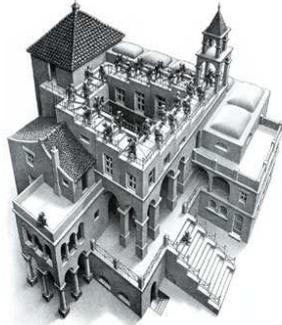
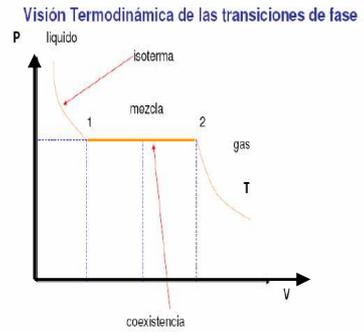


7



## Vision Termodinamica de las transiciones de fase



Condiciones del sistema durante transiciones de fase liquido vapor

- 1) durante la transicion 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.

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.

$$G = E + PV - TS$$

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

$$dG = +VdP - SdT$$

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"  $\delta m$  de un estado al otro luego llamando

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

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

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

Como

$$dg = -s dT + v dP$$

donde  $s$  y  $v$  son por unidad de masa

$g$  satisface

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

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

Entonces

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

con  $h$  la entalpia por unidad de masa

$$H = E + PV$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

a  $P$  cte  $H$  es el calor.

Como para pasar de liquido a vapor tenemos que entregar calor  $\Rightarrow$   
 $-(s_2 - s_1) < 0$

ademas al pasar de liquido a vapor

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

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

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

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

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

Entonces

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

Ecuacion de **Clayperon**

Esta ecuacion es sobre la curva de coexistencia.

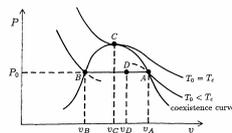


Fig. 3.7. The coexistence curve for the vapor-liquid coexistence region for a pure PVT system.

$\Delta h$  es **siempre** mayor que 0

$\Delta v$  es en **general** mayor que 0

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

### Clasificación de las transiciones de fase

Hemos visto que

$$(s_2 - s_1) = \Delta h/T$$

$$(v_2 - v_1) > 0$$

o sea que las derivadas primeras de  $g$ ,

$$\left(\frac{\partial(g_2-g_1)}{\partial T}\right)_P \text{ y } \left(\frac{\partial(g_2-g_1)}{\partial P}\right)_T$$

son discontinuas  $\rightarrow$  se las llama : "Transiciones de fase de primer orden" y como indica Clayperon, **involucran calor latente**

Pero puede ocurrir que

$$(s_2 - s_1) = 0 \quad (v_2 - v_1) = 0$$

en este caso las primeras derivadas son continuas y no involucran calor latente e independientemente de cual sea la derivada que se hace discontinua se las llama : " Transiciones de fase de segundo orden".

### Extra : El Gran Potencial

$$\Omega = U - TS - \mu N$$

$$d\Omega \leq -SdT + YdX - Nd\mu$$

Es minimo en el equilibrio a  $T$ ,  $X$  y  $\mu$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{X, \{\mu_j\}}$$

$$Y = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial X}\right)_{T, \{\mu_j\}}$$

$$N_j = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j}\right)_{T, X, \{\mu_{\neq j}\}}$$

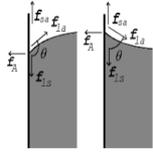
### Efectos de superficie en condensacion



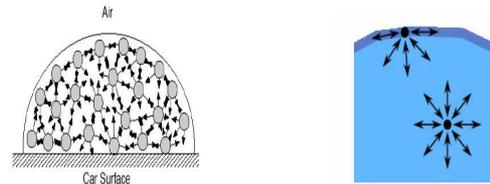
El proceso de condensacion ocurre via la formacion de gotas de liquido en el seno del vapor.

La presion de vapor que calculamos corresponde al equilibrio entre una masa grande de vapor y una masa grande de liquido

En este caso la "pared" entre liquido y vapor es obvia



Quando tenemos una gota finita (de radio  $r$ ) en equilibrio con una masa de gas la presión en el fluido es mayor debido a la curvatura de la superficie (se puede demostrar que las gotas son esféricas para minimizar  $A$ ).



Molecules inside a water drop are attracted in all directions. Drops on the surface are attracted to the sides and inward.

Supongamos que colocamos una gota en un medio que ejerce una presión  $P$  sobre la gota  
 Cuando una gota se expande  $\Rightarrow$  incrementa su volumen y área.

La "presión de vapor" es la presión a la cual gas puede coexistir con una gran masa de líquido

$$P_{\infty}(T)$$

Si ahora tengo una gota de líquido en el vapor la presión de vapor a la que coexistirán si la gota tiene radio  $r$  es

$$P_r(T)$$

$$P_{\infty}(T) \leq P_r(T) \quad \text{Por la tensión superficial}$$

Gota en el gas

Tenemos tabique poroso y conductor, pero "no se mueve libremente"

$$\mu_l(P_l, T) = \mu_g(P_g, T).$$

Tenemos un sistema a volumen total constante, Temperatura constante y  $\mu$  constante

$$\Omega = -P_g V_g - P_l V_l + \sigma A = -(V_{\text{tot}} - \frac{4}{3}\pi R^3)P_g - \frac{4}{3}\pi R^3 P_l + \sigma 4\pi R^2.$$

Minimizamos respecto de  $R$  el radio de la gota

$$\left(\frac{d\Omega}{dR}\right)_{T, V_{\text{tot}}, \mu} = 4\pi R^2(P_g - P_l) + 8\pi R\sigma = 0$$

$$P_l - P_g = \frac{2\sigma}{R}.$$

Cuando una gota se expande  $\Rightarrow$  incrementa su volumen y area.

$$dW = PdV - \sigma dA$$

de esta forma

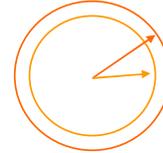
$$dE = dQ - PdV + \sigma dA$$

de donde

$$E = \frac{4}{3}\pi r^3 E_\infty + 4\pi\sigma r^2$$

Cuando una gota se expande  $\Rightarrow$  incrementa su volumen y area.

$$dW = PdV - \sigma dA$$



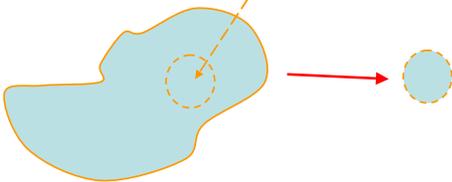
de esta forma

$$dE = dQ - PdV + \sigma dA$$

de donde

$$dE = dQ - PdV + \sigma dA$$

$$E = \frac{4}{3}\pi r^3 E_\infty + 4\pi\sigma r^2$$



Gibbs adopta la forma

$$G = \frac{4}{3}\pi r^3 g_\infty + 4\pi\sigma r^2$$

Para la gota en el vapor

$$G_{total} = M_2 g_2 + M_1 g_1 + 4\pi\sigma r^2$$

donde 2 (1) corresponde al gas (liquido)

Si la masa de la gota cambia  $\rightarrow$  cambia su volumen  $\rightarrow$  cambiara el radio.  $\Rightarrow$  Una cierta cantidad de masa cambia de estado

$$\delta M_1 = -\delta M_2$$

Si todo ocurre en equilibrio

$$\delta G_{total} = 0 = \delta M_1 \left( -g_2 + g_1 + 8\pi\sigma r \frac{\partial r}{\partial M_1} \right)$$

Como  $r = \left( \frac{1}{\frac{4}{3}\pi} V \right)^{1/3}$  y  $M = \rho V \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial M_1} &= \left( \frac{1}{\frac{4}{3}\pi} \right)^{1/3} \frac{\partial V^{1/3}}{\rho \partial V} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\frac{4}{3}\pi} \right)^{1/3} \frac{V^{-2/3}}{\rho} \\ &= \frac{1}{3\rho} \left( \frac{1}{\frac{4}{3}\pi} \right)^{1/3} \left( \frac{4}{3}\pi \right)^{-2/3} r^{-2} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\frac{\partial r}{\partial M_1} = \frac{1}{4\pi\rho r^2}$$

de donde en equilibrio

$$g_2 - g_1 = \frac{2\sigma}{\rho r}$$

entonces investigamos como depende esto de la presión a temperatura cte.

como

$$dg = -sdT + v dP = -sdT + \frac{1}{\rho} dP \Rightarrow$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_T = \frac{1}{\rho}$$

Entonces si calculamos

$$\frac{\partial}{\partial P} (g_2 - g_1) = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{2\sigma}{\rho r} \right)$$

Obtenemos

$$\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} = -\frac{2\sigma}{\rho_1 r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial P} \right)_T - \frac{2\sigma}{\rho_1^2 r} \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T$$

para el vapor suponemos que lo podemos aproximar por el gas ideal

$$\rho_2 = \left( \frac{m}{kT} \right) P$$

$$\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} = -\frac{2\sigma}{\rho_1 r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial P} \right)_T - \frac{2\sigma}{\rho_1^2 r} \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T$$

como  $\rho_2 \ll \rho_1 \Rightarrow \frac{1}{\rho_2} \gg \frac{1}{\rho_1}$

$$\frac{kT}{mP} = -\frac{2\sigma}{\rho_1 r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial P} \right)_T - \frac{2\sigma}{\rho_1^2 r} \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T$$

además el líquido es poco compresible

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \approx 0$$

$$\frac{kT}{mP} = -\frac{2\sigma}{\rho_1 r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial P} \right)_T$$

Entonces con  $\rho \equiv \rho_1$

$$\frac{kT}{mP} = -\frac{2\sigma}{\rho r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial P} \right)_T$$

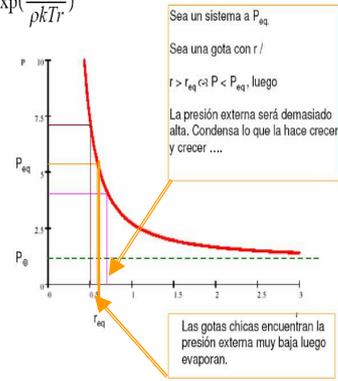
$$\left( \frac{\partial r}{\partial P} \right)_T = -\frac{kT}{mP} \frac{\rho r^2}{2\sigma}$$

$$\frac{dr}{r^2} = -\frac{kT}{m} \frac{\rho}{2\sigma} \frac{dP}{P}$$

Integrando a ambos lados

$$\frac{1}{r} = \frac{kT}{m} \frac{\rho}{2\sigma} \ln P \rightarrow P_r(T) = P_\infty(T) \exp\left(\frac{2\sigma m}{\rho k T r}\right)$$

$$P_r(T) = P_\infty(T) \exp\left(\frac{2\sigma m}{\rho k T r}\right)$$



## Ecuacion de Van der Waals

Habiamos visto que una posible ecuacion de estado era:

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

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

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

Entonces

$$PV(1 - \frac{nb}{V}) + a \frac{n^2}{V} - a \frac{n^3 b}{V^2} = nRT \Rightarrow$$

$$PV - nbP + \frac{a}{V} n^2 - a \frac{n^3 b}{V^2} = nRT$$

$$Pv - bP + \frac{a}{v} - a \frac{b}{v^2} - RT = 0$$

$$Pv^3 - bPv^2 + av - ab - RTv^2 = 0$$

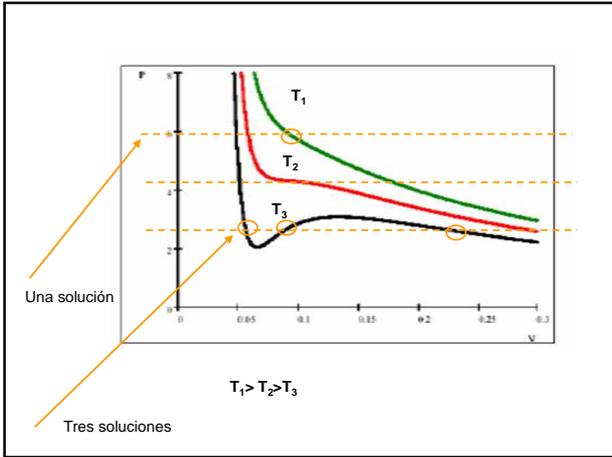
$$v^3 - bv^2 + av/P - ab/P - (RT/P)v^2 = 0$$

$$v^3 - bv^2 + av/P - ab/P - (RT/P)v^2 = 0$$

$$v^3 - (b + RT/P)v^2 + a \frac{v}{P} - \frac{ab}{P} = 0$$

Cúbica en v





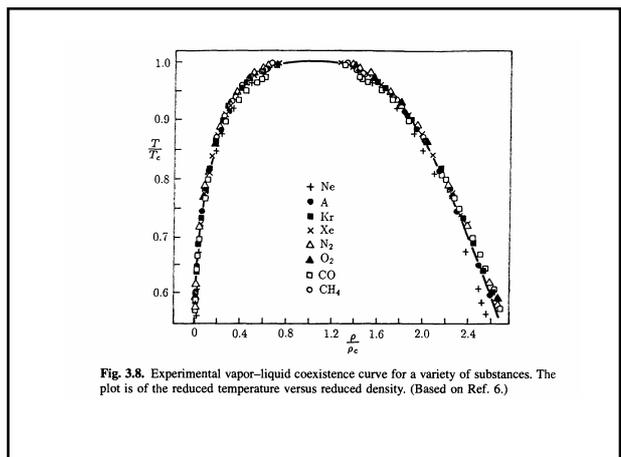
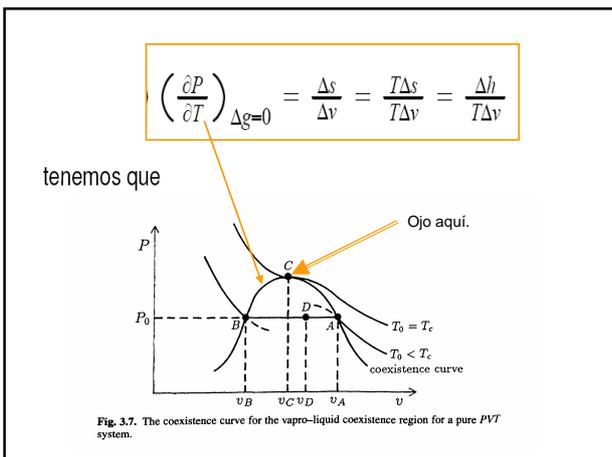
Se observa que se pasa de tener 3 soluciones para  $T$  baja,  
única solución para  $T$  alta.

El punto de transición entre estos dos comportamientos es para:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{T=T_c} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_{T=T_c} = 0$$

Entonces recordando



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

Para la primera derivada

$$P = \frac{RT_c}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \frac{2}{v^3}a = \frac{RT_c}{(v-b)^2} \quad \frac{\partial P}{\partial v} = \frac{2a}{v^3} - \frac{RT_c}{(v-b)^2}$$

de donde

$$T_c = \left\{ \frac{2}{R} \frac{a}{v^3} (-b+v)^2 \right\}$$

$\frac{\partial}{\partial v} \left[ \frac{2}{v^3} a = \frac{RT_c}{(v-b)^2} \right]$

Para la segunda derivada tenemos

$$-\frac{6}{v^4}a + 2\frac{RT_c}{(v-b)^3} = 0$$

De donde obtenemos para  $T_c$

$$T_c = \left\{ \frac{3}{R} \frac{a}{v^4} (-b+v)^3 \right\} = \left\{ \frac{2}{R} \frac{a}{v^3} (-b+v)^2 \left( \frac{3}{2} \frac{(-b+v)}{v} \right) \right\}$$

Y tenemos :  $T_c = \left\{ \frac{2}{R} \frac{a}{v^3} (-b+v)^2 \right\}$

Comparando

$$T_c = \left\{ \frac{2}{R} \frac{a}{v^3} (-b+v)^2 \left( \frac{3}{2} \frac{(-b+v)}{v} \right) \right\}$$

$$T_c = \left\{ \frac{2}{R} \frac{a}{v^3} (-b+v)^2 \right\}$$

$$\frac{3}{2} \frac{(-b+v)}{v} = 1 \Rightarrow v_c = 3b$$

Reemplazando

$$T_c = \left\{ \frac{2}{R} \frac{a}{(3b)^3} (-b+3b)^2 \right\} = \frac{8}{27R} \frac{a}{b}$$

Ahora calculamos  $P_c$

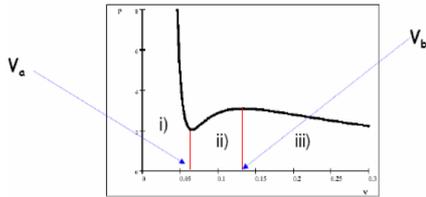
$$P_c = \frac{R \left( \frac{8}{27R} \frac{a}{b} \right)}{((3b)-b)} - a \frac{1}{(3b)^2} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

Luego Van der Waals se puede escribir

$$\left( \bar{P} + \frac{3}{\bar{v}^2} \right) (3\bar{v} - 1) = 8\bar{T}$$

donde  $\bar{T} = \frac{T}{T_c}$ , etc.

### Comportamiento extraño de P



Aquí podemos ver 3 regiones

- i)  $V < V_a$
- ii)  $V_a < V < V_b$
- iii)  $V_b < V$

### Comportamiento extraño de P

Por la condición de estabilidad mecánica las funciones respuesta tienen signos definidos

$$\kappa_T > 0 \quad y \quad C_V > 0$$

Con

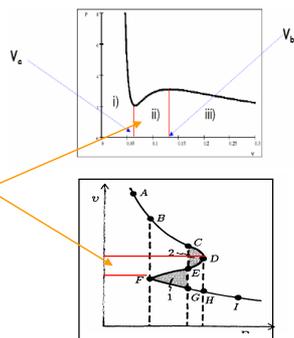
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$

Que ocurre en cada region

i)  $\frac{\partial V}{\partial P} < 0 \Rightarrow \kappa_T > 0$

ii)  $\frac{\partial V}{\partial P} > 0 \Rightarrow \kappa_T < 0$

iii)  $\frac{\partial V}{\partial P} < 0 \Rightarrow \kappa_T > 0$



Luego el comportamiento de la ecuación de VdW en ii) es imposible.

Para resolver esta inconsistencia usamos G

$$G = E - TS - XY$$

$$dG \leq -SdT - XdY$$

Como trabajamos sobre la isoterma en equilibrio (molar)

$$dg = vdP$$

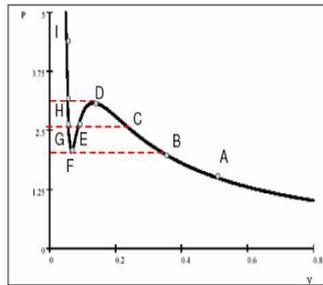
entonces

$$\Delta g = \int_{P_1}^{P_2} v(P) dP$$

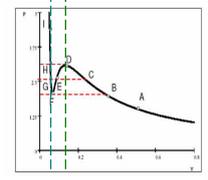
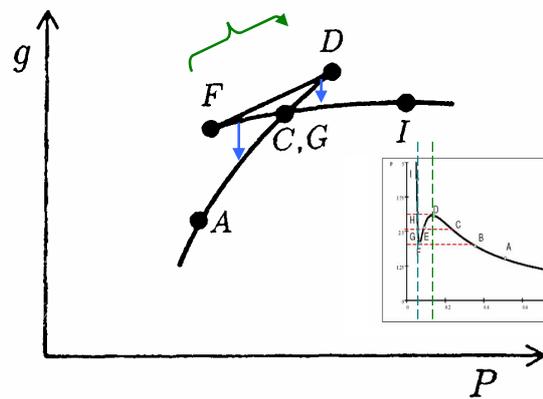
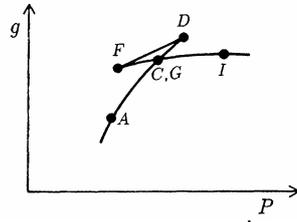
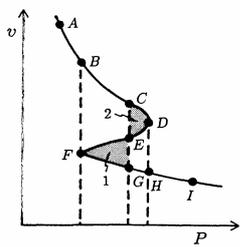
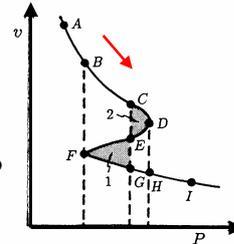
Si integramos sobre la curva (ojo con los ejes) obtendremos

La integral entre A y D es >0 ; entre D y F es <0 ; entre F e I es > 0

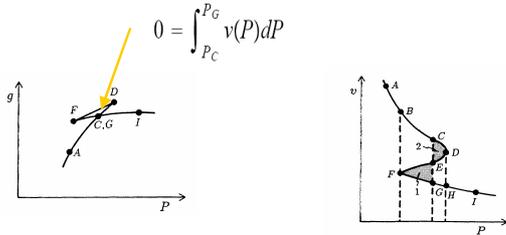
$$\Delta g = \int_{P_1}^{P_2} v(P) dP$$



$$\Delta g = \int_{P_1}^{P_2} v(P) dP$$



Para determinar los puntos C y G hacemos



$$0 = \int_{P_C}^{P_G} v(P)dP$$

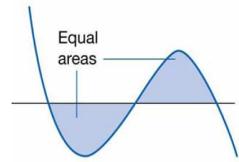
de donde

$$\int_{P_C}^{P_D} v(P)dP + \int_{P_D}^{P_E} v(P)dP + \int_{P_E}^{P_F} v(P)dP + \int_{P_F}^{P_G} v(P)dP = 0$$

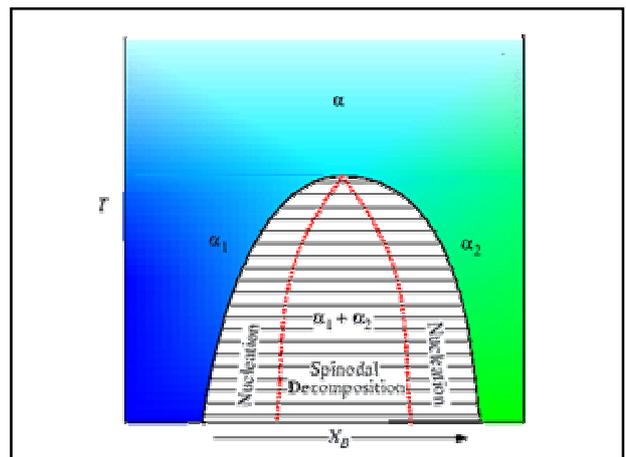
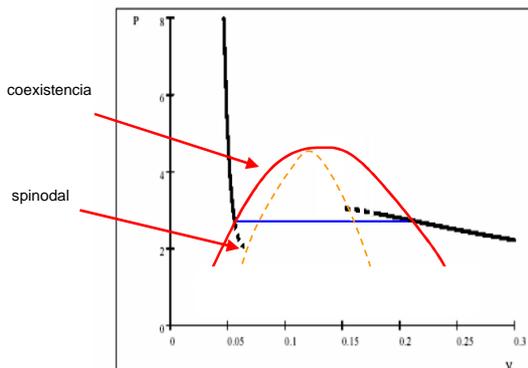
Entonces

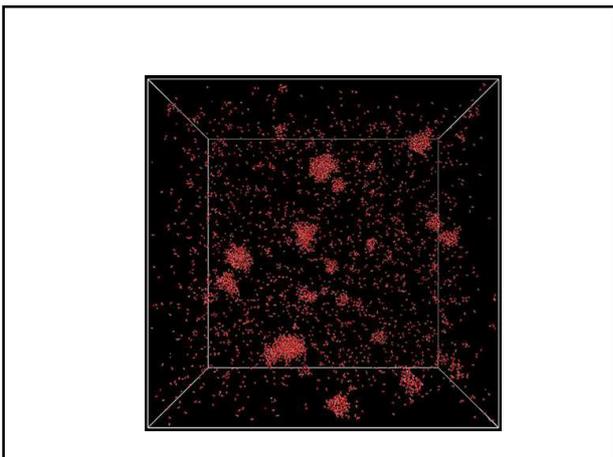
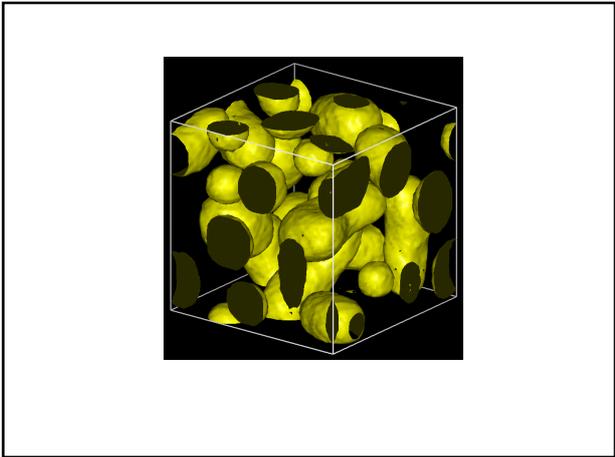
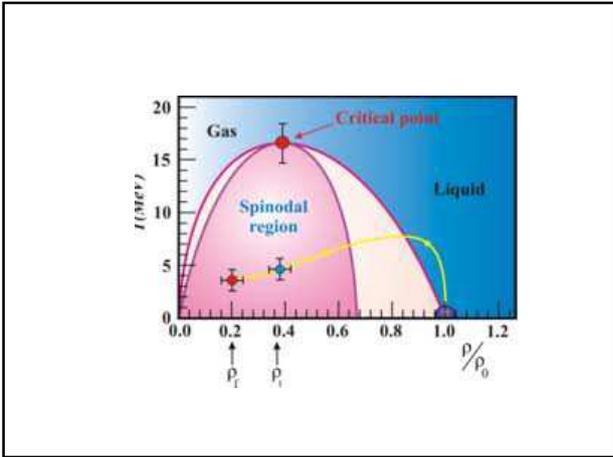
$$\int_{P_C}^{P_D} v(P)dP - \int_{P_E}^{P_D} v(P)dP = \int_{P_F}^{P_E} v(P)dP - \int_{P_F}^{P_G} v(P)dP$$

Areas Iguales !!!!!



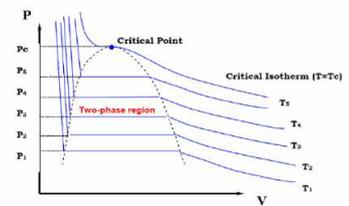
Luego esto es lo que se debería ver





## Comportamiento en la vecindad del punto crítico

Hemos visto que había transiciones de fase de segundo orden no involucran calor latente



a) Para la transición liquido-vapor cuando nos aproximamos al punto crítico por debajo se cumple

$$v_g - v_l \propto (T_c - T)^\beta$$

$$0.3 \lesssim \beta \lesssim 0.4$$

b) a lo largo de la isoterma crítica se cumple

$$v_g - v_l \propto (P - P_c)^{1/\delta}$$

$$4.0 \lesssim \delta \lesssim 5.0$$

c) cuando el gas puede ser licuado como

$$\kappa_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \text{ con } \frac{\partial P}{\partial V}\Big|_{T=T_c} = 0 \Rightarrow$$

$$\kappa_T = -\left[\frac{1}{V}\right] \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c}}$$

Significa que  $\kappa_T$  diverge

$$\kappa_T \propto (T - T_c)^{-\gamma}$$

$$1.2 \lesssim \gamma \lesssim 1.4$$

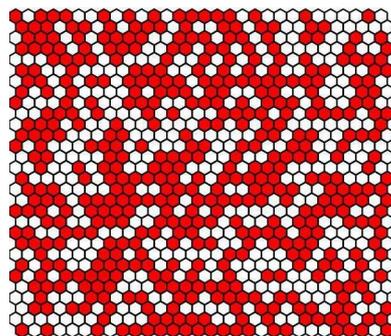
## Definición de exponentes críticos

Parametro de orden

Cuando el sistema cruza el punto crítico el parametro de orden empieza a crecer desde 0

(percolation?)

En la vecindad del punto crítico el sistema sobrelleva procesos de "ajuste" a fin de adaptarse microscópicamente a esta nueva situación. Esto se refleja en la aparición de grandes fluctuaciones



## El dado



## Sea un dado perfecto

Lo arrojamus

1000  
10000  
100000  
1000000  
10000000

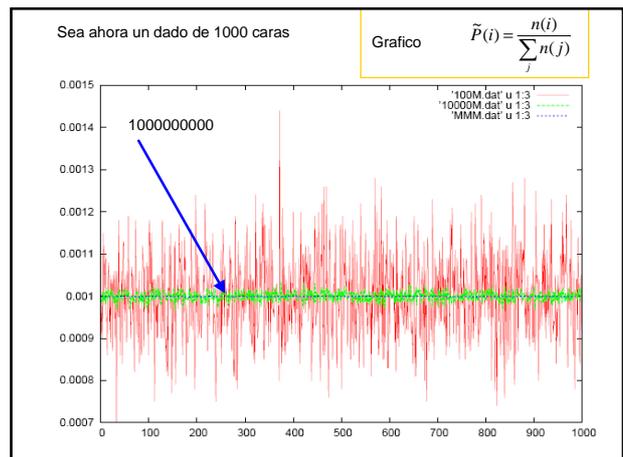
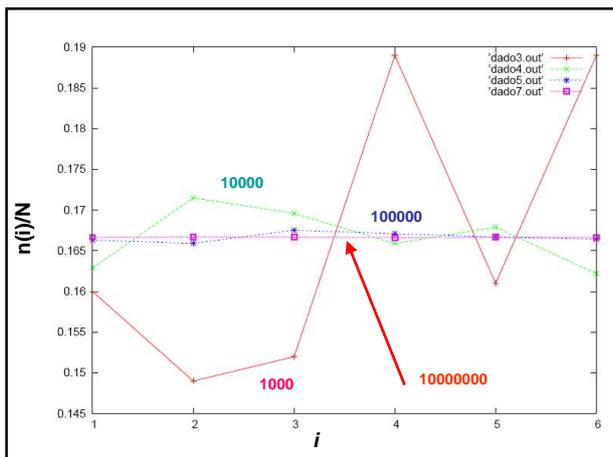
Veces (N)

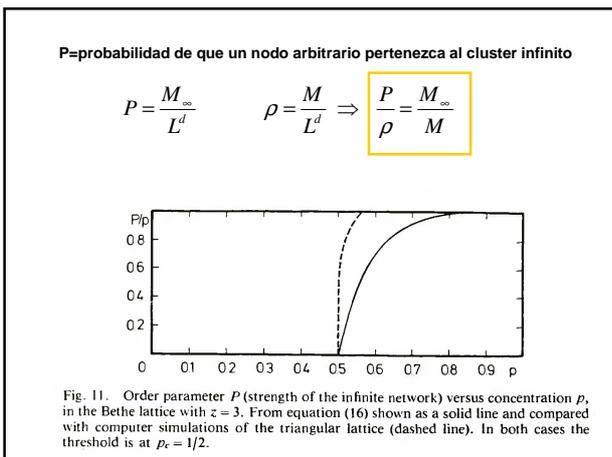
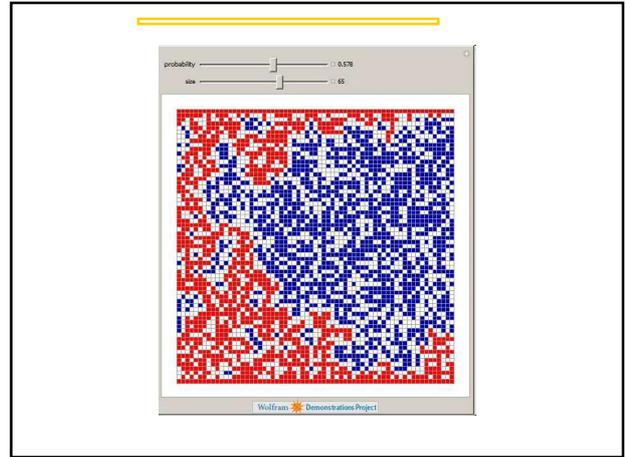
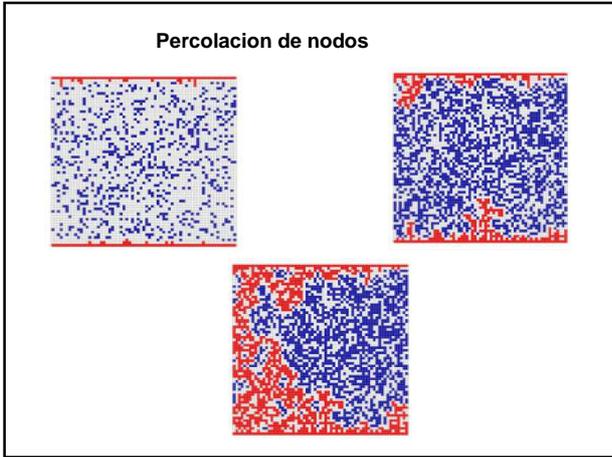
Estudiamos cuantas veces aparece

1 2 3 4 5 6

$n(i)$

Y graficamos  $[n(i)/N]$





### Definición de exponentes críticos

Parametro de orden

Cuando el sistema cruza el punto crítico el parametro de orden empieza a crecer desde 0

(percolation?)

En la vecindad del punto crítico el sistema sobrelleva procesos de "ajuste" a fin de adaptarse microscópicamente a esta nueva situación. Esto se refleja en la aparición de grandes fluctuaciones

Cuando uno se acerca al punto crítico las funciones termodinámicas pueden tener distintos comportamientos (divergencias, anularse, etc.)

El parametro para expandirlas es entonces

$$\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

En la vecindad del punto crítico las funciones termodinámicas se escriben

$$f(\epsilon) = A\epsilon^\lambda(1 + B\epsilon^y + \dots)$$

con  $y > 0$

El exponente crítico esta definido por

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\log f(\epsilon)}{\log \epsilon}$$

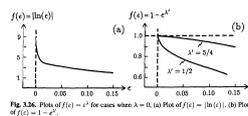
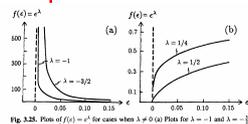
de este modo si

$\lambda < 0$       diverge

$\lambda > 0$       se va a 0

$\lambda = 0$       divergencia logaritmica?

$$f(\epsilon) = A + B\epsilon^{\frac{1}{2}}?$$



Los exponentes críticos son:

$$\text{Sea } \epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

a) grado de la isoterma crítica

$$\frac{P - P_c}{P_c^0} \propto \left| \frac{P - P_c}{P_c} \right|^\delta \text{sign}(P - P_c)$$

$$H/H_c^0 \propto |M(T = T_0)/M(T = 0)|^\delta$$

$$P_c^0 = \frac{kT_c \rho_c}{m} \text{ que es el termino para sistema no interactivos}$$

b) Parametro de orden

$$\{\rho_L(T) - \rho_G(T)\} / 2\rho_c \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta (1 + \dots)$$

c) La compresibilidad isoterma.

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} = \begin{cases} A_\gamma (-\epsilon)^{-\gamma'} & T < T_c \\ A_\gamma (-\epsilon)^{-\gamma} & T > T_c \end{cases}$$

d) El calor especifico

$$C_V = \begin{cases} A(-\epsilon)^{-\alpha'} & T < T_c \quad \rho = \rho_L \text{ o } \rho = \rho_G \\ A'(-\epsilon)^{-\alpha} & T > T_c \quad \rho = \rho_c \end{cases}$$

### b) Exponentes criticos para Van der Waals

Cuales seran los exponentes criticos para la ecuacion de estado de VdW?

Recordemos que esta EOS se escribe como

$$P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{an^2}{V^2}$$

Sea ahora

$$\tilde{P} = P/P_c \quad \tilde{V} = V/V_c \quad \tilde{T} = T/T_c$$

$$P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}$$

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad V_c = 3b$$

$$\frac{P}{P_c} = \frac{27b^2}{a} \left[ \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2} \right] = \frac{27b^2}{a} \frac{RT}{(v-b)} - \frac{27b^2}{a} \frac{a}{v^2}$$

$$\frac{P}{P_c} = \frac{27Rb}{8a} \frac{b}{(v-b)} - \frac{3}{(v)^2} = \frac{1}{T_c} \frac{8T}{(3v-1)} - \frac{3}{(v)^2}$$

Reescribimos entonces VdW

$$\left(\tilde{P} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}$$

Usamos estas transformaciones

$$p = \tilde{P} - 1 = \frac{(P - P_c)}{P_c}$$

$$v = \tilde{V} - 1 = \frac{(V - V_c)}{V_c}$$

$$\epsilon = \tilde{T} - 1 = \frac{(T - T_c)}{T_c}$$

en terminos de las cuales VdW puede ser reescrito como:

$$\left(1 + p + \frac{3}{(1+v)^2}\right)(3(1+v) - 1) = 8(1+\epsilon)$$

De donde, multiplicando a ambos lados por  $(1+v)^2$

$$[(1+v)^2 + p(1+v)^2 + 3][2+3v] = 8(1+\epsilon)(1+v)^2$$

Que toma la forma

$$2p(1 + 7v/2 + 4v^2 + 3v^3/2) = -3v^3 + 8\epsilon(1 + 2v + v^2)$$

A partir de esta expresion calculamos algunos de los exponentes criticos de VdW

**El coeficiente  $\delta$  asociado a la isoterma critica** viene dado por

$$\frac{P - P_c}{P_c^0} \propto \left| \frac{P - P_c}{P_c} \right|^{\delta} \text{sign}(P - P_c) = C \left| \frac{P - P_c}{P_c} \right|^{\delta} \text{sign}(P - P_c)$$

En  $T = T_c$  (o sea en  $\epsilon = 0$ )

$$2p(1 + 7v/2 + 4v^2 + 3v^3/2) = -3v^3 + 8\epsilon(1 + 2v + v^2)$$

A partir de la ecuacion de VdW con  $\epsilon = 0$  obtenemos

$$p = -\frac{3}{2}v^3(1 + 7v/2 + 4v^2 + 3v^3/2)^{-1}$$

$$= -\frac{3}{2}v^3(1 - 7v/2 + \dots)$$

De donde

$$\delta = 3$$

Ademas

donde se usa que  $\frac{P - P_c}{P_c} = \frac{3}{8}$ , a partir de las expresiones para VdW en el punto critico.

$$\frac{P - P_c}{P_c^0} = \frac{P_c}{P_c^0} \frac{P - P_c}{P_c} = \frac{3}{8} \left[ -\frac{3}{2}v^3 \right] = \frac{-9}{16}v^3$$

Luego

$$C = \frac{9}{16}$$

**Estudiamos ahora  $\gamma$  asociado a  $K_T$ .**

Esto es el comportamiento de  $K_T$  cuando  $T \rightarrow T_c^+$  a lo largo de la isocora crítica ( $v = 0$ )

$$(-VK_T)^{-1} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{P_c}{V_c} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

$$2p(1 + 7v/2 + 4v^2 + 3v^3/2) = -3v^3 + 8\epsilon(1 + 2v + v^2)$$

donde usamos que

$$p = -\frac{3}{2}v^3(1 - 7v/2 + \dots) + \frac{8}{2}\epsilon(1 + 2v + v^2)(1 - 7v/2 + \dots)$$

Entonces

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{8}{2}\epsilon \left[ \frac{\partial}{\partial v} (1 + 2v - \frac{7}{2}v + \dots) \right]_{v=0}$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{8}{2}\epsilon(2 - 7/2) = -6\epsilon$$

Entonces

$$(-VK_T)^{-1} = \frac{P_c}{V_c}(-6\epsilon)$$

De donde

$$\frac{K_T}{K_T^0} = \frac{8}{3} \left( \frac{1}{6\epsilon} \right) = \frac{4}{9} \frac{1}{\epsilon}$$

(usando nuevamente la relacion entre  $P_c$  etc. para VdW)

Como habiamos propuesto

$$\frac{K_T}{K_T^0} = \mathbb{R}\epsilon^{-\gamma}(1 + \dots); T > T_c$$

Entonces

$$\gamma = 1$$

**Del mismo modo se demuestra que para:**

$$\frac{[\rho_l(T) - \rho_g(T)]}{2\rho_c} = \mathbb{Q} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^\beta [1 + \dots]$$

$$\beta = \frac{1}{2} \quad \mathbb{Q} = 2$$

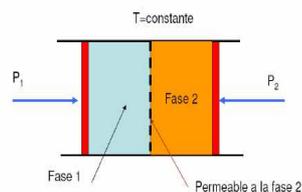
**Algunos exponentes criticos**

### Algunos exponentes críticos

	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
<i>fluidos</i>			
$CO_2$	0.34	1.35	4.2
$Xe$	0.35	1.3	4.4
<i>Mag</i>			
$Ni$	0.42	1.35	4.22
$VdW$	0.5	1	3

### Efecto de la presión externa sobre la presión de vapor

supongamos que ejercemos sobre el líquido una presión externa (por ejemplo usando un gas inerte)



Para ver el efecto de  $P_2$  en  $P_1$  vemos que para las fases 1 y 2

$$dg_1 = dg_2$$

$$dg = -sdT + vdP$$

Luego si T es constante

$$v_1 dP_1 = v_2 dP_2 \Rightarrow$$

$$\frac{dP_1}{dP_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

Un caso especial es si la fase 2 es vapor y fase 1 es el líquido

Si para el vapor  $v_2 P_2 = RT$

Para el líquido  $v_1 = cte$ , resulta

$$RT d \ln P_2 = v_1 dP_1 \Rightarrow$$

$$RT \ln \frac{P'_2}{P_2} = v_1 (P'_1 - P_1)$$

Con  $P_2$  la presión de vapor normal a temperatura  $T$  ( $P_2 = P_1$ ) y  $P'_2$  la que corresponde cuando se ejerce la presión  $P'_1$