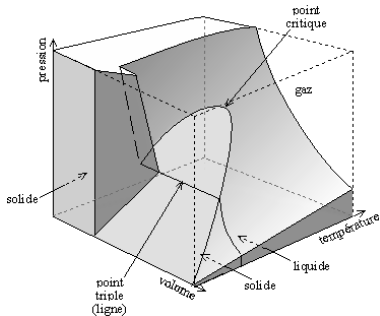
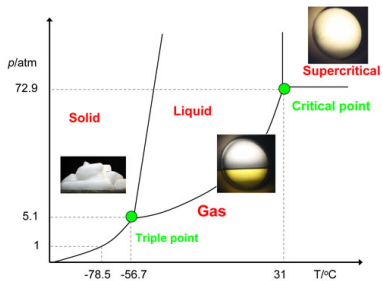


Descrição termodinâmica de transição de fase

Termodinâmica

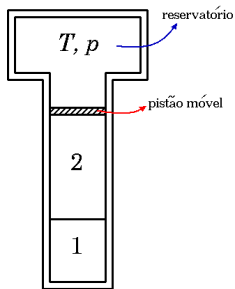
UFPel

Descrição termodinâmica de transição de fase



Descrição termodinâmica de transição de fase

Sistema de **1 componente**, com coexistência de fases 1 e 2



Condição de equilíbrio

$$G = E - TS + pV = \text{mínimo}$$

Em termos do número de moles v_i e da energia de Gibbs molar g_i

$$G = v_1 g_1 + v_2 g_2$$

Como

$$v = v_1 + v_2 = \text{constante} \rightarrow dv_1 = -dv_2$$

No equilíbrio

$$dG = g_1 dv_1 + g_2 dv_2 = 0 \quad (G \text{ é mínima})$$

ou seja,

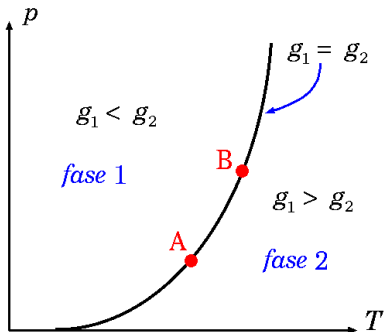
$$(g_1 - g_2) dv_1 = 0$$

Como $dv_1 \neq 0$

Condição de equilíbrio

$$g_1 = g_2$$

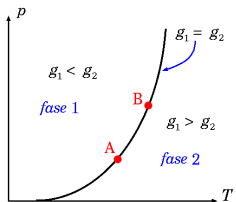
Descrição termodinâmica de transição de fase



- 1 $g_1 < g_2$:
os ν moles da substância são compostos pela fase 1 (mais estável)
- 2 $g_1 > g_2$:
os ν moles da substância são compostos pela fase 2 (mais estável)
- 3 $g_1 = g_2$:
qualquer quantidade ν_1 da fase 1 coexiste em equilíbrio com o restante dos $\nu_2 = \nu - \nu_1$ da fase 2

Descrição termodinâmica de transição de fase

Como obter a linha de coexistência de fases?



No ponto A

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

No ponto B

$$g_1(T + dT, p + dp) = g_2(T + dT, p + dp)$$

$$g_1(T + dT, p + dp) - g_1(T, p) = g_2(T + dT, p + dp) - g_2(T, p)$$

Supondo A e B próximos

$$\underbrace{g_1(T, p) + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T dp - g_1(T, p)}_{dg_1} = \underbrace{g_2(T, p) + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T dp - g_2(T, p)}_{dg_2}$$

$$dg_1 = dg_2$$

onde

$$dg_i = \left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g_i}{\partial p}\right)_T dp$$

Descrição termodinâmica de transição de fase

Mas

$$dg = -sdT + vdp$$

onde $s = S/N$ e $v = V/v$

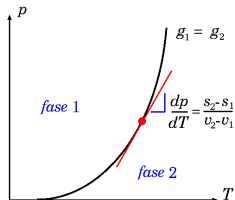
Assim, como $dg_1 = dg_2$,

$$\begin{aligned} -s_1dT + v_1dp &= -s_2dT + v_2dp \\ (s_2 - s_1)dT &= (v_2 - v_1)dp \end{aligned}$$

ou

Equação de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$



A equação de Clausius-Clapeyron expressa a relação entre a *inclinação da linha de equilíbrio de fases* num dado ponto, com a *variação na entropia e no volume* da substância ao cruzarmos a linha de coexistência neste ponto, ou seja, numa *transição de fase* a esta temperatura e pressão

Descrição termodinâmica de transição de fase

Calor latente na transição de fase (1ª ordem)

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \frac{L_{12}}{T}$$

ou

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L_{12}}{T\Delta V}$$

Fusão : Mudança de fase sólida para líquida: $\Delta S > 0$. Logo,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} > 0$$

Comportamento anômalo (água) : $\Delta V < 0$ na fusão

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} < 0$$

Descrição termodinâmica de transição de fase

Pressão de vapor :

valor aproximado da pressão de um vapor em equilíbrio com uma fase líquida (ou sólida) à temperatura T

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta v} \quad l = l_{12} \text{ é calor latente por mole}$$

Se 1 é a fase líquida (ou sólida) e 2 a fase de vapor,

$$\Delta v = v_2 - v_1 \approx v_2 \quad \left(v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho} \right)$$

Vapor como um gás ideal,

$$pv_2 = RT$$

$$\Delta v = \frac{RT}{p}$$

e

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{l}{RT^2}$$

Tomando l independente de T ,

$$\frac{dp}{p} = \frac{l}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + \text{constante}$$

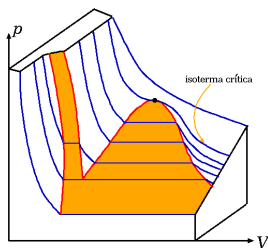
ou

Pressão de vapor

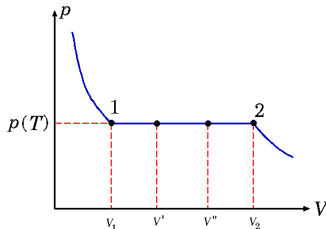
$$p = p_0 e^{-l/RT}$$

Descrição termodinâmica de transição de fase

Equação de estado no espaço pVT



Isoterma sub-crítica



Transição de fase de primeira ordem

- $p(T)$ é a pressão de vapor
- durante a transição de fase, T e p permanecem constante
- na mistura **gás-líquido**, o líquido permanece no mesmo estado como na fase 1, enquanto o gás existe como no estado 2

Equação de estado de van der Waals (1873)

Desenvolvida por **Johannes Diderik van der Waals** (1873), pode ser tomada como uma primeira correção à equação de estado de um gás ideal

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

- **volume efetivo** ($v - b$) :
→ as moléculas têm tamanho
- **pressão efetiva** ($p + a/v^2$) :
→ existe atração entre as moléculas

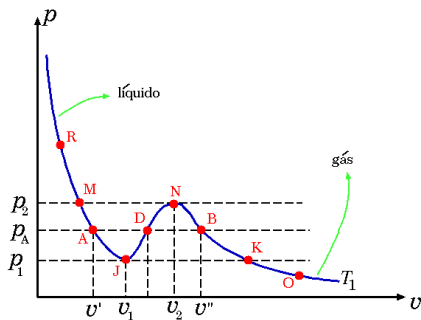
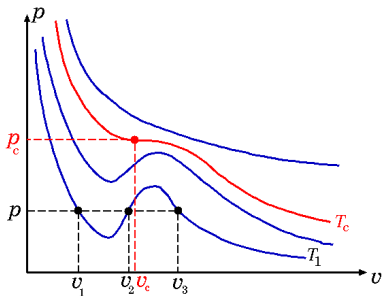
Constantes de van der Waals

Gás	a (litro ² -atm/mol ²)	b (litro/mol)
H ₂	0,2444	0,02661
He	0,03412	0,02370
N ₂	1,390	0,03913
O ₂	1,360	0,03183
CO	1,485	0,03985
NO	1,340	0,02789
CO ₂	3,592	0,04267
H ₂ O	5,464	0,03049

Descrição termodinâmica de transição de fase

A forma das isotermas é fixada pela condição de estabilidade termodinâmica

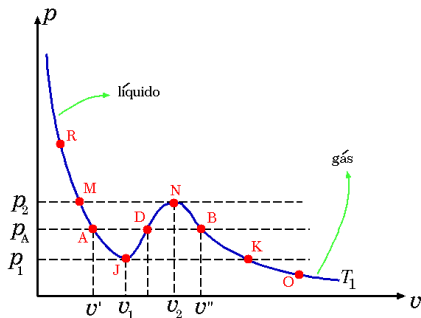
$$k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \geq 0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \leq 0$$



Em p_A existem 3 valores de v . Qual deles é mais estável?

Descrição termodinâmica de transição de fase

Isoterma $T = T_1$



- região de instabilidade :
 $v_1 < v < v_2$ viola a condição de estabilidade, pois $(\partial p / \partial v) > 0$
- regiões metaestáveis :
 $v' < v < v_1$ e $v_2 < v < v''$
- Para p_A , temos $v = v_A$ e $v = v_B$.

Qual das fases é mais estável?

- 1 Aquela que tiver menor valor de energia de Gibbs!
- 2 Ou será que ambas têm o menor valor?

Descrição termodinâmica de transição de fase

Seja a energia de Gibbs molar,

$$g = u - Ts + pv$$

Para T constante,

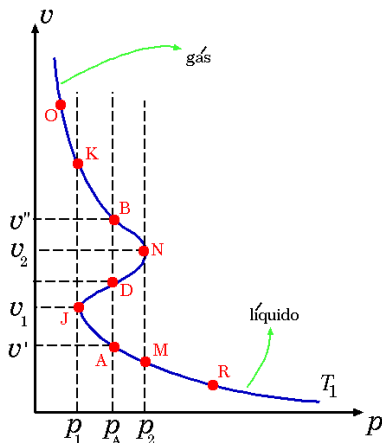
$$dg = du - Tds + pdv + vdp$$

Como $Tds = du + pdv$,

$$dg = vdp$$

que integrada ao longo da isoterma T_1 , entre o ponto O e qualquer outro ponto, produzirá

$$g - g_O = \int_{p_O}^p v dp'$$

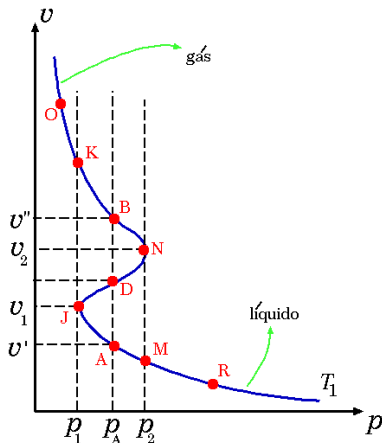


Descrição termodinâmica de transição de fase

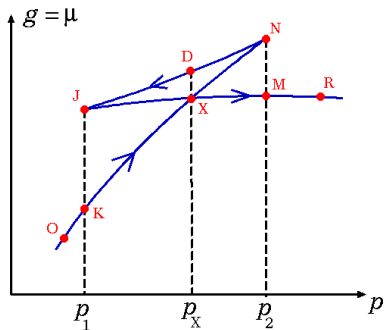
Comportamento de

$$g - g_0 = \int_{p_0}^p v dp'$$

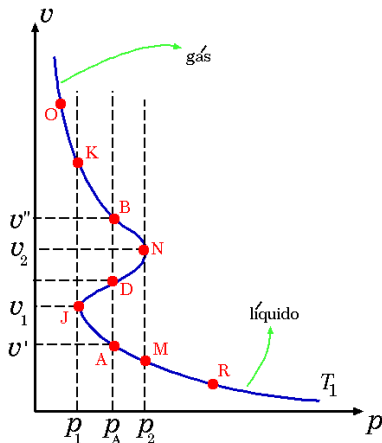
- de O até N a integral **aumenta** de valor
- de N até J a integral **diminui**
- de J até R a integral volta a **crescer**



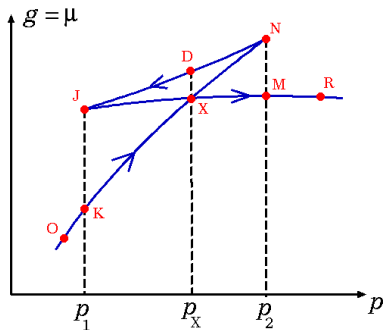
Descrição termodinâmica de transição de fase



- No ponto X as fases gasosa e líquida têm a **mesma** energia livre de Gibbs molar, ou seja, temos uma **coexistência de fases**
- p_X é a **pressão de vapor**



Descrição termodinâmica de transição de fase



- O ramo $N \rightarrow D \rightarrow J$ é **convexo**, pois é **instável**
- Os ramos $O \rightarrow K \rightarrow X \rightarrow N$ e $J \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow R$ são **côncavos**, pois representam ramos **estáveis**
- A primeira derivada no ponto X é **descontínua**:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T = v'' \quad \text{à esquerda}$$

$$\left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T = v' \quad \text{à esquerda}$$

- Esta descontinuidade na primeira derivada de g define a **transição de primeira ordem** (notação de Ehrenfest)

Ponto crítico

- neste caso $s_2 - s_1 = 0$ e $v_2 - v_1 = 0$
- a derivada no ponto X torna-se contínua : **transição de phase contínua**
- as descontinuidades aparecem na **segunda derivada** de g (calor específico) : **transição de segunda ordem** (notação de Ehrenfest)

Definição matemática de ponto crítico (**ponto de inflexão**)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_{T_c} = 0$$

Descrição termodinâmica de transição de fase

Equação de van der Waals

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

Neste caso

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}$$

Assim,

$$\frac{RT_c}{(v_c-b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \rightarrow RT_c = \frac{2a}{v_c^3}(v_c-b)^2$$

$$\frac{2RT_c}{(v_c-b)^3} = \frac{6a}{v_c^4} \rightarrow RT_c = \frac{3a}{v_c^4}(v_c-b)^3$$

Reunindo estas equações

$$\frac{2a}{v_c^3}(v_c-b)^2 = \frac{3a}{v_c^4}(v_c-b)^3 \rightarrow v_c = 3b$$

$$RT_c = \frac{8a}{27b} \rightarrow T_c = \frac{8a}{27bR}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Forma adimensional :

$$p^* \equiv \frac{p}{p_c} \quad T^* \equiv \frac{T}{T_c} \quad v^* \equiv \frac{v}{v_c}$$

Lei dos estados correspondentes

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

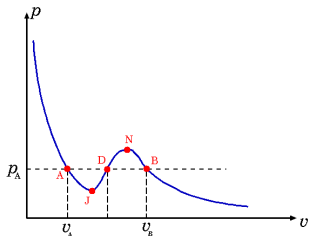
Lei dos estados correspondentes

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

- equação adimensional
- independente dos parâmetros que definem a substância
- a equação é universal

Descrição termodinâmica de transição de fase

Construção de Maxwell para determinação do ponto de transição



$$\int_B^N v dp + \int_N^D v dp + \int_D^J v dp + \int_J^A v dp = 0$$

$$\left(\int_B^N v dp - \int_D^N v dp \right) + \left(- \int_J^D v dp + \int_J^A v dp \right) = 0$$

$$\left(\int_B^N v dp - \int_D^N v dp \right) - \left(\int_J^D v dp - \int_J^A v dp \right) = 0$$

ou

Construção de Maxwell

área (AJD) = área (DNB)

Como os pontos A e B coexistem

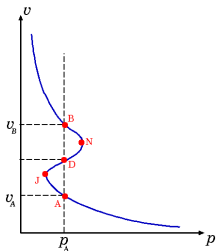
$$g_B - g_A = \int_A^B v(p) dp = 0 \quad (g_A = g_B)$$

ou

$$\int_{BNDJA} v dp = 0$$

Descrição termodinâmica de transição de fase

Construção de Maxwell para determinação do ponto de transição



$$\int_B^N v dp + \int_N^D v dp + \int_D^J v dp + \int_J^A v dp = 0$$

$$\left(\int_B^N v dp - \int_D^N v dp \right) + \left(- \int_J^D v dp + \int_J^A v dp \right) = 0$$

$$\left(\int_B^N v dp - \int_D^N v dp \right) - \left(\int_J^D v dp - \int_J^A v dp \right) = 0$$

ou

Construção de Maxwell

$$\text{área (AJD)} = \text{área (DNB)}$$

Como os pontos A e B coexistem

$$g_B - g_A = \int_A^B v(p) dp = 0 \quad (g_A = g_B)$$

ou

$$\int_{BNDJA} v dp = 0$$

Descrição termodinâmica de transição de fase

Construção de Maxwell de áreas iguais

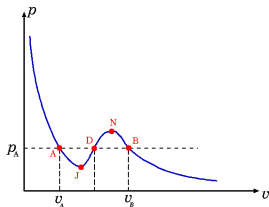
Equação de van der Waals

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

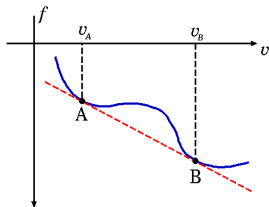
Como $p = -(\partial f / \partial v)_T$,

$$f(T, v) = - \int_{\text{isoterma}} p dv$$

$$f(T, v) = \underbrace{-RT \ln(v-b)}_{\text{convexa}} - \underbrace{\frac{a}{v}}_{\text{concava}} + f_0(T)$$



Construção de dupla tangente



Descrição termodinâmica de transição de fase

Equação de van der Waals

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

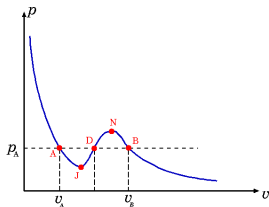
Como $p = -(\partial f / \partial v)_T$,

$$f(T, v) = - \int_{\text{isoterma}} p dv$$

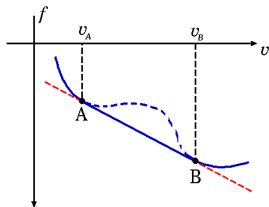
$$f(T, v) = \underbrace{-RT \ln(v-b)}_{\text{convexa}} \underbrace{-\frac{a}{v}}_{\text{concava}} + f_0(T)$$

A **construção de dupla tangente**, que é equivalente à construção de Maxwell de áreas iguais, **restaura** a convexidade da energia livre.

Construção de Maxwell de áreas iguais



Construção de dupla tangente



Descrição termodinâmica de transição de fase

Caracterização da região crítica para van der Waals

Equação de van der Waals

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

Para $v = v_c = 3b$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, v=v_c} = -\frac{RT}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3}$$

Como $T_c = 8a/27bR$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, v=v_c} = -\frac{R}{4b^2}(T - T_c)$$

Compressibilidade Isotérmica

$$k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Acima de T_c , com $v = v_c$,

$$k_T = \frac{4b}{3R(T - T_c)}$$

$$k_T = \frac{9b^2}{2a} \frac{T_c}{T - T_c}$$

ou

$$k_T \sim C \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\gamma} \quad \gamma = 1$$

$T \rightarrow T_c$ (com $T > T_c$): $k_T \rightarrow \infty$

Caracterização da região crítica para van der Waals

Definindo

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

Calor específico a V constante

$$c_V \sim D|t|^{-\alpha} \quad \alpha = 0$$

Diferença de densidade
(parâmetro de ordem)

$$\psi = \rho_l - \rho_g$$

$$\psi \sim E|t|^\beta \quad \beta = \frac{1}{2}$$

Classe de Universalidade de campo médio

$$\beta = \frac{1}{2} \quad \gamma = 1 \quad \alpha = 0$$

Valores experimentais

$$\beta \approx \frac{1}{3} \quad \gamma = 1.3 - 1.4 \quad \alpha = 0 - 0.14$$

Os valores corretos são obtidos através da teoria de fenômenos críticos

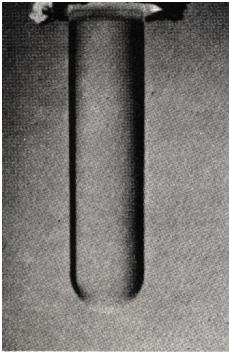
Descrição termodinâmica de transição de fase

Expoente	Experimental	Campo médio	ISING 3d
α	0-0.14	0	0.12
β	0.32-0.39	1/2	0.31
γ	1.3-1.4	1	1.25
δ	4-5	3	5
ν	0.6-0.7	1/2	0.64
η	0.05	0	0.05

	T_c (°C)	p_c (atm)
Ne	-228.7	26.9
Ar	1122.3	48
Kr	-63.8	54.3
Xe	16.6	58
N ₂	-147	33.5
O ₂	-118.4	50.1
CO	-140	34.5
CH ₄	-82.1	45.8
H ₂ O	374.1	281.2

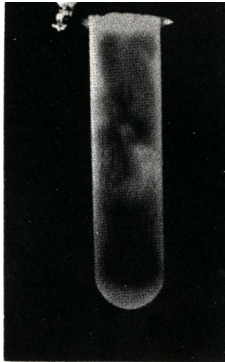
Descrição termodinâmica de transição de fase

$$T \gg T_c$$



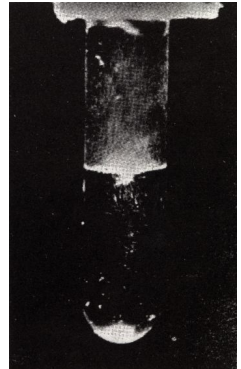
Sistema de uma componente

$$T \lesssim T_c$$



Opalescência do ponto crítico

$$T < T_c$$



Separação gás-líquido

Descrição termodinâmica de transição de fase

Características do ponto crítico

- 1 As **flutuações na densidade**, causadas pela agregação aleatória de grupos de moléculas, são amplificadas e dão origem à dispersão da luz incidente. Fluidos usualmente transparentes, como o xénon ou a água, ficam com aparência leitosa (**opalescência** do ponto crítico);
- 2 a capacidade calorífica e a condutividade térmica divergem;
- 3 No ponto crítico o líquido e o gás tornam-se indistinguíveis e **a tensão superficial entre as duas fases anula-se** permitindo flutuações em todas as escalas de comprimento;
- 4 o fluido torna-se **extremamente “macio”** e comprime-se sob a influência do seu próprio peso. Por exemplo a minúscula pressão de 4 mm de Hg provoca uma compressão de 10% no xénon. Em contrapartida é necessária uma altura de 1 km para obter uma variação semelhante na densidade atmosférica
- 5 O fluido **torna-se extremamente lento** do ponto de vista térmico. O transporte de calor ao longo de 1 cm de xénon perto do ponto crítico pode demorar dias, enquanto que para o ar ambiente demora apenas 1 s.
- 6 são necessárias horas, ou mesmo dias, para se atingir o equilíbrio térmico após uma perturbação deste;
- 7 Perto do ponto crítico a difusão mútua entre as duas fases praticamente cessa, **as ondas sonoras são fortemente atenuadas** no espaço de uns escassos comprimentos de onda, um feixe de laser é difundido fortemente