

## II Diagrama de fases del agua.

(1pt) Considere dos sistemas de una misma especie en interacción térmica, mecánica y química (pueden intercambiar partículas).

- a) Escriba la primera ley para la variación de la energía total  $dE = dE_1 + dE_2$ , y obtenga una expresión para la variación de entropía total  $dS(E_1, V_1, N_1)$ , si  $V = V_1 + V_2$  es constante.
- b) Deduzca las condiciones de equilibrio.
- c) En ausencia de equilibrio mecánico, en que dirección fluyen las partículas para cumplir  $dS \geq 0$  si en una situación inicial  $\mu_1 < \mu_2$ ?

2. (0.5pt) Muestre que en un punto del diagrama  $\{P, T\}$  una especie existiera en la fase con menor potencial químico (use la relación de Euler para re-escribir  $G = E - TS + PV$ ).
3. (1pt) Aplique la relación de Gibbs-Duhem a cada fase,  $SdT - VdP + Nd\mu = 0$ , para demostrar que el equilibrio químico entre dos fases  $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$  implica que

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2},$$

donde  $s$  y  $v$  son entropía y volumen específicos.  $\Delta s = L/T$  define el calor latente  $L$ .

4. (1pt) Estudie las curvas de coexistencia vapor-líquido y vapor-sólido en el diagrama  $\{P, T\}$ : Si el vapor es ideal, obtenga la forma de  $P(T)$  en función de estados de referencias  $\{P_o, T_o\}$  bajo la hipótesis que  $L$  es constante.
5. (1pt) Estudie la curva de coexistencia hielo-líquido, si  $L$  y  $\Delta v$  son independientes de  $T$ . Para determinar signos use la observación que el volumen del agua aumenta al solidificarse, y discuta el signo de  $\Delta s$ .
6. (1.5+pt) Resuma bosquejando las curvas de coexistencia en un diagrama  $\{P, T\}$ , destacando los casos límites  $T, P \rightarrow 0, \infty$ .  
Complemente el diagrama de fases con toda la información de la que disponga. En particular ubique y defina el punto crítico, y el punto triple. Interprete el diagrama en términos de la regla de fases de Gibbs. Anote las relaciones entre potenciales químicos.

II DIAGRAMA DE FASES DEL AGUA:

## 1. INTERACCIÓN TÉRMICA DE 2 SISTEMAS DE UNA MISMA ESPECIE (MECÁNICA Y QUÍMICA)

$$a) dE_i = T_i ds_i - p_i dv_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i$$

SISTEMA AISLADO:  $\{A_1 + A_2\}$ 

LA ENERGÍA Y LA ENTROPÍA SON MAGNITUDES EXTENSIVAS:

$$dE = dE_1 + dE_2$$

$$ds = ds_1 + ds_2$$

PARA UNA SOLA ESPECIE:

$$ds = \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] dE_1 + \left[ \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right] dV_1 - \left[ \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right] dN_1$$

$$dE_1 = -dE_2$$

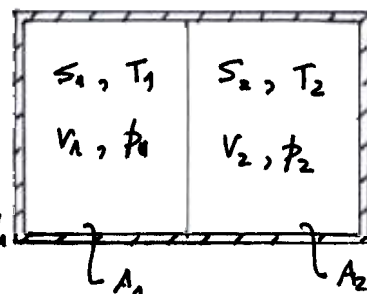
$$E = cte$$

$$dV_1 = -dV_2$$

$$V = cte$$

$$dN_1 = -dN_2$$

$$N = cte$$

b) EN EL EQUILIBRIO LA ENTROPÍA TIENDE A SER MÁXIMA  $\rightarrow ds = 0$  $\rightarrow$  COMO LOS DIFERENCIALES SON LINEALMENTE INDEPENDIENTES:

$$\Rightarrow \boxed{T_1 = T_2} \quad \boxed{p_1 = p_2} \quad \boxed{\mu_1 = \mu_2} \quad \leftarrow \text{CONDICIONES DE EQUILIBRIO.}$$

c) PARA CUMPLIR  $ds \geq 0$  EN AUSENCIA DE EQUILIBRIO MECÁNICO DEBE HABER UNA DISMINUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE  $A_1$ , ES DECIR,  $dN_1 < 0$  SI  $\mu_1 > \mu_2$ 

$\therefore$  LAS PARTÍCULAS FLUYEN DE UNA REGIÓN DE MAYOR POTENCIAL QUÍMICO A UNA DE MENOR POTENCIAL QUÍMICO.

2. A  $T$  Y  $p$  CONSTANTES EL POTENCIAL TERMODINÁMICO ES  $G = U - TS + pV$  EL CUAL DEBE SER MÍNIMO: $\rightarrow$  UTILIZANDO LA RELACIÓN DE EULER SE OBTIENE:  $dG = \sum_{k=1}^K \mu_k dN_k$ 

$$\Rightarrow G = \sum_{k=1}^K \mu_k dN_k \quad \rightarrow \quad \mu_1(T, p) N_1 + \mu_2(T, p) N_2 = G_{\min}$$

$$\text{COMO } \mu_2 > \mu_1 \Rightarrow N_2 = 0$$

TODAS LAS PARTÍCULAS PASAN A  $A_1$  DONDE EL POTENCIAL QUÍMICO ES MENOR

3. EQUILIBRIO ENTRE 2 FASES:  $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \Rightarrow d\mu_1 = d\mu_2$

DE LA RELACIÓN DE GIBBS-DUHEM OBTENEMOS:

$$\left. \begin{aligned} 0 &= S_1 dT_1 - V_1 dp_1 + N_1 d\mu_1 \\ 0 &= S_2 dT_2 - V_2 dp_2 + N_2 d\mu_2 \end{aligned} \right\} d\mu_1 = d\mu_2$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\left[ \frac{S_2}{N_2} - \frac{S_1}{N_1} \right]}{\left[ \frac{V_2}{N_2} - \frac{V_1}{N_1} \right]}$$

DEFINIMOS  $\frac{S_i}{N_i} = s_i$   $\frac{V_i}{N_i} = v_i$

COMO LA ENTROPIA Y VOLUMEN ESPECÍFICOS RESPECTIVAMENTE.

$$\therefore \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{\Delta v}}$$

$\Delta s = \frac{L}{T}$  DEFINE EL CALOR LATENTE.

4. CURVA VAPOR - LÍQUIDO (VAPOR = GAS IDEAL)

↳ EN ESTE CASO  $v_{\text{vapor}} \gg v_{\text{líquido}} \Rightarrow \Delta v \approx v_{\text{vapor}}$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T v_{\text{vapor}}}$$

COMO TOMAMOS EL VAPOR ANÁLOGO A UN GAS IDEAL, EL VOLUMEN DE UN MOL DE VAPOR ESTA DADO POR LA ECN. DE GASES IDEALES:

$$v_{\text{vapor}} = \frac{RT}{p}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L p}{R T^2} \quad \rightarrow \quad \boxed{p_{v.l} = p_0 e^{-\frac{L}{RT}}}$$

ANALICEMOS LA PENDIENTE DE ESTA CURVA:

$$- \Delta v = v_{\text{líquido}} - v_{\text{vapor}} \rightarrow \Delta v > 0 \quad \frac{dp}{dT} > 0 \quad \text{PENDIENTE POSITIVA}$$

$$\Delta s = s_{\text{vapor}} - s_{\text{líquido}} > 0$$

CURVA VAPOR - SÓLIDO  $\rightarrow$  CORRESPONDE A UNA ECN DE LA MISMA FORMA QUE UNA VAPOR - LÍQUIDO PERO CON DISTINTO CALOR LATENTE Y MENOR PENDIENTE, YA QUE:

$$s_{\text{vapor}} > s_{\text{líquido}} > s_{\text{sólido}} \quad (\text{LA PENDIENTE SIGUE SIENDO POSITIVA.})$$

5. CURVA HIELO - LÍQUIDO:  $L$  Y  $\Delta v$  SON INDEP. DE  $T$ , LUEGO:

$$dp = \frac{L}{T} \frac{dT}{\Delta v} \Rightarrow p(T) - p_0 = \frac{L}{\Delta v} \ln \left[ \frac{T}{T_0} \right]$$

ANALICEMOS LA PENDIENTE DE ESTA CURVA:

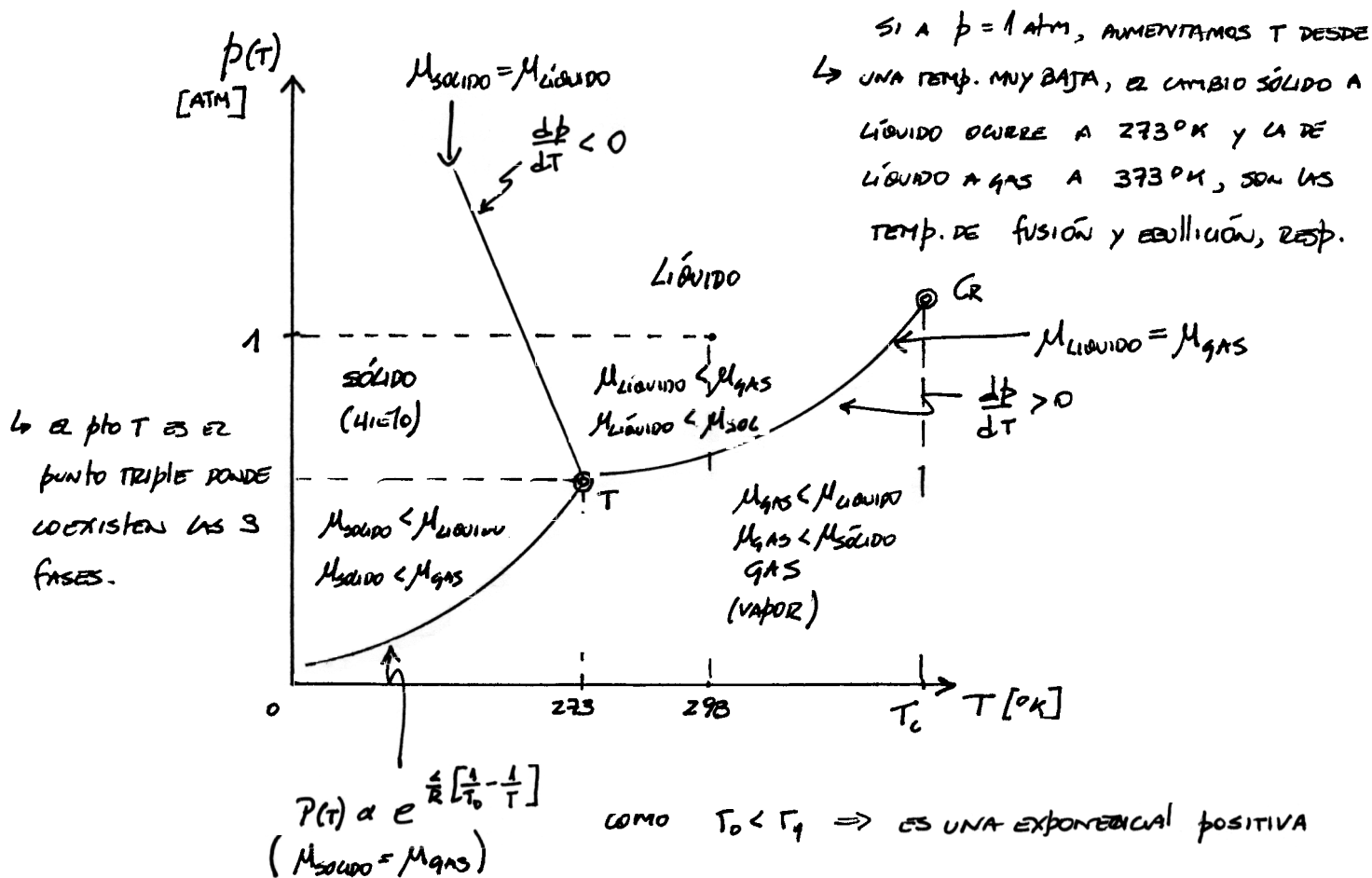
↳ EL VOLUMEN DEL AGUA AUMENTA AL SOLIDIFICARSE:

$$\Delta V = V_{\text{líquido}} - V_{\text{hielo}} < 0$$

↳ ADemás, LA ENTROPÍA DE UN SÓLIDO ES MUCHO MENOR QUE LA DE UN LÍQUIDO:

$$\Delta S = S_{\text{líquido}} - S_{\text{hielo}} > 0$$

$$\frac{dp}{dT} < 0 \quad (\text{PENDIENTE NEGATIVA})$$



↳ EN EL PUNTO  $p = 1 \text{ atm}$  y  $T = 298^\circ \text{K}$  ( $p$  y  $T$  AMBIENTE) EL ESTADO MÁS ESTABLE ES EL LÍQUIDO

↳ EL PUNTO Cr ( $T_c = 647^\circ \text{K}$  y  $p = 218 \text{ atm}$  PARA EL AGUA) CORRESPONDE AL PUNTO CRÍTICO, Y A TEMPERATURAS SUPERIORES NO SE PUEDE DISTINGUIR LA FASE ( $\Delta S = 0$ ), POR SOBRE ESTE PUNTO EL GAS SE CONVIERTE EN UN FLUIDO SUPERCRÍTICO.

INTERPRETACIÓN SEGÚN LA REGLA DE FASES DE GIBBS.

$$F = K + 2 - p - R$$

$p$  FASES,  $K$  ESPECIES,  $R$  RXNS QUÍMICAS

$\uparrow$  # DE VARIABLES INTENSIVAS NECESARIAS PARA CARACTERIZAR UN SISTEMA.

por ejemplo: CASO DE 2 FASES (LIQUIDO - GAS) PARA UNA SOLA ESPECIE

$F = 1 \Rightarrow$  podemos variar solamente una variable intensiva (Temp).

CASO DE 3 FASES  $\rightarrow F = 0$ .