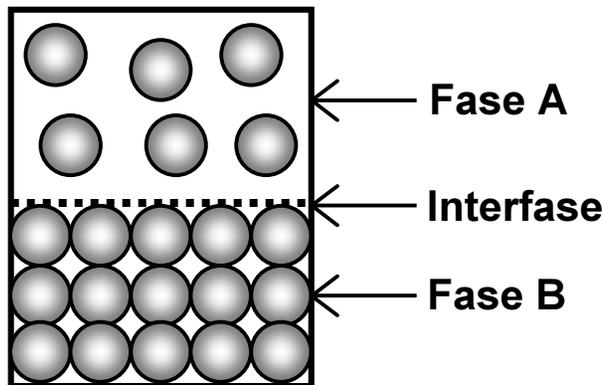


Transformación física de sustancias puras

Muchos procesos termodinámicos ocurren sin **cambios en la composición química del sistema**, ej.: vaporización, sublimación, ebullición, etc.

En tales procesos se **distingue** la formación de **fases** separada por un **interfase**:



Las fases A y B son estados de agregación diferentes de la misma **sustancia**.

Cada fase tiene la **misma composición química** pero poseen **diferentes propiedades físicas** (ej.: densidad, volumen molar, etc.)

Dependiendo de las condiciones de p y T alguna de las fases será más estable que la otra.

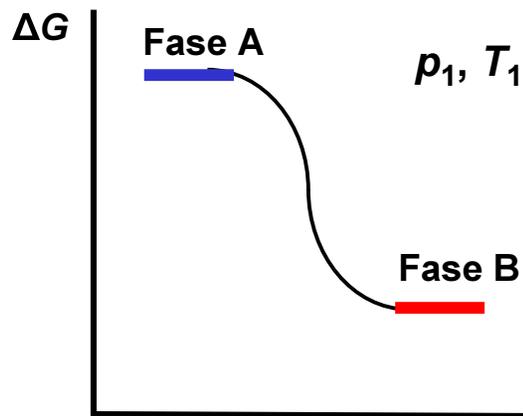
También puede darse que las condiciones de p y T sean las del **equilibrio** y coexistan ambas fases.

Transformación física de sustancias puras

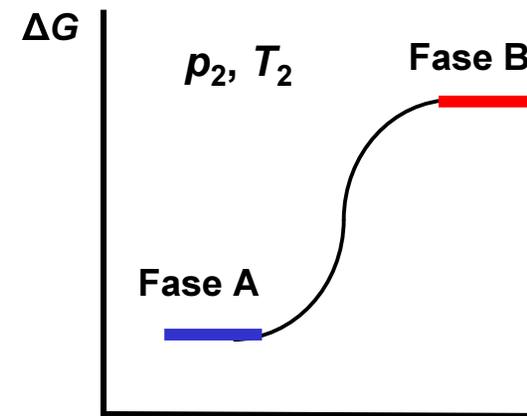
Si el proceso ocurre a p y T constantes.....¿cuál será la fase más estable?:

la que cumpla:

$$\Delta G < \Delta H - T\Delta S$$



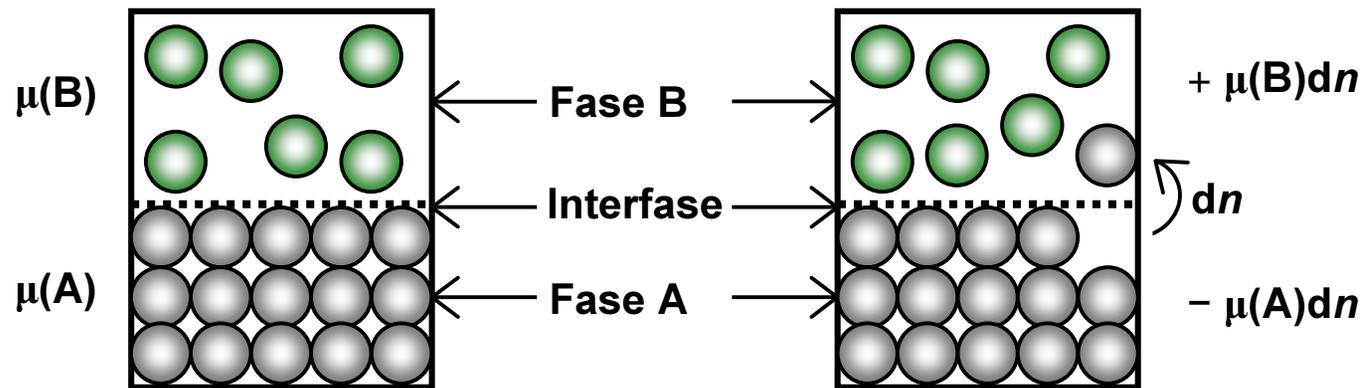
Fase B **estable**



Fase A **estable**

Dependiendo de las condiciones de p y T alguna de las fases será mas estable que la otra. En el **equilibrio**: $\Delta G = 0$

Para sustancias puras la energía libre de Gibbs por mol es directamente el potencial químico de la sustancia, μ . Para un sistema en **equilibrio de fases**:



El cambio de energía libre producido es: $dG = \{\mu(B) - \mu(A)\}dn = 0$

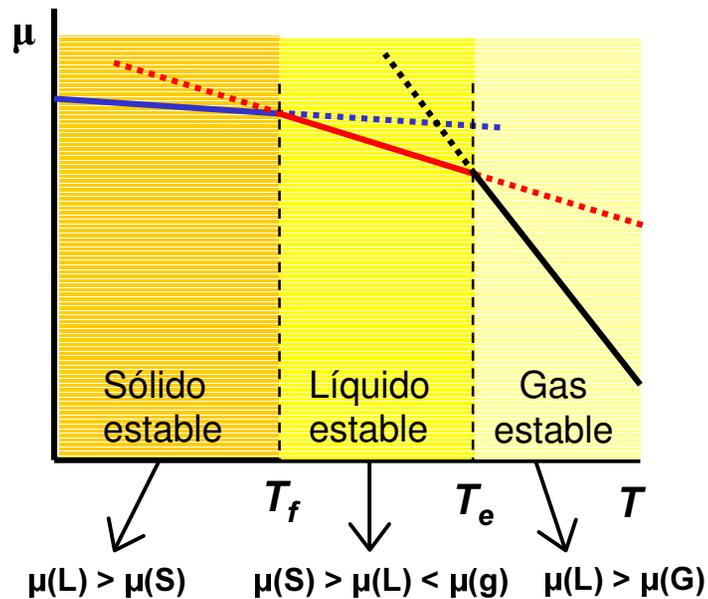
Como $dn \neq 0$, para que $dG = 0$ debe cumplirse que $\{\mu(B) - \mu(A)\} = 0$
 $\Rightarrow \mu(B) = \mu(A)$

En estas condiciones hay transferencia de material sin que haya cambios en la energía libre ($\Delta G = 0$) \Rightarrow Condición de equilibrio

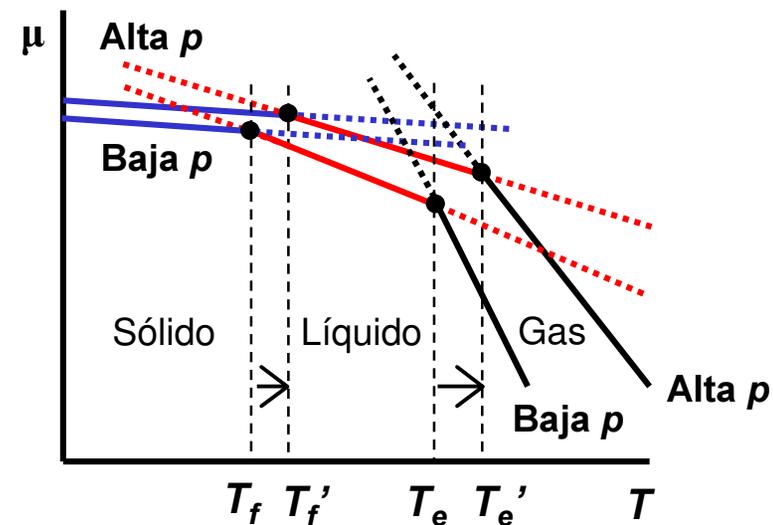
Estabilidad de las fases

La conversión espontánea de una fase a otra ocurre a valores de p y T característicos de la sustancia pura. Si $p = \text{cte}$ (1 bar, estandar), a la temperatura donde ocurre la transición de fase, T_{tr} , los potenciales químicos de cada fase son idénticos, y ambas fases están en equilibrio.

Recordando que: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$; para un mol de sustancia pura $\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$



En cada caso: $\Delta\mu < 0$



El μ aumenta con p :
 \Rightarrow la T_{tr} aumenta con p : $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$

La ecuación de Clapeyron

Para un mol de sustancia pura vale: $d\mu = -S_m dT + V_m dp$

En el equilibrio entre dos fases A y B, se cumple: $\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T)$. Luego:

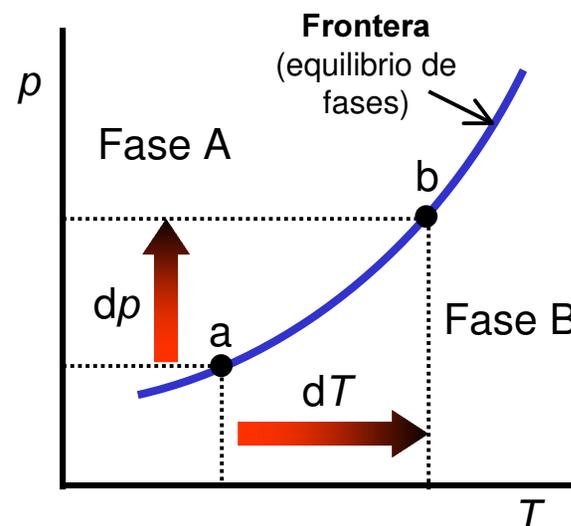
$$-S_{m,A} dT + V_{m,A} dp = -S_{m,B} dT + V_{m,B} dp$$

$$(V_{m,B} - V_{m,A}) dp = (S_{m,B} - S_{m,A}) dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{tr}}{\Delta V_{tr}}$$

ec. Clapeyron

La ecuación de Clapeyron es una expresión exacta de la **pendiente** de la frontera para el equilibrio entre dos fases de cualquier sustancia pura.



La frontera Sólido - Líquido

Para un proceso de fusión: **SOLIDO** $\xrightarrow[T_{fus}]{\Delta H_{fus}}$ **LIQUIDO** $\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$

La ec. de Clapeyron predice: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{fus}}{\Delta V_{fus}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} \cdot \frac{1}{\Delta V_{fus}}$

Para sólidos y líquidos, ΔH_f y ΔV_f son independientes de T y p :

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow p = p^* + \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln\left(\frac{T}{T^*}\right)$$

Pero por propiedades de series: $\ln\left(\frac{T}{T^*}\right) = \ln\left(1 + \frac{T - T^*}{T^*}\right) \approx \frac{T - T^*}{T^*}$

$$p \approx p^* + \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \left(\frac{T - T^*}{T^*}\right)$$

Ec. de una recta: $y = a + bx$

Variación de la p con la T para el equilibrio sol-liq.

La frontera Líquido - Gas

Para un proceso de fusión: **LIQUIDO** $\xrightarrow[T_{\text{vap}}]{\Delta H_{\text{vap}}}$ **GAS** $\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$

La ec. de Clapeyron predice: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{\Delta V_{\text{vap}}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} \cdot \frac{1}{(V_G - V_L)} \approx \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} \cdot \frac{1}{V_G}$

Como $V_G \gg V_L$ se puede considerar el gas como ideal ($V = RT/p$):

$$\int_{p^*}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow p = p^* \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$$

Variación de la p con la T para el equilibrio liq - gas.
(Ec. Exponencial: $y = a \exp(-bx)$)

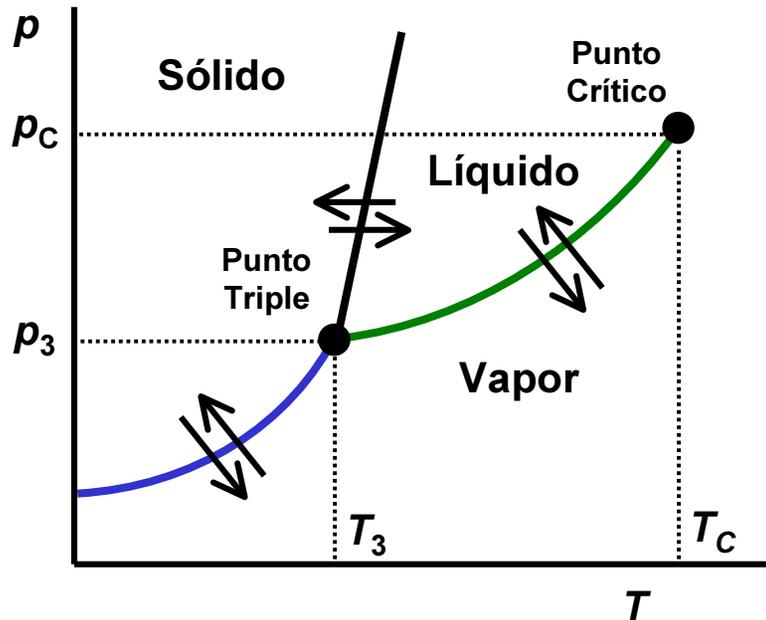
La frontera Sólido - Gas

SOLIDO $\xrightarrow[T_{\text{sub}}]{\Delta H_{\text{sub}}}$ **GAS**

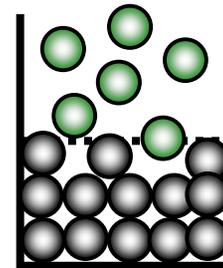
$$\Rightarrow p = p^* \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$$

Diagrama de fases

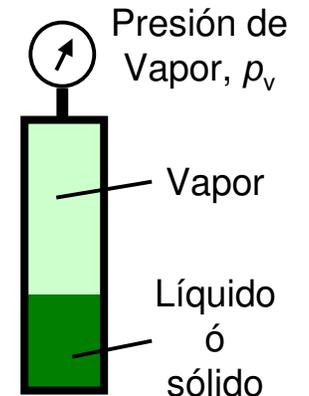
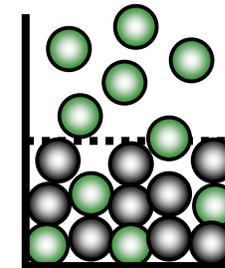
Puntos de ebullición y crítico



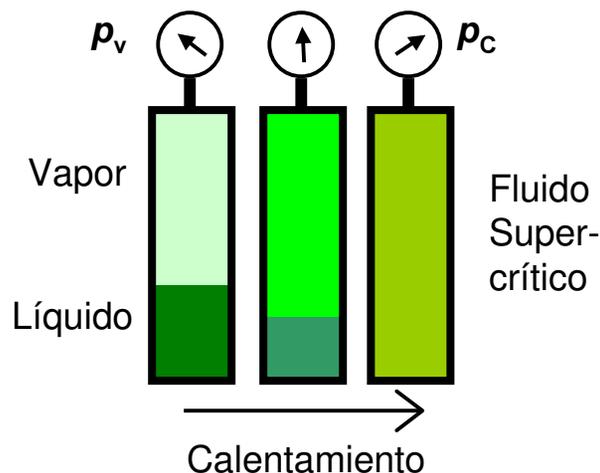
Evaporación
(transferencia desde la superficie del líquido)



Vaporización
(transferencia desde todo el líquido) = **Ebullición**



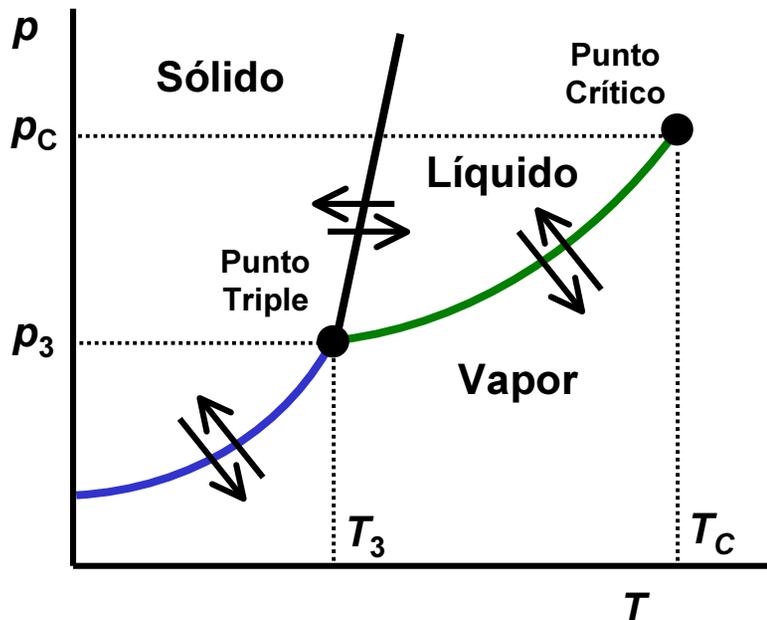
Cuando $p_v \rightarrow p_{ext}$ se llega al **punto de ebullición, T_{eb}**



En un recipiente cerrado con un líquido el aumento de T la densidad del vapor aumenta mientras que la del líquido disminuye, con un aumento de la p_v hasta que se un valor de T y p donde la interfase desaparece y no se distingue diferencia entre las fases líquida y gaseosa. Estas condiciones se definen como **supercríticas**, donde la sustancia se comporta como un **fluido**. Las condiciones del punto crítico dependen de cada sustancia. Ej: para agua, $p_C = 218 \text{ Atm}$ y $T_C = 374 \text{ }^\circ\text{C}$.

Diagrama de fases

Puntos de fusión y triple



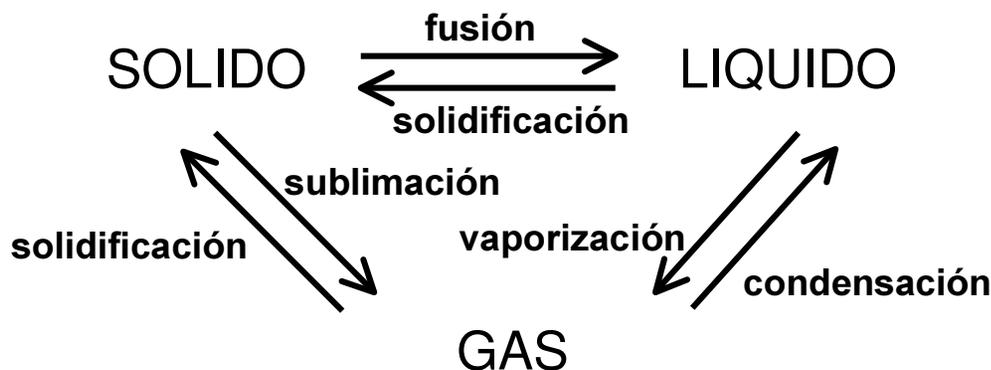
El punto de **fusión a la presión p** es la **temperatura** a la cual el líquido y el sólido coexisten.

Hay una condición de p y T en la cual coexisten en equilibrio las **tres fases (punto triple)**.

El punto triple es característico de cada sustancia, y los valores de p_c y T_c son invariables.

Cuando T_{eb} y T_{fus} se determinan a **1 atm** se denominan **puntos normales**. En el caso de determinarlo a **1 bar** (= 0.987 atm) se denominan **puntos estándares**.

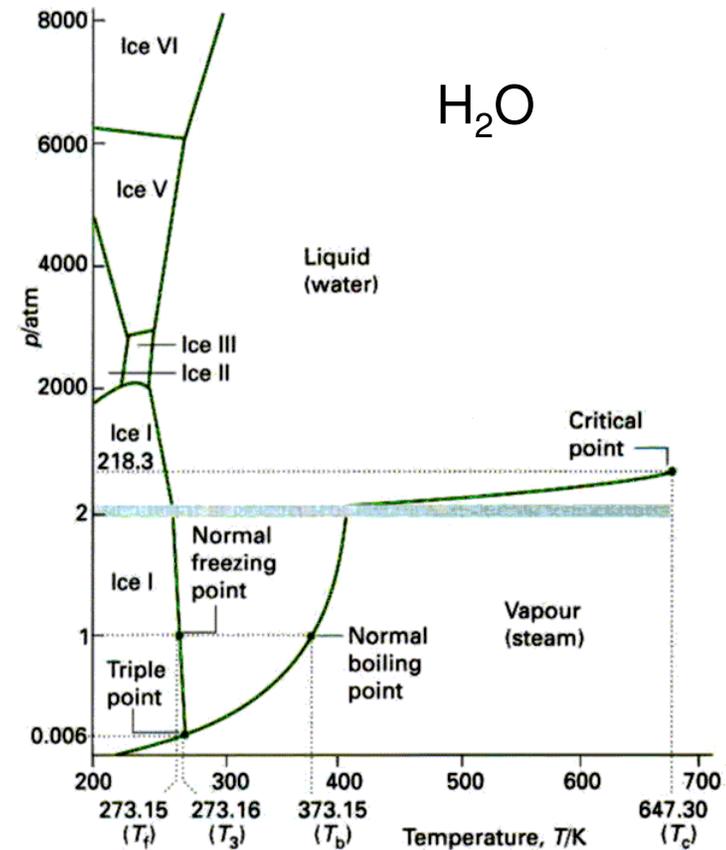
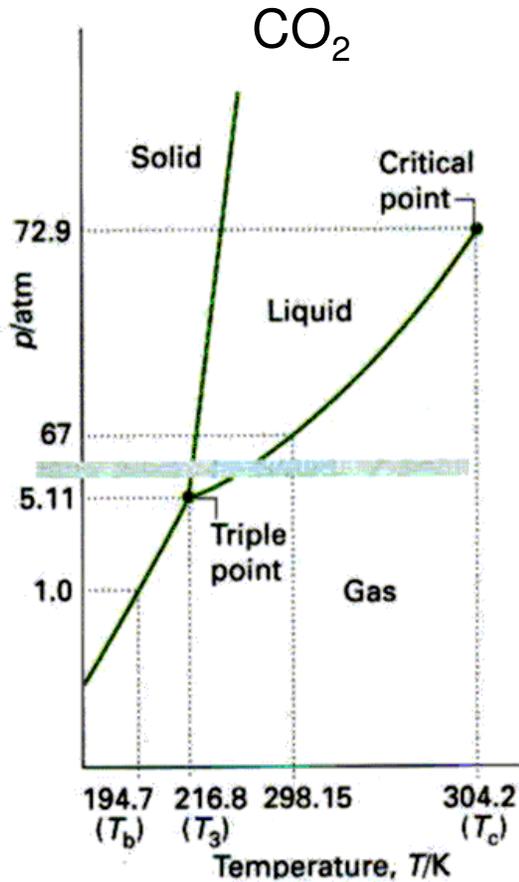
Por ejemplo para el agua: T_{eb} **normal** = 100 °C y T_{eb} **estándar** = 99.6 °C



Como los cambios de estado entre dos fases son cambios reversibles, entonces:

$$T_{fus} = T_{sol} \text{ ó } T_{vap} = T_{con}$$

Ejemplos de diagrama de fases



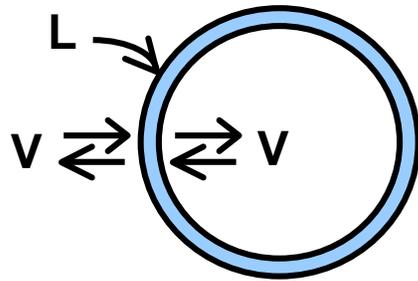
Este es la forma típica de diagramas de fase para la mayoría de las sustancias: todas las pendientes son positivas \Rightarrow

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} > 0$$

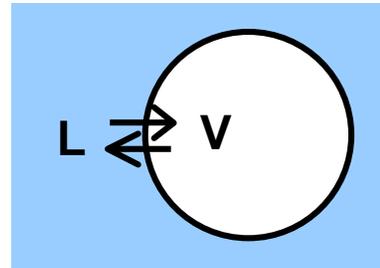
En el caso del agua la curva sólido-líquido tiene **pendiente negativa**. Esto se debe a que $V_m(\text{sol}) > V_m(\text{liq})$. Esto significa que la T_f del hielo disminuye con la presión. Esto explica el movimiento de glaciares y deslizamiento de patines y trineos.

Propiedades de las interfases

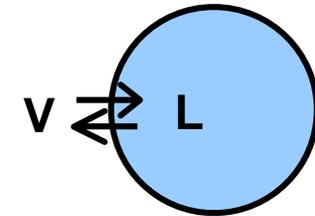
La frontera física entre dos fases es una **superficie**. La interfase **líquido-vapor** es importante de considerar ya que es móvil. Ejemplos de interfase L-V son:



Burbuja



Cavidad



Gota

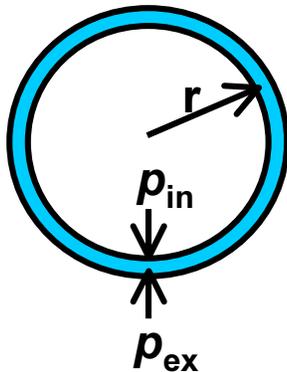
Tensión superficial

La tendencia natural de formar interfases esféricas se debe a las interacciones de las moléculas de líquido en cada interfase. El trabajo necesario dw para cambiar el área superficial de en un $d\sigma$ en una interfase es: $dw = \gamma d\sigma$ donde $\gamma =$ **tensión superficial** (J m^{-2}).

Si el proceso ocurre a $p = \text{cte}$, el trabajo realizado se relaciona: $dG = \gamma d\sigma < 0$
 Por lo tanto si $dG < 0$ el área disminuye **espontáneamente**. La geometría esférica es la de menor área superficial \Rightarrow menor trabajo necesario para formarlos

Propiedades de las interfases

La frontera física entre dos fases es una **superficie**. La interfase **líquido-vapor** es importante de considerar ya que es móvil. Ejemplos de interfase L-V son:



El cambio de área $d\sigma$ puede calcularse como:

$$d\sigma = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr$$

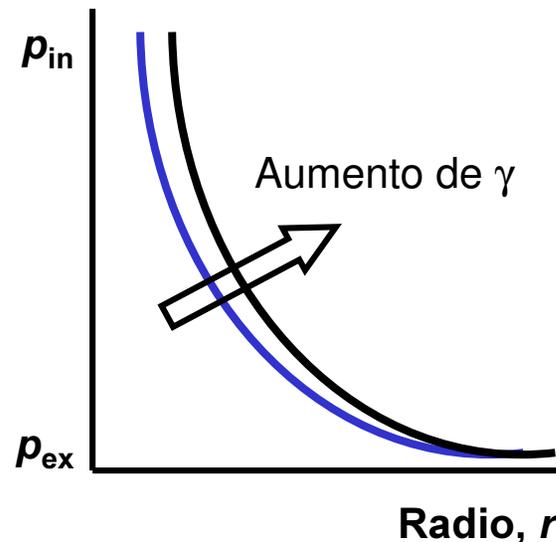
Para una interfase en equilibrio mecánico: $F_{in} = F_{ex}$

$$F = \text{Área} \times p \Rightarrow 4\pi r^2 p_{in} = 4\pi r^2 p_{ex} + 8\pi r \gamma$$

Luego:

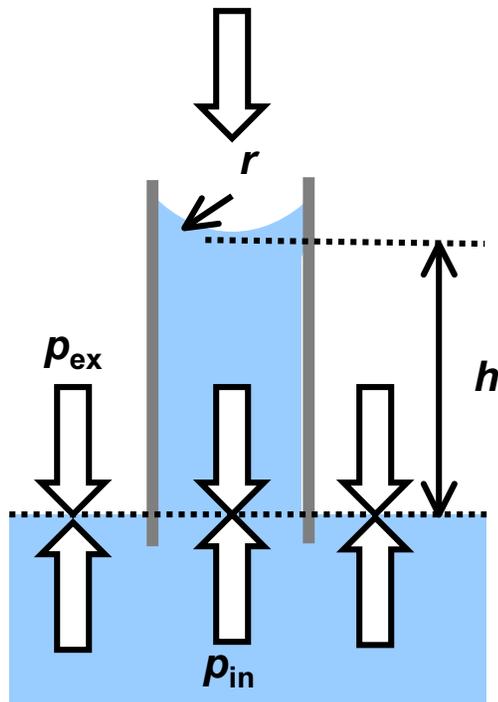
$$p_{in} = p_{ex} + \frac{2\gamma}{r}$$

Ec. de Laplace



Para una “burbuja” de champagne de radio 0.1 mm implica una $p_{in} \approx 15$ kPa, la cual es suficiente para sostener una columna de agua de 15 cm.

Acción capilar



La presión ejercida por una columna de líquido de altura h es: ρgh .

Esta presión se equilibra con la presión ejercida por la curvatura del menisco.

En el equilibrio de fuerzas: $\frac{2\gamma}{r} = \rho gh$

$$\gamma = \frac{\rho g h r}{2}$$

Esta ec. permite el cálculo de la tensión superficial midiendo la altura capilar h .