

# Transiciones de fase de primer orden

## Esquema

1. Introducción: diagrama P/T de una sustancia pura típica
2. Un ejemplo introductorio: transición líquido-gas en un fluido ideal de van der Waals.
3. Generalizando: Transiciones de fase en un sistema de un componente
4. Discontinuidad en la entropía: Calor latente
5. Capacidad calorífica. Histéresis térmica.
- 6 Curva de coexistencia de fases. Ecuación de Clapeyron y aproximación de Clausius-Clapeyron
7. Transiciones de fase de primer orden en sistemas de varios componentes. Regla de las fases de Gibbs
8. Diagramas de fase en sistemas binarios. Ejemplos.

# Introducción

\* En la vida diaria observamos que al aplicar calor a un trozo de hielo a presión constante (atmosférica) la temperatura aumenta hasta que llega un momento (a  $T = 273.15 \text{ K} \equiv 0^\circ\text{C}$ ) en que comienza fundirse y pasa a líquido.

\* Mientras coexisten hielo y agua líquida al aportar calor "sorprendentemente" no aumenta la temperatura sino que se funde más hielo. Se ha medido experimentalmente que para fundir un gramo de hielo se necesita aportar 335 J de calor (unas 80 calorías).

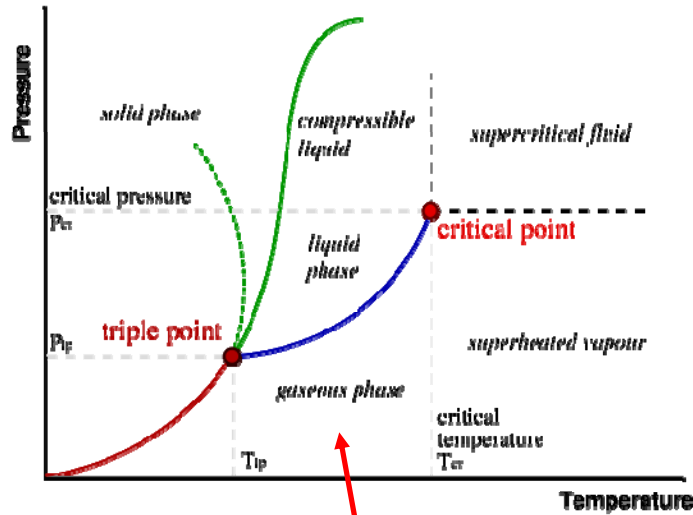
\*Una vez fundido todo el hielo, el agua líquida se sigue calentando pero a 373.15 K comienza a evaporarse. Mientras hay agua y vapor la temperatura permanece constante otra vez y se necesitan 2260 J para evaporar un gramo de agua líquida.

\*Estos fenómenos no son tan *sorprendentes* porque de hecho ocurren de forma parecida A TODAS LAS SUSTANCIAS.

\*Familiarmente se les llama "cambios de estado", pero muy frecuentemente también ocurren fenómenos similares en que ambos "estados" son sólidos (con diferente estructura cristalina, o uno magnético y otro no etc), o los dos líquidos, o los dos gases por lo que científicamente se llaman **TRANSICIONES DE FASE**

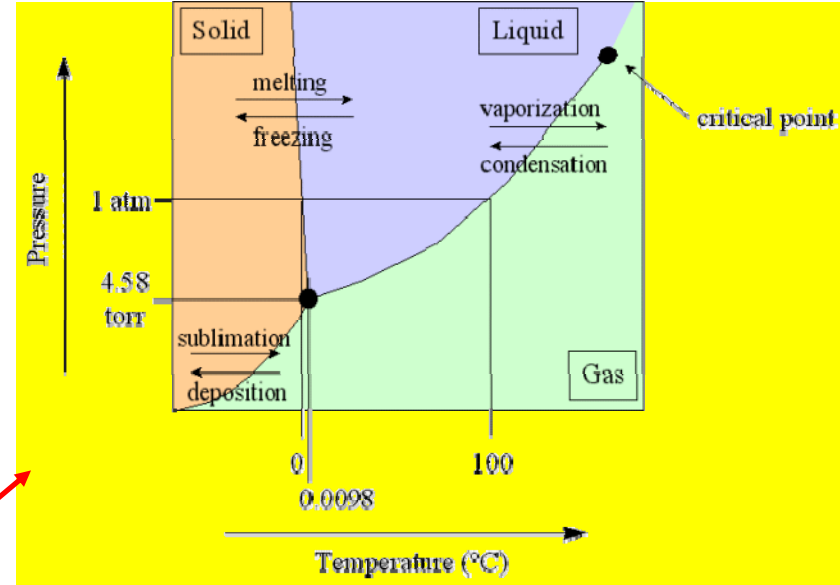
\***FASES** son distintas formas de presentarse la materia con distintas propiedades (por ejemplo distinta densidad, composición, estructura cristalina, conductividad eléctrica, etc) y que pueden coexistir en equilibrio a la misma presión y temperatura, con un cambio discontinuo de los parámetros extensivos molares al pasar de una fase a otra

# Diagrama P-T de un caso real: Diagrama de fases del agua

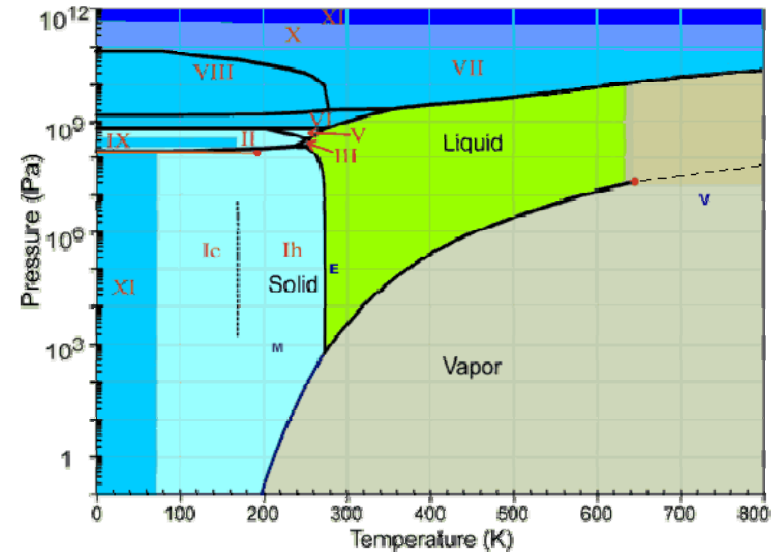


Caso típico (esquemático)

Agua ( en escala lineal, para bajas presiones)



Agua ( $P$  en escala logarítmica)



# Transición líquido-gas en un fluido ideal de van der Waals

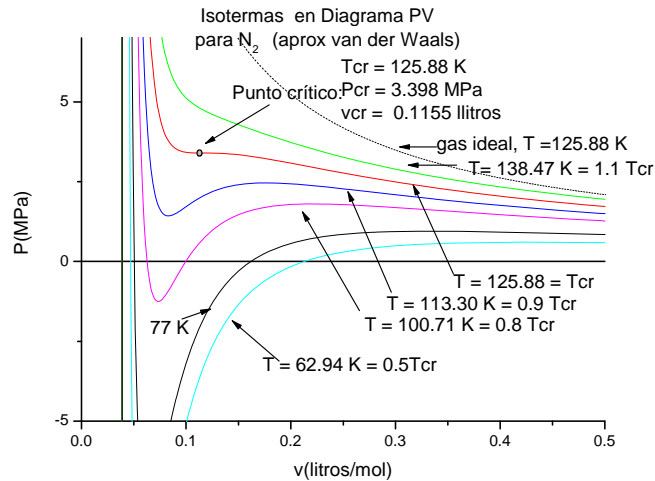


Fig1: Isothermas teóricas para  $N_2$ ,  
cerca de  $T = 125.88 \text{ K}$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

OBSERVAR:

- \* Fig2: Zona FJKLM inestable: De J pasa a Q y de L a C
- \* Fig 3: F-D y O-M metaestable (localmente estable)
- \* Puntos O y D:  $g(O) = g(D)$  se diferencian en  $v$

**Si el sistema ha seguido desde D a E y F**

- \* A partir del punto F todo él salta al punto R repentinamente (disminuye  $g \Rightarrow$  irreversible)

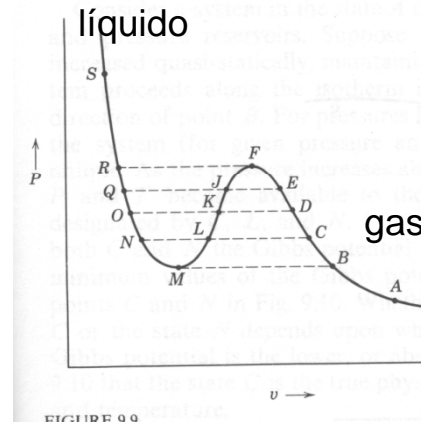


Fig2: una isoterma, esquemática

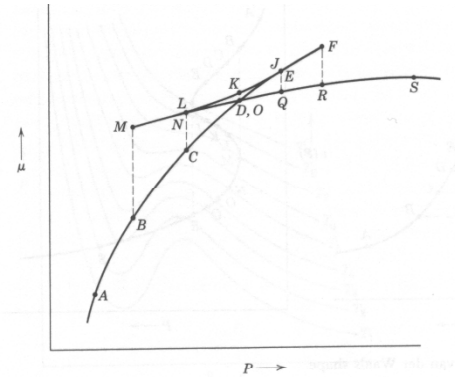


Fig3:  $m = g(P) T = cte$

Misma isoterma de la fig. 2

$$\mu = g = h - TS = -\frac{2a}{v} + RT \left( c + \frac{v}{v-b} \right) - RT \ln[(v-b)T^c] + cte$$

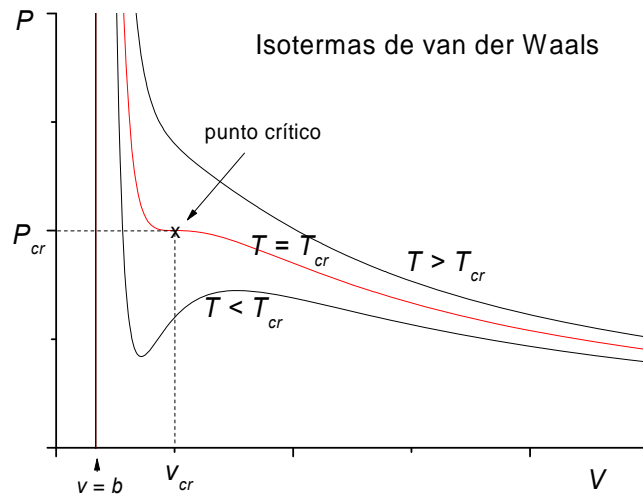
**Disminuimos el volumen a  $T = cte$  desde A, pasando por B C...:**

- \* Al llegar a D el sistema puede seguir a E pero tiene menor energía libre si se descompone en dos partes, de diferente densidad en D y O

**TRANSICION DE FASE EN D-O**

- \* Posteriores disminuciones del volumen  $\Rightarrow$  aumenta la cantidad de fase en O
- \* Todo el sistema está en O  $\Rightarrow$  sigue por R, S ...

# El punto crítico (del griego “κρίσις” (pronunciado: krisis) = “separación”)



La isoterma crítica  $T_{cr}$  es la que separa dos comportamientos:

a) si  $T \geq T_{cr}$

\*  $P \downarrow$  cuando  $v \uparrow$  siempre:  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$

\* Para cada valor de  $P$  sólo hay un valor de  $v$

\* El sistema es siempre homogéneo y estable

b) Si  $T < T_{cr}$

\* Hay valores de  $v$  en que  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0$  (inestable)

\* Para algunas  $P$  hay dos valores diferentes de  $v$  posibles (y uno imposible, por inestable)

\* Hay un punto de inflexión:  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$

El punto crítico es aquél en que se cumple, además de la ecuación de estado:

$$a) \quad P_{cr} = \frac{RT_{cr}}{v_{cr} - b} - \frac{a}{v_{cr}^2}$$

$$b) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \Rightarrow \frac{RT_{cr}}{(v_{cr} - b)^2} = 2 \frac{a}{v_{cr}^3}$$

$$c) \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \Rightarrow \frac{2RT_{cr}}{(v_{cr} - b)^3} = 6 \frac{a}{v_{cr}^4}$$

De aquí:

$$b) \Rightarrow \frac{v_{cr} - b}{2} = \frac{v_{cr}}{3} \Rightarrow v_{cr} = 3b$$

$$b) \Rightarrow \frac{RT_{cr}}{(3b - b)^2} = 2 \frac{a}{27b^3} \Rightarrow T_{cr} = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

$$a) \quad P_{cr} = \frac{\left(\frac{8a}{27b}\right)}{3b - b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

## Ecuaciones adimensionales: estados correspondientes

Definamos las variables adimensionales  $P', T'$  y  $v'$

$$P' \equiv P/P_{cr} = \frac{27b^2}{a} P \quad v' \equiv v/v_{cr} = v/3b \quad T' = T/T_{cr} = \frac{27b}{8aR} T$$

### Ley de estados correspondientes

La ecuación fundamental y todo lo demás se puede escribir de forma universal, para todos los gases de van der Waals, sin más que poner factores de escala apropiados en la presión, temperatura y volumen para cada gas

Ejemplos: Ecuación de estado. Sustituyendo la definición de  $P', T', v'$

$$P' = \frac{8T'}{3v'-1} - \frac{3}{v'^2}$$

Energía interna:  $u = cRT - \frac{a}{v} = c \frac{8a}{27b} T' - \frac{a}{3bv'}$

Definimos:  $u' \equiv u \frac{27b}{8a}$

Queda:

$$u' = cT' - \frac{9}{8v'}$$

Entalpía:

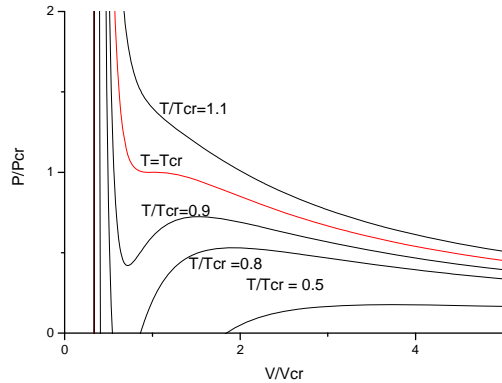
$$h = u + Pv = RT \left( c + \frac{v}{v-b} \right) - \frac{2a}{v} = \frac{8a}{27b} T' \left( c + \frac{3v'}{3v'-1} \right) - \frac{2a}{3bv'}$$

$$h' \equiv \frac{27b}{8a} h = T' \left( c + \frac{3v'}{3v'-1} \right) - \frac{9}{4v'}$$

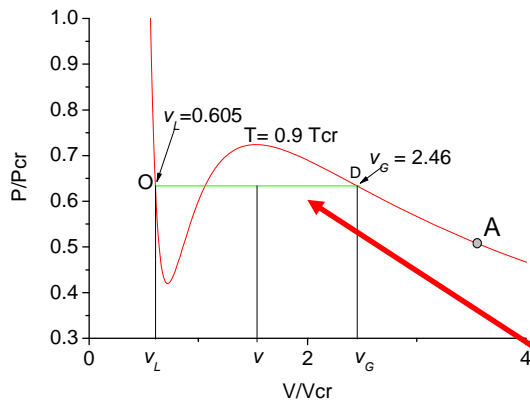
Entropía:  $s = R \ln \left[ (v-b) \left( u + \frac{a}{v} \right)^c \right] + cte$

$$s' \equiv \frac{s}{R} = c \ln T' + \ln \left( v' - \frac{1}{3} \right) + cte$$

# Isotermas



## Construcción de Maxwell



Isoterma a  $T=0.9 T_{cr}$

La transición ocurre a  $P$  tal que

# Fluido de van der Waals

Condición de coexistencia de fases:

$$g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

$$\Leftrightarrow \mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

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

$p$  cte:

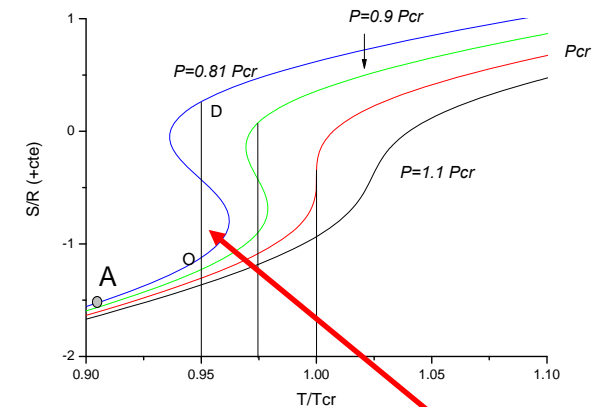
$$\mu = \mu_0(P) - \int s dT$$

$T$  cte:

$$\mu = \mu_A(T) + \int v dP$$

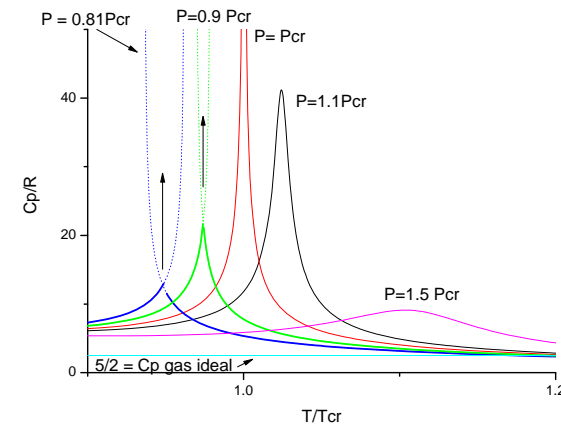
$$\int_0^D v dP = 0$$

# Isóbaras



$$\int_0^D s dT = 0$$

## Capacidad calorífica molar de van der Waals



Capacidad calorífica  $C_p$ .

En un experimento de calorimetría adiabática se superpondría el calor latente, dando un pico en la transición (teóricamente una delta de Dirac)

**Regla de la palanca.** Para un volumen molar medio  $v$  la fracción molar de líquido es

$$x_L \equiv \frac{N_L}{N_G + N_L} = \frac{v_G - v}{v_G - v_L}$$

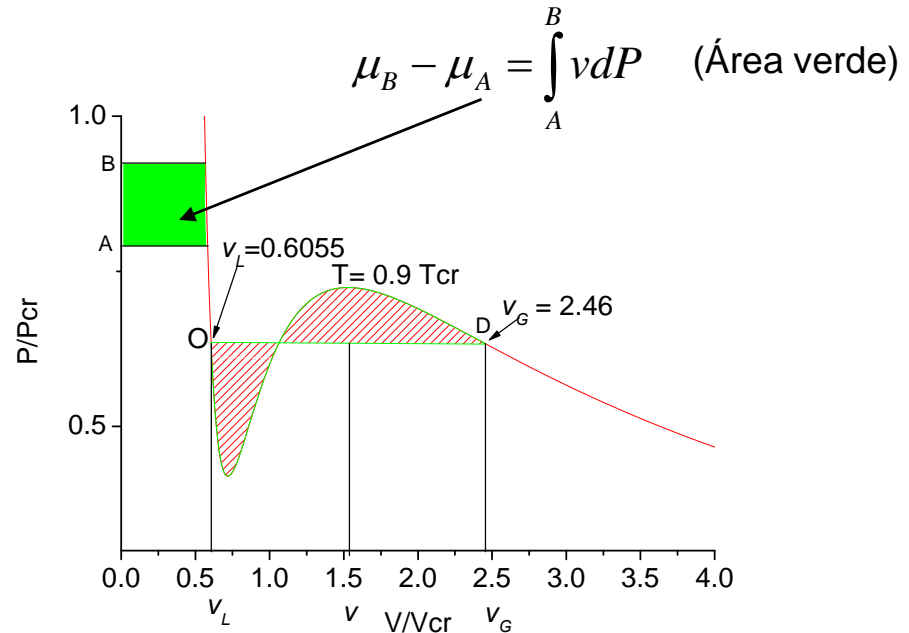
# Presión de vapor en fluido de van der Waals

Par obtener la presión de equilibrio de líquido y gas a T dada hay que hacer que:

$$\mu_O = \mu_D \Rightarrow \int_O^D v dP = 0$$

Solución gráfica (Maxwell):

Área rayada, comprendida entre la curva  $P(v)_T$  y la horizontal entre O y D, igual por arriba que por abajo



Ejemplo: Isotherma a  $T=0.9 T_{cr}$

La transición ocurre a  $P = 0.605 P_{cr}$

**Fórmula "analítica" (???)** En el caso de van der Waals la condición de equilibrio de fases se puede obtener haciendo la integral de arriba o escribiendo directamente  $g(T,v)$  e igualando para el líquido y el gas:

$$\ln(3v'_G - 1) + \frac{9}{4T'} \frac{1}{v'_G} - \frac{3v'_G}{3v'_G - 1} = \ln(3v'_L - 1) + \frac{9}{4T'} \frac{1}{v'_L} - \frac{3v'_L}{3v'_L - 1} \quad \text{MAL en pag 241 del Callen}$$

....Pero hay que obtener  $v'_G$  y  $v'_L$  numéricamente para sustituir en función de P y resolver la ec numéricamente  $\Rightarrow$  PROGRAM A vdW\_coex



# Programa vdW\_laten

Obtiene datos del fluido de van der Waals en situación de coexistencia líquido-gas

Hay que teclear la constante c (1.5 para monoatómico, 2.5 diatómico, etc)

Crea dos ficheros de texto :

Vdw\_coex.dat contiene datos de T,P, v gas, v líquido, calor latente en el estado de coexistencia de fases en equilibrio y los límites de estabilidad del gas y del líquido.

Clatente.dat contiene también datos en el límite de estabilidad del gas y del líquido.

Programa de transición de fase en fluido de van der Waals

Capac. calorífica cte  $C_v = cR$ ,  $c = 2.500000$

Significado: Columna 1: T/Tcr, Columna 2: P/Pcr (eq. liqu-gas)

Col 3: v líquido/vcr, Col 4: vgas/vcr (en equilibrio)

Col 5 y 6 v líquido máximo y presión (límite estabilidad líquido)

Col 7 y 8 v gas mínimo y presión (límite estabilidad gas)

Col 9:  $\Delta h \cdot 27b/8a = \text{clatente}$ , (multiplicar por  $8a/27b$  para obtenerla en J/mol)

Temp	p_vapor	vliqu	vgas	vlmax	plmin	vgmin	pgmax	hg-hl
0.999000	0.996005	0.940178	1.067042	0.964562	0.995851	1.037663	0.996143	0.189650
0.998000	0.992019	0.917266	1.097208	0.950485	0.991576	1.053968	0.992403	0.268081
0.997000	0.988043	0.900365	1.121401	0.939911	0.987216	1.066776	0.988736	0.328180
0.996000	0.984077	0.886555	1.142540	0.931145	0.982787	1.077780	0.985128	0.378775
0.995000	0.980120	0.874706	1.161756	0.923531	0.978297	1.087636	0.981569	0.423288
0.994000	0.976173	0.864243	1.179624	0.916735	0.973752	1.096680	0.978055	0.463474
0.993000	0.972235	0.854822	1.196487	0.910555	0.969156	1.105111	0.974581	0.500378
0.992000	0.968307	0.846223	1.212567	0.904864	0.964513	1.113058	0.971144	0.534679
0.991000	0.964388	0.838291	1.228019	0.899571	0.959826	1.120612	0.967741	0.566851
0.990000	0.960479	0.830914	1.242953	0.894609	0.955095	1.127839	0.964369	0.597236

# Energía libre "subyacente" I:

## Algo más sobre el mínimo de $G$ a $P, T = ctes$

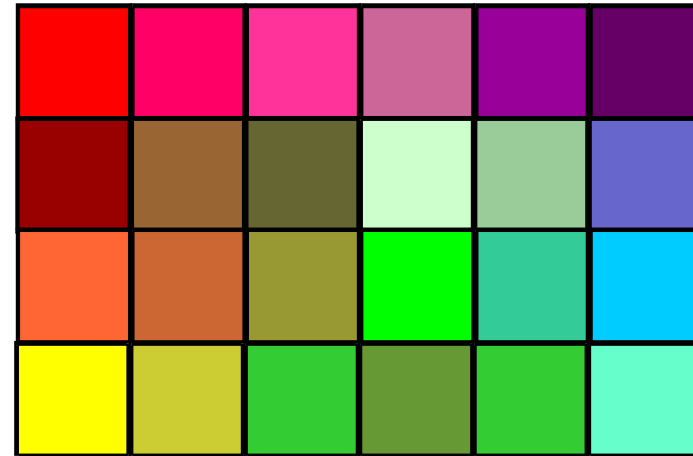
**Problema:** fuera del equilibrio la Termodinámica no nos puede decir casi nada :  $T, P, v$ , etc podrían ser diferentes en distintos puntos (representado por distintos colores en la figura)

Supongamos un sistema aislado con  $U, V$  y  $N$  ctes cuya ecuación fundamental en equilibrio es  $S_{eq}(U, V, N)$

Cuando el sistema **no está en equilibrio**:

a)  $S$  no está dado por la misma ecuación ya que  $S < S_{eq}$  (2º principio de Termodinámica)

b)  $S$  no depende sólo de  $U, V$  y  $N$  totales sino de cómo está apartado del equilibrio ( $P$  y  $T$  en cada punto)



Similarmente ocurre con los demás potenciales termodinámicos: En particular un sistema forzado a estar todo él a  $T$  y  $P$  fijas pero **NO EN EQUILIBRIO** porque  $V$  varía o porque no es el que corresponde al equilibrio  $G > G_{eq}$  (ya que  $G_{eq}$  es mínimo).  **$G$  se llama energía libre subyacente (Callen) o virtual.**

$G$  subyacente raramente se puede medir experimentalmente (es difícil medir fuera del equilibrio). Lo más normal es obtenerla sólo en modelos teóricos de Física Estadística

# Energía libre "subyacente" II:

## Algo más sobre el mínimo de $G$ a $P, T = ctes$

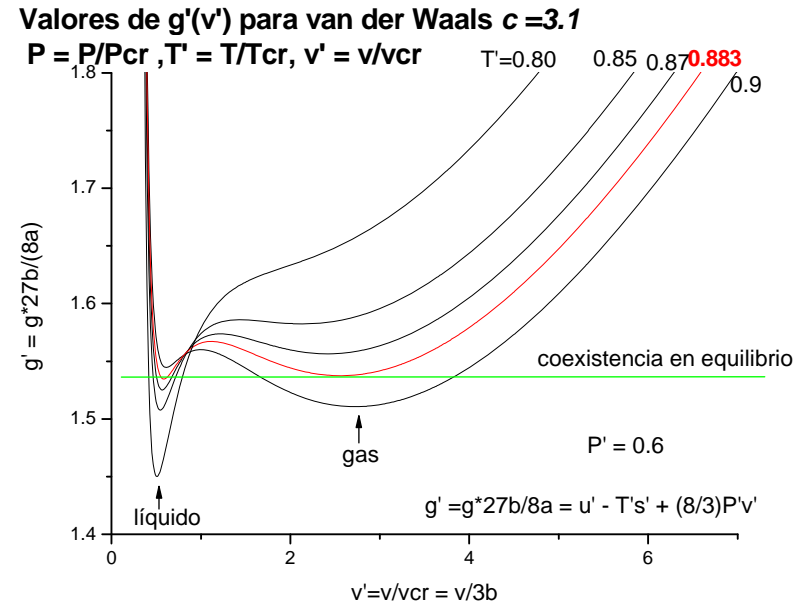
**Ejemplo:** 1 mol de Gas de van der Waals: dados  $T$ , y  $P=ctes$  ¿cuál es el volumen  $v$ ?

Ayuda: **Física Estadística:** Si el gas es homogéneo, **aunque no esté en equilibrio mecánico** (por ejemplo, se está expandiendo):

$$u = cRT - \frac{a}{v}; s = s_0 + cR \ln T + R \ln(v - b)$$

**Energía libre subyacente** : no es en equilibrio y depende de otros parámetros además de  $P$  y  $T$ . (en este caso ejemplo  $v$ )

$$g = cRT - Ts + Pv = cRT - \frac{a}{v} - T[s_0 + cR \ln T + R \ln(v - b)] + Pv$$



La figura muestra  $g$  como función de  $v$  a  $T$  y  $P$  ctes. Si  $P < P_{cr}$  (en la figura  $P = 0.6 P_{cr}$ ), hay dos mínimos que corresponden a situaciones de equilibrio localmente estables.

La temperatura a la que los dos mínimos tienen la misma altura es la de coexistencia en equilibrio de dos fases: "líquido" y "gas".

El valor de  $v$  que corresponde al equilibrio se obtiene haciendo que  $g(v)$  sea mínimo:

$$\text{a } P, T = \text{ctes}; \left( \frac{\partial g}{\partial v} \right)_{eq} = \frac{a}{v^2} - \frac{RT}{v-b} + P = 0 \Rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

(Otra forma de obtener la ec.de estado)

# Transiciones de fase de primer orden (caso general)

¿Que pasa si  $G$  "subyacente" tiene dos mínimos?

Examinemos la figura a **temperaturas crecientes**:

A  $T \leq T_1$ , el único valor de equilibrio es el de la izda:  $V_{eq} \cong V_1$

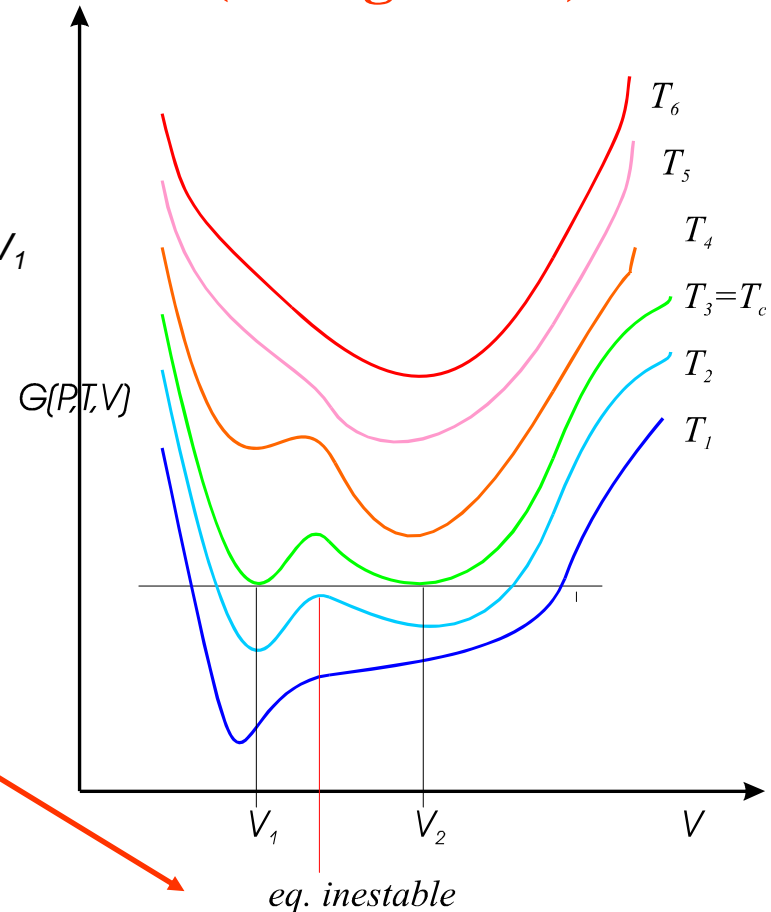
A  $T = T_2$ , hay dos valores de  $V$  en equilibrio localmente estables y uno inestable. El valor  $V_{eq} \cong V_1$  es de menor  $g$ . El otro es metaestable

A  $T = T_3 = T_c$  los dos mínimos (distinta densidad) corresponde a la misma  $G$  y pueden coexistir en equilibrio: **coexistencia de fases**

A  $T = T_4, > T_c$  el más estable es el de la derecha: el sistema puede permanecer en  $V_1$  pero a la larga alguna fluctuación lo llevará a  $V_2$

A  $T = T_5$ , sólo está el mínimo de la derecha. Si el sistema hubiera permanecido metaestable en el de la izquierda se volvería inestable y pasaría repentinamente la de la derecha.

**Disminuyendo  $T$ :** Todo a la inversa. La coexistencia en equilibrio es en  $T_c$ , pero el sistema podría permanecer metaestable en la derecha hasta que el mínimo desaparece.



**Histéresis térmica:** la transición puede ocurrir a más alta  $T$  calentando que enfriando

# Calor latente

Consideremos dos fases con distintas energías libres:  $g_1 \equiv \mu_1 = u_1 + Pv_1 - Ts_1 = h_1 - Ts_1$   
 $g_2 \equiv \mu_2 = u_2 + Pv_2 - Ts_2 = h_2 - Ts_2$

A baja  $T$  la fase estable es la de menor  $h$  (a baja  $P$  la de menor  $u$ )

A alta  $T$  la estable es la de mayor  $s$

A  $P$  dada, ocurrirá una transición en  $T_c(P)$  si se cumple que:

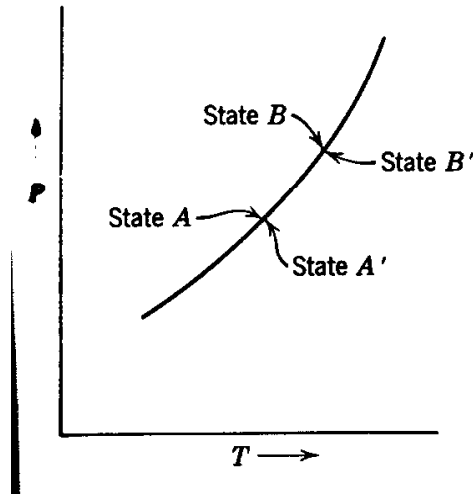
$$g_1 = g_2 \Rightarrow h_1(T_c, P) - T_c(P)s_1(T_c, P) = h_2(T_c, P) - T_c(P)s_2(T_c, P)$$

Es decir, que para pasar la transición, a un mol de sustancia hay que suministrarle una cantidad de calor llamado **CALOR LATENTE MOLAR** de transición:

$$L(P) = h_2 - h_1 = T_c(s_2 - s_1) = \Delta h = T_c \Delta s$$

- \* En la transición líquido-gas (van der Waals) y sólido-gas no es muy mala aproximación considerar  $L = \text{cte}$ , indepte de  $P$ , lejos del punto crítico (Ver datos en Callen)
- \* Hay casos (ejs. transición ferro-paramagnético y orden-desorden) donde  $\Delta S \cong \text{cte}$
- \* En general  $L$  depende de la presión.

## Ecuación de Clapeyron : determina la línea de coexistencia de dos fases en equilibrio



Consideremos los 4 estados próximos sobre la línea de coexistencia de fases. A, B de la fase 1 y A' B' de la fase 2.

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

$$\mu_B - \mu_A = -s dT + v dP \quad dT, dP \text{ calculados a lo largo de la línea:}$$

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

$$dT \equiv T_B - T_A = T_{B'} - T_{A'}$$

$$dP \equiv P_B - P_A = P_{B'} - P_{A'}$$

Iguando:  $\mu_B - \mu_A = -s dT + v dP = -s' dT + v' dP \Rightarrow$

**Ec. de Clapeyron:**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s' - s}{v' - v} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{L}{T \Delta v}$$

**Aprox. de Clausius-Clapeyron:**

Cuando La fase 1 es sólida o líquida y la 2 es gas  $\cong$  ideal (lejos del punto crítico)

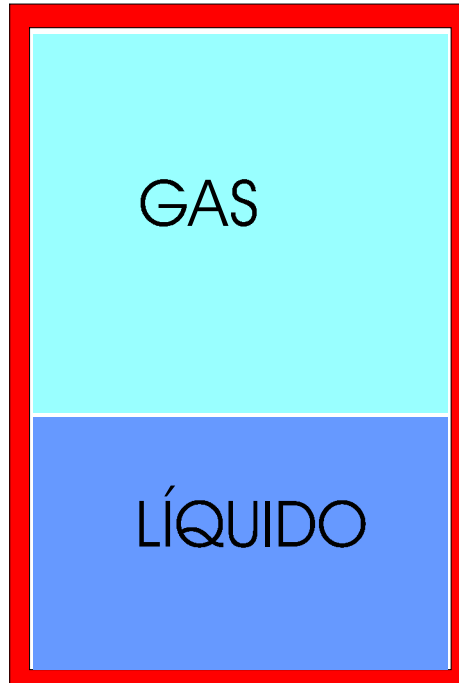
$$\Delta v = v_g - v_l \cong v_g = RT / P \Rightarrow \frac{dP}{dT} \cong \frac{LP}{RT^2}$$

**Ejemplo: calcular la presión de vapor del agua: L = 40.7 kJ/mol**

$$\frac{dP}{dT} \cong \frac{LP}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{LdT}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = \frac{L}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow P = P_0 e^{\frac{L}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

Para  $T_0 = 373.15 \text{ K}$   $P_0 = P_{\text{atm}} = 0.1013 \text{ MPa}$   
luego  
 $P = (0.1013 \text{ MPa}) \times e^{4895 \left( \frac{1}{373.15} - \frac{1}{T(K)} \right)}$

## La presión de vapor



La presión de vapor,  $P_v(T)$ , es la presión a la que está en equilibrio un líquido, o sólido, con su vapor.

Está descrita matemáticamente por la ecuación de Clapeyron

Consideremos **un líquido o sólido ocupando parte de un recipiente** vacío y cerrado de paredes rígidas y diatérmicas, mantenido a  **$T = cte$**

Dado que la presión ( $P=0$ ) es menor que la de equilibrio el líquido entra en ebullición y se evapora. El **proceso continúa** hasta que la presión del gas ( $P = P_{\text{líquido}}$ ) alcanza el valor que corresponde al equilibrio de líquido + gas, es decir **hasta que  $P = P_v(T)$**

Si no hay suficiente líquido para ello, todo él se evapora y la presión final es  $P < P_v(T)$ .

Por el contrario si al principio teníamos gas a  $P > P_v(T)$  se forman gotas de líquido (nubes) que se unen y caen al fondo (lluvia) hasta que la presión del gas alcanza el valor  $P_v(T)$

**Si el recipiente está térmicamente aislado** ocurre similarmente, pero la evaporación absorbe calor (el calor latente) a costa de enfriar el líquido y el gas.

Al evaporarse el líquido aumenta  $P$  y al bajar la temperatura disminuye  $P_v(T)$  hasta que se igualan. El equilibrio se alcanza también cuando  $P = P_v(T)$  pero ocurre a una temperatura más baja. (efecto "botijo").



## Evaporación en la atmósfera



Si el líquido está en un recipiente con aire a presión atmosférica  $P_0 > P_v(T)$  el líquido se evapora hasta que la **presión parcial** del gas  $P_{gas} = P_v(T)$ .

Por supuesto, la presión final (despreciando el cambio de volumen de líquido) es, suponiendo los gases ideales:

$$P_{final} = P_0 + P_v(T).$$

El líquido se **evapora lentamente y sólo en la superficie libre**, porque en el interior  $P_{liquido} > P_v(T)$  y el estado estable es sólo líquido.

Por el contrario, si  $P_0 < P_v(T)$  el líquido se evapora rápidamente en todo su volumen, formando burbujas de gas en su interior (**ebullición**)

La atmósfera contiene vapor de agua (de la evaporación de los mares). Normalmente  $P_{gas} < P_v(T)$ , ya que si fuera mayor el vapor de agua se condensa en líquido y forma nubes y lluvia. Se llama **humedad relativa** del aire:  $100 P_{gas}/P_v(T)$

Si abrimos un recipiente con agua a la atmósfera, ésta se evaporará lenta pero completa e inexorablemente ya que el gas producido casi no aumenta nada la  $P_{gas}$  en la atmósfera.

# Transiciones de fase en sistemas multicomponente: La regla de las fases de Gibbs

La ec. fundamental molar de un sistema de  $r$  componentes depende de  $r + 1$  variables:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad u = u(s, v, x_1, x_2, \dots, x_{r-1})$$

$$x_j \equiv \frac{N_j}{N_1 + N_2 + \dots + N_r}; x_r = 1 - \sum_{j=1}^{r-1} x_j \quad x_j = \text{"fracción molar" del componente } j$$

Consideremos de momento un sistema de **2 componentes** (1 y 2). Los potenciales químicos dependen de  $T$ ,  $P$  y  $x_1$ .

Si hay **2 fases** coexistiendo en equilibrio (ej sólido y líquido) la cond. de equilibrio es que:

$$\begin{aligned} \mu_1^S(T, P, x_1^S) &= \mu_1^L(T, P, x_1^L) \\ \mu_2^S(T, P, x_1^S) &= \mu_2^L(T, P, x_1^L) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} 2 \text{ ecuaciones} \\ \longrightarrow \end{array} \quad \begin{array}{l} 2 \text{ parámetros indeptes} \\ \text{(ej. } T \text{ y } P) \end{array}$$

Si hay **3 fases**  
(números romanos)

$$\begin{aligned} \mu_1^I(T, P, x_1^I) &= \mu_1^{II}(T, P, x_1^{II}) = \mu_1^{III}(T, P, x_1^{III}) \\ \mu_2^I(T, P, x_1^I) &= \mu_2^{II}(T, P, x_1^{II}) = \mu_2^{III}(T, P, x_1^{III}) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} 4 \text{ ecuaciones} \\ \longrightarrow \end{array} \quad \begin{array}{l} 1 \text{ parámetros indeptes} \\ \text{(ej. } T \text{ ó } P, \text{ no los dos)} \end{array}$$

# Transiciones de fase en sistemas multicomponente: La regla de las fases de Gibbs

En general si hay  $r$  componentes,  $M$  fases, sea  $f = n^0$  de variables que podemos fijar a voluntad (grados de libertad), se tiene:

$$\begin{aligned} \mu_1^I(T, P, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{r-1}^I) &= \mu_1^{II}(T, P, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{r-1}^{II}) = \dots = \mu_1^M(T, P, x_1^M, x_2^M, \dots, x_{r-1}^M) \Rightarrow M-1 \text{ ecuaciones} \\ \mu_2^I(T, P, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{r-1}^I) &= \mu_2^{II}(T, P, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{r-1}^{II}) = \dots = \mu_2^M(T, P, x_1^M, x_2^M, \dots, x_{r-1}^M) \Rightarrow M-1 \text{ ecuaciones} \\ &\vdots \\ \mu_r^I(T, P, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{r-1}^I) &= \mu_r^{II}(T, P, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{r-1}^{II}) = \dots = \mu_r^M(T, P, x_1^M, x_2^M, \dots, x_{r-1}^M) \Rightarrow M-1 \text{ ecuaciones} \end{aligned}$$

Hay:  $r(M-1)$  ecuaciones

$T, P$  y  $M(r-1)$  fracciones molares:  $2+M(r-1)$  variables

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

**Regla de las fases de Gibbs:**  $f = r - M + 2$

Parámetros intensivos  $r+2$ :  $T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r$

Relaciones de Gibbs-Duhem:  $M$  (una por fase)

Grados de libertad:  $f = r - M + 2$

## Diagramas de fase de sistemas binarios (a $P = cte$ )

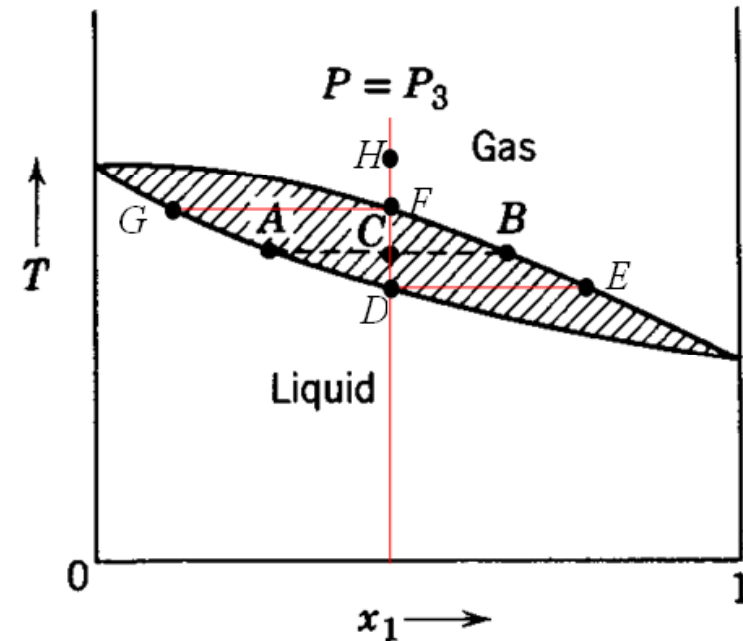
Caso simplísimo: los dos componentes se mezclan en todas proporciones en las dos fases

La zona rayada corresponde a estados de dos fases separadas (líquido + gas)

Una muestra de fracción molar media  $x_C$  (punto C) la muestra está formada por líquido de composición  $x_A$  y gas de composición  $x_B$

\* El número relativo de moles de líquido y de gas está dado por la **regla de la palanca** (otra vez)

$$\frac{N_{liq}}{N_{liq} + N_{gas}} = \frac{x_B - x_C}{x_B - x_A} \quad \frac{N_{gas}}{N_{liq} + N_{gas}} = \frac{x_C - x_A}{x_B - x_A}$$



\* Si calentamos una muestra líquida de composición molar  $x_D$  la ebullición comienza al llegar a la zona rayada y el primer vapor es de composición  $x_E$ , mayor en el componente más volátil (menor punto de ebullición), el de la derecha en la figura. El líquido se enriquece en el componente menos volátil. Al llegar al punto F casi todo es gas y el líquido tiene composición  $x_G$ .

\* Si en un punto intermedio apartamos el gas y lo enfiamos obtenemos un líquido más rico en componente volátil que el inicial.

El proceso se puede repetir: **destilación fraccionada**, que permite separar los dos líquidos por medios físicos

# Diagramas de fase de sistemas binarios (sólido-líquido)

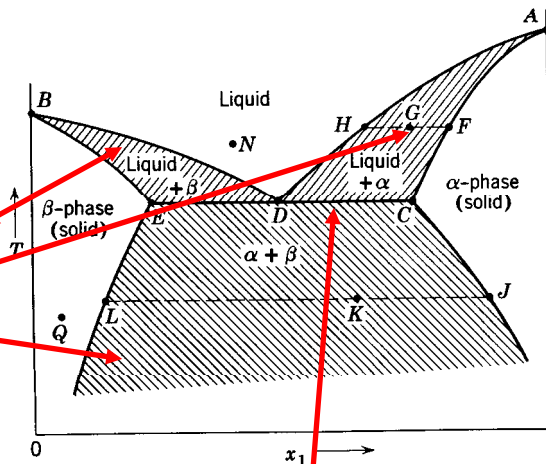
Un caso frecuente: los dos componentes se mezclan en el líquido en todas proporciones pero no en el sólido

Dos fases en equilibrio. Para composición global dada, la cantidad de cada una la da la regla de la palanca (una vez más):

$$\frac{N_L}{N_L + N_\alpha} = \frac{X_F - X_G}{X_F - X_H} \quad \frac{N_\alpha}{N_L + N_\alpha} = \frac{X_G - X_H}{X_F - X_H}$$

Las zonas rayadas corresponden a dos fases, las blancas a una

Punto D (“eutéctico”= que funde bien): menor temperatura a la que puede existir sólo líquido (menor que los  $p$  de  $f$  de cada componente por separado).



Línea horizontal: debido a la regla de las fases (hay tres fases en eq., luego sólo 1 grado de libertad,  $P$ )

## Uso de los diagramas de fase de sistemas binarios

**Ejemplo:** Consideremos un líquido de masa  $m = 3 \text{ kg}$  con  $x = 40\%$  de Sn (y por tanto un 60% de Pb) a  $300^\circ\text{C}$ , que se enfría

Puntos:

a)  $T = 300^\circ\text{C}$ , una fase, líquido

b)  $T \cong 250^\circ\text{C}$ , comienza a fundir. Se forma sólido  $\alpha$  con  $x_\alpha \cong 12\%$

c)  $T \cong 230^\circ\text{C}$ , dos fases: líquido ( $x_L \cong 50\%$ ) y sólido  $\alpha$  ( $x_\alpha \cong 17\%$ )

La cantidad de  $\alpha$  y de líquido son:

$$m_\alpha = m \frac{x_L - x}{x_L - x_\alpha} = 3 \text{ kg} \times \frac{50 - 40}{50 - 17} = 0.91 \text{ kg}$$

$$m_L = m \frac{x - x_\alpha}{x_L - x_\alpha} = 3 \text{ kg} \times \frac{40 - 17}{50 - 17} = 2.09 \text{ kg}$$

d)  $T = 183^\circ\text{C}$ , temperatura más baja a la que existe líquido. Se tiene  $x_\alpha = 19.2\%$  y  $x_L = 61.9\%$  (composición eutéctica).  $m_\alpha = 1.54 \text{ kg}$ ,  $m_L = 1.46 \text{ kg}$

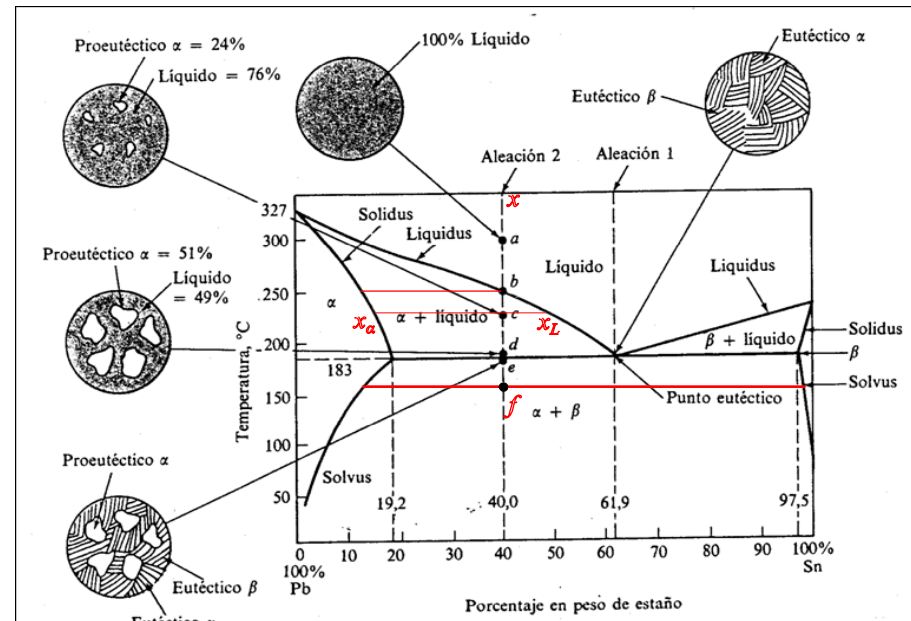
A esta temperatura todo el líquido se solidifica, como una sustancia pura.

e)  $T = 183^\circ\text{C}$ , dos fases sólidas,  $\alpha$  y  $\beta$ .  $x_\alpha = 19.2\%$  y  $x_\beta = 97.5\%$   $m_\alpha = 2.20 \text{ kg}$ ,  $m_\beta = 0.80 \text{ kg}$

Sin embargo el sólido que se ha formado en la "reacción eutéctica" está vetado de fases  $\alpha$  y  $\beta$

f)  $T = 160^\circ\text{C}$ , dos fases sólidas,  $\alpha$  y  $\beta$ . Se tiene  $x_\alpha \cong 12\%$  y  $x_\beta \cong 99\%$ ,  $m_\alpha = 2.03 \text{ kg}$ ,  $m_\beta = 0.97 \text{ kg}$

A temperaturas más bajas es raro que el sistema esté en equilibrio (el tiempo de relajación es muy largo)



Caso real: sistema Sn-Pb (soldaduras de "estaño": composición **eutéctica**, mínimo punto de fusión)

## Diagramas de fase de sistemas binarios: algunos ejemplos más complicados

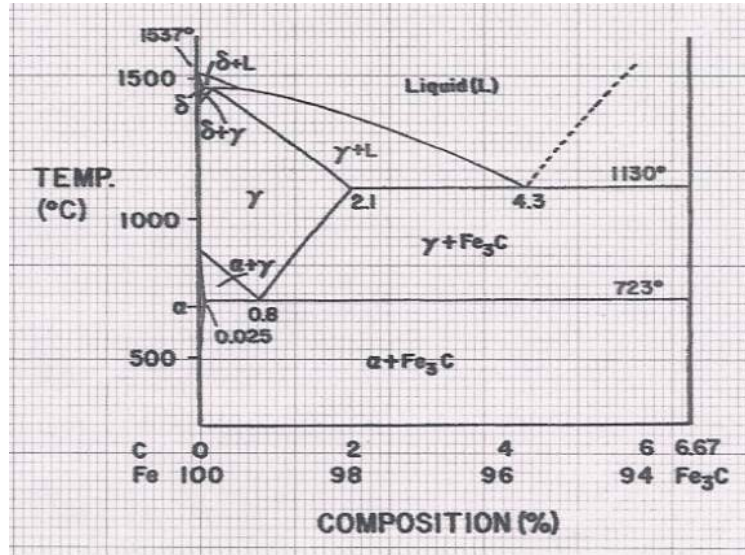


Diagrama de fases Fe-C  
(Composición en peso, cerca de 100% Fe)

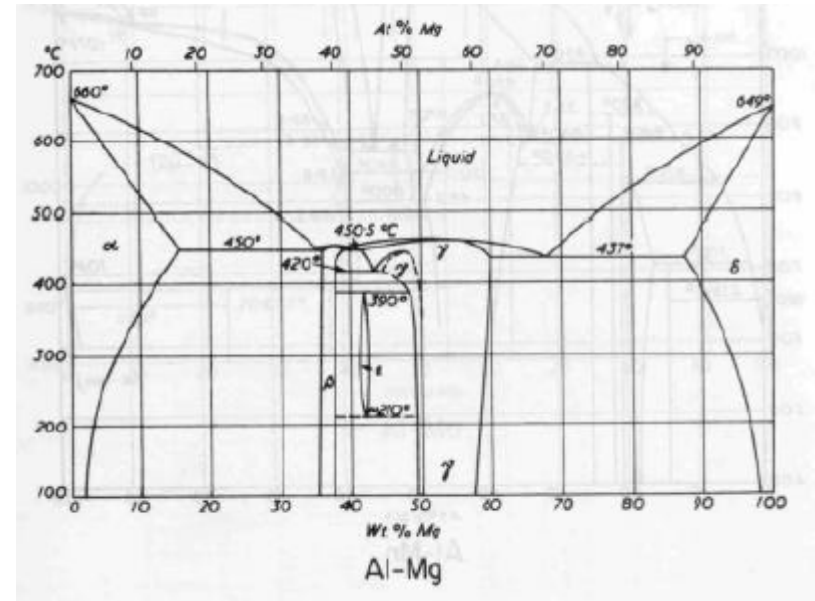


Diagrama de fases Mg-Al  
(Composición en peso)