

3. TRANSICIONES DE FASE

- 3.1. Condiciones de equilibrio para sistemas heterogéneos multicomponente. Regla de las fases de Gibbs
- 3.2. Clasificación de las transiciones de fase
- 3.3. Transiciones de fase de primer orden: ecuación de Clausius-Clapeyron
- 3.4. Aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron a sistemas monocomponente

3.1 Condiciones de equilibrio para sistemas heterogéneos multicomponente. Regla de las fases de Gibbs

Como ya se ha analizado en el tema de Estabilidad, si al producirse una variación de las condiciones externas del sistema, la ecuación fundamental del mismo no satisface las condiciones de estabilidad para los nuevos valores de las variables

$$u_{ss} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_{x_i} > 0 \quad \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_j} \right)_{T, x_{i \neq j}} > 0 \quad \forall j$$

dicho sistema evolucionará hacia un nuevo estado de equilibrio, separándose en dos o más subsistemas denominados *fases*.

Definimos **fase** como cada una de las partes de un sistema que tiene en todo punto la misma composición química e idénticas propiedades físicas características (densidad, índice de refracción, conductividad, sistema de cristalización, ...). Así pues, las distintas fases de un sistema pueden ser separadas entre sí por medios físicos.

Si un sistema está constituido por una sola fase se denomina *homogéneo* y si tiene dos o más fases, *heterogéneo*. A su vez, cada una de las fases puede estar constituida por uno o varios componentes. Como ejemplos de sistemas heterogéneos algunos bien conocidos: agua líquida en equilibrio con hielo, líquidos inmiscibles, mezclas polimórficas en sólidos (cristalización en diversos sistemas), ...

Cuando un sistema en *estado de equilibrio* y sometido a acciones exteriores, pasa de una fase a otra, debido a una *variación de las condiciones externas*, se dice que ha sufrido un **cambio de fase** o una **transición de fase**. Como ejemplos de transiciones de fase: cambios de estado de agregación (sólido, líquido, vapor), transiciones polimórficas en los sólidos (cambio de una variedad cristalina a otra), transición conductor a superconductor, ferromagnético a paramagnético, El estudio de las transiciones de fase tiene un gran interés, tanto desde un punto de vista teórico como práctico.

Vamos a establecer a continuación qué condiciones se deben verificar para que un sistema heterogéneo y multicomponente tenga sus distintas fases en equilibrio entre sí, es decir, se encuentre en *equilibrio de fases*.

Consideremos un sistema cerrado, constituido por c componentes inertes entre sí (no reactivos) y F fases, con una *única variable extrínseca*, el volumen. Supongamos que cada una de las fases se encuentra en equilibrio interno y que está limitada por una superficie frontera que permite todo tipo de interacción entre ellas (subsistemas abiertos). Supongamos además que en cada fase están presentes todos los componentes del sistema.

Dado que el sistema es globalmente cerrado, para establecer las condiciones de equilibrio utilizaremos como variables de estado S , V y n_i , es decir, analizaremos la energía interna del sistema, $U(S, V, n_i)$, y por lo tanto haremos uso del principio extremal de la energía, escribiendo para cada una de las fases (genéricamente fase α)

$$dU^{(\alpha)} = T^{(\alpha)}dS^{(\alpha)} - p^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^c \mu_i^{(\alpha)}dn_i^{(\alpha)} \quad (1)$$

y para el sistema en su conjunto

$$dU = \sum_{\alpha=1}^F T^{(\alpha)}dS^{(\alpha)} - \sum_{\alpha=1}^F p^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^c \sum_{\alpha=1}^F \mu_i^{(\alpha)}dn_i^{(\alpha)} \quad (2)$$

El principio de mínimo para la energía exige que la expresión anterior sea nula para todos los desplazamientos virtuales respecto del estado de equilibrio, que sean *compatibles con las ligaduras*,

$$dU = \sum_{\alpha=1}^F T^{(\alpha)}dS^{(\alpha)} - \sum_{\alpha=1}^F p^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^c \sum_{\alpha=1}^F \mu_i^{(\alpha)}dn_i^{(\alpha)} = 0 \quad (3)$$

Por otra parte, las *ligaduras impuestas* al sistema son

$$S = \sum_{\alpha=1}^F S^{(\alpha)} = cte \quad V = \sum_{\alpha=1}^F V^{(\alpha)} = cte \quad n_i = \sum_{\alpha=1}^F n_i^{(\alpha)} = cte, \quad \forall i \quad (4)$$

y en consecuencia

$$dS = \sum_{\alpha=1}^F dS^{(\alpha)} = 0 \quad dV = \sum_{\alpha=1}^F dV^{(\alpha)} = 0 \quad dn_i = \sum_{\alpha=1}^F dn_i^{(\alpha)} = 0, \quad \forall i \quad (5)$$

lo que pone de manifiesto que no todos los desplazamientos virtuales, $dS^{(\alpha)}$, $dV^{(\alpha)}$, $dn_i^{(\alpha)}$, son independientes entre sí.

La ecuación (3) junto con las expresiones (5), nos permiten determinar las condiciones de

equilibrio. Para ello, de cada uno de los tres sumatorios anteriores despejemos el término que corresponde a una fase cualquiera, por ejemplo, los correspondientes a la fase (1), de forma que

$$dS^{(1)} = - \sum_{\alpha=2}^F dS^{(\alpha)} \quad dV^{(1)} = - \sum_{\alpha=2}^F dV^{(\alpha)} \quad dn_i^{(1)} = - \sum_{\alpha=2}^F dn_i^{(\alpha)}, \quad \forall i \quad (6)$$

Teniendo en cuenta esto, vamos a transformar cada uno de los sumatorios que aparecen en la ecuación (3). Así, para el término de la entropía obtendremos

$$\sum_{\alpha=1}^F T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} = T^{(1)} dS^{(1)} + \sum_{\alpha=2}^F T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=2}^F (T^{(\alpha)} - T^{(1)}) dS^{(\alpha)} \quad (7)$$

en dónde ahora todos los $dS^{(\alpha)}$ son independientes entre sí. Procediendo de forma análoga con los otros sumatorios de la ecuación (3)

$$\sum_{\alpha=1}^F p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=2}^F (p^{(\alpha)} - p^{(1)}) dV^{(\alpha)} \quad (8)$$

$$\sum_{\alpha=1}^F \sum_{i=1}^c \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=2}^F \sum_{i=1}^c (\mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(\alpha)} \quad (9)$$

nos va a permitir expresar para el sistema en conjunto

$$dU = \sum_{\alpha=2}^F (T^{(\alpha)} - T^{(1)}) dS^{(\alpha)} - \sum_{\alpha=2}^F (p^{(\alpha)} - p^{(1)}) dV^{(\alpha)} + \sum_{\alpha=2}^F \sum_{i=1}^c (\mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(\alpha)} = 0 \quad (10)$$

en dónde ahora todos los desplazamientos virtuales correspondientes a cada una de las variables son independientes entre sí.

Para que se verifique la igualdad (10) para cualesquiera valores de los desplazamientos, debe verificarse a su vez que *todos* los coeficientes que los multiplican sean *simultáneamente nulos*, con lo cual

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(F)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(F)} \\ \mu_i^{(1)} &= \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(F)} \quad (i = 1, \dots, c) \end{aligned} \quad (11)$$

Las igualdades anteriores constituyen las **condiciones generales de equilibrio** para cualquier sistema heterogéneo multicomponente. Por lo tanto, *todas las fases* de un sistema hete-

rogéneo en equilibrio (intrínseco y entre sí) deben verificar que entre sí

- la temperatura sea la misma, *equilibrio térmico*
- la presión sea la misma, *equilibrio mecánico*
- el potencial químico de cada componente sea el mismo, *equilibrio material*

Si algún componente no se encontrase presente en una fase determinada, de la tercera de las ecuaciones (??) habría que eliminar la condición correspondiente a la fase, o fases, en la que no esté presente dicho componente.

De acuerdo con las ecuaciones (??), podemos escribir la ecuación de Gibbs-Duhem para cada una de las fases

$$\begin{aligned} S^{(1)}dT^{(1)} - V^{(1)}dp^{(1)} + \sum_{i=1}^c n_i^{(1)}d\mu_i^{(1)} &= 0 \\ &\vdots \\ S^{(F)}dT^{(F)} - V^{(F)}dp^{(F)} + \sum_{i=1}^c n_i^{(F)}d\mu_i^{(F)} &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

y así, al tener en cuenta las condiciones de equilibrio dadas en la ecuación (11), podemos escribir las expresiones anteriores en la forma

$$\begin{aligned} S^{(1)}dT - V^{(1)}dp + \sum_{i=1}^c n_i^{(1)}d\mu_i &= 0 \\ &\vdots \\ S^{(F)}dT - V^{(F)}dp + \sum_{i=1}^c n_i^{(F)}d\mu_i &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

que es un sistema de ecuaciones homogéneo, constituido por F ecuaciones con $c+2$ variables independientes entre sí (dT , dp , $d\mu_1$, ..., $d\mu_c$), que son las que definen las condiciones de equilibrio. Para que este sistema tenga soluciones propias, según el teorema de Rouché-Fröbenius, el número de ecuaciones linealmente independientes (rango de la matriz de coeficientes), debe ser menor o igual que el número de incógnitas, $c+2$, es decir, $F \leq c+2$. En el caso de la igualdad, $F = c+2$, debe exigirse además que $\det[\text{coefs.}] = 0$.

Vamos a analizar el caso en que $F < c+2$. Esta relación establece que el número de fases, F , que pueden encontrarse simultáneamente en equilibrio en un sistema de c componentes no puede ser superior a $c+2$. Si el número de fases de un sistema termodinámico es inferior a $c+2$, entonces $c+2-F$ variables pueden ser modificadas sin que cambie el número y la

naturaleza de las fases del sistema. Al número de variables *intensivas* independientes que pueden ser modificadas de cualquier forma, dentro de límites finitos, sin que el equilibrio del sistema heterogéneo sea perturbado, se denomina **grados de libertad termodinámicos**. Si notamos por L a dicho número, es evidente que $L = c + 2 - F$, o lo que es lo mismo

$$F + L = c + 2 \quad (14)$$

ecuación que se conoce como **regla de las fases de Gibbs**. Coloquialmente la regla de las fases se enuncia diciendo que para un sistema termodinámico *fases más libertades igual a componentes más dos*.

Esta expresión ha sido obtenida con la condición inicial de que sólo existía una variable de deformación, el volumen, y en consecuencia una única fuerza generalizada asociada a ella, la presión. Si el sistema está sometido a q fuerzas generalizadas, el número 2 que figura en la regla de las fases (correspondiente a las variables p y T) debe ser reemplazado por el número $q+1$. Para tal sistema la regla de las fases toma la forma

$$F + L = c + q + 1 \quad (15)$$

De acuerdo con los valores que tome L el sistema se denomina: *invariante* ($L=0$), *univariante* ($L=1$), *bivariante* ($L=2$) y *multivariante* ($L>2$). Por ejemplo, el equilibrio invariante de un sistema monocomponente ($F = c + 2 = 3$) se denomina *punto triple*, el de un sistema binario ($F = c + 2 = 4$) *punto cuádruple*, etc.

3.2 Clasificación de las transiciones de fase

Tal y como hemos demostrado, las transiciones de fase tienen lugar de tal forma que las presiones de las distintas fases son iguales entre sí y lo mismo sucede con la temperatura y con los potenciales químicos de cada componente. Sin embargo, otras magnitudes térmicas y caloríficas varían al producirse una transición de fase, pudiendo ser esta variación de forma continua o discontinua, finita o infinita. En base a esto, vamos a hacer una primera clasificación de las transiciones de fase, debida a Ehrenfest, que no es más que una clasificación desde un punto de vista fenomenológico.

Para ello, recordemos que tanto la entropía como el volumen pueden representarse como derivadas primeras del potencial de Gibbs

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \quad s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad (16)$$

mientras que otras magnitudes termodinámicas, tales como capacidad calorífica isobárica, coeficientes de compresibilidad, de dilatación térmica, ..., están asociadas a derivadas de segundo orden del potencial de Gibbs

$$\frac{c_p}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \right)_p \right] \quad (17)$$

Se denominan **transiciones de fase de primer orden** a aquellas que presentan una discontinuidad *finita* en las derivadas primeras del potencial de Gibbs y, eventualmente, en las derivadas de g de orden superior. En este tipo de transiciones, la entropía y el volumen sufren una variación discontinua. Por lo tanto, estas transiciones de fase van acompañadas de manifestaciones energéticas en forma de calor (calor latente de cambio de estado) y de trabajo.

Entre las transiciones de fase de primer orden podemos citar los cambios de estado de agregación (sólido-líquido, líquido-vapor, sólido-vapor), algunas transiciones alotrópicas (cambio de sistema de cristalización), transición conductor-superconductor en *presencia* de campo magnético, etc.

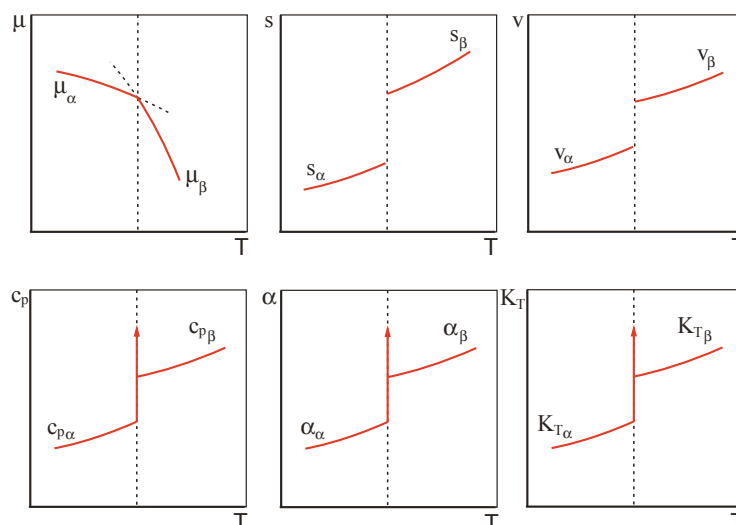


Fig. 1: Transiciones de fase de primer orden

En las figuras se representa el comportamiento de μ , s , v , c_p , α y κ_T en función de la temperatura. En ellas se pueden apreciar las discontinuidades a la temperatura de transición.

Se denominan **transiciones de fase de segundo orden** a aquellas que no presentan discontinuidad en las derivadas de primer orden del potencial de Gibbs, pero sí presentan discontinuidad *finita* en todas o algunas de las derivadas de segundo orden de dicho potencial. Otras magnitudes físicas que no están directamente relacionadas con las derivadas de $g(T, p)$ pueden también sufrir variaciones importantes. Estas transiciones no van acompañadas de manifestaciones energéticas, lo que constituye un criterio para su clasificación.

El único ejemplo de este tipo de transiciones, hasta la actualidad, es la transición conductor-superconductor en *ausencia* de campo magnético.

En las figuras se representa el comportamiento de μ , s , v , c_p , α y κ_T en función de la temperatura, para este tipo de transiciones. En ellas se puede apreciar la diferencia de comportamiento con las de primer orden a la temperatura de transición.

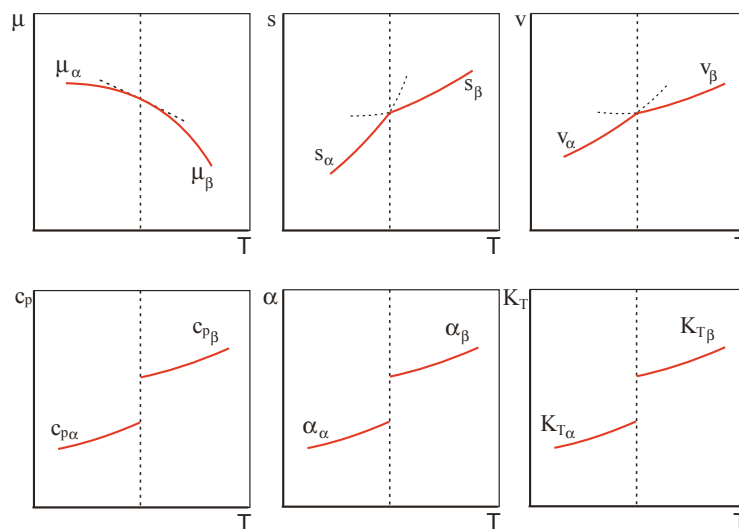


Fig. 2: Transiciones de fase de segundo orden

Hoy se sabe que la clasificación de Ehrenfest, que tiene el gran mérito de poner de manifiesto las similitudes entre fenómenos muy diferentes, no es sin embargo suficiente para abarcar todos los casos posibles de transiciones de fase. Así, en un buen número de transformaciones ocurre que μ , s , v , permanecen invariables, mientras que c_p , α y κ_T presentan un salto infinito a la temperatura de transición.

Son las denominadas **transiciones lambda**, por la forma de sus representaciones, que se asemejan a la letra griega λ .

Por este motivo se ha propuesto, entre otras, una clasificación alternativa: transiciones de fase de *primer orden* asociadas a la existencia de un calor latente de transición, que coincide con la Ehrenfest, y transiciones de fase de *orden superior*, que engloba todas las demás.

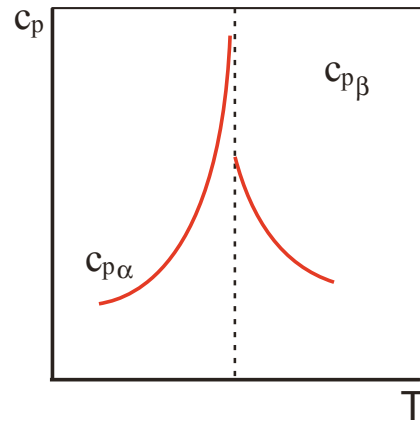


Fig. 3: transición lambda

3.3 Transiciones de fase de primer orden: ecuación de Clausius-Clapeyron

Vamos a analizar ahora cuales son las condiciones que se requieren para que un sistema termodinámico sufra una transición de fase, sin que varíen sus condiciones de equilibrio, expresadas por las ecuaciones (11).

En particular, estudiaremos las condiciones que gobiernan los cambios de fase en los cuales la presión, la temperatura y *las fracciones molares* de las fases permanezcan constantes durante la transformación. A un cambio de fase de este tipo se le denomina **reacción de fase**. Se trata además de un proceso cuasiestático, ya que el sistema se mantiene en equilibrio en todo instante. Un ejemplo de reacción de fase es el equilibrio líquido-vapor de un sistema monocomponente, dado para unos valores concretos de la presión y la temperatura, la transición líquido-vapor tiene lugar al suministrar (o recibir) calor al sistema sin que varíe la fracción molar de cada fase, pues en este caso es constante e igual a 1.

Consideremos un sistema cerrado en equilibrio, constituido por c componentes y F fases. Supongamos que el número inicial de moles de cada fase es $n_1^{(\alpha)}, \dots, n_c^{(\alpha)}$

$$n^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^c n_i^{(\alpha)} \quad x_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{\sum_{i=1}^c n_i^{(\alpha)}} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{n^{(\alpha)}} \quad \sum_{i=1}^c x_i^{(\alpha)} = 1 \quad (18)$$

Supongamos ahora que mediante una reacción de fase (presión, temperatura y fracción molar de cada componente en cada fase constantes) varía el número de moles de cada componente

i en la fase α en una cantidad $v_1^{(\alpha)}, \dots, v_c^{(\alpha)}$. El número total de moles en esa fase será

$$\sum_{i=1}^c \left(n_i^{(\alpha)} + v_i^{(\alpha)} \right) = \sum_{i=1}^c n_i^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^c v_i^{(\alpha)} = n^{(\alpha)} + v^{(\alpha)} \quad (19)$$

en dónde $v^{(\alpha)}$ representa la variación total del número de moles de la fase α debido a la reacción de fase, y como en este tipo de transformación $x_i^{(\alpha)} = \text{cte}$, tendremos

$$x_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{n^{(\alpha)}} = \frac{n_i^{(\alpha)} + v_i^{(\alpha)}}{n^{(\alpha)} + v^{(\alpha)}} \quad (20)$$

y realizando operaciones, resulta

$$v_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)} v^{(\alpha)}}{n^{(\alpha)}} = x_i^{(\alpha)} v^{(\alpha)} \quad (21)$$

pero como el sistema es cerrado en su conjunto y sus componentes inertes entre sí, el número total de moles de cada componente i es constante, con lo cual

$$n_i = \left[\sum_{\alpha=1}^F n_i^{(\alpha)} \right]_{inicial} = \left[\sum_{\alpha=1}^F \left(n_i^{(\alpha)} + v_i^{(\alpha)} \right) \right]_{final} \quad (22)$$

Al desarrollar el último sumatorio, teniendo en cuenta la ecuación (21), nos conduce a

$$\sum_{\alpha=1}^F v_i^{(\alpha)} = 0 = \sum_{\alpha=1}^F x_i^{(\alpha)} v^{(\alpha)} \quad (i = 1, \dots, c) \quad (23)$$

Así pues, una reacción de fase solamente es posible si se verifican las ecuaciones (23), es decir, si existe una solución de dicho sistema de ecuaciones lineales homogéneas, con F incógnitas ($v^{(1)}, \dots, v^{(F)}$) y c ecuaciones, distinta de la trivial ($v^{(\alpha)} = 0$). Un sistema en el que pueden tener lugar *reacciones de fase* se conoce como **sistema indiferente**. Pues bien, pueden darse tres casos diferentes:

1) $c < F$, hay menos ecuaciones que incógnitas.

Por lo tanto siempre existen soluciones distintas de cero. Físicamente significa que, de acuerdo con la regla de las fases, $F > c \Rightarrow c + 2 - L > c \Rightarrow L < 2$, con lo cual

$$F > c \begin{cases} L = 0 & \Rightarrow & F = c + 2 \\ L = 1 & \Rightarrow & F = c + 1 \end{cases} \quad (24)$$

es decir, en todos los estados de *equilibrio univariante e invariante* se producen reacciones de

fase, por lo tanto son siempre indiferentes.

2) $c=F$, hay igual número de ecuaciones que de incógnitas.

Con lo cual para que el sistema de ecuaciones (23) tenga solución distinta de cero, el determinante de sus coeficientes tiene que ser nulo

$$\begin{vmatrix} x_1^{(1)} & \dots & x_1^{(F)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_c^{(1)} & \dots & x_c^{(F)} \end{vmatrix} = 0 \quad (25)$$

y de acuerdo con la regla de las fases, para que $c = F \Rightarrow L = 2$, es decir, se trata de un equilibrio bivariante, por lo que puede tener lugar una reacción de fase si se verifica la ecuación (25).

3) $c>F$, hay más ecuaciones que incógnitas.

Por lo tanto existe solución distinta de la trivial sólo si el rango de la matriz de los coeficientes del sistema de ecuaciones (23) es menor que F , $\text{rango} \{x_i^{(\alpha)}\} < F$, lo que se conoce como *condiciones de indiferencia*.

De acuerdo con la regla de las fases $F < c \Rightarrow L > 2$, es decir, el sistema es *multivariante* y sólo pueden tener lugar reacciones de fase si todos los determinantes de rango F que se puedan formar con los coeficientes $x_i^{(\alpha)}$ son nulos.

Vamos a desarrollar a continuación la ecuación básica que caracteriza los cambios de fase de primer orden en sistemas heterogéneos multicomponente, comenzando su análisis a partir de los equilibrios invariante y univariante, y por lo tanto tal como acabamos de ver, se trata de reacciones de fase.

En un equilibrio *invariante* la reacción de fase sólo puede tener lugar con un valor particular del conjunto de variables T , p y μ_i , y se representa por un punto en el diagrama de fases. Un *diagrama de fases* es una representación gráfica en la que se muestran las condiciones de equilibrio bajo las que las distintas fases de un sistema son estables, con $c+1$ dimensiones, T , p , x_i desde $i = 1, \dots, c - 1$, ya que $\sum_i x_i = 1$. Si el sistema es monocomponente, $c=1$, y no hay ningún grado de libertad, la regla de las fases nos indica que son tres las fases que co-existen en el equilibrio, $F=3$, de ahí que el punto representativo en el diagrama de fases se denomine punto triple (el punto triple del agua sólo puede tener lugar para un va-

lor único del par p, T). Si se trata de un sistema binario, $c=2$, se denomina punto cuádruple, etc.

Para los equilibrios *univariantes*, $L=1$, en el espacio de fases, el lugar geométrico de los puntos en los que pueden tener lugar reacciones de fase es una curva, que se denomina **curva indiferente**, y en el caso concreto de un sistema monocomponente se denomina **curva de coexistencia**.

Vamos a comenzar determinando cuales son los puntos del espacio de fases en los que puede tener lugar una *reacción de fase* para un sistema *univariante*, es decir, vamos a obtener la expresión de la curva indiferente. Para ello consideremos un sistema cerrado constituido por c componentes y $L=1$ grado de libertad. De acuerdo con la regla de las fases el número de fases que pueden coexistir en equilibrio es $F= c+1$. Vamos a escribir la ecuación de Gibbs-Duhem para una fase cualquiera α en la forma

$$\sum_{i=1}^c n_i^{(\alpha)} d\mu_i = -S^{(\alpha)} dT + V^{(\alpha)} dp \quad (26)$$

si dividimos toda la expresión por el número total de moles de la fase α , $n^{(\alpha)}$, y multiplicamos luego ambos términos de la ecuación por $v^{(\alpha)}$ se obtiene

$$\sum_{i=1}^c x_i^{(\alpha)} v^{(\alpha)} d\mu_i = -s^{(\alpha)} v^{(\alpha)} dT + v^{(\alpha)} v^{(\alpha)} dp \quad (27)$$

realizando ahora la suma para todas las fases

$$\sum_{\alpha=1}^F \sum_{i=1}^c x_i^{(\alpha)} v^{(\alpha)} d\mu_i = -\sum_{\alpha=1}^F s^{(\alpha)} v^{(\alpha)} dT + \sum_{\alpha=1}^F v^{(\alpha)} v^{(\alpha)} dp \quad (28)$$

Ahora bien, como el sistema es indiferente, el primer término es nulo según (23) por lo que

$$\left(\sum_{\alpha=1}^F s^{(\alpha)} v^{(\alpha)} \right) dT = \left(\sum_{\alpha=1}^F v^{(\alpha)} v^{(\alpha)} \right) dp \quad (29)$$

y, en consecuencia,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\sum_{\alpha=1}^F s^{(\alpha)} v^{(\alpha)}}{\sum_{\alpha=1}^F v^{(\alpha)} v^{(\alpha)}} = \frac{\sum_{\alpha=1}^F \Delta S^{(\alpha)}}{\sum_{\alpha=1}^F \Delta V^{(\alpha)}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (30)$$

y, de acuerdo con el significado de v^α , los términos

$$\Delta S = \sum_{\alpha=1}^{c+1} s^{(\alpha)} v^{(\alpha)} \quad \Delta V = \sum_{\alpha=1}^{c+1} v^{(\alpha)} v^{(\alpha)} \quad (31)$$

representan, respectivamente, la variación total de entropía y de volumen que experimenta el sistema en la reacción de fase. Como hemos considerado un sistema globalmente cerrado se verifica que todos los n_i ($i=1, \dots, c$) son constantes y, además, en la reacción de fase la presión, la temperatura y la composición del sistema permanecen constantes, es decir, T , p , x_i desde $i=1, \dots, c$ son constantes. Por otra parte, si tenemos en cuenta que la ecuación de Euler, el potencial G para la fase α viene dado por

$$G^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^c n_i^{(\alpha)} \mu_i$$

y la variación del potencial G como consecuencia del intercambio de masa es

$$\Delta G^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^c v_i^{(\alpha)} \mu_i$$

lo que nos conduce a que la variación ΔG para el sistema total es

$$\Delta G = \sum_{\alpha=1}^F \Delta G^{(\alpha)} = 0$$

entonces

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = L - T \Delta S = 0 \quad (32)$$

en dónde a L se le denomina *calor latente de transición*, con lo cual la ecuación (30) toma la forma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (33)$$

expresión que se conoce como **ecuación generalizada de Clausius-Clapeyron** y que nos indica cómo debe de variar la presión con la temperatura para que las fases permanezcan en equilibrio; representa la pendiente de las curvas de co-existencia en el plano p - T . Es aplicable a todos los cambios de fase en los que exista discontinuidad en la entropía y en el volumen al tener lugar la transición de fase, por lo tanto a *transiciones de fase de primer orden*.

Si en lugar de la presión, p , el sistema está sometido a la acción de otra fuerza generalizada cualquiera, A , se obtiene una ecuación diferencial general de la curva de coexistencia, de la

forma

$$\frac{dA}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta a} \quad (34)$$

en dónde Δa es el salto que se produce en el parámetro externo conjugado de la fuerza generalizada A .

Para el caso de equilibrio *bivalente* y *multivalente*, se procede de forma análoga y, al tener en cuenta las condiciones de equilibrio, es posible demostrar que la ecuación generalizada de Clausius-Clapeyron sigue siendo válida para el estudio de estas transiciones.

3.4 Aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron a sistemas monocomponente

Vamos a aplicar ahora la ecuación de Clausius-Clapeyron (33) al estudio de los equilibrios de cambio de estado de agregación y de variedad cristalina, de sistemas constituidos por un sólo componente, es decir, a sustancias puras, con el fin de obtener toda la información posible cuando tiene lugar alguno de estos cambios de fase. En este caso, es de aplicación la ecuación (33), que fue deducida para reacciones de fase, puesto que la composición de las fases se mantiene constante durante la transformación, $x=1$

Para sistemas monocomponentes, la ecuación de Clausius-Clapeyron se emplea en la forma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T \Delta v} \quad (35)$$

en dónde las magnitudes l y Δv son específicas, bien por unidad de masa o por mol, y representan, respectivamente, el *calor latente de cambio de estado* y la variación del volumen del sistema en la transformación.

Antes de continuar, mostramos una representación característica del comportamiento de una sustancia pura, en concreto de una sustancia que se expande al congelarse y que presenta una única variedad alotrópica, en un diagrama tridimensional p - v - T (figura 4). En ella pueden observarse los tres estados de agregación, así como las líneas de coexistencia de fases. Se representan también las proyecciones sobre dos planos, el plano p - v , que ya hemos analizado al estudiar los gases reales, y el plano p - T que analizaremos a continuación basándonos en la ecuación de Clausius-Clapeyron.

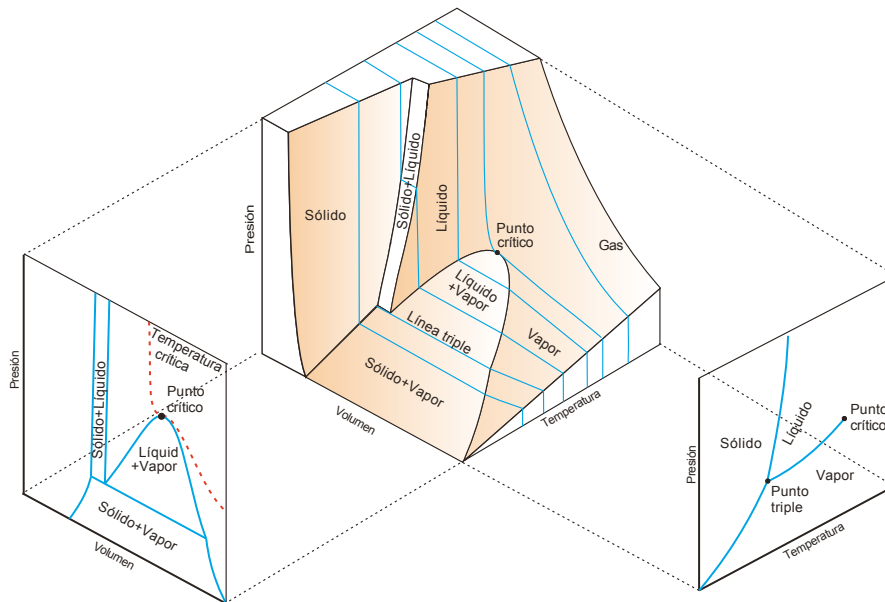


Fig. 4: Diagrama p-V-T de una sustancia pura

1) *Equilibrio líquido-vapor*

Las fases líquida y vapor de una sustancia están en equilibrio en el *punto de ebullición* (o de condensación), caracterizado por un par de valores p,T. A la presión de equilibrio se le denomina *presión de saturación*. Para este equilibrio, la ecuación (35) toma la forma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T (v_v - v_l)} \tag{36}$$

en dónde l_v es el calor latente molar de vaporización y v_v y v_l son, respectivamente, los volúmenes molares de las fases vapor y líquida, con lo cual $v_v - v_l$ representa la variación de volumen molar que acompaña al cambio de fase.

Si la transformación de fase líquido-vapor se sigue en sentido de temperatura creciente, resulta que el calor latente y la variación de volumen asociados a la transición son cada vez más pequeños, hasta que finalmente se anulan y ya no es posible identificar la transición de una a otra fase. El punto en el que esto sucede se conoce como **punto crítico**. Por encima de la temperatura crítica es posible pasar continuamente de líquido a va-

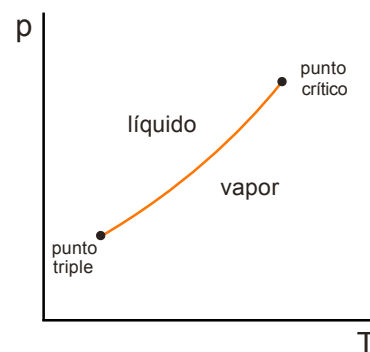


Fig. 5: Equilibrio líquido-vapor

por.

Dado que la transición de la fase líquida a la de vapor tiene lugar *siempre* con un aporte de energía, $l_v > 0$, y si las condiciones están *suficientemente alejadas de las del punto crítico*, el volumen específico de la fase gaseosa es mucho mayor que el de la fase líquida, $v_v \gg v_l$, con lo cual $(dp/dT) > 0$ según la ecuación (36), es decir, la temperatura de ebullición aumenta siempre que se aumente la presión sobre el sistema. Lo dicho anteriormente significa que en el diagrama de fases p-T, la pendiente de la curva de coexistencia es positiva y además nos permite simplificar la ecuación (36) a la forma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_v p}{T v^{(v)}} \quad (37)$$

Si además -según las condiciones de trabajo- es razonable admitir que el vapor obedece la ley de los gases ideales, entonces

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_v p}{T^2 R} \quad (38)$$

y separando variables

$$\frac{dp}{p} = \frac{l_v}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (39)$$

Para integrar esta expresión es necesario conocer la dependencia de las magnitudes que en ella intervienen en función de la presión y de la temperatura. Si, en primera aproximación, consideramos $l_v = \text{cte}$, lo cual es razonable en un intervalo de temperaturas suficientemente pequeño, obtenemos

$$\ln p = -\frac{l_v}{R} \frac{1}{T} + \text{cte} \quad (40)$$

ecuación que puede utilizarse para determinar l_v a partir de datos experimentales de presión de saturación. Para ello, se representa $\ln p$ frente a $1/T$ obteniéndose una recta de pendiente negativa e igual a $-l_v/R$, lo que nos permite calcular un valor del calor latente de vaporización con las aproximaciones realizadas.

Por otra parte, si en lugar de admitir que el calor latente es constante, suponemos una

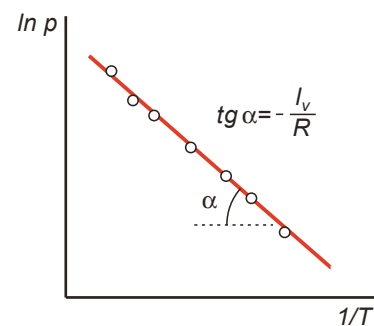


Fig. 6: Gráfica $\ln p$ frente a $1/T$

dependencia lineal de éste con la temperatura, $l_v = a + bT$, al integrar la ecuación (39) se obtiene

$$\ln p = \frac{1}{R} \int \frac{a + bT}{T^2} dT = -\frac{1}{R} \left[-\frac{a}{T} + b \ln T + cte \right] \quad (41)$$

esta última hipótesis es equivalente a admitir que los calores específicos de las dos fases son constantes.

2) Equilibrio sólido-vapor

Las fases sólida y vapor de una sustancia están en equilibrio en el *punto de sublimación* (o de sublimación inversa). La ecuación de Clausius-Clapeyron, (35), aplicada a este equilibrio se convierte en

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_s}{T (v_v - v_s)} \quad (42)$$

siendo l_s el *calor latente molar de sublimación*, siempre positivo ya que es absorbido por la sustancia, y $v_v - v_s$ la variación de volumen molar en la transición de fase. Dado que en estos procesos $v_v \gg v_s$, podemos concluir que $(dp/dT) > 0$, es decir, la temperatura de sublimación se eleva si se aumenta la presión sobre la sustancia.

Si procedemos de forma análoga a como hicimos en el primer supuesto del equilibrio líquido-vapor, obtenemos

$$\frac{dp}{p} = d \ln p = \frac{l_s}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (43)$$

y a partir de aquí podemos realizar los mismos cálculos para la determinación de l_s .

3) Equilibrio sólido-líquido

Las fases sólida y líquida de una sustancia están en equilibrio en el *punto de fusión* (o de solidificación). De forma análoga a como se ha procedido en los dos equilibrios anteriores, la ecuación de Clausius-Clapeyron, (35), toma la forma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_f}{T (v_l - v_s)} \quad (44)$$

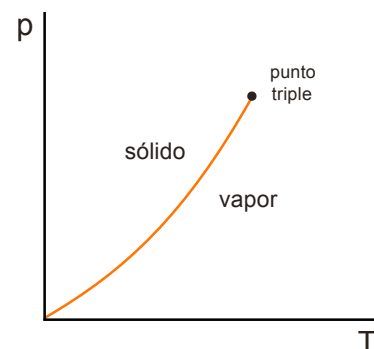


Fig. 7: Equilibrio sólido-vapor

siendo l_f el *calor latente molar de fusión*, siempre positivo ya que en la transición de sólido a líquido se absorbe calor. En cuanto a la temperatura de fusión, puede aumentar o disminuir con el incremento de presión, según que el volumen molar de la fase líquida sea mayor o menor que el de la fase sólida. En la mayoría de las sustancias $v_l > v_s$, si bien existen determinadas sustancias (agua, bismuto, germanio, talio y hierro fundido) para las cuales $v_l < v_s$, es decir, la fase líquida es más densa que la sólida. En ambos casos los volúmenes molares tienen valores bastante próximos, por lo que la curva de coexistencia de ambas fases es casi vertical. Así pues, para la transición sólido-líquido de la mayoría de las sustancias se verifica que $(dp/dT) > 0$, en tanto que para los casos particulares al aumentar la presión la temperatura de fusión disminuye, $(dp/dT) < 0$.

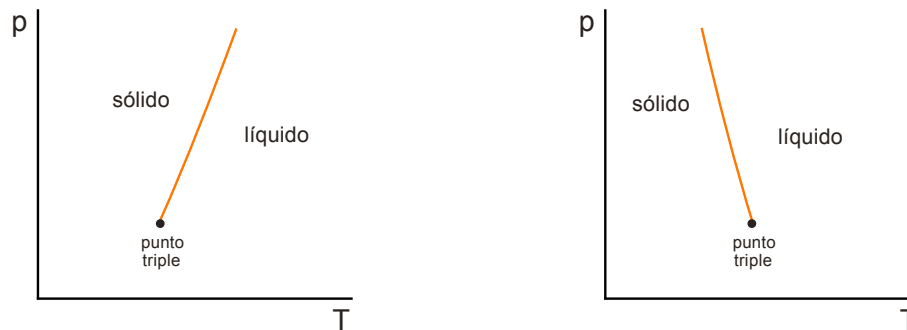


Fig. 8: Equilibrio sólido-líquido

Antes de proceder al análisis del equilibrio de las distintas formas cristalinas de una sustancia sólida pura, vamos a analizar la relación que existe entre los calores de transformación en el punto triple. Para ello, recordemos que para que coexistan tres fases en equilibrio en un sistema monocomponente, el sistema no puede tener ningún grado de libertad, lo que conduce a una presión y temperatura únicas que definen el punto triple. En el diagrama de fases p-T de la figura, se muestran las curvas de equilibrio entre las fases sólida, líquida y vapor para una sustancia pura, para la cual se verifica $v_l > v_s$.

Las tres curvas indiferentes (sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor) se cortan en el punto triple, en tanto que la curva líquido-vapor finaliza, como ya hemos indicado, en el *punto crítico*, C. Las tres curvas de equilibrio dividen al plano p-T en tres regiones que corresponden a los dominios de estabilidad de cada una de las tres fases.

Además, una sustancia pura no puede existir en estado líquido por debajo de las condiciones indicadas por el punto triple. A presiones superiores a la del punto triple, podemos pasar de una fase a otra a presión constante por simple calentamiento o enfriamiento.

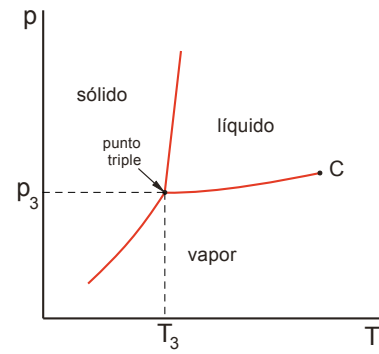


Fig. 9: Diagrama p-T con el punto triple

En el caso del agua y las otras sustancias anómalas, es posible aumentar la presión isotérmicamente para pasar de vapor a sólido y luego a líquido, mientras que en el caso de la mayor parte de las sustancias la fase sólida es la estable a presión más elevada.

Dado que en el punto triple co-existen las tres fases en equilibrio, la variación de entalpía molar al pasar de sólido a vapor, debe ser la misma si el proceso se efectúa directamente o a través de la fase líquida, es decir

$$h_3^{(v)} - h_3^{(s)} = \left(h_3^{(l)} - h_3^{(s)} \right) + \left(h_3^{(v)} - h_3^{(l)} \right) \quad (45)$$

en dónde el subíndice 3 hace referencia al punto triple. Por lo tanto

$$l_{s,3} = l_{f,3} + l_{v,3} \quad (46)$$

relación válida solamente en el punto triple. Puede observarse también en la representación anterior, que la pendiente de la curva de sublimación, en las proximidades del punto triple, es mayor que la de vaporización, lo que vamos a justificar a continuación. Teniendo en cuenta las ecuaciones de Clausius-Clapeyron para cada uno de dichos equilibrios, podemos obtener

$$\frac{(dp/dT)_{\text{ebullición}}}{(dp/dT)_{\text{sublimación}}} = \frac{l_v}{l_s} \quad (47)$$

y como $l_{s,3} > l_{v,3} \Rightarrow l_v/l_s < 1$, con lo cual

$$(dp/dT)_{\text{sublimación}} > (dp/dT)_{\text{ebullición}} \quad (48)$$

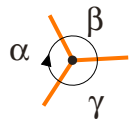
4) *Equilibrio entre dos formas cristalinas*

La transición de una variedad cristalina a otra de una sustancia sólida es también una transición de fase de primer orden para diversas sustancias puras. Indicar simplemente que si α y β son las dos formas alotrópicas en equilibrio, la ecuación de Clausius-Clapeyron se puede escribir en la forma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{\alpha \rightarrow \beta}}{T (v_{\beta} - v_{\alpha})} \quad (49)$$

en dónde los términos que en ella aparecen tienen el significado habitual.

La expresión (46) es válida en general para cualquier otro punto triple, por ejemplo, el de co-existencia de tres fases cristalinas α, β, γ



$$l_{\alpha \rightarrow \beta} + l_{\beta \rightarrow \gamma} + l_{\gamma \rightarrow \alpha} = 0 \quad (50)$$