Termodinâmica Avançada

Aula 05

Criticalidade e Transições de Fase

James Moraes de Almeida

Bibliografia

- Mário José de Oliveira — Termodinâmica, capítulo sobre transições de fase.
- McQuarrie & Simon — Physical Chemistry: A Molecular Approach.
- Atkins & de Paula — Físico-Química, v. 1.

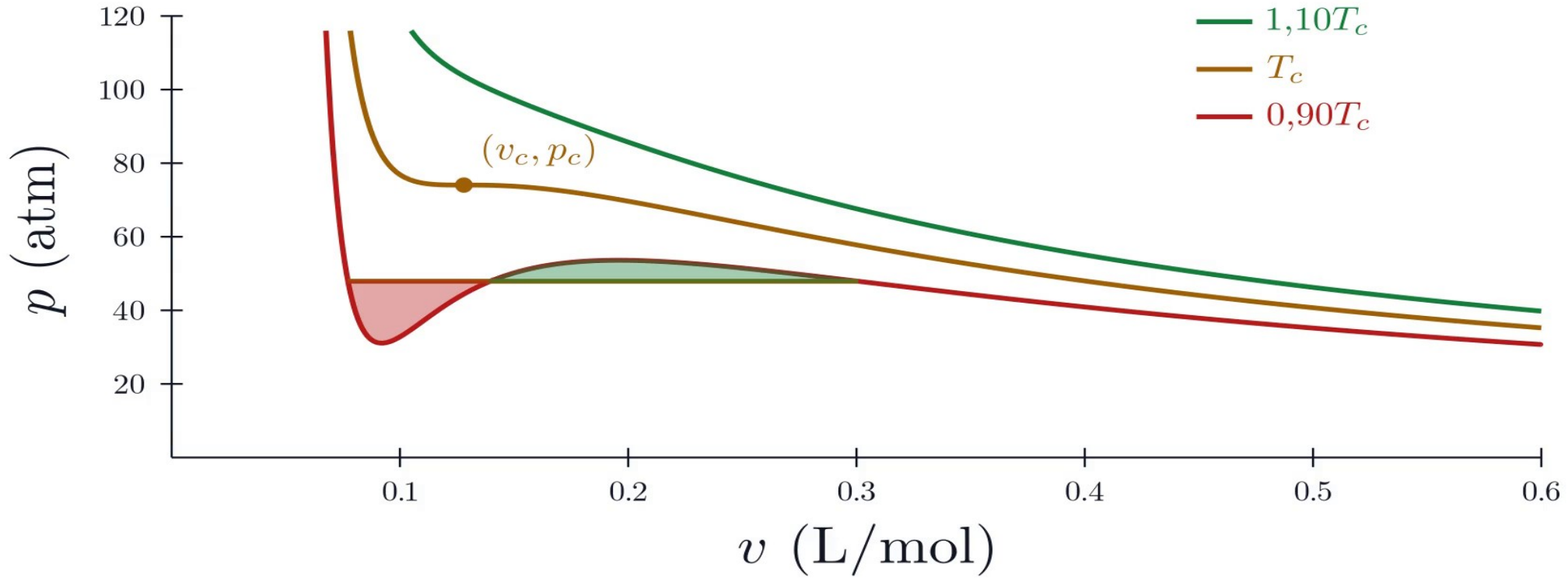
Retomando: gás de van der Waals

- Na Aula 04 introduzimos a equação de estado de van der Waals:
  - $(\mathrm{p} + \mathrm{a}/\mathrm{v}^2)(\mathrm{v} - \mathrm{b}) = \mathrm{RT}$
- O parâmetro a corrige a atração intermolecular.
- O parâmetro b corrige o volume próprio molecular.
- Nesta aula investigaremos condensação, coexistência de fases e criticalidade.

Isotermas de van der Waals

$$A_{\text{abaixo}} = A_{\text{acima}}$$

A pressão de coexistência é aquela para a qual as duas áreas são iguais.



O laço de van der Waals: instabilidade

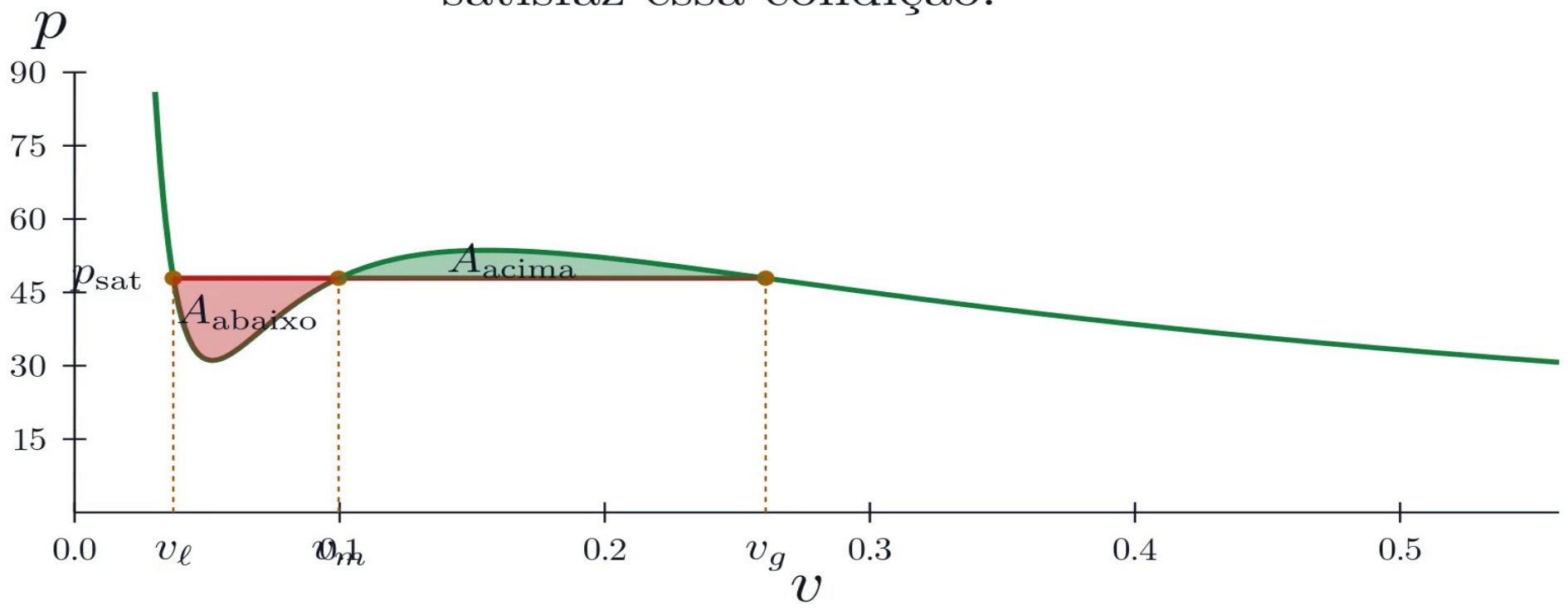
- No laço existe um trecho com derivada positiva:

- Aumentar o volume aumentaria a pressão
  - Esse trecho é mecanicamente instável.
- O fluido separa-se em líquido e vapor.
  - Apresenta um patamar de pressão constante.
- A construção de Maxwell determina a pressão desse patamar.

Construção de Maxwell (áreas iguais)

A igualdade das áreas determina a pressão de coexistência p_{sat}.

Desloca-se o patamar até que as duas áreas se igualem; uma única altura satisfaz essa condição.



O ponto crítico

- Ao aumentar a temperatura, o intervalo de coexistência diminui.
  - Em T_c ele se reduz a um único ponto.
- A isoterma crítica apresenta uma inflexão horizontal em $T = T_c$:
  - $(\partial p/\partial v)_T = 0 \quad e \quad (\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$
- Acima de T_c não há fronteira entre líquido e vapor.
  - O sistema forma um fluido supercrítico.
    - Entraremos em mais detalhes no futuro.

Ponto crítico do gás de van der Waals

11. Avaliamos a equação de estado no ponto crítico

$$v_c = 3b \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

Escrevemos $a/(9b^2)$ com o denominador comum $27b^2$.

$$p_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{3a}{27b^2}$$

Lei dos estados correspondentes

Partimos da equação de estado molar de van der Waals:

$$(p_r p_c + \frac{a}{(v_r v_c)^2})(v_r v_c - b) = R T_r T_c$$

Aplicamos $(v_r v_c)^2 = v_r^2 v_c^2$ ao denominador.

$$(p_r p_c + \frac{a}{v_r^2 v_c^2})(v_r v_c - b) = R T_r T_c$$

Exercício em sala

- Para o CO_2: T_c = 304,2 K e p_c = 73,8 atm.
- (a) Estime a e b a partir de T_c e p_c.
- (b) Calcule $v_c = 3b$.
- (c) Calcule $Z_c = p_c v_c/(RT_c)$ com os valores previstos e verifique que resulta em $3/8$.
- (d) O valor experimental do CO_2 é $Z_c \approx 0{,}274$. O que a diferença revela sobre a equação de van der Waals?
- Dado: R = 0,08206 L·atm·K^{-1}·mol^{-1}.

Atividade em Python

- Faça em Python:
- 1. Trace isotermas do CO_2 abaixo, em e acima de T_c.
- 2. Marque o ponto crítico (v_c, p_c).
- 3. Faça a construção de Maxwell numa isoterma subcrítica.
- 4. Identifique v_ℓ e v_g e discuta a aproximação de T_c.
- O uso de IA é permitido como apoio ao código, o importante é explicar a termodinâmica.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br