

# TRANSICIONES DE FASE

1<sup>er</sup> orden

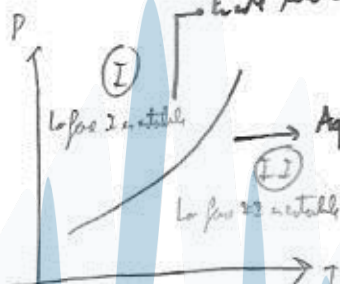
Sean dos fases separadas por paredes no restrictivas.

En el equilibrio  $\begin{cases} T^I = T^{II} \equiv T \\ P^I = P^{II} \equiv P \\ \mu^I = \mu^{II} \equiv \mu \end{cases}$  ahora, como  $\mu^i = \mu^i(T, P)$ ; igualado ambos potenciales químicos se llega a  $\boxed{P = P(T)}$   
↳ El equilibrio de fase, T y P están ligados

Es decir, si trabajas con una de las variables etc.; siempre coexisten dos fases, la otra

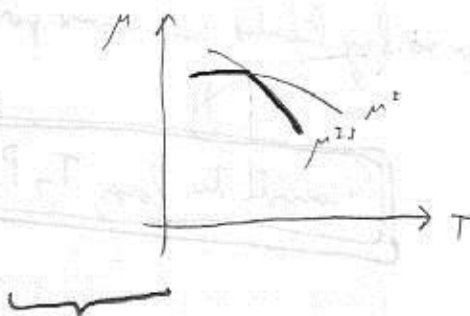
Variable no varía.

Enón: En este lado,  $\mu^I < \mu^{II}$  (pues  $\mu = g$ ; y esto a un nivel)



Seguimos: por Gibbs-Duhem,  $d\mu = -s dT + v dP$  (trabajo a volumen)

Así, a Pcte,  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s$



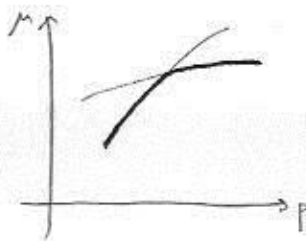
↓  
A la derecha (T alta); siempre está la fase de mayor entropía molar

Si  $\mu^I < \mu^{II}$ ; existe I

Si  $\mu^{II} < \mu^I$ ; existe II

↓  
 $\mu(T)$  es lo que se busca

Análogamente,  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v$



A la derecha (P alta); siempre está la fase de menor volumen molar

Ahora bien; como se ve, aparece una discontinuidad en  $s$  y  $v$   $\left( \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P, \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \right)$

El salto

↓  
Transición de fase de 1<sup>er</sup> orden  
(p.ej. la discontinuidad está a la 1<sup>er</sup> derivada)

Ahora,  $S^II - S^I \neq 0 \Rightarrow T(S^II - S^I) \neq 0 \Rightarrow Q \neq 0!!$

Es decir, para pasar de una fase a otra hay que intercambiar calor (las fases de la derecha, a mayor  $T$ , así

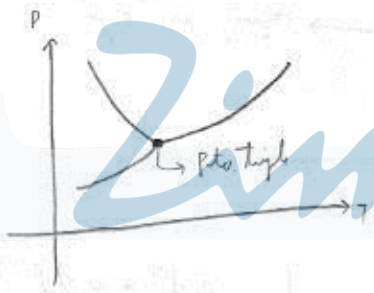
la que absorbe calor)  $\Rightarrow$  Calor latente

by por estabilidad el sistema absorbe calor

Como todo esto lo estamos haciendo a Pcte.:

$$l = \Delta h$$

Se puede hacer lo mismo con 3 fases:

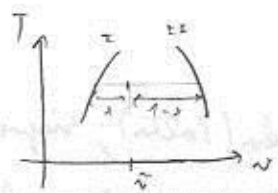


Para que coexista 3 fases, ya no hay libertad para ninguna parámetro

↓  
Si coexisten tres fases,  $T$  y  $P$  están totalmente determinados

(Por eso se utilizan puntos triples para termómetros)

triso: en metalurgia se usan diagramas  $T-v$ :



En estos no hay nada (es la transición de fase)

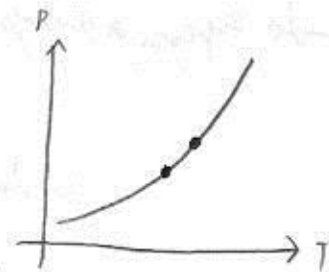
(Si suma puntos "directos" virtuales  $\Rightarrow v = x v^1 + (1-x) v^2$ )

# Evaporación de Clausius - Clapeyron

• Sabemos que en el equilibrio:  $\mu^I = \mu^{II}$

y en un punto cercano:

$$\mu^I; d\mu^I = \mu^{II} d\mu^{II}$$



por Gibbs-Duhem:

$$-s^I dT + v^I dP = -s^{II} dT + v^{II} dP$$

$$dT(s^I - s^{II}) = dP(v^I - v^{II})$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{II} - s^I}{v^{II} - v^I} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{T \Delta s}{T \Delta v}$$

Entonces:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^{II} - v^I)} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

Evaporación de Clausius - Clapeyron

l es por d masa:

I  $\rightarrow$  II

• Es útil para dibujar la curva del diagrama de fases.

• Ejemplo: curva de vaporización líquido  $\rightarrow$  vapor:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v_g - v_l)} \approx \frac{l}{T v_g} \stackrel{\text{supuesto}}{=} P \frac{l}{RT^2}$$

$v_l \ll v_g$ , por eso se desprecia

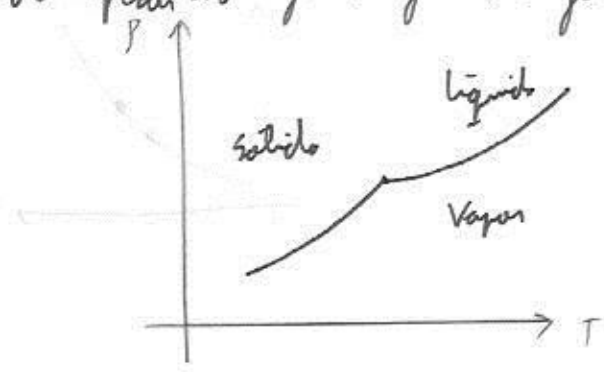
$\rightarrow$  Pto. puntual ( $\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T v_g}$ )

$$d(\ln P) = \frac{l}{RT^2} dT; \quad \ln P = -\frac{l}{RT} + C$$

$\downarrow$   
El ajuste a esta curva es por lo general perfecto

lo mismo es aplicable a la curva de sublimación sólido  $\rightarrow$  vapor

Ante, ya puedo esperar a dibujar diagramas de fase:

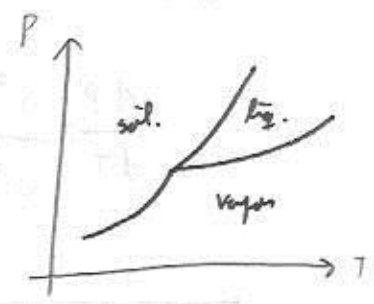


→ Aquí se ve que la temperatura de ebullición disminuye al bajar la presión

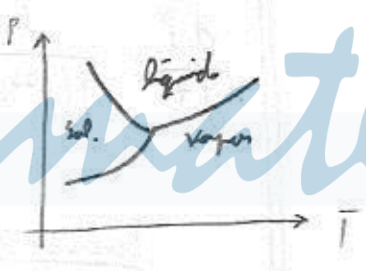
Y la parte sólido-líquido tiene pendiente:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v_l - v_s)}$$

Ante:  $v_l > v_s$  (la "política")  $\Rightarrow$  pte. positiva



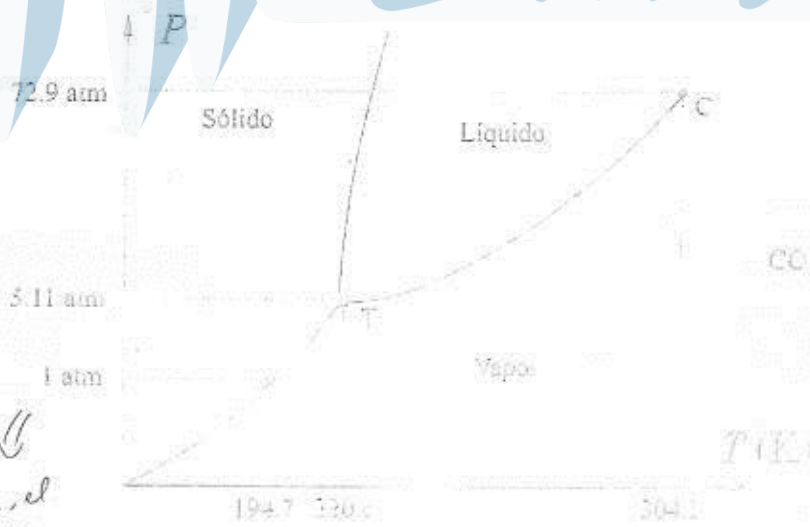
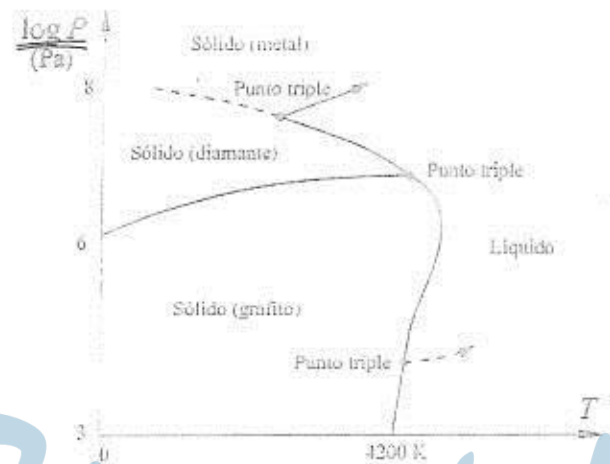
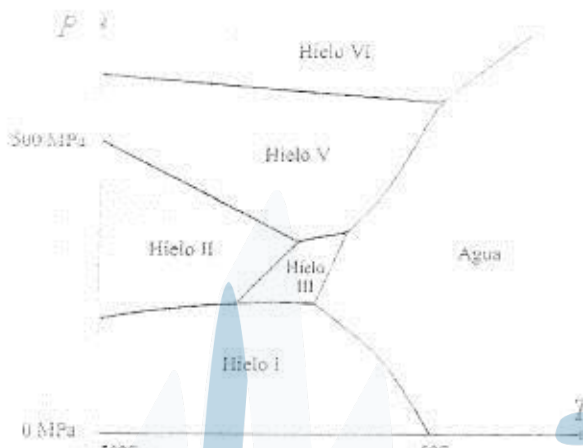
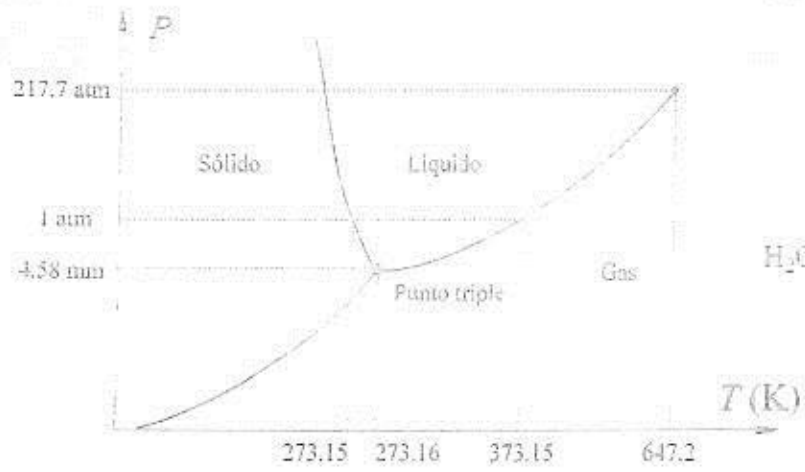
$v_l < v_s$  ( $H_2O, Fe, Ge, Si, Sb$ )  $\Rightarrow$  pte. negativa



Se puede demostrar que en presencia de un gas, algo espeso o bien cuando  $P_{sat}(T) = P_{ext}$ . Por lo demás, si que hay transición líquido  $\rightarrow$  gas.

Presión de Vapor saturada, a de la cara del diagrama de fases

$$\Delta = \frac{P}{T \Delta} = \dots$$

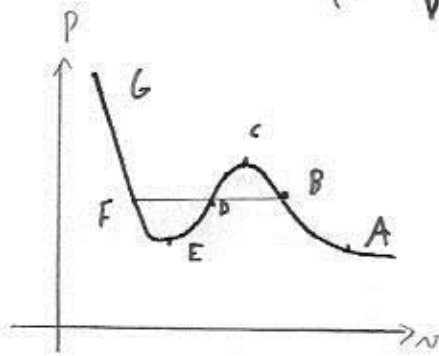


$\Downarrow$   
 $P_{\text{atm}}$ , el  
 $CO_2$  sublima

Zimatek

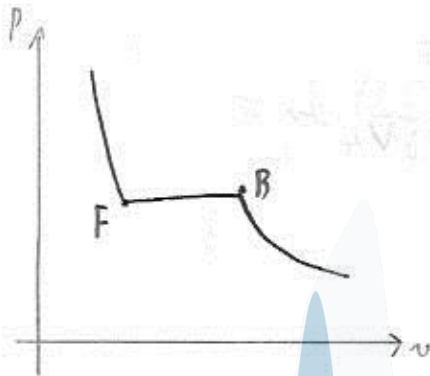
Si uno estudia una transición de fase vapor-líquido en el laboratorio; y va midiendo  $P$  y  $V$  a  $T$  cte., resulta que tanto antes como después de la transición de fase se cumple:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$



Aunque, como sabemos, en la transición de fase  $P$  es cte.

Aunque lo que se ve en el laboratorio es:



→ Esto tiene lógica: entre E y  $P \frac{\partial P}{\partial V} > 0 \Rightarrow E$  es inestable!!!

De E a F y de B a C el sistema se dice reversible: cumple los requisitos de estabilidad aunque el potencial de Gibbs nos sea útil

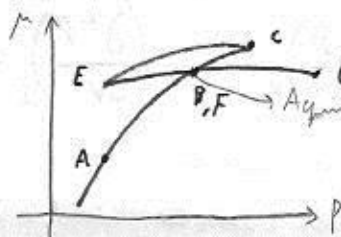
La pregunta lógica es: dada la ecuación de estado, ¿dónde ocurre la transición de fase?

$$\mu_B = \mu_F$$

Como  $d\mu = -s dT + v dP$  (entre a T cte.):  $\mu(P) = \mu_A + \int_{P_A}^P v dP$

Antes de este punto y eje de coordenadas

Cualitativamente para  $\mu$  de  $V$  de  $K$  de  $M$  de  $W$ :

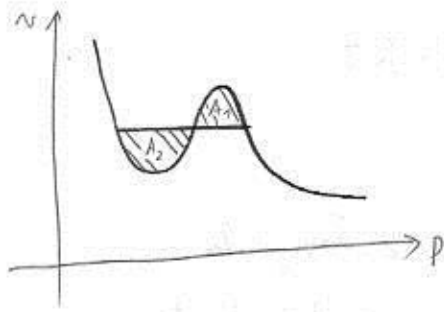


Aquí  $\mu$  es igual  $\Rightarrow$  aquí ocurre la transición de fase

(Como que ya viene el pie de la)

↳ No diluye la gente / gases inestables

emisiones de estado, es hacer  $A_1 = A_2$ :



Ahora, esto también se puede hacer l:

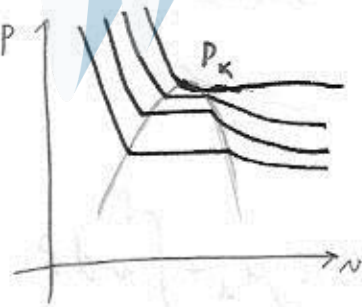
(de la transición de fase T, etc.)

$$d_1 = \left(\frac{\partial d_1}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial d_1}{\partial v}\right)_T dv$$

$$l = T (s^{II} - s^I) = \int_B^F T ds = T \int_B^F \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \stackrel{\text{Maxwell}}{=} T \int_B^F \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv = l$$

$$T \int_B^F \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv = l$$

En el caso del gas de Van der Waals, para diferentes temperaturas, los puntos de transición de fase forman una parábola:



En el vértice para  $v$  como  $v$   
 $\Downarrow$   
Punto crítico

A partir de ese punto, como el volumen específico no varía, no hay transición de fase

(se puede, de hecho, rodear el punto crítico y pasar de vapor a líquido sin transición de fase)

Matemáticamente, es un punto de inflexión:  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$  ;  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$  (también hablando de  $s$ )

Es más, en ese punto:

- $C_p \rightarrow \infty$   $\rightarrow$  A poco que varía  $T$ , los calores son muy
- $\alpha \rightarrow \infty$   $\rightarrow$  A poco que varía  $T$ , los volúmenes cambian  $\Rightarrow$  densidad varía mucho (calor de fusión de agua  $\Rightarrow$  expansión crítica)
- $\chi_c \rightarrow \infty$

$\hookrightarrow$  la descomposición en serie se comporta (la línea en  $l$  orden 0  $\Rightarrow$  log que incluye todo)

2º orden (solo si cambia: Superconductor  $\rightarrow$  Conductor con  $T=0$ )

En 1º orden hay discontinuidad en  $\frac{\partial \mu}{\partial T}$   
 $\frac{\partial \mu}{\partial P}$

Las transiciones de fase de 2º orden son aquellas con: (las estudia Ehrenfest)

1º derivada continua

2º derivada discontinua:

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Leftrightarrow$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} = \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P} = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

$$\begin{cases} C_P^{II} - C_P^I \neq 0 \\ \chi^{II} - \chi^I \neq 0 \\ \alpha^{II} - \alpha^I \neq 0 \end{cases}$$

$\rightarrow$  discontinuidad a calor específico,  $\chi$  y  $\alpha$

La ecuación de Clausius-Clapeyron es fácil de recordar:

$$S \text{ continua} \Rightarrow S^I = S^{II} \Rightarrow dS^I = dS^{II}$$

$$S = S(T, P)$$

$$\left( \frac{\partial S^I}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S^I}{\partial P} \right)_T dP = \left( \frac{\partial S^{II}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S^{II}}{\partial P} \right)_T dP$$

Ahora:  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} C_P$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -V_\alpha \quad (\text{notar que } V \text{ th. es continuo})$$



$$\text{Así: } \frac{1}{T} C_P dT - V_\alpha dP = \frac{1}{T} C_P dT - V_\alpha dP$$



$$dP(\alpha^{22} - \alpha^2)V = dT(c_p^{22} - c_p^2)$$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta c_p}{\Delta \alpha}}$$

Analogate para  $v$ :

$$dv^{22} = dv^2$$

$$\left(\frac{\partial v^{22}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v^{22}}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial v^2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v^2}{\partial P}\right)_T dP$$

$$v\alpha^{22} dT - \kappa^{22} v dP = v\alpha^2 dT + v\kappa^2 dP$$

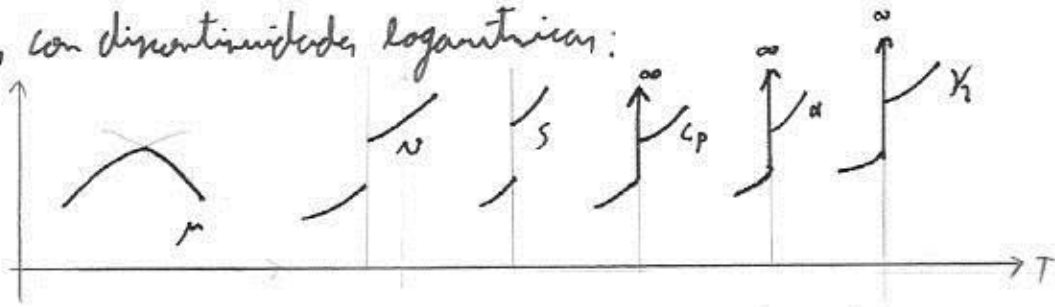
$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa}}$$

Zimatek

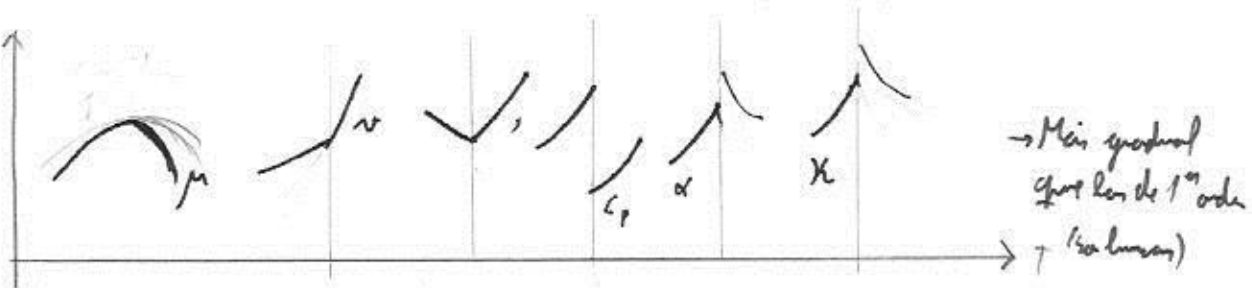
# Transiciones $\lambda$

Son transiciones con discontinuidades logarítmicas:

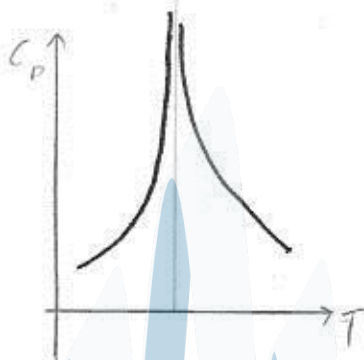
1<sup>er</sup> orden:



2<sup>o</sup> orden:



$\chi$ :



Son las más comunes; y están relacionadas con los puntos críticos

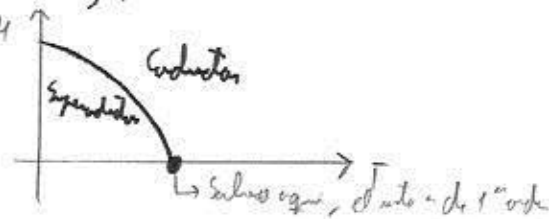
## Ejemplos de transiciones de orden superior

• Paso de ferromagnéticas a paramagnéticas en el punto de Curie.

• Transición orden - desorden (p.ej, latón  $\beta$ )

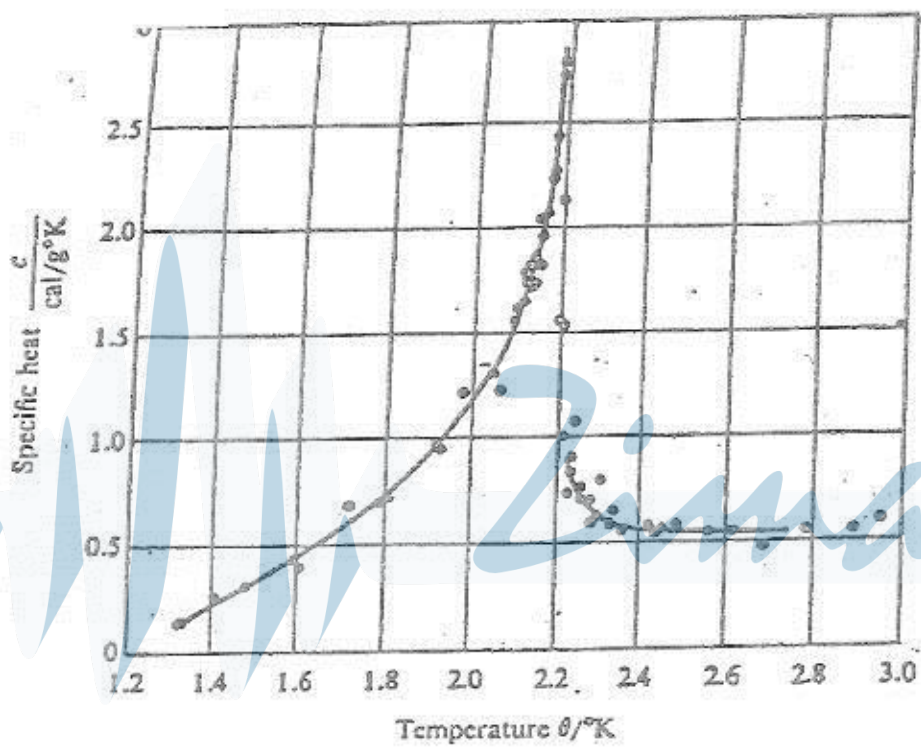
• Eroses ferro-para electrónicos ( $BaTiO_3$ )

• Superconductores  $\rightarrow$  conductores:

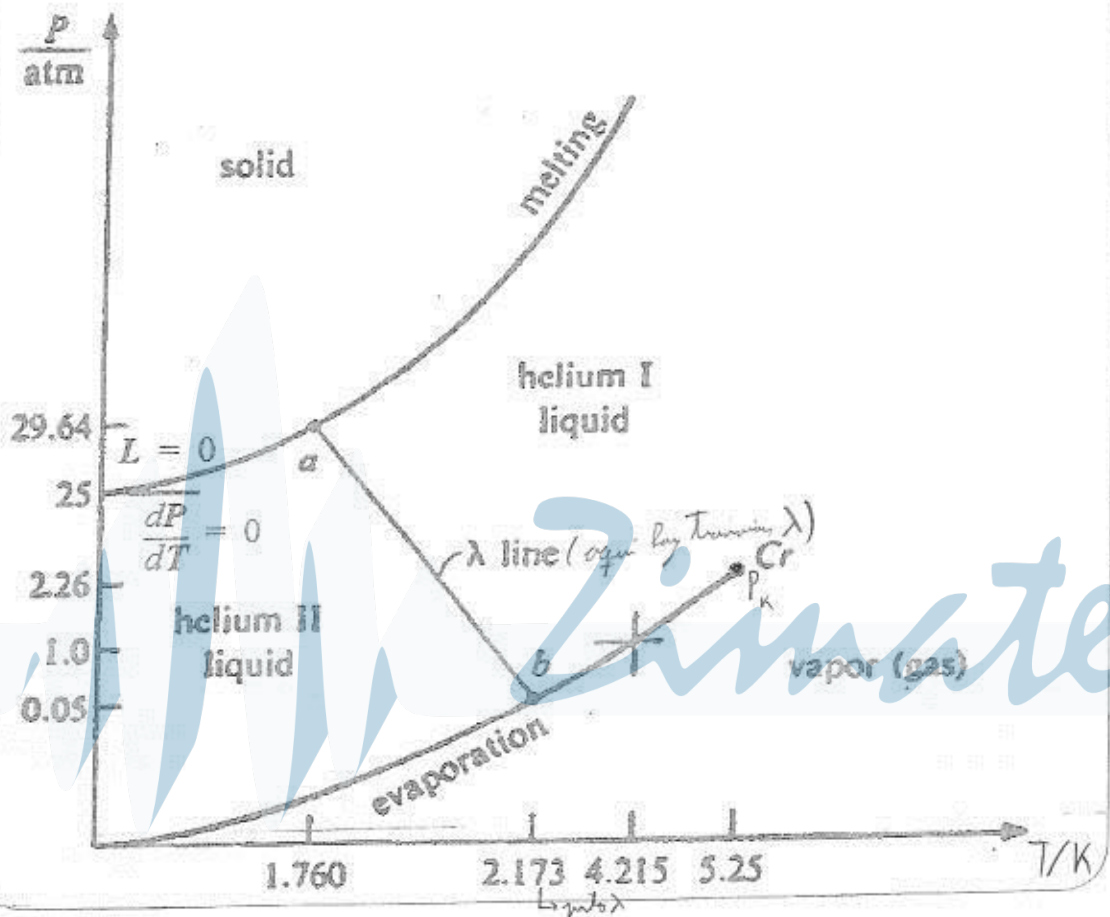


• He (transición a helio líquido)

Zimatek



## DIAGRAMA DE FASES DEL He-4



• Hay dos líquidos, totalmente diferentes entre sí.

• Es el único elemento sin punto triple sólido-líquido-vapor

•  $\frac{dP}{dT} = 0$  a 0K (en el  $\lambda$ )  $\Rightarrow S_l^{II} = S_s \rightarrow$  las entropías de líquido y sólido son iguales  $\Rightarrow$  El líquido está igual de ordenado que el sólido!!!  
Química 4pp

Esto por razones clásicas es imposible (el desordenado está totalmente ordenado)  $\Rightarrow$  Esto es una destrucción macroscópica del 2<sup>o</sup> principio de la termodinámica (que exige salir del punto cero)

↳ Energía suficiente para estar en estado líquido a el cero absoluto

• He<sup>3</sup> es líquido real, pero el He<sup>4</sup>:

• Conductividad térmica inmensa (800 veces la de la plata)  $\rightarrow$  no tiene superficie plana (los bolos no se por gotas, nunca)  
 La viscosidad es prácticamente 0 (p.e.g. la capacidad calorífica es enorme y se sale de la lista)

# Regla de las fases de Gibbs

• Veamos qué les ocurre a sistemas de varias componentes.

• 2 componentes y 2 fases en cada una:

$$x_1^I + x_2^I = 1 \Rightarrow x_2^I = f(x_1^I)$$

$$x_1^{II} + x_2^{II} = 1 \Rightarrow x_2^{II} = f(x_1^{II})$$

Debe haber igualdad de potenciales químicos (por equilibrio):

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

• Dos ecuaciones con 4 incógnitas  $\Rightarrow$  2 grados de libertad

• 2 componentes y 3 fases:

(...)

1 grado de libertad (0 grados más y 4, como el punto triple)

• En general:

C componentes

F fases

$$\begin{cases} \mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^F \\ \vdots \\ \mu_C^I = \mu_C^{II} = \dots = \mu_C^F \end{cases}$$

• F-1 ecuaciones en cada línea

$\Downarrow$

C · (F-1) ecuaciones

• variables: P, T,  $x_1^I, x_2^I, \dots, x_{C-1}^I$

F veces

$\Downarrow$

$2 + (C-1)F$

Así, el # de grados de libertad es

$$N = C - F + 2$$

Ejemplo:

C=1:

- $N=3 - F$ : 1 fase  $\rightarrow$  cualquier punto (2 grados de libertad)
- 2 fases  $\rightarrow$  una curva (la curva de equilibrio de fases  $\Rightarrow$  1 grado de libertad)
- 3 fases  $\rightarrow$  un punto (el punto triple)

CO<sub>2</sub> + acetona

$3 \text{ fases} \leftarrow \begin{matrix} s \\ l \\ c \end{matrix} \Rightarrow n=1$

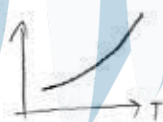
Ahora bien, si trabajamos a presión atmosférica, ya no nos quedan grados de libertad: mientras coexisten las tres fases de ambas componentes,  $T = T_c$ . (197.4K) La T de sublimación del CO<sub>2</sub>

A este tipo de reacciones se les llaman criogénicas.

Veamos esto más a general

Sistemas binarios

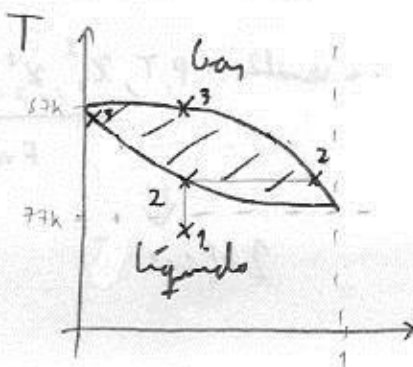
Para un componente:



Zimatek

Para dos componentes, los gráficos serán tridimensionales (agregamos la variable  $X$ ). Sin embargo, por comodidad y utilidad práctica, se suele trabajar a  $P_0$  o  $T_c$  y dibujar el corte. Landon clasifica estos cortes en 8 tipos, aunque estudiaremos unos pocos.

1) "PURO" ( $O_2, N_2$ )  $\rightarrow$  El más común para reacciones no redox.

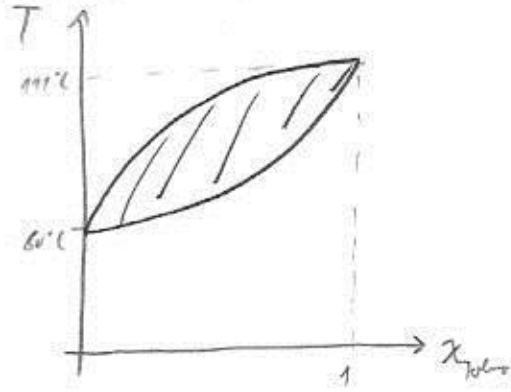


Ejemplo: Tomar un 20% de  $N_2$  líquido y esperar a bajar.

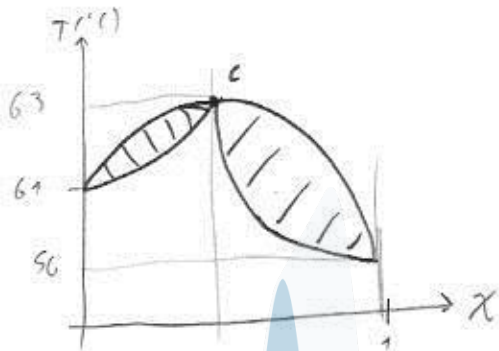
Cuando bajas a las curvas inferiores como un fenómeno curioso: el gas líquido es mucho más rico en nitrógeno que el líquido. Al espesarse el líquido y seguir bajando, espesan a bajar también  $O_2$ , hasta que la presión vapor del  $N_2$  queda mucho más a ser 20%  $\Rightarrow$  al estar  $T$ , cualquier líquido líquido hay que seguir a la curva, así que va hacia la izquierda.

$N_2$  cuando vuelve a ser 20%  $\Rightarrow$  al estar  $T$ , cualquier líquido líquido hay que seguir a la curva, así que va hacia la izquierda.

Otro punto: benceno + tolueno



## 2) DIAGRAMA AZEÓTRICO



Clorofono + acetico

Otro ejemplo: éter y alcohol + agua

El punto C se denomina punto azeotrópico. Este tipo de mezclas no pueden separarse con facilidad por destilación.  
(La acetona puede separarse de la mezcla con facilidad.)

# Zimatek