



IIQ2043

FISICOQUÍMICA

Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos

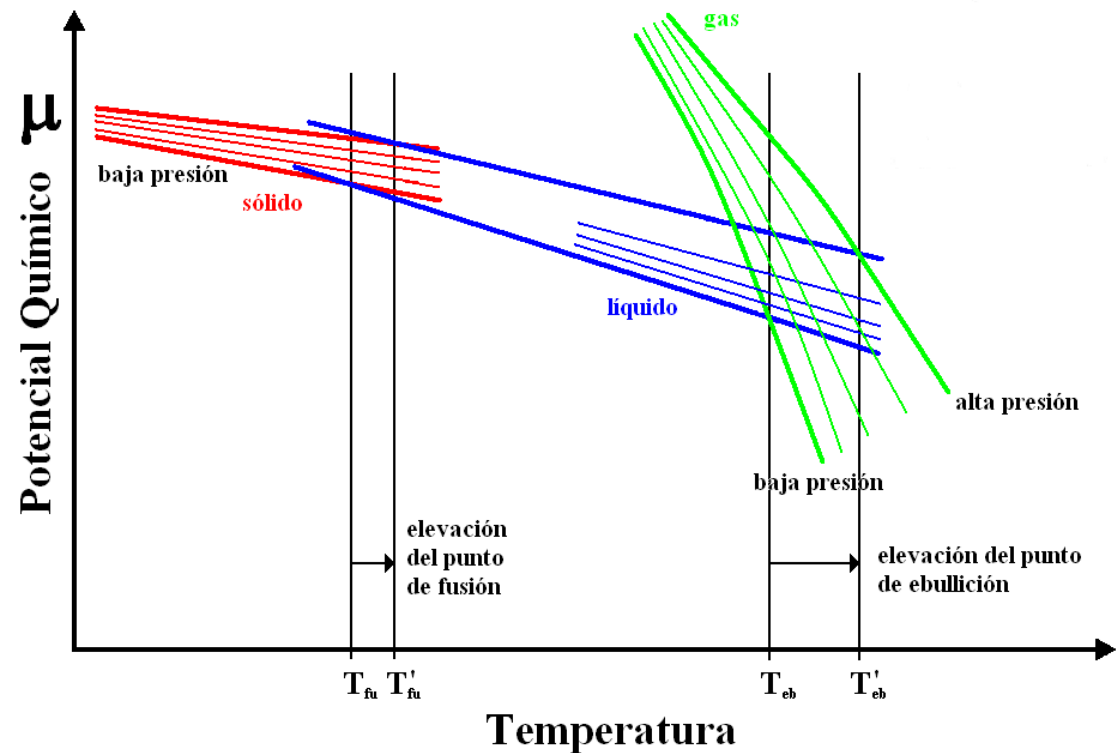
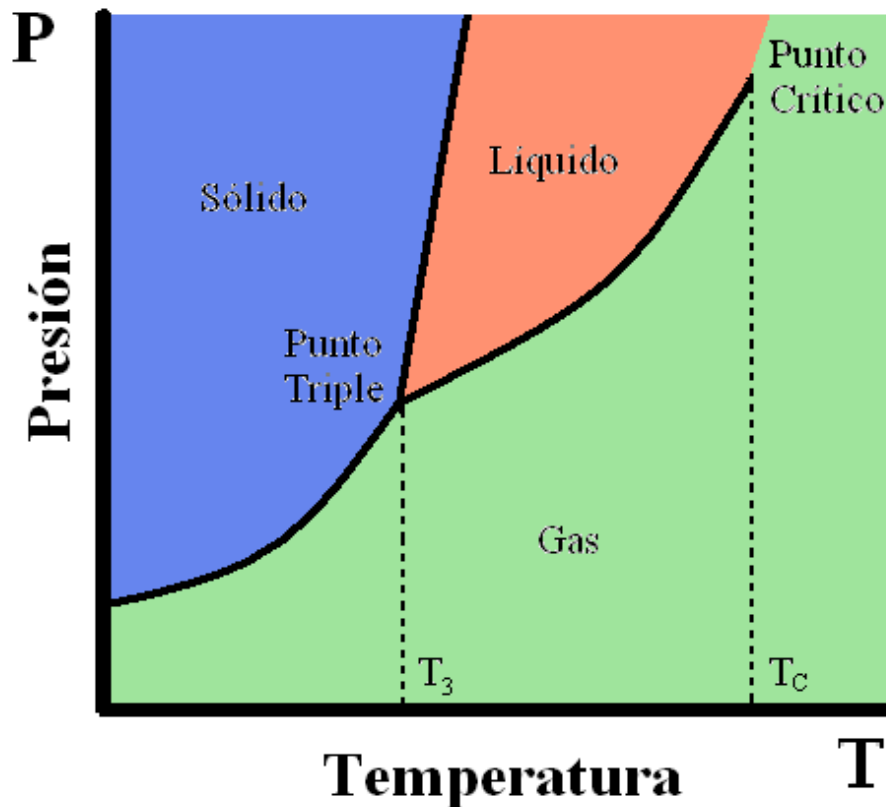
CLASE 8

TRANSICIONES DE FASE DE SEGUNDO ORDEN Y POLIMEROS

Loreto Valenzuela Roediger
lvalenzr@ing.puc.cl

Clase pasada

Diagramas de Fase



Objetivos de esta clase

Definir cambios de fase de primer y segundo orden

Analizar el comportamiento de materiales como vidrios, polímeros y alimentos

Discutir el efecto del agua y la temperatura en la calidad de alimentos

Transiciones de primer orden

$$\left(\frac{\partial \mu(\beta)}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial P} \right)_T = v(\beta) - v(\alpha) = \Delta_{trans} v$$

$$\left(\frac{\partial \mu(\beta)}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial T} \right)_P = s(\alpha) - s(\beta) = -\Delta_{trans} s = \frac{\Delta_{trans} h}{T_{trans}}$$

con $\Delta_{trans} v \neq 0$ $\Delta_{trans} h \neq 0$

→ las derivadas de μ respecto de P , T son diferentes de cada lado de la transición

→ hay discontinuidad

Transiciones de primer orden

La primera derivada del potencial químico, respecto de P y T , es discontinua en la transición

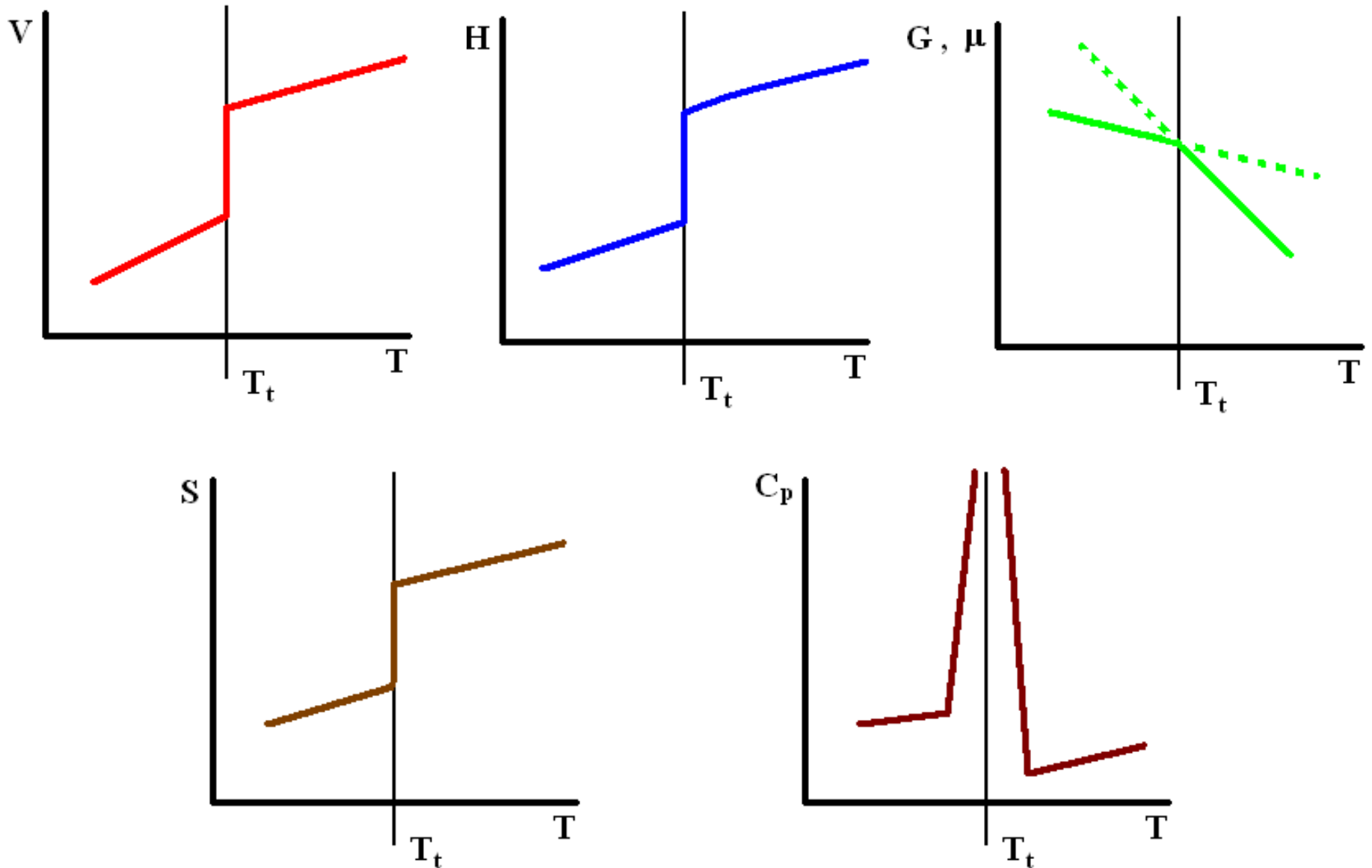
$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

a la temperatura de transición de primer orden (T_t)

$C_P \longrightarrow \text{infinito}$

Cambio de Propiedades Termodinámicas

Transiciones de primer orden



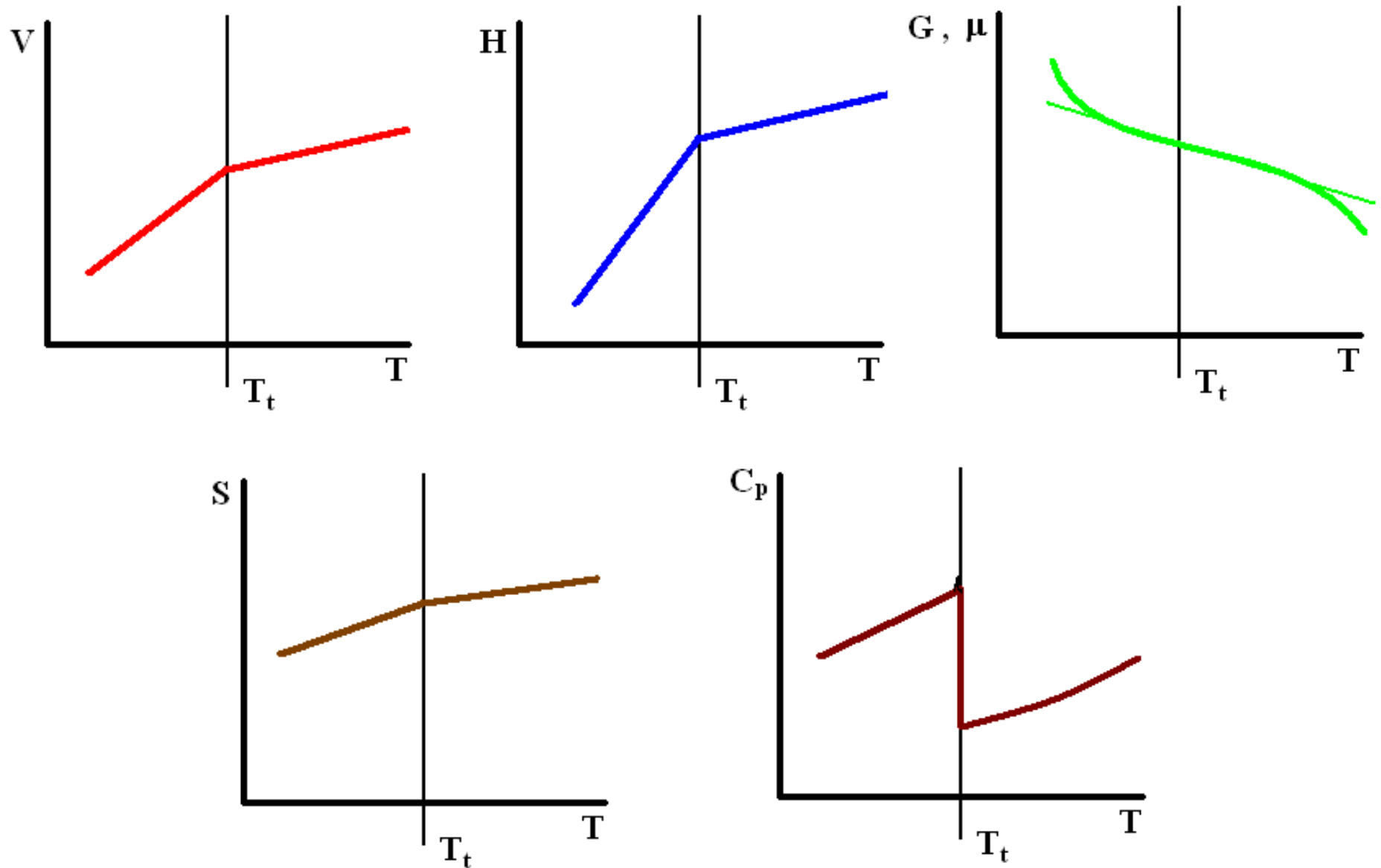
Transiciones de fase de segundo orden

Corresponden a transiciones en las cuales la primera derivada de μ respecto de P y T es continua

no hay ΔS , ΔV ni ΔH en el cambio de fase

La segunda derivada de μ , en cambio, es discontinua \rightarrow existe ΔC_p

Cambio de Propiedades Termodinámicas en Transiciones de segundo orden



Transiciones de segundo orden

Se observa una discontinuidad en la segunda derivada de la energía libre de Gibbs

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Transición Vítrea

Vidrio:

Estado cinéticamente metaestable

Estado físico no equilibrado dinámicamente,
con movimiento molecular casi nulo

La transición vítrea (T_g) es la temperatura a la cual los átomos pierden su grado de libertad traslacional, es decir, las moléculas disminuyen su movilidad

T_g se aplica a vidrios y plásticos

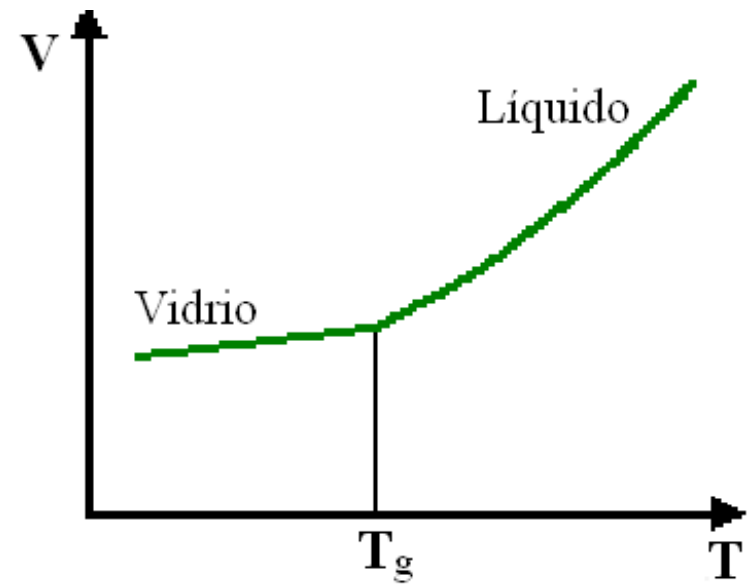
El sistema cambia desde un comportamiento de un líquido al de un sólido

Cambio de Volumen

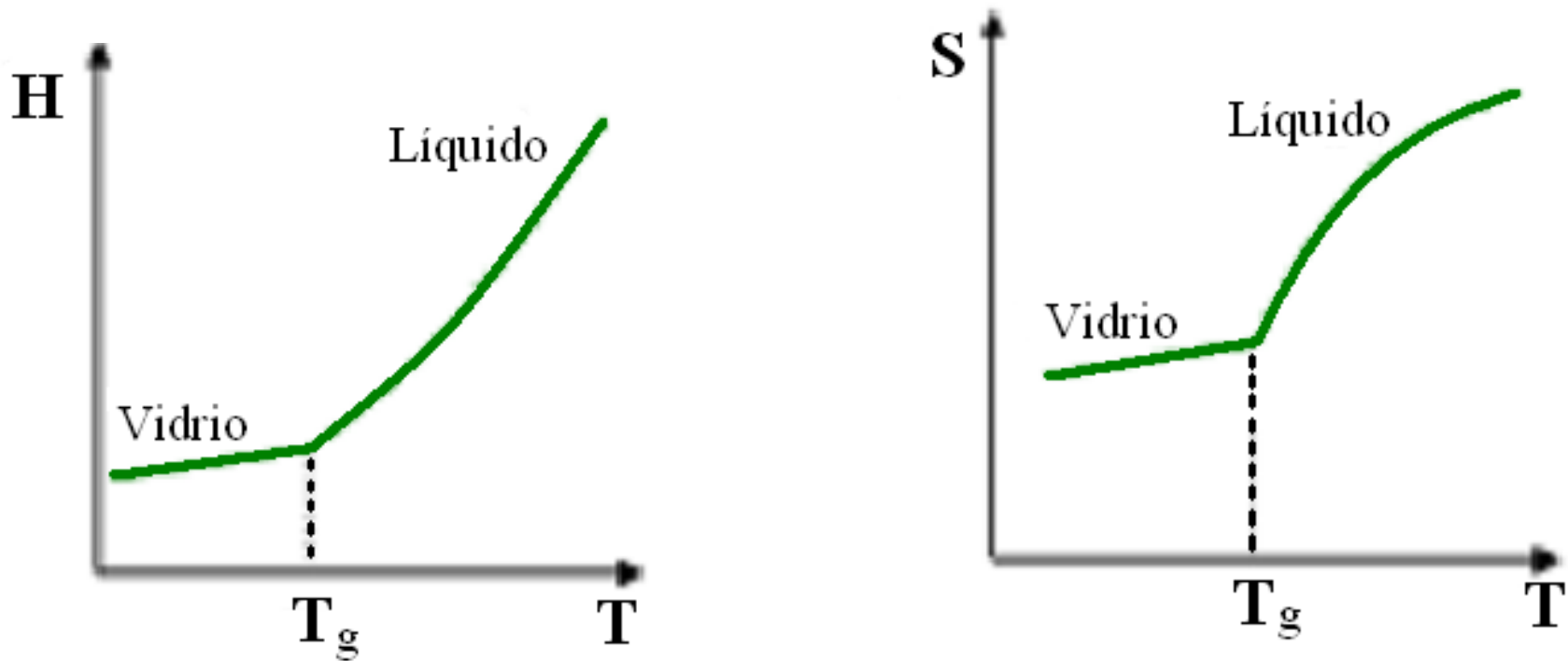
A medida que un líquido se enfría, el volumen decrece en función de T

Cuando un líquido ya está demasiado viscoso, el sistema solidifica

El material se “congela” en un sólido vidrioso, el cual varía muy poco su volumen con la temperatura



La temperatura de transición vítrea es el punto de transición de muchas propiedades físicas, tales como entalpía y entropía

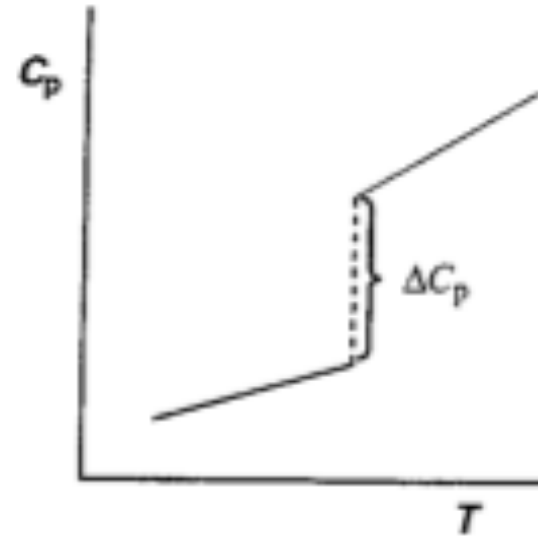


$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \longrightarrow \text{Pendiente de la curva}$$

Transición de segundo orden

C_P es discontinua en T_g

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$



También son discontinuos los parámetros de coeficiente de compresibilidad, β , y the coeficiente de expansión térmica isobárica, α

$$\beta = -\left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \alpha = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

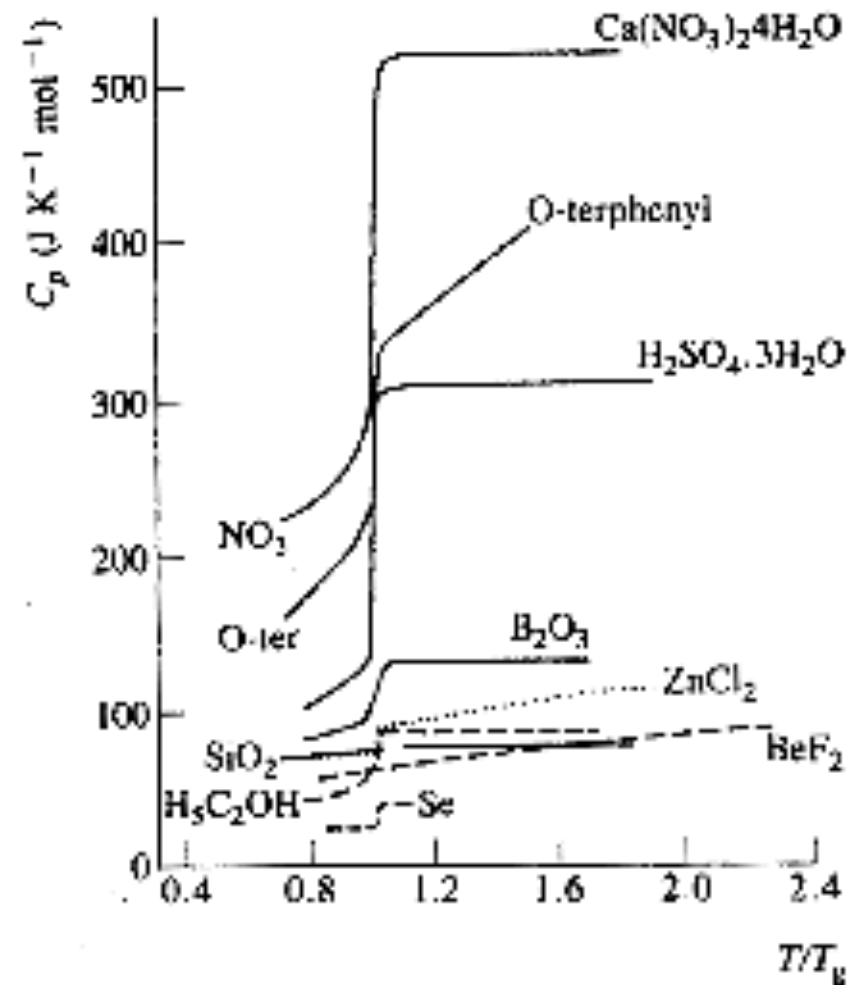
T_g se puede obtener de C_p

Diagrama de capacidad calorífica normalizada

Salto en T_g para diferentes compuestos (vidrios inorgánicos)

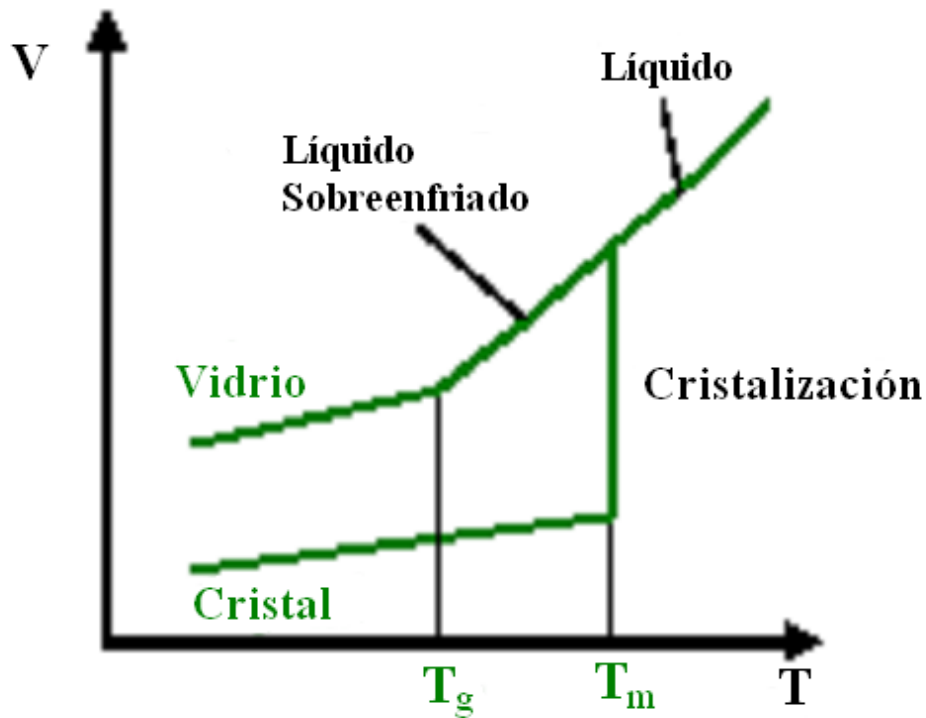
De estas curvas se puede extraer la entropía

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



Transición Vítreas y Cristalización

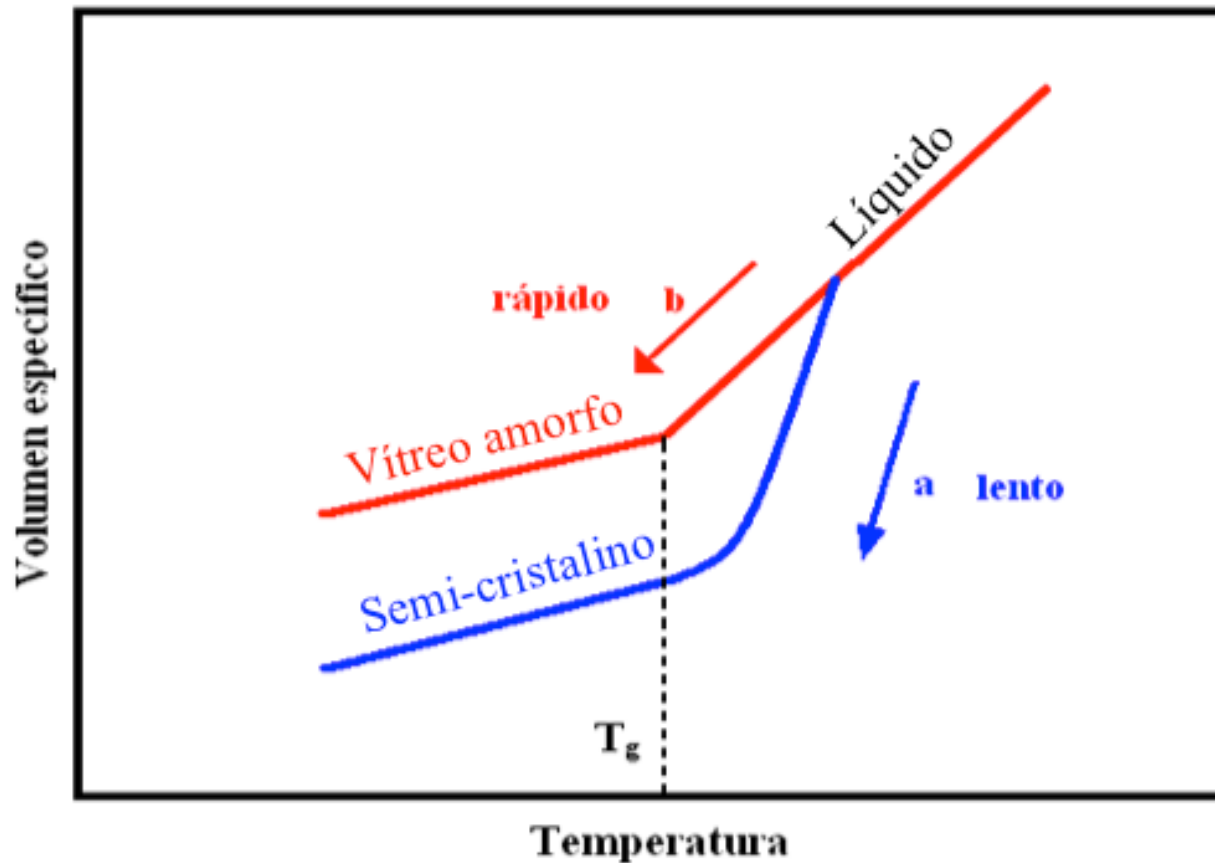
Si un líquido es enfriado lentamente, ocurrirá cristalización a T_m



Si un líquido es enfriado lo suficientemente rápido, la cristalización no tiene lugar y el líquido se sobreenfría

Cuando la viscosidad se vuelve demasiado alta para la velocidad de enfriamiento el líquido sobreenfriado “vitrifica” a T_g

T_g depende de las condiciones experimentales, en particular la velocidad de enfriamiento



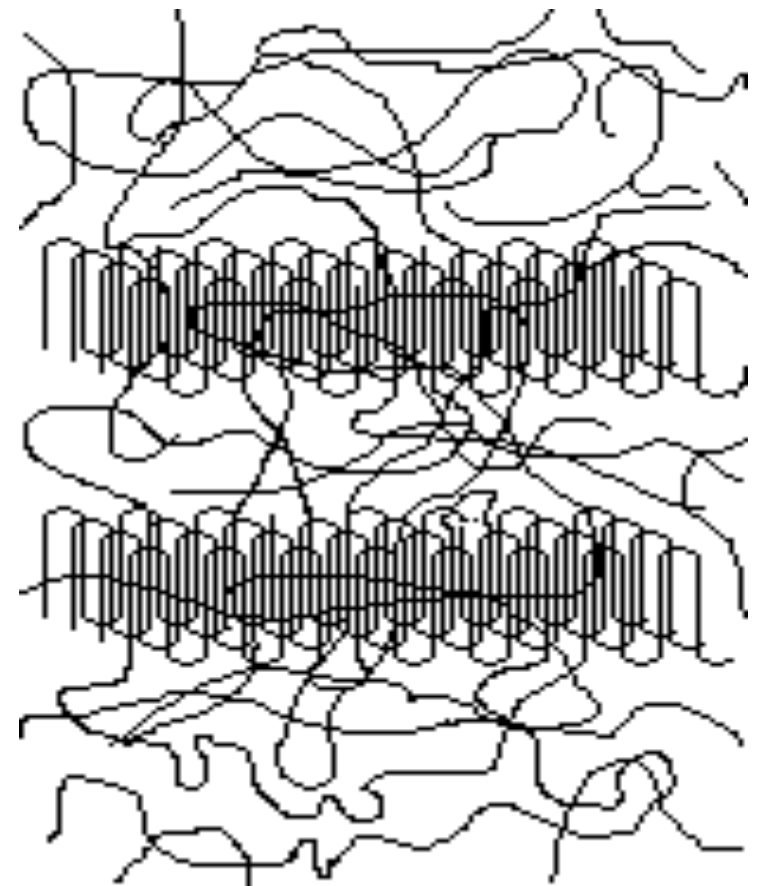
Ruta b: Se forma una estructura vítrea amorfa

Polímeros y Transición Vítrea

Los sólidos semi-cristalinos son aquellos que tienen regiones cristalinas y amorfas

De acuerdo a la temperatura, las regiones amorfas pueden estar en el estado vítreo o plástico

La temperatura a la cual ocurre la transición entre estos estados es la temperatura de transición vítrea (T_g)



Algunas observaciones de la vida real

Semillas en el desierto

Botella de plástico en el freezer
respecto al ambiente

Galletas a la intemperie

Café

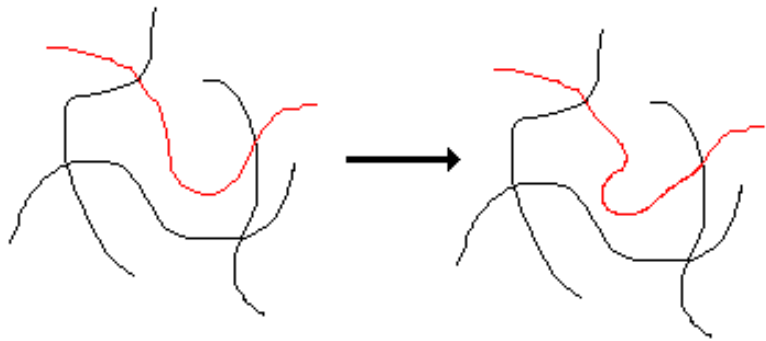
Chicle + Bebida helada



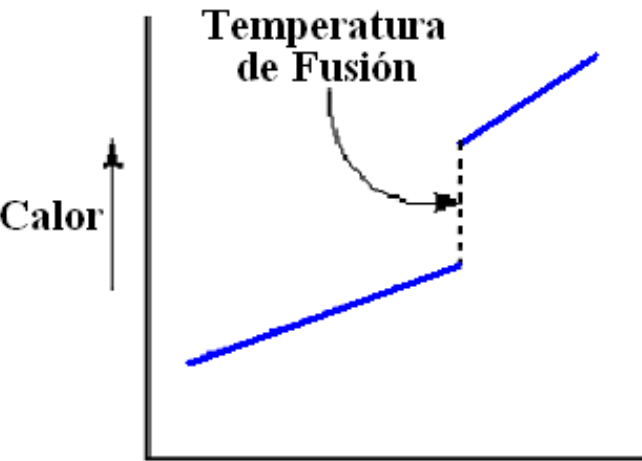
Diferencias entre Fusión y Transición vítrea

La **Fusión** es una transición que ocurre solo en polímeros cristalinos, cuando las cadenas pierden su estructura cristalina y se convierten en líquidos desordenados

La **Transición Vítrea** ocurre en los polímeros cuyas cadenas no tienen estructura cristalina (polímeros amorfos) y que sin embargo mantienen el estado sólido

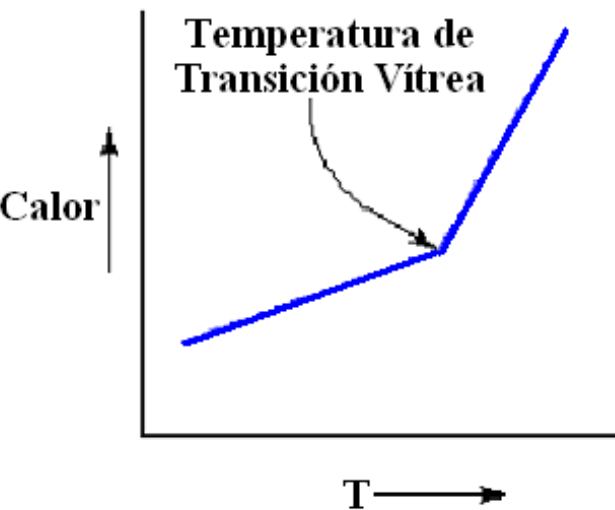


(En el estado vítreo el movimiento de la molécula roja del esquema no hubiese ocurrido)



Polímero 100% cristalino

Punto de fusión no cambia su T a pesar de que se está agregando una gran cantidad de calor (**calor latente de fusión**)



Polímero 100% amorfo

Cuando éste se calienta, no hay quiebre. En T_g aumenta la pendiente a medida que aumenta la T

No hay calor latente involucrado en la transición vítrea

En ambos casos, la pendiente aumenta en el cambio de fase
—> aumento de la capacidad calorífica

Polímeros con memoria



<http://www.youtube.com/watch?v=vVIRcazeSnU>

¿Qué ocurrió con el polímero?

¿Qué ocurre a 20°C, 40°C y 70°C?

Ejemplos en la cocina



Tanya Loayza, Entrega 2, 2013



Jorge Brañes, Entrega 2, 2013

¿Otros ejemplos?
¿De entrega 2?

Algunos ejemplos

Polímero	Ejemplo aplicación	T _g	T _m
Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)	Bloques lego	110°C	190°C
Nailon 6	Medias, paracaídas, dispositivos médicos	50°C	225°C
Poliacrilonitrilo (PAN)	Fibras sintéticas (textiles)	87°C	320°C
polibutadieno (caucho sintético)	neumáticos	-121°C	-
policarbonato	Lentes, cd, dvd, cristales antibalas, techos	152°C	225°C
Policloruro de vinilo (PVC)	cañerías	80°C	205°C
Politereftalato de etileno (PET)	Plástico de bebidas	80°C	265°C
Ácido poliláctico (PLA)	Implantes médicos degradables, suturas, stents, fármacos	50-80°C	173-178°C
Poli(metil metacrilato) (PMMA)	Visor cascos, reemplazo de cristalino, lentes de contacto	110°C	-
Policaprolactona (PCL)	Suturas, fármacos	-60°C	60°C

Después de esta clase debieran ser
capaces de:

Identificar cambios de fase de primer y segundo
orden

Describir cambios de fase en sistemas poliméricos