

Termodinâmica 2008

Transições de fase

*Aspectos qualitativos de transições de Primeira
ordem
e obtenção da
Equação de Clausius-Clapeyron*

Diagrama de fase

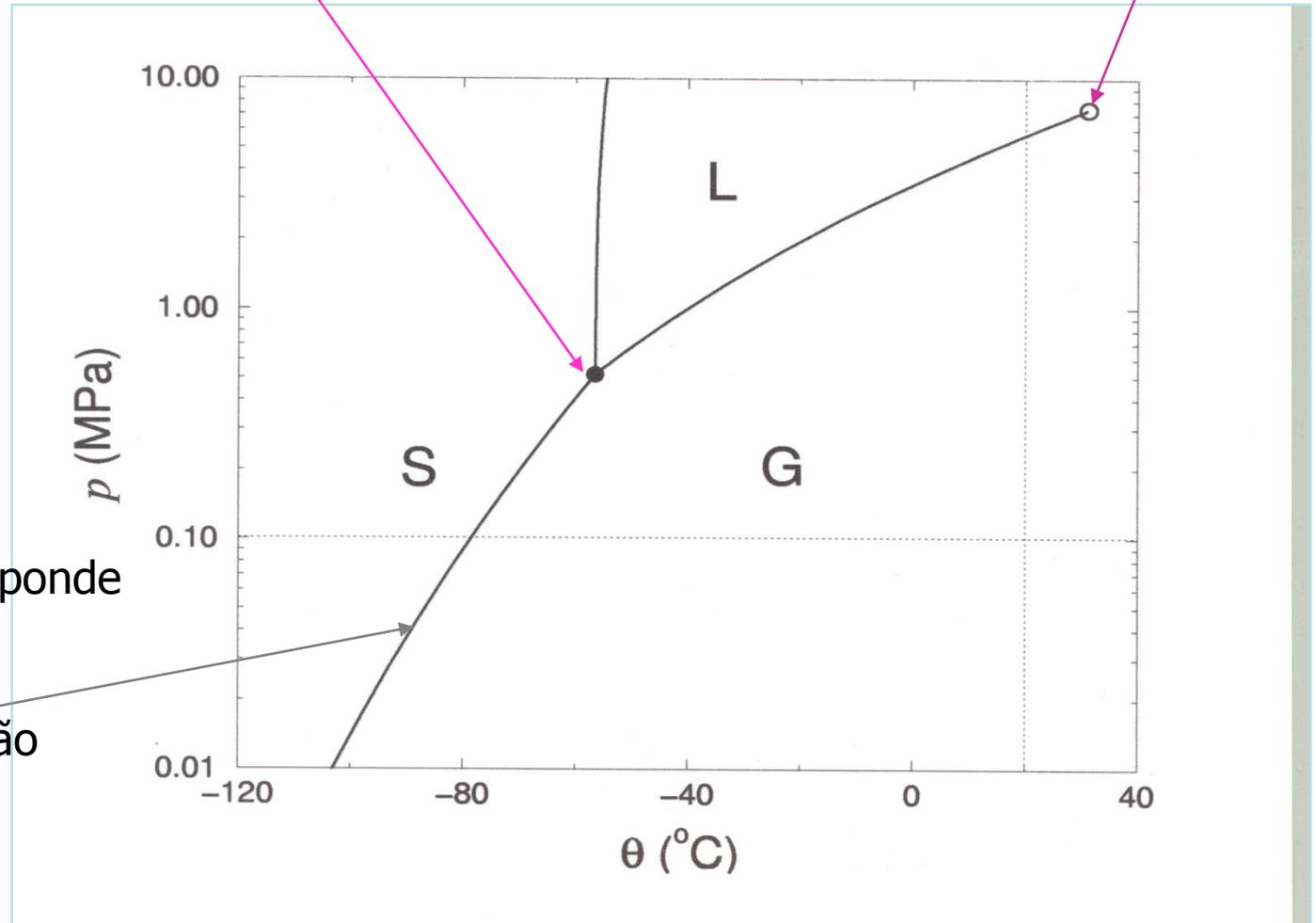
.Diagrama T-p -> onde são representadas as fases termodinâmicas para uma determinada substância

- .Cada fase ocupa uma região do diagrama de fase
- . Linhas de coexistência de fases -> fronteiras de fases
- . Exemplos: diagrama T-p para o CO_2 e o diagrama T-p para a água.

Diagrama de fase do dióxido de carbono CO_2

Ponto triplo

Ponto crítico



Cada ponto corresponde à coexistência de duas fases a uma dada pressão e a uma dada temperatura.

Dióxido de carbono:

$$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa.}$$

Ponto triplo: S+L+G coexistindo.

$$\text{Temperatura do ponto triplo} = T_{tl} = -56,57^\circ \text{C} = 216,58 \text{K}$$

$$\text{Pressão do ponto triplo} = p_{tl} = 0,518 \text{MPa} \approx 5,11 \text{ atm}$$

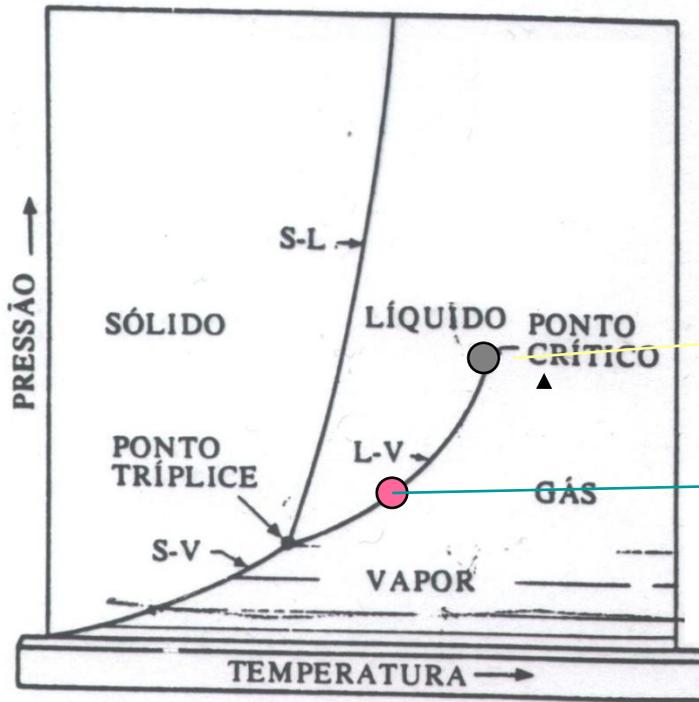
Ponto crítico:

$$\text{Temperatura do ponto crítico} = T_c = 304,14 \text{K}$$

$$\text{Pressão do ponto crítico} = p_c = 7,375 \text{MPa}$$

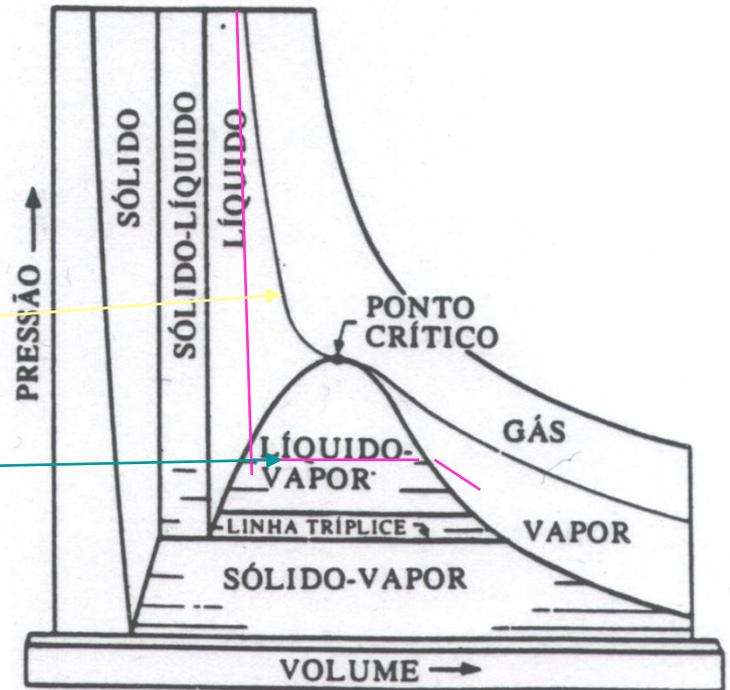
Substância simples: planos T-p e p-V

Plano T-p



(a)

Plano p-v



(b)

Observações experimentais

- Diagrama p-T para o CO₂.
- Outros exemplos
- Isotermas de Andrews

Isotermas de Andrews
1860

CO_2

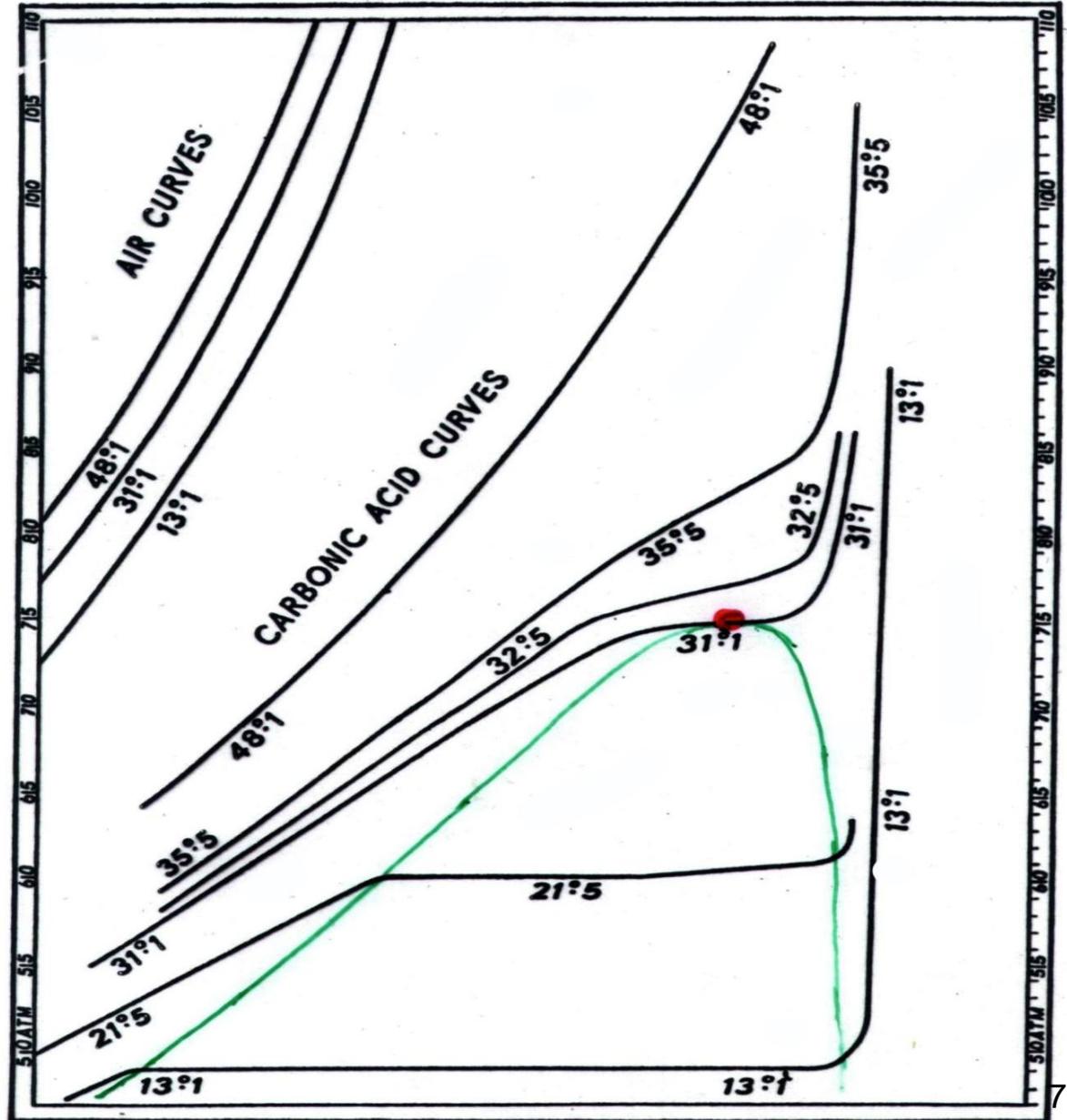
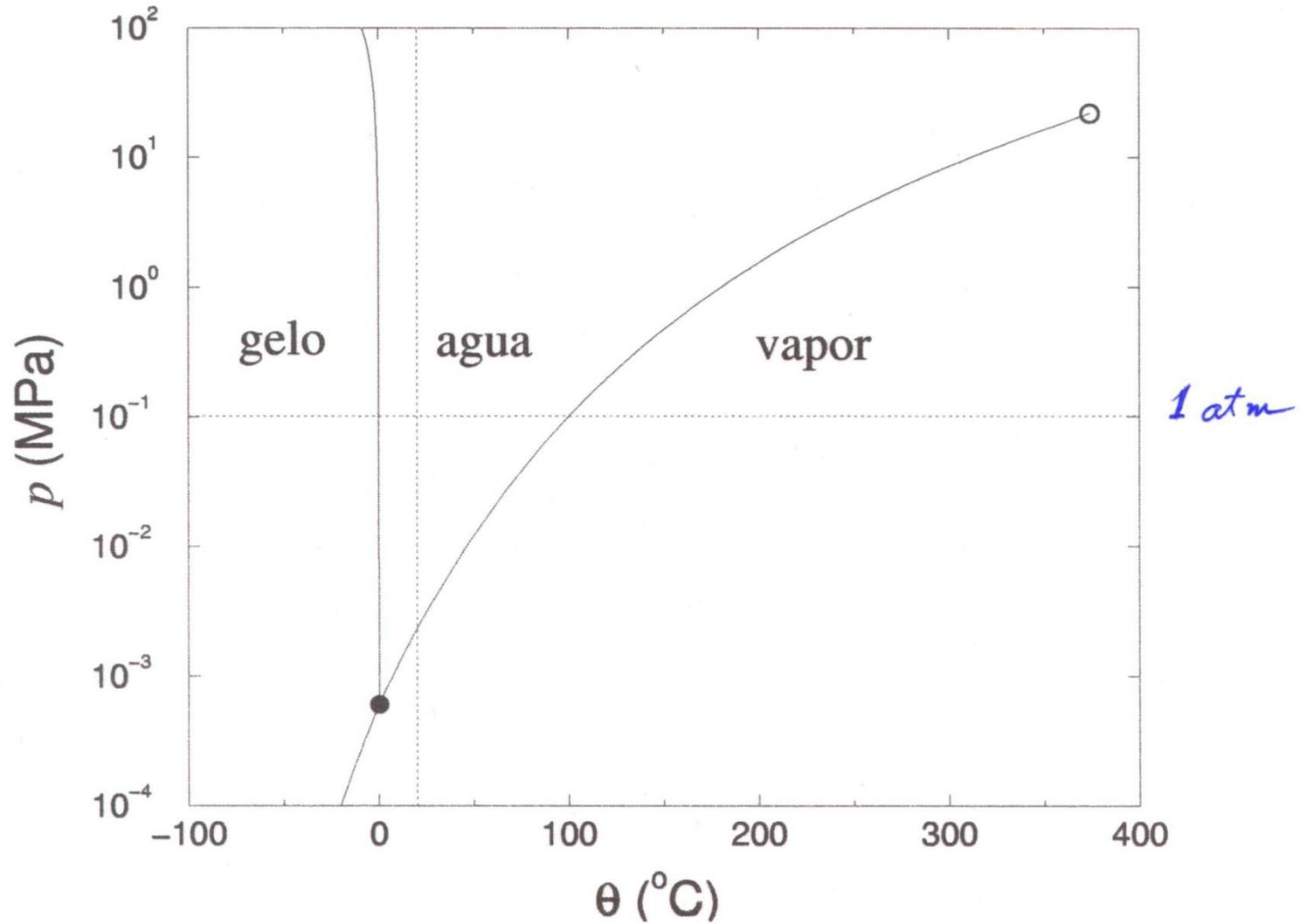


Diagrama de fase da água



Cada ponto sobre uma linha no diagrama T-p corresponde à coexistência de duas fases a uma dada pressão e a uma dada temperatura T.

$$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa.}$$

$$\theta(^{\circ}C) = T(\text{Kelvin}) - 273,15$$

⇒ Ponto triplo:

S, L e G coexistem.

⇒ Água:

$$\text{Temperatura do ponto triplo} = T_{tl} = 0,01^{\circ}C = 273,16K$$

$$\text{Pressão do ponto triplo} = p_{tl} = 611,7 \text{ Pa.}$$

Ponto crítico:

$$\text{Temperatura do ponto crítico} = T_c = 374^{\circ}C = 647,14K$$

$$\text{Pressão do ponto crítico} = p_c = 22,06 \text{ MPa.}$$

Diagrama p-v, em que $v=V/N$, V = volume e N =número de moles:

Para $T < T_c$ há um **patamar** que indica **coexistência**

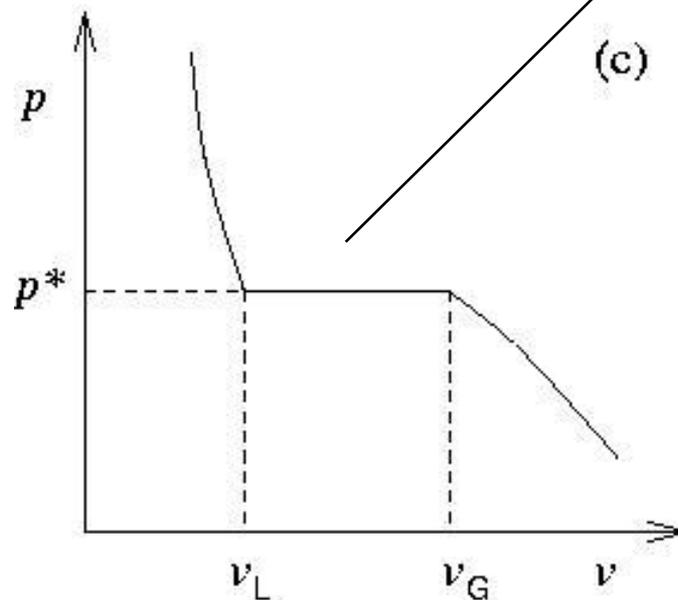
de uma fase líquida com volume v_L ,

a uma determinada pressão e uma fase gasosa

com volume v_G

Coexistência
L+G

Isoterma
no plano p-v
Para $T < T_c$.



Transições de primeira ordem

Seja uma substância simples em no estado líquido em coexistência com seu vapor

Sejam A e B os limiaries de coexistência

$$\begin{aligned} \text{A} & (v_L, p^*) \\ \text{B} & (v_G, p^*) \end{aligned}$$

Seja C sobre T^*

v diminui e T aumenta até atingir B.

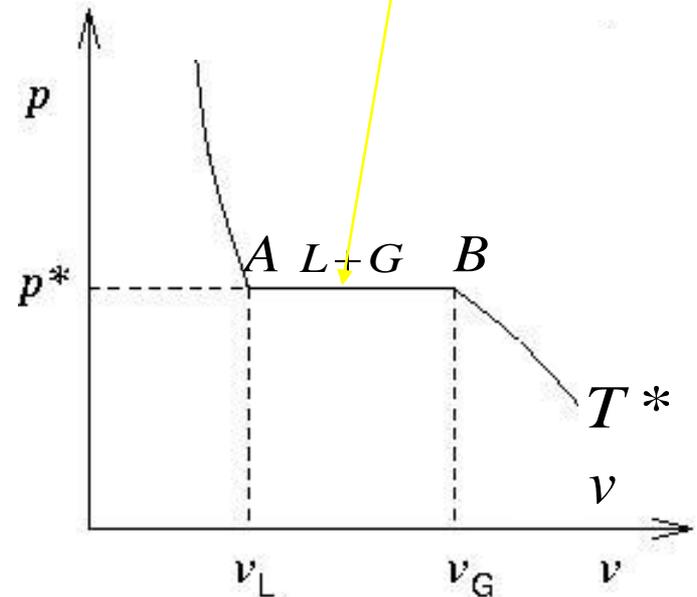
De B até A o vapor passa a se condensar e $p = cte = p^*$ pressão do vapor.

Quando a condensação se completa (em A) a pressão volta a aumentar.

$$v_L = \frac{1}{\rho_L} = \frac{V_L}{N_L}$$

$$v_G = \frac{1}{\rho_G} = \frac{V_G}{N_G}$$

L+G linha de coexistência
 T^* isoterma.



v_L e v_G : características de cada gás e não mudam.

O volume molar varia: $v = x_L v_L + x_G v_G$

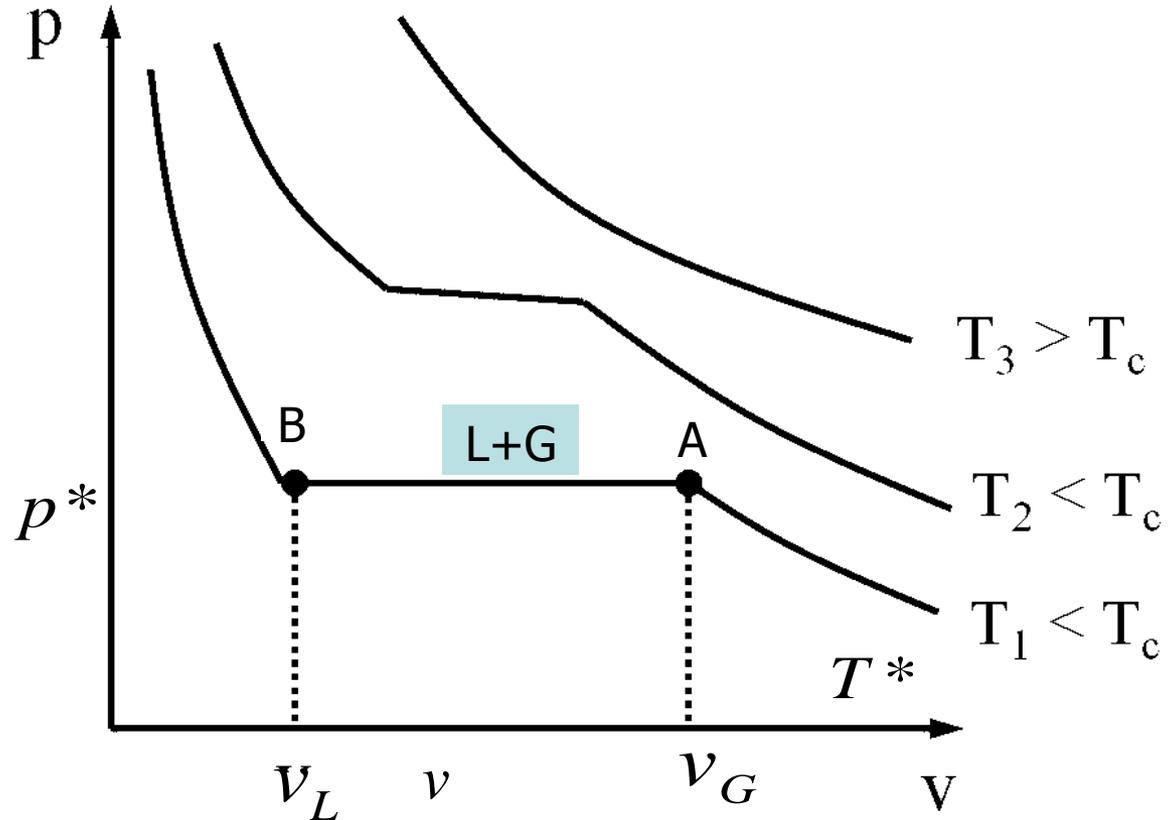
$$x_L = \frac{N_L}{N} = \frac{v_G - v}{v_G - v_L}$$

$$V = V_L + V_G = N_L v_L + N_G v_G$$

$$N = N_L + N_G$$

$$x_G = \frac{N_G}{N} = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}$$

Frações de gás e de líquido sobre o patamar de coexistência.



Calor latente

Calor recebido a pressão constante \longrightarrow Transformação líquido \rightarrow vapor sem alteração da temperatura.

$$L_e = T^* \Delta S$$

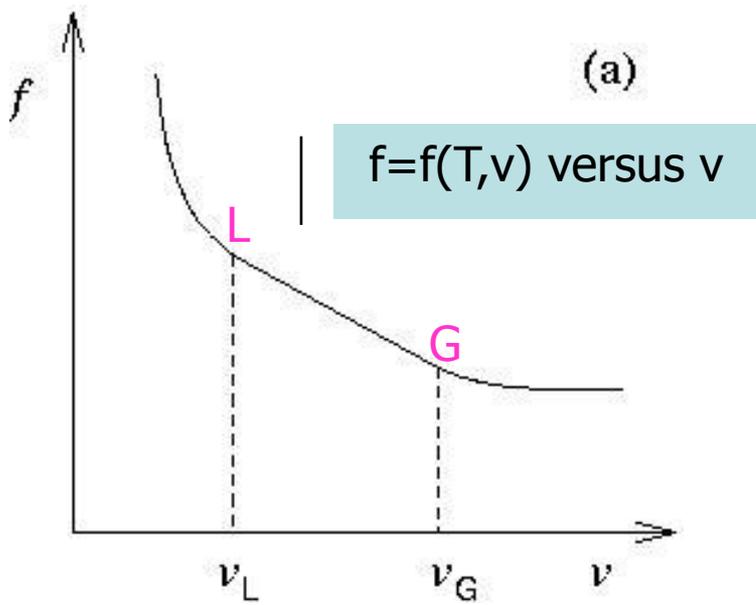
Na transição $T = \text{cte} = T^*$

Calor latente molar

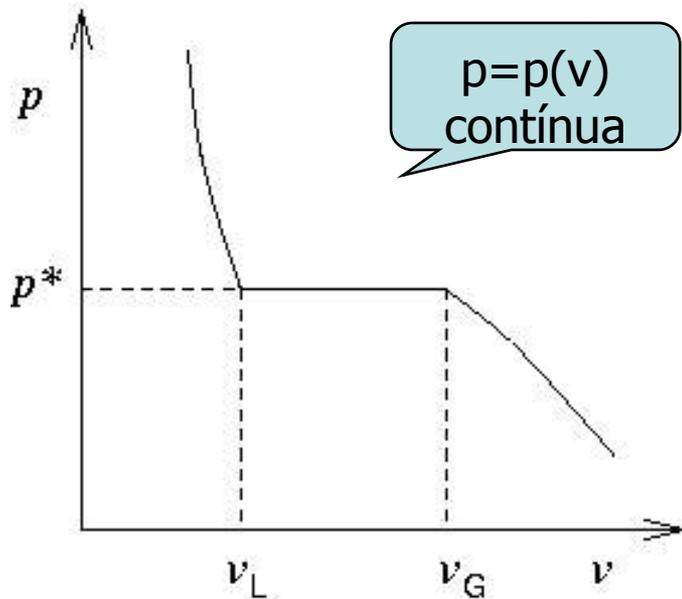
$$\ell_e = T^* \Delta s = T^* (s_G - s_L)$$

$\ell_e = L_e / N$ = quantidade de calor necessária para evaporar 1 mol do líquido

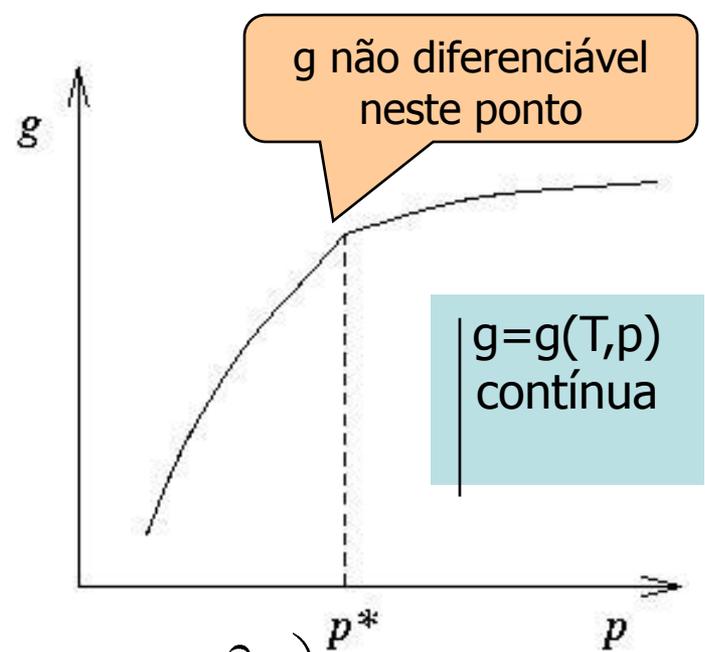
s_G e s_L = ctes durante a transição de fase



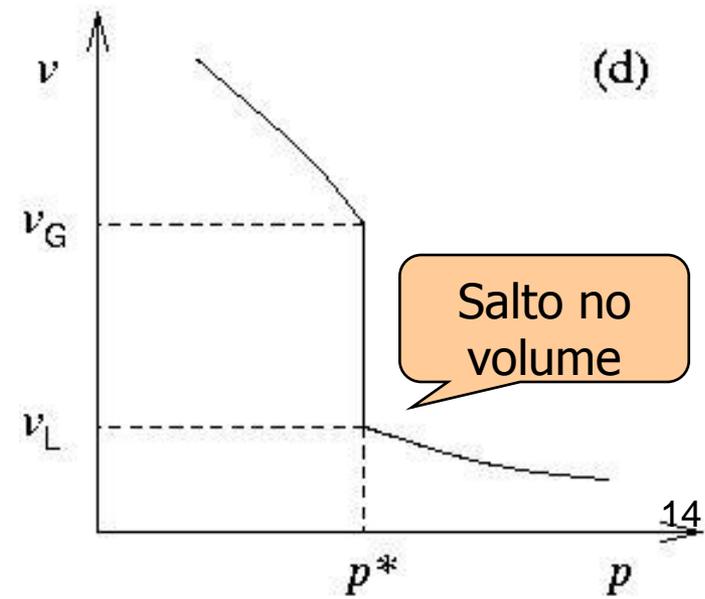
$-p = \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$

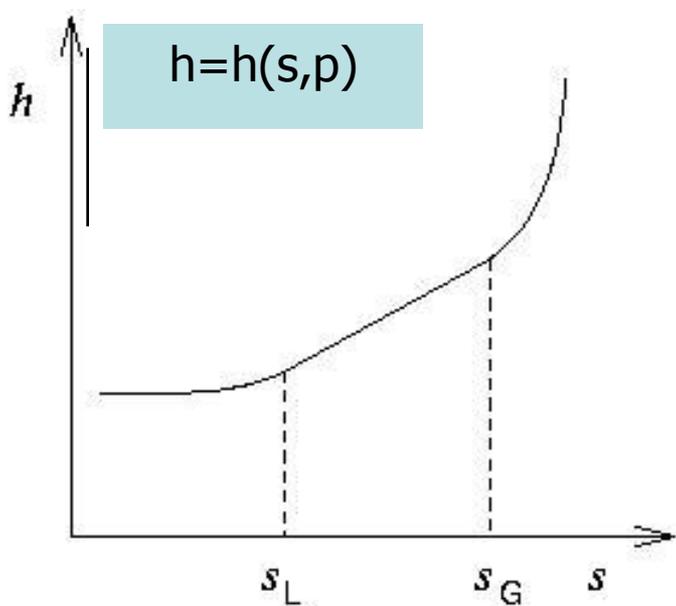


invertendo

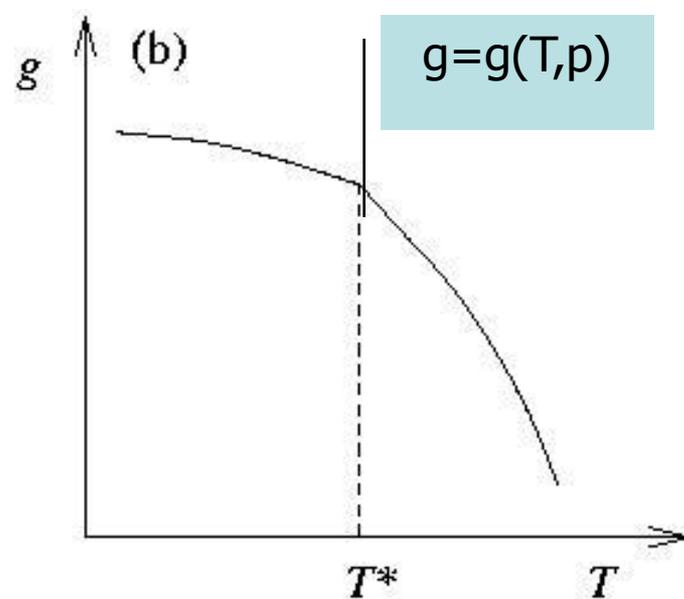


$v = \left. \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$



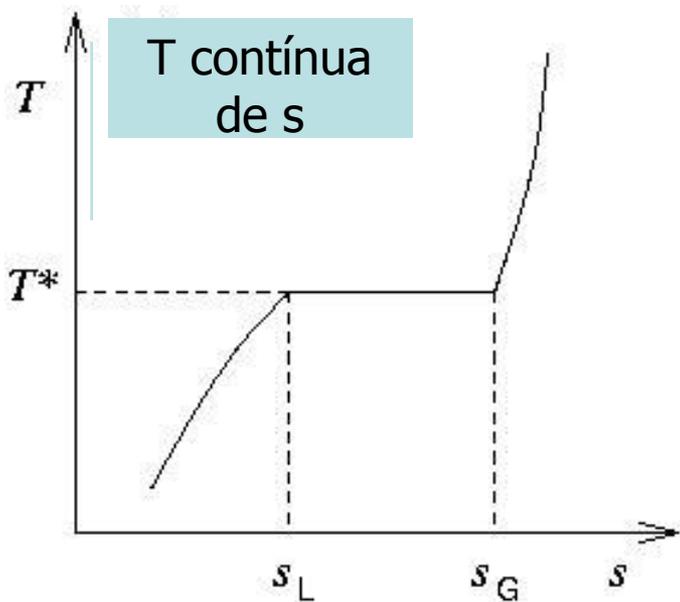


$p = \text{cte} = p^*$

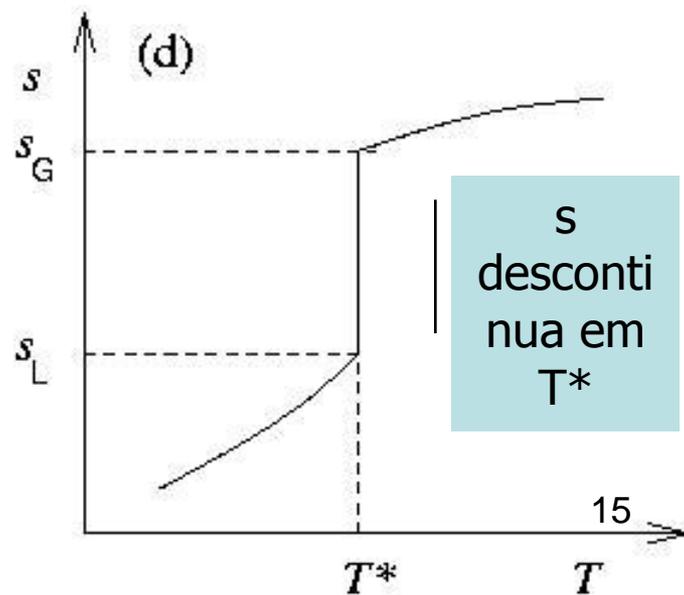


$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p$

$-s = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$

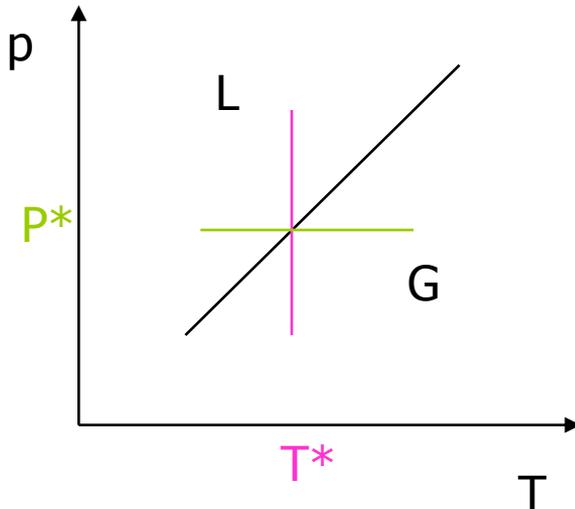


invertendo



Portanto no diagrama T-p

☀ Consideramos a linha de coexistência L-G

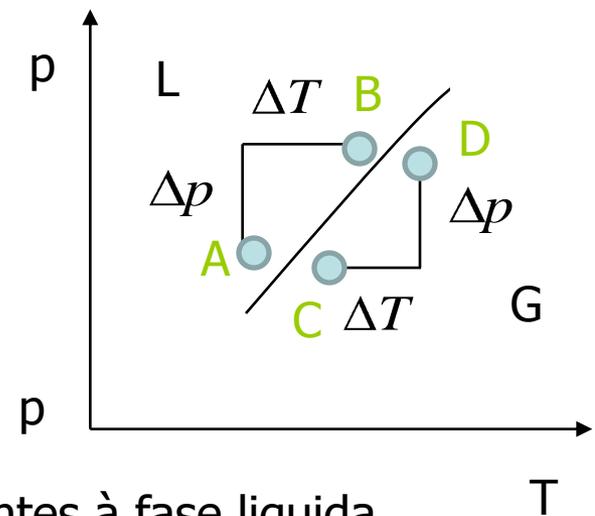


☀ Seguindo a linha $p=p^*=cte$, T varia, e temos uma descontinuidade em s

☀ Seguindo a linha $T=T^*$, p varia, temos descontinuidade em v quando atravessamos (T^*,p^*) .

☀ Em uma **transição de fase de primeira ordem** ou transição **descontínua** v e s têm um salto quando se atravessa a linha de coexistência no diagrama de fase.

Equação de Clausius-Clapeyron



A e B próximos à curva de coexistência e pertencentes à fase líquida
 C e D próximos à curva de coexistência e pertencentes à fase gasosa.

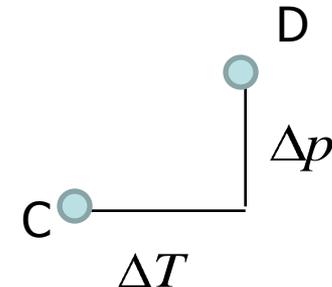
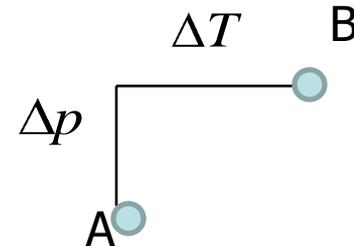
$$dg = -sdT + vdp \quad \left. s = -\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$$

Pelo lado do líquido

$$g_B - g_A \approx -s_L \Delta T + v_L \Delta p = \Delta g_1$$

Pelo lado do gás:

$$g_D - g_C \approx -s_G \Delta T + v_G \Delta p = \Delta g_2$$



A medida em que nos aproximamos da curva de coexistência:

Por que?

$$\Delta g_1 \cong \Delta g_2$$

$$\Delta p \quad \text{e} \quad \Delta T \rightarrow 0$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L}$$

Equação de Clausius-Clapeyron

OBTER!!

ou

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_e}{T(v_G - v_L)}$$

pois $\ell_e = T(s_G - s_L)$

ℓ_e calor latente de vaporização; T temperatura de transição

Equação de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_e}{T(v_G - v_L)}$$

“A inclinação da curva de coexistência é totalmente determinada pelas propriedades das fases que coexistem”

Equação de Clausius-Clapeyron



Também vale para a transição líquido-sólido

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_f}{T(v_L - v_S)}$$

$$\ell_f = T(s_L - s_S)$$

Calor latente de fusão



Também vale para a transição sólido-vapor

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{subl}}{T(v_G - v_S)}$$

$$\ell_{subl} = T(s_G - s_L)$$

Se: $v_G \gg v_L$

E se: $v_G \approx \frac{RT}{p}$ (Gás ideal)

E supondo que ℓ_e seja constante.

A partir da equação de Clausius-Clapeyron podemos obter:

$$p = p_0 \exp(-\ell_e / RT) \quad \text{Deduzir !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!}$$

Linha de coexistência líquido-gás

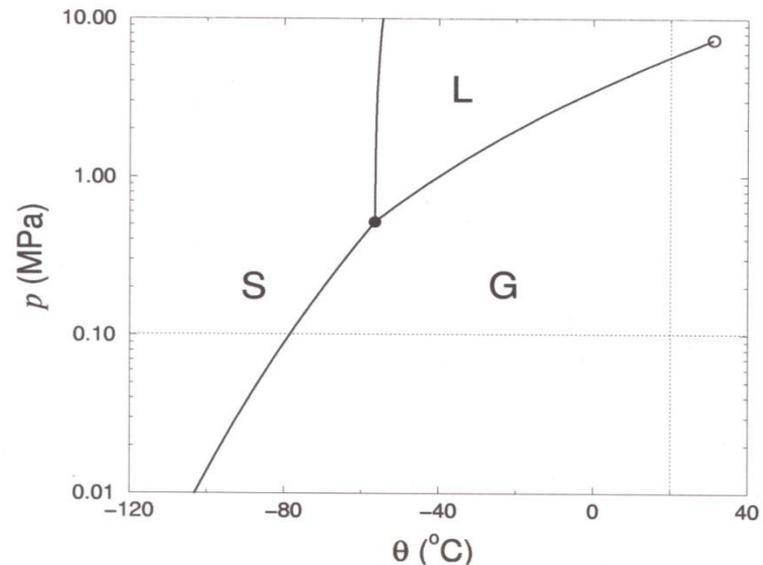
Para uma substância em que

$$v_S < v_L < v_G$$

Temos: $\frac{dp}{dT} > 0$

Em todas as linhas de transição.

Exemplo: CO_2



Água

$$v_L < v_S$$

$$v_{\text{agua}} < v_{\text{gelo}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_f}{T(v_L - v_S)} < 0$$

