

Estabilidade termodinâmica – 2

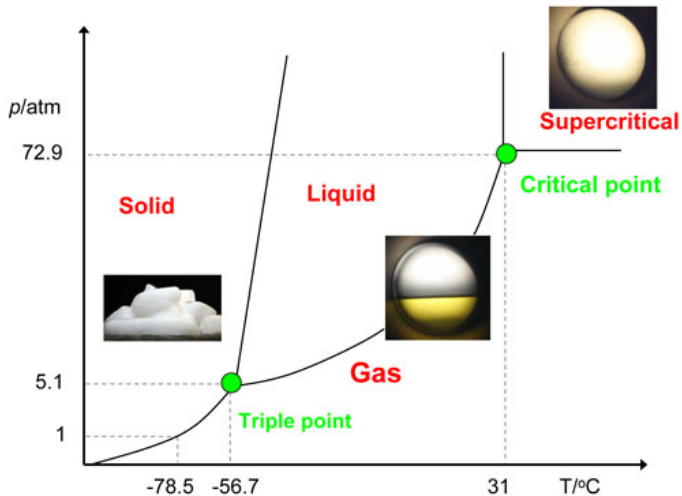
Alexandre Diehl

Departamento de Física - UFPel



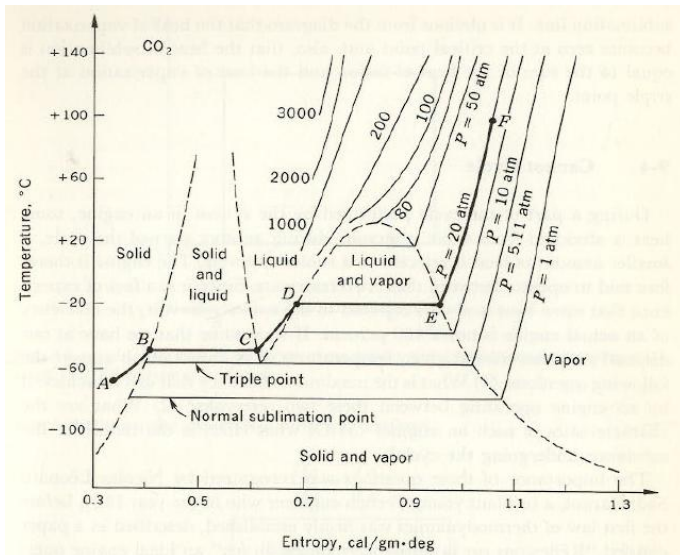
Descrição termodinâmica de transição de fase

Diagrama pT do CO_2



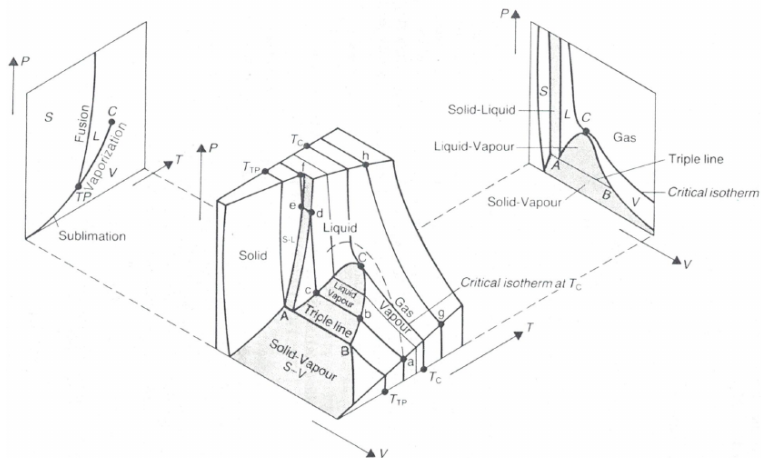
Descrição termodinâmica de transição de fase

Diagrama TS do CO_2



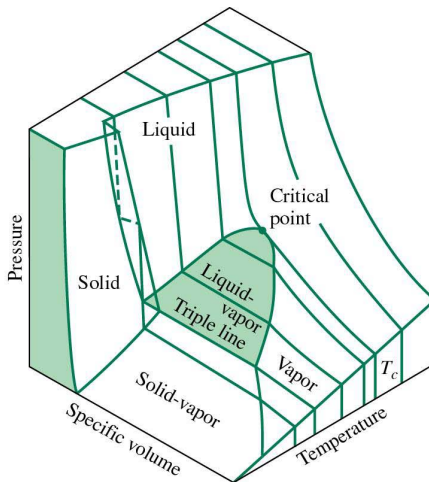
Descrição termodinâmica de transição de fase

Diagrama $p-v-T$ genérico



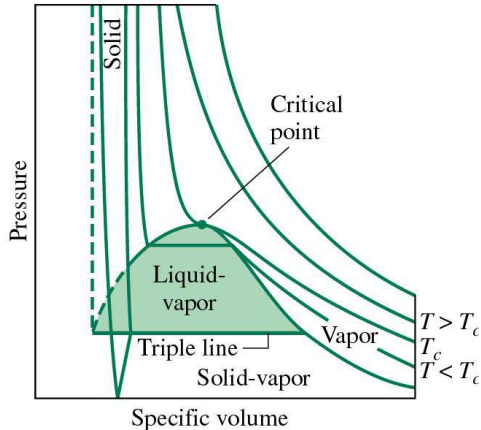
Descrição termodinâmica de transição de fase

Diagrama $p-v-T$ genérico



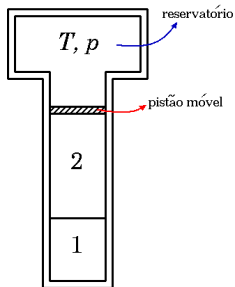
Descrição termodinâmica de transição de fase

Diagrama p v genérico



Condição de equilíbrio entre duas fases

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



Condição de equilíbrio

$$G = U - TS + pV = \text{mínimo}$$

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

$$G = \nu_1 g_1 + \nu_2 g_2$$

Como

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 = \text{constante} \rightarrow d\nu_1 = -d\nu_2$$

No equilíbrio

$$dG = g_1 d\nu_1 + g_2 d\nu_2 = 0 \quad (G \text{ é mínima})$$

ou seja,

$$(g_1 - g_2) d\nu_1 = 0$$

Como $d\nu_1 \neq 0$

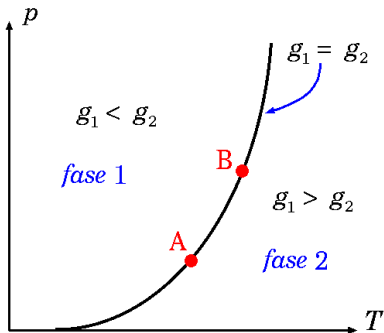
Condição de equilíbrio

$$g_1 = g_2$$



Condição de equilíbrio entre duas fases

Diagrama pT e a linha de coexistência de fases



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**)

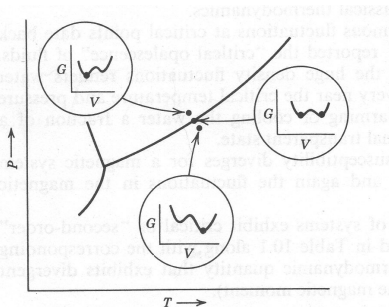
3 $g_1 = g_2$:

qualquer quantidade ν_1 da fase 1 **coexiste em equilíbrio** com o restante dos $\nu_2 = \nu - \nu_1$ da fase 2



Condição de equilíbrio entre duas fases

Diagrama pT e a linha de coexistência de fases



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)

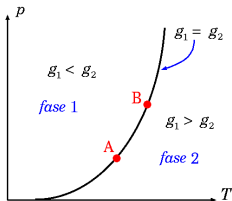
3 $g_1 = g_2 :$

qualquer quantidade ν_1 da fase 1 coexiste em equilíbrio com o restante dos $\nu_2 = \nu - \nu_1$ da fase 2



Equação de Clausius-Clapeyron

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

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

$$dg_1 = dg_2$$

onde

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



Equação de Clausius-Clapeyron

Como obter a linha de coexistência de fases?

Mas

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

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

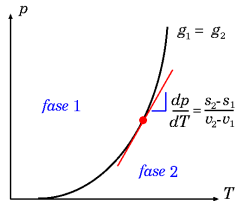
Assim, como $dg_1 = dg_2$,

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

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



Equação de Clausius-Clapeyron

Calor latente na transição de fase (1^a ordem ou descontínua)

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \frac{L_{12}}{T} \quad (L_{12} \text{ é o calor latente da transformação de fase})$$

ou

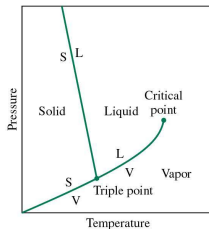
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L_{12}}{T\Delta V} \quad \text{ou} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{l_{12}}{T\Delta v} \quad (\text{em termos molares})$$

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

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



Equação de Clausius-Clapeyron

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

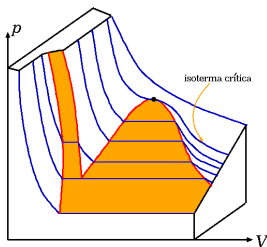
Pressão de vapor

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

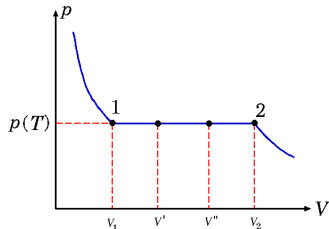


Transição de fase

Equação de estado no espaço pVT



Isoterma sub-crítica



Transição de fase de 1ª ordem (ou descontínua)

- $p(T)$ 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

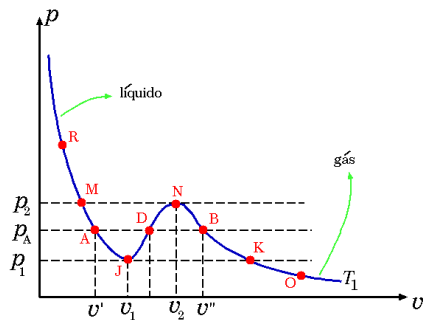
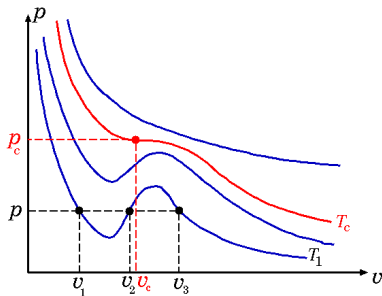
Gás	$a(\text{litro}^2\text{-atm/mol}^2)$	$b(\text{litro/mol})$
H ₂	0,2444	0,02661
He	0,03412	0,02370
N ₂	1,390	0,03913
O ₂	1,360	0,03183
CO	1,485	0,03985
NO	1,340	0,02789
CO ₂	3,592	0,04267
H ₂ O	5,464	0,03049



Transição de fase

A forma das isotermas é fixada pela condição de estabilidade termodinâmica

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

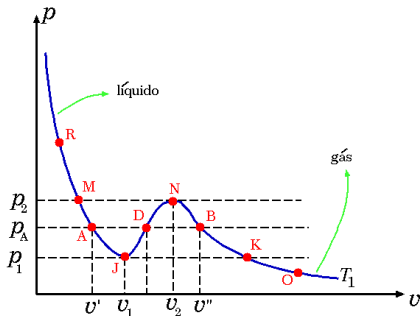


Em p_A existem 3 valores de v . Qual deles é mais estável?



Transição de fase

Isoterma $T = T_1$



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

Qual das fases é mais estável?

→ Aquela que tiver menor valor de energia de Gibbs!

→ Ou será que ambas têm o menor valor?



Transição de fase

Seja a energia de Gibbs molar,

$$g = u - Ts + pv$$

Para T constante,

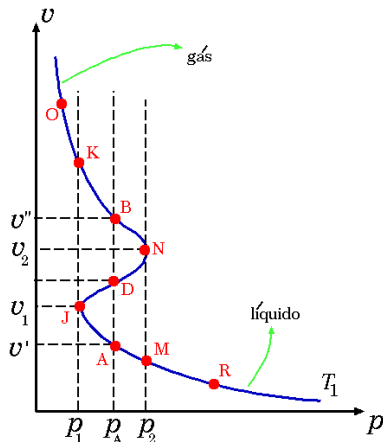
$$dg = du - Tds + pdv + vdp$$

Como $Tds = du + pdv$,

$$dg = vdp$$

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

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

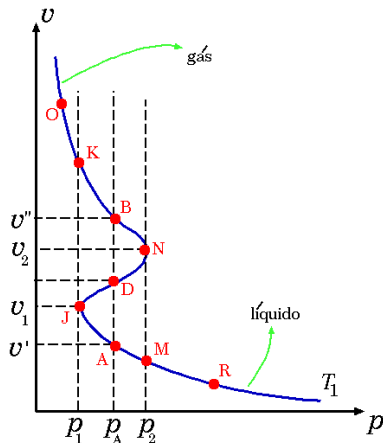


Transição de fase

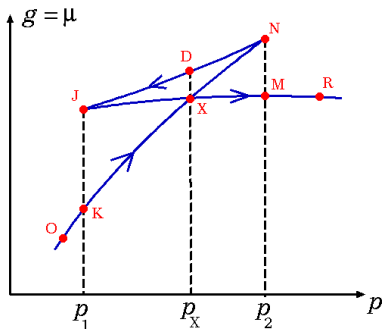
Comportamento de

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

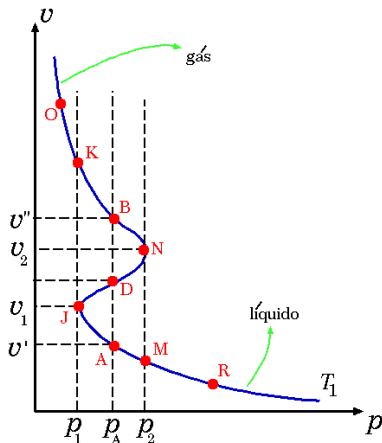
- de O até N a integral **aumenta** de valor
- de N até J a integral **diminui**
- de J até R a integral volta a **crescer**



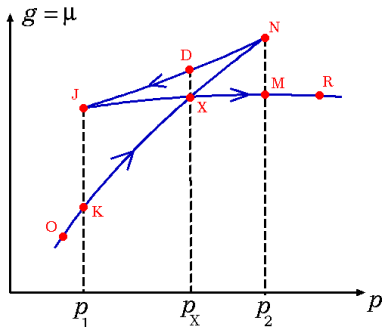
Transição de fase



- 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**



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**:

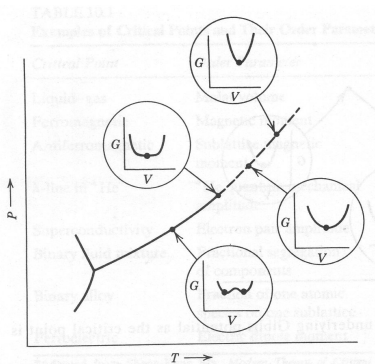
$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T = v'' \quad \text{à esquerda}$$

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

- Esta descontinuidade na primeira derivada de g define a **transição de 1ª ordem** (notação de Ehrenfest), ou **transição descontínua**.



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 2ª ordem** (notação de Ehrenfest), ou **transição contínua**.

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

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

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

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

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 :

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

Lei dos estados correspondentes

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



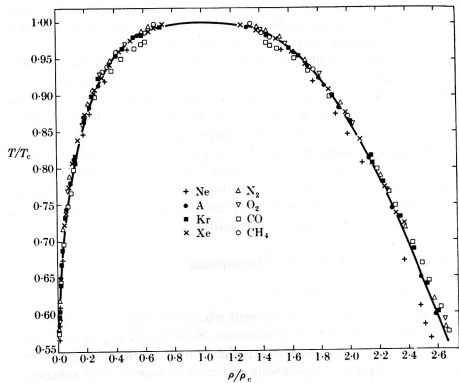
Guggenheim plot

J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945)

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



Transição de fase

Parâmetros críticos

$$v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

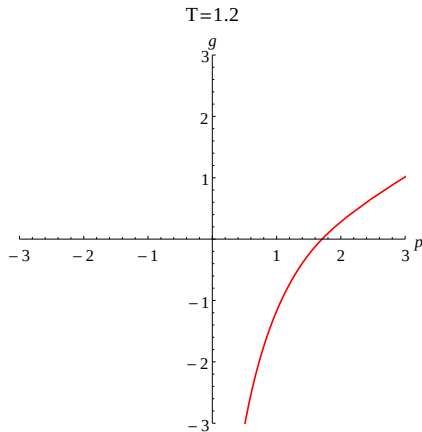
Forma adimensional :

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

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

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad \rightarrow \quad dg = v dp$$

$$g^* = -\frac{8}{3} T^* \ln \left(v^* - \frac{1}{3} \right) + \frac{8}{3} T^* \frac{v^*}{v^* - \frac{1}{3}} - \frac{6}{v^*} + f_0^*$$



Transição de fase

Parâmetros críticos

$$v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

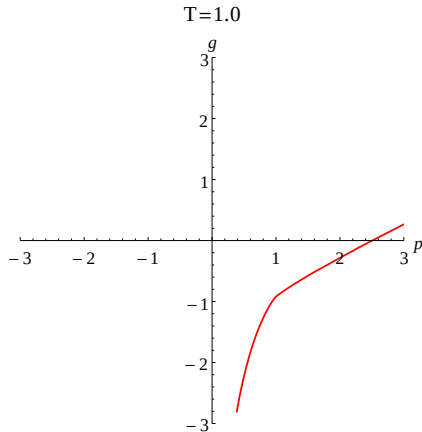
Forma adimensional :

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

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

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad \rightarrow \quad dg = v dp$$

$$g^* = -\frac{8}{3} T^* \ln \left(v^* - \frac{1}{3} \right) + \frac{8}{3} T^* \frac{v^*}{v^* - \frac{1}{3}} - \frac{6}{v^*} + f_0^*$$



Transição de fase

Parâmetros críticos

$$v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

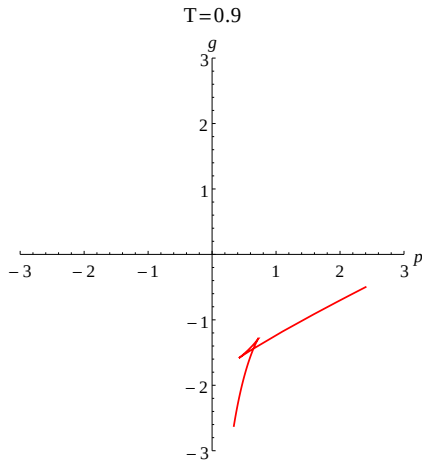
Forma adimensional :

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

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

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad \rightarrow \quad dg = v dp$$

$$g^* = -\frac{8}{3} T^* \ln \left(v^* - \frac{1}{3} \right) + \frac{8}{3} T^* \frac{v^*}{v^* - \frac{1}{3}} - \frac{6}{v^*} + f_0^*$$



Transição de fase

Parâmetros críticos

$$v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

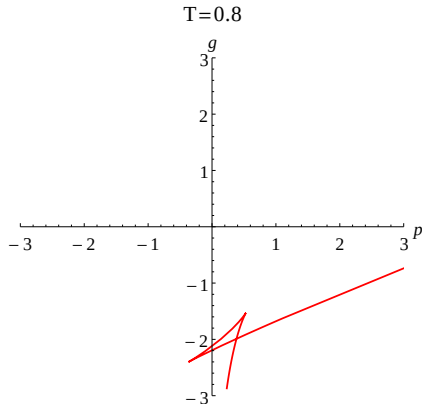
Forma adimensional :

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

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

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad \rightarrow \quad dg = v dp$$

$$g^* = -\frac{8}{3} T^* \ln \left(v^* - \frac{1}{3} \right) + \frac{8}{3} T^* \frac{v^*}{v^* - \frac{1}{3}} - \frac{6}{v^*} + f_0^*$$



Para uso no Mathematica

```
p[x_] := (8./3.)*T/(x - 1./3.) - 3./x^2;  
f[x_] := -(8./3.)*T*Log[x - 1./3.] - 3./x + f0;  
g[x_] := -(8./3.)*T*Log[x - 1./3.] + (8./3.)*T*x/(x - 1./3.) - 6./x + f0;  
phi[x_] := f[x] - g[x];  
p1[x_] := T/(x - 1.) - 1./x^2;  
f1[x_] := -T*Log[x - 1.] - 1./x + f0;  
  
f0 := 0;  
T := 0.93;  
FindRoot[{p[v1] == p[v2], g[v1] == g[v2]}, {v1, 0.4}, {v2, 4}]  
Plot[{f[v], g[v]}, {v, 0.334, 5},  
  PlotStyle -> {{Red, Thick}, {Blue, Thick}}, AxesLabel -> {v, "f,g"},  
  PlotLabel -> "T=0.8", BaseStyle -> {FontFamily -> "Times", FontSize -> 20}]  
Plot[p[v], {v, 0.35, 10}, PlotStyle -> {Red, Thick},  
  AxesLabel -> {v, p}, PlotLabel -> "T=0.8",  
  BaseStyle -> {FontFamily -> "Times", FontSize -> 20}]  
ParametricPlot[{p[v], g[v]}, {v, 0.34, 3}, PlotStyle -> {Red, Thick},  
  AxesLabel -> {p, g}, PlotLabel -> "T=0.8",  
  BaseStyle -> {FontFamily -> "Times", FontSize -> 20}, PlotRange -> 2]
```



Transição de fase

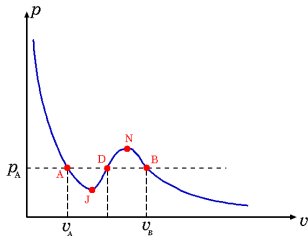
```
p[x_] := (8./3.)*T/(x - 1./3.) - 3./x^2;  
f[x_] := -(8./3.)*T*Log[x - 1./3.] - 3./x + f0;  
g[x_] := -(8./3.)*T*Log[x - 1./3.] + (8./3.)*T*x/(x - 1./3.) - 6./x + f0;  
phi[x_] := f[x] - g[x];  
p1[x_] := T/(x - 1.) - 1./x^2;  
f1[x_] := -T*Log[x - 1.] - 1./x + f0;  
f0 := 0;  
T := 0.93;  
FindRoot[{p[v1] == p[v2], g[v1] == g[v2]}, {v1, 0.4}, {v2, 4}]
```

T^*	p^*	g^*	v_1^*	v_2^*
0.99	0.9605	-0.9697	0.8309	1.2429
0.98	0.9219	-1.0209	0.7755	1.3761
0.95	0.8119	-1.1759	0.6841	1.7271
0.9	0.6469	-1.4396	0.6034	2.3489
0.8	0.3834	-1.9893	0.5174	4.1725



Transição de fase

Construção de Maxwell para determinação do ponto de transição



Como os pontos A e B coexistem

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

ou

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

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

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

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

ou

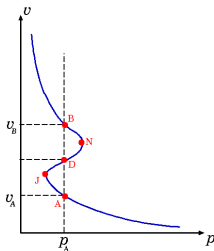
Construção de Maxwell

área (AJD) = área (DNB)



Transição de fase

Construção de Maxwell para determinação do ponto de transição



Como os pontos A e B coexistem

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

ou

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

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

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

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

ou

Construção de Maxwell

área (AJD) = área (DNB)



Transição de fase

Construção de Maxwell para determinação do ponto de transição

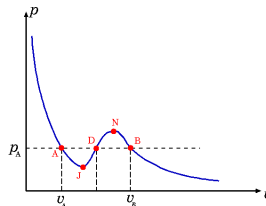
Equação de van der Waals

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

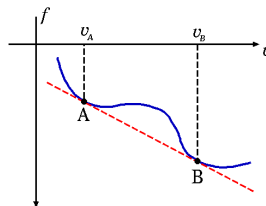
Como $p = -(\partial f / \partial v)_T$,

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

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



Construção de dupla tangente



Transição de fase

Construção de Maxwell para determinação do ponto de transição

Equação de van der Waals

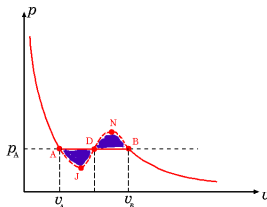
$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

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

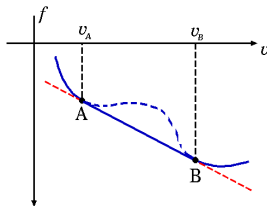
$$f(T, v) = - \int_{\text{isoterma}} p dv$$

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

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



Construção de dupla tangente



Transição de fase

Parâmetros críticos

$$v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

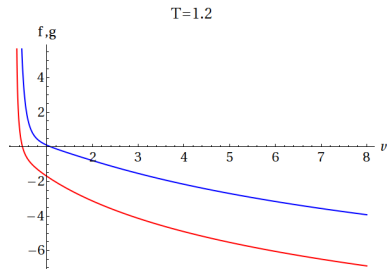
Forma adimensional :

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

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

$$f^\star = -\frac{8}{3} T^\star \ln\left(v^\star - \frac{1}{3}\right) - \frac{3}{v^\star} + f_0^\star$$

$$g^\star = -\frac{8}{3} T^\star \ln\left(v^\star - \frac{1}{3}\right) + \frac{8}{3} T^\star \frac{v^\star}{v^\star - \frac{1}{3}} - \frac{6}{v^\star} + f_0^\star$$



Transição de fase

Parâmetros críticos

$$v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

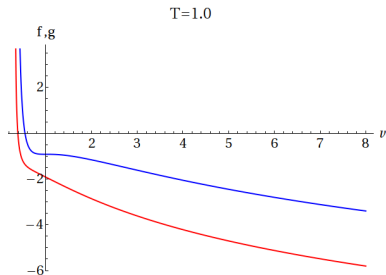
Forma adimensional :

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

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

$$f^\star = -\frac{8}{3} T^\star \ln\left(v^\star - \frac{1}{3}\right) - \frac{3}{v^\star} + f_0^\star$$

$$g^\star = -\frac{8}{3} T^\star \ln\left(v^\star - \frac{1}{3}\right) + \frac{8}{3} T^\star \frac{v^\star}{v^\star - \frac{1}{3}} - \frac{6}{v^\star} + f_0^\star$$



Transição de fase

Parâmetros críticos

$$v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

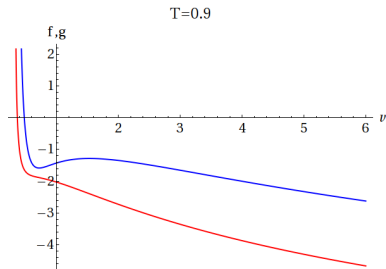
Forma adimensional :

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

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

$$f^\star = -\frac{8}{3} T^\star \ln\left(v^\star - \frac{1}{3}\right) - \frac{3}{v^\star} + f_0^\star$$

$$g^\star = -\frac{8}{3} T^\star \ln\left(v^\star - \frac{1}{3}\right) + \frac{8}{3} T^\star \frac{v^\star}{v^\star - \frac{1}{3}} - \frac{6}{v^\star} + f_0^\star$$



Coexistência de fases:

$$v_1^\star \approx 0.6034 \quad v_2^\star \approx 2.3488$$



Transição de fase

Parâmetros críticos

$$v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

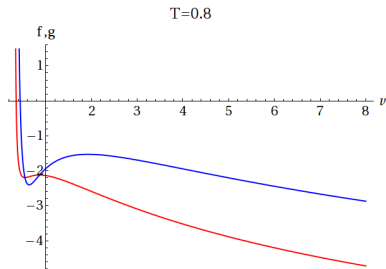
Forma adimensional :

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

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

$$f^\star = -\frac{8}{3} T^\star \ln\left(v^\star - \frac{1}{3}\right) - \frac{3}{v^\star} + f_0^\star$$

$$g^\star = -\frac{8}{3} T^\star \ln\left(v^\star - \frac{1}{3}\right) + \frac{8}{3} T^\star \frac{v^\star}{v^\star - \frac{1}{3}} - \frac{6}{v^\star} + f_0^\star$$



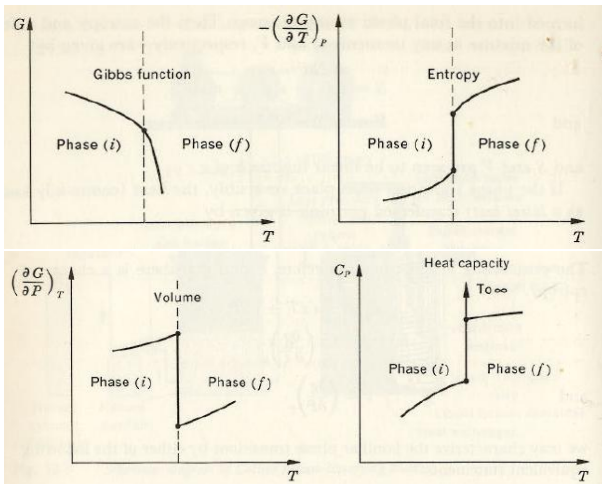
Coexistência de fases:

$$v_1^\star \approx 0.5174 \quad v_2^\star \approx 4.1725$$

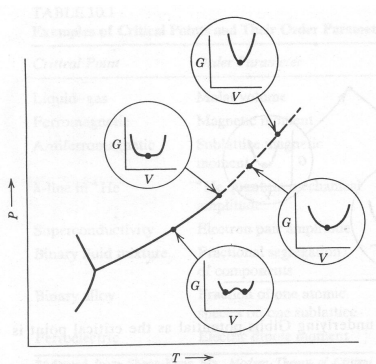


Transição de fase

Transição de fase descontínua (1ª ordem)



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 discontinuidades aparecem na **segunda derivada** de g (calor específico) : **transição de segunda ordem** (notação de Ehrenfest)

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

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



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

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

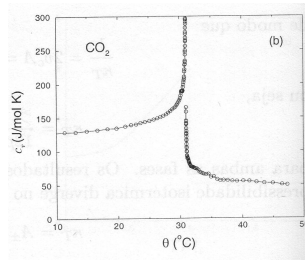
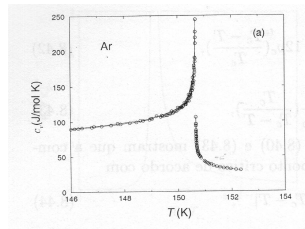
Calor específico a V constante

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

Diferença de densidade
(parâmetro de ordem)

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

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



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



Transição de fase

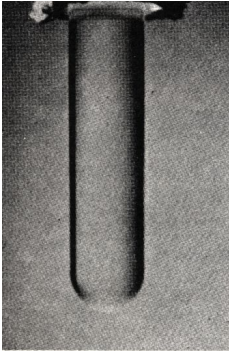
Expoente	Experimental	Campo médio	ISING 3d
α	0-0.14	0	0.12
β	0.32-0.39	1/2	0.31
γ	1.3-1.4	1	1.25
δ	4-5	3	5
ν	0.6-0.7	1/2	0.64
η	0.05	0	0.05

	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



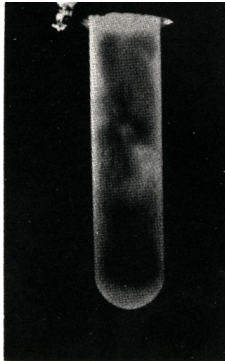
Transição de fase

$$T \gg T_c$$



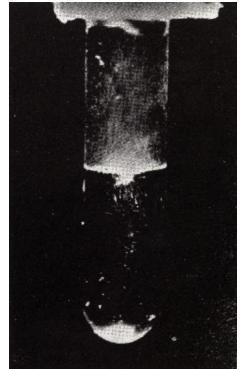
Sistema de uma componente

$$T \lesssim T_c$$



Opalescência do ponto crítico

$$T < T_c$$



Separação gás-líquido



Características do ponto crítico

- 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);
- a capacidade calorífica e a condutividade térmica divergem;
- 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;
- 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



Características do ponto crítico

- 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.
- são necessárias horas, ou mesmo dias, para se atingir o equilíbrio térmico após uma perturbação deste;
- 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

