

Clase 19

Ecuación de Clausius-Clapeyron

- La regla de fases de Gibbs nos dice que si tenemos un componente (**K=1**) líquido que convive con su vapor en equilibrio dentro del mismo sistema (**P=2**), entonces solo existe una variable de estado intensiva independiente, y por ejemplo la presión está determinada por la temperatura.
- ¿Que forma tiene la función **P(T)** en una mezcla vapor-líquido?
- La condición de equilibrio termodinámico implica:

$$T_{li} = T_v \quad ; \quad P_{li} = P_v \quad ; \quad \mu_{li} = \mu_v$$

- La relación de Gibbs-Duhem implica que estas tres ecuaciones no son independientes entre sí, ya que siempre podemos escribir una variable intensiva como función de las otras variables intensivas. En particular el potencial químico μ puede escribirse como una función de **T** y **P**.

$$\mu_{li}(T, P) = \mu_v(T, P)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

- Esto implica que un cambio $d\mathbf{T}$ en la temperatura del sistema debe ir acompañado de un cambio $d\mathbf{P}$, de modo que el cambio en el potencial químico de ambas fases sea igual. Utilizando la relación de Gibbs-Duhem tenemos:

$$d\mu_{li}(P, T) = -\frac{S_{li}}{N_{li}}dT + \frac{V_{li}}{N_{li}}dP$$

$$d\mu_v(P, T) = -\frac{S_v}{N_v}dT + \frac{V_v}{N_v}dP$$

- Igualando ambos diferenciales y definiendo la entropía por partícula y el volumen por partícula:

$$s = \frac{S}{N} \quad ; \quad v = \frac{V}{N}$$

tenemos que:

$$dP(v_{li} - v_v) = dT(s_{li} - s_v)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

- O equivalentemente:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_{li} - s_v}{v_{li} - v_v}$$

- Esta es la ecuación de Clausius-Clapeyron. Es una ecuación diferencial para la presión en función de la temperatura **P(T)** y puede ser resuelta si conocemos la entropía y el volumen por partícula en función de **T** y **P**.

Ecuación de Clausius-Clapeyron

- Si el sistema está en equilibrio a **T** constante, considerando la entropía por partícula tenemos que:

$$s_v - s_{li} = \frac{S_v}{N_v} - \frac{S_{li}}{N_{li}} = \frac{\Delta Q'_{li \rightarrow v}}{T}$$

donde $\Delta Q'_{li \rightarrow v}$ es el calor necesario para evaporar una partícula desde la fase líquida a la fase gaseosa, el cual en principio puede ser una función de **T** y **P**, pero en la práctica, este **calor de evaporación por partícula** puede ser considerado constante para cambios pequeños en **T** y **P**.

- Reemplazando en la ecuación de Clausius-Clapeyron (notar signo) tenemos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q'_{li \rightarrow v}}{T(v_v - v_{li})} = f(P, T)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

- A temperaturas y presiones por debajo del punto crítico se suele tener que $v_v \gg v_{li}$. Por ejemplo, un mol de gas ideal en condiciones standard ocupa un volumen de 22400 cm³ mientras que un mol de agua líquida en condiciones standard ocupa un volumen de 18 cm³. Haciendo esta aproximación tenemos:

$$\frac{dP}{dT} \simeq \frac{\Delta Q'_{li \rightarrow v}}{T v_v}$$

- Esta aproximación falla al acercarnos al punto crítico donde $v_v \sim v_{li}$ y $\Delta Q'_{li \rightarrow v} \sim 0$. Al aproximarnos al punto crítico dP/dT tiende a una constante.
- El calor de evaporación y el volumen pueden ser introducidos por partícula o por mol en esta ecuación.

Ecuación de Clausius-Clapeyron

- **Ejemplo:** Calculemos la función $P(T)$ en una mezcla líquido-vapor asumiendo que el calor de evaporación molar es constante y que el vapor se comporta como un gas ideal.

- Tenemos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q'}{T v_v}$$

- Con:

$$v_v = \frac{V_v}{N_v} = \frac{kT}{P}$$

- Por lo tanto tenemos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q'}{k} \frac{P}{T^2}$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

- Separando variables e integrando desde un estado $\{P_0, T_0\}$ a un estado $\{P, T\}$:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

- O equivalentemente:

$$P(T) = P_0(T_0) \exp \left(-\frac{\Delta Q'}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)$$

por lo tanto la presión aumenta exponencialmente con la temperatura.

- La misma expresión se aplica a la sublimación de un sólido ($v_v \gg v_{sol}$) pero el **calor de sublimación molar** suele ser mayor que el de evaporación, por lo que la pendiente de la curva es mayor. Ambas curvas (la de sublimación y la de evaporación) se cruzan en el **punto triple**.

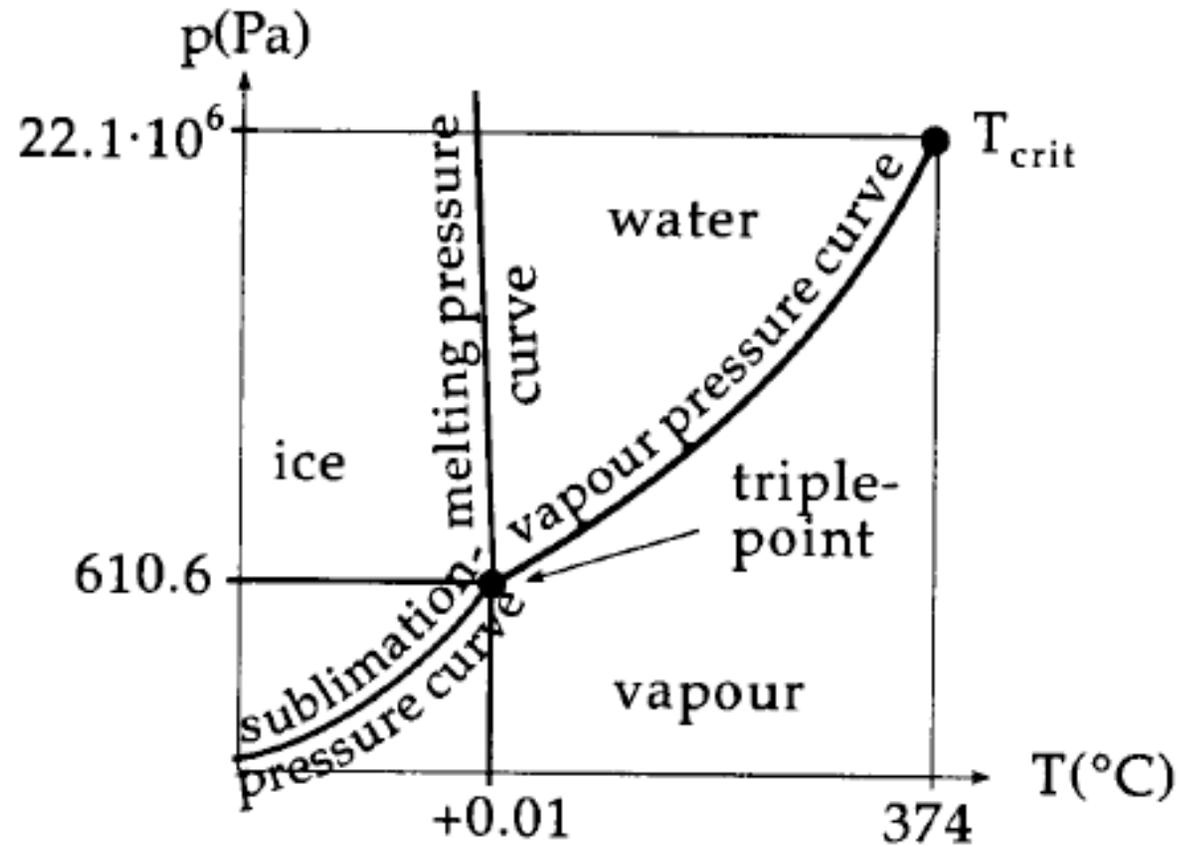
Ecuación de Clausius-Clapeyron

- Para calcular la **curva de fundición** (sólido - líquido) no podemos aplicar la misma aproximación que usamos para la de sublimación y evaporación ya que $v_{sol} \sim v_{li}$. Por lo tanto debemos volver a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q'_{sol \rightarrow li}}{T(v_{li} - v_{sol})}$$

- Por definición la curva de fundición **P(T)** debe partir desde el **punto triple**. El mismo hecho de que $v_{sol} \sim v_{li}$ implica que las curvas de fundición poseen pendientes muy altas en el diagrama **PT**, y en el caso específico en que $v_{sol} = v_{li}$ la curva de fundición es vertical.
- Para la mayoría de los materiales $v_{sol} < v_{li}$ y por lo tanto **dP/dT > 0**. En el caso particular del agua se tiene que $v_{sol} > v_{li}$ (el hielo es menos denso que el agua líquida) y la curva de fundición tiene pendiente negativa (**dP/dT < 0**). Este efecto se conoce como la **“anomalía del agua”**.

Ecuación de Clausius-Clapeyron



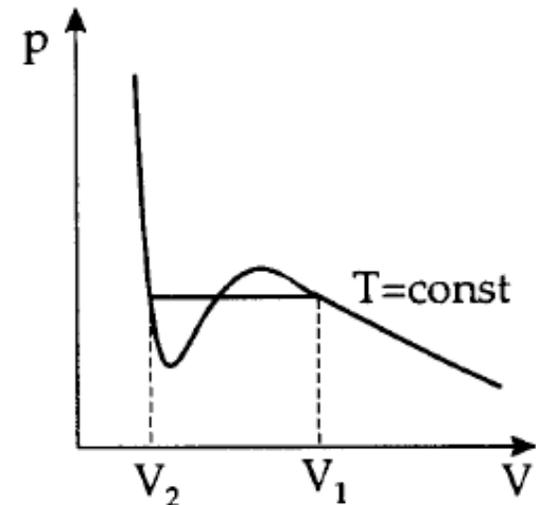
Construcción de Maxwell

- Cuando vimos la ecuación de estado de van der Waals para gases reales vimos que para isothermas bajo una cierta temperatura crítica existen rangos de volúmenes en los que se observa un comportamiento no físico de la materia (e.g. $dP/dV > 0$ y hasta $P < 0$).

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

- Estas inconsistencias pueden ser salvadas considerando la transición de fase desde un estado líquido a un estado gaseoso. Bajo una cierta temperatura crítica, un gas que es comprimido a temperatura constante cambiará de fase y comenzará a condensarse bajo un cierto volumen V_1 hasta estar completamente en la fase líquida bajo un volumen V_2 .

- Como en una mezcla de vapor-líquido la presión del vapor $P_v(T)$ es solo una función de T y no depende del volumen, entonces necesariamente debe ser constante entre los volúmenes V_1 y V_2 a lo largo de una isoterma.



Construcción de Maxwell

- Durante la transición de fase ni la densidad del líquido (\mathbf{N}/\mathbf{V}_2) ni la densidad del vapor (\mathbf{N}/\mathbf{V}_1) cambian. El aumento en la densidad del sistema total durante la condensación se debe simplemente a el aumento en la fracción de las partículas que se encuentran en la fase líquida y la consiguiente disminución del volumen ocupado por la fase gaseosa.
- Un método para calcular $\mathbf{P}(\mathbf{T})$ durante la transición es usando la llamada **construcción de Maxwell**. Este método se basa en el hecho de que la energía interna \mathbf{U} es una función de estado con un diferencial exacto. Por lo tanto el cambio en la energía interna de un sistema con un número de partículas constante ($d\mathbf{N}=\mathbf{0}$) durante una transición de fase a temperatura constante (i.e. a lo largo de una isoterma) no depende de la trayectoria que siga el proceso. Tenemos:

$$\Delta U = T(S_2 - S_1) - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

donde \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 y \mathbf{V}_1 , \mathbf{V}_2 son la entropía y el volumen del sistema en los extremos de la transición de gas a líquido.

Construcción de Maxwell

- Como U es función de estado el cambio en U debe ser igual si seguimos una trayectoria a presión constante que si seguimos la isoterma de van der Waals. En el primer caso tenemos:

$$P(V) = P_{li} = P_v = cte.$$

y en el segundo caso (con **T=cte.**) tenemos:

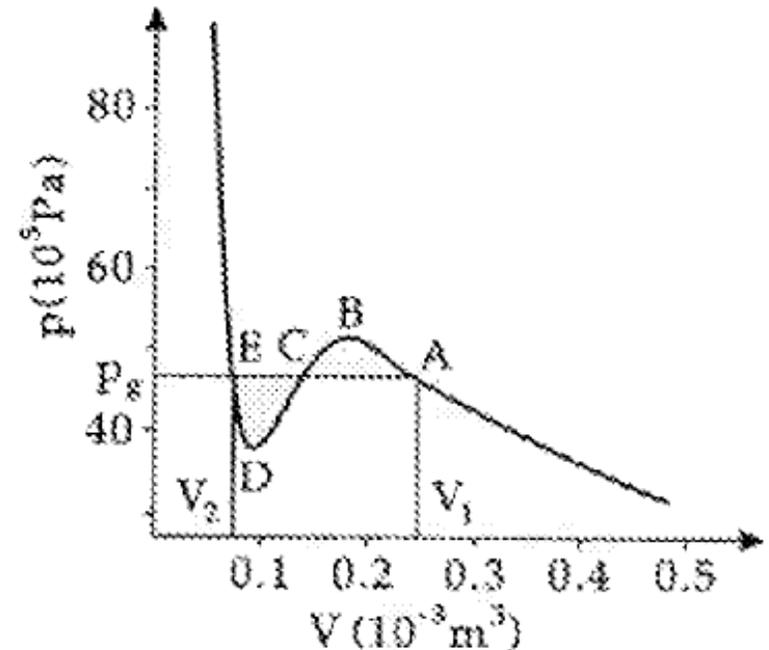
$$P(V) = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

- Por lo tanto en el caso I:

$$\Delta U_1 = \Delta Q - P_v(V_2 - V_1)$$

donde definimos el **calor latente**:

$$\Delta Q = T(S_2 - S_1)$$



Construcción de Maxwell

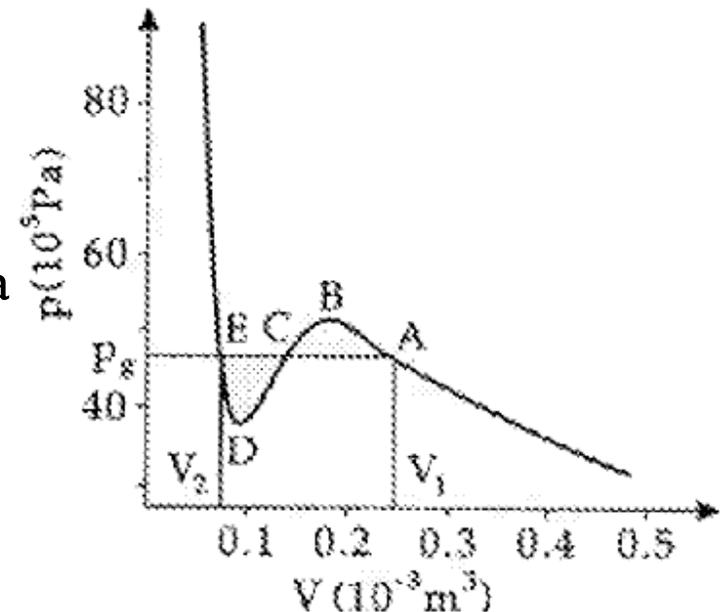
- En el caso 2 en cambio tenemos:

$$\Delta U_2 = \Delta Q - NkT \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} - N^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

- Igualando ΔU_1 y ΔU_2 tenemos:

$$-P_v(V_2 - V_1) = -NkT \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} - N^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

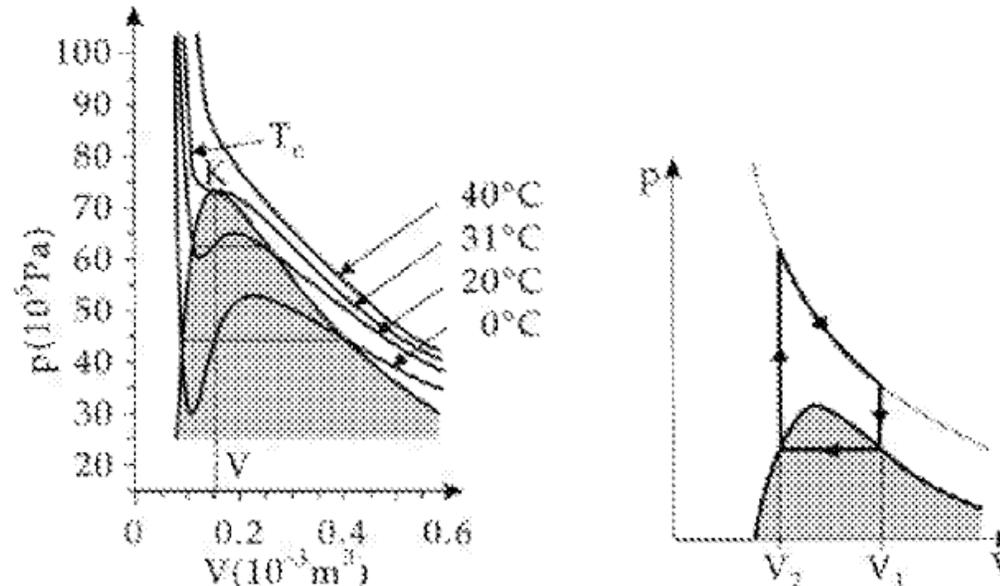
- En principio podemos reemplazar $V_2(P_v, T)$ y $V_1(P_v, T)$ usando la ecuación de van der Waals y despejar P_v para obtener $P_v(T)$. Pero hay una forma fácil de interpretar esta ecuación: al área del rectángulo bajo la línea recta entre **A** y **E** en la figura es igual al área bajo la isoterma de van der Waals entre estos dos puntos. Eso implica que el área entre la línea recta y la isoterma de van der Waals bajo **ABC** es igual al área sobre **CDE**.



Construcción de Maxwell

- Esta es la **construcción de Maxwell**. Es una construcción geométrica en el diagrama PV que nos dice que la presión de equilibrio de una mezcla líquido-vapor se puede obtener forzando la igualdad entre éstas dos áreas.
- Si dibujamos los puntos **A** y **E** para varias isothermas a distintas temperaturas y los unimos podemos construir el límite de la zona de coexistencia líquido-vapor. Dentro de esta zona las isothermas deben ser reemplazadas por líneas horizontales de **P=cte**. El máximo de esta curva corresponde a una presión **P_{crit}** y a una isoterma **T_{crit}** que están asociadas con el **punto crítico**.
- Sobre el punto crítico la distinción entre gases y líquidos desaparece ya que un gas y un líquido tienen la misma densidad (**V₁=V₂**).

CO₂



Construcción de Maxwell

- La presión y temperatura del punto crítico puede calcularse exigiendo que éste sea al mismo tiempo un extremo y un punto de inflexión de la isoterma:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T_{cr}, V_{cr}} = 0 \quad ; \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T_{cr}, V_{cr}} = 0$$

CO₂

