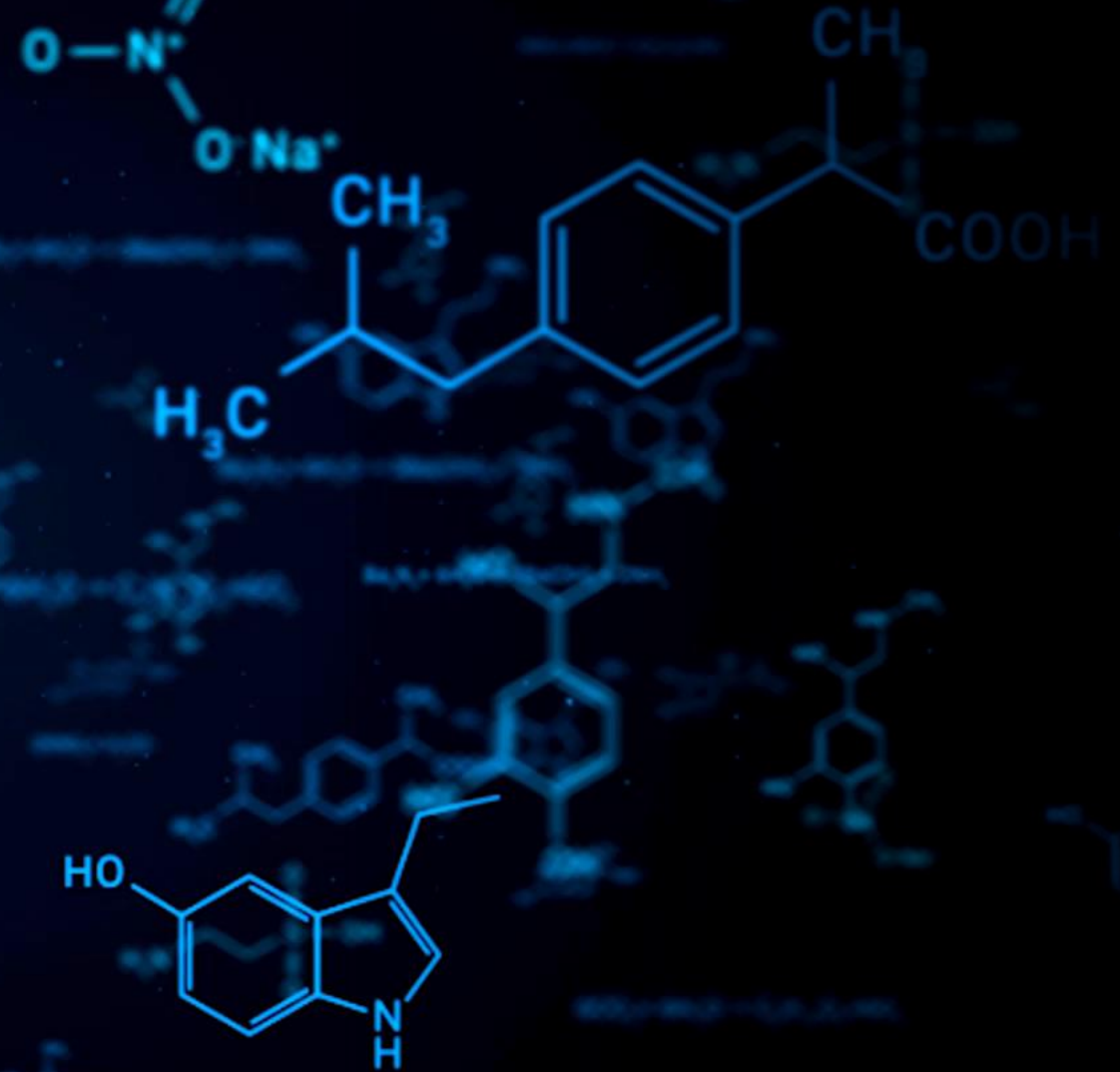


TERMODINÂMICA CLÁSSICA

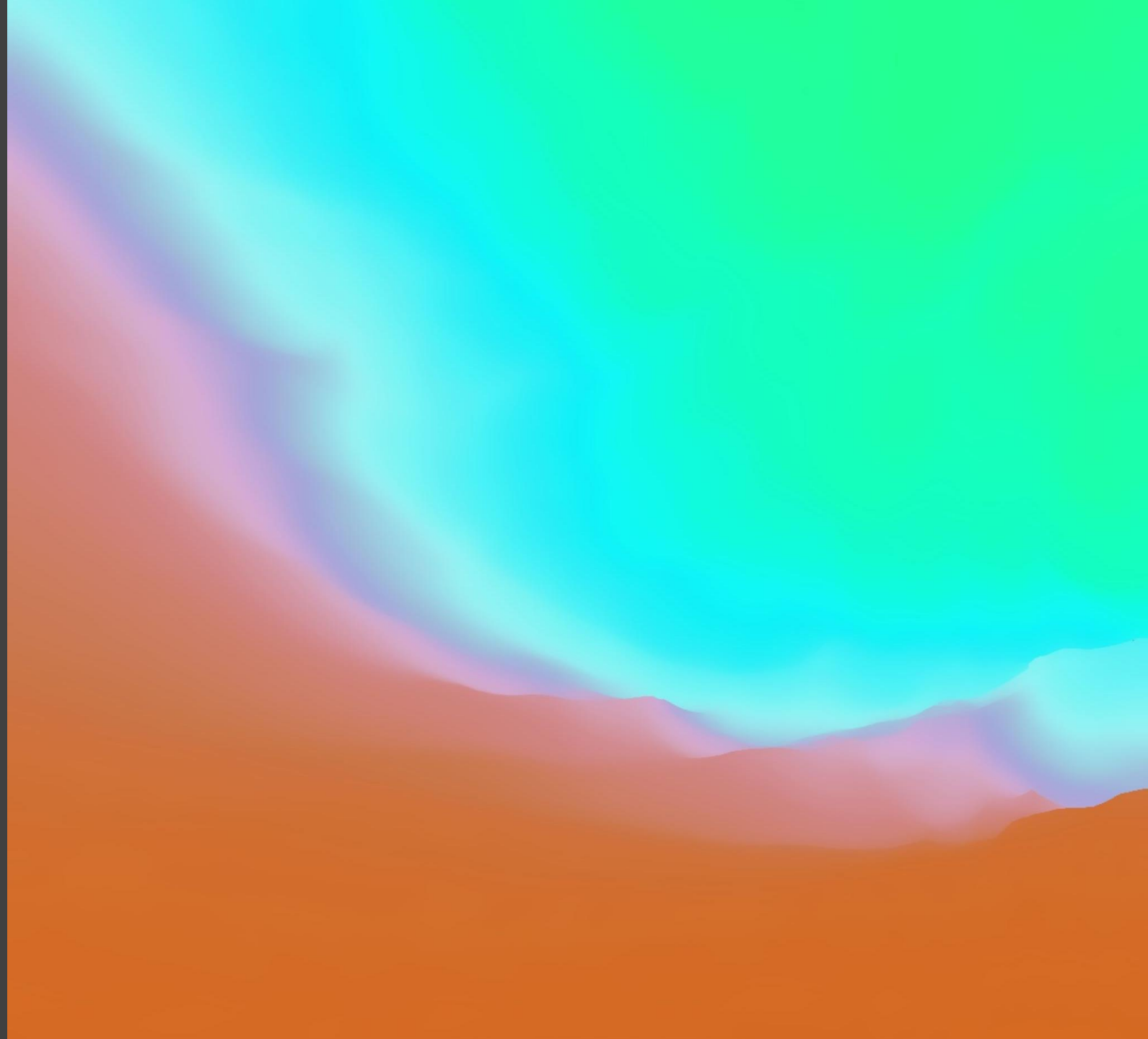


Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu
Zevallos



9. TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM

9.4. ISOTERMAS DE FASE E TRANSIÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM



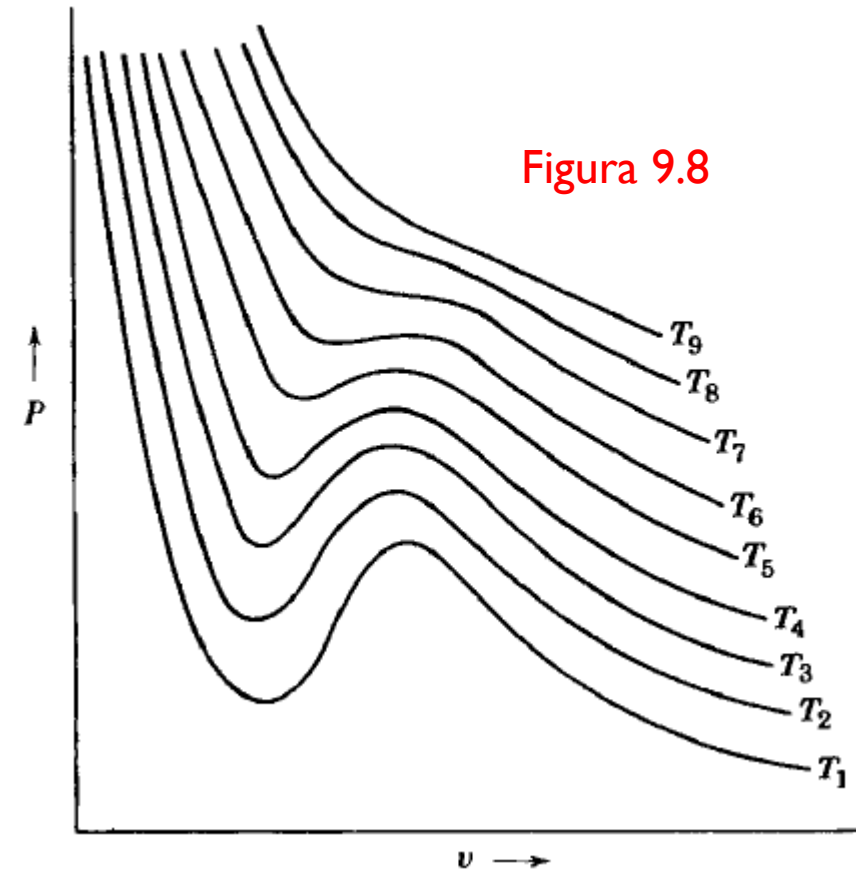
9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- Nossa discussão da origem das transições de fase de primeira ordem esteve focada nos vários pontos mínimos do Potencial de Gibbs.
- Porém, uma descrição mais comum do sistema termodinâmico é em termos do formato das suas isotermas.
- Para muitos gases o formato das isotermas é bem representado, qualitativamente, pela equação de estado de Van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (9.13)$$

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- O formato das isotermas de Van der Waals é mostrado na Figura 9.8.



- Existem outras equações de estado que apresentam um comportamento similar ao mostrado na Figura 9.8.

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

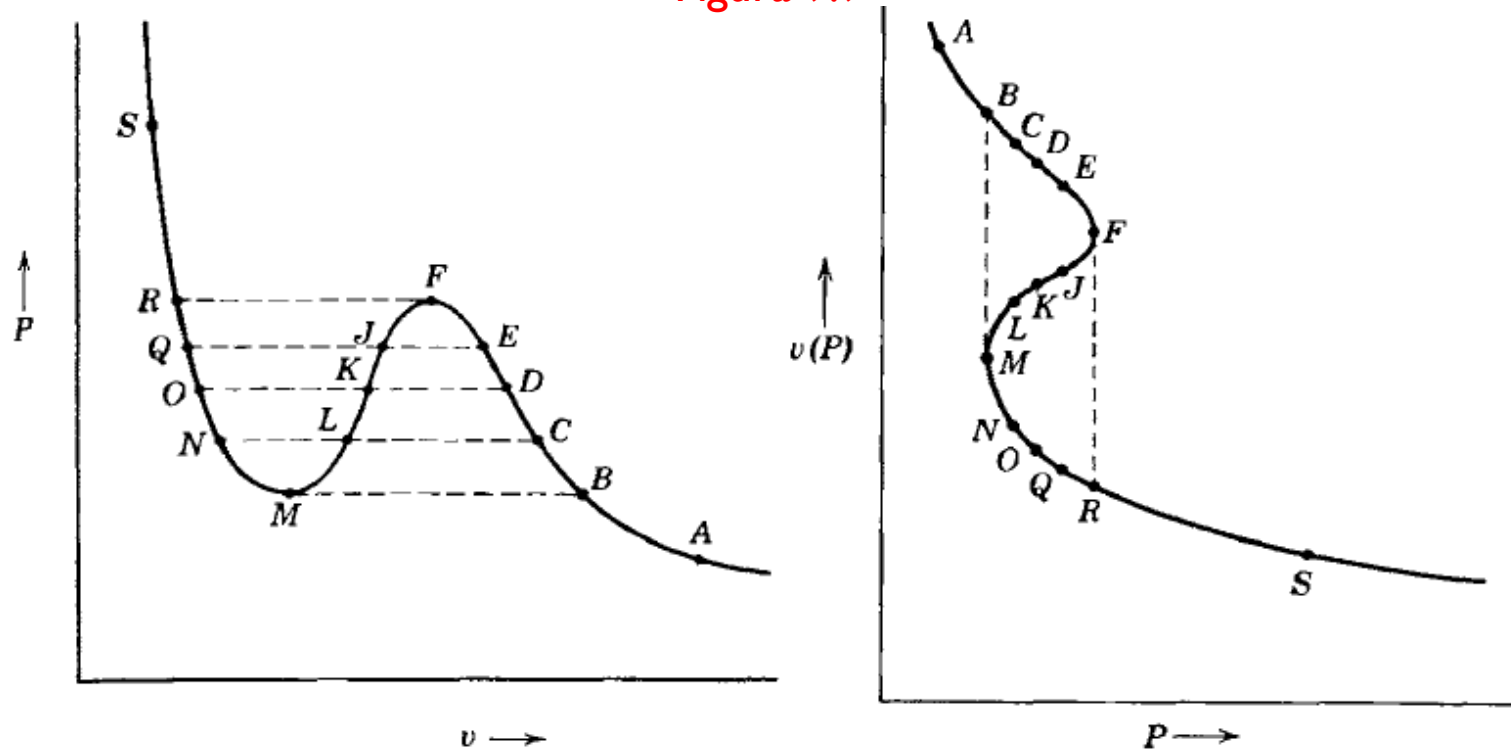
- Agora estudaremos a maneira em que as isotermas revelam e definem a transição de fase.
- Deve ser percebido imediatamente que as isotermas da Figura 9.8 não satisfazem os critérios intrínsecos de estabilidade em todo lugar,
- Dado que um desses critérios é $\kappa_T > 0$, ou

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (9.14)$$

- Isso de acordo com a definição da compressibilidade isotérmica (κ_T)

Observando a Figura 9.9 a condição dada na Eq. (9.14) não se cumpre no trecho **FKM** da isoterma.

Figura 9.9



Devido a que o critério de estabilidade não é satisfeito na seção FKM, relaciona-se à seção da isoterma com uma transição de fase.

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- O Potencial de Gibbs molar é determinado essencialmente pela forma da isoterma.

- Da relação de Gibbs-Duhem temos:

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (9.15)$$

- Integrando para temperatura constante,

$$\mu = \int v dp + \phi(T) \quad (9.16)$$

- Onde $\phi(T)$ é uma função indeterminada da temperatura.

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- O integrando $v(p)$, para temperatura constante, é dado na Figura 9.9.

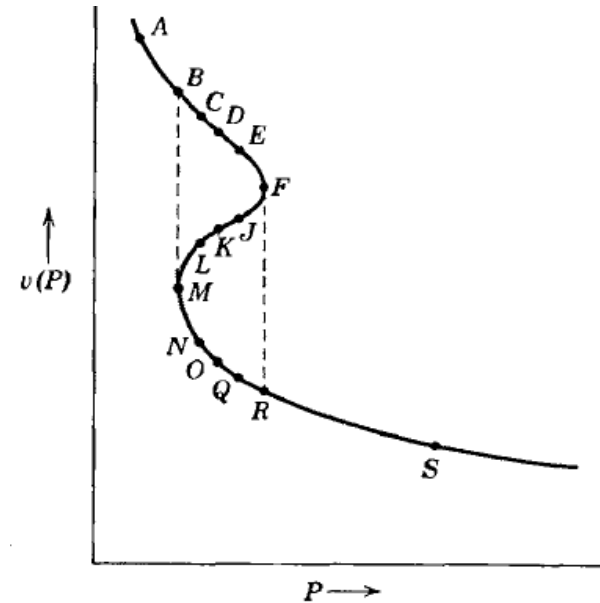


Figura 9.9

- Adota-se um valor arbitrário de referência para μ

$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B v dp \quad (9.17)$$

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- Considerando a variação de μ em função de p para um isoterma, a Figura 9.10 é obtida.

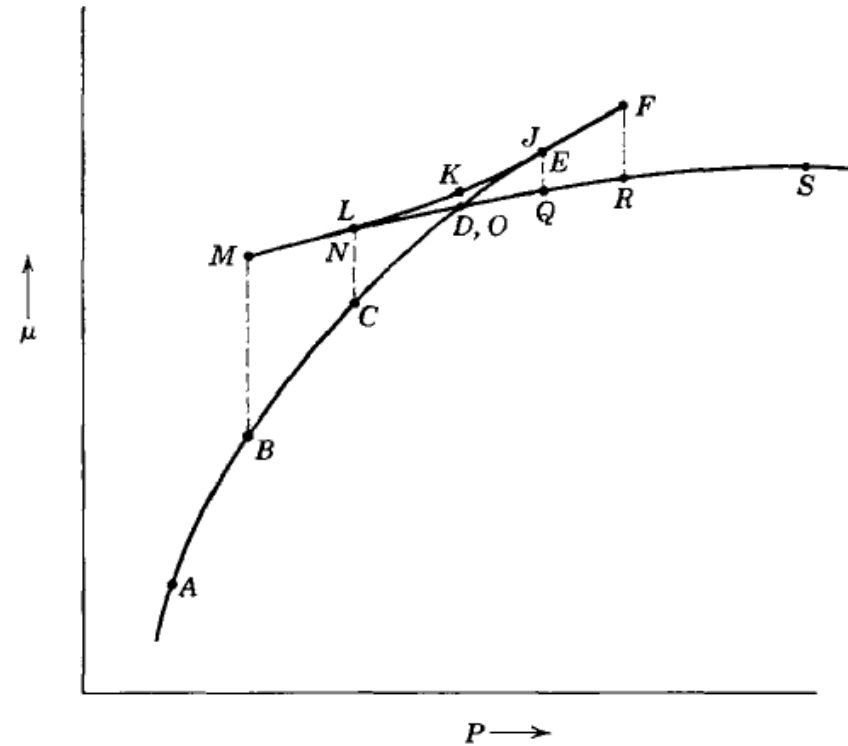
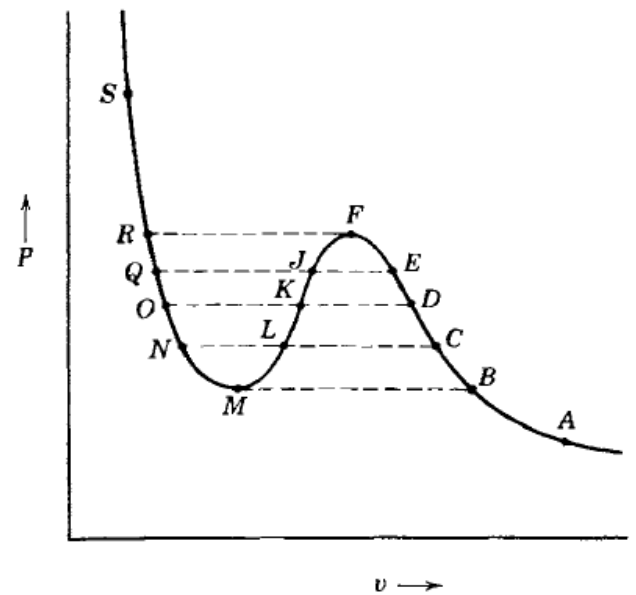


Figura 9.10

- Notamos que a relação $\mu(T,p)$ é uma equação fundamental para 1 mol de material.
- Porém, ainda precisamos conhecer $\phi(T)$ que muda para cada isoterma.

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- Agora devemos voltar à questão de estabilidade. Considera-se o estado A da Figura 9.9.
- O sistema está em contato com reservatórios de temperatura e pressão.



O sistema procede ao longo da isoterma da Fig. 9.9 do ponto A ao ponto B

- Suponha que a pressão do reservatório é aumentada quase-estaticamente, mantendo a temperatura constante.

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

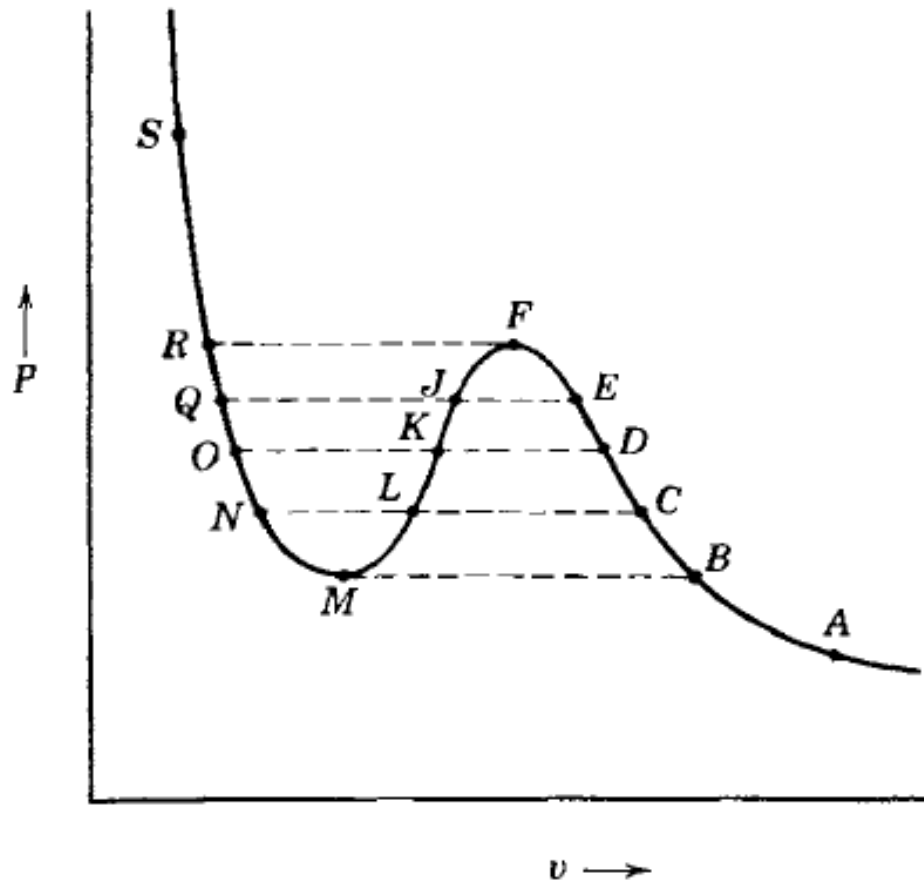


Figura 9.9

Para pressões abaixo de p_B o volume tem valores unívocos para pressão e temperatura.



Para pressões acima de p_B podemos obter até três valores de volume molar para um mesmo par de pressão e temperatura.



Consideramos os estados C , L e N . Entre eles o estado L é instável, porém, ambos C e N correspondem a valores mínimos locais do potencial de Gibbs.



O sistema irá selecionar o estado C pois o Potencial de Gibbs é menor para ele. [Ver Fig 9.10]



Aumentando a pressão lentamente, o estado único D é alcançado.

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

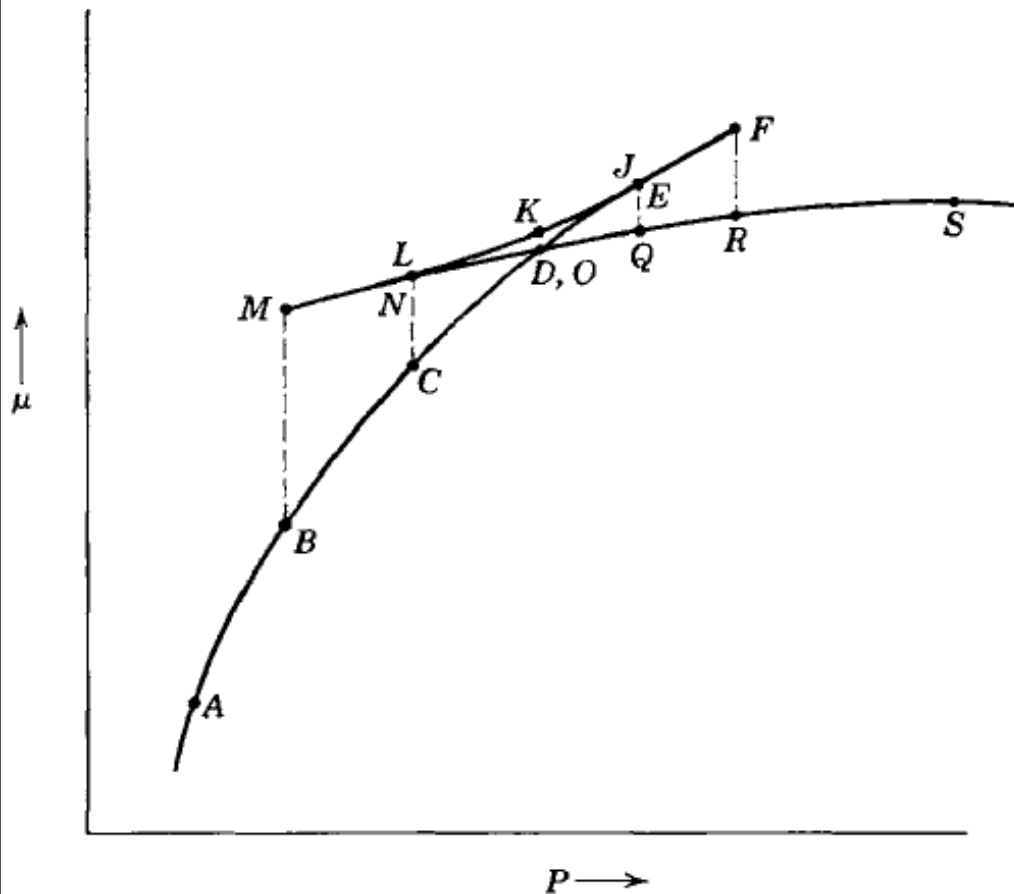


Figura 9.10

Observa-se na Figura 9.10 que a curva de μ se intersecta a si mesma no ponto D.



A partir do ponto D o valor mínimo de μ vêm da outra ramificação da curva. Portanto, para $p_E = p_Q > p_D$, o estado físico é Q.



Abaixo de p_D a ramificação direita da isoterma na Figura 9.9 representa a ramificação fisicamente significativa.



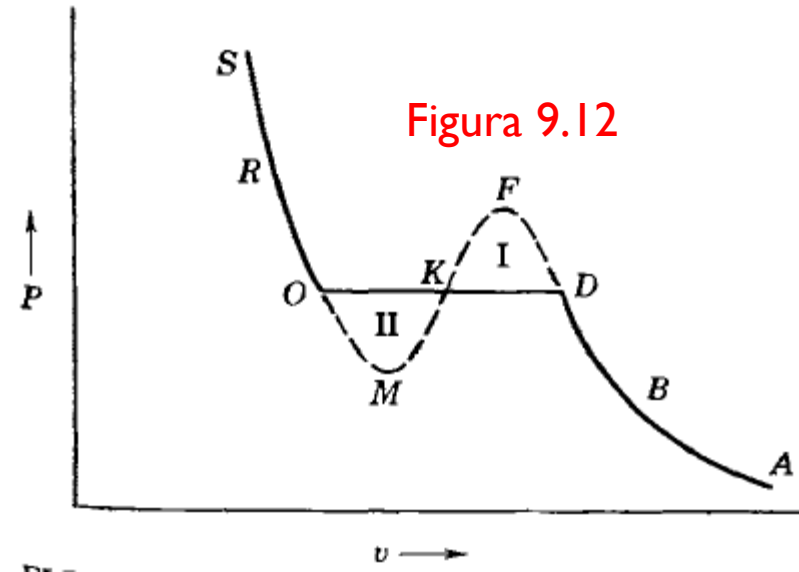
Por outro lado, acima de p_D a ramificação esquerda é significativa fisicamente.



Então, devemos discutir o que acontece na transição entre as ramificações direita e esquerda da Figura 9.9.

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- A isoterma física é mostrada na Figura 9.12, ela foi deduzida pela Figura 9.9.

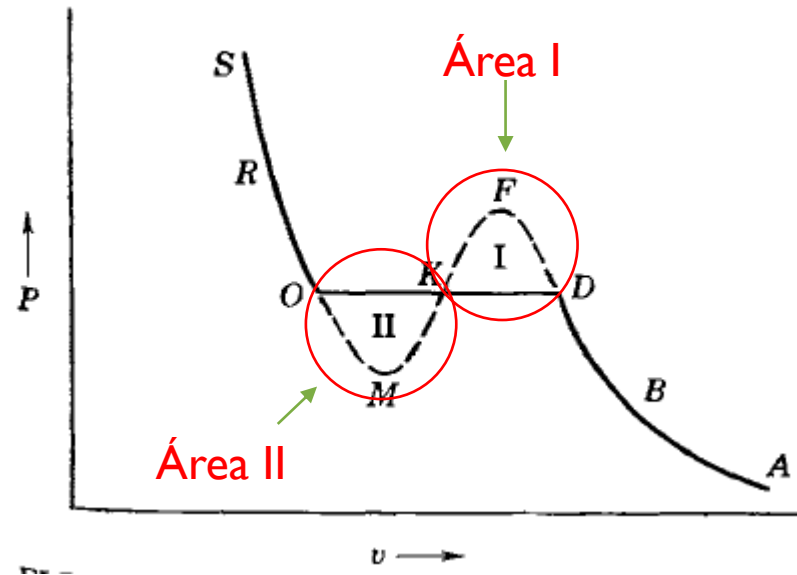


- A isoterma da Figura 9.12 pertence a uma relação fundamental estável.
- Os pontos D e O são determinados pela condição $\mu_D = \mu_O$, ou da Eq. (9.17), temos:

$$\int_D^O v dp = 0 \quad (9.18)$$

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- Onde a integral é tomada ao longo da isoterma hipotética.
- Fazendo referência à Figura 9.9, observamos que essa condição tem uma interpretação gráfica direta.



A isoterma somente representará fisicamente o sistema quando:



A isoterma nominal tem sido truncada por uma condição de áreas iguais.



$$\text{Área I} = \text{Área II} \quad (9.21)$$

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- Supondo que existam as fases sólida e gasosa,
- Na região de duas fases, podemos relacionar as frações molares das fases sólida e gasosa através das seguintes equações:

$$x_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} \quad (9.26)$$

$$x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} \quad (9.27)$$

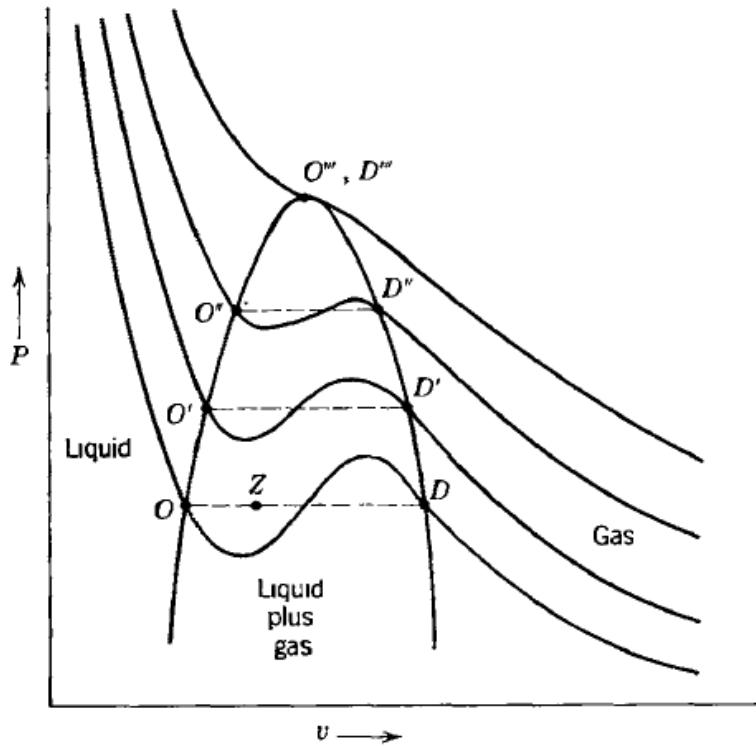
9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- **Exemplo I**
- Determinar a temperatura e pressão críticas (T_{cr}, p_{cr}) para um sistema descrito pela equação de Van der Waals.
- Escrever a equação de Van der Waals em termos das variáveis reduzidas apresentadas a seguir:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_{cr}} \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_{cr}} \quad \tilde{v} = \frac{v}{v_{cr}}$$

- 5 minutos para pensar como resolver este problema.

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem



◦ Exemplo I - solução

- Reescrevemos a Eq. (3.41),

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (E.1)$$

- No ponto crítico mostrado na Figura 9.14 identificamos que as derivadas de primeira e segunda ordem valem zero.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_{cr}} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_{cr}} = 0 \quad (E.2)$$

Isso devido a que a inclinação vale zero.

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- **Exemplo I - solução**

- Derivando a Eq. (E.1) duas vezes, temos,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_{cr}} = -\frac{RT_{cr}}{(v_{cr} - b)^2} + \frac{2a}{v_{cr}^3} = 0 \quad (E.3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_{cr}} = \frac{2RT_{cr}}{(v_{cr} - b)^3} - \frac{6a}{v_{cr}^4} = 0 \quad (E.4)$$

- Da Eq. (E.3), temos o seguinte,

$$RT_{cr} = \frac{2a}{v_{cr}^3} (v_{cr} - b)^2 \quad (E.5)$$

9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- **Exemplo I - solução**

- Substituindo a Eq. (E.3) na Eq. (E.4) e rearranjando,

$$\frac{4a(v_{cr} - b)^2}{v_{cr}^3 (v_{cr} - b)^3} = \frac{6a}{v_{cr}^4} \quad \longrightarrow \quad v_{cr} = 3b$$



- Substituindo $v_{cr}=3b$ na Eq. (E.5), obtemos,

$$RT_{cr} = \frac{2a}{(3b)^3} (3b - b)^2 \quad \longrightarrow \quad RT_{cr} = \frac{8a}{27b}$$



- Substituindo v_{cr} e RT_{cr} na Eq. (E.1), obtemos,

$$p_{cr} = \frac{8a / 27b}{3b - b} - \frac{a}{(3b)^2} \quad \longrightarrow \quad p_{cr} = \frac{a}{27b^2}$$



9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- Exemplo I - solução

- Percebemos que as variáveis reduzidas podem ser escritas da seguinte forma:

$$T = \frac{8a}{27bR} \tilde{T} \quad p = \frac{a}{27b^2} \tilde{p} \quad v = 3b\tilde{v}$$

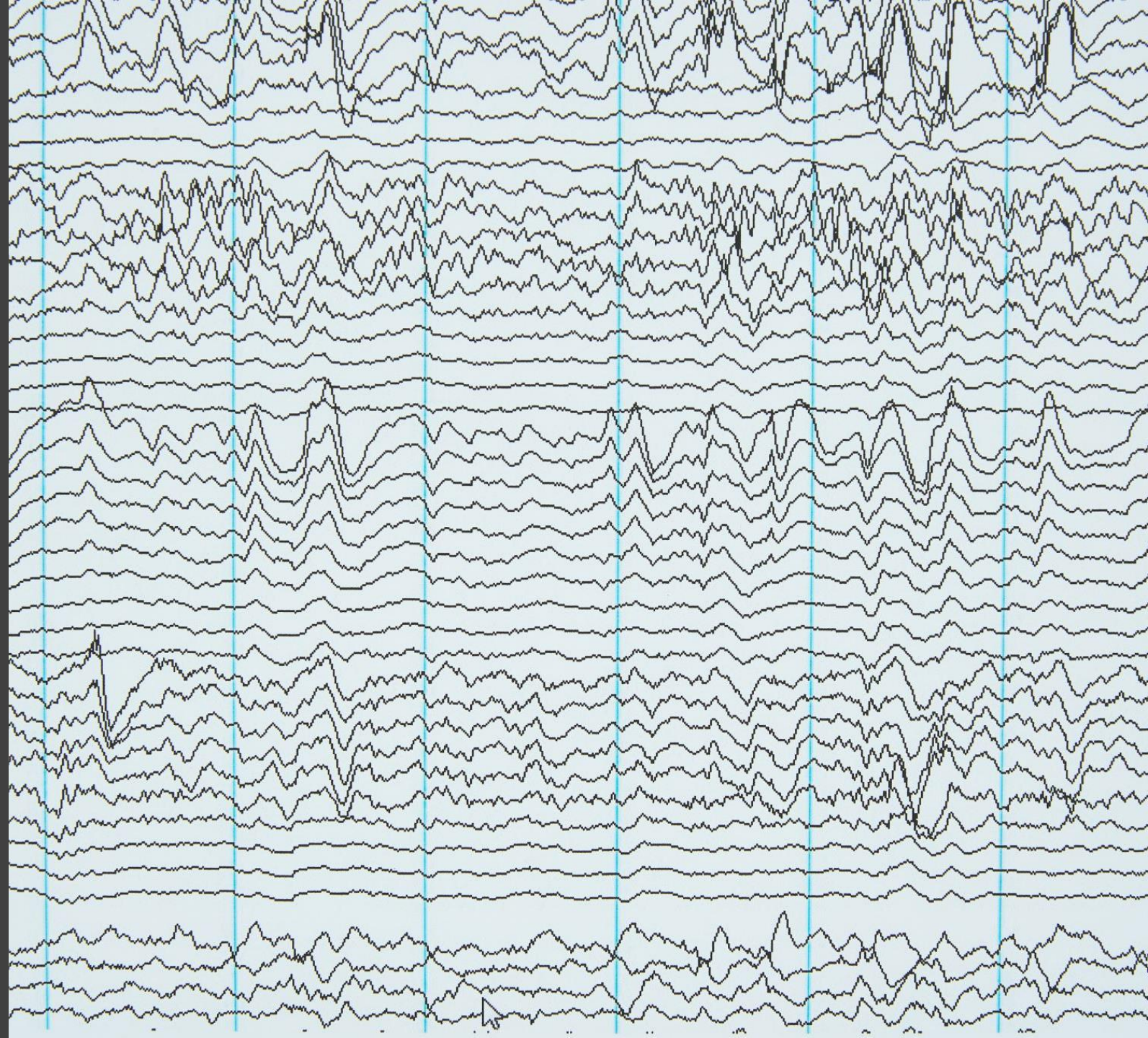


- Substituindo as expressões acima na Eq. (E.I) e rearranjando.

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}$$



9.6. TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES – REGRA DE FASES DE GIBBS



9.6. Transições de Fase de Primeira Ordem Em Sistemas Multicomponentes – Regra de Fases de Gibbs

O nosso problema
agora é o seguinte:



Como podemos estudar sistemas multicomponentes, com várias fases, no escopo da teoria da Termodinâmica?

A solução é simples:



Trataremos cada fase como um sistema simples e o sistema dado é tratado como um sistema multicomponente.

A “parede” entre os sistemas é considerada como totalmente irrestrita.

9.6. Transições de Fase de Primeira Ordem Em Sistemas Multicomponentes

– Regra de Fases de Gibbs

- Como exemplo, considera-se um sistema na temperatura T e pressão p . Nele é contida uma mistura de duas componentes e duas fases: sólido e líquido.
- Os Potenciais químicos da primeira componente nas fases líquida e sólida são dados por:

$$\mu_1^{(L)} = \mu_1^{(L)}(T, p, x_1^{(L)})$$

$$\mu_1^{(S)} = \mu_1^{(S)}(T, p, x_1^{(S)})$$

9.6. Transições de Fase de Primeira Ordem Em Sistemas Multicomponentes – Regra de Fases de Gibbs

- A condição de equilíbrio entre fases para cada componente estabelece que:
- Lembrando que $x_1 + x_2 = 1$ em cada fase, podemos obter a composição do sistema com as equações abaixo.

$$\mu_1^{(L)}(T, p, x_1^{(L)}) = \mu_1^{(S)}(T, p, x_1^{(S)})$$

$$\mu_2^{(L)}(T, p, x_2^{(L)}) = \mu_2^{(S)}(T, p, x_2^{(S)})$$

9.6. Transições de Fase de Primeira Ordem Em Sistemas Multicomponentes – Regra de Fases de Gibbs

- Considera-se agora um sistema com **r** componentes e **M** fases. Os potenciais químicos em qualquer fase são dados por:

$$\mu_j^I = \mu_j^I(T, p, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{r-1}^I)$$

- Podemos observar o seguinte número de variáveis e equações:

Variáveis	Equações
$2 + M(r - 1)$	$r(M - 1)$

9.6. Transições de Fase de Primeira Ordem Em Sistemas Multicomponentes – Regra de Fases de Gibbs

- Portanto, o número de variáveis que podem ser arbitrariamente assignadas são:

Regra de fases de Gibbs



Para um sistema de uma componente

$$f = [2 + M(r - 1)] - r(M - 1)$$

$$f = r - M + 2 \quad (9.34)$$

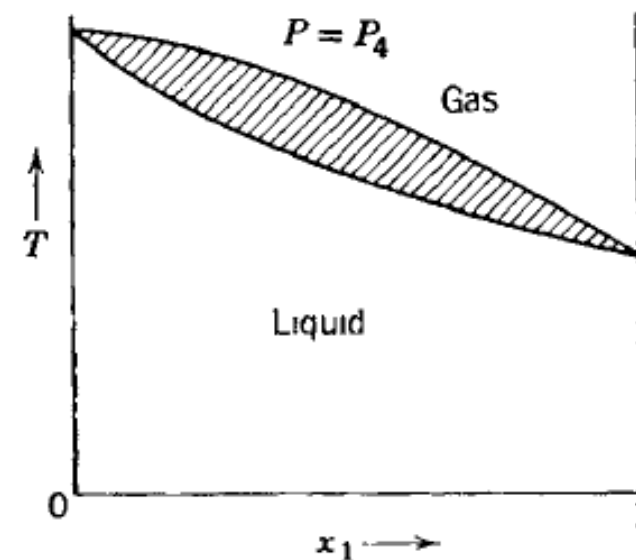
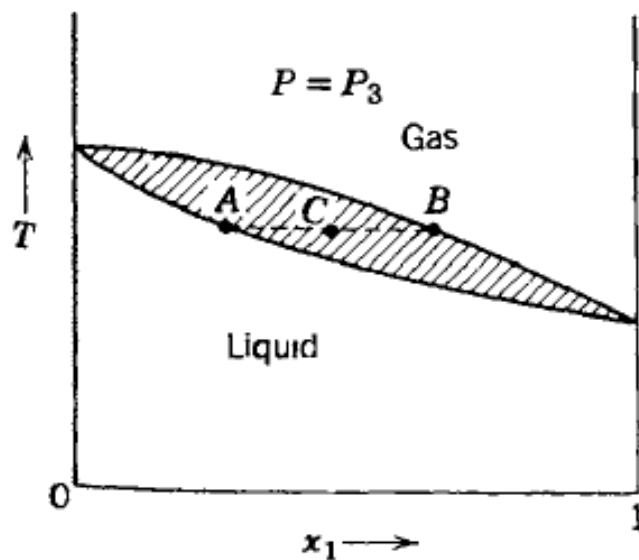
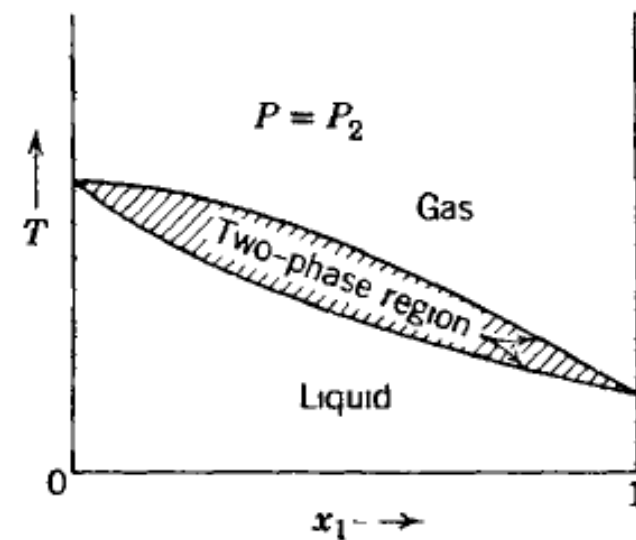
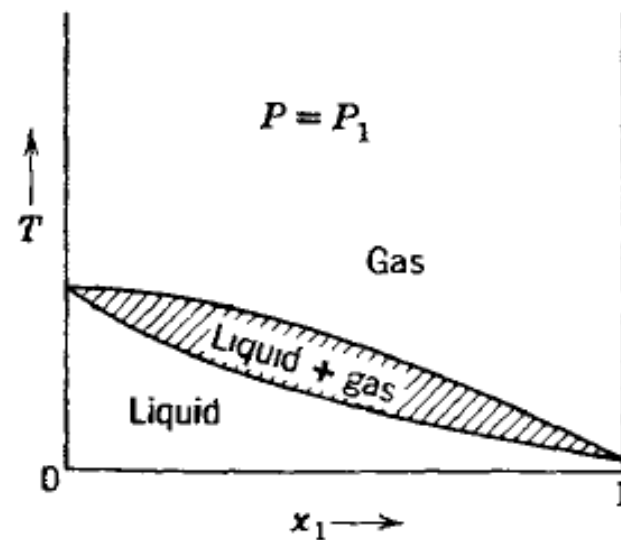
Fases	Variáveis independentes
M=1	f=2
M=2	f=1
M=3	f=0

9.7. DIAGRAMAS DE FASE PARA SISTEMAS BINÁRIOS

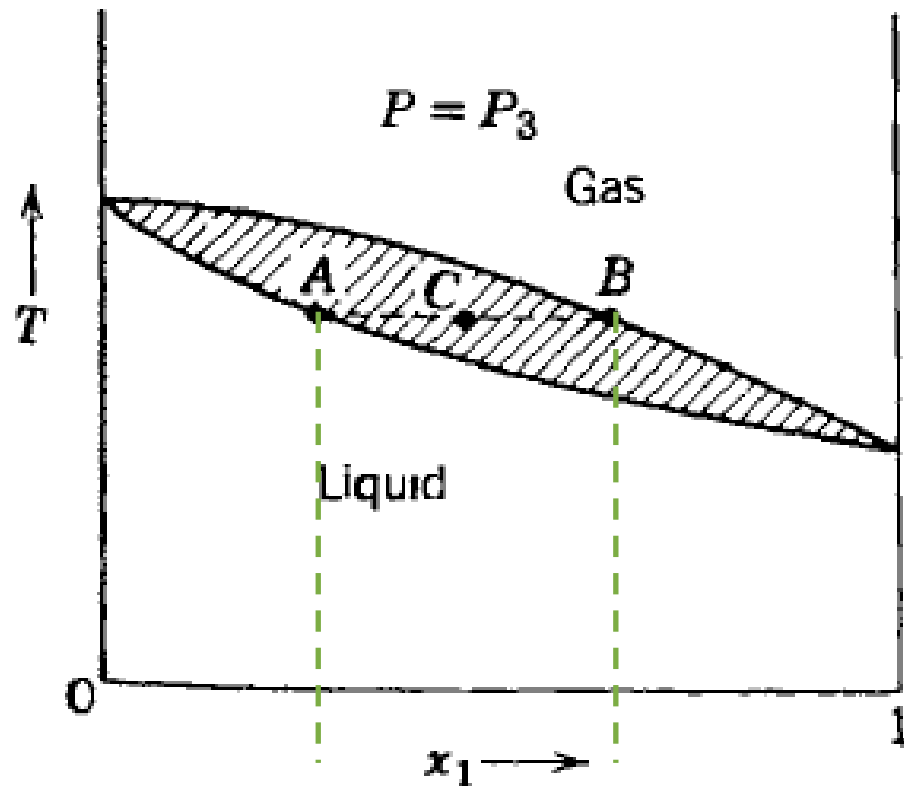


9.7. Diagramas de Fase para Sistemas Binários

- Para um sistema binário a função de Gibbs molar depende de três variáveis: T , p e x_1 .
- Os diagramas bidimensionais para um sistema gás-líquido é mostrado na Figura 9.17.

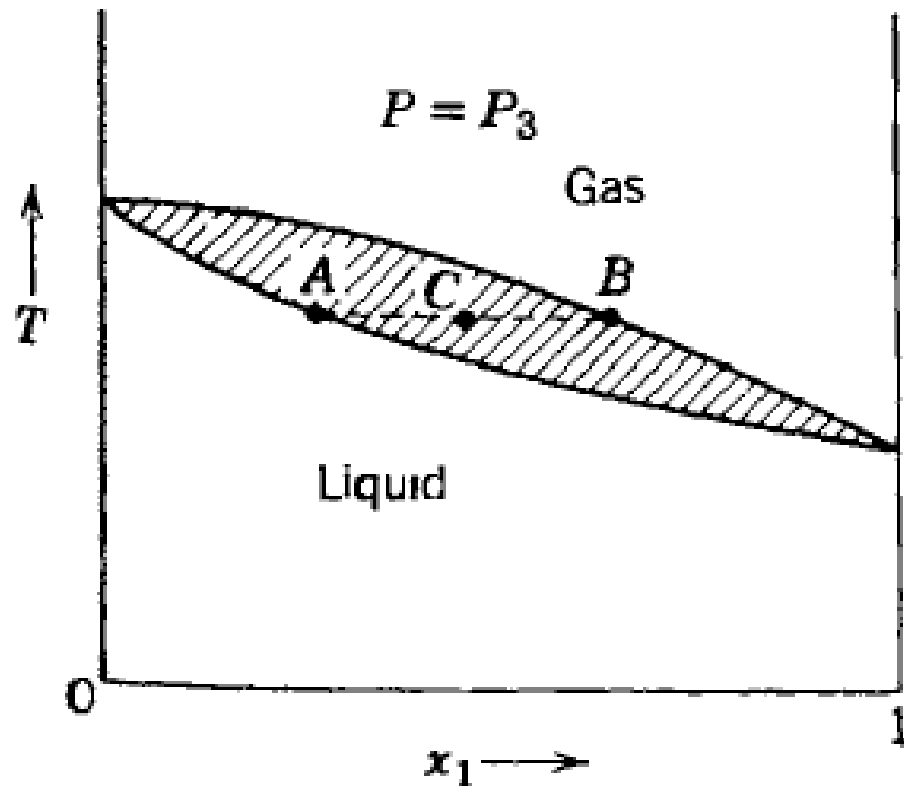


9.7. Diagramas de Fase para Sistemas Binários

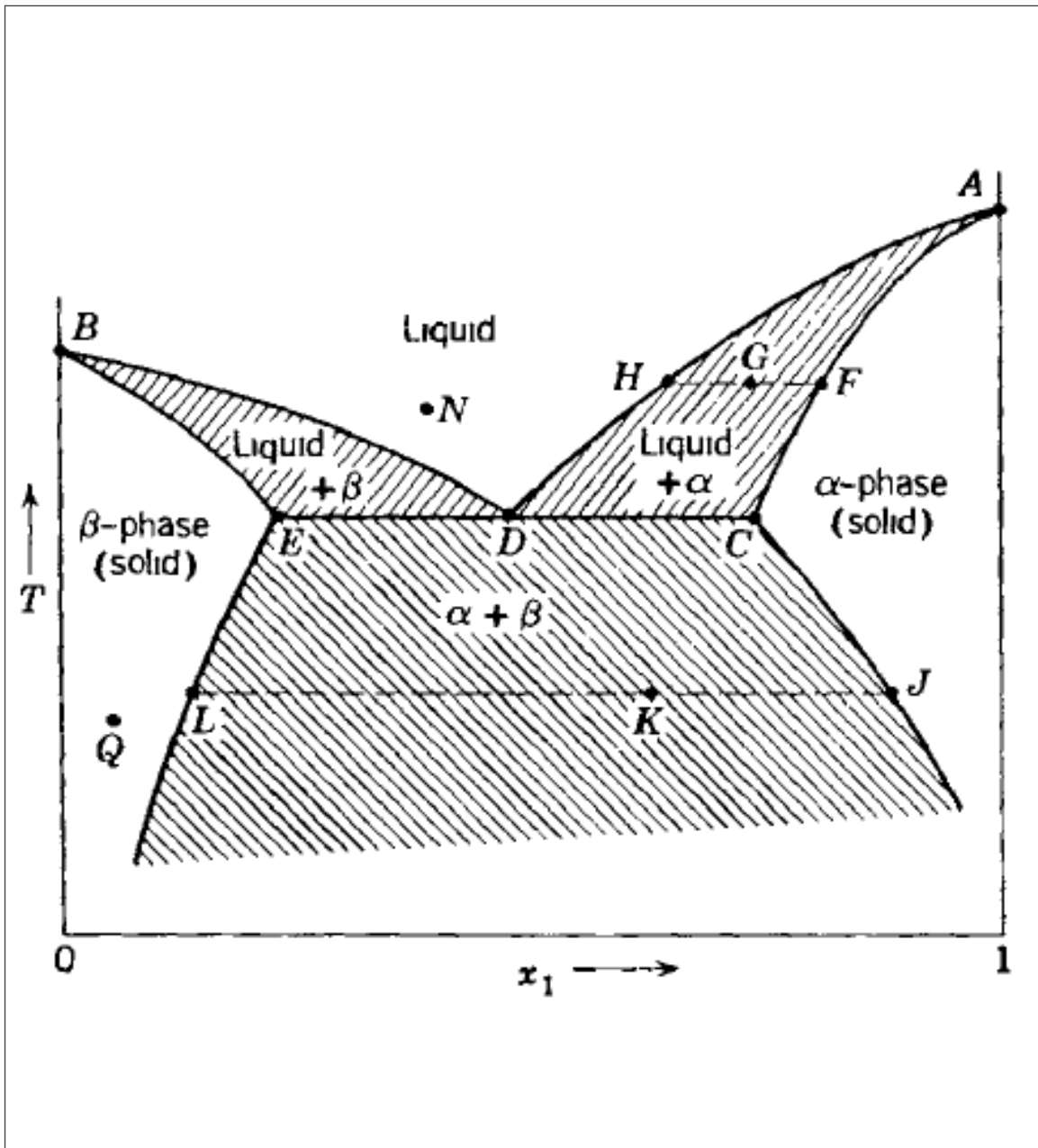


- Para um valor fixo da fração molar x_1 , e pressão fixa, a fase gasosa é estável a alta temperatura e a fase líquida é estável a baixa temperatura.
- Na temperatura C, mostrada na Figura 9.17, o sistema se divide em duas fases: líquida em A e gasosa em B.
- As fases líquida e sólida tem diferentes valores de x_1 .

9.7. Diagramas de Fase para Sistemas Binários



- As regiões marcadas como gás e líquido são tridimensionais, com três graus de liberdade termodinâmica: $f=2-1+2=3$.
- O ponto C representa um estado formado por duas fases: A e B. Portanto, somente essas fases representam estados físicos.
- O ponto C não é um estado físico do diagrama. A região de duas fases é bidimensional: $f=2-2+2=2$.



9.7. Diagramas de Fase para Sistemas Binários

- Um tipo comum de diagrama de fase para líquido – sólido, num sistema de duas componentes é apresentado na Figura 9.18.
- Nesse caso duas fases sólidas diferentes existem: a fase α e a fase β .
- A curva **BDHA** é chamada curva “Líquidus” e as curvas **BEL** e **ACJ** são chamadas curvas “Sólidus”.

TAREFA PARA OS GRUPOS

- Resolver o Exemplo 2 da seção 9.4
- Realizar um procedimento análogo ao mostrado no Exemplo 1, considerando a Equação de estado escolhida para seu trabalho de aplicação da teoria.