

11. Estabilidad y Transiciones de fase de primer orden

11.1. Transiciones de primer orden: fenomenología, definiciones y propiedades generales

El agua es líquida a temperatura ambiente y presión atmosférica, pero si se la enfría hasta los 273.15 K, manteniendo la presión constante, solidifica en hielo; si se la calienta hasta los 373.15 K se transforma en vapor. En cada una de estas temperaturas el material sufre un cambio abrupto en sus propiedades termodinámicas (por ejemplo, en la densidad). Fenómenos de esta naturaleza ocurren prácticamente en todos los materiales en diferentes circunstancias y se conocen como **transiciones de fase**. Los diferentes estados entre los cuales transiciona el material se denominan **fases termodinámicas**. Las mismas transiciones de fase pueden observarse variando la presión a temperatura constante. Existen muchos otros tipos de transición de fase, no solo la solidificación ó la vaporización. Por ejemplo, a altas presiones y/o bajas temperaturas el hielo sufre diversas otras transiciones entre diferentes fases sólidas, caracterizadas por diferentes estructuras cristalinas (el hielo presenta nueve fases sólidas cristalinas).

En el caso del agua líquida (o un fluido genérico) el punto de transición (supongamos líquido-vapor) representa un punto en el diagrama (P, T) . Si modificamos la presión veremos que la temperatura de transición cambia, definiendo una línea de transición $P = P(T)$, la cual separa la fase líquida de la gaseosa. Tenemos una curva semejante para la transición sólido-líquido y, en general una línea por cada transición diferente. Para un sistema con mas grados de libertad podremos tener superficies que separan diferentes fases. El conjunto de hipersuperficies en el espacio de configuraciones termodinámicas o alguno de sus cortes definen lo que se conoce como **diagramas de fases**.

Volvamos a la transición líquido-vapor. Supongamos que entregamos calor a presión constante a una cierta cantidad de líquido, hasta que el mismo alcanza la temperatura de transición. Si continuamos entregando calor, una cierta fracción del líquido se transformará en vapor, *sin aumentar la temperatura*, esto es, todo el calor entregado se utiliza en transformar el líquido en vapor. La cantidad de calor necesaria para transformar un mol de la sustancia íntegramente en vapor se conoce como **calor latente de vaporización**. Una vez que transformamos todo el líquido en vapor, si continuamos entregando calor aumentaremos la temperatura del sistema, ahora todo vapor. Pero si en la mitad del proceso interrumpimos la entrega de calor y mantenemos la temperatura y la presión constantes, se observa que las proporciones de líquido y vapor se mantienen constantes indefinidamente. Esto es, en el punto de transición **coexisten en equilibrio termodinámico** el líquido y el vapor. Las interacciones microscópicas son tales que en dichas condiciones un estado homogéneo de la sustancia se vuelve inestable termodinámicamente y el estado de equilibrio se vuelve heterogéneo. Lo mismo vale para la transición sólido-líquido (fusión ó solidificación, según la dirección) ó la sólido-gas (sublimación). Existe una enorme variedad de transiciones de fase en las cuales dos o más fases coexisten en equilibrio; mas aún, existen otros tipos de transición sin coexistencia de fases (veremos ejemplos de esto mas adelante).

Que es lo que caracteriza entonces estas transiciones en las cuales pueden coexistir dos o mas fases en equilibrio? Mas aún, como se define una transición de fase? O incluso, a que estamos llamando fase? Veamos las respuestas a estas preguntas en orden inverso.

Estamos llamando fases a dos estados termodinámicos diferentes que pueden existir (o coexistir) para los mismos valores de un cierto conjunto de parámetros intensivos, por ejemplo, para la misma temperatura y presión. Pensemos de nuevo en la transición líquido-gas en el punto de transición. Que diferencia ambas fases, es decir, el líquido del vapor? Principalmente su densidad, o equivalentemente, su volúmen molar. El líquido tiene un volúmen molar mucho menor que el gas. De esta manera, el volúmen molar sufre un cambio abrupto (discontinuo) en la transición. Esta no es la única cantidad que cambia de manera discontinua. El hecho de que exista un calor latente de vaporización l_v nos dice que la *entropía* también sufre un cambio discontinuo al transformar una

cierta cantidad de líquido en vapor, ya que la transición ocurre a temperatura constante. Esto es, $\Delta s = s_{vapor} - s_{liq} = l_v/T_t$, donde T_t es la temperatura de la transición a la presión dada. Dado que $l_v > 0$ (es necesario entregar calor para vaporizar el líquido) tenemos que $s_{vapor} > s_{liq}$; esto está de acuerdo con el segundo postulado (estabilidad termodinámica): la entropía tiene que ser una función monótona creciente de la temperatura ya que $(\partial s/\partial T)_P = -(\partial^2 g/\partial T^2)_P \geq 0$. Las mismas consideraciones valen para la transición solido-líquido, con algunas pequeñas diferencias. En primer lugar, el volúmen molar del sólido no necesariamente es menor que el del líquido (aunque sigue existiendo una discontinuidad). El ejemplo típico de esto nuevamente es el agua, ya que el hielo a $0^\circ C$ tiene mayor volúmen molar que el agua líquida a igual temperatura, gracias a lo cual flota (y gracias a lo cual existen seres vivos en la tierra que pueden estudiar la termodinámica de las transiciones de fase!). El cambio de entropía, por otro lado, es siempre positivo al pasar del sólido al líquido (esto es, el calor de fusión es siempre positivo), ya que de otro modo se violaría el segundo postulado. No obstante, existe una gran diferencia con la transición de vaporización. Mientras que en este último caso el aumento de entropía se debe exclusivamente al aumento de volúmen, en el caso de la fusión se debe fundamentalmente a un cambio de simetría. Las moléculas en un líquido pueden ocupar cualquier posición con igual probabilidad y por lo tanto el sistema es invariante ante traslaciones, mientras que en un sólido las moléculas se ordenan en una estructura cristalina, con lo cual el mismo pierde la simetría de traslación continua. Esta pérdida de simetría produce una reducción drástica en la entropía al solidificar. El análisis de los cambios de simetría se encuentra en la base de la teoría de las transiciones de fase, pero excede el presente curso.

Tenemos entonces que el volúmen y la entropía sufren cambios discontinuos en este tipo de transiciones. Ahora bien, tanto el volúmen como la entropía son proporcionales a derivadas primeras del potencial Gibbs, con respecto a la temperatura y la presión respectivamente. Se define entonces una **transición de fase de primer orden** como aquella en la cual una o mas de las derivadas primeras de un potencial termodinámico son discontinuas.

La denominación anterior es de origen histórico y se debe a una clasificación de las transiciones de fase debida a Ehrenfest, en la cual se suponía que toda transición de fase debía estar asociada a discontinuidades en las derivadas de algún orden. Hoy sabemos que dicha clasificación es incompleta e incluso en algunos casos incorrecta ya que, si bien existen algunas transiciones en las cuales derivadas de orden superior son discontinuas, eso no describe completamente el fenómeno. Incluso se conocen ahora un conjunto muy amplio de transiciones (mal llamadas también de 2do orden) en las cuales no hay ninguna discontinuidad en ninguna derivada y en cambio algunas de estas resultan *divergentes*. De todas maneras, estas denominaciones se han mantenido por el uso de la costumbre. En una perspectiva mucho mas moderna, se define en términos generales una transición de fase como un punto (o una región) en el espacio de configuraciones termodinámicas de **no analiticidad de la relación fundamental**.

Una comprensión acabada de las transiciones de fase en general requiere de un análisis de las propiedades microscópicas de los sistemas y por lo tanto cae fuera del alcance de la termodinámica. No obstante, al menos las transiciones de primer orden pueden interpretarse en general como una pérdida de estabilidad en una relación fundamental subyacente. De esta manera, la coexistencia de fases resulta asociada a la región lineal de la relación fundamental termodinámica que restaura la estabilidad global, tal como vimos en el capítulo anterior.

11.2. Coexistencia de fases: regla de las fases de Gibbs

El hecho de que diferentes fases coexistan en equilibrio nos permite deducir varias de las propiedades generales de las transiciones de primer orden, simplemente a partir de la aplicación de las condiciones de equilibrio termodinámico. Esto es, podemos pensar cada una de las fases como subsistemas separados por paredes no restrictivas y aplicar el formalismo previo.

Una primera pregunta a plantearse es: ¿Cuántas fases pueden coexistir para un dado sistema? Veremos que los postulados de la termodinámica imponen restricciones acerca del número máximo

de fases que pueden coexistir en equilibrio.

Tomemos por ejemplo un sistema simple monocomponente, el cual posee solo dos grados de libertad termodinámicos. Las fases que coexisten en un sistema de este tipo están en equilibrio térmico y mecánico (iguales temperaturas y presiones¹) y pueden intercambiar materia. Bajo estas condiciones ambas fases tendrán que tener iguales potenciales químicos. Para un sistema simple tenemos que $\mu = \mu(P, T)$ y si tenemos dos fases I y II entonces

$$\mu^I(P, T) = \mu^{II}(P, T)$$

Esta ecuación nos da una relación $P = P(T)$ que define una curva en el diagrama de fases, a lo largo de la cual las fases I y II pueden coexistir en equilibrio. Si tenemos tres fases I , II , y III coexistiendo, las mismas tienen que satisfacer

$$\mu^I(P, T) = \mu^{II}(P, T) = \mu^{III}(P, T)$$

Dado que tenemos dos ecuaciones en las incógnitas P y T , la solución, si existe, es única. Por lo tanto tres fases diferentes de un sistema simple solo pueden coexistir en un punto aislado del diagrama de fases. Esto se conoce como **punto triple**. Para un sistema simple, cuatro fases diferentes no pueden coexistir en equilibrio, ya que tendríamos que satisfacer tres ecuaciones para los distintos potenciales químicos con solo dos incógnitas.

Supongamos ahora que tenemos una mezcla de dos componentes químicas a temperatura y presión constantes. Supongamos además que el sistema puede presentar dos fases, una líquida y una sólida. Este sistema tiene tres grados de libertad termodinámicos, que pueden elegirse como (T, P, x_1) , donde x_1 es la fracción molar de una de las componentes. Por cada una de las componentes de la mezcla tenemos un potencial químico $\mu_j = \mu_j(T, P, x_1)$ con $j = 1, 2$. A su vez, el potencial químico de cada componente será diferente en cada fase (tenemos que pensar cada fase como un subsistema diferente). Las condiciones de equilibrio serán entonces:

$$\begin{aligned}\mu_1^L(T, P, x_1^L) &= \mu_1^S(T, P, x_1^S) \\ \mu_2^L(T, P, x_1^L) &= \mu_2^S(T, P, x_1^S)\end{aligned}$$

Estas son ecuaciones para los valores de las fracciones molares de equilibrio x_1^L y x_1^S . Vemos entonces que para cada par de valores (T, P) en principio es posible que exista solución, es decir, coexistencia de fases (esto no quiere decir que necesariamente haya coexistencia para todo valor de T y P ; eso depende de las ecuaciones de estado en particular). Supongamos ahora que tenemos tres fases I , II , y III coexistiendo en equilibrio. En este caso tienen que satisfacerse las condiciones

$$\begin{aligned}\mu_1^I(T, P, x_1^I) &= \mu_1^{II}(T, P, x_1^{II}) = \mu_1^{III}(T, P, x_1^{III}) \\ \mu_2^I(T, P, x_1^I) &= \mu_2^{II}(T, P, x_1^{II}) = \mu_2^{III}(T, P, x_1^{III})\end{aligned}$$

Tenemos cuatro ecuaciones y por lo tanto no existe solución para valores arbitrarios de T y P . Si fijamos el valor de la temperatura, podemos resolver las cuatro ecuaciones en las incógnitas P , x_1^I , x_1^{II} y x_1^{III} . Esto determinará una relación $P = P(T)$, que corresponde a una línea de puntos triples. Si continuamos con esta línea de razonamiento llegamos a la conclusión de que en una mezcla binaria es posible la existencia de puntos cuádruples aislados, pero que no es posible tener cinco fases en coexistencia.

¹Estamos despreciando aquí la tensión superficial de la interface entre fases. Esto es en general válido en las condiciones de laboratorio, en las cuales estas transiciones se observan en presencia de gravedad. Sabemos que la diferencia de presiones debida a la tensión superficial es proporcional a la curvatura de la superficie; en presencia de gravedad las fases suelen separarse presentando una interface plana entre ellas, la cual tiene curvatura cero.

Estas mismas ideas pueden generalizarse a sistemas multicomponentes (o incluso a sistemas otros tipos de grados de libertad). Sea un sistema con r componentes químicas. El estado del mismo puede ser descrito por los $r + 1$ parámetros $(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})$. Supongamos que tenemos M fases diferentes en coexistencia. Tenemos r potenciales químicos y todos ellos en la primera fase serán funciones de las variables $T, P, x_1^I, \dots, x_{r-1}^I$; los potenciales químicos en la segunda fase serán funciones de las variables $T, P, x_1^{II}, \dots, x_{r-1}^{II}$, etc.. Por cada potencial químico (cada componente) tenemos $M - 1$ ecuaciones independientes que resultan de igualar el potencial entre las diferentes fases. Tenemos entonces un total de $r(M - 1)$ ecuaciones a resolver en las variables T, P y las $r - 1$ fracciones molares en cada una de las fases, es decir, un total de $2 + M(r - 1)$ incógnitas. Por lo tanto, el número de variables a las cuales podemos en principio asignar valores arbitrariamente en una mezcla de r componentes con M fases es:

$$f = 2 + M(r - 1) - r(M - 1) = r - M + 2$$

Esto se conoce como **regla de las fases de Gibbs**. En particular, implica que el número máximo de fases en coexistencia es $M = r + 2$ ($f = 0$).

11.3. Transiciones de fase en sistemas simples

Vamos a analizar las características generales de una transición de fase de primer orden en un sistema simple monocomponente, entre dos fases genéricas I y II .

11.3.1. Potenciales termodinámicos

Dado que en una transición de primer orden coexisten dos fases diferentes, las cuales actúan como subsistemas en equilibrio que pueden intercambiar energía y materia, los parámetros intensivos deben tomar iguales valores en ambas fases. Esto es, además de la temperatura y la presión, el potencial químico debe ser igual en ambas fases. Pero para un sistema monocomponente el potencial químico es igual al potencial de Gibbs molar $g(P, T)$ y por lo tanto este toma los mismos valores en ambas fases. En otras palabras, el potencial de Gibbs molar es continuo en el punto de transición. El potencial de Gibbs total, por otra parte, viene dado por

$$G(T, P, N) = G_I(T, P, N_I) + G_{II}(T, P, N_{II}) = N_I g(T, P) + N_{II} g(T, P) = N g(T, P)$$

donde N_I y N_{II} son los números molares de cada fase. Vemos entonces que el potencial de Gibbs total es independiente de que fracción del material se encuentra en cada una de las fases.

Analicemos entonces la forma general cualitativa del potencial de Gibbs. Consideremos primero una curva de g en función de P a lo largo de una isoterma. Sabemos que g es una función cóncava de P . Por otra parte,

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T > 0$$

de manera que g tendrá pendiente positiva para todo valor de P . Dado que el volumen molar cambia de manera discontinua, la pendiente sufre un salto en la presión de transición $P_t = P_t(T)$. La forma cualitativa de g en función de P y su derivada $v(P)$ a lo largo de una isoterma se muestra cualitativamente en las Fig.20a y b.

Consideremos ahora la forma de las curvas $g(T)$ a P constante. Nuevamente $g(T)$ es una función cóncava para todo T , pero en este caso la pendiente es siempre negativa, ya que

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P > 0$$

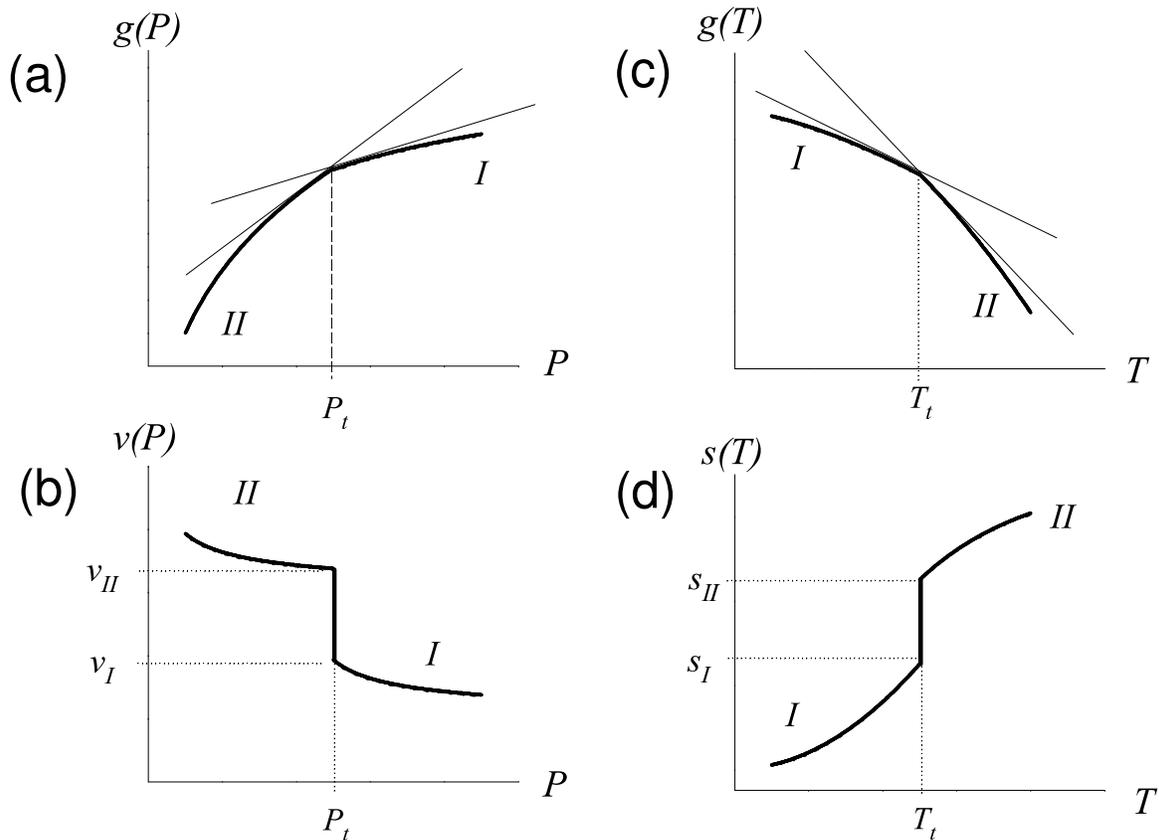


Figura 20: Comportamiento cualitativo del potencial de Gibbs molar g y sus derivadas v y s en una transición de fase de primer orden. (a) g en función de la presión a T constante. La pendiente en el punto de transición es discontinua, en correspondencia con el salto en el volumen molar. (b) Isotherma v vs. P obtenida de derivar el potencial anterior. (c) g en función de la temperatura a P constante. La pendiente en el punto de transición es discontinua, en correspondencia con el salto en la entropía molar. (d) Isobara v vs. T obtenida de derivar el potencial anterior.

La pendiente en el punto de transición $T_t = T_t(P)$ nuevamente es discontinua debido a la existencia de calor latente $l = T_t \Delta s$, donde la fase de alta temperatura tiene siempre mayor entropía que la de baja temperatura. La forma cualitativa de g en función de T y su derivada $s(P)$ a lo largo de una isobara se muestra cualitativamente en las Fig.20c y d. Por otra parte, tenemos que la entalpía molar viene dada por

$$h = g + T s$$

de donde $l = \Delta h$.

Consideremos ahora el potencial de Helmholtz. De la relación $f = g - P v$ vemos que, en el punto de coexistencia, el potencial de Helmholtz molar toma diferentes valores en cada fase, esto es,

$$f_I = g - P v_I$$

$$f_{II} = g - P v_{II}$$

Analícemos entonces la forma del potencial de Helmholtz molar $f = f(T, v)$ en función del volúmen molar a T constante. Sabemos que f es una función convexa de v y pendiente negativa, ya que

$$P = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T > 0$$

Supongamos $v_I < v_{II}$ y supongamos que nos encontramos inicialmente en la fase de alta presión $P > P_t(T)$ en la cual $v < v_I$. A medida que nos aproximamos al punto de transición $v \rightarrow v_I$ la presión (y por lo tanto el valor absoluto de la pendiente de la curva) disminuye hasta alcanzar el valor $P = P_t$. En ese punto una fracción del sistema adopta abruptamente el valor $v = v_{II}$ y el proceso continúa hasta que todo el sistema pasa a la fase II ; a partir de ahí el volúmen molar continúa aumentando a valores $v > v_{II}$ y la presión continúa disminuyendo (por ejemplo, podemos pensar que inicialmente tenemos un líquido y entregamos calor de manera continua). Tenemos entonces dos ramas diferentes de la curva para $v < v_I$ y $v > v_{II}$ correspondientes a las dos fases puras. Ambas ramas presentan la misma pendiente en los puntos $v = v_I$ y $v = v_{II}$, ya que en la coexistencia la presión es constante (ver Fig.21a), esto es

$$-P_t = \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_{v_I} = \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_{v_{II}} = - \frac{f_I - f_{II}}{v_{II} - v_I} \quad (326)$$

Pensando ambas fases como subsistemas en equilibrio, en la región de coexistencia tenemos que el potencia de Helmholtz total vale

$$F = F_I + F_{II} = N_I f_I + N_{II} f_{II}$$

ya que la transición ocurre a T constante; N_I y N_{II} son los números molares de la sustancia en cada una de las fases. Por lo tanto

$$f = x_I f_I + x_{II} f_{II} \quad (327)$$

donde $x_I = N_I/N$ y $x_{II} = N_{II}/N$ con $N = N_I + N_{II}$ el número total de moles. Sean además $V_I = v_I N_I$ y $V_{II} = v_{II} N_{II}$ los volúmenes ocupados por cada fase y $V = V_I + V_{II}$. Tenemos que $v \equiv V/N$. Esta cantidad representa el volúmen molar total, pero debemos tener siempre en cuenta que para $v_I < v < v_{II}$ el sistema es heterogéneo y esta cantidad representa un volúmen molar promedio. Esto es, de la relación

$$V = N v = V_I + V_{II} = N_I v_I + N_{II} v_{II}$$

tenemos que

$$v = x_I v_I + x_{II} v_{II}$$

y

$$x_I + x_{II} = 1$$

De estas dos ecuaciones podemos despejar las fracciones molares

$$x_I = \frac{v_{II} - v}{v_{II} - v_I} \quad (328)$$

$$x_{II} = \frac{v - v_I}{v_{II} - v_I} \quad (329)$$

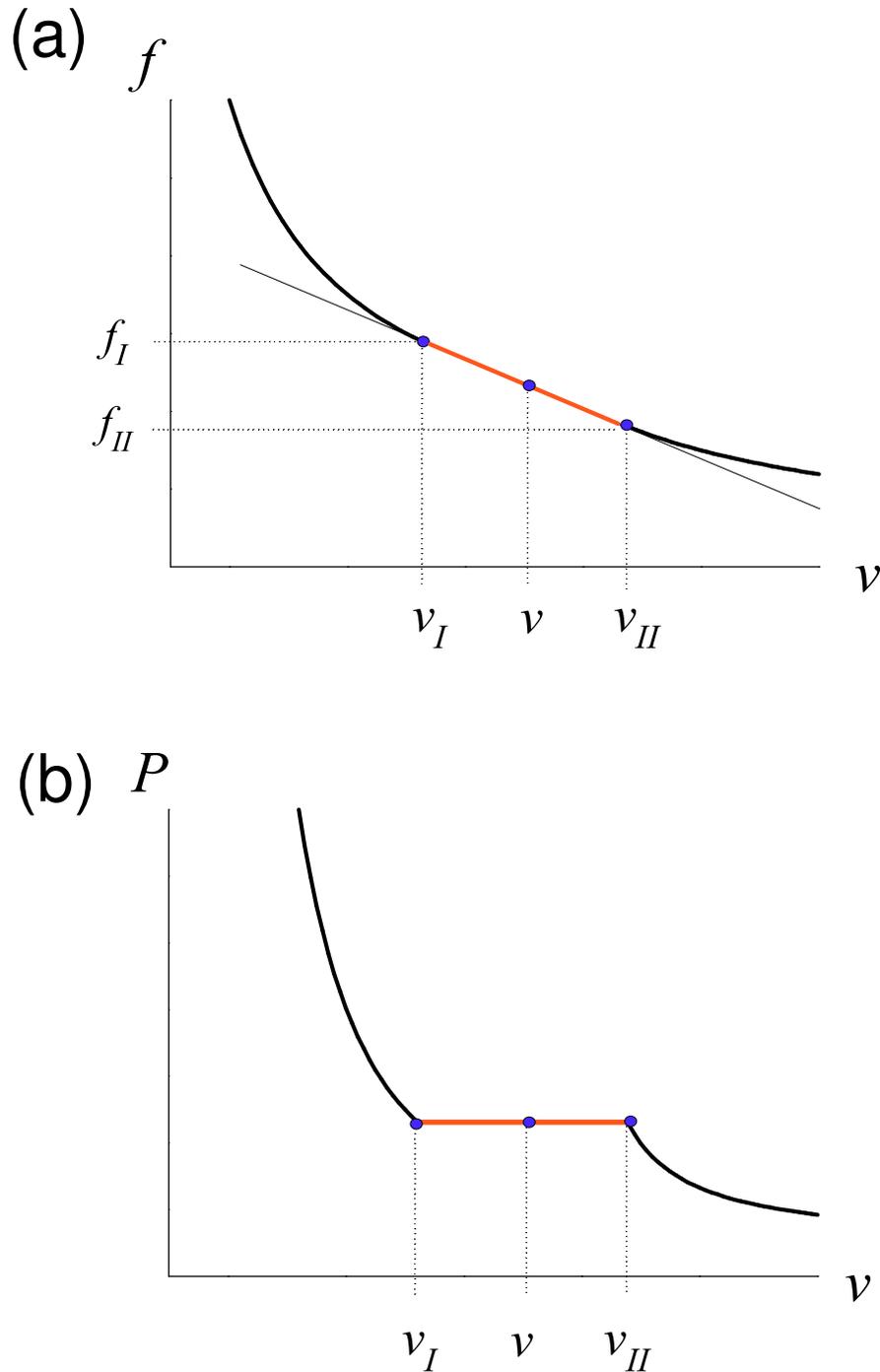


Figura 21: (a) Comportamiento cualitativo del potencial de Helmholtz molar f a temperatura constante en una transición de fase de primer orden, en la cual coexisten dos fases con volúmenes molares $v_I < v_{II}$. Para $v_I < v < v_{II}$ f viene dado por la recta de pendiente $-P_t(T)$ tangente a la curva en los puntos v_I y v_{II} . (b) Isotherma P vs. v obtenida de derivar la curva anterior. Notemos que la pendiente de esta curva es siempre negativa (excepto en la región plana, en la cual no hay una única compresibilidad), de acuerdo con el criterio de estabilidad $\kappa_T \geq 0$.

Estas relaciones se conocen como **regla de la palanca**. Esto es, un punto intermedio en la parte plana de una isoterma (ver Fig.21b) representa un sistema heterogéneo, en el cual la fracción molar de cada fase es igual a la distancia fraccional del punto al extremo *opuesto* de la región plana.

Reemplazando las Ecs.(328) y (329) en la Ec.(327) luego de algo de algebra y usando la condición de la igualdad de pendientes (326) tenemos que

$$f(T, v) = f_I - (v - v_I) \left(\frac{f_I - f_{II}}{v_{II} - v_I} \right) = f_I - P_t (v - v_I) \quad (330)$$

para $v_I < v < v_{II}$. Esto es, el potencial de Helmholtz molar en la región de coexistencia esta representado por un segmento de recta de pendiente $-P_t$, como se ilustra en la Fig.21a.

11.3.2. Diagramas de fase

Un conjunto típico de curvas de coexistencia en el espacio (P, T) para un sistema simple monocomponente se muestra en la Fig.22. A bajas temperaturas y altas presiones, algunas sustancias como el agua pueden presentar diversas fases sólidas, con curvas de coexistencia sólido-sólido y puntos triples entre diferentes fases sólidas o entre dos fases sólidas y el líquido.

El punto *A* es un punto triple donde las tres fases sólido-líquido-gas coexisten en equilibrio. Para el agua el punto triple se encuentra a 273,15 °K (recordemos que esta temperatura se toma como referencia para definir la escala Kelvin) y a una presión de 611,73 Pa (aproximadamente 6×10^{-3} atm).

El punto *C* es sumamente particular y se conoce como **punto crítico**. En este punto termina la línea de vaporización y por encima del mismo podemos pasar continuamente del líquido al gas. La curva de fusión no presenta punto crítico (al menos no se conoce ningún sistema que lo tenga): para pasar de un sólido a un líquido necesariamente debe mediar una transición de fase. Esta diferencia entre las transiciones sólido-líquido y líquido-gas indica que existe una diferencia mucho mas fundamental entre sólidos y líquidos que entre líquidos y gases. La mayor diferencia radica en sus simetrías. Como ya mencionamos en la sección anterior, los sólidos exhiben un tipo de orden ausente en los líquidos y gases. De hecho, líquidos y gases exhiben el mismo tipo de simetrías (homogéneos e isotrópicos), siendo la única diferencia entre ellos en una transición su densidad. A presiones y temperaturas suficientemente altas es posible cambiar continuamente la densidad, de manera que la distinción entre líquido y gas desaparece.

En la Fig.22 se muestra en línea de trazos una curva de coexistencia sólido-líquido con pendiente negativa. Esto describe una situación en la cual aumentando la presión el sólido licua. Esto es lo que ocurre con el agua y mas adelante veremos porqué.

En la Fig.23 vemos el diagrama de fases correspondiente en el espacio (P, v) . Las curvas de coexistencia se transforman en este caso en regiones bidimensionales, en las cuales el sistema no puede existir en forma homogénea. En línea de trazos se muestran tres isotermas típicas para diferentes temperaturas. En todas estas isotermas la pendiente es negativa de acuerdo con el criterio de estabilidad $\kappa_T > 0$, excepto en la región de coexistencia en la cual se vuelven planas, como vimos en la sección anterior (esto no significa que la compresibilidad se anule, ya que el sistema esta compuesto por dos fases cada una con compresibilidad positiva). Si nos adentramos en la región de coexistencia, para $T < T_c$, la fracción molar de cada fase esta dada por la regla de la palanca. A medida que la temperatura aumenta aproximándose a T_c , la longitud de la región plana de las isotermas en la transición líquido-gas disminuye y finalmente se anula para $T = T_c$. La isoterma $T = T_c$ tiene un punto de inflexión a derivada nula en el punto crítico. Esto implica que la compresibilidad $\kappa_T \rightarrow \infty$ al aproximarnos al punto crítico. Esta divergencia tiene profundas implicancias físicas. Volveremos a analizar este punto en mayor profundidad mas adelante.

A altas temperaturas $T \gg T_c$ las isotermas adoptan una forma hiperbólica, ya que en este límite el comportamiento de cualquier sistema aproxima el del gas ideal.

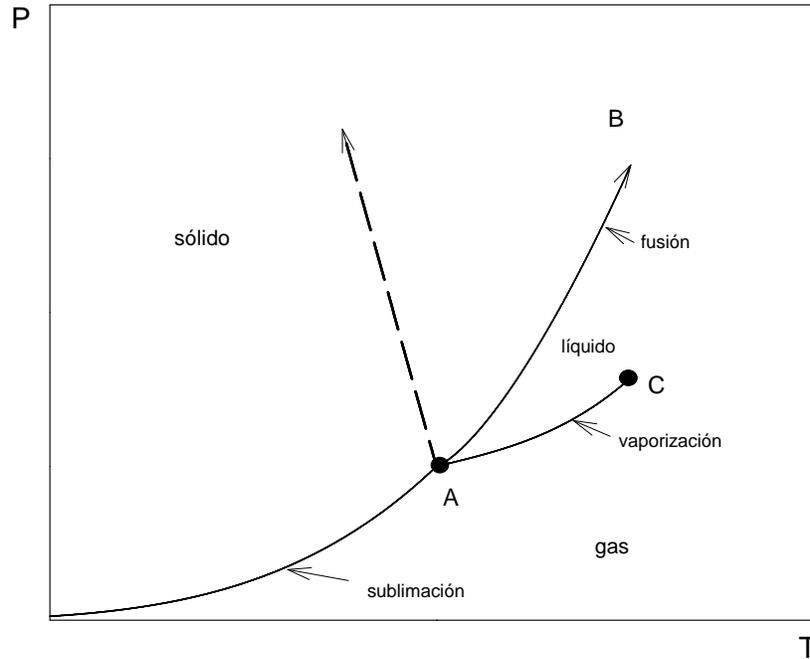


Figura 22: Diagrama de fases P vs. T típico en un sistema simple monocomponente. La curva de trazos corresponde a un sistema con comportamiento anómalo en la densidad, tal como el agua.

11.3.3. Curvas de coexistencia: ecuación de Clausius-Clapeyron

La forma de las curvas de coexistencia en la Fig.22 son menos arbitrarias de lo que parecen: su forma esta determinada por las propiedades termodinámicas de las fases coexistentes.

Consideremos cuatro estados A , A' , B y B' a lo largo de una curva de coexistencia, tal como se muestra en la Fig.24. Los estados A y A' se encuentran sobre el mismo punto de la curva, pero corresponden a fases diferentes (podemos pensarlos como los límites a derecha e izquierda del mismo punto). Lo mismo ocurre con B y B' . Supongamos que la diferencia de presiones $P_B - P_A = P_{B'} - P_{A'}$ es infinitesimal (dP) y lo mismo para la diferencia de temperaturas $dT = T_B - T_A$. La pendiente de la curva en el punto A es entonces dP/dT . El equilibrio de fases requiere que

$$\mu_A = \mu_{A'}$$

$$\mu_B = \mu_{B'}$$

de donde restando ambas igualdades obtenemos

$$\mu_B - \mu_A = \mu_{B'} - \mu_{A'}$$

Pero

$$\mu_B - \mu_A = d\mu = -s dT + v dP$$

donde hemos usado la ecuación de Gibbs-Duhem; en forma semejante

$$\mu_{B'} - \mu_{A'} = d\mu' = -s' dT + v' dP$$

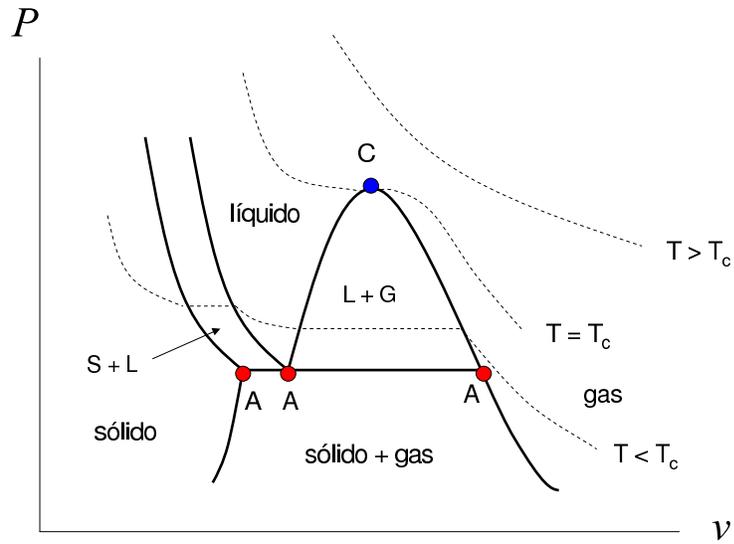


Figura 23: Diagrama de fases típico P vs. v en un sistema simple monocomponente. Las curvas de trazos corresponden a isoterms típicas para diferentes temperaturas. Los puntos A y C se corresponden con los de la Fig.22.

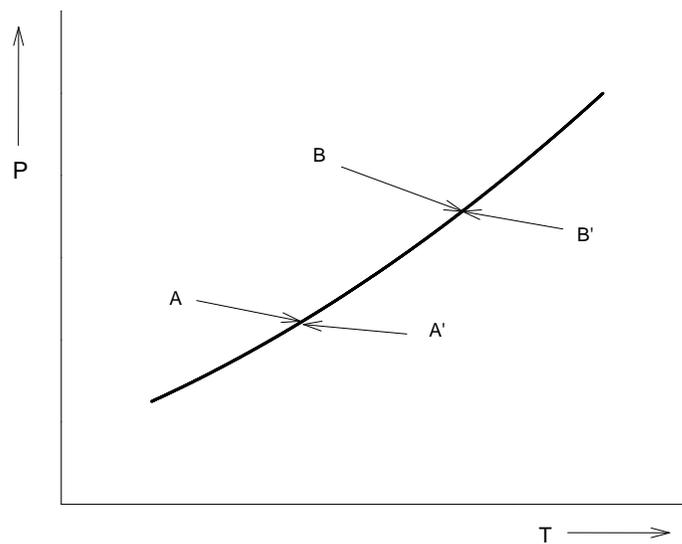


Figura 24: .

Igualando ambas expresiones y reacomodando términos obtenemos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

donde $\Delta s = s' - s$ y $\Delta v = v' - v$ son las discontinuidades en la entropía y el volúmen molar respectivamente. Dado que $l = T \Delta s$ tenemos que

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex} = \frac{l}{T \Delta v} \quad (331)$$

Esta se conoce como ecuación de Clausius-Clapeyron.

Vemos que una pendiente positiva corresponde a un aumento en el volúmen molar (o una disminución en la densidad molar) al pasar de la fase de baja a la de alta temperatura (el calor latente siempre es positivo). Esta es la situación mas frecuente. En el caso del agua sabemos que el hielo tiene menor densidad que el agua líquida en el punto de fusión y por lo tanto la pendiente de la curva de coexistencia es negativa.

11.3.4. Curva de vaporización

Supongamos que evacuamos completamente una cámara, la llenamos parcialmente con una sustancia líquida, manteniendo la temperatura constante T . El sistema esta inicialmente fuera del equilibrio y el líquido comenzara a evaporar, es decir, a transformarse en vapor, aumentando la presión del sistema. Si la temperatura se encuentra entre el punto triple y el punto crítico, este proceso se interrumpirá cuando la presión alcance la curva de coexistencia $P = P(T)$. En esta situación el sistema se mantiene en equilibrio, ya que, si la presión del vapor aumenta por encima del valor de coexistencia, cierta fracción del vapor condensará disminuyendo la presión del vapor; por el contrario, si la presión del vapor es inferior al valor de coexistencia, cierta fracción del líquido se transformará en vapor aumentando la presión. En otras palabras, para una dada temperatura, la presión del vapor y del líquido esta completamente determinada por la curva de coexistencia y se denomina **presión de vapor saturado** o simplemente presión de vapor. Si cambiamos la temperatura, la presión de vapor cambiará también, variando a lo largo de la curva de coexistencia. La ecuación de Clausius-Clapeyron determina esta variación.

Podemos obtener una ecuación simple para la curva de vaporización si hacemos algunas aproximaciones. Usualmente los gases son sumamente compresibles comparados con los líquidos (muy poco compresibles) y en general $v_{gas} \gg v_{liq}$. Podemos así asumir que el volúmen molar del líquido es despreciable frente al del gas (esta aproximación es buena en tanto no estemos muy cerca del punto crítico). Vamos a asumir además que el vapor satisface la ecuación de estado de un gas ideal. Así

$$\Delta v = v_{gas} - v_{liq} \approx v_{gas} \approx RT/P$$

y la ecuación de Clausius-Clapeyron toma la forma

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex} = \frac{Pl_v}{RT^2}$$

Asumiendo además que el calor latente de vaporización es aproximadamente independiente de la temperatura (puede verse que esta aproximación también es válida solo lejos del punto crítico) podemos integrar la ecuación anterior obteniendo

$$P(T) = P_0 e^{-l_v/RT}$$

Por lo tanto, a medida que la temperatura se incrementa, la presión de vapor crece exponencialmente a lo largo de la curva de coexistencia. Conversamente, si aumentamos la presión la temperatura de vaporización aumenta.

11.4. El modelo de Van der Waals para transiciones de primer orden

En los primeros capítulos del curso vimos el fluido de Van der Waals como un modelo fenomenológico para gases interactuantes, es decir, como una aproximación más precisa de los gases reales que el gas ideal. Este modelo fue presentado en realidad como un modelo para la transición líquido-gas por Van der Waals en su defensa de Tesis Doctoral en 1873. El mismo constituye hasta hoy el modelo fenomenológico más simple que exhibe las características esenciales de la transición líquido-gas.

11.4.1. Isotermas inestables

La emergencia de la transición de fase en el modelo puede apreciarse claramente si analizamos las isotermas que resultan de la ecuación de estado

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (332)$$

las cuales se muestran en la Fig.25. Vemos que por debajo de cierta temperatura T_c , las isotermas muestran un mínimo y un máximo locales. La aparición de esta forma a bajas temperaturas puede entenderse fácilmente si invertimos la ecuación anterior de la forma

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right) v^2 + \frac{a}{P} v - \frac{ab}{P} = 0 \quad (333)$$

Para valores fijos de T y P , esta es una ecuación cúbica para v , la cual puede presentar una ó tres raíces reales. Un análisis del discriminante de esta ecuación cúbica muestra que para $T > T_c$ existe una sola raíz real $\forall P$, mientras que para $T < T_c$ existe siempre un rango de valores de P para el cual existen tres raíces reales, las cuales coalescen para $T \rightarrow T_c^-$. Para temperaturas $T \gg T_c$ las isotermas aproximan la forma correspondiente a un gas ideal.

Resulta inmediato de la Fig.25 que para $T < T_c$ existen intervalos de valores de los parámetros P y v para los cuales no se satisface el criterio de estabilidad termodinámica $\kappa_T > 0$ ó

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$$

en la región entre el mínimo y el máximo locales de la isoterma. Esta región es por lo tanto no física y constituye la marca de una transición de fase. La existencia de dicha región implica un cambio de convexidad en alguna relación fundamental (esto es, convexidad en la relación fundamental entrópica, o concavidad respecto del volumen en algún potencial termodinámico) la cual constituye por lo tanto una relación fundamental subyacente, como explicamos en el capítulo anterior.

Veamos entonces la forma del potencial de Gibbs que se deriva de una isoterma inestable. Si integramos la relación de Gibbs-Duhem

$$d\mu = -s dT + v dP$$

a lo largo de una isoterma (T constante) tenemos

$$\mu = \int v dP + \phi(T) \quad (334)$$

donde $\phi(T)$ es la constante de integración. El integrando $v(P)$ se obtiene de resolver la Ec.(333) y se muestra en la Fig.26. El mismo es una función multivaluada de P en el intervalo de presiones entre los puntos B y N. Si tomamos como referencia un estado como el A, podemos calcular la diferencia en el potencial de Gibbs molar entre dicho estado y uno cualquiera en la isoterma, por ejemplo el B, como

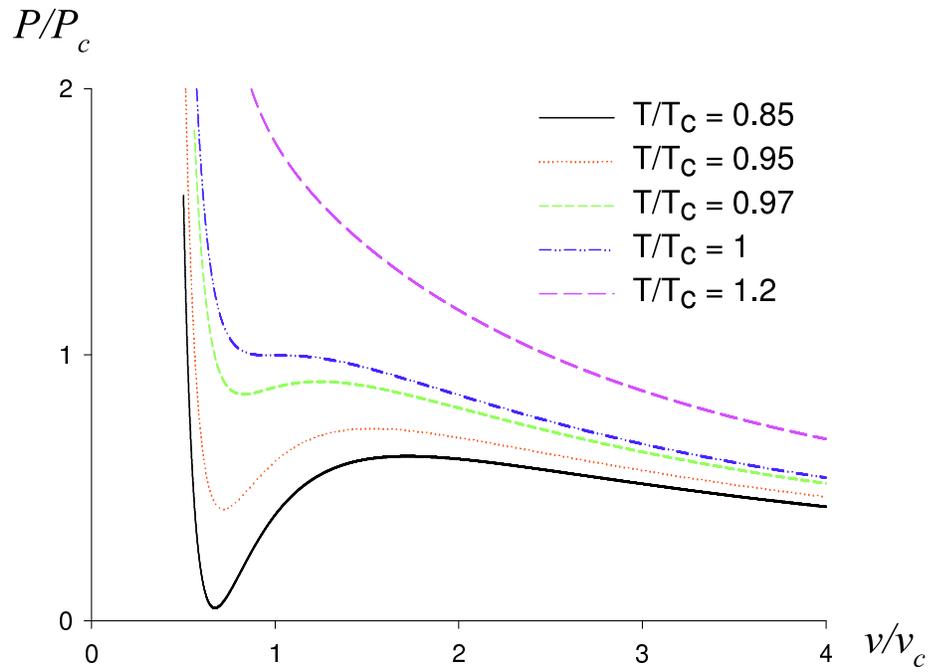


Figura 25: Isothermas de Van der Waals para diferentes temperaturas.

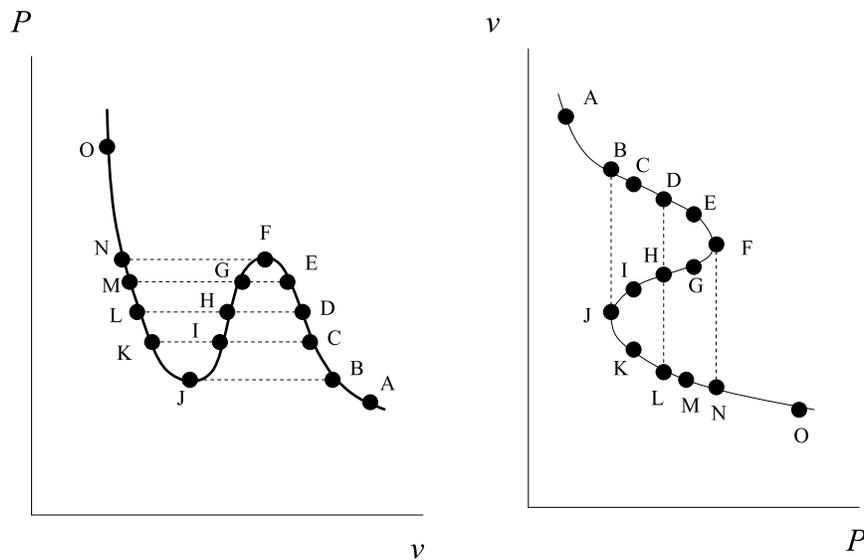


Figura 26: Isotherma inestable (esquemática) de Van der Waals.

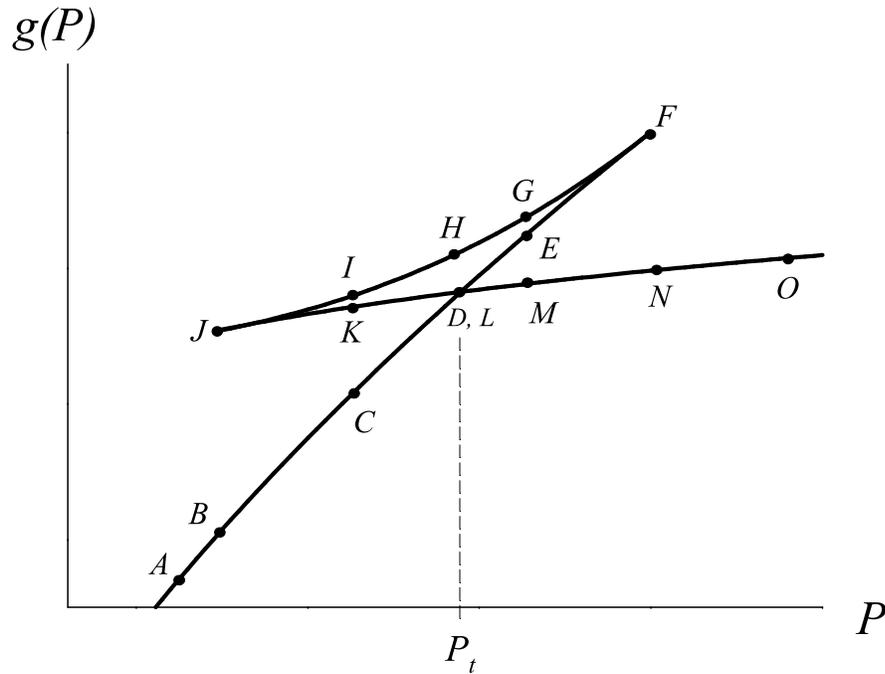


Figura 27: Potencial de Gibbs molar (esquemático) para el modelo de Van der Waals a temperatura constante, obtenido por integración de la isoterma de la Fig.26; la nomenclatura de los puntos se corresponde con dicha figura.

$$g_B - g_A = \int_A^B v dP \quad (335)$$

Esto dará lugar a un potencial de Gibbs molar multivaluado, tal como se muestra en la Fig.27. Analicemos este resultado. Al integrar de A hasta F, la función es univaluada, monótona creciente (la derivada primera es el volumen, que es positivo) y cóncava (la derivada de v respecto de P es negativa). Al continuar integrando a lo largo de la curva hasta el punto J, la presión disminuye y g aumenta, generando una nueva rama $F - J$ por encima de la anterior. La pendiente de esta nueva rama continua siendo positiva pero la curva es *convexa*, ya que su derivada segunda (derivada primera de v) es positiva. A partir del punto J se genera una tercera rama, creciente, cóncava pero por debajo de la segunda rama. A partir del punto N la curva vuelve a ser univaluada. La rama $F - J$ es claramente inestable, ya que es convexa. Las dos ramas cóncavas se intersectan en el punto D, L , que corresponde a la presión de transición P_t . Para las presiones correspondientes a los puntos entre B y N, tenemos tres valores posibles del potencial g para cada presión. Los puntos sobre la rama inestable son no-físicos. De las dos ramas estables el estado de equilibrio va a corresponder a la rama de menor energía libre. Así, para presiones menores a P_t , el potencial estará dado por la rama $A - D$, mientras que para $P > P_t$ el potencial estará dado por la rama $L - O$. Esta será la relación fundamental termodinámica, que cumple con los requisitos que vimos en la sección anterior, mientras que el conjunto de las tres ramas constituyen la relación fundamental subyacente. El potencial de Helmholtz molar puede obtenerse de manera semejante.

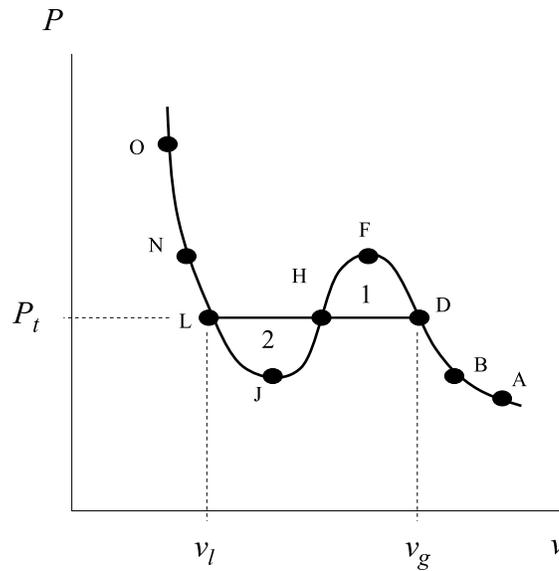


Figura 28: Isotherma física en el modelo de Van der Waals. La isoterma subyacente es la $ABDFHJLNO$, pero la construcción de Maxwell la convierte en la isoterma física $ABDHLNO$.

11.4.2. Construcción de Maxwell

La presión de transición en la isoterma de la Fig.27 (o equivalentemente los puntos D y L) esta determinada por la condición $g_D = g_L$ (igualdad de potenciales químicos por la condición de equilibrio). De la Ec.(335) tenemos entonces

$$\int_D^L v dP = 0 \tag{336}$$

De la Fig.26 vemos que podemos expandir esta integral como

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

ó

$$\int_D^F v dP - \int_H^F v dP = \int_H^J v dP - \int_J^L v dP \tag{337}$$

La integral entre D y F corresponde al área bajo el arco $D - F$ en la curva de la Fig.26, mientras que la integral de H a F nos da el área bajo el arco $H - F$ y por lo tanto el lado izquierdo de la Ec.(337) nos dá el área de la región 1 en la Fig.28. De la misma manera, el lado derecho de la Ec.(337) nos dá el área de la región 2 en la Fig.28. De esta manera, los puntos únicos L y D quedan determinados por la condición gráfica

$$\text{área}_1 = \text{área}_2$$

la cual se conoce como **construcción de Maxwell**. De esta manera, para una dada temperatura $T < T_c$, los volúmenes molares del líquido v_l y el gas v_g quedan determinados conjuntamente con la presión de transición P_t por el conjunto de ecuaciones

$$\int_{v_l}^{v_g} P(v) dv = P_t (v_g - v_l)$$

$$P(v_l) = P(v_g) = P_t$$

donde $P(v)$ viene dada por la Ec.(332) (ver Fig.28). La parte inestable de la isoterma original resulta entonces reemplazada por el segmento plano $P = P_t$ para $v_l < v < v_g$ determinado por la construcción de Maxwell; esta isoterma modificada, constituye la isoterma física.

A partir de la construcción de Maxwell, podemos calcular también el calor latente integrando la cantidad

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

entre v_l y v_g . Usando relaciones de Maxwell tenemos entonces:

$$l_v = T \Delta s = T \int_{v_l}^{v_g} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv = RT \int_{v_l}^{v_g} \frac{dv}{v-b} = RT \ln \left(\frac{v_g - b}{v_l - b} \right)$$

11.4.3. Punto crítico

Para $T \rightarrow T_c^-$ las tres raíces reales coalescen en una sola. En otras palabras, la ecuación cúbica (333) tiene en este punto una raíz triple y por lo tanto puede escribirse como

$$(v - v_c)^3 = 0 \quad (338)$$

Comparando los coeficientes de la Ec.(338) con los de la Ec.(333) evaluada en $T = T_c$, $v = v_c$ y $P = P_c$ pueden calcularse los valores de los parámetros críticos. Alternativamente, dichos parámetros pueden calcularse del hecho de que en el punto crítico la isoterma correspondiente tiene un punto de inflexión a derivada nula, esto es:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{v_c, T_c} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_{v_c, T_c} = 0$$

las cuales deben resolverse conjuntamente con la ecuación de estado. Los valores de los parámetros críticos resultan entonces:

$$v_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad RT_c = \frac{8a}{27b^2}$$

Si reescribimos la ecuación de estado en términos de las variables reducidas: $\pi = P/P_c$, $\tau = T/T_c$ y $\omega = v/v_c$ obtenemos:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2} \quad (339)$$

Notemos que la Ec.(339) no contiene ninguna referencia a las características del material. En otras palabras, esto predice que la ecuación de estado en variables reducidas es una **propiedad universal** de los gases. Esto se conoce como **ley de estados correspondientes**. En particular, esta implica que la curva de coexistencia debería ser independiente del material si graficada en función de variables reducidas. Este hecho se verifica experimentalmente, al menos en las cercanías del punto crítico, tal como se muestra en la² Fig.29.

²Extraído de *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, H. E. Stanley, Clarendon Press - Oxford, 1971

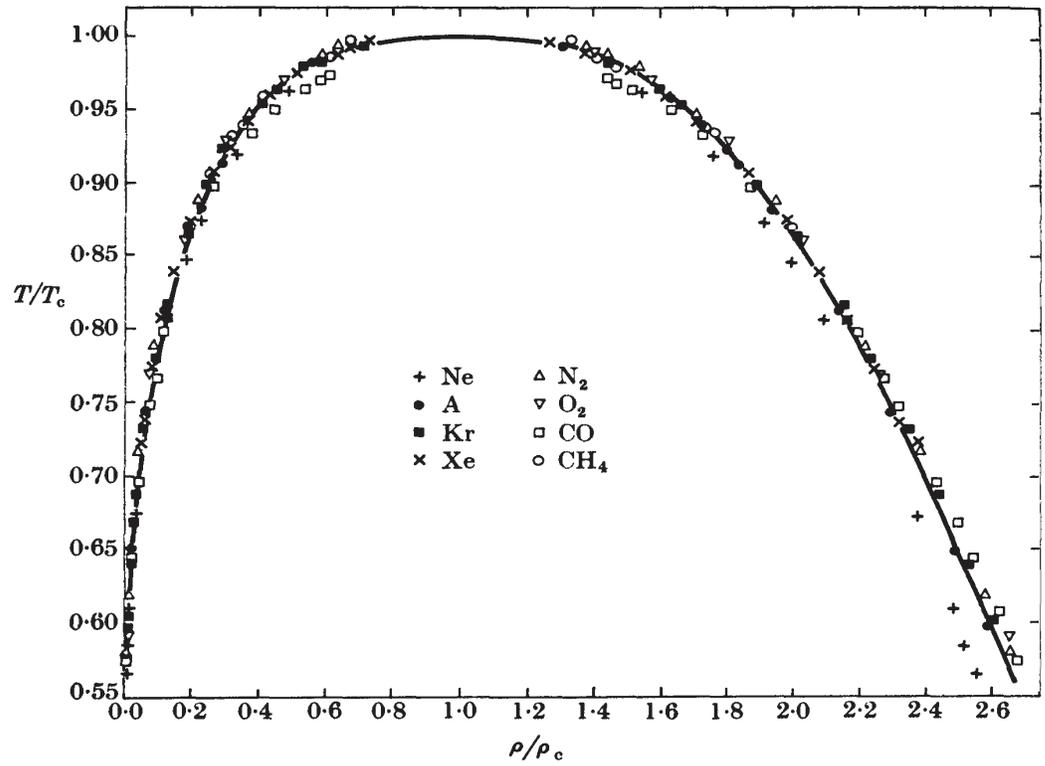


Figura 29: Curvas de coexistencia temperatura vs. densidad para 8 gases diferentes en función de variables reducidas.