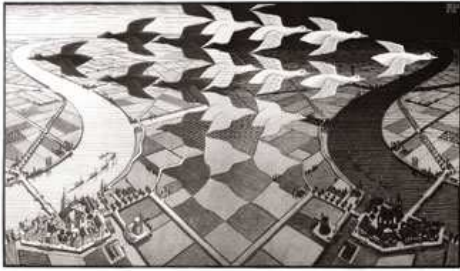


6



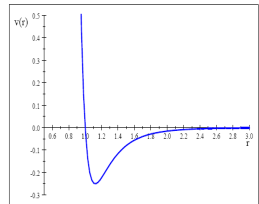
Ecuacion de Van der Waals

se toma en consideracion el hecho que las particulas interactuan via un potencial de interaccion que depende de la distancia relativa $r_{ij} = |r_i - r_j|$

un potencial de interaccion tipico es

$$v_{ij}(r_{ij}) = \alpha \left[\left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-12} - \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-6} \right]$$

$$v_{ij}(r_{ij}) = [(x)^{-12} - (x)^{-6}]$$



Consecuencias macroscopicas

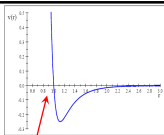
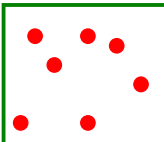
i) el volumen efectivo es menor

$$V_{gas} = V_{caja} - nb$$

El efecto es un incremento de la presion

Entonces escribimos tomando como base al gas ideal

$$P = \frac{nRT}{[V_{caja} - nb]}$$



ii) la presion es afectada por las colas atractivas

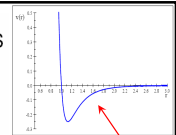
$$P = \frac{nRT}{[V - nb]} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

a es una cte.

$\left(\frac{n}{V} \right)^2$ esta asociada a pa probabilidad de que dos particulas interactuen.

Finalmente

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$



Energía interna (ec. Helmholtz)

Sea S

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)dT$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dS = \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dS = \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)dT$$

por función de estado

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \right]$$

efectuando las derivadas llegamos a

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right)_V + \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T}\right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T}\right)_V$$

Termodinámica de gases reales

Energía interna total

La energía deja de ser únicamente función de la temperatura

Usando la ecuación de Helmholtz

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T}\right)_V$$

$$E_{\text{real}}(T, V, N) = E_{\text{real}}(T, V_0, N) + \int_{V_0}^V T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T}\right)_V dV$$

Si tomamos el valor de referencia V_0 significa que el estado de referencia es el gas ideal

$$E_{\text{real}}(T, V, N) = E_{\text{ideal}}(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Para el caso de VdW

$$\left(\frac{P}{T} \right) = \frac{NR}{(V-Nb)} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \left(\frac{1}{T} \right)$$

De donde

No aparece T explícitamente

$$\begin{aligned} E_{VdW}(T, N, V) &= E_{\text{ideal}}(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{NR}{(V-Nb)} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \left(\frac{1}{T} \right) \right) \right) dV \\ &= E_{\text{ideal}}(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \left(\frac{1}{T^2} \right) dV \\ &= E_{\text{ideal}}(T, N) + \int_{\infty}^V a \left(\frac{N}{V} \right)^2 dV = E_{\text{ideal}}(T, N) - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 V \end{aligned}$$

Las Capacidades Caloríficas

$$\begin{aligned} C_{V,\text{real}} &= \left(\frac{\partial E_{\text{real}}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial}{\partial T} \left[\int_{\infty}^V T^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right] \\ &= \left(\frac{\partial E_{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_V + \int_{\infty}^V 2T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \int_{\infty}^V T^2 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV \end{aligned}$$

Tomando en cuenta que

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{1}{T} P' - \frac{1}{(T)^2} P$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} P' - \frac{1}{(T)^2} P \right] = \frac{1}{T} P'' - \frac{1}{(T)^2} P' - \frac{P'}{(T)^2} + \frac{2}{(T)^3} P$$

Entonces

(sumando los terminos como corresponde)

$$2P' - 2\frac{P}{T} + TP'' - P' - P' + \frac{2}{T}P = TP'' = 0$$

Luego

$$C_{V,\text{real}} = \left(\frac{\partial E_{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_V + \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV$$

Observamos que en este caso se satisface

$$C_{V,\text{real}} = C_{V,\text{ideal}}$$

Helmholtz

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

Entonces

$$A(T, V, N) = A(T, V_0, N) - \int_{V_0}^V P dV$$

Escribimos ahora

$$A_{\text{real}}(T, V, N) - A_{\text{id}}(T, V, N) = A_{\text{real}}(T, V_0, N) - A_{\text{id}}(T, V_0, N) - \int_{V_0}^V (P_{\text{real}} - P_{\text{id}}) dV$$

Si hacemos el limite $V_0 \rightarrow \infty$ y tomando en cuenta que $A_{\text{real}}(T, V_0, N) \rightarrow A_{\text{id}}(T, V_0, N)$ con $V_0 \rightarrow \infty$ queda

$$\begin{aligned} A_{\text{real}}(T, V, N) - A_{\text{id}}(T, V, N) &= - \int_{\infty}^V (P_{\text{real}} - P_{\text{id}}) dV \\ &= - \int_{\infty}^V \left(\frac{NRT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} - \frac{NRT}{V} \right) dV \\ &= - \int_{\infty}^V NRT \left(\frac{1}{V - Nb} - \frac{1}{V} \right) dV + \int_{\infty}^V a \frac{N^2}{V^2} dV \end{aligned}$$

Para VdW

$$A_{\text{real}}(T, V, N) - A_{\text{id}}(T, V, N) = -a \left(\frac{N}{V} \right)^2 V - NRT \ln \left(\frac{V - Nb}{V} \right)$$

Tomando en cuenta que

$$\begin{aligned} A_{\text{ideal}} &= E_{\text{ideal}} - TS_{\text{ideal}} \\ &= E_{\text{ideal}} - T \left[S_0 + NC_V \ln T + NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) \right] \\ &= E_{\text{ideal}} - TN \left[s_0 + C_V \ln T + R \ln \left(\frac{V}{N} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{\text{real}}(T, V, N) &= E_{\text{ideal}} - TN \left[s_0 + C_V \ln T + R \ln \left(\frac{V}{N} \right) \right] - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 V - NRT \ln \left(\frac{V - Nb}{V} \right) \\ &= E_{\text{VdW}} - TN \left[s_0 + C_V \ln T + R \ln \left(\frac{V - Nb}{N} \right) \right] \end{aligned}$$

Con $E_{\text{VdW}} = E_{\text{ideal}} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 V$

$$- \ln \left(\frac{V}{N} \right) - \ln \left(\frac{V - nb}{V} \right) = - \ln(V) + \ln(N) - \ln(V - nb) + \ln(V)$$

Para Gibbs tenemos

$$G_{\text{real}} - G_{\text{ideal}} = \int_0^P (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dP$$

Entropía

$$A_{\text{real}} = E_{\text{real}} - TS_{\text{real}}$$

de donde viendo la forma de A_{real}

$$= E_{\text{real}} - TN \left[s_0 + C_V \ln T + R \ln \left(\frac{V - Nb}{N} \right) \right]$$

$$S_{\text{real}}(T, V, N) = TN \left[s_0 + C_V \ln T + R \ln \left(\frac{V - Nb}{N} \right) \right]$$

Potencial Químico

El potencial químico es $\mu_k = \partial G / \partial N_k$

$$\mu_{k,\text{real}} - \mu_{k,\text{ideal}} = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{\text{real}} - \left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{\text{ideal}} \right] dP$$

Termodinámica de líquidos y sólidos

Los líquidos y sólidos puros son las fases condensadas y los volúmenes están fuertemente determinados por los tamaños y fuerzas moleculares y son poco sensibles a la presión y temperatura.

En este caso

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \alpha V dT - \kappa_T V dP$$

Con α y κ_T pequeños y poco dependientes de la Temperatura

Para **sólidos**

$$\alpha \approx 10^{-4} K^{-1}$$

$$\kappa_T \approx 10^{-7} atm^{-1}$$

Para líquidos α va como 10^{-3}

Además no varían en rangos de 100K y 50atm

(luego los tomaremos como constantes)

De esta forma

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \alpha V dT - \kappa_T V dP$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV}{V} = \alpha dT + \kappa_T dP \\ \ln V = \alpha \Delta T + \kappa_T \Delta P \end{array} \right.$$

De esta forma

$$V(P, T) = V(P_0, T_0) \exp[\alpha(T - T_0) - \kappa_T(P - P_0)]$$

Que dadas las características de los coeficientes

$$V(P, T) \approx V(P_0, T_0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(P - P_0)]$$

Para la Entropía

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Como función de T y P

Pero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = Nc_p/T$$

Ademas

$$dG = -SdT + VdP$$

y ademas

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G(P, T)}{\partial T}\right)_P\right]_T = \\ &= -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G(P, T)}{\partial P}\right)_T\right]_P \end{aligned}$$

Los líquidos y sólidos se Caracterizan por tener μ , S y H poco dependientes de la Presión

Como $dG = VdP - SdT$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha$$

Entonces

$$dS = \frac{Nc_p}{T} dT - \alpha V dP$$

De donde

$$S(P, T) = S(0, 0) + N \int_0^T \frac{c_p}{T} dT - N \int_0^P \alpha v dP$$

Con $V = Nv$, el ultimo termino suele ser despreciable frente al segundo

$$N \int_0^P \alpha v dP \rightarrow N\alpha v P$$

El problema son los calores especificos pues la teoria para los mismos va mas alla de la termodinamica

Teoria de Debye

$$C_v = 3RD \left(\frac{T}{\theta}\right)$$

Con

$$D\left(\frac{T}{\theta}\right) \approx \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

Analisis termodinamico de sistemas abiertos

Sean sistemas heterogeneos

$$E(S, V) \rightarrow E(S, V, n_1, n_2, \text{etc.})$$

componentes

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial n_1}\right)_{V,n} dn_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial n_2}\right)_{V,n} dn_2 + \dots$$

Donde acordameos en llamar

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{V,n_{j \neq i}} = \mu_i$$

Como se hace esto "termodinamicamente"?

Primera ley

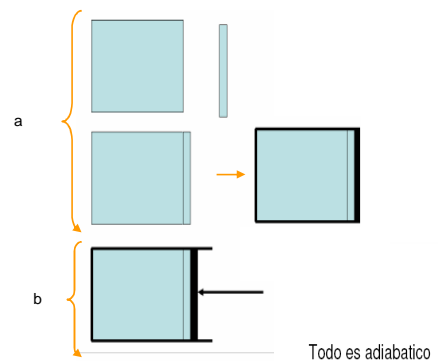
Sea un sistema con energia E y volumen V y le agregamos una pequena cantidad dn de la substancia i (en forma reversible y adiabatica)
(ambos sistemas son tales que Al ser puestos en contacto estan en equilibrio)

Como la energia es aditiva

$$E_{1+2} = E_1 + E_2$$

Entonces procedemos de dos pasos

- ponemos los dos sistemas en contacto y extendemos la pared adiabatica
- comprimos reversiblemente el sistema hasta llevarlo a volumen original



a) para el primer paso

$$dE_1 = e_i dn_i$$

Con e_i la energía específica

b) para el segundo paso

$$dE_2 = dW = p_i dV = p_i v_i dn_i$$

De ese modo

$$dE = dE_1 + dE_2 = (e_i dn_i + p_i v_i dn_i) = (e_i + p_i v_i) dn_i$$

Entonces para un sistema general con calor y trabajo y varias especies

$$dE = dQ - dW + \sum_i (e_i + p_i v_i) dn_i$$

(primera ley para sistemas abiertos)

Energía específica

Segunda Ley

Hacemos los mismos pasos que antes pero para la entropía

a) extensión de la pared adiabática

$$dS_1 = s_i dn_i$$

b) compresión adiabática reversible

$$dS_2 = 0$$

Entonces

$$dS = \sum_i s_i dn_i + \frac{dQ_R}{T}$$

(si hay flujo de calor reversible)

Combinacion de ambas leyes

Empezamos por

$$dE = dQ_R - dW_R + \sum_i (e_i + p_i v_i) dn_i$$

Con

$$dQ_R = TdS - \sum_i Ts_i dn_i$$

Entonces

$$dE = TdS - \sum_i Ts_i dn_i - dW_R + \sum_i (e_i + p_i v_i) dn_i$$

$$= TdS - dW_R + \sum_i (-Ts_i + e_i + p_i v_i) dn_i$$

Entonces

$$\mu_i = -Ts_i + e_i + p_i v_i$$

O sea que esto es la formulacion termodinamica exacta con la suposicion de aditividad de la energia y la entropia

Como

$$\mu_i = -Ts_i + e_i + p_i v_i$$

Observar que $G = E + PV - TS$ luego μ es G por unidad de masa.

Equilibrio de fases

Sea un sistema heterogeneo constituido por p fases y N componentes.

No hay reacciones quimicas.

Sea una situacion a S constante

En Equilibrio

$$(\delta E)_S \geq 0$$

p fases
 N componentes

Para las varias fases por aditividad

$$\delta E = \delta E' + \delta E'' + \delta E''' + \dots + \delta E^p \geq 0$$

En ausencia de efectos de superficie

A entropia constante:

$$\delta S = \delta S' + \delta S'' + \delta S''' + \dots + \delta S^p = 0$$

A volumen fijo

$$\delta V = \delta V' + \delta V'' + \dots + \delta V^p = 0$$

(p fases)

p fases
N componentes

Si hay intercambio de masa entre las diferentes fases obtenemos para cada una de las fases presentes

$$\delta n_1 = \delta n_1' + \delta n_1'' + \delta n_1''' + \dots + \delta n_1^p = 0$$

$$\delta n_2 = \delta n_2' + \delta n_2'' + \delta n_2''' + \dots + \delta n_2^p = 0$$

hasta

$$\delta n_N = \delta n_N' + \delta n_N'' + \delta n_N''' + \dots + \delta n_N^p = 0$$

componente

Tenemos un total de N ecuaciones

p fases
N componentes

Para la ecuacion de la energia de la primer fase

$$dE' = T' \delta S' - p' \delta V' + \sum \mu_i' \delta n_i'$$

(consideramos cada fase un sistema abierto)

Tomando la ecuacion de la energia y usando las expresiones para cada componente

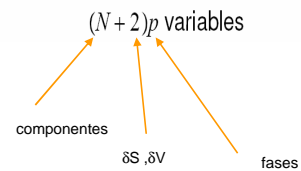
$$\begin{aligned} \delta E = & T' \delta S' - p' \delta V' + \sum \mu_i' \delta n_i' + \\ & + T'' \delta S'' - p'' \delta V'' + \sum \mu_i'' \delta n_i'' \\ & + \dots \\ & + T^p \delta S^p - p^p \delta V^p + \sum \mu_i^p \delta n_i^p \end{aligned}$$

≥ 0

p fases
N componentes

Observar que no se ha hecho ninguna suposicion respecto de la temperaturas o presiones de las distintas fases.

En esta enorme ecuacion las variables son las δS las δV y las δn_i , para un total de



p fases
N componentes

Y además estas variables no son independientes por la conservación de la entropía, del volumen y de las masas, luego el número de variables independientes es

$$(N+2)p - (N+2)$$

p fases
N componentes

al reemplazar adecuadamente llegamos a

$$\begin{aligned} \delta E = & (T'' - T')\delta S'' - (p'' - p')\delta V'' + \sum (\mu_i'' - \mu_i')\delta n_i'' + \\ & + (T''' - T'')\delta S''' - (p''' - p'')\delta V''' + \sum (\mu_i''' - \mu_i'')\delta n_i''' \\ & + \dots \\ & + (T^p - T')\delta S^p - (p^p - p')\delta V^p + \sum (\mu_i^p - \mu_i')\delta n_i^p \\ \geq & 0 \quad (\text{donde hemos despejado } \delta S', \delta V', \dots \text{ y reemplazado}) \end{aligned}$$

Hemos eliminado las $(N+2)$ variables primadas

$$\text{Nos quedan } (N+2)(p-1)$$

p fases
N componentes

$$\delta E \geq 0$$

Para que valga el \geq para toda posible variación de las variables independientes es que los coeficientes se hagan 0 y entonces

$$\begin{aligned} T'' = T'' , \quad p'' = p'' , \quad \mu'_1 = \mu''_1 , \quad \dots \quad \mu'_N = \mu''_N \\ T' = T'' , \quad p' = p'' , \quad \mu'_1 = \mu''_1 , \quad \dots \quad \mu'_N = \mu''_N \\ \dots , \quad \dots , \quad \dots , \quad \dots , \quad \dots \\ \dots , \quad \dots , \quad \dots , \quad \dots , \quad \dots \\ T^p = T'' , \quad p^p = p'' , \quad \mu'_1 = \mu''_1 , \quad \dots \quad \mu'_N = \mu''_N \end{aligned}$$

p fases
N componentes

Regla de las fases de Gibbs

Contamos el número de ecuaciones *v* el número de variables. el exceso de número de variables será el número de grados de libertad del sistema.

En la última expresión del párrafo anterior tenemos que el número de grados de libertad

Tenemos:

$$\longrightarrow (N+2)p \quad \text{número total de variables}$$

$$\longrightarrow (N+2)(p-1) \text{ ecuaciones}$$

$$\Longrightarrow (N+2)p - (N+2)(p-1) = N+2$$

El exceso de variables respecto de las ecuaciones

En un sistema de N componentes y p fases

$$N + 2 \text{ variables}$$

son elegidas arbitrariamente

El numero de fases no varia (no destruimos fases)

No nos interesan las masas sino la presencia de las fases

O sea que hay p variables que no importan que son las masas de cada fase

$$F = N + 2 - p$$

$$F = N + 2 - p$$

fases

componentes

Para el agua tenemos

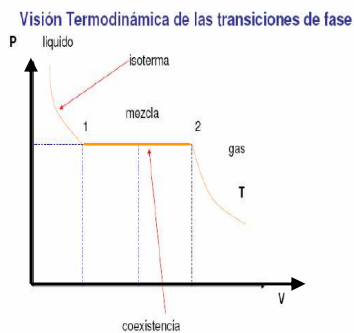
$$\text{Vapor-Liquido} \quad N=1 \quad p=2 \quad \rightarrow \quad F=1$$

Una única variable intensiva puede ser elegida Arbitrariamente i.e. si tomo la temperatura la presión quedara determinada por la condición de tener 2 fases

$$\text{Vapor-Liquido-solido} \quad N=1 \quad p=3 \quad \rightarrow \quad F=0$$

(observar que no puede haber 4 fases)

Vision Termodinamica de las transiciones de fase



Condiciones del sistema durante transiciones de fase liquido vapor

- 1) durante la transición de fase en coexistencia P y T se mantienen constantes.
- 2) El estado del liquido (gas) en la mezcla es el mismo que en 1 (2)

Podemos pensar que el liquido y el gas estan separados por una "pared" movil, conductora, permeable.

Suponemos que la masa total se conserva y entonces estudiamos el pasaje de una fase a la otra.

Como el sistema se encuentra a P y T ctes..... resulta apropiado usar Gibbs.

$$G = E + PV - TS$$

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

En equilibrio Gibbs esta en un minimo \Rightarrow conservando P y T ctes al variar otros parametros $\delta G = 0$

El cambio en el sistema es el pasaje de una "unidad de masa" δm de un estado al otro luego

$$-\delta m_1 = \delta m_2 = \delta m$$

Suponiendo sistema muy grande y considerando que los efectos de la superficie son despreciables

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2$$

con g Gibbs por unidad de masa que como vimos es el potencial quimico.

Como estamos en el minimo

$$\delta G = 0 = -(g_1 - g_2)\delta m \Rightarrow g_1 = g_2$$

$$dg = -sdT + vdP$$

donde s y v son por unidad de masa

entonces g satisface

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v$$

Entonces

$$\left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial T}\right)_P = -(s_2 - s_1) = -\Delta h/T$$

donde h es la entalpia por unidad de masa y es el calor a P cte. Como para pasar de liquido a vapor tenemos que entregar calor $\Rightarrow -(s_2 - s_1) < 0$

ademas al pasar de liquido a vapor

$$\left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial P}\right)_T = (v_2 - v_1) > 0$$

Partiendo de estas ecuaciones

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\Delta s}{\Delta v}$$

como tenemos variables de estado

$$\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\Delta g} \left(\frac{\partial P}{\partial \Delta g}\right)_T = -1$$

de donde

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial P}\right)_T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\Delta g=0}$$

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\Delta g=0}$ es la derivada de la presión de vapor en equilibrio.

Entonces

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\Delta g=0} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{T \Delta s}{T \Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

Ecuación de **Clayperon**

Esta ecuación es sobre la curva de coexistencia.

Δh es **siempre** mayor que 0

Δv es en **general** mayor que 0

Si $\Delta h > 0$ y $\Delta v > 0 \Rightarrow \Delta P$ y ΔT deben tener el mismo signo \Rightarrow Si la temperatura crece la presión de coexistencia crece.