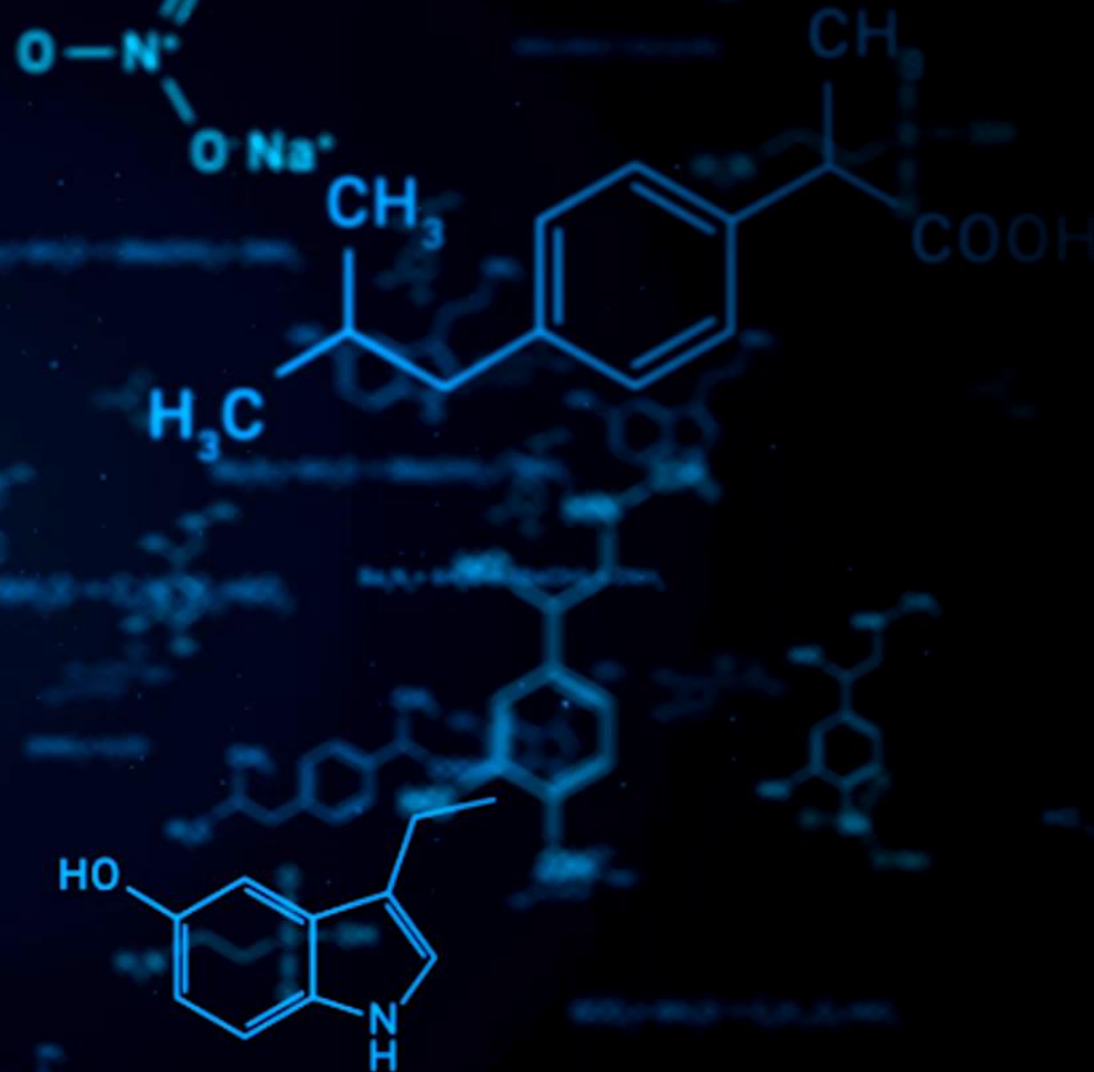


# TERMODINÂMICA CLÁSSICA

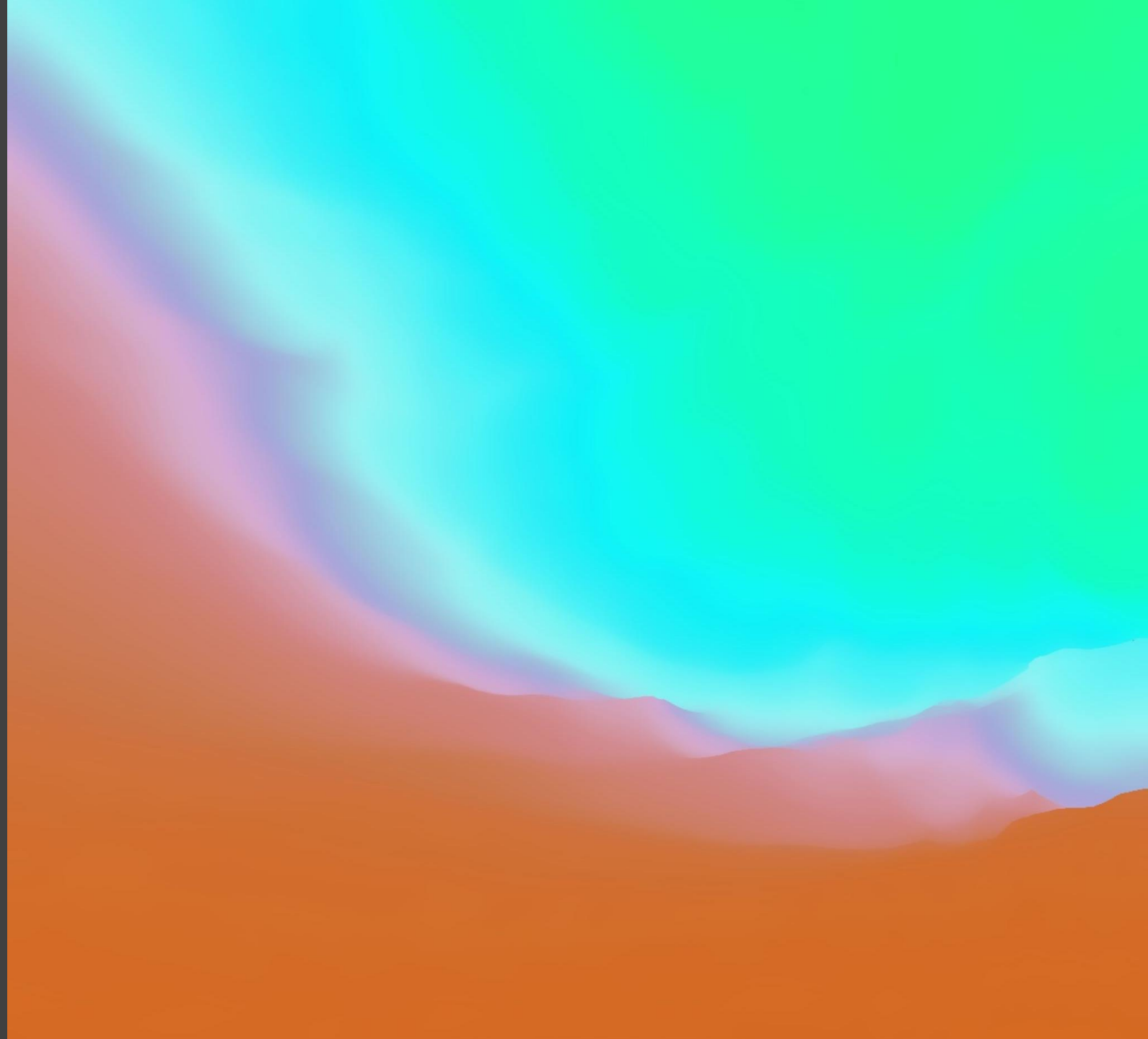


Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu  
Zevallos



# 9. TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM

## 9.4. ISOTERMAS DE FASE E TRANSIÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM



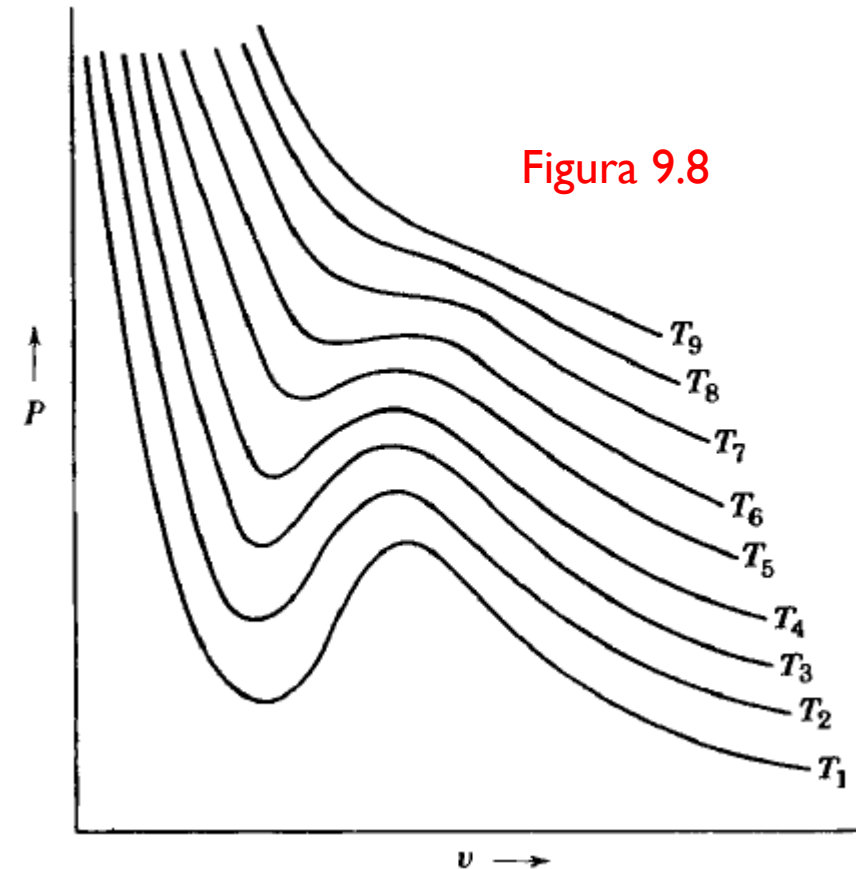
## 9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- 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

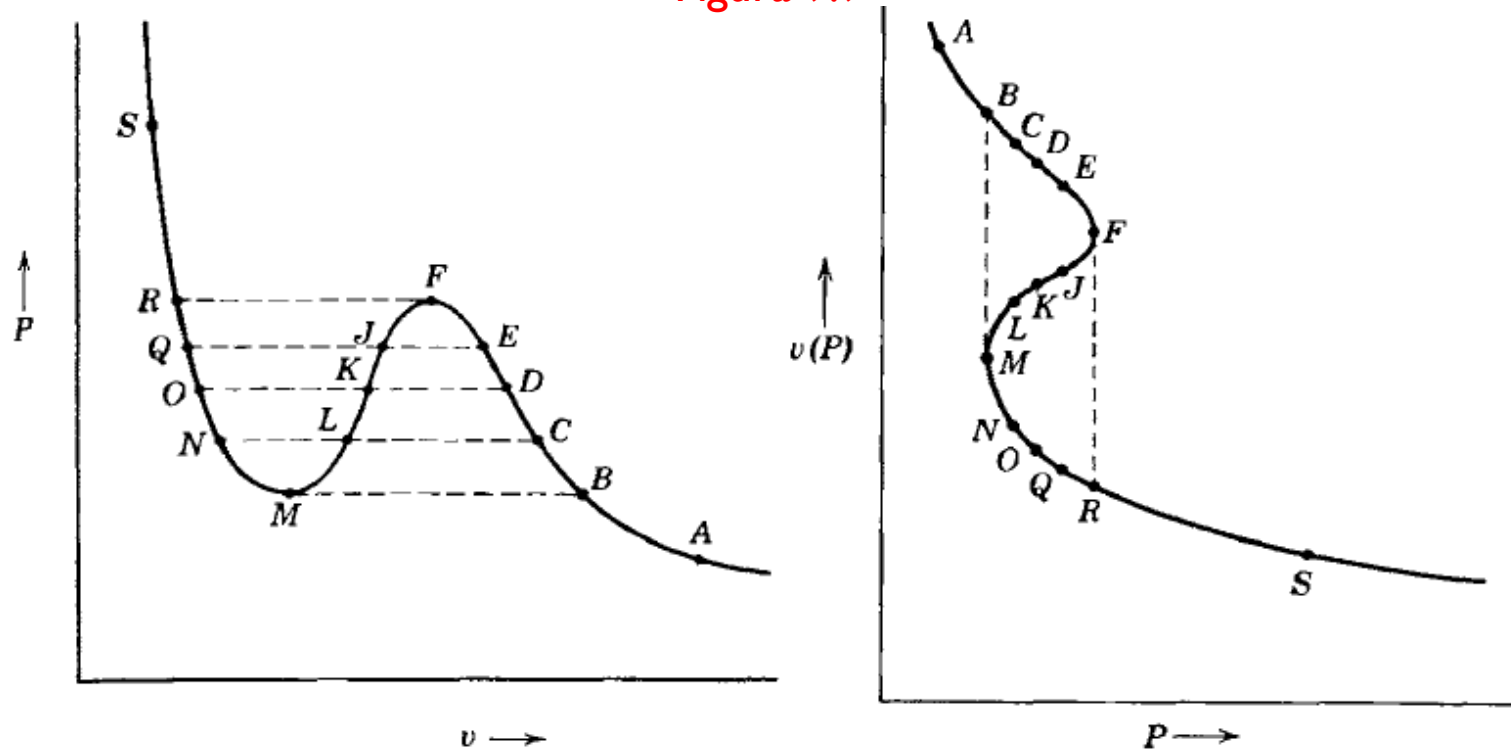
$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (9.14)$$

- Isso de acordo com a definição da compressibilidade isotérmica ( $\kappa_T$ )



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:

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (9.15)$$

- Integrando para temperatura constante,

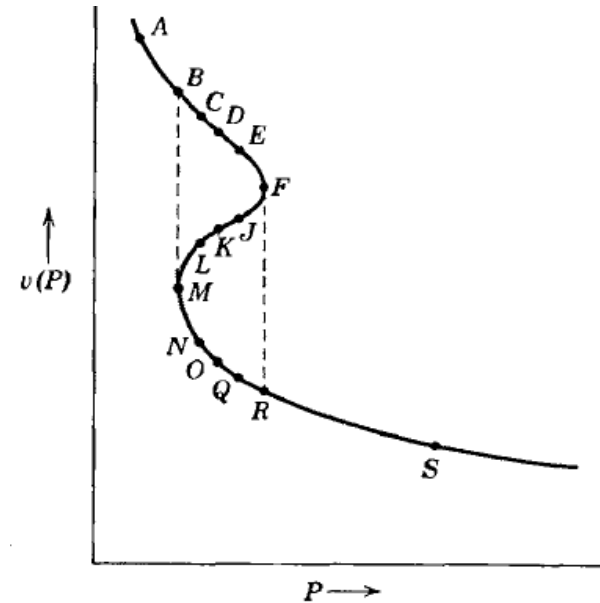
$$\mu = \int vdp + \phi(T) \quad (9.16)$$

- 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  $\mu$

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

## 9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

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

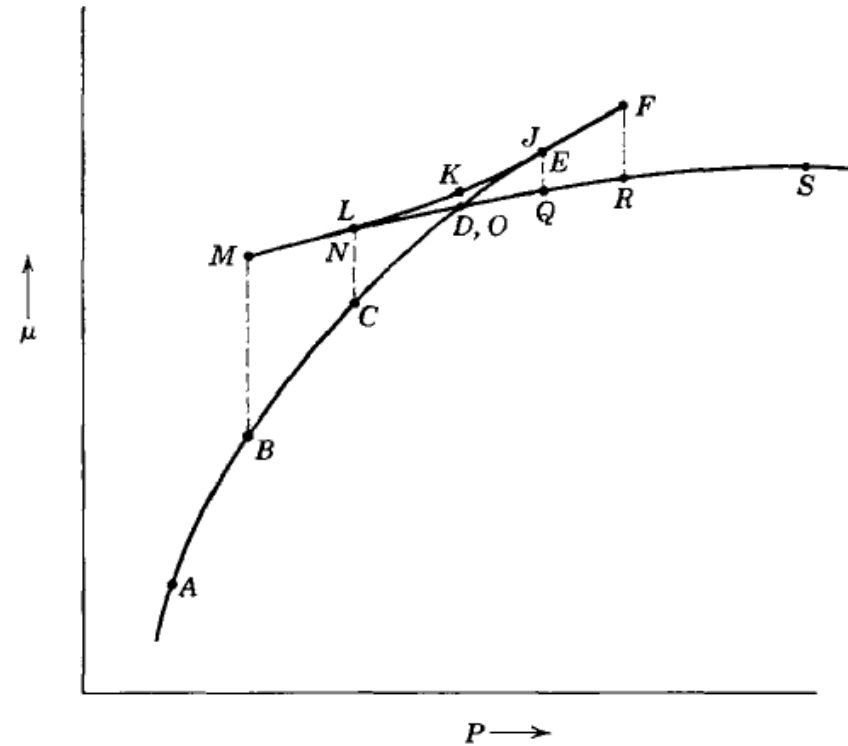
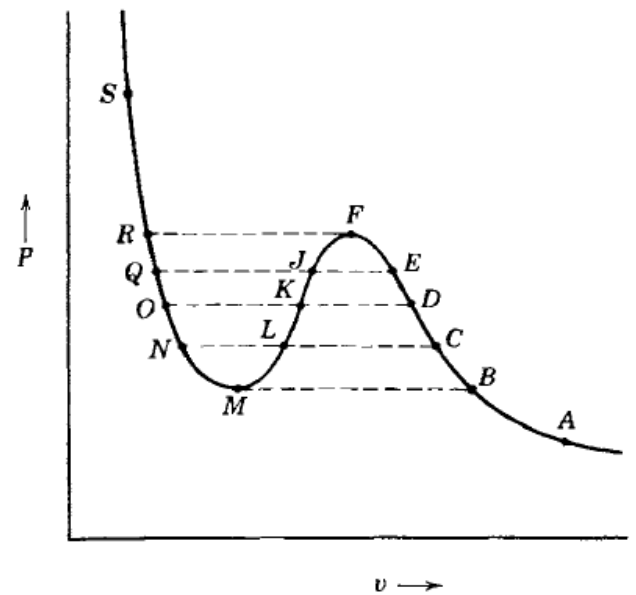


Figura 9.10

- 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

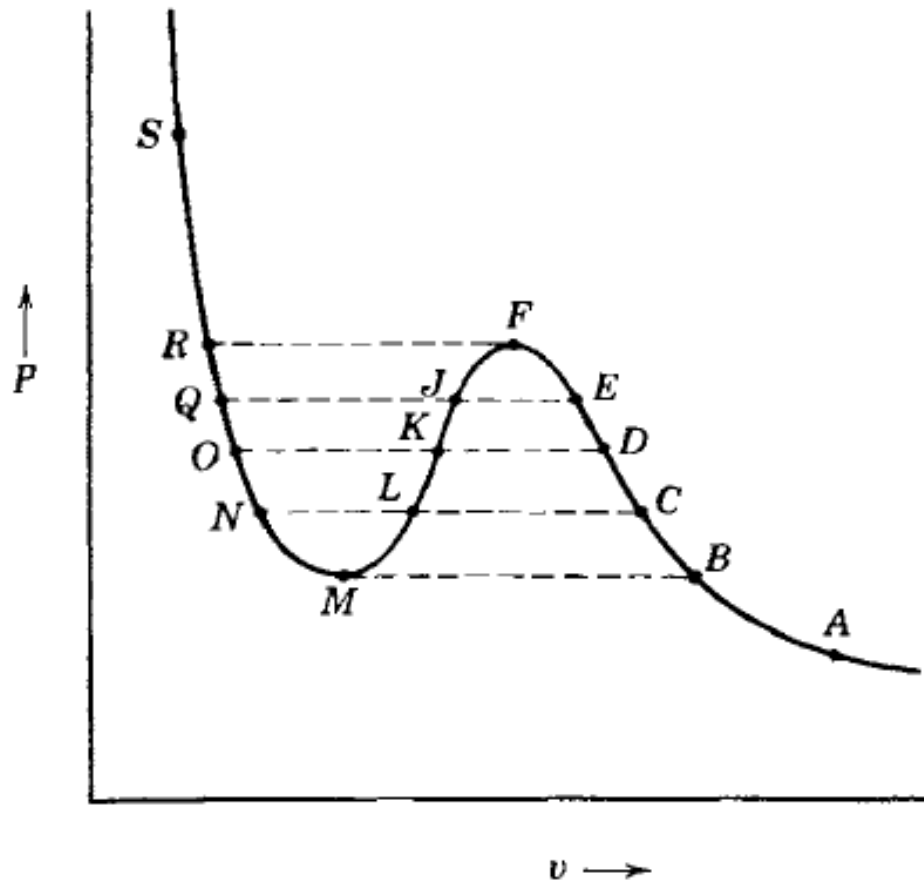


Figura 9.9

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

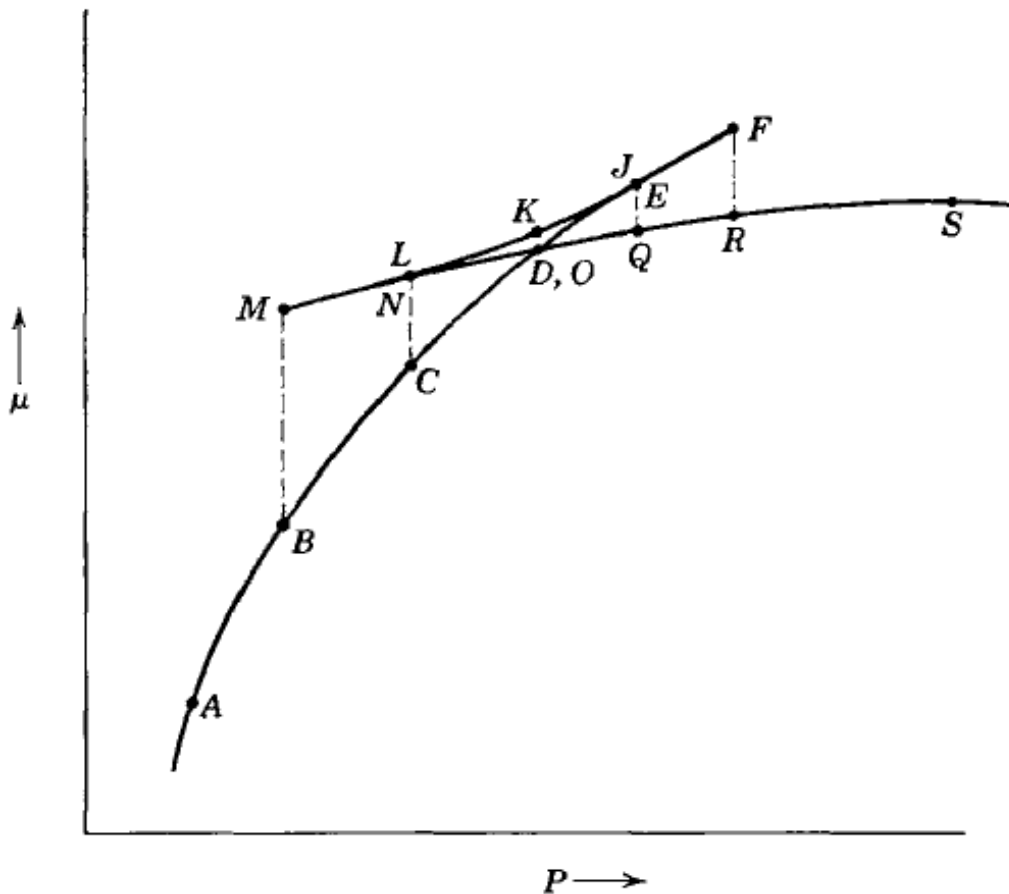


Figura 9.10

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



A partir do ponto D o valor mínimo de  $\mu$  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.



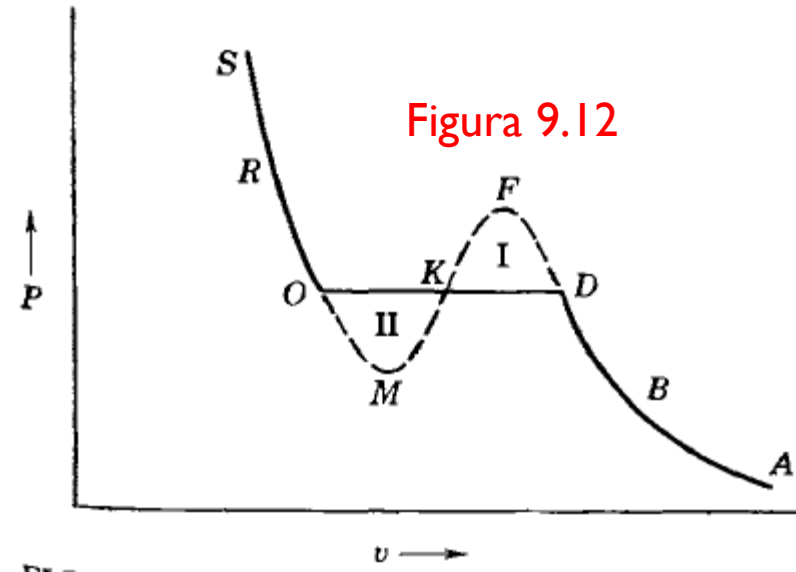
Por outro lado, acima de  $p_D$  a ramificação esquerda é significativa fisicamente.



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.

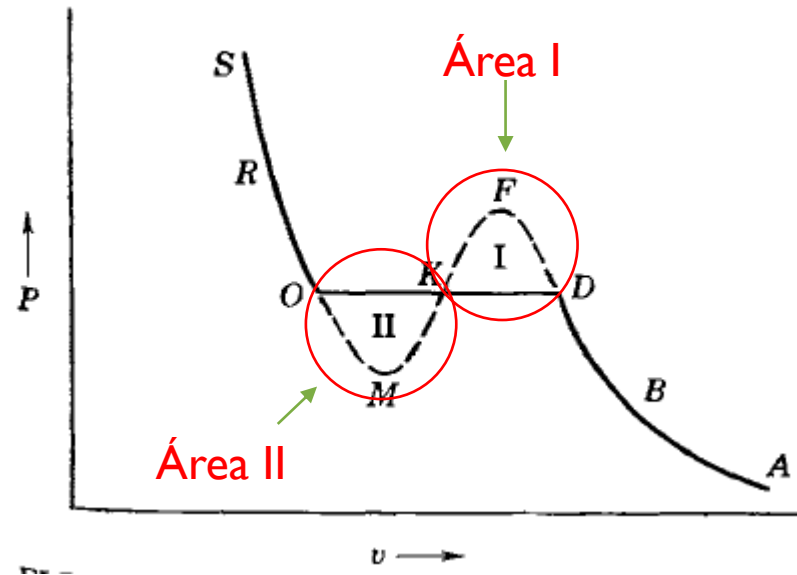


- A isoterma da Figura 9.12 pertence a uma relação fundamental estável.
- Os pontos D e O são determinados pela condição  $\mu_D = \mu_O$ , ou da Eq. (9.17), temos:

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

## 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:

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

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

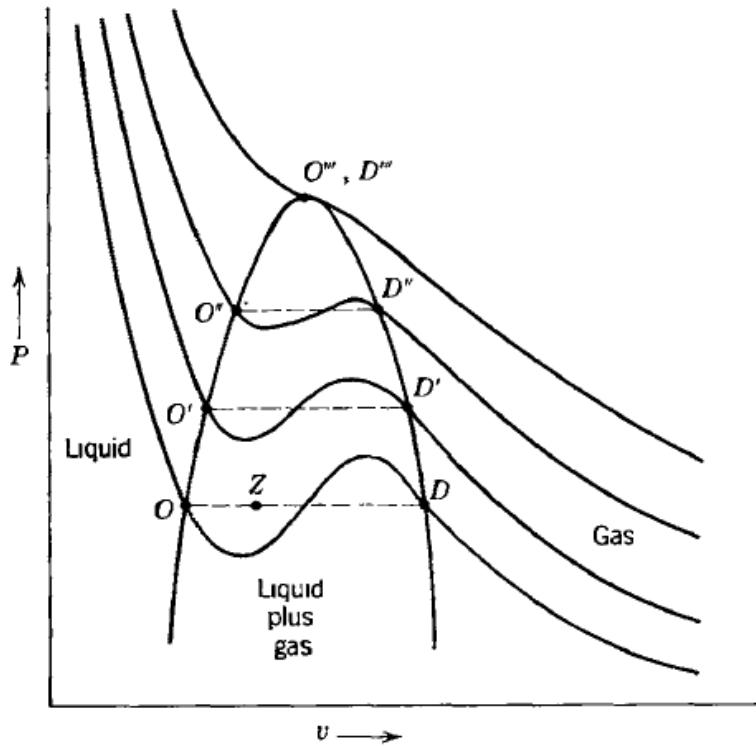
## 9.4. Isotermas de Fase e Transições de Primeira Ordem

- Exemplo I
- Determinar a temperatura e pressão críticas ( $T_{cr}, p_{cr}$ ) para um sistema descrito pela equação de Van der Walls.
- Escrever a equação de Van der Walls 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:

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



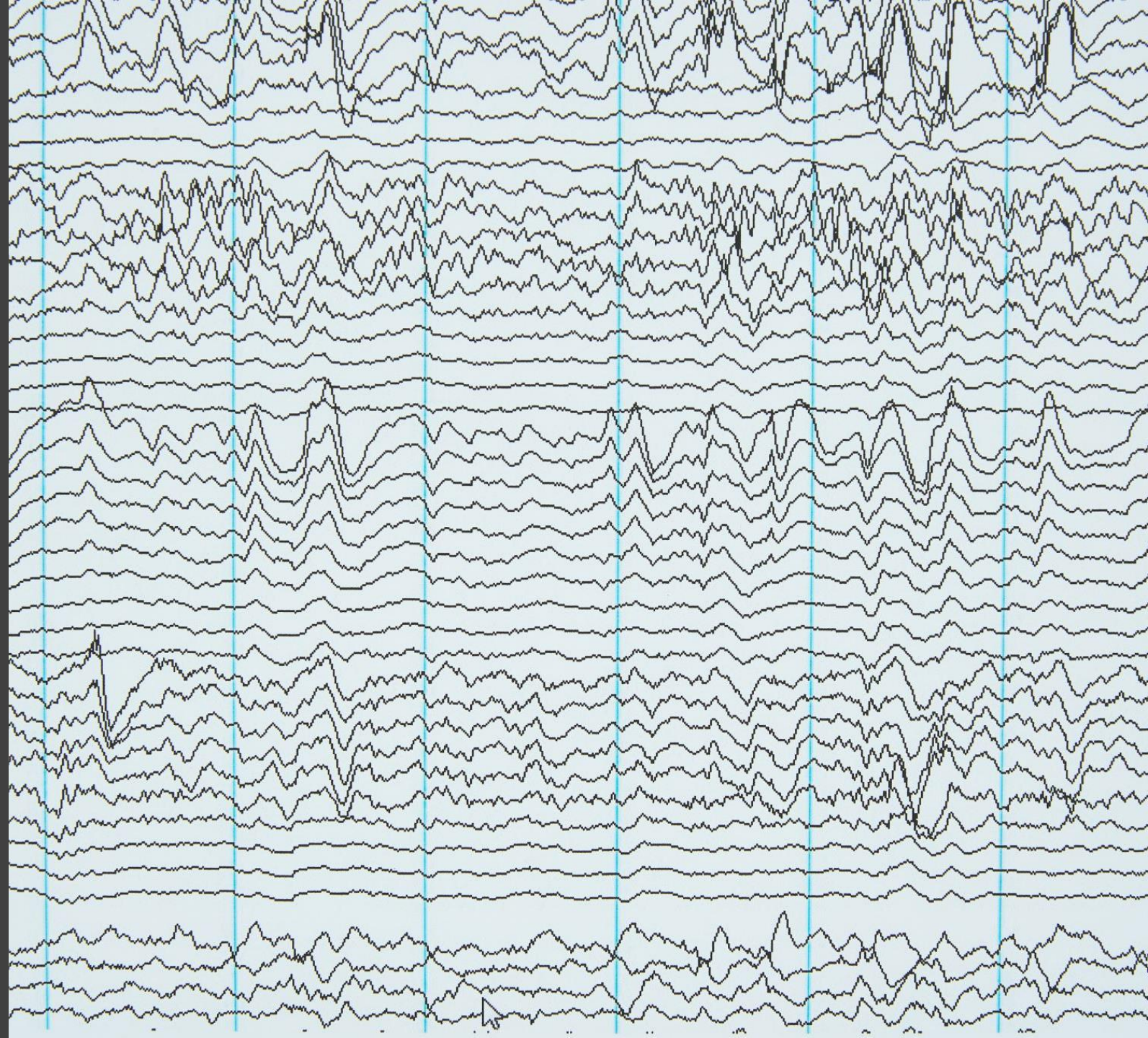
- Substituindo as expressões acima na Eq. (E.I) e rearranjando.

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





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

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

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

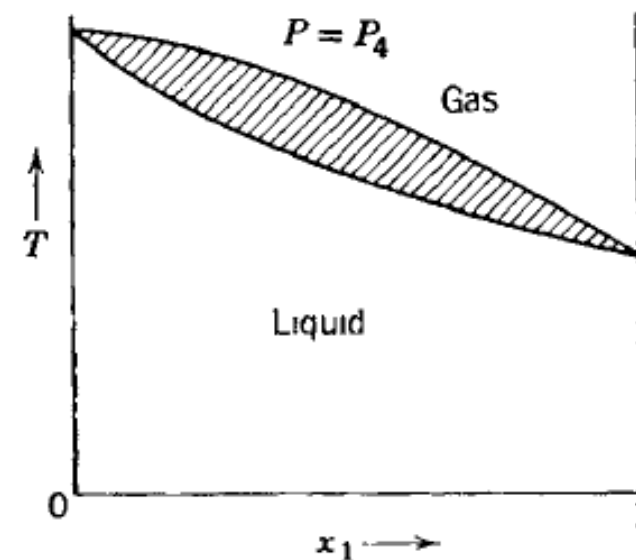
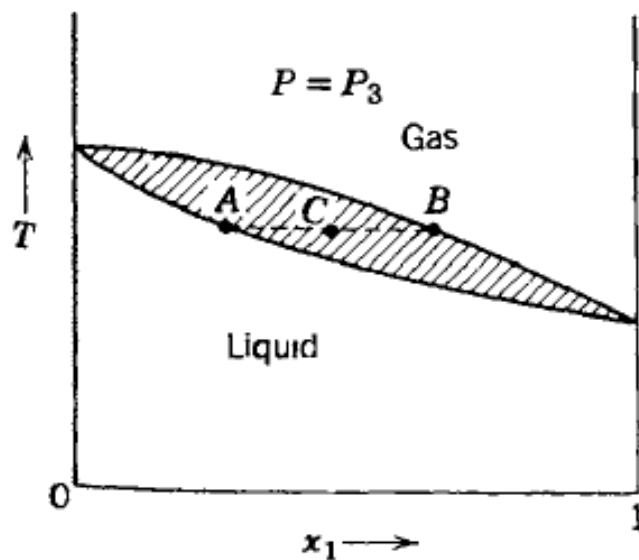
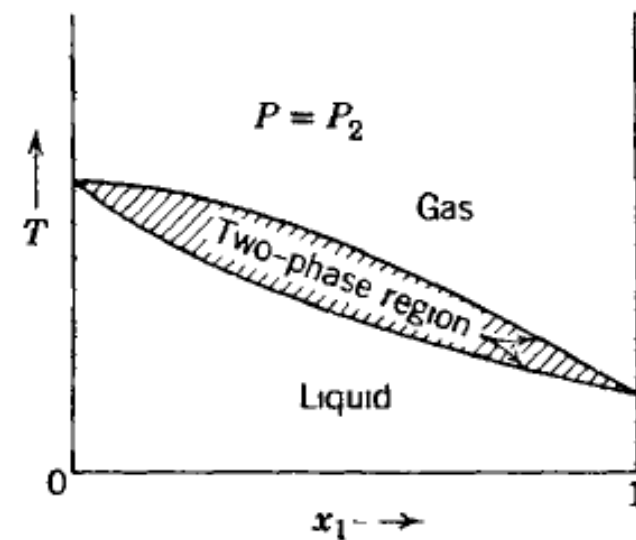
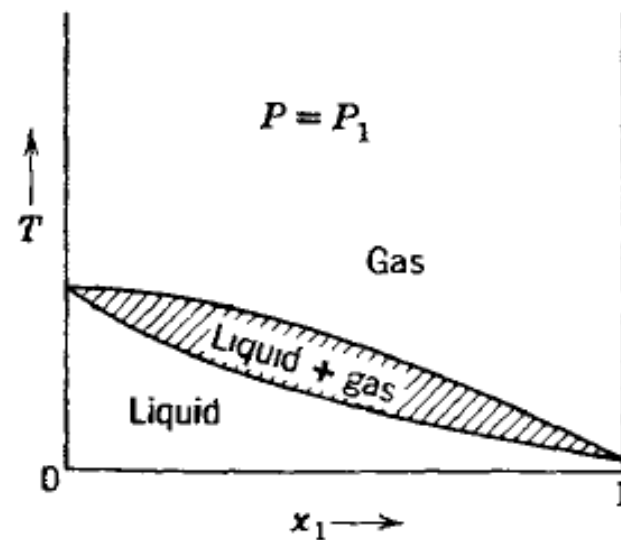
Fases	Variáveis independentes
M=1	f=2
M=2	f=1
M=3	f=0

## 9.7. DIAGRAMAS DE FASE PARA SISTEMAS BINÁRIOS



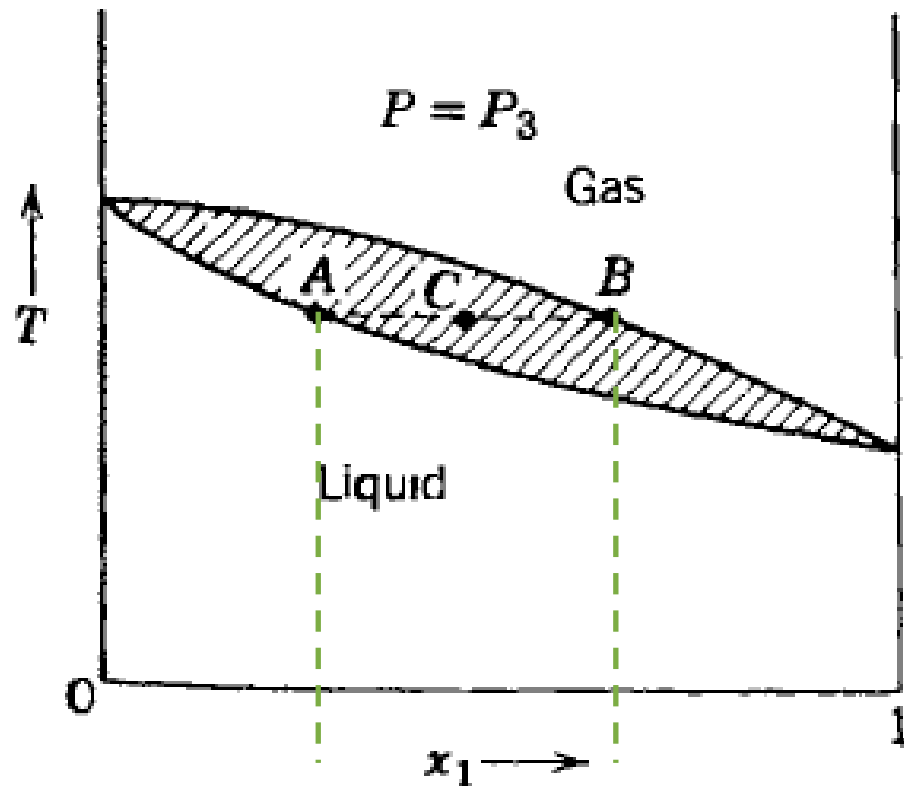
## 9.7. Diagramas de Fase para Sistemas Binários

- 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.



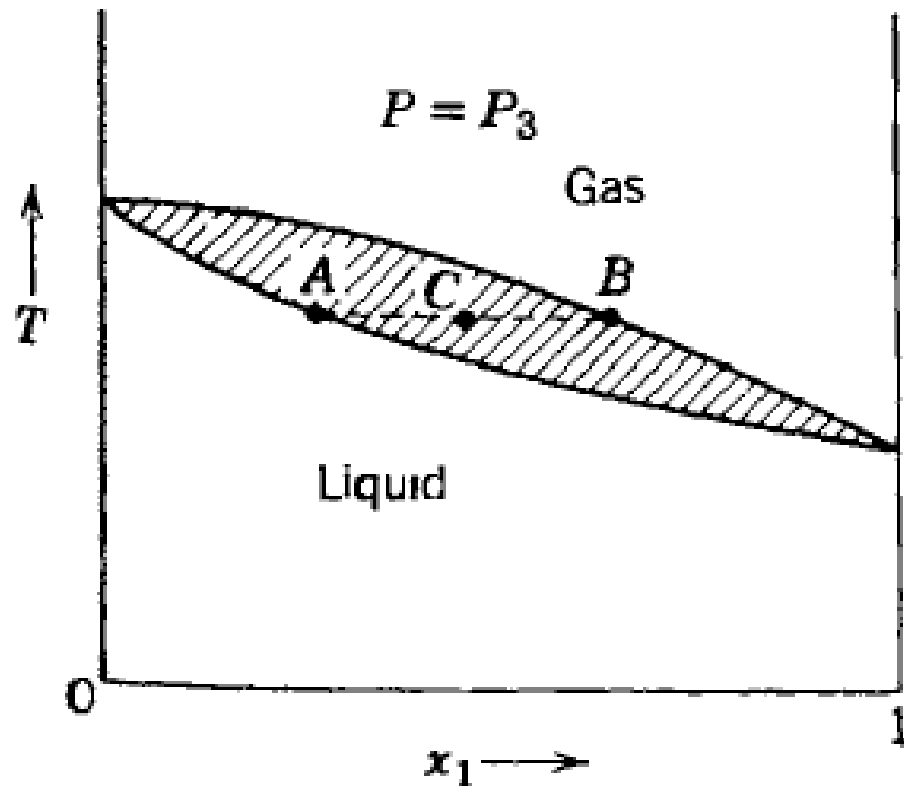


## 9.7. Diagramas de Fase para Sistemas Binários

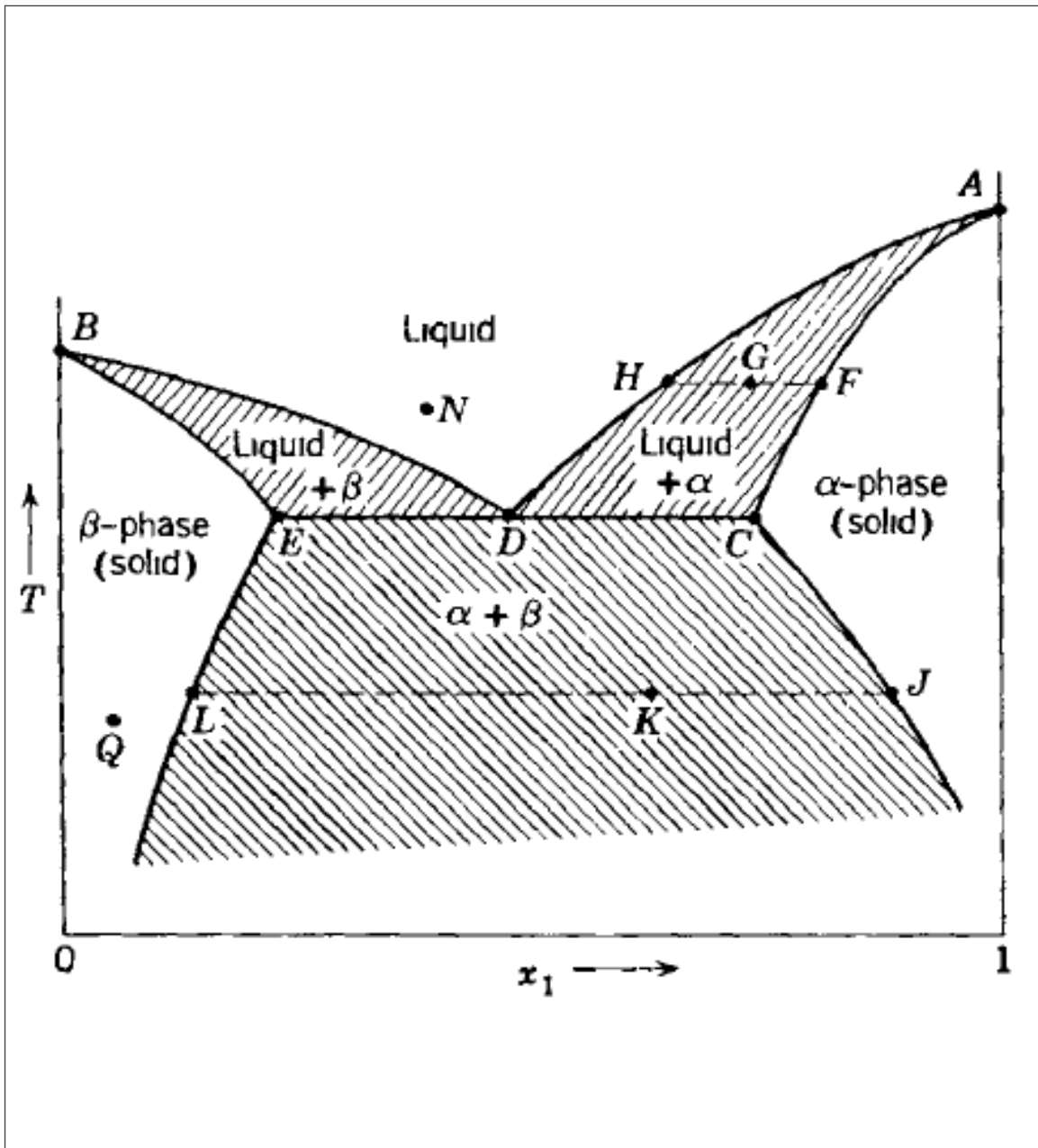


- Para um valor fixo da fração molar  $x_1$ , e pressão fixa, a fase gasosa é estável a alta temperatura e a fase líquida é estável a baixa temperatura.
- Na temperatura C, mostrada na Figura 9.17, o sistema se divide em duas fases: líquida em A e gasosa em B.
- As fases líquida e sólida tem diferentes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