REVISTA CUBANA DE FÍSICA Vol. VII, No. 2, 1987

Regla del suavizamiento del cambio de propiedades en las interfases.

R. Roque-Malherbe
Centro Nacional de Investigaciones Científicas

La hipótesis que pretendemos discutir es que al pasar de una fase a otra, a través de una interfase, una propiedad macroscópica "P" no cambiará bruscamente, sino que lo hará de forma suave, esto es, que no se cumplirán variaciones del tipo:

$$P = \begin{cases} P_o & z_a < z < z_o \\ 0 & z > z_o \end{cases} \tag{1}$$

donde "z" es la coordenada perpendicular a la interfase, sino que se realizarán las configuraciones

$$P = P\ (z) \tag{2}$$

descritas por funciones continuas. Esto es

$$\frac{d\ P\ (z)}{dz} \neq \delta(z-z_o)$$

Utilizando la termodinámica, trataremos de justificar esta REGLA:

Es evidente que la entropía de un sistema descrito por (1) es menor que la de un sistema descrito por (2) ya que el número de estados accesibles al sistema descrito por (2) es mayor que este mismo parámetro referido a (1), siendo por otra parte (2) una función continua relativamente arbitraria en la cual el sistema puede acomodar tantas configuraciones como le permiten las constricciones del marco en que se desenvuelve este sistema, sin más restricciones que estas impuestas por la realidad. Así:

(3) $$S(2) > S(1)$$

La energía de nuestro sistema en las distintas configuraciones puede representarse de acuerdo con:

(4) $$E = E(\{a_i\})$$

donde $\{a_i\}$ son un conjunto de parámetros que caracterizan las diferentes configuraciones. En principio existe una configuración de equilibrio donde los parámetros toman el conjunto de valores $\{a_i\}$ de tal forma que:

(5) $$\left.\frac{\partial E}{\partial a}\right|_{a_i^\circ} = 0 \qquad \left.\frac{\partial^2 E}{\partial a^2}\right|_{a_i^0} > 0$$

O sea que en el espacio de los parámetros $\{a_i\}$ existe un mínimo para la energía, lo cual garantiza la estabilidad de dicha configuración de equilibrio. Si escribimos ahora:

(6) $S = S(\{a_i\})$ existe también $S_o = S(\{a_i^\circ\})$

Si suponemos ahora que la configuración de equilibrio es (1) entonces de acuerdo con la condición de equilibrio termodinámico para este sistema a temperatura y volumen constantes tendremos:

(7) $$\Delta F = (E(2) - E(1)) - T(S(2) - S(1)) < 0$$

y como para la configuración de equilibrio E es mínima entonces $(E(2)-E(1)) > 0$ y por lo tanto (7) se cumplirá sólo si $(S(2)-S(1))T > (E(2)-E(1))$ pues demostramos que $(S(2)-S(1)) > 0$ lo cual implica que el sistema no sería tan estable como aquel en que el estado de equilibrio fuera del tipo (2), donde $\Delta F < 0$ siempre. O sea las configuraciones del tipo (2) son más probables estadísticamente y más estables termodinámicamente lo cual justifica la REGLA.