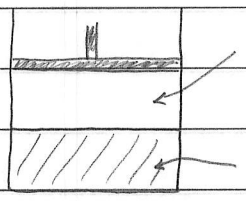
# Transições de fase.

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
esquematicamente:




(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 -> condição de equilíbrio: $dG = 0$.

tilibra

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

↳ $G = m_1 g_1 + m_2 g_2$ . e $G = (m_1, m_2, T, p)$ (154.1)

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

↳ $dG = g_1 dm_1 + g_2 dm_2 + m_1 \cancel{dg_1}^{\,0} + m_2 \cancel{dg_2}^{\,0} = 0$ (154.2)

dg = -sdT + vdp e ... pois T e p cte s !

como o sistema é fechado, temos o vínculo : $m_1 + m_2 = cte$

↳ $dm_1 + dm_2 = 0$ ou $dm_1 = -dm_2$ (154.3)

↳ Eqs. (154.2) e (154.3) : $dG = (g_1 - g_2)\, dm_1 = 0$

↳ $g_1 = g_2$ : condição de equilíbrio entre as fases (154.4)

Eq. (142.4) : se duas fases sob $p = cte$ e $T = cte$ → 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 $T = cte$ → condição de equilíbrio : $dV = 0$ e $dF = 0$

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

↳ $F = m_1 f_1 + m_2 f_2$

tilibra

↳ $dF = m_1 df_1 + m_2 df_2 + f_1 dm_1 + f_2 dm_2 = 0$ (155.1)

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

↳ $V = m_1 v_1 + m_2 v_2$ : volume do sistema (155.2)

↳ $dV = m_1 dv_1 + m_2 dv_2 + v_1 dm_1 + v_2 dm_2 = 0$

Eq. (155.1) ⊕ p · 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 $dF = -S dT - p dV$ : Eq. (85.2) ($T = cte$)

↳ $df = -s dT - p dv \rightarrow df + p dv = -s dT = 0$

↳ $\underbrace{(f_1 + p v_1)}_{g_1} dm_1 + \underbrace{(f_2 + p v_2)}_{g_2} dm_2 = 0$ ⊕ vínculo (154.3)

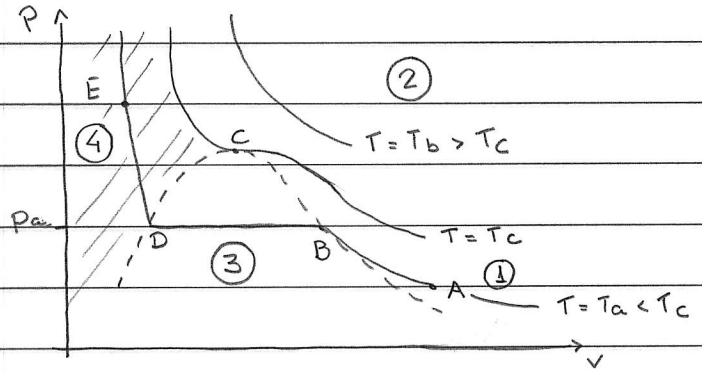
↳ condição (154.4) !

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

· Transições de fase de 1ª ordem.

Lembrar: diagramas pV e pT p/ uma substância pura,

veja pgs. 108 e 109




(155.3)

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

linhas continuas: isotermas

linha tracejada BC: curva de saturação do vapor

" " DC: " " " " líquido

estado A: vapor C: pto crítico

B: " saturado

D: líquido "

E: líquido

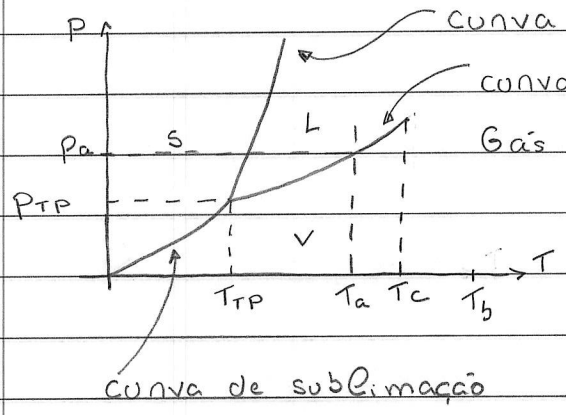
região 1: fase de vapor: abaixo isoterma crítica T=Tc
e acima curva tracejada BC

2: " " gás: acima da isoterma crítica

3: coexistência líquido-vapor: abaixo curva tracejada

4: fase líquida: hachurada

· Diagrama pT: <u>diagrama de fases</u>:




(156.1)

curva de vaporização: coexistência fases líquida e vapor

" " sublimação: " " sólida e vapor

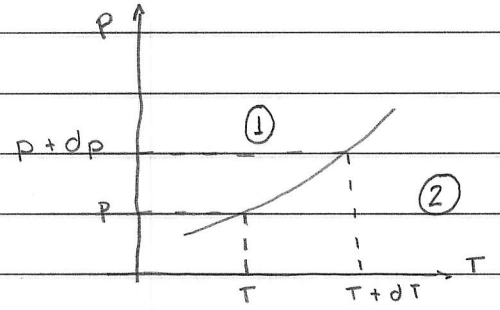
" " fusão: " " sólida e líquida

· considerar, 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 → vapor saturado B → coexistência líquido e vapor → líquido saturado D → líquido E;
em particular, p/ a região de coexistência BD, temos que $p = p_a = cte$ e $T = T_c = cte$: no diagrama pT, essa região corresponde a 1 pto da curva de vaporização.

· as transições de fase sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor são transições de fase de 1ª ordem;
notar: essas transições são caracterizadas pela presença de curvas de coexistência de fases no diagrama de fases. (157.1)

· notar: 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.

considerar: 2 ptos ∈ curva de coexistência fases 1 e 2




(157.2)

Eq. (142.4): $g_1(T,p) = g_2(T,p)$
$\Leftrightarrow$ $g_1(T+dT, p+dp) = g_2(T+dT, p+dp)$

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

tilibra

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

↳ $dg_1(T,p) = dg_2(T,p)$ ou $dg_1 = dg_2$ (158.1)

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

↳ Eq. (146.1): $dg_1 = -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp = dg_2$

↳ $(v_2 - v_1)dp = (s_2 - s_1)dT$ ou $\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$

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

$dH = TdS = \partial Q_{REV}$

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

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

↳ $\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V}$ : (158.3)

: equação de Clausius-Clapeyron

· notar 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., entropia 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

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

tiiibra

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

· considerar a condição $g_1 = g_2 = g_3$ ou $g_S = g_L = g_V$
↳ vínculo adicional → variáveis $T = T_{TP}$ e $p = p_{TP}$ bem definidas;
condição $g_1 = g_2 = g_3$ → definição p/ tripla (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:
$\Delta S = S_2 - S_1 = S_L - S_S$
$\Delta V = V_2 - V_1 = V_L - V_S$ : comparar Figs. (156.1) e (157.2)

como $S_L > S_S$ (fusão → aumento desordem)
↳ $\Delta S > 0$
⊕ Eq. (146.3) e $dp/dT > 0$ → $\Delta V > 0$ ou $V_L > V_S$, i.e., transição de fase → expansão do sistema.
similar p/ as transições líquido-vapor e sólido-vapor.

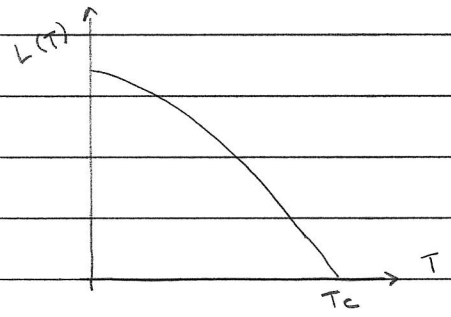
Obs.: notar diagrama de fases $H_2O$, Fig. (109.1):
nesse caso, p/ a curva de fusão: $dp/dT < 0$
↳ Eq. (158.3) → $\Delta V < 0$ ou $V_S > V_L$;
além disso, p/ $T < T_{TP}$, é possível passar da fase de vapor → sólida → líquida à medida que a pressão aumenta ≠ substância pura (144.1).

· 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 ∃ uma superfície (2-D) definida por $g = g(T,p)$.

tilibra

· sobre a forma da curva de coexistência, em princípio, calor latente $L = L(T)$;

Ex.: transição líquido-vapor p/ $H_2O$:




: veja Fig. 22.10, Sterne

(J59.2)

· hipóteses: $L = cte$ ✓ comportamento ≈ gás ideal:

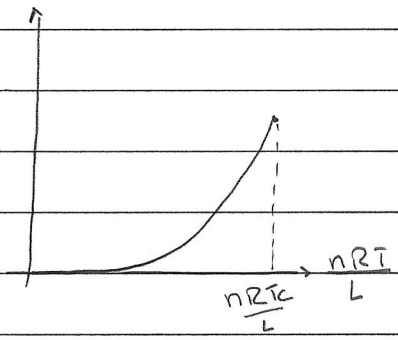
$$\Rightarrow \Delta V = V_V - V_L \simeq V_V \simeq \frac{nRT}{p}$$

↳ Eq. (J58.3): $$\frac{dp}{dT} = \frac{S_V - S_L}{V_V - V_L} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V} \simeq \frac{L}{T} \cdot p \cdot \frac{1}{nRT}$$

↳ $$\frac{dp}{p} = \frac{L}{nR}\frac{dT}{T^2} \rightarrow \ln p = -\frac{L}{nRT} + \ln p_0$$

↳ $p(T) = p_0 e^{-L/nRT}$

Veja Fig. 22.9, Sterne




: Comparar Fig. (J56.1)

(J59.3)

· hipótese: $L = L_0 + aT$, $a < 0$

Verifica-se que (exercício):

$$p(T) = p_0 \exp\left(-\frac{L_0}{nRT} + \frac{a}{nR}\ln T\right) \qquad (J59.4)$$

considerar 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 esses dues superfícies define uma curva (1-D) = curva de coexistência fases 1 e 2 ;

p/ ptos e essa curva, temos que $g_1 = g_2$

p/ ptos (p,T) ∉ 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 $dG = 0 \rightarrow G_{MIN}$.

↳ se $g_1(p,T) < g_2(p,T)$ → fase 1 estável (160.1)

" $g_1(p,T) > g_2(p,T)$ → " 2 "

p/ um sistema que apresenta 3 fases, temos que

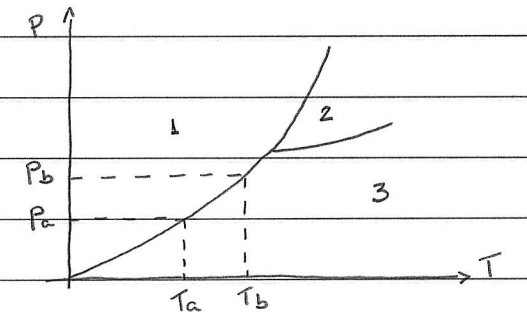
$g_1 = g_1(p,T)$, $g_2 = g_2(p,T)$ e $g_3 = g_3(p,T)$ definem 3 superfícies no espaço g-p-T ;

intersecção dos pares de superfície → definição 3 curvas de coexistência. (160.2)

notar : Eqs. (160.1) e (160.2) : ok c/ diagrama de fase (156.1).

· considerar sistema, 3 fases,

diagrama de fases :

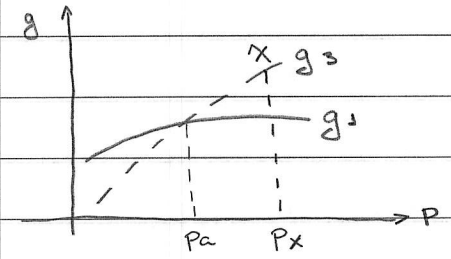



(160.3)

nesse caso, $g_1, g_2$ e $g_3$ definem 3 superfícies no espaço g-p-T.

tilibra

(a) Considerar a intersecção do plano $T = T_c$ c/ as superfícies $g_1, g_2$ e $g_3$;
nesse caso, temos no plano $g$-$p$:




(161.1)

notar:

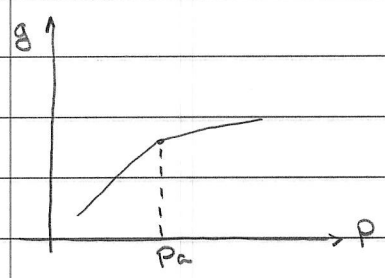
p/ $p < p_c$ : $g_3(p, T_c) < g_1(p, T_c) \rightarrow$ fase 3 estável

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

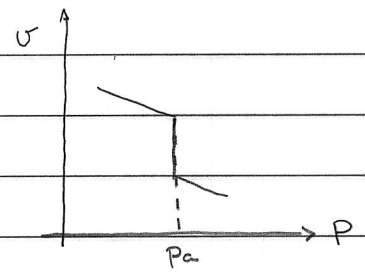
Eq. (86.3) : $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \rightarrow v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T > 0$ : OK c/ representação (161.1)

notar: p/ altas pressões, a fase estável é aquela que apresenta o menor volume específico $v$.

· dada a estabilidade das fases 1 e 3 p/ $p < p_c$ e $p > p_c$, temos que $g = g(p, T_c)$ p/ o sistema:




e




:

(161.2)

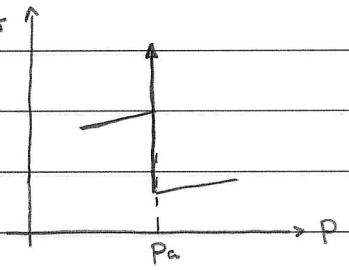
: $g = g(p, T_c)$ apresenta "kink" na transição

e $v = (\partial g / \partial p)_T$ " uma descontinuidade na transição!

Lembrar compressibilidade isotérmica (25.3):

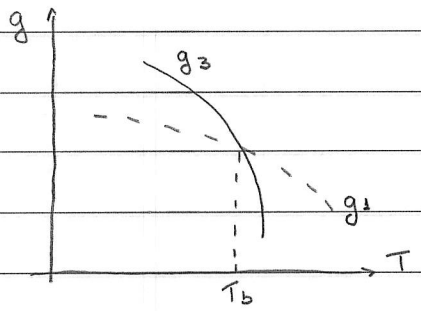
$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \overset{\text{Eq. (86.3)}}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$$

Eq. (149.2) ->




: $\kappa_T$ diverge no transição de fase (162.1)

(b) considerar a intersecção do plano $p = p_b$ c/ as superfícies $g_1, g_2, g_3$;
nesse caso, temos no plano g-T:



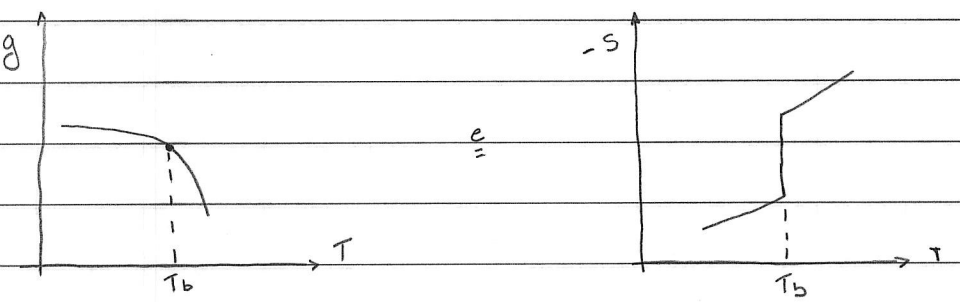

(162.2)

notar:
p/ $T < T_b$ : $g_1(p_b, T) < g_3(p_b, T)$ -> fase 1 estável
p/ $T > T_b$ : $g_3(p_b, T) < g_1(p_b, T)$ -> " 3 "

Eq. (86.3): $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ -> $-S = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p < 0$ : OK c/ representação (162.2)

notar: 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)
:

tilibra

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

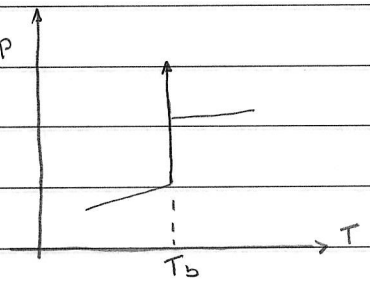
e $-s = (\partial g/\partial T)_p$ " uma descontinuidade na transição!

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)

Eq. (150.3) →




: $c_p$ 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) → $\beta$ 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 descontínuos na transição
↳ ∃ calor latente
↳ derivadas parciais de 1ª ordem da função de Gibbs são descontínuas na transição.

(3) coeficientes termodinâmicos $c_p$, $\beta$, $\kappa_T$ divergem na transição
↳ derivadas parciais de 2ª ordem da função de Gibbs divergem na transição

tilibra

· sobre o estado x na Fig. (149.1),
apesar desse estado não ser estável, pois $g_1(p_x, T_a) < g_3(p_x, T_a)$
↳ em princípio, é possível observar esse estado:
estado metaestável (164.1)
considerar, e.g., o diagrama de fases (156.1):
(a) estado de vapor em $T = T_a$: é possível aumentar a pressão e obter um estado de vapor, mesmo p/ $p > p_a$:
: vapor superaquecido : estado metaestável.
(b) estado de líquido em $p = p_a$: é possível aumentar a temperatura e obter um estado líquido, mesmo p/ $T > T_a$:
: líquido superaquecido : estado metaestável.

· Equação de van der Waals,

Veja Secs. 12.2–12.4, Lemons

· vamos considerar um fluído descrito pela eq. de estado (9.3), em particular, vamos analisar o comportamento do fluído na região de coexistência líquido-vapor;
em princípio, Eq. (9.3) ok p/ descrever a condensação vapor → líquido, pois Eq. (9.3) inclui efeitos interação entre moléculas, ≠ gás ideal, veja discussão pg. 107.

· vamos, inicialmente, verificar que p/ fluído descrito pela Eq. (9.3), temos que $U = U(T,V)$;

1ª lei: $dU = TdS - pdV$ ; $U = U(S,V)$

↳ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ (164.2)
(R.H. (90.1))

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

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

tilibra

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

↳ $U = f(T) - \frac{an^2}{V}$ ou $U = U(T,V)$ : comparar Eq. (52.11), gás ideal : $U = U(T)$.

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

hipótese : $C_V = cte \rightarrow U = C_V T - \frac{an^2}{V}$

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

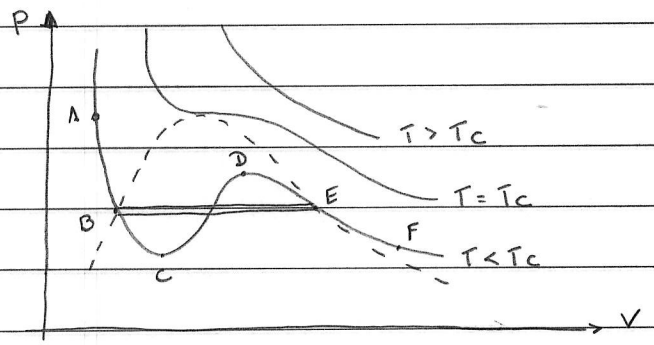
$U_1 = C_V T_1 - \frac{an^2}{V_1} = C_V T_2 - \frac{an^2}{V_2} = U_2$ : veja Eq. (135.2)

↳ $C_V \Delta T = C_V (T_2 - T_1) = -an^2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) < 0$, (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:

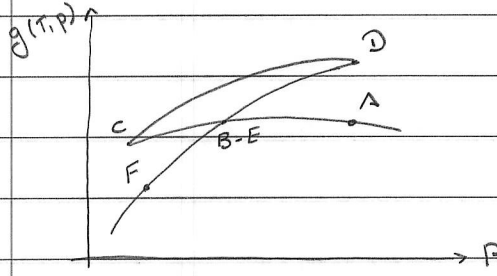



(165.3)

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:




$T < T_c$ (166.1)

· p/ a isoterma $T < T_c$, temos que: comparar

estados ∈ região AB : líquido estado x, Fig. (149.1)

" " " BC : estados metaestáveis

" " " CD : " instáveis, pois $(\partial p/\partial v)_T > 0$ :

: condição que indica instabilidade;

p/ demais estados ∈ isoterma, temos

que $(\partial p/\partial v)_T < 0$ : ok !

" " " DE : estados metaestáveis

" " " EF : vapor.

notar: função específica de Gibbs p/ estados ∈ isoterma-isobárica

BE (linha dupla) <

" " " " p/ " ∈ isoterma BCDE

⊕ 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 ∈ isoterma-isobárica BE, temos que:

- $n = n_L + n_V = cte$ : veja vínculo (154.3)

em particular : $n = n_L$ : estado B

$n = n_V$ : " C

- similar: $V = n_L v_L + n_V v_V$ ; $v_L = \frac{V_L}{n_L}$ ; $v_V = \frac{V_V}{n_V}$ : Eq. (155.2)

tilibra

$$U = n_L u_L + n_V u_V$$

$$\text{e } S = n_L s_L + n_V s_V \qquad (167.1)$$

· notar: é possível determinar $V_L(T)$, $V_V(T)$ e $p(T)$ p/ uma dada isoterma: características do regime de coexistência;

temos que, Eq. (9.3):

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

: 3 eqs. e

$$p = \frac{nRT}{V_V - nb} - a\left(\frac{n}{V_V}\right)^2 \quad : \text{" E} \qquad \text{3 variáveis}$$

(167.2)

⊕ condição (142.4): $g_L(T,p) = g_V(T,p)$

procedimento alternativo:

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:

$$F(T,V_V) - F(T,V_L) = -\int_{V_L}^{V_V} p(T,V)\,dV \qquad \text{(Eq. (9.3))}$$

$$\hookrightarrow p(V_V - V_L) = \int_{V_L}^{V_V} p(T,V)\,dV \quad : \underline{\text{construção de Maxwell}} \qquad (167.3)$$

notar:

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

⊕ condição (167.3) → determinação $V_L(T)$, $V_V(T)$ e $p = p(T)$!

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

= " " " BCDE!

tilibra

· sobre o ponto crítico,

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

notar: p/ $T < T_c$,

à medida que $T \to T_c$, $\Delta V = V_V - V_L \to 0$,

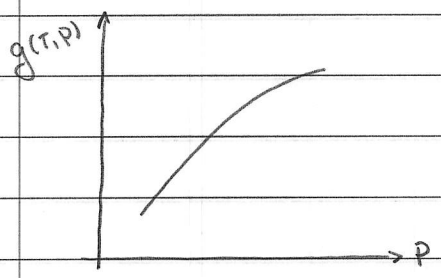
a temperatura tal que $\Delta V = 0$ : $T = T_c$ : temperatura crítica (168.1)

p/ $T > T_c$, temos uma transição contínua da fase de vapor p/ a fase líquida : notar ausência curva de coexistência p/ $T > T_c$ no diagrama de fases (156.1)

notar Fig. (166.1) : à medida que $T \to T_c$, temos que a curva BDCE → pto B,E, i.e.,

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

e " " é contínua " " " $T > T_c$




: comparar Fig. (161.2)

(168.2)

Lembrar Eq. (150.1) : em um diagrama pV, o pto crítico é tal que

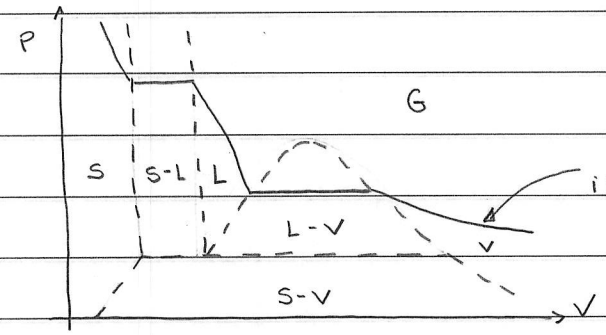
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$$

⊕ eq. de estado → 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)

tilibra




(169.1)

notar: 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: ions localizados nos sítios de uma rede cristalina
≠ comportamento líquido: ∄ correlações 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.

tilibra

· 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

e

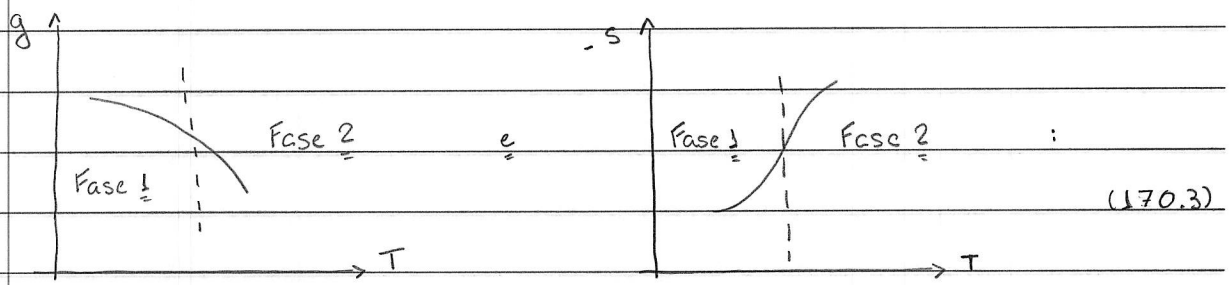
$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}$$

: descontínuas na transição

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}$$

(170.2)

esquematicamente:




e

: (170.3)

: comparar Fig. (162.3)

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

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

tilibra

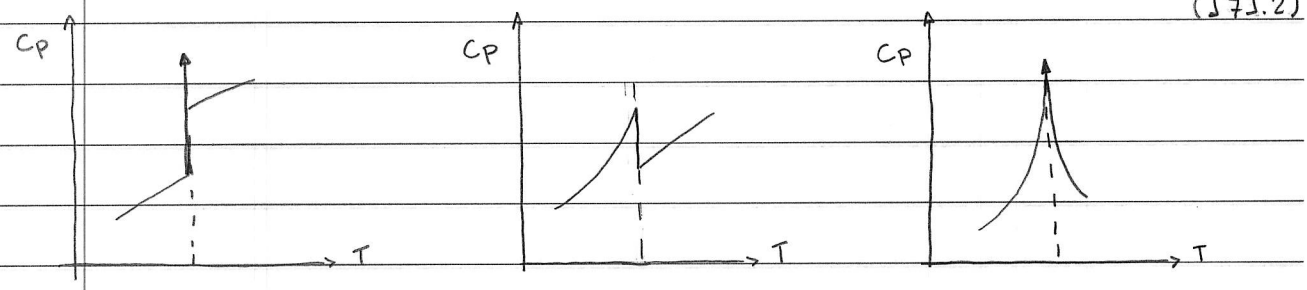
$$\kappa_T v = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T \qquad (171.1)$$

$$\text{e} \quad \beta_p v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}$$

↳ $c_p$, $\kappa_T$ e $\beta_p$ : descontínuos na transição : comparar Eq. (151.1)

esquematicamente:

(171.2)




(a) 1ª ordem (b) 2ª ordem (c) transição λ

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

NOT OK!

entretanto, é possível obter equações análogas, considerando variáveis independentes T e p.

↳ $v = v(T,p)$ e $dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$

similar Eq. (158.1), próximo à transição entre as fases 1 e 2, temos que:

$$dv_1 = dv_2$$

ou $$\underbrace{\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p}_{v_1\beta_1} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right)_T}_{-\kappa_1 v_1} dp = \underbrace{\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p}_{v_2\beta_2} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_T}_{-\kappa_2 v_2} dp$$

Eq. (159.1)

como $v_1 = v_2$, temos que:

tilibra

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

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{vT} \cdot \frac{c_{p,2} - c_{p,1}}{\beta_2 - \beta_1} \qquad (172.2)$$

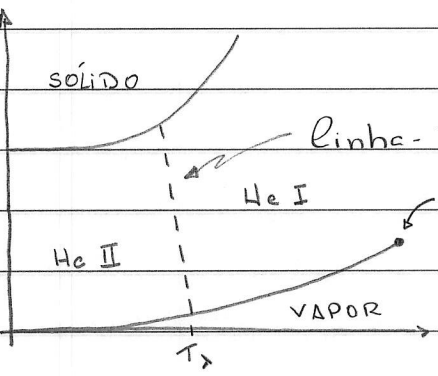
↳ Eqs. (160.1) e (160.2): $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\kappa} = \frac{1}{vT} \cdot \frac{\Delta c_p}{\Delta\beta}$ : (172.3)

: Equações de Ehrenfest :

notar similaridade Eq. (158.3)!

Ex. 1: $He^4$

Diagrama de fases:




— transição 1ª ordem

-- " contínua

(173.1)

$T_\lambda = 2{,}17\ K$

notar:

- comparar Figs. (156.1) e (173.1)

- 2 fases líquidas: He I: líquido normal
  He II: superfluído: viscosidade → 0

- ausência pto tríplo sólido-líquido-vapor
  porém ∃ 2 ptos tríplos: 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 átomo $He^4$
  "pequena"

- transição líquido normal (He I) - superfluído (He II):
  transição contínua: g, s, v: contínuas na transição.
  comportamento $C_p \times T$: similar Fig. (171.2)(c)
  veja Fig. 10.13, Adkins p/ detalhes;
  notar: $C_p$ 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 $C_p \times T$ → termo "linha-λ"

tilibra

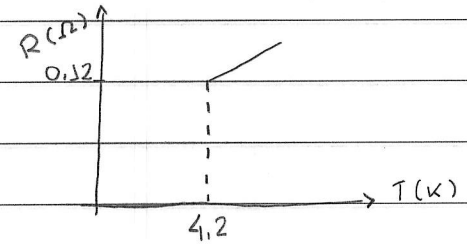
Obs.: comportamento $C_p \times T$ mostrado na Fig. (159.2)(c) é observado em outras transições contínuas, e.g., transição fase paramagnética - ferromagnética a $T = T_c$: temperatura de Curie

Ex. 2: supercondutor.

características material supercondutor (tipo-I):

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

primeira observação: K. Onnes (1911)




resistência × temperatura

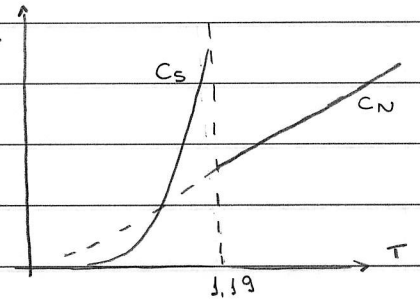
p/ Hg: $T_c = 4,2\ K$ (174.1)

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, p/ um metal normal, verifica-se que

$$C_N = \gamma T + \beta T^3 \qquad (174.3)$$

$\gamma$ ~ vibrações da rede (fônons)

$\beta$ ~ elétrons

tilibra

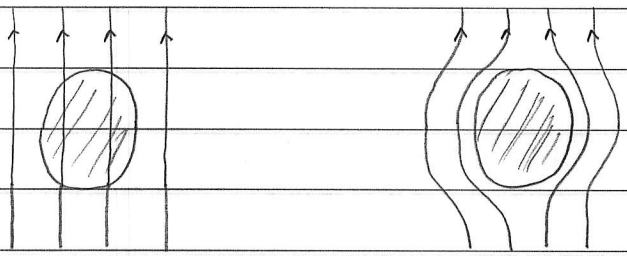
comparar Figs. (173.2) e (174.2):

transição metal normal -> 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)

: $H < H_c(T)$

$T > T_c$ $\qquad$ $T < T_c$

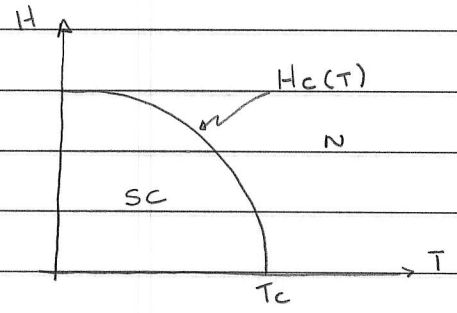
campo magnético interior SC = 0 : diamagnetismo perfeito ~

~ ∃ corrente SC na superfície da amostra.

Eq. (45.1): $\frac{1}{\mu_0}\vec{B} = \vec{H} + \vec{M}$ (175.2)

p/ pontos ∈ interior SC: $\vec{B} = 0 \rightarrow \vec{M} = -\vec{H} = -\vec{H}_{ext}$

· Diagrama H-T : diagrama de fases:




N: metal normal (175.3)

SC: supercondutor

Transição N-SC: transição de fase de 1ª ordem

excepto p/ $H = 0$

e p/ $T = 0$ : " " " " 2ª ordem

· descrição termodinâmica,

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

$dG = -S dT - \mu_0 m dH$

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

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

$dG = -S dT + V dp - \mu_0 m dH$ ; $G = G(T, p, H)$ (176.1)

ou, em termos quantidades específicas (1/massa)

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

$dg = -s dT + v dp - \mu_0 m dH$

↳ momento de dipolo mag. total / massa

· condição de equilíbrio (98.4): $dT = 0$, $dp = 0$, $dH = 0$, $dG = 0$; similar Eq. (154.4), p/ ptos ∈ fronteira n-sc, temos que

$g_s = g_N$ (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/ $H$ = cte, temos que

$dg_s = dg_N$ : Eq. (146.1) $\equiv$ $dg = -s dT + v dp$ : Eq. (176.2)

↳ $-s_s dT + v_s dp = -s_N dT + v_N dp$

$(v_s - v_N) dp = (s_s - s_N) dT$

tilibra

↳ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H = \frac{S_N - S_S}{v_N - v_S} = \frac{\Delta S}{\Delta v}$ ; comparar Eq. (146.3)

(177.1)

(2) p/ p = cte, temos que

$dg_S = dg_N$ : Eq. (158.1) e $dg = -s dT - \mu_0 m dH$

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

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

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

(3) similar, p/ T = cte, verifica-se que (exercício)

$\left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)_T = \frac{v_N - v_S}{\mu_0 (m_N - m_S)} = \frac{\Delta v}{\mu_0 \Delta m}$ (177.3)

· p/ a fase supercondutora, Eq. (175.2):

$M = -H = -H_{ext} = \frac{m_S}{V}$ → $m_S = -V H$ + ⅟massa

↳ $m_S = -v H$ → $m_S = -v_S H_c$ : fronteira N-SC

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

$M = \chi_m H$

como $\chi_m << 1$ → $M \simeq 0$ ou $m_N \simeq 0$

↳ Eq. (177.2): $\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_p = \frac{-(S_N - S_S)}{\mu_0 v_S H_c}$

↳ $S_N - S_c = -\mu_0 v_S H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{2} \mu_0 v_S \left(\frac{\partial H_c^2}{\partial T}\right)_p$ (177.4)

tilibra

notar diagrama de fases (175.3):

$H_c \neq 0$ e $(\partial H_c/\partial T) \neq 0$ p/ $\forall$ pto fronteira N-SC,

exceto $H = 0$ e $T = 0$

Eq. (165.4) → $\Delta S = S_N - S_S > 0$ : 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 2ª ordem.

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

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

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

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

: veja Fig. (174.2)

tilibra

· sobre as energias de Gibbs das fases normal e SC:

Eq. (176.2): $dg = -s\,dT + v\,dp - \mu_0 m\,dH$

como $T = cte$ e $p = cte$ → $dg = -\mu_0 m\,dH$

↳ $g(H) - g(0) = -\mu_0 \int_0^H m\,dH'$

· p/ fase supercondutora: $m_s = -vH$ : Eq. (177.4)

↳ $g_s(H) - g_s(0) = \mu_0 v \int_0^H H'\,dH' = \frac{1}{2}\mu_0 v H^2$

· p/ fase normal: $m_n \simeq 0$ : Eq. (177.4)

↳ $g_n(H) = g_n(0)$

como $g_s(H_c) = g_n(H_c)$ : Eq. (176.3)

↳ $g_s(H_c) = g_s(0) + \frac{1}{2}\mu_0 v H_c^2 = g_n(H_c) = g_n(0)$

↳ $g_s(0) - g_n(0) = -\frac{1}{2}\mu_0 v H_c^2$ : (178.5)

: energia de condensação!

## Transições de fase contínuas

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;

há um segundo conjunto de transições de fase denominadas transições de fase contínuas, que são caracterizadas por:

- ausência de calor latente;
- " " fases metaestáveis; (178.6)
- comportamento singular $C_V$, $\kappa_T$, $\chi_T$, ...

a primeira proposta p/ a classificação das transições de fase foi feita por Ehrenfest:
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

ou transição de fase de ordem $n$:

(178.7)

$\left(\frac{\partial^m G}{\partial T^m}\right)_c$ : contínua p/ $m < n$

: descontínua p/ $m = n$

Lembrar: transição líquido-vapor, pg. 159:

$\Delta S = S_V - S_L > 0$ ; como $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ -> transição de 1ª ordem!

· p/ uma transição de 2ª ordem, temos que:

$G$, $S = -(\partial G/\partial T)_p$ e $V = (\partial G/\partial p)_T$ : contínuas na transição

e

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

: descontínuas na transição

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

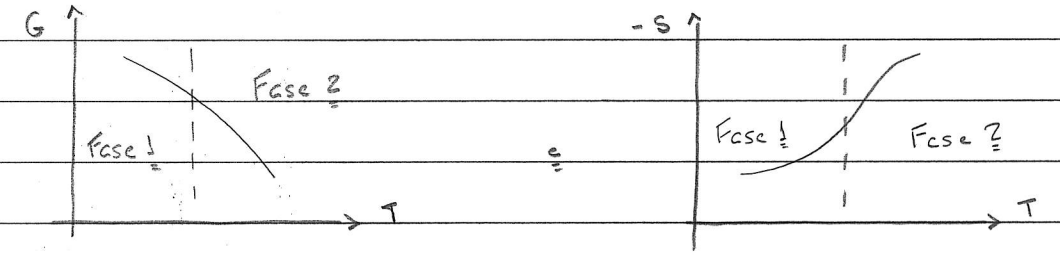
(178.8)

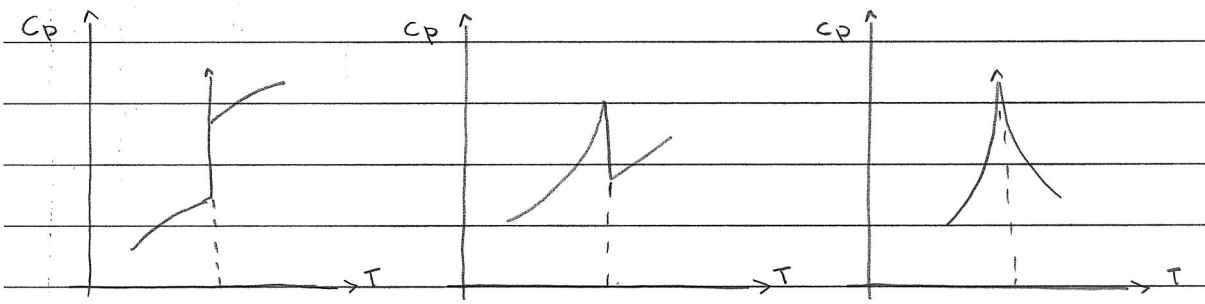
ou $\quad C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$

: descontínuas na transição

$$\beta = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$$

esquematicamente:




(a) 1ª ordem (b) 2ª ordem (c) transição λ

(178.9)

verifica-se que a classificação (178.7) é interessante, porém pouco apropriada pois, e.g.:

- se calor latente $L \ll 1$ → transição de 1ª ordem pode, eventualmente, ser identificada como uma transição de 2ª ordem;

- comportamento usual $C_p$, $K_T$, $\chi_T$ @ $T = T_c$: divergência ao invés de descontinuidade!

Exemplos (p/ detalhes, veja tabela 25.1, Steane):

transições de 1ª ordem: - sólido-líquido; sólido-vapor; líquido-vapor
- (metal) normal-supercondutor @ $H \neq 0$

transições de 2ª ordem: - líquido-vapor @ $T = T_c$
- (metal) normal-supercondutor @ $H = 0$
- líquido-superfluido $He^4$ (aproximada)

transições de 3ª ordem: - condensação Bose-Einstein

- dificuldades acima
  ↳ 2ª proposta p/ classificação transições de fase:

- transições descontínuas ou transições 1ª ordem:
  características:
  - entropia apresenta descontinuidade ~ ∃ calor latente;
  - outras quantidades podem apresentar descontinuidade;
  - ∃ fases metaestáveis;
  - $C_p$ / $C_v$ finitos @ $T = T_c$. (178.10)

tilibra

· transições contínuas:

características:

- entropia é contínua ~ ausência de calor latente;
- ∃ pto crítico $T_c$;
- funções respostas: $C_p$, $\kappa_T$, $\chi_T$: apresentam comportamento singular: descontinuidade,
  divergência,
  derivada descontínua.

· Teoria de van der Waals de transição líquido-vapor.

ideia: descrever a transição (contínua) líquido-vapor através da eq. de van der Waals, i.e. considerar a eq. de van der Waals em torno do pto crítico

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

$$\Rightarrow \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \qquad \text{: Eq. (110.2)}$$

Lembrar propriedades eq. de van der Waals, pg. 108.3

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

hipótese $c_v = c$ : CTE

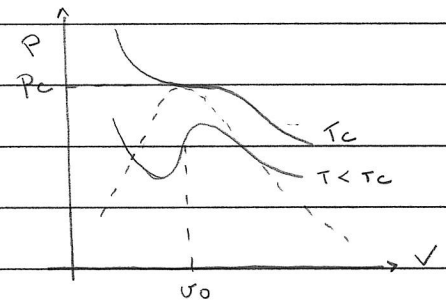
$$u = \int c_v(T)\,dT - \frac{a}{v} + u_0 \longrightarrow u = cT - \frac{a}{v} + u_0$$

$$s = \int c_v(T)\frac{dT}{T} + R\ln(v-b) + s_0 \longrightarrow s = c\ln T + R\ln(v-b) + s_0$$

↳ $f = u - Ts = cT(1-\ln T) - Ts_0 - RT\ln(v-b) - \frac{a}{v} + s_0$



tilibra




inicial: expansão em torno pto de inflexão $v = v_0$ p/ isoterma $T < T_c$;

temos que:

$$p = p(v_0) + p'(v_0)(v-v_0) + \frac{1}{2}p''(v_0)(v-v_0)^2 + \frac{1}{6}p'''(v_0)(v-v_0)^3 + \dots$$

$\equiv p_0$ $\equiv A(T)$ $= 0$ $\equiv B(T)$ (178.12)

↑ propriedade pto de inflexão:

como $p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$ (178.13)

$$\hookrightarrow f = f_0 - p_0(v-v_0) - \frac{1}{2}A(T)(v-v_0)^2 - \frac{1}{4}B(T)(v-v_0)^4 + \dots$$

p/ $|T-T_c| << 1$, é possível determinar $v_0(T)$, $p_0(T)$, $A(T)$, $B(T)$;

considerar: expansão eq. de van der Waals em torno do pto crítico:

$$p = p_c + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v (T-T_c) + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T (v-v_c)$$

$$+ \frac{1}{2}\left( \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v (T-T_c)^2 + 2\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}(v-v_c)(T-T_c) + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T (v-v_c)^2 \right)$$

$$+ \frac{1}{6}\left( \left(\frac{\partial^3 p}{\partial T^3}\right)_v (T-T_c)^3 + 3\frac{\partial^3 p}{\partial^2 v \partial T}(v-v_c)^2(T-T_c) \right.$$

$$\left. + 3\frac{\partial^3 p}{\partial^2 T \partial v}(T-T_c)^2(v-v_c) + \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T (v-v_c)^3 \right) + \dots$$

tilibra

em que as derivadas acima são avaliadas no pto crítico $v_c, p_c, T_c$;

verifica-se que (exercício):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\Big|_c = \frac{R}{2b} = 4p_c\cdot\frac{1}{T_c} \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v\Big|_c = \left(\frac{\partial^3 p}{\partial T^3}\right)_v\Big|_c = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\Big|_c = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T\Big|_c = 0 \;:\; \text{propriedade pto crítico : veja Eq. (110.1)}$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T\Big|_c = -\frac{3a}{27b^2\cdot 9b^3} = -9p_c\frac{1}{v_c^3} \qquad (178.14)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v\partial T}\Big|_c = -\frac{R}{4b^2} = -6p_c\cdot\frac{1}{T_c v_c} \qquad \frac{\partial^3 p}{\partial v\partial^2 T}\Big|_c = 0$$

$$\frac{\partial^3 p}{\partial T\partial^2 v}\Big|_c = \frac{2R}{8b^3} = 18p_c\cdot\frac{1}{T_c v_c^2}$$

$$\hookrightarrow p = p_c + 4p_c\frac{1}{T_c}(T-T_c) - 6\frac{p_c}{T_c v_c}(T-T_c)(v-v_c)$$

$$+ 9p_c\frac{1}{T_c v_c^2}(T-T_c)(v-v_c)^2 - \frac{3}{2}p_c\frac{1}{v_c^3}(v-v_c)^3 + \ldots \qquad (178.15)$$

como $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 18p_c\frac{1}{T_c v_c^2}(T-T_c) - 9p_c\frac{1}{v_c^3}(v-v_c)$

e $p''(v_0) = 0 \;\rightarrow\; v_0 - v_c = 2v_c\cdot\frac{T-T_c}{T_c}$

tilibra

/ /

Eq. (178.15) p/ $v = v_0$ :

$$p_0 = p_c + 4p_c\frac{(T-T_c)}{T_c} - 6\frac{p_c}{v_c}\frac{(T-T_c)}{T_c}(v_0-v_c) + 9p_c\frac{(T-T_c)}{T_c}\left(\frac{v-v_c}{v_c}\right)^2 - \frac{3}{2}p_c\frac{1}{v_c^3}(v_0-v_c)^3 + \dots$$

Eq. (178.12) p/ $v = v_c$ :

$$p_0 = p_c + A(T)(v_0-v_c) + B(T)(v_0-v_c)^3 + \dots$$

↳ $v_0 - v_c = 2v_c\frac{(T-T_c)}{T_c}$ $\qquad p_0 - p_c = 4p_c\frac{T-T_c}{T_c}$ (178.16)

$$A(T) = -6p_c\frac{1}{v_c}\frac{(T-T_c)}{T_c} \qquad B(T) = -\frac{3}{2}p_c\frac{1}{v_c^3}$$

· Lembrar construcção de Maxwell (167.3):

$$f(v_v) - f(v_L) = -\int_{v_L}^{v_v} p(T,v)\,dv = p^*(v_L - v_v)$$

↑ p @ linha de coexistência

ie $p^* = p(v_L) = p(v_v)$

⊕ Eq. (178.13):

$$\left(f_0 - p_0(v_v - v_0)\right) - \left(f_0 - p_0(v_L - v_0)\right) + \dots =$$

$$= p_0(v_L - v_v) + \dots = p^*(v_L - v_v) \rightarrow p^* = p_0$$

· notar: Eq. (178.12) p/ $p = p^* = p_0$

↳ $A(v-v_0) + B(v-v_0)^3 = 0$ → soluções → determinação $v_L$ e $v_v$ !

tilibra

/ /

$\Rightarrow v = v_0 \quad \text{e} \quad v - v_0 = \pm\sqrt{-A/B}$

ou $\quad v_v = v_0 + \sqrt{-A/B} \quad \text{e} \quad v_L = v_0 - \sqrt{-A/B}$

$\Rightarrow v_v - v_L = 2\sqrt{-\frac{A}{B}} = 4v_c\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2}, \quad T < T_c \qquad (178.17)$

Obs.: a quantidade $v_v - v_L$ pode ser identificada como o parâmetro de ordem da transição (contínua) líquido-vapor, pois apresenta a característica:

$$v_v - v_L = \begin{cases} \neq 0, \text{ p/ } T < T_c \\ = 0, \text{ p/ } T = T_c \end{cases} \qquad (178.18)$$

de fato, p/ $T > T_c$, $v_v = v_L = v_0 \rightarrow v_v - v_L = 0$

· sobre o comportamento crítico de compressibilidade,

Eq. (178.12) $\rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = A + 3B(v - v_0)^2$

$\Rightarrow \frac{1}{K_T} = -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -v\left(A + 3B(v - v_0)^2\right)$

· $T > T_c$: nesse caso, $v = v_0$

$\Rightarrow \frac{1}{K_T} = -v_0 A = -v_c\left(1 + 2\frac{T - T_c}{T_c}\right)\left(-6p_c\frac{1}{v_c}\cdot\frac{T - T_c}{T_c}\right)$

$= 6p_c\frac{1}{T_c}(T - T_c) + O\left((T - T_c)^2\right) \qquad (178.19)$

tilibra

/ /

· $T < T_c$ : nesse caso, devemos considerar $K_T(v_L) \neq K_T(v_V)$; entretanto, temos que $K_T(v_L) = K_T(v_V)$, pois

$$(v_V - v_0)^2 = (v_L - v_0)^2 = 4v_c^2 \frac{T - T_c}{T_c} \quad : \text{Eq. (178.17)}$$

$$\hookrightarrow \frac{1}{K_T} = -v\left(A + 3B(v - v_0)^2\right) = 2vA = 2v_c A = 12 p_c \frac{(T - T_c)}{T_c}$$

$$= -A/13$$

(178.20)

$\hookrightarrow K_T \sim |T - T_c|^{-1}$ : divergência no ponto crítico : veja Fig. 8.3, Oliveira

· sobre o comportamento crítico da capacidade térmica,

Eq. (178.11) : $u = cT - \frac{a}{v} + u_0$

· $T > T_c$ : nesse caso $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c$ (178.21)

· $T < T_c$ : p/ a isoterma-isobárica na região de coexistência, temos que

$$U = n_L u_L + n_V u_V \quad ; \quad n = n_L + n_V \quad : \text{Eq. (167.1)}$$

$$\hookrightarrow U = n_L\left(cT - \frac{a}{v_L} + u_0\right) + n_V\left(cT - \frac{a}{v_V} + u_0\right)$$

$$= ncT + nu_0 - a\left(\frac{n_L}{v_L} + \frac{n_V}{v_V}\right)$$

notar: $\frac{n_L}{v_L} = n_L\left(v_0 - 2v_c\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2}\right)^{-1}$

↑ Eq. (178.17)

tilibra

/ /

$$\rightarrow \frac{n_L}{v_L} = n_L \left( v_c + 2v_c \frac{(T-T_c)}{T_c} - 2v_c \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} \right)^{-1}$$

$$= n_L \left( v_c - 2v_c \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} + 2v_c \frac{(T-T_c)}{T_c} \right)^{-1}$$

$$= \frac{n_L}{v_c} \left( 1 - 2 \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} - 2 \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right) \right)^{-1}$$

$$\simeq \frac{n_L}{v_c} \left( 1 + 2t^{1/2} + 6t + 16t^{3/2} + 44t^2 + \dots \right);$$

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

similar:

$$\frac{n_v}{v_v} = n_v \left( v_c + 2v_c \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) + 2v_c \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} \right)^{-1}$$

$$= \frac{n_v}{v_c} \left( 1 + 2 \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} - 2 \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right) \right)^{-1}$$

$$\simeq \frac{n_v}{v_c} \left( 1 - 2t^{1/2} + 6t - 16t^{3/2} + 44t^2 + \dots \right)$$

$$\rightarrow u = cT + u_0 - \frac{a}{v_c} - \frac{a}{v_c} \left( \underbrace{-\frac{2(n_v - n_L)}{n} t^{1/2}}_{= t^{1/2}} + 6t^{1/2} \right.$$

$$\left. \underbrace{-\frac{16(n_v - n_L)}{n} t^{3/2}}_{= t^{1/2}} + 44t^2 + \dots \right)$$

veja abaixo!

$$\rightarrow u = cT + u_0 - \frac{a}{v_c} - \frac{4a}{v_c T_c} (T_c - T) - \frac{28a}{v_c T_c} \frac{(T_c - T)^2}{T_c} + \dots$$

tilibra

/ /

$$\hookrightarrow C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = C + \underbrace{\frac{4a}{v_c T_c}}_{=9R/2} + 14 \cdot \underbrace{\frac{4a}{v_c T_c}}_{9R/2} \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right) + \dots$$

(178.22)

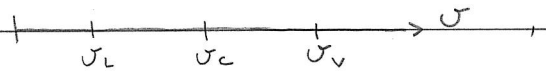
Dessa forma:

$$C_v = \begin{cases} C \quad , & T > T_c \\ C + \frac{9}{2}R + 14 \cdot \frac{9}{2}R \left(\frac{T_c - T}{T}\right) + \dots , & T < T_c \end{cases}$$

$\hookrightarrow \Delta C_v (T = T_c) = 9/2\, R$ : descontinuidade no pto crítico, veja Fig. 8.3, Oliveira

· sobre o comportamento $(n_v - n_L)/n$ em torno do pto crítico,

como




,

podemos considerar:

$$\frac{n_L}{n} = \frac{v_v - v_c}{v_v - v_L} \quad : \text{ fração molar líquido}$$

e $$\frac{n_v}{n} = \frac{v_c - v_L}{v_v - v} \quad : \text{ " " vapor}$$

$\hookrightarrow$ Eqs. (178.16) $\oplus$ (178.17) $\rightarrow$ $\frac{n_v - n_L}{n} = \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2} = t^{1/2}$

(verificar!)

/ /

· Expoentes críticos

Vimos que, p/ a transição líquido-vapor descrita pela eq. de van der Waals:

parâmetro de ordem: $v_v - v_L \sim (T_c - T)^{1/2}$

compressibilidade: $\kappa_T \sim |T_c - T|^{-1}$

(178.23)

capacidade térmica: $C_v \sim |T_c - T|^0$

parâmetro de ordem: $|p - p_c| \sim |v - v_c|^3$

notar Eq. (178.32) p/ $T = T_c$:

$$p = p_0(T) + A(T)(v - v_0(T)) + B(T)(v - v_0(T))^3$$

$$\hookrightarrow p = p_0(T_c) + A(T_c)(v - v_0(T_c)) + B(T_c)(v - v_0(T_c))^3$$

$p_c$ | $0$ | $v_c$ | $-3p_c/2v_c^3$ | $v_c$

notar: $\kappa_T$: comportamento singular em torno do pto crítico!

De fato, verifica-se que o comportamento singular dos coeficientes termodinâmicos é uma característica das transições de fase contínuas;

veja, e.g., Fig. 8.4, Oliveira: capacidade térmica Ar e $CO_2$;

↳ o comportamento crítico de quantidades termodinâmicas pode ser descrito por um conjunto de expoentes críticos:

tilibra

$v_v - v_l \sim (T_c - T)^{\beta}$ $\quad K_T \sim |T_c - T|^{-\gamma}$

(178.24)

$|p - p_c| \sim |v - v_c|^{\delta}$ $\quad C_v \sim |T_c - T|^{-\alpha}$

De facto:

| | expoente | teonic | experimento |
|---|---|---|---|
| capacidade térmica | $\alpha$ | 0 | 0.11 - 0.13 |
| parâmetro de ordem | $\beta$ | 1/2 | 0.32 - 0.36 |
| susceptibilidade | $\gamma$ | 1 | 1.18 - 1.25 |
| parâmetro de ordem | $\delta$ | 3 | 4.1 |
| comprimento de correlação | $\nu$ | 1/2 | |
| função de correlação | $\eta$ | 0 | |

em que: - teonic: resultados obtidos em uma aproximação de campo médio, e.g. via teonic de van der Waals;

(178.25)

- experimento: dados experimentais p/ um conjunto de gases, veja Tabela 8.2, Oliveira

- notar:

(1) teonic: expoentes críticos independentes parâmetros $\underline{a}$ e $\underline{b}$ da eq. de van der Waals;

(2) experimento: ≠ gases descritos pelo mesmo conjunto de expoentes críticos;

(1) e (2) → comportamento crítico de vários sistemas apresenta característica universal;

tilibra

· de fato, considerando apenas o comportamento crítico de vários sistemas, é possível agrupá-los em diferentes classes de universalidade;

· cada classe de universalidade é caracterizada por um conjunto de expoentes críticos.

· a partir de uma teoria de escala, é possível determinar relações entre os expoentes críticos:

$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ : Relação de Rushbrooke

$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2$ : " " Griffiths (178.26)

$\gamma = \beta(\delta - 1)$ : " " Widom

Exercício: verificar que expoentes críticos obtidos via teoria de van der Waals estão de acordo c/ as relações (178.26).