

## Transições de fase.

Refs.: Cap. 10, Adkins

Cap. 12, Lemons

Caps. 11 e 14, Zemansky and Dittman

Definição: uma fase é definida como um sistema ou parte de um sistema que é homogêneo e possui fronteiras bem definidas. (153.1)

ideia: determinar as características do processo de transição entre duas fases de um dado sistema;

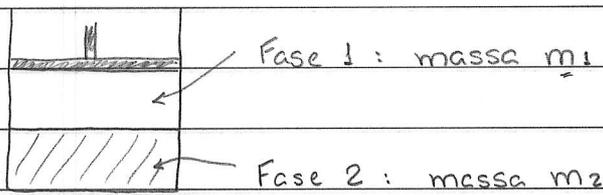
vamos nos concentrar em sistemas hidrostáticos a fim de exemplificar a descrição.

inicial: sobre as condições de equilíbrio entre fases,

considerar: sistema constituído por 1 componente,

2 fases: fase 1 e fase 2 sob  $p = cte$  e  $T = cte$

esquemáticamente:



(153.2)

Ex.: líquido (fase 2) em contato c/ seu vapor (fase 1)

hipótese 1: variáveis independentes  $T$  e  $p$ ;

nesse caso, é interessante utilizar a função de Gibbs  $G = G(T, p)$

condição de equilíbrio (98.4):  $dT = 0$ ,  $dp = 0$ ,  $dG = 0$ ;

como  $T$  e  $p$  ctes  $\rightarrow$  condição de equilíbrio:  $dG = 0$ .

se  $g_i = g_i(T, p)$  : função de Gibbs específica da fase  $i = 1, 2$

$$\hookrightarrow G = m_1 g_1 + m_2 g_2 \quad \text{e} \quad G = G(m_1, m_2, T, p) \quad (154.1)$$

↑ notas introdução das  
variáveis  $m_1$  e  $m_2$

$$\hookrightarrow dG = g_1 dm_1 + g_2 dm_2 + m_1 dg_1 + m_2 dg_2 = 0 \quad (154.2)$$

pois  $T$  e  $p$  ctes!

como o sistema é fechado, temos o vínculo :  $m_1 + m_2 = \text{cte}$

$$\hookrightarrow dm_1 + dm_2 = 0 \quad \text{ou} \quad dm_1 = -dm_2 \quad (154.3)$$

$$\hookrightarrow \text{Eqs. (154.2) e (154.3)} : dG = (g_1 - g_2) dm_1 = 0$$

$$\hookrightarrow g_1 = g_2 \quad : \text{condição de equilíbrio entre} \quad (154.4)$$

as fases

Eq. (154.4) : se duas fases sob  $p = \text{cte}$  e  $T = \text{cte}$   $\rightarrow$  as funções específicas de Gibbs  $g_1(T, p) = g_2(T, p)$ .

hipótese 2 : variáveis independentes  $T$  e  $V$ ;

nesse caso, é interessante utilizar a função de Helmholtz

$F = F(T, V)$ ; vamos verificar que, novamente, a condição de equilíbrio entre as fases é dada por (154.4).

condição de equilíbrio (98.3) :  $dT = 0$ ,  $dV = 0$ ,  $dF = 0$ ;

como  $T = \text{cte}$   $\rightarrow$  condição de equilíbrio :  $dV = 0$  e  $dF = 0$

se  $f_i = f_i(T, V)$  : função de Helmholtz específica da fase  $i = 1, 2$

$$\hookrightarrow F = m_1 f_1 + m_2 f_2$$

$$L \rightarrow dF = m_1 df_1 + m_2 df_2 + f_1 dm_1 + f_2 dm_2 = 0 \quad (155.1)$$

se  $v_i$  : volume específico da fase  $i = 1, 2$

$$L \rightarrow V = m_1 v_1 + m_2 v_2 \quad : \text{volume do sistema} \quad (155.2)$$

$$L \rightarrow dV = m_1 dv_1 + m_2 dv_2 + v_1 dm_1 + v_2 dm_2 = 0$$

Eq. (155.1)  $\oplus$  p  $\cdot$  Eq. (155.2) :

$$m_1 (df_1 + p dv_1) + m_2 (df_2 + p dv_2) + (f_1 + p v_1) dm_1 + (f_2 + p v_2) dm_2 = 0$$

como  $dF = -SdT - pdv$  : Eq. (85.2)

$$L \rightarrow df = -sdT - p dv \rightarrow df + p dv = -sdT = 0 \quad T = cte$$

$$L \rightarrow (f_1 + p v_1) dm_1 + (f_2 + p v_2) dm_2 = 0 \quad \oplus \text{ vínculo (154.3)}$$

$g_1$

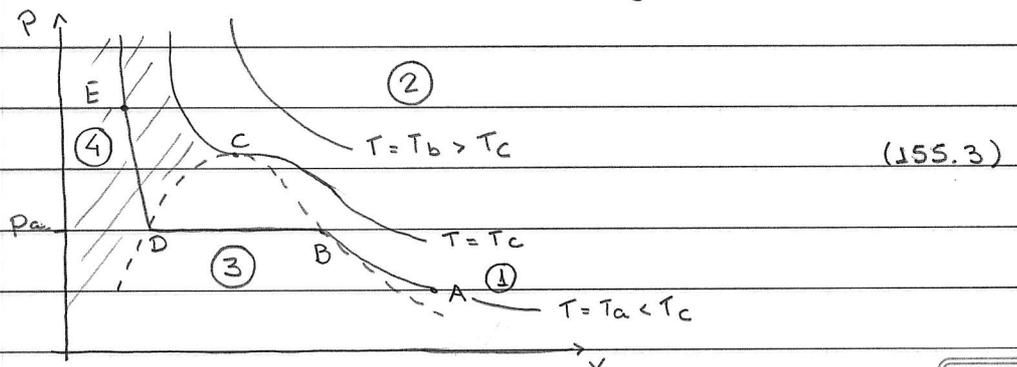
$g_2$

$L \rightarrow$  condição (154.4) !

• Obs. : o sistema (153.2) e a condição (154.4) são úteis p/ a descrição de uma transição de fase de 1<sup>o</sup> ordem.

• Transições de fase de 1<sup>o</sup> ordem.

Lembrar: diagramas pV e pT p/ uma substância pura, veja pgs. 108 e 109



: veja, e.g., Fig. 12.1, Lemons.

linhas contínuas: isotermais

linha tracejada BC: curva de saturação do vapor

" " DC: " " " " líquido

estado A: vapor

C: plo crítico

B: " saturado

D: líquido "

E: líquido

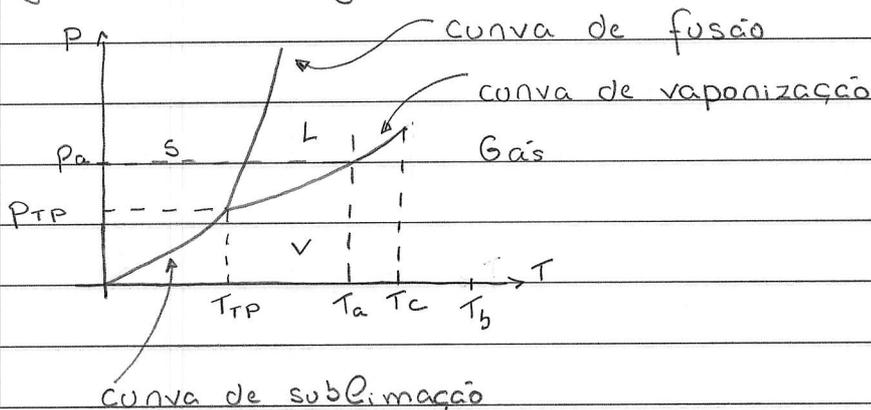
região 1: fase de vapor: abaixo isoterma crítica  $T = T_c$   
e acima curva tracejada BC

2: " " gás: acima de isoterma crítica

3: coexistência líquido-vapor: abaixo curva tracejada

4: fase líquida: hachurada

Diagrama pT: diagrama de fases:



(156.1)

curva de vaporização: coexistência fases líquida e vapor

" " sublimação: " " sólida e vapor

" " fusão: " " sólida e líquida

• consideramos, e.g., estado A e um processo isotérmico ao longo da isoterma  $T = T_A < T_c$ :

à medida que a pressão aumenta, o sistema passa de um estado de vapor A  $\rightarrow$  vapor saturado B  $\rightarrow$  coexistência

líquido e vapor  $\rightarrow$  líquido saturado D  $\rightarrow$  líquido E;

em particular, p/ a região de coexistência BD, temos que

$p = p_c = \text{cte}$  e  $T = T_c = \text{cte}$ : no diagrama pT, essa região

corresponde a  $\frac{1}{2}$  plo da curva de vaporização.

• as transições de fase sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor são transições de fase de 1ª ordem;

notas: essas transições são caracterizadas pela presença

de curvas de coexistência de fases no diagrama

de fases.

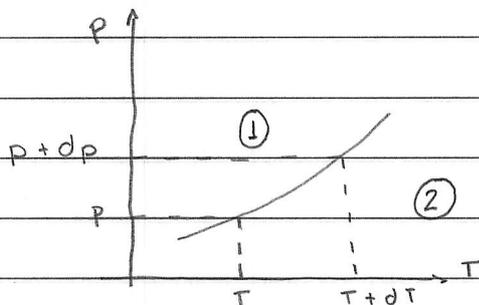
(157.1)

• notas: sistema (153.2) permite descrever a curva de coexistência de fases;

vamos utilizar a condição (154.4) p/ determinar uma

característica da curva de coexistência de fase.

consideramos: 2 plos E curva de coexistência fases 1 e 2



(157.2)

Eq. (142.4):  $g_1(T, p) = g_2(T, p)$

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

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

como  $dg(T,p) = g(T+dT, p+dp) - g(T,p)$

$\hookrightarrow dg_1(T,p) = dg_2(T,p)$  ou  $dg_1 = dg_2$  (158.1)

Eq. (86.2):  $dG = -SdT + Vdp$

$\hookrightarrow$  Eq. (146.1):  $dg_1 = -s_1dT + \bar{v}_1dp = -s_2dT + \bar{v}_2dp = dg_2$

$\hookrightarrow (\bar{v}_2 - \bar{v}_1)dp = (s_2 - s_1)dT$  ou  $\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{\bar{v}_2 - \bar{v}_1}$

Lembran Eq. (85.1): p/ processo isobárico, temos que

$dH = Tds = \delta Q_{REV}$

p/ a transição de fase a  $p=cte$  e  $T=cte$ , podemos definir

$dH = Tds = L$  : calor latente (158.2)

$\hookrightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{\bar{v}_2 - \bar{v}_1} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta S}{\Delta v} = \frac{L}{T \Delta v}$  : (158.3)

: equação de Clausius-Clapeyron

notan Eq. (158.3):

- indica a inclinação de uma curva de coexistência de fases do diagrama de fases;

- como  $dp/dT \neq 0 \rightarrow \Delta S = s_2 - s_1 \neq 0$  e  $\Delta v = v_2 - v_1 \neq 0$ , i.e., entropie e volume apresentam descontinuidades em uma transição de fase de 1ª ordem. (158.4)

• p/ o sistema hidrostático considerado, temos 2 graus de liberdade: sistema descrito, e.g., pelas variáveis  $p$  e  $T$ ;

p/ uma transição de fase, a condição (154.4) = vínculo

$\hookrightarrow$  podemos considerar, e.g.,  $p = p(T)$

↳ diferencial total  $dp/dT$  em (158.3)

• consideramos a condição  $g_s = g_l = g_v$  ou  $g_s = g_l = g_v$

↳ vínculo adicional  $\rightarrow$  variáveis  $T = T_{TP}$  e  $p = p_{TP}$   
bem definidas;

condição  $g_s = g_l = g_v \rightarrow$  definição pto triplo (159.1)

• diagrama de fases (156.1): típico substância pura;

nesse caso, p/ as 3 curvas de coexistência, temos que  
 $dp/dT > 0$ ;

p/ a transição sólido-líquido, temos que:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_L - S_s$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = V_L - V_s \quad ; \text{comparamos Figs. (156.1) e (157.2)}$$

como  $S_L > S_s$  (fusão  $\rightarrow$  aumento desordem)

$$\rightarrow \Delta S > 0$$

⊕ Eq. (146.3)  $\hat{=}$   $dp/dT > 0 \rightarrow \Delta V > 0$  ou  $V_L > V_s$ , i.e.,

transição de fase  $\rightarrow$  expansão do sistema.

similar p/ as transições líquido-vapor e sólido-vapor.

Obs.: notar diagrama de fases  $H_2O$ , Fig. (109.1):

nesse caso, p/ a curva de fusão:  $dp/dT < 0$

Eq. (158.3)  $\rightarrow \Delta V < 0$  ou  $V_s > V_L$ ;

além disso, p/  $T < T_{TP}$ , é possível passar da fase de vapor  $\rightarrow$

sólida  $\rightarrow$  líquida à medida que a pressão aumenta  $\neq$

substância pura (144.1).

• sobre o comportamento da função de Gibbs na transição  
de fase de 1ª ordem,

p/ uma fase, temos que  $g = g(T, p)$ : função contínua

↳ no espaço (3-D)  $g$ - $p$ - $T$ : p/ cada fase  $\exists$  uma  
superfície (2-D) definida por  $g = g(T, p)$ .

consideram 2 fases 1 e 2 :

$g_1 = g_1(p, T)$  : define superfície no espaço  $g-p-T$  associada à fase 1

e  $g_2 = g_2(p, T)$  : " " " " fase 2 ;

a intersecção entre essas duas superfícies define uma curva (1-D) = curva de coexistência fases 1 e 2 ;

pt. plos E essa curva, temos que  $g_1 = g_2$

pt. plos  $(p, T)$  E curva de coexistência, temos que

$g_1(p, T) < g_2(p, T)$  ou  $g_1(p, T) > g_2(p, T)$  :

Lembrar condição de equilíbrio (101.1) : dados  $T$  e  $p$ ,

a condição  $dG = 0 \rightarrow G_{min}$ .

$\hookrightarrow$  se  $g_1(p, T) < g_2(p, T) \rightarrow$  fase 1 estável (160.1)

"  $g_1(p, T) > g_2(p, T) \rightarrow$  " 2 "

pt. um sistema que apresente 3 fases, temos que

$g_1 = g_1(p, T)$ ,  $g_2 = g_2(p, T)$  e  $g_3 = g_3(p, T)$  definem 3 superfícies no espaço  $g-p-T$  ;

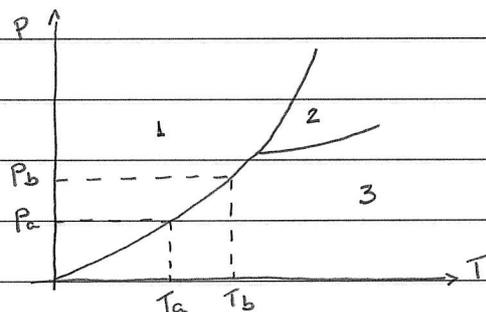
intersecção das pares de superfície  $\rightarrow$  definição 3

curvas de coexistência. (160.2)

notas : Eqs. (160.1) e (160.2) : OK c/ diagrama de fase (156.1).

consideram sistema, 3 fases,

diagrama de fases:

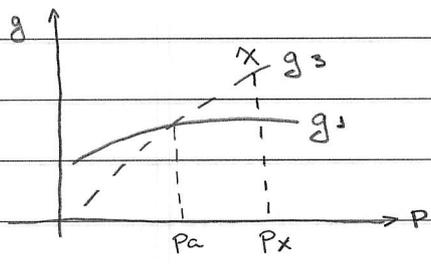


(160.3)

nesse caso,  $g_1, g_2$  e  $g_3$  definem 3 superfícies no espaço

$g-p-T$ .

(a) Considerem a interseccao do plano  $T = T_c$  e as superficies  $g_1, g_2$  e  $g_3$ ; nesse caso, temos no plano  $g-p$ :



(161.1)

notas:

$p / p < p_a : g_3(p, T_c) < g_1(p, T_c) \rightarrow$  fase 3 estavel

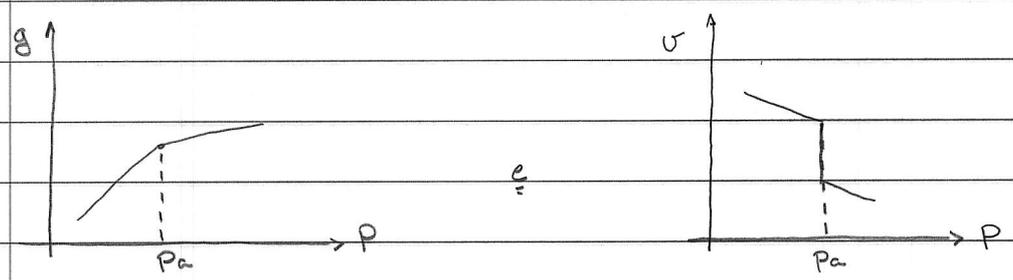
$p / p > p_a : g_1(p, T_c) < g_3(p, T_c) \rightarrow$  " 1 "

Eq. (86.3):  $v = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \rightarrow v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T > 0$  : OK e representacao

(161.1)

notas:  $p /$  altas pressoes, a fase estavel e aquela que apresenta o menor volume especifico  $v$ .

• dada a estabilidade das fases 1 e 3  $p / p < p_a$  e  $p > p_a$ , temos que  $g = g(p, T_a)$   $p /$  o sistema:



(161.2)

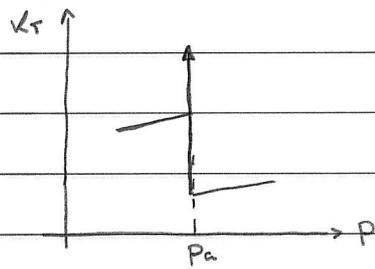
:  $g = g(p, T_c)$  apresenta "kink" na transicao

$\hat{=}$   $v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$  " uma descontinuidade na transicao !

Lembrar compressibilidade isotermica (25.3):

Eq. (86.3)  
$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$$

Eq. (149.2)  $\rightarrow$

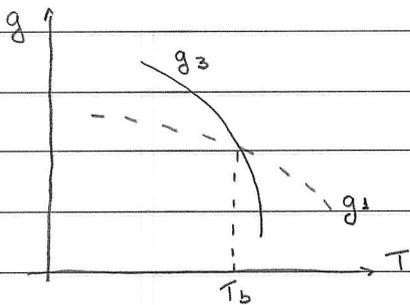


:  $\kappa_T$  diverge na transição de fase (162.1)

(b) consideramos a interseccção do plano  $p = p_b$  e as superfícies

$g_1, g_2, g_3$ ;

nesse caso, temos no plano  $g-T$ :



(162.2)

notas:

$p / T < T_b : g_1(p_b, T) < g_3(p_b, T) \rightarrow$  fase 1 estável

$p / T > T_b : g_3(p_b, T) < g_1(p_b, T) \rightarrow$  " 3 "

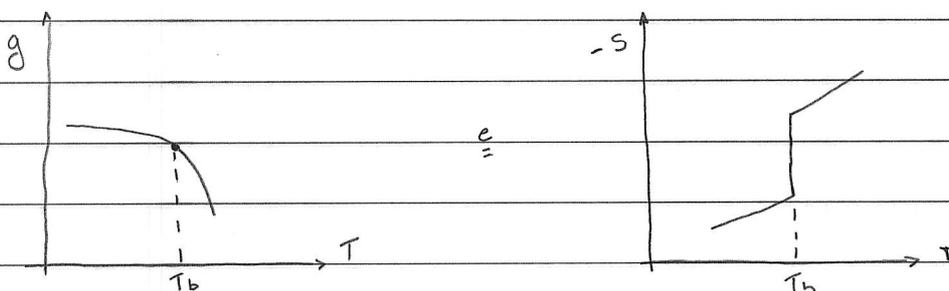
Eq. (86.3):  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \rightarrow -S = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P < 0$  : OK c/ representação

(162.2)

notas:  $p /$  altas temperaturas, a fase estável é aquela que apresenta a maior entropia específica.

• dada a estabilidade das fases 1 e 3  $p / T < T_b$  e  $T > T_b$ ,

temos que  $g = g(p_b, T)$   $p /$  o sistema:



(162.3)

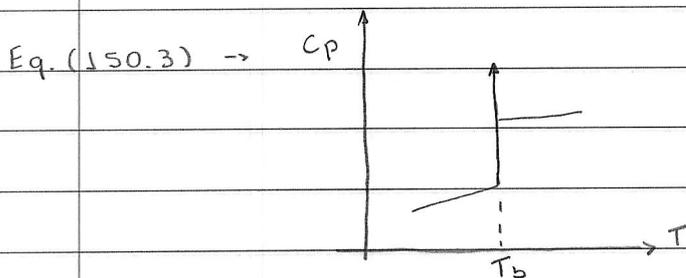
:  $g = g(p_b, T)$  apresenta "kink" na transição

e  $-s = (\partial g / \partial T)_p$  " uma descontinuidade na transição!

Lembrar capacidade térmica a  $p$  cte (103.1):

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

Eq. (86.3)



:  $C_p$  diverge na transição de fase (163.1)

similar  $p$  a expansividade isobárica (25.3):

$$\beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

Eq. (86.3)

Eqs. (149.2) e (150.3)  $\rightarrow$   $\beta$  diverge na transição de fase (163.2)

Resumo: características transições de fase de 1ª ordem, (163.3)

Eqs. (157.1) - (163.2):

(1) coexistência de fases ~ curvas de coexistência de fases no diagrama de fases.

(2) entropia e volume descontinuos na transição

$\hookrightarrow$   $\exists$  calor latente

$\hookrightarrow$  derivadas parciais de 1ª ordem da função de Gibbs são descontinuos na transição.

(3) coeficientes termodinâmicos  $C_p$ ,  $\beta$ ,  $\kappa_T$  divergem na transição

$\hookrightarrow$  derivadas parciais de 2ª ordem da função de Gibbs divergem na transição

· sobre o estado X na Fig. (149.1),

apesar desse estado não ser estável, pois  $g_1(p_x, T_x) < g_3(p_x, T_x)$

↳ em princípio, é possível observar esse estado:

estado metestável (164.1)

considerar, e.g., o diagrama de fases (156.1):

(a) estado de vapor em  $T = T_c$ : é possível aumentar a pressão

e obter um estado de vapor, mesmo  $p / p > p_c$ :

: vapor superaquecido: estado metestável.

(b) estado de líquido em  $p = p_c$ : é possível aumentar a

temperatura e obter um estado líquido, mesmo  $p / T > T_c$ :

: líquido superaquecido: estado metestável.

· Equação de van der Waals,

· vamos considerar um fluido descrito pela eq. de estado (9.3),

em particular, vamos analisar o comportamento do fluido

na região de coexistência líquido-vapor;

em princípio, Eq. (9.3) ou  $p$  descrevem a condensação vapor →

líquido, pois Eq. (9.3) inclui efeitos interação entre moléculas,

≠ gás ideal, veja discussão pg. 107.

· vamos, inicialmente, verificar que  $p$  fluido descrito

pela Eq. (9.3), temos que  $U = U(T, V)$ ;

1ª Lei:  $dU = Tds - pdv$ ;  $U = U(S, V)$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \stackrel{\text{R.M. (90.1)}}{=} T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (164.2)$$

Eq. (9.3) pode ser escrita como (verificar):

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad (164.3)$$

$$\hookrightarrow \text{Eq. (152.2)}: \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V-nb} - p = a \frac{n^2}{V^2} \quad (165.1)$$

$\hookrightarrow U = f(T) - a \frac{n^2}{V}$  ou  $U = U(T, V)$ : comparem Eq. (52.15),  
gás ideal:  $U = U(T)$ .

$$\text{Eq. (102.1)}: C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \xrightarrow{\text{Eq. (165.1)}} C_V = \frac{df}{dT}$$

$$\text{hipótese: } C_V = c \text{le} \rightarrow U = C_V T - a \frac{n^2}{V}$$

nesse caso, p/ uma expansão livre do gás, volume  $V_1 \rightarrow V_2$   
 $c/ V_1 < V_2$ , temos que:

$$U_1 = C_V T_1 - a \frac{n^2}{V_1} = C_V T_2 - a \frac{n^2}{V_2} = U_2 : \text{veja Eq. (135.2)}$$

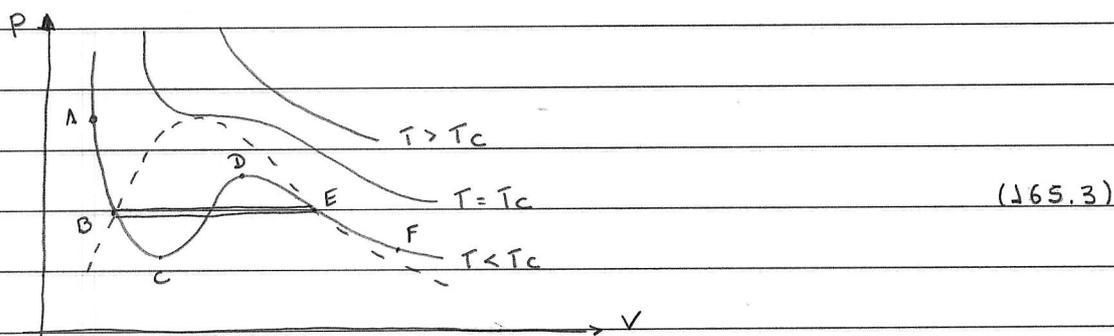
$$\hookrightarrow C_V \Delta T = C_V (T_2 - T_1) = -a n^2 \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) < 0, \quad (165.2)$$

i.e., a temperatura do gás diminui após a expansão: veja Eq. (136.2)!

Exercício: determinar (165.2) a partir da Eq. (136.1).

• sobre a região de coexistência líquido-vapor;

isotermas eq. de van der Waals:



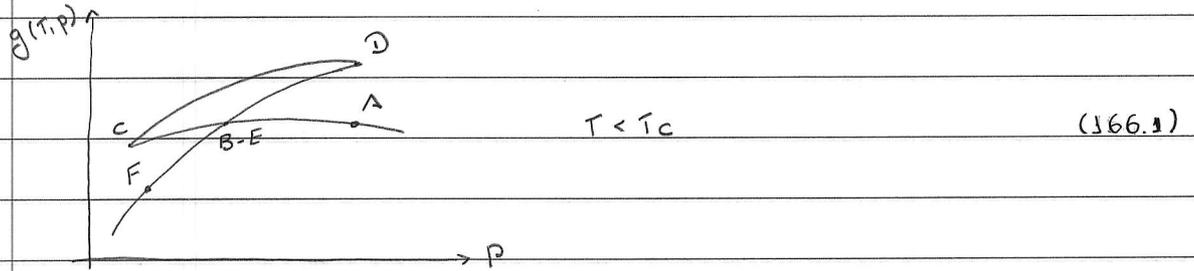
estado A: líquido

estado E: vapor saturado

B: líquido saturado

F: vapor

• p/ a isoterma  $T < T_c$ , verifica-se que a função específica de Gibbs é dada por:



- p/ a isoterma  $T < T_c$ , temos que:
  - estados e região AB: líquido
  - " " " BC: estados metacstáveis
  - " " " CD: " instáveis, pois  $(\partial p / \partial v)_T > 0$ :
    - : condição que indica instabilidade;
    - p/ demais estados e isoterma, temos que  $(\partial p / \partial v)_T < 0$ : ok!
  - " " " DE: estados metacstáveis
  - " " " EF: vapor.

notas: função específica de Gibbs p/ estados e isoterma-isobárica BE (linha dupla) <

" " " " p/ " e isoterma BEDE

⊕ critérios de estabilidade

- ↳ à medida que p diminui: sistema estado A → estado B →
  - isoterma-isobárica BE (coexistência líquido-vapor) →
  - estado E → estado F

• p/ estados e isoterma-isobárica BE, temos que:

-  $n = n_L + n_V = \text{cte}$  : veja vínculo (154.3)

em particular:  $n = n_L$  : estado B

$n = n_V$  : " C

- similar:  $V = n_L \bar{v}_L + n_V \bar{v}_V$  ;  $\bar{v}_L = \frac{V_L}{n_L}$  ;  $\bar{v}_V = \frac{V_V}{n_V}$  : Eq. (155.2)

$$U = n_L u_L + n_V u_V$$

$$e S = n_L s_L + n_V s_V$$

(167.1)

• notas: é possível determinar  $V_L(T)$ ,  $V_V(T) = p(T)$  p/ uma dada isoterma: características da região de coexistência;

temos que, Eq. (9.3):

$$p = \frac{nRT}{V_L - nb} - a \left( \frac{n}{V_L} \right)^2 \quad ; \quad \text{estado B}$$

: 3 eqs. e

$$p = \frac{nRT}{V_V - nb} - a \left( \frac{n}{V_V} \right)^2 \quad ; \quad \text{" E}$$

3 variáveis

(167.2)

$$\oplus \text{ condição (142.4): } g_L(T, p) = g_V(T, p)$$

procedimento alternativo:

$$\text{Eq. (85.2): } dF = -SdT - pdv$$

p/ a isoterma-isobárica BE:

$$F(T, V_V) - F(T, V_L) = - \int_{V_L}^{V_V} p dv = -p(V_V - V_L)$$

p/ a isoterma BCDE:

$$F(T, V_V) - F(T, V_L) = - \int_{V_L}^{V_V} p(T, v) dv \quad \text{Eq. (9.3)}$$

$$\hookrightarrow p(V_V - V_L) = \int_{V_L}^{V_V} p(T, v) dv \quad ; \quad \text{construção de Maxwell} \quad (167.3)$$

notas:

(1) eqs. de estado p/ estados B e E em (167.2)

$\oplus$  condição (167.3)  $\rightarrow$  determinação  $V_L(T)$ ,  $V_V(T)$  e  $p = p(T)$ !

(2) Fig. (165.3): área sob isoterma-isobárica BE =

= " " " BCDE !

• sobre o ponto crítico,

consideram a transição vapor-líquido nos diagramas (155.3) e (165.3),

notam:  $p/T < T_c$ ,

à medida que  $T \rightarrow T_c$ ,  $\Delta V = V_v - V_L \rightarrow 0$ ,

a temperatura tal que  $\Delta V = 0$ :  $T = T_c$ : temperatura

crítica (168.1)

$p/T > T_c$ , temos uma transição contínua da fase de

vapor  $p$  a fase líquida: notam ausência curva de coexistência

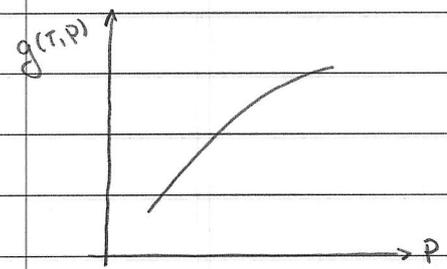
$p/T > T_c$  no diagrama de fases (156.1)

notam Fig. (166.1): à medida que  $T \rightarrow T_c$ , temos que a curva

BDCE  $\rightarrow$  pto B.E, i.e.,

$g = g(p, T)$  apresenta "kink" na transição  $p/T < T_c$

e " " é contínua " " "  $T > T_c$



: comparem Fig. (161.2)

(168.2)

Lembram Eq. (110.1): em um diagrama pV, o pto crítico é tal que

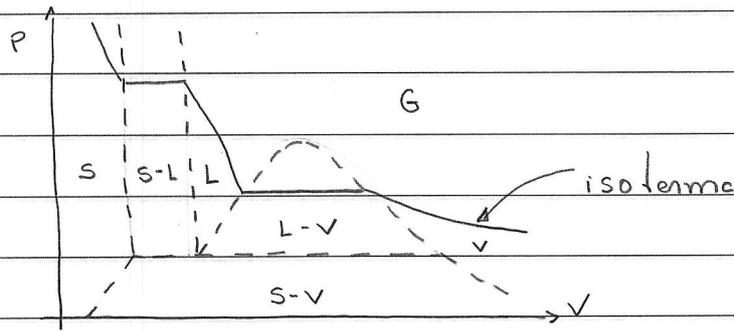
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

⊕ eq. de estado  $\rightarrow$  determinação  $T_c, p_c$  e  $V_c$ .

• sobre a transição sólido-líquido,

incluindo a transição sólido-líquido no diagrama pV

(155.3), temos que (veja Figs. 12.2 e 12.3 p/ detalhes)



(169.1)

notas: regiões de coexistência: sólido-líquido (s-L)

líquido-vapor (L-V)

sólido-vapor (s-V)

região coexistência L-V: presença pto crítico

" " s-L: ausência pto crítico ~

~ sólido apresenta ordem de longo alcance: íons localizados nos sítios de uma rede cristalina

≠ comportamento líquido: 7 conexões de curto alcance;

a transição sólido-líquido ~ alteração na simetria do sistema: ausência pto crítico;

em contraste, a transição líquido-vapor não envolve

alterações de simetria p/  $T > T_c$ : distinção entre fases

líquida e sólida via densidade.

· Transições de fase de ordem superior.

vimos que uma transição de fase de 1ª ordem é caracterizada pela descontinuidade das derivadas parciais de 1ª ordem da função de Gibbs : Eq. (163.3);

entretanto, há transições que não apresentam essa característica;

· Ehrenfest : classificação transições de fase :

a ordem de uma transição de fase é definida pela derivada parcial de menor ordem da função de Gibbs que apresenta uma descontinuidade na transição. (170.1)

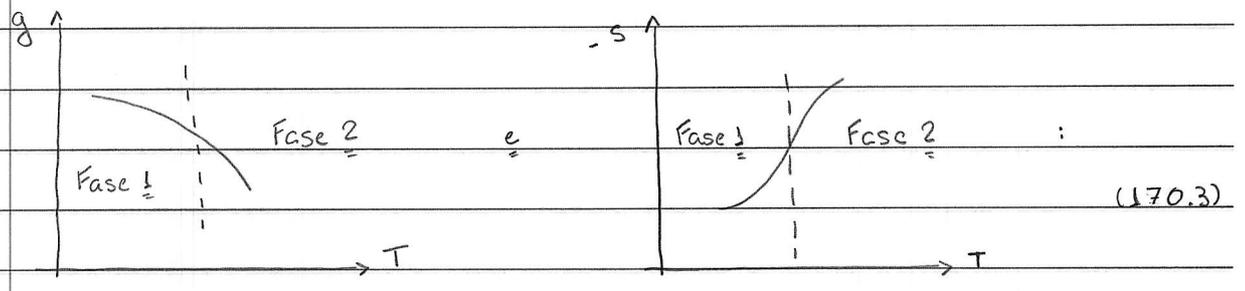
· vamos considerar uma transição de fase de 2ª ordem, nesse caso, temos que:

$g, v = (\partial g / \partial p)_T$  e  $s = -(\partial g / \partial T)_P$  : contínuas na transição

$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T$        $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}$  : descontinuas na

$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P$        $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}$  transição (170.2)

esquemáticamente:



: comparem Fig. (162.3)

Eq. (170.3) -> transição de fase de 2ª ordem é uma transição contínua.

como :  $\frac{1}{T} C_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P$

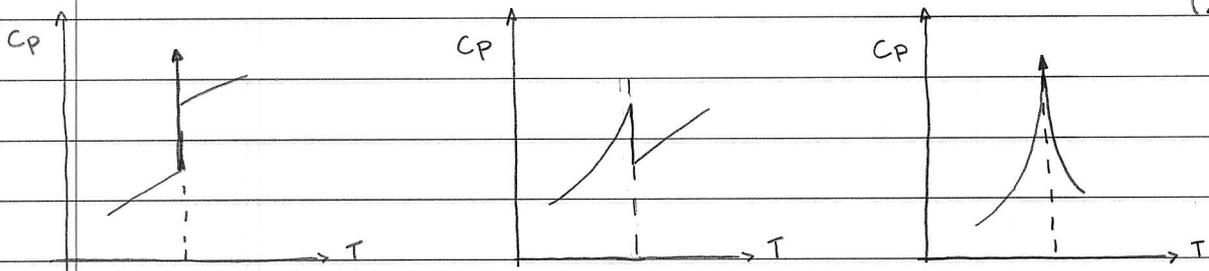
$$\kappa_T \bar{U} = - \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T$$

(171.1)

$$\beta_P \bar{U} = \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P}$$

$\hookrightarrow$   $C_P$ ,  $\kappa_T$  e  $\beta_P$ : descontinuos na transição: comparar Eq. (151.1)

esquemáticamente:



(171.2)

(a) 1ª ordem

(b) 2ª ordem

(c) transição  $\lambda$ 

· como  $\Delta S = S_2 - S_1 \rightarrow 0$  e  $\Delta V = V_2 - V_1 \rightarrow 0$  p/ uma transição de fase de 2ª ordem  $\rightarrow$  Eq. de Clausius-Clapeyron (158.3):

NOT OK!

entretanto, é possível obter equações análogas,

considerando variáveis independentes  $T$  e  $P$ ,

$$\hookrightarrow \bar{U} = \bar{U}(T, P) \quad \text{e} \quad d\bar{U} = \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial P} \right)_T dP$$

similar Eq. (158.1), próximo à transição entre as fases

1 e 2, temos que:

$$d\bar{U}_1 = d\bar{U}_2$$

$$\text{ou} \quad \underbrace{\left( \frac{\partial \bar{U}_1}{\partial T} \right)_P}_{\beta_1} dT + \underbrace{\left( \frac{\partial \bar{U}_1}{\partial P} \right)_T}_{-\kappa_1 \bar{U}_1} dP = \underbrace{\left( \frac{\partial \bar{U}_2}{\partial T} \right)_P}_{\beta_2} dT + \underbrace{\left( \frac{\partial \bar{U}_2}{\partial P} \right)_T}_{-\kappa_2 \bar{U}_2} dP$$

$$\text{Eq. (159.1): } \beta_1 \bar{U}_1 \quad -\kappa_1 \bar{U}_1 \quad \beta_2 \bar{U}_2 \quad -\kappa_2 \bar{U}_2$$

como  $\bar{U}_1 = \bar{U}_2$ , temos que:

$$(\kappa_2 - \kappa_1) dp = (\beta_2 - \beta_1) dT \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_2 - \kappa_1} \quad (172.1)$$

similar, considerando  $S = S(T, p)$ , verifica-se que (exercício)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{\sigma T} \frac{C_{p,2} - C_{p,1}}{\beta_2 - \beta_1} \quad (172.2)$$

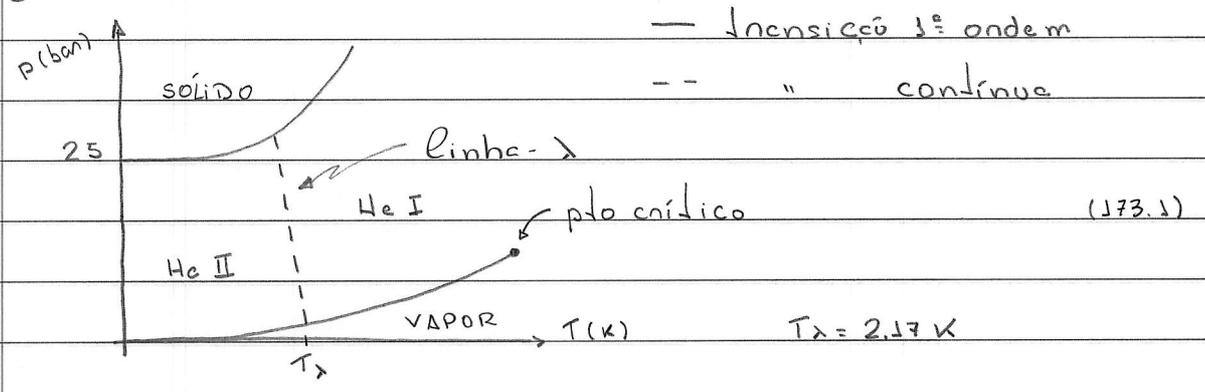
$$\hookrightarrow \text{Eqs. (160.1) e (160.2)}: \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\kappa} = \frac{1}{\sigma T} \frac{\Delta C_p}{\Delta\beta} \quad (172.3)$$

: Equações de Ehrenfest:

notar similaridade Eq. (158.3)!

Ex 1: He<sup>4</sup>

Diagrama de fases:



notas:

- compare Figs. (156.1) e (173.1)
- 2 fases líquidas: He I: líquido normal  
He II: superfluido: viscosidade → 0
- ausência do ponto triplo sólido-líquido-vapor  
 porém 2 pontos triplos: He I - He II - vapor  
 e He I - He II - sólido
- limite baixas temperaturas: fase sólida apenas p/ pressão > 25 bar;  
ausência fase sólida p/ T → 0 ~ massa atômica He<sup>4</sup>  
"pequena"
- transição líquido normal (He I) - superfluido (He II):  
transição contínua: g, s, v: contínuas na transição.  
comportamento Cp x T: similar Fig. (171.2) (c)  
veja Fig. 10.13, Adkins p/ detalhes;  
notas: Cp não apresenta uma descontinuidade na transição,  
como esperado p/ uma transição de fase de 2ª ordem,  
Fig. (171.2) (b), mas uma anomalia;  
forma curva Cp x T → termo "linha-λ"

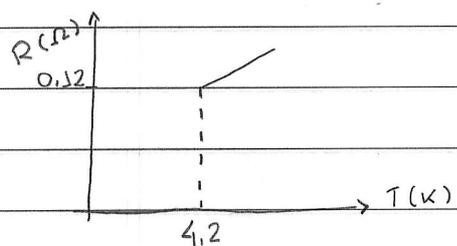
Obs.: comportamento  $C_p \times T$  mostrado na Fig. (159.2) (c) e observado em outras transições contínuas, e.g., transição fase paramagnética - ferromagnética a  $T = T_c$ : temperatura de Curie

Ex. 2: supercondutor.

características materiais supercondutor (tipo-I):

(1) resistência nula  $\rho$   $T < T_c$  ( $\vec{H}_{ext} = 0$ )

primeira observação: K. Onnes (1911)



resistência  $\times$  temperatura

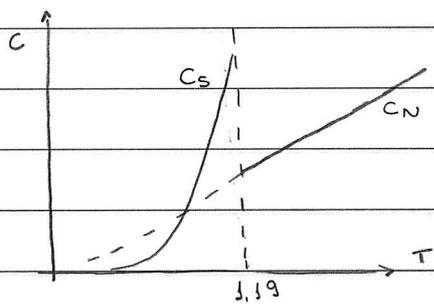
$\rho$  Hg:  $T_c = 4,2$  K (174.1)

comportamento similar:

	Be	Al	Nb	Mo
$T_c$ :	0,03	1,19	9,2	0,92 K

calor específico:

Al



(174.2)

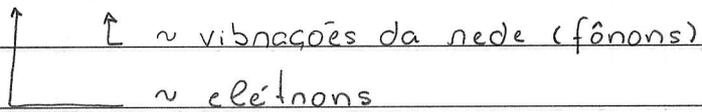
$C_N$ : calor específico: metal normal

$C_S$ : " " : supercondutor

em particular,  $\rho$  um metal normal, verifica-se que

$$C_N = \gamma T + \beta T^3$$

(174.3)

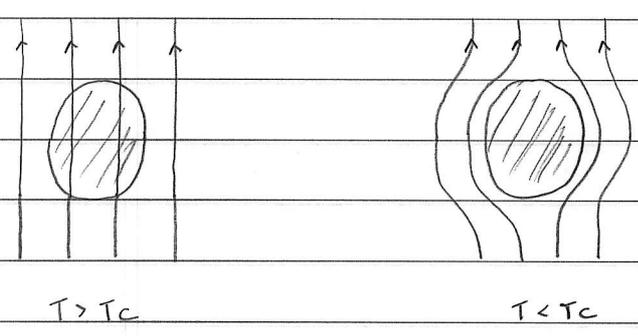


comparar Figs. (171.2) e (174.2):

transição metal normal  $\rightarrow$  supercondutor ( $\vec{H}_{ext} = 0$ ):  
" de fase de 2ª ordem.

(2) Efeito Meissner,

considerar uma amostra material SC sob campo magnético;  
verifica-se que:



(175.1)

:  $H < H_c(T)$

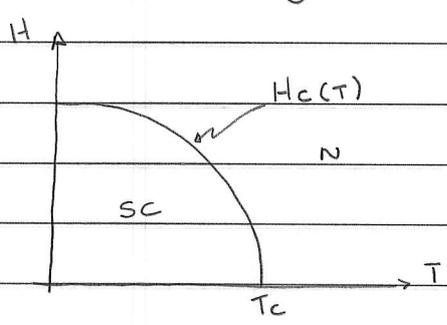
campo magnético interior SC = 0 : diamagnetismo perfeito ~  
~  $\vec{J}$  corrente SC na superfície da amostra.

Eq. (45.1):  $\vec{B} = \vec{H} + \vec{M}$   
 $\mu_0$

(175.2)

pt pontos e interior SC :  $\vec{B} = 0 \rightarrow \vec{M} = -\vec{H} = -\vec{H}_{ext}$

• Diagrama H-T : diagrama de fases :



N : metal normal  
SC : supercondutor

(175.3)

Transição N-SC : transição de fase de 1ª ordem  
exceto pt  $H = 0$

é pt  $T = 0$  : " " " " 2ª ordem

• descrição termodinâmica,

$$\text{Eq. (123.2): } G = U - TS - \mu_0 m H \quad ; \quad G = G(T, H)$$

$$dG = -SdT - \mu_0 m dH$$

incluindo o par de variáveis  $p, v$ , temos que, veja Eq. (86.2):

$$G = U - TS + pV - \mu_0 m H$$

$$dG = -SdT + vdp - \mu_0 m dH \quad ; \quad G = G(T, p, H) \quad (176.1)$$

ou, em termos quantidades específicas ( $1/\text{massa}$ )

$$g = u - Ts + pv - \mu_0 m H \quad (176.2)$$

$$dg = -sdt + vdp - \mu_0 m dH$$

↑ momento de dipolo mag. total/massa

• condição de equilíbrio (98.4):  $dT=0, dp=0, dH=0, dG=0$ ;

similar Eq. (154.4),  $p/$  plos e fronteira  $n$ - $sc$ , temos que

$$g_s = g_n \quad (176.3)$$

↑ supercondutor

• seguindo um procedimento similar Eqs. (157.2) - (158.3), é possível determinar eqs. análogas a Eq. de Clausius-Clapeyron  $p/$  o sistema c/ 3 graus de liberdade;

(1)  $p/$   $H = \text{cte}$ , temos que

$$dg_s = dg_n \quad ; \quad \text{Eq. (146.1)} \quad \stackrel{e}{=} \quad dg = -sdt + vdp \quad ; \quad \text{Eq. (176.2)}$$

$$\hookrightarrow -S_s dT + v_s dp = -S_n dT + v_n dp$$

$$(v_s - v_n) dp = (S_s - S_n) dT$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H = \frac{S_N - S_S}{V_N - V_S} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad ; \text{comparamos Eq. (146.3)}$$

(177.1)

(2)  $p = \text{cte}$ , demos que

$$dg_S = dg_N : \text{Eq. (158.1)} \quad \underline{=} \quad dg = -s dT - \mu_0 m dH$$

$$-S_S dT - \mu_0 m_S dH = -S_N dT - \mu_0 m_N dH$$

$$\mu_0 (m_N - m_S) dH = -(S_N - S_S) dT$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P = \frac{-(S_N - S_S)}{\mu_0 (m_N - m_S)} = -\frac{\Delta S}{\mu_0 \Delta m} \quad (177.2)$$

(3) similar,  $p = T = \text{cte}$ , verifica-se que (exercício)

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)_T = \frac{V_N - V_S}{\mu_0 (m_N - m_S)} = \frac{\Delta V}{\mu_0 \Delta m} \quad (177.3)$$

$\cdot$   $p$  a fase supercondutora, Eq. (175.2):

$$M = -H = -H_{\text{ext}} = \frac{m_S}{V} \quad \rightarrow \quad m_S = -V H \quad \text{+ 1/ massa}$$

$$\hookrightarrow m_S = -\sigma H \quad \rightarrow \quad m_S = -\sigma_S H_c : \text{fronteira n-sc}$$

$p$  o metal normal, Eq. (42.4):

$$M = \chi_m H$$

$$\text{como } \chi_m \ll 1 \rightarrow M \approx 0 \quad \text{ou } m_N \approx 0$$

$$\hookrightarrow \text{Eq. (177.2)} : \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P = \frac{-(S_N - S_S)}{\mu_0 \sigma_S H_c}$$

$$\hookrightarrow S_N - S_C = -\mu_0 \sigma_S H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{2} \mu_0 \sigma_S \left(\frac{\partial H_c^2}{\partial T}\right)_P \quad (177.4)$$

notas diagnome de fases (175.3):

$H_c \neq 0$  e  $(\partial H_c / \partial T) \neq 0$  p/  $\forall$  plo fronteira N-SC,  
exceto  $H=0$  e  $T=0$

| Eq. (165.4)  $\rightarrow \Delta S = S_N - S_S > 0$  ; OK c/ Eq. (158.4)

p/  $H=0$  :  $H_c = 0 \rightarrow \Delta S = 0$  ; OK c/ transição de

e p/  $T=0$  :  $(\partial H_c / \partial T)_P = 0 \rightarrow \Delta S = 0$  fase de 2<sup>a</sup> ordem.

• Eq. (103.1) :  $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$

$\hookrightarrow$  Eq. (165.4) :  $C_{pN} - C_{pS} = -\mu_0 T \nu_s \left( H_c \left( \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right)_P + \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_P^2 \right)$

em particular p/ a transição contínua e  $H=0$  e  $T=T_c$  :

$$(C_{pN} - C_{pS})_{T=T_c} = -\mu_0 T \nu_s \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_P^2 ; \quad (178.1)$$

: veja Fig. (174.2)