

Termodinámica

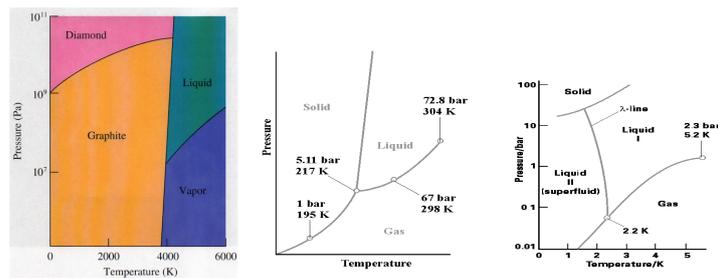
2º curso de la Licenciatura de Físicas

Lección 8

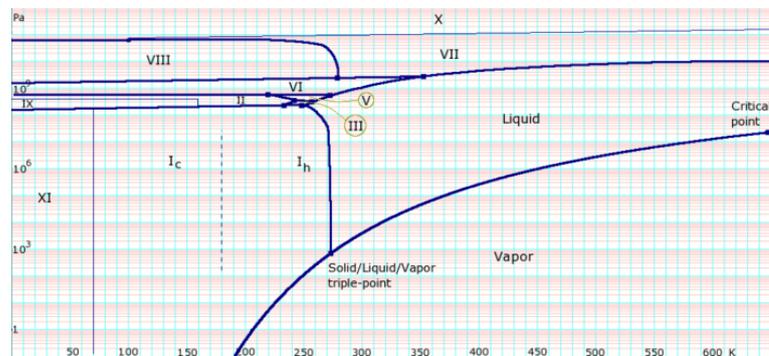
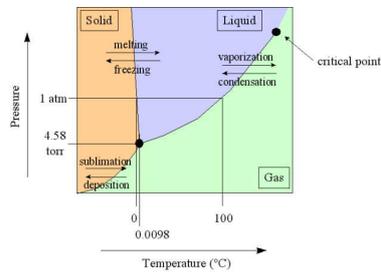
- Introducción a los Cambios de fase en sistemas monocomponentes
- Termodinámica de los cambios de fase
- Cambios de fase de primer orden
- Estados metaestables
- Fenómenos críticos

1. Introducción

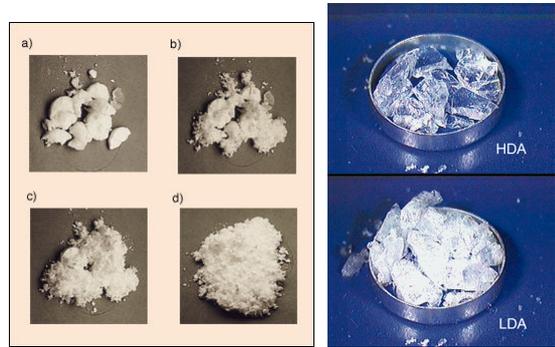
- El comportamiento macroscópico de una sistema depende del estado de equilibrio en que se encuentra. Sin embargo, hay regiones del espacio de parámetros (p.e. (P, T)) en las que un mismo sistema tiene **estructuras o comportamientos** (homogéneos espacialmente) diferenciados macroscópicamente denominados **fases**. En esta lección estudiaremos los cambios entre fases de los **sistemas mono-componentes**.
- Por ejemplo, los diagramas de las fases del Carbono, Dióxido de Carbono y del Helio son:



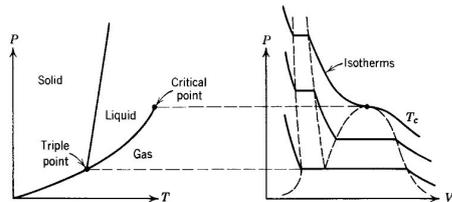
- No todas las sustancias tienen un diagrama de fases simple. El agua aparentemente tiene un diagrama de fases similar a los anteriores



Sin embargo, visto con más detalle, en el diagrama de las fases del agua en la fase sólida aparecen hasta 15 fases cristalinas distintas y varias amorfas (que se distinguen por su densidad). En la Tierra, predomina el hielo con estructura hexagonal, mientras que en el espacio lo hace el hielo amorfo. Esta última es con mucho la estructura más abundante del agua del universo.



- A la izquierda, 4 fases cristalinas del hielo. A a derecha, fases amorfas de alta y baja densidad. La imágenes corresponden al cambio súbito de HDA a LDA que se produce al calentar ligeramente HDA a 125 K y 1 bar.



- **Definiciones:**
 - **Curva de coexistencia:** Son las curvas que separan dos fases distintas. En cada punto de esas curvas se encuentran las dos fases en equilibrio termodinámico mutuo.
 - **Punto Triple:** Son los puntos en los que coexisten tres fases.
 - **Punto Crítico:** Punto final de una curva de coexistencia. Sólo existe punto crítico asociado a una curva de coexistencia líquido-vapor.

- **NOTAR:** En cada fase los componentes elementales de las sustancias son los mismos, lo único que cambia es su distribución espacial o sus propiedades macroscópicas. Por ejemplo, pueden haber fases **sólida, líquida y gaseosa** para una sustancia, otra puede tener fases **conductora y superconductora, paramagnética y ferromagnética** o **fluida y superfluida**.
- Los cambios de fase son **fenómenos cooperativos** de las partículas que componen un sistema.

2. Termodinámica de los cambios de fase

- Un sistema en equilibrio con una densidad de energía u y un volumen específico v queda **COMPLETAMENTE** caracterizado por su densidad de entropía $s(u, v)$.
- La entropía resume las propiedades estructurales del sistema por lo que es razonable suponer que **cada fase pura** tiene asociada una **función entropía diferente:**

$$\begin{aligned}
 s &= s_1(u, v) & , \text{if}(u, v) \in f_1 \\
 & s_2(u, v) & , \text{if}(u, v) \in f_2 \\
 & \dots & \\
 & & \dots
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

donde f_i es el conjunto de valores (u, v) en los que el sistema se encuentra en la fase pura i . La termodinámica sola no nos permite deducir a priori como son esas regiones. Eso lo hace la Mecánica Estadística.

- La experiencia nos dice que en los sistemas monocompuestos dos fases puras conviven en las líneas que separan

sus fases (curvas de coexistencia). La entropía del sistema en un estado correspondiente a un punto de una curva de coexistencia puede construirse utilizando el principio de maximalización de la entropía.

TERMODINAMICA DE UN SISTEMA EN UN ESTADO CON COEXISTENCIA DE DOS FASES

- Supongamos un estado de coexistencia de dos fases puras en las que fijamos (mediante ligaduras internas) la densidad de energía interna y el volumen específico de cada fase, así como la proporción relativa de cada fase en el sistema. La entropía de este sistema viene dada por

$$s(u_1, v_1, u_2, v_2, x) = xs_1(u_1, v_1) + (1-x)s_2(u_2, v_2) \equiv \bar{s}(u, v; u_1, v_1, x)$$

donde

- $x = N_1/N$. N_1 es el número de partículas pertenecientes a la fase 1 y N el número total de partículas.
- (u_i, v_i) es la densidad de energía y volumen específico de la fase i .
- s_i es la función entropía que caracteriza a la fase i .
- $u = xu_1 + (1-x)u_2$ es la densidad de energía global del sistema.
- $v = xv_1 + (1-x)v_2$ es el volumen específico del sistema.
- se ha despreciado el efecto de las superficies de separación entre las fases (interfases).
- Si eliminamos las ligaduras internas del sistema manteniendo UNICAMENTE la densidad de energía interna

total constante y el volumen específico global constante, el sistema llegará a un estado de equilibrio correspondiente al que maximaliza la entropía con ligaduras internas:

$$s(u, v) = \bar{s}(u, v; u_1^*, v_1^*, x^*) \quad (2)$$

donde u_1^* , v_1^* y x^* son los valores que maximalizan la función:

$$\bar{s}(u, v; u_1, v_1, x) = xs_1(u_1, v_1) + (1-x)s_2((u-xu_1)/(1-x), (v-xv_1)/(1-x))$$

con respecto a u_1 , v_1 y x . Los máximos son soluciones de las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{s}}{\partial u_1} &= 0 \Rightarrow T_1^* = T_2^* \\ \frac{\partial \bar{s}}{\partial v_1} &= 0 \Rightarrow P_1^* = P_2^* \\ \frac{\partial \bar{s}}{\partial x} &= 0 \Rightarrow T_2^*(s_1^* - s_2^*) = u_1^* - u_2^* + P_2^*(v_1^* - v_2^*) \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} T_i^* &= T_i(u_i^*, v_i^*) = \left[\frac{\partial s_i(u_i^*, v_i^*)}{\partial u_i^*} \right]^{-1} \\ P_i^* &= P_i(u_i^*, v_i^*) = T_i \frac{\partial s_i(u_i^*, v_i^*)}{\partial v_i^*} \end{aligned} \quad (3)$$

- Notar que las dos primeras igualdades nos indican que las temperaturas de ambas fases deben de ser iguales ($T_1^* = T_2^*$) así como sus presiones ($P_1^* = P_2^*$).
- Además se puede demostrar que $[\partial s(u, v)/\partial u]^{-1} \equiv T^* = T_1^* = T_2^*$ donde (u, v) toman valores en el punto de coexistencia de fases. De igual forma se ve que $P^* = P_1^* = P_2^*$.

- La última expresión ($\partial\bar{s}/\partial x = 0$) se puede reescribir

$$\mu_1(T_1^*, P_1^*) = \mu_2(T_2^*, P_2^*) \quad (4)$$

donde hemos utilizado que $\mu = u + Pv - Ts$ en la representación de Gibbs donde T y P caracterizan el estado de equilibrio del sistema.

- **CONCLUSIONES:**

1. Dos fases puras en coexistencia cumplen:

$$\begin{aligned} T_1^* &= T_2^* = T^* \\ P_1^* &= P_2^* = P^* \\ \mu_1(T^*, P^*) &= \mu_2(T^*, P^*) \end{aligned}$$

2. La igualdad entre los potenciales químicos de las fases nos da la ecuación de la curva de coexistencia: $P^* = P(T^*)$.
3. **NOTAR** que el valor x **NO QUEDA DETERMINADO**. Esto es, cualquier valor de x es compatible con esas soluciones.
4. Si hubiésemos considerado desde el principio la existencia de **TRES** fases coexistiendo obtendríamos las siguientes condiciones:

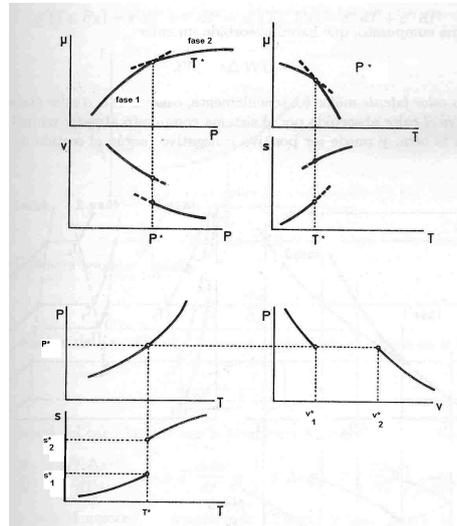
$$\begin{aligned} T_1^* &= T_2^* = T_3^* = T^* \\ P_1^* &= P_2^* = P_3^* = P^* \\ \mu_1(T^*, P^*) &= \mu_2(T^*, P^*) = \mu_3(T^*, P^*) \end{aligned}$$

De las igualdades entre potenciales químicos deducimos que si existe solución esta será un punto aislado

(el cruce de dos curvas de coexistencia de dos fases). También concluimos que **NO PUEDE HABER** coexistencia de 4 o más fases. Este razonamiento se conoce como **regla de las fases de Gibbs** y que en general, para sistemas pluricomponentes, establece que si r es el número de componentes en el sistema la hiper-curva donde coexisten M fases es de dimensión $f = r - M + 2$. Notar que para $r = 1$ tenemos: $M = 1 \Rightarrow f = 2$ (fase pura caracterizada por una hipersuperficie de dimensión 2 (T, P)); $M = 2 \Rightarrow f = 1$ (curva de coexistencia de dimensión 1 $P^* = P(T^*)$) y $M = 3 \Rightarrow f = 0$ (punto tricrítico)

5. **NOTAR:** Dadas las entropías de la fases puras s_1 y s_2 podemos obtener las ecuaciones de estado correspondientes a cada fase pura (por ejemplo: $P_1 = P_1(v_1, T_1)$ y $P_2 = P_2(v_2, T_2)$). Además somos capaces de obtener (via Gibbs-Duhem) sus respectivos potenciales químicos $\mu_1 = \mu_1(T_1, P_1)$ y $\mu_2 = \mu_2(T_2, P_2)$. Con estos datos podemos calcular las propiedades termodinámicas del cambio de fase calculando primero la curva de coexistencia: $\mu_1(T^*, P^*) = \mu_2(T^*, P^*) \Rightarrow P^* = P(T^*)$ y dada (T^*, P^*) podemos hallar todas las propiedades termodinámicas de la fase coexistente. En particular **los volúmenes específicos de cada fase pura en la temperatura de coexistencia T^* vienen dados por la solución de las ecuaciones $P(T^*) = P_1(v_1^*, T^*)$ (se obtiene v_1^*) y $P(T^*) = P_2(v_2^*, T^*)$ (se obtiene v_2^*).**

3. Cambios de fase de primer orden



Por definición (Ehrenfest) se dice que un **cambio de fase es de primer orden** si se cumple que:

$$\Delta\mu = 0 \quad \Delta s \neq 0 \quad \Delta v \neq 0 \quad (5)$$

Esto es, el potencial químico es continuo y discontinuas sus primeras derivadas (s y v).

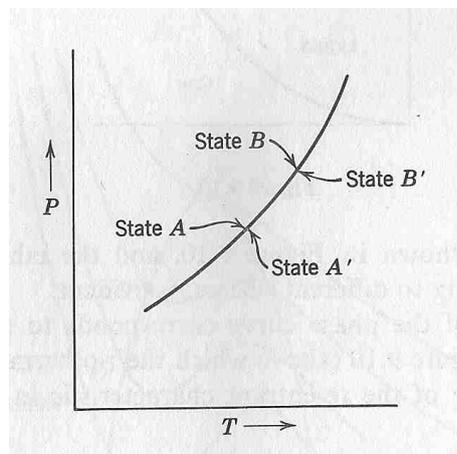
- **Definición de Calor Latente:** Imaginemos el siguiente proceso termodinámico. Inicialmente nos encontramos en la fase pura 1 con $v_1 = v_1^*$, $T_1 = T^*$ y $P_1 = P^*$ y realizamos un proceso a **Temperatura constante** y **Presión constante** hasta llevar al sistema al estado final que es la fase pura 2 con $v_2 = v_2^*$, $T_2 = T^*$ y $P_2 = P^*$. De la tercera condición de coexistencia de fases sabemos que

$$u_2^* - u_1^* = T^*(s_2^* - s_1^*) - P^*(v_2^* - v_1^*) \quad (6)$$

Si aplicamos el primer principio de la termodinámica podemos identificar:

- **Trabajo:** $W = -P^*(v_2^* - v_1^*)$
- **Calor:** $Q \equiv L = T^*(s_2^* - s_1^*)$

El calor Q necesario para realizar esa transformación de fases es el llamado **calor latente**.



- **Ecuación de Clapeyron:** Sean dos estados A y B en la fase pura 1 y otros dos A' y B' en una fase pura 2 de un mismo sistema. Supongamos que cada pareja se encuentra lo suficientemente cerca como para que se cumpla la relación de Gibbs-Duhem:

$$\begin{aligned} \mu_1(B) - \mu_1(A) &\equiv d\mu_1(A) = -s_1(A)dT_1 + v_1(A)dP_1 \\ \mu_2(B') - \mu_2(A') &\equiv d\mu_2(A') = -s_2(A')dT_2 + v_2(A')dP_2 \end{aligned}$$

Supongamos ahora que dichos estados se encuentran muy cerca de la curva de coexistencia de ambas fases y que

realizamos el siguiente límite:

$$\begin{aligned} T_1(A), T_2(A') &\rightarrow T(A) & P_1(A), P_2(A') &\rightarrow P(A) \\ T_1(B), T_2(B') &\rightarrow T(B) & P_1(B), P_2(B') &\rightarrow P(B) \end{aligned}$$

donde $(T(A), P(A))$ y $(T(B), P(B))$ son puntos pertenecientes a la curva de coexistencia. Notar que en ese límite las relaciones de Gibbs-Duhem se reescriben:

$$\begin{aligned} \mu_1(B) - \mu_1(A) &\equiv d\mu_1(A) = -s_1(A)dT(A) + v_1(A)dP(A) \\ \mu_2(B) - \mu_2(A) &\equiv d\mu_2(A) = -s_2(A)dT(A) + v_2(A)dP(A) \end{aligned}$$

donde $dT(A)$ y $dP(A)$ son variaciones de temperatura y presión **SOBRE** la curva de coexistencia. Por último sabemos que **en la curva de coexistencia** se cumple:

$$\mu_1(A) = \mu_2(A) \quad \mu_1(B) = \mu_2(B) \Rightarrow \mu_1(B) - \mu_1(A) = \mu_2(B) - \mu_2(A)$$

y utilizando las anteriores expresiones de las relaciones de Gibbs-Duhem obtenemos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T\Delta v} \quad (7)$$

que es la denominada **ecuación de Clapeyron**.

NOTAR: Si la curva de coexistencia tiene pendiente negativa (como en el caso del Agua en la transición sólido-líquido) implica que el volumen específico del líquido es menor que el del sólido.

- **Ecuación de Clausius:** La variación del calor latente con la temperatura viene dada por

$$\frac{dL}{dT} = \frac{d(T(s_2 - s_1))}{dT} = \frac{L}{T} + T \frac{d(s_2 - s_1)}{dT} \quad (8)$$

Sabemos que para cada fase pura $i = 1, 2$ se cumple:

$$T ds_i = c_{p,i} dT - T \left. \frac{\partial v_i}{\partial T} \right|_P dP \quad (9)$$

donde dT y dP se realizan EN LA CURVA DE COEXISTENCIA. De esta forma deducimos que:

$$T d(s_2 - s_1) = (c_{p,2} - c_{p,1}) dT - T \left. \frac{\partial(v_2 - v_1)}{\partial T} \right|_P dP \quad (10)$$

por lo que sustituyendo en la ecuación del calor latente obtenemos

$$\frac{dL}{dT} = \frac{L}{T} + c_{p,2} - c_{p,1} - T \left. \frac{\partial(v_2 - v_1)}{\partial T} \right|_P \frac{dP}{dT} \quad (11)$$

que es la llamada **ecuación de Clausius**

- **Ecuación de Clausius-Clapeyron:** Si sustituimos el calor latente de la ecuación de Clapeyron en la de Clausius obtenemos la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dL}{dT} = c_{p,2} - c_{p,1} + \left[v_2 - v_1 - T \left. \frac{\partial(v_2 - v_1)}{\partial T} \right|_P \right] \frac{dP}{dT} \quad (12)$$

4. Estados Metaestables

- Sabemos que un estado termodinámico es el de **máxima entropía** posible compatible con la relajación de alguna de sus ligaduras internas. La condición de MAXIMO para la entropía implica (ya lo vimos) que:

$$c_v > 0 \quad \kappa_T = - \left. \frac{1}{v} \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T^{-1} > 0 \quad (13)$$

● **HECHOS:**

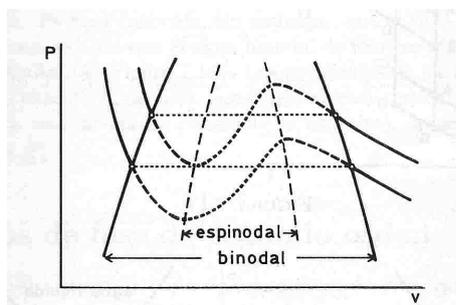
1. **La ecuación de estado de una fase pura i , $P = P_i(T, v)$ es estable si $\partial P_i / \partial v < 0$**
2. Dada una temperatura T , sean $(v_i^*(T), P_i^*(T))$ los valores que son marginalmente estables, esto es, la solución de las ecuaciones:

$$P_i^* = P_i(T, v_i^*) \quad \frac{\partial P_i(T, v_i^*)}{\partial v_i^*} = 0 \quad (14)$$

¿Coinciden los puntos de pérdida de estabilidad de las fase puras con el cambio de fase? NO

3. Dada una temperatura T , la presión a la que coexisten las fases 1 y 2 viene dada por la solución de las ecuaciones $\mu_1(T, P_c) = \mu_2(T, P_c)$ y los volúmenes específicos de cada fase pura en coexistencia es solución de $P_c = P_i(T, v_{i,c})$.
4. **$(v_i^*, P_i^*) \neq (v_{i,c}, P_c)$. Esto es, los estados puros sufren el CAMBIO DE FASE ANTES DE PERDER SU ESTABILIDAD**

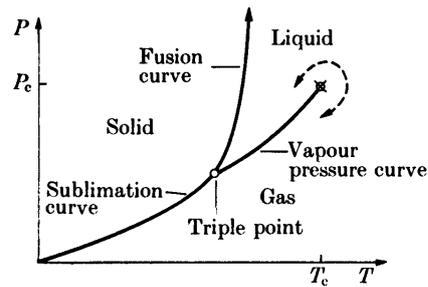
5. En general, la imagen es:



6. La región en la que una fase pura es termodinámicamente estable pero coincide con la de coexistencia de fases se denomina **REGION DE ESTADOS METAESTABLES** y está delimitada por los valores $v_{i,c}$ y v_i^* .
7. La región en la que ambas fases puras son **TERMODINAMICAMENTE INESTABLES** queda delimitada por los valores v_1^* y v_2^* .
8. **¿INCONSISTENCIA entre estabilidad y coexistencia?:**
No. La condición de estabilidad termodinámica viene de pedir que el sistema sea un **MAXIMO LOCAL** de la entropía. En general la función entropía solo tiene un máximo. En los cambios de fase de primer orden la función entropía tiene dos máximos locales. El mayor es el que define la curva de coexistencia y sus propiedades. El menor es el que corresponde a un estado metaestable.

5. Fenómenos críticos

- **Definición de Punto Crítico:** Es un punto en el que acaba una curva de coexistencia.



(a) Fluid

- Un punto crítico está asociado a un **cambio de fase de segundo orden** que se caracteriza por:

$$\Delta\mu = 0 \quad \Delta s = 0 \quad \Delta v = 0 \quad \Delta\alpha \neq 0 \quad \Delta\kappa_T \neq 0 \quad \Delta c_P \neq 0$$

esto es, el potencial químico es continuo, sus primeras derivadas son continuas (entropía y volumen específico) y sus segundas derivadas discontinuas.

- Experimentalmente se encuentra que no solo las segundas derivadas son discontinuas, sino que en muchos casos son **divergentes**:

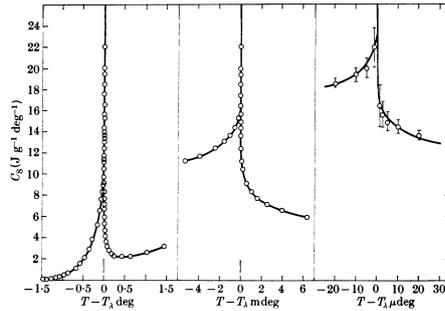
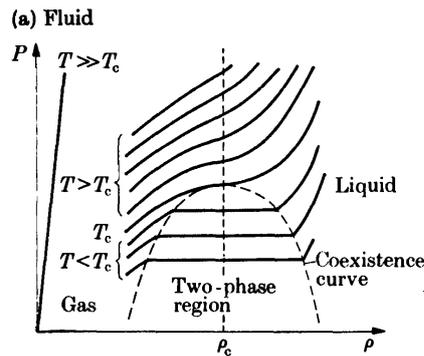


FIG. 1.16. Specific heat of ${}^4\text{He}$ as a function of $T - T_\lambda$ in K. Notice that the shape of the specific heat curve is rather like the Greek letter λ , whence the origin of the term ' λ -transition'. The fact that the specific heat is only about ten times its 'normal' value even at temperatures only a few microdegrees from T_λ is correlated with the fact that the critical-point exponent is extremely small (in fact, it is probably zero, corresponding to a logarithmic divergence). The width of the small vertical line just above the origin indicates the portion of the diagram that is expanded in width in the curve directly to the right. After Buckingham and Fairbank (1965).

- Las divergencias (en un fluido monocomponente) estan asociadas a que en el punto critico coinciden los puntos de inestabilidad de ambas fases y, por lo tanto es un punto de inflexión de la ecuación de estado $P = P(v, T)$.



- Luego un punto crítico es solución de las ecuaciones:

$$\frac{\partial P(v_c, T_c)}{\partial v_c} = 0 \quad \frac{\partial^2 P(v_c, T_c)}{\partial v_c^2} = 0 \quad (15)$$

donde $P(v, T)$ es la ecuación de estado del sistema para temperaturas por encima del punto crítico (donde no hay coexistencia de fases).

- Los puntos críticos tienen propiedades muy interesantes que son comunes a otras disciplinas en física como el estudio de las partículas elementales (Teoría Cuántica de Campos). Entre otras podemos destacar:

1. **Universalidad:** Cerca del punto crítico TODAS LAS CURVAS DE COEXISTENCIA para distintas sustancias son idénticas (normalizadas a sus respectivas temperaturas y densidades críticas)

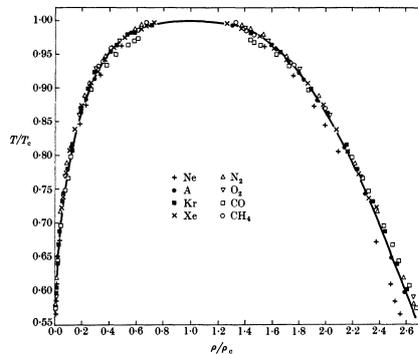


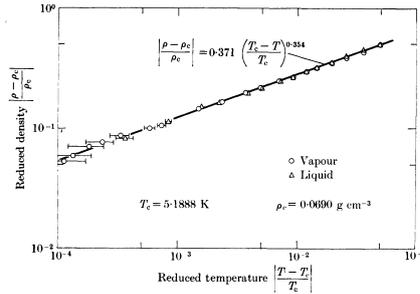
FIG. 1.8. Measurements on eight fluids of the coexistence curve (a reflection of the $P\rho T$ surface in the ρT plane analogous to Fig. 1.3). The solid curve corresponds to a fit to a cubic equation, i.e. to the choice $\beta = \frac{1}{2}$, where $\rho - \rho_c \sim (-\epsilon)^2$. From Guggenheim (1945).

2. **Exponentes críticos:** Muchas magnitudes son SINGULARES (divergentes o con derivadas discontinuas) en el punto crítico. Por ejemplo, sea $f = f(\epsilon)$ un observable que diverge en el punto crítico ($\epsilon = (T - T_c)/T_c$),

esto es

$$f(\epsilon) \simeq A\epsilon^{-\lambda} \quad (16)$$

al exponente λ se denomina **exponente crítico** y son **UNIVERSALES** para distintas sustancias.



Summary of definitions of critical-point exponents for fluid systems. Here $\epsilon = T/T_c - 1$

| Exponent | Definition | Conditions | | Quantity |
|---------------|--|------------|-----------|--|
| | | ϵ | $P - P_c$ | $\rho - \rho_c$ |
| α' | $C_V \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$ | < 0 | 0 | 0 specific heat at constant volume $V = V_c$ |
| α | $C_V \sim \epsilon^{-\alpha}$ | > 0 | 0 | 0 |
| β | $\rho_L - \rho_G \sim (-\epsilon)^\beta$ | < 0 | 0 | $\neq 0$ liquid-gas density difference (or shape of coexistence curve) |
| γ' | $K_T \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$ | < 0 | 0 | $\neq 0$ isothermal compressibility |
| γ | $K_T \sim \epsilon^{-\gamma}$ | > 0 | 0 | 0 |
| δ | $P - P_c \sim \rho_L - \rho_G ^\delta \text{sgn}(\rho_L - \rho_G)$ | 0 | $\neq 0$ | $\neq 0$ critical isotherm |
| ν' | $\xi \sim (-\epsilon)^{-\nu'}$ | < 0 | 0 | $\neq 0$ correlation length |
| ν | $\xi \sim \epsilon^{-\nu}$ | > 0 | 0 | 0 |
| η | $G(r) \sim r ^{-(d-2+\eta)}$ | 0 | 0 | 0 pair correlation function ($d = \text{dimensionality}$) |
| Δ'_i | $\frac{\partial^i G}{\partial P^i} \sim G^i \sim (-\epsilon)^{-\Delta'_i} \epsilon^{i(i-1)}$ | < 0 | 0 | 0 successive pressure derivatives of the Gibbs potential $G(T, P)$ |
| Δ_{ii} | $\frac{\partial^i G}{\partial P^i} \sim G^{ii} \sim \epsilon^{-\Delta_{ii}} \epsilon^{i(i-2)}$ | > 0 | 0 | 0 |

- Los valores de los exponentes de los distintos tipos de observables estan relacionados entre si. Todo esto implica que cerca de un punto crítico la TERMODINAMICA de muchos sistemas es la misma INDEPENDIENTE de los detalles de cada uno.
- Existen **clases de universalidad**. Esto es, grupos de sistemas cada uno de ellos caracterizados por un con-

junto distinto de exponentes críticos.

5. **Invariancia de escala:** en el punto crítico la morfología observada en la substancia no depende de la escala de observación.
- Las propiedades críticas se explican utilizando la Mecánica Estadística y el Grupo de Renormalización.