

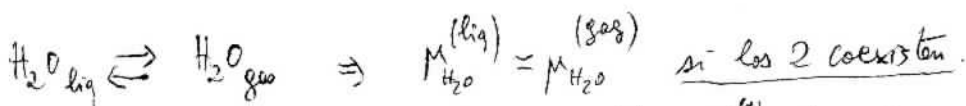
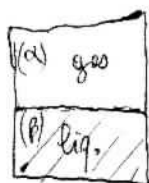
Regla de equilibrio de Gibbs entre fases:

a) Sistema dividido en 2 compartimentos:



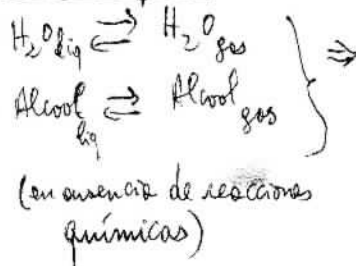
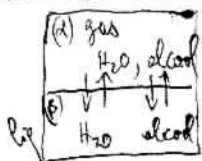
Vimos que: Equilibrio térmico: $T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}$
 Equilibrio mecánico: $P^{(\alpha)} = P^{(\beta)}$
 Equilibrio de masa (flujos mols): $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$

Estas relaciones se aplican también si (α) y (β) representan dos fases del mismo componente



Condición de equilibrio: $N^{(\alpha)} = \nu t$ $N^{(\beta)} = \nu t$ ($N^{(\alpha)} + N^{(\beta)} = N$)

b) Generalización a varios componentes quim.



Si coexisten gas y liq:

$\mu_{H_2O}^{(liq)} = \mu_{H_2O}^{(gas)}$
 $\mu_{alcohol}^{(liq)} = \mu_{alcohol}^{(gas)}$
 \vdots

Lo cual asegura que $N_i^{(\alpha)} = \nu t$ y $N_i^{(\beta)} = \nu t$ para cada componente i . ($i = H_2O, Alcohol, \dots$)

c) Energía de Gibbs y su minimización:

A partir de ahora, 1 componente para simplificar.

Dado que los volúmenes de las fases (α) y (β) pueden variar a priori, es conveniente elegir $T = \nu t$ y $P = \nu t \Rightarrow$ variables naturales del potencial de Gibbs

$G = G(T, P, N^{(\alpha)}, N^{(\beta)})$ $N^{(\alpha)}$: # de partículas en fase (α)

Por aditividad (despreciando la energía de la interfase α/β):

$G = G^{(\alpha)} + G^{(\beta)}$

Recordamos que:

$G = U + PV - TS$

$dG = -SdT + VdP + \mu dN$ (1 fase)

$dG^{(\alpha)} = -S^{(\alpha)}dT + V^{(\alpha)}dP + \mu^{(\alpha)}dN^{(\alpha)}$

donde usamos $T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = T$
 $P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = P$

Por otro lado, de la relación general:

$$U = TS - PV + \mu N \quad (1 \text{ fase}) \quad (\text{Euler})$$

$$\Rightarrow G = \mu N$$

En el caso presente: $G^{(\alpha)} = \mu^{(\alpha)} N^{(\alpha)} \Rightarrow dG^{(\alpha)} = N^{(\alpha)} d\mu^{(\alpha)} + \mu^{(\alpha)} dN^{(\alpha)}$

Sustituyendo en $dG^{(\alpha)} \Rightarrow N^{(\alpha)} d\mu^{(\alpha)} = -S^{(\alpha)} dT + V^{(\alpha)} dP \quad : \quad \underline{\text{Ec. de Gibbs-Duhem}}$

$$\Rightarrow \boxed{d\mu^{(\alpha)} = -s^{(\alpha)} dT + v^{(\alpha)} dP} \quad (1) \quad \mu^{(\alpha)} \text{ const. de estado}$$

Donde definimos $s^{(\alpha)} \equiv \frac{S^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}} \quad \text{entropía específica (entropía / \# partículas)}$

y $v^{(\alpha)} \equiv \frac{V^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}} \quad \text{volumen específico (volumen / \# partículas)}$

La ec. (1) nos dice que $\boxed{\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\alpha)}(T, P)}$. No depende de variables extensivas explícitamente ($N^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}$)

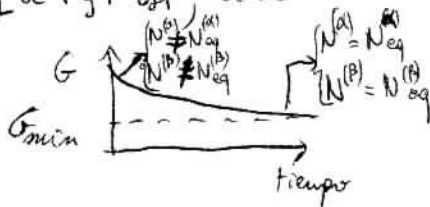
De manera análoga:

$$\boxed{d\mu^{(\beta)} = -s^{(\beta)} dT + v^{(\beta)} dP} \quad (2) \quad (s^{(\beta)} \equiv \frac{S^{(\beta)}}{N^{(\beta)}}; v^{(\beta)} \equiv \frac{V^{(\beta)}}{N^{(\beta)}})$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu^{(\beta)} = \mu^{(\beta)}(T, P)}$$

Mínimo de G:

A $N = \text{const}$ y a T y P const, el sistema debe repartir la materia (ejemplo: H_2O) en las dos fases.



$$N = N^{(\alpha)} + N^{(\beta)} = \text{const} \quad (\text{frontera impermeable})$$

y

$$dG \leq 0 \quad \text{durante la evolución temporal}$$

$$dG^{(\alpha)} = d(\mu^{(\alpha)} N^{(\alpha)}) = \mu^{(\alpha)} dN^{(\alpha)}$$

↓
no cambia durante

el proceso por que

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\alpha)}(P, T)$$

$$y (P = \text{const}, T = \text{const})$$

$$\Rightarrow dG = dG^{(\alpha)} + dG^{(\beta)} = \boxed{(\mu^{(\alpha)} - \mu^{(\beta)}) dN^{(\alpha)} \leq 0}$$

ahora no suponemos $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$ necesariamente:

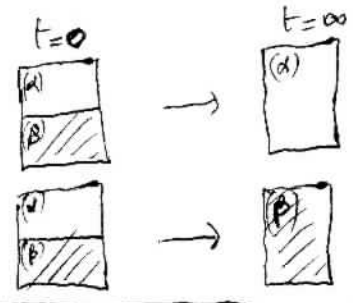
el sistema puede estar en una situación (P, T) donde

no es posible igualar los potenciales químicos -

Hay 3 posibilidades:

(i) si $\mu^{(A)} < \mu^{(B)} \Rightarrow dN^{(A)} > 0$.

(ii) si $\mu^{(A)} > \mu^{(B)} \Rightarrow dN^{(A)} < 0$.



toda la materia adopta la fase (A)

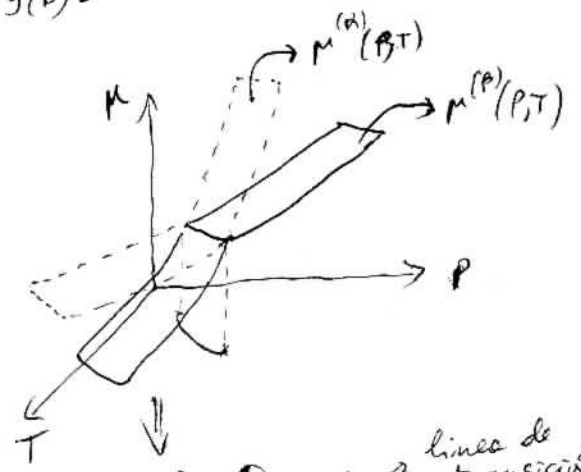
toda la materia adopta la fase (B)

Regla de equilibrio de Gibbs:
 $N, A, P, T \text{ est.};$ el sistema elige la fase de menor μ . (para un sistema de 1 componente)

(iii) si $\mu^{(A)} = \mu^{(B)}$: coexistencia entre fases (A) y (B).

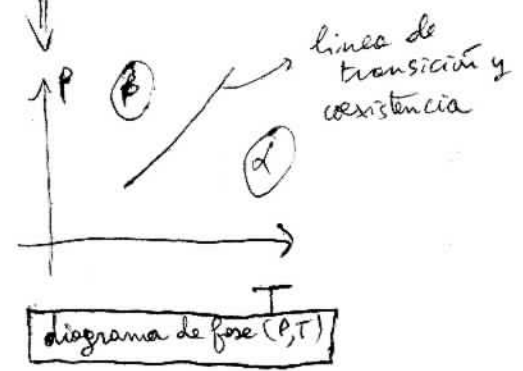
Superficies de potencial químico en variables (T, P):

(gas) $\mu^{(A)} = f(T, P)$
 (liq.) $\mu^{(B)} = g(T, P)$
 funciones \neq , que dependen del material y de la fase considerada

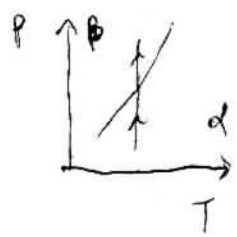


Transición de fase: línea donde se intersectan las superficies de Gibbs ($\mu^{(A)}$ y $\mu^{(B)}$)

proyección de la intersección en el plano (T, P):



II Transiciones de fase de 1^{er} orden: ecuación de Clausius - Clapeyron:



(i) A lo largo de una isoterma ($T = \text{const}$),

$dp = v dp \text{ o } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v$

Si $v^{(A)} \neq v^{(B)}$ (cambio de volumen por mol entre los 2 fases), ($v_{\text{liq}} \ll v_{\text{gas}}$)

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$ es discontinua cuando cruzamos la línea de transición.



(ii) Similarmente, a lo largo de una isobara ($P = \text{const}$),

$dp = -s dT \text{ o } \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s$

Si $s^{(A)} \neq s^{(B)}$, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$ también es discontinua en la transición.

Una discontinuidad de $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ o $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T \Rightarrow$ las 2 superficies de Gibbs no se unen "suavemente".

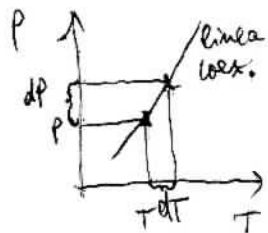
transición de fase de primer orden.

Las discontinuidades tienen una conexión con la ecuación diferencial que define la curva de transición / coexistencia -

Sea P y T tales que $\mu^{(\alpha)}(T, P) = \mu^{(\beta)}(T, P)$

Variamos $P \rightarrow P + dP$ tales que $\mu^{(\alpha)}(T + dT, P + dP) = \mu^{(\beta)}(T + dT, P + dP)$
 $T \rightarrow T + dT$

permanecemos sobre la línea de coexistencia: las variaciones dP y dT no son independientes



$$\Rightarrow d\mu^{(\alpha)} = d\mu^{(\beta)}$$

$$\Rightarrow -s^{(\alpha)}dT + v^{(\alpha)}dP = -s^{(\beta)}dT + v^{(\beta)}dP$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron \Rightarrow

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(\alpha)} - s^{(\beta)}}{v^{(\alpha)} - v^{(\beta)}} = \frac{\Delta s(T)}{\Delta v(T)}$$

\downarrow
 $P(T)$: presión de coexistencia a T dado.

\downarrow
discontinuidades para una cierta temperatura -

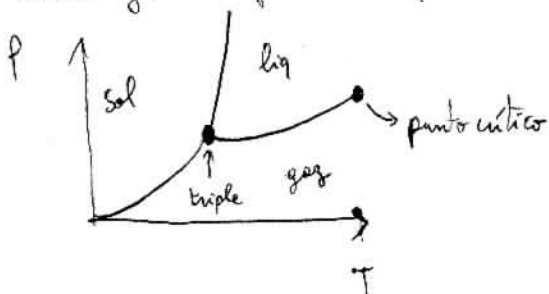
Nota 1: Transiciones de fase de 2º orden: las 2 superficies de Gibbs se juntan con derivadas continuas: s y v son continuas entre las 2 fases.

\Rightarrow El término derecho de la ec. de Clausius-Clapeyron no está bien definido.

Nota 2: 3 superficies de Gibbs (α, β, γ) se pueden intersectar en 1 punto: punto triple.

Por lo tanto es poco probable tener una línea de coexistencia, en el plano (P, T) , entre tres fases.

Un diagrama típico (T, P) (bidimensional) con 3 fases:



la línea liq/gaz termina (en un punto llamado "crítico")

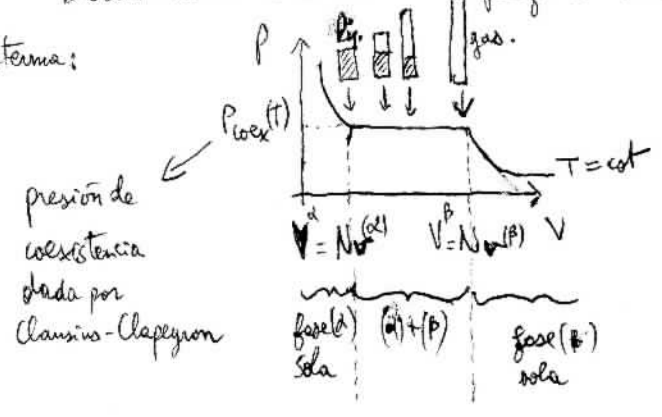
la línea sol/liq no termina en principio.

III) Construcción de Maxwell y diagramas P-V:

Otro punto de vista al equilibrio de fase: plasma (variable extensiva, variable intensiva conjugada) es decir (V, P), usualmente, a T constante (y N constante)

Discontinuidad en los volúmenes específicos: dado que un sistema no puede cambiar abruptamente su volumen de $Nv^{(A)}$ a $Nv^{(B)}$, hay una "meseta" de presión para $Nv^{(A)} \leq V \leq Nv^{(B)}$, a $P = P_{coexistencia}(T)$

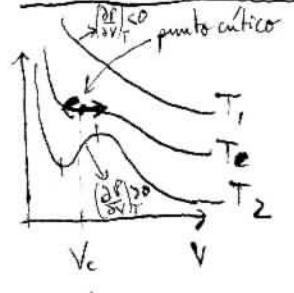
1 isoterma:



presión de coexistencia dada por Clausius-Clapeyron

Dado que el # total de partículas N es constante, el volumen se incrementa a medida que (A) se transforma en (B).

Las teorías analíticas en general no predicen una meseta sino variaciones continuas de P(V, T).

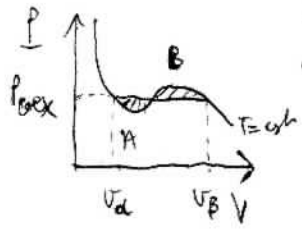


$\frac{dT_c}{dP} / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$ y $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$, lo cual ocurre para cierto V_c .

$T < T_c$: "anomalía" \exists región con $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$: la presión aumenta al aumentar V (o disminuye al disminuir V). Situación de inestabilidad, no puede ser un estado termodinámico (ver parte 8).

Ejemplo: ec. de estado de van der Waals.

Para remediar a esta anomalía: construcción de Maxwell (geométrica)



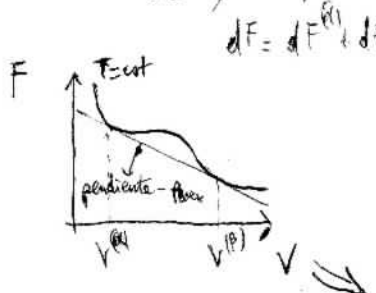
P_{coex} "parte" la curva $P(V)$ en 2 regiones de misma área $area(A) = -area(B)$.

$\Rightarrow P_{coex}, v^{(A)}, v^{(B)}$ quedan determinadas.

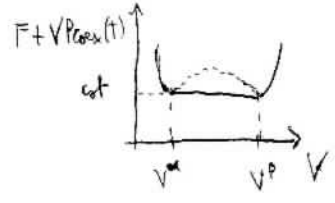
Prueba:

Energía libre de Helmholtz: $dF^{(A)} = -S^{(A)}dT - P dV^{(A)} + \mu^{(A)} dN^{(A)}$
 $dF^{(B)} = -S^{(B)}dT - P dV^{(B)} + \mu^{(B)} dN^{(B)}$

en la coexistencia ($P = P_{coex}(T)$), $\mu^{(A)} dN^{(A)} + \mu^{(B)} dN^{(B)} = 0$. Además $T=cot$ en la isoterma; por lo tanto:



$dF = dF^{(A)} + dF^{(B)} = -P_{coex} dV$ ($N = N^{(A)} + N^{(B)}$)
 $\bullet: \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P_{coex}(T)$ para 2 volúmenes $V = V^{(A)}$ y $V = V^{(B)}$
 se "regulariza" la inestabilidad exigiendo $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P_{coex}(T)$ para $V^{(A)} < V < V^{(B)}$: $F = -P_{coex}(T)V + cot$ (recta)



Luego, usamos el hecho

$$\int_{V^{(A)}}^{V^{(B)}} \frac{\partial}{\partial V} [F + P_{\text{Coex}}(T)V] dV = (F + P_{\text{Coex}}V) \Big|_{V^{(B)}} - (F + P_{\text{Coex}}V) \Big|_{V^{(A)}} = 0$$

$$\Rightarrow 0 = \int_{V^{(A)}}^{V^{(B)}} \left(\frac{\partial F}{\partial V} + P_{\text{Coex}}(T) \right) dV$$

↳ dado por la expresión analítica

$$\Rightarrow \int_{V^{(A)}}^{V^{(B)}} (P_{\text{Coex}}(T) - P) dV = 0$$

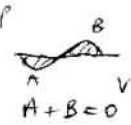
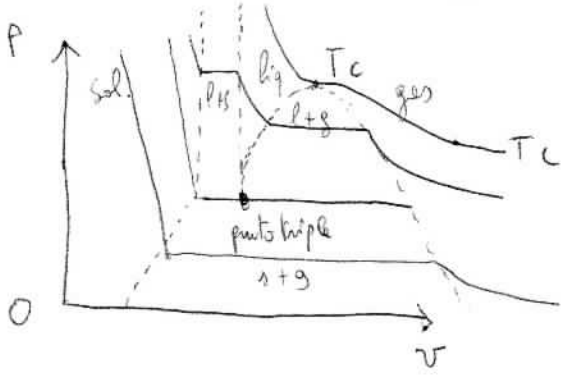
equivalente a la construcción de Maxwell 

Diagrama de fase P-V de una sustancia simple:



IV) Calores latentes:

Entropía de la fase (A): $S^{(A)} = N^{(A)} s^{(A)}$ (y $V^{(A)} = N^{(A)} v^{(A)}$)
 ↳ p.ct. de T.
 ↳ # partículas en fase (A)

Entropía de la fase (B): $S^{(B)} = N^{(B)} s^{(B)}$ (y $V^{(B)} = N^{(B)} v^{(B)}$)

$$N^{(A)} + N^{(B)} = \text{const} ; T = \text{const} \text{ y } P = \text{const} \text{ (región de coexistencia)}$$

$$dU = dU^{(A)} + dU^{(B)} = T ds^{(A)} - P dv^{(A)} + T ds^{(B)} - P dv^{(B)}$$

$$= T(s^{(A)} - s^{(B)}) dN^{(A)} - P d(V^{(A)} - V^{(B)})$$

Dado que $T = \text{const}$ (isoterma) y $P = \text{const}$ (meseta) es conveniente usar la entalpía H:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = T ds + V dp = T ds + \underbrace{V^{(A)} dp}_0 + \underbrace{V^{(B)} dp}_0 = \delta Q \text{ (reversible)}$$

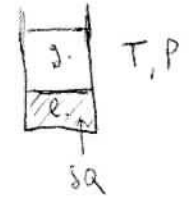
$$= dH^{(A)} + dH^{(B)}$$

$$dH = T(s^{(A)} - s^{(B)}) dN^{(A)} \Rightarrow dH = h dN^{(A)} \text{ con } h = T(s^{(A)} - s^{(B)})$$

interpretación:

$h = \frac{\delta Q}{dN_A}$ | calor necesario para convertir 1 unidad de fase (A) en fase (A), a T y P const.
 ↳ calor específico latente

Ejemplo: si (α) = gas y (β) líquido, $h > 0$



el calor recibido no sirve a calentar el sistema ($T \uparrow$), sino a transformar líquido en gas.

V Regla de fase de Gibbs:

varios componentes químicos: $i = 1, \dots, K$ $[i]^{(\alpha)} \rightleftharpoons [i]^{(\beta)}$ en equilibrio
 $(\alpha) \text{ y } (\beta)$ 2 fases de $[K]$.

varias fases: $1 \leq \alpha \leq V$ $\alpha \neq \beta \Rightarrow \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$ para todo i
coexistencia

En equilibrio: ¿Cuántas variables independientes intensivas (f) describen este sistema? (f)

total de variables: $P, T, \left\{ N_i^{(\alpha)} \right\}_{\substack{i=1 \dots K \\ \alpha=1 \dots V}} \rightarrow 2 + KV$ variables

de ecuaciones: $\left\{ \begin{array}{l} \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \Rightarrow V-1 \text{ eq. para } i \rightarrow K(V-1) \text{ ecs. para todas sustancias} \\ \sum_{i=1}^K \frac{N_i^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}} = \sum_{i=1}^K x_i^{(\alpha)} = 1 \Rightarrow 1 \text{ ec. para } (\alpha) \Rightarrow V \text{ ecs. para todas las fases} \end{array} \right.$

\uparrow
total de partículas en fase (α)

$$f = \# \text{ variables} - \# \text{ ecuaciones}$$

$$= 2 + KV - K(V-1) - V$$

$f = 2 + K - V$

regla de fase de Gibbs

Ejemplo: a) $K = 1$ (1 componente) } $\Rightarrow f = 1$: la región de coexistencia describe una línea (se puede variar T , por ejemplo)

$V = 2$ (2 fases coexistiendo)

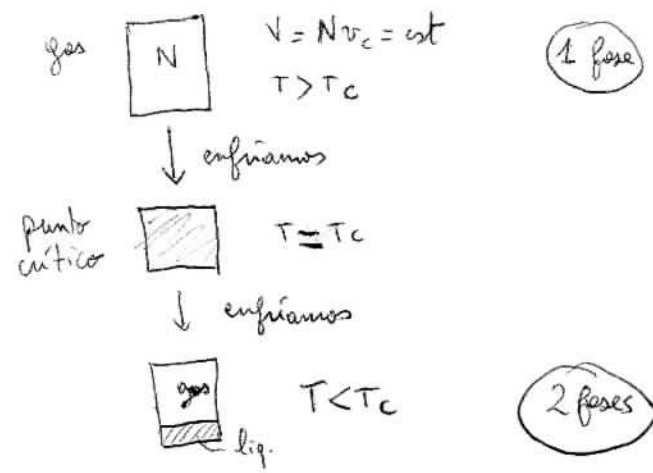
b) $K = 1$ } $f = 0$: la región de coexistencia es 1 punto (punto triple)

$V = 3$ (3 fases = gas, lq, sol)

VI Transiciones de segundo orden:



dado que elegimos
enfriar a $V = N v_c$,
un volumen muy particular,
a $T = T_c$ no hay discontinuidad
en los volúmenes específicos
 $v_l(T_c) = v_g(T_c)$



(Intersectamos la curva de coexistencia P-V en su máximo)

Nota: Si $T < T_c$, pero T cerca de T_c $(v_g - v_l)(T) \propto (T_c - T)^{1/2}$ → exponente crítico.
si la curva de coexistencia P-V es una parábola en la vecindad de su máximo.

Nota: Ejercicio 3-4, tarea 7: $C_p(T = T_c) = \infty$, singularidad.