

Transiciones de Fase

(Fluido de van der Waals)

Consideraremos sustancias químicamente puras con

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p)$$

donde $\mu(T, p)$ es una relación fundamental.

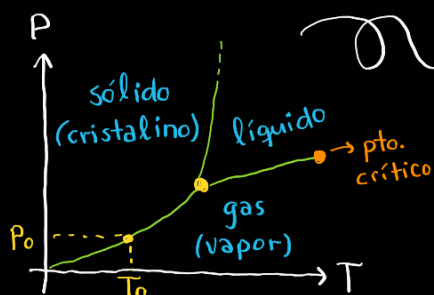


Diagrama de fases: Todo punto (T, p) es un estado termodinámico de equilibrio de la sustancia en cuestión.

curvas de coexistencia

Para distinguir la fase de dos sustancias dentro de un recipiente de paredes rígidas e impermeables (diatérmicas).

Si son tales que (N_s, V, T_0) y (N_g, V, T_0) entonces P_0 es igual en ambas. Por lo cual $\mu_0 = \mu(T_0, p_0)$ es el mismo. Note que esto implica

$$\left. \begin{array}{l} T_0 = T_0 \leadsto \text{equilibrio térmico} \\ p_0 = p_0 \leadsto \text{equilibrio mecánico} \\ \mu_0 = \mu_0 \leadsto \text{equilibrio químico} \end{array} \right\}$$

las sustancias coexisten



$$\rho_s = \frac{N_s}{V} \gg \rho_v = \frac{N_g}{V}$$

Cambios de fase

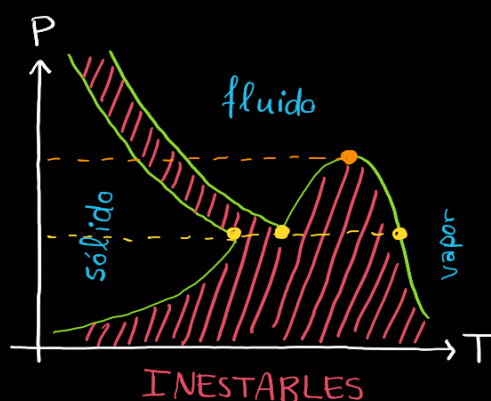
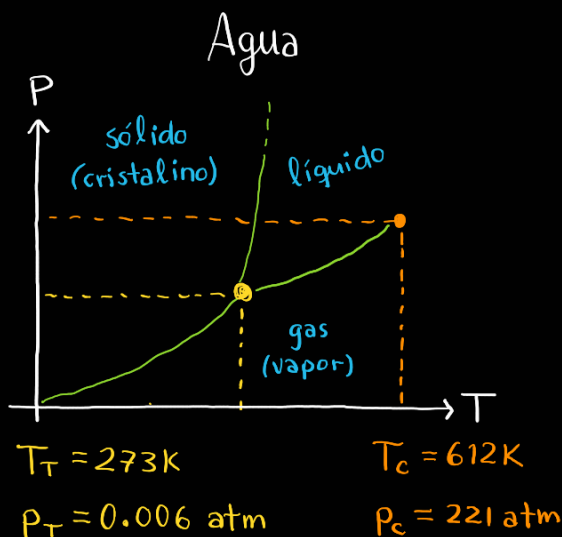
Sublimación: sólido \rightarrow gas

Fusión: sólido \rightarrow líquido

Ebullición: líquido \rightarrow gas

Condensación: gas \rightarrow líquido

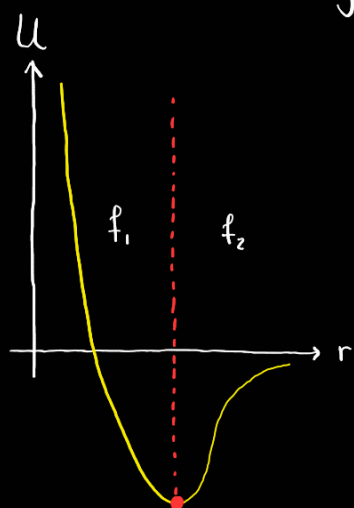
Solidificación: líquido \rightarrow sólido



Los gases ideales no presentan cambios de fase considerando $p = \frac{N}{V} kT$. Van der Waals notó un "déficit" en la ecuación de estado pues esta no contiene información de la fase del gas, así como el gas en cuestión.

Empíricamente van der Waals pensó a un gas como

gas \equiv N átomos de una sustancia en volumen V a T



$$f_1 = -\frac{\partial u}{\partial r} > 0 \quad \text{repulsiva}$$

$$f_2 = -\frac{\partial u}{\partial r} < 0 \quad \text{atractiva}$$

Colisión

Tomando en consideración la atracción y repulsión vamos a modificar la ecuación de estado. Suponga N átomos de volumen b en un recipiente de volumen V , así el espacio disponible en el recipiente es $V - Nb$,

$$\therefore P \approx \frac{N}{V - Nb} kT \Rightarrow P \approx \frac{kT}{\frac{V}{N} - b} = \frac{kT}{v - b}$$

Por otro lado, considere se tienen N cubitos que forman un cubo de volumen V . Si elegir un cubito es equiprobable entonces $P = 1/N$, así si elegimos dos átomos $P = 1/V^2$.

P_a : presión donde la fuerza es atractiva

Resulta entonces que $P_a = a \frac{N^2}{V^2}$, con a una cantidad que depende del átomo en cuestión.

Consecuentemente, $P(T, \frac{N}{V}) = \frac{N}{V - Nb} kT - a \left(\frac{N}{V}\right)^2$ la cual sí exhibe transición de fase líquido-vapor.

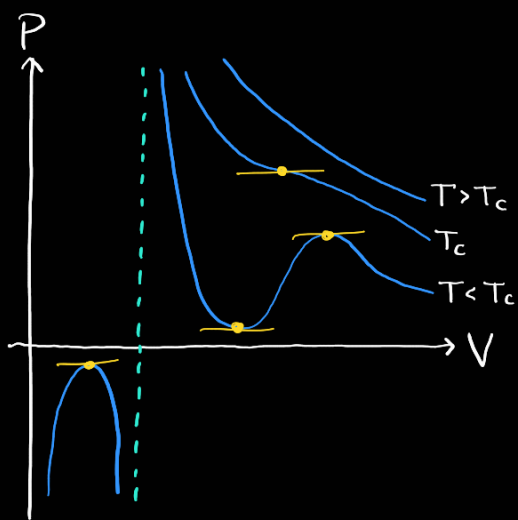
a y b dependen del fluido

Recuerde que $N = N_0 n$, definimos $\bar{a} = a N_0^2$ y $\bar{b} = N_0 b$ y además $v = V/n$ el cual llamaremos volumen molar.

N_0 : número de Avogadro

n : # moles

$$P = \frac{n(N_0 k)T}{V - N_0 n b} - a N_0^2 \left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{RT}{v - \bar{b}} - \frac{\bar{a}}{v^2}$$



Buscamos los puntos donde $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$

$$\frac{\partial P}{\partial v} = -\frac{kT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

$$\Rightarrow kTv^3 - 2a(v-b)^2 = 0$$

Analizando el discriminante para la cúbica

(i) $v_1 \neq v_2 \neq v_3 \in \mathbb{R}$

(ii) $v_1 \neq v_2 = v_3 \in \mathbb{R}$

(iii) $v_1 \in \mathbb{R}$ y $v_2, v_3 \in \mathbb{C}$ t.g. $v_2 = v_3^*$

Los puntos de inflexión serán aquellos en que $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$ y $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$,

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2kT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

$$\frac{2kT}{(v-b)^3} = \frac{6a}{v^4},$$

$$\frac{2}{v-b} = \frac{3}{v},$$

$$\frac{kT_c}{(v_c-b)^2} = \frac{2a}{v^3}$$

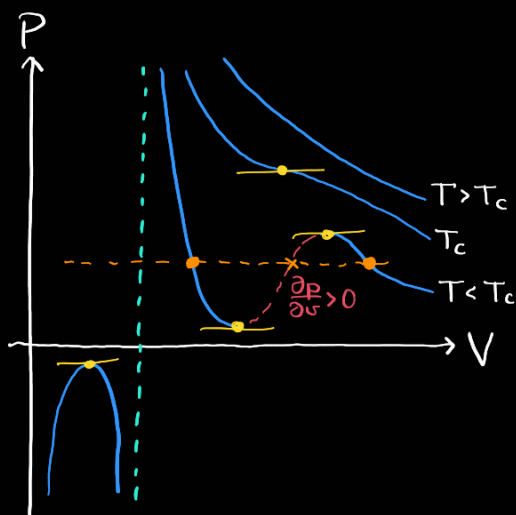
$$\frac{kT}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3},$$

$$\frac{(v-b)}{2} = \frac{v}{3}$$

$$v_c = 3b$$

$$kT_c = \frac{8ab^2}{27b^3} \Rightarrow kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

$$P_c = \frac{kT_c}{v_c-b} - \frac{a}{v_c^2}$$



En $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T < T_c} > 0$ el fluido es inestable

Tenemos el problema en que para una presión P