

# Termodinámica - Clase 14

---

Graeme Candlish

Instituto de Física y Astronomía, UV  
*graeme.candlish@ifa.uv.cl*

Conceptos en esta clase

Clasificación de transiciones de fase

Transiciones de fase de primer orden

La ecuación de Clausius-Clapeyron

Cambios en la energía libre de Gibbs

Resumen

- Clasificación de transiciones de fase de Ehrenfest:
  - Primer orden
  - Segundo orden
- La ecuación de Clausius-Clapeyron
- Cambios en la energía libre de Gibbs

Conceptos en esta clase

Clasificación de transiciones de fase

Transiciones de fase de primer orden

La ecuación de Clausius-Clapeyron

Cambios en la energía libre de Gibbs

Resumen

# Clasificación de Ehrenfest



Paul Ehrenfest, física austriaco/holandés (1880-1933)

- Transición de primer orden: la **primera** derivada de la energía libre es **discontinua**.
- Transición de segundo orden: la **segunda** derivada de la energía libre es **discontinua**.

- Transición de primer orden: involucra un calor latente.
- Transición de segundo orden (*transición de fase continua*): hay un cambio continuo de un **parámetro de orden** durante la transición.

Conceptos en esta clase

Clasificación de transiciones de fase

Transiciones de fase de primer orden

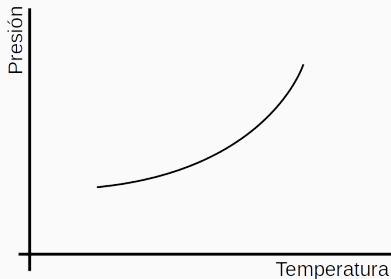
La ecuación de Clausius-Clapeyron

Cambios en la energía libre de Gibbs

Resumen

## Coexistencia de dos fases

La región de coexistencia de dos fases de la sustancia es una línea en el diagrama  $PT$ :



$$g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

Por lo tanto:

$$g_1(T + dT, P + dP) = g_2(T + dT, P + dP)$$



## Coexistencia de dos fases

$$g_1(T + dT, P + dP) = g_1(T, P) + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T dP + \dots$$

$$g_2(T + dT, P + dP) = g_2(T, P) + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T dP + \dots$$

En la línea de coexistencia de las dos fases tenemos

$$\left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P\right] dT = \left[\left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T\right] dP$$

## Coexistencia de dos fases

Entonces tenemos:

$$\left[ \left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_P \right] dT = \left[ \left( \frac{\partial g_2}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial g_1}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

Podemos usar  $(\partial g / \partial T)_P = -s$  y  $(\partial g / \partial P)_T = v$  para escribir:

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{línea}} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

**La ecuación de Clausius-Clapeyron.**

Conceptos en esta clase

Clasificación de transiciones de fase

Transiciones de fase de primer orden

La ecuación de Clausius-Clapeyron

Cambios en la energía libre de Gibbs

Resumen

# La ecuación de Clausius-Clapeyron



Benoît Paul Émile Clapeyron, físico/ingeniero francés

(1799-1864)

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{línea}} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

## La ecuación de Clausius-Clapeyron

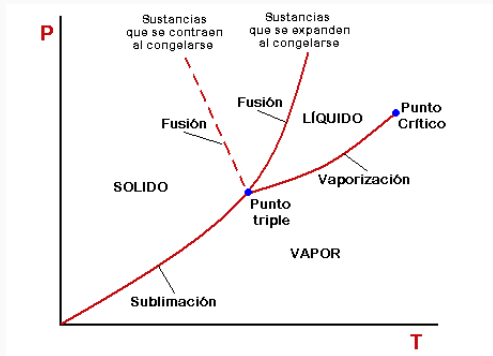
Para una transición de fase a temperatura  $T$  de fase 1 y 2 hay **calor latente**:

$$I = T(s_2 - s_1)$$

Si  $s_2 > s_1$ ,  $I$  es positivo y hay que suministrar calor al sistema. La pendiente de la línea de coexistencia en el diagrama  $PT$  está dada por:

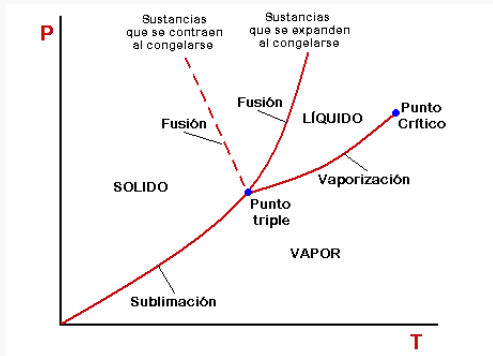
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{línea}} = \frac{I}{T(v_2 - v_1)} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

# Diagrama $PT$



- $\alpha > 0$  siempre para un aumento de  $T$ .
- Si  $v_2 > v_1$  (sustancia se expande a derretirse)  
 $dP/dT > 0$ .
- Si  $v_2 < v_1$  (sustancia se comprime a derretirse)  
 $dP/dT < 0$ .

# Línea de vaporización



$$v_2 = v_V \quad v_1 = v_L \quad (1)$$

Típicamente  $v_V \gg v_L$ :

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{1}{T} \frac{P}{RT} \quad (2)$$

Integrando la ecuación:

$$\ln P = -\frac{1}{RT} + \text{cte.} \quad (3)$$

Conceptos en esta clase

Clasificación de transiciones de fase

Transiciones de fase de primer orden

La ecuación de Clausius-Clapeyron

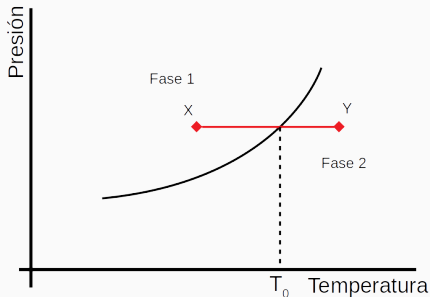
Cambios en la energía libre de Gibbs

Resumen



## Transiciones de primer orden

Ahora demostramos que en una transición de fase de **primer orden** hay una discontinuidad en la primera derivada de  $G$  o  $F$ .



$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s < 0$$

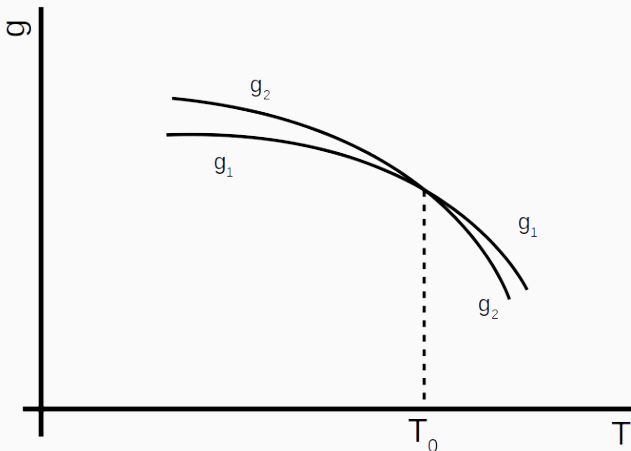
Ya que  $s > 0$ , todas las líneas en el diagrama  $g - T$  tienen pendiente **negativo**.

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T} < 0$$

Entonces  $g(T)$  es una función **cóncava**.

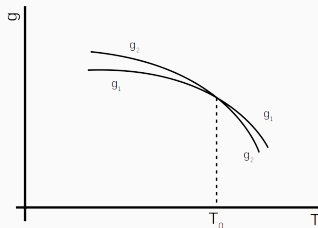
## Transiciones de primer orden

La entropía de la fase 1 (menor temperatura) debe ser menor que la entropía de la fase 2: la pendiente de la línea  $g_1(T)$  es menor que la de  $g_2(T)$ .



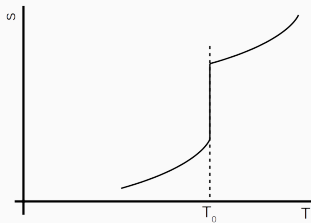
# Transiciones de primer orden

- En  $T_0$ ,  $g_1 = g_2$
- $T < T_0$ :  $g_1 < g_2$ , la fase 1 está presente.
- $T > T_0$ :  $g_2 < g_1$ , la fase 2 está presente.



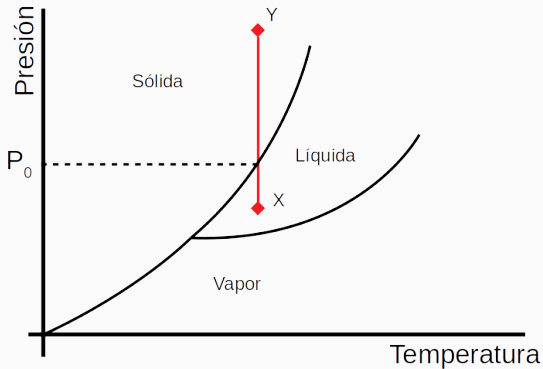
## Transiciones de primer orden

- En  $T_0$ , aunque  $g_1 = g_2$ ,  
 $(\partial g_1 / \partial T)_P \neq (\partial g_2 / \partial T)_P$ .
- Por lo tanto, hay  
discontinuidad en la  
entropía:  
 $\Delta s = -\Delta(\partial g / \partial T)_P$ .



# Transiciones de primer orden

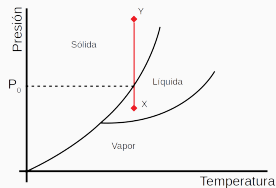
Sustancia donde la fase sólida es **más** densa que la fase líquida.



# Transiciones de primer orden

$$v = \left( \frac{\partial g}{\partial P} \right)_T$$

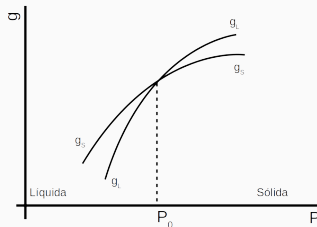
La fase líquida tiene  $v$  mayor (menos densa que la fase sólida): la pendiente de  $g_L$  es mayor que la de  $g_S$ .



## Transiciones de primer orden

$$v = \left( \frac{\partial g}{\partial P} \right)_T$$

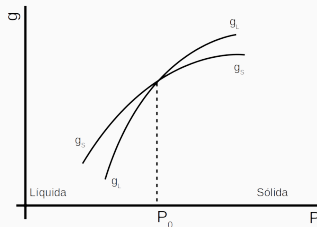
La fase líquida tiene  $v$  mayor (menos densa que la fase sólida): la pendiente de  $g_L$  es mayor que la de  $g_S$ .





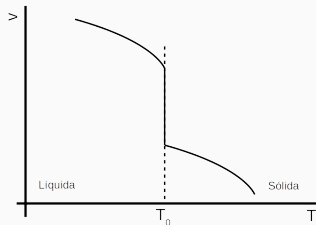
# Transiciones de primer orden

- $P > P_0$ :  $g_S < g_L$  y la sustancia está en su fase sólida.
- $P < P_0$ :  $g_L < g_S$  y la sustancia está en su fase líquida.
- Hay una discontinuidad en la pendiente  $(\partial g / \partial P)_T$  en el punto de la transición.



# Transiciones de primer orden

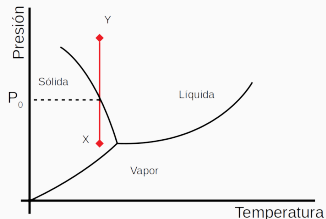
- La discontinuidad en la pendiente  $(\partial g / \partial P)_T = v$  en el punto de la transición corresponde a una discontinuidad en el volúmen específico.



# Transiciones de primer orden

$$v = \left( \frac{\partial g}{\partial P} \right)_T$$

**Para el agua:** La fase líquida tiene  $v$  **menor** (más densa que la fase sólida), así que la pendiente de  $g_L$  es **menor** que la de  $g_S$ .



Conceptos en esta clase

Clasificación de transiciones de fase

Transiciones de fase de primer orden

La ecuación de Clausius-Clapeyron

Cambios en la energía libre de Gibbs

Resumen

- Clasificación de Ehrenfest:
  - Transición de primer orden: la **primera** derivada de la energía libre es **discontinua**.
  - Transición de segundo orden: la **segunda** derivada de la energía libre es **discontinua**.
- Clasificación moderna:
  - Transición de primer orden: involucra un calor latente.
  - Transición de segundo orden (*transición de fase continua*): hay un cambio continuo de un **parámetro de orden** durante la transición.
- Obtuvimos información sobre las discontinuidades en transiciones de primer orden por el uso de la energía libre de Gibbs.