TERMODINÂMICA CLÁSSICA

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

9. Transições de Fase de Primeira Ordem



Quando a água é solidificada ou vaporizada acontece uma mudança de propriedades chamada transição de fase.



A pressões elevadas a água apresenta diferentes fases sólidas, que diferem nas suas estruturas cristalinas.



Cada transição de fase pode ser entendida como uma falha do critério de estabilidade na equação fundamental.

Considerando o comportamento qualitativo das flutuações em sistemas com equações fundamentais instáveis, observamos o seguinte:

As flutuações são profundamente influenciadas pelos detalhes da equação fundamental.

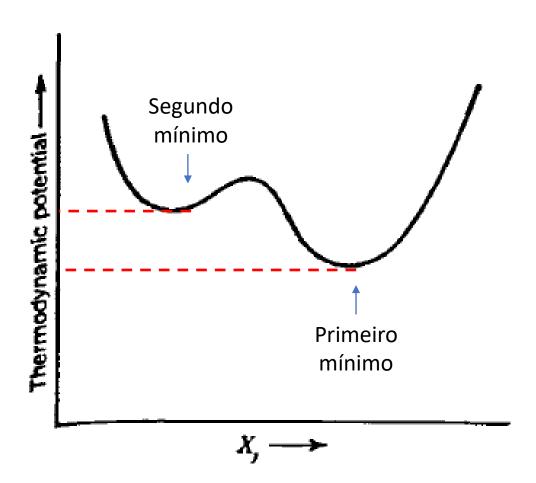
Os valores médios dos parâmetros extensivos refletem unicamente a equação fundamental estável.

Em termos de um potencial que é mínimo no equilíbrio. Uma transição de primeira ordem pode ser explicada como a transição de um mínimo local para outro mínimo local.

Considera-se um recipiente com vapor de água a 1 atm e numa temperatura um pouco maior do que 373,15K.

Focamos num sistema de é uma esfera de raio variável que contém 1 mg de água em todo momento. Esse sistema está
efetivamente em
contato com
reservatórios térmico e
de pressão, pois está
acontecendo uma
mudança de fase.

Logo, a condição de equilíbrio é que o Potencial de Gibbs, G(T,p,N), seja mínimo.



Assumimos que o potencial de Gibbs tem a forma apresentada na Figura 9.3, onde Xj é o volume.



O sistema é estável no mínimo mais à direita.



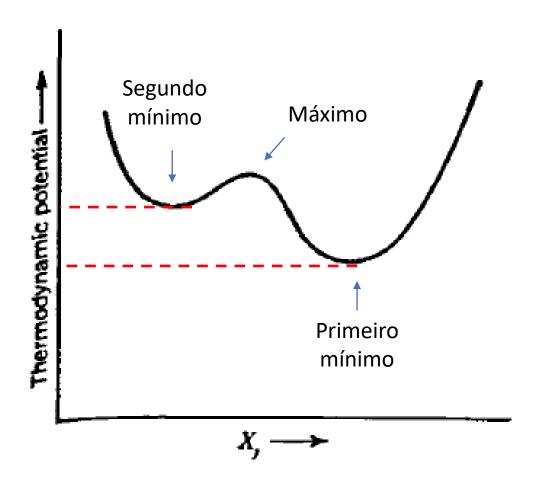
Esse mínimo corresponde a um volume bastante maior do que o volume do segundo mínimo local.



Consideramos agora uma flutuação do volume. A inclinação da curva representa um parâmetro intensivo.



De acordo com o Princípio de Le Chatelier, o sistema volta para a homogeneidade.



Assumimos que o potencial de Gibbs tem a forma apresentada na Figura 9.3, onde Xj é o volume.



Ocasionalmente, a flutuação pode ser grande o suficiente para levar o sistema passando pelo máximo até o segundo mínimo local.



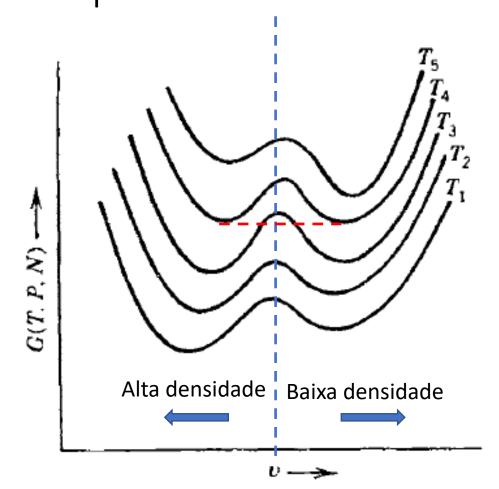
O sistema no segundo mínimo local precisa de uma pequena flutuação para voltar para o primeiro mínimo local.



Isso devido a que o primeiro mínimo local é mais estável do que o segundo mínimo local.



Logo, pequenas gotículas de água (fase líquida!) ocasionalmente se formam no gás, se mantém por alguns instantes e logo desaparecem.



Assumimos que o potencial de Gibbs tem a forma apresentada na Figura 9.4.



Voltando ao caso do vapor de água. Vamos supor que baixamos a temperatura do sistema como um todo.



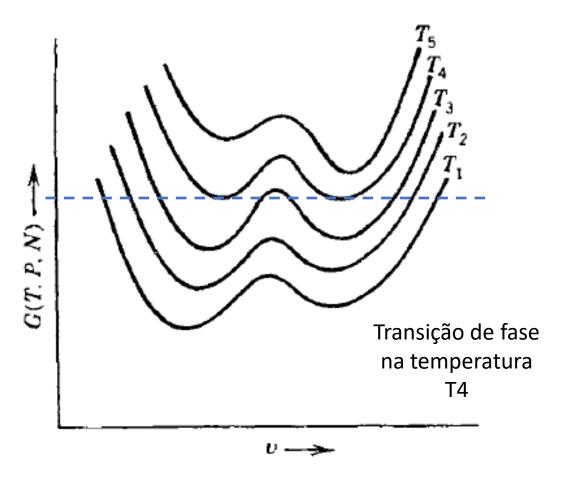
O Potencial de Gibbs varia como mostrado na Figura 9.4. Observa-se que na Temperatura T_4 ambos os mínimos se tornam iguais.



Abaixo de T₄ a fase de alta densidade (líquido) torna-se totalmente estável.



Logo, T_4 é a temperatura de transição de fase na pressão dada.



Assumimos que o potencial de Gibbs tem a forma apresentada na Figura 9.4.



Nas transições de fase de primeira ordem os Potenciais Molares de Gibbs de ambas as fases são iguais.



Porém, os outros Potenciais Molares Termodinâmicos são descontínuos através da transição de fase (u, f, h).



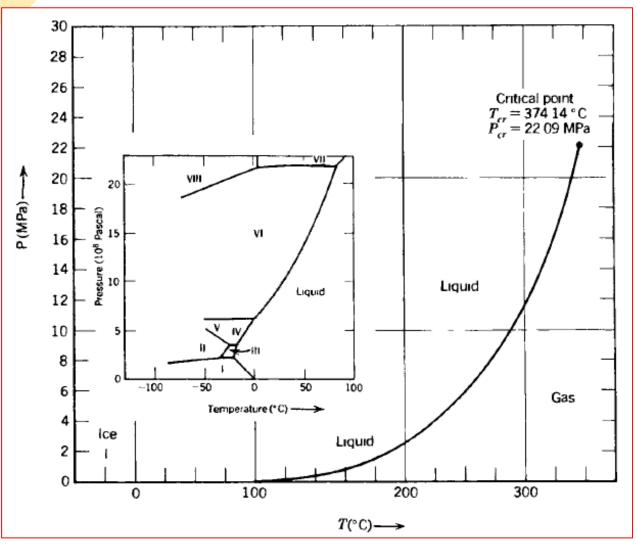
As duas gases ocupam regiões diferentes no espaço termodinâmico.



A descontinuidade dos Potenciais Termodinâmicos é a propriedade que define as transições de fase.

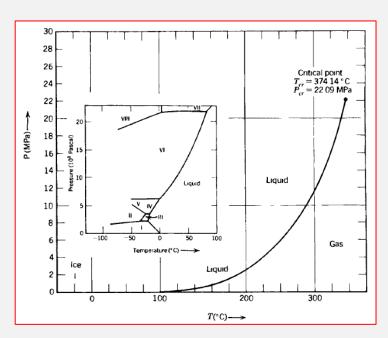


9.2. A Discontinuidade na Entropia – Calor Latente



- Os diagramas de fase estão divididos por curvas de coexistência em regiões em que uma ou outra fase é estável.
- Para qualquer ponto nessas curvas as duas fases têm valores iguais do potencial de Gibbs molar e ambas as fases podem coexistir.

9.2. A Discontinuidade na Entropia – Calor Latente



Considera-se uma amostra de água que está em temperaturas e pressões tais que se encontra na região "gelo" da Figura 9.1.



Para aumentar a temperatura do gelo em 1K, é necessário adicionar em torno de 2,1 kJ/kg de energia.



Se calor fosse adicionado numa taxa constante, então a temperatura do gelo aumenta numa taxa também constante.

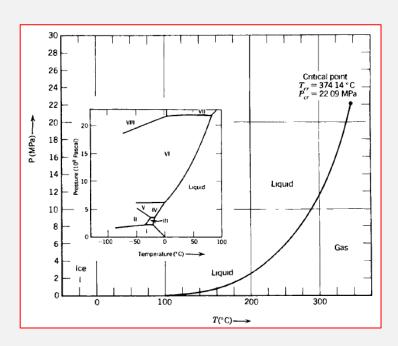


Quando a temperatura de fusão é alcançada, a temperatura deixa de aumentar.



A adição de calor faz o gelo derreter, levando a água para o estado líquido. São necessários 335 kJ/kg de gelo derretido.

9.2. A Discontinuidade na Entropia – Calor Latente



Considera-se uma amostra de água que está em temperaturas e pressões tais que se encontra na região "gelo" da Figura 9.1.



Quando todo o gelo fosse derretido, a adição de calor produz novamente um aumento da temperatura.



Como agora trata-se de água líquida, são necessários 4,2 kJ/kg de energia para aumentar a temperatura em 1K.



Eventualmente a temperatura de ebulição será atingida. A partir desse ponto, a adição de calor produz a evaporação da água.



Os processos descritos são processos de transição de fase.

9.2. A Discontinuidade na Entropia – Calor Latente

- A quantidade de calor necessário para derreter 1 mol de sólido é chamado "Calor de fusão".
- Essa quantidade de calor está relacionada com a diferença das entropias molares entre as fases sólida e líquida.

$$\ell_{LS} = T \left[s^{(L)} - s^{(S)} \right] \tag{9.1}$$

 Onde T é a temperatura de fusão na pressão dada. De forma geral, o calor latente de uma transição de primeira ordem é:

$$\ell = T\Delta s \ (9.2)$$

9.2. A Discontinuidade na Entropia – Calor Latente

- Alternativamente, o calor latente pode ser interpretado em termos de entalpias.
- A entalpia pode ser representada pela seguinte identidade,

$$h = Ts + \mu$$

• E dado que o potencial químico (potencial de Gibbs molar) é igual em ambas as fases, temos:

$$\ell = \Delta h \ (9.3)$$

• O calor de evaporação corresponde à transição entre uma fase líquida e uma fase gasosa.



 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_T \qquad = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_T \qquad = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S = 0} \qquad = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S = 0} \qquad .$

Similar derivations involving H and A enable us to write that

(5.11)

We can derive very simply an important interpretation of the chemical potential for a pure substance, for which we can write

$$G = nG_{\rm m},\tag{5.12}$$

where $G_{\rm m}$ is the molar free energy. Differentiating equation (5.12) with respect to *n* gives

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = G_{\rm m} = \mu. \tag{5.13}$$

 $h = Ts + g \implies h = Ts + \mu$

As curvas de coexistência da Figura 9.1 têm inclinação dP/dT.

Essas inclinações estão totalmente determinadas pelas propriedades das fases coexistentes.

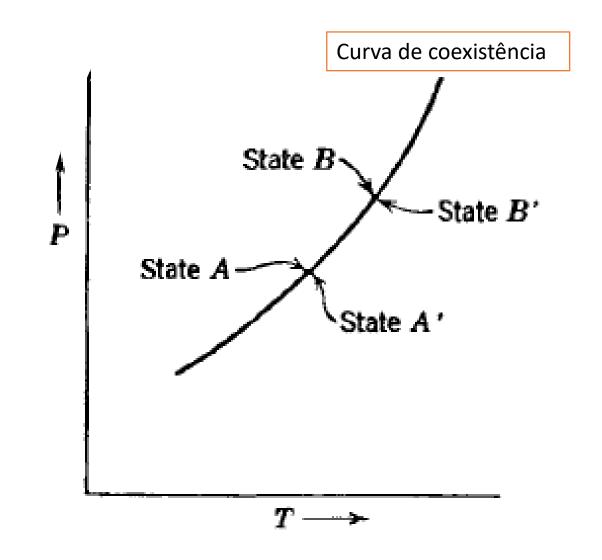
Considere cubos de gelo em equilíbrio num copo de água.

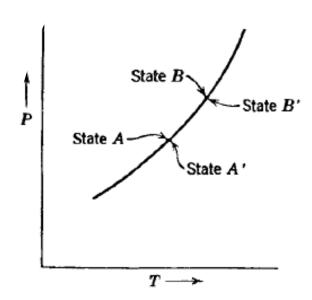
A temperatura irá se tornar igual à temperatura de coexistência, logo:

Dada a pressão atmosférica, um pouco de água iria congelar ou um pouco de gelo iria derreter.



- Consideram-se os quatro estados apresentados na Figura 9.7.
- Os estados A e A' pertencem à curva de coexistência. Porém, correspondem a diferentes fases.
- Similarmente, os estados B e B' estão na curva e representam diferentes fases.

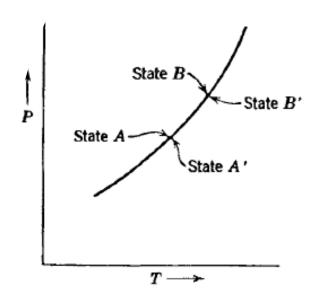




- A diferença de pressão, $p_B p_A$, assume-se infinitesimal (dp)
- A diferença de temperatura, $T_B T_A$, assume-se infinitesimal (dT)
- A inclinação da curva é dP/dT.
- A Transição de fase requer o seguinte:

$$\mu_{A} = \mu_{A}' (9.4)$$

$$\mu_{B} = \mu_{B}$$
 ' (9.5)



• Das Equações (9.4) e (9.5) podemos escrever o seguinte:

$$\mu_B - \mu_A = \mu_B' - \mu_A'$$
 (9.6)

• A diferença entre os potenciais químicos pode ser aproximada pela equação de Gibbs-Duhem

$$\mu_B - \mu_A = -sdT + vdp \ (9.7)$$

$$\mu_B' - \mu_A' = -s'dT + v'dp$$
 (9.8)

• Substituindo a Eq. (9.7) e (9.8) na Eq. (9.6) e rearranjando, temos as seguintes expressões para a inclinação:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s' - s}{v' - v} \quad (9.9)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (9.10)$$

• Onde Δs e Δv são as descontinuidades na entropia molar e no volume molar, associados com a transição de fase.

• De acordo com a Eq. (9.2), temos

$$\ell = T\Delta s \ (9.11)$$

• De onde obtemos a **Equação de Clapeyron**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{T\Delta v} \quad (9.12)$$

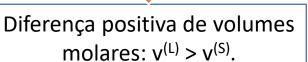
Analisamos as consequências da Eq. (9.12)



Numa transição de sólido para líquido, o calor latente é positivo. É dizer, $s^{(L)} > s^{(S)}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{T\Delta v} \quad (9.12)$$

Algumas substâncias se tornam mais densas na fase sólida em comparação com a fase líquido. Porém, o contrário também é possível.



A inclinação da curva de coexistência é positiva: dP/dT>0

Um aumento da pressão leva o sistema para a fase mais densa. (sólida)

Diferença negativa de volumes molares: $v^{(L)} < v^{(S)}$.

A inclinação da curva de coexistência é negativa: dP/dT<0

Um aumento da pressão leva o sistema para a fase mais densa. (líquida)

Processo a temperatura constante



- Em problemas práticos podemos assumir as aproximações de Clapeyron – Clausius:
- (I) O volume molar do líquido é muito menor do que o volume molar do gás, logo:

$$v_g - v_l \approx v_g$$

(II) O volume molar da fase gasosa pode ser aproximado pela equação de estado do gás perfeito, logo:

$$v_g = \frac{RT}{p}$$

Problema 9.3-5

 Na vizinhança do ponto triplo, a pressão de vapor de amônia líquido (em Pa) é representada por:

$$\ln p = 24,38 - \frac{3063}{T}$$

• Similarmente, a pressão de vapor de amônia sólido é:

$$\ln p = 27,92 - \frac{3754}{T}$$

- Determinar a temperatura e pressão do ponto triplo.
 Determinar os calores latentes de sublimação e vaporização.
- Determinar o calor latente de fusão no ponto triplo.

• Problema 9.3-5 – Solução

• Primeiro devemos observar o seguinte:

$$\ln p = 24,38 - \frac{3063}{T}$$

Representa a fronteira líquido – vapor

$$\ln p = 27,92 - \frac{3754}{T}$$

Representa a fronteira sólido – vapor

 No ponto triplo, p e T são únicos, portanto, igualando as equações da pressão de vapor obteremos os valores de pressão e temperatura.

• Problema 9.3-5 – Solução

• Igualando as equações de pressão de vapor, obtemos para a temperatura no ponto triplo:

$$T = \frac{3754 - 3063}{27,91 - 24,38}$$
 $T = 195,2K$

• A pressão no ponto triplo é logo determinada com qualquer uma das equações de pressão de vapor:

$$p = \exp\left(27,92 - \frac{3754}{195,2}\right) \qquad p = 5933,93Pa$$

• Problema 9.3-5 – Solução

• De forma geral, podemos escrever as curvas de vapor da seguinte forma:

$$p = \exp\left(a - \frac{b}{T}\right)$$

• Derivando em função de T, temos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{b}{T^2} \exp\left(a - \frac{b}{T}\right)$$

• Logo, da Eq. (9.12), podemos obter a expressão para o calor latente:

$$\ell = T\Delta v \frac{dp}{dT} = \Delta v \frac{b}{T} \exp\left(a - \frac{b}{T}\right)$$

• Problema 9.3-5 – Solução

- Aplicamos agora as aproximações de Clapeyron Clausius:
- O volume molar no ponto triplo será,

$$v_g = \frac{RT}{p} = \frac{8,3144 \times 195,2}{5933,93} = 0,2736 \frac{m^3}{mol}$$

• Logo, o calor latente de sublimação é calculado.

$$\ell_{sub} = (0,2736) \frac{3754}{195,2} \exp\left(27,92 - \frac{3754}{195,2}\right) \times 10^{-3}$$

$$\ell_{sub} = 31,22 \ kJ / mol$$

• Problema 9.3-5 – Solução

• Calculamos agora o calor latente de vaporização:

$$\ell_{vap} = (0,2736) \frac{3063}{195,2} \exp\left(24,38 - \frac{3063}{195,2}\right) \times 10^{-3}$$

$$\ell_{vap} = 25,47 \ kJ / mol$$

• Da Eq. (9.2) temos que $\ell = T\Delta s$, escrevemos então o seguinte:

$$\ell_{sub} - \ell_{vap} = T(s^{(g)} - s^{(S)}) - T(s^{(g)} - s^{(L)})$$

$$\ell_{sub} - \ell_{vap} = T\left(s^{(L)} - s^{(S)}\right) = \ell_{fus}$$

$$\ell_{fus} = 31,22-25,47 = 5,75 \ kJ / mol$$

TAREFA PARA OS GRUPOS

Discutir o exemplo da seção 9.3

Conferir a exatidão dos nossos cálculos do Problema 9.3-5 procurando as propriedades do Amônia.

Notice 1:

• First-order phase transitions are those that involve a <u>latent heat</u>. During such a transition, a system either absorbs or releases a fixed (and typically large) amount of energy per volume. During this process, the temperature of the system will stay constant as heat is added: the system is in a "mixed-phase regime" in which some parts of the system have completed the transition and others have not. [4][5] Familiar examples are the melting of ice or the boiling of water (the water does not instantly turn into <u>vapor</u>, but forms a <u>turbulent</u> mixture of liquid water and vapor bubbles).

Notice 2:

• Second-order phase transitions are also called "continuous phase transitions". They are characterized by a divergent susceptibility, an infinite correlation length, and a power law decay of correlations near criticality. Examples of second-order phase transitions are the ferromagnetic transition, superconducting transition (for a Type-I superconductor the phase transition is second-order at zero external field and for a Type-II superconductor the phase transition is second-order for both normal-state—mixed-state and mixed-state—superconducting-state transitions) and the superfluid transition.