La transición Líquido - gas

Pippard
CAP 8
CALLEN 9.4

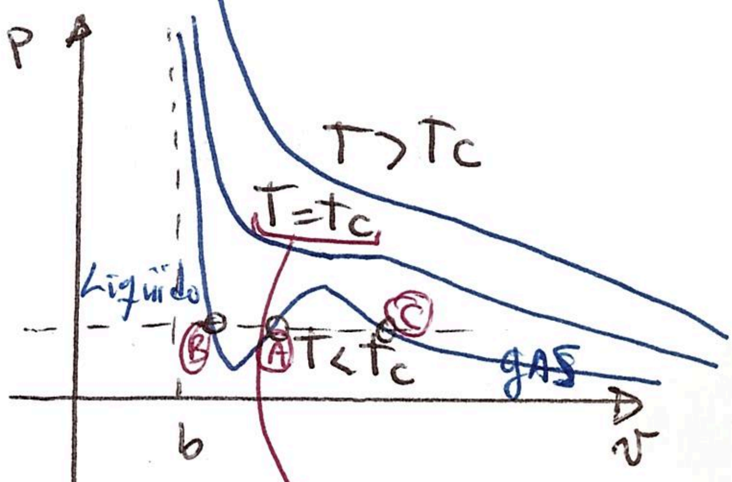
Consideremos la ecuación de estado del gas de van der Waals

$$p = \frac{K_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad ; \quad v = \frac{V}{N}$$

$(v > b)$

Para $T > T_c$ el gas se comporta cualitativamente como un gas ideal.

Para una dada P cual es el equilibrio?



$T_c / \frac{dp}{\partial v} = 0 = \frac{d^2 p}{\partial v^2}$

En el pto medio Ⓐ $\frac{dP}{\partial v} > 0$ (o sea $K_T < 0$!!)

Si le aplico fza tratando de comprimir la presión baja!!

En Ⓑ el gas tiene muy poca compresibilidad. (Líquido)

En Ⓒ $v \gg b$ y tiene alta compresibilidad. (gas)

Entre B y C hay 2 fases en equilibrio, parte gas y parte líquido. Por construcción $p_{gas} = p_{liq}$, $T_{gas} = T_{Liq}$

y además $\mu_{liq} = \mu_{gas}$ (porque pueden intercambiar) o sea $g_{liq} = g_{gas}$ $(g = G/N)$

Buscaremos $\mu_{liq} = \mu_{gas}$ moviendonos x la isoterma (12)

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

$$d\mu = \underbrace{\frac{\partial \mu}{\partial p}\Big)_T}_{\text{como saco esto}} dp \quad \text{y como} \quad G^{(P,T,N)} = \mu(P,T)N$$

$G(P,T,N) = U - TS + pV$

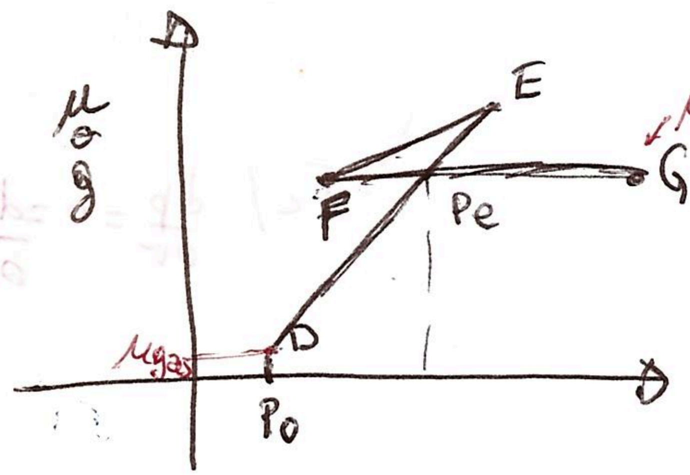
$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

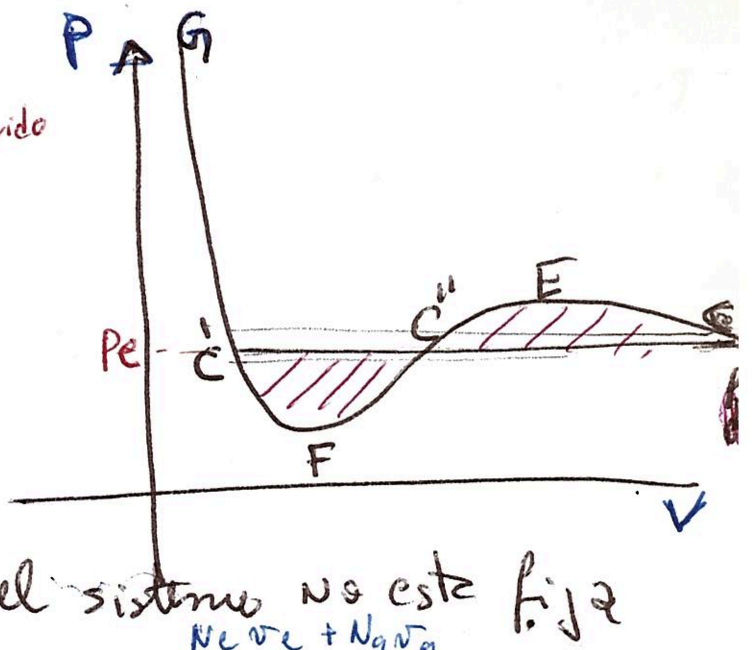
MAXWELL

$$V = \frac{\partial G}{\partial p}\Big)_{N,T} = \frac{\partial \mu}{\partial p}\Big)_T N \Rightarrow \quad \frac{\partial \mu}{\partial p}\Big)_T = \frac{V}{N}$$

$$\underbrace{\mu(P,T) = \mu_{Liq} + \int_{P_{liq}}^{P} dp' \, \frac{V(P',T)}{N}}_{\text{AREA de la curva}}$$

¡No! (como quiere)



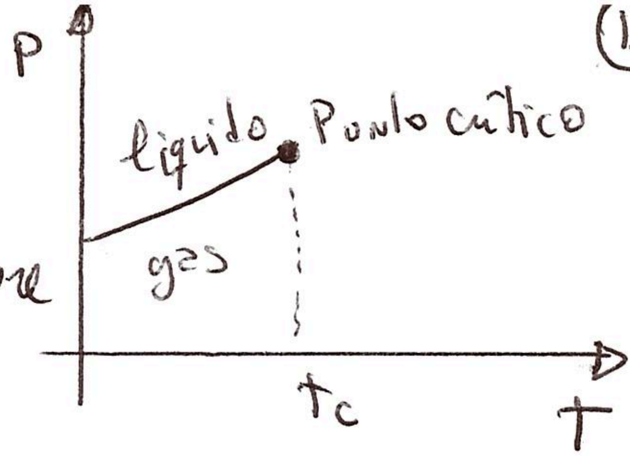


Pero la densidad del sistema no está fija en este argumento (v_l, y v_g sí) coexisten ($N_l v_l + N_g v_g$) y entonces las isotermas son planos (y se separan)

La misma transición se puede graficar EN UN plano PT.

(13)

Como a cada lado de la línea tenemos líquido y gas. Justo sobre la curva de coexistencia



$$G_{liq} = G_{gas}.$$

y como es continua.

$$\left.\begin{array}{l} dG_L = -S_L\, dT + V_L\, dp. \\ dG_g = -S_g\, dT + V_g\, dp \end{array}\right] =$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_L}{V_g - V_L}$$

Introduciendo el calor latente $L = T(S_g - S_L)$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_L)}}$$

TRANSICION DE PRIMER orden

$\left(S = -\frac{\partial F}{\partial T} \right)$