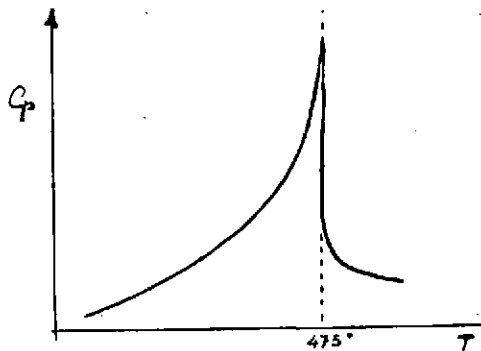


Fig. 5.—Variación del calor específico de la aleación cobre-zinc con la temperatura

Para cada estado de ordenamiento se puede introducir alguna característica, z (*grado de ordenamiento*), definida de modo que se anule para una fase desordenada y que tenga valores no nulos, positivos o negativos, para cristales con varios grados de ordenamiento. Así para la aleación Cu-Zn, z puede definirse como:

$$z = \frac{\omega_{Cu} - \omega_{Zn}}{\omega_{Cu} + \omega_{Zn}}$$

donde ω_{Cu} y ω_{Zn} representan las probabilidades de que los átomos de cobre y zinc permanezcan en algún punto particular de la red.

Hay que destacar el hecho esencial de que la simetría del cristal sólo cambia (crece) en el momento que z se hace exactamente cero; los grados de ordenamiento, arbitrariamente pequeños (pero no nulos) poseen todavía la misma simetría que el cristal completamente ordenado. Si al elevar la temperatura, el grado de ordenamiento se anula mediante un salto discontinuo desde un cierto valor finito, entonces la transición es de primer orden, ya que un cambio brusco en el ordenamiento supone un cambio discontinuo de entropía. Por el contrario, si el grado de ordenamiento va disminuyendo continuamente sin saltos, hasta el punto de transición, la transformación es de segundo orden.

6. TRANSFORMACION DEL He I EN He II

El helio presenta una conducta única a bajas temperaturas (próximas a 4° K). Como puede verse en el diagrama PVT del Helio (fig. 6) cuando esta substancia en la fase vapor se comprime exotérmicamente a temperaturas comprendidas entre 5,25° K y 2,18° K se condensa en una fase

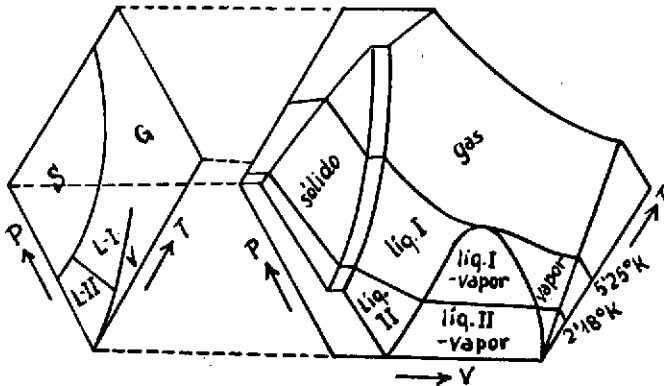


Fig. 6 —Superficie PVT del He a bajas temperaturas.

líquida llamada He I. Pero si se reduce más dicha temperatura (llamada punto λ) resulta una fase distinta, también líquida, llamada He II. Como puede verse en el diagrama (línea λ) ambas fases líquidas pueden coexistir en equilibrio en un intervalo de temperaturas y presiones sin discon-

tinuidades en el volumen específico y sin calor latente de transición, pero con una serie de propiedades que le distingue claramente como ejemplo de una transición de segundo orden.

Si proyectamos la superficie PVT sobre el plano PT veremos mejor la posición relativa de las distintas fases (fig. 7). Observamos la falta del

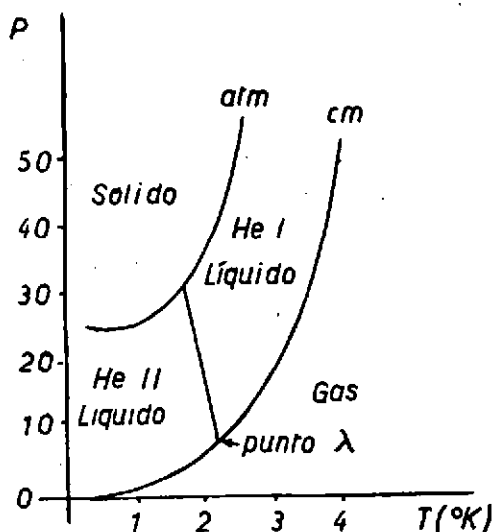


Fig. 7.—Diagrama PT del He a bajas temperaturas

equilibrio sólido - vapor y por tanto no existe el punto triple sólido - líquido - vapor. En cambio existen dos puntos triples correspondientes a la coexistencia sólido + He I + He II y vapor + He I + He II.

La fase líquida está dividida en dos partes por la línea λ que separa el He I y el He II. Esta se extiende hasta el 0°K , de tal modo que la fase sólida no se alcanza a presiones menores de 25 atmósferas y es interesante observar que puede existir a temperaturas superiores a la crítica. Sus propiedades son tan singulares entre 1 y 2°K que puede considerarse como un cuarto estado de la materia.

La transición He I - He II fué observada por vez primera por Kamerlingh-Onnes realizando medidas de densidad del Helio líquido, al comprobar la existencia de un máximo a $2,18^{\circ}\text{K}$ (fig. 8). Al disminuir la temperatura por debajo de este valor, la densidad del líquido disminuye indicando que el coeficiente de dilatación α es negativo. En la fig. 9 podemos ver la variación de α con T y cómo en el punto λ hay un salto brusco pasando de un valor positivo a otro negativo, lo cual constituye una de las características fundamentales de los cambios de segundo or-

den. Después se incrementa de nuevo hasta valer cero en el 0°K , de acuerdo con el tercer principio de la Termodinámica.

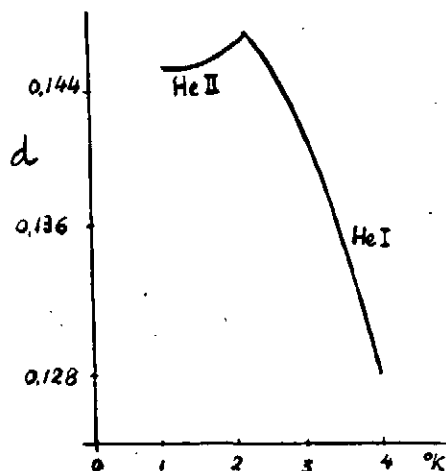


Fig. 8.—Variación de la densidad del helio con la temperatura

Las medidas posteriores del calor de vaporización, la constante dieléctrica y el calor específico dieron una amplia confirmación de esta conclusión, pues todas estas propiedades presentaban anomalías a la misma temperatura. La curva que relaciona el calor específico con la temperatu-

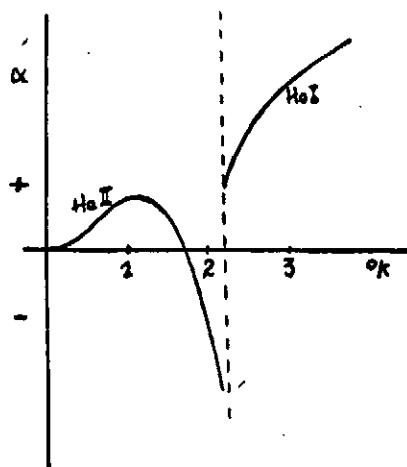


Fig. 9.—Variación del coeficiente de dilatación del helio con la temperatura

ra es particularmente significativa (fig. 10); crece bruscamente en las proximidades de la temperatura de transición y allí presenta una disconti-

nidad. No existe calor latente asociado a la transición λ y por tanto, reúne todas las condiciones de una transición de segundo orden en el sentido propuesto por Ehrenfest, es decir, va acompañada de discontinuidades en las segundas derivadas de la entalpía libre de Gibbs, tales como el calor específico, la compresibilidad isoterma y el coeficiente de dilatación térmica.

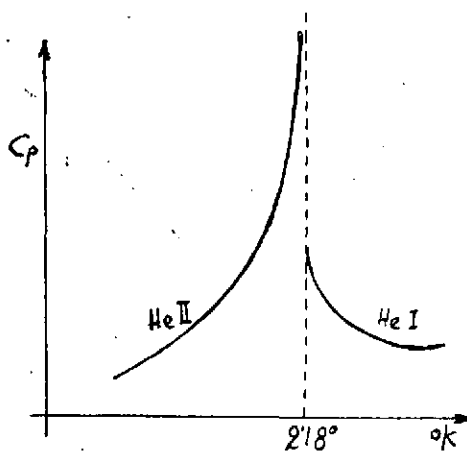


Fig. 10.—Variación del calor específico del helio con la temperatura

El cambio en el *coeficiente de compresibilidad* es demasiado pequeño para medirlo experimentalmente, pero puede calcularse con ayuda de las ecuaciones de Ehrenfest. En efecto, por la 1.^a:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_p^I - C_p^{II}}{T\alpha(\alpha^I - \alpha^{II})}$$

puede calcularse la pendiente de la línea λ que resulta ser de -78 atm/grado y sustituyendo en la 2.^a de Ehrenfest:

$$-78 = \frac{\alpha^{II} - \alpha^I}{k^{II} - k^I}$$

se determina $k^{II} - k^I$ que resulta valer $-6,2 \times 10^{-10}$.

Esta discontinuidad en el valor de K repercute en la velocidad de una onda sonora que se propague en el He líquido a temperaturas próximas a las de la transición, ya que, como es sabido, el coeficiente de compresibilidad isoterma k viene relacionado con la velocidad v del sonido por la fórmula:

$$v = (\gamma/\rho k)^{1/2}$$

siendo ρ el valor de la densidad del fluido y γ la relación entre los calores específicos.

Como γ varía rápidamente con la temperatura y su valor no es exactamente conocido en el punto λ , es difícil precisar teóricamente la discontinuidad de v en función de la discontinuidad de k , pero los valores experimentales pueden verse en la gráfica de la fig. 11.

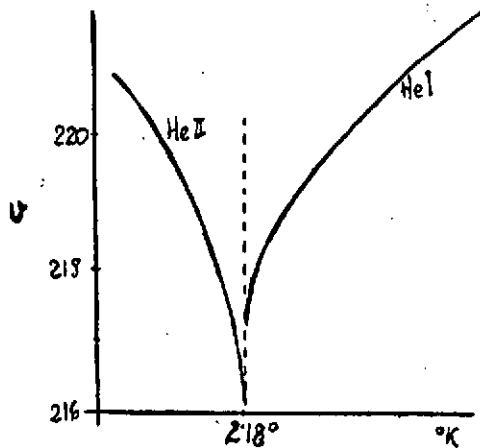


Fig. 11.—Velocidad del sonido en el helio líquido

El He II posee una *conductividad térmica* extraordinariamente alta: 800 veces la de la plata sólida. Precisamente esta propiedad se aprovecha para conocer cuando se ha alcanzado el punto λ , pues debido al rápido crecimiento de la conductividad, cesa bruscamente el violento burbujeo de ebullición que se observa al enfriar el He, debido al calor que inevitablemente atraviesa el vaso aislante donde se está obteniendo.

7. VISCOSIDAD DEL He II: TEORIAS DE LANDAU, LONDON Y TISZA

Uno de los hechos experimentales más significativos en el estudio del He II es la discordancia de resultados que se obtienen al medir su viscosidad. Cuando esta magnitud se determina a partir del amortiguamiento del movimiento de una superficie metálica que gira en su interior, se encuentran valores que decrecen rápidamente, pero de un modo continuo cuando la temperatura disminuye en las proximidades del punto «lamb-

da». En cambio, cuando se mide el flujo de un fluido a través de una abertura muy estrecha (método de Poiseuille) resulta para la viscosidad un valor extraordinariamente pequeño, y el flujo parece desobedecer las ecuaciones hidrodinámicas de Stokes-Navier que normalmente le determinan.

Para explicar esta conducta anómala del He II, Landau emitió en 1941 la siguiente hipótesis. Los niveles energéticos del He II líquido consistían en dos series de estados energéticos que se solapaban de un modo continuo: una representaba los niveles para los cuantos sonoros o *fonones* (ondas sonoras longitudinales cuantizadas) y la otra los cuantos turbilionario o *rotones*.

Con esta base Landau construyó una hidrodinámica cuántica que explicaba perfectamente muchas de las propiedades del He II líquido. Los fonones y rotones correspondían al componente fluido normal y el substratum de átomos no excitados constituía el superfluido. Como el número de rotones disminuye exponencialmente con la temperatura, mientras que el de fonones varía de acuerdo con la ley T^3 , a temperaturas inferiores a 0,6° K, las únicas excitaciones importantes eran las de los fonones.

La teoría de Landau está basada ampliamente en argumentos intuitivos y la naturaleza precisa de los rotones no está demasiado clara. Sin embargo, ha permitido explicar los fenómenos de viscosidad del Helio, así como las anomalías que se presentan en el coeficiente de conductividad térmica, calor específico y fenómenos acústicos a bajas temperaturas.

Otro punto de vista fué desarrollado por London partiendo de la mecánica cuántica estadística, sugiriendo que la formación del He II líquido a partir de He I podía considerarse como un tipo especial de condensación cuántica denominado *condensación de Bose-Einstein*. Este fenómeno no supone ninguna separación física de los dos componentes, ya que la «condensación» no tiene lugar en el espacio ordinario, sino en el espacio de momentos, donde las partículas «condensadas» tienen una *energía puntual* cero dada por la expresión $h^2/8\pi^2m\Delta x^2$ siendo m la masa de la partícula confinada en una región de tamaño Δx .

De acuerdo con esta idea el átomo de He que contiene un número par de partículas elementales no está sujeto al principio de exclusión y por tanto obedece la estadística de Bose-Einstein. En un gas de tales partículas existe una temperatura crítica por debajo de la cual una fracción finita de todos los átomos se encuentra en el estado fundamental y el resto se distribuye entre los estados excitados del sistema. London asociaba la temperatura de condensación con el punto λ e identificaba la fracción «condensada» con el He superfluido y la fracción excitada con el fluido normal.

Este modelo conduce a valores correctos para T y para la entropía en el punto de transición; sin embargo, como era de esperar para un modelo de gas ideal, existen diversas discrepancias entre la teoría y la experiencia. Entre otras cosas la transición en un gas de Bose - Einstein es de tercer orden, mientras que la transición observada en el helio es de segundo orden.

Ambos puntos de vista de Landau y London han sido descritos de nuevo por Tisza en un lenguaje pintoresco que aunque no debe tomarse al pie de la letra, tiene la virtud de su simplicidad y ha resultado muy útil al físico experimental. La idea fundamental es que el Helio líquido consta de una mezcla de dos flúidos que corresponden a las dos diferentes fases dinámicas de un gas de Bose - Einstein por debajo de su temperatura crítica. Uno de estos flúidos, que corresponde a la energía en exceso sobre la energía puntual cero es el helio normal He I que no posee otra propiedad anómala que la de permanecer líquido a muy bajas temperaturas. El otro flúido o superflúido posee la energía puntual cero y sus propiedades son totalmente anómalas. Su viscosidad es prácticamente nula y no transporta entropía. Esta es la razón por la cual el helio fluye tan fácilmente a través de pequeñas aberturas pues el líquido superflúido no posee viscosidad y el líquido normal queda atrás y no toma parte en el flujo. Idealmente la temperatura sería la del cero absoluto, pero debido a su pequeña capacidad calorífica la temperatura es algo superior. Tisza predijo que la magnitud de este efecto de enfriamiento debería valer ρST por unidad de volumen de He II transportado, siendo S la entropía específica y ρ la densidad. Esta predicción fué confirmada por Kapitza, Meyer y Mellink (1947).

8. CONCLUSION

Existen dos tipos de transiciones de fase totalmente distintas. Por una parte las transiciones de primer orden, acompañadas de cambios importantes de densidad y de manifestaciones energéticas. Vienen regidas por la ecuación de Clapeyron. Las dos fases existen en presencia con una superficie de separación claramente delimitada. Su coexistencia en equilibrio supone, según la regla de las fases, la pérdida de un grado de libertad.

Por otra parte, las transiciones de segundo orden vienen caracterizadas por la ausencia de cambios de densidad y de entropía. No existe entre los dos estados una superficie de separación; no hay tensión superficial entre



el He I y el He II o separación física entre el hierro ferromagnético y el hierro paramagnético en el punto de Curie. Para comprobar que ha habido un cambio de estado hemos de acudir a otras propiedades de la materia como son la dilatación térmica, la conductividad térmica o eléctrica, el calor específico, la viscosidad, etc., pero los dos estados obtenidos no constituyen dos fases diferentes en el sentido termodinámico, es decir, al aplicar la regla de las fases a un punto «lambda» no hay pérdida de un grado de libertad.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- G. FISHER.—*Am. Journal of Phys.* 25, 100 (1957).
- P. EHRENFEST.—*Kamerlingh Onnes Lab. Leiden*, XX, 75 b (1933).
- K. MENDELSSOHN.—*Handbook of Physics*. Springer. Verlag. Berlín, 1956, vol. XV, p. 370.
- F. LONDON.—*Superfluids*, Wiley & Sons, vol. II (1954).
- P. KAPITZA.—*Nature*, 141, 74 (1938).
- C. KITTEL.—*Introd. to. Solid State Physics*, Wiley & Sons, New York (1956).
- L. PAGE.—*Introd. to Theoretical Physics*. Van Nostrand Co. (1935).
- L. TISZA.—*Nature*, 141, 913 (1938).
- C. E. CHASE.—*Am. Journal of Phys.* 24, 136 (1956).
- L. D. LANDAU y E. M. LIFSHITZ.—*Statistical Physics*, Pergamon, Londres (1958).
- M. W. ZEMANSKY. *Heat and Thermodynamics*, Mc Graw Hill, New York (1957).
- G. KORTUM.—*Einführung in die chemische thermodynamik*, Vandenhoeck, Göttingen (1960).
- SLATER.—*Introduction to Chemical Physics*. Mc. Graw Hill, New York (1939).