



UNICAMP

*Instituto de Química da UNICAMP*

# **Equilíbrio e Transições entre Fases**

Candidato: Raphael Nagao

# **Estrutura da Aula**

## **A) Equilíbrio entre fases**

- A1) Princípios extremos e condição de equilíbrio;
- A2) Potencial químico: derivação;
- A3) Equações de Clapeyron e Clausius-Clapeyron;

## **B) Fases com multicomponentes**

- B1) Regra de fase de Gibbs e teorema de Duhem;
- B2) Sistemas binários e ternários;
- B3) Construção de Maxwell e regra da alavanca;

## **C) Transições entre fases**

- C1) Teoria de Landau e classificação de Ehrenfest;
- C2) Teoria de estabilidade de Gibbs e fenômenos críticos em soluções binárias;

## **D) Pontos importantes da aula**

# Bibliografia

## A) Livro texto

1. KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. **Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures**. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.

## B) Livros complementares

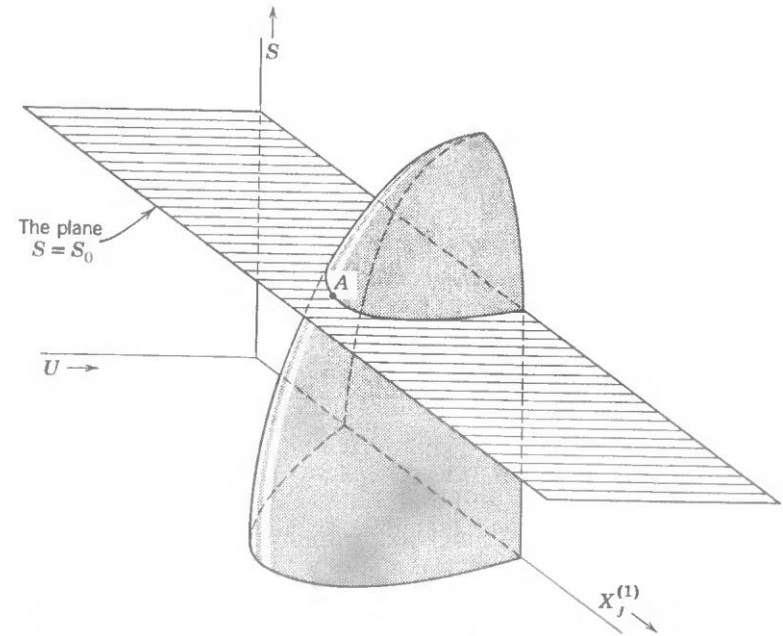
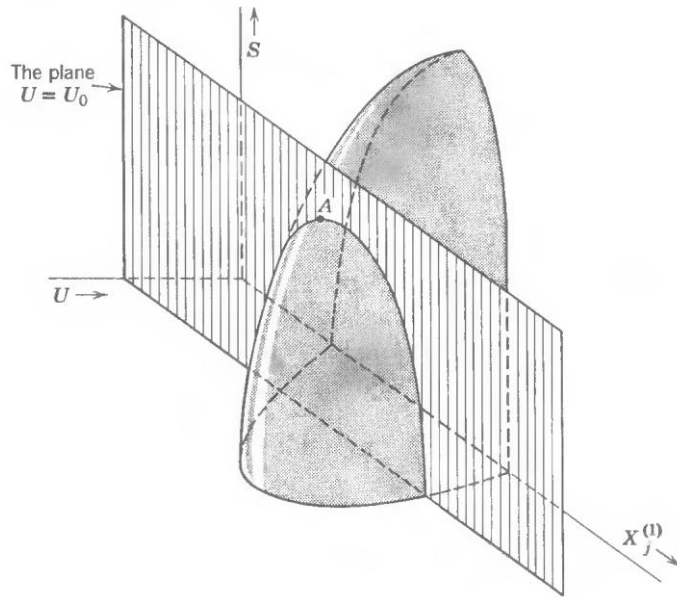
2. CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. New York: Wiley, 1985.
3. BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical Chemistry**. New York: Wiley, 1980.

## C) Livros auxiliares

4. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.
5. LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. Boston: McGraw-Hill, 2009.
6. LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances**. New York and London: McGraw-Hill, 1923.

# A) Equilíbrio entre fases

## A1) Princípios Extremos



No ponto de máximo para  $U$  constante:  $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$  e  $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$

Define-se uma função,

$$\varphi \equiv \varphi(U, X) = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$$

Diferenciação total para uma função de estado,

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial U}\right)_X dU + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial X}\right)_U dX$$

Deriva-se os dois lados da equação por  $(\partial/\partial X)_S$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_U \quad \text{em que, } \varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$$

Pode-se escrever,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \varphi \left(\frac{\partial\varphi}{\partial U}\right)_X + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_U \quad \text{no ponto de mínimo, } \varphi = 0$$

Sabendo-se que,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S\right]_U = \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left[ - \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \right] \right\}_U$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U - \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X \partial S}\right)_X$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U$$

“Indissociabilidade entre o máximo de entropia e o mínimo de energia”

## Extremização da Entropia

Em reações químicas ( $T$  e  $P$  ctes),  $G \equiv H - TS \Leftrightarrow G = U + PV - TS$

Logo,  $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

$$dG = Td_eS - PdV + PdV - Td_iS - Td_eS \Leftrightarrow dG = Td_iS \leq 0$$

Pode-se escrever,

$$\frac{dG}{dt} = -T \frac{d_iS}{dt} \leq 0$$

Variação de entropia em termos de Forças ( $F$ ) e Fluxos ( $J$ ) termodinâmicos,

$$d_iS = \sum_k F_k dX_k \geq 0$$

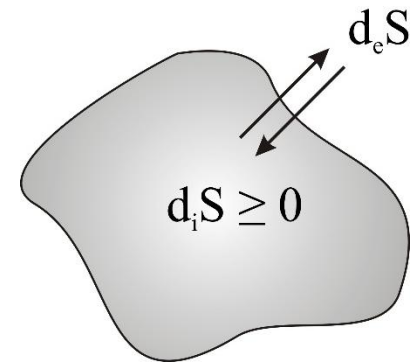
$$\frac{d_iS}{dt} = \sum_k F_k J_k \geq 0; \quad J_k = \frac{dX_k}{dt}$$

Notação de Prigogine:  $dS = d_eS + d_iS$

$$\oint dS = \oint d_eS + \oint d_iS = 0$$

$$\oint d_eS \leq 0$$

$$\oint d_iS \geq 0$$



Pela conservação de energia,

$$dU = T(d_eS + d_iS) - PdV + \sum_k \mu_k (d_eN_k + d_iN_k)$$

Theóphile De Donder considerou o calor não-compensado de Clausius como:

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_i N_k \geq 0$$

Assim, a troca de matéria e energia com as vizinhanças pode ser escrita como:

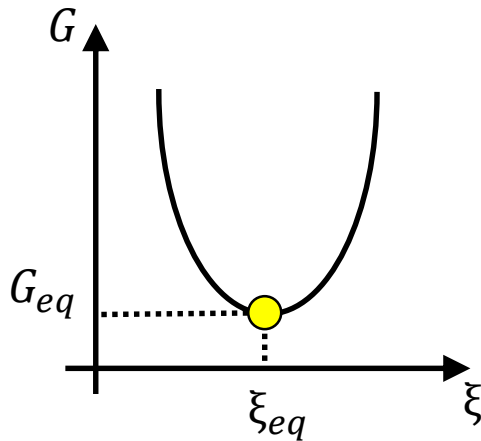
$$d_e S = \frac{dU + PdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_e N_k$$

$$A = \sum_k^n \mu_{A_k} a_{A_k} - \sum_k^m \mu_{B_k} b_{B_k}$$

*Afinidade (De Donder)*

Lembrando que em uma reação química,

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0 \Rightarrow dG = -\sum_k A_k d\xi_k \Leftrightarrow -A_k = \left( \frac{dG}{d\xi_k} \right)_{P,T}$$



“À medida que a reação procede, os processos irreversíveis presentes no sistema agem a fim de diminuir a energia livre de Gibbs.”

No equilíbrio,

$$\sum_R \mu_R = \sum_P \mu_P$$

## A2) Potencial Químico

Definição de Energia Livre de Gibbs ( $G$ ),

$$G \equiv H - TS$$

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{P,T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N_k} + G \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \right)_{P,N_k}$$

Pela regra da cadeia,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N_k} - \frac{G}{T^2} \iff \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N_k} - G}{T^2}$$

Podemos escrever,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{-ST - G}{T^2} \iff \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = -\frac{H}{T^2} \quad \text{Equação de Gibbs-Helmholtz}$$

Logo,

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial N_k} \left( -\frac{H}{T^2} \right) \iff \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_k}{T} \right) = -\frac{H_{m,k}}{T^2}$$



Para uma dada pressão  $P_0$  e temperatura  $T_0$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_k}{T} \right) = -\frac{H_{m,k}}{T^2} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{\mu(P_0, T)}{T} = \frac{\mu(P_0, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{H_{m,k}(P_0, T)}{T^2} dT}$$

Definição de Energia Interna ( $U$ ):

$$\boxed{U \equiv TS - PV + \sum_k \mu_k N_k}$$

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_k \mu_k dN_k + \sum_k N_k d\mu_k$$

Condições de  $P$ ,  $T$  e  $\mu$  constantes,

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad \Rightarrow \quad \boxed{SdT - VdP + \sum_k N_k d\mu_k = 0}$$

***Equação de Gibbs-Duhem***

Pode-se escrever,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Assim temos a expressão geral,

$$\mu(P, T) = \underbrace{\left(\frac{T}{T_0}\right) \mu(P_0, T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{H_{m,k}(P_0, T)}{T^2} dT}_{\mu(P_0, T)} + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Finalmente,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Para um gás ideal,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP \quad \Leftrightarrow \quad \mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

**Atividade**

$$a = \frac{P}{P_0}$$

Segundo a notação de Lewis:  $\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln a$

### A3) Equações de Clapeyron e Clausius-Clapeyron

No equilíbrio entre duas fases de um componente,

$$-S_{m,1}dT + V_{m,1}dP = -S_{m,2}dT + V_{m,2}dP \Leftrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,1} - S_{m,2}}{V_{m,1} - V_{m,2}}$$

Considerando as transições,

Sublimação:  $V_{m,s} \ll V_{m,g} \Rightarrow \Delta V_m \simeq V_{m,g}$

Vaporização:  $V_{m,l} \ll V_{m,g} \Rightarrow \Delta V_m \simeq V_{m,g}$

**Equação de Clapeyron**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{T \Delta V_m}$$

Podemos aproximar para um gás ideal,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{T} \frac{1}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_{trans}}{T} \frac{P}{RT} \Leftrightarrow$$

**Equação de Clausius-Clapeyron**

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{RT^2}$$

Para três fases: sólido (s), líquido (l) e gás (g),

$$\mu_s = \mu_l$$

sólido  $\rightarrow$  líquido

$$\frac{dP_{sl}}{dT} = \frac{\Delta H_{sl}}{T \Delta V_{m,sl}}$$

$$\mu_s = \mu_g$$

sólido  $\rightarrow$  gás

$$\frac{dP_{sg}}{dT} = \frac{\Delta H_{sg}}{T \Delta V_{m,sg}}$$

$$\mu_l = \mu_g$$

líquido  $\rightarrow$  gás

$$\frac{dP_{lg}}{dT} = \frac{\Delta H_{lg}}{T \Delta V_{m,lg}}$$

Diagrama de fase  $P$  vs.  $T$  e  $P$  vs.  $V$  para um componente,

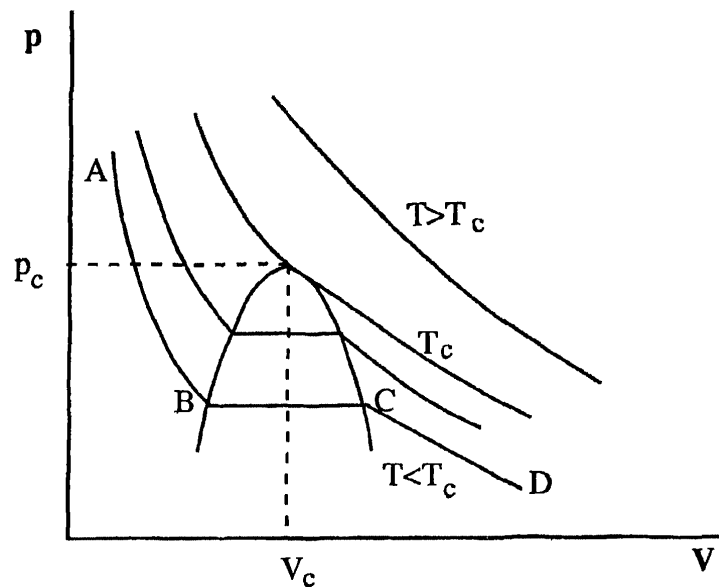
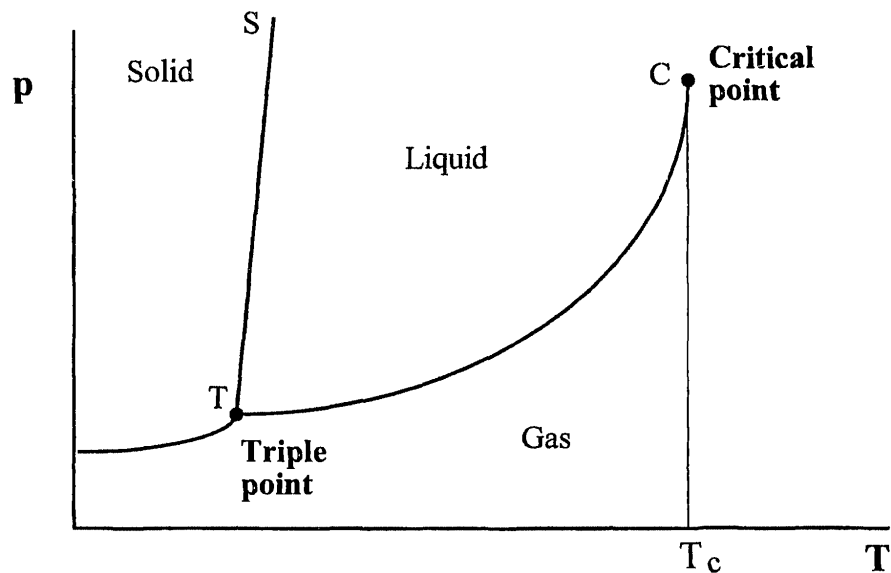
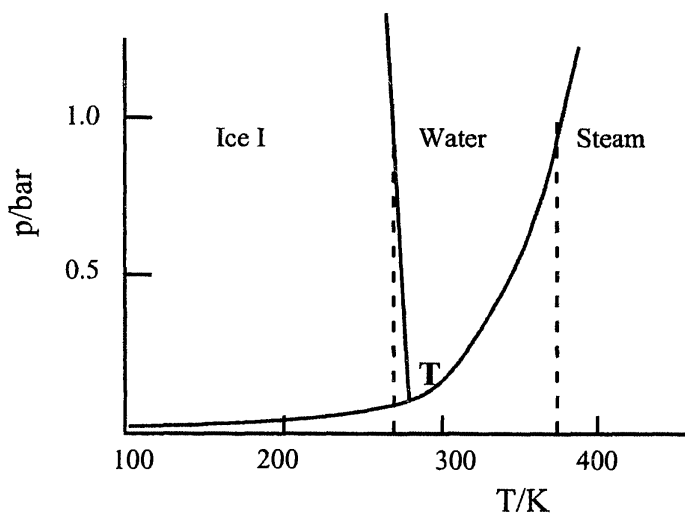


Diagrama de fase para a água,



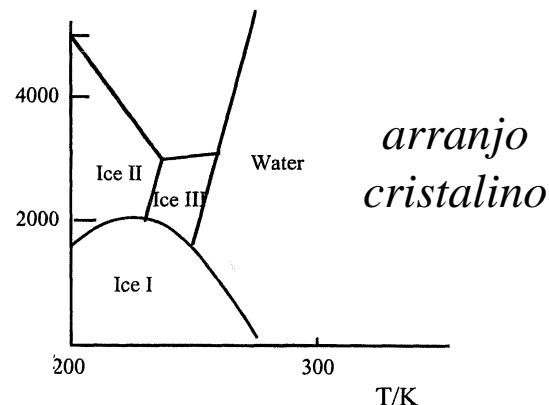
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{T\Delta V_m}$$

$$\Delta H_{trans} > 0$$

$$\frac{dP}{dT} > 0 \Rightarrow \Delta V_m > 0$$

$$\frac{dP}{dT} < 0 \Rightarrow \Delta V_m < 0$$

Diagrama de fase para o gelo,



Interação molecular:  $P, V, T$   
Interação entre spins:  $M, H, T$

## B) Fases com multicomponentes

### B1) Regra de fase de Gibbs e teorema de Duhem

$$\mu_1^s(P, T) = \mu_1^l(P, T) = \dots = \mu_k^i(P, T)$$

- $(C - 1)$  frações molares como variáveis intensivas independentes;
- $P(C - 1)$  frações molares em  $P$  fases distintas;
- 2 variáveis intensivas independentes: Pressão e Temperatura;

$$f = P(C - 1) + 2$$

$$\sum_i^P \sum_k^C x_k^i = 1$$

- Podem ser escritas  $(P - 1)$  equações;
- $C(P - 1)$  equações totais para  $C$  componentes;

$$\sum_i^P \sum_{k=1}^C \mu_k^i = 0$$

$$f = P(C - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2$$

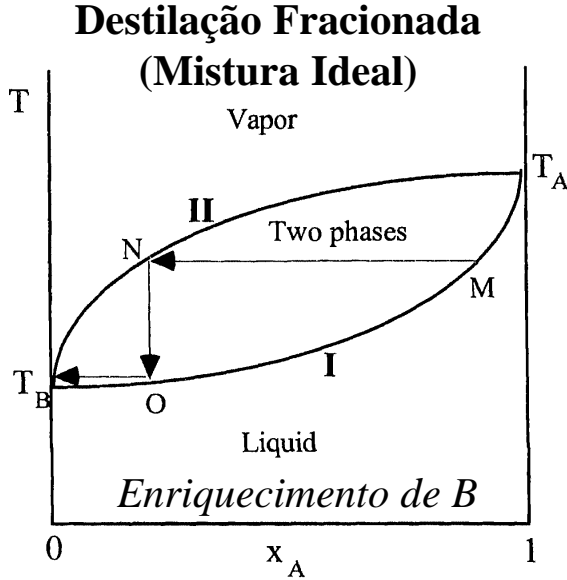
Se os componentes reagem entre si,

#### **Regra de Fase de Gibbs**

$$f = C - R - P + 2$$

**Teorema de Duhem:** “independente do número de fases, componentes e reações químicas, se o número de mols inicial de todos os componentes for especificado, o estado de equilíbrio em um sistema fechado será descrito por 2 variáveis independentes”

## B2) Sistemas binários e ternários

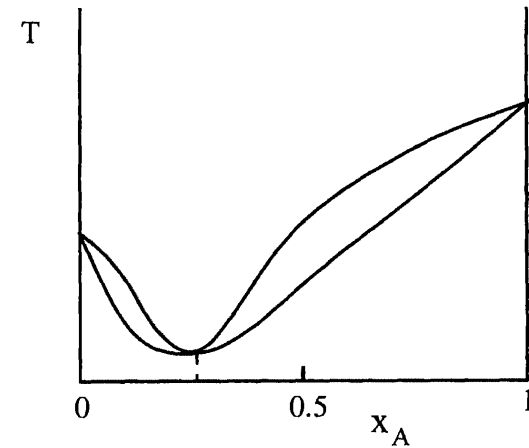


$$f = C - P + 2$$

$$f = 2 - 2 + 2$$

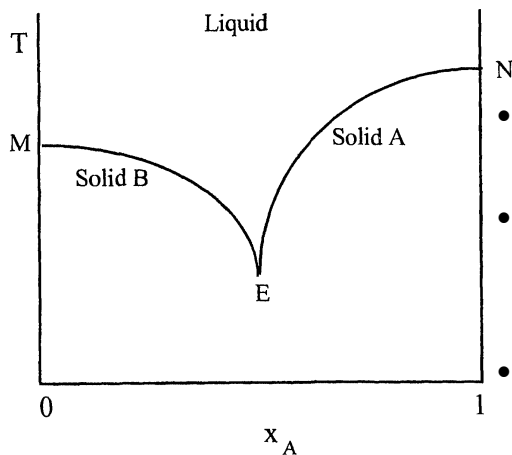
$T$  e  $x_A$

## Mistura Azeotrópica: Líquido-Gás



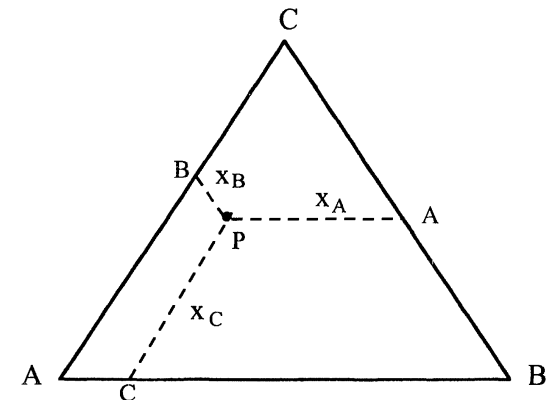
- $T$  de ebulição constante para um  $x_A$  fixo como se fosse uma substância pura;
- Desvios positivos da Lei de Raoult forma azeótropo de mínimo (ou azeótropo positivo);
- Não permite separação de fases por destilação simples;

## Mistura Eutética: Sólido-Líquido

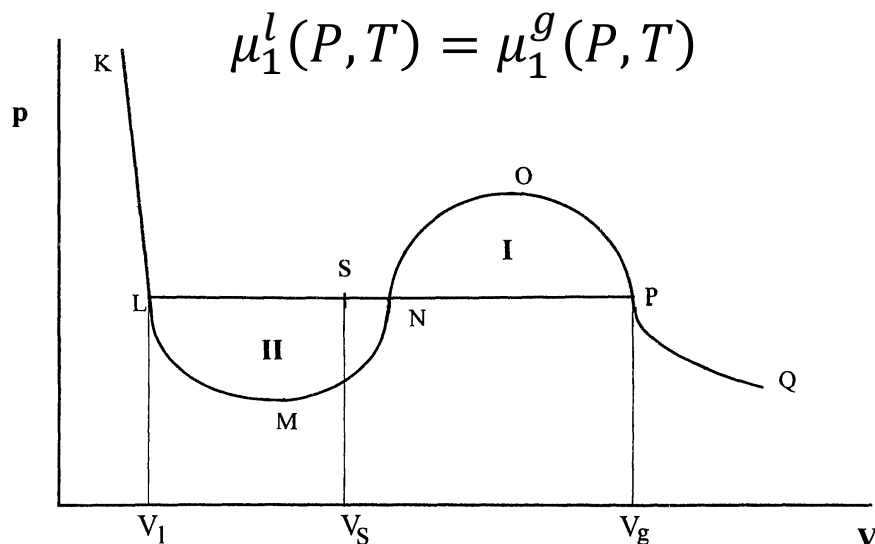


- $T$  de fusão menor do que a substância pura;
- Liga de A e B se comporta como substância pura em E (e.g. Cu e Sn);
- Ponto E ( $f = 1$ ): três fases em equilíbrio;

## Diagrama de Fração Molar Ternário



### B3) Construção de Maxwell e regra da alavanca



“A Construção de Maxwell indica que a invariância da pressão frente a mudança do volume é fisicamente possível quando os potenciais químicos das fases são equivalentes”

“Considerando o equilíbrio entre as fases, Maxwell foi capaz de prever e especificar a região de volume onde há a transição de fase”

$$\int_P^O d\mu = \int_P^O V_m dP + \int_O^N V_m dP + \int_N^M V_m dP + \int_M^L V_m dP = 0$$

Considerando a relação:  $V_s = xV_g + (1 - x)V_l$

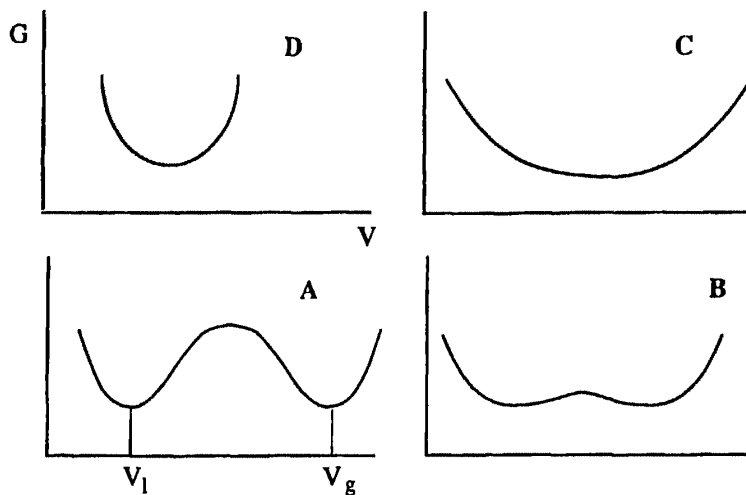
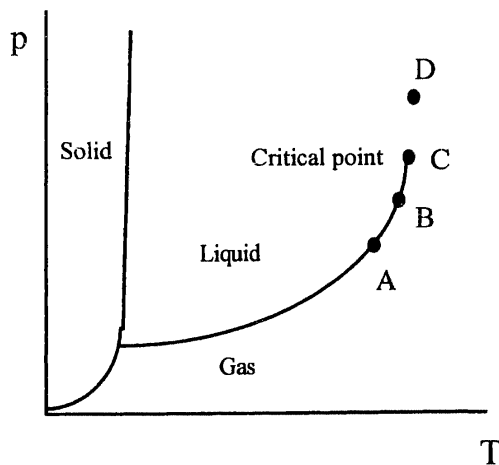
$$x = \frac{V_s - V_l}{V_g - V_l} = \frac{SL}{LP} \iff (SP)x = (SL)(1 - x)$$

**Regra da Alavanca**

“Determina a proporção das fases em equilíbrio”

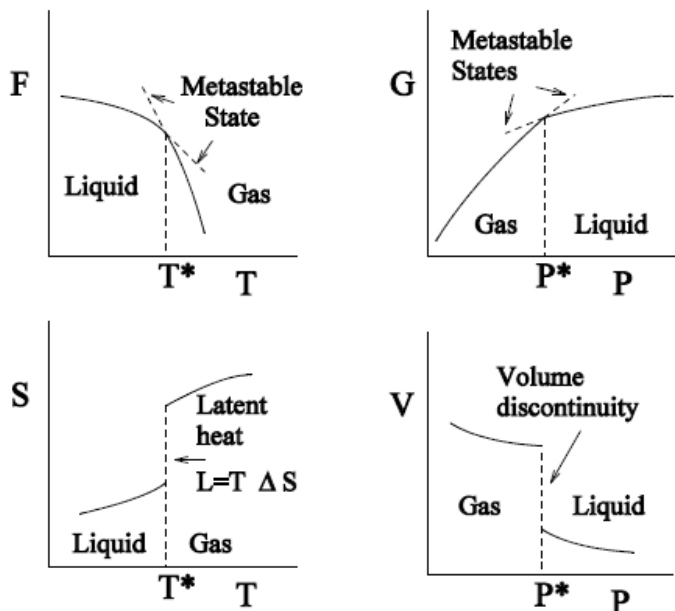
# C) Transições entre fases

## C1) Teoria de Landau



## C1) Classificação de Ehrenfest

1ª ordem: transição descontínua na primeira derivada



$$C_P = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{P, N_k}$$

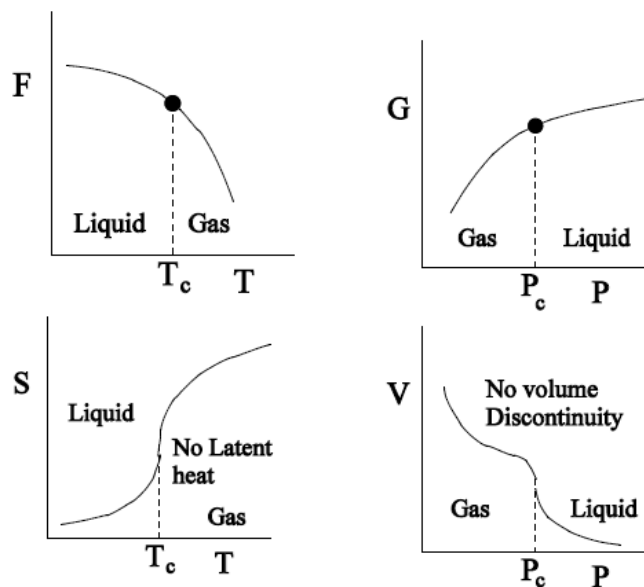
$$\Delta T \rightarrow 0$$

$$C_P \rightarrow \infty$$

$$-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P, N_k}$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_k}$$

2ª ordem: transição descontínua na segunda derivada





Ao se aproximar do ponto crítico, alguns parâmetros divergem e outros tendem a zero,

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ V \rightarrow V_c}} \kappa = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ V \rightarrow V_c}} \left[ -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] = \infty$$

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ V \rightarrow V_c}} \alpha = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ V \rightarrow V_c}} \left[ \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \infty$$

“A **Teoria de Landau** falha em prever as observações experimentais (e.g os expoentes críticos:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ). Isto ocorre por que a teoria não leva em consideração as flutuações ao redor do ponto crítico.”

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ V \rightarrow V_c}} \Delta H_{trans} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ V \rightarrow V_c}} \left( T \Delta V_m \frac{dP}{dT} \right) = 0$$

$$C_V \propto (T - T_c)^\alpha$$

Teoria:  $\alpha = 0$

Experimento:  $-0.3 < \alpha < -0.2$

$$V_{m,g} - V_{m,l} \propto (T - T_c)^\beta$$

Teoria:  $\beta = 0.5$

Experimento:  $0.3 < \beta < 0.4$

$$\kappa \propto (T - T_c)^{-\gamma}$$

Teoria:  $\gamma = 1$

Experimento:  $1.2 < \gamma < 1.4$

$$V_{m,g} - V_{m,l} \propto (P - P_c)^{\frac{1}{\delta}}$$

Teoria:  $\delta = 3$

Experimento:  $4 < \delta < 5$

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{2 - \alpha}{1 + \delta} \\ \gamma = \frac{(\alpha - 2)(1 - \delta)}{1 + \delta} \end{array} \right.$$

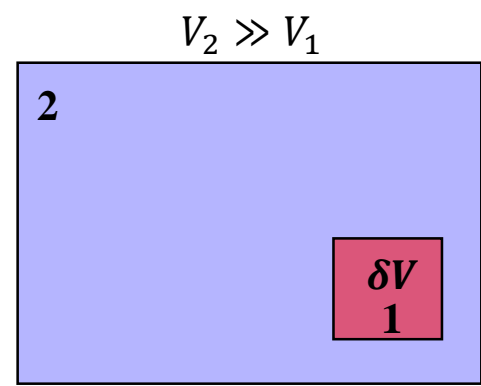
“A **Teoria da Renormalização de Grupo** é mais abrangente e não apenas prevê os valores numéricos dos expoentes críticos como também expressa uma relação entre eles”

## C2) Teoria de Estabilidade de Gibbs

Expansão em série de Taylor,  $S = S_{eq} + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots$

Uma flutuação mecânica pode ser escrita na forma,

$$S - S_{eq} = \Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} (\delta V)^2$$



*1ª e 2ª Leis da Termodinâmica*

### Relações Termodinâmicas

$$T dS = dU + P dV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em  $dU$ , temos,

$$T dS = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N_k} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N_k} dV + \sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} dN_k + P dV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pode-se escrever,

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N_k} dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N_k} + P \right] dV + \frac{1}{T} \sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} dN_k - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em  $dS$ , sabendo-se que  $S = S(T, V, N_k)$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left( \frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_k} = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} + P \right]$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} - \mu_k \right]$$

Pode-se escrever,

$$\Delta S = \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial V_1} \frac{P_1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial V_2} \frac{P_2}{T_2} \right) (\delta V)^2$$

No equilíbrio,

$$\delta S = \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V = 0 \iff \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \implies \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P}{T}$$

Reescrevendo a condição de estabilidade,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial P}{\partial V_1} \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial V_1} \left( \frac{1}{T} \right) P + \frac{\partial P}{\partial V_2} \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial V_2} \left( \frac{1}{T} \right) P \right] (\delta V)^2 < 0$$

Logo,

$$\delta^2 S = \left( \frac{\partial P}{\partial V_1} \frac{1}{T} + \frac{\partial P}{\partial V_2} \frac{1}{T} \right) (\delta V)^2 < 0$$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Leftrightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{\kappa V}$$

$$\delta^2 S = \left( -\frac{1}{\kappa T V_1} - \frac{1}{\kappa T V_2} \right) (\delta V)^2 = -\frac{(\delta V)^2}{\kappa T} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) < 0$$

$$V_1 \ll V_2$$

Concluindo,

*Estável*

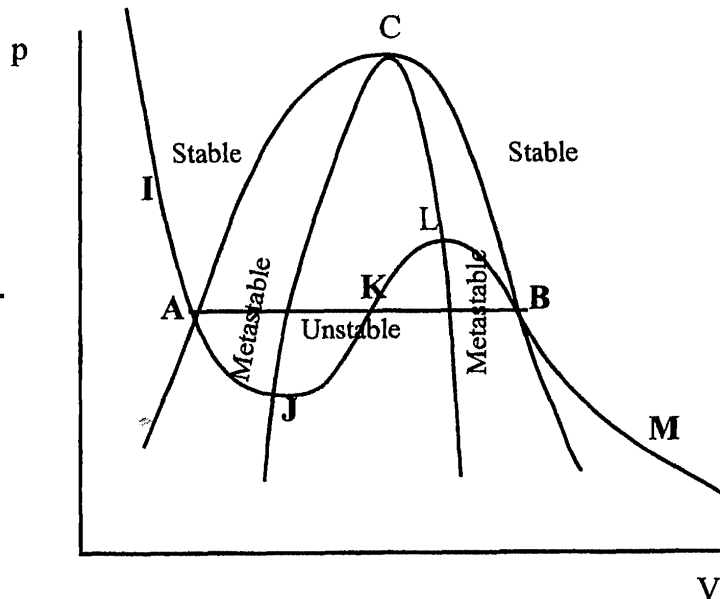
*Instável*

$$\delta^2 S = -\frac{(\delta V)^2}{\kappa T V_1} < 0$$

$$\kappa > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

$$\kappa < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$$

**Transição de Fase:**  
**Gás-Líquido**



**Metaestabilidade**

- *Líquido superaquecido → Líquido*
- *Gás supersaturado → Gás*

Para flutuações em termos de difusão,

$$\Delta S = \sum_k \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial N_{1k}} \right) \delta N_{1k} + \left( \frac{\partial S_2}{\partial N_{2k}} \right) \delta N_{2k} \right] \\ + \sum_{i,j} \left[ \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \right) \frac{\delta N_{1i} \delta N_{1j}}{2} + \left( \frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \right) \frac{\delta N_{2i} \delta N_{2j}}{2} \right] + \dots$$

Relembrando da relação,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} - \mu_k \right]$$

No equilíbrio,

$$\delta S = \sum_k \left[ \left( -\frac{\mu_{1k}}{T} \right) \delta N_{1k} + \left( -\frac{\mu_{2k}}{T} \right) \delta N_{2k} \right] = 0$$

Logo,

$$\frac{1}{T} \sum_k \mu_{1k} \delta N_{1k} = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_{2k} \delta N_{2k} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_{1k} = \mu_{2k} \\ \delta N_{1k} = -\delta N_{2k} = \delta N_k \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \left[ \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \right) \frac{\delta N_{1i} \delta N_{1j}}{2} + \left( \frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \right) \frac{\delta N_{2i} \delta N_{2j}}{2} \right] < 0$$

Substituindo,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \left[ \left[ \frac{\partial}{\partial N_j} \left( -\frac{\mu_{1i}}{T} \right) \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} + \left[ \frac{\partial}{\partial N_j} \left( -\frac{\mu_{2i}}{T} \right) \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} \right] < 0$$

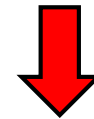
Pode-se escrever,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = - \sum_{i,j} \left[ \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} + \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} < 0$$

Temos que,

$$\left( \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \gg \left( \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right)$$

$$\delta^2 S = - \sum_{i,j} \left( \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \delta N_i \delta N_j < 0$$



$$\delta N_k = \nu_k \delta \xi_k$$

$$\delta^2 S = \sum_{i,j} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0$$

**Teorema de Duhem-Jouguet:** “o sistema que é estável frente à difusão, também é estável frente às reações químicas.”

## C2) Fenômenos críticos em soluções binárias

Em uma mistura binária, temos:

$$\mu_{11}(\delta N_1)^2 + \mu_{22}(\delta N_2)^2 + \mu_{21}\delta N_1\delta N_2 + \mu_{12}\delta N_1\delta N_2 > 0$$

A condição de estabilidade assegura que,

$$M = \begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \mu_{11} > 0 \text{ e } \mu_{22} > 0 \\ \mu_{11}\mu_{22} - \mu_{21}\mu_{12} > 0 \end{cases}$$

Considerando uma solução estritamente regular,

$$\mu_1(P, T) = \mu_1^0(P, T) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2$$

$$\mu_2(P, T) = \mu_2^0(P, T) + RT \ln x_2 + \alpha x_1^2$$

Pelo critério de estabilidade,  $\mu_{11} > 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}$

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \mu_1(P, T) = \frac{\partial}{\partial N_1} (\mu_1^0(P, T) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2)$$

Ou seja,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \mu_1^0}{\partial N_1} + \frac{RT \partial \ln x_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \ln[\alpha(1-x_1)^2]}{\partial N_1} > 0$$

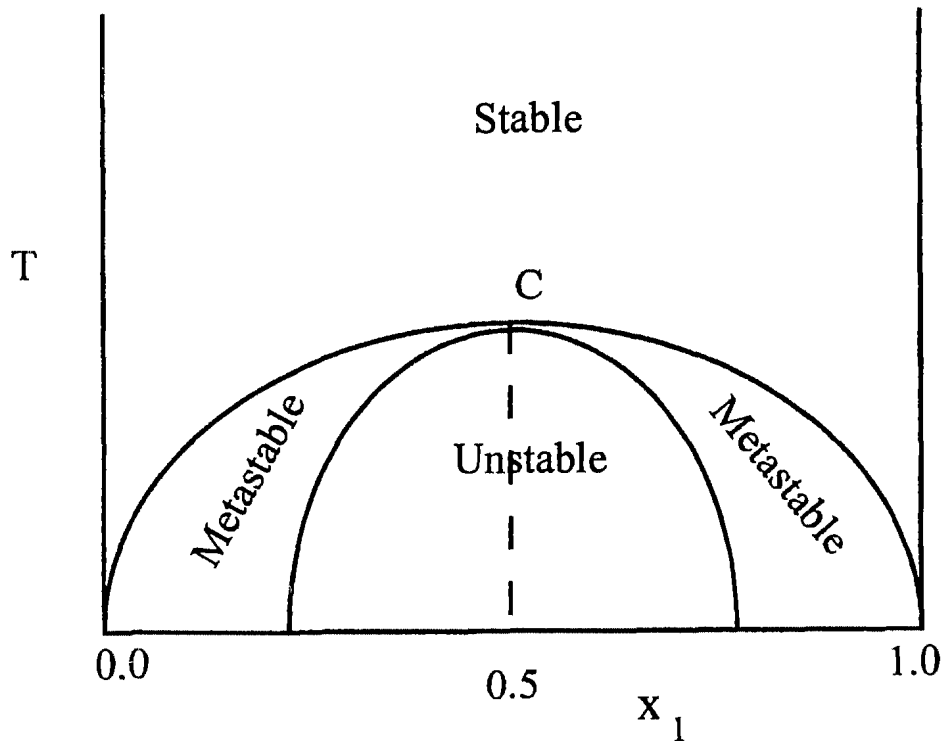
Pode-se escrever,

$$\frac{RT \partial \ln x_1}{N \partial x_1} + \frac{\alpha \partial [(1 - x_1)^2]}{N \partial x_1} = \frac{1}{N} \left[ \frac{RT}{x_1} - 2\alpha(1 - x_1) \right] > 0$$

Finalmente,

$$\left( \frac{x_1}{2\alpha} \right) \frac{RT}{x_1} - \left( \frac{x_1}{2\alpha} \right) 2\alpha(1 - x_1) > 0 \iff \boxed{\frac{RT}{2\alpha} - x_1(1 - x_1) > 0}$$

$$\boxed{T = \frac{2\alpha}{R} x_1(1 - x_1)}$$



### Soluções Miscíveis

$$\text{Acima de } T_c = \frac{\alpha}{2R} \text{ para } x_{1,c} = \frac{1}{2}$$

### Soluções Separadas

$$\text{Abaixo de } T_c = \frac{\alpha}{2R} \text{ para } x_{1,c} = \frac{1}{2}$$



## D) Pontos importantes da aula

- O sistema *extremiza* os potenciais termodinâmicos entropia e energia afim de reestabelecer o equilíbrio. Neste ponto, a *afinidade é nula*, ou seja,  $\mu_1 = \mu_2$ ;
- *Potencial químico*: equações de Gibbs-Helmholtz e Gibbs-Duhem;
- *Equação Clausius-Clapeyron* ( $\Delta H_{\text{trans}}$ ): equação de Gibbs-Duhem;
- Cálculo das variáveis independentes pela *regra de fase de Gibbs*;
- Ao atingir o ponto crítico a Teoria de Landau falha pois não leva em consideração as *flutuações*. Parâmetros como  $\kappa$  *divergem*;
- Estabilidade *mecânica* e via *difusão*. Quando há a presença de flutuações e perturbações, os processos irreversíveis *restauram* o estado de equilíbrio, *aumentando a entropia: separação de fases*;