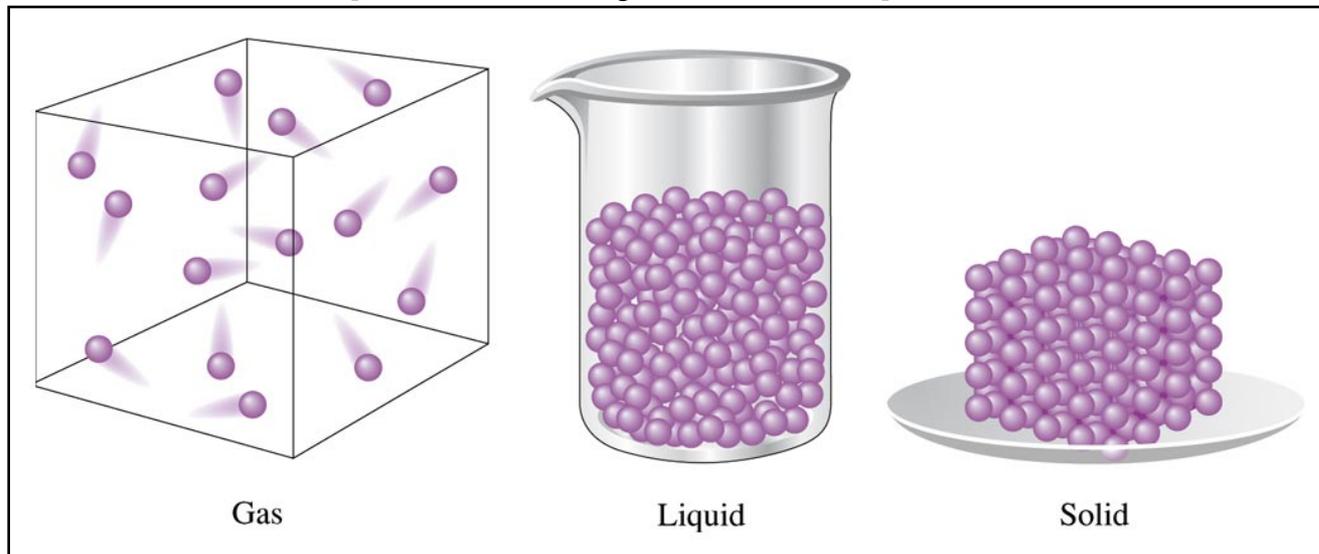


La materia puede estar en distintos estados

Los mas comunes: Gases, Liquidos y Solidos

- **Gases** son compresibles
- **Liquidos** son relativamente incompresibles
- **Solidos** son rigidos

Una misma sustancia puede estar en distintos estados dependiendo de la presion y la temperatura.

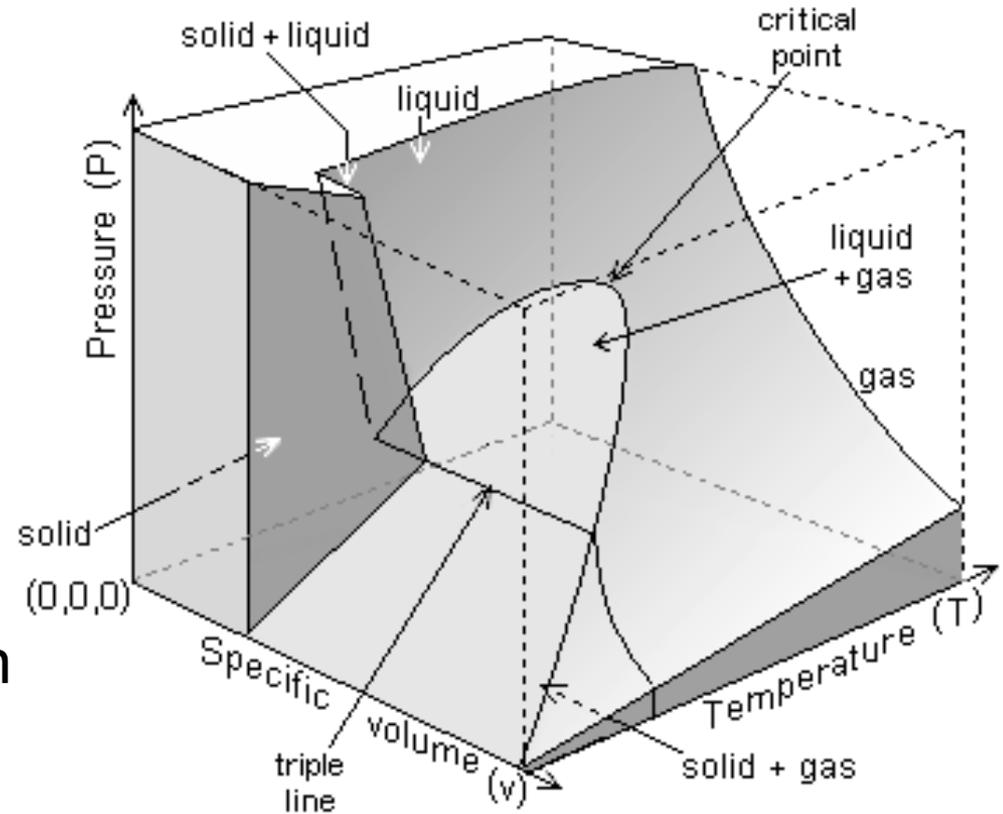


Estados de la materia, figura de John A. Schreifels, Chemistry 211

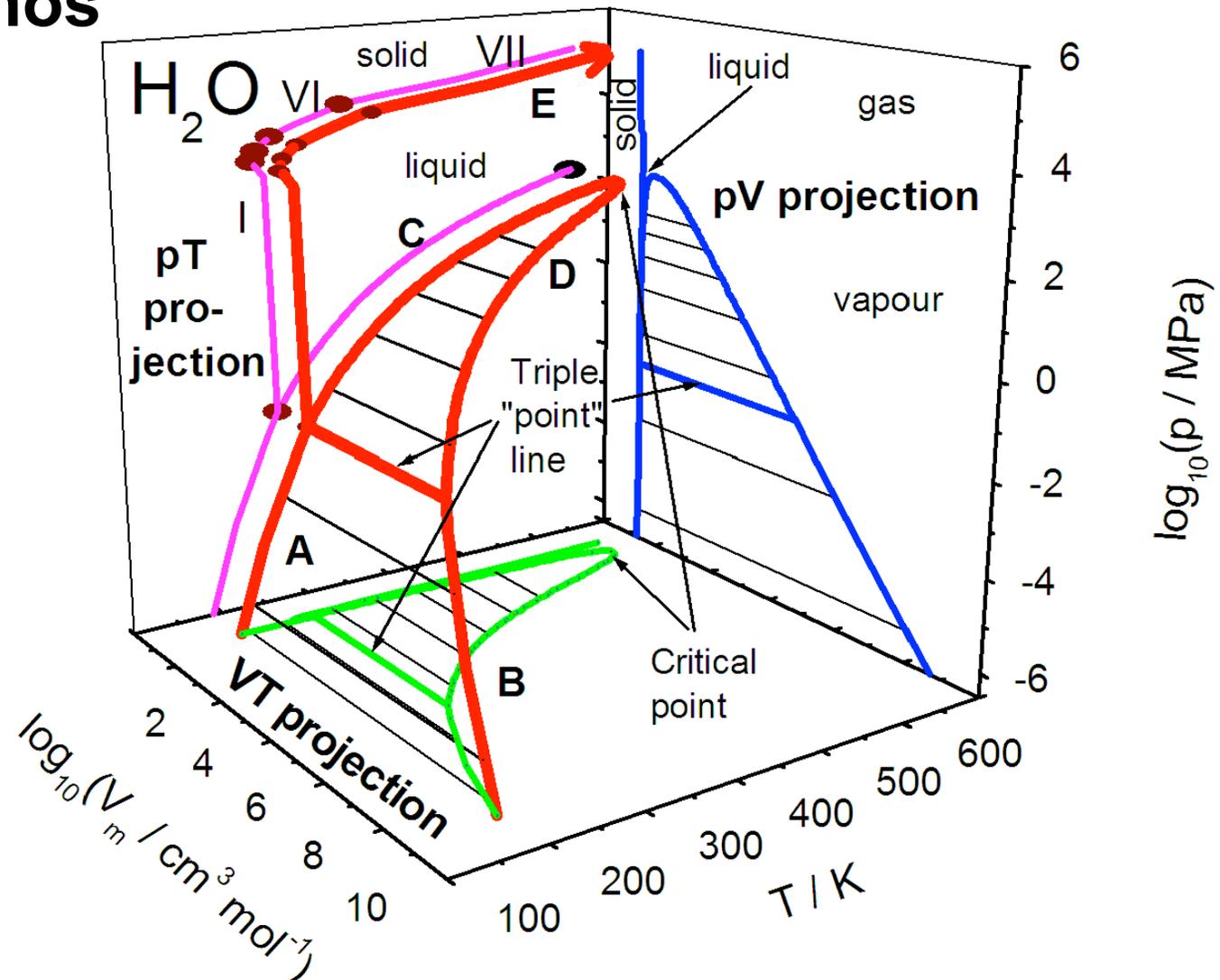
En equilibrio, dados P y T , cada tipo de sustancia se presenta en un dado estado. Los cambios de estado se llaman transiciones de fase. Hay ciertos valores de P y T (y por ende, de V) para los que coexisten mas de una fase en el equilibrio.

La ecuacion de estado + la fase se representan en los asi llamados diagramas de fase.

Las curvas que separan las distintas fases se llaman curvas de coexistencia. A lo largo de ellas los sistemas son macroscopicamente inhomogeneos. Las curvas de coexistencia se pueden cruzar en el punto triple.



Los diagramas de fase se pueden proyectar sobre distintos planos

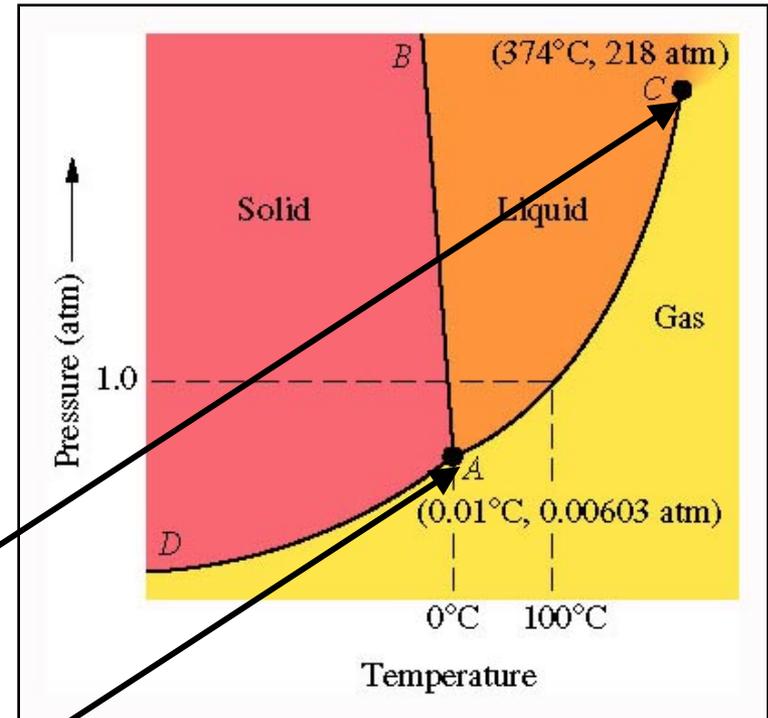


p = presión
 V_m = volumen molar
 T = temperatura

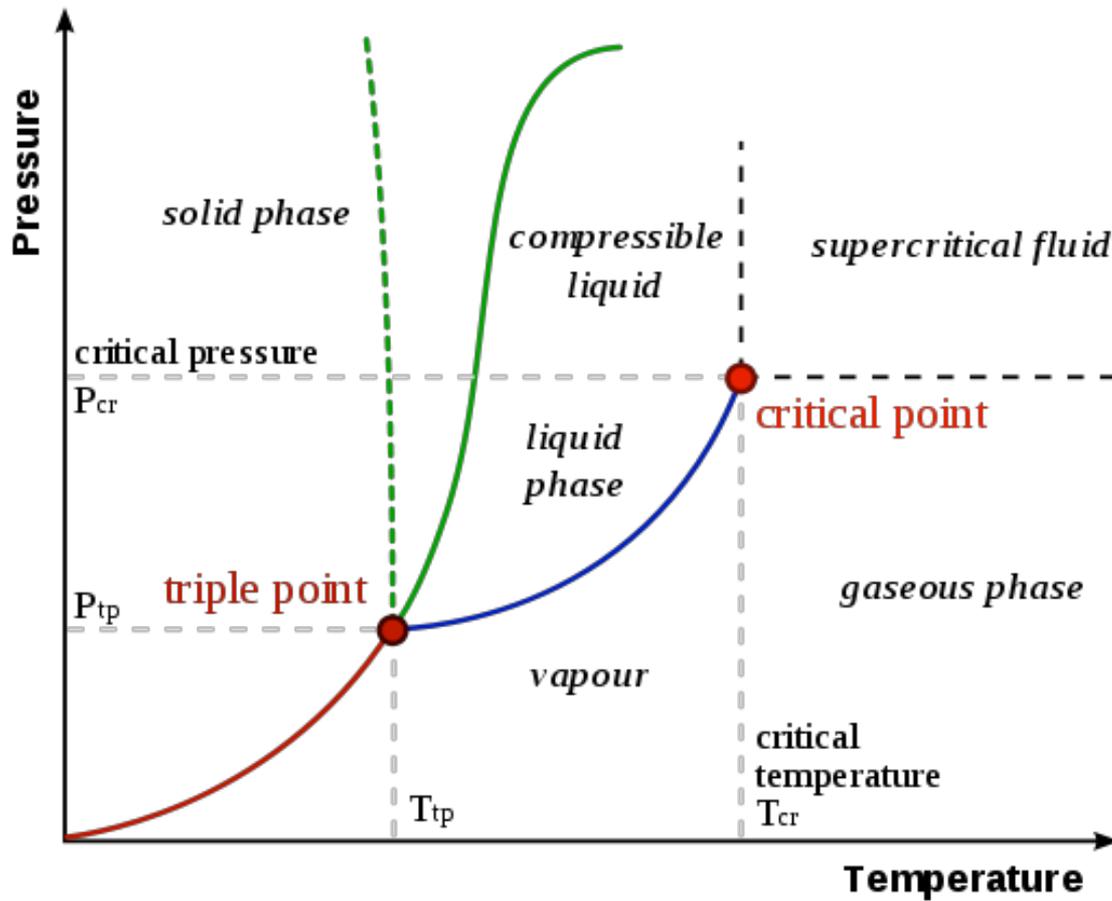
Water, water, everywhere: Phase diagrams of ordinary water substance. L. Glasser (2004) *J. Chem. Educ.* **81**: 414-418 & Interactive 3D phase diagrams using Jmol. A. Herráez, R.M. Hanson and L. Glasser (2009) *J. Chem. Educ.* **86**: 566 , <http://biomodel.uah.es/Jmol/plots/phase-diagrams/>

Diagrama proyectado.

- **Temperatura crítica-** La sustancia es siempre gaseosa independientemente de la presión (es la curva borde).
- **Presión crítica-** presión de vapor a la temperatura crítica
- **Punto crítico,** que corresponde a la P y T críticas
- **Punto triple.**
Coexisten 3 fases

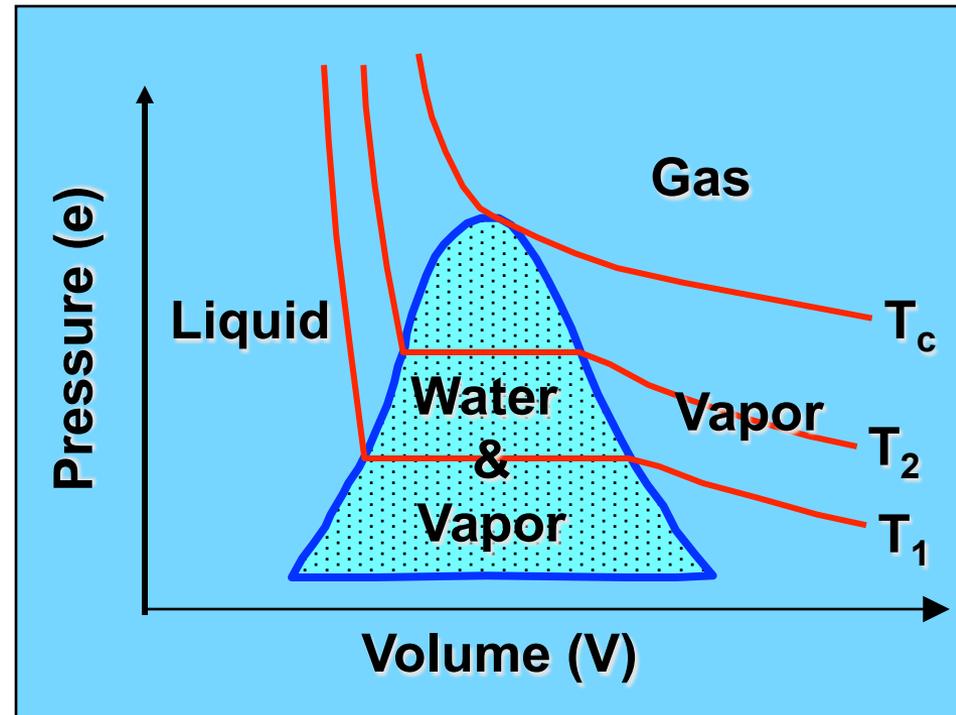
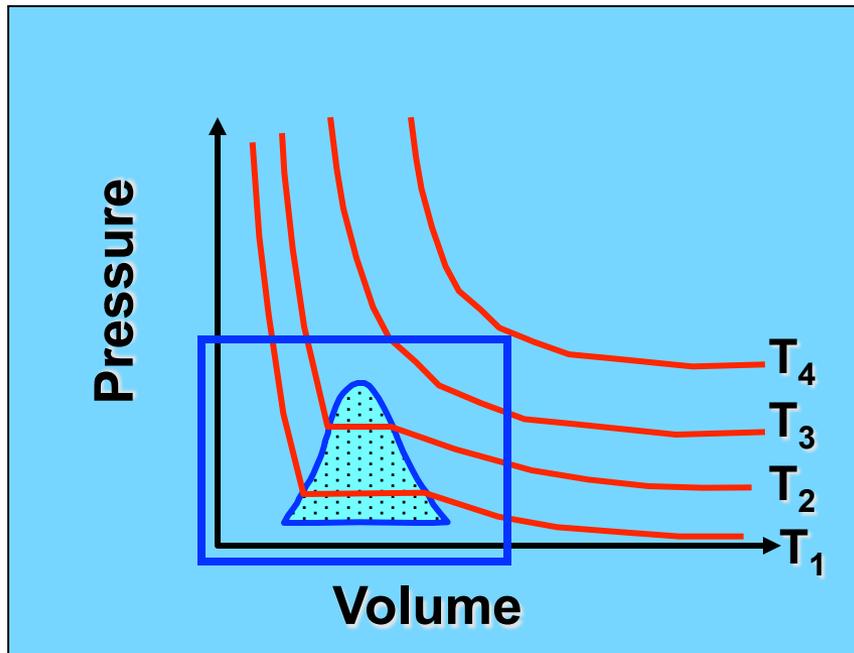


John A. Schreifels
Chemistry 211



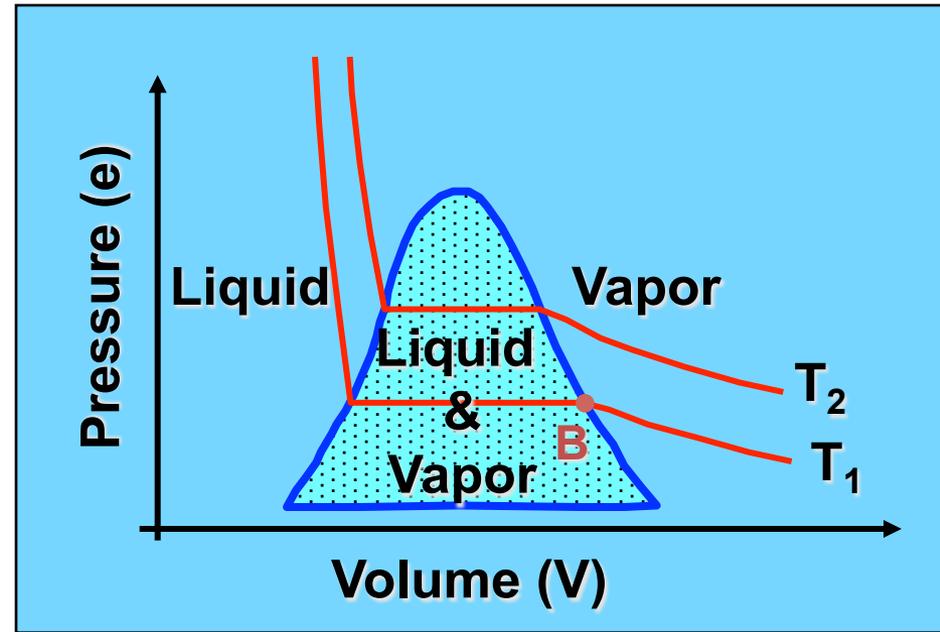
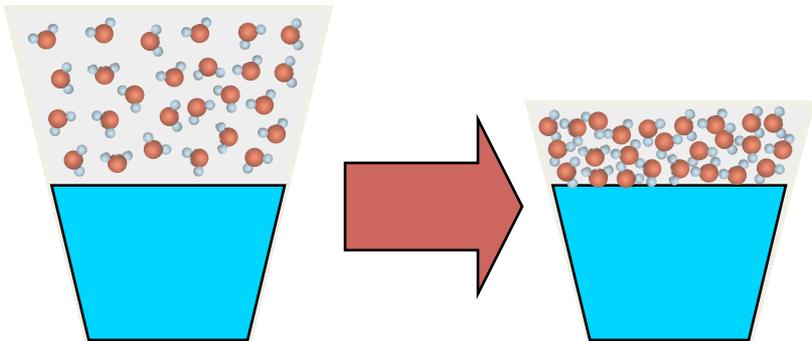
Agua en equilibrio

Diagrama de fases (proyecciones)



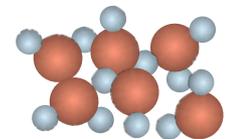
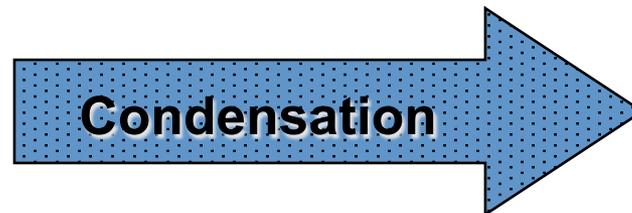
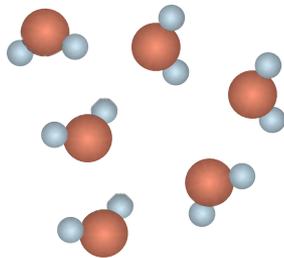
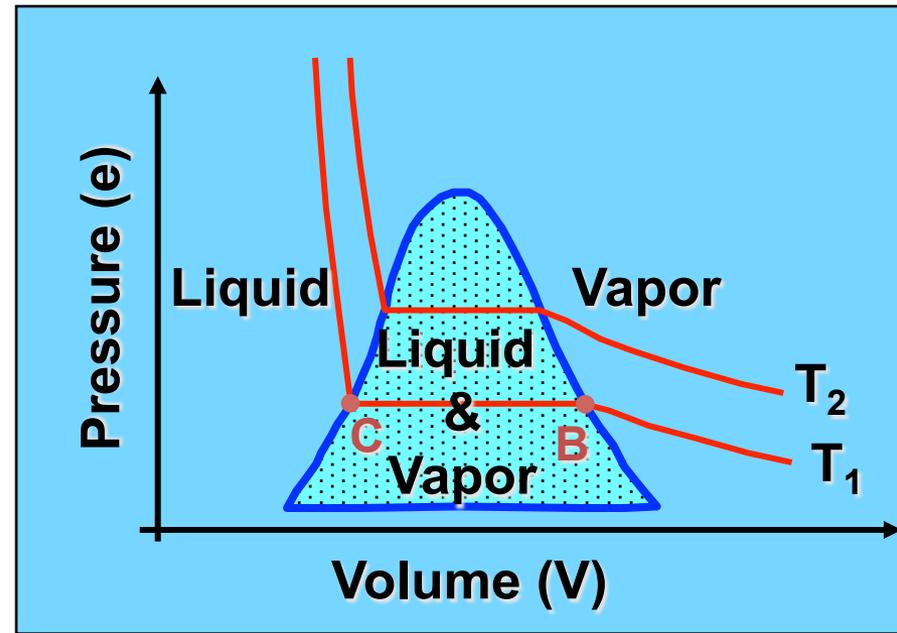
Agua en equilibrio

- B: agua y vapor en equilibrio
 - Cambio en el volumen produce condensacion



Agua en equilibrio

- De B a C, coexiste liquido y vapor
 - condensacion
 - Decrece el volumen
 - Presion constante
 - Temperatura constante



(courtesy F. Remer)

Presion de vapor

- En un contenedor sellado, parte del liquido se evapora.
- Presion de vapor: presion parcial del vapor sobre el liquido en equilibrio a una dada temperatura.

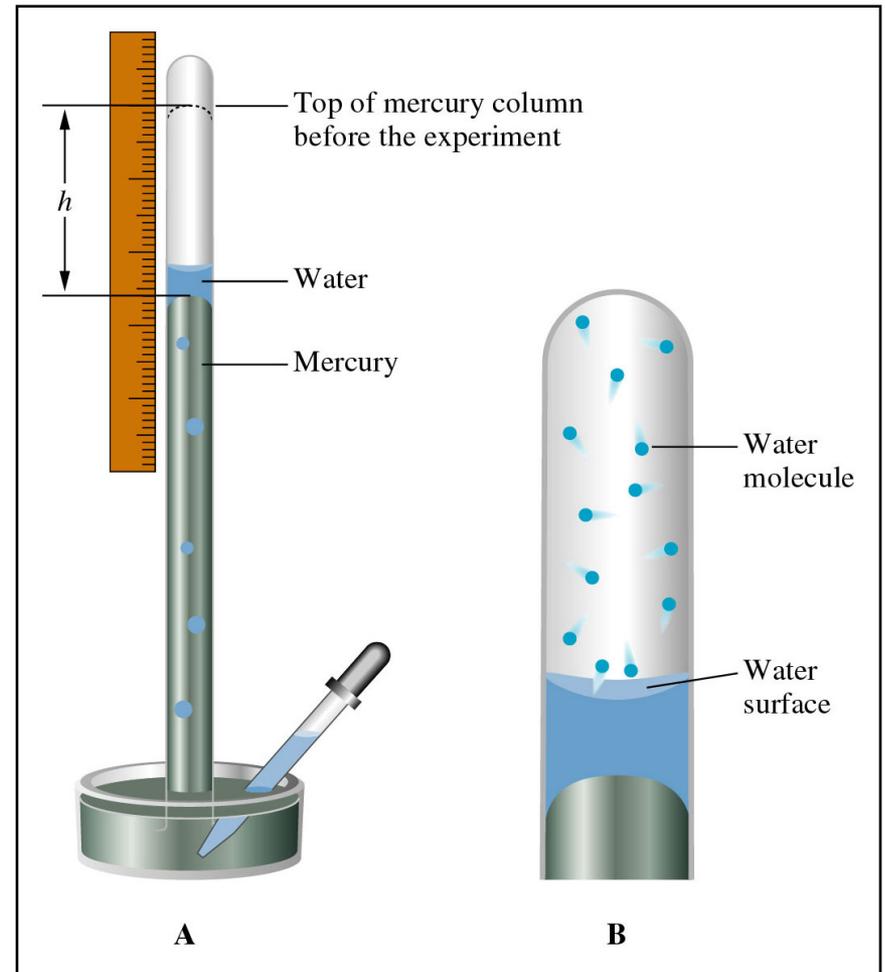


Figura de John A. Schreifels, Chemistry 211

Presion de vapor

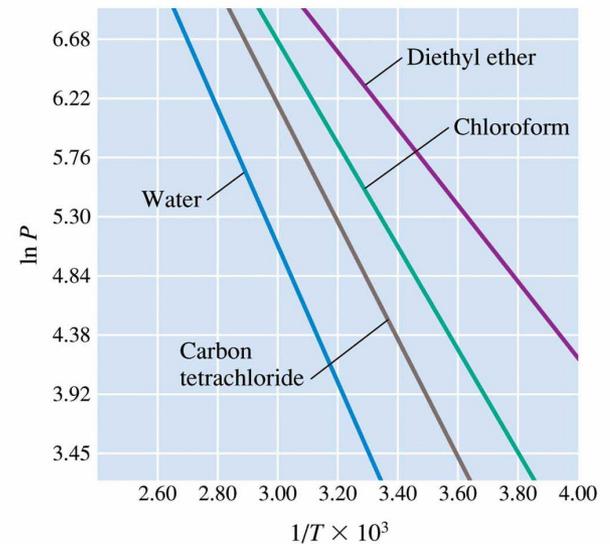
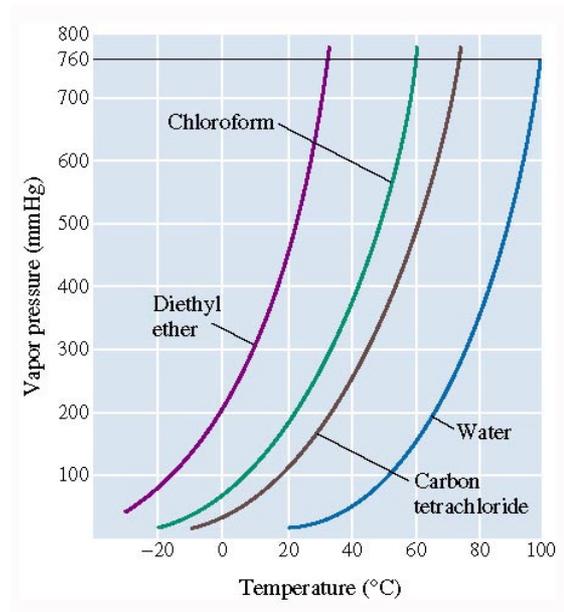
La ecuacion de Clausius-Clapeyron da la relacion entre P y T.

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{dP}{dT} = \frac{l_{23}}{v_2 - v_1}$$

Si el calor latente no varia mucho con T y aproximamos

$v_2 - v_1 \approx RT/PM$, con M el peso molecular del vapor, resulta:

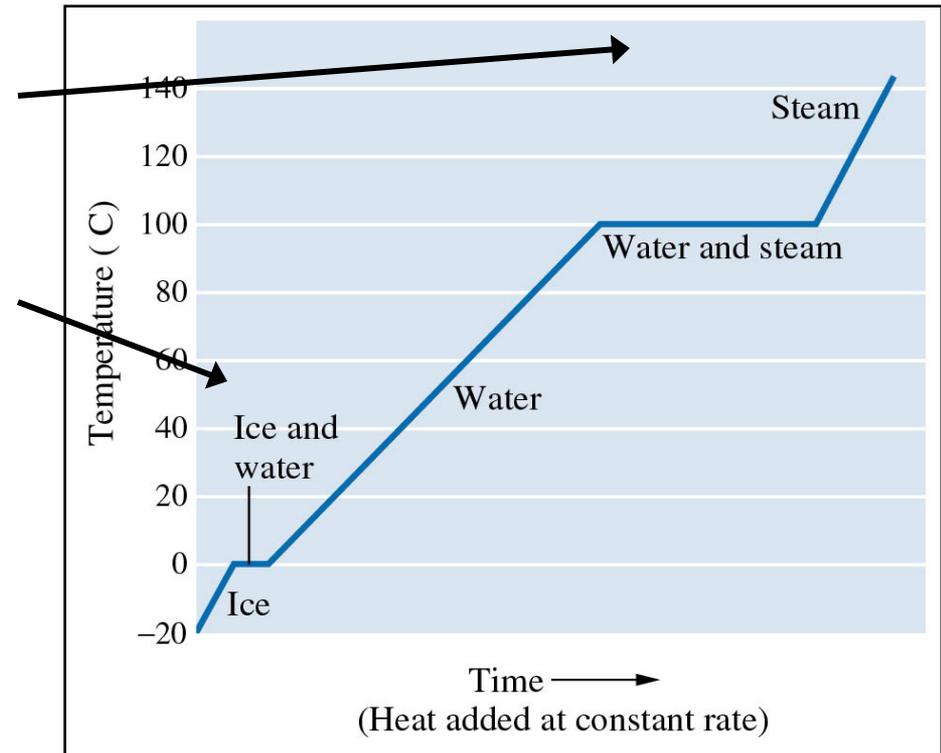
$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{l_{23}M}{RT^2} \quad \ln \frac{P}{P_o} = -\frac{l_{23}M}{RT}$$

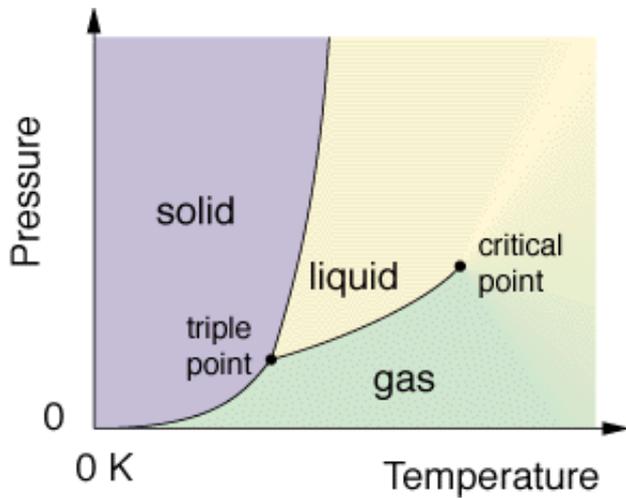


©Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

Asi como hay intercambio de calor para pasar de liquido a gaseoso tambien sucede con la transicion solido-liquido

- **Calor de vaporizacion:** calor necesario para evaporar un liquido
 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) \quad \Delta H = 40.7 \text{ kJ}$
- **Calor de fusion:** calor necesario para fundir un solido.
 $\text{H}_2\text{O}(s) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H = 6.01 \text{ kJ}$
- La temperatura no cambia al pasar de una fase a otra (el calor se usa para producir el cambio de fase).





Las curvas de coexistencia

Cualquier sistema en contacto con un baño termico esta gobernado por el principio del minimo de la energia libre. La forma de las curvas de coexistencia esta determinada por la condicion:

$$G_1(P, T) = G_2(P, T)$$

donde G_1 y G_2 son las energias libres de Gibbs especificas de cada fase.

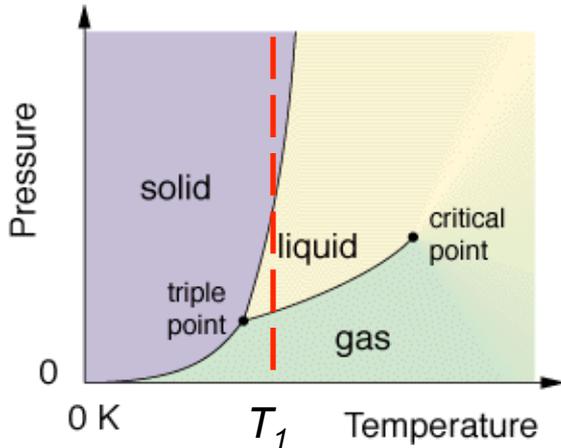
Si no fuera asi, el sistema podria disminuir su energia libre de Gibbs transformando una fase en otra.

G es continua al cruzar la transicion, pero H no (cada fase tiene una entropia especifica distinta),

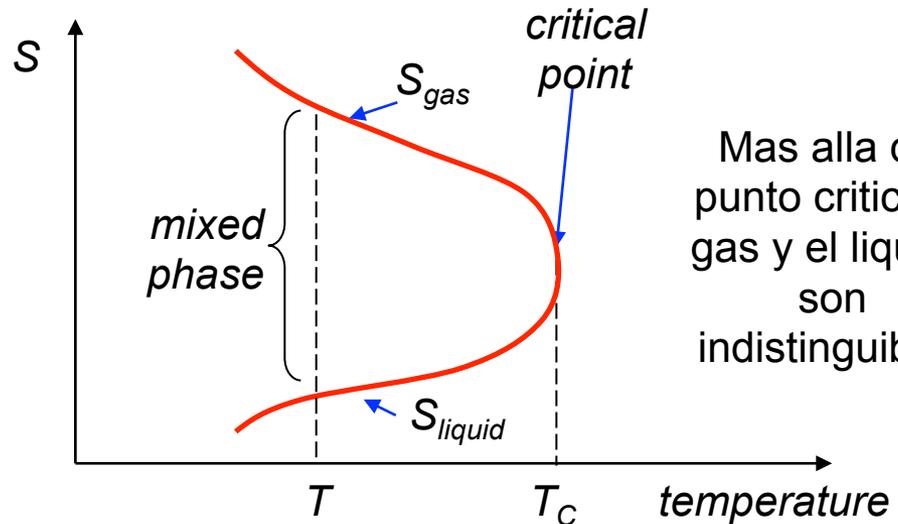
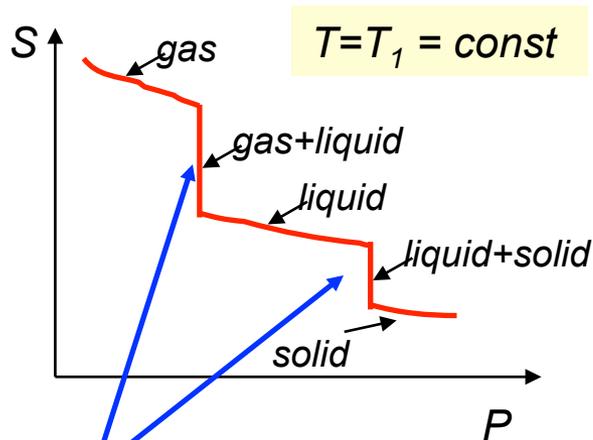
$$G = N\mu = U + PV - TS = H - TS \quad \longrightarrow \quad \Delta H = T\Delta S$$

Transiciones de fase de primer orden

Ocurre un salto en la entropía al pasar de una fase a otra y hay un calor latente asociado.



$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{L}{T}$$

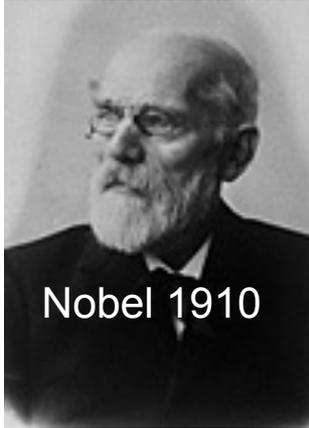


Mas alla del punto critico el gas y el liquido son indistinguibles

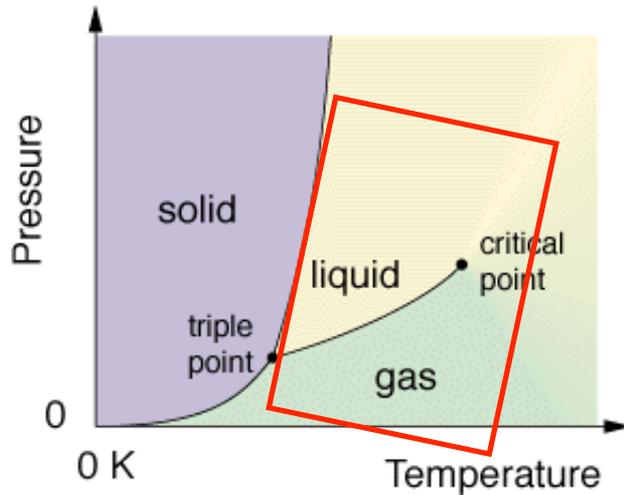
El calor de vaporizacion en general es mayor que el de fusion (el desorden introducido por la evaporacion es mayor que el producido por la fusion).

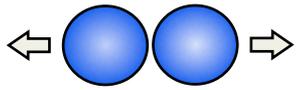
La existencia de un punto critico introduce cierta ambigüedad en el “etiquetado” de las fases ya que se puede pasar de una otra de un modo continuo.

Ejemplo donde estudiar transiciones. Gas de Van der Waals



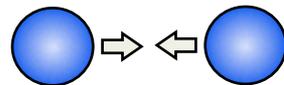
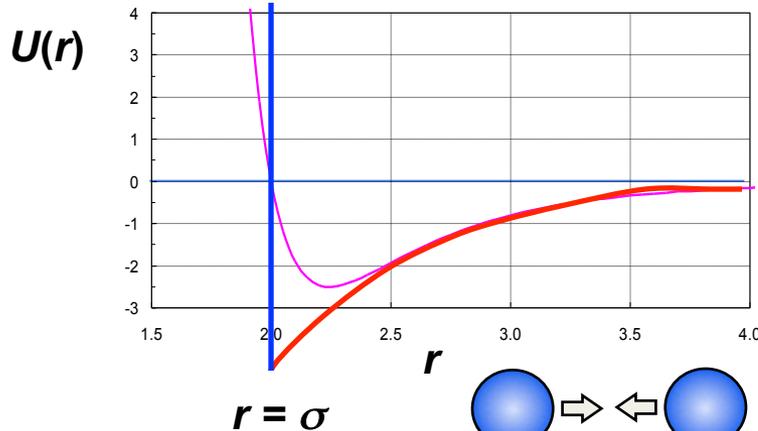
$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$$





Gas de van der Waals = gas ideal+ interacción

Repulsión a distancias cortas



Atracción a distancia

La razón principal para la transformación de gas a líquido al decrecer T o aumentar P se relaciona con la interacción entre las moléculas.

Dos características del modelo:

● **atracción débil a grandes distancias:**

$$\Delta U = -N \cdot \frac{N}{V} \cdot a = -\frac{N^2 a}{V}$$

$$U_{\text{vdW}} = U_{\text{IG}} - \frac{N^2 a}{V} \Rightarrow P_{\text{eff}} = P + \frac{N^2 a}{V^2}$$

- la constante a provee una medida de la atracción a distancia

● **repulsión a distancia corta:** moléculas rígidas: $P \rightarrow \infty$ apenas dos moléculas se tocan

$$V_{\text{eff}} = V - Nb \quad - \text{ la constante } b (\sim 4\pi\sigma^3/3) \text{ es una medida de la repulsión a distancias cortas, el volumen excluido por partícula}$$

Ecuación de estado de van der Waals

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T$$

$$P = \frac{Nk_B T}{(V - Nb)} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

Lennard-Jones (más realista):

$$U(r) \propto \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6$$

Parámetros del modelo para algunas sustancias

b – ~volumen de una molécula, $(3.5 \cdot 10^{-29} - 1.7 \cdot 10^{-28}) \text{ m}^3 \sim (\text{few } \text{Å})^3$

a – varía mucho dependiendo [$\sim (8 \cdot 10^{-51} - 3 \cdot 10^{-48}) \text{ J} \cdot \text{m}^3$] de la interacción entre moléculas (mayor para moléculas polares, más débil para gases inertes).

| Substance | a' ($\text{J} \cdot \text{m}^3/\text{mol}^2$) | b' ($\times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$) |
|--|--|---|
| Air | .1358 | 3.64 |
| Carbon Dioxide (CO ₂) | .3643 | 4.27 |
| Nitrogen (N ₂) | .1361 | 3.85 |
| Hydrogen (H ₂) | .0247 | 2.65 |
| Water (H ₂ O) | .5507 | 3.04 |
| Ammonia (NH ₃) | .4233 | 3.73 |
| Helium (He) | .00341 | 2.34 |
| Freon (CCl ₂ F ₂) | 1.078 | 9.98 |

$$N_A^2 a \Leftrightarrow a' \quad N_A b \Leftrightarrow b'$$

$$a \left[\frac{\text{J} \cdot \text{m}^3}{\text{molecule}^2} \right] = \frac{a' \left[\frac{\text{J} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}^2} \right]}{\left(N_A \frac{\text{molecules}}{\text{mole}} \right)^2}$$

Límite de gas ideal $\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T \quad \longrightarrow \quad PV = N k_B T$

Si: ● $Nb \ll V$ - Baja densidad

● $PV \approx N \left(k_B T - \frac{Na}{V} \right) \quad k_B T \gg \frac{Na}{V}$ - Altas temperaturas
(energía cinética \gg energía de interacción)

Distintas funciones de estado

$$S_{\text{vdW}}(N, V, U) = Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{V - Nb}{N} \left(\frac{4\pi m U + \frac{N^2 a}{V}}{3h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

Equations of state:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}$$



$$U_{\text{vdW}} = \frac{3}{2} Nk_B T - \frac{N^2 a}{V}$$

$$P = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}$$



$$P = \frac{Nk_B T}{(V - Nb)} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

$$\mu = -T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}$$



$$\mu = -k_B T \ln \left[\frac{V - Nb}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{2Na}{V} + \frac{Nb}{V - Nb}$$

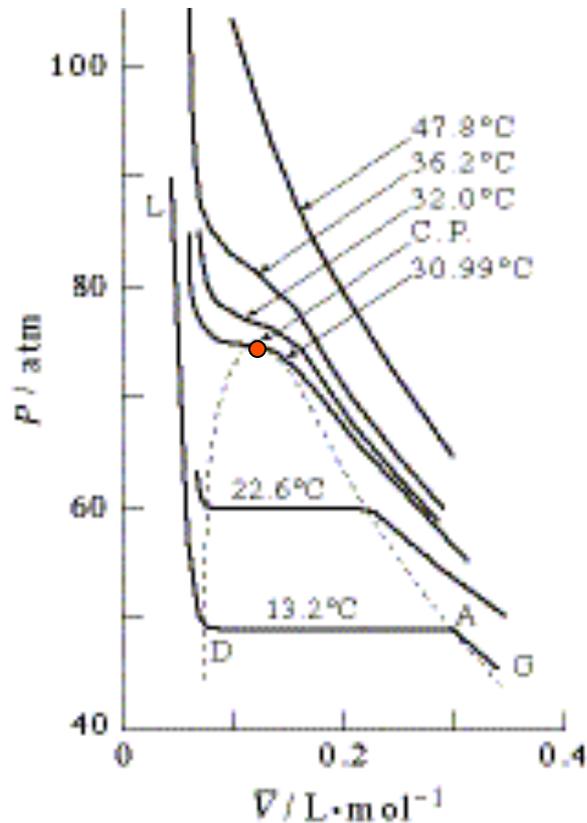
Coexistencia de fases en el gas de van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT$$

Dados P y T , V es la solución de una ecuación cúbica que puede tener una o 3 raíces reales.

El conjunto de parámetros, P_c , V_c , T_c para los que el número de soluciones pasa de 1 a 3 es el así llamado **punto crítico**. La ecuación de van der Waals tiene un punto de inflexión en T_c .

Isotermas, van der Waals



$$T > T_c : \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_T < 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_T > 0 : \text{unstable region}$$

- V grande: gas ideal.
- Una sola fase para $T > T_c$
- Region inestable: coexistencia de gas y liquido

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = -\frac{RT}{(\bar{V}-b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3}$$

$$= 0 \text{ for } \bar{V}^3 = \frac{2a(\bar{V}-b)^2}{RT} \quad (3 \text{ or } 1 \text{ real roots})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = \frac{2RT}{(\bar{V}-b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}^4}$$

$$= 0 \text{ for } \bar{V}^4 = \frac{3a(\bar{V}-b)^3}{RT}$$

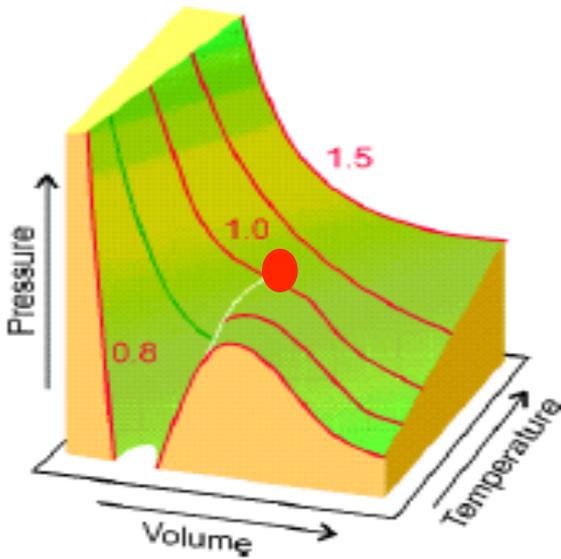
Las dos se satisfacen en el punto crítico, por lo tanto:

$$\bar{V}_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

El punto critico



Donde $(dP/dV)_T = 0$ y $(d^2P/dV^2)_T = 0$

Parametros criticos (ojo, aca la ecuacion esta escrita para moléculas en lugar de moles):

$$V_C = 3Nb \quad P_C = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad k_B T_C = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

$$\hat{P} = \frac{P}{P_C} \quad \hat{V} = \frac{V}{V_C} \quad \hat{T} = \frac{T}{T_C}$$

- in terms of $\mathbf{P}, \mathbf{T}, \mathbf{V}$ normalized by the critical parameters:

$$\left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right) \left(\hat{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8k_B \hat{T}}{3}$$

- the materials parameters vanish if we introduce the proper scales.

$$K_C \equiv \frac{RT_C}{P_C V_C} = \frac{8}{3} = 2.67$$

- **the critical coefficient**

| substance | H ₂ | He | N ₂ | CO ₂ | H ₂ O |
|-------------|----------------|------|----------------|-----------------|------------------|
| K_C | 3.0 | 3.1 | 3.4 | 3.5 | 4.5 |
| T_C (K) | 33.2 | 5.2 | 126 | 304 | 647 |
| P_C (MPa) | 1.3 | 0.23 | 3.4 | 7.4 | 22.1 |

