

MICROFÍSICA DA PRECIPITAÇÃO

Prof. OSWALDO MASSAMBANI, Ph.D.
Professor Titular

Departamento de Ciências Atmosféricas IAG-USP
massambani@usp.br
Maio - Junho de 2006

Referências bibliográficas:

Rogers, R.R. and Yau, M. K.
A short course in cloud physics

Pruppacher, H.R. and Klett, J.D.
Microphysics of clouds and precipitation

Conteúdo

- ❑ Objetivos
- ❑ Introdução à microestrutura de nuvens e da precipitação
- ❑ **Equilíbrio de fases**
 - Potencial químico do vapor de água no ar úmido**
 - Calor latente da mudança de fase**
 - A equação de Clausius-Clapeyron**
 - A variação da energia livre de Gibbs no processo de nucleação homogênea**
- ❑ Aerossol atmosférico
 - A variação da energia livre de Helmholtz no processo de nucleação heterogênea
 - O equilíbrio entre gotas de solução aquosa e o ar úmido
 - A nucleação por íons
- ❑ O processo de difusão de vapor no crescimento e na evaporação de gotículas
 - O crescimento de uma população de gotículas em nuvens quentes
- ❑ A interação dinâmica entre as gotículas – O processo de colisão e coalescência
 - O crescimento de gotas na corrente ascendente
- ❑ A formação de gelo na atmosfera
 - O crescimento de cristais de gelo por difusão de vapor
 - O desenvolvimento da precipitação na fase gelo
- ❑ Composição química de hidrometeoros
- ❑ Microfísica da carga e da eletricidade atmosférica
- ❑ O sensoriamento remoto da precipitação
 - O espectro de tamanho de gotas
 - A taxa de precipitação e os parâmetros integrais e suas variabilidades

Cap. 2 - Equilíbrio de fases

Potencial químico do vapor de água no ar úmido

Calor latente da mudança de fase

A equação de Clausius-Clapeyron

A variação da energia livre de Gibbs no processo de nucleação homogênea

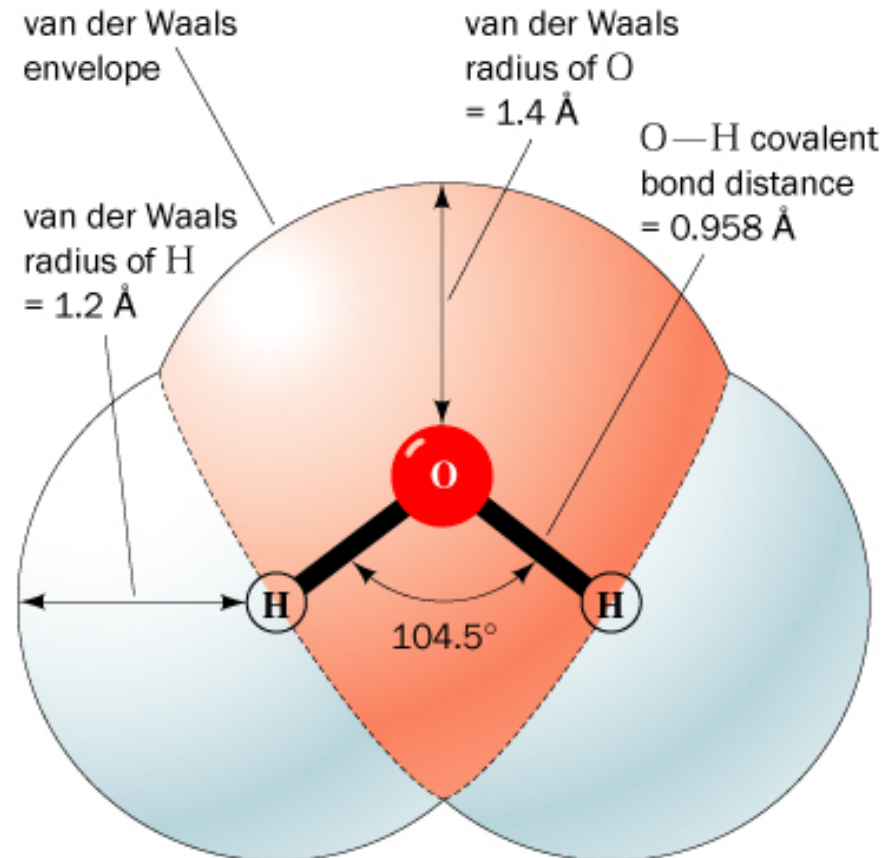
A substância água

Melting Point, Boiling Point, and Heat of Vaporization of Some Common Solvents

	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Heat of vaporization (J/g)*
Water	0	100	2,260
Methanol (CH ₃ OH)	-98	65	1,100
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	-117	78	854
Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	-127	97	687
Butanol (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH)	-90	117	590
Acetone (CH ₃ COCH ₃)	-95	56	523
Hexane (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	-98	69	423
Benzene (C ₆ H ₆)	6	80	394
Butane (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃)	-135	-0.5	381
Chloroform (CHCl ₃)	-63	61	247

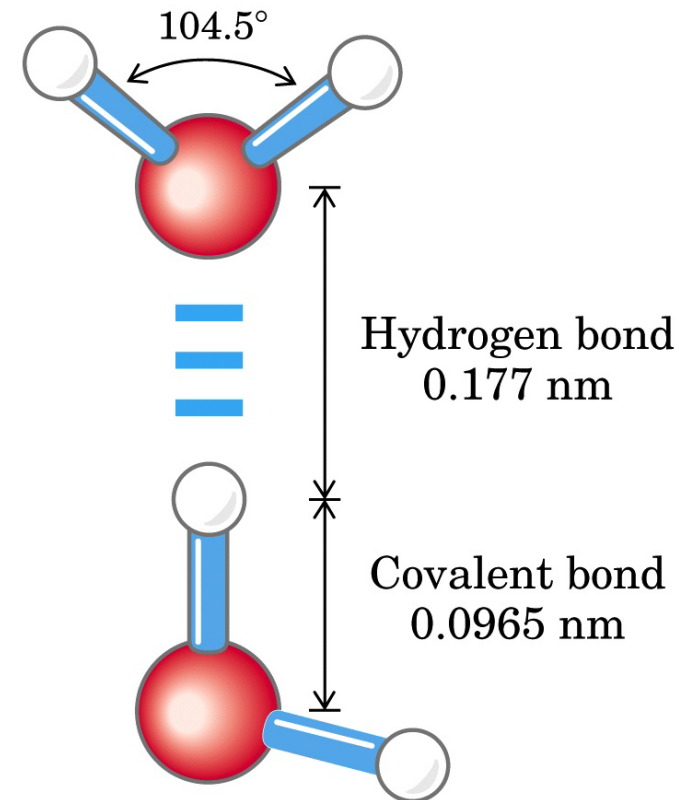
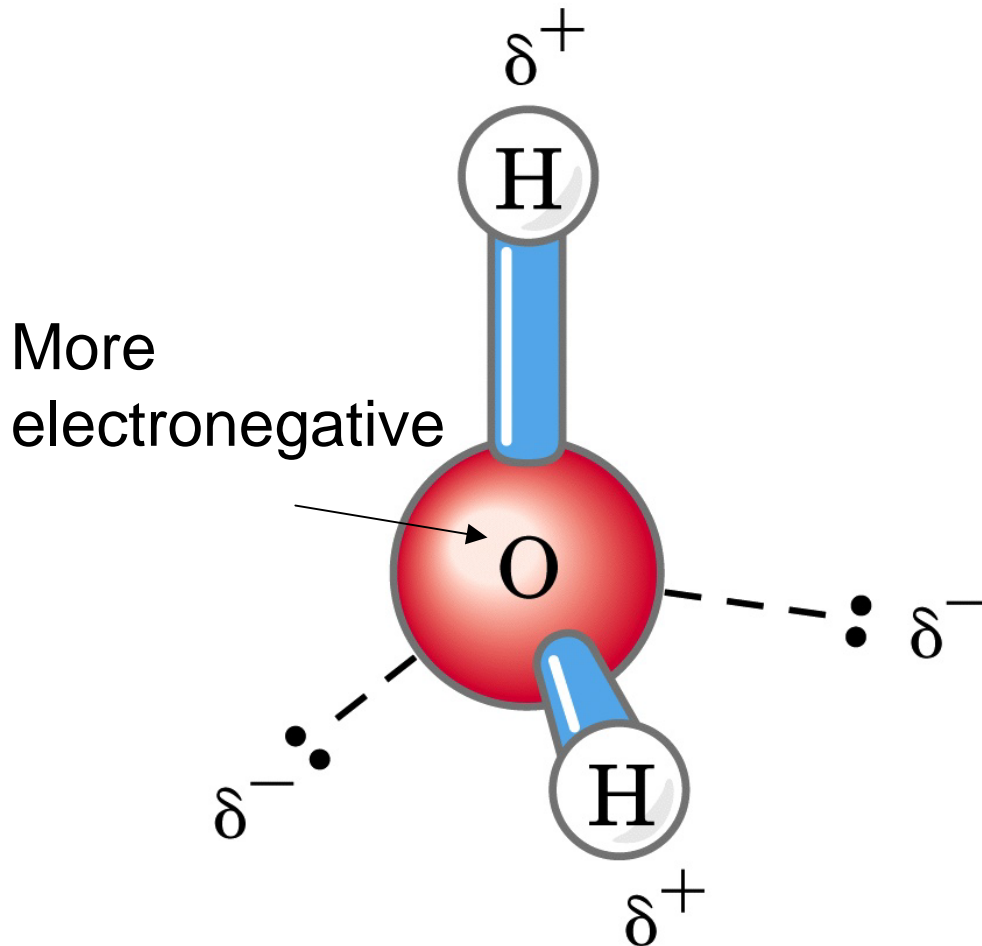
*The heat energy required to convert 1.0 g of a liquid at its boiling point, at atmospheric pressure, into its gaseous state at the same temperature. It is a direct measure of the energy required to overcome attractive forces between molecules in the liquid phase.

A estrutura da molécula de água



Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

Natureza dipolar da molécula



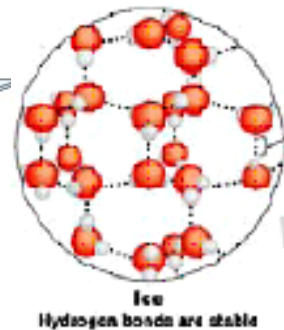
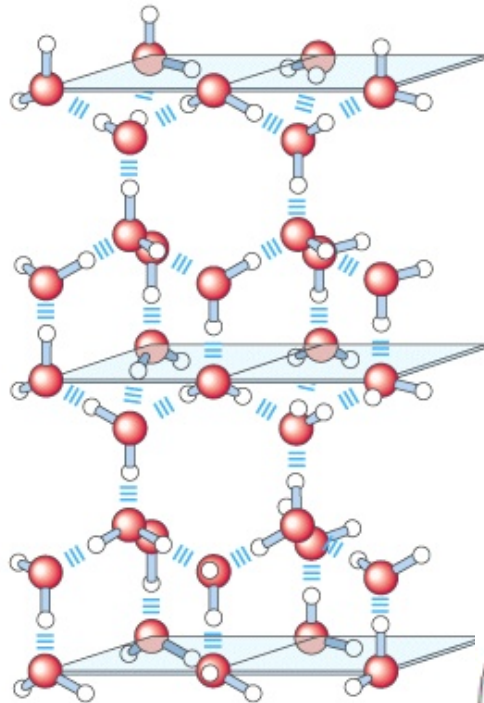
A eletronegatividade do Oxigênio polariza sua ligação covalente ao Hidrogênio.

Interações de van der Waals

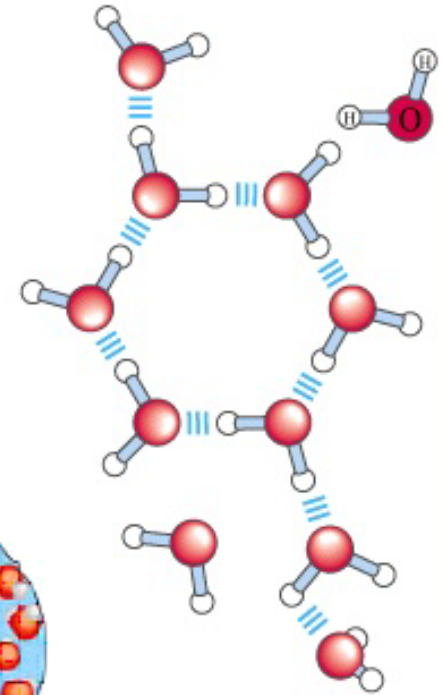
Uma forma de “ver” as moléculas covalentes é considerá-las como uma coleção de núcleos envoltos por uma “nuvem” de elétrons.

- Os elétrons dentro dessa nuvem estão sempre em movimento.
- Algumas vezes uma área da nuvem fica mais densa que outra. Isto leva à formação de um dipolo transiente dentro da molécula.
- O dipolo transiente pode induzir um dipolo na vizinhança da molécula, de modo a atrair seus elétrons.
- A atração entre os dois dipolos opostos é denominada de interação de van der Waals.

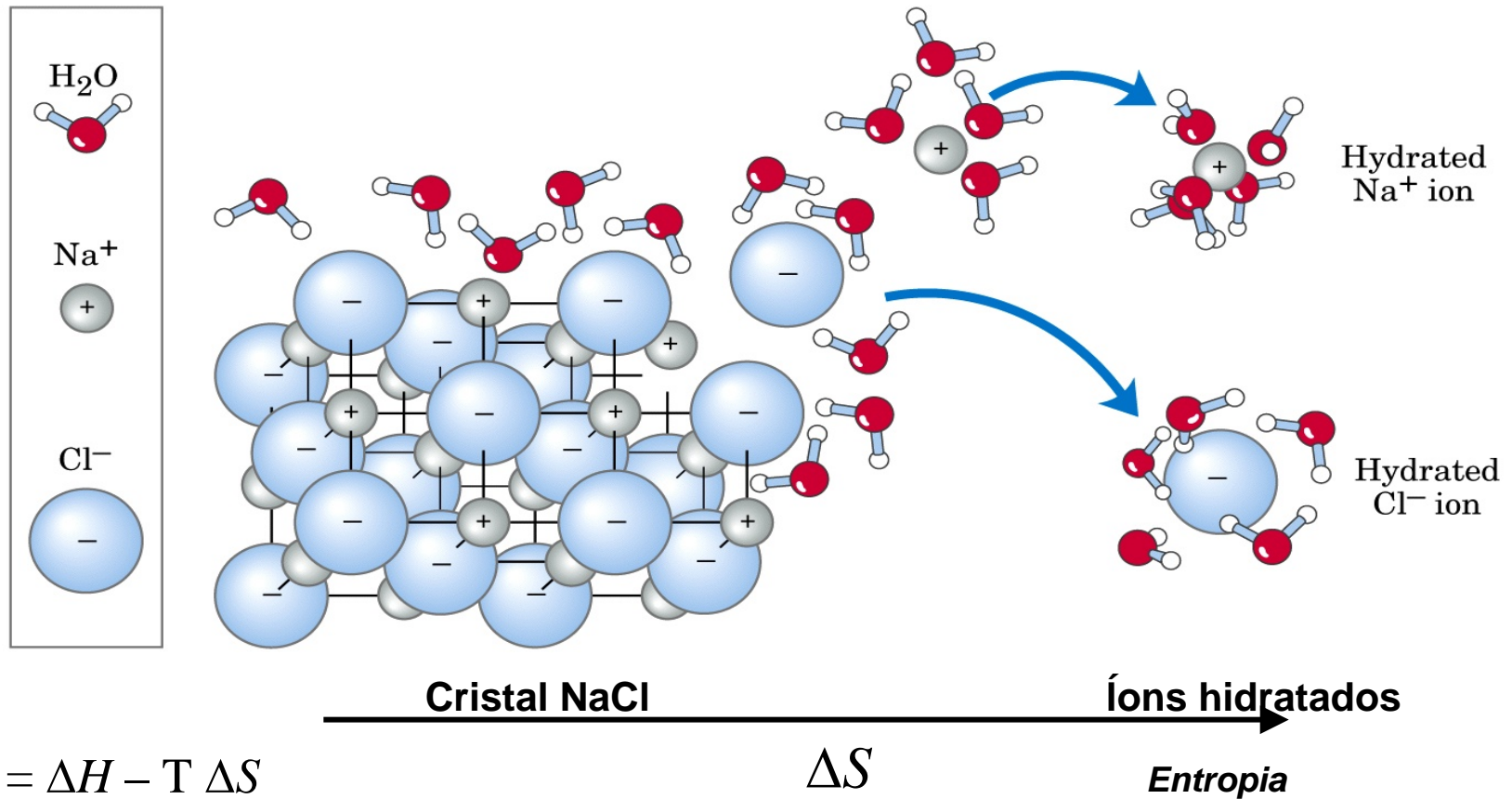
Gelo forma uma rede de 4 ligações de H por molécula de água



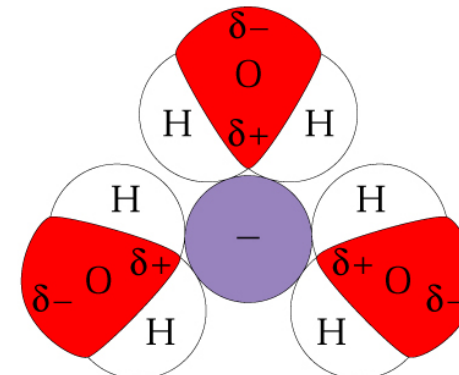
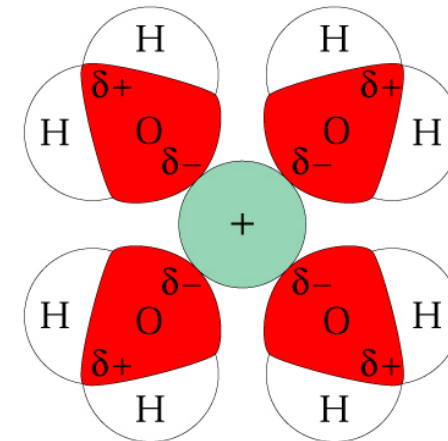
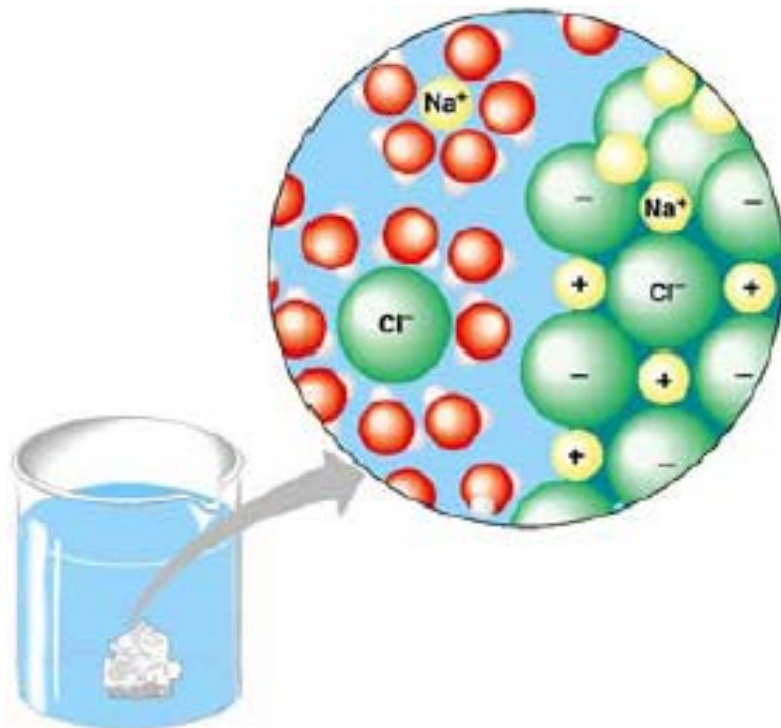
Água líquida forma aglomerados com durações médias de nanosegundos e com 3,4 ligações por molécula



A estrutura do cristal NaCl é destruída quando os aglomerados de moléculas rodeia os íons de sódio e cloro.



Orientação das moléculas de água nos íons



Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

Alta concentração de sal distorce a geometria molecular

Exercício 1:

Descrever a estrutura da substância água.

- A estrutura da molécula isolada
- A estrutura do gelo
- Interações de van der Waals
- A estrutura da água e da solução aquosa – size effect



Josiah Willard Gibbs (1839-1903)
New Haven, Connecticut, USA

O equilíbrio de fases

A massa como variável termodinâmica

A hipótese de homogeneidade de Gibbs.

Consequências:

O potencial químico.

Condições de equilíbrio heterogêneo.

Regra das fases.

A massa como variável

- Estuda-se normalmente sistemas fechados nos quais a massa é um parâmetro do sistema.
- A massa como variável necessita de uma relação com outras variáveis termodinâmicas.
- Além disso, se deve conhecer a química para caracterizar as diversas formas de massa.
- Os efeitos de superfície do sistema devem ser desprezíveis.

Hipótese de homogeneidade

Em 1875, J.W.Gibbs estabeleceu que:

- A energia interna de qualquer parte de um sistema em equilíbrio é função de sua entropia, do volume e da massa das diversas substâncias – componentes – que a formam.
- A energia interna de uma parte homogênea de um sistema em equilíbrio é função homogênea de primeira ordem de suas variáveis.

Funções homogêneas

Uma função

$$z = z(x, y)$$

é homogênea se:

$$\lambda^\alpha \cdot z = f(\lambda \cdot x, \lambda \cdot y) = \lambda^\alpha f(x, y)$$

onde λ é um parâmetro qualquer e α a sua ordem .

Teorema de Euler: Toda função homogênea de primeiro grau é igual à soma dos produtos de suas derivadas parciais por suas variáveis.

$$z(x, y) = \frac{\partial z}{\partial x} x + \frac{\partial z}{\partial y} y$$

Considere um sistema aberto, termodinamicamente homogêneo (uma única fase), o qual troca calor, trabalho e massa com o meio.

Para pequenas mudanças reversíveis a segunda lei da termodinâmica determina que o calor adicionado é expresso por TdS , onde T é a temperatura e S é a entropia do sistema.

O trabalho realizado pela pressão sobre o sistema é $-pdV$, onde p é a pressão e V é o volume do sistema.

A massa incremental adicionada é medida por dn_i , com $n_i = 1, 2, 3, \dots$ componentes do sistema.

De acordo com a primeira e a segunda lei da termodinâmica, a mudança incremental da energia interna $U = U(S, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_c)$

Equação de Gibbs

- A hipótese de Gibbs faz com que o sistema em equilíbrio homogêneo respeite a seguinte equação que ele formulou:

$$dU = T.dS - p.dV + \sum_{i=1}^n \mu_i .dn_i$$

- onde n_i representa as massas em moles de componentes do sistema e os μ_i se denominam como seus “potenciais químicos:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

Equação de Gibbs

- Como a energia interna U de um sistema é uma função homogênea:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} n_i$$

- Reconhecendo as suas derivadas:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} = -p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \mu_i$$

- se chega à eq. de Euler ou Gibbs-Duhem:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i$$

- *Diferenciando:*

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$dU = SdT + TdS - Vdp - pdV + \sum_i n_i \cdot d\mu_i + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

- *comparando com a equação fundamental:*

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

- *se chega à equação de Gibbs-Duhem:*

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i \cdot d\mu_i = 0$$

- *onde:*

$$\mu_i = \mu_i(p, T)$$

A hipótese de Gibbs faz:

$$U = U(S, V, n_i)$$

onde n_i são os números de moles dos componentes do sistema:

$$n = \sum n_i$$

Os valores molares das funções são:

$$u = \frac{U}{n} \quad s = \frac{S}{n} \quad v = \frac{V}{n} \quad x_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{fração molar}$$

A relação fundamental de um sistema homogêneo é:

$$u = u(s, v, x_i)$$

A hipótese de Gibbs assegura que:

$$U = U(S, V, n) = T.S - p.V + \mu.n$$

Entalpia

$$H = U + p.V = T.S + \mu.n$$

Energia livre de Helmholtz

$$F = U - T.S = -p.V + \mu.n$$

Energia livre de Gibbs

$$G = U - T.S + p.V = \mu.n$$

“O potencial químico de um corpo puro é a sua entalpia livre molar”:

$$\mu = u - T.s + p.v = h - T.s = f + p.v = g$$

Outras formas da equação de Gibbs

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \Rightarrow dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$H = U + pV = TS + \sum_i \mu_i n_i \Rightarrow dH = TdS - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$F = U - TS = -pV + \sum_i \mu_i n_i \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$G = U - TS + pV = \sum_i \mu_i n_i \Rightarrow dG = -SdT - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

O potencial químico

- *Das expressões dos potenciais, se obtêm as expressões para o potencial químico:*

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

- *A única que tem valor experimental é a última, pois mantém constantes as variáveis intensivas (não proporcionais a n_i).*

(Há dois tipos de variáveis) :

Intensivas: não dependem da quantidade (p.ex. densidade)

Extensivas: dependem da quantidade (p.ex. massa)

- Variáveis Intensivas

P: pressão

σ : Tensão superficial

T: Temperature (constante)

μ : Potencial químico

- Variáveis Extensivas

S: entropia

U: energia interna

N: número de átomos

V: volume

Σ : área superficial

$$dG = -SdT - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

A fração parcial molar da energia livre de Gibbs é igual ao potencial químico da componente i .

O potencial químico $\mu_i = h_i - Ts_i$

.
.
..

..... *Notas na aula...*

Valor molar parcial

- O valor molar parcial, \bar{X}_i , de uma grandeza X extensiva, em relação a um componente i é:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} dp + d\mu_i = 0$$

onde:

$$d\mu_i = -\bar{S}_i \cdot dT + \bar{V}_i \cdot dp$$

Potencial químico do vapor de água no ar úmido

.

..

..... *Notas de aula...*

Exercício 2

Discuta os critérios quantitativos para as condições de equilíbrio termodinâmico

Equilíbrio heterogêneo

- Um sistema heterogêneo possui diferentes propriedades extensivas em diversas partes, se não satisfaz:

$$n = \sum_i n_i$$

$$x = X/n$$

- Até agora, as condições de equilíbrio eram a igualdade de pressão e de temperatura.
- Devemos buscar a condição de equilíbrio de massa, sem esquecer que a matéria apresenta diversas estruturas químicas.

- Seja um sistema heterogêneo em equilíbrio, com:

$$S, V, n = \text{constante}$$

- Seu equilíbrio exige:

$$U = \text{mínima}$$

- Consideremos uma partição arbitrária em dois subsistemas 1 e 2. Devem ser satisfeitas:

$$dS_1 + dS_2 = dS = 0$$

$$dV_1 + dV_2 = dV = 0$$

$$dn_i^{(1)} + dn_i^{(2)} = dn_i = 0$$

}
}

$$dU_1 + dU_2 = dU = 0$$

- Cada porção deverá satisfazer a equação de Gibbs:

$$dU_1 = T_1 \cdot dS_1 - p_1 \cdot dV_1 + \sum_i \mu_i^{(1)} \cdot dn_i^{(1)}$$

$$dU_2 = T_2 \cdot dS_2 - p_2 \cdot dV_2 + \sum_i \mu_i^{(2)} \cdot dn_i^{(2)}$$

- Ao somar e eliminar as variáveis de 2:

$$(T_1 - T_2) \cdot dS_1 - (p_1 - p_2) \cdot dV_1 + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) \cdot dn_i^{(1)} = 0$$

onde S_1 , V_1 e n_i^1 são variáveis internas.

<i>Equilíbrio</i>	<i>Mecânico</i>	<i>Térmico</i>	<i>Químico</i>
<i>Condição</i>	$p_1 = p_2$	$T_1 = T_2$	$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$

“A condição de equilíbrio máximo em um sistema multicomponente consiste em que o potencial químico de cada componente seja o mesmo em todos os seus pontos”.

O conjunto das três condições forma o “equilíbrio termodinâmico”.

Equilíbrio e homogeneidade

Todo sistema termodinâmico em equilíbrio, seja homogêneo ou heterogêneo, satisfaz as condições de equilíbrio termodinâmico.

Um sistema homogêneo (determinante de sua matriz de coeficientes positivo), é também homogêneo segundo Gibbs.

Um sistema não homogêneo se divide em porções homogêneas, as “fases”, com superfícies que as separam intrinsecamente.

Seja um sistema com $i = 1, 2, \dots, c$ componentes

e $j = 1, 2, \dots, f$ fases.

Suas variáveis independentes são os números de moles de cada componente em cada fase, mais as duas variáveis termodinâmicas:

$$n_1^{(1)}, n_1^{(2)}, \dots, n_1^{(f)}, n_2^{(1)}, \dots, n_2^{(f)}, n_c^{(1)}, \dots, n_c^{(f)}, T, p$$

A massa total de um componente é a soma :

$$n_1 = n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots + n_1^{(f)} = \sum_{(f)} n_1^{(j)}$$

A fração molar de cada componente em cada fase

é $x_i^{(1)} = n_i^{(1)} / N_1$ com $\sum_i x_i^{(1)} = 1$

A massa total de cada fase é a soma :

$$N_1 = n_1^{(1)} + n_2^{(1)} + \dots + n_c^{(1)} = \sum_1 n_i^{(1)}$$

A fração molar de cada fase, é representada por

$$y_i = N_i / \sum_i N_i$$

Satisfazendo também:

$$\sum_i y_i = 1$$

Regra das fases

As variáveis são agora frações molares

$$x_1^{(1)}, x_1^{(2)} \dots, x_2^{(1)}, x_2^{(2)} \dots, n_c^{(f)} \quad \text{ou} \quad c \times f$$

Pois como em cada fase se satisfaz

$$\sum_i x_i^{(1)} = 1$$

Existem f equações de condições, resultando nas variáveis:

$$\text{Variables} = c \times f - f + 2 = (c - 1)f + 2$$

Além da pressão e da temperatura.

As equações de equilíbrio são

$$f - 1$$

do tipo

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(j)} = \dots \mu_1^{(f)}$$

para cada componente.

Portanto, as equações que ligam as variáveis serão:

$$Ecuaciones = c(f - 1)$$

Os graus de liberdade do sistema serão as variáveis menos as equações:

$$L = (c + 1)f + 2 - c(f - 1)$$

$$L = c - f + 2$$

$$f + L = c + 2$$

“Em um sistema multicomponente em equilíbrio, o número de fases mais o número de graus de liberdade é igual ao número de componentes mais 2”.

Calor latente da mudança de fase

... Notas de aula...

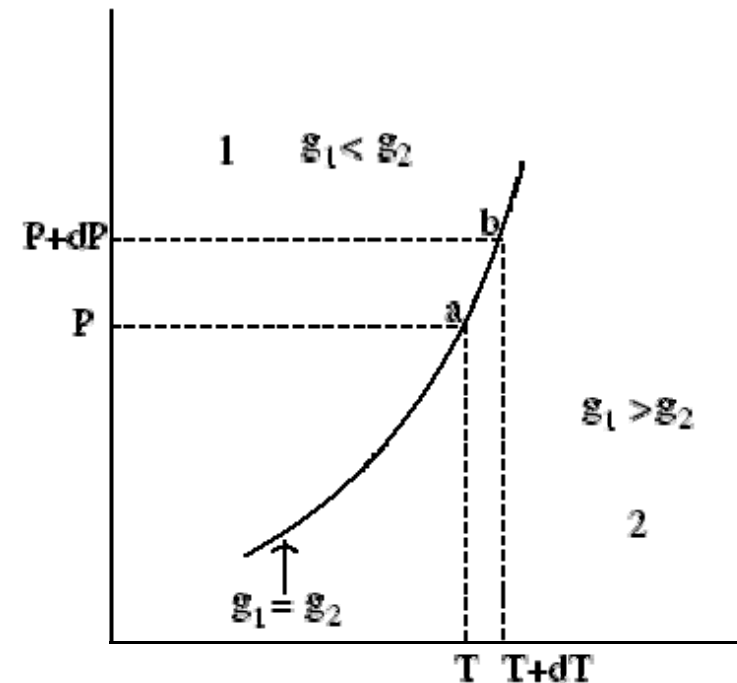
Exercício 3

Assumindo que para um sistema fechado constituído de duas fases, uma unidade de massa da substância água é transferida de forma reversível da fase 1, com n_1 moles, para a fase 2, com n_2 moles, durante um intervalo de tempo em que p e T do sistema é mantido constante.

Calcule o calor latente da mudança de fase, bem como a sua dependência da Temperatura.

A equação de Clausius-Clapeyron

$$\begin{aligned} dg_1 &= -s_1 dT + v_1 dP \\ dg_2 &= -s_2 dT + v_2 dP \\ \Rightarrow (s_2 - s_1) dT &= (v_2 - v_1) dP \\ \Rightarrow \frac{dP}{dT} &= \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \end{aligned}$$



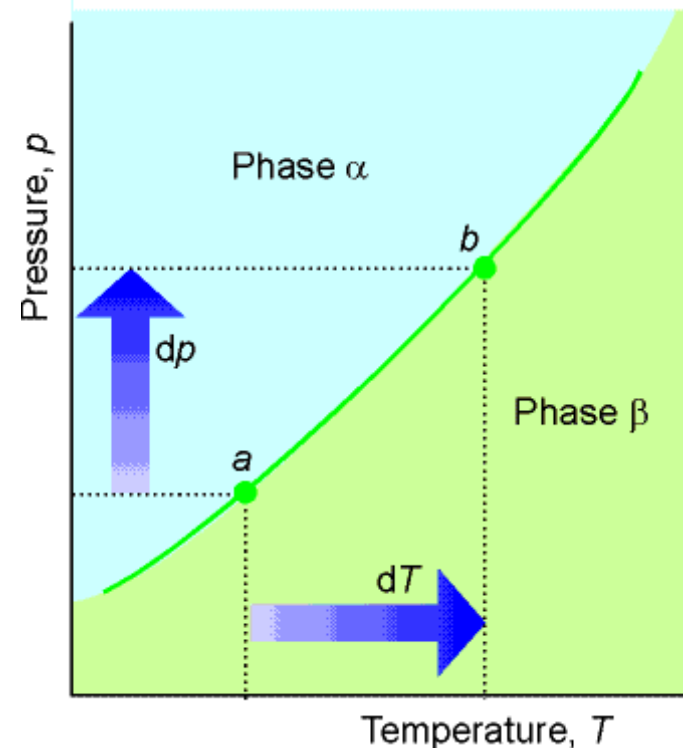
Onde a diferença da entalpia das duas fases é igual à razão entre o calor latente da mudança de fase, dividido pela temperatura da mudança de fase.

- $dp/dT = \Delta H/T\Delta V$
Aplica-se a qualquer duas fases α e β .
- Entretanto, se a fase β está na fase gasosa, e o gas é assumido perfeito, a equação de Clausius-Clapeyron é derivada na forma:

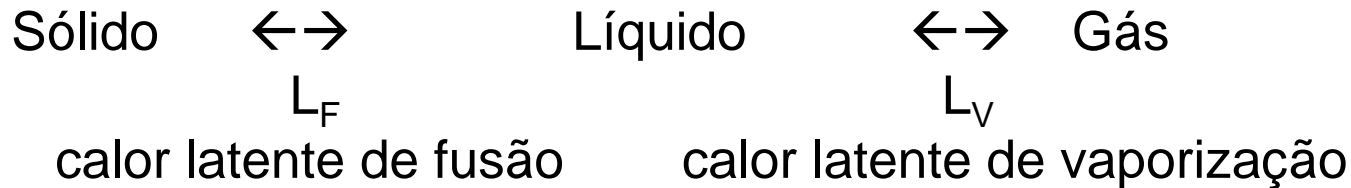
$$d(\ln p)/dT = \Delta H/RT^2$$
$$\ln p_2 = \ln p_1 + \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Se p é conhecido para uma temperatura, pode-se conhecer para uma outra temperatura.

A equação de Clausius-Clapeyron

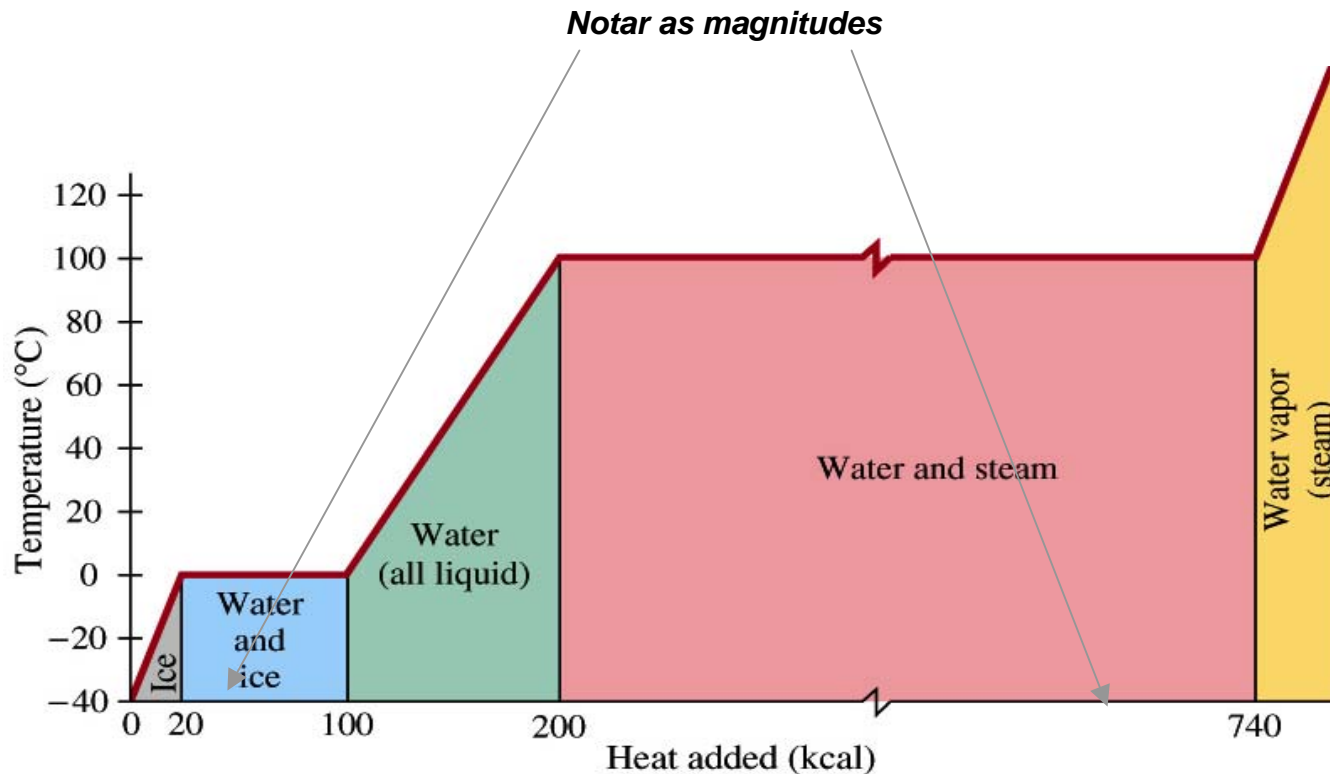


Mudanças de fase



- A transição de fase ocorre a uma temperatura fixa e constante.
- O calor fornecido ou removido de um sistema durante a transição de fase não provoca mudança na temperatura.
- Por exemplo, ao nível do mar:
 - Gêlo torna-se líquido a 0 °C
 - Água ferve a 100 °C

Uma importante constatação: Mudanças de temperatura e calor necessário para converter 1 kg de gelo a -40°C ao vapor acima de 100°C



Exercício 4

- 4a. Deduza a equação de Clausius-Clapeyron
- 4b. Demonstre que $e_{\text{sat,w}} > e_{\text{sat,i}}$ para $T < 0 \text{ C}$.
- 4c. Faça o gráfico do diagrama de fase p-T para a dependência da pressão de vapor de saturação em relação à água líquida e em relação ao gelo.
- 4d. Faça o gráfico de $\Delta e_{\text{sat}} = e_{\text{sat,w}} - e_{\text{sat,i}}$ para $T < 0^\circ \text{ C}$

Termodinâmica das interfaces

Relembrando as definições;

Energia Interna (U) – A mudança na energia interna é a soma da mudança do calor absorvido pelo sistema e a mudança do trabalho realizado sobre o sistema.

Primeira Lei:

$$dU = dq + dw$$

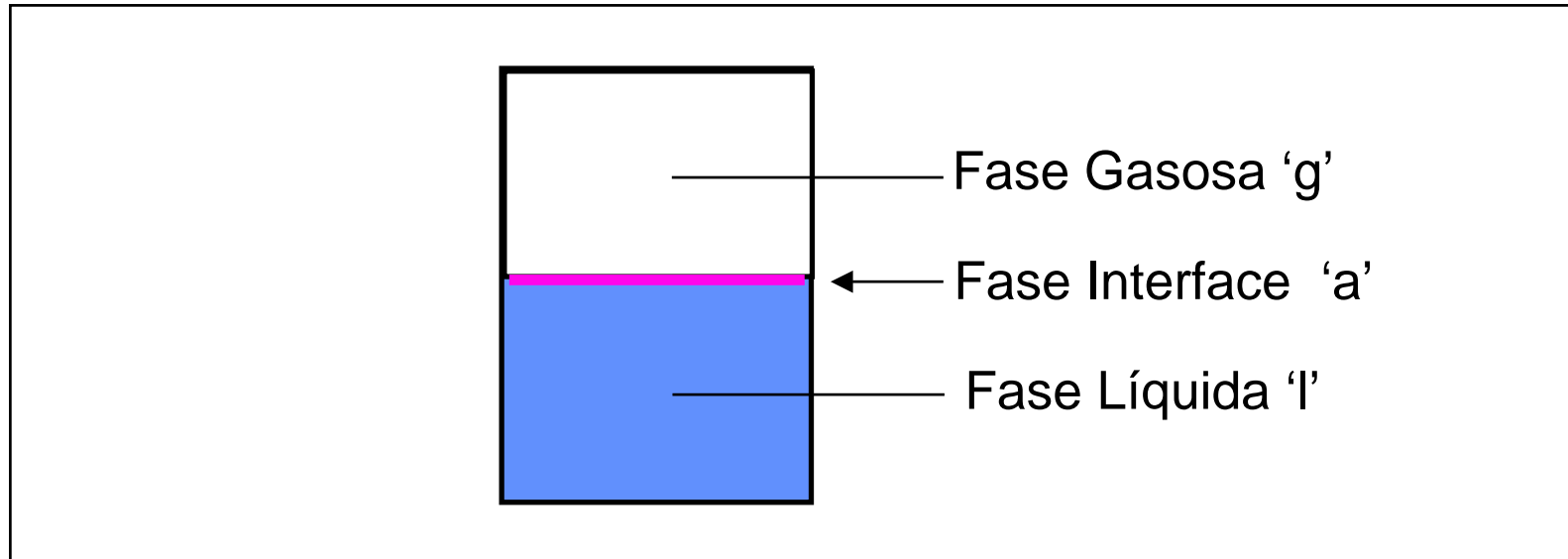
Entropia (S) – A mudança na entropia é a razão entre a mudança no calor absorvido pelo sistema e a temperatura, nos processos reversíveis.

Segunda Lei:

$$dS = dq / T \quad \text{onde } q \text{ é reversível}$$

Entropia sempre aumenta para processos espontâneos

Interface plana



Como não há barreira entre as fases, o potencial químico é uniforme. Portanto: $\mu_g = \mu_a = \mu_l = \mu$

- O balanço de energia para cada fase em sua forma diferencial

$$TdS_g = dU_g + P_g dV_g - \mu \cdot dN_g \quad (\text{gas})$$

$$TdS_l = dU_l + P_l dV_l - \mu \cdot dN_l \quad (\text{liquido})$$

$$TdS_a = dU_a - \sigma d\Sigma \quad (\text{interface})$$

- A energia total e a entropia do sistema é a soma das componentes

$$U = U_a + U_g + U_l$$

$$S = S_a + S_g + S_l$$

A superfície da Interface

A superfície da interface é bi-dimensional.

O número de átomos na superfície é zero em comparação com os átomos nos volumes tri-dimensionais do gás e do líquido:

$$N = N_l + N_g$$

A Interface Plana

Se temos um sistema em que há uma interface plana entre as fases, a pressão P será a mesma em todas as fases (ignorando a gravidade)

Então para o sistema podemos escrever que

$$TdS = dU + P.dV - \mu.dN - \sigma d\Sigma$$

A equação de *Gibbs-Duhem*

- Para uma diferencial exata, a diferenciação deve ser trocada de variáveis extensivas para variáveis intensivas, mantendo a igualdade.

$$TdS = dU + P.dV - \mu.dN - \sigma d\Sigma$$

$$S_a dT = \Sigma d\sigma$$

ou

$$\frac{S_a}{\Sigma} = \frac{d\sigma}{dT}$$

$$dS = dq / T$$

A equação de estado para a fase superficial (análoga à $Pv = nRT$), expressa a dependência da temperatura da tensão superficial relativa à magnitude da entropia da superfície.

Uma gota líquida no espaço - *Equação de Laplace*

Considere agora o efeito de uma interface curvada ar-líquido.

P_g e P_l não são iguais

$$\mu_g = \mu_l = \mu$$

A equação fundamental é

$$TdS = dU + P_g dV_g + P_l dV_l - \mu \cdot (dN_g - dN_l) - \sigma d\Sigma$$

Considerando uma transferência espontânea infinitesimal de volume dV entre as fases gasosas e líquida:

- Os termos do potencial químico são iguais e opostos
- A mudança total na energia do sistema não é alterada, pois não se está realizando trabalho no sistema
- A entropia é constante

Mantendo constante o volume total do sistema, temos:

$$(P_l - P_g) dV - \sigma d\Sigma = 0$$

Assim,

$$\text{Onde } P_d = P_l - P_g \qquad P_d = \sigma \frac{d\Sigma}{dV}$$

Com $V = (4\pi r^3/3)$ e $\Sigma = 4\pi r^2$

$$\frac{d\Sigma}{dV} = 3 \frac{d(r^3)^{2/3}}{d(r^3)} = 3 \left[\frac{2}{3} (r^3)^{-1/3} \right] = \frac{2}{r}$$

$$P_d = \frac{2\sigma}{r}$$

Que é a equação de Laplace para a pressão através da interface curva onde os raios característicos são iguais.

A pressão através da gotícula

- A tensão superficial da água no centro da gotícula deve ser igual à pressão exercida através da área da gotícula pelo líquido.
- A área da gotícula num ponto central é πr^2 para uma pressão P_d , enquanto o comprimento da superfície em que essa pressão é aplicada é $2\pi r$ na tensão σ

$$P_d \pi r^2 = 2\pi r \sigma$$

Assim, $P_d = 2\sigma/r$ como esperado

A interface curva afeta também a pressão de vapor

Para uma gotícula esférica de água com um volume fixo:

O potencial químico no gas e no líquido são iguais

$$\mu_l = \mu_g$$

e permanece igual através de qualquer processo reversível

$$d\mu_l = d\mu_g$$

Portanto para cada fase:

$$TdS_g = dU_g + P_g dV_g - \mu_g dN_g \quad (\text{gas})$$

$$TdS_l = dU_l + P_l dV_l - \mu_l dN_l \quad (\text{liquido})$$

A relação de Gibbs-Duhem

$$S_g dT = V_g dP_g - N_g d\mu_g \quad (\text{gas})$$

$$S_l dT = V_l dP_l - N_l d\mu_l \quad (\text{liquido})$$

Dividindo por N_g e N_l e assumindo T constante

$$v_g dP_g = d\mu_g \quad (\text{gas})$$

$$v_l dP_l = d\mu_l \quad (\text{liquido})$$

v indica o volume/mol

Resultando que $v_g dP_g = v_l dP_l$

o qual pode ser escrito

$$d(P_l - P_g) = \frac{V_g - V_l}{V_l} dP_g$$

Usando a equação de Laplace

ou

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{V_g - V_l}{V_l} dP_g$$

Como v_l é 4 ordens de magnitude menor que v_g , podemos supor que $(v_g - v_l)/v_l \approx v_g/v_l$

$$dP_d = \frac{V_g - V_l}{V_l} dP_g$$

Para o gas ideal $P_g v_g = RT$,

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{V_g}{V_l} dP_g$$

Resultando

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{RT}{P_g V_l} dP_g$$

Integrando para uma interface plana ($r = \infty$) obtemos

$$\frac{2\sigma}{r} = \frac{RT}{v_l} \ln\left(\frac{P_g}{P_\infty}\right)$$

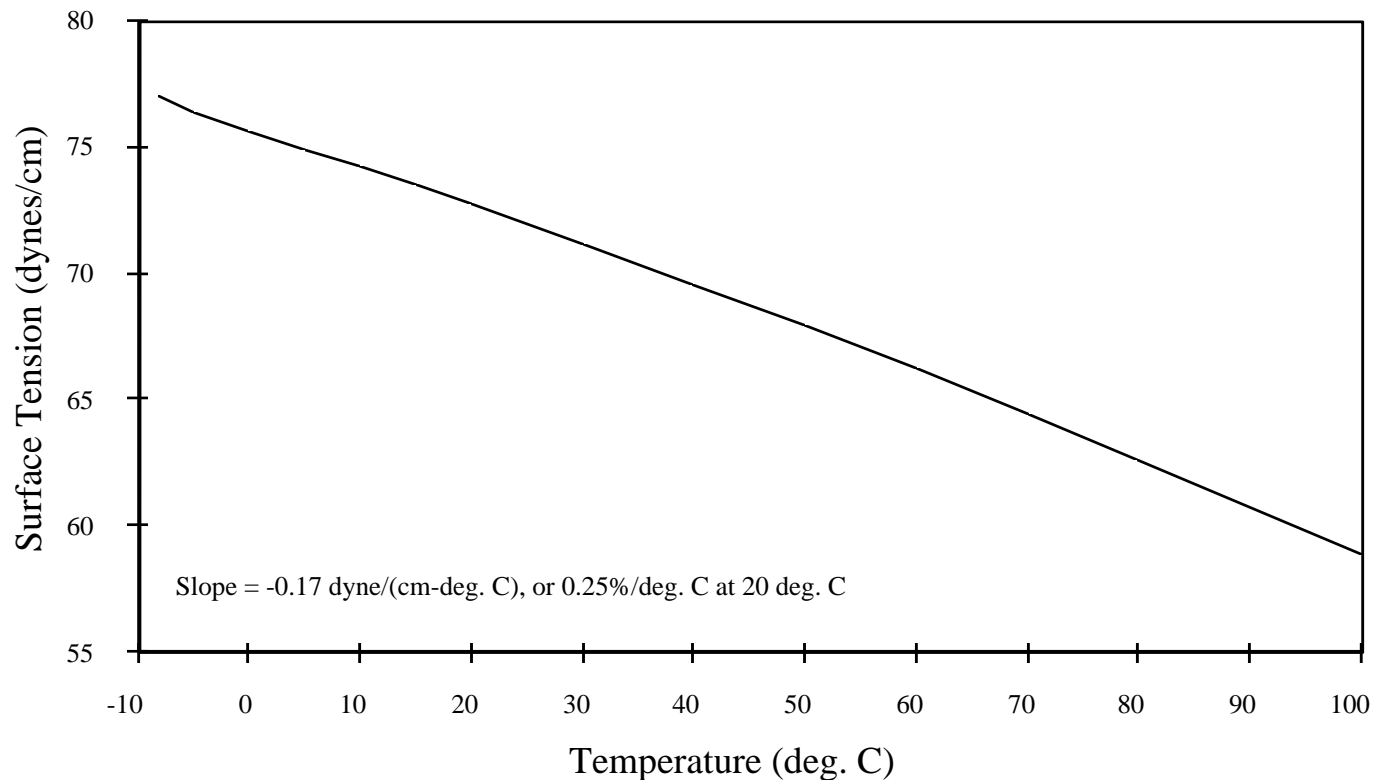
Onde P_∞ é a pressão de vapor de água à temperatura T .

Usando a constante específica do vapor de água ($= R/v_l$), o lado esquerdo da equação é exatamente P_d , a pressão do líquido.

$$\frac{2\sigma}{r} = \frac{RT}{V_l} \ln S$$

$$P_d = \bar{R}T \ln\left(\frac{P_g}{P_\infty}\right)$$

Um importante dado experimental: A tensão superficial decresce com a temperatura cerca de 1% para cada 4°C !



Equação de Kelvin

Introduzindo o efeito de curvatura, podemos escrever que:

$\Delta G = G_{\text{droplet}} - G_{\text{pure vapor}}$, onde a gotícula de raio r contém n moléculas.

Consideremos N_T o número inicial de moléculas de vapor. Após a gotícula ser formada, o número de moléculas é reduzida para: $N_V = N_T - n$.

Então, se g_v e g_l são as energias livre de Gibbs de uma molécula na fase de vapor e na fase líquida:

$$\Delta G = n (g_l - g_v) + 4 \pi r^2 \sigma = 4 \pi r^3 (g_l - g_v) / 3 v_l + 4 \pi r^2 \sigma$$

onde $4 \pi r^2 \sigma$ é a energia associada com a interface de raio de curvatura r e tensão superficial σ . Então podemos expressar a diferença de energia livre de Gibbs por molécula no estado líquido e no estado de vapor ($dg = g_l - g_v$).

Temos:

$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$, a temperatura T constante para um sistema fechado (o número de moles é constante, $dn_i = 0$):

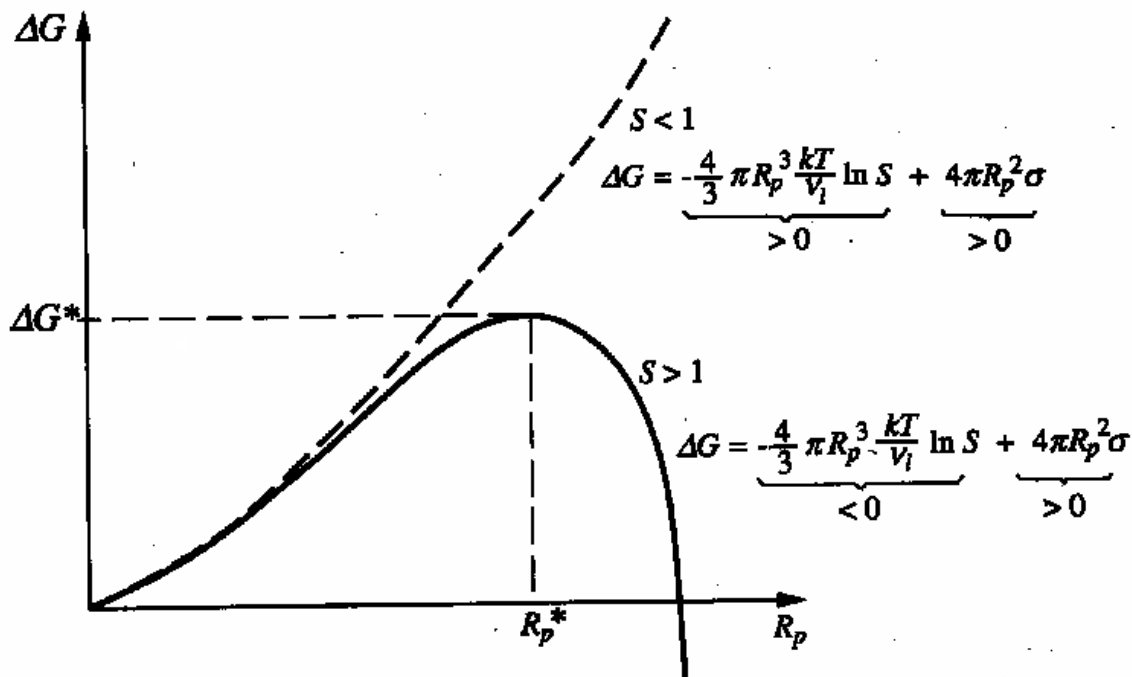
$dg = v dp = (v_l - v_v) dp$, uma vez que $v_v \gg v_l$ para todas as condições de interesse: $dg = -v_v dp$

Aplicando a lei dos gases ideais para o vapor de água, temos: $v_v = kT/p$

$dg = -v_v dp = -k T \int dp/p = -k T \ln p_A/p_A^\circ$, onde p_A° é a pressão de vapor para uma superfície plana de água pura e p_A é a pressão parcial de equilíbrio sobre o líquido e $S = p_A/p_A^\circ$ é a razão de saturação.

Assim, obtemos a seguinte expressão para a variação da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G = n dg + 4 \pi r^2 \sigma = -4 \pi r^3 k T \ln S / 3 v_l + 4 \pi r^2 \sigma$$



Gibbs free energy change for formation of a droplet of radius R_p from a vapor with saturation ratio S .

Se $S < 1$, ambos os termos são positivos e ΔG aumenta com r (nenhuma gotícula será formada).

Se $S > 1$, ΔG contém contribuições positiva e negativa.

Para pequenos r , a tensão superficial domina e o comportamento de ΔG é similar para o caso de $S < 1$.

Com o aumento de r , o primeiro termo (à direita na equação) torna-se importante, de modo que ΔG alcança um máximo para $r = r^*$ e então decresce.

Calculando r^* a partir de:

$$d \Delta G/d r = 0 = - 4 \pi r^2 k T \ln S / v_l + 8 \pi r \sigma$$
$$\Leftrightarrow r^* = 2 \sigma v_l / k T \ln S$$

Obtemos então a **Equação de Kelvin**. Implica que: a pressão de vapor em equilíbrio é maior sobre a gotícula com raio r do que sobre uma superfície plana de água.

$$e_s(r) = e_s(\infty) \exp(2 \sigma / \rho_w R_v T r)$$

Onde $e_s(\infty)$ representa a pressão de vapor de saturação em relação a uma superfície plana e R_v é a constante do vapor de água.

Razão de saturação S	Raio crítico r^*	Número de moléculas
1.01	0.12 μm	2.5×10^8
1.1	0.0126 μm	2.8×10^5
2	1.73 nm	730
10	0.52 nm	20

A Nucleação

A transformação de uma fase A (vapor) para uma fase B (líquido) ocorre com a formação de pequenos núcleos de B ainda na fase A. Esta nucleação de aglomerados da nova fase pode ser muito lenta.

Por exemplo: para uma UR = 200%, a taxa de nucleação homogênea é de 10^{-54} gotículas de água $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$. \rightarrow Isso dura cerca de 3×10^{46} anos para que uma gotícula apareça em 1 cm^3

Nucleação homogênea: nucleação de vapor em forma de embriões formados por moléculas de vapor na ausência de substâncias *estranhas*.

Nucleação heterogênea: nucleação sobre superfícies *estranhas* tais como íons or partículas sólidas do aerosol.

Nucleação homomolecular: envolve uma única espécie

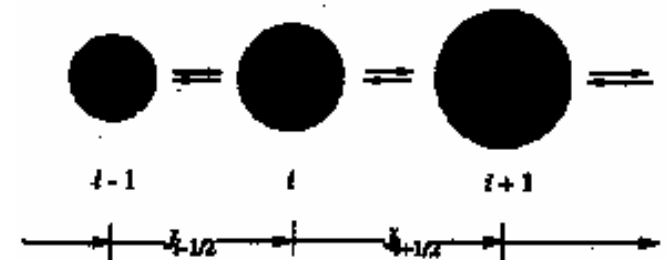
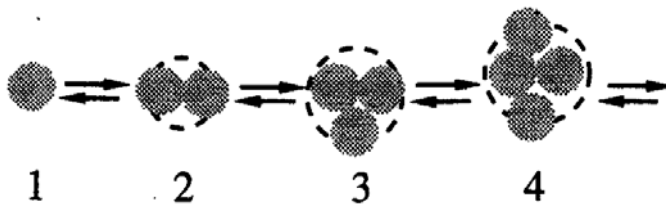
Nucleação heteromolecular: envolve 2 ou mais espécies

O vapor de água A no ar com saturação $S=1$, aproximadamente todas as moléculas de A existem isoladas ou em pequenos aglomerados de 2-4 moléculas. A concentração de moléculas isoladas \gg que a concentração de aglomerados.

Para que ocorra a nucleação homogênea é necessário $S > 1$.

If $S > 1$, há uma maior concentração de moléculas isoladas do que a concentração para $S = 1$, as quais podem bombardear os aglomerados e produzir mais aglomerados e também maiores que os que existem em $S = 1$.

Se S é suficientemente elevado, então alguns aglomerados excedem o tamanho crítico, a partir do qual eles podem crescer rapidamente para formar a nova fase.



A teoria da nucleação é baseada na equação da taxa da mudança da concentração de aglomerados para diferentes tamanhos, resultantes do ganho e da perda de moléculas. O raio crítico desses aglomerados é dado pela equação de Kelvin:

$$r^* = 2 \sigma v_1 / k T \ln S$$

onde a tensão superficial σ é assumida ser a mesma da água líquida plana. (aproximação da capilaridade).

A taxa de nucleação J é expressa por:

$$J = (2 \sigma / [\pi m_1])^{1/2} v_1 N_1^2 / S \exp \{- 16 \pi v_1^2 \sigma^3 / [3 (k T)^3 (\ln S)^2]\}$$

$$J = C \exp (- \Delta G^* / kT)$$

Onde ΔG^* é a energia livre requerida para formar o núcleo crítico. Essa energia representa a barreira que deve ser superada para que a nucleação homogênea ocorra.

Maior S , menor r^* . J é o resultado do bombardeio das moléculas de vapor sobre os aglomerados.

A taxa de nucleação homogênea J e o raio crítico do aglomerado r^* e o número de moléculas i^* para a água a 293 K ($v_1 = 3 \times 10^{-23}$ cm³/molecule) temos:

S	r^*	i^*	$J [cm^{-3} s^{-1}]$
2	1.55 nm	525	$2 \cdot 10^{-54}$
4	0.78 nm	66	$8 \cdot 10^5$
10	0.46 nm	14	$8.5 \cdot 10^{18}$