

# Cambios de estado

①

- Los diagramas de fase son una forma de sintetizar gran cantidad de información ~~emp~~ experimental
- Fase: estado de la materia homogéneo tanto física como químicamente
- Diagrama de fases típico: agua,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{He}^4$
- Recordando fórmulas:

$$G = H - TS ; \quad dG = dH - TdS - SdT$$

$$\therefore dH = dU + PdV + VdP$$

$$\therefore dU = -PdV + TdS + \mu dN$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Potencial químico:  $\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P}$

Para sustancias puras:  $G = n \cdot \mu$

Se puede pensar a  $\mu$  como la energía de Gibbs molar

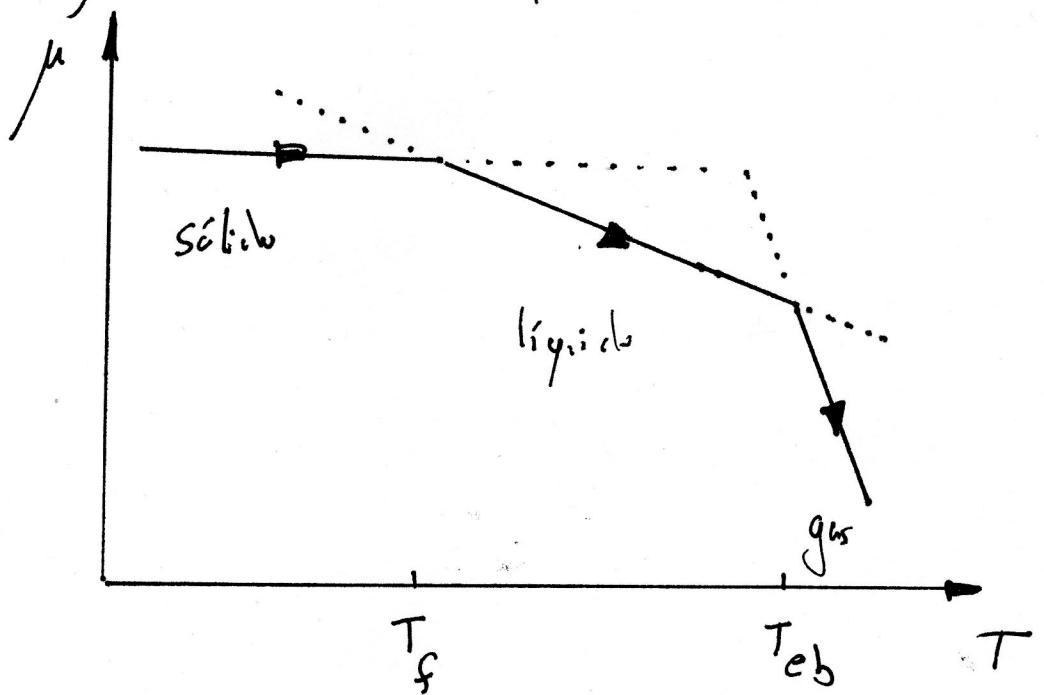
(2)

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

$$\mu = \mu(T, P) \Rightarrow d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m ; \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

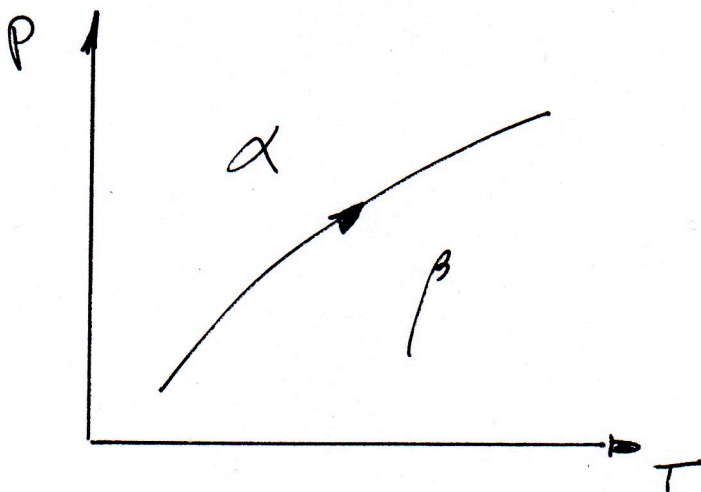
• Cambio de  $\mu$  con la temperatura:



La pendiente de la curva es negativa ya que  $S_m > 0$   
 $\therefore \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m$

# • Ecuación de Clausius-Clapeyron

③



En la línea de transición:  $\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \Rightarrow d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$

$$-S_{m,\alpha} dT + v_{m,\alpha} dP = -S_{m,\beta} dT + v_{m,\beta} dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,\alpha} - S_{m,\beta}}{v_{m,\alpha} - v_{m,\beta}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta v_m}$$

• Puesto que  $\Delta H_{fus} = T \Delta S_{fus}$  - para ej. para fusión)

Entonces

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,fus}}{T_{fus} \Delta v_{m,fus}}$$

Integrando.

$$p = p^* + \frac{\Delta H_{m, \text{fus}}}{\Delta V_{m, \text{fus}}} \cdot \ln\left(\frac{T}{T^*}\right)$$

Para el caso de la vaporización es un poco diferente

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{T \Delta V_{m, \text{vap}}}$$

Pero  $\Delta V_{m, \text{vap}} = V_{\text{gas}, m} - V_{m, \text{liq}} \approx V_{m, \text{gas}} = \frac{RT}{P}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{P \Delta H_{\text{vap}, m}}{RT^2}$$

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

• Lo mismo sucede si se trabaja con la sublimación



# Clasificación de Ehrenfest de las transiciones

(5)

- Primer orden (= transiciones discontinuas)

Hay una discontinuidad en la primera derivada del potencial químico

$$\left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial p}\right)_T = V_{m,\beta} - V_{m,\alpha} = \Delta V_{trans}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial T}\right)_p = -S_{m,\beta} + S_{m,\alpha} = -\Delta S_{trans} = \frac{-\Delta H_{trans}}{T_{trans}}$$

⇒ Hay cambio en el volumen y hay una entalpía asociada (calor latente)

- Segundo orden (= transiciones continuas)

La primera derivada del potencial químico es cte. pero hay una discontinuidad en la segunda derivada.

