

FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Martín Tenti

Clase 9

- La curva espinodal une los puntos espinodales que marcan los límites de estabilidad que definen la región inestable.

- La curva de coexistencia une los puntos de las fases que coexisten en equilibrio.

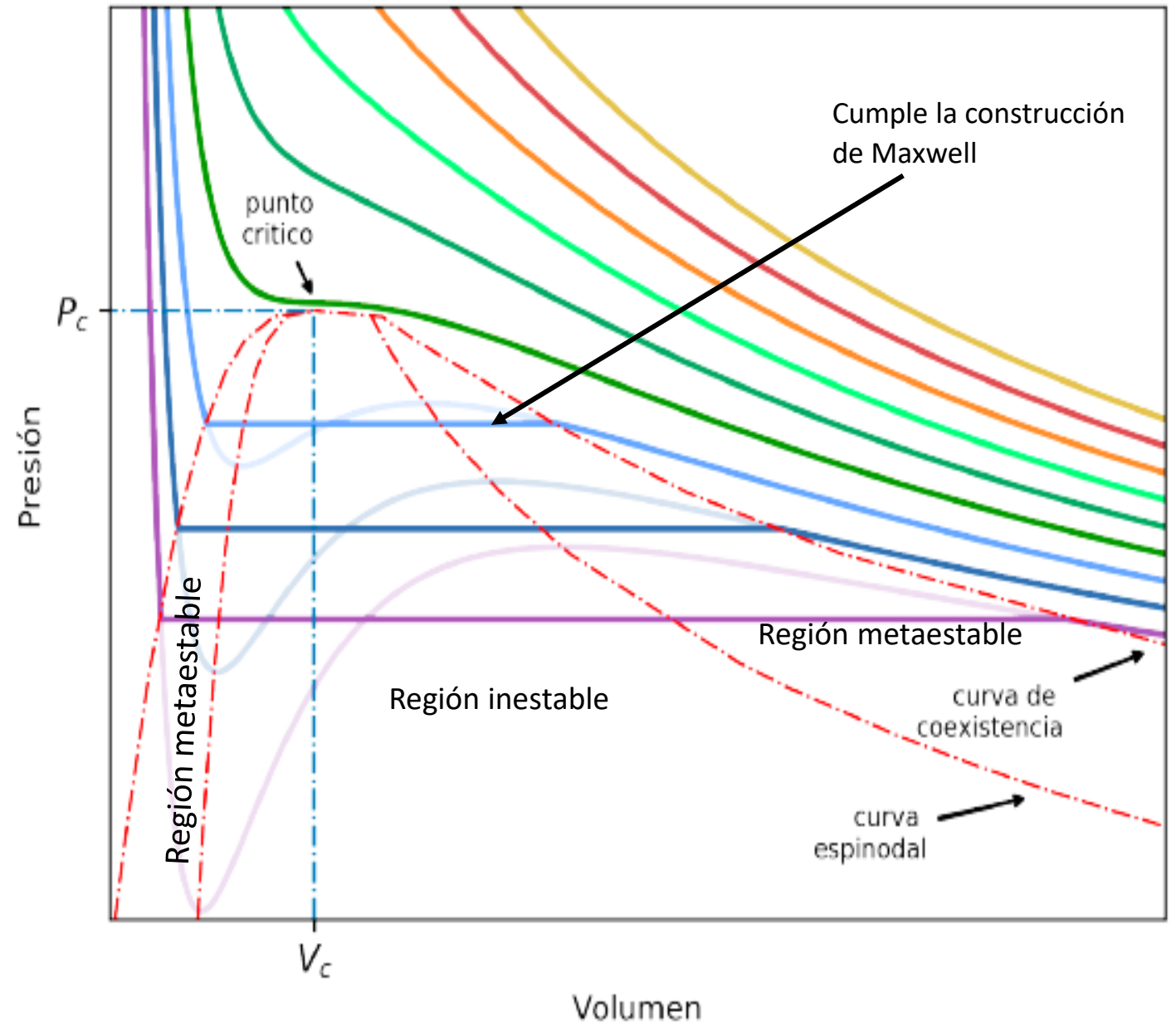
- Al aumentar la temperatura, el máximo y el mínimo se acercan, el $\Delta V \rightarrow 0$ al acercarnos a T_c

- Las condiciones para encontrar la T_c son:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_T = 0$$

- Mayores temperaturas tienden a un gas ideal y en la práctica demostraran su estabilidad.

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

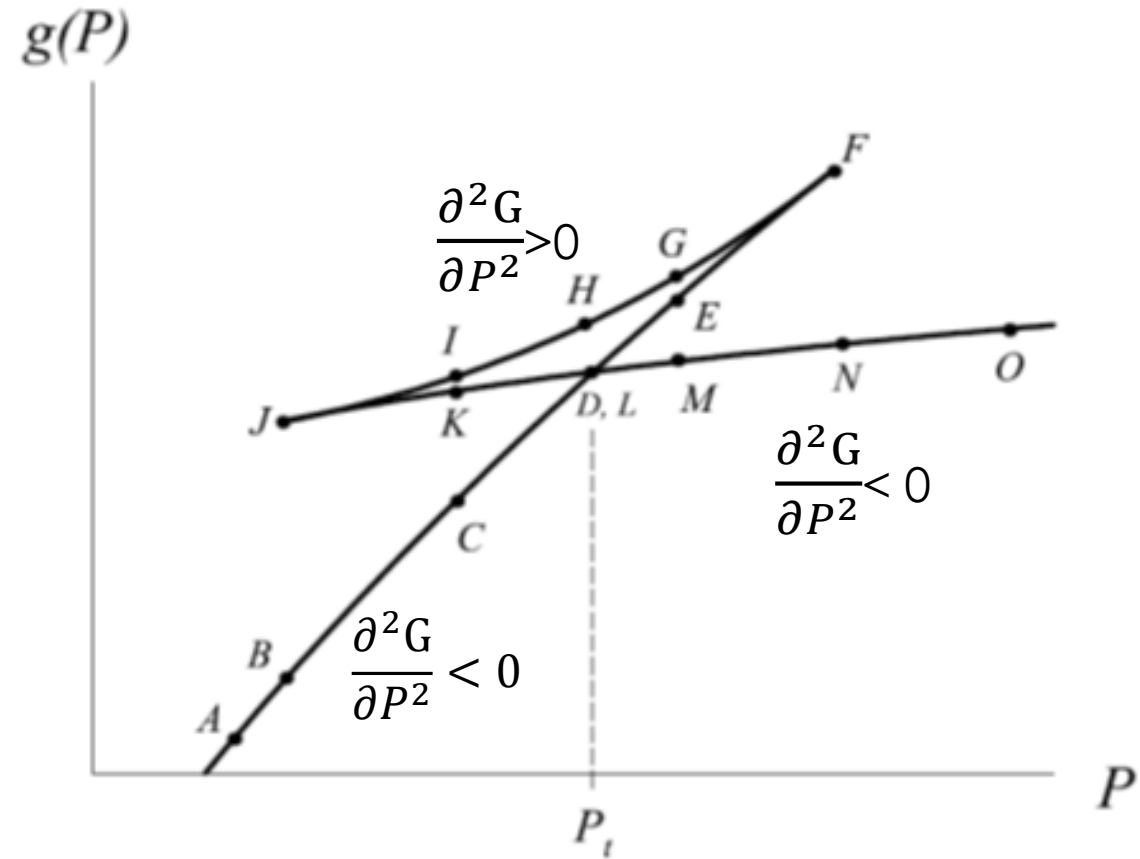
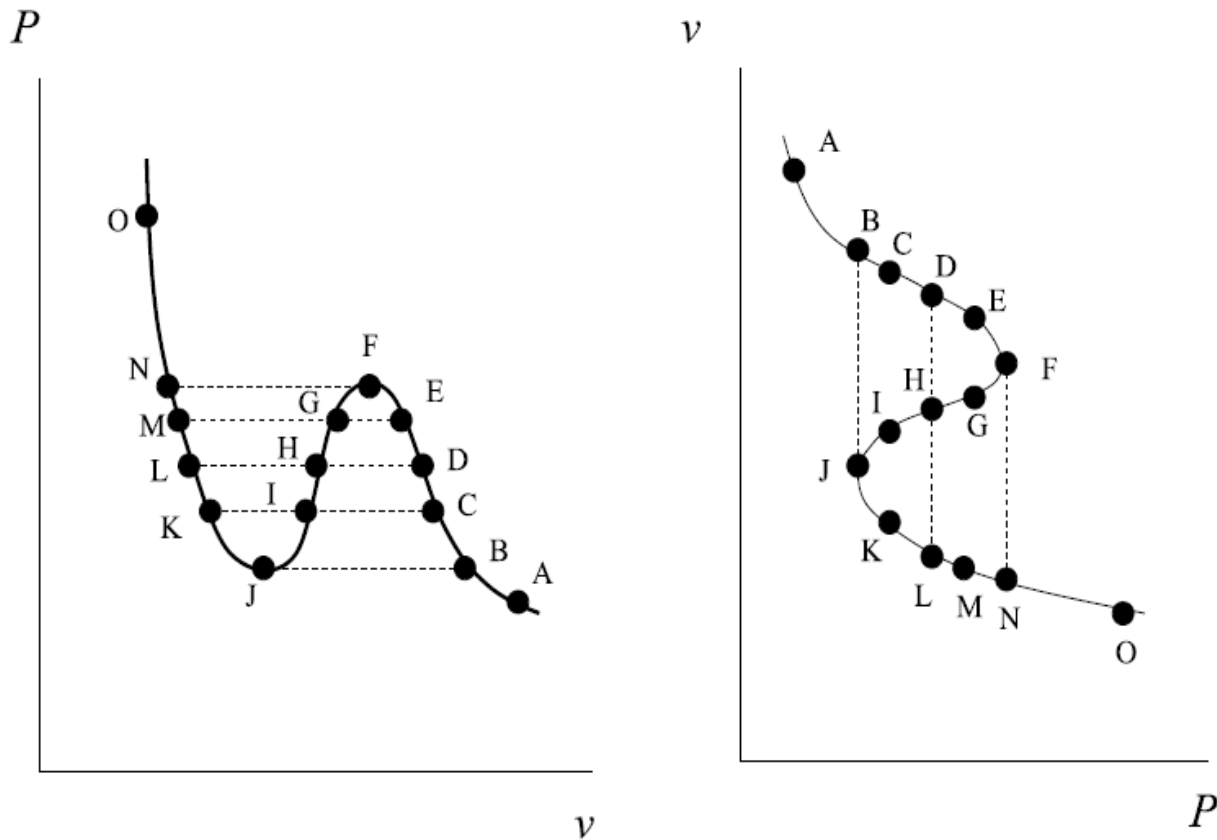


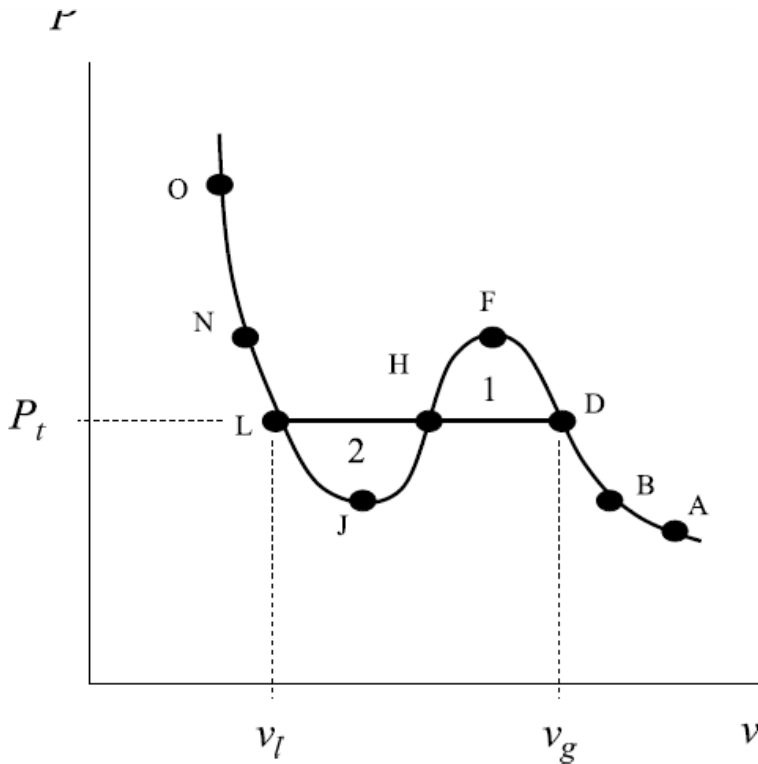
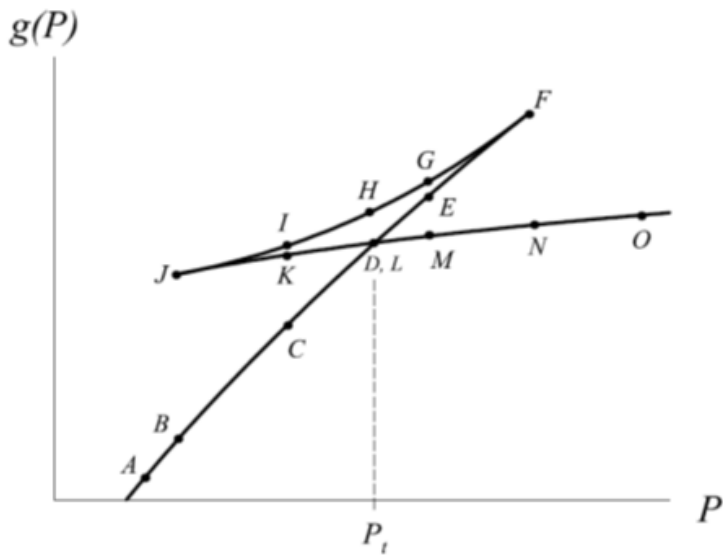
CLASIFICACIÓN DE EHRENFEST DE LAS TRANSICIONES DE FASE:

- Llamaremos transición de fase de primer orden, cuando los parámetros extensivos que son proporcionales a derivadas primeras de la energía libre Gibbs son discontinuos y de orden " n " cuando son discontinuas las derivadas de orden " n " siendo las de orden inferior continuas.
- Esta clasificación es incompleta, ya que se conocen un conjunto amplio de transiciones (mal llamadas de 2do orden) en las cuales no hay discontinuidad en ninguna derivada pero si las segundas resultan divergentes. Esto llevó a una nueva clasificación más general en transiciones continuas y discontinuas, basada en la no analiticidad de relación fundamental.

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS: VAN DER WAALS

$$dg = -sdT + vdp \quad \Rightarrow \quad g - g_A = \int_{p_A}^p v dp$$





CONSTRUCCIÓN DE MAXWELL

ENCONTRANDO EL PUNTO DE TRANCISIÓN

La presión de transición de la isoterma corresponde a la igualdad de g en los puntos D y L donde se cumple:

$$g_L - g_D = \int_D^L v dp = 0$$

$$\int_D^F v dp + \int_F^H v dp + \int_H^J v dp + \int_J^L v dp = 0$$

$$\int_D^F v dp - \int_H^F v dp = \int_J^H v dp - \int_J^L v dp$$

$$area_1 = area_2$$

Esto nos permite determinar p_t y los volúmenes molares de las dos fases en coexistencia ajustando la presión para que se cumpla la igual de áreas.

Regla de la palanca: $x_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l}$; $x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$

- En la transición de 1er orden, G total es independiente de la cantidad de moles en cada fase, depende del número de moles total N :

$$G(T, p, N) = N_I g_I(T, p) + N_{II} g_{II}(T, p) = N g(T, p)$$

- La concavidad de g : $\left. \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right|_p < 0$ y $\left. \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right|_T < 0$
- Las derivadas primeras: $\left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_T = v > 0$ y $\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p = -s < 0$
- La isoterma en (b) muestra la discontinuidad del volumen entre las fases que coexisten. Mientras que la isobara de (d) muestra discontinuidad de la entropía, relacionada al calor latente $L = T_t \Delta s$.
- Interpretando, por ejemplo, para la transición vapor-líquido ¿Cuál es la fase vapor en estos gráficos?

II, tiene mayor volumen y entropía, ocurre a menor presión.

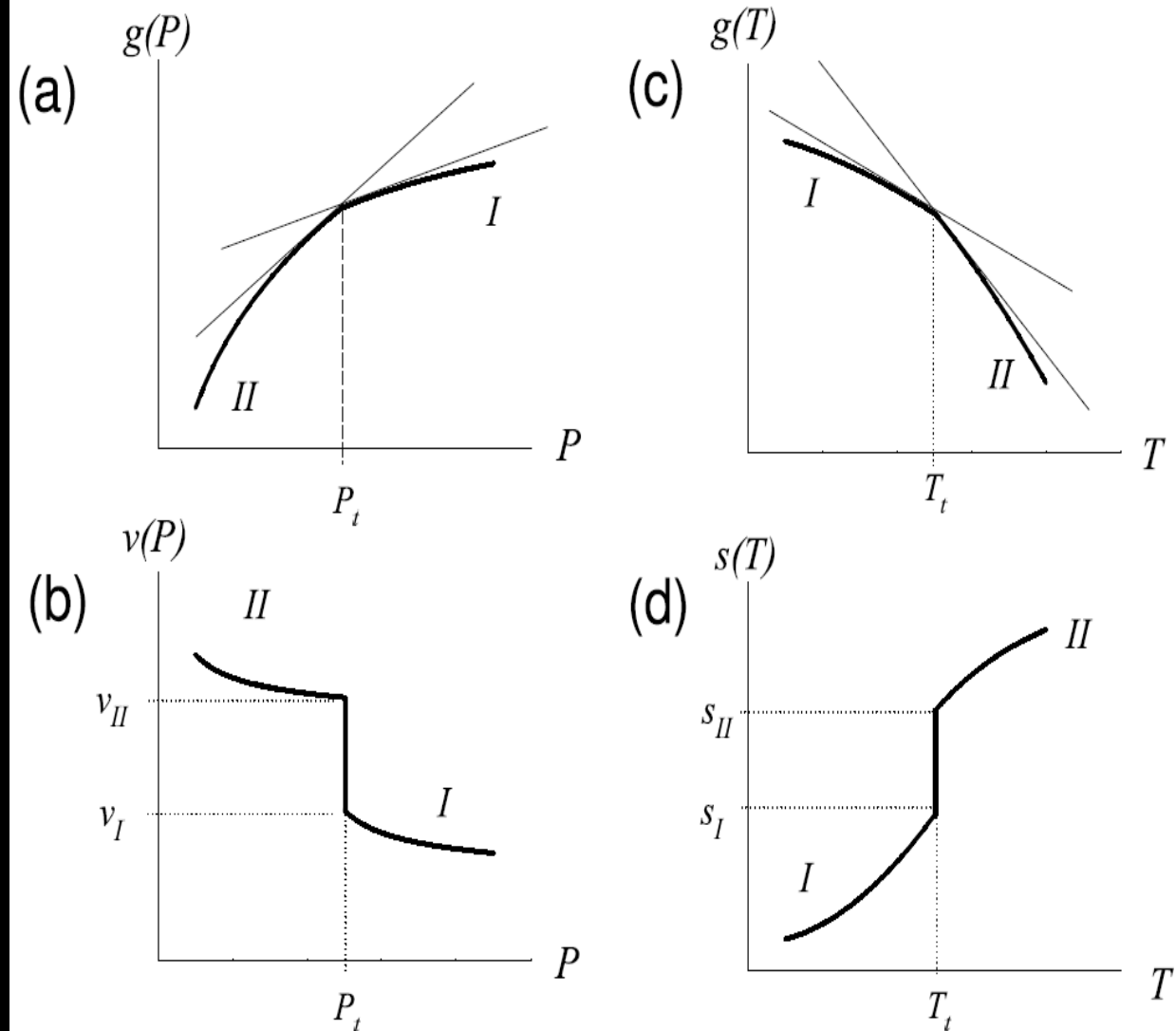
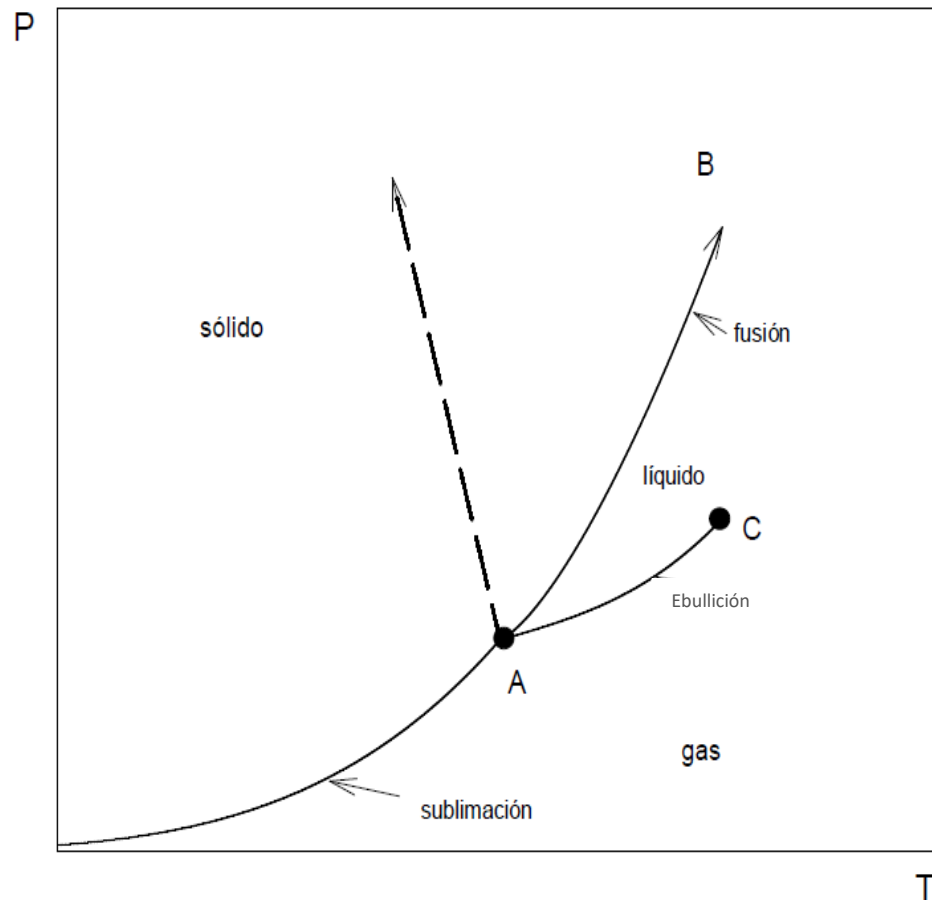


DIAGRAMA PT



Las regiones de coexistencia pasan a ser líneas en el diagrama PT: el cambio de fase tiene discontinuidad en v pero ocurre a la misma P y T

La línea punteada muestra la coexistencia sólido-líquido (A-B) para el caso del agua. ¿Qué podemos decir de su pendiente?

Regla de las fases de Gibbs

$$\text{grados} = \text{comp} - \text{fases} + 2$$

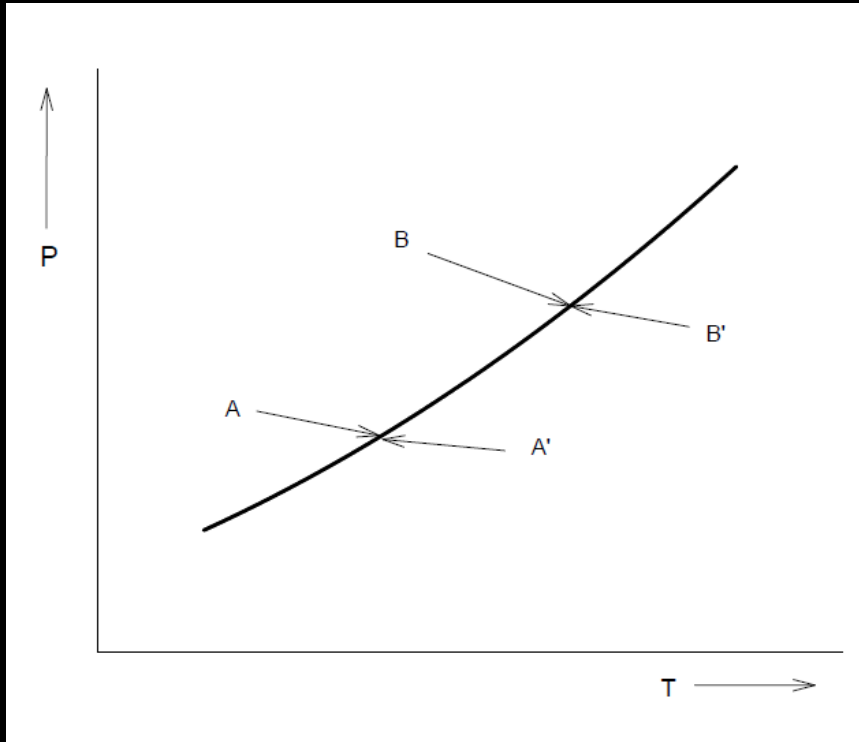
Punto triple: 0, es un punto!

Coexistencia de 2 fases: 1, una línea $P(T)$.

En regiones de una única fase: 2, P y T pueden variar a lo largo de la región en forma independiente.

CURVAS DE COEXISTENCIA

EC. DE CLAUSIUS CLAPEYRON



Las curvas de coexistencia no tienen forma arbitraria.

Sobre la curva de coexistencia: $g_A = g_{A'}$ y $g_B = g_{B'}$

$$dg_{A-B} = dg_{A'-B'}$$

$$-s dT + v dP = -s' dT + v' dP$$

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{coex} = \frac{s' - s}{v' - v} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

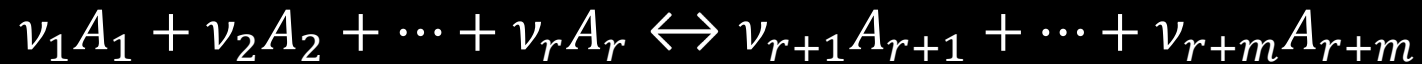
Definiendo el calor latente $L = T_t \Delta s$ llegamos a la Ec. de Clausius-Clapeyron.

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{coex} = \frac{L}{T_t \Delta v} = \frac{\Delta h}{T_t \Delta v}$$

En el punto triple las entalpías de las fases que coexisten cumplen: $\Delta h_{gl} = h_g - h_l$, $\Delta h_{gs} = h_g - h_s$ y $\Delta h_{ls} = h_l - h_s$. Esto nos permite relacionar los calores latentes.

REACCIONES QUÍMICAS

Recordemos: una reacción química es un proceso en el que cambian los números de moles de las sustancias del sistema, regidos por la conservación de la materia:



Siendo los reactivos A_i ($i=1,\dots,r$) con $\nu_i < 0$ y los productos A_i ($i=r+1,\dots,r+m$) con $\nu_i > 0$.

Por convención se toma la reacción directa ($\rightarrow$) a la exotérmica.

Para un grado de avance $d\xi$, las variaciones en los números de moles deben cumplir:

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{dN_{r+1}}{\nu_{r+1}} = \cdots = d\xi$$

Para un sistema cerrado: $dG(p, T, N_i) = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i = -SdT + Vdp + \sum \mu_i \nu_i d\xi$

Definimos la afinidad como $A = -\sum \mu_i \nu_i$:

$$dG(p, T, N_i) = -SdT + Vdp - Ad\xi$$

A y ξ son variables intensiva y extensiva conjugadas.

$$dG(p, T, N_i) = -SdT + Vdp - Ad\xi$$

Relaciones de Maxwell:

$$-\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{\xi, T} = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{\xi, p}, \quad -\left.\frac{\partial A}{\partial P}\right|_{\xi, T} = \left.\frac{\partial V}{\partial \xi}\right|_{T, p}, \quad \left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_{\xi, p} = \left.\frac{\partial S}{\partial \xi}\right|_{T, p}$$

En el equilibrio químico a T y P constantes, el potencial a minimizar en el equilibrio es G:

$$dG = -Ad\xi = 0 \Rightarrow A = 0 \quad (1)$$

La condición de estabilidad:

$$\left.\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right|_{T, p} = -\left.\frac{\partial A}{\partial \xi}\right|_{T, p} > 0$$

Analizamos el signo de A:

Si $A > 0$ implica que para alcanzar el equilibrio la reacción avanza en el sentido directo (ξ) y lo contrario para $A < 0$.

Calor de la reacción

Es el calor entregado al sistema por grado de avance a T y p constantes.

$$Q_r = \left. \frac{dQ}{d\xi} \right|_{T,p} = T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,p} = T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{\xi,p}$$

Si consideramos la entalpia: $dH = TdS + Vdp - Ad\xi$ y $H = G + TS$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} + T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,p} = -A + Q_r$$

En equilibrio $A=0$: $Q_r = \left. \frac{dH}{d\xi} \right|_{T,p}$

Este calor se asocia a un ΔH entre productos y reactivos, $Q_r \begin{cases} < 0 & \text{exotérmica} \\ > 0 & \text{endotérmica} \end{cases}$

¿Qué ocurre con Q_r si cambiamos el sentido de la reacción?

Efecto del cambio de T a P constante

$$d\xi = \left. \frac{\partial \xi}{\partial T} \right|_{A,P} dT$$

$$\left. \frac{\partial \xi}{\partial T} \right|_{A,p} = \frac{\partial(\xi, A, p)}{\partial(T, A, p)} \frac{\partial(T, \xi, p)}{\partial(T, \xi, p)} = - \frac{\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{\xi, p}}{\left. \frac{\partial A}{\partial \xi} \right|_{T, p}} = \frac{Q_r}{T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T, p}}$$

$$d\xi = \frac{Q_r}{T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T, p}} dT$$

Si aumentamos T a la que ocurre la reacción, $dT > 0$, y como por estabilidad $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T, p} > 0$, avanzan las reacciones con $Q_r > 0$, es decir, las reacciones endotérmicas.

“Si se aumenta la temperatura a presión constante, el equilibrio químico se desplaza en la dirección en que se absorbe calor y viserversa”.

Efecto del cambio de P a T constante:

$$d\xi = \left. \frac{\partial \xi}{\partial P} \right|_{A,T} dp$$

$$\left. \frac{\partial \xi}{\partial p} \right|_{A,T} = \frac{\partial(\xi, A, T)}{\partial(p, A, T)} \frac{\partial(p, \xi, T)}{\partial(p, \xi, T)} = \frac{-\left. \frac{\partial A}{\partial p} \right|_{\xi, T}}{\left. \frac{\partial A}{\partial \xi} \right|_{T, p}} = \frac{-\left. \frac{\partial V}{\partial \xi} \right|_{T, p}}{\left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T, p}}$$

$$d\xi = \frac{-\left. \frac{\partial V}{\partial \xi} \right|_{T, p}}{\left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T, p}} dp$$

“Un aumento de la presión a temperatura constante desplaza el equilibrio químico en aquella dirección en que el volumen total disminuye y viserversa”.

LEY DE ACCIÓN DE MASAS (SOLUCIONES IDEALES)

Para gases ideales el potencial químico podemos escribirlo: $\mu_i = \phi_i(T) + RT\ln(p_i)$,

Usando $p_i = \frac{N_i RT}{V} \frac{N}{N} = x_i \frac{NRT}{V} = x_i p$ (ley de Dalton):

$$\mu_i = \phi_i(T) + RT\ln(p) + RT\ln(x_i),$$

Podemos reescribir esta ecuación: $\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT\ln(x_i)$

La condición de equilibrio $A=0$ puede reescribirse:

$$A = \sum v_i \left(\mu_i^0(T, p) + RT\ln(x_{ieq}) \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad - \sum v_i \mu_i^0(T, p) = RT\ln \left(\prod x_{ieq}^{v_i} \right)$$

$$\text{Ley de acción de masas: } \prod x_{ieq}^{v_i} = e^{-\sum \frac{v_i \mu_i^0(T, p)}{RT}} = K(T, p),$$



FIN
CLASE 9