

## Tema 13: Introducción a la teoría de los cambios de fase: teoremas de Yang y Lee

- Fase termodinámica
- Ceros de la función de partición.
- Teoremas de Yang y Lee.
- Consecuencias. Cambios de fase y clasificación.

### Introducción a la teoría de los cambios de fase

Fase termodinámica:

Para que un sistema “permanezca en una fase” (estado homogéneo de equilibrio), condición necesaria que ecuación de estado satisfaga los **criterios de estabilidad**

que, para un fluido simple, por ejemplo, establecen que ha de ser:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0 \quad (60)$$

Si se satisfacen, la homogeneidad del sistema es estable tanto frente a perturbaciones externas como internas.

Pero la naturaleza de algunos sistemas es tal que estas condiciones dejan de verificarse para ciertos valores de (ej.)  $T$ , llegando un momento (al ir variando el estado del sistema) en el que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (61)$$

Esta situación se detecta experimentalmente con facilidad pues, a partir de ese estado, el sistema comienza a “separarse en dos fases” que coexisten en equilibrio, ej, una fase líquida y otra vapor.<sup>36</sup>

Se dice entonces que el sistema sufre un **cambio de fase** o que hay una **transición entre fases**.

---

<sup>36</sup>Recordad la divergencia de las fluctuaciones en el punto. crítico.

El estudio experimental de estos cambios de fase nos ha enseñado que vienen asociadas, casi por definición, con discontinuidades, divergencias u otros comportamientos no-analíticos de ciertas magnitudes termodinámicas tales como calores específicos y susceptibilidades.

Por ejemplo, en la transición líquido-vapor diverge la compresibilidad isoterma,

$$K_T = - \left[ v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]^{-1},$$

revelando que ya no se cumple (60) sino (61), lo que se manifiesta en la **opalescencia crítica**.

Y estas situaciones son interesantísima en todas las ramas de la física actual (y en otras disciplinas). Pero ahora no interesa fenomenología, sino:

uno puede preguntarse entonces en qué condiciones el formalismo de la FE, *sin recurrir a modelo concreto alguno*, es capaz de dar cuenta de un cambio de fase (**CF**), o

más concretamente, cuándo es capaz (si lo es) de reproducir esos comportamiento no-analíticos que las caracterizan.

Éste es, esencialmente, el contenido de la teoría de Yang-Lee de la que vamos a ver sus puntos más importantes y algunas de sus implicaciones.<sup>37</sup>

---

<sup>37</sup>Véanse los libros de Thompson, Ruelle, Ma, Pathria y Huang.

## Una duda razonable

Empiezo notando cómo es razonable pensar que el formalismo desarrollado pudiera **no** ser capaz de reflejar el fenómeno de los CF. De hecho, vamos a ver cómo el formalismo más general no las refleja (lo que pondrá en evidencia que sólo el caso  $V \rightarrow \infty$  es físicamente relevante).

Como ilustración primera, supongamos un sistema clásico de  $N$  “moléculas” confinadas en  $V$  descritas por el hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Psi(1, \dots, N)$$

con

- $\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$  es la energía cinética de las moléculas libres
- $\Psi$  es la parte potencial que suponemos sólo depende de posiciones y puede escribirse  $\Psi = \sum_{i < j} \varphi_{ij}$  con  $\varphi_{ij}$  potenciales (efectivos) entre dos cuerpos.

La función de partición canónica, una vez realizadas las integraciones sobre los momentos, es

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \Psi}, \quad \Lambda = \sqrt{h^2 / 2\pi m k_B T},$$

que tendrá buen comportamiento en sus argumentos y es real y positiva,  $Q_N > 0 \forall N$  (y tomamos  $Q_0 \equiv 1$  por convenio). De aquí puede escribirse la macrocanónica,

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N \geq 0} z^N Q_N(V, T), \quad z \equiv e^{\mu/kT}.$$

La presión y el volumen específico vienen entonces dados por:<sup>38</sup>

$$\beta P = \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V, T)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{\partial}{\partial \ln z} \left[ \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V, T) \right].$$

Son una ecuación de estado paramétrica del sistema con parámetro  $z$ .

En este contexto nos preguntamos, desde punto de vista puramente matemático y general, por comportamiento de  $P = P(v)$  para valor fijo de  $V$ .

Empezamos notando que, para moléculas reales en  $V$  fijo:

siempre  $\exists$  límite superior para  $N$ ,  $N_m$ , es decir, n<sup>o</sup> máximo que puede empaquetarse en  $V$ , debido al núcleo fuertemente repulsivo de los potenciales reales.

Se tiene en la práctica  $N_m \propto V/\sigma^3$ ,<sup>39</sup> donde  $\sigma$  es una medida de ese núcleo (ej, el radio de la esfera dura).

En consecuencia,

$$Q_N(V, T) = 0, \quad N > N_m(V)$$

(es decir, esos estados tienen energía infinita) y, a todos los efectos prácticos,  $\Xi$  es un polinomio en  $z$  de grado máximo  $N_m(V)$  :

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{N_m} z^N Q_N(V, T)$$

---

<sup>38</sup>Notemos que  $v = V/\langle N \rangle$  es aquí un parámetro independiente de  $V$ . La segunda ecuación se sigue entonces de que  $\langle N \rangle = \Xi^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \Xi$  y  $\frac{1}{v} = n = \langle N \rangle / V$ .

<sup>39</sup>Es suficiente con que  $N_m$  sea creciente con  $V$ .

cuyos coeficientes son definidos reales y positivos.<sup>40</sup>

Sean

$$z_k = z_k(V, T), \quad k = 1, 2, \dots, N_m$$

las  $N_m$  raíces de la ecuación algebraica:

$$\sum_{N=0}^{N_m} Q_N(V, T) z^N = 0. \quad (62)$$

Se tiene que:

- dependen de  $V$  y  $T$ , pues las  $Q_N$  tienen esa dependencia;
- son generalmente números complejos y, si reales, han de ser negativos: no puede satisfacerse (62) con  $z$  real y positivo pues los  $Q_N$  son reales y positivos;
- han de distribuirse en el plano complejo con simetría respecto del eje real: han de aparecer necesariamente por parejas, es decir,  $z_k$  y su complejo conjugado  $z_k^*$
- podemos escribir  $\Xi$  en función de sus ceros:<sup>41</sup>

$$\Xi(z, V, T) = \prod_{k=1}^{N_m} \left(1 - \frac{z}{z_k}\right), \quad z > 0,$$

donde los ceros **no** pueden estar en la parte positiva del eje real.

---

<sup>40</sup>Notemos que estos coeficientes sólo pueden determinarse conociendo  $\varphi$  (si sabemos calcular la integral  $Q_N$ ). En lo que sigue, determinamos propiedades *generales* importantes sin llegar a determinarlos.

<sup>41</sup>Por ejemplo, si  $x_k = \alpha, \beta$ , se tiene:

$$(x - \alpha)(x - \beta) = x^2 - (\alpha + \beta)x + \alpha\beta,$$

donde  $\alpha\beta = 1$  puesto que  $\Xi(0) = 1$ . Pero también se tiene si  $\alpha\beta = 1$ :

$$\left(1 - \frac{x}{\alpha}\right) \left(1 - \frac{x}{\beta}\right) = \frac{\alpha - x}{\alpha} \frac{\beta - x}{\beta} = (x - \alpha)(x - \beta).$$

Pero los ceros de  $\Xi$  son los puntos singulares del potencial termodinámico,  $\frac{1}{v} \ln \Xi(z, V, T)$ , y, en consecuencia, de  $P$  y de  $1/v$ ,

luego, tanto  $P$  como  $1/v$ , son funciones analíticas de  $z$  en una región del plano que incluye el eje real positivo y, en consecuencia,

$P$  es función analítica de  $v$  en una región del plano  $v$  que incluye el eje real positivo;

notad que, dado su significado físico, los parámetros  $v$  y  $z = e^{\mu/kT}$  son definidos reales y positivos en Física, luego

la presión

o cualquier otra magnitud, que siempre puede obtenerse a partir de ésta en la colectividad macrocanónica,

**no** puede presentar comportamiento no-analíticos físicamente relevantes, como los que caracterizan a los cambios de fase, para un valor finito de  $V$  pues no hay entonces singularidades en el eje real positivo.

## Algunos comentarios relevantes

Antes de ver en qué condiciones pueden aparecer singularidades, notamos:

- Lo anterior es extensible a sistemas cuánticos:
  - las relaciones entre  $P$ ,  $v$ ,  $Q_N$  y  $\Xi$  son independientes del tipo de mecánica que satisfacen los constituyentes;
  - forma de  $Q_N$  difiere, pero siguen válidas las propiedades generales necesarias:
    - el hamiltoniano  $H$  es el mismo, salvo que  $\vec{p}_i$  se interpreta ahora como el operador momento de la molécula  $i$ ;
    - el núcleo esfera rígida en  $\Psi$  requiere ahora que se anule cualquier función propia de  $H$  si las moléculas se solapan;

◦ se tiene (por ejemplo; hay ahora otros formalismos):

$$Q_N(V, T) = \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(1\dots N) e^{-\beta H} \psi_{\alpha}(1\dots N)$$

que también satisface las propiedades requeridas.

- $Q_N \geq 0 \forall N$  y  $Q_0 = 1$ , luego ( $\forall z$  real y positivo, el rango físico),  $\Xi = 1 + \dots \geq 1$  y

$$\beta P = \frac{1}{V} \ln \Xi \geq 0.$$

- Como consecuencia de la definición de  $N_m$ , el volumen específico mínimo (debido a la impenetrabilidad de las moléculas) es finito:

$$v_m \equiv \frac{V}{N_m} \leq \frac{V}{N} = v < \infty.$$

- Hemos visto en teoría de fluctuaciones que

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{V, T} = -\frac{kT}{V} \frac{1}{v} \frac{\langle N \rangle^2}{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}, \quad (63)$$

que es necesariamente  $< 0$ , como requieren los criterios de estabilidad, y  $\neq 0$ , contrariamente a lo que ocurriría en un cambio de fase, para valores finitos de  $V$ .

- En definitiva,

$$\left. \begin{array}{l} P \geq 0 \\ \partial P / \partial v < 0 \\ \text{ausencia de singularidades} \end{array} \right\} \implies \left| \begin{array}{l} \text{el sistema se encuentra en una} \\ \text{fase bien definida, siempre} \\ \text{la misma por todo el eje real} \end{array} \right.$$

## Conclusión:

- Para un sistema, sea clásico o cuántico, con  $V$  finito, por grande que éste sea, el formalismo general de la FE implica una ecuación de estado  $P(v)$  —o bien  $H(M)$  si se trata de un sistema magnético, etc.— con buen comportamiento en el eje real positivo.

- Además, el sistema ha de encontrarse, para valores dados de  $V$  y  $T$ , en una fase bien definida a lo largo del eje real positivo, no pudiendo aparecer en éste un cambio de fase o coexistencia de fases.
- Pero (63) sugiere que podría tenerse  $\partial P/\partial v \sim \mathcal{O}(1/V)$  en alguna región del diagrama termodinámico, de modo que  $\partial P/\partial v$  sería ciertamente pequeña para un sistema macroscópico, para el que  $V \sim \mathcal{O}(10^{24})$  típicamente, y se seguiría  $P$  prácticamente constante (en escala macroscópica), tal como se observa en una coexistencia de fases en el laboratorio.
- Es decir, se plantea la posibilidad de que el formalismo refleje cambios de fase **sólo** en el caso de sistemas macroscópicos que, como vimos, requieren ser representados en este contexto con la condición  $V \rightarrow \infty$  (para evitar influencia de las condiciones en los límites o efectos superficiales). Más explícito, los modelos han de considerarse en el LT:

$$V \rightarrow \infty, \quad N \rightarrow \infty, \quad \frac{V}{N} \text{ finito e igual al volumen específico dado.}$$

- En estas condiciones, la ecuación de estado paramétrica es:

$$\beta P = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V, T) \right] \quad (64)$$

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial \ln z} \left[ \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V, T) \right] \right\} \quad (65)$$

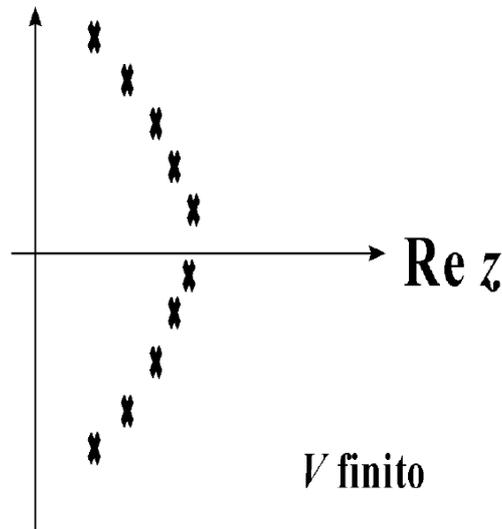
donde el límite ha de entenderse en sentido estrictamente matemático; en particular, las operaciones LT y  $\partial/\partial z$  pueden no conmutar.<sup>42</sup>

**¿Cómo es posible que, en el LT, puedan aparecer cambios de fase?**

Supongamos que, para  $V$  finito, los ceros de  $\Xi(z, V, T)$  están distribuidos en el plano complejo (sin caer en el eje real positivo):

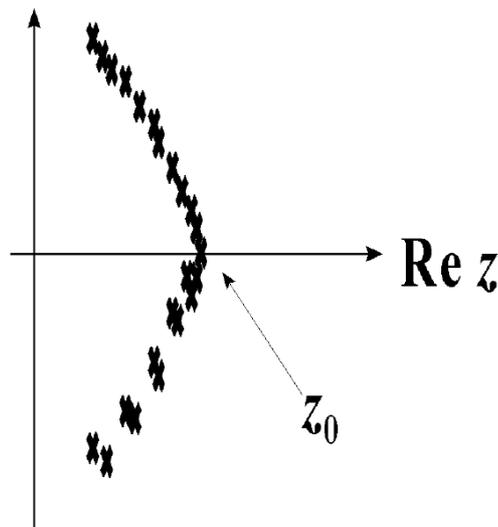
---

<sup>42</sup>Aunque luego mostramos cómo la teoría de Yang y Lee concluye que, para el tipo de interacciones que interesa, estas operaciones conmutan de hecho.



Sabemos que, para potenciales muy generales,  $N_m \propto V/\sigma^3$  o, al menos, crece con  $V$ , y que los ceros son  $z_k = z_k(V, T)$ , de modo que se moverán continuamente por el plano  $z$  al variar  $V$ .

Es decir, al crecer  $V$ , la distribución inicial de ceros se va haciendo más densa. En estas condiciones, puede ocurrir que, para  $V \rightarrow \infty$ , acabe eventualmente haciéndose continua, de modo que aparezca un punto  $z_0$  de acumulación de ceros en el eje real, es decir, una **singularidad esencial aislada**.<sup>43</sup>

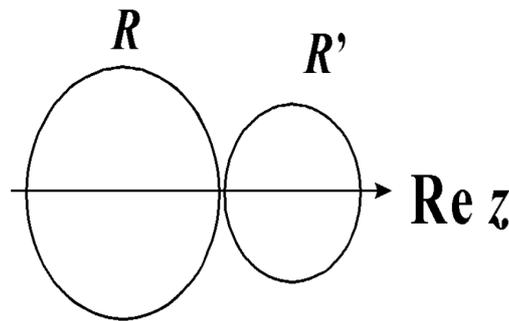


que se correspondería con un cambio de fase a temperatura  $T_C$  tal que  $z_0 = e^{\mu/kT_C}$ .

---

<sup>43</sup>Ver comentario en página siguiente.

- Sea una región  $R$  en el plano  $z$  que contiene un segmento del eje real positivo libre de ceros de  $\Xi(z, V)$  para cualquier valor de  $V$ . En consecuencia,  $P \geq 0$  y  $\partial P/\partial v < 0$  en  $R$ , de modo que el sistema se encuentra en una fase homogénea única por todo  $R$ .
- Si admitimos la posibilidad indicada más arriba, podríamos definir varias regiones  $R, R', \dots$  de este tipo, sin solapamiento entre ellas, cada una correspondiente al sistema en cada una de sus posibles fases:



- y los cambios de fase se corresponderían al paso de una región a la otra, de modo que para estudiarlos sólo tenemos que analizar la ecuación de estado (64) + (65) al variar  $z$  a lo largo del eje  $z$  pasando de una región a otra.<sup>44</sup>

Ésta es la idea fundamental de la teoría de Yang y Lee, idea que está contenida esencialmente en dos teoremas como veremos.

---

<sup>44</sup>Un punto de acumulación de ceros sólo puede conducir a:

- una función idénticamente nula, que no es nuestro caso, o
- una singularidad esencial aislada como, por ejemplo, la función  $\text{sen}(1/z)$ , para la que  $z = 0$ , es el límite de la sucesión de ceros  $z = 1/n\pi$  ( $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ )

(Por el contrario,  $\tan(1/z)$  tiene polos en los puntos  $z = 2/n\pi$ ,  $n = \pm 1, \pm 3, \dots$ , y, por tanto,  $z = 0$ , punto de acumulación de la sucesión de polos, es un punto singular esencial **no** aislado) pues en un entorno de  $z = 0$  hay otro tipo de singularidades (los puntos de la sucesión anterior con  $n$  impar)

## Teoremas de Yang-Lee

**Primer Teorema de Yang-Lee, que tiene dos partes:**

**Primera parte:**

En las condiciones del sistema físico que hemos visto en la lección anterior, existe la función límite

$$F_{\infty}(z, T) \equiv \beta P(z, T) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{V} \ln \Xi \right) \quad (66)$$

$\forall z$  real y positivo, y este límite es independiente de la forma del sistema (por supuesto, excluyendo casos patológicos en los que la superficie crece más rápidamente con el  $V$  que  $V^{2/3}$ ).

Este resultado ya ha sido demostrado en estos mismos términos en otra lección bajo condiciones muy generales sobre el potencial (teorema de existencia del LT), así que admitimos el teorema.

Notad que, de hecho, esto se ha demostrado por etapas:

para potenciales *estables* y *moderados*,  $\exists$  la energía libre  $a(v, T)$  en el LT y es convexa en  $v$ ;

como corolario, se sigue que  $\exists$  presión canónica  $P = -(\partial a / \partial v)_T$  en el LT;

independientemente, se ha establecido la igualdad entre las funciones canónicas y las macrocanónicas en el LT.

Se sigue así la existencia de  $F_{\infty}$  y su independencia de la forma.

**Segunda parte:**

$F_{\infty}(z, T)$  es una función continua no-decreciente de  $z$  (además de ser real y definida positiva)

El que  $F_{\infty}(z)$  sea creciente en  $z$  es consecuencia de la definición (66) y de que la relación

$$\Xi(z, V) = \sum_{N=0}^{N_m} z^N Q_N(V)$$

es válida, por definición,  $\forall V$ .

Para que  $F_\infty(z)$  sea función continua de  $z$  sólo nos falta probar que su derivada (logarítmica) permanece acotada  $\forall V$  :

$$z \frac{\partial \Xi}{\partial z} = z \frac{\partial}{\partial z} (1 + zQ_1 + z^2Q_2 + \dots) = zQ_1 + 2z^2Q_2 + \dots = \sum_{N=1}^{N_m} N z^N Q_N$$

$$\stackrel{Q_N > 0}{\leq} N_m \sum_{N=1}^{N_m} z^N Q_N < N_m \left( 1 + \sum_{N=1}^{N_m} z^N Q_N \right) = N_m \Xi$$

$$\frac{\partial}{\partial \ln z} \left( \frac{1}{V} \ln \Xi \right) = \frac{1}{V} \frac{1}{\Xi} z \frac{\partial \Xi}{\partial z} < \frac{N_m}{V} \stackrel{\text{por ej}}{=} \frac{1}{V} \text{const} \frac{V}{\sigma^3} = \text{const} \frac{1}{\sigma^3} < \infty.$$

## Segundo Teorema Yang-Lee:

Sea una región  $R$  del plano complejo  $z$ , tal que incluya un segmento del eje real positivo y no contenga ceros para cualquier  $V$  (incluyendo  $V \rightarrow \infty$ ).

Se sigue que,  $\forall z \in R$ , la función

$$F(z, V) \equiv \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) \tag{67}$$

**converge uniformemente** para  $V \rightarrow \infty$  hacia un límite que es función analítica en  $R$ .

- Establecido el primero, éste es consecuencia inmediata (o caso particular) del *teorema de convergencia de Vitali*.<sup>45</sup>
- En efecto, sea círculo  $D$ , dentro de  $R$ , con radio finito y centro en eje real positivo.

Primero, probamos el teorema en  $D$  : (67) forma una secuencia de funciones para  $V$  creciente que sataface el teorema de Vitali, puesto que:

- $\forall V$  finito,  $F(z, V)$  es analítica en  $D$ .
- Para cualesquiera  $V$  y  $z \in D$ ,  $|F(z, V)|$  está acotada por  $n^\circ$  independiente de  $V$  y  $z$  :

---

<sup>45</sup>Ej.: E.C. Titchmarsh, "The Theory of Functions", Oxford Univ. Press, p. 168.

En efecto, por ser  $Q_N \geq 0$ , se tiene:

$$|F(z, V)| \leq \frac{1}{V} \ln \left[ 1 + |z| Q_1(V) + \cdots + |z|^{N_m} Q_{N_m}(V) \right].$$

Pero, en el círculo  $D$ , es  $|z| < \xi = n^{\circ}\text{real}$ , luego:

$$|F(z, V)| \leq \frac{1}{V} \ln \left[ 1 + \xi Q_1 + \cdots + \xi^{N_m} Q_{N_m} \right].$$

Ahora bien, la derecha de esta expresión está acotada pues lo está para cualquier  $V$  finito y, por el primer teorema (ya que  $Q_N$  y  $\xi$  son reales), tiene límite para  $V \rightarrow \infty$  por lo que  $|F(z, V)|$  está acotada.

- Por último, el primer teorema implica que  $F(z, V)$  tiene un límite dentro de  $D$  que es precisamente  $F_\infty(z)$  (que es real y positivo).
- Pero éstas son las condiciones del Teorema de Vitali que implica que, en estas condiciones, se verifica el segundo Teorema de Y-L (convergencia uniforme hacia una función analítica) en  $D$ .
- A continuación, podemos contruir en  $R$  otro círculo  $D'$  con centro en  $D$ , las condiciones de Vitali también se verifican en  $D'$ ;  
así, sucesivamente, puede extenderse la validez del teorema a toda la región  $R$ .

## Algunas consecuencias:

Para acabar de entender el alcance de estos teoremas, recordemos que

una *fase* del sistema puede definirse como colección de estados correspondientes a valores de  $z$  contenidos en una región  $R$  como la del 2º teorema de Yang-Lee.

para esta fase, el teorema nos dice que  $F(z, V)$  converge uniformemente para  $V \rightarrow \infty$  hacia  $F_\infty(z)$ , y esto implica que uno puede intercambiar las operaciones *límite* y *derivada* en la ecuación (65) para  $1/v$ , y

se sigue que la ec. de estado paramétrica del sistema es:

$$P(z) = kTF_\infty(z), \quad \frac{1}{v(z)} = \frac{\partial}{\partial \ln z} F_\infty(z)$$

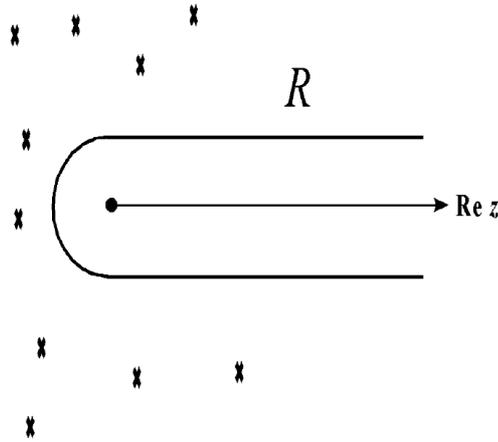
$\forall z \in R$ , es decir, para la fase en consideración.

La continuidad analítica de estas funciones en  $R$  implica evidentemente que el sistema ha de encontrarse en toda esa región en una fase única.

Pero  $\exists$  la posibilidad de que ocurran ceros en la función de partición, es decir, de que aparezcan singularidades en esas funciones, si movemos la variable  $z$  más allá de los límites de  $R$  (en particular, siguiendo el eje real positivo para ceñirnos a valores físicos de  $z$ ) y nos encontramos con un punto de acumulación de los ceros  $z_k$ .

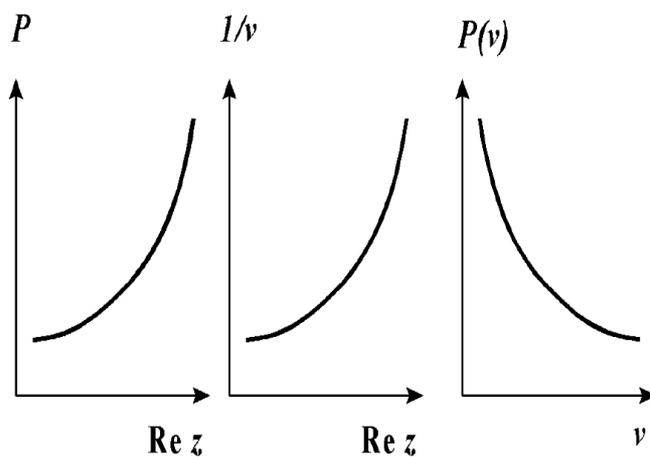
Veamos las posibilidades más sencillas de este tipo que pueden presentarse:

- Eje real positivo limpio de ceros para  $R$  finito, luego puede que no se presenten singularidades para  $V \rightarrow \infty$ , y podamos tomar  $R$  como se indica:



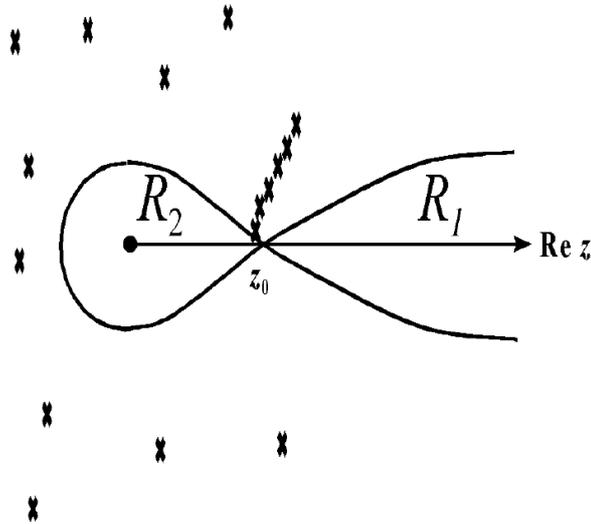
- Como vimos, esto quiere decir que el sistema se encuentra en una fase única  $\forall z$  y  $\forall T$  que se correspondan con esta situación.

En este caso,  $P(z)$  y  $1/v(z)$  tienen un buen comportamiento y, eliminando  $z$ , se tendrán isothermas con pendiente negativa:



Experimentalmente, esto ocurre para  $T > T_C$ , donde la  $T$  crítica puede coincidir con  $0^\circ\text{K}$  si el sistema no presenta cambio de fase.

- Pero puede ocurrir que uno de los ceros  $z_k(V)$  se aproxime a  $z_0$  en el eje real positivo para  $V \rightarrow \infty$ . En este caso, hay que distinguir dos regiones  $R_1$  y  $R_2$  si no pueden contener ceros:



- Se sigue de los teoremas Yang-Lee que el sistema puede presentarse en dos fases, para  $z < z_0$  y  $z > z_0$ , respectivamente.
- $P(z)$  ha de ser continua en  $z = z_0$ , como consecuencia del 1er teorema, pero su primera derivada,  $1/v$ , puede ser discontinua.<sup>46</sup>

---

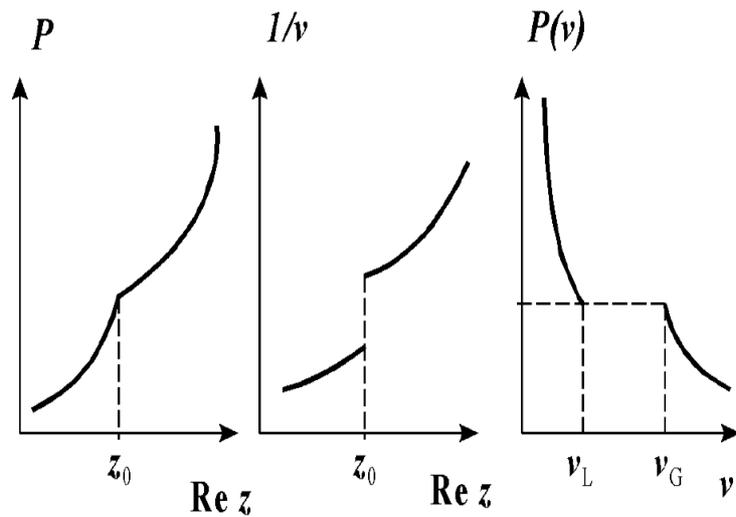
<sup>46</sup>**Problema:** Si hay cambio en el volumen específico, tal como se implica en este caso, ha de ser tq  $1/v(z)$  **crezca** cuando  $z$  aumenta pasando por  $z_0$ .

En efecto, de relaciones discutidas al estudiar el formalismo macrocanónico, se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial \ln z} \left[ \frac{1}{v(z)} \right] = \frac{\partial}{\partial \ln z} \left[ \frac{\partial}{\partial \ln z} \left( \frac{1}{V} \ln \Xi \right) \right] = \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{V} \geq 0$$

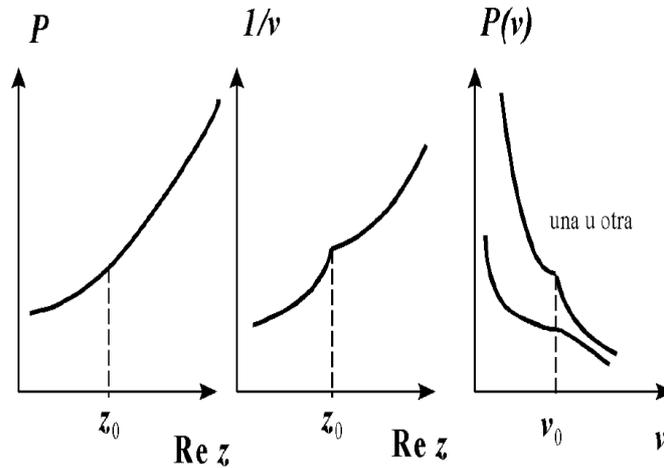
luego, si esta derivada es positiva, ha de ser:

$$\frac{1}{v(z_0 + 0)} \geq \frac{1}{v(z_0 - 0)}.$$

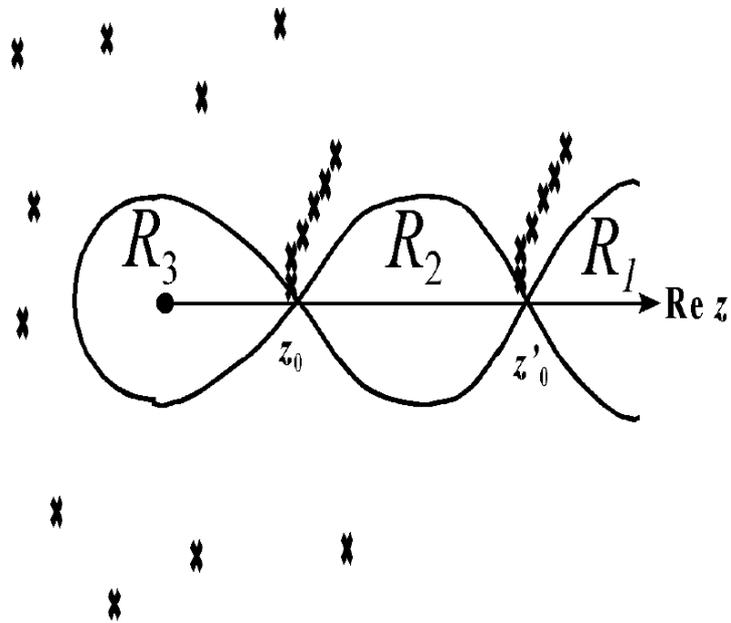


- Eliminando  $z$  entre la ec. para  $P(z)$  y la ec. para  $1/v(z)$  se sigue la relación  $P(v)$  con la forma indicada en el gráfico anterior.
- A este tipo de **CF** se le llama **de primer orden**, con una región  $(v_L, v_G)$  de coexistencia de las fases.
- Esta situación la presentan típicamente los fluidos para  $T < T_C$ .

- Puede también ocurrir que la singularidad entre  $R_1$  y  $R_2$  sea de tal naturaleza que  $1/v$ ,  $1^a$  derivada de  $P(v)$ , permanezca continua pero la segunda,  $\partial^2 P/\partial z^2$ , presente discontinuidad:



- No hay entonces valor alguno de  $v$  que corresponda a coexistencia de fases, como indica el tercer gráfico en la figura anterior, y
  - se tiene un **CF** de los llamados **de segundo orden o continuo**.
- También puede ocurrir en la práctica que alguna de las derivadas de  $P(v)$  diverja en  $z_0$  sin problemas en la derivada previa (ej, aparición de un denominador  $z - z_0$ ):
    - sería entonces ambiguo clasificar el CF por su orden (quiero decir según las ideas de Ehrenfest).
    - Una situación de este tipo puede presentarse en la transición  $\lambda$  del  $\text{He}^4$ .
  - Otra posibilidad algo complicada consistiría en la presencia de dos (o más) puntos de acumulación de ceros:



- Habrá que definir varias regiones,  $R_1, R_2, R_3, \dots$  correspondientes a distintas fases del sistema;
  - $z_0$  corresponderá a la coexistencia de dos fases,  $z'_0$  a la de otras dos, etc.
- Notemos también que la distribución de ceros  $z_k(V, T)$  depende de la  $T$  del sistema y, por tanto, otro tanto ocurrirá con las singularidades en el eje real para  $V \rightarrow \infty$ .

En consecuencia,

- puede ocurrir que  $z_0$  y  $z'_0$  en el ejemplo anterior lleguen a confundirse en algunos sistemas para cierta  $T$
- tendremos entonces la coexistencia de tres fases (ej, vapor, líquido y sólido) en  $z = z_0 = z'_0$ , de modo que éste es un **punto triple**.

En definitiva, hemos mostrado que:

- el formalismo general de la FE , en particular, la ec. de estado paramétrica (64)–(65) puede poner de manifiesto los cambios de fase, incluso a partir de un hamiltoniano  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Psi$  tan general como el considerado;
- los cambios de fase están asociados con singularidades en el eje real positivo en el límite termodinámico;
- la naturaleza de la transición está íntimamente relacionada con la naturaleza de la singularidad.
- Notemos que no puede demostrarse que las posibilidades que hemos enumerado sean las únicas,
  - ej, podría ocurrir que al acercarse los ceros al eje real para  $V \rightarrow \infty$  no lo hicieran hacia un punto único, sino hacia un segmento;
  - todavía se tendría un cambio de fase desde un punto de vista matemático en este caso, aunque la interpretación física de tal *anomalía* sería comprometida;
- pero los resultados conocidos se acomodan bien al esquema anterior.

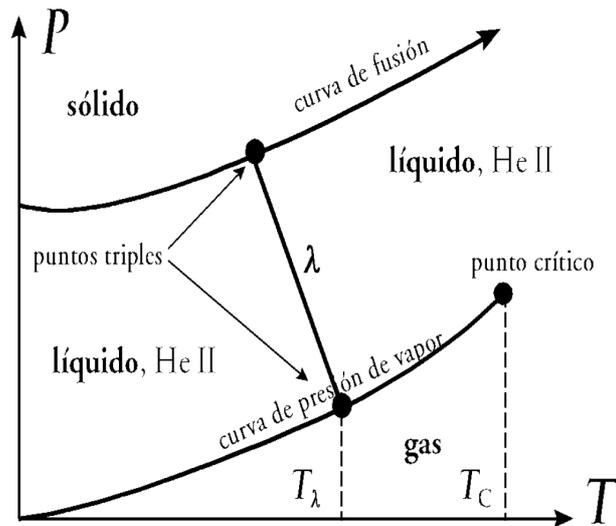
La teoría de Yang–Lee, que data de 1952,<sup>47</sup> no puede decirse que haya tenido un desarrollo espectacular, a pesar de su generalidad y sencillez, pero es útil y ha tenido interesantes consecuencias:

Utilidad:

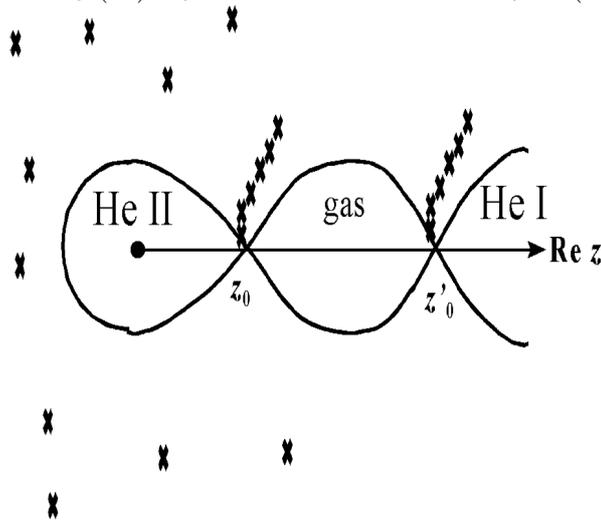
- En principio, es capaz de determinar la forma de diagramas termodinámicos, lo que tiene gran interés teórico y práctico. Por ejemplo, el diagrama del  $\text{He}^4$  :

---

<sup>47</sup>Su importancia histórica se hace evidente al notar que no se contaba entonces con evidencia rigurosa y general alguna en ME del fenómeno de los cambios de fase.



- Se sigue de lo anterior que esas curvas de coexistencia son el lugar geométrico de las singularidades aisladas  $z_0(T)$  o, más concretamente,  $P(z_0)$ , al variar  $T$ .



- En consecuencia, del conocimiento de la función  $z_0(T)$  se seguirá información muy completa acerca de los cambios de fase en el sistema.
  - Por ejemplo, al variar  $T$  para que  $z_0(T)$  describa la **curva de presión de vapor**, llegará un momento en el que la singularidad desaparecerá, indicándonos que se ha sobrepasado un **punto crítico**,
  - mientras que nunca desaparece la singularidad cuando  $z_0(T)$  describe la **curva de fusión**, indicando que la transición líquido-sólido no tiene punto crítico.

- Lamentablemente, no es fácil en la práctica determinar  $z_0(T)$  —puede ser tan complicado como calcular la función de partición.